

基于第一性原理的钴扩散对氢封端金刚石(100)表面沉积的影响*

刘嘉乐 韩杨 简小刚†

(同济大学机械与能源工程学院, 上海 201804)

(2025 年 10 月 29 日收到; 2025 年 11 月 23 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了 Co 的扩散对氢封端金刚石 (100) 表面沉积的影响. 通过构建不同层含 Co 的氢封端金刚石 (100) 表面模型, 模拟了金刚石沉积过程中的脱氢反应和碳氢基团吸附反应. 计算结果显示: 当基底中含 Co 时, 脱氢反应的能垒显著提高, 反应难度相应增加, 且提高的幅度和表面 H 原子与 Co 原子在基底表面的投影之间的距离 $D_{\text{Co-H}}$ 在一定范围内呈正相关; Co 越接近表面, 脱氢反应的能垒也会越高, 但这种影响显著小于 $D_{\text{Co-H}}$ 对能垒的影响; CH_3 在活性位点处的吸附能相比不含 Co 时提高, CH_2 和 CH 的吸附能随着 Co 所在层数的不同而各不相同, 这种影响使得金刚石生长过程中的主要碳氢基团 CH_3 更难吸附, 从而降低金刚石沉积的质量.

关键词: 金刚石, 钴, 吸附能, 第一性原理

DOI: 10.7498/aps.75.20251474

CSTR: 32037.14.aps.75.20251474

1 引言

当前, 硬质合金基底金刚石涂层工具由于既有金刚石高硬度、高耐磨性、高导热性、高稳定性的优点 [1-3], 又具备硬质合金高韧性的优点 [4], 已成为切削加工高硅铝合金、铝基复合材料、工程陶瓷、纤维增强塑料等领域最具潜力的工具之一, 并日益受到相关行业的重视. 然而, 硬质合金基底中钴黏结剂 [5-7] 的存在却影响了金刚石涂层的质量, 是困扰金刚石涂层工具制备与应用的一个关键问题. 基底中的钴黏结剂一方面具备缓冲切削热应力、提高抗冲击韧性等核心功能, 但另一方面, 钴的存在使得金刚石在化学气相沉积的过程中容易被催化形成石墨或其他非金刚石碳相 [8,9], 实验结果也表明, 硬质合金基底中存在钴时难以沉积出高质量金刚石薄膜 [10-12]. 而针对钴的存在, 现在主要采取不同的

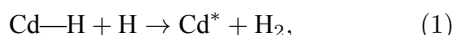
预处理技术以减轻钴对金刚石沉积的负面作用, 例如酸洗法 [13]、等离子体刻蚀法 [14]、中间层法等 [15]. 这些方法尽管降低了钴的石墨催化效应, 但同样也带来了其他的负面效果, 例如降低了基底的韧性, 增加了制备成本等. 事实上, 在采用这些处理方法的情况下, 硬质合金基底内部的一部分钴在金刚石沉积过程中仍然会扩散至薄膜-基底界面以及薄膜中 [16-18], 从而影响金刚石涂层质量. 因此, 为了降低钴在沉积过程中的催化效应, 又不削弱钴在硬质合金基底中的黏结作用, 需要对钴在金刚石沉积过程中的作用机制进行深入探究, 再制定相应的沉积工艺, 以此改善金刚石涂层工具的综合力学性能.

为了对钴在金刚石沉积过程中的作用机制进行探究, 需要先确定金刚石沉积过程中的关键反应. 在金刚石沉积的生长过程中, 通入反应腔内的反应气体通常为甲烷和氢气, 这两种气体在外部能量的作用下被激活, 转变成各类型的碳氢活性基团

* 国家自然科学基金 (批准号: 50605047, 51275358) 和中央高效基本科研业务费专项资金 (批准号: 20140750) 资助的课题.

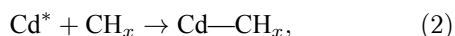
† 通信作者. E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn

以及原子氢^[19]. 此时金刚石内部维持着稳定的 sp^3 键, 但表面的碳原子会存在悬挂键, 为了防止其交叉反应而重建石墨表面, 通常由反应气氛中的原子氢吸附于悬挂键上而形成氢封端金刚石^[20] 表面, 以保持金刚石晶格的稳定^[21]. 在金刚石生长的过程中, 反应腔中游离的氢原子会与氢封端金刚石表面的氢原子发生脱氢反应, 将与表面碳原子相连的氢原子萃取出来, 形成生长活性位点, 该脱氢反应的反应式为



式中, $Cd-H$ 为氢封端的金刚石基底, Cd^* 为带有表面悬挂键的金刚石基底.

此后, 反应腔中的碳氢基团会在金刚石表面的生长活性位点处吸附成键, 本研究主要关注利用 CH_4/H_2 作为气源的 CVD 过程, 考虑的主要碳氢基团包括 CH , CH_2 , CH_3 , 其参与吸附反应的反应式为



式中, CH_x 为参与吸附反应的碳氢基团, x 可取 1, 2, 3.

碳氢基团在活性位点处吸附后, 其氢原子同样会发生脱氢反应, 形成活性位点, 由此周而复始, 实现了金刚石涂层的生长. 在金刚石涂层生长的过程中, 最重要的两个反应即为脱氢反应以及碳氢基团的吸附反应.

本文将基于密度泛函理论, 计算并分析含钴的硬质合金基底中, 钴在金刚石薄膜内不同扩散深度对于氢封端金刚石表面脱氢产生活性位点、不同碳氢基团在活性位点处吸附的影响, 从原子尺度探究钴在金刚石沉积过程中的影响及其作用机制, 为钴的催化效应抑制技术提供参考依据.

