孕镶金刚石基底 Co 原子嵌入深度对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响*

简小刚† 张婷婷 唐文杰

(同济大学机械与能源工程学院, 上海 201804)

(2025 年 2 月 6 日收到; 2025 年 2 月 27 日收到修改稿)

采用第一性原理方法, 对孕镶金刚石基底表层 Co 原子金刚石涂层膜基界面结合作用进行仿真计算分析, 以探究基底中黏结相 Co 的嵌入深度对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响. 计算结果表明, 膜基界面结合能随基底中 Co 嵌入深度的增大呈先降低后升高的趋势. 当 Co 原子排列位于第 3 层时, 涂层生长易出现明显的石墨结构, Co 促金刚石石墨化作用最为显著, 膜基界面结合强度达到最小值. 分析结构及电荷发现, 此时在表面效应及 Co—C 键键长的共同作用下基底第 2 层 C 移至表层, 并由 sp^3 杂化转变为 sp^2 杂化, 且 C 的移动导致 Co 与周围 C 原子的作用空间增大、作用数量增多, 加之 Co 价层未配对电子较多, 易与周围多个碳原子发生电子轨道的混合与重排, 最终使得基底表面呈现为石墨结构. Co 位于第 5 层时不再影响基底表面的稳定构型及膜基界面结合强度.

关键词: 金刚石涂层, Co 元素, 膜基结合强度, 石墨化

PACS: 67.30.hp, 67.30.hr, 68.35.Gy, 63.20.dk **DOI**: 10.7498/aps.74.20250149

CSTR: 32037.14.aps.74.20250149

1 引 言

金刚石涂层具有接近天然金刚石的硬度、高弹性模量、高热导率、低摩擦系数、低热膨胀系数和极好的抗腐蚀性能, 是一种理想的新型耐磨涂层材料[1–4]. 随着硬质合金基体上沉积金刚石涂层技术日益成熟, 金刚石涂层工具和各种耐磨器件的制备已经进入产业化阶段. 然而, 金刚石涂层工具的实际应用效果与涂层的质量优劣尤其是涂层的膜基界面结合强度密切相关, 否则容易引起涂层早期失效从而影响涂层工具的实际使用寿命[5–7]. 因而, 如何切实有效地在硬质合金基体上提高金刚石涂层膜基界面结合强度已成为金刚石涂层工具制备与应用相关领域中的关键问题之一, 同时也是多年来困扰金刚石涂层制备和产业化应用的关键难题.

金属 Co 因其良好的综合性能, 是硬质合金应用最广泛的黏结金属. 大量试验表明, 在金刚石涂层沉积过程中, 基底表面的黏结相 Co 会催生中间石墨层, 严重削弱基底与涂层的结合强度[8–12], 影响工具的使用寿命. 为削弱这一影响, 可以通过化学刻蚀法去除基底表层 Co 元素[13,14], 一定程度上可改善金刚石涂层膜基界面的结合强度, 但在金刚石涂层沉积过程中, 基底深层 Co 元素会扩散至基底表面与涂层中[15,16], 影响基底与涂层的结合强度. 因此要彻底解决这一问题, 就必须研究硬质合金基底表层所嵌入的 Co 原子促石墨化机理及其微观作用过程.

有鉴于此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 借助 CASTEP 计算工具, 从微观

* 国家自然科学基金 (批准号: 50605047, 51275358) 和中央高校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

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

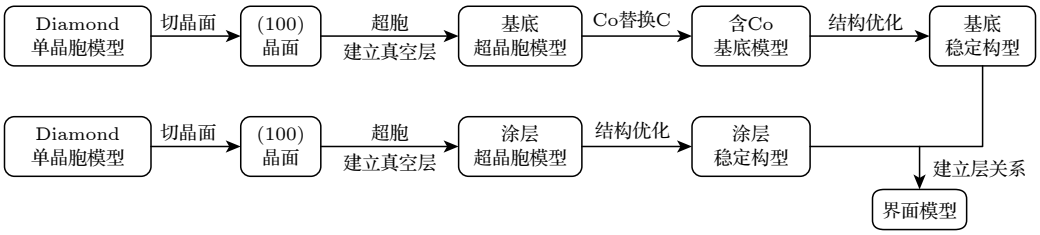

图 1 孕镶金刚石基底金刚石涂层膜基界面建模流程

Fig. 1. Interfacial modeling process between impregnated diamond substrate and diamond coating.

角度对嵌入不同深度 Co 原子的孕镶金刚石基底及涂层界面作用模型进行理论计算, 以探究基底中 Co 的嵌入深度对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响规律及其作用机制, 为消除基底表层 Co 原子对界面结合强度的消极影响, 提高孕镶金刚石涂层工具的使用寿命提供理论依据和参考.

2 几何模型与计算方法

2.1 几何模型

由于 Co 促金刚石石墨化作用是其影响金刚石涂层与基底结合强度的主要因素, 因此将基底模型简化为金刚石与 Co, 以集中研究 Co 的深度对结合强度的影响. [100] 面是 CVD 金刚石涂层沉积过程中的主要生长面 [17,18], 所以采用 Materials Studio 软件建立了 [100] 晶向的金刚石基底、金刚石涂层及两者界面的简化计算模型.

