

# MPCVD单晶金刚石高温退火的力学性能研究

赵丙灿<sup>1</sup>, 许坤<sup>1</sup>, 段肖楠<sup>1</sup>, 庞雨桐<sup>1</sup>, 李文成<sup>1</sup>, 王钥莹<sup>1</sup>, 郭森森<sup>2</sup>

<sup>1</sup>郑州航空工业管理学院材料学院, 河南 郑州

<sup>2</sup>郑州势垒科技有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2024年12月5日; 录用日期: 2025年1月10日; 发布日期: 2025年1月21日

## 摘要

为了改善单晶金刚石的力学性能, 增强单晶金刚石刀具的实用性和使用寿命。本文通过对MPCVD单晶金刚石进行高温常压退火和等离子退火两种方式的实验研究, 期望能够提升已经生长的单晶金刚石的力学性能。通过研究发现经过高温退火的单晶金刚石晶体质量和力学性能均有改善, 但当达到一定的温度和时间时, 随着处理温度 and 时间的升高其晶体质量和力学性能会开始有所下降。这是因为一定的高温退火可以有效减少金刚石晶体中的缺陷, 消除内应力, 从而改善晶体质量和力学性能, 但当超过一定的退火温度或时间时, 会出现新的缺陷, 从而导致晶体质量和力学性能变差。通过本文实验数据对比, 发现经过高温常压退火1400°C, 保温4 h退火后的单晶金刚石晶体质量和力学性能最好。

## 关键词

MPCVD单晶金刚石, 高温退火, 力学性能

# Study on Mechanical Properties of MPCVD Single-Crystal Diamond by Annealing at High Temperature

Bingcan Zhao<sup>1</sup>, Kun Xu<sup>1</sup>, Xiaonan Duan<sup>1</sup>, Yutong Pang<sup>1</sup>, Wencheng Li<sup>1</sup>, Yuexuan Wang<sup>1</sup>, Sensen Guo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou Henan

<sup>2</sup>Zhengzhou Pile Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan

Received: Dec. 5<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jan. 10<sup>th</sup>, 2025; published: Jan. 21<sup>st</sup>, 2025

## Abstract

To enhance the mechanical properties of single-crystal diamond and augment the practicability and

文章引用: 赵丙灿, 许坤, 段肖楠, 庞雨桐, 李文成, 王钥莹, 郭森森. MPCVD 单晶金刚石高温退火的力学性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(1): 28-36. DOI: 10.12677/ms.2025.151004

service life of single-crystal diamond tools, this paper undertakes experimental investigations on two annealing methods, namely high-temperature and normal-pressure annealing and plasma annealing of MPCVD single-crystal diamond, with the expectation of elevating the mechanical properties of the grown single-crystal diamond. The research reveals that both the crystal quality and mechanical properties of the single-crystal diamond subjected to high-temperature annealing are improved. However, when a certain temperature and time are reached, the crystal quality and mechanical properties start to decline with the increase in processing temperature and time. This is because a certain high-temperature annealing can effectively reduce the defects in the diamond crystal and eliminate the internal stress, thereby improving the crystal quality and mechanical properties. But when the annealing temperature or time exceeds a certain limit, new defects will emerge, leading to the deterioration of the crystal quality and mechanical properties. Through the comparison of the experimental data in this paper, it is found that the crystal quality and mechanical properties of the single-crystal diamond after high-temperature and normal-pressure annealing at 1400°C for 4 hours are the optimum.

## Keywords

MPCVD Single-Crystal Diamond, High-Temperature Annealing, Mechanical Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

单晶金刚石作为一种在多个领域中具有巨大应用潜力的材料,广泛应用于国防、卫生、医疗以及微电子等行业[1] [2],近年来,科学家们在单晶金刚石的研究中取得了显著进展,逐步拓展了其应用范围,开发出了诸如辐射探测器、超精密手术刀、生物医学传感器、以及航天领域的陀螺仪和新型高功率激光器等多种用途。MPCVD 单晶金刚石因其出色的硬度、耐磨性以及优越的机械性能,广泛应用于对非金属材料和高耐磨材料的精密加工。此外,它在复合材料、高硅铝合金等延展性有色金属的加工中也表现出优异的适应性[3]。

