# $B_2S_3$ 对 [111] 晶向高压合成金刚石的影响<sup>\*</sup>

王帅1) 康如威1) 李勇1)† 肖宏宇1) 王应1) 冉茂武1) 马红安1)2)‡

1) (铜仁学院物理与电子工程系,铜仁 554300)

2) (吉林大学, 高压与超硬材料全国重点实验室, 长春 130012)

(2025年1月7日收到; 2025年1月23日收到修改稿)

金刚石是一种用途极为广泛的极限功能材料,本研究在 6.5 GPa 压力条件下,利用温度梯度法研究了合成腔体中添加三硫化二硼 ( $B_2S_3$ )时金刚石大单晶的合成. 随着  $B_2S_3$ 的添加,所合成金刚石的颜色由典型的黄色变为了浅蓝色,而且金刚石的生长速率也随之降低. 拉曼 (Raman)测试表明所制备样品为单一的 sp<sup>3</sup>杂化金刚石相,但对应的 Raman 特征峰均趋于向低波数移动. 借助傅里叶显微红外光谱 (FTIR)测试结果,分析发现金刚石内部氮杂质浓度逐渐降低. 此外,利用霍尔效应测试表征了所合成金刚石的电输运性能,结果表明 $B_2S_3$ 可将 (111) 晶向金刚石电阻率降低至 45.4 Ω·cm. 然而,当合成体系中同时添加 0.002 g  $B_2S_3$ 和除氮剂时,对应金刚石晶体的电阻率锐减至 0.43 Ω·cm,该研究为金刚石在半导体领域中的应用提供了重要的实验依据.

**关键词:**高温高压,金刚石,晶体缺陷 PACS: 07.35.+k, 81.05.ug, 61.72.-y CSTR: 32037.14.aps.74.20250028

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250028

## 1 引 言

金刚石是一种集诸多优异特性为一体的极限 功能材料, 广泛应用于工业、科技、军事国防、医疗 卫生及珠宝首饰等领域<sup>[1-4]</sup>. 拥有先进的金刚石合 成技术, 对一个国家未来的工业发展、科技水平的 全面提高、国防力量的整体增强等都将起着极为重 要的作用.

按照金刚石内部氮杂质浓度以及存在形式可 以将金刚石分为4类: Ia型,内部氮杂质以聚集态 形式存在,无色透明,天然金刚石属于此类; Ib型, 氮以单原子替代碳在金刚石中的晶格位置存在,称 为C心氮,呈黄色,主要为人工合成; IIa型,不含 有氮杂质,无色透明,可以通过在合成体系中添加 适量的除氮剂而人工获得; IIb 型, 金刚石内部不 含有氮杂质, 但有一定量的硼杂质存在, 呈蓝色. 通过在合成体系中引入氮杂质, 利用高温高压技术 手段合成的高氮浓度金刚石往往呈绿色<sup>[5]</sup>. 我们前 期的研究表明, 金刚石中的氮-空穴光学色心 (电中 性 NV<sup>0</sup>, 带负电 NV<sup>-</sup>) 与金刚石内部的氮浓度密切 关联<sup>[6]</sup>. 而金刚石中引入的氢以拉伸振动和反拉伸 振动两种模式存在于金刚石之中, 高压条件下其 在 1870 ℃ 时依然保持稳定, 尽管此时金刚石中 C 心氮已经实现了向聚集态氮的转化, 而且氢可以 使得金刚石的表面更加平整<sup>[7,8]</sup>. 金刚石表面镓离 子注入后可以降低金刚石的表面能, 进而改善金刚 石刀具的切削性能和使用寿命<sup>[9]</sup>. 金刚石中的镍杂 质可以俘获四个氮原子而形成极具应用前景的 NE8 单光子源<sup>[10]</sup>. 此外, 金属钻元素进入到金刚石

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 12064038)、贵州省高层次创新型"百"层次人才 (批准号: 黔科合平台人才-GCC[2023]087) 和贵州省 科技厅项目 (批准号: 黔科合基础-ZK[2021] 重点 019, 黔科合基础-ZK[2023] 一般 467) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: likaiyong6@163.com

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn

<sup>© 2025</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

结构之后有可能形成钴相关的光学色心,亦会影响 金刚石的光学功能特性<sup>[11]</sup>.

