

硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究

李勇 王应 李尚升 李宗宝 罗开武 冉茂武 宋谋胜

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond

Li Yong Wang Ying Li Shang-Sheng Li Zong-Bao Luo Kai-Wu Ran Mao-Wu Song Mou-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 098101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190133

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190133>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2016, 65(11): 118103 <https://doi.org/10.7498/aps.65.118103>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.64.228101>

B,N协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报. 2016, 65(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.087101>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.65.068101>

硫修饰对纳米金刚石光电性能调控的理论研究

Theoretical investigations on the electronic modulation of diamond nanocrystals by sulfur modification

物理学报. 2015, 64(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.056102>

添加Fe(C₅H₅)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 Fe(C₅H₅)₂ additive

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

硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究*

李勇¹⁾ 王应¹⁾ 李尚升²⁾ 李宗宝^{1)†} 罗开武¹⁾ 冉茂武¹⁾ 宋谋胜¹⁾

1) (铜仁学院物理与电子工程系, 铜仁 554300)

2) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(2019年1月23日收到; 2019年2月26日收到修改稿)

FeNiMnCo-C 体系中, 在压力 6.5 GPa、温度 1280—1300 °C 的极端物理条件下, 采用温度梯度法成功合成了硼 (B)、硫 (S) 协同掺杂金刚石大单晶. 通过傅里叶红外光谱测试对高温高压所制备金刚石中的杂质进行了表征. 借助霍尔效应对典型金刚石样品的电输运性能进行了测试, 测试结果表明: 硼硫协同掺杂有利于提高 p 型金刚石的电导率, 而且硼硫在合成体系中的添加比例可以决定金刚石的 p, n 特性. 此外, 第一性原理计算结果表明, 合成体系中不同比例的硼硫协同掺杂对金刚石的 p, n 特性以及电导率有着直接的影响, 计算结果与实验测试结果相吻合.

关键词: 高温高压, 协同掺杂, 金刚石, 电学性能**PACS:** 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k**DOI:** 10.7498/aps.68.20190133

1 引言

金刚石自身的独特结构使其成为兼具最大热导率、最大硬度、耐强酸强碱、耐辐射、最宽透光波段等诸多优异特性为一体的功能材料, 并且在工业、科技、国防军事、医疗等领域均有广泛的应用^[1-5]. 近来, 金刚石半导体的制备与应用引起了人们的浓厚兴趣.

在金刚石合成制备体系中掺入硼元素, 可以实现 p 型金刚石半导体的制备, 甚至在特定条件下可呈现出超导现象^[6]. 然而, 具有优异电输运性能的 n 型金刚石半导体制备仍是尚未攻克的技术难题, 根本原因在于尚未找到一种理想的供体元素. 对于第一族的锂元素和钠元素而言, 它们在金刚石中的溶解度以及扩散度都较低, 在热力学平衡下它们甚至不能进入到金刚石晶体结构中. 在采用离子注入法制备 n 型金刚石半导体的过程中^[7], 由于离子具

有非常高的能量, 其会对金刚石的晶格结构造成破坏, 使晶体局部产生由 sp^3 杂化金刚石结构到 sp^2 杂化石墨结构的相变. 尽管离子注入法可以使金刚石电导率提高, 但其电导率提高的机制在于相变所产生的石墨畴所致, 而非非金刚石中的电活性施主杂质引起的. 氮 (N) 虽然作为一种潜在的供体元素, 然而实验和理论计算结果均表明氮在金刚石中处于深能级状态, 不利于提高其电输运性能, 因此, 目前在 n 型金刚石半导体的制备研究中, 很少考虑将氮作为施主杂质使用. Jackson 等^[8] 和 Cao 等^[9] 将磷单质作为 n 型金刚石的供体杂质进行了研究, 然而测试结果表明磷在金刚石结构中产生了较为严重的团聚现象, 使得所制备金刚石薄膜的电输运性能并不理想. 另外, 由于硫单质的原子半径较大, 不利于掺杂的进行, 因此硫也并非理想供体杂质. 由此可见, 使用单一元素掺杂制备合成理想的 n 型金刚石半导体材料存在诸多困难.