与聚晶金刚石不同,单晶金刚石由于缺乏晶界,其内部结构更加完美。当单晶金刚石被用作刀具的刀头时,切削过程中能够实现极高的表面平整度和锋利度,甚至可达到原子级别的精度。这使得单晶金刚石在精密切削加工中具有显著的优势[4]。单晶金刚石切削刀具广泛应用于超精密加工领域,特别是那些对表面光洁度、几何形状和尺寸精度有极高要求的场景。典型的应用包括磁盘、多面镜、反射镜、陀螺仪等高精度组件的制造。此外,单晶金刚石刀具还在一些传统刀具难以解决的领域表现出独特优势[5]。通过改善单晶金刚石的力学性能,如提高其抗弯强度和耐磨性,可以增强刀具的整体强度和耐用性,从而延长刀具的使用寿命。

Zhu 等人通过对高温高压(HTHP)合成的金刚石进行退火处理,研究了其外延生长层与籽晶之间的界面状态[6]。研究表明,退火处理后,金刚石的拉曼峰位偏移程度显著减少,且应力畸变现象得到有效缓解。顾珊珊等人通过对硼掺杂纳米金刚石(BDND)薄膜进行真空退火研究[7],发现适当的退火处理有助于减少由掺杂引起的薄膜应力,恢复纳米金刚石晶粒的晶格完整性,从而提高电学性能。原亨馨等人通过对人工合成的 Ib 型金刚石大单晶进行高温高压退火处理研究[8],发现经过退火,金刚石中孤立的氮原子发生了聚合反应。随着退火条件的影响,Ib 型金刚石单晶的颜色经历了先加深后褪去的过程,最终转变为

接近无色的 Ia 型金刚石单晶。但是对于高温处理对金刚石力学性能的研究, 鲜有报道。为了进一步探索其中的机理机制和影响效果。本文针对不同高温退火工艺下的 MPCVD 单晶金刚石的力学性能作出了研究, 分析了单晶金刚石在不同退火工艺下力学性能以及晶体质量的变化, 并讨论了产生该变化的原因。

## 2. 实验部分

### 2.1. 单晶制备

本实验采用的是工作频率为 2.45 GHz, 最大功率为 10 KW 的圆柱形微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 装置, 该装置具备优良的真空密封性能(真空度 0.3 pa, 真空漏率  $5 \times 10^{-9}$  pa·m<sup>3</sup>/s), 等离子体球覆盖均匀, 能够有效地生长出高质量且生长速率较高的单晶金刚石。选用合适尺寸的钼台作为生长基底, 钼材料具有出色的耐高温性能、优良的导热性以及较低的热膨胀系数, 这使其能够在 MPCVD 法生长金刚石的高温条件下保持稳定。钼台在温度波动过程中能够有效维持尺寸的稳定, 从而促进金刚石的均匀生长。此外, 钼的热传导性能还在金刚石生长过程中起到了良好的热量传递作用, 保证生长的稳定性和质量。