金刚石通常表现为绝缘体,然而硼可以进入到 金刚石结构并赋予金刚石 p 型半导体特性, 甚至产 生超导现象  $(T_c \sim 2.3 \text{ K})$  <sup>[12]</sup>. 高温高压条件下, 对 金刚石进行高硼浓度掺杂时,金刚石的机械特性可 能会受到影响,但可以提升金刚石自身的抗氧化能 力<sup>[13,14]</sup>. 采用化学气相沉积 (CVD) 法所制备的含 磷金刚石薄膜中的电子霍尔迁移率还非常低,尚未 达到理想值. 而且高浓度磷掺杂金刚石薄膜中的磷 可能产生"团聚"现象, 削弱了磷作为供体的功效, 致使其电阻率仍然很高[15,16]. 为了尽可能地提升金 刚石的电输运性能, Katayama-Yoshida 等<sup>[17]</sup> 理论 研究发现协同掺杂更有利于解决宽禁带半导体问 题. 据报道, 重掺硼金刚石单晶高温高压条件下生 长过程中, 富集在 (111) 晶面上的硼原子与氧原子 结合形成 B-O 复合缺陷. 通过有效调节金刚石晶 体中 B-O 元素的比例,可以实现 p 型向 n 型电导转 变, 且具有极高的载流子浓度 (0.778×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>), 大幅提升了传统硫、磷掺杂 n 型金刚石半导体的载 流子浓度 (1017-1019 cm-3)[18]. Hu 等 [19] 对 B-P 协 同掺杂金刚石薄膜研究发现, B-P 协同掺杂可以有 效提高金刚石的霍尔迁移率及电导率. 我们前期的 研究成果也表明硼氢协同掺杂可以调整金刚石的 能带结构,进而有效提升金刚石的电导率<sup>[20]</sup>.

综上可知, 金刚石中杂质元素的进入可以明显 调控其光学、电学、机械等功能特性, 本研究选择 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 作为添加剂来研究其对金刚石生长及性能的 影响.由于硼元素更易沿 [111] 晶向进入到金刚石 中, 这会导致在金刚石 (100) 晶面上硼分布非常不 均匀<sup>[21]</sup>, 因此选择 (111) 晶面为生长界面.再者, 现有硼相关掺杂金刚石的研究主要基于含较多氮 杂质金刚石体系, 而未充分考虑金刚石中氮的影 响. 为此, 在本工作中尝试对比研究了 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 添加剂 对较低氮浓度金刚石的影响.

2 实 验

金刚石合成实验在国产六面顶高压设备上进 行,为了避免合成压力因素造成的影响,所有的金 刚石合成实验压力均设定为 6.5 GPa. 使用由叶蜡 石+白云石为主要组成成分的叶蜡石复合块,作为 金刚石合成的传压、密封材料. 由于直接将石墨转 化为金刚石的温度与压力条件过于苛刻,故本研究 选用纯度为 99.9%的 FeNiCo 合金作为触媒以降 低合成金刚石的温度与压力条件. 触媒合金为片 状、厚度为 0.5 mm,本研究实验中均使用 5 片触 媒.择用纯度为 99.99%的高纯石墨用以提供金刚 石生长的碳源,选择粒度约 0.8 mm 的高品质人工 合成金刚石生长的籽晶,并择取其 (111)晶面作为 金刚石生长晶面.由于合成组装及原材料中含有氮 杂质,使用钛/铜作为除氮剂,以降低金刚石晶体 内部的氮杂质浓度,合成腔体中钛、铜的添加质量 分别为 0.25 g 和 0.20 g. 纯度为 99.9%的 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 粉 则用作添加剂,并夹杂在触媒片之间,金刚石生长 合成组装如图 1 所示.



