

原子层沉积 Ta 致石墨低压相变为金刚石的研究*

李康成¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 朱志光¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 陈成克¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 鲁少华¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 胡晓君^{1)2)3)4)5)†}

1) (浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

2) (莫干山金刚石研究中心, 湖州 313200)

3) (绿色化学合成与转化全国重点实验室, 杭州 310014)

4) (浙江工业大学-唐合科技金刚石联合研究院, 湖州 313200)

5) (浙江工业大学莫干山研究院, 湖州 313200)

摘 要

基于过渡金属 Ta 单原子可催化石墨常压/低压下向金刚石相变的重要发现, 本文引入原子层沉积(ALD)技术在石墨片表面沉积 Ta 单原子, 研究了 ALD 反应物种类和反应时间对金刚石形成的影响。结果表明, 以氧等离子体为反应物时, 退火后样品中形成更多纳米颗粒, 并观察到对应于金刚石(111)和(110)晶面的晶格条纹, 成功实现石墨向金刚石的低压转变; 适当延长氧等离子体反应时间可减少缺陷、增加非晶碳或 sp^3 碳含量, 但过长的反应时间会因 Ta 原子价态变化而抑制金刚石成核。本研究为采用 ALD 技术可控沉积 Ta 单原子、实现石墨向金刚石相变提供了新思路。

关键词: 金刚石, 石墨, 原子层沉积, 相变

PACS: 81.05.Uf, 81.05.Ug, 81.65.-b, 61.50.ks

基金: 国家自然科学基金联合重点项目(批准号: U1809210)、国家国际科技合作项目(批准号: 2014DFR51160)、浙江省重点研发计划“一带一路”国际科技合作项目(批准号: 2018C04021)、国家自然科学基金(批准号: 50972129、50602039)、唐合科技公司项目(批准号: KYY-HX-20230024)资助的课题。

† 通讯作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

第一作者. E-mail: 211123250005@zjut.edu.cn

1 引言

金刚石具有超宽禁带(5.47 eV)、高热导率($20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、较高的介质击穿场强($5 \sim 10 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$)以及高的载流子迁移率(电子迁移率为 $4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 空穴迁移率为 $3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[1-6]等优异性质, 使其成为制备下一代高功率、高频、高温及低损耗的电子器件最有希望的材料^[7-13]。然而, 天然金刚石稀缺且成本高。为了满足人类社会对金刚石日益增长的需求, 人工合成金刚石的工艺技术得到快

速发展。目前工业上主要采用高温高压法(HTHP)^[14-18]和化学气相沉积法(CVD)^[19, 20]用于人工合成金刚石,但仍面临成本高、周期长、工艺参数苛刻及过程调控困难等挑战,因此开发新的金刚石制备方法具有重要意义。

近年来, Hu 等^[21]发现热丝化学气相沉积(HFCVD)制备的纳米金刚石薄膜经退火处理后,金刚石颗粒尺寸显著增大,薄膜晶界处的纳米石墨和非晶碳相在常压条件下可转变为金刚石,并通过模拟计算指出单原子 Ta 在石墨常压相变为金刚石的过程中起到了重要作用。在此基础上,该团队^[22]通过设计一系列在花椰菜状纳米金刚石颗粒边缘的短期生长实验,清晰地观察到 CVD 金刚石是由石墨低压相变形成的过程,并发现 CVD 过程中进入薄膜的 Ta 原子在这一过程中发挥了至关重要的作用。进一步地,该团队^[23]采用第一性原理计算研究了过渡金属单原子诱导石墨烯向金刚石转变的规律,结果表明 Ta 原子通过形成 C-Ta 键、调控局部电子结构和降低 sp^2 至 sp^3 转变能垒共同促进双层石墨烯向金刚石结构转变。基于单原子 Ta 促进石墨向金刚石转变的研究结果,该团队^[24]利用 HFCVD 系统的钽丝作为金属钽源和加热源,将 Ta 原子沉积于块体石墨基片上,发现在石墨中形成了尺寸约为 2-3 nm 的金刚石,实现了在常压条件下石墨向金刚石的转变;并通过调节 Ta 丝处理时间和退火工艺,揭示了常压条件下由 Ta 单原子引发的石墨/金刚石相变路径^[25]。在近期研究中,该团队采用磁控溅射^[26]将单原子 Ta 沉积在石墨片上,并进行微波氢等离子体处理,在退火时间为 120 分钟的样品中检测到大量尺寸为 10-30 nm 的金刚石颗粒;此外,该团队^[27]采用 HFCVD 将单原子 Ta 沉积在多层石墨烯基底上,并以不同温度真空退火处理,实现从石墨烯到二维金刚石(2D-diamond)的转变;据最新报道,该团队^[28]采用氩/氧等离子体处理通过 HFCVD 负载单原子 Ta 的竖立石墨烯片,使得样品中的 sp^2 碳在 Ta 单原子和氧等离子体的协同作用下转变为金刚石,得到了纳米金刚石为主的竖立片层。这些结果进一步证明了单原子 Ta 和氧在诱导石墨/金刚石相变中的关键作用。

然而, HFCVD 技术在沉积 Ta 原子的过程中存在沉积均匀性差、可控性低等固有缺陷,且 HFCVD 处理难以控制石墨表面的 Ta 沉积量,往往使大量的 Ta 沉积于石墨表面,后续的退火引发 Ta 原子与碳基体反应生成 TaC,从而限制相变的进行。因此,如何在石墨表面均匀沉积适量的 Ta 单原子,有效促进相变的发生,提高石墨的相变效率并深入理解其内在机理,是亟待解决的关键问题。

组成进行表征；采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, 型号: Talos S-FEG)对石墨片的整体形貌及晶体结构进行表征；采用能量色散 X 射线光谱(EDS)对石墨片表面元素分布进行定量分析。