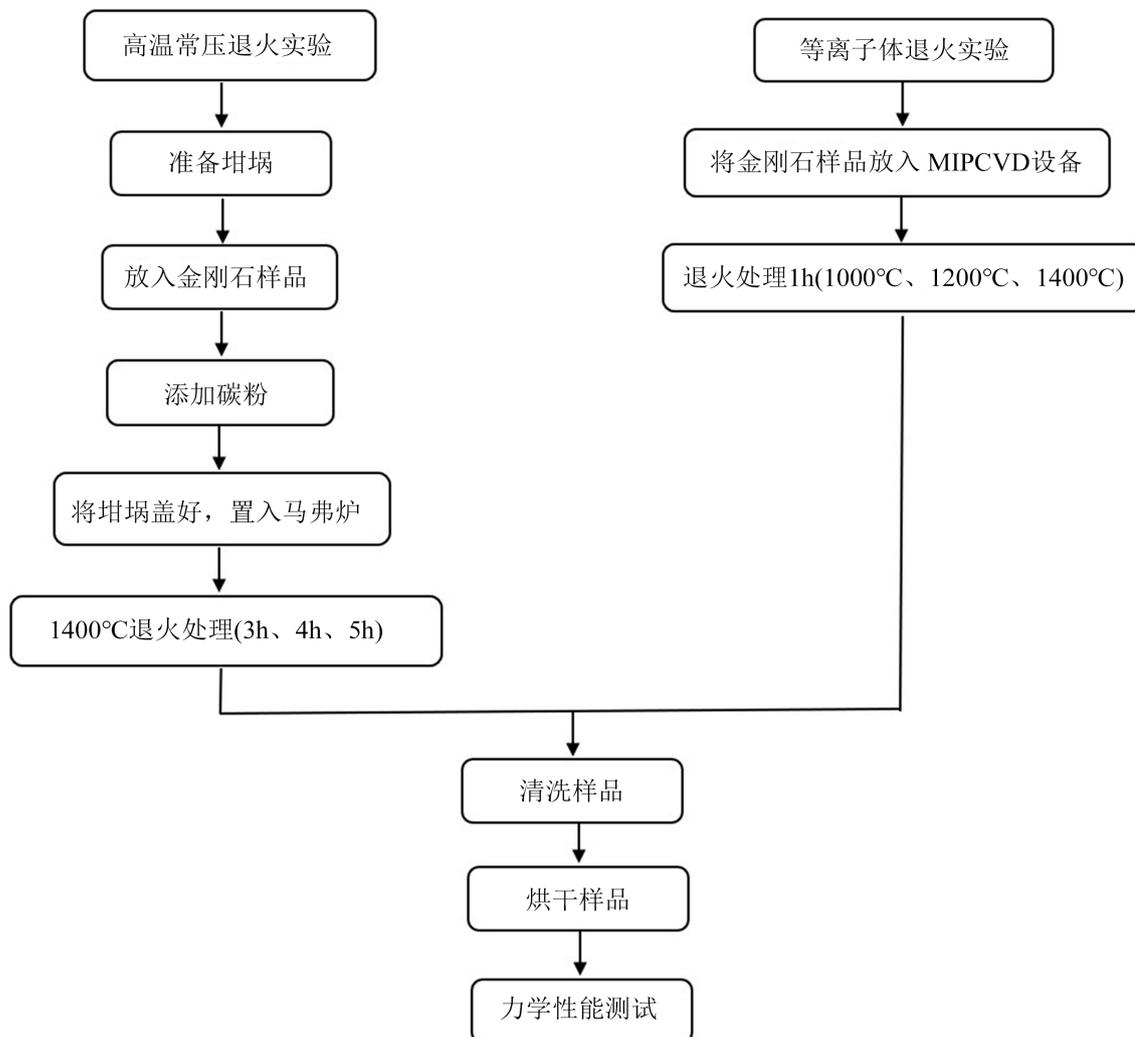
本实验所采用的衬底材料为经镜面抛光处理的 MPCVD 法合成的(100)晶面单晶金刚石晶种。与(110)和(111)晶面单晶金刚石相比, (100)晶面具有较低的生长缺陷概率, 且穿插孪晶的数量较少, 这使其更有利于 MPCVD 法下单晶金刚石的外延沉积。因此, 选择(100)晶面作为本研究中金刚石生长的衬底面[9]。通过金相显微镜分析, 选择了表面平整、内部缺陷和杂质较少且透明度较高的晶种作为衬底材料。这些晶种具有较好的结构完整性和光学性能, 适合作为后续实验的基础衬底[10]。在金刚石晶种的生长面进行抛光处理后, 将其置于浓硝酸与浓硫酸按体积比 1:3 混合的强酸溶液中, 并加热至沸腾, 持续 1 h。待溶液冷却后, 将晶种取出并先使用去离子水进行超声清洗, 以去除表面残留的强酸混合溶液。随后, 依次用丙酮和酒精进行 15 min 的超声清洗, 最后再用去离子水超声清洗 10 min, 并将其烘干。清洗完成后, 称重并测量晶种的厚度, 然后将晶种放入反应腔体中, 进行氢氧等离子体刻蚀。该刻蚀过程有助于去除晶种表面缺陷, 从而优化生长面, 促进单晶金刚石的外延生长。采用微波功率为 7.5 kW、气压为 21 kPa 的条件, 通入体积分数为 6% 的甲烷(CH<sub>4</sub>)气体, 并将生长时间控制在 50 h。经过 50 h 的生长过程后, 逐步降低微波功率和气压, 待单晶金刚石冷却至室温后, 将其取出并备用[11]。

### 2.2. 退火处理

为进一步优化单晶金刚石的力学性能, 采用了高温退火处理。其实验流程如图 1 所示, 首先在马弗炉中进行高温常压退火实验。使用容积为 50 ml 的刚玉弧形坩埚, 将金刚石样品置于坩埚底部, 并在其上方埋入碳粉至坩埚顶部的 1/10 处。这一处理旨在防止金刚石在高温下氧化, 因为在温度超过 700℃ 时, 金刚石在空气中容易发生氧化反应, 转变为碳的氧化物[12]。通过埋入大量碳粉, 可以有效地消耗周围的氧气, 从而避免金刚石氧化。设计实验在 1400℃ 条件下, 分别保温 3 h、4 h、5 h 进行高温退火实验。随后对单晶金刚石进行等离子体退火, 设计实验。在 MPCVD 设备中, 分别以 1000℃、1200℃ 和 1400℃ 的退火温度进行处理, 每个温度条件下退火时间为 1 h。退火完成后, 取出样品并进行清洗和烘干处理。最后, 通过各项测试和表征手段对退火后的单晶金刚石进行力学性能评估。

