DOI: 10.11858/gywlxb.20261113

金刚石半导体材料的发展

董卫国[1], 刘嘉琪[1], 张钊斌[1], 孔 欣[2,3], 崔西会[2,3], 贺端威[1]

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;
2. 中国电子科技集团公司第二十九研究所, 四川 成都 610036;
3. 四川省宽带微波电路高密度集成工程研究中心, 四川 成都 610036)

摘要: 金刚石因其超宽禁带、高热导率、高击穿场强和优异的载流子迁移率, 成为新一代半导体材料的典型代表, 受到功率电子、射频通讯、量子信息等领域的广泛关注。本征单晶金刚石是发展金刚石半导体的基石, 其杂质浓度需达 10^{-9} (parts per billion, ppb) 级且位错密度极低。高温高压 (high pressure high temperature, HPHT) 法可获得更高的纯度与更好的晶体质量, 但受限于尺寸, 常作为化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 外延的基底, 以实现大尺寸高质量单晶制备。在掺杂方面, B 原子因尺寸与 C 原子相近 (差异仅 6.5%), 易于进入晶格形成性能优异的 p 型金刚石, 相关器件 (如肖特基二极管) 已获成功。然而, n 型掺杂面临根本挑战: P、S 等潜在掺杂原子半径远大于 C 原子 (差异 35%～57%), 难以掺入并激活。超高压高温热扩散法通过调控原子尺寸差异, 有望成为实现浅能级 n 型掺杂的新途径。表面终端中, 氢终端可诱导高迁移率二维空穴气, 氧终端则提升界面稳定性, 但两者的热稳定窗口 (分别约为 400、600 ℃) 仍低于元素掺杂体系, 限制了其在高温高频器件中的应用。因此, 突破 n 型掺杂、提升终端热稳定性、发展大尺寸低成本制备工艺, 将是推动金刚石半导体在功率电子、量子信息及高性能传感等领域迈向产业化的关键。本综述对上述问题进行了分析与讨论, 并探讨了金刚石半导体的发展前景与困境。

关键词: 金刚石半导体; 化学气相沉积; 高温高压; n 型掺杂

中图分类号: TN304; O521.2 **文献标志码:** A

作为第四代半导体材料的代表, 金刚石凭借其超宽禁带 (5.47 eV)、高热导率 (2 200 W/(m·K))、高击穿场强 (10 MV/cm)、极高的载流子迁移率 (电子迁移率 4 500 $cm^2/(V·s)$、空穴迁移率 3 800 $cm^2/(V·s)$) 以及优异的化学稳定性, 被视为实现高温、大功率、高频、极端环境电子器件及量子技术的理想材料[1−4]。在全球绿色能源转型、5G/6G 通信、人工智能、量子计算与深空探测等领域快速发展的背景下, 金刚石半导体材料及其衬底的基础研究与产业化进程正日益加速[5−9]。

单晶本征金刚石衬底的质量是后续制备金刚石半导体的基础, 衬底的尺寸、取向、纯度、缺陷密度等参数决定了其在金刚石半导体器件方面的适用性[1−2, 10−12]。当前主流的单晶本征金刚石制备方法主要包括化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法、高压高温 (high pressure high temperature, HPHT) 法、爆轰法、异质外延以及界面诱导生长等[1−2, 13−16]。CVD 法因其工艺灵活、杂质可控、尺寸可调的特点, 被广泛应用于高端本征单晶金刚石的制备[1−2, 13, 17−18]。采用该方法生长的金刚石单晶尺寸可

* **收稿日期:** 2026-06-11; **修回日期:** 2026-08-11
基金项目: 四川省宽带微波电路高密度集成工程研究中心基金类指南项目 (BMERC004-2024-09)
第一作者: 董卫国 (1998—), 男, 博士研究生, 主要从事高压科学及 n 型金刚石半导体研究. E-mail: 2036650041@qq.com
通信作者: 贺端威 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要从事高压物理、大腔体静高压技术、超硬材料及金刚石半导体研究. E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

达 10～15 cm 甚至更大，同时在纯度、晶体质量及表面处理工艺方面均处于领先水平[1–2, 8, 13, 17–18]。高温高压法获得的单晶金刚石凭借其极高的结晶完整性和极低的杂质含量，成为 CVD 外延的优质衬底，两者结合推动了金刚石衬底的产业化[8, 13–16]。爆轰法、溶液法等路线则在大面积复合材料、微纳尺度多晶和低成本批量材料领域具有独特价值[15–18]。此外，基于石墨烯/金属界面诱导 sp^3 碳单层等新兴技术为超大尺寸、低杂质本征单晶金刚石外延提供了新思路[3, 18–19]。

半导体 p 型金刚石主要依赖硼（B）掺杂获得，B 原子在金刚石晶格中充当浅受主能级，能有效提供空穴载流子[20]。随着外延工艺的进步，B 的掺杂浓度、均匀性、迁移率和热稳定性持续提升，使得 p 型金刚石肖特基二极管、场效应管等器件的开关比、耐高温和高压性能不断优化。在 p 型金刚石中，B 杂质的激活能、空穴浓度、能级分布、外延层厚度、表面应力等参数共同决定了半导体性能的优劣。反观 n 型金刚石，仍是当前半导体金刚石领域的一大难题。由于金刚石宽带隙的特殊性，绝大多数潜在掺杂剂（如氮、磷、硫等）的施主能级较深，电离能较高，致使有效电子浓度极低，因此，其载流子迁移率与导电性远不及 p 型金刚石。半导体 n 型金刚石中，以磷（P）掺杂最为常见，但其深施主能级（约为 0.6 eV）使得在高温下才能实现较强的导电性，且器件在常温下的开关特性与响应速度有限[21–22]。硫、锗、氮等杂质的掺杂研究也取得进展，但普遍存在活化能高、杂质团聚、载流子迁移率低等问题[23]。不同 n 型元素的电子结构、能带调控、杂质能级、缺陷复合机制直接决定金刚石 n 型半导体材料的特性和工程可用性[21–24]。当前研究聚焦于掺杂剂源、外延条件、热处理、缺陷工程等多维度调控，从而突破 n 型金刚石导电性的物理极限，为 pn 结、功率场效应管、射频集成电路等高端应用奠定基础[21–24]。

除了传统的杂质掺杂外，表面终端工程在金刚石半导体调控中同样扮演着核心角色。氢终端金刚石因其表面形成强共价键，诱导二维空穴气体（two-dimensional hole gas, 2DHG）形成，进而实现高迁移率的表面 p 型导电，被广泛应用于场效应管、气体传感器、离子传感器等新型器件[25–27]。氢终端层极薄，载流子迁移率高、响应快，但对环境敏感，稳定性有待提升。近年来，氧终端金刚石也成为研究热点。氧终端表面可诱导表面能带向下弯曲，在特定条件下可实现表面 n 型导电，或提高其表面稳定性和抗化学腐蚀能力[28]。氧终端金刚石不仅可提升器件的长期可靠性，还能在液相传感、电化学检测、环境适应性等领域展现独特优势。氢/氧终端界面工程与环境敏感性的耦合调控，是实现多功能、高集成度金刚石半导体器件的前沿方向[29–30]。

综上所述，作为新一代高性能电子与量子技术的核心材料，金刚石半导体已成为全球学术与产业界共同关注的战略前沿。本文将从本征材料制备、p/n 型掺杂调控、氢/氧终端界面等核心问题出发，系统评述该领域的最新进展、关键挑战与未来趋势，旨在为后续研究和技术产业化提供理论依据与方向指引。

1　单晶金刚石衬底的制备与选择

1.1　CVD 法制备的单晶本征金刚石衬底

作为制备大尺寸、高纯度本征单晶金刚石衬底的主流技术路径，CVD 法备受关注。该方法的突出优势在于其工艺的高度可控性：通常在较低的压力和温度环境下运行，通过激发高纯度氢气-甲烷等混合气体形成等离子体，分解产生活性碳物种，最终在单晶种子层上实现高质量的外延生长[1–2, 4–5, 10]。其腔内化学反应如图 1 所示。过去 10 年，微波等离子体化学气相沉积（microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD）装备和腔体设计已经取得巨大进步，实现了直径从毫米级到 10 和 15 cm 甚至更大尺寸的单晶外延，沉积厚度可达毫米甚至厘米级。因此，其生长速率、均匀性和结构完整性均达到现存单晶金刚石制备工艺的领先水平[1–2, 5, 8, 10]。如 Bolshakov 等[1] 通过优化 O_2 气氛，实现了高质量 (100)/(111) 取向 CVD 外延，并发现适量 O_2 不仅促进 sp^3 相形成，还能降低表面应力和位错密度，抑制非金刚石相杂质的生成。

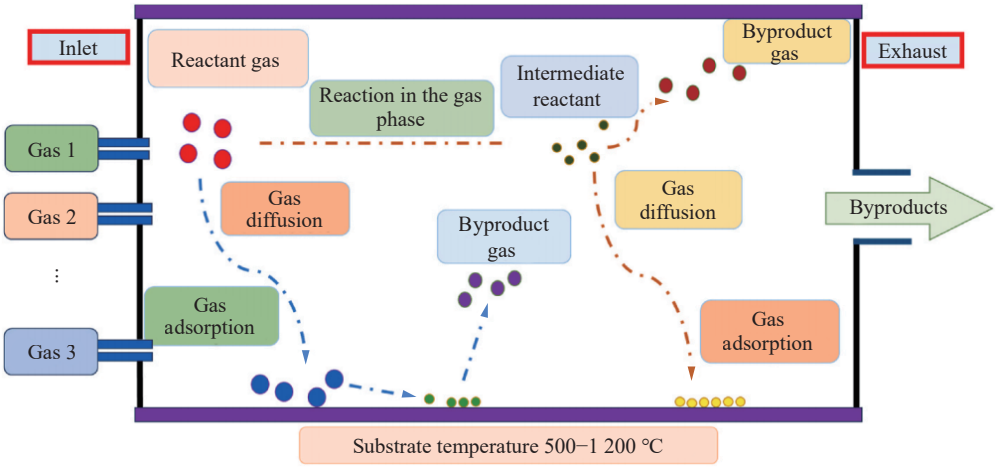


图 1　CVD 合成腔体中的化学反应示意图[31]

Fig. 1　Schematic diagram of chemical reactions in the CVD synthesis chamber[31]