图 1 金刚石高温高压合成的组装剖面示意图 1,导电钢 帽; 2,白云石; 3,石墨管; 4,叶蜡石; 5,石墨; 6,触媒; 7,籽 晶; 8,绝缘材料

Fig. 1. Schematic diagram of the cell for diamond HPHT synthesis: 1, conductive ring; 2, dolomite; 3, graphite heater; 4, pyrophyllite; 5, carbon source; 6, catalyst; 7, seed crystal; 8, insulation materials.

高温高压条件下, 温度梯度法是合成金刚石大 单晶最有效的技术手段, 温度梯度产生的原理如 图 2 所示. 当石墨管通电加热时, 其中间位置 d/2 处温度最高, 沿轴从中间位置向两端温度逐渐降 低. 那么在触媒的上部和晶种之间就会产生温度 差 Δt, 而触媒本身具有一定的厚度 Δd, 于是在触 媒的上部和籽晶之间就产生了温度梯度 Δt/Δd, 即 金刚石大单晶生长的驱动力. 高温高压条件下, 处 于高温端石墨先转化为金刚石, 继而融渗到处于熔 融状态的触媒中, 触媒中的碳元素在温度梯度的驱 动下被输运到低温端的籽晶表面并在表面上析出, 随着时间的推移和碳原子的连续析出而实现金刚 石的生长.

籽晶附近的温度使用 B 型双铂铑热电偶进行标定,而合成压力则通过铋、铊、钡 (Bi, Tl, Ba) 三种常用压力标定材料在常温下的压力相变点与六

面顶高压设备的系统油压之间的关系进行标定<sup>[22]</sup>. 高温高压实验后,将包裹有金刚石晶体的触媒从叶 蜡石复合块中取出,之后把触媒置于稀硝酸中沸煮 至金刚石完全与触媒脱离.然后,将金刚石晶体置 于沸腾的王水中精煮,直至除尽其表面杂质.最后, 将金刚石放入蒸馏水中超声波处理 5 min,晾干后 待测试.为了研究所制备金刚石的性能,本研究中 分别对合成的样品进行 Raman 光谱 (Renishaw/ InVia)、FTIR 光谱 (Bruker Optics/IFS Hyperion 3000 M)测试,而霍尔效应测试使用的是北京东 方晨景 ET9000 系列电输运性能测试系统,测量 时将 4 个电极尽可能均匀地焊接在金刚石最大的 (111) 面上.



图 2 温度梯度产生示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the temperature gradient generated.

## 3 结果与讨论

为了避免合成压力改变对金刚石生长的影响, 本研究中金刚石合成实验压力设定为 6.5 GPa. 实 验组装也保持一致,其主要目的在于保持合成腔体 内部具有相同的温度梯度,相关实验参数及实验结 果如表1所示.根据晶体生长理论,晶体的最终形 貌取决于不同晶面生长速率的各向异性,生长速率 小的晶面在最终的晶体形貌中较大,而生长速率较 大的晶面在最终的晶体形貌中反而较小、甚至消 失. 具体到金刚石, 合成压力一定的前提下合成温 度对于金刚石的最终生长形貌起着最为关键的作 用. 当金刚石处于高温生长环境中, 金刚石的 (100) 晶面生长速率较大, 而最终的合成晶体呈现 出以(111)晶面为主的八面体形貌.当金刚石生长 温度较低时, 金刚石的 (111) 晶面生长速率较大, 而最终晶体形貌则以(100)晶面为主的六面体形 貌. 而当生长温度适中时, 金刚石最终形貌中的 (100) 晶面和 (111) 晶面发达程度差别不大, 而表现 出六八面体形貌. 本研究中的合成温度为 1325---