2 计算方法及几何模型

2.1 过渡态搜索

过渡态理论认为反应物和生成物之间存在一个势能较高的过渡态络合物, 反应物需要足够的能量达到过渡态才能完成反应过程, 这部分能量即为反应的能垒. 在模型计算时, 采用 Materials Studio 仿真软件 DMol3 模块中的 TS Search 进行过渡态搜索, 搜索方法采用 complete LST/QST, 即执行单个线性同步过渡 (linear synchronization transi-

tion, LST) 方法并重复使用共轭梯度法优化和二次同步过渡 (quadratic synchronization transition, QST) 极大值方法进行后续处理, 最低能量路径 (MEP) 基于 NEB (nudged elastic band) 方法寻找, 直到确定过渡态结构, 最大迭代次数设置为 200. NEB 方法引入一个虚拟弹簧力, 连接路径上的相邻点, 以确保路径的连续性和力的投影, 从而使体系收敛到最小能量路径. 收敛判据设置最大能量偏差为 1×10^{-6} a.u., 最大应力改变量为 0.02 Ha/nm, 最大位移为 5×10^{-4} m^[22].

具体计算过程如下: 首先构建反应物和生成物模型; 其次对模型进行弛豫, 弛豫参数与吸附能计算中的参数保持一致, 如果弛豫后的频率存在虚频则需要进一步调整模型; 分别对反应物和生成物进行原子配对, 生成反应动画并进行过渡态搜索; 最后对搜索得到的过渡态进行确认, 直到过渡态频率存在唯一虚频则其为所求过渡态.

2.2 吸附能计算

在化学气相沉积法沉积金刚石薄膜反应中, 反应腔中游离的基团或粒子向吸附表面运动并最终停止于吸附表面之上, 基团或粒子在此过程中速度逐渐降低, 动能逐渐减小, 这一过程中释放出的能量为吸附能, 其计算公式为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sum}} - E_{\text{slab}} - nE_C, \quad (3)$$

式中, E_{ads} 为吸附能, E_{sum} 为粒子吸附后的金刚石基底总能量, E_{slab} 为粒子吸附前金刚石基底总能量, n 为吸附粒子数量, E_C 为吸附粒子自由能. 若吸附能为负值, 则代表吸附过程为放热反应, 被吸附粒子可以实现吸附, 且吸附能绝对值越大, 吸附结构越稳定; 若吸附能为正值, 代表吸附过程为吸热反应, 粒子难以被吸附.

在 Material Studio 软件的 Dmol3 模块中使用基于密度泛函理论的平面波赝势法进行仿真计算, 选择具有 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似 (GGA) 作为交换相关泛函来描述电子与电子的相互作用, 引入 TS 方法进行色散校正. 计算选用带有极化函数的双数值基组 DNP, 考虑自旋极化效应, 布里渊区取样选用 Monkhorst-Pack 方法的最高精度, 选用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点网格, 平面波截断能设为 450 eV, 能量计算收敛判据为原子能量最大改变量为 1×10^{-5} Ha, 原子最大应力为 0.02 Ha/nm, 原子的最大位移为 5×10^{-4} nm^[23].

2.3 几何模型构建

在本文中, 通过 Material Studio 软件建立金刚石的单晶胞模型, 为确保计算所用模型的稳定性, 对金刚石的结构进行了充分的弛豫. 金刚石的晶格常数 $a = b = c = 3.556 \text{ \AA}$, 弛豫后的晶格常数 $a = b = c = 3.526 \text{ \AA}$. 误差结果小于 1%, 该结果表明, 本研究所使用的参数能够保证足够的准确性.

金刚石涂层沉积过程中主要生长面为 (100) 面, 在对金刚石 (100) 基底模型进行建模前, 考虑到表面效应, 需要确保其原子层有足够的厚度, 但原子层数越厚, 计算成本越高, 此处通过表面能收敛性测试来选择原子层的厚度^[24,25], 表面能的计算公式为

$$E_{\text{surface}} = \frac{1}{2S} (E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}), \quad (4)$$

式中, E_{surface} 为表面能, E_{slab} 为通过计算弛豫后的基底模型的能量, E_{bulk} 为单个晶胞的能量, n 为表面模型中的总原子数, S 为基底模型表面面积.

图 1 所示为金刚石 (100) 基底模型在原子层数取 2—14 层时表面能大小的折线图, 表面能通过 (4) 式计算得到. 从图 1 可以看出, 在原子层厚度大于等于 8 之后, 表面能已经趋于稳定, 因此金刚石 (100) 基底模型的原子层数确定为 8 层.

建立模型流程如图 2 所示. 具体过程如下: 金刚石单晶胞模型如图 2(a) 所示, 沿 (100) 晶面切去 8 层的金刚石表面, 得到如图 2(b) 所示的金刚石 (100) 晶面模型, 在此基础上构建大小为 $7.54 \text{ \AA} \times 7.54 \text{ \AA}$ 的超晶胞, 并建立真空层以消除周

期性带来的影响, 真空层厚度选择为 $15 \text{ \AA}$, 超晶胞模型如图 2(c) 所示. 为保证表面结构的稳定性, 在金刚石模型的表面每个碳原子连接一个 H 原子形成氢封端表面, 如图 2(d) 所示. 计算过程中固定底部 2 层 C 原子, 其余原子自由弛豫.