协同掺杂会导致金刚石 Raman 峰产生一定的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604246)、贵州省教育厅创新群体重大项目 (批准号: KY[2017]053)、贵州省科技厅项目 (批准号: [2018]1163) 和贵州省优秀青年科技人才项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zongbaoli1982@163.com

位移, 并对金刚石的红外吸收、电学性能、晶体形貌、晶体结构产生一定的影响^[10-12]. 此外, 日本学者 Katayama 等^[13] 通过理论计算研究证明, 协同掺杂可以对金刚石能带进行有效调节, 进而有望解决 n 型及 p 型宽带隙半导体的制备问题. 同时, 实验研究结果表明, 硼氢协同掺杂所制备的金刚石表现为 p 型半导体, 而且在合成体系中硼添加量一定的前提下, 掺杂元素氢的协同作用会导致所制备的金刚石大单晶的电导率提高两个数量级^[14]. 这些理论和实验成果为我们进一步研究硼硫协同掺杂金刚石大单晶的制备奠定了良好的工作基础.

基于上述讨论, 本文主要研究了硼硫协同掺杂金刚石大单晶的高温高压合成, 并借助霍尔效应对所制备的典型金刚石进行了相应测试. 此外, 采用第一性原理, 从微观机制上对协同掺杂金刚石大单晶的相应电子结构进行了研究, 并进一步研究了其电学性能的变化. 理论计算结果与实验测试结果吻合较好, 进一步证明了协同掺杂在调整金刚石电学性能方面的有效作用.

2 实验与计算

在本研究工作中, 利用温度梯度法进行金刚石大单晶的结晶合成, 所使用的高压设备为我国自主研发生产的六面顶压机. 在超压过程中, 其六个缸体是同步前进的, 所配备的电控系统由郑州天宏自动化技术有限公司提供. 金刚石合成实验所使用的主要原材料有优质叶蜡石合成块 (42 mm × 42 mm × 42 mm)、高纯石墨 (纯度 99.9%)、白云石、工业盐、二氧化锆、氧化镁、石墨管、紫铜片、钢帽、触媒合金片 (FeNiMnCo)、金刚石晶种 (粒度约 0.8 mm)、硼、硫等. 其中, 硼、硫作为添加剂使用, 以改变金刚石的性能. 本文中所涉及的比例为添加剂与触媒合金的质量百分比, 图 1 为金刚石结晶实验组装示意图. 实验过程中所用到的绝大多数原材料都需要粉压成型、高温焙烧, 以保证金刚石合成的稳定性以及维持合成压力的有效传递. 金刚石生长过程中, 金刚石合成温度通过 B 型双铂铑热电偶进行标定; 实验合成压力通过特殊物质 (Bi, Tl, Ba) 的相变点所对应的压力与实际油压之间所对应的关系进行标定^[15]. 金刚石合成实验结束后, 将合成块从高压六面顶压机取出, 然后将合成块砸开, 取出包裹有金刚石晶体的触媒部分并将

其置入到沸腾的稀硝酸中进行煮沸, 直至金刚石晶体从触媒中脱落出来, 实验结果具有可重复性. 之后, 再将所合成的金刚石晶体在沸腾的王水中处理, 其目的在于除净附着在金刚石表面的石墨、触媒等杂质. 最后, 将金刚石晶体在无水乙醇中用超声波处理 15 min, 烘干待测试.