1335 ℃, 所合成金刚石均具有发育程度相当的 (100)和(111)晶面,均表现为六八面体形貌,所有 晶体样品均表面光滑、无明显的表面缺陷,如图3 所示. 所合成金刚石的内部均无肉眼可见的包裹体 出现,但在金刚石晶种对应位置有较为明显的杂质 出现,这主要是由于金刚石生长初期籽晶生长界面 较小,其相对应的排杂能力也就较弱,以至于生长 界面处的触媒不能及时排出而驻留在初期的晶体 中.随着金刚石的长大,金刚石生长界面同时兼备 了足够的碳原子接收能力以及排杂能力,因此结晶 质量显著提升. 金刚石生长过程中, 其底部与异质 材料的晶床直接接触,这也可能导致金刚石底部极 其浅的部分有微量的包裹体出现,如图 3 中晶体样 品 2 右下角部位. 尽管金刚石的生长速率主要取决 于生长驱动力温度梯度,然而杂质元素对其生长速 率的影响也不可忽视. 从表 1 可以看到, 随着腔体 中 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 添加量的增大, 金刚石样品 1, 2 和 3 生长 速率从 2.19 mg/h 降低至 1.83 mg/h, 样品 4 的生 长速率甚至降低至 1.26 mg/h, 这可能是由于合成 体系中 B<sub>9</sub>S<sub>3</sub> 添加剂和钛/铜的引入诱导触媒的碳 原子输运能力与催化能力降低而导致的[23].



图 3 金刚石样品光学照片 (a) 无添加剂; (b) 添加 0.01 g B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; (c) 添加 0.03 g B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; (d) 添加 0.002 g B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+钛/铜

Fig. 3. Optical morphology of the synthesized diamond crystals: (a) Without any additive; (b) with 0.01 g B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> additive; (c) with 0.03 g B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> additive; (d) with 0.002 g B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ti/Cu additives.

高温高压条件下合成的金刚石颜色和其内部杂质浓度、存在形式密切相关,在引言部分已经进

Table 1. Experimental parameters for diamond synthesis.					
金刚石样品	$\mathrm{B}_2\mathrm{S}_3/\mathrm{g}$	合成温度/℃	生长时间/h	形貌	生长速率/(mg·h <sup>-1</sup> )
1	_	1330	21	六八面体	2.19
2	0.01	1330	21	六八面体	1.98
3	0.03	1325	21	六八面体	1.83
4	0.002 + Ti/Cu	1335	21	六八面体	1.26

表 1 金刚石合成实验参数 Table 1. Experimental parameters for diamond synthes

行了阐述.由于金刚石样品1生长腔体中含有游离态和化合态的氮杂质,当氮杂质进入到金刚石之后导致所合成晶体表现为典型的金黄色.当合成腔体中添加0.01g的B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>时,所合成金刚石金黄色程度有所降低并有微蓝的色调产生,如图3中样品2 所示.当合成腔体中B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>添加量提升至0.03g时,所合成金刚石样品3的主色调仍为黄色,但是已经有非常明显的蓝色调产生,这说明硼已占据了金刚石晶格位置.为了降低金刚石中氮杂质浓度,金刚石4对应的合成体系中同时添加了0.002g的B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和一定量除氮剂钛/铜,所合成的金刚石晶体黄色色调几近消失,而呈现出淡蓝色.

Raman 测试是一种无损伤表征金刚石结晶程 度以及内部应力的有效技术手段,本研究中典型晶 体 Raman 测试结果如图 4 所示.所有样品对应的 Raman 峰均在 1331 cm<sup>-1</sup> 附近,相对于 1332 cm<sup>-1</sup> 金刚石标准 Raman 特征峰均向低波数发生了移 动,这极有可能是由于金刚石中存在一定拉应力所 导致的,根据应力 σ(GPa) 计算公式<sup>[24]</sup>:

$$\sigma = \frac{v_0 - v_{\rm m}}{2.88},$$

其中, v<sub>0</sub>和 v<sub>m</sub>分别表示金刚石标准拉曼特征峰位 与实测金刚石拉曼峰位,4个金刚石样品对应的内 部拉应力分别为 382, 382, 347 和 555 MPa. 严格 来说,纯净金刚石的 Raman 半峰宽 (FWHM)应 为零,然而金刚石在高温高压条件下生长中,其内 部难以避免地会有杂质元素进入,这导致合成的金 刚石 FWHM 不再维持为零,对应的半峰宽分别为 5.34, 5.32, 5.43 和 5.23 cm<sup>-1</sup>. 总体观察,所测试的 结果中只有金刚石对应的 Raman 特征峰出现,这 意味着所合成的样品中仅有 sp<sup>3</sup>杂化的金刚石单 一相,如表 2 所示. 然而,随着合成腔体中 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 以 及除氮剂的添加,金刚石晶体所对应的 Raman 特 征峰相对强度有所降低. 分析认为,当激光照射到 金刚石晶体时,绝大多数的光子与金刚石中的碳原 子发生弹性碰撞而发生瑞利散射. 随着样品透光性 变差, 金刚石样品对入射激光的吸收和散射较强, 那么能够被检测到的 Raman 散射光就会较少, 这 可能会导致信号强度降低, 所以其对应的金刚石 Raman 特征峰的相对强度也随着降低.