3 结果与讨论

图 1 是本征石墨片以及选用 O_3 或 O^+ 作为反应物, 反应时间为 5 s 的石墨片退火前后的 FESEM 图像。退火处理前, 可见经砂纸打磨及抛光处理后的本征石墨片表面整体较为平整, 但存在少量孔洞和微裂纹, 如图 1(a)所示。相较于本征样品, 以 O_3 或 O^+ 作为反应物的石墨片表面整体仍保持平整, 但孔洞和微裂纹数量略有增加, 如图 1(b, c)所示。进一步对石墨片进行 1100 °C 真空封管退火 30 min, 本征样品表面形貌并未发生较大改变, 而以 O_3 或 O^+ 作为反应物的样品退火后表面均形成了大量纳米颗粒, 如图 1(e, f), 其中, 以 O^+ 为反应物的样品表面纳米颗粒数量更多、尺寸略大且分布更均匀, 而退火后样品表面的孔洞和微裂纹特征不再明显, 这可能是由于高温退火处理促进石墨表层缺陷的结构重排和应力释放, 使部分微裂纹边缘发生收缩或钝化。此外, 退火过程中形成的纳米颗粒优先在孔洞、台阶和裂纹边缘等高表面能位置成核或富集, 从而覆盖或弱化了样品表面退火前的缺陷形貌。该结果表明, 退火后纳米颗粒的形成与 ALD 沉积 Ta 及反应物条件密切相关, 而不是由石墨基板原始孔洞或单独退火过程造成的。

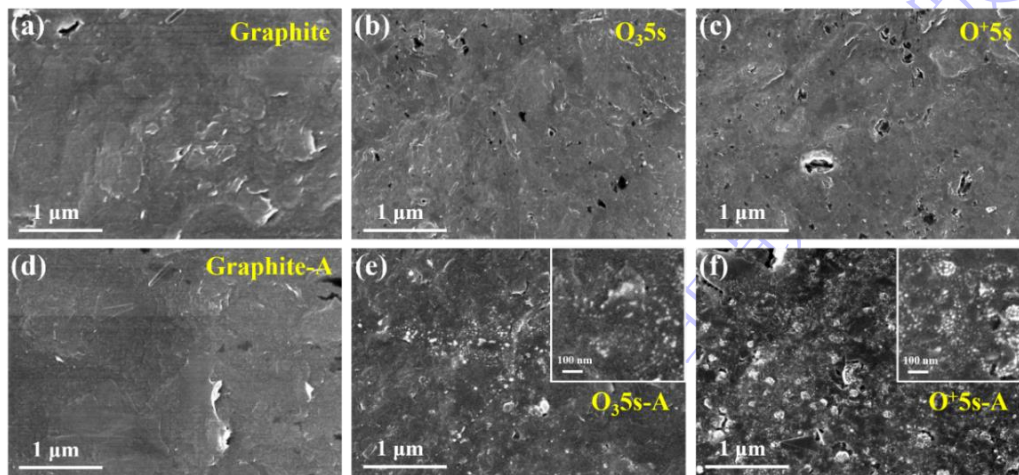


图 1 不同反应物样品退火前 (a) 本征石墨(Graphite), (b) O_3 处理(O_35s), (c) O^+ 处理(O^+5s)和退火后(d) 本征石墨-退火(Graphite-A), (e) O_3 处理(O_35s-A), (f) O^+ 处理(O^+5s-A)的表面形貌图

Fig. 1. Surface morphology of different reactant samples before annealing (a) Graphite (b) O_3 treatment (O_35s), (c) O^+ treatment (O^+5s) and after annealing (d) Graphite-A (e) O_3 treatment (O_35s-A), (f) O^+ treatment (O^+5s-A).

采用拉曼光谱进行进一步分析样品的物相组成,不同样品在 1350 cm^{-1} (D 峰)、 1580 cm^{-1} (G 峰)、 1620 cm^{-1} (D'峰)、 2700 cm^{-1} (2D 峰)和 2950 cm^{-1} (D+D'组合振动)处均出现特征峰,如图 2(a)所示。D 峰反映 sp^2 碳的无序状态及结构缺陷, G 峰表征 sp^2 键合碳的石墨化程度, D'峰与石墨边缘缺陷结构相关, 2D 峰是单层或少层石墨烯的特征峰,而 2950 cm^{-1} 处的峰则提供了缺陷结构的补充信息^[29-32]。值得注意的是,退火后样品的 G 峰半峰宽明显变大,这表明石墨的结晶性变差。同时,两种退火样品在 1470 cm^{-1} 处出现了 TPA 峰,表明退火后样品中形成了更多的非晶碳结构。

通过对比各拟合峰强度之间的比值对 Raman 光谱进行进一步分析,如图 2(b)所示。图 2(b)为样品的 Raman 光谱拟合结果趋势图, I_D/I_G 值反映了碳材料的结构无序度或缺陷密度与石墨化程度的相对比例,而 $I_{D'}/I_G$ 值表征 sp^2 碳边缘缺陷的密度变化^[33-35]。在退火前,以 O_3 为反应物时的 I_D/I_G 和 $I_{D'}/I_G$ 值均高于以 O^+ 为反应物,这意味着以 O_3 为反应物的样品缺陷密度更高。退火后,不同反应物样品的 D 峰强度和 I_D/I_G 值均下降,表明退火过程有效修复了样品中的缺陷;而退火后 $I_{D'}/I_G$ 值的升高意味着 sp^2 碳边缘缺陷密度因相变或结构重组而提升。此外,

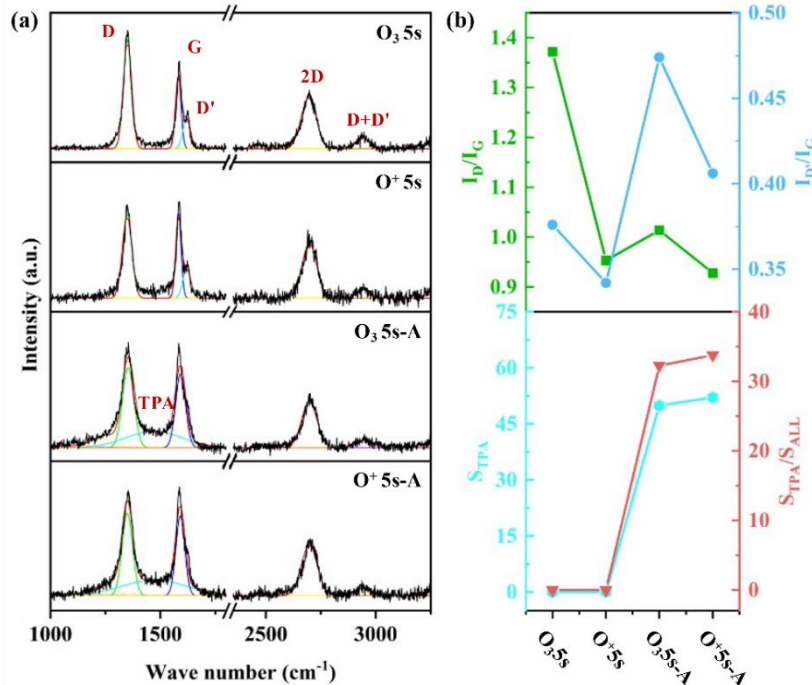


图 2 不同反应物样品退火前后的 (a) 拉曼光谱; (b) I_D/I_G 、 $I_{D'}/I_G$ 、 S_{TPA} 和 $S_{\text{TPA}}/S_{\text{ALL}}$ 值
Fig. 2. (a) Raman spectra of samples of different reactants before and after annealing; (b) I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$, S_{TPA} and $S_{\text{TPA}}/S_{\text{ALL}}$ values.

