

硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

蒋梅燕 朱政杰 陈成克 李晓 胡晓君

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films

Jiang Mei-Yan Zhu Zheng-Jie Chen Cheng-Ke Li Xiao Hu Xiao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 148101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190394

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394>

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

氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能

Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance

物理学报. 2018, 67(23): 238103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181524>

硫修饰对纳米金刚石光电性能调控的理论研究

Theoretical investigations on the electronic modulation of diamond nanocrystals by sulfur modification

物理学报. 2015, 64(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.056102>

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere

物理学报. 2017, 66(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.048101>

氮掺杂石墨烯纳米片的制备及其电化学性能

Preparation and electrochemical performance of nitrogen-doped graphene nanoplatelets

物理学报. 2016, 65(17): 178102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.178102>

Al, Fe, Mg掺杂Li₂MnSiO₄的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped Li₂MnSiO₄

物理学报. 2015, 64(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.087101>

高性能镍钴层状双金属氢氧化物的制备及其电化学性能研究

Synthesis and electrochemical properties of Ni-Co layered double hydroxides with high performance

物理学报. 2017, 66(24): 248202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248202>

硫离子注入纳米金刚石薄膜的 微结构和电化学性能

蒋梅燕 朱政杰 陈成克 李晓 胡晓君[†]

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

(2019年3月19日收到; 2019年5月14日收到修改稿)

采用热丝化学气相沉积法制备纳米金刚石薄膜, 并对薄膜进行硫离子注入和真空退火处理. 系统研究了退火温度对薄膜微结构和电化学性能的影响. 结果表明, 硫离子注入有利于提升薄膜的电化学可逆性. 在 800 °C 及以下温度退火时, 薄膜中晶界处的非晶碳相逐渐向反式聚乙炔相转变, 致使电化学性能逐渐变差. 当退火温度上升到 900 °C 时, Raman 光谱和 TEM 结果显示此时薄膜中金刚石相含量较多且晶格质量较好, 晶界中的反式聚乙炔发生裂解; X 射线光电子能谱结果表明, 此时 C—O 键、C=O 键、 π - π^* 含量显著增多; Hall 效应测试显示此时薄膜迁移率与载流子浓度较未退火时明显升高; 在铁氰化钾电解液中氧化还原峰高度对称, 峰电位差减小至 0.20 V, 电化学活性面积增加到 0.64 mC/cm², 电化学可逆性远好于 600, 700, 800 °C 退火时的样品.

关键词: 纳米金刚石薄膜, 硫离子注入, 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.68.20190394

1 引言

金刚石薄膜电极由于无毒、化学稳定性高、电势窗口宽、背景电流低、对电活性物质吸附性低等优点, 已被广泛应用于电化学合成、电化学分析、电化学水处理等领域^[1-4]. 研究表明, 纳米金刚石 (NCD) 薄膜具有金刚石晶粒和非晶碳晶界组成的复合结构, 相比于微晶金刚石 (MCD) 薄膜, NCD 薄膜晶界中富含大量 π 键, 提供导电通道致使其电导率较 MCD 高 3—7 个数量级^[5-7], 且 NCD 薄膜表面均匀致密, 粗糙度更低, 使电极表面的物质不易堆积^[8,9], 因此 NCD 薄膜是一种极具潜力的电极材料.

多年来, 众多研究者在 NCD 薄膜中掺入杂质元素, 以期提高薄膜的电化学性能以满足各类电极

材料的应用. 其中掺入硼元素形成的 p 型电导的掺硼金刚石 (BDD) 已被广泛地制备与应用^[10], Jiang 等^[11]通过对 BDD 进行热氧化处理改变其微结构和表面晶粒与晶界的终止态, 提高了薄膜的电化学活性. 本课题组之前成功制备了磷离子注入和氧离子注入的 NCD 薄膜, 电学性能较氮掺杂金刚石薄膜有了显著提升^[12,13], 并发现氧离子注入与高温退火对薄膜中金刚石晶粒与晶界处的微结构改变明显, 有效提高了电极的电化学性能^[14]. Hu 等^[15]使用微波 CVD 法成功制备电学性能较好的 n 型硫掺杂金刚石薄膜, 但目前尚未有人研究硫掺杂 NCD 薄膜的电化学性能.

本文在 NCD 薄膜中注入剂量为 10^{12} cm⁻² 的硫离子, 并对其在不同温度下的低真空退火处理, 系统研究退火温度对硫离子注入纳米金刚石 (SNCD) 薄膜的微结构及电化学性能的影响, 以期

[†] 通信作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

提高 SNCD 薄膜的电化学性能, 为实现 SNCD 薄膜在电极材料领域的应用奠定基础.

