

氧离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能研究*

王锐 胡晓君†

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

(2014年1月14日收到; 2014年4月2日收到修改稿)

在纳米金刚石薄膜中注入剂量为 10^{12} cm $^{-2}$ 的氧离子, 并进行700, 800, 900和1000 °C的真空退火处理, 系统研究薄膜的微结构和电化学性能结果表明, 氧离子注入未退火(O120)和氧离子注入1000 °C退火(O121000)电极的电势窗口分别为4.60 V和3.61 V, 远大于其他电极的电势窗口, 并且这两个样品的电极传质效率较高, 说明氧离子注入和高温退火有利于提高电极的传质效率. 红外光谱测试表明, 样品O120和O121000的表面没有碳氢基团终止层, 而其他样品均含有氢终止层, 说明氧离子注入和高温退火破坏了薄膜表面含碳氢基团的氢终止层, 提高了薄膜的电化学性能 Raman 光谱测试结果表明, 金刚石含量较高、内应力较小和非晶石墨相无序化程度较大的样品具有较好的电化学性能; 并且薄膜晶界处的非晶碳的团簇数量或者尺寸减小, 样品的电化学性能提高.

关键词: 纳米金刚石薄膜, 氧离子注入, 电化学性能, 微结构

PACS: 81.05.uj, 85.40.Ry, 82.45.-h, 61.46.Df

DOI: 10.7498/aps.63.148102

1 引言

金刚石薄膜电极具有电化学窗口宽、背景电流低、化学和电化学稳定性高、低吸附和抗污染等优点, 因此在电化学方面有很大的应用前景^[1-8]. 纳米金刚石(NCD)薄膜具有纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界的复合结构. NCD薄膜晶界中的 π 键结构提供了微晶金刚石(MCD)薄膜所没有的导电通道^[9-11], 并且其表面粗糙度更低, 使电极表面的其他物质不易堆积; NCD薄膜表面致密均匀, 化学稳定性好并能保护电极基体材料不受腐蚀^[12-14]. 因此, NCD薄膜是一种很有潜力的电极材料.

NCD薄膜的电阻率虽较MCD薄膜低3—6个数量级, 但是其电阻率和迁移率仍未达到电极材料的要求. 通过往NCD薄膜中掺入硼元素, 制备得到硼掺杂的NCD薄膜, 各国研究者对其电化学性能进行了较系统的研究^[8,11,14,15]. 如Silva等^[16]

采用热丝化学气相沉积(HFCVD)技术, 在NCD薄膜中掺入15000 ppm (1 ppm = 10^{-6})的硼杂质, 研究了硼掺杂纳米金刚石电极的电化学性能, 结果表明, 在NaCl水溶液中电极具有较低的背景电流, 电势窗口为1.85 V. Wang等^[15]对硼掺杂纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能进行了深入研究, 通过循环伏安法并结合Raman光谱和导电性能的测试研究了纳米金刚石薄膜晶界处非金刚石相对电化学性能的影响, 结果表明NCD薄膜中硼原子浓度较高电极的导电性能更好, 而晶界对薄膜电化学性能的影响不明显. 化学气相沉积制备得到的硼掺杂NCD薄膜中, 硼主要富集在薄膜晶界, 仅有少量硼能够进入纳米金刚石晶粒. 因此, 薄膜的电导主要来自于非晶碳晶界, 而纳米金刚石晶粒的贡献较少, 薄膜的电化学性能有待进一步提高.

目前, 国内金刚石研究集中在高温高压制备掺氮、掺硼、掺氢及高纯单晶金刚石^[17-20], 以及纳米结构金刚石的电学特性等方面^[21], 有关纳米金刚

* 国家自然科学基金(批准号: 50972129)和浙江省钱江人才计划(批准号: 2010R10026)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

石薄膜电化学性能的研究较少. 我们课题组对硼掺杂纳米金刚石薄膜进行退火处理, 利用非晶碳晶界转变为金刚石的相变现象, 将位于非晶碳晶界的硼掺入到纳米金刚石晶粒中, 即相变掺杂法, 有效提高了薄膜的p型电导率和电化学性能^[8,10,11,22]. 我们的前期研究中, 采用离子注入方法, 将氧离子同时注入到NCD薄膜的金刚石晶粒和非晶碳晶界中, 避免了杂质元素集聚在晶界的问题. 800 °C以上退火后, 薄膜呈良好的n型导电性能^[9], 并发现薄膜中氧离子注入纳米金刚石晶粒具有导电性, 对薄膜n型电导有贡献. 这样的n型导电薄膜可望具有较好的电化学性能, 成为优良的电极材料, 但目前并未对其电化学性能开展研究.