考虑到表面效应, 研究表面和界面时, 必须建立足够的表面厚度 [19], 但表面层数越多, 计算的成本就越高. 为此, 采用层间距变化的方法测试表面收敛性, 层间距变化的定义公式如 (1) 式所示 [20]:

$$\Delta_{ij} = \frac{d_{ij} - d_{ij}^0}{d_{ij}^0} \times 100\%, \tag{1}$$

式中, d_{ij}^0 表示弛豫前理想晶体相邻层 i 层与 j 层的间距, d_{ij} 表示弛豫后相邻层 i 层与 j 层的间距. 计算的模型层间距变化随模型原子层数的变化如表 1 所示, 随着层数的增加, Δ_{12} 和 Δ_{23} 趋于收敛, 层数为 7 时, 层间距的变化表现出良好的收敛性, 再增加层数, Δ_{12} 和 Δ_{23} 的波动变化远小于 1%, 因此, 选取 7 层 [100] 晶向的 Diamond 构建界面模型.

图 1 为建立金刚石基底与涂层界面模型的流程图. 首先, 将金刚石单晶胞模型沿 [100] 晶向切取层数为 7 的表面, 并以 3×3 的方式扩胞, 沿 Z 方向建立 1.5 nm 的真空层, 以消除晶胞间的周期性影响, 得到沿 X, Y, Z 方向尺寸为 0.75 nm×0.754 nm×2.033 nm 的基底、涂层模型. 之后按图 2 分别将基底 1—5 层中的一个 C 原子替换为 Co 原子, 得到 Co 分别嵌入 1—5 层的基底模型, 并设置不含 Co 的基底模型作为对照, 之后分别优化基底与涂层模型. 计算过程中, 模型底部两层碳原子固定, 表面五层原子自由弛豫. 最后, 建立图 3 所示的界面模型, 真空层厚度为 1.7 nm, 膜基界面间距为 0.2 nm.

表 1 不同原子层数金刚石表面结构优化后的层间距变化

Table 1. Variation of layer spacing after structural optimization of diamond models with different numbers of atomic layers.

原子层数/N	层间距变化/%					
	Δ_{12}	Δ_{23}	Δ_{34}	Δ_{45}	Δ_{56}	Δ_{67}
3	–10.852					
5	–11.142	4.606				
7	–10.716	4.643	–0.429			
9	–10.708	4.643	–0.701	0.933		
11	–10.701	4.688	–0.702	0.825	0.472	
13	–10.718	4.688	–0.704	0.862	0.330	–0.613

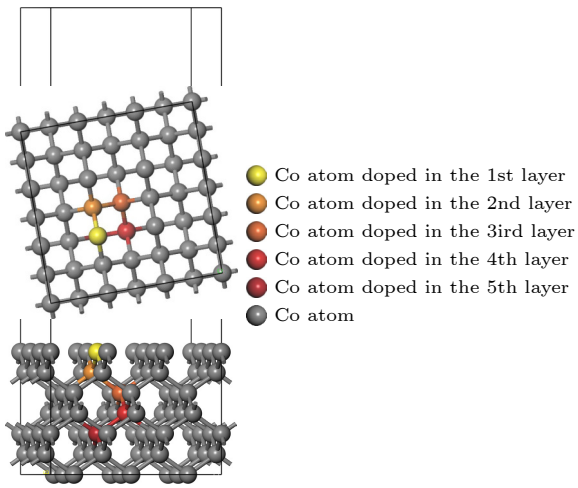

图 2 Co 原子嵌入不同深度的孕镶金刚石基底模型

Fig. 2. Impregnated diamond substrate models with Co atom doped in different depths.