2 实验

采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法在单晶硅衬底上制备本征 NCD 薄膜. 采用金刚石研磨膏打磨单晶硅片半小时, 打磨后的单晶硅片在金刚石粉末溶液中超声 30 min, 再依次用去离子水和丙酮超声清洗, 干燥后作为 NCD 薄膜生长的衬底. 将单晶硅衬底放入化学气相沉积设备, 以丙酮为碳源, 采用氢气鼓泡方式将丙酮带入到反应室中, 其中丙酮和氢气的流量比为 90:200. 钼丝与单晶硅衬底的距离为 7 mm, 反应功率为 2200 W, 工作气压为 1.6 kPa. 薄膜生长时间为 45 min. 在反应过程中不加偏压. 制备得到连续致密的 NCD 薄膜.

将上述制备得到的本征薄膜标记为 NCD, 采用 100 keV 电磁同位素分离器 (上海应用物理研究所研制) 注入剂量为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的硫离子, 注入能量为 55 keV, 将注入硫离子后的薄膜封于体积约 20 cm^3 的石英管内, 气压约为 4 kPa, 并置于马弗炉中分别进行 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 的低真空退火处理 30 min, 分别标记为 SNCD-600, SNCD-700, SNCD-800, SNCD-900 和 SNCD-1000, 未退火样品标记为 SNCD-Un. 采用场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜的表面形貌; 采用高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 观察薄膜的微观结构, 采用波长为 532 nm 的可见光 Raman 光谱表征薄膜的微结构和成分; 采用 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 分析薄膜表面的元素含量和 C 元素的存在形式; 采用 van der Pauw 法在 LakeShore 8400 Series 霍尔 (Hall) 系统上测试薄膜的电学性能. 其中 Hall 电极具体制作方法如下: 在薄膜表面四个顶点处制备距离恒定为 2 mm 的银浆电极并在室温下进行 I - V 测量以确保银电极与薄膜之间形成良好的欧姆接触, 测试结果具有高度可重复性.

采用三电极电化学测量体系, 以不同退火温度的 SNCD 薄膜为工作电极 (工作面积: 0.1257 cm^2), 饱和甘汞电极为参比电极, 金属 Pt 电极为辅助电极 (工作面积: 4 cm^2). 采用电化学工作站 CS310H (武汉科思特仪器股份有限公司) 收集循环伏安法 (i - E) 曲线, 扫描方向从正到负. 所有测试均在 25 °C 下在 1 mol/L 的 KCl 溶液或 0.001 mol/L

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中进行. 在测量之前, 将 SNCD 电极浸入测试电解液中至少 0.5 h, 直到开路电位稳定.

3 结果与讨论

图 1(a)—图 1(c) 分别是 NCD, SNCD-Un, SNCD-900 的 FESEM 表面形貌图. 由图可知, 经 HFCVD 制备的 NCD 薄膜表面均匀致密地分布着纳米级尺度的金刚石颗粒, 颗粒之间无间隙. 说明硫离子注入和退火前后, 单晶硅衬底均被金刚石薄膜完全覆盖.

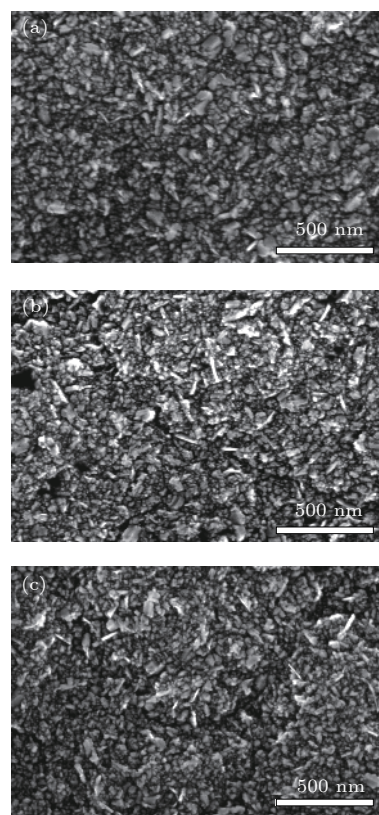


图 1 (a) NCD, (b) SNCD-Un, (c) SNCD-900 的 FESEM 表面形貌图

Fig. 1. FESEM surface topography of (a) NCD, (b) SNCD-Un, (c) SNCD-900.

图 2 是不同退火温度 SNCD 电极在 1 mol/L 的 KCl 体系中的背景电流与电势窗口. 可以看到, NCD 的电势窗口最宽. 硫离子注入退火后膜电极的电势窗口范围相较于本征 NCD 膜电极有了不同程度的减小, 在 900 °C 退火时达到了最小值 (2.82 V). 各电极的背景电流皆在 10^{-4} — 10^{-3} A 之间, 说明该系列 SNCD 薄膜电极的电流效率极高, 能耗极低.

