

超宽禁带金刚石材料光电性质与应用进展

程祥祥¹, 康俊杰², 张万¹, 张逸韵², 王永杰^{1,3}, 朱嘉琦³

(1. 哈尔滨工业大学深圳校区, 广东 深圳 518055; 2. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083;

3. 哈尔滨工业大学航天学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 金刚石材料因具有超宽禁带的能带结构, 具备了高击穿场强、高载流子迁移速度、强抗辐射能力等优异的光电性能, 在高功率、高效率、高频和恶劣环境下的光电设备领域应用前景广阔, 其合成技术与掺杂技术的发展与应用密切相关。金刚石作为新兴的光电材料, 对其光电性质与应用进行综述, 对于推动其进一步发展具有重要的意义。本文简要介绍了金刚石及其合成方法, 并探讨了合成技术对光电应用的重要意义, 着重阐释了金刚石的光电性质并对其掺杂和色心作了介绍, 总结了超宽禁带金刚石在辐射探测、高功率激光、电子器件领域的应用进展, 最后对金刚石光电应用的发展进行了展望。

关键词: 金刚石; 光电性质; 掺杂; 探测器; 激光器; 电子器件

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2508-16

网络出版时间: 2026-04-09



人类对材料的应用已渗透进社会生产生活的各个方面^[1-3], 光电领域经过数十年的发展, 现有材料的固有属性对技术发展的瓶颈作用日渐突出, 探索新型的光电材料已经成为光电领域研究的一大方向^[4-7]。禁带宽度是光电材料的重要属性, 宽禁带的能带结构能赋予材料更高的击穿场强、更强的抗辐射能力、更好的能效表现等优良特性, 因此, 对宽禁带材料的研究是探索新型光电材料的重要方向。在宽禁带材料中, 金刚石因具有高达 5.47 eV 的超宽禁带, 而成为新型光电材料研究的重要对象, 其禁带宽度远高于硅的 1.12 eV, 同样高于宽禁带材料 SiC 的 3.2 eV 和 GaN 的 3.4 eV, 被称为超宽禁带材料。超宽禁带的能带结构使金刚石具备优异的化学惰性、良好的稳定性及超高的热导率和击穿场强等^[8-11]优势, 在辐射探测器、高功率激光器和功率电子器件等前沿科研领域及工业界有着广阔的应用前景^[12-15]。

金刚石可用作拉曼与布里渊激光介质, 具有很宽的光谱透过范围($>0.23\ \mu\text{m}$)、极高的热导率

($2000\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、晶体材料中最高的拉曼频移($1332.3\ \text{cm}^{-1}$)、极高的拉曼增益系数($10\ \text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$)、高布里渊增益[(79 ± 12) $\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$]和大布里渊频移($\sim 70\ \text{GHz}$)^[16-19]。目前, 关于金刚石高功率拉曼与高功率布里渊激光器^[20-28]的研究取得了良好的进展, 该激光器在高功率运行下仍可保持很高的光束质量, 成为高功率激光器领域发展的一个重要方向^[18, 29-31], 但对于其运行时晶体的热源与热分布的深入研究仍然有限, 这限制了功率的进一步提高。金刚石优良的光电性质使其可作为一种新型探测材料^[11, 32-33], 在恶劣环境下的探测器应用领域中潜力巨大^[34-37]。传统的硅探测器无法承受较高的辐照强度, 而基于金刚石的探测器能在高辐射强度、高注量率与高温等严苛条件下工作, 为极端环境下的探测需求提供了新的选择^[38]。超宽带隙的金刚石材料是前景广阔的新型第三代半导体^[11, 39-44], 具有高效率、低能耗及优良的功率特性^[45-47], 但金刚石电子器件研究大多处于科研探索阶段, 若想实现规模化应用仍需不断积累经验。

收稿日期: 2025-06-10。 修订日期: 2025-07-19。

基金项目: 深圳市科技计划 (JCYJ20241202123733043); 国家重点研发计划(2024YFF0508500)。

第一作者: 程祥祥(2002—), 男, 硕士研究生;

康俊杰(1988—), 男, 博士, 研究员。

通信作者: 王永杰(1988—), 男, 博士, 教授;

张逸韵(1986—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-06-10. Revised date: 2025-07-19.

First author: CHENG Xiangxiang (2002—), male, Master candidate.

KANG Junjie (1988—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: n18779688@126.com; kangjunjie@semi.ac.cn

Correspondent author: WANG Yongjie (1988—), male, Ph.D., Professor.

ZHANG Yiyun (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yjwang@hit.edu.cn; yzhang@semi.ac.cn

当前, 对超宽禁带金刚石光电性质的研究与应用, 已成为金刚石和光电领域研究的重要方向。然而, 围绕超宽禁带金刚石的光电性质和其目前在光电领域应用进展的综述文章还非常少。为此, 本文以金刚石的光电性质及其应用进展为核心进行阐述, 并针对目前所遇到的问题进行探讨, 以期推动金刚石光电性质的研究与应用的发展。

1 晶体结构与合成方法

金刚石材料由碳原子以 sp^3 杂化形成正四面体的晶体结构, 如图 1a 所示^[48], 高强度的 C—C 共价键以及价电子全部参与成键, 使其具有自然界最高的硬度、极高的熔点和热导率以及优异的化学惰性和稳定性。纯净金刚石的价电子被限制在共价键区域, 是绝缘体^[49], 其布拉维晶格(Bravais lattice)是三维复式的面心立方晶格, 空间堆积率(即占位比)较低, 约为 0.34, 其晶体中的 C—C 键的键长约 0.154 nm, 键能较大^[50]。天然金刚石价格高昂、资源稀缺, 无法满足研究与应用所需, 这推动了金刚石人工合成技术的发展。

天然金刚石形成于地表深层的岩浆中, 通过熔岩喷发带到可开采的表层而被发现和利用。1955 年, 通用电气公司(GE)首次报道, 其研究人员在高

温高压的环境下, 采用温度梯度将石墨转变为了金刚石, 开启了金刚石人工合成的探索——高温高压(High-pressure high-temperature, HTHP 法); 1970 年, 利用化学气相沉积(Cheical vapor deposition, CVD)法在低压环境中实现了金刚石的生长, 该工艺可允许在非金刚石衬底上成核金刚石微晶, 是人工合成方式的重大突破; 1980 年开启 CVD 金刚石生长的集中研究, 根据前驱气体解离方式划分, 有热丝 CVD、射频等离子体 CVD、微波等离子体 CVD (Microwave plasma CVD, MPCVD)、燃烧火焰 CVD 等^[51]。目前 HTHP 法^[52]与 MPCVD 法是主流合成方法, 前者用于规模化生产小尺寸、晶体质量要求不高的金刚石, 合成速度快, 但易引入杂质, 后者用于生产较大尺寸的高质量单晶金刚石, 两种方法的对比如表 1 所示。为获得更大尺寸的单晶, CVD 发展出了重复生长法、“Mosaic”马赛克法^[53-54](利用多个籽晶拼接形成大面积的基底)、三维生长法等工艺^[55], 如图 1b 和图 1c 所示。经过半个多世纪对金刚石人工合成的研究, 金刚石的产量和品质都得到了巨大的提升, 为其光电应用创造了前提, 但目前高品质、低缺陷的光学级和电子级金刚石的合成仍然很困难, 在极大程度上制约了在光电领域的进一步应用, 需要更加深入的研究探索。

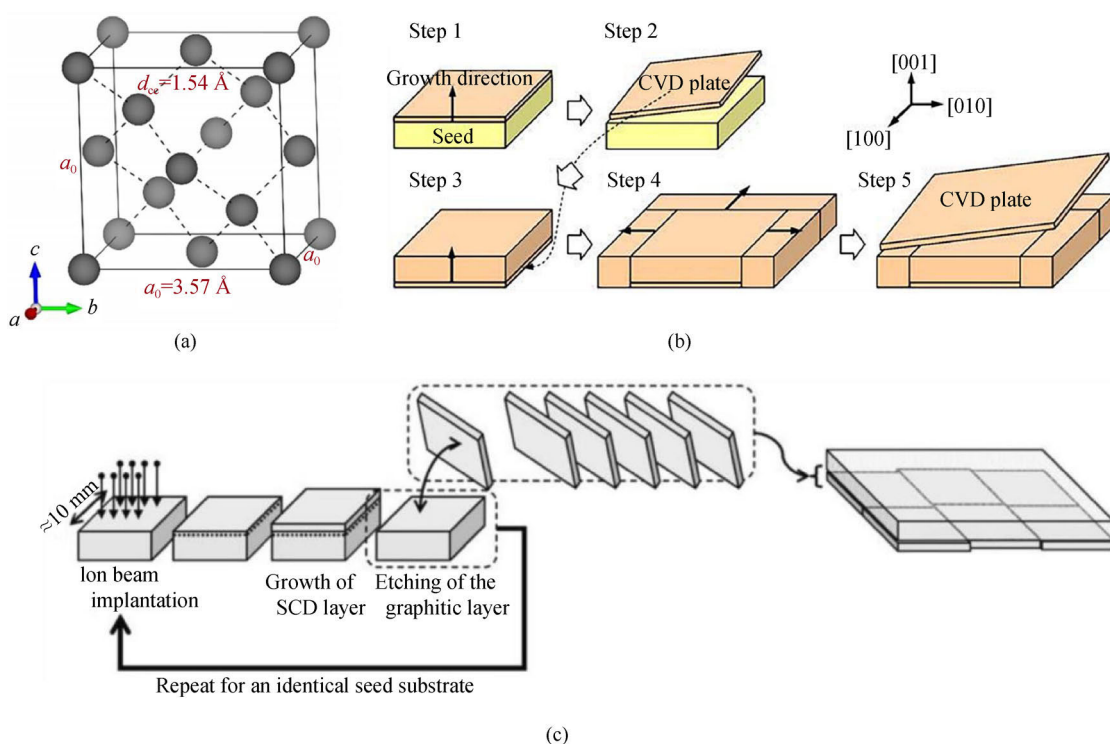


图 1 (a) 金刚石晶体的原子结构图^[48]; (b) 三维生长法^[55]; (c) 马赛克法^[54]

Fig. 1 (a) Atomic structure of diamond crystals^[48]; (b) Three-dimensional growth's way^[55]; (c) Mosaic way^[54]

表 1 人工金刚石合成的 HTHP 法和 MPCVD 法对比

Table 1 Comparison of HTHP and MPCVD methods for synthetic diamond synthesis

Parameters	Maximum crystal size/mm	Typical defect density/cm ⁻²	Mass production cost/(kW·h·ct ⁻¹)
HTHP	<10 ^[56–57]	10 ² –10 ^{7[58]}	28–36 ^[59]
MPCVD	Homoeptaxy: >10 ^[56–57]	Homoeptaxy: 10 ² –10 ^{5[58]}	77–143 ^[59]
	Heteroeptaxy: >90 ^[56–57]	Heteroeptaxy: 10 ⁸ –10 ^{9[58]}	

ct is carat.