以 O^+ 为反应物的样品 TPA 峰面积及其占比均高于以 O_3 为反应物的样品，表明前者形成了更多的 sp^3 碳或非晶碳结构，为金刚石的成核提供了更多前驱相。

采用 HRTEM 进一步研究反应物种类及退火处理对样品微观结构的影响。图 3(a) 是以 O_3 为反应物样品的低倍率 TEM 图像，显示了石墨薄区存在深衬度的团簇结构，内嵌的选区电子衍射图像 (SAED-a) 显示了以石墨 (100) 和 (110) 晶面为主的衍射特征。对团簇区域进行放大后，发现样品中残存少量石墨 (002) 晶格带，如图 3(b, c) 中的绿色区域所示。图 3(b) 的区域 2 和图 3(c) 的区域 1 的放大图中未发现长程有序的晶格相，表明样品主要以非晶碳形式存在。此外，图 3(b) 和图 3(c) 对应的傅里叶变换 (FT) 图 FT-b 和 FT-c 均呈现弥散的衍射环，进一步证实该区域的石墨发生了非晶化。EDS 能谱分析显示，该区域存在 Ta 和 O 元素，证明 Ta 原子成功沉积在石墨表面。

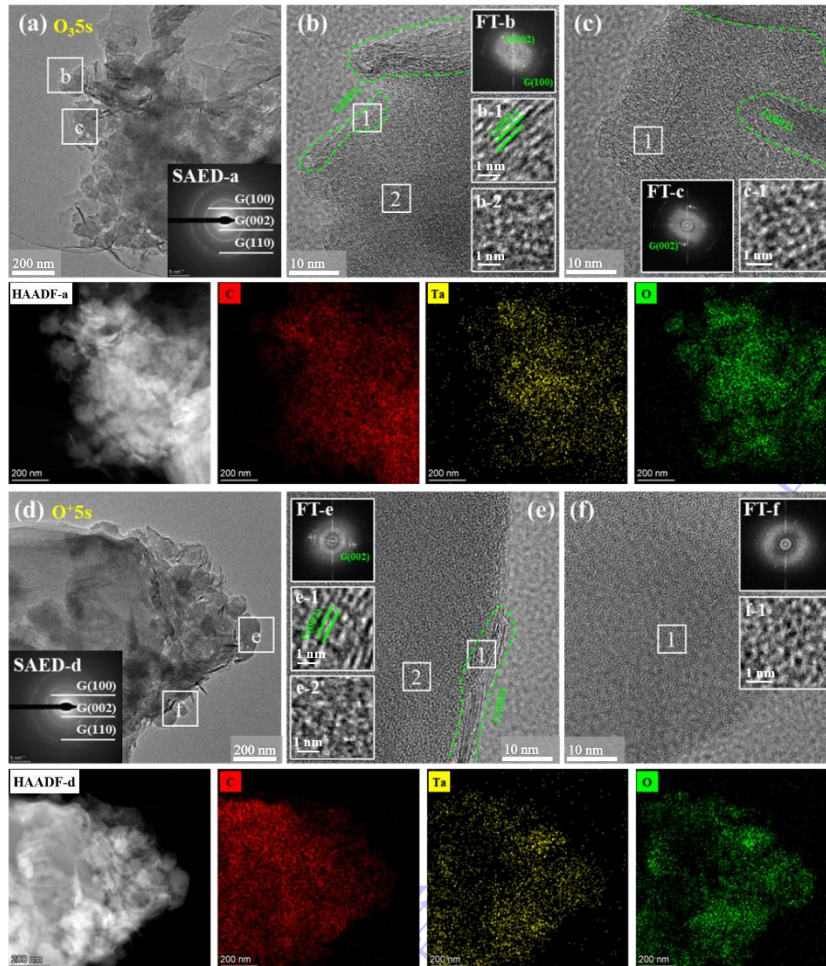


图 3 不同反应物样品的 HRTEM 图像 (a-c) O_35s , (d-f) O^+5s , 以及相应的 HAADF 和 C, O, Ta 的 EDS-mapping 图

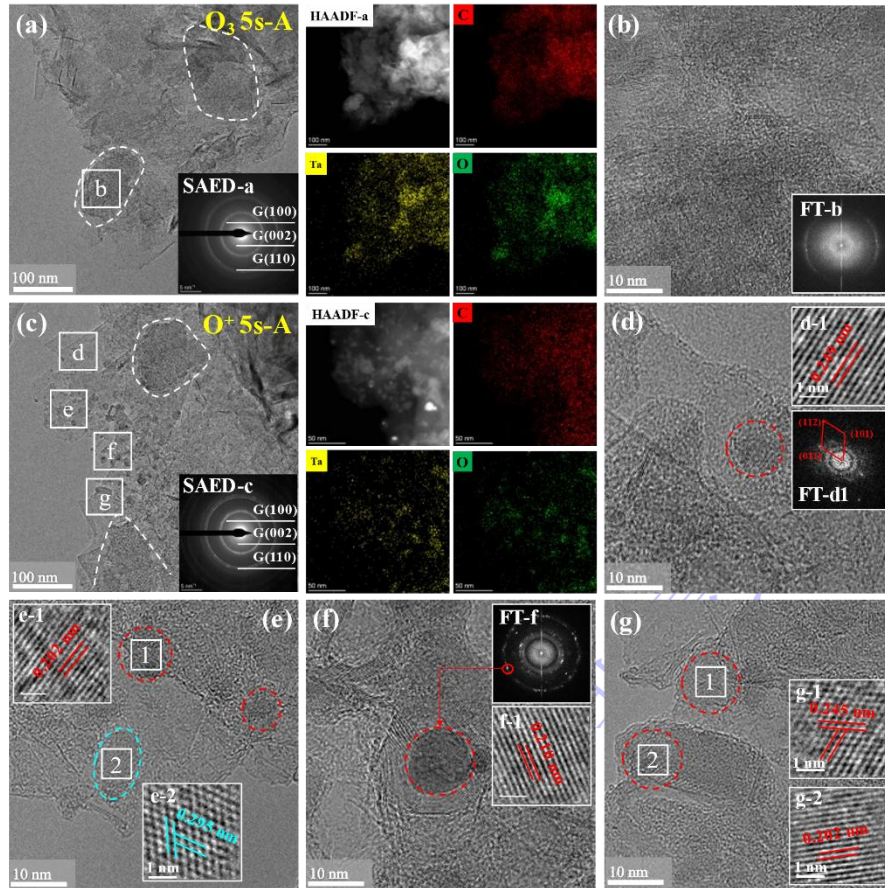
Fig. 3. HRTEM images of samples with different reactant: (a-c) O_35s , (d-f) O^+5s , and corresponding HAADF and EDS-mapping images of C, O, and Ta.