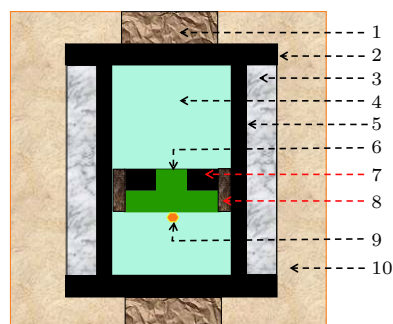


图 1 金刚石合成腔体示意图 (1, 钢帽; 2, 石墨片; 3, 氯化钠管; 4, 陶瓷堵头; 5, 石墨加热管; 6, 触媒; 7, 碳源; 8, 绝缘管; 9, 晶种; 10, 叶蜡石)

Fig. 1. Schematic of the cell for diamond synthesis (1, conductive ring; 2, graphite sheet; 3, NaCl tube; 4, ceramic cylinder and cover; 5, graphite heater; 6, catalyst; 7, carbon source; 8, insulation tube; 9, seed crystal; 10, pyrophyllite).

理论计算部分为基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 文中所涉及的自旋体系均采用 VASP 软件进行计算. 计算过程中, 电子间的交换关联能采用广义梯度近似下的 Perdew-Bueke-Ernzerhof 泛函方法处理. 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 $4 \times 4 \times 4$. 金刚石晶格中所掺杂硼、硫均以替代碳原子位置的形式, 并对所对应的能带结构进行了对比.

3 结果与讨论

金刚石大单晶合成实验在固定合成压力 6.5 GPa 的条件下进行, 具体的实验合成参数如表 1 所列. 图 2 为表 1 所对应合成条件下所制备金刚石的光学照片, 从图 2(a) 可以看到金刚石具有非常发达的 (100) 晶面, 而 (111) 晶面较小, 呈现黄色且具有典型的六面体形貌, 其黄色是由于难以避免的氮杂质进入到金刚石晶格而引起的. 当合成体系中添加 2.0% 的硫添加剂时, 所对应的晶体仍然具有六面体形貌, 且其颜色变化不明显, 如图 2(b) 所示. 合成体系中添加 1.2% 的硼时, 所对应的晶体如

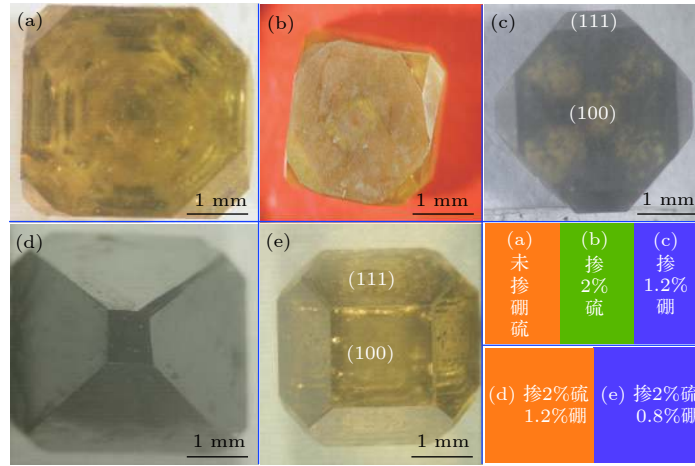


图 2 FeNiMnCo-C 体系中所合成的金刚石光学照片

Fig. 2. Optical images of diamond synthesized in FeNiMnCo-C system.

表 1 金刚石合成参数

Table 1. Parameters of the synthetic experiments of diamond performed at 6.5 GPa in the FeNiMnCo-C system.

Sample	B/%	S/%	温度/°C	颜色
(a)	—	—	1280	黄色
(b)	—	2.0	1280	黄色
(c)	1.2	—	1280	黄黑色
(d)	1.2	2.0	1300	黑色
(e)	0.8	2.0	1290	黄色

图 2(c) 呈现为黄黑色, 黑色区域是由于硼进入到金刚石中造成的, 且硼沿晶体中心往外呈辐射状分布. 当合成体系中同时添加 2.0% 硫和 1.2% 的硼时, 所制备的金刚石几乎呈现为黑色, 此时 (111) 晶面为主晶面, 而 (100) 晶面较小, 具有塔状形貌. 当合成体系中同时添加 2.0% 硫和 0.8% 的硼时, 所合成的金刚石仍为黄色, 晶体形貌为 (100) 和 (111) 晶面相差无几的六-八面体, 如图 2(e) 所示.

傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试是一种无伤、有效的检测金刚石中杂质的手段 [16]. 众所周知, 对于合成体系中未掺入添加剂时, 高温高压条件下所合成的金刚石中的主要杂质缺陷为替代位的氮杂质, 其所对应的红外特征吸收峰分别位于 1130 和 1344 cm^{-1} 处, 且金刚石中的氮杂质浓度约为 300 ppm [17]. 此外, 金刚石中的硫杂质红外特征吸收峰位于 847 cm^{-1} 处 [5]. 为了分析硼硫协同掺杂金刚石中的杂质, 分别对图 2 中的硼硫协同掺杂样品进行了红外光谱测试, 测试结果如图 3 所示. 从谱线 (a) 和 (b) 可以看到, 两条谱线中均含有氮所对应的吸收峰, 且谱线 (a) 中 1130 cm^{-1} 处的吸收强

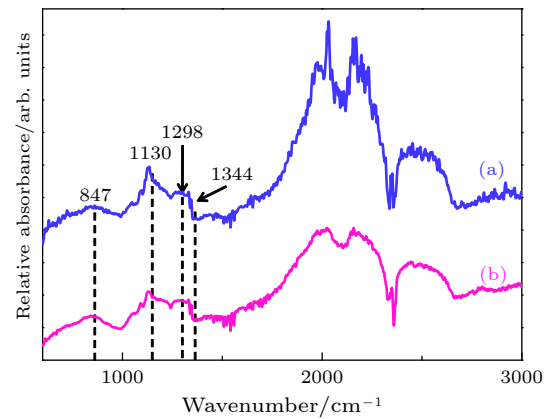


图 3 硼硫协同掺杂金刚石的红外光谱 (a) 添加 1.2% 硼和添加 2.0% 硫; (b) 添加 0.8% 硼和添加 2.0% 硫

Fig. 3. FTIR spectra of diamond co-doped with B and S: (a) With 1.2% B and 2.0% S additives; (b) with 0.8% B and 2.0% S additives.

度要略强于谱线 (b), 而两个样品中硼所对应的吸收峰均较弱, 位于 1298 cm^{-1} 处 [14]. 另外, 两条谱线中均有硫所对应的 847 cm^{-1} 特征吸收峰存在, 这意味着硼、硫均进入到金刚石结构中, 且谱线 (b) 所对应硫的红外吸收强度要略强于谱线 (a). 然而, 通过红外光谱测试并未发现硼-硫基团所对应的特征吸收峰, 这说明硼与硫极有可能均以替代形式位于金刚石晶格之中. 根据国际上公认的金金刚石中氮浓度计算公式 [18],

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

其中, $\mu(1130 \text{ cm}^{-1})$ 和 $\mu(2120 \text{ cm}^{-1})$ 分别为位于 1130 cm^{-1} 处的峰的吸收强度和位于 2120 cm^{-1} 处的峰的斜率. 计算得出所对应晶体的氮浓度分别

为 210 和 195 ppm. 由此可见, 金刚石结构中其他杂质元素的进入会抑制金刚石氮杂质的陷入^[19].