2 光电性质及调控技术

金刚石中碳原子外层电子全部成键，导致金刚石的电阻率很高($>10^{11}\,\Omega\cdot\text{cm}$)，应用于光电领域时一般需通过原子掺杂技术提高其导电性。掺杂处理后的金刚石是一种半导体材料，具有超宽的禁带及优良的载流子输运能力，是潜力巨大的新型光电材料^[11]，被称为第三代超宽禁带半导体。太阳能作为可再生资源，对其的利用有助于缓解资源压力^[60–63]，金刚石较低的介电常数(5.7)^[32–33]，也使其具备更低的电磁波吸收、更高的透射率和更低的反射率，这在太阳能利用领域具备应用优势。

金刚石具有很宽的透射光谱范围，在光学器件领域中，曾被用作极端环境下的红外透射窗口^[64–65]，如图 2 所示^[66]，透射范围覆盖了可见光、紫外线、红外线、无线电波，在从 230 nm 到微波波段的范围内，只有位于 300~500 nm 时，由于受到声子带振动吸收的影响而存在本征吸收峰，其余范围完全透明，是良好的透射材料。紫外线的波长范围在 10~400 nm，其中波长小于 280 nm 的紫外线在经过大气层时会被臭氧吸收，地球上几乎不存在该波段的紫外线背景，因此也被称为“日盲波段”。该波段常用于保密通讯和军事领域。金刚石的禁带宽度 5.47 eV 所对应的截止波长为 225 nm，位于“日盲波段”，因此在“日盲波段”的紫外探测领域具有很高的应用潜力。

除了辐射探测领域，金刚石在作为高功率拉曼

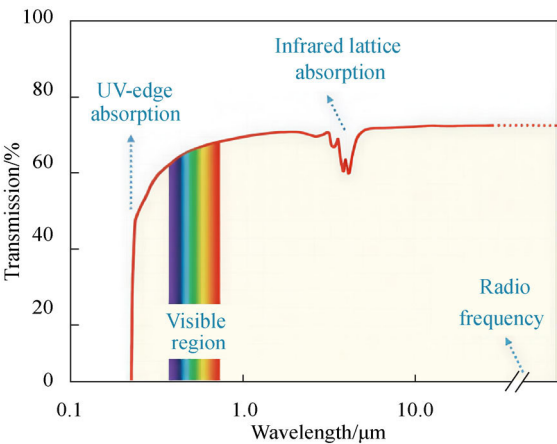


图 2 金刚石晶体的透射光谱范围^[66]

Fig. 2 Optical transmission range of diamond^[66]

激光器与高功率布里渊激光器的激光物质时也表现出了优异的增益性质。作为拉曼介质时，金刚石与常用拉曼材料的参数对比如表 2 所示，具有高拉曼频移(1332.30 cm⁻¹)，很宽的光谱透过范围(>0.23 μm)，极高的拉曼增益系数以及最高的热导率，相比其他拉曼材料在拉曼特性参数上具有突出的优势，可见金刚石在高功率拉曼激光领域的应用潜力。作为布里渊介质时，金刚石与常用固体布里渊增益材料的参数对比如表 3 所示，其很高的声波传输速度和折射率带来了极高的布里渊增益和布里渊频移，增益系数远高于除了 TeO₂ 外的其他固体布里渊材料，且比 TeO₂ 对人体的安全性更高，在布里渊激光应用领域同样潜力巨大。

表 2 常见拉曼材料与金刚石的特性参数对比

Table 2 Comparison of characteristic parameters of common Raman materials with diamond

Raman material		Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Transmission spectrum range/μm	Raman gain coefficient/(cm·GW ⁻¹)	Raman shift/cm ⁻¹
Gas (H ₂ ,D ₂ ,CH ₄) Crystal (WO ₄ ,VO ₄ ,NO ₃) Optical fiber (SiO ₄ ,GeO ₄ ,As ₂ S ₃)		0.20	Broad	1.00	4000.00
		5.00–10.00	0.30–5.00	1.00–10.00	400.00–1000.00
		1.00	<2.50	0.01–0.10	400.00–600.00
Group-IV materials	Silicon	150.00	1.00–6.00	1.00–10.00	521.00
	Diamond	2000.00	>0.23	10.00	1332.30

表 3 常用固体布里渊增益材料与金刚石参数对比

Table 3 Comparison of parameters of commonly used solid Brillouin gain materials with diamond

Media	Transmission spectrum range/ μm	Brillouin gain coefficient/($\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$)	Brillouin linewidth/MHz	Brillouin shift @1.5 μm /GHz
Fused silica	0.25–3.60	4.52	16.00	11.00
CaF_2	0.13–10.00	4.11	45.60	37.10
TeO_2	0.33–5.00	100.00	8.60 ± 2.40	11.40 ± 2.20
As_2S_3	1.00–8.00	74.00	19.00	7.70
Silicon	>1.20	0.24	320.00	40.00
Diamond	>0.23	79.00 ± 12.00	11.90 ± 4.30	56.00

2.1 掺杂金刚石及其电学性质

金刚石的掺杂处理是充分发挥其在光电领域中的应用潜力的重要一环。金刚石中的 sp^3 杂化相比 sp^2 杂化导电性不佳, 通过掺杂处理可有效改善。金刚石的掺杂方式主要有高温高压合成掺杂、CVD 生长掺杂、离子注入掺杂, 原位掺杂等。高温高压合成掺杂是一种成熟且有效的技术, 通过在高温高压合成过程中添加不同的物质来在晶格中掺入其他元素, 可单元素掺杂也可多元素协同掺杂, 掺杂剂可以是金属或非金属^[67]; CVD 生长掺杂是在 CVD 生长金刚石的过程中添加含有掺杂元素的前驱气体, 硼、氮、磷等为主要掺杂类型, 因需要适合的前驱气体作为掺杂原子的源, 掺杂元素较为受限^[68]。离子注入掺杂是用带电粒子通过加速电场后形成的高能粒子束轰击金刚石基底, 使目标原子注入材料, 可实现高纯度的金属元素和非金属元素的掺杂, 但会损伤晶体结构^[69]。在实际掺杂时, 要综合考虑掺杂原子对载流子的散射作用、掺杂原子的电荷转移活化能以及掺杂产生的晶体缺陷对载流子的捕获作用, 选择适合的掺杂原子、掺杂方式、掺杂浓度^[70]。

通过适当掺杂处理的金刚石是优良的半导体材料, 也是制作金刚石电子器件的基础。掺杂元素的原子会取代晶格中的 C 原子, 由于原子外层电子数的不同, 从而在晶格中引入电子或者形成空穴。金刚石的 p 型掺杂以硼原子为主, 其原子半径较碳原子而言更小, 掺杂相对容易^[71], 硼原子的电荷转移活化能仅为 0.37 eV, 因此硼掺杂金刚石 (Boron-doped diamond, BDD) 具有良好的导电性^[72], 在较低浓度下表现为半导体, 在高浓度下表现出类金属的导电性。对于 n 型掺杂, 由于金刚石晶格常数小, C—C 键键长短, 结构紧密, 能掺杂进入的原子类型和浓度都有限。目前 n 型掺杂以氮、磷、硫原子为主。氮原子的电荷转移活化能约为 1.7 eV, 因此室温下氮掺杂金刚石 (nitrogen-doped diamond,

NDD) 导电性能不佳^[73]。硼掺杂金刚石与氮掺杂金刚石的原子结构如图 3 所示^[74–75]。磷原子的电荷转移活化能约为 0.6 eV, 导电性能更好, 但磷原子半径较大, 难以进入晶格结构, 掺杂难度大, 用 CVD 法制备的磷掺杂金刚石 (Phosphorus-doped diamond, PDD) 普遍质量不高^[76]。硫原子的掺杂则更困难, 一般通过与硼原子以共掺杂的方式进行^[77]。半导体金刚石实现高效掺杂的途径及相关机理仍是高质量半导体金刚石的研究重点和亟待解决的瓶颈问题。

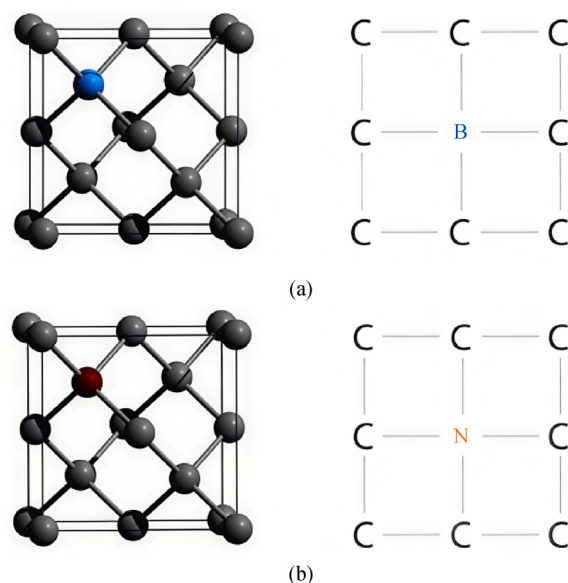


图 3 (a) 硼掺杂金刚石的原子结构示意图; (b) 氮掺杂金刚石的原子结构示意图^[74–75]

Fig. 3 (a) Atomic structure schematic of boron-doped diamond; (b) Atomic structure schematic of nitrogen-doped diamond^[74–75]

2.2 金刚石色心

在纯净金刚石中引入缺陷和杂质粒子后, 其超宽禁带中会引入新的能级, 当电子发生辐射跃迁, 产生的荧光频率不匹配禁带宽度而无法被自身吸收时, 荧光会向外界辐射, 这种性质被称为色心。从结构上分析, 色心源于晶体结构中空位和杂质原子

组成的复杂点缺陷，多样的杂质原子和与空穴的组合结构可形成很多种色心体系。已有实验证实存在着上百种的金刚石色心体系，下面将对研究成熟、应用广泛的单光子源——氮空位色心(NV)，从晶体结构、电子组态、缺陷能级以及荧光谱方面作简单阐述，并讨论光激发下色心的动力学过程。