本文在NCD薄膜中注入剂量为 10^{12} cm^{-2} 的氧离子, 并对其进行不同温度下的真空退火处理, 系统研究退火温度对氧离子注入NCD薄膜的微结构和电化学性能的影响. 研究结果对于实现纳米金刚石薄膜在电极材料中的应用具有较重要的科学意义和工程价值.

2 实验

采用热丝化学气相沉积法制备纳米金刚石薄膜, 薄膜沉积时间为6 h; 在纳米金刚石薄膜中注入剂量为 10^{12} cm^{-2} 的氧离子, 然后对样品分别在700, 800, 900和1000 °C下进行0.5 h的真空退火处理; 采用波长为514 nm的可见光Raman光谱(Labor Raman HR-800)研究氧离子注入纳米金刚石薄膜的微结构, 采用红外光谱研究薄膜的表面状态; 采用三电极电化学测量体系, 以氧离子注入纳米金刚石薄膜电极为工作电极, 金属铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在电化学工作站CHI640D上使用循环伏安法测试薄膜的电化学性能.

3 结果与讨论

图1是未注入离子的纳米金刚石薄膜(本征F)和不同退火温度的O12系列样品在1 mol/L KCl溶液中的循环伏安曲线从图中可以看出, 在1 mol/L KCl溶液中电极的背景电流均在 -10^{-6} — 10^{-6} A/cm^2 范围内, 而硼掺杂NCD薄膜的背景电流在 -10^{-5} — 10^{-5} A/cm^2 范围^[8,11]内, 说明氧离子注入电极的背景电流更低, 比硼掺杂NCD薄膜的电流效率更高、能耗更低.

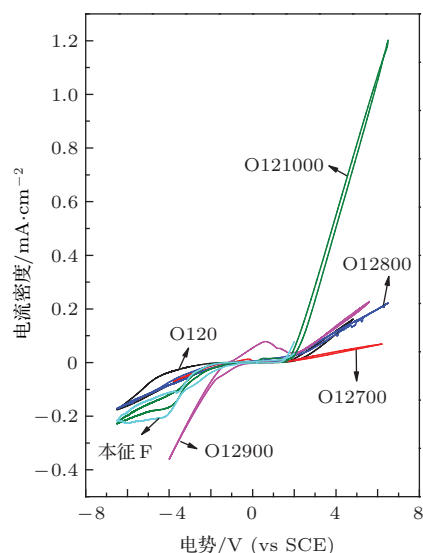


图1 本征F, O120, O12700, O12800, O12900和O121000样品在1 mol/L KCl溶液中的循环伏安曲线

图2是各样品从图1的循环伏安曲线中获得的电势窗口的变化趋势折线图. 可以看出, O120样品在1 mol/L KCl溶液中的电势窗口达到了4.60 V, O121000样品在1 mol/L KCl溶液中的电势窗口达到了3.61 V, 比目前研究较成熟的硼掺杂NCD薄膜最大的电势窗口值(约3.20 V)^[8,11]大, 并且远大于其他各类电极的电势窗口. 另外, 这两个样品在1 mol/L KCl溶液中的析氧电位和析氢电位都较大. 700—900 °C退火样品的电势窗口较小, 并且其随退火温度的增加而逐渐变小.

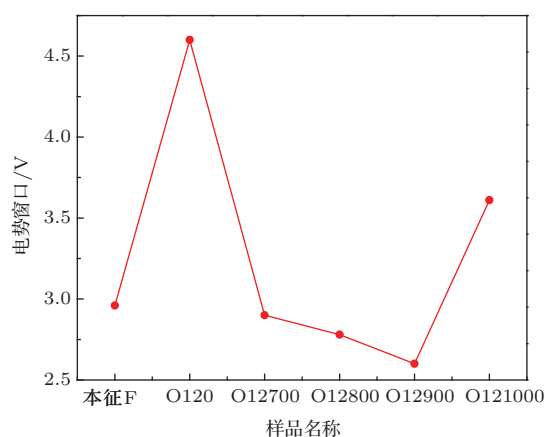


图2 各纳米金刚石薄膜电极在1 mol/L KCl溶液中的电势窗口的变化趋势

图3是本征F, O120, O12700, O12800, O12900和O121000纳米金刚石薄膜电极在0.001 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L KCl水溶液中的循环伏安曲线. 图中从里到外曲线的扫描速率依次为25, 50, 75, 100和200 mV/s. 从图3可以看