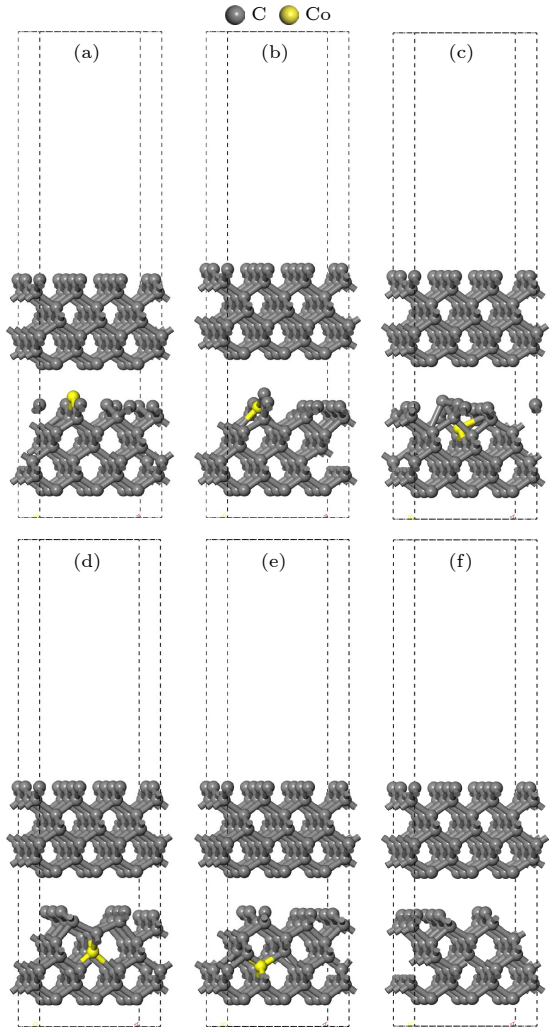

图 3 孕镶金刚石基底金刚石涂层膜基界面模型 (a) Co 在第 1 层; (b) Co 在第 2 层; (c) Co 在第 3 层; (d) Co 在第 4 层; (e) Co 在第 5 层; (f) 不含 Co

Fig. 3. Interface model between impregnated diamond substrate and diamond coating: (a) Co atom doped in the first layer; (b) Co atom doped in the second layer; (c) Co atom doped in the third layer; (d) Co atom doped in the fourth layer; (e) Co atom doped in the fifth layer; (f) without Co atom.

2.2 计算方法

采用 Materials Studio 软件的 CASTEP[21] 模块进行基于第一性原理的模型结构优化、能量计算及电荷分析. 选用 OTFG Ultrosoft 赝势描述电子-离子间的交互作用, 交换关联能量泛函采用广义梯度近似 GGA[22](generalized gradient approximation) 的 PBE[23](Perdew Burke Ernzerhof) 形式, 同时引入 TS 色散矫正描述模型中的弱相互作用. 平面波截断能设置为 400 eV, 布里渊区采用 Monkhorst-Pack[24] 的精细精度, 自动生成 3×3×1 的 K 点网格进行计算. 能量、原子应力与原子位移的收敛容差分别设置为 10^{-5} eV/atom, 0.03 eV/Å与 0.001 Å. 所有计算均在零温、真空条件下, 基于系统的基态进行分析.

3 结果与讨论

3.1 基底结构分析

孕镶金刚石基底优化后的结构如图 4 所示, 根据图 4(a)—(d), 当 Co 位于基底表面前 4 层时, 与不含 Co 相比, 基底表层结构变化明显. 特别地, 当 Co 位于第 3 层时, 基底表层中心的 C 原子由空间三维的金刚石结构转变为平面的石墨结构, 相邻 C—C 键键长为 1.466 Å, 1.454 Å, 1.433 Å三种, 接近石墨中层内 C—C 键长 1.42 Å. 由图 4(e), (f) 可知, 当 Co 位于第 5 层时, 基底表层结构与没有 Co 作用下的一致, 表面出现重构现象.

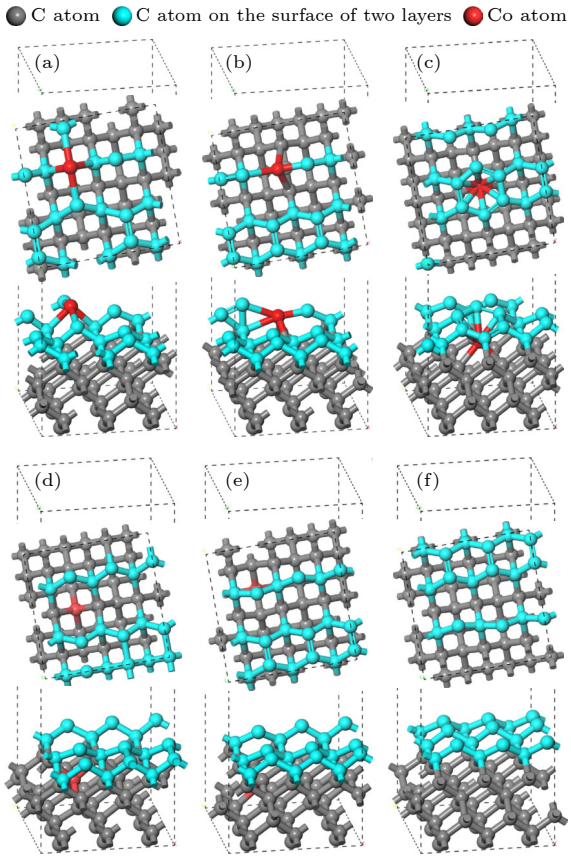

图 4 结构优化后的孕镶金刚石基底模型 (a) Co 在第 1 层; (b) Co 在第 2 层; (c) Co 在第 3 层; (d) Co 在第 4 层; (e) Co 在第 5 层; (f) 不含 Co

Fig. 4. Impregnated diamond substrate model after structural optimization: (a) Co atom doped in the first layer; (b) Co atom doped in the second layer; (c) Co atom doped in the third layer; (d) Co atom doped in the fourth layer; (e) Co atom doped in the fifth layer; (f) no Co atom.