图 3(d-f)显示了以氧等离子体为反应物的 TEM 图像，同样观察到深衬度的团簇，且团簇彼此融合连成一片。图 SAED-d 中存在石墨(002)、(100)和(110)晶面的衍射环，但衍射环明显变弱，表明该区域的非晶化程度更高。对图 3(d)中的区域 e 和 f 进行放大，发现样品中残留少量石墨(002)晶格，而大部分区域未观察到清晰的晶格，如图 3(e-2)和图 3(f-1)所示。这些区域的 FT 图像也以弥散的衍射环为主，进一步证实以 O^+ 为反应物的样品中大部分石墨已转变为非晶碳。EDS 能谱分析显示，Ta 元素在该样品分布均匀且分散，这也是石墨结构发生显著转变的原因。

图 4 显示了不同反应物样品退火后的 HRTEM 图像。以 O_3 为反应物的样品退火后在石墨薄区上出现了一些衬度较深的块状区域，如图 4(a)。进一步将图 4(a)中区域 b 进行放大分析，图 4(b)的高倍率 HRTEM 图像显示，该区域仍可观察到局部扭曲的石墨(002)晶格条纹，晶格有序性显著降低，几乎呈现出非晶态特征。这一现象在 FT 图像中得到了验证。内嵌图 FT-b 显示中心呈现明显的弥散衍射环，进一步证实了该区域的非晶特性。但选区电子衍射图像仍显示石墨(002)、(100)和(110)的衍射环。EDS 分析表明，该区域存在 C、Ta 和 O 元素，其中 Ta 元素集中在非晶团簇形成的位置。表明 Ta 原子的富集导致石墨转变为非晶碳团簇。然而，在该区域并未发现金刚石的存在。

相比之下，以 O^+ 为反应物的样品在退火后，石墨薄区上除了观察到类似的深衬度团簇区域外，还形成了较多深衬度的纳米颗粒，如图 4(c)。通过进一步将这些纳米颗粒进行放大分析，如图 4(d)所示，发现纳米颗粒内部具有间距为 0.249 nm 的清晰晶格，相应的 FT 图像中出现了三对衍射点，分别对应于间距为 0.249 nm 和 0.145 nm 的晶面。这些晶面间距与晶面夹角的关系符合立方金刚石变形结构 n-Diamond(n-D)中(110)、(101)和(211)晶面的关系，n-D 结构是立方金刚石晶胞中移除内部 4 个碳原子，形成仅由面心位置碳原子构成的纯面心立方结构^[36]，表明这是一颗尺寸约为 10 nm 的金刚石颗粒。类似的，图 4(e)中的颗粒 1 内部具有间距为 0.202 nm 的晶格，接近金刚石的(111)晶面。具有类似晶格的金刚石颗粒在图中用红色圆圈标记。而在蓝色圆圈区域内则存在间距为 0.295 nm、夹角为 60° 的晶格条纹，对应于 i-Carbon(i-C)的(111)晶面，i-C 结构指具有金刚石局部有序特征但存在结构缺陷的过渡态碳结构^[37]。这表明 i-C 和金刚石颗粒在样品中共

1 存。此外，图 4(f)中展示了一个被石墨(002)晶格包围的颗粒，其内部晶格间距为
 2 0.210 nm，对应于金刚石(111)晶面。该区域的 FT 图像 FT-f 中也出现了与该金刚
 3 石颗粒对应的衍射点。而在图 4(g)中同样存在类似的金金刚石颗粒，颗粒 1 内部的
 4 晶格间距为 0.245 nm，夹角为 60° ，符合金刚石(110)晶面的特征；颗粒 2 内部的
 5 晶格间距为 0.202 nm，对应于金刚石(111)晶面。该区的 EDS 能谱同样可以检测
 6 到 Ta 元素的存在，且 Ta 和 O 的含量明显低于 O_3 处理的样品，这意味着 O^+ 作为
 7 反应物能够更有效地在石墨表面沉积单分散的 Ta 原子。以上结果表明，以 O^+ 为
 8 反应物的样品在退火过程中形成了 i-C、n-D 和金刚石颗粒，结合 ALD 单次循环
 9 沉积的表面作用特征以及 HRTEM 中观察到的纳米金刚石颗粒尺寸，可以认为石
 10 墨表面或近表层的纳米尺度区域在 Ta 原子和 O^+ 的协同作用下发生了向金刚石相
 11 的转变^[28]。