出, 本征F的循环伏安曲线上存在强度较弱的氧化峰与还原峰, 计算得到的氧化峰电流密度 I_{pa} 与还原峰电流密度 I_{pc} 比值小于1, 并且氧化峰与还原峰的电势差 (ΔE_p) 随扫描速率的改变而变化, 说明在未退火的本征F电极表面进行的是半可逆电化学反应. 氧离子注入未退火样品 O120 的循环伏安图中, 氧化峰电流显著变强, 还原峰基本消失不见, 说明氧离子注入未退火的电极表面进行的主要是氧化反应. 700 °C 退火后, 电极的循环伏安曲线中, 氧化峰与还原峰基本对称, 计算得到的氧化峰电流密度 I_{pa} 与还原峰电流密度 I_{pc} 的比值近似等于1, ΔE_p 随扫描速度的改变而变化, 说明在 700 °C 退火的电极表面进行半可逆电化学反应 800 °C 和 900 °C 退火的样品, 其循环伏安图中的还原峰基本消失, 氧化峰的峰电流也较弱, 说明这两个温度下退火的电极的电化学氧化还原性能较差. 1000 °C 退火后的样品, 其循环伏安曲线中氧化峰的峰电流

较强, 但依然没有还原峰.

图 4 是各个样品在不同扫描速率下的氧化峰电流密度对扫描速率的平方根的散点及其线性拟合图. 对各图中峰电流与扫描速度的根方进行线性拟合, 得到样品本征F, O120, O12700, O12800, O12900 和 O121000 的斜率的标准差分别为 1.19×10^{-4} , 4.33×10^{-4} , 1.41×10^{-4} , 2.41×10^{-4} , 7.53×10^{-5} 和 1.64×10^{-4} . 可以看出, 本征F样品的峰电流与扫描速率的根方的斜率的标准差较小, 说明其峰电流与扫描速率的线性关系较好, 即纳米金刚石薄膜电极的反应动力学主要受扩散过程控制 [8]. 氧离子注入后未退火样品 (O120) 的峰电流与扫描速率根方的斜率的标准差大幅度增大, 说明该电极的峰电流与扫描速率根方的线性关系较差; 退火后各电极的峰电流与扫描速率根方的斜率的标准差再减小, 恢复较好的线性关系, 说明退火后, 电极的反应动力学仍然受扩散过程控制.