Fig. 4. Raman spectra of the obtained diamond crystals.

表 2 金刚石晶体 Raman 测试结果

 Table 2.
 Raman measurement results of the synthesized diamond crystals.

金刚石样品	特征峰位/cm <sup>-1</sup>	$\rm FWHM/cm^{-1}$	内应力/MPa
1	1330.9	5.3370	382
2	1330.9	5.3175	382
3	1131.0	5.4276	347
4	1330.4	5.2285	555

高温高压条件下合成腔体中无添加剂时,合成的金刚石单晶通常含有单原子替代式的氮杂质,氮缺陷对应的FTIR特征吸收峰位于1130 cm<sup>-1</sup>和1344 cm<sup>-1</sup>处,氮杂质浓度值为300×10<sup>-6</sup>—500×10<sup>-6</sup> [<sup>25]</sup>.为了研究B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和钛/铜添加之后金刚石的FTIR光谱特征,对合成体系中引入添加剂之后合成的金刚石样品进行测试表征,FTIR测试结果如图5所示.从图5可以看到,所合成的晶体样品2,3,4对应的FTIR谱线中均在1130 cm<sup>-1</sup>和1344 cm<sup>-1</sup>处有特征吸收峰存在,而且3条谱线中1130 cm<sup>-1</sup>对应特征吸收峰存低.为了尽可能减小误差,对

每个金刚石样品 (111) 面随机测试 3 个点, 根据氮 浓度 N<sub>c</sub>(×10<sup>-6</sup>) 计算公式<sup>[23]</sup>

$$N_{\rm c} = \frac{\mu(1130~{\rm cm}^{-1})}{\mu(2120~{\rm cm}^{-1})} \times 5.5 \times 25$$

可以计算出每个点对应的氮浓度,之后求 3 个点对 应氮浓度的平均值,即为该晶体氮浓度值,经计算 得到样品 2,3 和 4 的内部平均氮浓度分别为 240× 10<sup>-6</sup>,130×10<sup>-6</sup> 和 60×10<sup>-6</sup>.其中样品 2 和 3 氮杂 质浓度随着合成腔体中 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 添加量的增大而逐渐 降低,可能是由于金刚石中硼杂质的进入而抑制了 氮杂质的浓度.样品 4 氮浓度的降低主要原因在于 合成体系中添加了钛/铜除氮剂,所添加的钛与合 成腔体内部的氮杂质和碳分别化合生成氮化钛和 碳化钛,铜的关键作用在于其可以促使化合生成的 碳化钛分解成碳和钛,以保证钛的除氮能力.图 5 谱线中未在 847 cm<sup>-1</sup> 和 1290 cm<sup>-1</sup>处出现硫和硼 所对应的尖锐红外吸收特征峰,而是在 847 cm<sup>-1</sup> 和 1290 cm<sup>-1</sup> 附近有相应微弱的波带出现,这可能是 由于进入到金刚石中的硼和硫量非常少而导致.

