

# 金刚石表面终端和电解液 pH 值对 硼基硼掺杂金刚石电极电化性能的影响

孟令聪<sup>1</sup>, 余志明<sup>1,2</sup>, 郝诗梦<sup>1</sup>, 王菁清<sup>1</sup>, 魏秋平<sup>1,2</sup>, 焦娜<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

**摘要:**以 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 为反应气体, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 为硼掺杂源, 采用热丝化学气相沉积法(HFCVD)在金属 Nb 上制备不同硼原子浓度的硼掺杂金刚石薄膜(BDD)电极。采用场发射扫描电镜(FESEM)、拉曼光谱仪(Raman spectrometer)和电化学工作站对金刚石薄膜的形貌、质量和电化性能进行分析, 研究金刚石表面终端基和电解液 pH 值对 BDD 电极电化性能的影响。结果表明, 硼烷:甲烷=1%~2%(体积分数)的氢终端 BDD 电极, 在酸性电解液(1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中具有最宽的电势窗口(3.8V), 在酸性溶液中具有极低的背景电流(~10<sup>-5</sup>A)。

**关键词:** 硼掺杂金刚石电极; 金属 Nb; 电化性能; 化学气相沉积

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2012)6-779-07

## Effects of diamond surface terminal and pH value of electrolyte on electrochemical properties of boron-doped diamond electrode deposited on Nb substrate

MENG Ling-cong<sup>1</sup>, YU Zhi-ming<sup>1,2</sup>, HAO Shi-meng<sup>1</sup>, WANG Jing-qing<sup>1</sup>,

Wei Qiu-ping<sup>1,2</sup>, JIAO Na<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Boron-doped diamond (BDD) films were deposited on Niobium (Nb) substrate by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) technique using diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) as boron source, hydrogen (H<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) as reaction gases. The morphology, quality and electrochemical properties of BDD films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectrometer and electrochemical system. The effects of diamond surface terminal and pH value of electrolyte on the electrochemical properties of Nb-based BDD electrode were studied. The results indicate that hydrogen-terminated BDD electrodes with 1%~2% B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> volume ratio have the widest potential window (3.8 V) in 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, and BDD electrodes have lower background current (< 10<sup>-5</sup>A) in acid solution.

**Key words:** boron-doped diamond electrode; Nb substrate; electrochemical properties; CVD

金刚石是 1 种具有独特物理化学性能的材料<sup>[1-2]</sup>, 不易与酸碱盐发生反应, 并且具有良好的化学稳定性。近年来, 有研究人员<sup>[3]</sup>将其应用于电化学降解有机污水等领域, 发现金刚石电极电化性质优异, 具有很宽的电势窗口和极低的背景电流。但是, 纯净的金

石是良好的绝缘体, 其禁带宽度可达 5.45 eV。通过硼掺杂<sup>[4]</sup>或氮掺杂<sup>[5]</sup>可使金刚石变为半导体或具有金属性质的导体, 从而为其在电极领域的应用奠定基础。其中氮掺杂属于深受主能级, 不易制备 N 型金刚石, 目前大部分的半导体金刚石为硼掺杂的 P 型金刚石。

基金项目: 粉末冶金国家重点实验室开放基金重点资助项目(20110933K)

收稿日期: 2012-01-10; 修订日期: 2012-03-19

通讯作者: 余志明, 教授, 博士。电话: 0731-88830335; E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn

基体材料的选择对金刚石电极的性能尤为重要。目前,许多金刚石电极是以硅作为基体<sup>[6]</sup>,这是由于硅与金刚石具有相同的  $sp^3$  晶体结构,因此在硅基上可得到连续、致密和高质量的金刚石薄膜。但硅基体为半导体,导电及力学性能差,容易断裂。后来,研究人员采用钛(Ti)<sup>[7]</sup>等金属作为基体,但这些基体化学性质不够稳定,容易与浓酸或强氧化剂发生反应。为了改变金刚石电极表面端基,一般采用强氧化性酸和强氧化剂的混合液对其进行超声处理,因此该类金属不利于制备氧端基金刚石电极。本实验采用金属 Nb 作为基体材料。一方面金属 Nb 具有良好的导电性,另一方面其化学性质稳定,不易与除氢氟酸以外的强酸和强氧化剂发生化学反应。

此外,不同表面端基的硼掺杂金刚石电极具有不同的电化学性能。目前,很多研究人员<sup>[8-9]</sup>已经研究了多种表面处理过程,使金刚石薄膜表面变为氢端基、氧端基、氮端基等结构,并研究其电化学性质。虽然研究人员对不同表面端基金刚石薄膜的电化学性能进行了一些研究,但仍然有许多问题没有解决,比如通过不同表面处理方式获得不同端基 BDD 电极的研究报道还比较少。

本文分别研究了氢终端和氧终端硼掺杂金刚石电极的电化学性能。采用 HFCVD 制备 BDD 电极时选用氢气作为反应气体之一。一方面氢气可以刻蚀石墨相的生成,提高金刚石膜纯度,另一方面可通过沉积后期继续通入氢气以获得表面氢端基的金刚石薄膜。此外,本文利用强酸和强氧化剂处理使 BDD 电极表面转变为氧终端结构。由于工业上的有机污水既可能是酸性,亦有可能是碱性或中性,因此,本文分别对硼掺杂金刚石电极在酸、碱、盐溶液中的电化学性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