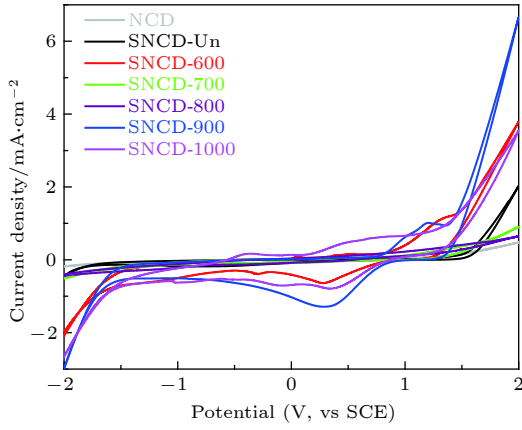


图 2 不同退火温度的 SNCD 在 1 mol/L 的 KCl 体系中背景电流

Fig. 2. Background current of SNCD in 1 mol/L KCl system at different annealing temperatures.

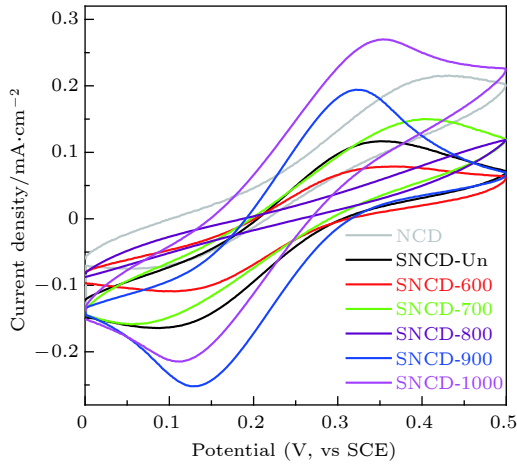


图 3 不同退火温度的 SNCD 在 0.001 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KCl 体系中以 100 mV/s 扫速下的循环伏安图

Fig. 3. Cyclic voltammograms of SNCD at different annealing temperatures in a 0.001 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KCl system at a sweep speed of 100 mV/s.

图 3 为各电极在 0.001 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KCl 体系中以 100 mV/s 的速率正向扫描得到的循环伏安图. 图 3 中各电极氧化还原峰电位差 (ΔE_p) 及电化学活性面积 (ΔQ_C) 列于表 1 中. 从表 1 可见, 本征 NCD 薄膜 ΔE_p 为 0.38 V, 结合图 3, 其氧化还原峰对称性较差, 认为反应不可逆. 硫离子注入后, SNCD- U_n 电极的 ΔE_p 减小到 0.26 V, 且 ΔQ_C 从 0.31 mC/cm² 略增加到

0.39 mC/cm², 说明硫离子注入提高了薄膜在反应中的电化学活性面积. 对于 800 °C 以下温度退火的 SNCD 薄膜, 随着退火温度升高, 薄膜的电化学反应过程变得越来越不可逆, 且电化学活性面积逐渐减少. 800 °C 退火时, 薄膜未出现氧化还原峰信号. 当退火温度上升到 900 °C 及以上时, 薄膜电极的氧化还原峰型显现了高度对称性, 且 ΔQ_C 也最大. 其中 SNCD-900 样品的氧化还原峰电流密度比 I_{pa}/I_{pc} 最接近 1, ΔE_p 也达到了最小值 0.20 V, 表明在 900 °C 退火条件下, 电极表面电子可逆转移, 薄膜表面氧化还原可逆性能极佳.

表 1 不同退火温度的 SNCD 电极在 100 mV/s 扫描速率下峰电位信息及电化学活性面积

Table 1. Peak potential information and electrochemically active area of SNCD electrodes with different annealing temperatures at a scanning rate of 100 mV/s.

样品名称	峰电位差 ΔE_p /V	电化学活性面积 ΔQ_C /mC·cm ⁻²
NCD	0.38	0.31
SNCD- U_n	0.26	0.39
SNCD-600	0.27	0.36
SNCD-700	0.35	0.32
SNCD-800	—	0.11
SNCD-900	0.20	0.64
SNCD-1000	0.23	0.69

对未退火的 SNCD- U_n 样品与电化学可逆性最好的 SNCD-900 样品进行了霍尔效应测试, 以比较其退火前后电化学性能的差异, 结果如表 2 所列. 从表 2 可知, 在硫离子注入后, 薄膜皆呈现 n 型电导, 电阻率很小, 且在 900 °C 退火后, 薄膜的迁移率及载流子浓度显著提升.

为了进一步研究硫离子注入 NCD 薄膜在不同退火温度下的微结构变化对电化学性能的影响, 测试了该系列薄膜的可见光 Raman 光谱. 图 4(a) 为不同退火温度处理的 SNCD 薄膜的 Raman 光谱及其 Gaussian 拟合曲线图. 该系列薄膜分别在 1140, 1233, 1334, 1345, 1478 和 1586 cm⁻¹ 处有 6 个峰, 为典型的纳米金刚石薄膜的 Raman 特征

表 2 SNCD- U_n 和 SNCD-900 的霍尔效应测试结果

Table 2. Hall effects test results of samples SNCD- U_n and SNCD-900.

