

# 基于金属催化等离子体刻蚀的 MPCVD 单晶金刚石生长缺陷调控

李一村, 文东岳, 郝晓斌, 代 兵, 刘本建, 朱嘉琦, 韩杰才

(哈尔滨工业大学, 特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 单晶金刚石作为一种性能优异的半导体材料, 在功率器件、深空探测等领域具有广阔的应用前景。然而采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法制备的单晶金刚石通常含有大量的缺陷, 尤其是位错, 严重限制了其电学性能的发挥。横向外延生长是半导体材料中常用的缺陷调控方法, 近年也被应用于金刚石材料制备领域。本研究首先通过金属催化等离子体刻蚀在单晶金刚石籽晶上构造图形阵列, 从而为同质外延单晶制备创造横向生长条件; 随后通过 MPCVD 法在此基础上进行单晶金刚石制备, 研究了横向外延生长过程并对样品进行了激光共聚焦显微镜、偏光显微镜、Raman 光谱和缺陷密度测试。测试表明该方法能够稳定可控的制备图形化生长所需的阵列并降低生长层的缺陷密度。

**关键词:** 微波等离子体化学气相沉积; 单晶金刚石; 横向外延; 缺陷调控

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1374-07

网络出版时间: 2023-05-16



## Control of Defects in MPCVD Single Crystal Diamond Growth Based on Metal Catalyzed Plasma Etching

LI Yicun, WEN Dongyue, HAO Xiaobin, DAI Bing, LIU Benjian, ZHU Jiaqi, HAN Jiecai

(National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** As one kind of semiconductor material with the superior performance, single crystal diamond (SCD) has broad application prospects in power devices, deep space exploration and other fields. However, SCD prepared via microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) usually contains defects, especially dislocations, seriously restricting its electrical performance. Lateral epitaxial growth as a common defect control method in semiconductor materials is used in SCD preparation in recent years. In this work, firstly, a pattern array was constructed on SCD seed by metal catalyzed plasma etching to create a lateral growth condition for the preparation of homogeneous epitaxial. Secondly, SCD layer was prepared by MPCVD method, and the lateral epitaxial growth process was investigated. The samples were tested by laser confocal microscopy, polarizing microscopy, Raman spectroscopy and defect density measurement. The results show that this method can stably and controllably prepare the arrays needed for patterned growth and reduce the defect density of the growth layer.

**Keywords:** microwave plasma chemical vapor deposition; single crystal diamond; lateral epitaxy; defect control

金刚石是兼具一系列优异物理化学性能的材料, 它具有超高的硬度(摩氏硬度 10)、优异的导热性能(热导率  $22 \text{ W} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$ )、极高的电子迁移率(室温下  $4500 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  和  $3800 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  的电子和空穴迁移率)和高击穿场强( $>10 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ )等, 这使得

它成为高压、高温和高频应用的终极材料<sup>[1-5]</sup>。随着各个领域研究的深入, 金刚石材料在展现越来越大潜力的同时, 晶体缺陷对其应用的阻碍也逐渐凸显。例如, 在电子器件领域, 金刚石中的缺陷对器件的电荷收集效率、反向漏电等性能影响颇大, 低缺陷

收稿日期: 2022-11-28。 修订日期: 2023-02-25。

基金项目: 国家自然科学基金(52072087); 黑龙江省自然科学基金(YQ2020E008)资助。

第一作者: 李一村(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 代 兵(1984—), 男, 教授。

Received date: 2022-11-28. Revised date: 2023-02-25.

First author: LI Yicun (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 741624995@qq.com

Correspondent author: DAI Bing (1984—), male, Professor.

E-mail: daibinghit@vip.126.com

密度单晶金刚石材料一直是金刚石电子器件的研究重点;在色心领域,金刚石膜承载稳定量子态的 3 个最主要的要求是高纯度、高晶体学和光学质量,后 2 个指标与金刚石中缺陷密度直接相关<sup>[6]</sup>。