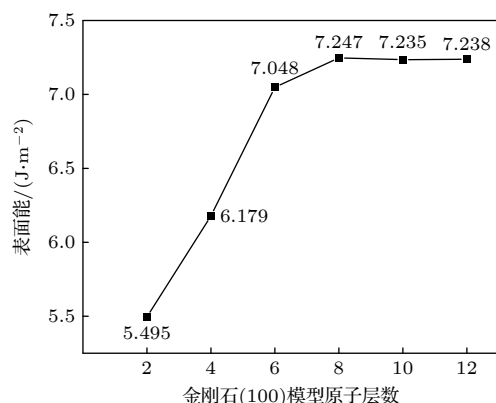


图 1 金刚石 (100) 基底模型原子层厚度表面能收敛性测试结果

Fig. 1. Convergence test results of surface energy for the atomic-layer thickness of the diamond (100) model.

3 结果与分析

3.1 脱氢反应分析

为了探究 Co 原子在金刚石薄膜中的扩散深度对于金刚石沉积过程中脱氢反应的影响, 本文先分别将氢封端金刚石 (100) 基底模型中不同层的一个 C 原子替换为 Co 原子, 以建立含扩散至不同深度 Co 原子的氢封端金刚石 (100) 基底模型. 由于 Co 原子通常无法直接扩散至金刚石最表面一层,

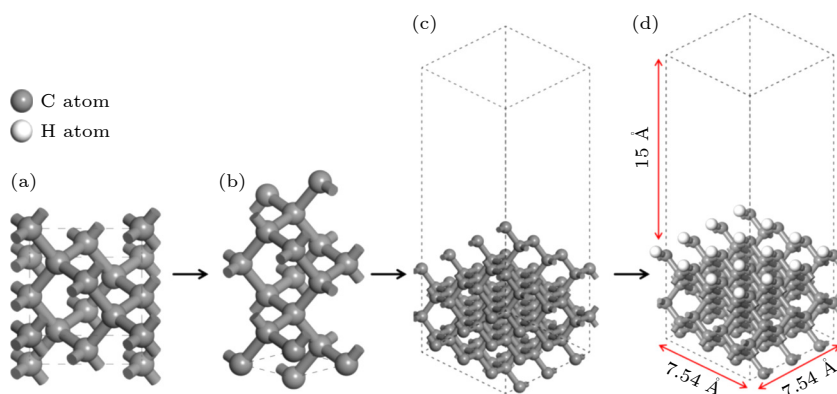


图 2 氢封端的金刚石 (100) 基底模型建模过程 (a) 金刚石单晶胞模型; (b) 金刚石 (100) 晶面模型; (c) 金刚石 (100) 超晶胞模型; (d) 氢封端金刚石 (100) 模型

Fig. 2. Modeling process for the hydrogen-terminated diamond (100) surface: (a) Diamond single crystal cell model; (b) diamond (100) crystal face model; (c) diamond (100) supercell model; (d) hydrogen-terminated diamond (100) model.

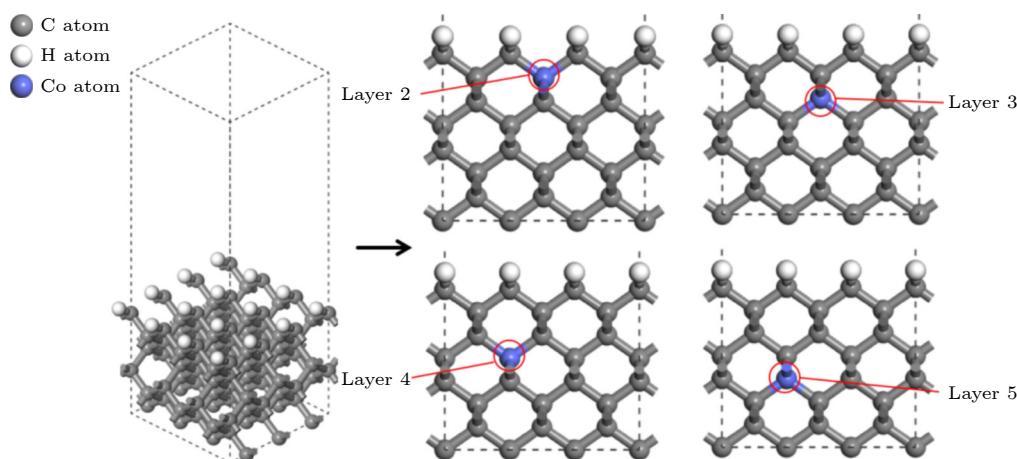


图3 不同层数含 Co 的金刚石基底模型

Fig. 3. Diamond substrate models containing Co atoms at varying layers.

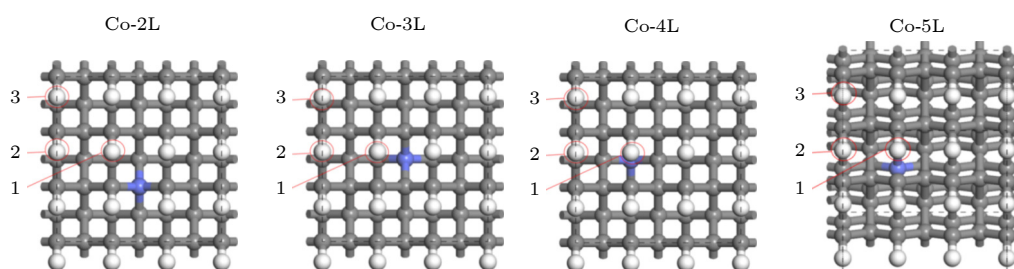


图4 不同层含 Co 的氢封端金刚石基底中萃取 H 选择示意图

Fig. 4. Schematic diagram for the selection of dehydrogenation sites in hydrogen-terminated diamond substrates with Co atoms at varying layers.

因此建立 Co 原子分别在距表面 2—5 层的金刚石 (100) 基底模型, 并在此基础上进行不同位点脱氢反应的模拟计算. Co 原子所在层数如图 3 所示.