### 2.3. 测试与表征

采用的是法国 HORIBA France SAS 公司生产的 HR Evolution 型高分辨拉曼光谱仪来分析金刚石样品成分, 该光谱仪使用的激光光源波长为 532 nm, 输出功率为 100 mW, 步长为 0.5 cm<sup>-1</sup>, 光栅分辨率为 1800 g/mm。



**Figure 1.** Flowchart of the experiment for high-temperature annealing treatment  
**图 1.** 高温退火处理实验流程图

在金刚石抗弯强度测试方面，本研究使用了泰斯特仪器公司生产的通用型微机控制高温电子万能试验机。通常采用三点弯曲测试法，在该方法中，试样被放置在两个平行支撑架之间，通过施加垂直于样品轴线的集中力或分布力，迫使试样发生弯曲变形直到断裂，从而测量金刚石的抗弯强度。

磨损实验则采用了鸿宇精工科技公司生产的自动单晶平面磨损试验机。实验过程中，金刚石样品被固定在自动磨臂上，控制在相同的时间条件下进行磨损测试。通过记录并整理不同热处理工艺下样品在相同磨损时间内的磨损量，评估高温退火后金刚石的耐磨性能。

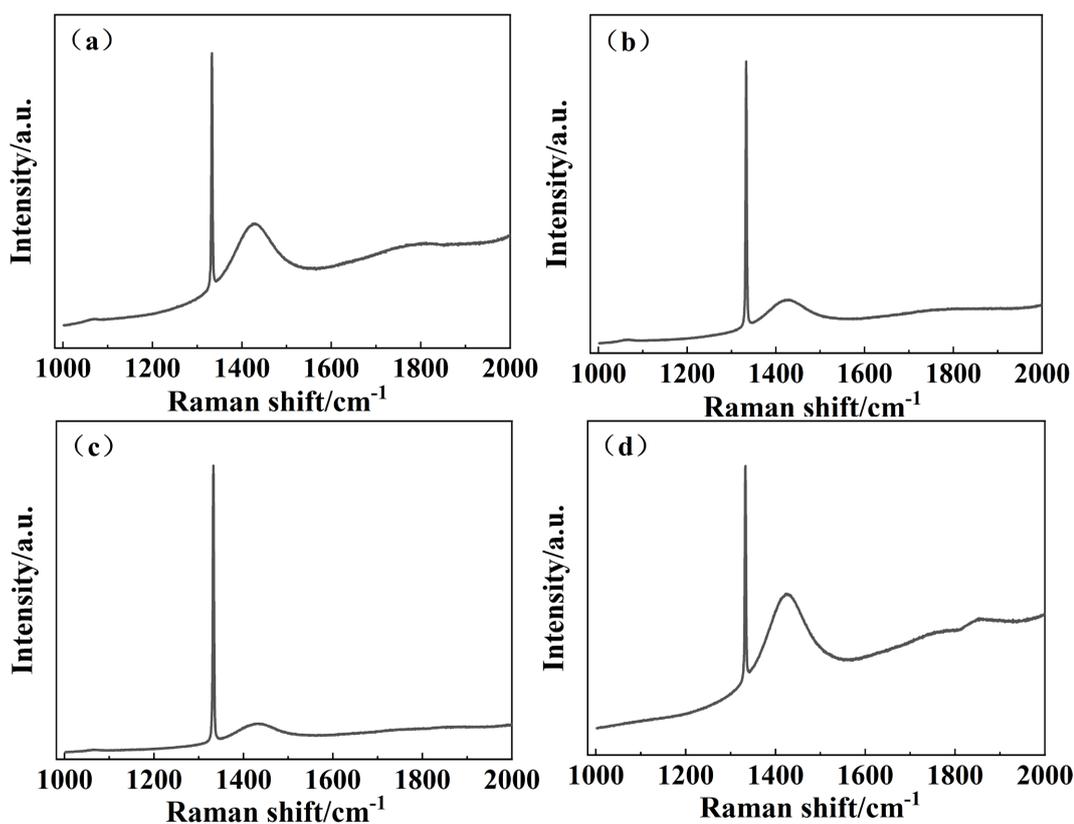
### 3. 结果与讨论

#### 3.1. Raman 分析

拉曼光谱测试是使用最广泛的检测金刚石结晶质量的手段之一，半峰全宽(FWHM)的大小代表金刚石结晶度[13][14]。图 2(a)~(d)分别展示了未处理样品以及在高温常压条件下，金刚石在 1400°C 下退火不同时间(3 h、4 h、5 h)后的拉曼光谱。从图中可以观察到，在 1424  $\text{cm}^{-1}$  附近均出现了缺陷峰，这一峰值通常与金刚石中的应力或缺陷相关[15]。具体而言，当退火时间为 3 h 和 4 h 时，1424  $\text{cm}^{-1}$  处的缺陷峰相