优化后的基底结构中, Co—C 键键长均值约为 1.90 Å, 大于金刚石中 C—C 键键长 1.54 Å, 这是由于 Co 原子半径大于 C, 且 Co—C 键是金属-非金属的键合方式, 相比于金刚石中 sp^3 杂化 C 原子强烈的电子共享, 其电子共享程度较低, 导致 Co—C 键键长大于 C—C 键键长, Co 在结构优化后表现为"排斥"周围 C 原子. 因此, 当 Co 位于基底表面第 3 层时, 如图 5 所示, 优化后 Co 与 5, 6, 8, 9 原子所成 Co—C 键键长增大, 由于深层原子趋向于体块特征, 受表面效应影响较小, 所以结构优化前后 8, 9 原子位置变化较小, Co 原子向表层移动, 5, 6 原子沿与 Co 成键方向 (如箭头所示) 移动至 1, 2, 3, 4 原子所在平面, 经表面重构, 最终形成平面六元环结构. 而当 Co 位于第 1, 2 层时, 如图 4(a), (b) 所示, Co 上层的 C 原子数量不足以形成六元环; 当 Co 位于更深层时, 如图 4(d), (e) 所示, Co 原子所在位置的块体特征显著, 状态更稳定, 此外由于 Co 原子距基底表层较远, 难以显著影响其结构, 也不会形成平面六元环. 因此, 只有当 Co 嵌入第 3 层时, 才会使金刚石表面呈现平面六元环.

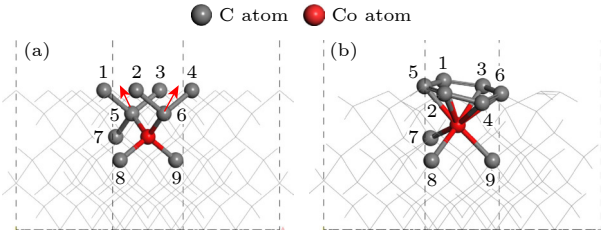

图 5 Co 在第 3 层的基底结构

Fig. 5. Substrate structure when Co is doped in the third layer.

3.2 界面结合能计算及结构分析

3.2.1 界面结合能计算

界面结合能可以反映界面相互作用强度, 结合能越大, 表面结合力越强, 界面越稳定, 计算公式为 [25]

$$W_{\mathrm{ad}} = (E_{\mathrm{slab1}} + E_{\mathrm{slab2}} - E_{\mathrm{interface}})/A, \tag{2}$$

其中, W_{ad} 为界面结合能; E_{slab1}, E_{slab2} 和 $E_{\mathrm{interface}}$ 分别为金刚石基底、金刚石涂层和界面结构优化后的能量, A 为界面面积.

由表 2 可知, 膜基界面结合能大小为 $W_{\mathrm{ad}\,(\text{Co在第3层})} < W_{\mathrm{ad}\,(\text{Co在第2层})} < W_{\mathrm{ad}\,(\text{Co在第1层})} < W_{\mathrm{ad}\,(\text{Co在第4层})} < W_{\mathrm{ad}\,(\text{Co在第5层})} \approx W_{\mathrm{ad}\,(\text{不含Co})}$, 膜基界面结合能随基底中 Co 深度的增大呈先降低后升高的趋势. 与不含 Co 时相比, 基底表面 1—4 层的 Co 均会削弱膜基界面结合能, 第 3 层含 Co 时界面结合能为不含 Co 的 63.7%, 削弱作用最显著, 第 5 层含 Co 时的界面结合能为不含 Co 的 99.2%. 说明基底中黏结相 Co 对金刚石涂层膜基结合能的削弱程度受 Co 深度的影响, 第 3 层的 Co 削弱作用最显著, 第 5 层甚至更深层的 Co 不再影响金刚石涂层的膜基结合能.

表 2 Co 原子嵌入不同深度的孕镶金刚石基底/金刚石涂层界面结合能

Table 2. Interface binding energy of impregnated diamond substrates with Co atoms doped in different depths / diamond coating.

基底中Co位置	E_{slab1} /eV	E_{slab2} /eV	$E_{\mathrm{interface}}$ /eV	A/Å^2	W_{ad}/ (J·m^{-2})
表面第1层	–10822.680	–9874.157	–20740.528	56.903	12.302
表面第2层	–10824.324		–20739.004		11.410
表面第3层	–10820.914		–20725.527		8.575
表面第4层	–10816.048		–20735.417		12.730
表面第5层	–10816.702		–20738.245		13.342
不含Co	–9879.266		–19801.206		13.454

3.2.2 界面结构分析

结构优化后的膜基界面模型如图 6 所示, 明显地, 图 6(a)—(d) 中的界面间距大于图 6(e), (f) 中的界面间距. 其中, 当 Co 位于基底表面第 3 层时, 界面间成键数目最少; 当 Co 位于基底表面第 5 层时, 界面成键情况与不含 Co 时几乎一致, 这与优化后的基底结构以及界面结合能结果相符, 可知基底中 Co 深度的变化会引起基底表层结构变化, 进而影响界面成键, 造成金刚石涂层膜基界面结合强度的变化.