CVD 金刚石的晶面取向高度灵活，主流为 (100)、(111) 面，部分工艺可获得 (113) 等高指数面。在实际应用中，由于 (100) 面外延生长速率高、缺陷密度低、表面易于高质量抛光[2, 6, 8]，因此，适用于高压、高频、高温功率器件和大规模集成电路。而 (111) 面适用于色心量子信息、强掺杂结构和特殊定向器件开发，Shimaoka 等[12] 利用 lift-off 工艺获得了 7 mm×6 mm 高品质 (111) 自支撑衬底，Raman 峰宽仅为 2 cm^{-1}。此外，针对面外取向、台阶、孪晶等不利生长因素，通过基底预处理、气氛优化、温度场均匀化等工艺可有效抑制缺陷的发生[6, 16, 32]。CVD 法本征金刚石在纯度和缺陷控制方面也具有一定优势。采用高纯气体、等离子体净化、石英腔体、反应气流优化等措施，CVD 单晶金刚石的 N、B 等杂质含量最低可至 10^{-9}（parts per billion, ppb）级，光致发光测试等表征显示 NV 色心等缺陷极低，完全满足高端半导体和量子芯片的绝缘性和低载流子需求[2, 6, 8, 12, 17]。CVD 层的位错密度可通过优化种片（如 HPHT-Ⅱa 型）、生长参数和抛光流程进一步降低，典型值为 10^2～10^3 cm^{-2}。Tallaire 等[8] 利用高品质 HPHT-Ⅱa 型衬底外延，显著降低了外延层位错密度和杂质转移。Ashkinazi 等[32] 通过多面型外延和白光拓扑手段，系统剖析了台阶、孪晶等微观缺陷对器件性能的影响。CVD 单晶的表面工程和抛光技术对于高端芯片集成至关重要。传统机械抛光难以实现亚纳米级表面，对此，Liu 等[33] 尝试通过优化皮秒激光加工工艺，最后获得了粗糙度小于 0.5 μm、最大坡度为 1.3°的高品质金刚石表面，为微纳加工、芯片键合、金属化等后续工艺提供了理想基础。因此，对于 CVD 工艺过程中不可避免的表面应力、微裂纹和台阶，通过表面改性、等离子体后处理等手段可进一步优化[14, 16]。

因此，高质量 CVD 本征单晶金刚石是金刚石半导体行业发展的前提，大尺寸低缺陷衬底是获得高击穿场强、高绝缘性、高热导率金刚石半导体的必要条件[2, 10, 14, 33]。同时，CVD 本征金刚石的高纯度和低缺陷特性还可确保金刚石半导体器件在极端环境下的高可靠性和长寿命。

1.2　高温高压法制备的单晶本征金刚石

不同于 CVD 法，HPHT 法依赖于高温高压条件。其一般采用 5～6 GPa 高压、1 300～2 300 ℃ 高温、金属溶剂（如 Fe、Ni、Co 等）诱导石墨转化，是批量获取高结构完整性、低杂质、低缺陷大尺寸单晶本征金刚石的经典路线[2, 8, 12–13]。金刚石现代 HPHT-Ⅱa 型衬底中 N、B 杂质低至 3×10^{-8}，位错密度低于 10^3 cm^{-2}，是高端 CVD 外延的种子标准[8, 12]。

在制备金刚石单晶的高温高压技术中，温度梯度法是最常用的生长方法。其核心在于利用金属触媒的催化作用，在金刚石热力学稳定区间，使碳源从触媒中析出并外延沉积到晶种上，实现这一过程的关键在于触媒中碳的溶解度受温度精密调控。如图 2 相图及示意图所示，在合成腔体内，碳源、触媒和金刚石晶种依温度从高到低排列。由于温度梯度的存在，碳在触媒中的溶解度从高温区向低温区递减。这种差异在靠近晶种的低温区形成了碳的过饱和，从而驱动碳原子持续析出并在晶种上外延生长，实现晶体的可控长大。

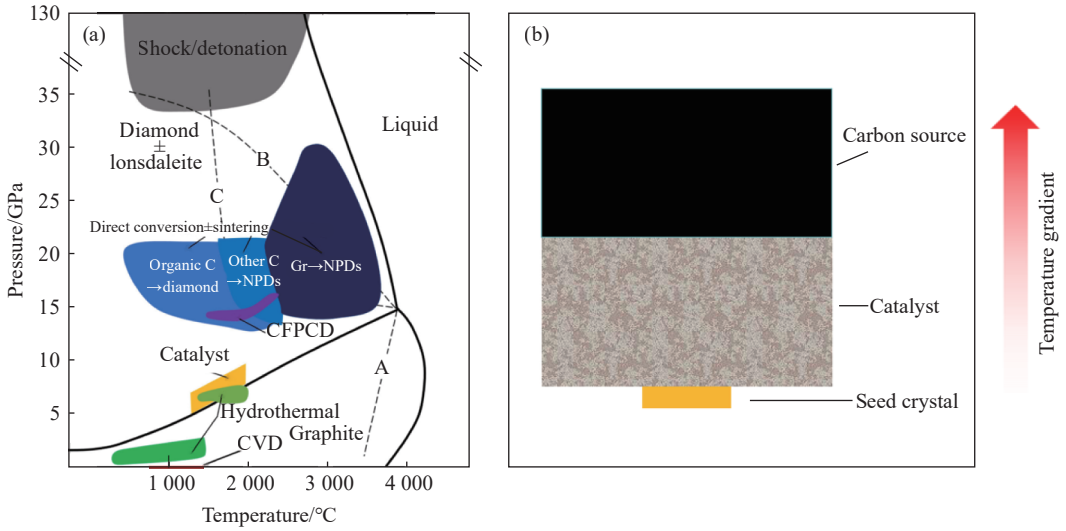


图 2　(a) 碳的相图[34], (b) HPHT 腔体中温度梯度法生长金刚石示意图[35]

Fig. 2　(a) Phase diagram of carbon[34]; (b) schematic diagram of diamond growth via the temperature gradient method in an HPHT chamber[35]

高温高压法制备的单晶尺寸可达几毫米到几厘米，主流取向为 (100)、(111)、(110) 面，不同取向的性能与用途存在差异。Ashkinazi 等[32] 发现，HPHT 生成金刚石的 (100) 面的缺陷更低、更均匀，适用于高端功率芯片和微波器件。Grushko 等[11] 系统研究了 HPHT 不同生长区载流子的输运各向异性，发现 (100) 面载流子的输运各向异性是 (111) 面的 3.5～4.5 倍。Shimaoka 等[12] 利用 lift-off 工艺实现了 HPHT/CVD 复合结构，极大地扩展了高品质 (111) 大尺寸衬底的获取。

目前，主要通过高温高压退火、金属溶剂优化及生长动力学等方法，对高温高压法单晶金刚石的纯度与缺陷进行控制。Zhang 等[13] 的研究表明，HPHT 后退火能有效消除内部应力、提升杂质离子化率，从而提高材料的载流子浓度和电导率。从经济角度看，高温高压法的成本通常略低于 CVD 法，尤其适用于大批量、小尺寸、高质量金刚石的稳定供应；同时，高温高压法制备的本征单晶金刚石衬底，因其固有的高纯度、低缺陷密度及良好晶向，本身亦是 CVD 外延生长的理想基底。这一优势能显著提升外延层的结晶质量，并最终改善器件性能[2, 8, 12–13]。Tallaire 等[8] 的对比研究证实，采用 Ⅱa 型（而非 Ⅰb 型）HPHT 衬底进行 CVD 外延，可显著降低外延层中的位错和杂质传递，从而获得更优异的器件表现。

综上所述，HPHT 本征金刚石衬底在高频功率电子、量子信息、射频通讯、核探测等高端应用中具有不可替代的地位。HPHT 法不仅是高纯度 CVD 外延的首选种子，也为新型功能器件、量子芯片和极端环境应用提供了高可靠性的基础材料。

1.3　其他方法制备的单晶本征金刚石

除 CVD 和 HPHT 法外，热丝化学气相沉积（hot-filament chemical vapor deposition, HFCVD）法、爆轰法、溶液法、异质外延和界面诱导等也在单晶本征金刚石领域具有积极的探索意义。HFCVD 法通过高温金属丝裂解气体生成活性碳源，适合大面积、多层结构金刚石膜沉积。其优点为设备简单、成本低、工艺窗口大，适合厚膜和多层复合结构的制造[14–15]。但金属丝带入杂质，气流和温度梯度分布不均，易导致结构完整性和纯度下降[14]。Ohmagari 等[14] 比较了 HFCVD 和 MPCVD 法，发现前者适用于大面积多层膜和柔性电子等领域，而高端单晶仍需采用 MPCVD 法。

爆轰法与溶液法主要用于纳米或多晶金刚石的规模化制备，其所得单晶金刚石尺寸通常局限于微米到亚毫米级别，且存在取向控制弱、杂质与缺陷密度高等问题。尽管成本较低，但由于晶体质量、纯度与结构完整性不足，这类方法目前仍难以满足半导体级外延材料的性能要求[10, 14, 16, 36]。HFCVD、爆轰法及溶液法在大面积复合结构、功能材料及低成本应用方面具有一定优势，但在高端半导体芯片领域，CVD 法和 HPHT 法依然为主导工艺。未来，随着界面诱导生长、异质外延和复合多层结构等技术

的发展，这些方法有望在柔性电子、大面积传感器、新型量子芯片及特种功能材料等领域开拓更广阔的应用空间。

1.4　单晶金刚石衬底的选择

如表 1 所示，HPHT 法制备的单晶金刚石的晶体尺寸大、机械强度高，杂质水平和缺陷密度可通过工艺优化低至半导体级（Ⅱa 型），其成本适中，批量性好，适用于高端器件、CVD 种晶和批量刀具等场景[37–39]。MPCVD 可获得极高纯度和低缺陷密度的单晶，掺杂与色心控制灵活，适用于高端半导体、量子信息和精密光学领域，外延层质量优异，但成本较高，且成品面积逐步放大[40–41]。HFCVD 工艺简单、成本低，适用于大面积膜层和复合结构，但其纯度和缺陷密度受限于丝材和工艺，难以满足顶级半导体生产需求[42]。爆轰法成本极低，产量高，但所得多为纳米晶或多晶、杂质高、缺陷多，不适合半导体/外延级应用，仅适用于磨料、研磨、热界面等大宗工业领域[43]。