和其他半导体材料类似,金刚石同样经历了从可控生长到大尺寸生长再到低缺陷生长的研究过程。近年来,随着微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术的快速发展,英寸级、高纯度单晶金刚石批量化制备相继取得突破<sup>[7-10]</sup>,晶体缺陷调控成为难点问题。大量研究表明<sup>[11-13]</sup>,CVD 单晶金刚石中的缺陷类型主要为位错,且重要来源为籽晶或界面处原有缺陷的延伸,较低品质的籽晶成为了限制低缺陷 CVD 金刚石生长的关键因素。横向外延生长(ELO)是半导体材料制备中常用的缺陷调控手段,主要通过一定的结构来阻止衬底中的缺陷向外延生长层中延伸。在同质外延 MPCVD 单晶金刚石生长中,由于衬底材料也是单晶金刚石,因此需要对金刚石籽晶进行预处理,构造图形化阵列、锥形斜面结构、空洞等,为横向生长创造条件,从而抑制位错延伸或引导位错转向,降低生长层中的缺陷密度<sup>[14-16]</sup>。

但受限于金刚石极高的硬度以及稳定的物理化学性质,籽晶表面的图形化加工十分困难。目前常用的加工手段有电感耦合等离子体刻蚀(ICP-RIE)<sup>[17]</sup>,聚焦离子束(FIB)<sup>[18]</sup>,离子束刻蚀(IBE)和飞秒激光加工<sup>[19]</sup>等。上述手段中等离子体刻蚀方法尽管加工精度高,但是加工效率低,大面积加工困难;而飞秒激光则受限于传统直写加工技术,难以加工复杂图案,加工速率低<sup>[20]</sup>。金刚石的金属催化等离子体刻蚀<sup>[21-24]</sup>成为更加理想的选择。金属催化等离子体刻蚀工艺简单,不依赖于特定设备,使用氢氧等离子体刻蚀速率快,精度高,与光刻技术结合可以构造复杂的表面结构,具有广阔的应用前景。

本研究采用金属催化等离子体刻蚀在单晶金刚石籽晶上构造图形阵列,随后以此为基础进行了 MPCVD 单晶金刚石图形化横向生长过程研究,并进行了缺陷密度等相关的材料表征。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验部分包括图形化阵列构造和横向外延生长 2 个步骤。实验过程中本工作采用 CVD 单晶金刚石作为生长籽晶,尺寸为 3.5 mm×3.5 mm,厚度

为 0.8 mm,六面均为(100)晶面。刻蚀与生长实验使用自研的 MPCVD 金刚石制备系统(HITLH-2450M),该系统微波最大输出功率为 6 kW,输出微波频率为 2.45 GHz,并采用红外测温仪对样品温度进行实时监测。

首先采用金属催化等离子体刻蚀对金刚石籽晶进行图形化加工。刻蚀前对籽晶进行清洗,光刻,镀膜和去胶处理。其中,清洗过程用于充分去除籽晶表面附着杂质;随后在匀胶工艺下籽晶表面被均匀镀上光刻胶,放入光刻机(Microwrite ML3)中进行曝光,曝光图案为边长 100 μm、间距 100 μm 的正方形阵列,且正方形的边平行于<100>方向;镀膜流程采用磁控溅射设备(沈阳宇杰真空设备有限公司),在曝光好的籽晶表面镀覆 150 nm 厚度的铁膜(99.99%);随后将样品放入去胶液中浸泡,去除多余的光刻掩膜,实现金属铁正方形阵列制备。完成上述流程后,籽晶被放入 MPCVD 系统水冷台上,调节微波功率和舱体气压,控制籽晶温度为 900 °C,在 199 mL/s 氢气(99.999 99%)和 1 mL/s 氧气(99.999%)的原料气氛下进行刻蚀,刻蚀时间为 10 h。

经过上述流程处理的金刚石籽晶表面将会被构造出方形刻蚀坑阵列,以此为基础进行 MPCVD 单晶金刚石外延生长。为了研究横向生长过程,首先进行了断续生长实验,MPCVD 单晶金刚石生长过程采用 3 500~4 000 W 微波功率、16 kPa 舱体气压、200 mL/s 氢气甲烷混合气体流量[5%甲烷(99.999%)],籽晶生长温度为 900 °C。每 3 h 停机取出样品进行观察,重复生长直至横向生长完成,完成样品 1 制备。随后采用相同图形化阵列构造工艺,在较低的甲烷含量[3%甲烷(99.999%)]和较低的生长温度(850 °C)条件下再次进行了不间断横向外延生长,完成样品 2 的制备。