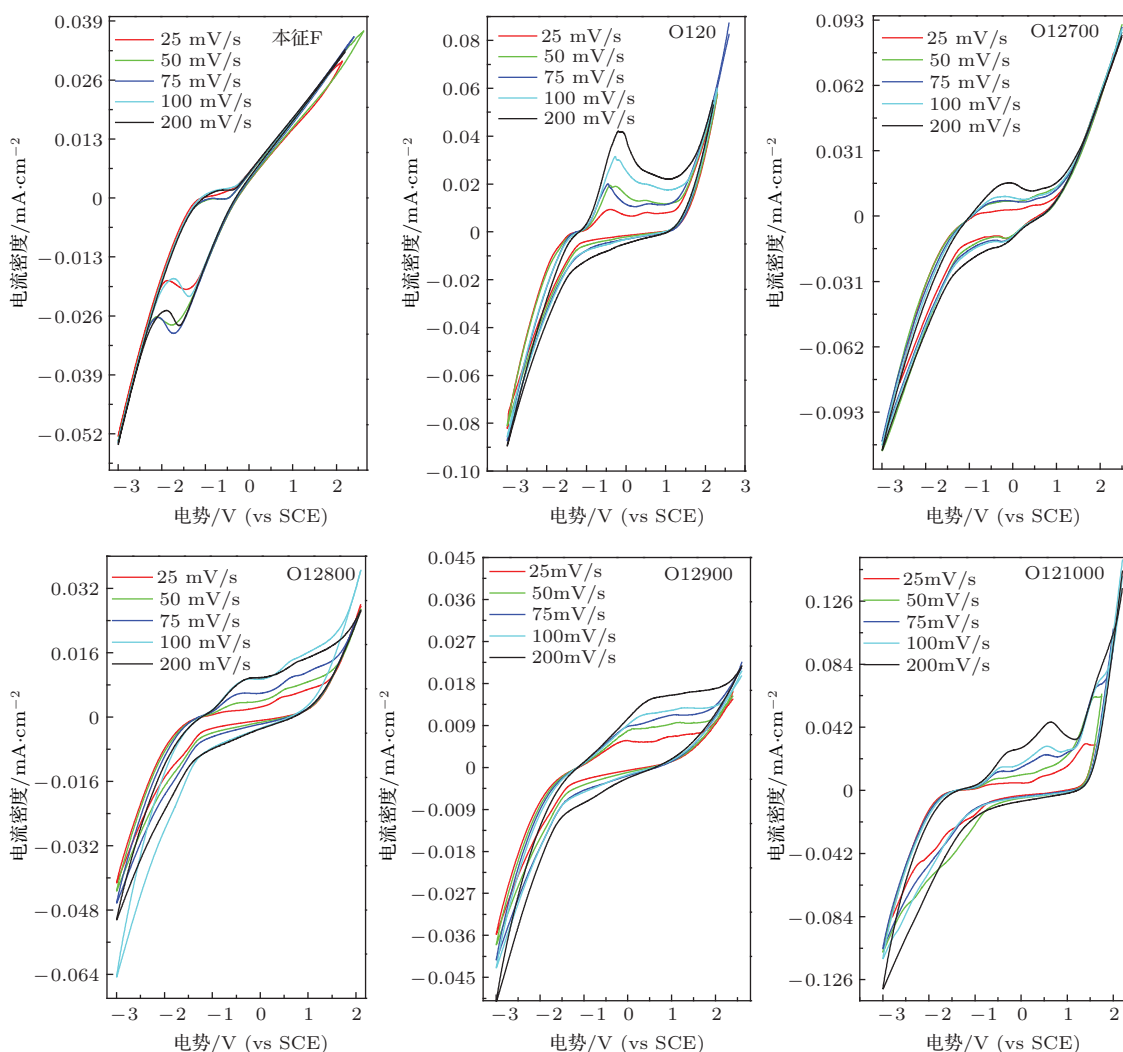


图 3 (网刊彩色) 本征F, O120, O12700, O12800, O12900 和 O121000 样品电极在 0.001 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线

图4中, 线性拟合得到样品本征F, O120, O12700, O12800, O12900和O121000的斜率分别为 2.18×10^{-4} , 3.60×10^{-3} , 1.36×10^{-3} , 9.51×10^{-4} , 1.00×10^{-3} 和 4.05×10^{-3} . 可以看出, 本征F的线段斜率较小, O12700, O12800和O12900样品的线段斜率大小接近, 比本征F的线段斜率大, 但比O120和O121000的线段斜率小斜率越高, 表示电极的扩散系数越大, 即电极的传质效率越高^[23]. 电极的传质效率高, 反应产物越容易离开电极表面, 电极就能更好地保持电化学活性来催化氧化有机物, 即电极对有机物的催化氧化能力越好^[24]. 因此, O120和O121000电极的传质效率是最高的, 本征F电极的传质效率在这几个样品中最差, 说明氧离子注入和高温退火有利于提高电极的传质效率.

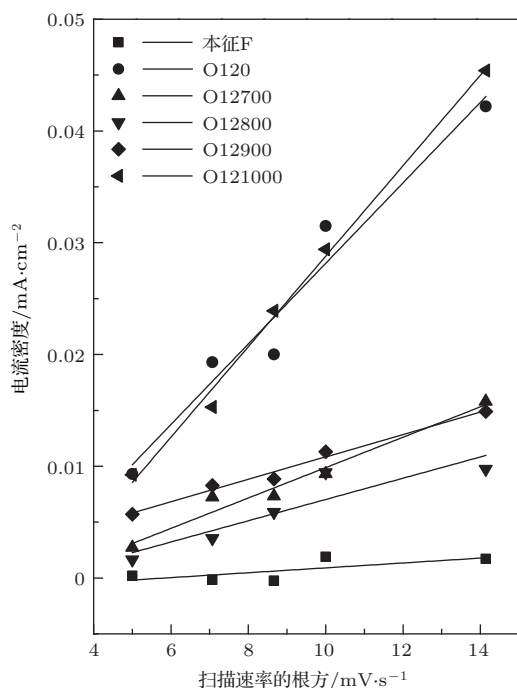


图4 各样品在不同扫描速率下氧化峰电流密度对扫描速率的平方根的散点图及其线性拟合

以上结果表明, O120和O121000电极在中性KCl溶液中的电势窗口较其他样品大, 同时传质效率也较高. 为了获得这一结果的内在原因, 我们采用红外光谱和可见光Raman光谱研究了薄膜的表面微结构. 图5是本征F, O120, O12700, O12800, O12900和O121000样品的红外光谱全谱及其在 $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱图. 从图5(a)中可以看出, 所有样品几乎都在 2400 cm^{-1} 处有很强的峰, 这是薄膜表面吸附的 CO_2 所致^[25]. 在 $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内有强度较弱的峰, 将该范围内的红外图谱放大为图5(b), 可以看出, 本征

F薄膜在 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处有明显的峰, 这些峰与薄膜表面的碳氢基团有关^[26-29], 说明薄膜表面为氢终止. O120样品的红外谱图中, 2850 和 2920 cm^{-1} 峰不是很明显, 说明表面的碳氢基团减少, 即氧离子注入后, 在未退火的情况下, 薄膜表面的氢含量大幅度减小. 当样品在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 薄膜(样品O12700和O12800)的红外光谱中, 2850 和 2920 cm^{-1} 处的峰强度大幅提高, 说明氧离子注入并在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 有利于薄膜表面的碳氢基团形成. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后(样品O12900和O121000), 薄膜的红外光谱图中, 2850 和 2920 cm^{-1} 峰不是很明显, 说明表面的碳氢基团减少, 即 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的较高温度退火破坏了薄膜表面的氢终止层^[30]. O120和O121000薄膜电极在KCl溶液中的电势窗口都达到很大的值, 并且其循环伏安曲线中的氧化峰强度较强、传质效率较高, 说明薄膜表面碳氢基团的破坏有利于提高薄膜电极的电势窗口、氧化峰强度和传质效率等电化学性能.