NV 色心的原子结构与电子结构如图 4a 所示^[78]。晶体结构上，NV 色心是一个氮原子和近邻空位构成的点缺陷，具备 C_{3v} 对称性。电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)实验表明，光学激发中涉及的基态和激发态都是自旋三重态

($S=1$)，这意味着电子数为偶数，因此，此缺陷通常被视为带负电，额外的电子来自孤立的 N 原子。电子组态上，主要有负电荷态的 NV^- 和中性电荷态的 NV^0 ，对于具有 C_{3v} 对称性的负电荷态 NV^- 色心，有 2 个完全对称的 a_1 态(标记为 u 和 v)位于价带最大值(Valence band maximum, VBM)附近，双简并 e 态(标记为 e_x 和 e_y)处在禁带间隙中。在基态 $^3A_2$ 中， a_1 态被完全占据，而 e 态被两个平行自旋的电子占据，如图 4b 所示。受到光激发时，自旋向下 v 能级中的一个电子被激发到 e_x 或 e_y 能级，系统的总自旋是守恒，产生的激发态是自旋三重态 ^3E ^[79]。

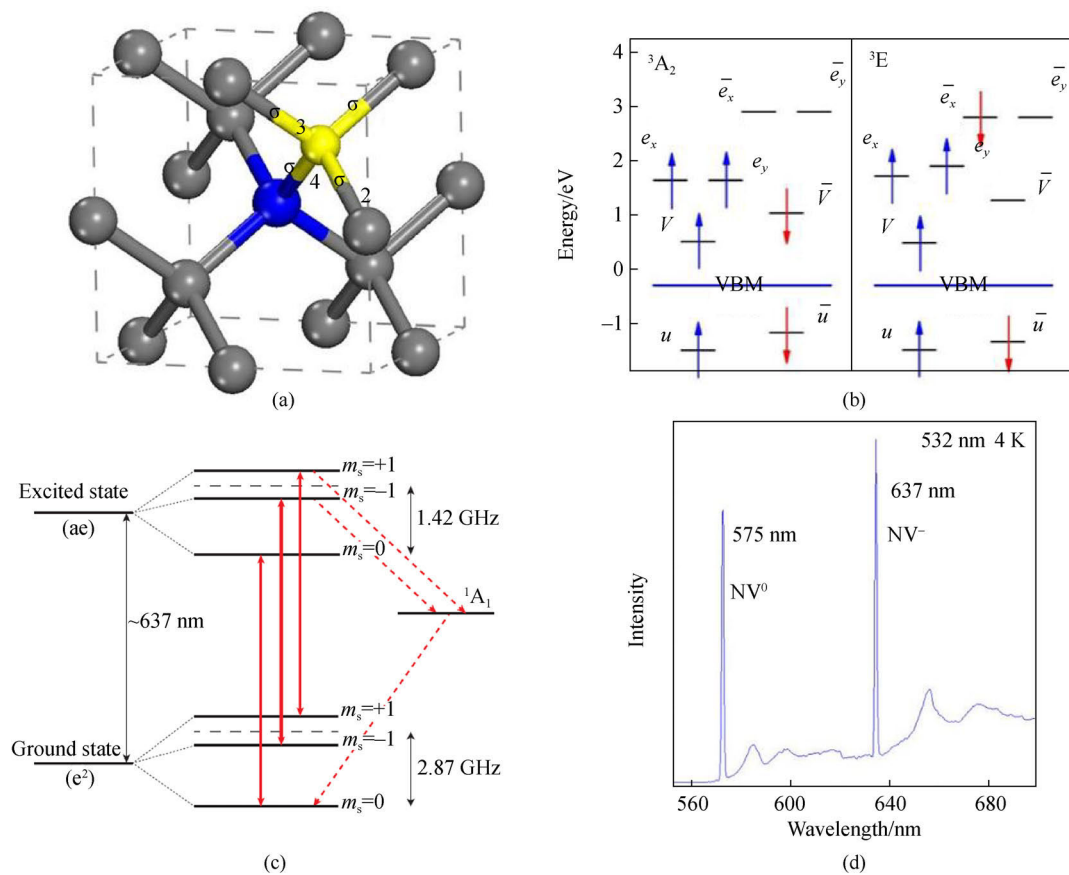


图 4 (a) NV 色心的原子结构：空位由一个小黄球表示，相邻的 C 和 N 分别由灰色和蓝色球表示；(b) NV-色心的电子结构： $^3A_2$ 基态和 ^3E 激发态^[78]；(c) 室温下的 NV-色心的能级结构^[80] (d) NV 色心的荧光谱^[82]

Fig. 4 (a) Atomic structure of an NV color center (The vacancy is represented by a small yellow ball, while the adjacent C and N atoms are represented by gray and blue balls, respectively); (b) Electronic structure of an NV^- color center: the $^3A_2$ ground state and the ^3E excited state^[78]; (c) Energy level structure of NV^- color center at room temperature^[80]; (d) Fluorescence spectrum of NV color center^[82]

图 4c 为室温下的 NV-色心的能级结构和跃迁机理^[80]。室温下 NV-色心的基态在 $m_s=\pm 1$ 和 $m_s=0$ 的自旋投影之间存在 $D=2.87$ GHz 的零场劈裂，其激发态的 $m_s=\pm 1$ 和 $m_s=0$ 具有 $E=1.42$ GHz 的零场分裂。稳定的基态和激发态自旋三重态之间进行自旋守恒的光学跃迁，对应 NV-色心 637 nm 零声子线。

同时在基态与激发态之间还存在 2 个单重自旋的亚稳态 $^1A_1$ ，对处于基态 $m_s=0$ 的 NV-色心进行 532 nm 激光激励，会跃迁到激发态的 $m_s=0$ ，之后回到基态并释放 1 个光子。如图 4c 中所示的实心垂直箭头表示的过程，是未涉及自旋变化的跃迁，因此 $^3A_2 \rightarrow ^3E$ 跃迁的光循环不会导致自旋投影的变化，不能产生

自旋极化。对于处于基态 $m_s=\pm 1$ 的 NV-色心进行激光激发, 其中一些 NV-色心跃迁到激发态 $m_s=\pm 1$ 之后会弛豫到亚稳态 $^1A_1$, 之后回到基态 $m_s=0$; 虚线表示的系间跨越(Intersystem crossing, ISC)路径不发射荧光, 但会导致自旋投影变化, 可实现自旋的极化^[78, 81]。

上述色心具有类似单原子的简单能级结构, 但金刚石中的缺陷发光与原子跃迁不同, 缺陷会与晶格振动发生相互作用——电子声子耦合(Electron-phonon coupling)。单纯的电子跃迁定义为零声子线(Zero-phonon line, ZPL), 有耦合作用的跃迁定义为声子伴线(Phonon sidebands), 声子伴线相对零声子线的红移(蓝移)代表着声子的产生(湮灭)^[82-83]。如图 4d 所示^[82], NV 色心的荧光谱具有线状和连续谱的特征, 线状位置 575 nm 和 637 nm 分别代表 NV⁰ 与 NV-的零声子线, 周围的连续谱是声子作用产生的声子边带。目前, 关于色心的研究已成为金刚石光电性质研究的重要板块, 是一类应用潜力巨大的物理系统, 在量子计算^[84-85]、超分辨率成像^[86]、精密测量^[87]、量子机器学习^[88]等领域前景广阔。

3 金刚石光电性质的应用

3.1 辐射探测器

探测技术在科研与工业领域十分重要^[89], 日益多样化的应用场景对探测材料提出了新的要求。随着空间探测、军事、工业生产等领域对高温、高辐照强度、高注量率等恶劣环境中的探测需求的不断增长, 研究者开始探索具有优秀的探测性能又具备高抗辐照强度、高稳定性的新型探测材料^[90]。在 20 世纪 20 年代时, 便有研究者尝试利用金刚石制备探测器^[91], 当入射能量高于带隙时, 价带中的电子将被激发到导带中, 产生大量的电子空穴对, 改变材料的电导率, 从而实现光电信号的转换, 进而实现探测。新型金刚石探测材料在探测领域尤其是恶劣条件下的探测中显示出了良好的辐照响应和出色的稳定性^[92]。Si 是一种应用广泛的光电探测材料, 禁带宽度为 1.12 eV。生活中广泛使用的相机, 其感光元件互补金属氧化物半导体(complementary metal oxide semiconductor, CMOS)便是以 Si 制作而成, 创造了巨大的价值^[93], 但在紫外探测领域, 由于 Si 的紫外波段光电转化能力较弱, 直接探测效果不好, 需添加滤波片抵御干扰, 既增加成本又限制应用范围。相比传统的硅探测器, 金刚石辐射探测器在响应时间、暗电流等核心参数上具有突出优势, 如表

4 所示。紫外波段频率高, 能量大, 故相比红外探测, 紫外探测的探测材料更倾向于选择宽禁带的半导体。金刚石薄膜是探测领域最常用的金刚石形态, 欧洲核子研究中心从 1994 年起组织多国专家研究金刚石薄膜探测器在各种条件下的性能^[94-95], 结果表明, 缺陷会成为载流子的俘获和复合中心, 因此金刚石的品质对于探测器的性能提升至关重要。

近年来, 随着金刚石合成与掺杂技术的发展, 其品质得到了巨大的提升, 同时可与其他紫外探测材料结合制作探测器, 在探测领域的应用得到了迅速的发展。Chen 等^[96]利用性能优越的深紫外探测材料 Ga₂O₃ 与金刚石结合, 利用金刚石与 Ga₂O₃ 形成的异质结处的内建电场, 研制出自驱动型的深紫外光电探测器, 即使在外加电压时也可对深紫外波段产生响应。在深紫外波段的高能量激发下实现探测的稳定性和低响应时间, 是制备高性能深紫外探测器的重要一环, Cheng 等^[38]以 p 型金刚石单晶为光电极, 研制出一种具有光电化学电池结构的浸没式金刚石深紫外探测器, 如图 5a 所示, 有着优秀的响应度(20 mA·W⁻¹)和响应/恢复时间(50/30 ms), 为实现对深紫外的高效响应和稳定检测提供了新的思路。当快中子经过金刚石时, 会与 ¹²C 反应形成能量不同的产物, 通过对高能产物形成的独立特征峰的分析可实现中子的探测。Huang 等^[97]利用单晶金刚石制备了中子探测器, 并提出了对于 14 MeV 中子的探测方案, 在 2 h、2 × 10¹⁰ n/s 的高通量测试环境下, 探测器的探测效率与能量分辨率基本保持稳定。