样品名称	电阻率/ Ω -square ⁻¹	霍尔系数/m ² ·C ⁻¹	迁移率/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	载流子浓度/cm ⁻²	导电类型
SNCD- U_n	0.319	2.26	14.2	2.76×10^{14}	n
SNCD-900	0.365	10.30	56.2	6.08×10^{14}	n

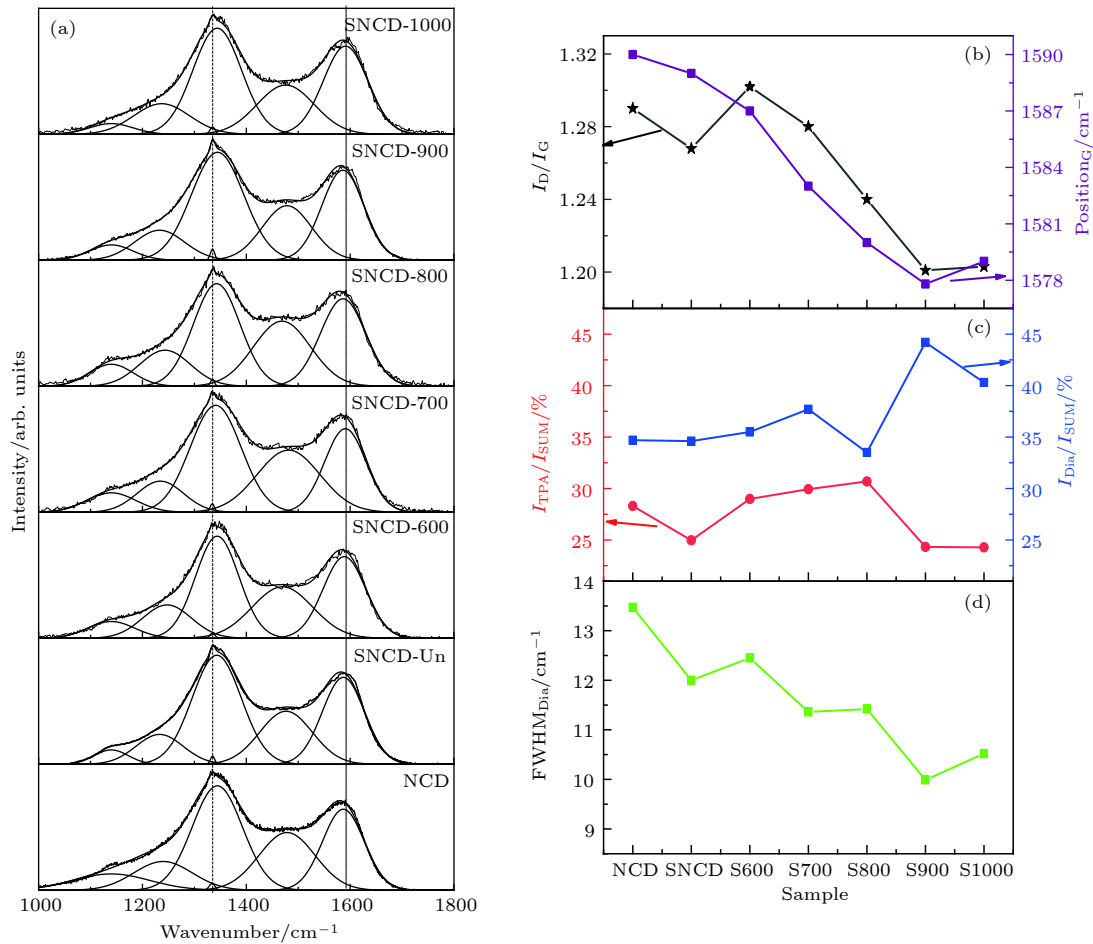


图 4 不同退火温度的 SNCD 薄膜的 (a) 可见光 Raman 图谱及其 Gaussian 拟合结果; (b) 拟合得到的金刚石与 TPA 含量演化图; (c) 拟合得到的 I_D/I_G 值演化图; (d) 拟合得到的金刚石峰半峰宽演化图

Fig. 4. (a) The visible Raman map and its Gaussian fitting results and the evolution of, (b) I_D/I_G value and the G peak position, (c) the diamond and TPA content and (d) the peak width of the diamond peak ($FWHM_{Dia}$) of SNCD film with different annealing temperatures.

峰型^[16]. 其中 1345 cm^{-1} 处为 D 峰, 是石墨晶体颗粒减小而出现的无序态或缺陷态 sp^2 键的特征峰; 1586 cm^{-1} 左右为 G 峰, 是石墨 sp^2 结构的特征峰; 1334 cm^{-1} 处为金刚石峰; 1233 cm^{-1} 左右的峰是由于尺寸较小的金刚石团簇的宽化振动态密度和四面体非晶碳引起. 可见光 Raman 光谱对于 sp^3 碳相的敏感程度较 sp^2 碳相更弱, 同时纳米金刚石薄膜中含有较多的非晶碳相. 通常认为 1140 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处的峰归结于晶界上反式聚乙炔 (TPA) 的 C—C sp^2 振动, 这种振动与薄膜中氢的存在有关联^[17,18].

