

金刚石单晶中硼分布的优化研究

康如威¹, 王帅¹, 姬涛涛², 王应^{2,*}

¹铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁, 中国

²铜仁学院大数据学院, 贵州铜仁, 中国

*通讯作者

【摘要】硼在金刚石中的分布将直接影响金刚石功能特性。本研究中, 高温高压条件下采用温度梯度法沿[111]和[100]晶向分别合成了硼掺杂金刚石。Raman 测试表明, 所合成金刚石对应的 Raman 特征峰均位于 1330cm^{-1} 处附近且在 1350cm^{-1} 处无石墨峰出现。基于 Raman 测试结果, 分别计算了金刚石内部的应力在 555-937MPa 之间。硼在[111]晶向生长的金刚石内部分布相对均匀, 然而在[100]晶向生长的金刚石中分布极为不均匀。二次离子质谱(SIMS)测试表明, 合成腔体中 B_2S_3 添加剂可以优化[100]晶向金刚石中硼的分布, 这为金刚石在半导体领域的应用提供了基础。

【关键词】高温高压; 金刚石; 硼杂质; 分布; 优化

【基金项目】贵州省高层次创新型人才“千”层次人才项目(编号: 黔人领发[2016]21号); 铜仁学院 2024 年研究生创新基金项目(编号: 9)

1.引言

金刚石是一种集最大硬度、最大热导率、最小压缩率、最宽透光波段、耐强酸强碱、抗辐射等诸多优异特性为一体的极限功能材料, 其在量子信息、医疗卫生、军事国防、工业科技等应用有重要用途[1-4]。氮是天然金刚石中的最主要杂质元素, 氮杂质缺陷通常以聚集态形式存在(A 心氮, 以氮原子对形式占据金刚石晶格位置; B 心氮, 四个氮原子包围一个空穴的形式)。人工合成金刚石中也往往含有氮杂质, 氮杂质以单原子替代碳原子的形式位于金刚石晶格之中, 即 C 心氮。通常情况下, 天然金刚石和人工合成金刚石为绝缘体。当金刚石结构中引入硼元素后, 硼成为浅受主并可赋予金刚石 p 型半导体特性。我们前期的研究表明, 硼协同氢掺杂可以有效调制金刚石的能带结构, 进而显著提升金刚石的电输运特性, 而且金刚石中的氢热稳定性非常高[5]。类似地, 如若对金刚石实施硼氧协同掺杂, 可以极大地提升金刚石载流子浓度[6]。此外, 胡晓君等研究表明: 硼磷协同掺杂金刚石具有非常完美的晶格结构, 并且可以提升金刚石的 n 型半导体性能[7]。

然而, 关于硼在高温高压合成金刚石中的分布研究相对较少, 尤其是[100]晶向生长的金刚石中硼分布极为不均匀, 这成为了金刚石研究领域的一个技术难题。尽管使用高

能粒子辐照的方式可以实现硼在金刚石中的均匀分布, 然而高能粒子只能进入到实现金刚石表面, 难以到达金刚石更深的内部。而且, 高能粒子有可能破坏金刚石的表面结构, 使 sp^3 杂化的金刚石表面相向 sp^2 杂化的石墨相转变, 导致金刚石的实用价值锐减。众所周知, 对金刚石进行高温高压退火处理, 可以使金刚石中的氮杂质发生移动, 氮将由单原子替代式转化为氮原子对(聚集态)[8]。相应地, 金刚石的颜色也由典型的黄色逐渐趋于无色透明, 甚至可以和天然金刚石媲美。然而, 高温高压退火处理却难以使硼在金刚石中发生移动, 因此该技术难以实现硼在[100]晶向生长金刚石中的均匀分布[9]。本研究中, 我们通过在合成体系中引入特殊添加剂, 努力优化硼在[100]晶向生长金刚石中的均匀分布。

2.实验部分

本研究所使用的金刚石大单晶合成设备为国产六面顶压机, 实验合成压力设定为 6.5 GPa。金刚石合成实验的温度, 通过实际合成功率与合成腔体温度进行标定。实验合成压力则通过特殊物质(铋、铈、钡)的相变点与系统油压建立的对应关系进行标定。实验过程中所使用的原辅原材料均为国产, 主要包括: 叶腊石复合块(聊城鑫科叶腊石有限公司生产)、食盐管、氧化镁、二氧化锆、晶种(人工合成的金刚石)、FeNiCo 合

金触媒、石墨管加热体、高纯石墨碳源、含硼试剂等。所有金刚石合成实验均在高温高压条件下采用温度梯度法进行，其生长机理可以描述如下：将金刚石晶种放置在低温端，石墨碳源置于高温端，合金触媒溶剂位于二者之间，那么在石墨碳源和晶种之间形成一定的温度梯度，即金刚石生长驱动力。熔解到触媒中的碳素，在金刚石生长驱动力的作用下经熔融状态的触媒被输运到晶种附近并在金刚石晶种表面析出，实现金刚石的同质外延生长[10]。金刚石生长驱动力可以根据实验合成结果进行调整，常用方法有两种：其一，调整金刚石合成组装中的晶床高度；其二，在金刚石合成组装中晶床的底部添加辅助热源，起到降低温度梯度的作用。