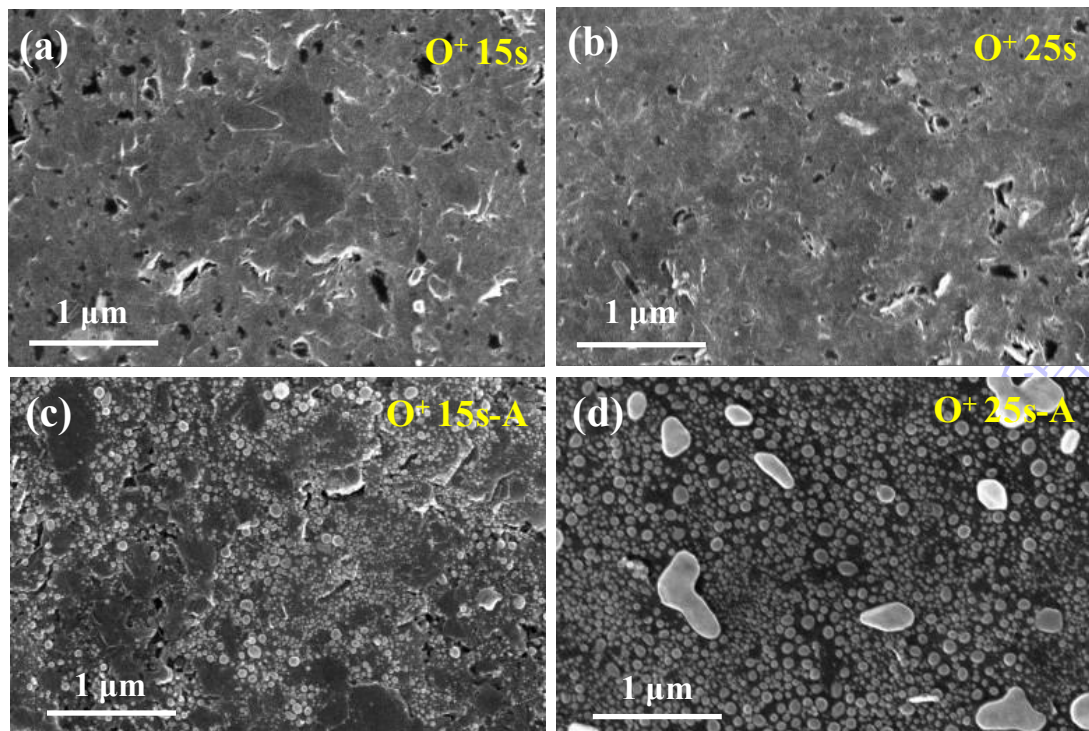


12 图 4 不同反应物样品退火后的 HRTEM 图像 (a, b) O_3 , (c-g) O^+ 以及相应的 HAADF、C,
 13 O, Ta 的 EDS 能谱、FT 图像和放大图像。内嵌图中的白色线段代表 1 nm 的标尺

14 Fig. 4. HRTEM images of samples with different reactant after annealing (a, b) O_3 , (c-g) O^+ , and
 15 corresponding HAADF, EDS-mapping images of C, O, and Ta, FT images and magnified images.

16 The white line in the inset represents the 1 nm scale.

1 延长反应时间可以确保更多的反应物分子与基底表面的金属有机配体发生
2 反应，从而提高表面反应率，使每个 ALD 循环中沉积的材料量达到饱和状态。
3 在以 O^+ 为反应物的基础上，本文进一步研究了反应时间对沉积效果的影响。通
4 过适当延长 O^+ 与前驱体的反应时间，以期促进前驱体有机配体的充分反应，从
5 而增加石墨表面 Ta 原子的沉积量。FESEM 结果显示，将反应时间延长至 15 s 和
6 25 s 后，样品的表面平整且存在少量孔洞，如图 5(a, b)，这与前文中反应时间 5
7 s 的样品 SEM 观察到的结果相似。不同反应时间样品在 1100 °C 真空封管退火 30
8 min 后，样品表面同样形成了球形纳米颗粒，并且颗粒的数量和尺寸随着反应时
9 间的增加而增加，如图 5(c, d)。同时，在反应时间为 25 s 的样品中还存在少量尺
10 寸明显更大的形状不规则的颗粒。



11 图 5 以 O^+ 为反应物，不同反应时间样品退火前 (a) 15s, (b) 25s 和退火后 (c) 15s, (d) 25s
12 的表面形貌图

13 Fig. 5. Surface morphology of samples with different reaction times before (a) 15s, (b) 25s and
14 after (c) 15s, (d) 25s annealing with O^+ as reactant.

15
16 对上述样品进行拉曼测试，在图 6(a)拉曼光谱中存在明显的 D 峰、TPA 峰、
17 G 峰、D'峰、2D 峰和 D+D'峰。在不同反应时间体系中，退火后的样品 I_D/I_G 和
18 $I_{D'}/I_G$ 值随着反应时间的增加呈现先减小后增大的变化趋势，反应时间为 5 s 的样
19 品 I_D/I_G 和 $I_{D'}/I_G$ 值最大，反应时间为 15 s 的样品 I_D/I_G 和 $I_{D'}/I_G$ 值最小，这意味着

在退火后的样品中，适当延长反应时间可使样品的石墨化程度升高并降低边缘缺陷密度。退火后，TPA 峰的面积随着反应时间的延长呈现先减后增的趋势，而 TPA 峰的面积占比随着反应时间的延长而增大，表明反应时间越长，退火后样品中的 sp^3 碳或非晶碳含量增加。