为了表征所制备的五个典型金刚石晶体的电学特性, 在常温常压条件下对样品进行了霍尔效应测试, 测试结果如表 2 所列. 由于晶体 (a) 未进行硼或硫掺杂, 故呈现为绝缘体. 对于合成体系中添加 2.0 wt.% 硫所合成的金刚石 (b), 其电阻率为 $4.417 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔系数为负值, 这说明硫掺杂金刚石具有较弱的 n 型半导体特性, 其原因为硫存在于金刚石晶格之中并充当了供体杂质. 对于金刚石而言, 硼元素是典型的受主元素, 金刚石晶格之中硼的存在会致使金刚石表现为 p 型半导体行为. 当合成体系中同时添加 2.0 wt.% 硫和 1.2 wt.% 的硼时所制备的金刚石, 所对应晶体 (d) 仍然具有 p 型半导体特性. 当提高合成体系中硫对硼的相对比例时, 所合成的金刚石所对应的霍尔系数又重新变为负值, 意味着金刚石随着合成体系中硫对硼的相对比例的提高导致金刚石从 p 型向 n 型转变. 硼、硫最外层的价电子数分别为 3 和 6, 且硼原子半径 (0.082 nm) 与碳原子半径 (0.077 nm) 接近, 而硫原子半径为 0.110 nm, 相对硫元素而言, 硼更容易占据金刚石晶格位置. 金刚石 (d) 和 (e) 由 p 型向 n 型的转变可以从硼硫的电子结构进行了推测: 当合成体系中硫对硼的掺杂比例相对较低时, 由于硼原子进入到金刚石中数量比硫进入到金刚石中的数量多, 致使硼与周围的碳原子形成共价键时所产生的空穴的数量要多于硫与周围碳原子形成共价键时所提供的多余电子数量, 因此所制备的晶体 (d) 具有 p 型半导体性质; 当提高合成体系中硫对硼的掺杂比例时, 进入到金刚石晶格中硫元素的数量提升, 此时硫与周围碳原子形成共价键时所提供的多余电子数量要大于硼与周围碳原子形

成共价键时所产生的空穴数量, 因此晶体 (e) 具有 n 型半导体特征; 甚至可以大胆地推测, 当硫进入到金刚石中所提供的多余电子与硼进入到金刚石中所产生的空穴数量相当时, 所制备的金刚石将会呈现为绝缘体. 霍尔效应测试结果非常有趣的是, 对比晶体 (c) 和 (d), 观察到合成体系中硼掺杂量不变的前提下, 由于硫的协同掺杂作用, 导致了金刚石 (d) 的电导率从 $3.665 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $8.510 \Omega \cdot \text{cm}$, 下降了 3 个数量级. 金刚石中富硼区域为黑色, 对于晶体 (d), 其 (111) 面非常发达, 此时硼更加容易进入到金刚石中^[20], 因此呈 p 型. 此时, 硼对金刚石的导电起关键作用, 而且硼在金刚石中处于浅能级, 故导电性能较好. 而金刚石 (e) 呈 n 型, 由于硫的原子半径较大, 致使其在金刚石中的溶解度不高. 此外, 硫在金刚石中所提供的电子还要弥补金刚石中由于硼存在所产生的空穴, 以至于该晶体中剩余的电子不够富裕, 导致该样品的电导率急剧下降.

为进一步深入解释不同掺杂对金刚石电学性质的影响, 使用第一性原理对相关掺杂进行了理论计算. 由本课题组以前的研究可知^[21,22], 实验过程中由于间隙掺杂的形成能较替位掺杂更高, 本文计算过程中的硼、硫均采用替位掺杂方式. 图 4(a) 为无任何添加剂的金刚石能带结构. 图 4(b) 给出了硫掺杂比例为 2% 的金刚石所对应的能带图, 由该图可以看出: 费米面靠近导带底, 证明硫元素单掺杂使金刚石呈现出 n 型半导体性能; 然而, 由于掺杂所得金刚石禁带宽度较大 (为 4.439 eV), 电子从价带顶跃迁至导带底实现导电需要外界提供较大的能量, 从而表现出较高的电阻率, 与表 2 所述实验结果吻合较好. 当硼元素进一步协同掺杂后, 其能带图如图 4(c) 所示, 即: 1) B 的进一步掺杂使费

表 2 金刚石样品的电学性能参数 ((a) 未添加硼与硫, (b) 添加 2.0% 硫, (c) 添加 1.2% 硼, (d) 添加 1.2% 硼和 2.0% 硫, (e) 添加 0.8% 硼和 2.0% 硫)

Table 2. Electrical performance parameters of the diamond samples measured at room temperature ((a) without B or S additives, (b) with 2.0 wt.% S additive, (c) with 1.2% B additive, (d) with 1.2% B and 2.0% S additives, (e) with 0.8% B and 2.0% S additives).