高温高压合成金刚石实验结束之后，从六面顶高压设备中取出叶蜡石复合块。长大的金刚石样品通常位于金属触媒中，我们将包裹有金刚石样品的金属触媒首先置于稀硝酸中煮沸，直至金刚石晶体完全从金属触媒中脱落出来，此时的金刚石晶体表面还存有少量的杂质。之后我们将经稀硝酸处理过的金刚石晶体放在沸腾的王水中，直至除尽金刚石表面的触媒、石墨等杂质。最后，将金刚石晶体在纯净水中超声波处理 15 分钟，烘干待测试。

为了清楚看到所合成金刚石样品的外观形貌，我们对所合成的典型金刚石晶体进行了拍摄。为了表征金刚石的结晶质量，对金刚石样品进行了 Raman 光谱测试。为了更为清晰观察硼在金刚石中的分布，我们对合成的典型金刚石进行了二次离子质谱测试。

3.结果与讨论

为了避免因合成组装变化而带来不必要的影响，本研究中的所有合成组装均保持不变。实验压力设定为 6.5GPa，合成温度范围为 1320℃至 1350℃，合成腔体中添加剂的量如表 1 所列。金刚石的形貌主要取决于实验合成温度，当合成温度较低时所生长的金刚石以(100)面为主，呈六面体形貌。当合成温度较高时，金刚石最终以(111)晶面为主、甚至消失的(100)晶面，呈八面体形貌。当合成温度处于中温区间时，金刚石具有发育程度相差不多的(100)面和(111)面，呈六八面体形貌。

图 1(a)、(b)为未添加任何添加剂时所合成的金刚石光学照片，2 粒晶体呈典型的黄色，这是由于氮杂质进入到金刚石并以单原

子替代式占据碳原子而造成的。然而，硼进入到金刚石结构中后，会导致金刚石呈蓝色，甚至黑色。而且硼进入到(111)晶面比进入到(100)晶面更加容易，故导致金刚石晶体(c)中硼呈现辐射状分布[11]，晶体呈黄黑相间。倘若选择(111)面作为晶体生长面时，由于合成温度较高，导致合成金刚石的(111)晶面非常发达，而晶体(100)晶面非常小，此时硼在金刚石中的分布相对均匀，如图 1(d)所示，晶体呈深绿色。为了排除氮杂质对金刚石中硼分布的影响，使用钛/铜作为除氮剂，目的是使合成腔体内部氮杂质与除氮剂反应生成氮化钛而驻留在熔融的触媒中，这样可以最大程度上避免氮杂质进入到金刚石中[12]。从晶体光学照片图 1(e)中可以看到，该晶体呈现出淡蓝色，而且硼在该晶体中的分布相对非常均匀。图 1(f)金刚石晶体具有发育程度相当的(100)和(111)晶面，该晶体总体呈蓝色，而且硼在金刚石中分布非常均匀。

表 1.金刚石合成实验参数及结果

实验	添加剂	温度	形貌	颜色
a	0	1350℃	八面体	黄色
b	0	1330℃	六八面体	黄色
c	0.010g 硼	1320℃	六八面体	黄黑相间
d	0.010g 硼	1340℃	八面体	深绿色
e	0.001gB ₂ S ₃ + Ti/Cu	1340℃	八面体	浅蓝色
f	0.002gB ₂ S ₃ + Ti/Cu	1335℃	八面体	蓝色

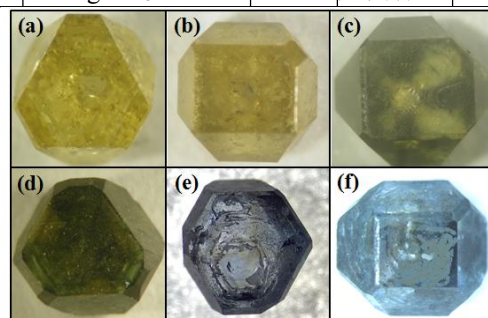


图 1.合成金刚石光学照片(a)未掺杂[111]晶向金刚石，(a)未掺杂[111]晶向金刚石，(b)未掺杂[100]晶向金刚石，(c)掺 0.010g 硼[100]晶向金刚石，(d)掺 0.010g 硼[111]晶向金刚石，(e)掺 0.001gB₂S₃+Ti/Cu[111]晶向金刚石，(f)掺 0.002gB₂S₃+Ti/Cu[111]晶向金刚石

为了检测所合成晶体是否为单一的 sp³ 杂化金刚石相，我们对合成的金刚石进行了 Raman 光谱测试，测试结果如图 2 所示。可以看到 6 个金刚石对应的 Raman 峰均在 1330 cm⁻¹ 附近，详细 Raman 峰和对应的半峰宽度如表 2 所示。拉曼光谱基底平直而且无石墨