### 1.2 样品表征

氢气和氧气混合等离子体对单晶金刚石具有较强的刻蚀作用,且在缺陷处刻蚀更为强烈,因而在单晶表面能够形成典型的倒锥形刻蚀坑<sup>[25]</sup>。氢氧等离子体刻蚀处理(H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 流量比为 98:2,温度为 850 °C,时间为 15 min)并计算刻蚀坑数量,是一种简单有效的金刚石缺陷密度表征手段<sup>[12]</sup>,本研究在外延生长完成后采用该方法进行缺陷密度的测试。本研究还对生长样品进行截面的观察,采用激光切割沿阵列部分垂直于生长面切出截面,并双面抛光,得到厚度 0.2 mm 的切片。

此外,用 KEYENCE VK-X150 型激光共聚焦

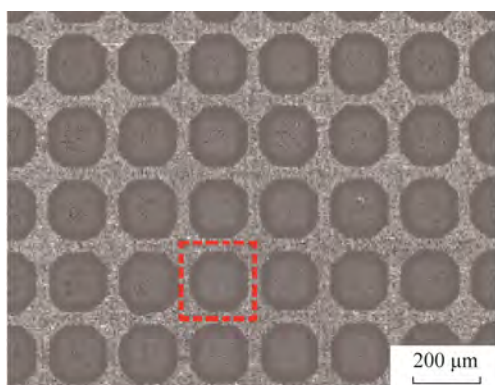
显微镜和 WMP-6880 型偏振光显微镜观察单晶金刚石表面刻蚀与生长形貌, 放大倍数为 50 倍、100 倍、500 倍和 1 000 倍。用 LabRAM HR Evolution Raman spectrometer 型 Raman 光谱仪测试晶体品质, 测试条件: 532 nm 波长激光激发, 测试斑点直径约 1  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

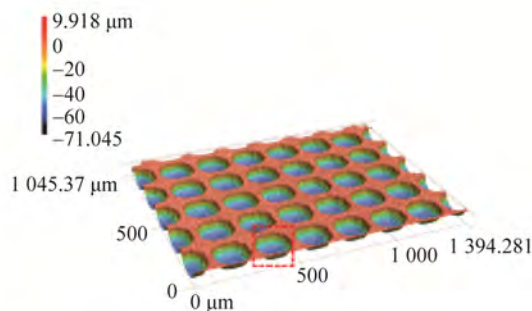
铁、钴、镍等金属在高温下能够催化金刚石向石墨的转变, 同时其具有一定的溶碳能力, 因而能够将金刚石刻蚀。在 MPCVD 系统中的等离子体环境下, 金属铁溶解的石墨碳原子在熔融铁的表面与等离子体接触能够迅速消耗, 从而在熔融铁液中形成碳原子浓度梯度; 在此浓度梯度的作用下, 金属铁与金刚石接触面催化形成的石墨碳原子能够不断向上层迁移, 保证刻蚀反应能够持续进行。本研究为了满足后续横向生长的要求, 需要获得较大的

刻蚀深度, 因而采用了氢氧混合等离子体。氧气能够加快金属层中碳原子的析出速率, 从而增大浓度梯度, 提高刻蚀反应速率。经过实验, 在相同的铁膜厚度和刻蚀参数下, 相比于纯氢等离子体刻蚀, 适量氧气( $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  流量比为 199:1)加入能够将刻蚀速率由 2  $\mu\text{m}/\text{h}$  提高至 5.6  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

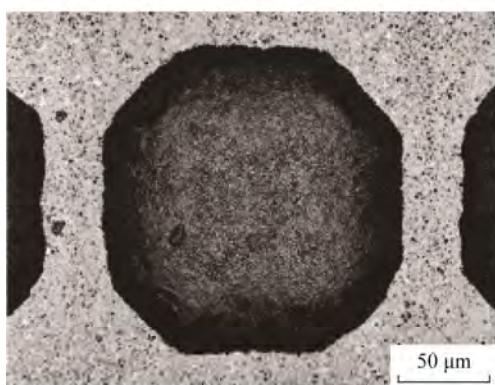
图 1 为由激光共聚焦显微镜观察的铁催化氢氧等离子体刻蚀后籽晶表面图形化阵列。由图 1 可以看出, 形成的刻蚀坑最大宽度约为 155  $\mu\text{m}$ , 这是由于低压高温的环境导致铁膜熔化并在金刚石表面铺展造成的。刻蚀坑阵列的最大深度为 66.9  $\mu\text{m}$ , 同时可以发现刻蚀坑的形状由正方形变成了八边形, 4 个角处的(111)斜面是由于该晶面刻蚀速率较慢而随刻蚀过程进行逐渐显露出来的。除了铁膜镀膜的地方形成刻蚀坑外, 在非镀膜区域也出现了密集的微刻蚀坑, 这是由于氢氧等离子体本身对金刚石的刻蚀作用产生的<sup>[25]</sup>。