对于不同层含 Co 原子的金刚石基底模型, 分别将从表面起第 n 层含 Co 的基底模型编号为 Co- n L, 并从其表面选取 3 个不同位点的 H 原子进行脱氢反应的模拟计算, 根据选取的 H 原子在俯视图平面中与 Co 原子的距离, 距离从近到远分别编号为 1, 2, 3, 如图 4 所示.

通过过渡态搜索对脱氢反应进行仿真计算, 得到理想氢封端金刚石 (100) 基底的反应能垒 $E_{\text{bar}0}$ 和反应热 $E_{\text{r}0}$, 以及不同层含 Co 的氢封端金刚石 (100) 基底发生脱氢反应的反应能垒 E_{bar} 和反应热 E_{r} . 反应能垒是指反应物达到化学反应的转化状态时需克服的能量壁垒, 反应能垒越低, 反应越容易发生; 反应热指化学反应前后的能量差, 正值代表为吸热反应, 负值代表为放热反应.

通过计算上述模型的反应能垒和反应热, 并将结果加以比较, 可以直观地反映出 Co 扩散至金刚石薄膜的不同层时对于金刚石沉积反应中脱氢反

应的影响, 进而反映出在不同层含 Co 影响下的活性位点产生难易程度. 计算结果如表 1 所列, 其中第 1 行数据为理想氢封端金刚石 (100) 基底的脱氢反应计算结果.

表 1 脱氢反应的反应能垒及反应热

Table 1. Reaction energy barrier and reaction enthalpy for dehydrogenation reaction.

Co 所在层数	H 编号	反应能垒/ (kcal·mol ⁻¹)	反应热/ (kcal·mol ⁻¹)
—	—	20.375	-12.576
2	1	40.106	-9.417
	2	69.881	-8.525
	3	81.122	-7.879
3	1	32.358	-9.697
	2	60.472	-8.151
	3	78.786	-7.521
4	1	30.201	-9.254
	2	60.274	-8.487
	3	57.396	-8.284
5	1	33.575	-9.184
	2	60.857	-8.845
	3	65.362	-7.765

根据表 1 数据可知, Co 的存在使脱氢反应的能垒大幅度增大, 反应所释放的热量略微减小, 从而导致反应更难以进行. 并且距离 Co 越远的 H, 脱氢反应的能垒越高. 反应热则表现为 1 号 H 原子的脱氢反应所释放的热量相比 2 和 3 号 H 原子略高, 而 2 和 3 号 H 原子之间则相差不大. 基底中含 Co 时, 1 号 H 原子处最容易发生脱氢反应, 且其反应能垒显著低于 2 和 3 号 H 原子; Co 在 2 层时, 1 号 H 原子处脱氢反应能垒与 2 号 H 原子最为接近, 但最接近的情况下, 该 2 号 H 的脱氢反应能垒仍然比 1 号 H 高出 74.24%.

基底中存在 Co 原子时, 1 号 H 原子与 2 和 3 号 H 原子脱氢反应的反应能垒和反应热存在差异, 并且相同位置下的 H 原子脱氢反应能垒与反应热也会由于 Co 原子所在层数不同存在差异. 经过数值的计算与分析, 这种差异和该 H 原子与 Co 原子在基底表面的投影之间的距离 $D_{\text{Co-H}}$ 存在一定关系, 这一距离关系如表 2 所列.

表 2 Co 原子与 H 原子在表面投影的距离
Table 2. Projected distance between Co atoms and H atoms on the surface.

Co所在层数	Co在表面投影坐标/Å	H编号	H在表面投影坐标/Å	距离 $D_{\text{Co-H}}$ /Å
2	(-2.451, 2.514)	1	(-3.709, 4.098)	2.022
		2	(-6.223, 4.098)	4.091
		3	(-6.223, 6.613)	5.570
3	(-2.451, 3.772)	1	(-3.709, 4.098)	1.299
		2	(-6.223, 4.098)	3.786
		3	(-6.223, 6.613)	4.722
4	(-3.709, 3.772)	1	(-3.709, 4.098)	0.326
		2	(-6.223, 4.098)	2.536
		3	(-6.223, 6.613)	3.794
5	(-3.709, 2.514)	1	(-3.709, 4.098)	1.584
		2	(-6.223, 4.098)	2.972
		3	(-6.223, 6.613)	4.808

结合表 1 和表 2 即可得知, $D_{\text{Co-H}}$ 较大时, 反应能垒通常也较大. 例如: $D_{\text{Co2-H3}}$ 大小为 5.57 Å, 其脱氢反应能垒大小为 81.122 kcal/mol; $D_{\text{Co3-H3}}$ 大小为 4.722 Å, 其脱氢反应能垒大小为 78.786 kcal/mol; $D_{\text{Co5-H3}}$ 大小为 4.808 Å, 其脱氢反应能垒大小为 65.362 kcal/mol; 而当 $D_{\text{Co-H}}$ 从 5.57 Å 降低至 2.022 Å 时, 脱氢反应能垒由 81.122 kcal/mol 降低至 40.106 kcal/mol. 此外, Co 所在层数距离表面越远, 反应能垒也会存在一定程度的减小, 例如 Co 从第 2 层到第 5 层时, 3 号氢处的脱氢反应

能垒由 81.122 kcal/mol 降低至 65.362 kcal/mol

对比每一层的数据可以得出, Co 所在层数对于脱氢反应能垒与反应热的影响较为有限, 该影响显著小于 $D_{\text{Co-H}}$ 对脱氢反应产生的影响.