对强度逐渐减弱,而当退火时间延长至 5 h 时,该缺陷峰的强度则再次增加。结合表 1 中的数据分析,随着退火时间的延长,金刚石拉曼光谱的半高宽(FWHM)先呈现减小趋势,随后又出现增大的趋势。这表明,随着退火时间的变化,金刚石的结晶质量在初期得到改善,但随着退火时间过长,新的缺陷可能形成,导致晶体质量出现退化。综合来看,1400℃、保温 4 h 时金刚石的结晶质量最佳。

图 3(a)~(d)分别展示了未处理样品及在不同温度(1000℃、1200℃、1400℃)下进行等离子体退火处理后的单晶金刚石拉曼光谱。根据图示,当退火温度为 1000℃或 1200℃时,1424  $\text{cm}^{-1}$  附近的缺陷峰相对强度随着温度的升高而逐渐减弱。到了 1400℃时,该缺陷峰的强度再次增大,表明晶体内部出现了大量新的缺陷。结合表 2 中的数据,可以看到,随着等离子体退火温度的升高至 1200℃,金刚石拉曼光谱的半高宽(FWHM)有所减小,但变化幅度较小;当退火温度升高至 1400℃时,金刚石的半高宽反而增大。这表明,在等离子体退火过程中,金刚石的结晶质量呈现出先轻微改善后下降的趋势。等离子体退火能够有效降低金刚石晶体中的缺陷密度并释放内应力,从而提高晶体质量。然而,超过一定温度后,过多的缺陷产生会导致晶体质量下降。



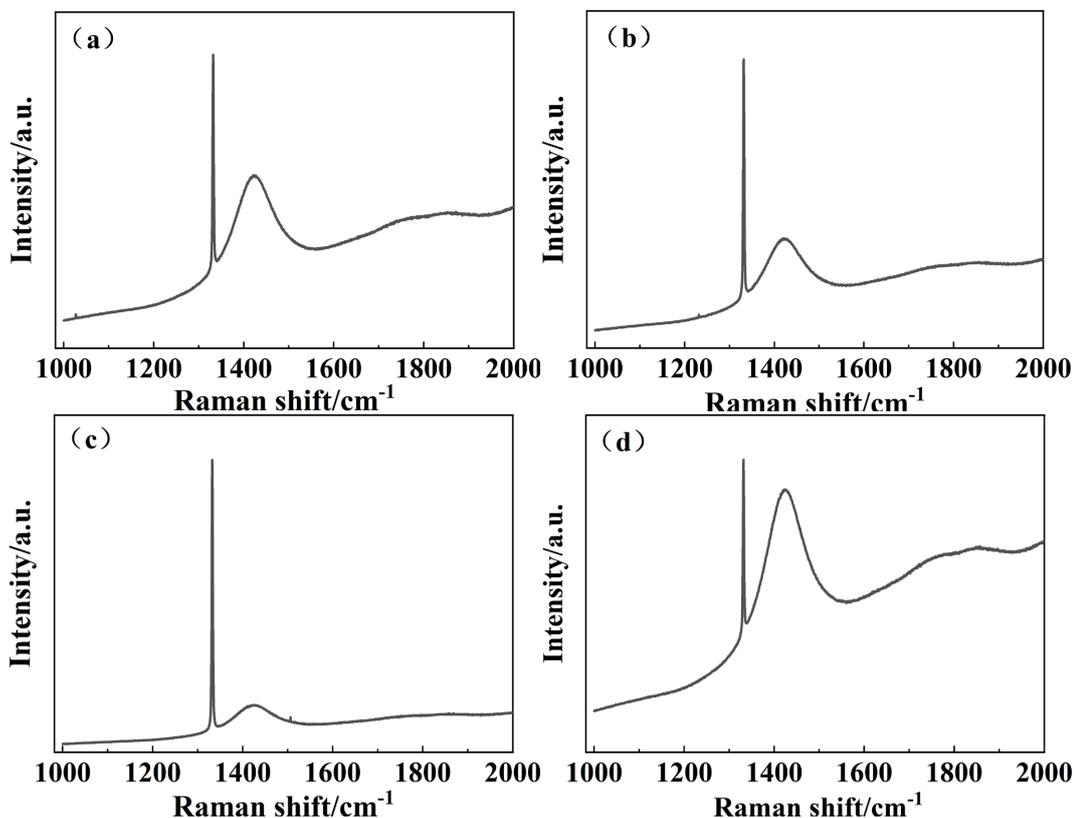
**Figure 2.** Raman spectra of monocrystalline diamond under different annealing time at high temperature and atmospheric pressure