为了进一步研究氧离子注入纳米金刚石薄膜微结构的变化对薄膜电化学性能的影响, 测试了本征F, O120, O12800及O121000样品的可见光Raman光谱. 图6是本征F, O120, O12800和O121000薄膜的Raman光谱及采用OriginPro8.1软件对谱图进行Gaussian拟合的结果图6中 1332 cm^{-1} 附近的峰是金刚石特征峰, 1340 cm^{-1} 附近的峰为D峰, 是石墨晶体颗粒减少而出现的无序态或缺陷态 sp^2 碳键的特征峰; 1580 cm^{-1} 附近处的峰为G峰, 是石墨 sp^2 碳结构的特征峰; 1140 和 1470 cm^{-1} 附近有两个峰, 是晶界上与反式聚乙炔(TPA)有关的峰, 与薄膜中氢的存在有关联^[9,31,32]. 从图6中可以发现, 随退火温度升高, 氧离子注入纳米金刚石薄膜的Raman谱图中TPA峰的强度逐渐变小, 说明TPA的含量减少, 即薄膜表面的H在高温下发生了解吸附, 导致晶界上的反式聚乙炔大量减少. 但是, 薄膜O12700和O12800的表面红外光谱中的碳氢基团的红外信号强度却增强, 这是由于可见光Raman光谱可以探测表面至薄膜一定深度的信息, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 薄膜中的氢发生了扩散和聚集, 反式聚乙炔的含量减少, 而在薄膜表面的碳氢基团不一定减少, 因此体现在红外光谱上与C—H键相关的峰增多 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温退火后, O121000样品的Raman谱图中TPA峰基本消失, 说明薄膜晶界上的TPA大量减少, 与薄膜O121000表面的红外光谱的碳氢基团的信号基本