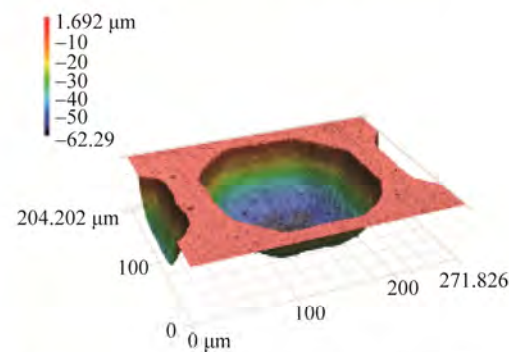
(a) Laser confocal microscope image



(b) Three-dimensional scanning topography



(c) Zoom image of area in red dotted box in Fig. 1 (a)



(d) Zoom image of area in red dotted box in Fig. 1 (b)

图 1 铁催化氢氧等离子体辅助刻蚀后单晶金刚石籽晶表面形成的刻蚀坑阵列结构

Fig. 1 Etch pit array structure formed on the surface of single crystal diamond seed after iron catalyzed hydrogen oxygen plasma assisted etching

在籽晶表面刻蚀阵列构造完成后, MPCVD 单晶金刚石横向生长过程如图 2 所示。由图 2 可

见, 经过第 1 个 3 h 的生长, 刻蚀坑由八边形重新变回了正方形, 且边长缩小为 95.2  $\mu\text{m}$ ; 在随后的

生长过程中, 刻蚀坑不断缩小, 同时形状基本保持不变, 即横向外延生长的方向是沿<100>方向的。经过断续生长实验可以计算得到在样品 1 的生长工艺条件下(5%甲烷含量, 900 °C 生长温度), 横向生长的平均速率为 6.4  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 同时垂直生长

的平均速率为 7.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。经过 4 个重复生长周期, 在第 12 h 取出时所有刻蚀坑都已经完成“愈合”, 横向外延生长结束。样品表面出现了 MPCVD 单晶金刚石生长典型的“台阶流动”形貌<sup>[26]</sup>, 无多晶点生成。