3.3 基底电荷分析

3.3.1 差分电荷密度

差分电荷密度可以反映体系中电子的转移和分布情况, 为进一步研究 Co 的深度对金刚石表层结构的影响机理, 选取 Co 原子及靠近表层与 Co 作用的 C 原子, 分析其差分电荷密度. 特别地, 由图 5(b) 可知, 当 Co 位于第 3 层时, Co 共与表层 6 个 C 原子、内部 3 个 C 原子成键, 且这 9 个 C 原子分 3 组绕中心 Co 对称分布, 每组 C 原子

与 Co 的作用相似, 因此取一组 C (图 5(b) 中 1, 4, 7 原子) 所在截面进行分析, 最终得到 Co 在不同位置时基底差分电荷密度如图 7 所示, 其中蓝色部分表示电子富集, 红色部分表示电子贫化.

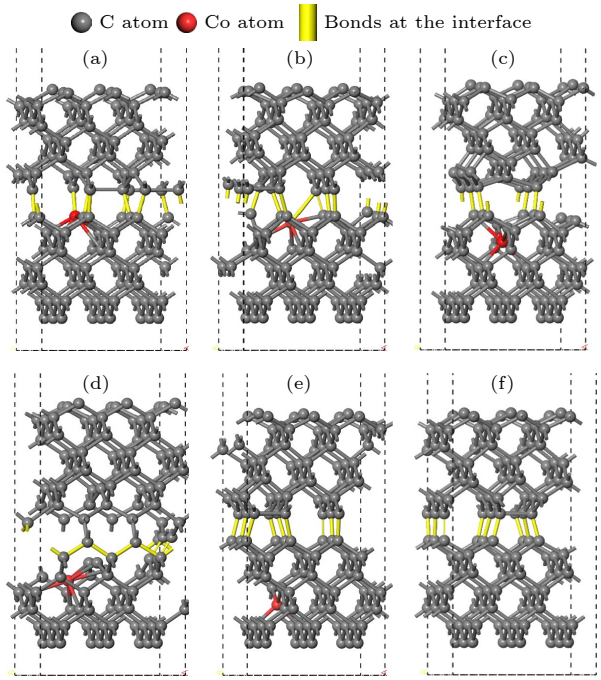

图 6 结构优化后的孕镶金刚石基底和金刚石涂层的界面模型 (a) Co 在第 1 层; (b) Co 在第 2 层; (c) Co 在第 3 层; (d) Co 在第 4 层; (e) Co 在第 5 层; (f) 不含 Co

Fig. 6. Interface model between impregnated diamond substrate and diamond coating after structural optimization: (a) Co atom doped in the first layer; (b) Co atom doped in the second layer; (c) Co atom doped in the third layer; (d) Co atom doped in the fourth layer; (e) Co atom doped in the fifth layer; (f) no Co atom.

结果表明, Co—C 键的形成伴随着明显的电子转移, 除图 7(c) 外, 电子转移方向均为由 Co 向 C 转移, 主要是因为 C 原子电负性更高, 吸引电子的能力更强. 特别地, 由图 7(c) 可知, 当 Co 位于第 3 层时, 由于 Co—C 键数目的增多, 每个键的电子转移程度有所减弱, 且表层 C 原子与 Co 的成键过程涉及不同的电子转移方向. 其中, 表层半数的 C 原子 (如图 7(c) 中 4 所示) 与 7 原子关于中心 Co 近似成对称分布, 电子由 Co 向两侧 C 转移; 而表层另一半 C 原子 (如图 7(c) 中 1 所示) 则表现为电子由 C 向 Co 转移, 两类不同电子转移方向的键间隔排布. 表明此时由于第 2 层 C 移动至表层, Co 原子与周围 C 的作用空间扩大、成键数目增多、且体系呈现较高的几何对称性, 加之 Co 价层结构具有较多的未配对电子, 因此 Co 的电子轨道产生了更为显著的混合与重排, 最终得以形成稳定的金刚石表面 Co 促石墨化结构.

3.3.2 态密度与布居数分析

为进一步了解 Co 原子与相邻 C 原子的深层作用机理, 选取 Co 原子及靠近基底表层与 Co 作用的 C 原子, 分析其部分态密度 (partial density of state, PDOS) 如图 8 所示. 由于当 Co 位于第 3 层时, Co 与上层的 6 个 C 原子涉及两种方向的电子转移, 因此图 8(c) 给出了这两种 C 原子的 PDOS 分布, 对应图 7(c) 中的 1, 4 两种 C 原子.

图 8 结果显示, Co—d 轨道与 C—p 轨道在费米能级附近峰型相似, 两轨道电子云重叠形成了强的成键键合作用. 其中, 与图 8(d), (e) 相比, 当 Co 位于基底表面前 3 层时, C—p 轨道电子态密度在 0—3 eV 区间分布更多, 表明由于表面效应, C 原子杂化方式由 sp^3 转变为 sp^2, 产生了离域 π 电子; Co—p 轨道与 C 在 5—10 eV 表现出明显的电子态密度分布, 表明 Co—p 轨道与 C 通过 π 杂化成键, 进一步印证了这一结果. 当 Co 位于第 4, 5 层时, C—s, p 轨道、Co—p 轨道分别在 5—15 eV, 15—18 eV 区间表现出明显的电子态密度分布, 表明两轨道产生了一定的 σ 反键作用, 这是由于较短的 C—Co 键键长促进了轨道相互作用, 导致形成反键杂化.