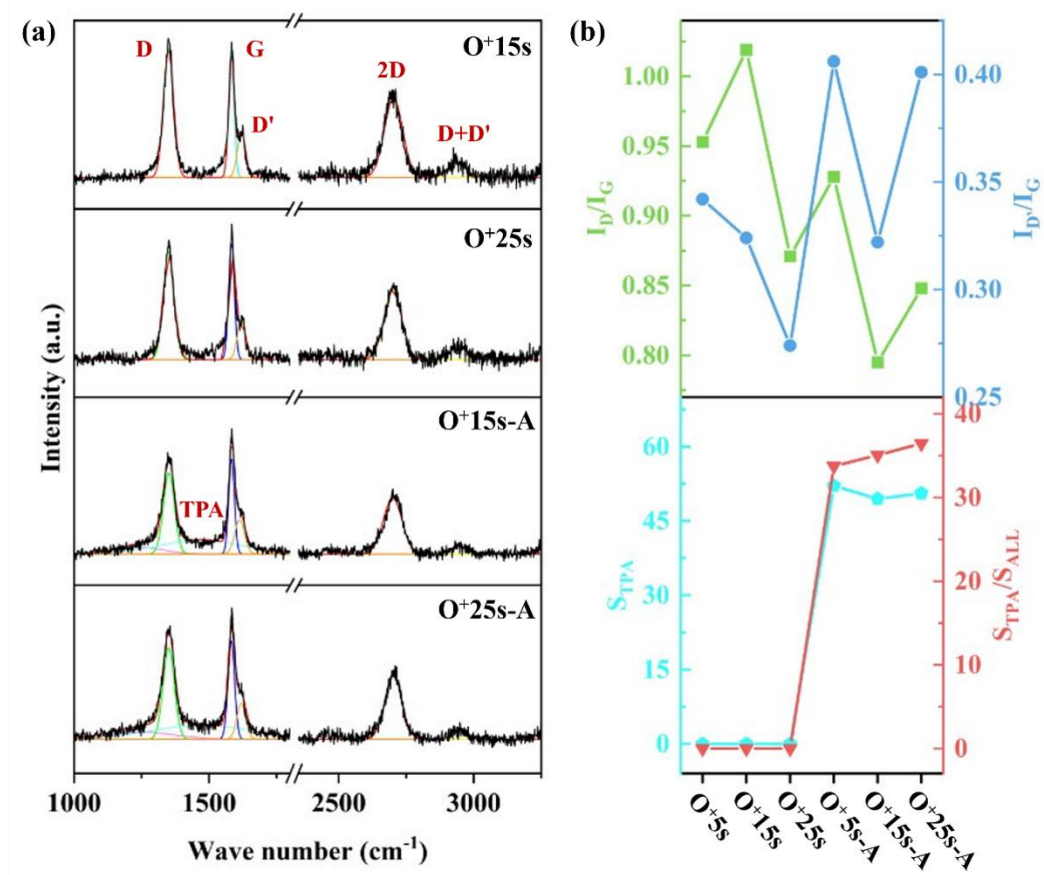


图 6 以 O^+ 为反应物，不同反应时间样品退火前后的 (a) 拉曼光谱；(b) I_D/I_G 、 $I_{D'}/I_G$ 、 S_{TPA} 和 S_{TPA}/S_{ALL} 值

Fig. 6. (a) Raman spectra before and after annealing of samples with different reaction times using O^+ as reactant; (b) I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$, S_{TPA} and S_{TPA}/S_{ALL} values.

图 7 为不同反应时间样品退火后的 HRTEM 图像。当反应时间延长至 15 s 时 (图 7(a))，退火后样品薄区上衬度较深的块状区域显著增加。进一步放大分析表明，块状区域内不存在长程有序的晶格结构，其 FT 图像呈现为弥散的衍射环，未观察到清晰的晶格衍射点，证实该区域主要由非晶碳组成。因此，延长反应时间导致退火后石墨的晶格扭曲加剧，并进一步转变为非晶碳。在该样品的另一区域，其低倍 TEM 图(图 7(c))显示了大片深衬度区域的存在，该区域的 SAED 图像呈现出石墨(002)、(100)和(110)的衍射环。将图 7(c)中的区域 d 进行放大，可

1 以发现该区域的石墨几乎都转变为非晶碳，如图 7(d)所示。值得注意的是，在大
2 片非晶碳内部，红色圆圈标记的区域 2 中出现了间距为 0.202 nm 的清晰晶格，
3 对应于金刚石的(111)晶面。类似地，图 7(e)中非晶碳内部的红色圆圈区域也存在
4 间距为 0.202 nm 的晶格，接近金刚石(111)晶面。这些结果表明，延长反应时间
5 后，退火样品中非晶碳的含量显著增加，而金刚石的数量和尺寸均有所减少。对
6 于反应时间为 25 s 的退火样品，低倍图像图 7(f)显示样品薄区中同样存在衬度较
7 深的块状区域。其选区电子衍射图像 SAED-f 中出现了石墨(002)、(100)和(110)
8 晶面的衍射信息。图 7(g)为图 7(f)中区域 g 的高倍图像，该区域的晶格发生了严
9 重扭曲，几乎不存在长程有序的晶格结构。其 FT 图像中仅存在微弱的石墨(100)
10 晶面衍射点，主要呈现为弥散的衍射光环，进一步证实该区域的石墨几乎完全转
11 变为非晶碳。图 7(h)为图 7(f)中区域 h 的高倍图像，放大图 h-1 显示红色圆圈标
12 记的颗粒内部存在间距为 0.202 nm 的晶格条纹，接近金刚石的(111)晶面。该区
13 域的傅里叶变换图像 FT-h 中也出现了相应的衍射点，表明这是一个尺寸约为 12
14 nm 的金刚石颗粒。

15 综上所述，以氧等离子体为反应物的样品退火处理后形成了 i-C 和金刚石颗
16 粒，成功实现石墨表面或近表层的纳米尺度区域发生了向金刚石相的低压转变。
17 同时，随着反应时间的延长，退火样品中非晶碳的含量显著增加，而金刚石的形
18 成受到抑制，其数量和尺寸均有所减少。这可能与氧等离子体反应时间延长后 Ta
19 化学状态的变化有关。氧等离子体中的高活性氧物种可能与 Ta 发生更充分的氧
20 化配位，使 Ta 处于较高价态，从而削弱其对碳原子 sp^3 杂化及金刚石成核的促进
21 作用。