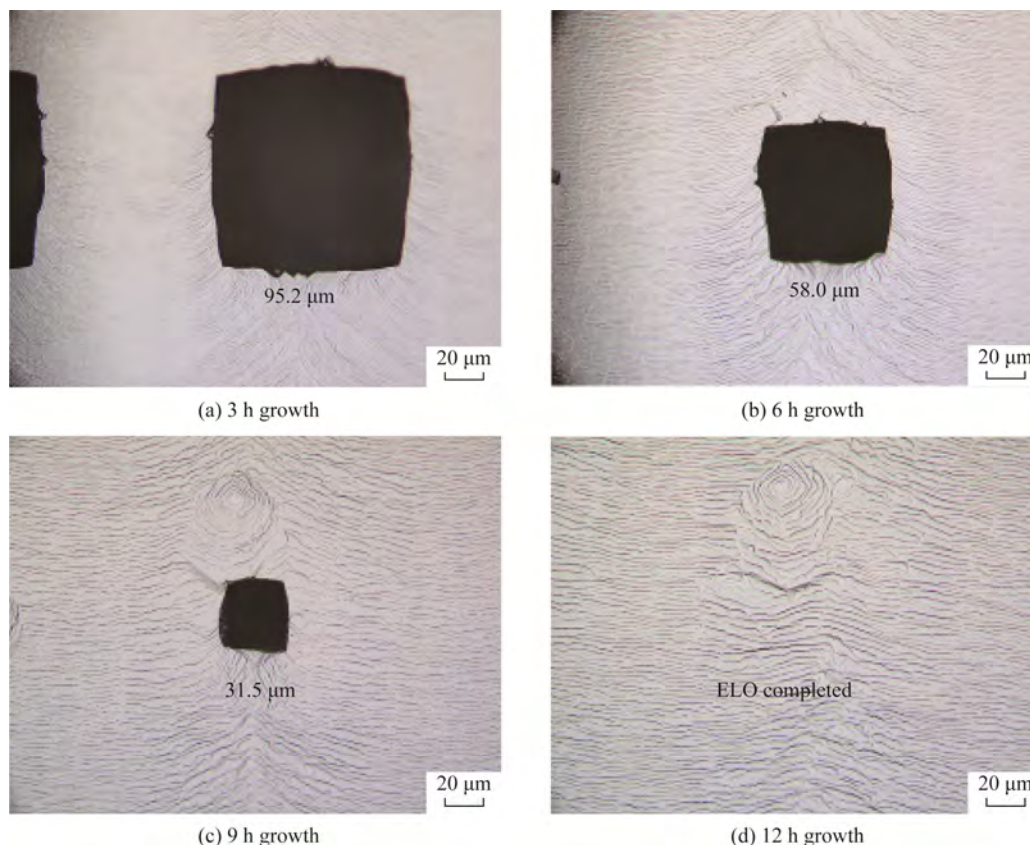


图 2 MPCVD 单晶金刚石图形化阵列横向生长过程

Fig. 2 Lateral growth process of MPCVD single crystal diamond patterned array

在完成横向生长后, 本研究对样品 1 外延层中的缺陷密度进行了表征。在氢氧混合等离子体刻蚀的作用下, 样品 1 表面出现了典型的倒锥形刻蚀坑, 刻蚀坑的数量即可以代表缺陷的数量, 从而计算得到缺陷密度。

图 3 为样品 1 横向生长完成后的表面刻蚀坑分布情况。由图 3 可见, 氢氧刻蚀坑的分布出现了明显的规律性, 在每一个刻蚀坑横向生长的区域都出现了“X”形的氢氧刻蚀坑分布, 表明在此区域内位错的延伸受到了影响。这是由于 CVD 单晶金刚石中位错会随生长方向进行延伸, 横向外延生长导致了位错延伸的偏转<sup>[27]</sup>。放大观察每一个单元(如图 3a 中虚线方框内区域), 可以进一步将缺陷分布大致分为 4 个不同的区域。其中: 区域 A 平均缺陷密度最高, 达到了  $4.58 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ; 区域 B 的平均缺陷密

度为  $3.26 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ; C 区域的平均缺陷密度最低, 为  $1.51 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ; D 区域为正常的垂直生长部分, 该区域的缺陷密度基本等同于籽晶本身的缺陷密度, 为  $3.83 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , 该量级也与常规的 CVD 单晶金刚石缺陷密度相符。

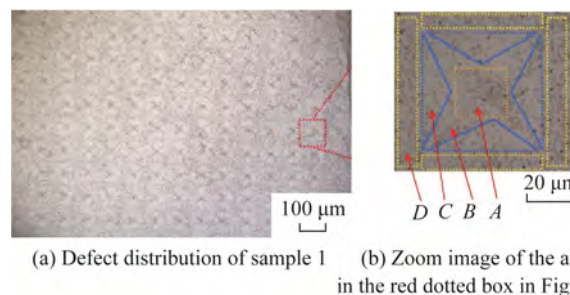


图 3 样品 1(5%甲烷, 900 °C)图形化生长后外延层缺陷分布情况

Fig. 3 Defect distribution of epitaxial layer after patterned growth of sample 1 (5%  $\text{CH}_4$ , 900 °C).

由图 3 还可以看出,通过金属催化等离子体刻蚀构造图形化阵列再横向外延生长可以对 CVD 单晶金刚石中的位错延伸产生干预,但是样品 1 表现出的“X 形”缺陷分布也表明了位错延伸的偏折不够充分,从而使得大量位错汇集在图案的中心,也就是横向外延生长相交的区域(区域 A 和区域 B),横向外延生长的区域(区域 C)则由于位错延伸的转向表现出较低的缺陷密度。与 Mehmel 等研究结果相似,造成位错延伸偏折不充分的原因之一是横生长速率和垂直生长的比例不合适<sup>[28]</sup>。由图 2 断续生长中可以看出,横向生长速率与垂直生长速率的比值为  $6.4:7.2=0.889<1$ ,因此需要调整生长工艺,使得该比值大于 1,即横向生长速率大于垂直生长速率。

采用较低的甲烷含量(3%)和较低的生长温度(850 °C)再次进行了横向外延生长,在该条件下横向生长速率( $4.2\text{ }\mu\text{m/h}$ )与垂直生长速率( $4.1\text{ }\mu\text{m/h}$ )之比大于 1,并对外延生长层进行了缺陷密度测试,结果如图 4 所示。由图 4 可见,样品 2 的缺陷分布不再呈现出“X 形”,铁刻蚀坑横向生长区域的平均缺陷密度为  $1.34\times 10^6\text{ cm}^{-1}$ ,而垂直生长部分的平均缺陷密度为  $4.12\times 10^6\text{ cm}^{-1}$ 。