表 1　不同单晶金刚石衬底性能汇总

Table 1　Summary of properties of different single-crystal diamond substrates

Method	Crystal quality/ typical size	Purity	Defect density/ cm^{-2}	Typical application scenarios	Ref.
HPHT	Single crystal, millimeter-to-centimeter scale, up to 15 carat	N content 0.1–10^{-4}, Ⅱa <10^{-6}	10^{3}–10^{5} (Ⅱa, optimized)	High-power devices, quantum, cutting tools, CVD seeding	[37–39]
MPCVD	Single crystal, millimeter-to-centimeter scale, up to 30 mm×30 mm	Impurities<10^{-6}, N/B/Si well-controlled	10^{2}–10^{4} (high-quality epitaxy)	High-end semiconductors, quantum, optics, epitaxy	[40–41]
HFCVD	Single/polycrystal, millimeter-to-centimeter scale, thick films	Impurities at 10^{-6} level, affected by filament	10^{4}–10^{6}	Large-area films, composite structures, thermal management, some electronics/optics	[42]
Explosion method	Poly/nanocrystalline, micrometer-to-millimeter scale	Higher impurities (N, H, metals, etc.)	10^{6}–10^{8}	Abrasives, polishing, thermal interface, large-volume industry	[43]

综合来看，单晶金刚石衬底的选择应基于以下原则：(1) 明确终端应用对晶体质量、尺寸、缺陷密度、掺杂能力和成本的具体要求；(2) 优先考虑 HPHT 与 MPCVD 方法获得的高质量单晶衬底用于高端半导体、量子及精密光学领域，兼顾成本和尺寸时可优选 HPHT 作 CVD 外延基底；(3) 对于大面积、厚膜、复合结构和成本敏感型场景，可采用 HFCVD 法材料；(4) 爆轰法金刚石适合低端大宗应用，不宜用于高端电子与外延级需求；(5) 结合生长工艺的技术成熟度、产业化水平以及后续加工工艺的兼容性，动态优化选型策略。

展望未来，随着材料合成与界面工程的持续进步，基于 HPHT 与 MPCVD 的单晶金刚石衬底有望实现更大尺寸、更低成本和更优性能，推动金刚石半导体材料在功率电子、量子信息、光电子及功能材料等领域的广泛应用。选择科学合理的衬底策略，将为金刚石基器件性能提升与产业化进程提供坚实基础。

2　基于元素掺杂的 p/n 型金刚石半导体

2.1　p 型金刚石半导体

p 型半导体通常指的是以空穴载流子导电为主体的半导体材料。对于 p 型掺杂金刚石，目前研究最多的是 B 掺杂金刚石。B 作为第Ⅲ主族元素，其最外层有 3 个电子。以 B 掺杂金刚石为例，如图 3 所

示，在 B 掺杂金刚石中，B 原子取代晶格中的 C 原子进入金刚石结构，除了与周围 3 个最近邻的 C 原子成键外，还会在晶格中引入一个可接收电子的空穴，从而参与导电[35]。此时，在价带上方会形成一个受主能级（见图 3）。价带中的电子容易跃迁至该受主能级，进而引发空穴导电。相比金刚石 5.47 eV 的宽禁带，受主能级与价带顶之间的距离（约 0.37 eV）决定了空穴电离的难易程度。由于 B 原子半径与 C 相近，易于以替位方式掺入晶格，形成的受主能级在室温下即可有效激活空穴，实现 p 型导电。掺杂浓度直接影响空穴浓度和迁移率：在低掺杂时表现为典型的 p 型半导体；而在高掺杂时，能带结构逐渐趋于金属性，甚至可在低温下呈现超导特性。p 型金刚石的空穴迁移率受限于杂质散射、声子散射、界面缺陷等多种因素。高纯度低缺陷金刚石中的理论空穴迁移率可达 10^3 cm^2/(V·s)，但实际器件的空穴跃迁率常因工艺及材料缺陷而有所下降[44−45]。掺杂过程受表面状态、杂质分布、缺陷类型影响，掺杂均匀性和杂质活化率直接决定电学性能[46]。金刚石的受主能级较深，部分应用场景下空穴激活率有限，因此，降低受主能级、提升掺杂效率和空穴迁移率是 p 型金刚石研究的核心科学问题[47−48]。

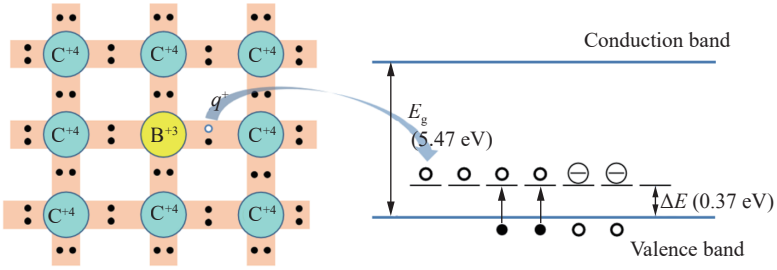


图 3　p 型金刚石的杂质能级[35]

Fig. 3　Impurity levels in p-type diamond[35]

除 B 外的 p 型掺杂（如 Al、Mg 等）理论上可行，但效率和稳定性远不及 B。表面氢终端、氧终端、界面工程等调控手段也被证实可进一步优化 p 型金刚石的电学性质与稳定性[49−50]。因此，目前 B 掺杂是实现 p 型金刚石的主流策略。CVD、HPHT、离子注入等多种工艺均被广泛应用，其中 CVD 因可精确调控掺杂浓度和均匀性成为首选[51]。然而，综合使用多种工艺可能会获得性能更优的 p 型金刚石半导体。Xia 等[52] 通过 HPHT 法热处理了 CVD 法制备的 B 掺杂金刚石，获得了 10^{20} cm^{-3} 数量级的载流子浓度，电阻率低至 0.01 Ω·cm。B 掺杂浓度的提升可增强空穴浓度和电导率，但与其他掺杂元素一样，高浓度会引入结构缺陷、杂质团簇，甚至导致材料从半导体转变为金属性[53−54]。B 掺杂不仅影响电学性质，还可调控光学、声学和热学等多重物理特性[55−56]。理论模拟表明，B 原子进入晶格后形成的受主能级靠近价带顶，能在室温下激活空穴[57]。高掺杂浓度下杂质能带与价带耦合，可能导致超导现象[58]。实际制备中，B 掺杂分布、杂质团簇与其他杂质（如 N、H）协同作用对材料性能影响显著，因此，需通过多种后处理工艺优化[59−60]。

金刚石 p 型半导体因其优异的高温、高功率性能和极端环境适应性，成为下一代电子器件的重要材料。在高温高功率领域，p 型金刚石 p-n 结二极管、肖特基二极管等展现出极高击穿电压、低漏电流和优异的散热能力，非常适合电力电子、航空航天、核能、轨道交通等极端应用场景[40, 61−64]。B 掺杂金刚石薄膜在紫外光电探测领域应用广泛，其高带隙和低暗电流特性使其成为日盲紫外探测器、深紫外成像、空间遥感等领域的核心材料[63−64]。在电化学传感器应用中，p 型金刚石电极因其宽电化学窗口、低本底电流、高化学稳定性和生物兼容性，在环境监测、医疗诊断、微生物检测等领域表现突出[45, 50]。

在高频微波器件、微机电系统传感器以及压力/温度传感器等新兴器件领域，p 型金刚石凭借其优异的材料特性，显示出不可替代的优势。通过多元素共掺杂和表面工程技术，研究人员能够有效实现 p 型金刚石与 n 型金刚石、本征金刚石乃至其他宽禁带半导体的异质集成。这为 p 型金刚石在量子信息处理、集成电路以及智能传感系统中的应用开辟更广阔的空间[53, 57]。同时，B 掺杂金刚石在能源转换器件、高性能电极、微流控芯片及神经形态电子学等前沿交叉方向，同样具有广阔的应用前景[61, 65−66]。

尽管针对 p 型金刚石半导体的研究取得了大量突破，但当前仍存在一系列科学与工程难题需解决。首先，B 掺杂的受主能级仍然偏深，空穴激活率在低温环境下明显受限，这为器件的实际应用带来了挑战[61−62]。研究显示，过高掺杂浓度虽然增加了空穴浓度，但是可能引入杂质团聚、应力和结构缺陷，导致迁移率下降、材料质量降低、器件一致性变差[44−45]。此外，当前对掺杂均匀性、杂质分布与团簇行为、晶体生长动力学及杂质团簇的调控机制认识仍不够充分，制约了材料性能的优化空间。尽管多元素共掺杂能有效浅化能级、提高空穴浓度，但共掺体系中杂质如何协同作用、掺杂过程涉及怎样的动力学以及缺陷如何精准控制等基础问题仍有待系统研究。特别是杂质之间的复合效率、团簇的形成机理以及杂质与晶格缺陷的相互作用等微观过程，直接决定了材料的导电性与长期稳定性[61]。

在器件集成层面，p 型金刚石与 n 型金刚石、金属电极、绝缘层等的界面物理、热稳定性、长期可靠性、界面反应等问题未完全解决。高温高压下的界面扩散、杂质迁移、界面应力和缺陷演化等对器件性能和寿命有明显影响。特别是在多功能集成、高功率、高频、极端环境应用中，界面工程、器件结构创新与工艺优化尤为关键[60]。

此外，当前 p 型金刚石器件的工艺成熟度与产业化水平仍有差距，包括高效批量掺杂技术、低缺陷晶体生长、界面工程、集成工艺优化等[61]。未来，p 型金刚石的科学与应用核心任务包括：浅受主能级机制解析、高效共掺杂体系设计、低缺陷可控生长、界面物理与工程创新、极端环境下器件可靠性评估等。这些挑战的解决，将全面推动 p 型金刚石半导体从实验室走向实际应用与大规模产业化，为高温高功率电子、智能传感、量子器件与绿色能源等领域带来新突破。

2.2　n 型金刚石半导体

n 型半导体是一类以电子为主要载流子的半导体材料。金刚石中碳原子的最外层电子数为 4，因此通常选择最外层电子数大于 4 的杂质原子（如磷）进行掺杂，以制备 n 型金刚石。如图 4 所示，P 原子掺入金刚石晶格后，除与最近邻的碳原子形成化学键外，会多出一个未成键电子。该电子在获得足够能量后，能够脱离杂质原子的束缚成为自由电子，从而参与导电。这一过程同时在导带下方引入了一个施主能级，使得电子从价带跃迁至导带所需的能量降低，导电能力得以增强[35]。