对应的石墨峰(1350-1600cm⁻¹), 这说明合成的晶体为高质量金刚石单晶。严格意义上来说, 金刚石 Raman 峰的半峰宽应为零, 但是由于金刚石结构中杂质缺陷以及内部应力的存在, 导致金刚石 Raman 峰不再为零。根据应力计算公示[13]。

$$\sigma \text{ (GPa)} = \frac{\nu_0 - \nu_m}{2.88} \tag{1}$$

式中 ν_0 和 ν_m 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, 可以分别计算得出 6 个金刚石内部对应的应力在 555 至 937MPa 之间。

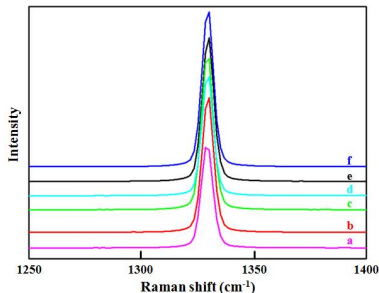


图 2.金刚石 Raman 光谱图
 表 2.金刚石 Raman 特征峰相关参数

实验	Raman 特征峰 (cm ⁻¹)	半峰宽度 (cm ⁻¹)	内应力 (MPa)
a	1329.3	5.3800	937
b	1329.4	5.2745	902
c	1329.4	5.1979	902
d	1329.5	5.2990	892
e	1329.6	5.3488	833
f	1330.4	5.2280	555

为了表征金刚石中硼分布得以优化, 我们对金刚石晶体(f)进行了时间飞行二次离子质谱测试, 测试结果如图 3 所示。该图橙色点对应的测试元素为硼元素的浓度, 黑色部分则意味着无硼元素, 可以明显看出硼在 (100)晶面上分布比较均匀, 这将有利于金刚石电输运性能的提升。

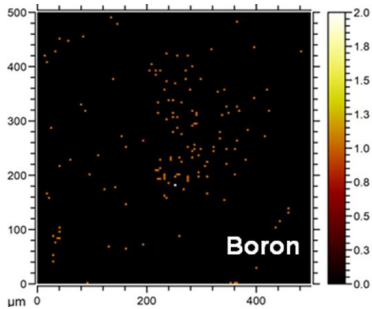


图 3.二次离子质谱图

4.结论

高温高压条件下, 采用温度梯度法合成了硼掺杂金刚石, 所合成金刚石的颜色与其

内部杂质有直接关系。所合成金刚石为单晶, 对应 Raman 光谱特征峰均位于 1330 cm⁻¹ 附近。另外, 掺杂 B₂S₃ 可以显著提升硼在 [100]晶向生长金刚石中的均匀分布。

参考文献

[1] P Bhattacharyya, W Chen, X Huang, et al. Imaging the Meissner effect in hydride superconductors using quantum sensors[J]. Nature, 2024, 627:73-79.
 [2] K Tong, X Zhang, Z H Li, et al. Structural transition and migration of incoherent twin boundary in diamond[J]. Nature, 2024, 626:79-85.
 [3] F Xu, S X Zhang, L J Ma, et al. Quantum-enhanced diamond molecular tension microscopy for quantifying cellular forces[J]. Science Advances, 2024, 10(4):1-11.
 [4] D X Zhang, Q Zhao, J H Zang, et al. Luminescent hybrid materials based on nanodiamonds[J]. Carbon, 2018, 27:170-176.
 [5] Y Li, X P Jia, H A Ma, et al. Electrical properties of diamond single crystals codoped with hydrogen and boron[J]. CrystEngComm, 2014, 16(32):7547-7551.
 [6] X B Liu, X Chen, D J Singh, et al. Boron-oxygen complex yields n-type surface layer in semiconducting diamond[J]. PANS, 2019, 116(16):7703-7711.
 [7] X J Hu, Y G Shen, X P Hao, et al. The structural properties of B-O codoped diamond films[J]. Diamond Relat. Mater., 2009, 18(2-3):210-212.
 [9]陈宁, 张国庆, 徐刚, 等.硼、氮共掺杂金刚石的高温高压退火研究[J].人工晶体学报, 2020, 49 (10) : 1770-1775.
 [10]王帅, 康如威, 李勇, 等.B2S3 对[111]晶向高压合成金刚石的影响[J].物理学报, 2025, 74 (8) : 080701 (1-7) .
 [11]马利秋, 马红安, 肖宏宇, 等.添加剂硼对合成 Ib 型宝石级金刚石单晶的影响[J].科学通报, 2010, 55: 418-421.
 [12] Shang Sheng Li, He Zhang, Tai-Chao Su, et al. Different Effect of NiMnCo or FeNiCo on the Growth of Type-IIa Large Diamonds with Ti/Cu as nitrogen getter[J]. Chinese Physics B, 2017, 26(6): 068102.
 [13] Catledge S A, Vohra Y K, Ladi R, et al. Micro-Raman stress investigations and X-ray diffraction analysis of polycrystalline diamond (PCD) tools[J]. Diam. Relat. Mater., 1996, 5:1159-1165.