为了表征所合成金刚石单晶的电输运性能,对 样品进行了霍尔效应测试,测试结果如表3所示. 尽管样品1中含有氮杂质,但是样品1中的氮仍处 于深能级而不能起到有效施主元素的作用,导致其 为绝缘体. 由于合成体系中添加了 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 所制备的 样品 2, 3, 4 均表现出 p 型半导体行为, 而且它们 之间的霍尔迁移率不分轩轾. 样品 2 与 3 的载流子 浓度都在 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> 量级, 对应的电阻率分别为 89.8 Ω·cm 和 45.4 Ω·cm, 表明随着合成腔体中 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>添加量的增大所对应的金刚石电阻率略有下 降. 值得注意的是, 样品 4 所对应的合成体系中 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>添加量仅为 0.002 g, 但由于对应的合成腔体 中添加了一定量除氮剂,其对应的载流子浓度陡升 至 3.39×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, 相对于未除氮金刚石样品的载 流子浓度提升了两个数量级,这致使样品4电阻率 锐减至 4.33×10<sup>-1</sup> Ω·cm. 由于金刚石中的氮缺陷原 子最外层有5个电子,当其替代并占据碳原子晶格 位置时,最外层电子中的4个与碳原子形成化学键,而仍有一个未成键的电子存在.而金刚石中由于硼受主存在所产生的空穴载流子,在迁移过程中有可能被氮杂质中未成键的电子俘获,从而降低其电导率.由于样品4中的氮杂质浓度较低,因此其电导率显著提升.



图 5 金刚石样品 FTIR 光谱

Fig. 5. FTIR spectra of the synthesized diamond crystals.

表 3 金刚石电输运性能参数

Table 3	Electric transpo	ort performance :	narameters of t	the obtained	diamond cr	vetale
Lable J.	Electric transpo	Jit performance	parameters or t	life obtained	uramonu ci	youaro

样品	$\mathrm{B}_2\mathrm{S}_3/\mathrm{g}$	电阻率/( $\Omega$ ·cm)	载流子浓度/cm <sup>-3</sup>	迁移率/(cm <sup>-2</sup> ·v <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	类型
1	—	—	—	—	_
2	0.01	$8.98 \times 10$	$6.63{ imes}10^{14}$	$1.05{ imes}10^2$	р
3	0.03	$4.54 \times 10$	$2.81 \times 10^{14}$	$4.88 \times 10^{2}$	р
4	0.002 + Ti/Cu	$4.33 \times 10^{-1}$	$3.39{ imes}10^{16}$	$4.25{ imes}10^2$	р

## 4 结 论

由于合成腔体中 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>试剂与除氮剂钛/铜的 添加,致使所合成金刚石的生长速率从 2.19 mg/h 降低至 1.26 mg/h.所合成金刚石中杂质元素的进 入,诱使所合成晶体 Raman 特征吸收峰向低波数 1131 cm<sup>-1</sup> 附近移动的同时,引起样品对应 Raman 半峰宽和内部应力的改变.所合成金刚石晶体中含 有 C 心氮杂质且其浓度随着添加剂的引入从 240× 10<sup>-6</sup> 逐渐降至 60×10<sup>-6</sup>.金刚石电输运性能方面, 所制备的金刚石呈现出显著的 p 型半导体特性,并 且所对应的霍尔迁移率相差不大.然而,内部氮浓 度为 60×10<sup>-6</sup>所对应金刚石的载流子浓度提升了 2 个数量级 (3.39×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>),进而其电阻率锐减 至 4.33×10<sup>-1</sup> Ω·cm.

#### 参考文献

- [1] Bhattacharyya P, Chen W, Huang X, et al. 2024 Nature 62773
- [2] Tong K, Zhang X, Li Z H, et al. 2024 Nature 626 79
- [3] Rodrigo M A, Canizares P, Carretero A S, Saez C 2010 Catal. Today 151 173
- [4] Zhang D X, Zhao Q, Zang J H, Lu Y J, Dong L, Shan C X 2018 Carbon 27 170
   [5] H. C. D. L. Y. D. L. Y. H. M.H. L. Z. G. Y. D. M. M. H.
- [5] Huang G F, Jia X P, Li Y, Hu M H, Li Z C, Yan B M, Ma H A 2011 *Chin. Phys. B* 20 78103
- [6] Li Y, Chen X Z, Ran M W, She Y C, Xiao Z G, Hu M H, Wang Y, An J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 046107