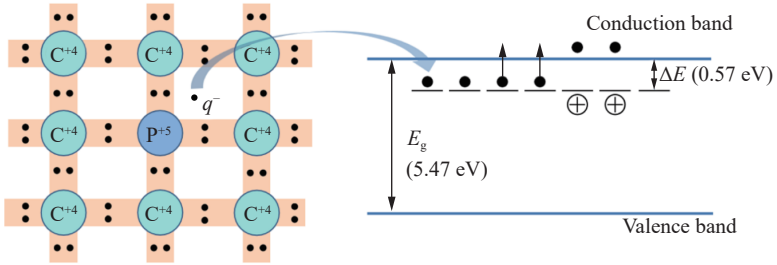


图 4　n 型金刚石的杂质能级[35]

Fig. 4　Impurity levels in n-type diamond[35]

与 p 型金刚石相比，n 型金刚石的实现难度极大，目前仅有少数研究机构成功制备出具有实用导电性能的 n 型金刚石。本征金刚石是不导电的，p/n 型金刚石半导体的导电性来源于元素掺杂，然而，相对于 p 型金刚石半导体，n 型金刚石半导体的元素掺杂格外困难。C 和 B 的原子半径分别为 77 和 88 pm，两者之间的原子半径差异仅为 6.5%[67]。因此，B 元素能够较容易地掺入金刚石的晶格中，从而取代 C 的位置。然而，对于 n 型金刚石半导体，其浅能级掺杂元素（如磷、硫、砷等）的原子半径与 C 的原子半径的差异在 35%～57% 之间，因此，很难将这些大尺寸的 n 型掺杂元素放入金刚石的晶格中，即使通过离子注入等方法成功放入，这些元素也难以取代 C 原子的位置形成有效掺杂。并且在其掺杂过程中，由于大尺寸掺杂元素的引入，金刚石晶格中会产生大量的缺陷。为了消除这些缺陷并且激活掺杂元素，可能需要更高的能量去修复金刚石晶格。但相对于 B 元素掺杂后的金刚石，这些 n 型掺杂元素掺杂后通常会引起金刚石晶体更严重的晶格损伤，所需的退火温度将超过金刚石在常压下的石墨化温度。因此，在很多 n 型金刚石半导体中，n 型掺杂元素的浓度很高，但掺杂元素的激活率仅有 10^{-5}。

同时，n 型掺杂元素与 C 原子的原子半径和化学价不同，导致形成能高、溶解度低，难以高浓度且均匀地掺入金刚石单晶结构。

即使解决了上述问题，P 等浅能级掺杂元素在金刚石中形成的施主能级较深（如 P 约为 0.57 eV），远高于硅等半导体材料，导致在室温下有效激活的电子浓度极低，限制了实际器件的导电性。高效 n 型掺杂通常需要高温高压、高纯度 CVD，以及复杂的后处理工艺（如退火、表面氢终端调控等），且易引入应力、缺陷、掺杂不均等问题[68]。根据目前的实验和理论，在金刚石中掺杂锂（Li）、钠（Na）、氮（N）、氧（O）、硫（S）、磷（P）和砷（As）等元素均可获得 n 型金刚石半导体。其中，位于金刚石间隙的 Li、Na 容易形成其他杂质，不适合作为 n 型掺杂剂[69−75]。N 与 C 的原子尺寸相近，容易进入金刚石的晶格中形成有效掺杂，然而 N 的杂质能级位于导带下 1.7 eV，导致 N 掺杂金刚石在室温下几乎不体现导电性[76−79]。O 掺杂金刚石的电子浓度和迁移率较低，且 O 供体在 600 ℃ 以上退火后会失活，因此，O 元素也不适合作为金刚石中的 n 型掺杂剂[80−82]。S、P、As 这 3 种元素在金刚石中形成的杂质能级相近，然而 S 在金刚石中的溶解度远远低于 P，同时 As 的原子半径过大，导致 S、As 也不适合作为 n 型掺杂剂[83−86]。综上，P 元素是目前最合适的金刚石 n 型掺杂剂。

P 掺杂金刚石的研究主要集中于通过 CVD 或高温高压等工艺，将 P 原子以替代方式引入金刚石晶格中[31]。P 原子进入金刚石格点后，形成浅施主能级（约 0.57 eV），理论上能够在高温下热激活电子进入导带，从而实现 n 型导电。然而，P 的原子尺寸较大，且掺杂产生的施主能级较深，室温下激活率极低。

如表 2 中的数据所示，通过 CVD 法获得的 P 掺杂金刚石通常可以具有极高的掺杂浓度，在很多研究中，P 掺杂浓度已经达到 10^{20} 数量级。然而这些研究中，部分样品由于室温载流子浓度太低，无法通过霍尔效应进行检测，即使可以通过霍尔效应检测其室温载流子浓度，最高浓度也仅达到 10^{13} 数量级。室温激活率更是起伏巨大，在 10^{-6}～10^{-3} 之间，完全无法与 B 掺杂的 p 型金刚石相比拟[87−93]。单纯高温高压法获得的 P 掺杂 n 型金刚石的电学性能更差，其室温载流子浓度仅为 5.59×10^{9} cm^{-3}，室温电阻率高达 3.56×10^{6} Ω·cm，远低于实际应用的标准[90]。针对这一问题，四川大学贺端威课题组[94] 提出了高温高压热扩散法，其核心原理是针对 P 与金刚石体弹模量之间的巨大差异，利用高压条件（15 GPa）缩小 P 与 C 原子之间的原子尺寸差异（在 15 GPa 的高压下，P 原子与 C 原子之间的原子半径差异从原来的 62% 降低到 34%），从而使磷原子更容易地进入金刚石的晶格中。而在之前的研究中，高温高压法的压力仅有 5～7 GPa，在此压力下，P 与 C 原子之间的原子尺寸差异为 47%，因此，传统的高温高压法难以获得高质量的 P 掺杂金刚石半导体。并且在高温高压条件下，扩散进入金刚石晶格中的 P 原子瞬间被激活，同时高温高压环境还可以修复金刚石晶格中由于 P 原子掺杂所带来的结构缺陷。用这种方法制备的 P 掺杂金刚石半导体，P 原子浓度约为 10^{20} cm^{-3}，接近目前报道的 P 掺杂金刚石中的最大掺杂浓度；室温电子浓度可以达到约 10^{18} cm^{-3}，室温电阻率仅为 2 Ω·cm，是目前 P 掺杂金刚石报道中的最小

表 2　P 掺杂金刚石性能

Table 2　Properties of P-doped diamond

Doping concentration/ (ion·cm^{-3})	Resistivity/ (Ω·cm)	Mobility/ (cm^2·V^{-1}·s^{-1})	Carrier concentration/ (ion·cm^{-3})	Doping methods	Ref.
2.3×10^{20}	9.26			CVD	[87]
1.2×10^{20}	42			CVD	[88]
1.2×10^{20}	70			CVD	[89]
	3.56×10^{6}	313.27	5.59×10^{9}	HPHT	[90]
2×10^{18}		350	1×10^{11}	CVD	[91]
4.8×10^{16}	1.8×10^{3}		1×10^{13}	CVD	[92]
2×10^{15}		1 060	1×10^{10}	CVD	[93]
7.07×10^{19}	0.83	2.78	2.72×10^{18}	HPHT-TD	[94]

值。相对于其他的 P 掺杂金刚石较低的 P 激活率（小于 10^{-4}），该方法获得的 P 掺杂金刚石的激活率达到了 3.8%。

然而这种方法也存在缺陷，在高温高压环境下，P 与金刚石会发生相互扩散，金刚石表面被 P 腐蚀，造成样品表面形貌不佳。由于极高的 P 掺杂浓度以及表面形貌的影响，导致其迁移率仅有 2.78 $cm^2/(V·s)$，几乎失去金刚石高迁移率的特性。其实验结果给予了 P 掺杂 n 型金刚石半导体发展极大的启示作用，超高压环境可能是实现高效 P 掺杂的关键条件。

Katamune 等[95] 报道了采用 HFCVD 方法制备了 P 掺杂 n 型金刚石单晶薄膜，并系统研究了氢气浓度对掺杂效果和晶体性能的影响。他们通过调节 HFCVD 过程中的氢气含量和 P 源流量，实现了 P 浓度约为 10^{18} cm^{-3} 的 n 型外延薄膜，霍尔效应测量确认薄膜具有 n 型导电性。该材料展现出良好的结晶取向，杂质分布均匀，适合后续器件开发。其主要优势在于生长效率较高、掺杂浓度易于调控，适合从多角度探索材料物性与工艺条件的关系。其缺点则在于，与所有 n 型 P 掺杂金刚石类似，P 的实际载流子激活率依然极低，导致有效电子浓度远低于总 P 掺杂浓度，霍尔测试难以精确获得高载流子密度。如图 5 所示（V_{CH_4}/V_{H_2} 为甲烷与氢气的体积比），在室温状态下，其载流子迁移率仅达到 10^{12}～10^{13} cm^{-3}。同时，氢浓度过高会带来缺陷和非理想发光，影响材料本征性能，需要对工艺窗口进行进一步优化和精细控制。上述 HFCVD 法制备的磷掺杂 n 型金刚石可能需要高温高压处理，从而增加 P 原子的激活效率。

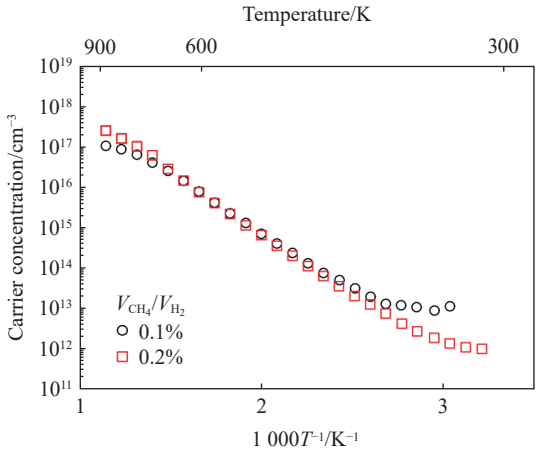


图 5　在 V_{CH_4}/V_{H_2}=0.1% 和 V_{CH_4}/V_{H_2}=0.2% 条件下生长的 P 掺杂金刚石薄膜中载流子浓度随温度的变化[95]

Fig. 5　Temperature dependence of carrier concentration of P-doped diamond films grown at V_{CH_4}/V_{H_2}=0.1% and V_{CH_4}/V_{H_2}=0.2%[95]