图 4(b) 是不同样品的 I_D/I_G 值与 G 峰的位置. 从图 4(b) 中可见随着退火温度的升高, I_D/I_G 值呈现逐渐减小的趋势, G 峰的位置单调红移, 这意味着薄膜晶界中 sp^2 碳团簇数量减少或尺寸变

小, 即石墨相有序化程度逐渐减小^[19,20]. 图 4(c) 是不同样品中金刚石相和 TPA 的相对含量随着退火温度升高的变化趋势. 可见 SNCD-Un 中 TPA 含量较本征 NCD 样品减少, 即在硫离子注入过程中, 薄膜表面的氢含量减少. 而随着退火温度的升高, 薄膜中 TPA 含量又逐渐上升, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, 薄膜中 TPA 含量达到最高而金刚石含量最低. 当退火温度上升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上时, TPA 含量骤减而金刚石含量剧增. 整体上薄膜的金刚石含量随着退火温度的升高呈现上升的趋势. 本课题组前期研究表明, 在高温真空退火处理过程中薄膜表面的非金刚石相将优先被氧化, 金刚石相被氧化的速率要低于非金刚石相^[21], 这使得金刚石的相对含量增加. 图 4(d) 是不同薄膜中金刚石峰的半峰宽 ($FWHM$), 硫离子注入后, 金刚石峰半峰宽减小, 且随着退火

温度的升高, 金刚石半峰宽继续呈现逐渐变窄的趋势. 表明硫离子注入有助于提升金刚石的晶格质量, 而退火又能够进一步提升金刚石的晶格完整性. 其中 SNCD-900 的金刚石峰最尖锐, 半峰宽最窄 (9.8 cm^{-1}), 反映在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火条件下金刚石质量最好.

结合 Raman 图谱分析循环伏安测试, 硫离子注入后, 薄膜中的 TPA 含量骤减, 薄膜电极的氧化还原峰值电流密度得到明显增加, 可逆性显著提升. 说明硫离子注入过程中, 破坏了薄膜晶界中的碳氢基团, 游离在晶界处的硫离子有助于提升电极表面与电解质溶液界面的电化学活性. 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下退火过程中, 薄膜中的 TPA 含量又逐渐升高, 使得电化学可逆性逐渐变差. SNCD-900 和 SNCD-1000 这两个膜电极的电化学可逆性较好, 其 TPA 含量较其他样品明显更低, 金刚石含量更高, 晶格质量较好, I_D/I_G 值较小. 这表明晶界中的 TPA 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 及以上温度退火后从薄膜内解吸附, 晶

界中 TPA 含量的减少, 使金刚石晶粒裸露的尺寸更小, 比表面积较大, 提供更多的电化学反应活性位点, 而薄膜中 sp^2 碳团簇数量的减少, 有利于降低薄膜电阻率, 使得薄膜在电解质溶液中呈现更好的可逆催化性能. Raman 光谱的结果表明, 金刚石相对含量较多且晶格质量较好的、TPA 相含量较少的、 I_D/I_G 值较小的电极的电化学可逆性表现更好. 退火过程中管内残余的少量空气使得 SNCD 表面金刚石晶粒周围晶界处的非晶碳、TPA 等物质发生氧化, 薄膜中的氢发生裂解, 反应生成其他物质或者转变成金刚石相. 这与在氧离子注入 NCD 薄膜中发现的非晶碳相转变为石墨烯纳米带或金刚石的结果一致 [22].

为进一步探究退火过程中薄膜的微结构变化过程及对电化学性能的影响, 采用 HRTEM 观察了 SNCD- U_n , SNCD-600, SNCD-800, SNCD-900 这四个样品的微观结构, 结果如图 5 所示. 其中最外围非连续的衍射环由金刚石各个朝向的