Sample	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Hall系数
(a)	$>10^8$	—	—	—
(b)	4.417×10^6	5.383×10^9	262.853	-1.151×10^9
(c)	3.665×10^3	1.364×10^{16}	12.5	4.586×10^4
(d)	8.510	6.652×10^{14}	760.870	6.475×10^3
(e)	1.262×10^6	8.738×10^{10}	56.680	-7.153×10^7

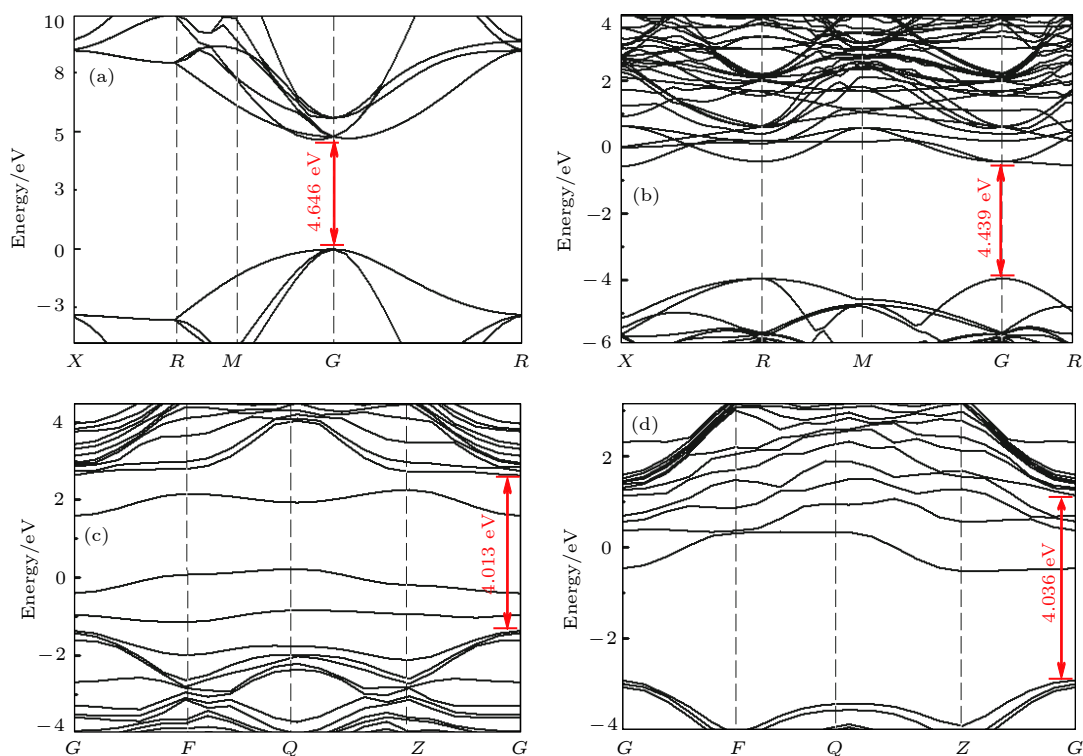


图4 金刚石能带结构 (a) 未添加硼与硫; (b) 添加2.0%硫; (c) 添加1.2%硼和2.0%硫; (d) 添加0.8%硼和2.0%硫

Fig. 4. Band structures of the synthesized diamond: (a) Without B or S additive; (b) with 2.0% S additive; (c) with 1.2% B and 2.0% S additives; (d) with 0.8% B and 2.0% S additives.