**图 2.** 高温常压退火不同时间下的单晶金刚石的 Raman 光谱图

**Table 1.** Half-height Width (FWHM) of Raman spectra of lower Single-Crystal Diamond at different time of annealing at high temperature and atmospheric pressure

**表 1.** 高温常压退火不同时间的下单晶金刚石拉曼光谱的半高宽(FWHM)

退火时间/h	未处理	3 h	4 h	5 h
拉曼光谱半高宽/ $\text{cm}^{-1}$	3.42	3.22	3.10	4.12



**Figure 3.** Raman spectra of monocrystalline diamond at different temperatures after plasma annealing  
**图 3.** 等离子体退火不同温度下的单晶金刚石的 Raman 光谱图

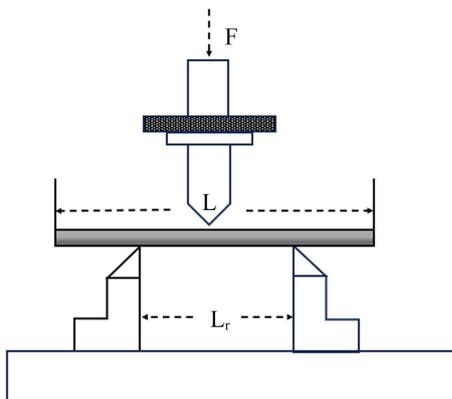
**Table 2.** Half-height Width (FWHM) of Raman spectra of monocrystalline diamond at different plasma annealing temperatures  
**表 2.** 等离子体退火不同温度下的单晶金刚石拉曼光谱的半高宽(FWHM)

退火温度/°C	未处理	1000°C	1200°C	1400°C
拉曼光谱半高宽/cm <sup>-1</sup>	3.53	3.49	3.40	6.46

### 3.2 力学性能分析

将热处理后的样品统一切割为  $6\text{ mm} \times 1.2\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$  的尺寸,采用三点弯曲法进行抗弯强度测试,如图 4 所示。测试条件为加载速度  $0.5\text{ mm/min}$ ,跨距  $4\text{ mm}$ ,直至样品断裂,随后记录并整理数据。将热处理后的样品切割为  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的标准尺寸,置于单晶平面磨机上进行磨损实验,如图 5 所示。在磨削过程中,施加  $1200\text{ g}$  的磨头压力,并保持相同的运行时间( $2\text{ h}$ )。待处理完成后,记录并整理相关数据以供后续分析。

图 6(a)展示了金刚石在不同高温常压退火时间下的单晶金刚石抗弯强度变化,从图中可见,单晶金刚石的抗弯强度呈现出先升高后下降的趋势,这与拉曼光谱的半高宽变化趋势一致。图 6(b)则呈现了金刚石在不同退火时间下的磨损量对比,结果表明,在固定的退火时间内,磨损量表现为先减少后增加的趋势,反映出金刚石的耐磨性呈现先上升后下降的变化趋势,与抗弯强度及拉曼半高宽变化一致。这一现象表明,高温退火通过消除内应力、减少晶体缺陷以及优化晶体结构,有效地提高了单晶金刚石的抗弯强度和耐磨性。当退火温度为  $1400^\circ\text{C}$ 、保温  $4\text{ h}$  时,单晶金刚石的抗弯强度达到最大值  $440 \pm 18\text{ MPa}$ ,耐磨性也处于最高水平。然而,当退火时间延长至  $5\text{ h}$ ,抗弯强度降至  $266 \pm 12\text{ MPa}$ ,耐磨性亦有所下降。