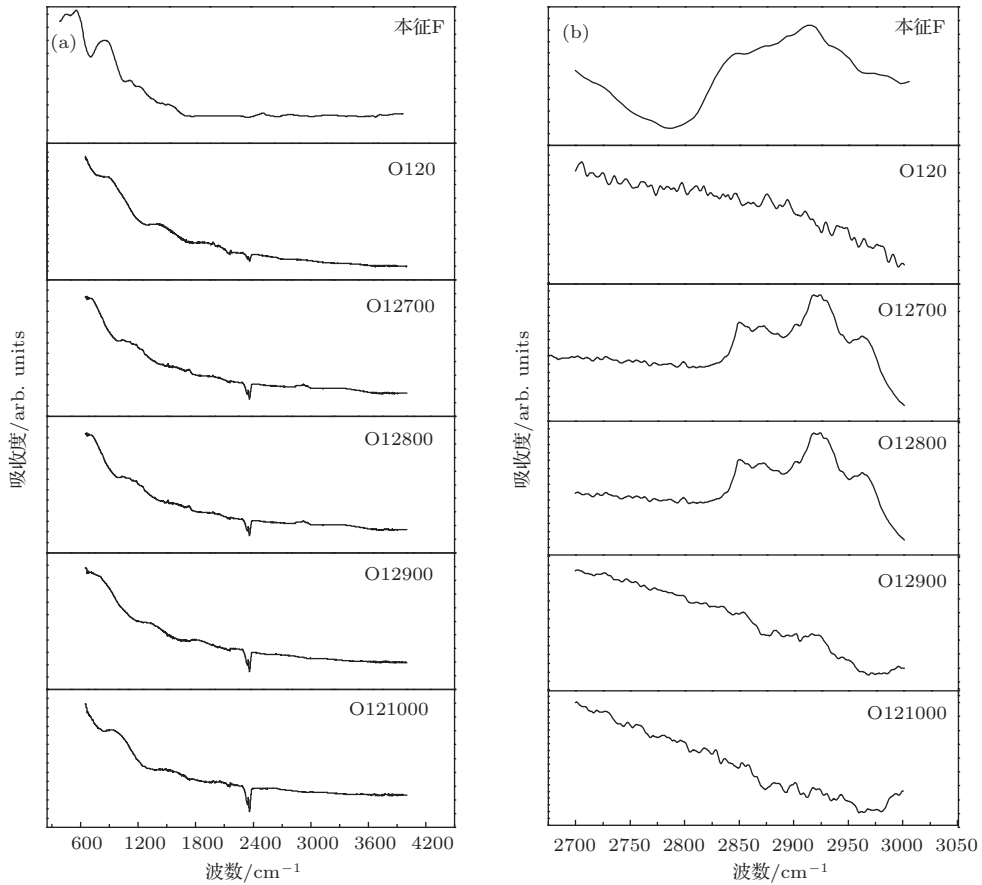


图5 本征F, O120, O12700, O12800, O12900 和 O121000 样品的 (a) 红外图谱全谱和 (b) 2700—3000 cm⁻¹ 范围的红外谱图

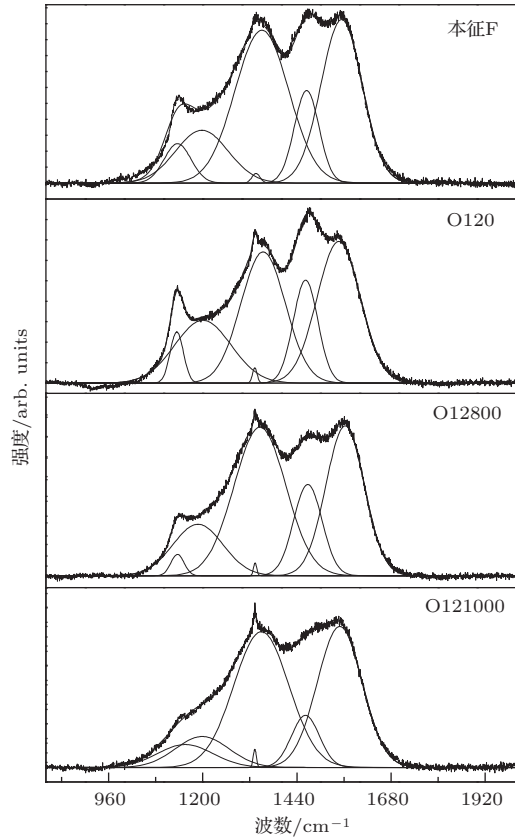


图6 O120, O12800 和 O121000 膜的 Raman 光谱及采用 OriginPro8.1 软件对谱图进行 Gaussian 拟合结果

消失一致. O120 样品的 Raman 谱图中含有反式聚乙炔, 其表面却没有观察到碳氢基团的红外信号峰, 说明氧离子注入只是破坏了薄膜表面的碳氢基团以上结果表明, Raman 光谱的结果与红外光谱的结果基本一致, 说明薄膜晶界上氢的含量以及纳米金刚石薄膜表面的碳氢基团, 对电极的电势窗口大小、循环伏安中氧化峰电流密度及传质效率有影响. 氧离子注入纳米金刚石薄膜表面的氢含量及 C—H 基团的减少有利于提高薄膜的电势窗口、氧化峰电流密度及传质效率.

采用 OriginPro8.1 软件对谱图进行 Gaussian 拟合, 得到各峰的积分面积, 利用金刚石相含量的计算公式:

$$C_d = 100A_d / \left(A_d + \frac{\sum A_i}{233} \right),$$

其中 A , A_i 分别为 Raman 谱图中金刚石相峰和非金刚石相峰的积分面积, 可以计算出本征 F, O120, O12800 和 O121000 样品的金刚石相含量分别为 46.49%, 46.76%, 34.04% 和 42.24%, 说明本征 F 和未退火氧离子注入纳米金刚石薄膜的金刚石相含量接近, 氧离子注入基本没有影响金刚石相的含量; 800 °C 退火后金刚石相含量明显下降, 这可

能是由于氧离子的注入引起了薄膜中晶格损伤, 800 °C退火并不能有效地恢复晶格损伤, 因此薄膜中金刚石相含量降低 1000 °C退火后, 金刚石相含量又增加, 说明 1000 °C高温退火有利于恢复离子注入对金刚石的损伤. 对比各薄膜电极的电化学性能变化, 可知 O120 和 O121000 样品的金刚石相含量较高, 其电势窗口较大, 电极的传质效率高.