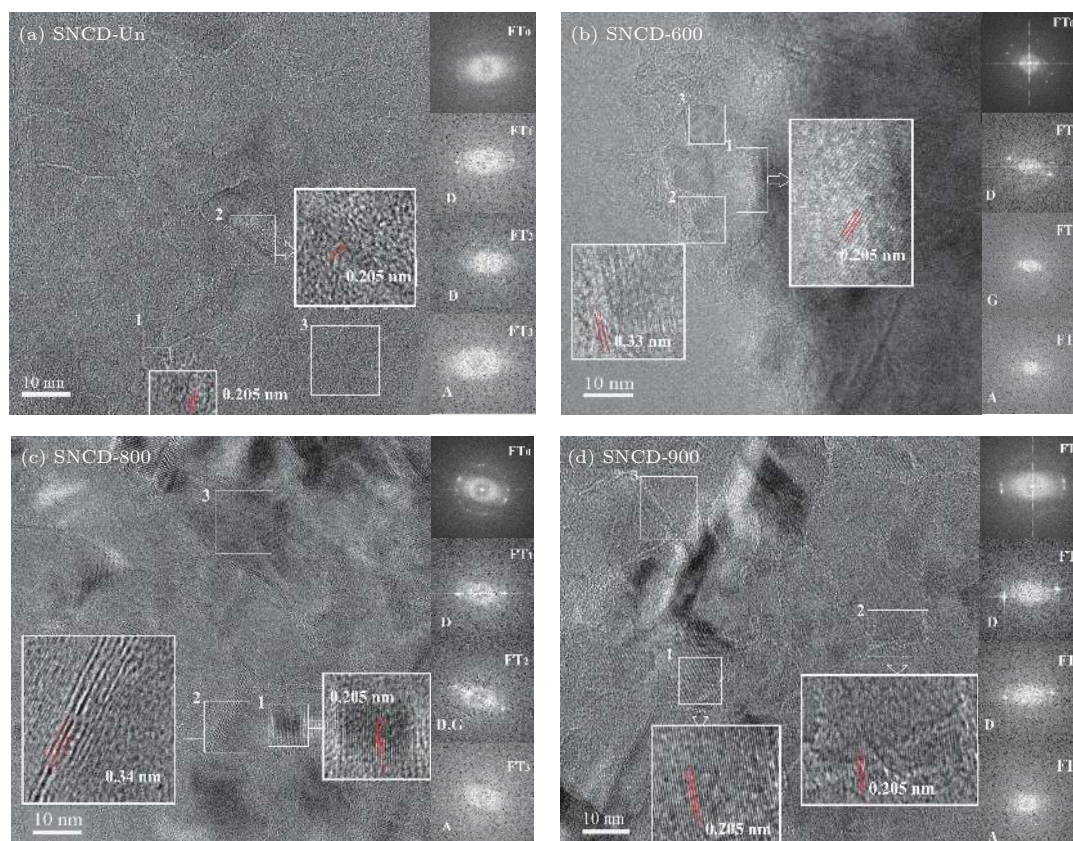


图 5 (a) SNCD- U_n , (b) SNCD-600, (c) SNCD-800, (d) SNCD-900 的 HRTEM 图 (每张图片的右上角 FT_0 代表该区域的整个傅里叶变换图, FT_1 , FT_2 , FT_3 分别表示对图上所标该区域做傅里叶变换)

Fig. 5. HRTEM image of (a) SNCD- U_n , (b) SNCD-600, (c) SNCD-800, (d) SNCD-900 (the upper right corner of each picture, FT_0 , represents the entire Fourier transform of the region; FT_1 , FT_2 , and FT_3 respectively represent the Fourier transform of the region marked on the graph).

(111) 晶面的衍射点组成, 再次证明薄膜的主要组成为金刚石相; 而靠近中心的衍射信息则与晶界处的非晶碳、石墨相有关. 从图 5(a) 中可见, SNCD- U_n 薄膜中金刚石晶粒紧密堆积, 晶界窄且不明显, 晶粒尺寸大小为 10—20 nm. 从其 FT_0 插图上可以观测到, 中心处无明亮的衍射点, 而是弥散光环, 表明薄膜晶界处的非晶碳相比较多. 从图 5(b) FT_0 的衍射信息中可知, 600 °C 退火后, 薄膜中晶界处的非晶碳相开始向金刚石相和石墨相转变, 对 2 区域做傅里叶变换可以发现晶粒外围出现晶面间距为 0.34 nm 左右的石墨条纹. 从图 5(c) 中的 FT_0 的衍射信息中可见, 金刚石衍射点变得明亮, 意味着金刚石晶粒较大, 中心石墨相衍射环亮度明显, 但晶界处的非晶碳相仍较多, 晶界模糊难以辨认. 从图 5(d) 中可以看到, 当退火温度上升到 900 °C 时, 晶粒尺寸减小到约为 5—10 nm, 金刚石颗粒表面更裸露, 白色条纹状晶界明显增多, FT_0 衍射信息中心处弥散非常明显, 表明晶界处的 TPA、非晶碳相转化为更杂乱无序的石墨相.

将 Raman 光谱结果结合 TEM 与循环伏安测试进行分析, 可知退火处理对薄膜微观结构的影响十分明显, 促使薄膜晶界中处的非晶碳、TPA、石墨相等相互转化. 对薄膜进行 800 °C 及以下的温度退火时, 晶界中的非晶碳逐渐向 TPA 相转化, 在 800 °C 时晶界中的 TPA 含量达到最高, 薄膜未出现电化学氧化还原信号. 但当退火温度上升到 900 °C 后, 薄膜中的 TPA 迅速发生裂解, 使得金刚石的相对含量增多, 晶粒尺寸减小, 晶粒与晶粒界面处的无定形碳趋于转化为杂乱无序的石墨相, 晶界变宽且数量变多, 电化学可逆性进而得以提升. Plesko 等 [23,24] 的研究也发现 NCD 薄膜的电化学性能与晶界处的无序碳有关, 晶界中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.

为了更好地分析在退火过程中薄膜表面的成键信息, 对 SNCD-600, SNCD-800 和 SNCD-900

做了 XPS 测试. 图 6 是 SNCD-600, SNCD-800 和 SNCD-900 样品的 C 1s 分峰谱图.