- [7] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Fang C, Zhang Z F, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* 21 058101
- [8] Li Y, Jia X P, Song M S, Ma H A, Z X, Fang C, Wang F B, Chen N, Wang Y 2015 Mod. Phys. Lett. B 29 1550162
- [9] Du J B, Liu H Z, Yang N, Chen X Z, Zong W J 2023 Appl. Surf. Sci. 637 157882
- [10] Li Y, Liao J H, Wang Y, She Y C, Xiao Z G, An J 2020 Opt. Mater. 101 109735
- [11] Song Y W, Fang C, Mu Y H, Li Y D, Shen W X, Zhang Z F, Zhang Y W, Qang Q Q, Wan B, Chen L C, Jia X P 2023 *CrystEngComm* 25 357
- [12] Ekimov E A, Sidorov1 V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D, Stishov1 S M 2004 Nature 428 542
- [13] Zhang J Q, Ma H A, Jiang Y P, Liang Z Z, Tian Y, Jia X P 2007 Diamond Relat. Mater. 16 283
- [14] Xiao H Y, Li Y, Bao Z G, She Y C, Wang Y, Li S S 2023 Acta Phys. Sin. 72 020701 (in Chinese) [肖宏宇, 李勇, 鲍志刚, 佘彦超, 王应, 李尚升 2023 物理学报 72 020701]
- [15] Gheeraert E, Koizumi S, Teraj T, Kanda H, Nesladek M 2000 Diamond Relat. Mater. 9 948
- [16] Jackson K, Pederson M R, Harrison J G 1990 Phys. Rev. B 41 12641
- [17] Katayama-Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, Orita N 2001 J. Phys. Conderns. Matter 13 8901
- [18] Liu X B, Chen X, Singh D J, Stern R A, Wu J S, Petitgrard S, Bina C R, Jacobsen S D 2019 PANS 116 7703
- [19] Hu X J, Li R B, Shen H S, Dai Y B, He X C 2014 Carbon 42 1501
- [20] Li Y, Jia X P, Ma H A, Zhang J, Wang F B, Chen N, Feng Y G 2014 CrystEngComm 16 7547
- [21] Ma L Q, Ma H A, Xiao H Y, Li S S, Li Y, Jia X P 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 418 (in Chinese) [马利秋, 马红安, 肖宏宇, 李尚升, 李勇, 贾晓鹏 2010 科学通报 **55** 418]
- [22] Li Y, Tan D B, Wang Q, Xiao Z G, Tian C H, Chen L 2020 *Chin. Phys. B* 29 098103
- [23] 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
- [24] Catledge S A, Vohra Y K, Ladi R, Rai G 1996 *Diam. Relat. Mater.* **5** 1159
- [25] Li Y, Jia X P, Yan B M, Zhou Z X, Fang C, Zhang Z F, Sun S S, Ma H A 2012 J. Crys. Growth 359 49

## Influence of $B_2S_3$ additive on [111]-oriented diamond crystal synthesized under high pressure condition<sup>\*</sup>

WANG Shuai<sup>1)</sup> KANG Ruwei<sup>1)</sup> LI Yong<sup>1)†</sup> XIAO Hongyu<sup>1)</sup>

WANG Ying<sup>1)</sup> RAN Maowu<sup>1)</sup> MA Hongan<sup>1)2) $\ddagger$ </sup>

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

2) (State Key Laboratory of High Pressure and Superhard Materials, JilinUniversity, Changchun 130012, China)

( Received 7 January 2025; revised manuscript received 23 January 2025 )

#### Abstract

Diamond is a kind of extremely functional material, which is widely used in the fields of industry, science and technology, military defense, medical and health, jewelry, and others. However, its application in the

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12064038), the Foundation for Excellent Scholars of Guizhou Province, China (Grant No. GCC[2023]087), and the Science and Technology Department of Guizhou Province, China (Grant Nos. ZK[2021]021, ZK [2023] 467).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: likaiyong6@163.com