Liao 等[96] 通过 CVD 外延生长工艺，精确控制磷源（如磷烷 pH 值）流量，在高度优化的生长条件下实现了电子级磷掺杂 n 型金刚石单晶外延层的制备，样品表现出优异的晶体质量和极低的表面缺陷率。此外，他们进一步集成制备了 n 型金刚石 MOSFET 器件，实测结果显示，这种器件在高温（573 K）下场效应电子迁移率高达 150 $cm^2/(V·s)$，刷新了宽禁带半导体材料中 n 型 MOSFET 迁移率的纪录，表明其所获得的材料已经足以支撑高性能、高温、高功率电子器件的实际应用需求。该 CVD 外延方法的主要优势在于能够实现厚度、掺杂浓度及结晶取向高度可控的高质量单晶材料生长，适用于复杂器件的集成开发与规模化推广。同时，该工艺在杂质控制与界面工程方面提供了良好基础，是推动金刚石半导体工艺走向集成电路化的关键技术路径之一。然而，P 施主在金刚石中的激活率极低，导致实际载流子浓度远低于总掺杂量，从而制约了材料的本征 n 型导电性能。此外，该方法对设备及工艺参数要求极为严格，生长速率较慢，生产成本较高，尤其在需要大面积均匀外延及极低界面缺陷的条件下，工艺窗口较为狭窄，容错性较差。尽管如此，该研究仍是对 n 型金刚石半导体器件的一次较为成功的尝试与验证。如图 6 所示，在器件设计过程中，掺杂层厚度与浓度匹配、沟道间距、电极材料选取等关键参数对后续 n 型金刚石半导体器件的制备具有重要的指导意义。

为突破单一元素掺杂导致的施主能级较深、激活率低等瓶颈，近年来，多种元素共掺杂策略在 n 型单晶金刚石领域受到高度关注。这些共掺杂体系主要包括 P-S、P-N、P-B 等多种组合[88]。理论与实验研究均表明，多元素共掺杂可以通过杂质之间的相互作用调节能带结构，协同调浅施主能级、抑制杂质团聚和补偿效应，从而有望提高电子激活率和材料质量。不过，目前多元素共掺杂体系的实际效果仍然有限，大多数实验还处于探索和基础阶段。杂质之间的相互作用机理、掺杂过程的动力学行为以及缺陷的有效调控，仍是当前需要深入探究的基础科学问题。未来，随着外延生长技术、界面工程以及掺

杂工艺的精细化发展，多元素共掺杂有望成为制备高性能 n 型单晶金刚石的关键技术路径。

由于高质量的 n 型金刚石半导体难以获得，因此，在目前大部分金刚石半导体的器件中，n 型金刚石半导体的应用极少，仅限于部分 n-MOS 管、金刚石 p-n 结，但其电学性能较差，还无法达到实际应用水平。因此，高质量的 n 型金刚石半导体的制备显得尤为重要，将成为这一领域后续的重点攻克难题。

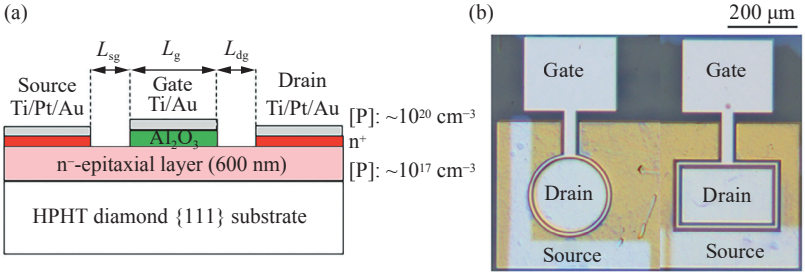


图 6　基于 P 掺杂 n 型金刚石的 MOSFET：(a) MOSFET 示意图（n^+金刚石层用于降低源极和漏极的接触电阻，n^-金刚石层用作沟道）；(b) 金刚石 MOSFET 的光学图像[96]

Fig. 6　MOSFETs based on phosphorous doped n-type diamond: (a) schematic of the MOSFETs (The n^+ diamond layer is used to reduce the source and drain contact resistance, and the n^- diamond layer serves as the channel.); (b) optical image of the diamond MOSFETs[96]

3　氢/氧终端金刚石半导体

3.1　氢终端金刚石半导体

氢终端金刚石半导体作为宽禁带材料的代表，以其优异的电子结构和极端环境适应能力成为前沿研究热点。本征金刚石为绝缘体，通过氢等离子体处理，金刚石表面碳原子与氢形成稳定的 C—H 键，极大地改变了表面能带结构，使价带顶接近费米能级，并在表面形成 2DHG[97–98]。这种二维空穴气是通过氢终端表面与环境中的极性分子（如水、氧）发生电荷转移实现的，从而使得金刚石表面表现出高迁移率的 p 型导电性[99–101]。C—H 键的高热稳定性保障了表面导电性，即使在高温退火后，也可通过再氢化恢复其结构和性能[101]。主流技术路线包括以下 4 个方面。

(1) 高质量单晶/多晶 CVD 生长，利用 CVD 技术获得高纯度金刚石单晶或多晶薄膜，保证表面结构和电学性能的均匀性和可调性。

(2) 氢等离子体表面处理，通过等离子体或热化学方法对金刚石表面进行氢化，形成稳定的 C—H 键，实现氢终端表面钝化。

(3) 二维空穴气体调控与表征，采用电学测试（霍尔效应、迁移率测量等）、表面分析等手段，系统研究二维空穴气体的形成机制、载流子密度、迁移率以及与外界环境的关系。

(4) 器件集成与应用开发，推进基于 H-diamond 的场效应晶体管、高频/高温电子器件、化学/生物传感器、微流控芯片等多领域应用。

氢终端金刚石半导体自出现以来，迅速成为国际研究热点，并获得了较大的成功[63, 102–104]。国内外团队在材料制备、器件结构设计与多领域应用等方面均取得了重要进展。国内研究团队采用 Ti/TiO_x 作为栅极材料，开发出氢终端金刚石场效应晶体管。该器件不仅实现了高迁移率和低阈值电压，还因工艺简化而显著提升了环境稳定性与可靠性[61]。通过引入高 k 氧化物（如 ZrO_2、Al_2O_3）界面工程，器件的亚阈值摆幅和静态功耗得到进一步优化，使其在高温、高功率工作条件下表现出优异性能。在国际上，n 型金刚石金属氧化物半导体场效应晶体管的研究也取得突破。借助 P 掺杂与原子级表面修饰技术，器件在高温下实现了较高的场效应迁移率和良好的可靠性，为极端环境下的高集成度电路应用提供了可能。在传感器领域，通过将氢终端纳米金刚石与石墨烯氧化物等二维材料构建异质结，其对 NO_2、NH_3 等气体的检测灵敏度与环境适应性大幅提升。这一进展有力推动了该类传感器在工业安全、环境监测及医疗健康等领域的实际应用。

除此之外，氢终端金刚石在微机电系统传感器、气体传感器、神经形态计算、超宽禁带光电子等领域逐步实现产业化。例如，基于 Ti 掺杂金刚石的神经形态突触器件使得类脑计算和智能硬件领域获得了全新材料平台[105]。在光电子领域，氢终端金刚石器件作为日盲紫外探测器、深紫外成像材料，表现出高响应速度和高灵敏度[106]。在能源与热管理领域，氢终端金刚石的高热导率和高电流承载能力使其成为功率电子器件热界面材料、散热底板的首选[103]。在全球范围内，氢终端金刚石的研究正呈现多学科融合、应用导向和高端化发展趋势，其主要的研究趋势表现在以下 6 个方面。

(1) 表面钝化与界面工程创新：为克服表面不稳定性，研究者正在探索多层钝化、原子层沉积、有机分子自组装等先进表面处理手段，提升 C－H 键的稳定性，降低表面缺陷及环境响应。

(2) 高性能器件结构探索：设计和实现高灵敏、高响应速度的场效应晶体管、量子器件，推动金刚石半导体在高频、高温、放射性、极端环境下的应用。

(3) 多功能集成与新型应用：结合微流控、生物敏感界面、柔性电子等前沿领域，实现氢终端金刚石在化学/生物传感、神经界面等交叉学科中的突破。

(4) 大尺寸单晶和高质量薄膜生长：推进 CVD 装备升级与生长工艺优化，提升材料尺寸、均匀性和可控性，为产业化应用奠定基础。

(5) 理论模拟与多尺度表征结合：借助第一性原理、分子动力学等数值模拟，结合原子力显微镜、同步辐射等多尺度实验手段，深入揭示二维空穴气体的形成机制和界面物理过程。

(6) n 型调控与新型载流子工程：尝试通过共掺杂、外场调控、表面功能分子修饰等途径，实现 n 型或双极性二维载流子体系，推动金刚石电子学向更高水平发展。

然而，氢终端金刚石在实际应用中仍面临一系列挑战。一方面，大面积高质量单晶金刚石的制备难度较大，工艺复杂、成本高，限制了其规模化产业化进程[103, 107]。器件一致性和集成度有待进一步提升，且相关工艺的环境兼容性和长期可靠性需要大规模实证[101, 103]。此外，氢终端金刚石的界面工程、金属化、异质结设计等工艺环节复杂，可靠性和器件性能需不断优化，尤其是表面导电机制、杂质与缺陷影响的理论与实验研究仍需深入推进[100–103]。

3.2　氧终端金刚石半导体

氧终端金刚石是指通过化学或等离子体手段在金刚石表面形成 C＝O、C－OH 等含氧官能团，从而改变其表面能带结构、电学性质及界面物理特性。与传统氢终端金刚石相比，氧终端极大地影响了表面态密度、能带弯曲、载流子类型和器件集成能力[99, 108]。金刚石表面氧化后，表面羰基、羟基等不同化学态的氧基团分布会拉高表面功函数，形成更深的表面能级，显著降低表面空穴迁移率，并将表面由 p 型转为本征或 n 型特性[108–110]。其主要技术发展主线具体包括以下 4 个方面。

(1) 表面处理与终端方法多样化：包括氧等离子体轰击、臭氧/紫外氧化、湿化学氧化（如硝酸处理）等多种方式实现表面氧终端，获得可控的 C－O、C＝O 等官能团。

(2) 表面结构与电子特性表征：通过 X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱、水接触角、电学测量等手段，分析氧终端表面化学状态及其对电子能带结构的影响。