3.2 吸附反应分析

为了利用理论方法研究金刚石沉积过程中基底与活性烃基之间的相互作用机制, 必须首先计算每个活性基团的自由能. 在 Materials Studio 的 Dmol3 模块中, 建立了一个尺寸为 10 Å×10 Å×10 Å 的晶胞, 各种碳氢基团位于其中心, 以减轻计算过程中晶胞间的周期性影响. 经计算, 各种碳氢基团 CH, CH₂, CH₃ 的自由能分别为 -1045.68 eV, -1063.92 eV, -1082.54 eV.

为了探究 Co 原子在金刚石薄膜中的扩散深度对于金刚石沉积过程中碳氢基团吸附反应的影响, 需要先确定吸附反应发生的具体活性位点. 前文的仿真计算中已经得到了不同层含 Co 原子、带有 3 种不同活性位点的氢封端金刚石 (100) 基底模型, 并得到 1 号 H 的反应能垒在各层含 Co 时均显著地小于 2 和 3 号 H 的反应能垒. 这表明 1 号 H 更容易发生脱氢反应, 即更容易产生活性位点. 因此, 为了计算准确同时节约算力, 吸附计算将在 1 号 H 发生脱氢反应, 并在相应位置产生活性位点的模型基础上进行.

在不同层含 Co 原子的氢封端金刚石 (100) 基底模型上方分别放置 CH₃, CH₂, CH 三种碳氢活性基团, 放置高度设置为 3 Å, 距离大于体系中各粒子的范德瓦耳斯直径, 模型如图 5 所示.

通过仿真分析分别计算碳氢基团在理想金刚石基底与含 Co 金刚石基底上的吸附能, 得到不同基底的总能量、单一碳氢基团吸附后基底总能量、碳氢基团吸附的成键情况. 成键情况如表 3 所列, 其中括号内为与活性位点相邻碳成键键长, 括号外为与活性位点成键键长. 通过 (3) 式计算即可得到吸附能, 结果如表 4 和表 5 所列.

表 3 碳氢基团与不同层含 Co 氢封端金刚石 (100) 基底成键键长情况 (单位: Å)

Table 3. Bonding conditions between hydrocarbon groups and hydrogen-terminated diamond (100) substrates doped with Co at varying layers.

	Co-2L	Co-3L	Co-4L	Co-5L
CH ₃	—	1.5	1.549	1.53
CH ₂	1.342	1.352	1.549(1.599)	1.555(1.605)
CH	1.245	1.566(1.593)	1.499(1.528)	1.506(1.531)

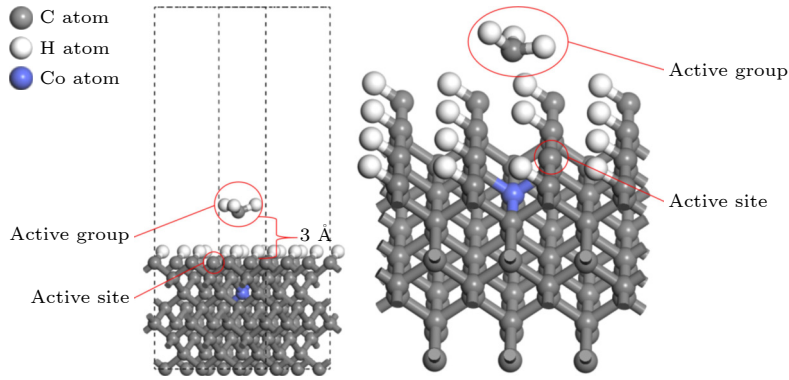


图 5 吸附反应模型示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the adsorption reaction model.

表 4 碳氢基团在无 Co 氢封端金刚石 (100) 基底的吸附能

Table 4. Adsorption energy of hydrocarbon groups on Co-free hydrogen-terminated diamond (100) substrate.

吸附基团	基底能量/eV	吸附后总能量/eV	吸附能/eV
CH ₃		-75788.76	-6.56
CH ₂	-74699.65	-75771.41	-7.83
CH		-75753.75	-8.42

表 5 碳氢基团在含 Co 氢封端金刚石 (100) 基底的吸附能

Table 5. Adsorption energy of hydrocarbon groups on Co-doped hydrogen-terminated diamond (100) substrate.

Co所在层数	吸附基团	基底能量/eV	吸附后总能量/eV	吸附能/eV
2		-111300.34	-112371.48	11.40
3	CH ₃	-111296.71	-112385.24	-5.99
4		-111284.45	-112370.07	-3.08
5		-111284.74	-112370.95	-3.67
2		-111300.34	-112357.70	6.56
3	CH ₂	-111296.71	-112368.94	-8.31
4		-111284.45	-112356.33	-7.96
5		-111284.74	-112357.49	-8.83
2		-111300.34	-112340.72	5.30
3	CH	-111296.71	-112351.80	-9.41
4		-111284.45	-112337.43	-7.29
5		-111284.74	-112339.59	-9.17

当 Co 在第 2 层时, 如图 6 所示, CH₃ 在充分弛豫后无法吸附在活性位点处, CH₂ 与活性位点处的 C 原子所成碳-碳键长为 1.342 Å, CH 所成键长为 1.245 Å, 均小于理想金刚石中的碳-碳键长 1.54 Å, 此时金刚石的生长受到较大程度的抑制. 分析吸附能计算结果可知, 当 Co 在第 2 层时, 3 种碳氢基团在活性位点处的吸附能分别为: CH₃ 为 11.4 eV,

CH₂ 为 6.56 eV, CH 为 5.3 eV, 均大于零, 表明该结构热力学不稳定, 此时碳氢基团难以吸附, 且生长过程中主要基团 CH₃ 的吸附最为困难. 即 Co 在第 2 层时, 所有碳氢基团吸附难度均增加.