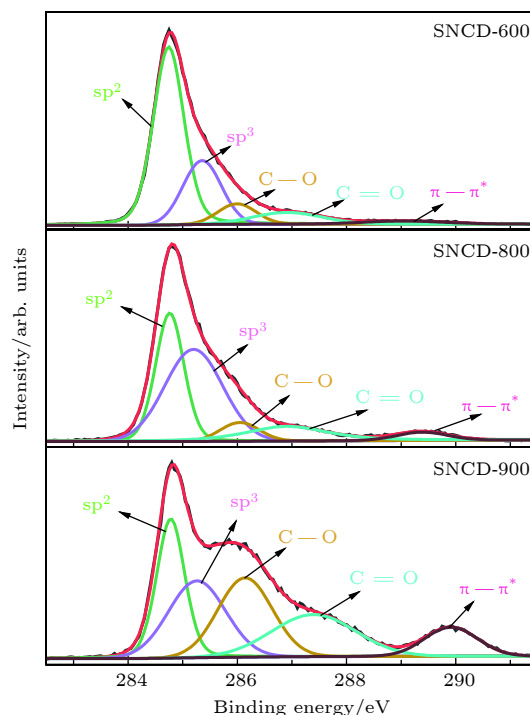


图 6 SNCD-600, SNCD-800 和 SNCD-900 的 C 1s 分峰谱图
Fig. 6. C 1s peak spectrum of SNCD-600, SNCD-800 and SNCD-900.

表 3 列出了 SNCD-600, SNCD-800, SNCD-900 表面的各键合组分. 经计算, 电化学性能最好的 SNCD-900 电极中 C—O 键和 C=O 的含量分别高达 20.97% 和 19.62%, $\pi-\pi^*$ 键高达 8.58%, 远高于 SNCD-600 和 SNCD-800 的样品. 结合 Raman 光谱分析, SNCD-900 薄膜中 TPA 含量突然降低, 而 C—O 键、C=O 键的含量迅速升高, 说明薄膜此时已转变为氧终止状态 [25]. $\pi-\pi^*$ 键的增加, 降低了薄膜电阻率, 为薄膜在电化学过程中电子转移提供了更多通道. 也有相关文献表明, C=O 键更容易在金刚石晶粒表面的无序碳晶界中形成 [26]. 这也与 TEM 中 SNCD-900 的晶界变宽且数目增多相符合. 综上所述, 退火过程中薄膜的各键合组

表 3 由 C 1s 谱图拟合得到的 SNCD-600, SNCD-800 和 SNCD-900 表面各键的含量

Table 3. Contents of the bonds on the surface of SNCD-600, SNCD-800 and SNCD-900 calculated by C 1s spectral fitting.

样品名称	sp ² C/%	sp ³ C/%	C—O/%	C=O/%	$\pi-\pi^*$ /%
SNCD-600	56.53	25.78	7.55	7.80	2.33
SNCD-800	49.09	28.73	8.35	8.88	4.92
SNCD-900	20.37	30.47	20.97	19.62	8.58

成发生了明显的变化, C—O 键、C=O 键、 $\pi-\pi^*$ 键对提高薄膜电化学性能有显著作用.

4 结 论

采用高分辨透射电镜、可见光 Raman 光谱、XPS 以及循环伏安法研究了不同退火温度的 SNCD 薄膜的微结构和电化学性能. 结果表明: 1) 硫离子的注入提高了薄膜的电化学活性面积, 且有利于提升薄膜电化学可逆性; 2) 不同退火温度对 SNCD 薄膜电极的微结构变化影响明显. Raman 光谱显示随着退火温度的升高, 薄膜的 I_D/I_G 值逐渐减小, G 峰红移, 表明薄膜中 sp^2 碳团簇的尺寸减小或数量减少, 石墨相有序度逐渐降低; 3) Raman 与 TEM 结果显示 800 °C 及以下温度退火时, 薄膜晶界中的非晶碳逐渐向 TPA 转化, 在 800 °C 退火时薄膜中 TPA 含量积累到最高, 金刚石含量较低, 晶界模糊较难辨认, 未出现电化学信号; 4) 900 °C 及以上温度退火后, 薄膜中金刚石晶格损伤得以较好地修复, 金刚石相含量较多, TPA 发生裂解并减少, 晶界中的无序碳增多. XPS 结果显示此时薄膜中氧含量显著增加, 电化学可逆性得到显著提升.

以上结果说明硫离子注入及 900 °C 以上的真空退火处理, 有利于增强薄膜表面的可逆催化性, 使电极表面更好地进行可逆电化学反应, 这也与 I_D/I_G 减小、G 峰红移所致的非晶石墨相的无序化程度变大有关. 总体来说, 薄膜中 C—O 键、C=O 键、 $\pi-\pi^*$ 键含量较高, 晶界处 sp^2 碳团簇数量较少, TPA 含量较少的氧终止状态的电极的电化学可逆性表现为更好. 硫离子注入 NCD 薄膜电化学性能优异, 其在电化学阴极领域的应用具有巨大潜能.