米面出现在价带顶部,使金刚石呈现 p 型半导体特性; 2) 由于硼硫共掺杂而导致禁带宽度变窄至 4.013 eV 左右,较 S 单掺杂减小约 0.4 eV,使电子更易实现从价带顶向导带底的跃迁,与表 2 中霍尔测试结果相吻合; 3) 由于 B 掺杂比例较 S 少,从而使晶体中出现富余的电子,而在禁带中出现大量杂质能级,进一步减小了金刚石的电阻率; 4) 协同掺杂使晶体中富余的电子为未成键电子,因此其有效质量较大,不利于金刚石的载流子迁移率的提升;同时杂质能级分散在费米面两侧,易实现载流子的复合,进一步限制了载流子浓度的提升.当进一步减小 B 的含量,其能带结构如图 4(d) 所示,其能带表现出与 S 单掺杂类似的半导体性能,为典型的 n 型半导体;与此同时,由于 S 掺杂占主导作用,因此其杂质能级需要出现在导带底,材料禁带宽度较 S 单掺杂时变化不大,因此获得了和 S 单掺杂相类似的电阻率及载流子浓度(如表 2 所列),与实验吻合较好.然而,由于 B 的引入,使 S 杂质能级主要出现在导带底,同时使导带底部能级出现展开的同时价带顶部能级基本不变,利于电子的跃迁,从而电阻率约为 S 单掺杂的 1/3;由于杂质能级电子未成键,由能带曲线曲率可以看出,其有效质量

较大,不利于迁移率的提升,其迁移率较 S 单掺杂小,与实验结果中的数值相符.

4 结 论

在 1280—1300 °C, 6.5 GPa 的温压条件下,通过在 FeNiMnCo-C 合成体系中添加硼、硫添加剂合成了金刚石大单晶. FTIR 测试分析表明:金刚石晶格中硫与硼的红外特征吸收分别位于 847 cm^{-1} 和 1298 cm^{-1} 处,然而并未探测到硼硫基团对应的红外吸收峰.霍尔测试表明硫掺杂金刚石具有较弱的 n 型半导体特性;在合成体系中硼添加量一定的前提下,硼硫协同掺杂有利于提高 p 型金刚石的电导率;调整硼硫添加剂的相对比例可导致半导体金刚石类型发生改变.此外,第一性原理计算研究发现不同硼硫相对比例协同掺杂会直接影响金刚石的能带结构,进而影响金刚石的电学性能,该计算结果与霍尔效应测试相符合.

参考文献

- [1] Wang J Z, Li S S, Su T C, Hu M H, Hu Q, Wu Y M, Wang J K, Han F, Yu K P, Gao G J, Guo M M, Jia X P, Ma H A,

- Xiao H Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 168101 (in Chinese) [王君卓, 李尚升, 宿太超, 胡美华, 胡强, 吴玉敏, 王健康, 韩飞, 于昆鹏, 高广进, 郭明明, 贾晓鹏, 马红安, 肖宏宇 2018 *物理学报* **67** 168101]
- [2] Liu Y J, He D W, Wang P, Tang M J, Xu C, Wang W D, Liu J, Liu G D, Kou Z L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 038103 (in Chinese) [刘银娟, 贺端威, 王培, 唐明君, 许超, 王文丹, 刘进, 刘国端, 寇自力 2017 *物理学报* **66** 038103]
- [3] 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
- [4] Banerjee A, Bernoulli D, Zhang H T, Yuen M F, Liu J B, Dong J C, Ding F, Lu J, Dao M, Zhang W J, Lu Y, Suresh S 2018 *Science* **360** 300
- [5] Wang J K, Li S S, Jiang Q W, Song Y L, Yu K P, Han F, Su T C, Hu M H, H Q, Ma H A, Jia X P, Xiao H Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 088102
- [6] Ekimov E A, Sidorov I V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D, Stishov I S M 2004 *Nature* **428** 542
- [7] Praver S, Uzan-Sanay C, Braunstein G 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2502
- [8] Jackson K, Pederson M R, Harrison J G 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12641
- [9] Cao G Z, Driessen F A J M, Bauhuis C J 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 3125
- [10] Gong C S, Li S S, Zhang H R, Su T C, Hu M H, Ma H A, Jia X P, Li Y 2017 *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.* **66** 116
- [11] Yan B M, Jia X P, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Chen N, Li Y D, Li Y, Ma H A 2015 *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.* **48** 56
- [12] Fang C, Jia X P, Sun S S, Yan B M, Li Y D, Chen N, Li Y, Ma H A 2016 *High Pressure Res.* **36** 42
- [13] Katayama Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, Orita N 2001 *J. Phys.: Cond. Matter* **13** 8901
- [14] Li Y, Jia X P, Ma H A, Zhang J, Wang F B, Chen N, Feng Y G 2014 *CrystEngComm* **16** 7547
- [15] Xiao H Y, Qin Y K, Sui Y M, Liang Z Z, Liu L N, Zhang Y S, 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 070705 (in Chinese) [肖宏宇, 秦玉琨, 隋永明, 梁中翥, 刘利娜, 张永胜 2016 *物理学报* **65** 070705]
- [16] Qin J M, Zhang Y, Cao J M, Tian L F, Dong Z W, Li Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036105 (in Chinese) [秦杰明, 张莹, 曹建明, 田立飞, 董中伟, 李岳 2011 *物理学报* **60** 036105]
- [17] Sumiya H, Toda N, Nishibayashi Y, Satoh S 1997 *J. Crystal Growth* **178** 485
- [18] 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
- [19] Ma L Q, Ma H A, Xiao H Y, Li S S, Li Y, Jia X P 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 677
- [20] Zhang J Q, Ma H A, Jiang Y P, Liang Z Z, Tian Y, Jia X P 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 283
- [21] Li Y, Li Z B, Song M S, Wang Y, Jia X P, Ma H A 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118103 (in Chinese) [李勇, 李宗宝, 宋谋胜, 王应, 贾晓鹏, 马红安 2016 *物理学报* **65** 118103]
- [22] Wang Y, Li Y, Li Z B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 087101 (in Chinese) [王应, 李勇, 李宗宝 2016 *物理学报* **65** 087101]