图 5 为样品 2 截面切片的光学显微图像和偏光显微图像。由图 5 可见,在生长表面以下的铁刻蚀

阵列位置,黑色的短线可能是刻蚀坑底残留的铁碳化合物或者空洞,这表明在样品的生长过程中,刻蚀坑上方的晶体是由非刻蚀区域横向外延生长延伸的,与断续生长实验的观察一致。在偏振光显微镜下,明亮区域表明了该处存在由晶体缺陷造成的应力异常部分<sup>[29]</sup>。由图 5b 可以看出,在垂直生长部分,由于位错的延伸不受影响,所以亮线将直接进入生长层;而在刻蚀阵列的横向生长区域,大部分亮线不再向上延伸,这表明金属刻蚀阵列横向外延生长能够对位错进行调控,与位错密度表征结果一致。

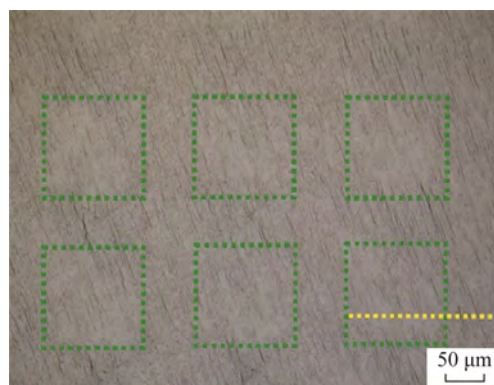
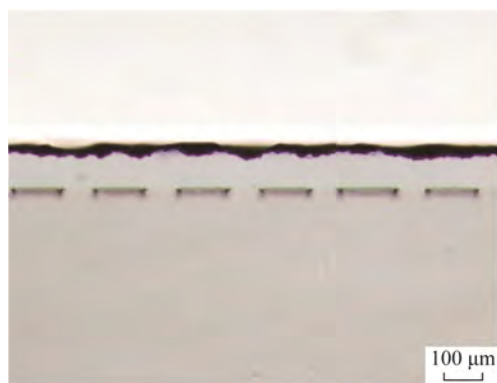
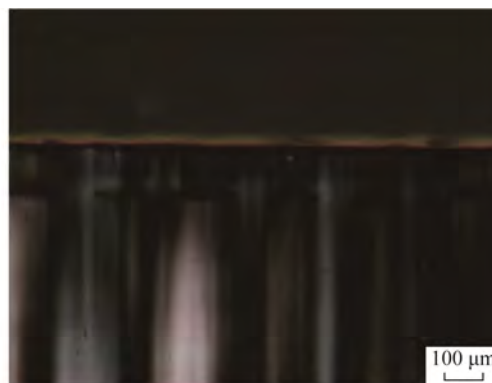


图 4 样品 2(3%甲烷, 850 °C)图形化生长后外延层缺陷分布情况

Fig. 4 Defect distribution of epitaxial layer after patterned growth of sample 2 (3% CH<sub>4</sub>, 850 °C)



(a) Optical microscopic image of section slice of sample 2



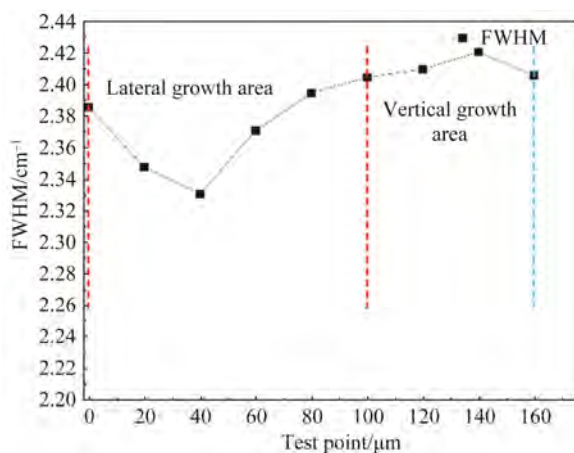
(b) Polarized microscopic image of section slice of sample 2

图 5 样品 2 截面切片的光学显微图像和偏光显微图像

Fig. 5 Optical microscopic image and polarized microscopic image of section slice of sample 2

单晶金刚石 Raman 特征峰半高宽(FWHM)也能够表征晶体的质量<sup>[30]</sup>。沿图 4 中黄色虚线每隔  $20\text{ }\mu\text{m}$  进行一个 Raman 光谱测试,金刚石 Raman 特征峰半高宽数据变化情况如图 6 所示。由图 6 可以看出,

在铁刻蚀坑上方的横向生长区域特征峰半高宽平均为  $2.36\text{ cm}^{-1}$ ,小于垂直生长区域的  $2.41\text{ cm}^{-1}$ ,这再次说明了铁刻蚀横向外延区域的晶体质量要优于垂直生长部分。



Along the yellow dotted line in Fig. 4.