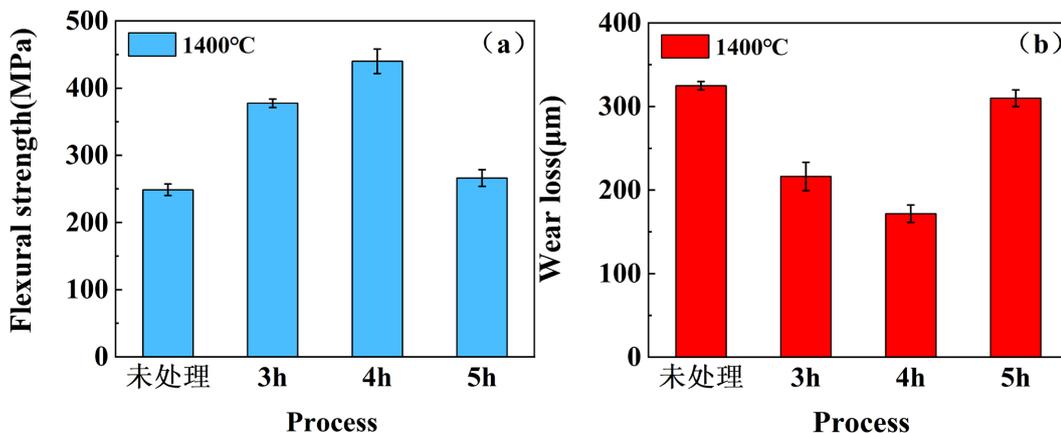
**Figure 4.** Schematic diagram of three-point bending experiment (F is fracture load, L is sample length,  $L_r$  is span of lower fulcrum)

**图 4.** 三点弯曲实验示意图(F 为断裂载荷, L 为样品长度,  $L_r$  为下支点跨距)



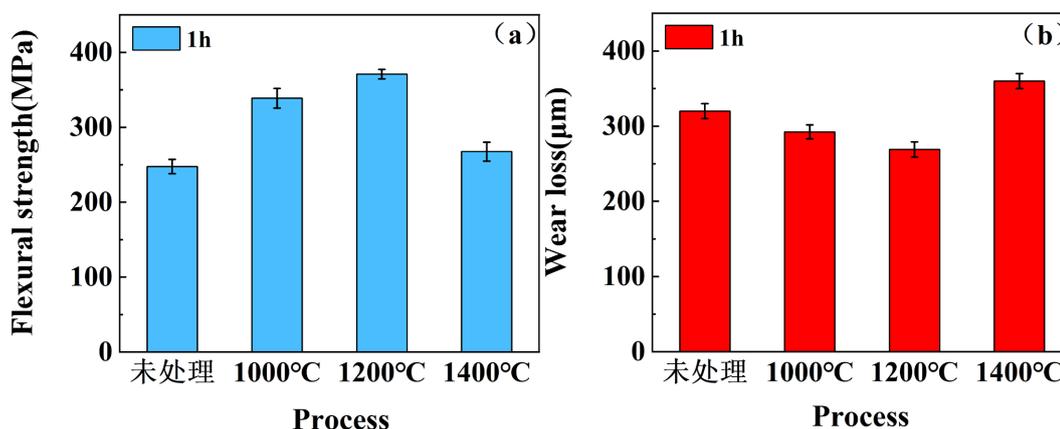
**Figure 5.** Wear test diagram

**图 5.** 磨损实验图



**Figure 6.** Comparison of mechanical properties of monocrystalline diamond under different annealing time at high temperature and atmospheric pressure

**图 6.** 高温常压退火不同时间下的单晶金刚石力学性能对比图



**Figure 7.** Comparison of mechanical properties of monocrystalline diamond at different plasma annealing temperatures

**图 7.** 等离子体退火不同温度下的单晶金刚石力学性能对比图

这表明, 超过一定退火时间后, 晶体内部可能产生新缺陷, 从而导致抗弯强度和耐磨性出现下降趋势。

图 7(a)展示了单晶金刚石在不同等离子体退火温度下的抗弯强度变化。随着退火温度的升高, 单晶金刚石的抗弯强度逐渐增加, 在 1200°C 时达到最大值  $370 \pm 6$  MPa。然而, 当退火温度升至 1400°C 时, 抗弯强度下降至  $267 \pm 12$  MPa。图 7(b)展示了单晶金刚石在不同等离子体退火温度下的磨损量变化。磨损量与金刚石的耐磨性呈反比关系, 由图可知, 随着温度的升高, 单晶金刚石的耐磨性先增加, 在 1200°C 时耐磨性达到最高水平, 而当温度进一步升高至 1400°C 时, 耐磨性开始下降。这一现象可归因于适当的等离子体退火温度能够有效释放晶体生长过程中所积累的内部残余应力, 改善晶体结构质量, 从而提高金刚石的抗弯强度和耐磨性。然而, 当超过一定的退火温度时, 晶体内部可能会出现新的缺陷, 或由于热应力的积累, 导致金刚石的抗弯强度和耐磨性发生变差。