参考文献

[1] Chailapakul O, Aksharanandana P, Frelink T 2001 *Sens.*

- Actuators*, 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] ubomír Š L, Jozef S, Jana S 2013 *Electrochim. Acta* 87 503
- [5] Xu H, Chen C K, Fan D, Jiang M Y, Li Xiao, Hu X J 2019 *Carbon* 145 187
- [6] 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]
- [7] 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]
- [8] Wang S, Swope V M, Butler J E 2009 *Diamond Relat. Mater.* 18 669
- [9] Barek J, Jandová K, Pecková K, Zima J 2007 *Talanta* 74 421
- [10] Williams O A, Nesladek M, Daenen M, Michaelson S, Hoffman A, Osawa E, Heaner K, Jackman R B 2008 *Diamond Relat. Mater.* 17 1080
- [11] Jiang M Y, Yu H, Li X, Lu S H, Hu X J 2017 *Electrochim. Acta* 258 61
- [12] Hu X J, Ye J S, Hu H, Chen X H, Shen Y G 2011 *Appl. Phys. Lett.* 99 131902
- [13] Hu X J, Ye J S, Liu H J, Shen Y G, Chen X H 2011 *J. Appl. Phys.* 109 053524
- [14] Wang R, Hu X J 2014 *Acta Phys. Sin.* 63 148102 (in Chinese) [王锐, 胡晓君 2014 物理学报 63 148102]
- [15] Hu X J, Li R B, Shen H S, Dai Y B, He X C 2004 *Journal Semiconductors* 25 8 (in Chinese) [胡晓君, 李荣斌, 沈荷生, 戴永兵, 何贤昶 2004 半导体学报 25 8]
- [16] Galáf P, Dzurňák B, Varga M 2014 *Opt. Mater. Express* 4 624
- [17] Ferrari A C, Robertson 2001 *Phys. Rev. B* 64 075414
- [18] Ferrari A C, Robertson 2001 *Phys. Rev. B* 63 121405
- [19] Chhowalla M, Ferrari A C, Robertson J, Amaratunga G A J 2000 *Appl. Phys. Lett.* 76 1419
- [20] Ferrari A C, Robertson J 2004 *P. Roy. Soc. A-Math. Phy.* 362 2477
- [21] Mei Y S, Fan D, Lu S H, Shen Y G, Hu X J 2016 *J. Appl. Phys.* 120 225107
- [22] Hu X J, Chen C K, Lu S H 2016 *Carbon* 98 671
- [23] Pleskov Y V, Krotova M D, Ralchenko V G 2010 *Russ. J. Electrochem.* 46 1063
- [24] Pleskov Y V, Krotova M D, Saveliev A V, Ralchenko V G 2007 *Diamond Relat. Mater.* 16 2114
- [25] Simon N, Girard H, Ballutaud D 2005 *Diamond Relat. Mater.* 14 1179
- [26] Osswald S, Yushin G, Mochalin V, Kucheyev S O, Gogotsi Y 2006 *J. Am. Chem. Soc.* 128 11635

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films

Jiang Mei-Yan Zhu Zheng-Jie Chen Cheng-Ke Li Xiao Hu Xiao-Jun[†]

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

(Received 19 March 2019; revised manuscript received 14 May 2019)

Abstract

Nanocrystalline diamond (NCD) films have a composite structure composed of diamond grains and amorphous carbon grain boundaries. Compared with microcrystalline diamond (MCD) films, the NCD film grain boundaries are rich in a large number of π bonds, thus providing conductive channels. Its conductivity is 3–7 orders of magnitude higher than that of MCD, and the surface of NCD film is uniform and dense, and the roughness is lower, so the NCD film is a promising electrode material. In our previous study, microwave plasma chemical vapor deposition was successfully used to prepare n-type sulfur-doped diamond films with good electrical properties. However, the electrochemical properties of sulfur-doped nanocrystalline diamond films have not been studied till now. In the present work, the nanocrystalline diamond films are prepared by the hot-wire chemical vapor deposition. The films are subjected to ion implantation and vacuum annealing. The effects of annealing temperature on the microstructure and electrochemical properties of the films are investigated. The results show that the sulfur ion implantation is beneficial to the improvement of the electrochemical reversibility of the film. When annealed at 800 °C and below, the amorphous carbon phase at the grain boundary in the film gradually changes into the trans-acetylene phase, resulting in a gradual deterioration of electrochemical performance. When the annealing temperature rises to 900 °C, Raman spectrum and TEM results show that the film has more diamond phase content and better lattice quality, and the trans-polyacetylene in the grain boundary is cracked; XPS results indicate that the CO bond at this time, C=O bond, and $\pi-\pi^*$ content increase significantly; Hall test shows that the film mobility and carrier concentration are significantly higher than those of unannealed film. The redox peak in the electrolyte is highly symmetrical, the peak potential difference is reduced to 0.20 V, the electrochemical active area is increased to 0.64 mC/cm², and the electrochemical reversibility is much better than those of samples annealed at 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively.

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

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190394

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