金刚石探测材料在日盲紫外探测领域的应用研究起步较晚, 近些年的研究也取得了良好的进展。Zhang 等^[98]利用 MPCVD 法制备的多晶金刚石研制出的光电探测器阵列, 成功在 218 nm 波长、30 V 偏压下实现 0.51 ms 的响应速率, 展示了多晶金刚石在日盲探测领域的应用价值; Cai 等^[99]制备了一种表面具有多级同心环状结构的独特金刚石日盲紫外探测器, 如图 5b 所示, 实现了 pA 量级的暗电流和高达 2.4×10⁸ 的光暗电流比。这种通过构建精密的衍射元表面来提高日盲紫外探测器性能的方法为金刚石日盲紫外探测器的研制提供了重要借鉴。此外, 金刚石拥有与人体组织相近的原子序数, 在活体相关的探测领域如核医学方面有着广阔的应用前景^[100]。目前, 金刚石在诸如紫外及深紫外探测领域、中子探测领域、日盲波段探测领域等都取得了良好的进展, 为探测领域的发展注入了新的活力。

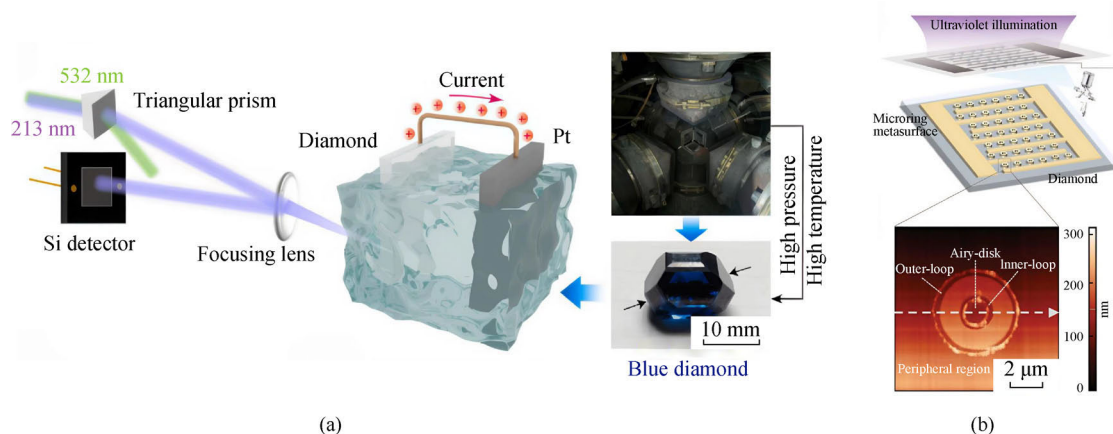


图5 (a) 具有光电化学电池结构的自供电浸入式深紫外金刚石光电探测器^[38]; (b) 超高灵敏度日盲紫外金刚石光电探测器示意图及其表面环状结构的原子力显微镜图像^[99]

Fig. 5 (a) Self-powered deep ultraviolet light immersion diamond photodetector with the photoelectrochemical cell structure^[38]; (b) Ultrahigh sensitivity solar-blind UV diamond photodetector and atomic force microscopy images of its annulus structure on diamond^[99]

表4 金刚石与硅的探测性能参数对比

Table 4 Comparative analysis of detection performance characteristics between diamond and silicon

Parameters	Response time/ps	Dark current density/nA	Radiation hardness/(protons·cm ⁻²)
Diamond	100–200 ^[101–102]	<1 ^[103–104]	>10 ¹⁵ ^[105]
Silicon	1000 ^[101–102]	>100 ^[103–104]	<10 ¹³ ^[105]

3.2 高功率激光器

自1960年诞生第一台激光器以来,激光技术极大地推动了工业、科研、军事等领域的发展。近年来,随着需求的持续增长,高功率激光技术已经成为了激光发展的重要方向,在军事、科研与工业生产有着广阔的应用前景,为空间探测、高能物理、新型武器、精密加工等领域带来了全新的发展机遇。基于受激拉曼散射(Stimulated Raman scattering, SRS)的拉曼激光器与受激布里渊散射(Stimulated Brillouin scattering, SBS)的布里渊激光器是当前实现高功率激光的有效方式^[106–107]。

SRS与SBS是三阶非线性效应,具有将产生的质量较差的激光光束转化成高质量基模光束的能力。在受激散射与放大的过程中,介质的声子场会使泵浦光的振幅与相位的畸变发生耗散,光束中不含畸变的能量会转移至斯托克斯(Stokes)场中。由于泵浦场和Stokes场的卷积决定了受激Stokes光的空间增益,故多次放大后,Stokes光能以接近衍射极限的高斯空间分布输出,这种转化能力被称为“光束净化”。

然而对于高功率激光而言,工作物质中的热量

积累是无法回避的问题。过热会带来诸如热致双折射、光束展宽与畸变、热透镜效应等影响光束质量的负面影响,是实现高功率激光输出必须解决的核心问题^[108–110]。目前已有缓解高功率激光热效应的方式,如使用复合晶体材料^[111]、设计更好的散热方式^[112–113]、将多个较低功率光束合成为高功率激光光束^[106]等,但本质的解决方案仍应是找到既具有优秀的激光增益性质又有高热导率的激光介质。金刚石具有极高的热导率^[114],且作为激光物质时有着优秀的拉曼特性和布里渊特性,在应用中取得了很好的效果。要将金刚石作为增益介质,对其尺寸和纯净度的要求很高。随着大尺寸光学级金刚石的合成能力不断提升,金刚石功率激光器的研究迅速发展。下面将围绕金刚石在拉曼激光器和布里渊激光器方面的应用及其研究进展进行阐述。

3.2.1 金刚石拉曼激光器 金刚石用作拉曼增益介质时具有很宽的光谱透过范围、窄增益线宽、低吸收率、晶体材料中最大的拉曼频移以及很高的拉曼增益,并且热胀系数小,热光系数适中^[115],且具备极高的热导率,是优异的拉曼晶体材料,这使得它的高功率拉曼激光领域前景广阔。根据激光工作物质与拉曼增益介质是否在同一个谐振腔中,可将拉曼激光器分为内腔式与外腔式2种,其中内腔式的缺点是光束质量和最高输出功率受腔内物质中热物性与光学属性较差的一方制约,而外腔式的拉曼增益介质与激光振荡器相互独立,便于发挥金刚石的优势。

Williams等^[116]在利用准连续的Nd:YAG激光

泵浦源对二阶金刚石拉曼转换的研究中, 实现了 $1.49\text{ }\mu\text{m}$ 的人眼安全的高功率拉曼激光输出, 转换效率达 44%, 装置如图 6a 所示。Antipov 等^[20]设计的金刚石拉曼激光器实现了 1.2 kW 的高功率稳态拉曼激光输出, 稳态功率达到千瓦级, 显示了金刚石在高功率拉曼激光器领域的应用潜力; 张亚凯

等^[117]搭建了一台绿光泵浦的多波长级联金刚石拉曼激光器, 将一阶 Stokes 黄橙光(573 nm)锁定在振荡器中, 成功实现了红光波段的 620 、 676 、 743 nm 的级联拉曼激光输出, 转化效率达到 36.38%, 展示了级联在构建多波长金刚石拉曼激光器中的重要作用。

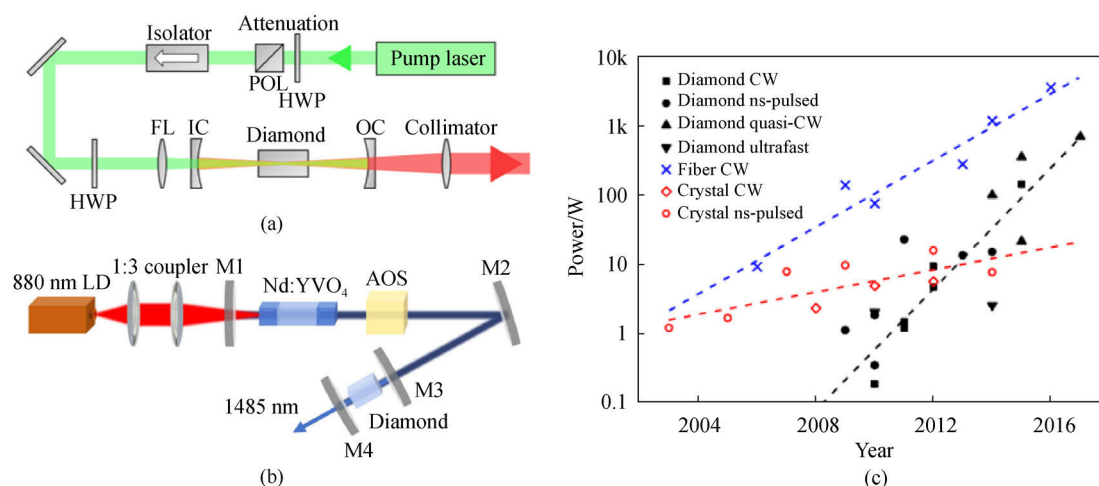


图 6 (a)二阶金刚石拉曼激光器^[116]; (b)内腔式级联金刚石拉曼激光器^[118]; (c)其他晶体拉曼激光器、光纤拉曼激光器与金刚石拉曼激光器的输出功率随时间的变化^[118]

Fig. 6 (a) Second-order diamond Raman laser^[116]; (b) Intra-cavity diamond cascaded Raman laser^[118]; (c) Output power versus time for other crystals Raman lasers, fiber Raman lasers and diamond Raman lasers^[118]

相比于外腔式结构, 内腔式金刚石拉曼激光器具有更低的拉曼阈值和更紧凑的结构, 近些年相关研究也取得了良好的进展。人眼安全的 $1.4\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$ 的激光器在探测、医疗等领域应用广泛, 但长久以来, 位于人眼安全激光光谱区的内腔式级联金刚石拉曼激光器的输出功率仅有几百毫瓦。Mi 等^[118]研制的一种 1485 nm 的内腔式 Nd: YVO₄/金刚石级联拉曼激光器, 如图 6b 所示, 在 50 kHz 的脉冲重复频率下, 有着高达 2.2 W 的输出功率, 并且将二次 Stokes 激光的脉冲宽度从基波激光的 60 ns 大幅度减至 1.1 ns , 为位于护眼波段的激光器研制提供了可借鉴的思路。图 6c 将其他晶体拉曼激光器、光纤拉曼激光器与金刚石拉曼激光器的输出功率随时间变化的拟合曲线放在一起进行了对比^[118], 由图 6c 可见, 金刚石拉曼激光器虽然起步比较晚, 但功率增长的速率明显更快, 这充分说明了金刚石在高功率拉曼激光领域的巨大潜力。