#### 4. 结论

本文研究了 MPCVD 法制备的单晶金刚石在高温常压退火与等离子体退火两种工艺下的晶体质量与力学性能变化。结果表明, 在 1400°C 高温常压退火条件下, 随着退火时间的延长, 金刚石的晶体质量和力学性能显著提高, 但当退火时间过长时, 晶体质量和力学性能反而下降。等离子体退火条件下, 随着退火温度升高, 金刚石晶体质量和力学性能略有改善, 但超过一定温度后, 则出现下降趋势。该现象可能由高温退火减少晶体结构缺陷和内应力所致, 然而过高的退火温度和过长的退火时间可能引入新缺陷, 影响金刚石质量和力学性能。通过对比两种退火工艺, 发现经过高温常压退火在 1400°C, 保温 4 h 处理后的单晶金刚石的晶体质量与力学性能表现最佳。

#### 参考文献

- [1] Widmann, C.J., Müller-Sebert, W., Lang, N. and Nebel, C.E. (2016) Homoepitaxial Growth of Single Crystalline CVD-Diamond. *Diamond and Related Materials*, **64**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.12.016>
- [2] Shikata, S. (2016) Single Crystal Diamond Wafers for High Power Electronics. *Diamond and Related Materials*, **65**, 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.013>
- [3] 周玉海, 秦哲, 王成勇. 金刚石刀具性能及其应用研究[J]. 机械设计与制造, 2009(6): 158-160.
- [4] Topic, F. and Obata, K. (2016) Single-Crystal Diamond Cutting Tool for Ultra-Precision Processing. *SEI Technical Review*, No. 82, 82-88.
- [5] 冯克明. PCD/PCBN 切削刀具的发展浅析[J]. 珠宝科技, 2003(5): 5-8.
- [6] Zhu, X., Liu, J., Shao, S., Zhao, Y., Tu, J., Chen, L., et al. (2020) Effect of LPHT Annealing on Interface Characteristics

- between HPHT Ib Diamond Substrates and Homoepitaxial CVD Diamond Layers. *Journal of Materials Research*, **35**, 527-536. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.407>
- [7] 顾珊珊, 胡晓君, 黄凯. 退火温度对硼掺杂纳米金刚石薄膜微结构和 p 型导电性能的影响[J]. 物理学报, 2013, 62(11): 512-521.
- [8] 原亨馨, 臧传义, 刘博, 等. 高温高压处理 Ib 型金刚石的颜色变化研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2017, 37(1): 70-73.
- [9] 罗凯. 宝石级单晶金刚石外延生长的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [10] Volpe, P., Muret, P., Omnes, F., Achard, J., Silva, F., Brinza, O., *et al.* (2009) Defect Analysis and Excitons Diffusion in Undoped Homoepitaxial Diamond Films after Polishing and Oxygen Plasma Etching. *Diamond and Related Materials*, **18**, 1205-1210. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.04.008>
- [11] Li, Y.F., Su, J.J., Liu, Y.Q., Ding, M.H., Li, X.L., Wang, G., *et al.* (2014) Design of a New TM021 Mode Cavity Type MPCVD Reactor for Diamond Film Deposition. *Diamond and Related Materials*, **44**, 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.02.010>
- [12] 曾旭, 王峨锋, 李莉莉, 等. 3mm 回旋行波管微波等离子体化学气相沉积金刚石输出窗[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(11): 120-124.
- [13] Bogdan, G., Nesládek, M., D'Haen, J., Maes, J., Moshchalkov, V.V., Haenen, K., *et al.* (2005) Growth and Characterization of Near-Atomically Flat, Thick Homoepitaxial CVD Diamond Films. *Physica Status Solidi (a)*, **202**, 2066-2072. <https://doi.org/10.1002/pssa.200561930>
- [14] 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.
- [15] Takayama, N. and Yan, J. (2017) Laser Irradiation Responses of a Single-Crystal Diamond Produced by Different Crystal Growth Methods. *Applied Sciences*, **7**, Article No. 815. <https://doi.org/10.3390/app7080815>