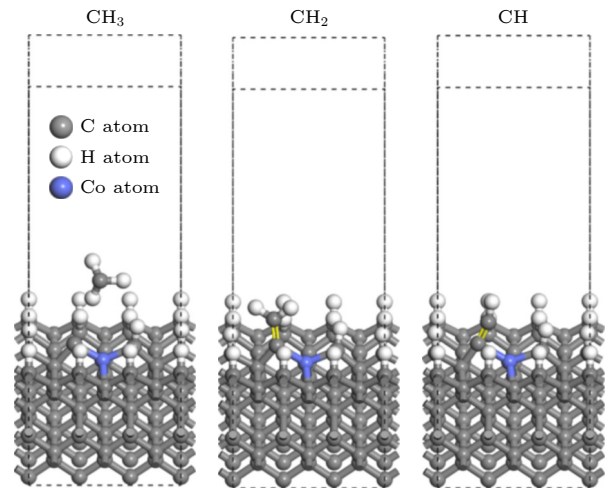


图 6 Co 在第 2 层时碳氢基团与基底成键情况

Fig. 6. Bonding conditions between hydrocarbon groups and the substrate when Co is positioned in the second layer.

当 Co 在第 3 层时, 如图 7 所示, 3 种基团在充分弛豫后均吸附于活性位点处, 其中 CH₃ 所成键长为 1.5 Å, 略小于理想金刚石中的碳-碳键长 1.54 Å; CH₂ 所成键长为 1.352 Å, 小于金刚石键长; CH 在与活性位点成键的同时, 将相邻位置 C 原子上的 H 萃取下来, 并与该 C 原子和活性位点的 C 原子同时成键, 与活性位点处 C 原子所成碳-碳键长为 1.566 Å, 与相邻 C 原子所成碳-碳键长为 1.593 Å, 两者均大于金刚石的键长. 分析吸附能计算结果可知, CH₃ 的吸附能 -5.99 eV 相较无 Co 情况下的 -6.56 eV 略有增大, 而 CH₂ 的吸附能 -8.31 eV 相较无 Co 情况下的 -7.83 eV 和 CH 的吸附能 -9.41 eV

相较无 Co 情况下的 -8.42 eV 均有一定程度的降低. 即 Co 在第 3 层时, CH_3 的吸附难度相对增加, CH_2 和 CH 的吸附难度降低.

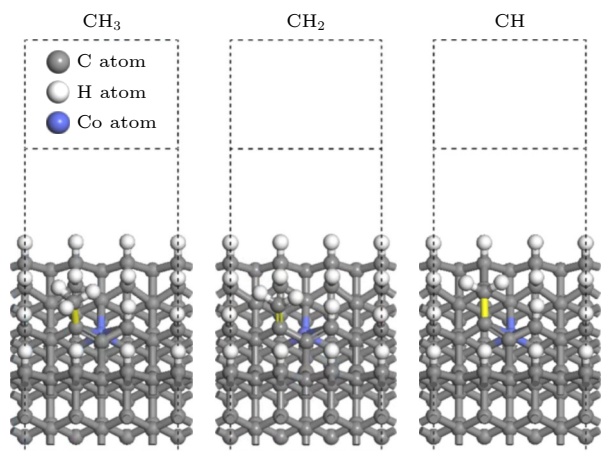


图 7 Co 在第 3 层时碳氢基团与基底成键情况

Fig. 7. Bonding conditions between hydrocarbon groups and the substrate when Co is positioned in the third layer.

当 Co 在第 4 层时, 如图 8 所示, 3 种基团在充分弛豫后均吸附于活性位点处, 其中 CH_3 和 CH_2 与活性位点处 C 原子所成碳-碳键长均为 1.549 Å, 略大于金刚石键长 1.54 Å, CH_2 与活性位点处 C 原子成键的同时也与相邻 C 原子成键, 键长为 1.599 , 大于金刚石键长. CH 与活性位点处 C 原子所成键长为 1.499 Å, 同时也与相邻碳原子成键, 键长为 1.528 Å, 均小于金刚石键长. 分析吸附能计算结果可知, CH_3 的吸附能为 -3.08 eV, 相比无 Co 情况下的 -6.56 eV 增大显著, CH_2 的吸附能 -7.96 eV 与无 Co 情况下的 -7.83 eV 相比基本不变, CH 的吸附能 -7.29 eV 相较无 Co 情况下的 -8.42 eV 略有增加. 即 Co 在第 4 层时, CH_3 吸附难度显著增加, CH_2 吸附情况不变, CH 吸附难度略有降低.

当 Co 在第 5 层时, 如图 9 所示, 3 种基团在充分弛豫后均吸附于活性位点处, 其中 CH_3 所成碳-碳键长为 1.53 Å, 略小于金刚石键长 1.54 Å; CH_2 和 CH 吸附时与活性位点处 C 原子和相邻 C 原子均成键, CH_2 在活性位点处键长为 1.555 Å, 与相邻 C 原子成键键长为 1.605 Å, 两者均大于金刚石键长 1.54 Å, CH 在活性位点处键长为 1.506 , 与相邻 C 原子成键键长为 1.531 Å, 两者都略小于金刚石键长. 分析吸附能计算结果可知, CH_3 的吸附能为 -3.67 eV, 相比无 Co 情况下的 -6.56 eV 增大显著, 但增大幅度比 Co 在第 4 层时更小, CH_2 的吸附能 -8.83 eV 和 CH 的吸附能 -9.17 eV 均比无 Co

时有一定程度的降低. 即 Co 在第 5 层时, CH_3 吸附难度显著增大, CH_2 和 CH 的吸附难度略有降低.