(3) 高绝缘性与界面钝化应用：利用氧终端金刚石表面的极高电阻率，实现场效应晶体管绝缘沟道、器件隔离层，以及高灵敏度化学/生物传感器中的电极钝化。

(4) 器件级集成与界面工程：在器件制作中，氧终端层作为电学及化学钝化层，提升器件可靠性和信噪比。

具体原理为，氧终端的形成会增强金刚石表面能带弯曲，使费米能级远离价带顶，从而抑制表面 2DHG 的形成，导致表面电导率显著降低，载流子浓度下降，甚至使表面呈现绝缘态[111]。从能带物理来看，氧终端表面形成的 C＝O、C－OH 等官能团可通过极性键提升表面功函数，典型氧终端金刚石的功函数为 5.5～6.0 eV，显著高于氢终端（金刚石表面功函数为 4.4～4.8 eV）[112]。这使得氧终端金刚石在金属接触、绝缘栅介质沉积、半导体表面钝化等方面表现出独特优势。氧终端还可有效降低表面态密度，减弱界面陷阱和载流子复合，提高器件界面稳定性和长期可靠性[113]。其电子结构与表面物理特性，

直接决定了基于其制备的金属氧化物半导体场效应晶体管、二极管、传感器等半导体器件的界面行为与整体性能。

氧终端金刚石的优势较为明显，表面具有高功函数、高化学活性，可有效提升与高 k 介质、金属电极的界面质量，降低界面态密度，提高器件的亚阈值摆幅和长期稳定性[109]。同时，氧化表面极大降低了表面二维空穴气密度，赋予金刚石绝缘或本征特性，便于金刚石场效应晶体管、MIS 结构（金属-绝缘体-半导体夹层结构）和高质量绝缘层的集成[112]。除此之外，氧终端工艺简便、可控性强，可用于不同晶向和大面积金刚石单晶表面，适配多种高端器件应用需求[114]。因此，氧终端表面极大提升了金刚石与氧化物介质、金属电极的结合力、黏附性和热稳定性，为高温高功率器件提供了优异的界面工程基础。氧终端金刚石研究正逐步实现从基础材料科学到多功能应用的拓展，其主要研究趋势包括以下 6 个方面。

(1) 精细化表面结构调控：通过多步氧化、原子层控制等手段，实现不同氧官能团的可控引入，调节表面能带结构和带隙，实现功能化钝化层定制。

(2) 高性能绝缘与钝化层开发：结合原子层沉积、分子自组装等方法，提升氧终端层的均匀性、厚度可控性和界面质量，助力高性能场效应器件和微纳传感器的发展。

(3) 器件集成与大规模应用：推动氧终端金刚石与硅、氮化镓、石墨烯等异质材料的集成，实现多材料、多功能器件微系统开发。

(4) 界面物理与化学机制研究：深入揭示氧终端层的界面带俘获、表面极化、电荷传输等微观机制，指导器件设计与材料优化。

(5) 新型应用拓展：拓展至生物电子接口、化学微环境调控、极端条件下绝缘电极等，不断挖掘氧终端金刚石的新功能和新应用场景。

(6) 与氢终端协同调控：探索氢/氧多终端或局部异质终端结构，开发可编程、可切换的表面导电/绝缘平台，为智能器件和可重构电路提供新思路。

然而，氧终端金刚石的缺点也很明显。其表面由于缺乏 2DHG，表面导电性大幅降低，无法直接实现高迁移率 p 型导电，限制了部分器件结构的性能提升[109]。氧终端表面存在一定的表面吸附、界面缺陷和极化效应，易引入界面陷阱、载流子复合中心，对器件开关速度产生不利影响[115]。氧终端工艺控制窗口窄，不同氧化工艺（臭氧、等离子、湿氧）对表面官能团分布影响大，工艺重现性和大面积均匀性有待优化[114]。在长期高温、强辐射等极端环境下，氧终端表面可能发生解吸、界面退化和失效，影响器件的寿命和可靠性[109, 115]。

因此，需要通过精细化氧化工艺与界面调控，进一步降低表面态密度、提升界面结合力，实现高质量金刚石/氧化物异质结和多功能器件集成，为高端集成电路、微波功率器件、智能传感等领域提供核心材料基础[111, 115]。同时，持续研究氧终端表面及其界面在高温、强电场、强辐射等极端环境下的演化规律，开发新型表面钝化和界面修饰技术，保障器件长期服役[114–115]。

4　结　论

获得杂质浓度达到 10^{-9} 级别，且位错密度极低、晶体质量极高的本征单晶金刚石是金刚石半导体发展的基础。高温高压法制备的金刚石纯度、晶体质量要高于 CVD 金刚石，然而其尺寸太小，难以进行后续加工。因此，高温高压法金刚石更适合作为 CVD 法中的金刚石基底，将 2 种方法结合（以高温高压晶种进行 CVD 外延），是制备大尺寸高质量单晶金刚石的有效策略。由于 B、C 元素的原子尺寸相差仅为 6.5%，使得 B 元素可以轻而易举地进入金刚石的晶格中，从而取代 C 的位置。因此，以 B 掺杂为主的 p 型金刚石半导体更容易制备，且电学性能优异，并已成功制备出肖特基二极管等电子器件。然而，对于 n 型金刚石半导体，其浅能级掺杂元素如 P、S、As 等，其原子半径与 C 原子半径的差异在 35%～57% 之间，导致大尺寸的 n 型掺杂元素难以掺入金刚石的晶格中，并被激活从而形成有效掺杂。传统的 CVD 法与高温高压法的效果不明显，基于超高压（15 GPa）的高温高压热扩散法为未来 n 型

金刚石半导体的发展提供了一个富有前景的新思路。在表面终端方面，氢终端可诱导形成高迁移率二维空穴气，氧终端则显著增强界面稳定性与化学钝化能力。然而，氢/氧终端金刚石半导体的热稳定、化学稳定性与耐辐射均远远低于元素掺杂型金刚石半导体，难以稳定地应用在极端条件中。因此，为实现金刚石半导体的规模应用与产业化，仍需在上述若干方向上深入探索。随着这些关键技术的逐步成熟，金刚石半导体有望在功率电子、量子信息、高性能传感等领域实现更广泛的应用突破。

参考文献：

[1] BOLSHAKOV A P, YUROV V Y, FEDOROVA I A, et al. Growth of homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma CVD in H_2-CH_4-O_2 gas mixtures at high microwave power densities [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 150: 111721.

[2] 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]. Functional Diamond, 2023, 3(1): 2271510.

[3] BAKHAREV P V, RABCHINSKII M K, FATKHULLOEV A, et al. Chemically induced formation of C-Cu covalent bonds at the CVD-graphene/single crystal Cu (111) interface [J]. Carbon, 2025, 245: 120724.

[4] HIEN T T, PARK J, NGUYEN C M, et al. Microwave power and chamber pressure studies for single-crystalline diamond film growth using microwave plasma CVD [J]. Vacuum, 2026, 243: 114818.

[5] ALZAMIL Y, MOHSEN M Y M, ALOBAID M, et al. Using a focused X-ray beam for mapping sensitivity of a single crystal CVD diamond detector [J]. Physics of Particles and Nuclei Letters, 2025, 22(4): 901–916.

[6] BARSUKOV Y, KAGANOVICH I D, MOKROV M, et al. Quantum chemistry model of surface reactions and kinetic model of diamond growth: effects of CH_3 radicals and C_2H_2 molecules at low-temperatures CVD [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 149: 111577.

[7] YUROV V, BOLSHAKOV A, RALCHENKO V, et al. *In situ* doping of epitaxial diamond with germanium by microwave plasma CVD in GeH_4-CH_4-H_2 mixtures with optical emission spectroscopy monitoring [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(39): 26623–26631.

[8] TALLAIRE A, MILLE V, BRINZA O, et al. Thick CVD diamond films grown on high-quality type Ⅱa HPHT diamond substrates from new diamond technology [J]. Diamond and Related Materials, 2017, 77: 146–152.

[9] JIA G J, CHEN G X, ZHANG L, et al. Study of amorphous layer on CVD diamond surface induced by Ga ion implantation in focused ion beam processing [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 145: 111108.

[10] SEDOV V S, MARTYANOV A K, KHOMICH A A, et al. Deposition of diamond films on Si by microwave plasma CVD in varied CH_4-H_2 mixtures: reverse nanocrystalline-to-microcrystalline structure transition at very high methane concentrations [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 109: 108072.

[11] GRUSHKO V I, CHAPLYNSKYI R Y, YAMNENKO I S, et al. Anisotropic charge transport in HPHT diamonds [J]. Journal of Superhard Materials, 2024, 46(1): 23–31.

[12] SHIMAOKA T, YAMADA H, CHAYAHARA A. Fabrication of self-standing large (111) single crystal diamond using bulk growth of (100) CVD diamond and lift-off process [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 142: 110781.

[13] ZHANG X R, SONG J Y, XING X Z, et al. Significant enhancement of electrical conductivity in boron-doped diamond through HPHT post-annealing treatment [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 119: 106509.

[14] OHMAGARI S. Single-crystal diamond growth by hot-filament CVD: a recent advances for doping, growth rate and defect controls [J]. Functional Diamond, 2023, 3(1): 2259941.

[15] SEDOV V, POPOVICH A, LINNIK S, et al. Combined HF+MW CVD approach for the growth of polycrystalline diamond films with reduced bow [J]. Coatings, 2023, 13(2): 380.

[16] KLEPIKOV I V, KOLIADIN A V, VASILEV E A, et al. Formation of misoriented blocks during single-crystal CVD diamond growth [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 120: 106571.

[17] NANDI A, MANDIA R, SANYAL I, et al. Adherent β-Ga_2O_3 thin films on single crystal diamond (001) substrates enabled by $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ buffer layers [J]. APL Materials, 2025, 13(7): 071108.

[18] PANOV M, ZUBKOV V, SOLOMNIKOVA A, et al. A technique for accurate FTIR determination of boron concentration in CVD homoepitaxial diamond layers [J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 303: 117334.

[19] ISBERG J, HAMMERSBERG J, JOHANSSON E, et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond [J]. Science, 2002, 297(5587): 1670–1672.

[20] KOIZUMI S, KAMO M, SATO Y, et al. Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films [J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7(2/3/3/4/5): 540–544.

[21] NESLADEK M. Conventional n-type doping in diamond: state of the art and recent progress [J]. Semiconductor Science and Technology, 2005, 20(2): R19–R27.

[22] YU Z L, WANG B, LIU Z Q, et al. Multiscale insights into doping mechanism of boron-sulfur co-doped single crystal diamond [J]. Applied Surface Science, 2026, 721: 165503.

[23] ZHANG X, XU M F, NG Z K, et al. Diamond: recent progress in synthesis and its potential in electronics [J]. Chemistry of Materials, 2025, 37(8): 2679–2698.

[24] MAIER F, RIEDEL M, MANTEL B, et al. Origin of surface conductivity in diamond [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(16): 3472–3475.