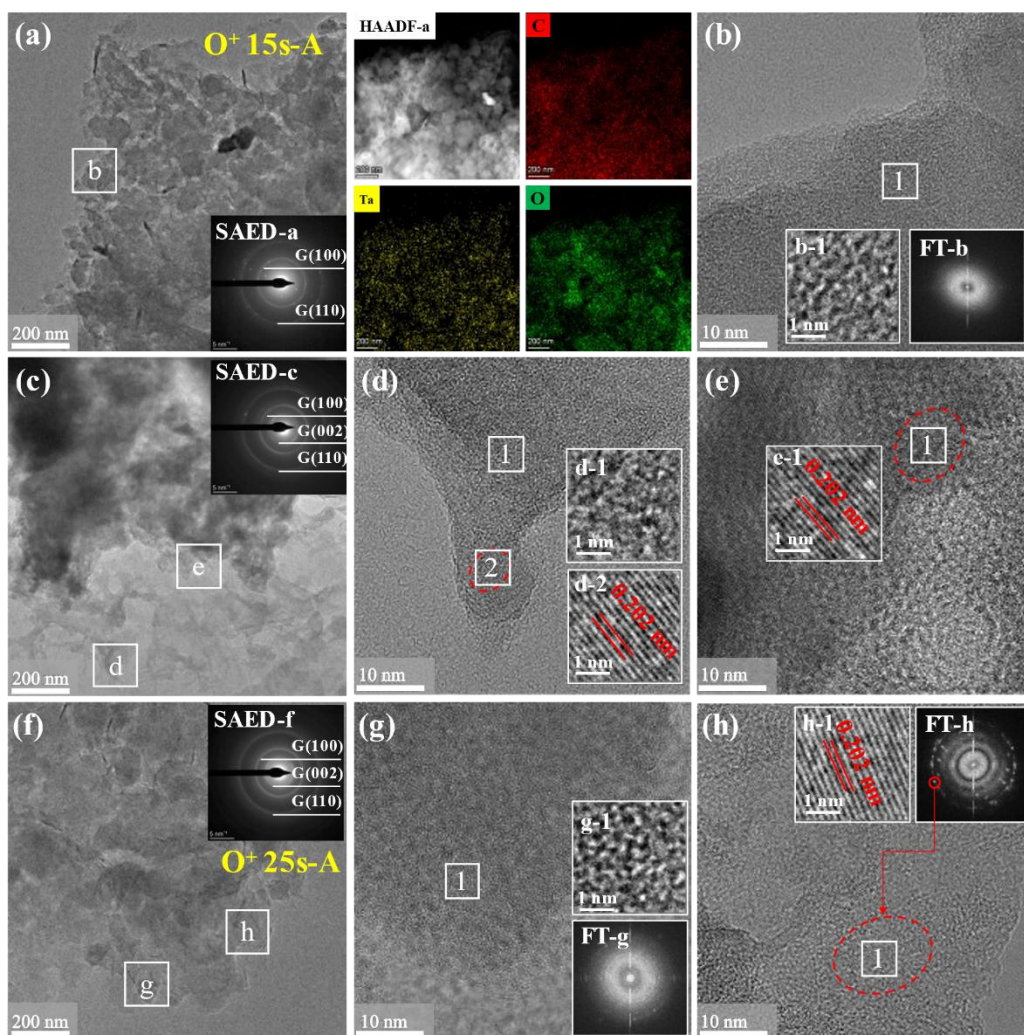


图 7 不同反应时间样品退火后的 HRTEM 图 (a-e) 15 s, (f-h) 25 s 以及相应的 HAADF、C, O, Ta 的 EDS-mapping 图、FT 图像和放大图像。内嵌图中的白色线段代表 1 nm 的标尺

Fig. 7. HRTEM images of the annealed samples with different reaction time (a-e) 15s, (f-h) 25s and corresponding HAADF, EDS-mapping images of C, O, and Ta, FT images and magnified images. The white line in the inset represents the 1 nm scale.

4 结论

本文采用原子层沉积技术在石墨片上负载Ta单原子并进行退火处理,研究了反应物种类和反应时间的关键ALD工艺参数对石墨相变行为的影响。研究发现,以 O^+ 为反应物的样品在退火后形成了更多的纳米颗粒,其中部分颗粒表现出金刚石的晶格特征,表明 O^+ 能够更有效地促进石墨向金刚石的相变。延长 O^+ 反应时间可减少缺陷并增加 sp^3 碳或非晶碳含量。

参考文献

- [1] Isberg J, Hammersberg J, Johansson E, Wikstrom T, Twitchen D J, Whitehead A J, Coe S E, Scarsbrook G A 2002 *Science* **297** 1670
- [2] Liao M 2022 *Funct. Diamond* **1** 29
- [3] Ando Y, Tobe S, Tahara H 2009 *J. Therm. Spray Technol.* **18** 483
- [4] Huang Q, Yu D, Xu B, Hu W, Ma Y, Wang Y, Zhao Z, Wen B, He J, Liu Z 2014 *Nature* **510** 250
- [5] Yang N, Foord J S, Jiang X 2016 *Carbon* **99** 90
- [6] [Ma M Y, Yu C, He Z Z, Guo J C, Liu Q B, Feng Z H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 088101 \(in Chinese\) \[马孟宇, 蔚翠, 何泽召, 郭建超, 刘庆彬, 冯志红 2024 *物理学报* **73** 088101\]](#)
- [7] Prabhakaran G S, Bhattacharya S S, Rao M S R 2020 *Diamond Relat. Mater.* **110** 108140
- [8] Müller A 2023 *Proc. R. Soc. A* **477**
- [9] Dumpala R, Chandran M, Madhavan S, Ramamoorthy B, Rao M S R 2015 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **48** 24
- [10] Shirafuji J, Sugino T 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 706
- [11] Gildenblat G S, Grot S A, Badzian A 1991 *Proc. IEEE* **79** 647
- [12] Thomas M E, Tropf W J 1993 *Johns Hopkins APL Tech. Dig.* **14** 16
- [13] Wang L, Xia Y, Shen H, Zhang M, Yang Y, Wang L 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 2548
- [14] Wang Z Y, Dong L H, Wang D S, Dong Y H 2012 *Precis. Eng.* **36** 162
- [15] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T, Sumiya H 2003 *Nature* **421** 806
- [16] [WANG S, KANG R W, LI Y, XIAO H Y, WANG Y, RAN M W, MA H A 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 080701 \(in Chinese\) \[王帅, 康如威, 李勇, 肖宏宇, 王应, 冉茂武, 马红安 2025 *物理学报* **74** 080701\]](#)
- [17] [Zhang X, Zhuang X, Liu X 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 047601](#)
- [18] [Guo F, Huang L C, Chao F 2024 *Chin. Phys. B* **33** 68102](#)
- [19] Kamo M, Sato Y, Matsumoto S, Setaka N 1983 *J. Cryst. Growth* **62** 642
- [20] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M, Setaka N 1982 *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** L183