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: maha@jlu.edu.cn

semiconductor field is still limited, because its electrical transport performance has not yet met the requirements of semiconductor devices. In order to improve the electrical transport performance of diamond as much as possible, the synthesis of diamond single crystal is studied by adding  $B_2S_3$  to the synthesis system using temperature gradient growth (TGG) method at a pressure of 6.5 GPa in this work. The growth rate of the synthesized diamond crystal decreases from 2.19 mg/h to 1.26 mg/h, indicating that the growth rate of diamond is dependent not only on the growth driving force, but also on the impurity element in the synthetic cavity. Additionally, with the increase of additive dosage, the color of the synthesized diamond crystal changes from yellow to baby blue . Raman measurement results indicate that the obtained diamond appears as a single  $sp^3$ hybrid phase without the  $sp^3$  hybrid graphite phase. However, the corresponding Raman characteristic peak of the as-grown diamond crystal is located at about  $1331 \text{ cm}^{-1}$  and tends to move towards low wave number. According to Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) measurement results, the absorption peaks at  $1130 \text{ cm}^{-1}$  and  $1344 \text{ cm}^{-1}$  are attributed to nitrogen defects. It is found that the nitrogen defect concentration of the synthesized diamond crystal decreases gradually from about  $300 \times 10^{-6}$  to  $60 \times 10^{-6}$ . Furthermore, the electrical transport performance of the synthesized diamond is characterized by Hall effect measurement. Diamond has insulating properties due to the absence of any additives in the synthetic cavity. However, the results indicate that when  $B_2S_3$  is introduced into the synthetic system as additive, there is almost no difference in carrier Hall mobility, but the difference in carrier concentration is as high as two orders of magnitude. Furthermore, the resistivity of the synthesized [111]-oriented diamond crystal decreases to 45.4  $\Omega$ -cm, due to the addition of  $B_2S_3$  to the synthesis system. However, it is worth noting that the resistivity of the diamond crystal synthesized with 0.002 g  $B_2S_3$  and Ti/Cu additives in the synthesis system drops sharply to 0.43  $\Omega$ ·cm. Therefore, the nitrogen defects in diamond will have an important effect on its conductivity. It provides an important experimental basis for applying diamond to semiconductor field.



Keywords: high pressure and high temperature, diamond, crystal defects

PACS: 07.35.+k, 81.05.ug, 61.72.-y

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250028

#### **CSTR:** 32037.14.aps.74.20250028





Institute of Physics, CAS

## B<sub>2</sub>S<sub>2</sub>对[111]晶向高压合成金刚石的影响

王帅 康如威 李勇 肖宏宇 王应 冉茂武 马红安

Influence of B2S3 additive on [111]-oriented diamond crystal synthesized under high pressure condition

WANG Shuai KANG Ruwei LI Yong XIAO Hongyu WANG Ying RAN Maowu MA Hongan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 74, 080701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250028 CSTR: 32037.14.aps.74.20250028

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.74.20250028

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

触媒组分对高温高压金刚石大单晶生长及裂纹缺陷的影响

Effect of catalyst composition on growth and crack defects of large diamond single crystal under high temperature and pressure 物理学报. 2023, 72(2): 020701 https://doi.org/10.7498/aps.72.20221841

## Li3N添加金刚石单晶的高温高压生长研究

Study on the growth of Li<sub>3</sub>N doped diamond single crystals under HPHT

物理学报. 2025, 74(7): 070701 https://doi.org/10.7498/aps.74.20241769

## 氢终端单晶金刚石反相器特性

Characteristics of hydrogen terminated single crystalline diamond logic inverter 物理学报. 2022, 71(8): 088102 https://doi.org/10.7498/aps.71.20211447

掺杂B, Cr, Mo, Ti, W, Zr后金刚石中正电子湮灭寿命计算 Calculation of positron annihilation lifetime in diamond doped with B, Cr, Mo, Ti, W, Zr 物理学报. 2024, 73(1): 017802 https://doi.org/10.7498/aps.73.20231269

## 多晶金刚石薄膜硅空位色心形成机理及调控

Formation mechanism and regulation of silicon vacancy centers in polycrystalline diamond films 物理学报. 2023, 72(3): 038102 https://doi.org/10.7498/aps.72.20221437

碳离子注入金刚石制备氮空位色心的机理

Generation of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond with carbon ion implantation 物理学报. 2022, 71(18): 188102 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220794