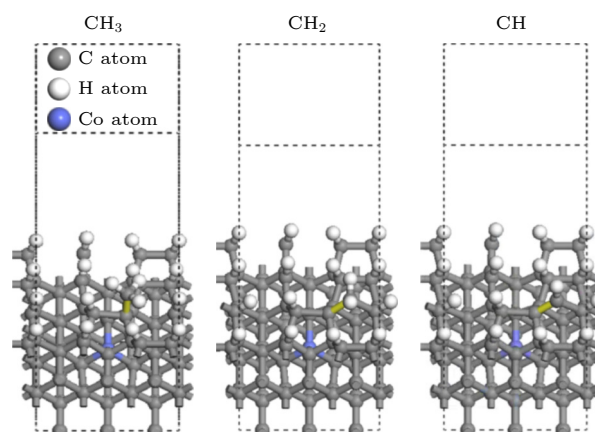


图 8 Co 在第 4 层时碳氢基团与基底成键情况

Fig. 8. Bonding conditions between hydrocarbon groups and the substrate when Co is positioned in the fourth layer.

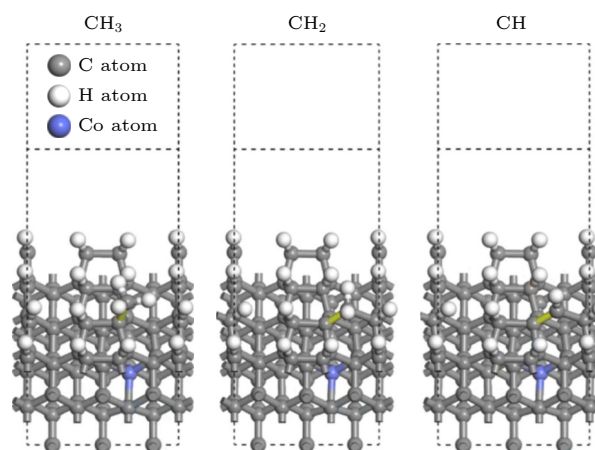


图 9 Co 在第 5 层时碳氢基团与基底成键情况

Fig. 9. Bonding conditions between hydrocarbon groups and the substrate when Co is positioned in the fifth layer.

4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了钴扩散对氢封端金刚石 (100) 表面化学气相沉积过程中脱氢反应和碳氢基团吸附反应的影响, 揭示了 Co 原子在金刚石沉积过程中的关键作用机制, 主要结论如下:

1) 基底中 Co 的存在显著增大了氢封端金刚石 (100) 表面脱氢反应的能量壁垒. 具体地, 在一定范围内, 基底与 C 相连的 H 原子和 Co 原子在基底表面的投影之间的距离 $D_{\text{Co-H}}$ 越大, 脱氢反应的能垒越大; Co 原子越接近表面, 脱氢反应的能垒也会小幅提高, 但这种影响显著小于 $D_{\text{Co-H}}$ 对能垒

的影响.

2) 基底中 Co 的存在使得 CH₃ 在氢封端金刚石 (100) 表面的吸附难度显著增加. 具体地, Co 在第 2 层时 CH₃, CH₂, CH 三种基团的吸附能均大于零, 表明该构型热力学不稳定, 反应难以进行; Co 在第 3 层时, CH₃ 的吸附难度相对提高, CH₂ 和 CH 的吸附难度降低; Co 在第 4 层时, CH₃ 吸附难度显著增加, CH₂ 吸附情况不变, CH 吸附难度略有降低; Co 在第 5 层时 CH₃ 吸附难度显著增加, CH₂ 和 CH 的吸附难度略有降低.

参考文献

- [1] Yang W X, Ni X N, Hu Z J, Deng X, Wu S H, Liu J Y 2025 *Compos. Commun.* **59** 102568
- [2] Banik S, Indhu R, Arunachalam N, Rao M S R 2025 *Diam. Relat. Mater.* **154** 112240
- [3] Li Q L, Tan Z D, Ding S, Liu W, Chen J J, Shan D P, Ding K, Han J J, Ge Y 2025 *Ceram. Int.* **51** 47395
- [4] Hao J P, Zhang Y J, Tian Z, Li N, Dai J J, Wu Y, Wang X T, Zhang H L 2025 *J. Alloys Compd.* **1037** 182208
- [5] Hu J B, Jian X G 2022 *Mod. Phys. Lett. B* **36** 2250086
- [6] Buck V, Deuerler F, Kluwe H, Schmiller B 2022 *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* **20** 101
- [7] Donnet J B, Paulmier D, Oulanti H, Huu T L 2004 *Carbon* **42** 2215
- [8] Tan S C, Yang Y, Fang X H, Zhao X J, Duan L C, Hu Y L 2025 *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* **130** 107136
- [9] Li X J, He L L, Li Y S, Yang Q 2019 *Surf. Coat. Technol.* **360** 20
- [10] Prieske M, Müller S, Woizeschke P 2019 *Coatings* **9** 537
- [11] Mehlmann A K, Dirnfeld S F, Avigal Y 1992 *Diam. Relat. Mater.* **1** 600
- [12] Pan F M, Chen J L, Chou T, Lin T S, Chang L 1994 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 1519
- [13] Sarangi S K, Chattopadhyay A, Chattopadhyay A K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 3721
- [14] Liu N, Lei L, Jiang H L, Zhang Y J, Xiao J F, Zhang J G, Chen X, Xu J F, Yamamura K 2024 *J. Mater. Process. Technol.* **332** 118578
- [15] Tang W, Wang Q, Wang S, Lu F 2002 *Surf. Coat. Technol.* **153** 298
- [16] Hojman E, Akhvlediani R, Alagem E, Hoffman A 2012 *Phys. Status Solidi A* **209** 1726
- [17] Wang X C, Wang C C, He W K, Sun F H 2018 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **28** 469
- [18] Qiao Y, Nie S Y, Li W H, Liu E Z, Wang X C 2023 *Appl. Surf. Sci.* **633** 157589
- [19] Zhang Y Y 2024 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [张炎炎 2024 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [20] Ma M Y, Yu C, He Z Z, Guo J C, Liu Q B, Feng Z H 2024 *Acta. Phys. Sin.* **73** 088101
- [21] Kawarada H 1996 *Surf. Sci. Rep.* **26** 205
- [22] Taranenko P A, Khan A 2022 *Diam. Relat. Mater.* **124** 108900
- [23] Zhu P, Zhang Q, Gou H S, Wang P P, Shao P Z, Kobayashi E, Wu G H 2021 *Acta. Phys. Sin.* **70** 178101 (in Chinese) [祝平, 张强, 苟华松, 王平平, 邵溥真, 小林郁夫, 武高辉 2021 物理学报 **70** 178101]
- [24] Jian X G, Zhang T T, Tang W J 2025 *Acta. Phys. Sin.* **74** 106701 (in Chinese) [简小刚, 张婷婷, 唐文杰 2025 物理学报 **74** 106701]
- [25] Hu J B, Jian X G, Yang T, Peng X Y 2022 *Diam. Relat. Mater.* **123** 108864