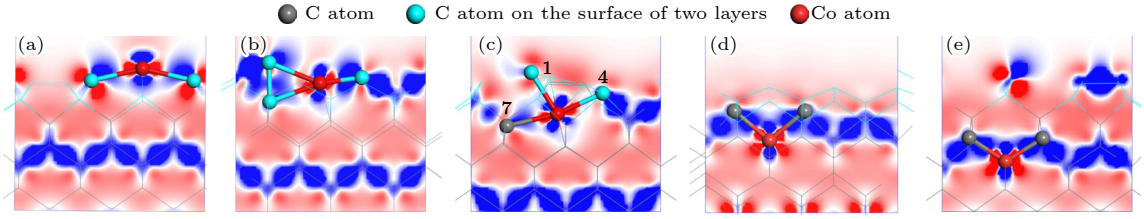

图 7 基底差分电荷密度图 (a) Co 在第 1 层; (b) Co 在第 2 层; (c) Co 在第 3 层; (d) Co 在第 4 层; (e) Co 在第 5 层

Fig. 7. Differential charge density of substrate: (a) Co atom doped in the first layer; (b) Co atom doped in the second layer; (c) Co atom doped in the third layer; (d) Co atom doped in the fourth layer; (e) Co atom doped in the fifth layer.

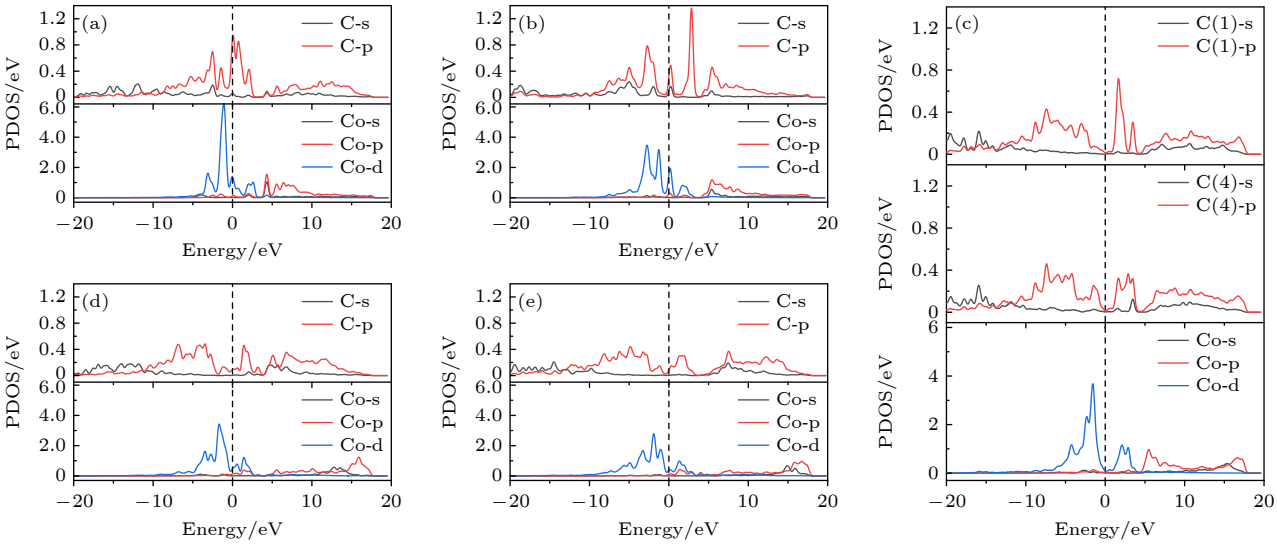

图 8 基底中 Co 与成键 C 原子的部分态密度图 (a) Co 在第 1 层; (b) Co 在第 2 层; (c) Co 在第 3 层; (d) Co 在第 4 层; (e) Co 在第 5 层

Fig. 8. Partial density of states of Co and bonded C atoms in the substrate: (a) Co atom doped in the first layer; (b) Co atom doped in the second layer; (c) Co atom doped in the third layer; (d) Co atom doped in the fourth layer; (e) Co atom doped in the fifth layer.

特别地, 由图 8(c) 可知, 当 Co 位于第 3 层时, Co—p 轨道在 5—15 eV, 15—18 eV 区间均有电子分布, 表明此时 Co 的电子轨道产生了更显著的混合和重排, 结合表 3 和表 4 可知, Co 与周围 C 原子的电荷转移相对均衡且成键键长近似, 这与差分电荷密度的分析结果一致, 即 Co 的电子轨道产生了更大程度的混合和重排, 以与周围更多的 C 成键. 其中, Co—p 轨道、C—p 轨道在 15—18 eV 的电子态密度分布表明 Co 与表层 C 原子产生了 π 反键杂化作用, 表 4 中 Co 与表层 C 原子的化学键布居数均为负数, 证明了反键的作用, 进一步支持了这一结论.

表 3 Co 位于第 3 层的原子布居数

Table 3. Atomic population when Co is doped in the third layer.