表 1 还列出了本征 F, O120, O12800 和 O121000 样品的金刚石半峰宽 (FWHM), 其值分别为 24.46, 13.90, 9.93 和 9.43 cm^{-1} , 即从本征 F 到 O121000, 金刚石峰的 FWHM 单调减小, 表明纳米金刚石薄膜中金刚石晶粒的晶格完整性逐渐变好. O121000 样品的电化学性能较好, 可知金刚石晶粒

的晶格完整性有利于提高纳米金刚石薄膜电极的电化学性能. 表 1 中列出了本征 F, O120, O12800 和 O121000 样品的金刚石峰位置的变化趋势, 其中本征 F 的峰位置大于 1332 cm^{-1} , 说明本征 F 样品中存在压应力; 经过氧离子注入后, O120 的峰位置接近 1332 cm^{-1} , 说明氧离子注入后薄膜内应力得到缓释, 可能是氧离子注入刻蚀了晶界上的非晶碳相, 释放了薄膜的内应力; 800 °C退火后金刚石峰位置再次大于 1332 cm^{-1} , 内应力又变大; 1000 °C退火后金刚石峰位置接近 1332 cm^{-1} , 薄膜的内应力减小. 对比薄膜的电化学性能结果, 可知薄膜的内应力较小时, 其电化学性能较好.

表 1 从图 6 拟合得到的各纳米金刚石薄膜样品的金刚石相含量、金刚石峰位及半峰宽、G 峰峰位及半峰宽和 I_D/I_G 的值

样品名称	$C_{\text{dia}}\%$	FWHM_{dia}	峰位 _{dia}	FWHM_G	峰位 _G	I_D/I_G
本征 F	46.49	24.46	1335.69	123.61	1554.09	1.22
O120	46.76	13.90	1332.74	129.76	1546.75	0.95
O12800	34.04	9.92	1333.47	115.28	1563.03	1.34
O121000	42.24	9.43	1332.74	134.57	1549.31	1.18

从表 1 中可以得到本征 F, O120, O12800 和 O121000 样品的 G 峰位置、半峰宽及 I_D/I_G 值. 可以看出, 本征样品经过氧离子注入后, I_D/I_G 值变小, G 峰左移, 薄膜中的 sp^2 碳团簇数量减少或者尺寸变小, 非晶石墨相的有序化程度变差^[33-36]. 800 °C退火后, G 峰右移, 半峰宽减小, I_D/I_G 值变大, 薄膜中的 sp^2 碳团簇数量增大或者尺寸变大, 非晶石墨相的有序化程度提高. 1000 °C退火后, G 峰左移, 半峰宽增大, I_D/I_G 值变小, 则薄膜中的 sp^2 碳团簇数量减少或者尺寸变小, 石墨无序化程度增加. 与样品的电化学性能对比, 可知 sp^2 碳团簇数量减少或者尺寸变小, 薄膜电极的电势窗口较大, 循环伏安曲线的氧化峰的峰电流密度较大, 并且电极表面的传质效率较大, 说明薄膜晶界上非晶碳相 sp^2 碳团簇的数量减少或者尺寸变小, 石墨无序化程度提高, 有利于改善薄膜的电化学性能. Pleskov 等^[13,37,38] 的研究也发现纳米金刚石薄膜的电化学性能与晶界处的无序碳有关, 晶界的无序碳会加强电极与溶液间的电荷传递, 保持电极良好的电化学活性.

4 结 论

本文系统研究了氧离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能, 结果表明氧离子注入未退火纳米金刚石薄膜样品 (O120) 和氧离子注入 1000 °C 退火的样品 (O121000) 的电势窗口较大, 氧化峰电流密度较大, 电极表面传质效率较高. 红外和 Raman 光谱的结果表明, 氧离子注入和较高温度的退火处理使得纳米金刚石薄膜表面的碳氢基团被破坏, 有利于提高薄膜的电化学性能; 并且金刚石含量较高、内应力较小、非晶石墨相无序化程度较大且 sp^2 碳团簇数量减少或者尺寸变小的样品具有较好的电化学性能.

参考文献

- [1] Chailapakul O, Aksharanandana P, Frelink T 2001 *Sens. Actuat. B* **80** 193
- [2] Denisova A E, Pleskov Y V 2008 *Russ. J. Electrochem.* **44** 1083
- [3] Green S J, Mahe L S A, Rosseinsky D R 2013 *Electrochim. Acta* **107** 111
- [4] Švorc L, ubomír, Sochr Jozef, Svítková Jana 2013 *Electrochim. Acta* **87** 503