3.2.2 金刚石布里渊激光器 受激布里渊散射效应是强光光子在介质内部声子场的作用下, 产生具有一定频率下移的被不断放大的光子的过程。布里渊散射中的声波场频率比拉曼散射中的分子振

动要低很多, 引起的布里渊频移约为 GHz 量级, 远低于拉曼散射中的 THz 量级^[19]。布里渊增益的增益线宽极窄, 能产生很窄的激光输出。较高功率的窄线宽激光在相干光通信、激光光谱学、量子计算等领域具有很高的应用价值。相比于拉曼激光器, 布里渊激光器的研究较少。以金刚石材料研制的布里渊激光器, 在高功率激光输出和稳定性方面表现优异。

2015 年, Williams 等^[115]首次在拉曼光谱附近发现金刚石晶体的受激布里渊散射效应, 这会对产生的拉曼激光造成干扰, 但同时也揭示了一种新的产生布里渊激光的途径。SBS 作为三阶非线性过程, 耦合相对较弱^[119], 因此对布里渊激光器性能的研究主要集中在少数的特定材料中, 并需要与低损耗的波导结合以达到阈值, 因此, 探索更多的适用于布里渊散射的材料对进一步的发展和应用十分重要, Bai 等^[21]设计了一种可增强外腔谐振的双谐振环形腔结构, 用金刚石实现了纯净、稳定的布里渊激光输出, 结构示意图如图 7a 所示。此实验通过泵浦光频率与布里渊散射频率的共振直接产生布里渊激光输出, 实现了 11 W 的输出功率, 显示了金刚石作

广泛的垂直金刚石 SBD, 设置合适的场板 (Field plate, FP) 是提升性能的一种重要方式。Li 等^[130]制备了一种带有 HfO_2 场板的垂直金刚石 SBD, 如图 8b, MIS-SBD 与普通金刚石 SBD 相比, 该 SBD 击穿电压从 183 V 提高到 302 V, 场强高达 4.8 MV/cm, 正向电流密度为 2361 A/cm², 研究发现, HfO_2 是通过降低肖特基触点的界面态密度提升了金刚石 SBD 的性能。Li 等^[131]利用电感耦合等离子体刻蚀法、化学回流法和电子束蒸镀法制备出带有弧形场板 (Curved field plate, CFP) 的垂直金刚石 SBD, 该 CFP 通过有效减轻电极边缘的电场拥挤实现了 380 V 的击穿电压和 3000 A/cm² 的电流密度。这类构建合适场板的做法为实现高性能垂直金刚石 SBD 提供了一种有效的方案。

相比于金刚石 SBD, 其 p-n 结二极管的研究起步较晚。金刚石 p-i-n 二极管 (即在 p 型与 n 型材料之间加一层低掺杂本征半导体层) 在实验中可实现很高的临界电场强度, 是适用于大功率应用的新型器件。Makino 等^[132]制备出了外加 30 V 时正向电流密度为 10 000 A/cm² 的 p⁺-i-n⁺ 结金刚石二极管, 如图 8c 所示。该器件在 30 V 时的整流比达到 10⁷, 微分比导通电阻 1.4 mΩ·cm², 反向击穿电压 92.5 V, 中间 i 层的击穿场强高达 4.6 MV/cm, 显示了其在大功

率方向的应用潜力。Murooka 等^[133]通过导电型原子力显微镜 (conductive atomic force microscopy, C-AFM) 和电子束诱导电流技术对金刚石 p-n 结二极管的漏电电流进行了观测, 结果表明彗星形缺陷与漏电电流密切相关, 因此, 要实现更小的漏电电流则需要高质量的晶体来减少缺陷或对漏电电流加以抑制。二极管的反向恢复特性对电路的动态特性有着重要影响, 2018 年, Traoré 等^[134]研究了金刚石 p-i-n 二极管作为续流二极管时的反向恢复特性, 在 850 A/cm² 下由导通状态变为 400 V 的关闭状态时, 反向恢复时间仅约 150 ns。

金刚石还可通过与其他材料形成异质结的方式来制造 p-n 结二极管。Zhang 等^[135]通过对电子束蒸发沉积的 SnO_2 进行退火来调整电导率, 制备了垂直金刚石/ SnO_2 p-n 结二极管, 整流比达到 108, 最大击穿电压 400 V, 横截面示意图及相关工艺如图 8d 所示, 这为以金刚石为基础构建功率 p-n 结二极管提供了借鉴。金刚石在功率二极管的应用领域潜力巨大, 金刚石 SBD 已进入应用实验阶段, p-n 结二极管研究相对落后, 但也在反向击穿电压、导通电流密度、导通电阻等性能参数上取得了良好进展, 研究中显示了金刚石二极管在大功率、高压、高温条件下的应用优势。

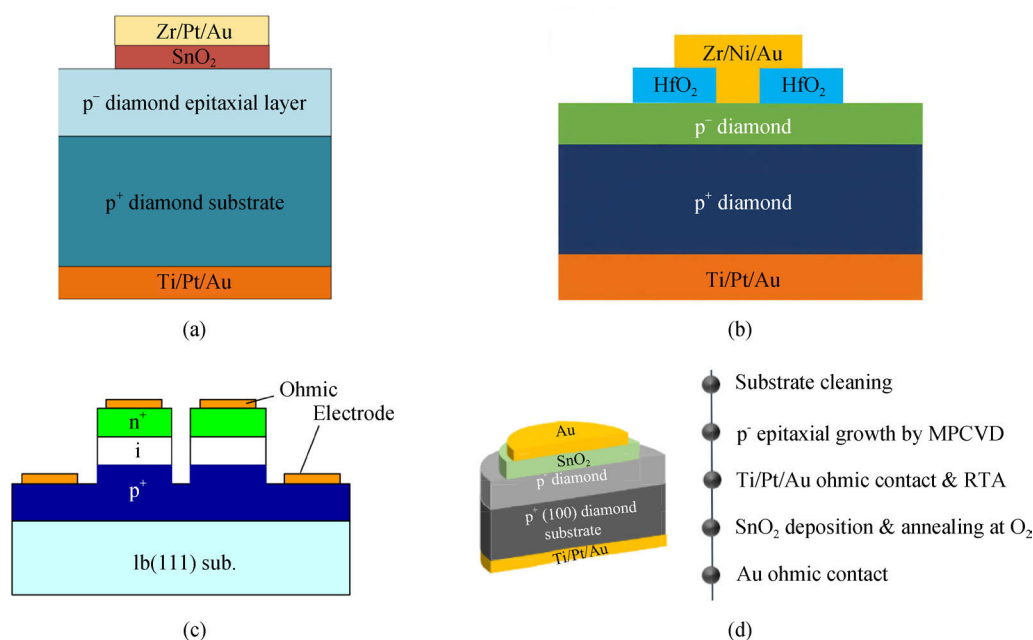


图 8 (a) 金刚石 MIS-SBD 横截面示意图^[129], (b) 带 HfO_2 场板的垂直金刚石 SBD 的横截面示意图^[130], (c) 金刚石 p⁺-i-n⁺ 结二极管示意图^[132], (d) 二氧化锡/金刚石异质结二极管横截面示意图及相关工艺^[135]

Fig. 8 (a) Cross-sectional schematic diagrams of diamond MIS-SBD^[129]; (b) Schematic cross section of the fabricated vertical diamond SBD with HfO_2 field plate^[130]; (c) Schematic diagram of the diamond p⁺-i-n⁺ junction diode^[132]; (d) Cross-sectional schematic of SnO_2 /diamond heterojunction diode and related process^[135]

4 总结与展望

金刚石作为革命性光电材料，为新一代光电子技术变革注入了新的活力。在激光领域，其卓越的增益特性、热稳定性及热力学性能突破传统介质局限，推动高功率拉曼/布里渊激光器实现光束质量与功率密度的进一步提升。宽禁带掺杂金刚石展现出优异辐射抗性与极端环境适应性，在深紫外探测领域具有超越传统硅基材料的耐久性阈值，为极端条件探测器设计开辟新维度。作为第三代半导体核心候选材料，基于金刚石的 SBD 与 p-n 结器件实现了击穿电压、开关速率等核心参数的突破性优化，展现出“后摩尔时代”器件架构的颠覆性潜力。

针对未来发展路径，本文提出以下关键突破方向：1) 高纯度低缺陷光学/电子级金刚石制备工艺亟待突破，需解决规模化生长中的缺陷抑制与成本控制难题；2) 虽然金刚石热物性很好，但在高功率金刚石激光器的运行中仍出现了热透镜效应^[136]，在高功率激光器热管理层面，需深化热输运机制与温度场调控研究；3) 金刚石掺杂技术需系统解析 n 型掺杂的动力学过程，开发新型掺杂剂与掺杂工艺，实现载流子浓度与迁移率协同调控；4) 器件应用层面仍处于材料优势向器件性能转化的关键过渡期，应加强器件物理模型构建与可靠性验证，推动实验室成果向工程化应用的转化路径探索。当前，超宽禁带金刚石光电性质的应用研究仍处于初级阶段，需相关科研人员的持续探索。

参考文献:

- [1] YAN H H, WANG Y J, XIN Y, et al. Carbon nanotube support, carbon loricae and oxygen defect co-promoted superior activities and excellent durability of RuO₂ nanoparticles towards the pH-universal H₂ evolution[J]. *Small*, 2024, 20(47): 2406070.
- [2] JIAO K R, CAO W X, YUAN W W, et al. Cellulose nanostructures as tunable substrates for nanocellulose-metal hybrid flexible composites[J]. *ChemPlusChem*, 2024, 89(5): e202300704.
- [3] ZHOU K F, WANG Y J, JIANG Z Q, et al. Ir/Mn co-mixing and oxide-support interaction modulation through plasma promoted asymmetric oxygen coupling for stable acidic oxygen evolution[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(18): 2420159.
- [4] GAO X W, ZHAO Z W, HE Y, et al. Nanodiamond: A promising metal-free nanoscale material in photocatalysis and electrocatalysis[J]. *Rare Met*, 2024, 43(8): 3501–3552.
- [5] MAYERHOEFER E, KRUEGER A. Surface control of nanodiamond: From homogeneous termination to complex functional architectures for biomedical applications[J]. *Acc Chem Res*, 2022, 55(24): 3594–3604.
- [6] ZHAO Z W, GAO X W, ZHANG H S, et al. Multifunctional diamond-based catalysts: Promising candidates for energy conversions in extreme environments: A mini-review[J]. *Electron*, 2024, 2(3): e45.
- [7] GAO X W, HAN X Y, ZHAO Z W, et al. Lewis functional nanodiamonds for efficient metal-free photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(47): 32745–32759.
- [8] BASSETT W A. Diamond anvil cell, 50th birthday[J]. *High Press Res*, 2009, 29(2): 163–186.
- [9] COE S E, SUSSMANN R S. Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond[J]. *Diam Relat Mater*, 2000, 9(9–10): 1726–1729.
- [10] HENNI K, NJEL C, FRÉGNAX M, et al. Core-shells particles grown in a tubular reactor: Influence of the seeds nature and MPCVD conditions on boron-doped diamond crystalline quality[J]. *Diam Relat Mater*, 2024, 142: 110770.
- [11] ISBERG J, HAMMERSBERG J, JOHANSSON E, et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond[J]. *Science*, 2002, 297(5587): 1670–1672.
- [12] ZHUANG G L, LIU H Z, CAO Z M, et al. An insight into the influence of precipitation phase on the surface quality in diamond turning of an aluminium alloy[J]. *Int J Mach Tools Manuf*, 2024, 199: 104163.
- [13] ZHANG K K, SHEN C L, YAN L B, et al. Long-lifetime phosphorescence in diamond for data storage[J]. *Nano Today*, 2024, 55: 102176.
- [14] CHEN Z J, YAN Q S, PAN J S, et al. Magnetization and self-sharpening mechanism of polymerized diamond abrasive based on magnetorheological polishing technology[J]. *Diam Relat Mater*, 2024, 141: 110709.
- [15] CHEN K Y, WU B C, KRAHE D, et al. Potential of photoelectric stimulation with ultrasmall carbon electrode on neural tissue: New directions in neurostimulation technology development[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(41): 2403164.
- [16] LI Y L, DING J, BAI Z X, et al. Diamond Raman laser: A promising high-beam-quality and low-thermal-effect laser[J]. *High Pow Laser Sci Eng*, 2021, 9: e35.
- [17] MARTINEAU P M, GAUKROGER M P, GUY K B, et al. High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 21(36): 364205.
- [18] WILLIAMS R J, KITZLER O, BAI Z X, et al. High power diamond Raman lasers[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2018, 24(5): 1602214.
- [19] BAI Z X, YUAN H, LIU Z H, et al. Stimulated Brillouin scattering materials, experimental design and applications: A review[J]. *Opt Mater*, 2018, 75: 626–645.
- [20] ANTIPOV S, SABELLA A, WILLIAMS R J, et al. 1.2 kW quasi-steady-state diamond Raman laser pumped by an $M^2 = 15$ beam[J]. *Opt Lett*, 2019, 44(10): 2506–2509.
- [21] BAI Z X, WILLIAMS R J, KITZLER O, et al. Diamond Brillouin laser in the visible[J]. *APL Photonics*, 2020, 5(3): 031301.
- [22] SABELLA A, PIPER J A, MILDREN R P. Diamond Raman laser with continuously tunable output from 3.38 to 3.80 μm [J]. *Opt Lett*, 2014, 39(13): 4037–4040.
- [23] YANG X Z, KITZLER O, SPENCE D J, et al. Diamond sodium guide star laser[J]. *Opt Lett*, 2020, 45(7): 1898–1901.
- [24] SABELLA A, PIPER J A, MILDREN R P. Efficient conversion of a 1064 μm Nd: YAG laser to the eye-safe region using a diamond Raman laser[J]. *Opt Express*, 2011, 19(23): 23554.
- [25] MURTAGH M, LIN J P, MILDREN R P, et al. Efficient diamond

- Raman laser generating 65 fs pulses[J]. *Opt Express*, 2015, 23(12): 15504.
- [26] BAI Z X, CHEN H, ZHANG B Y, et al. Order controllable Brillouin laser in diamond[C]//2024 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR). Incheon, Korea, Republic of. IEEE, 2024: 1–2.
- [27] CHEN H, BAI Z X, CAI Y P, et al. Order controllable enhanced stimulated Brillouin scattering utilizing cascaded diamond Raman conversion[J]. *Appl Phys Lett*, 2023, 122(9): 092202.
- [28] SARANG S, KITZLER O, LUX O, et al. Single-longitudinal-mode diamond laser stabilization using polarization-dependent Raman gain[J]. *OSA Continuum*, 2019, 2(4): 1028.
- [29] GRANADOS E, SPENCE D J, MILDREN R P. Deep ultraviolet diamond Raman laser[J]. *Opt Express*, 2011, 19(11): 10857.
- [30] MCKAY A, KITZLER O, MILDREN R P. Simultaneous brightness enhancement and wavelength conversion to the eye-safe region in a high-power diamond Raman laser[J]. *Laser Photonics Rev*, 2014, 8(3): L37–L41.
- [31] YANG X Z, BAI Z X, CHEN D J, et al. Widely-tunable single-frequency diamond Raman laser[J]. *Opt Express*, 2021, 29(18): 29449.
- [32] MU L X, HU T T, LIU J L, et al. Comparative of HPHT and CVD diamond: Performance and defect analysis for alpha radiation detector[J]. *Funct Diam*, 2023, 3: 2271510.
- [33] ZHANG M L, XIA Y B, WANG L J, et al. Performance of CVD diamond alpha particle detectors[J]. *Solid State Commun*, 2004, 130(8): 551–555.
- [34] DONATO M G, FAGGIO G, MARINELLI M, et al. High quality CVD diamond for detection applications: Structural characterization[J]. *Diam Relat Mater*, 2001, 10(9–10): 1788–1793.
- [35] BIZZARRI A, BOGANI F, BRUZZI M, et al. Luminescence and conductivity studies on CVD diamond exposed to UV light[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 1999, 426(1): 169–172.
- [36] TANKALA K, DEBROY T, ALAM M. Oxidation of diamond films synthesized by hot filament assisted chemical vapor deposition[J]. *J Mater Res*, 1990, 5(11): 2483–2489.
- [37] DE SIO A, DONATO M G, FAGGIO G, et al. Spectral response of large area CVD diamond photoconductors for space applications in the vacuum UV[J]. *Diam Relat Mater*, 2003, 12(10–11): 1819–1824.
- [38] CHENG L, WU Y L, CAI W, et al. Diamond immersion photodetector for 213 nm deep-ultraviolet photodetection[J]. *Mater Today Phys*, 2023, 36: 101164.
- [39] WORT C J H, BALMER R S. Diamond as an electronic material[J]. *Mater Today*, 2008, 11(1–2): 22–28.
- [40] FOX B A, HARTSELL M L, MALTA D M, et al. Diamond devices and electrical properties[J]. *Diam Relat Mater*, 1995, 4(5–6): 622–627.
- [41] BORST T H, WEIS O. Boron-doped homoepitaxial diamond layers: Fabrication, characterization, and electronic applications[J]. *Phys Stat Sol (a)*, 1996, 154(1): 423–444.
- [42] SOMOGYI K. Classical approximations for ionised impurity scattering applied to diamond monocrystals[J]. *Diam Relat Mater*, 2002, 11(3–6): 686–691.
- [43] GEIS M W. Device application of diamonds[J]. *Thin Solid Films*, 1992, 216(1): 134–136.
- [44] OSHIKI Y, KANEKO J H, FUJITA F, et al. Saturation drift velocity measurement for CVD diamond by combination of a charge distribution measurement and a TOF method using a UV pulsed laser[J]. *Diam Relat Mater*, 2006, 15(10): 1508–1512.
- [45] WOO K, MALAKOUTIAN M, SARASWAT D, et al. Control of Schottky barrier height in diamond using UV-generated ozone and its effect on barrier inhomogeneity and temperature dependent properties[J]. *Diam Relat Mater*, 2024, 145: 111059.
- [46] MICHEZ D, LETELLIER J, HAMMAS I, et al. Over 50 mA current in interdigitated diamond field effect transistor[J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2024, 45(11): 2058–2061.
- [47] LI M K, ZHANG X Q, JIAO S P, et al. Recent advances in diamond MOSFETs with normally off characteristics[J]. *Funct Diam*, 2024, 4: 2357654.
- [48] YANG H C, MA Y D, DAI Y. Progress of structural and electronic properties of diamond: A mini review[J]. *Funct Diam*, 2021, 1(1): 150–159.
- [49] 陈光华, 张阳. 金刚石薄膜的制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 8–68.
- CHEN Guanghua, ZHANG Yang. Preparation and application of diamond films[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 8–68.
- [50] 杨志军, 彭明生, 谢先德, 等. 天然金刚石结构中氢的赋存状态[J]. *矿产与地质*, 2001, 15(2): 141–145.
- YANG Zhijun, PENG Mingsheng, XIE Xiande, et al. *Miner Resour Geol*, 2001, 15(2): 141–145.
- [51] FIELD J E. The mechanical and strength properties of diamond[J]. *Rep Prog Phys*, 2012, 75(12): 126505.
- [52] SUMIYA H, HARANO K, TAMASAKU K. HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals[J]. *Diam Relat Mater*, 2015, 58: 221–225.
- [53] JANSSEN G, GILING L J. “Mosaic” growth of diamond[J]. *Diam Relat Mater*, 1995, 4(7): 1025–1031.
- [54] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y, et al. Developments of elemental technologies to produce inch-size single-crystal diamond wafers[J]. *Diam Relat Mater*, 2011, 20(4): 616–619.
- [55] MOKUNO Y, CHAYAHARA A, YAMADA H, et al. Improving purity and size of single-crystal diamond plates produced by high-rate CVD growth and lift-off process using ion implantation[J]. *Diam Relat Mater*, 2009, 18(10): 1258–1261.
- [56] BUNDY F P, HALL H T, STRONG H M, et al. Man-made diamonds[J]. *Nature*, 1955, 176(4471): 51–55.
- [57] SCHRECK M, GSELL S, BRESCIA R, et al. Ion bombardment induced buried lateral growth: The key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 44462.
- [58] ARNAULT J C, SAADA S, RALCHENKO V. Chemical vapor deposition single-crystal diamond: A review[J]. *Physica Rapid Research Ltrs*, 2022, 16: 2100354.
- [59] ZHDANOV V, SOKOLOVA M, SMIRNOV P, et al. A comparative analysis of energy and water consumption of mined versus synthetic diamonds[J]. *Energies*, 2021, 14(21): 7062.
- [60] XUN W, WANG Y J, FAN R L, et al. Activating the MoS₂ basal plane toward enhanced solar hydrogen generation *via in situ* photoelectrochemical control[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(1): 267–276.
- [61] ZHANG H S, HAN X Y, ZHU J M, et al. A metal-free boron carbon nitride (BCN) photocatalyst for enhanced CO₂-to-CH₄ conversion by surface electronic tuning[J]. *Sol RRL*, 2025, 9(8): 2500037.