图 6 图形化横向外延生长后样品表面不同区域的金刚石 Raman 特征峰半高宽

Fig. 6 Full width half maximum (FWHM) of Raman characteristic peak of diamond in different areas of sample surface after patterned growth

### 3 结论

本研究基于金属催化等离子体刻蚀方法, 用光刻铁阵列在 CVD 单晶金刚石籽晶表面加工出刻蚀坑阵列, 刻蚀坑最大边长为  $155\ \mu\text{m}$ 、最大深度为  $66.9\ \mu\text{m}$ 、刻蚀后图案平均间距为  $45\ \mu\text{m}$ 。在图形化刻蚀加工后的籽晶上进行 MPCVD 单晶金刚石生长, 铁刻蚀坑上方区域能够实现横向外延生长闭合, 从而对位错的延伸产生影响。通过调整生长工艺, 控制横向生长速率大于垂直生长速率, 可以降低铁刻蚀坑上方单晶区域的缺陷密度。通过氢氧混合等离子体刻蚀缺陷密度表征, 横向生长区域的平均缺陷密度约为垂直生长部分的  $1/3$ , 同时截面切片的偏光显微图像以及不同生长区域的 Raman 光谱测试表明该方法能够抑制位错的延伸并提高晶体质量。

相比于以往报道的采用激光加工等方式进行的图形化生长, 本研究无需复杂操作, 能够实现金刚石刻蚀-生长过程的原位连续进行, 有效调控缺陷密度。通过提高刻蚀图案的精度并控制生长条件, 该方法在未来可以更好地提高生长层的品质, 为低缺陷金刚石制备提供新思路。

#### 参考文献:

- [1] 刘金龙, 李成明, 朱肖华, 等. 探测级单晶金刚石材料的生长[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(11): 1990–1991.  
LIU Jinlong, LI Chengming, ZHU Xiaohua, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2019, 48(11): 1990–1991.
- [2] 王艳丰, 王宏兴. MPCVD 单晶金刚石生长及其电子器件研究进展[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(11): 2139–2152.

- WANG Yanfeng, WANG Hongxing. J Synth Cryst(in Chinese), 2020, 49(11): 2139–2152.
- [3] GRACIO J, FAN Q, MADALENO J C. Diamond growth by chemical vapour deposition[J]. J Phys D Appl Phys, 2010, 43: 374017.
- [4] PALYANOV Y N, KUPRIYANOV I N, KHOKHRYAKOV A F, et al. Crystal growth of diamond[M]//Handbook of Crystal Growth. Amsterdam: Elsevier, 2015: 671–713.
- [5] ARNAULT J C, SAADA S, RALCHENKO V. Chemical vapor deposition single-crystal diamond: a review[J]. Phys Rapid Res Ltrs, 2022, 16(1): 2100354.
- [6] LEBEDEV V, ENGELS J, KUSTERMAN J, et al. Growth defects in heteroepitaxial diamond[J]. J Appl Phys, 2021, 129(16): 165301.
- [7] SILVA F, ACHARD J, BRINZA O, et al. High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth[J]. Diam Relat Mater, 2009, 18(5–8): 683–697.
- [8] SCHRECK M, ASMUSSEN J, SHIKATA S, et al. Large-area high-quality single crystal diamond[J]. MRS Bull, 2014, 39(6): 504–510.
- [9] LIANG Q, YAN C S, MENG Y F, et al. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond[J]. Diam Relat Mater, 2009, 18(5–8): 698–703.
- [10] 李一村, 郝晓斌, 代兵, 等. MPCVD 单晶金刚石高速率和高品质生长研究进展[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(6): 979–989.  
LI Yicun, HAO Xiaobin, DAI Bing, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2020, 49(6): 979–989.
- [11] SHIKATA S, MIYAJIMA K, AKASHI N. Analysis method of diamond dislocation vectors using reflectance mode X-ray topography[J]. Diam Relat Mater, 2021, 118: 108502.
- [12] TALLAIRE A, OUISSE T, LANTREIBECQ A, et al. Identification of dislocations in synthetic chemically vapor deposited diamond single crystals[J]. Cryst Growth Des, 2016, 16(5): 2741–2746.
- [13] KATO Y, UMEZAWA H, YAMAGUCHI H, et al. Structural analysis of dislocations in type-IIa single-crystal diamond[J]. Diam Relat Mater, 2012, 29: 37–41.
- [14] BOUSSADI A, TALLAIRE A, KASU M, et al. Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector[J]. Diam Relat Mater, 2018, 83: 162–169.
- [15] TALLAIRE A, BRINZA O, MILLE V, et al. Reduction of dislocations in single crystal diamond by lateral growth over a macroscopic hole[J]. Adv Mater, 2017, 29(16): 1604823.
- [16] TALLAIRE A, ACHARD J, BRINZA O, et al. Growth strategy for controlling dislocation densities and crystal morphologies of single crystal diamond by using pyramidal-shape substrates[J]. Diam Relat Mater, 2013, 33: 71–77.
- [17] TOROS A, KISS M, GRAZIOSI T, et al. Reactive ion etching of single crystal diamond by inductively coupled plasma: state of the art and catalog of recipes[J]. Diam Relat Mater, 2020, 108: 107839.
- [18] 郝婷婷. 聚焦离子束/电子束技术在三维纳米器件加工中的应用[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2018.  
HAO Tingting. Applications of focused-ion-beam/focused-electron-beam technology on the fabrication of nanodevices(in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [19] ALI B, LITVINIYUK I V, RYBACHUK M. Femtosecond laser micromachining of diamond: current research status, applications and challenges[J]. Carbon, 2021, 179: 209–226.