- 1 [21] Chen C, Fan D, Xu H, Jiang M, Li X, Lu S, Ke C, Hu X 2022 *Carbon* **196** 466
- 2 [22] Jiang M, Chen C, Wang P, Guo D, Han S, Li X, Lu S, Hu X 2022 *Proc. Natl. Acad.*
3 *Sci.* **119** e2201451119
- 4 [23] Chen C, Li Y, Guo D, Ke C, Fan D, Lu S, Li X, Jiang M, Hu X 2023 *ACS Appl.*
5 *Mater. Interfaces* **15** 30684
- 6 [24] Zhu Z, Jiang C, Chen C, Lu S, Jiang M, Li X, Hu X 2023 *Carbon* **211** 118098
- 7 [25] Zhu Z, Chen C, Lu S, Li X, Hu X 2025 *Adv. Sci.* **12** 2411504
- 8 [26] Wang Y D, Bi K, Zhu Z G, Chen C K, Li X, Hu X J 2025 *J. Appl. Phys.* **137**
9 134902
- 10 [27] Li S, Zhu Z, Zhang Y, Chen C, Hu X 2025 *Chin. Phys. B* **34** 058101
- 11 [28] Gong Y, Zhang Z, Jiang M, Chen C, Lu S, Hu X 2026 *Nat. Commun.* **17** 3296
- 12 [29] Bhattacharyya S, Lübke M, Bressler P R, Zahn D R T, Richter F 2002 *Diamond*
13 *Relat. Mater.* **11** 8
- 14 [30] Laikhtman A, Gouzman I, Hoffman A 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1026
- 15 [31] Rodil S E, Muhl S, Maca S, Ferrari A C 2003 *Thin Solid Films* **433** 119
- 16 [32] Kromka A, Breza J, Kadlecíková M, Janík J, Balon F 2005 *Carbon* **43** 425
- 17 [33] Cançado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B,
18 Moutinho M V O, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- 19 [34] Shimada T, Sugai T, Fantini C, Souza M, Cançado L G, Jorio A, Pimenta M A,
20 Saito R, Grüneis A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Ohno Y, Mizutani T,
21 Shinohara H 2005 *Carbon* **43** 1049
- 22 [35] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- 23 [36] Wen B, Melnik R, Yao S, Li T 2011 *Chem. Phys. Lett.* **516** 230
- 24 [37] Konyashin I, Frost D J, Sidorenko D, Orekhov A, Obraztsova E A, Sviridova T A
25 2020 *Diamond Relat. Mater.* **109** 108017

Research on the Low-Pressure Phase Transformation of Graphite to Diamond Induced by Atomic Layer Deposition of Ta^{*}

LI Kangcheng¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ ZHU Zhiguang¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ CHEN Chengke¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ LU

Shaohua¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ HU Xiaojun^{1)2)3)4)5)†}

1) (College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

2) (Moganshan Diamond Research Center, Huzhou 313200, China)

3) (State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

4) (Diamond Joint Research Center for Zhejiang University of Technology and Tanghe Scientific & Technology Company De Qing, Huzhou 313200, China)

5) (Moganshan Institute of Zhejiang University of Technology, Huzhou 313200, China)

Abstract

Based on the important discovery that single-atom transition metal Ta can catalyze the transformation of graphite into diamond under ordinary or low pressure, this work introduces atomic layer deposition (ALD) technology to deposit Ta single atoms on the surface of graphite sheets. The effects of ALD reactant type and reaction time on the graphite-to-diamond phase transformation were systematically investigated through annealing treatment. The results show that when oxygen plasma is used as the reactant, more nanoparticles are formed after annealing, and lattice fringes corresponding to the diamond (111) and (110) planes are observed, indicating the successful transformation of graphite into diamond under low-pressure conditions. Appropriately extending the oxygen plasma reaction time can reduce structural defects and increase the content of amorphous carbon or sp³ carbon, whereas an excessively long reaction time suppresses diamond nucleation, which is attributed to the change in the chemical state of Ta atoms. This study provides a new approach for the controllable deposition of Ta single atoms by ALD and offers a promising route for the low-pressure transformation of graphite into diamond.

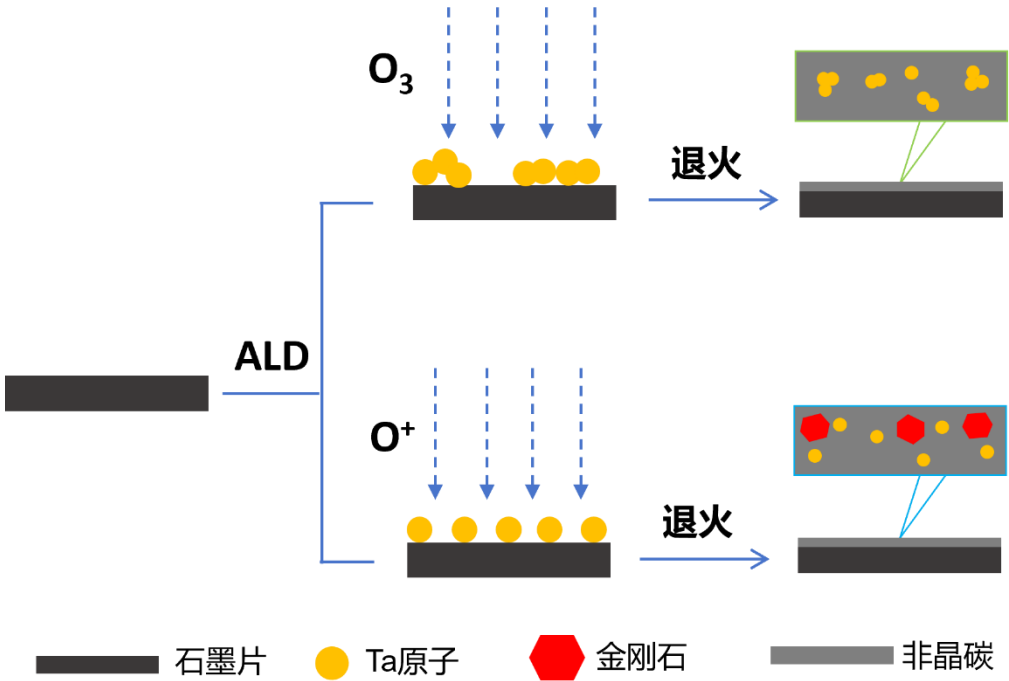
Keywords: diamond; graphite; atomic layer deposition; phase transition

* Project supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1809210), the International Science Technology Cooperation Program of China (Grant No.2014DFR51160), the One Belt and One Road International Cooperation Project from Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2018C04021), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50972129, 50602039), the project from Tanghe Scientific & Technology Company, China (Grant No. KYY-HX-20230024).

† Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

The first author. E-mail: 211123250005@zjut.edu.cn

1 摘要图



2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15

录用稿件，非最终出版稿