- [62] SHEN J X, WANG Y J, CHEN C, et al. Reduced graphene oxide grafted on p-Si photocathode as a multifunctional interlayer for enhanced solar hydrogen production[J]. *Appl Phys Lett*, 2022, 121(21): 213901.
- [63] LIU B X, MA L S, FENG H, et al. Photovoltaic-powered electrochemical CO₂ reduction: Benchmarking against the theoretical limit[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(2): 981–987.
- [64] KLEIN C A. Diamond windows for IR applications in adverse environments[J]. *Diam Relat Mater*, 1993, 2(5–7): 1024–1032.
- [65] 王伟华, 代兵, 王杨, 等. 金刚石光学窗口相关元件的研究进展[J]. *材料科学与工艺*, 2020, 28(3): 42–57.
WANG Weihua, DAI Bing, WANG Yang, et al. *Mater Sci Technol*, 2020, 28(3): 42–57.
- [66] BAI Z X, YANG X Z, CHEN H, et al. Research progress of high-power diamond laser technology (Invited)[J]. *Infrared Laser Eng*, 2020, 49(12): 20201076.
- [67] 赵紫薇, 高小武, 曹文鑫, 等. 纳米金刚石表面功能化对其性能影响的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(5): 852–864.
ZHAO Ziwei, GAO Xiaowu, CAO Wenxin, et al. *J Synth Cryst*, 2022, 51(5): 852–864.
- [68] YANG N J, YU S Y, MACPHERSON J V, et al. Conductive diamond: Synthesis, properties, and electrochemical applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(1): 157–204.
- [69] 王旋. 电子辐照及离子注入对单晶金刚石光电性能的影响与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
WANG Xuan. Effect and mechanism of electron irradiation and ion implantation on the optical/electrical performance of single crystal diamond[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [70] GAO X W, LI L X, ZHAO Z W, et al. Sulfur vacancy-rich ZnS on ordered microporous carbon frameworks for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B Environ Energy*, 2025, 364: 124835.
- [71] 吕江维, 冯玉杰, 高娜, 等. 温度对直流热阴极化学气相沉积硼掺杂金刚石薄膜的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(5): 949–954.
LÜ Jiangwei, FENG Yujie, GAO Na, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(5): 949–954.
- [72] KALISH R. Diamond as a unique high-tech electronic material: Difficulties and prospects[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40(20): 6467–6478.
- [73] CHEN Y C, TAI N H, LIN I N. Substrate temperature effects on the electron field emission properties of nitrogen doped ultra-nanocrystalline diamond[J]. *Diam Relat Mater*, 2008, 17(4–5): 457–461.
- [74] ZHANG J B, WANG J P, ZHANG G Q, et al. A review of diamond synthesis, modification technology, and cutting tool application in ultra-precision machining[J]. *Mater Des*, 2024, 237: 112577.
- [75] BREEDING C M, SHIGLEY J E. The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology[J]. *Gems Gemol*, 2009, 45(2): 96–111.
- [76] NESLADEK M. Conventional n-type doping in diamond: State of the art and recent progress[J]. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20(2): R19–R27.
- [77] LI R B, WANG X H, ZHANG J. The study on the microstructure and electrical property of boron and sulfur co-doped diamond films by chemical vapor deposition[J]. *Appl Mech Mater*, 2012, 184–185: 1343–1347.
- [78] DENG B, ZHANG R Q, SHI X Q. New insight into the spin-conserving excitation of the negatively charged nitrogen-vacancy center in diamond[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 5144.
- [79] MA Y C, ROHLFING M, GALI A. Excited states of the negatively charged nitrogen-vacancy color center in diamond[J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(4): 041204.
- [80] 张少文. 固态自旋系综NV色心集成磁强计关键技术研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
ZHANG Shaowen. The key technology of solid-state spinning ensemble NV centers integrated magnetometer[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [81] MANSON N B, HARRISON J P, SELLARS M J. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(10): 104303.
- [82] 高远飞. 单晶金刚石中色心的光学性质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
GAO Yuanfei. The optical properties of color centers in single crystal diamond[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [83] MANSON N B, HARRISON J P. Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond[J]. *Diam Relat Mater*, 2005, 14(10): 1705–1710.
- [84] WU J D, CHENG Z, YE X Y, et al. Coherent electrical control of single electron spin in diamond nitrogen-vacancy center[J]. *Acta Phys Sin*, 2022, 71(11): 117601.
- [85] 杨旭, 谭吉锋, 韩威, 等. 基于双模控制的单光子扫描成像技术[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2024, 54(7): 178–188.
YANG Xu, TAN Jifeng, HAN Wei, et al. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2024, 54(7): 178–188.
- [86] BO D, CHEN X D, SUN F W. Super-resolution microscopy using NV center in diamond[J]. *Laser Optoelectron Prog*, 2017, 54(3): 030003.
- [87] PENG S J, LIU Y, MA W C, et al. High-resolution magnetometry based on nitrogen-vacancy centers in diamond[J]. *Acta Phys Sin*, 2018, 67(16): 167601.
- [88] TIAN Y, LIN Z D, WANG X Y, et al. Experimental progress of quantum machine learning based on spin systems[J]. *Acta Phys Sin*, 2021, 70(14): 140305.
- [89] DANG L Y, WEI Z, GUO J, et al. Efficient carrier transport in 2D Bi₂O₂Se/CsBi₃I₁₀ perovskite heterojunction enables highly-sensitive broadband photodetection[J]. *Small*, 2024, 20(15): 2306600.
- [90] 王伟华, 贾怡, 李振, 等. 面向航天领域极端环境应用的金刚石材料及器件[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(5): 1778–1788.
WANG Weihua, JIA Yi, LI Zhen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(5): 1778–1788.
- [91] GUDDEN B, POHL R. Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen leitung[J]. *Z Physik*, 1923, 17(1): 331–346.
- [92] KOZLOV S F, KONOROVA E A, KRAPIVIN M I, et al. Usage of diamond detectors as immersed alpha-counters[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 1977, 24(1): 242–243.
- [93] HIRSCHMAN K D, TSYBESKOV L, DUTTAGUPTA S P, et al. Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits[J]. *Nature*, 1996, 384(6607): 338–341.
- [94] ADAM W, BAUER C, BERDERMANN E, et al. Review of the development of diamond radiation sensors[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A*, 1999, 434(1): 131–145.
- [95] ADAM W, BERDERMANN E, BERGONZO P, et al. Micro-strip sensors based on CVD diamond[J]. *Nucl Inst Meth Phys Res A*, 2000, 453(1): 141–148.
- [96] CHEN Y C, LU Y J, LIN C N, et al. Self-powered diamond/ β -Ga₂O₃