- [20] 魏超, 马玉平, 韩源, 等. 飞秒激光加工超硬材料的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(19): 36–54.  
WEI Chao, MA Yuping, HAN Yuan, et al. Laser Optoelectr Prog (in Chinese), 2019, 56(19): 36–54.
- [21] ZHIMULEV E I, CHEPUROV A I, SINYAKOVA E F, et al. Diamond crystallization in the Fe—Co—S—C and Fe—Ni—S—C systems and the role of sulfide-metal melts in the genesis of diamond[J]. *Geochem Int*, 2012, 50(3): 205–216.
- [22] RALCHENKO V G, KONONENKO T V, PIMENOV S M, et al. Catalytic interaction of Fe, Ni and Pt with diamond films: patterning applications[J]. *Diam Relat Mater*, 1993, 2(5–7): 904–909.
- [23] 毕明浩. 金属催化氢等离子体刻蚀制备 3D 金刚石日盲探测器的方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
BI Minghao. Study of 3D diamond solar blind detector prepared by metal-etching catalytic hydrogen plasma methods (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [24] 吕致君. 金属催化等离子体刻蚀金刚石及其紫外探测器的制备[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
(LÜ/LV/LU/LYU) Zhijun. Hydrogen plasma etching of diamond catalysed by metal and the application in fabricating ultraviolet detector (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [25] NAAMOUN M, TALLAIRE A, SILVA F, et al. Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by  $H_2/O_2$  plasma etching treatment[J]. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209(9): 1715–1720.
- [26] ZHANG Z Q, SONG Y T, GOU L. Evolution of surface morphology and optical transmittance of single crystal diamond film by epitaxial growth[J]. *AIP Adv*, 2019, 9(9): 095048.
- [27] LLORET F, GUTIERREZ M, ARAUJO D, et al. MPCVD diamond lateral growth through microterraces to reduce threading dislocations density[J]. *Phys Status Solidi A*, 2017, 214(11): 1700242.
- [28] MEHMEL L, ISSAOUI R, BRINZA O, et al. Dislocation density reduction using overgrowth on hole arrays made in heteroepitaxial diamond substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2021, 118(6): 061901.
- [29] 李一村, 舒国阳, 刘刚, 等. MPCVD 单晶金刚石初始及断续生长界面的表征与分析[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(10): 1765–1769.  
LI Yicun, SHU Guoyang, LIU Gang, et al. *J Synth Cryst* (in Chinese), 2020, 49(10): 1765–1769.
- [30] LI Y C, LIU X D, SHU G Y, et al. Thinning strategy of substrates for diamond growth with reduced PCD rim: design and experiments[J]. *Diam Relat Mater*, 2020, 101: 107574.