Atom	Mulliken atomic populations			Total electron/e	Transfer charge/e
	s	p	d		
Co	0.05	–0.77	7.79	7.06	1.94
C(1)	1.32	2.82	0.00	4.14	–0.14
C(2)	1.19	2.91	0.00	4.10	–0.10
C(3)	1.22	2.94	0.00	4.15	–0.15
C(4)	1.18	3.00	0.00	4.17	–0.17
C(5)	1.22	2.94	0.00	4.15	–0.15
C(6)	1.18	2.91	0.00	4.10	–0.10
C(7)	1.22	2.90	0.00	4.12	–0.12
C(8)	1.17	3.04	0.00	4.20	–0.20
C(9)	1.17	3.04	0.00	4.20	–0.20

表 4 Co 位于第 3 层的化学键布居数

Table 4. Bond population when Co is doped in the third layer.

Bond	Population	Length/Å
Co—C(1)	–0.22	1.94970
Co—C(2)	–0.22	2.02913
Co—C(3)	–0.31	1.93623
Co—C(4)	–0.19	1.98079
Co—C(5)	–0.13	1.93626
Co—C(6)	–0.22	2.02911
Co—C(7)	0.41	2.07074
Co—C(8)	0.34	1.88913
Co—C(9)	0.34	1.88915

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算并分析了孕镶金刚石基底表面 1—5 层深度分别嵌入 Co 原子的几何结构及电子分布, 并计算了其与金刚石涂层的界面结合能与界面作用结构, 以研究孕镶金刚石基底中黏结相 Co 的深度对沉积金刚石涂层膜基界面结合强度的影响, 得到以下结论:

1) Co 嵌入基底表面 1—4 层时会影响基底表层的稳定构型, Co 位于第 3 层时, 表层形成平面六元环结构的石墨相; 第 5 层深度的 Co 不再影响基底表层的稳定构型.

2) 膜基界面结合能大小为 $W_{\text{ad (Co在第3层)}} < W_{\text{ad (Co在第2层)}} < W_{\text{ad (Co在第1层)}} < W_{\text{ad (Co在第4层)}} < W_{\text{ad (Co在第5层)}} \approx W_{\text{ad (不含Co)}}$, 基底表面 1—4 层的 Co 会削弱膜基界面结合能, 且 Co 位于第 3 层时削弱效果最显著, 第 5 层的 Co 不再削弱膜基界面结合能.

3) Co 嵌入基底表面第 3 层时, 受表面效应影响, Co 周围的 C 原子重新分布, 第 2 层的 C 移至表层, 且由 sp^3 杂化转变为 sp^2 杂化, Co 与周围 C 原子的作用空间增大、作用数量增多, 加之 Co 价层未配对电子较多, 其电子轨道可以实现显著的混合和重排, 因此与周围 9 个 C 原子作用, 使得基底表面稳定为石墨结构.

参考文献

[1] Yan B, He N, Chen N, Weigold M, Chen H W, Sun S C, Wu Y, Fu S Y, Li L, Abele E 2025 *Int. J. Extrem. Manuf.* **7** 015106

[2] Du Y F, Xie F M, Wang J, Xu B, Chen H Y, Yan B N, Wu Y J, Huang W F, Li H 2023 *Materials* **16** 3640

[3] Wheeler D W, Wood R J K 2024 *Wear* **556–557** 205488

[4] Jian X G, Zhang Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 046701 (in Chinese) [简小刚, 张允华 2015 物理学报 **64** 046701]

[5] Wang X L, Wu X, Lu K, Ye J W 2025 *Diam. Relat. Mater.* **152** 111886.

[6] Liu X W, Zhang H, Lin G L, Wang Z G, Zhang J L, Shi H Y 2023 *Vacuum* **217** 112562

[7] Tian Q Q, Huang N, Yang B, Zhuang H, Wang C, Zhai Z F, Li G H, Jia X Y, Liu L S, Jiang X 2017 *J. Mater. Sci. Technol.* **33** 1097

[8] Li X J, He L L, Li Y S, Yang Q 2019 *Surf. Coat. Technol.* **360** 20

[9] Saiki Y, Bando T, Harigai T, Takikawa Hirofumi, Hattori T, Sugita H, Kawahara, N, Tanaka K 2023 *Diam. Relat. Mater.* **132** 109643

[10] Qiao Y, Nie S Y, Li W H, Liu E Z, Wang X C 2023 *Appl. Surf. Sci.* **633** 157589

[11] Sedov V, Martyanov A, Ashkinazi E, Tiazhelov I, Savin S, Sovyk D, Mandal S, Fedorov S, Grigoriev S, Ralchenko V 2023 *Surf. Interfaces* **38** 102861

[12] Jian X G, Chen J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 216701 (in Chinese) [简小刚, 陈军 2015 物理学报 **64** 216701]

[13] Sarangi S K, Chattopadhyay A, Chattopadhyay A K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 3721