- [5] Zhao G H, Shen S H, Li M F 2008 *Chemosphere* **73** 1407
- [6] Zhao X Y, Zang J B, Wang Y H 2009 *Electrochem Commun.* **11** 1297
- [7] Pang Y N, Zhao G H, Liu L 2009 *Chin. Environ. Sci.* **12** 1255 (in Chinese) [庞雅宁, 赵国华, 刘磊 2009 中国环境科学 **12** 1255]
- [8] Hu H, Hu X J, Bai B W, Chen X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148101 (in Chinese) [胡衡, 胡晓君, 白博文, 陈小虎 2012 物理学报 **61** 148101]
- [9] Hu X J, Ye J S, Liu H J 2011 *J Appl Phys.* **109** 053524
- [10] Gu S S, Hu X J, Huang K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 118101 (in Chinese) [顾珊珊, 胡晓君, 黄凯 2013 物理学报 **62** 118101]
- [11] Pan J P, Hu X J, Lu L P, Yin C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7410 (in Chinese) [潘金平, 胡晓君, 陆利平, 印迟 2010 物理学报 **59** 7410]
- [12] Pleskov Y V, Krotova M D, Elkin V V 2007 *Electrochim. Acta* **52** 5470
- [13] Pleskov Y V, Krotova M D, Ralchenko V G 2010 *Russ. J. Electrochem.* **46** 1063
- [14] Berek J, Jandová K, Pecková K, Zima J 2007 *Talanta* **74** 421
- [15] Wang S, Swope V M, Butler J E 2009 *Diamond Relat. Mater.* **18** 669
- [16] Silva E L, Neto M A, Fernandes A J S, Bastos A C, Silva R F, Zheludkevich M L, Oliveira F J 2010 *Diamond Relat. Mater.* **19** 1330
- [17] Liu X B, Jia X P, Zhang Z F, Huang H Li, Zhou Z X, Ma H A 2011 *Chin. Phys. B* **20** 128102
- [18] Zhang Z F, Jia X P, Liu X B, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038103
- [19] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Zhang Z Fei, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058101
- [20] Li S S, Ma H A, Li X L, Su T C, Huang G F, Li Y, Jia X P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028103
- [21] Gu C Z, Wang Q, Li J J, Xia K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098107
- [22] Gu S S, Hu X J 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 023506
- [23] Haymond S, Babcock G T, Swain G M 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 10634
- [24] Chen H Y, Ju H 1992 *Chin. J. Anal. Chem.* **9** 997 (in Chinese) [陈洪渊, 鞠焜 1992 分析化学 **9** 997]
- [25] Gao M L 2010 *M.S. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [高明亮 2010 硕士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [26] Mcnamara K M, Williams B E, Gleason K K 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 2466
- [27] Tang C J, Neves A J, Carmo M C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 223107
- [28] Tang C J, Neves A J, Fernandes A J S 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 527
- [29] Yan B M, Jia X P, Qin J M, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 48101 (in Chinese) [颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 孙士帅, 周振翔, 房超, 马红安 2014 物理学报 **63** 48101]
- [30] Simon N, Girard H, Ballutaud D 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1179
- [31] Hu X J, Ye J S, Hu H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 131902
- [32] Michaelson S, Lifshitz Y, Ternyak O 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 845
- [33] Schwan J, Ulrich S, Batori V 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 440
- [34] Sanchez N A, Rincon C, Zambrano G 2000 *Thin Solid Films* **373** 247
- [35] Abrasonis G, Gago R, Vinnichenko M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125427
- [36] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [37] Pleskov Y V, Krotova M D, Saveliev A V, Ralchenko V G 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 2114
- [38] Ye H T, Sun C Q, Huang H T, Peter H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **78** 13

The microstructural and electrochemical properties of oxygen ion implanted nanocrystalline diamond films*

Wang Rui Hu Xiao-Jun[†]

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

(Received 14 January 2014; revised manuscript received 2 April 2014)

Abstract

The nanocrystalline diamond (NCD) films are implanted by oxygen ions with a dose of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and subsequently annealed at 700, 800, 900 and 1000 °C, respectively. The microstructure and electrochemical properties of these NCD films are investigated systematically and the results show that the potential windows of the unannealed sample (O120) and 1000 °C annealed sample (O121000) increase up to 4.6 V and 3.61 V, respectively. The mass transfer efficiencies of the two samples are also better, indicating that the oxygen ion implantation and 1000 °C annealing can improve the mass transfer efficiency of NCD film. The results of infrared spectrum measurements show that there are no hydrogen atoms that are terminated to the surfaces of samples O120 and O121000, while hydrogen atoms terminate to the surfaces of the other samples. It is indicated that oxygen ion implantation and 1000 °C annealing can damage hydrogen terminations in the surface, which improves the electrochemical performances of NCD films. Raman spectrum measurements suggest that high content of diamond phase, small internal stress and more disordered amorphous carbon can improve the electrochemical properties of NCD films. When the number or size of sp^2 carbon clusters in amorphous carbon grain boundaries decreases, the electrochemical properties of NCD films become better.

Keywords: nanocrystalline diamond films, oxygen ion implantation, electrochemical properties, microstructure

PACS: 81.05.uj, 85.40.Ry, 82.45.-h, 61.46.Df

DOI: 10.7498/aps.63.148102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972129) and the Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province of China (Grant No. 2010R10026).

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