Influence of cobalt diffusion on deposition of hydrogen-terminated diamond (100) surface based on first-principles calculations^{*}

LIU Jiale HAN Yang JIAN Xiaogang[†]

(School of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

(Received 29 October 2025; revised manuscript received 23 November 2025)

Abstract

This study aims to clarify the influence of cobalt (Co) diffusion on the chemical vapor deposition (CVD) process of hydrogen-terminated diamond (100) surfaces, with particular attention to its effects on dehydrogenation reactions and the adsorption behaviors of critical carbon-hydrogen (C-H) groups. Currently, pretreatment methods are commonly employed to remove cobalt from the substrate in order to mitigate its effects during diamond deposition. However, these methods tend to reduce the substrate's toughness and increase preparation costs. Moreover, even if cobalt is only partially removed, residual cobalt within the substrate can still diffuse into the film-substrate interface and the diamond film during the deposition, thereby degrading the quality of the diamond film. The main goal of this study is to examine, on an atomic scale, how cobalt atoms diffusing into the diamond substrate affect the key reactions during diamond growth, specifically, dehydrogenation and C-H group adsorption. Understanding these effects is essential for developing strategies to mitigate cobalt's adverse influence on diamond deposition. Using first-principles calculations based on density functional theory (DFT), we construct geometric models of single-crystal diamond and its (100) surface. Co atoms are introduced at various diffusion depths (ranging from the 2nd to the 5th layer beneath the diamond surface), and the surfaces are hydrogen-terminated to simulate experimental conditions. The Dmol3 module in Materials Studio is used to simulate and analyze the energy barriers for dehydrogenation reactions and the adsorption energies of key C-H groups, which include CH, CH₂, CH₃. Transition state searches are performed to identify reaction pathways and energy profiles, and adsorption energies are calculated to assess the stability of C-H group binding at active sites. The presence of Co significantly increases the energy barriers for dehydrogenation reactions. The extent of this increase is positively correlated with the projected distance ($D_{\text{Co-H}}$) between surface H atoms and Co atoms. Additionally, although the number of layers separating Co from the surface also affects the energy barrier, this influence is less significant than that observed in the case of $D_{\text{Co-H}}$. Co diffusion changes the adsorption energies of C-H groups, particularly increasing the adsorption energy of CH₃, a pivotal group in diamond growth. This results in reduced adsorption efficiency of CH₃, thereby degrading the quality of diamond deposition. The influence varies with Co's diffusion depth: at the 2nd layer, all C-H groups exhibit increased adsorption energies, indicating thermodynamic instability; at deeper layers (3rd to 5th), CH₃ consistently shows higher adsorption energies compared with Co-free conditions, while CH and CH₂ display more complex behaviors, with some layers showing reduced adsorption energies. Our findings provide crucial insights into the atomic-scale mechanisms by which cobalt affects diamond CVD. The significant increase in dehydrogenation energy barrier and the changed adsorption behaviors of C-H groups, especially CH₃, underscore the challenges in depositing high-quality diamond films on WC-Co substrates. These results guide the development of strategies to mitigate cobalt's adverse effects, such as optimizing substrate pretreatment or inserting barrier layers, ultimately improving the quality of diamond films on cobalt-containing substrates.

Keywords: diamond, cobalt, adsorption energy, first-principles

DOI: [10.7498/aps.75.20251474](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251474)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251474](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251474)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50605047, 51275358) and the Special Fund for Basic Scientific Research Business Expenses of Central Universities (Grant No. 20140750).

[†] Corresponding author. E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn

基于第一性原理的钴扩散对氢封端金刚石(100)表面沉积的影响

刘嘉乐 韩杨 简小刚

Influence of cobalt diffusion on deposition of hydrogen-terminated diamond (100) surface based on first-principles calculations

LIU Jiale HAN Yang JIAN Xiaogang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030808 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251474

CSTR: 32037.14.aps.75.20251474

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251474>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

掺杂B, Cr, Mo, Ti, W, Zr后金刚石中正电子湮灭寿命计算

Calculation of positron annihilation lifetime in diamond doped with B, Cr, Mo, Ti, W, Zr

物理学报. 2024, 73(1): 017802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231269>

氢终端单晶金刚石反相器特性

Characteristics of hydrogen terminated single crystalline diamond logic inverter

物理学报. 2022, 71(8): 088102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211447>

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>

氢气在 γ -U (100)/Mo表面吸附行为的第一性原理研究

First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on γ -U (100)/Mo surface

物理学报. 2022, 71(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>