[25] EDMONDS M T, WANKE M, TADICH A, et al. Surface transfer doping of hydrogen-terminated diamond by $C_{60}F_{48}$: energy level scheme and doping efficiency [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(12): 124701.

[26] KAWARADA H. Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces [J]. Surface Science Reports, 1996, 26(7): 205–206, 208–259.

[27] ZULKHARNAY R, ZULPUKAROVA G, MAY P W. Oxygen-terminated diamond: insights into the correlation between surface oxygen configurations and work function values [J]. Applied Surface Science, 2024, 658: 159776.

[28] HASSAN M M, LARSSON K. Effect of surface termination on diamond (100) surface electrochemistry [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(40): 22995–23002.

[29] 付裕. 氢终端和硅终端金刚石 MOSFET 研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
FU Y. Research on hydrogen- and silicon-terminated diamond MOSFETs [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2022.

[30] 赵小宁, 李秀清. 国外军事和宇航应用宽带隙半导体技术的发展 [J]. 半导体技术, 2009, 34(7): 621–625.
ZHAO X N, LI X Q. Overview of the development of wide band-gap semiconductor technologies for military and aeronautical applications in advanced countries [J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(7): 621–625.

[31] SULTANA M, KARMAKAR S, HAQUE A. N- and P-type doping of diamonds: a review [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2025, 186: 109024.

[32] ASHKINAZI E E, KHMELNITSKII R A, SEDOV V S, et al. Morphology of diamond layers grown on different facets of single crystal diamond substrates by a microwave plasma CVD in CH_4-H_2-N_2 gas mixtures [J]. Crystals, 2017, 7(6): 166.

[33] LIU Z L, ZHANG C G, LIU K, et al. Pulsed laser milling process of CVD single crystal diamond [J]. Applied Optics, 2025, 64(25): 7298–7303.

[34] GUIGNARD J, PRAKASAM M, LARGETEAU A. A review of binderless polycrystalline diamonds: focus on the high-pressure-high-temperature sintering process [J]. Materials, 2022, 15(6): 2198.

[35] 郭瑞昂. 基于高压热扩散的 n 型磷掺杂金刚石半导体制备研究 [D]. 成都: 四川大学, 2024: 1–150.

[36] SEDOV V, MARTYANOV A, ASHKINAZI E, et al. Effect of diamond seeds size on the adhesion of CVD diamond coatings on WC-Co instrument [J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 38: 102861.

[37] WANG Z W, WANG Z Q, LIU Y, et al. Properties of boron-doped HPHT diamond single crystals grown in a Fe-Ti-B-C system [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 145: 111073.

[38] LIU Y, WANG Z W, LI B W, et al. Synthesis and characterization of Fe-C-Si system Ⅰb-type gem-grade diamond single crystals under high temperature and pressure [J]. Crystal Growth & Design, 2023, 23(12): 8847–8855.

[39] MU Y H, CHEN L C, SONG Y W, et al. Interaction mechanism of Ge, Ti, and N in diamond prepared by high pressure and high temperature conditions [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 110: 106052.

[40] HU Y S, LIU C E, CAO G Y, et al. MPCVD grown high quality diamond single crystal film for high-speed solar-blind UV photodetectors with TiC ohmic contacts [J]. Diamond and Related Materials, 2025, 154: 112199.

[41] ZHU T, ZHANG W L, ZHU Y, et al. Fabrication, microstructure and optical properties of a 30×30×1 mm^3-sized mosaic single crystal diamond for IR window [J]. Diamond and Related Materials, 2025, 160: 113067.

[42] LU M, ZHANG C, SUN F H. Growth mechanisms and material properties of boron-doped single crystal diamond synthesized by HFCVD [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 62: 106217.

[43] 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]. Materials & Design, 2024, 237: 112577.

[44] LIU S Q, AN L, LI H, et al. Micro-zone cutting temperature measurement using a nitrogen-extracted boron and hydrogen co-doped diamond tool for ultra-precision machining [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2025, 205: 104244.

[45] ALGHAMDI N M, AL-QAHTANI H M, ALKHALDI A, et al. Investigating the electronic and molecular adsorption properties of Ti/Co-doped boron carbon nitride [J]. Molecules, 2025, 30(9): 1873.

[46] ZHU J X, PAN Y, WEN M, et al. Enhancing the electronic and optical properties of β-Ga_2O_3: effects of B-, N-, and B-N doping [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1011: 178426.

[47] LIU Z Y, CUI X, YANG X Y, et al. Green synthesis of N/B co-doped layered porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitance for supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2025, 630: 236118.

[48] SUN J, LI P, CHENG Z L, et al. Bacteria-derived carbon composite anode for highly durable lithium-ion storage enabled by heteroatom doping and pore construction [J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(27): 2500154.

[49] MORTET V, TAYLOR A, LAMBERT N, et al. Properties of boron-doped (113) oriented homoepitaxial diamond layers [J]. Diamond and Related Materials, 2021, 111: 108223.

[50] JI L Y, ZHANG M L, CUI H Z, et al. Hierarchical porous chitosan-based carbon co-doped with boron and nitrogen for high-performance supercapacitors [J]. Diamond and Related Materials, 2026, 162: 113303.

[51] RAMAMURTI R, BECKER M, SCHUELKE T, et al. Boron doped diamond deposited by microwave plasma-assisted CVD at low and high pressures [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(4/5): 481–485.

[52] XIA J Q, GU L X, YE S, et al. Optical and electrical properties of CVD boron-doped diamond following HPHT annealing [J]. Diamond and Related Materials, 2026, 162: 113327.

[53] LONG F, CAO Y L, ZHANG B, et al. Subnanometric Ni-anchored on boron, nitrogen co-doped carbon with vertically aligned MoS_2 boosting catalytic activity in fatty acid hydrogenation [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 371: 125243.

[54] ZHOU M L, ZHANG L, SHAN X F, et al. Hydrangea-like B/N co-doped carbon-based electrochemical sensors for the efficient and sensitive detection of aristolochic acid in *Aristolochia* [J]. Chinese Chemical Letters, 2025, 36(12): 111073.

[55] MOSTAFA N N, SOLIMAN K A, ABD EL HALEEM S M, et al. DFT investigation of efficient hydrogen storage utilizing Li and Na decorated co-doped graphene (B/N) [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 30371.

[56] WANG S Q, ZHENG Q H, LIU Y X, et al. Co-incorporation of nitrogen and boron into microscale zero-valent iron via mechanochemical ball-milling method improved Cr (Ⅵ) elimination: performance and mechanism investigation [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506: 160050.

[57] LI B, ZHENG H S, ZHOU T, et al. Revealing the synergistic effect of bulk and surface co-doped boron on TiO_2 for enhanced photocatalytic H_2 evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154726.

[58] VITÁZKOVÁ M, KURTULDU F, MUTLU N, et al. High VEGF secretion using Co and B co-doped bioactive mesoporous glass nanoparticles for enhanced angiogenesis [J]. ACS Omega, 2025, 10(19): 19735–19749.

[59] LI M Z, TAN H J, LIANG Q R, et al. Versatile dual-emissive boron-nitrogen co-doped carbon dots: unlocking efficient electroluminescent light-emitting diodes with breakthrough EQE approaching 7% [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 514: 163146.

[60] ZHOU C, MA L Y, FENG Y P, et al. Enhanced polarization switching characteristics of HfO_2 ultrathin films via acceptor-donor co-doping [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 2893.

[61] BHATTACHARYA S, BOYD J, REICHARDT S, et al. Intervalence plasmons in boron-doped diamond [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 444.

[62] SUN X, ZHANG D L, WU G, et al. Discovery of shallow n-type scheme for boron-nitrogen co-doped diamond based on DFT calculations [J]. Diamond and Related Materials, 2025, 153: 112041.

[63] WANG Z, JIN P, QU P F, et al. Progress in first-principles studies on doped semiconductor diamond [J]. The European Physical Journal Special Topics, 2025, 234(2): 385–402.

[64] LI M K, YU D Y, SHEN S N, et al. Review of n-type doping diamond: methods, elements, and properties [J]. Carbon Letters, 2025, 35(5): 1981–2009.

[65] DONG Y B, WANG Y, TIAN X S, et al. First-principles study of Mg-Ge co-doping to realize p-type β-Ga_2O_3 containing divacancy-interstitial complex defects [J]. Computational Materials Science, 2025, 253: 113849.

[66] HE R F, SUN L, REN K, et al. Electron-deficient Mo_2C nanoclusters embedded B, N co-doped hollow carbon fibers for

electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. ChemSusChem, 2025, 18(13): e202500059.

[67] JIMÉNEZ-RIOBÓO R J, GORDILLO N, DE ANDRÉS A, et al. Boron-doped diamond by 9 MeV microbeam implantation: damage and recovery [J]. Carbon, 2023, 208: 421–431.

[68] CHEN J J, LI S S, NIE Y, et al. Growth and characterization of diamond with B-Fe_3P co-doped grown along the (100) surface [J]. Ceramics International, 2025, 51(11): 14021–14027.

[69] KAJIHARA S A, ANTONELLI A, BERNHOLC J, et al. Nitrogen and potential n-type dopants in diamond [J]. Physical Review Letters, 1991, 66(15): 2010–2013.

[70] BERNHOLC J, KAJIHARA S A, WANG C, et al. Theory of native defects, doping and diffusion in diamond and silicon carbide [J]. Materials Science and Engineering: B, 1992, 11(1/2/3/4): 265–272.

[71] LOMBARDI E B, MAINWOOD A. Li and Na in diamond: a comparison of DFT models [J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 401/402: 57–61.

[72] GOSS J P, BRIDDON P R. Theoretical study of Li and Na as n-type dopants for diamond [J]. Physical Review B, 2007, 75(7): 075202.

[73] UZAN-SAGUY C, CYTERMANN C, FIZGEER B, et al. Diffusion of lithium in diamond [J]. Physica Status Solidi (A), 2002, 193(3): 508–516.

[74] JOB R, WERNER M, DENISENKO A, et al. Electrical properties of lithium-implanted layers on synthetic diamond [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(6/7/8): 757–760.

[75] STERNSCHULTE H, SCHRECK M, STRITZKER B, et al. Lithium addition during CVD diamond growth: influence on the optical emission of the plasma and properties of the films [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3/4/5/6): 1046–1050.

[76] PALYANOV Y N, BORZDOV Y M, KHOKHRYAKOV A F, et al. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(7): 3169–3175.

[77] ZAITSEV A M, KAZUCHITS N M, KAZUCHITS V N, et al. Nitrogen-doped CVD diamond: nitrogen concentration, color and internal stress [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 105: 107794.