- photodetectors for solar-blind imaging[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(21): 5727–5732.
- [97] HUANG G W, WU K, CHEN Y, et al. Response to 14 MeV neutrons for single-crystal diamond detectors[J]. *Acta Phys Sin*, 2021, 70(20): 202901.
- [98] ZHANG Z F, LIN C N, YANG X, et al. Wafer-sized polycrystalline diamond photodetector planar arrays for solar-blind imaging[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(16): 6488–6496.
- [99] CAI Q, ZHI T, YOU H F, et al. Ultrahigh sensitivity solar-blind UV detection *via* multistage-concentric-annulus architecture metasurface[J]. *Adv Opt Mater*, 2024, 12(2): 2301333.
- [100] ANGELOU C, PATALLO I S, DOHERTY D, et al. A review of diamond dosimeters in advanced radiotherapy techniques[J]. *Med Phys*, 2024, 51(12): 9230–9249.
- [101] TURNER R E, LANDEN O L, BELL P, et al. Achromatically filtered diamond photoconductive detectors for high power soft X-ray flux measurements[J]. *Rev Sci Instrum*, 1999, 70(1): 656–658.
- [102] BERGONZO P, BRAMBILLA A, TROMSON D, et al. Diamond devices as characterisation tools for novel photon sources[J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 154: 179–185.
- [103] MCKEAG R D, CHAN S S M, JACKMAN R B. Polycrystalline diamond photoconductive device with high UV-visible discrimination[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(15): 2117–2119.
- [104] WHITFIELD M D, CHAN S S, JACKMAN R B. Thin film diamond photodiode for ultraviolet light detection[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(3): 290–292.
- [105] ADAM W, BAUER C, BERDERMANN E, et al. The first bump-bonded pixel detectors on CVD diamond[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A*, 1999, 436(3): 326–335.
- [106] MCKAY A, SPENCE D J, COUTTS D W, et al. Diamond-based concept for combining beams at very high average powers[J]. *Laser Photonics Rev*, 2017, 11(3): 1600130.
- [107] 金舵, 白振旭, 范文强, 等. 金刚石布里渊激光器实现 4 倍线宽窄化[J]. *红外与激光工程*, 2023, 52(8): 309–312.
- JIN Duo, BAI Zhenxu, FAN Wenqiang, et al. *Infrared Laser Eng*, 2023, 52(8): 309–312.
- [108] SÖDERLUND M J, MONTIEL I, PONSODA J J, KOPLOW J P, et al. Heat-induced darkening and spectral broadening in photodarkened ytterbium-doped fiber under thermal cycling[J]. *Opt Express*, 2009, 17(12): 9940.
- [109] 崔莉军, 陈星明, 杨美霞, 等. 高能激光系统中不同材料合束镜的热效应分析[J]. *激光技术*, 2024, 48(2): 159–165.
- CUI Lijun, CHEN Xingming, YANG Meixia, et al. *Laser Technol*, 2024, 48(2): 159–165.
- [110] TILLEMANN M M. Analysis of thermal effects in laser materials, 2: Disk and slab geometry[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(3): 363–374.
- [111] ICHIKAWA H, YAMAGUCHI K, KATSUMATA T, et al. High-power and highly efficient composite laser with an anti-reflection coated layer between a laser crystal and a diamond heat spreader fabricated by room-temperature bonding[J]. *Opt Express*, 2017, 25(19): 22797.
- [112] FEVE J M, SHORTOFF K E, BOHN M J, et al. High average power diamond Raman laser[J]. *Opt Express*, 2011, 19(2): 913.
- [113] RIPIN D J, OCHOA J R, AGGARWAL R L, et al. 165-W cryogenically cooled Yb: YAG laser[J]. *Opt Lett*, 2004, 29(18): 2154–2156.
- [114] 赵继文, 郝晓斌, 赵柯臣, 等. 微波等离子体化学气相沉积法合成高导热金刚石材料及器件应用进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1852–1864.
- ZHAO Jiwen, HAO Xiaobin, ZHAO Kechen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1852–1864.
- [115] WILLIAMS R J, NOLD J, STRECKER M, et al. Efficient Raman frequency conversion of high-power fiber lasers in diamond[J]. *Laser Photonics Rev*, 2015, 9(4): 405–411.
- [116] WILLIAMS R J, SPENCE D J, LUX O, et al. High-power continuous-wave Raman frequency conversion from 106 μm to 149 μm in diamond[J]. *Opt Express*, 2017, 25(2): 749.
- [117] 张亚凯, 陈晖, 白振岍, 等. 多波长红光金刚石拉曼激光器[J]. *红外与激光工程*, 2023, 52(8): 141–147.
- ZHANG Yakai, CHEN Hui, Bai Zhenao, et al. *Infrared Laser Eng*, 2023, 52(8): 141–147.
- [118] MI X B, LIN C N, HU Y S, et al. Eye-safe intra-cavity diamond cascaded Raman laser with high peak-power and narrow linewidth[J]. *Chin Opt Lett*, 2024, 22(4): 041402.
- [119] DOMINGO J M S, PELAYO J, VILLUENDAS F, et al. Very high resolution optical spectrometry by stimulated Brillouin scattering[J]. *IEEE Photonics Technol Lett*, 2005, 17(4): 855–857.
- [120] TAO Y, JIANG M, LIU L, et al. Single-polarization single-frequency Brillouin fiber laser that emits almost 5 W of power at 1 μm [J]. *Opt Lett*, 2022, 47(7): 1742–1745.
- [121] JIN D, BAI Z X, LU Z W, et al. 22.5-W narrow-linewidth diamond Brillouin laser at 1064 nm[J]. *Opt Lett*, 2022, 47(20): 5360–5363.
- [122] JIN D, BAI Z X, CHEN Y F, et al. Intrinsic cascade-free intramode scattering Brillouin laser[J]. *APL Photonics*, 2023, 8(8): 086107.
- [123] 刘金龙, 赵子辰, 赵上嫒, 等. 硅终端金刚石半导体与场效应管器件研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 3005–3014.
- LIU Jinlong, ZHAO Zichen, ZHAO Shangman, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(11): 3005–3014.
- [124] BELL M D, LEIVO W J. Rectification, photoconductivity, and photovoltaic effect in semiconducting diamond[J]. *Phys Rev*, 1958, 111(5): 1227–1231.
- [125] OKANO K, KIYOTA H, IWASAKI T, et al. Fabrication of a diamond p-n junction diode using the chemical vapour deposition technique[J]. *Solid State Electron*, 1991, 34(2): 139–141.
- [126] VESCAN A, DAUMILLER I, GLUCHE P, et al. Very high temperature operation of diamond Schottky diode[J]. *IEEE Electron Device Lett*, 1997, 18(11): 556–558.
- [127] FUNAKI T, HIRANO M, UMEZAWA H, et al. High temperature switching operation of a power diamond Schottky barrier diode[J]. *IEICE Electron Express*, 2012, 9(24): 1835–1841.
- [128] BORMASHOV V S, TERENTIEV S A, BUGA S G, et al. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique[J]. *Diam Relat Mater*, 2017, 75: 78–84.
- [129] ZHANG S M, WANG J, LI Q, et al. Improved-performance diamond Schottky barrier diode with tin oxide interlayer[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2022, 69(11): 6260–6264.
- [130] LI Q, ZHANG S M, SHAO G Q, et al. High breakdown electric field diamond Schottky barrier diode with HfO_2 field plate[J]. *Appl Phys Lett*, 2023, 122(20): 202101.
- [131] LI Q, LIANG Y S, CHEN G Q, et al. Vertical diamond Schottky barrier diodes with curved field plates [J]. *Appl Phys Lett*, 2024, 124(23):

233502.

- [132] MAKINO T, OYAMA K, KATO H, et al. Diamond electronic devices fabricated using heavily doped hopping p⁺ and n⁺ layers[J]. Jpn J Appl Phys, 2014, 53(5S1): 05FA12.
- [133] MUROOKA T, UMEZAWA H, MAKINO T, et al. Determination of current leakage sites in diamond p–n junction[J]. Phys Status Solidi A, 2019, 216(21): 1900243.
- [134] TRAORÉ A, NAKAJIMA A, MAKINO T, et al. Reverse-recovery of diamond p-i-n diodes[J]. IET Power Electron, 2018, 11(4): 695–699.
- [135] ZHANG S M, WANG W, WEN F, et al. Diamond/SnO₂ heterojunction p-n diodes with ion/off of 10⁸ and breakdown voltage over 400 V[J]. IEEE Electron Device Lett, 2024, 45(8): 1496–1499.
- [136] ANTIPOV S, WILLIAMS R J, SABELLA A, et al. Analysis of a

thermal lens in a diamond Raman laser operating at 1.1 kW output power[J]. Opt Express, 2020, 28(10): 15232.

作者贡献声明:

程祥祥: 提出研究方向、设计论文框架、完善论文框架、撰写与修订论文

康俊杰: 绘制图表、撰写与修订论文

张 万: 参与论文撰写、完善论文框架

张逸韵: 参与提出研究方向、审阅论文, 指导完善论文框架、最终版本审定

王永杰: 提出研究方向、指导设计论文框架、审阅与修订论文、最终版本审定

朱嘉琦: 指导研究方向、审阅论文

Advances on Photoelectric Properties and Applications of Ultra-Wide Bandgap Diamond Materials

CHENG Xiangxiang¹, KANG Junjie², ZHANG Wan¹, ZHANG Yiyun², WANG Yongjie^{1,3}, ZHU Jiaqi³

(1. Harbin Institute of Technology, Shenzhen, Shengzhen 518055, Guangzhou, China, 2. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China, 3. School of Astronautics Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Extended Abstract

The advancement in optical and electronic technologies plays a pivotal role in industrial production and scientific research, significantly driving the development of productivity, societal progress, and the improvement of human-being life. Diamond with its ultra-wide bandgap structure exhibits exceptional optoelectronic properties, such as high breakdown field, high carrier mobility, and intense radiation resistance, making it a promising material for high-power, high-efficiency, high-frequency, and harsh-environment optoelectronic devices. The development and application of synthetic and doping technologies are closely intertwined with its practical utilization.

The existing progress is achieved in the application of lasers, radiant detectors, and electronic devices. In the field of high-power Raman and Brillouin lasers, conventional Raman gain media (*i.e.*, gases, crystals, and fibers) offer broad spectral transmission ranges, but suffer from a low thermal conductivity, leading to heat dissipate challenges under high-power operation and causing the degradation of beam quality. In contrast, diamond possesses the maximum thermal conductivity among crystalline materials, along with the largest Raman frequency shift, exceptionally high Raman gain coefficient, and remarkable Brillouin gain and frequency shift. These properties position diamond as an ideal candidate for high-power Brillouin and Raman lasers, enabling the maintenance of high beam quality under intense operating conditions, thereby representing a critical direction for advancing high-power laser technology. In radiation detection, conventional silicon detectors are incapable of withstanding high-intensity irradiation. In extreme environments, detection materials must exhibit superior radiation resistance, higher detection sensitivity, and broader detection ranges. Diamond, characterized by its ultra-wide bandgap, high carrier mobility, exceptional stability, and low dielectric constant, emerges as an ideal material. Diamond-based detectors can operate under harsh conditions such as high radiation intensity, high injection rates, and elevated temperatures, serving as key components in detection systems and providing novel solutions for extreme-environment applications. In the electronics sector, the exploration of post-Moore-era semiconductors becomes a research hotspot. Diamond, with its ultra-wide bandgap, high carrier saturation velocity, superior thermal conductivity, high carrier mobility, and high breakdown field strength, demonstrates a promising potential in electronic devices. Research on diamond-based diodes and transistors becomes popular.

As an emerging optoelectronic material, a comprehensive review of optoelectronic properties and applications of diamond holds a significant importance for its further development. This review briefly introduces diamond and its synthesis methods, discusses the critical role of synthetic technologies in optoelectronic applications, elaborates on the optoelectronic properties of diamond, with an overview of doping and color center, summarizes recent advances on ultra-wide bandgap diamond for radiation detect, high-power lasers, and electronic devices, and finally provides an outlook on the diamond-based optoelectronic applications.

Summary and prospects Diamond is a novel optoelectronic material with a tremendous application potential, injecting new vitality and opportunities into the development of optoelectronic technology. In laser technology, diamond exhibits excellent gain parameters, stability, and thermal properties, offering outstanding advantages in high-power laser applications. The existing applications in high-power Raman and Brillouin lasers yield remarkable results. Doped diamond serves as a probe material with superior performance parameters and high irradiation resistance, enabling stable high-precision detection and extending detector lifespans in

harsh environments. In the UV and deep UV wavelength bands, diamond outperforms predecessor materials (*e.g.* silicon) in terms of stability and durability.

Diamond has attracted recent attention in the semiconductor field during the post-Moore era, demonstrating an exceptional application potential in electronic devices. Research on diamond Schottky barrier diode (SBD) and diamond p-n junction diode becomes popular, with a significant progress achieved in breakdown voltage, switching time, on-resistance, and other performance parameters.

Therefore, the following outlooks are described for the utilization of optoelectronic properties of diamond. 1) The material quality is crucial for its optoelectronic applications. However, the synthesis technology for high-quality, low-defect diamond remains immature. Future research must focus on reducing the synthesis costs of optical-grade and electronic-grade diamond with an enhanced growth rate. 2) Despite diamond possesses excellent thermal properties, thermal lensing effects still occur during high-power laser operation. The in-depth studies of heat sources and heat distribution within crystals are necessary to achieve higher power and conversion efficiency in diamond lasers. 3) Elemental doping is a critical challenge for diamond-based devices, especially difficult for n-type doping. Future research should conduct further mechanistic and experimental studies on n-type doping of diamond. 4) Most diamond electronic devices are still in the research stage, with considerable progress needed before large-scale, practical applications can be realized, urgently requiring more extensive theoretical and experimental efforts.

Keywords diamond; optoelectronic properties; doping; detectors; lasers; electronic devices