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond*

Li Yong¹⁾ Wang Ying¹⁾ Li Shang-Sheng²⁾ Li Zong-Bao^{1)†} Luo Kai-Wu¹⁾
Ran Mao-Wu¹⁾ Song Mou-Sheng¹⁾

1) (*Department of Physics and Electrical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China*)

(Received 23 January 2019; revised manuscript received 26 February 2019)

Abstract

As is well known, diamond is extensively used in many fields, because of 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). 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. Furthermore, the preparation of n-type diamond semiconductors is still an unsolved problem. The reason is that an effective donor element has not yet been found. Recently, both the theoretical and experimental studies show that it is difficult to obtain n-type diamond semiconductor with excellent properties by doping single element in the synthetic system. In this paper, diamond single crystals co-doped with B and S are successfully synthesized in FeNiMnCo-C system at a pressure of 6.5 GPa and temperature ranging from 1280 °C to 1300 °C, by using temperature gradient method. The impurity defects in the synthesized diamond single crystals are characterized by Fourier infrared absorption spectra and the results indicate that the corresponding characteristic absorption peaks of B and S are located at 1298 cm⁻¹ and 847 cm⁻¹, respectively. Furthermore, the absorption attributed to B-S group is not detected. The N concentration of the synthesized diamond crystals decreases to 195 ppm, resulting from the incorporation of B and S impurities into the diamond lattices. Additionally, the electrical properties of the typical diamond single crystals are measured in virtue of Hall effects at room temperature. The measurement results display that the electrical conductivity of the diamond doped with B is obviously enhanced, resulting from the involvement of the S when B addition amount is fixed in the synthesis system. Hall mobility of the corresponding diamond crystals increases from 12.5 cm²·V⁻¹·s⁻¹ to 760.87 cm²·V⁻¹·s⁻¹. And then, the relative proportion of S and B will determine the p/n properties of the obtained diamond. In order to further study the electrical properties of diamond, first-principles calculations are adopted and the theoretical calculation results show that the impurity elements involved in the obtained diamond can affect the band structures of the synthetic diamond crystals, which is consistent with the experimental result.

Keywords: high pressure and high temperature, co-doped, diamond, electrical properties

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190133

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604246), the Natural Science Foundation of Guizhou Province Education Department, China (Grant No. KY[2017]053), the Natural Science Foundation of Guizhou Province Science and Technology Agency, China (Grant No. [2018]1163), and the Outstanding Young Science and Technology Talents of Guizhou Province, China.

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