[78] NIE Y, LI S S, HU Q, et al. Effects of high pressure and high temperature annealing on the characteristics of HPHT diamonds with high nitrogen content [J]. Optical Materials, 2023, 137: 113538.

[79] FANG C, JIA X P, CHEN N, et al. HPHT synthesis of N-H co-doped diamond single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 436: 34–39.

[80] PRINS J F. N-type semiconducting diamond by means of oxygen-ion implantation [J]. Physical Review B, 2000, 61(11): 7191–7194.

[81] HU X J, YE J S, ZHENG G Q, et al. Electrical and structural properties of diamond films implanted by various doses of oxygen ions [J]. Chinese Physics, 2006, 15(9): 2170–2174.

[82] PRINS J F. The nature of radiation damage in diamond: activation of oxygen donors [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3/4/5/6): 1275–1281.

[83] SAKAGUCHI I, GAMO M N, KIKUCHI Y, et al. Sulfur: a donor dopant for n-type diamond semiconductors [J]. Physical Review B, 1999, 60(4): R2139–R2141.

[84] HASEGAWA M, TAKEUCHI D, YAMANAKA S, et al. N-type control by sulfur ion implantation in homoepitaxial diamond films grown by chemical vapor deposition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1999, 38(12B): L1519–L1522.

[85] FRANGIEH G, PINAULT M A, BARJON J, et al. Incorporation of arsenic in diamond grown by chemical vapor deposition [J]. Physica Status Solidi (A), 2008, 205(9): 2207–2210.

[86] KASU M, KUBOVIC M. Arsenic-doped n-type diamond grown by microwave-assisted plasma chemical vapor deposition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(11R): 110209.

[87] TEMAHUKI N, GILLET R, SALLET V, et al. New process for electrical contacts on (100) N-type diamond [J]. Physica Status Solidi (A), 2017, 214(11): 1700466.

[88] KATAMUNE Y, IZUMI A, ICHIKAWA K, et al. Heavy phosphorus doping of diamond by hot-filament chemical vapor deposition [J]. Diamond and Related Materials, 2023, 134: 109789.

[89] KATO H, UMEZAWA H, TOKUDA N, et al. Low specific contact resistance of heavily phosphorus-doped diamond film [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(20): 202103.

[90] GONG C S, LI S S, ZHANG H R, et al. Study on synthesis and electrical properties of slab shape diamond crystals in FeNiMnCo-C-P system under HPHT [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 66: 116–121.

[91] KATO H, YAMASAKI S, OKUSHI H. N-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus [J]. Applied

Physics Letters, 2005, 86(22): 222111.

[92] BALASUBRAMANIAM Y, POBEDINSKAS P, JANSSENS S D, et al. Thick homoepitaxial (110)-oriented phosphorus-doped n-type diamond [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(6): 062105.

[93] KATO H, OGURA M, MAKINO T, et al. N-type control of single-crystal diamond films by ultra-lightly phosphorus doping [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(14): 142102.

[94] GUO R A, LI S Q, ZHANG J W, et al. Phosphorus-doped n-type diamond with high ionization efficiency through high-pressure thermal diffusion [J]. Science China Materials, 2025, 68(4): 1196–1202.

[95] KATAMUNE Y, INOSHITA S, IZUMI A, et al. Cathodoluminescence of n-type diamond films grown by hot-filament chemical vapor deposition: effects of hydrogen concentration [J]. Diamond and Related Materials, 2026, 162: 113264.

[96] LIAO M Y, SUN H Y, KOIZUMI S. High-temperature and high-electron mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors based on n-type diamond [J]. Advanced Science, 2024, 11(13): 2306013.

[97] GU K Y, ZHANG Z L, HUANG J, et al. Surface desorption properties of hydrogen-terminated diamond detected by micromechanical resonator [J]. Applied Physics Letters, 2025, 126(22): 221901.

[98] ZHANG W C, LIU B J, CHEN Z Y, et al. Ultralow-consumption ferroelectric-like diamond transistors for advancing logic circuits [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(34): e23162.

[99] CHENG C M, LI R, GUI Q Z, et al. Structural design and electronic performance at MO_x/diamond (M= Hf, Zr, Ti, Al, Sc, Y) interfaces for MOS device applications [J]. Applied Surface Science, 2025, 679: 161231.

[100] ZHANG M H, WANG W, CHEN G Q, et al. Normally off hydrogen-terminated diamond field-effect transistor with Ti/TiO_x gate materials [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2020, 67(11): 4784–4788.

[101] QU C L, MAINI I, GUO Q, et al. Extreme enhancement-mode operation accumulation channel hydrogen-terminated diamond FETs with V_{th}<−6 V and high on-current [J]. Advanced Electronic Materials, 2025, 11(8): 2400770.

[102] KOCÍ M, WROBEL P S, GODZIERZ M, et al. Highly sensitive gas and ethanol vapor sensors based on carbon heterostructures for room temperature detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(9): 14703–14715.

[103] REN Z Y, WANG C Y, ZHANG J F, et al. Expansion growth of <110>-oriented single crystal diamond [J]. Applied Surface Science, 2025, 703: 163439.

[104] SI N B, YAN Q W, ZHANG H T, et al. Surface-metallized diamond/liquid metal composites through diamond size engineering as high-performance thermal interface materials [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 60: 105989.

[105] XING H J, HUANG J T, HANDSCHUH-WANG S, et al. The preparation of multifunctional copper-nanocrystalline diamond composite materials [J]. Functional Diamond, 2025, 5(1): 2490150.

[106] MYREN D, VÁSQUEZ-AZA F, LUNDH J S, et al. Emerging thermal metrology for ultra-wide bandgap semiconductor devices [J]. Applied Physics Letters, 2025, 126(20): 200502.

[107] GE S H, SANG D D, LI C X, et al. High-temperature optoelectronic transport behavior of n-TiO_2 nanoball-stick/p-lightly boron-doped diamond heterojunction [J]. Materials, 2025, 18(2): 303.

[108] LI M K, ZHANG X F, LU S H, et al. Interface state extraction in LaB_6/O-diamond SBDs by temperature-dependent *C-V* and *J-V* measurements [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 73: 107403.

[109] FU Y, REN Z Y, SU K, et al. Integration of oxidized silicon-and hydrogen-terminated diamond p-channels for normally-off high-voltage diamond power devices [J]. IEEE Electron Device Letters, 2025, 46(3): 330–333.

[110] LI C L, LIU B J, LIANG B, et al. High-open-circuit voltage diamond alpha-voltaic battery with interface reconstructed by amorphous gallium oxide [J]. Carbon, 2026, 250: 121251.

[111] ZHAO Q N, LIU Z X, HUO K, et al. Research progress on radiation volt-effect isotope cells [J]. Carbon Neutralization, 2025, 4(5): e70039.

[112] SUN L, YAMASHITA N, HIRAYAMA T, et al. Effect of surface oxidation on adsorption and frictional properties of oiliness additives evaluated by atomic force microscopy [J]. Tribology Letters, 2025, 73(4): 138.

[113] ZHANG J G, LIU N T, CHEN L, et al. Ultrawide bandgap diamond/ε-Ga_2O_3 heterojunction pn diodes with breakdown voltages over 3 kV [J]. Nano Letters, 2025, 25(1): 537–544.

[114] ZHAO Z C, LIU Y P, LI J, et al. Atomically flat high-purity (100) diamond surfaces: conductivity of hydrogen terminated diamond [J]. Diamond and Related Materials, 2025, 154: 112181.

[115] LONG F X, GHANI D, HUANG R F, et al. Versatile electrode materials applied in the electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: a systematic review [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128725.

Development of Diamond Semiconductor Materials

DONG Weiguo[1], LIU Jiaqi[1], ZHANG Zhaobin[1], KONG Xin[2,3], CUI Xihui[2,3], HE Duanwei[1]

（1. *Institute of Atomic and Molecular Physics*, *Sichuan University*, *Chengdu* 610065, *Sichuan*, *China*;
2. *The 29th Research Institute*, *China Electronics Technology Group Corporation*, *Chengdu* 610036, *Sichuan*, *China*;
3. *Sichuan Engineering Research Center for High-Density Integration of Broadband Microwave Circuits*, *Chengdu* 610036, *Sichuan*, *China*）

Abstract: Diamond has emerged as a quintessential representative of next-generation semiconductor materials, owing to its ultra-wide bandgap, exceptional thermal conductivity, high breakdown field strength, and outstanding carrier mobility. It has thus attracted extensive attention from fields such as power electronics, radio-frequency communications, and quantum information technologies. Intrinsic single-crystal diamond serves as the foundational substrate for diamond semiconductor development, requiring impurity concentrations at the parts per billion (ppb) level and extremely low dislocation densities. While the high-pressure high-temperature (HPHT) method yields material of higher purity and superior crystal quality, its utility is limited by small crystal dimensions. Consequently, HPHT-grown diamond is frequently employed as a substrate for chemical vapour deposition (CVD) homoepitaxy, enabling the preparation of large-area, high-quality single crystals. Regarding doping, the boron (B) atom, with a size difference of merely 6.5% compared to carbon (C), readily incorporates into the diamond lattice, facilitating the production of high-performance p-type diamond. Related devices, such as Schottky barrier diodes, have been successfully demonstrated. In contrast, n-type doping presents a fundamental challenge: potential dopants like phosphorus (P) and sulphur (S) possess atomic radii 35%–57% larger than carbon, making their incorporation and activation within the lattice exceedingly difficult. The ultra-high pressure and high-temperature diffusion method, which modulates this atomic size disparity under extreme pressures (e.g., about 15 GPa), emerges as a promising new pathway towards achieving shallow-level n-type doping. Concerning surface terminations, hydrogen termination induces a high-mobility two-dimensional hole gas (2DHG), whilst oxygen termination enhances interface stability and provides chemical passivation. However, their thermal stability windows (approximately 400 and 600 ℃, respectively) remain inferior to those of substitutionally doped diamond, limiting their application in high-temperature and high-frequency devices. Therefore, breakthroughs in n-type doping, enhanced thermal stability of surface terminations, and the development of large-area, cost-effective fabrication processes are critical to advancing diamond semiconductor technology towards commercialisation in power electronics, quantum technologies, and high-performance sensing. This review aims to analyse and discuss these pivotal issues, exploring both the prospects and the persistent challenges facing diamond semiconductor development.

Keywords: diamond semiconductors; chemical vapor deposition; high temperature and high pressure; n-type doping