[14] Hu J B, Jian X G 2022 *Mod. Phys. Lett. B* **36** 2250086

[15] Fan S Y, Kuang T C, Lin S S, Dai M J 2023 *Mater. Rep.* **37** 28 (in Chinese) [范舒瑜, 匡同春, 林松盛, 代明江 2023 材料导报 **37** 28]

[16] Donnet J B, Paulmier D, Oulanti H 2004 *Carbon* **42** 2215

[17] Lloret F, Soto B, Rouzbahani R, Gutiérrez M, Haenen K, Araujo D 2023 *Diam. Relat. Mater.* **133** 109746

[18] Zhu P, Zhang Q, Xia Y X, Ma Y F, Gou H S, Liang X, Wu G H 2024 *Mater. Today Phys.* **48** 101563

[19] Hu J B, Jian X G, Yang T, Peng X Y 2022 *Diam. Relat. Mater.* **123** 108864

[20] Bi K, Liu J, Dai Q X 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 4581

[21] Pang X Z, Yang X Y, Yang J B, Zhao Y J, Pang M J 2021 *Diam. Relat. Mater.* **113** 108297

[22] Ernzerhof M, Scuseria G E 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5029

[23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[24] Chadi D J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1746

[25] Jin S S, You Z Y, Han P D, Jiang A X, Sun C L, Wang L B, Zhang T, Liu S L 2024 *Comput. Mater. Sci.* **244** 113235

Influence of Co atom embedding depth in impregnated diamond substrate on bonding strength of diamond coating film substrate interface*

JIAN Xiaogang† ZHANG Tingting TANG Wenjie

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

(Received 6 February 2025; revised manuscript received 27 February 2025)

Abstract

Diamond coating has many excellent properties such as extreme hardness, high elastic modulus, high thermal conductivity, low friction coefficient, low thermal expansion coefficient, and good corrosion resistance. Those properties are close to natural diamond's, thereby making the diamond coating an ideal new type of wear-resistant tool coating material. However, a large number of experiments have proved that during the deposition of diamond coating, the bonding phase cobalt on the surface of impregnated diamond substrate will generate a layer of graphite at the interface, which seriously weakens the adhesive strength between the substrate and the coating. To thoroughly solve this problem, it is necessary to investigate the microscopic process of graphitization caused by the Co element embedded on the substrate surface. Therefore, the first principle theory is adopted to simulate and analyze the interfacial adhesive strength of diamond coating when Co atom is embedded at different depths on the surface of impregnated diamond substrate, thereby exploring the mechanism of the influence of bonding phase Co element in the substrate on the diamond coating and the mechanism of Co promoting diamond graphitization. The calculation results show that the interfacial binding energy first decreases and then increases with the increase of Co embedding depth in the substrate. When Co atom is embedded in the third layer, obvious graphite structures are prone to appear at the interface, and Co promotes diamond graphitization most significantly, resulting in the minimum bonding strength between the film and substrate interface. The results of structure and charge indicate that under the influence of surface effect and Co—C bond length, the C atoms in the second layer of the substrate move to the first layer and the hybridization mode changes from sp^3 to sp^2. Meanwhile, this movement leads to an increase in the interaction space and quantity between Co atoms and the surrounding C atoms. In addition, there are many unpaired electrons in the Co valence layer, which can easily mix and rearrange electron orbitals with the surrounding C atoms, ultimately resulting in a graphite structure on the substrate surface. When Co atoms are embedded in the fifth layer, the stable configuration of the substrate surface and the interfacial adhesive strength are no longer affected.

Keywords: diamond coating, Co element, adhesive strength, graphitization

PACS: 67.30.hp, 67.30.hr, 68.35.Gy, 63.20.dk **DOI:** 10.7498/aps.74.20250149

CSTR: 32037.14.aps.74.20250149

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50605047, 51275358) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 20140750).

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

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

孕镶金刚石基底Co原子嵌入深度对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响

简小刚　张婷婷　唐文杰

Influence of Co atom embedding depth in impregnated diamond substrate on bonding strength of diamond coating film substrate interface

JIAN Xiaogang　ZHANG Tingting　TANG Wenjie

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 74, 106701 (2025)　DOI: 10.7498/aps.74.20250149
CSTR: 32037.14.aps.74.20250149
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.74.20250149
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

多晶金刚石对硅基氮化镓材料的影响
Influence of polycrystalline diamond on silicon-based GaN material
物理学报. 2023, 72(9): 098104　https://doi.org/10.7498/aps.72.20221942

氢终端金刚石薄膜生长及其表面结构
Growth and surface structrue of hydrogen terminal diamond thin films
物理学报. 2024, 73(8): 088101　https://doi.org/10.7498/aps.73.20240053

磁场辅助激光生长类金刚石膜的微结构及光学性能
Micro-structural and optical properties of diamond-like carbon films grown by magnetic field-assisted laser deposition
物理学报. 2024, 73(10): 108101　https://doi.org/10.7498/aps.73.20240145

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

B_2S_3对[111]晶向高压合成金刚石的影响
Influence of B_2S_3 additive on [111]-oriented diamond crystal synthesized under high pressure condition
物理学报. 2025, 74(8): 080701　https://doi.org/10.7498/aps.74.20250028