选用尺寸为 7 mm × 7 mm × 1 mm 的金属 Nb 为基体。基体在沉积前先用金相砂纸研磨至表面呈镜面。然后将其置于金刚石粉(粒度 250 nm)和丙酮的混合物中手工研磨 20 min。最后将基体在丙酮溶液中超声清洗 10 min。

采用热丝化学气相沉积法(HFCVD)制备硼掺杂金刚石薄膜。设备为瑞典进口的超高真空热丝化学气相沉积系统<sup>[10]</sup>,极限真空度可达  $10^{-5}$  Pa。采用的气源为氢气(H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>),纯度均达到 99.99%。硼掺杂

源为经 H<sub>2</sub> 稀释的乙硼烷(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>),其中 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 与 H<sub>2</sub> 的体积比为 5:95。金刚石膜的工艺参数如表 1 所列。

表 1 硼掺杂金刚石薄膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of boron-doped diamond on Nb substrates

Deposition Parameters	values
Filament temperature/	2 200±100
Filament-substrate separation/mm	8±1
Substrate temperature/	800
Gas pressure/KPa	3.5
Total gas flow rate/(cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	100
Volume ratio of CH <sub>4</sub> to H <sub>2</sub> /%	1
Volume ratio of B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> to CH <sub>4</sub> /%	0~5
Reaction time/h	6

采用 Sirion200 场发射扫描电镜观察金刚石薄膜的表面形貌。采用 Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR800 多波长激光拉曼仪对金刚石薄膜进行分析,所用激光为 Ar 离子激光,波长为 488 nm,功率为 10 mW。利用 IM6eX (ZAHNER, Germany)电化学工作站对硼掺杂金刚石电极进行循环伏安测试。以 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为电解液测量金刚石电极的电势窗口和背景电流;分别采用 2 mol/L KOH、1 mol/L KCl 和 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为电解液考察金刚石电极在不同 pH 值溶液中的电化学性能。

### 1.2 样品处理

经 HFCVD 法制备的金刚石薄膜表面通常为氢终端。为了比较不同端基对金刚石薄膜电化学性能的影响,本实验制备 2 组相同参数的金刚石薄膜。其中一组在 98%浓硫酸与 30%双氧水的混合液( $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4): \varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$ )中超声振动 10 min,使其表面变为氧终端。氧终端的金刚石薄膜表面可能含有羰基、羧基和羟基,如图 1 所示。由于金属 Nb 性质稳定,不与除氢氟酸外的强酸或强氧化剂发生化学反应,所以该处理不会对基体造成影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜的扫描电镜分析

图 2 所示为沉积压强 3.5k Pa、甲烷氢气比例 1%、基体温度 800 、沉积 6 h 所得不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜的表面 SEM 形貌。由图 2(a)可知,未掺硼金

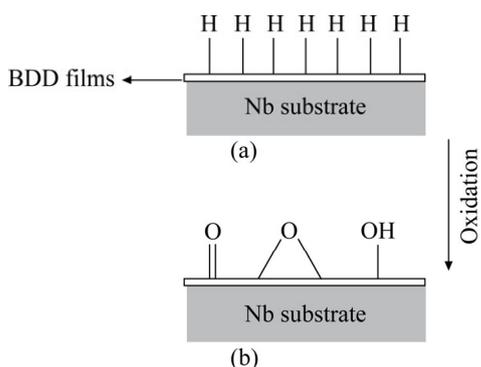


图 1 不同表面终端的硼掺杂金刚石薄膜

Fig.1 Boron-doped diamond films with different surface terminals:

(a)—Hydrogen-terminated; (b)—Oxygen-terminated

金刚石晶粒大小为 1~2 μm, 并且分布均匀, 晶粒间刻面清晰。由图 2(b)、(c)、(d)可知, 随掺硼浓度的增加, 金刚石晶粒尺寸有变小的趋势, 并且金刚石晶粒刻面逐渐模糊, 晶形变得不完整, 出现孪晶。此现象通常归因于过量硼掺杂导致有一部分硼原子集聚到晶界附近, 引发结构缺陷, 这些缺陷阻碍金刚石晶粒的长大, 从而使得晶粒细化<sup>[11]</sup>。同时, 这些缺陷导致金刚石薄膜的质量有所下降。

## 2.2 不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜的拉曼光谱

图 3 所示为沉积压强 3.5k Pa、甲烷氢气比例 1%、基体温度 800 °C、沉积 6h 所得不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜的激光拉曼光谱图。由图 3(a)、(b)可知, 当硼烷甲烷比小于 1%时, 金刚石拉曼散射峰中心位于 1 340 cm<sup>-1</sup> 附近, 强度很高, 半峰宽很窄。而 1 580 cm<sup>-1</sup> 附近的石墨峰强度不明显。说明掺硼浓度较低时, 沉积的金刚石薄膜纯度较高。当硼烷甲烷比增加到 2%时, 金刚石峰强度明显减弱, 并且开始出现宽化, 说明金刚石质量有所下降。同时在波数为 500 cm<sup>-1</sup> 和 1 200 cm<sup>-1</sup> 附近开始出现宽峰, 这是由于过量的硼掺杂引起的。过量硼掺杂会导致金刚石膜晶界间杂质和缺陷增多, 这些杂质和缺陷将成为新的声子散射中心, 从而产生新的拉曼散射峰<sup>[12]</sup>。一般认为波数为 500 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰是由硼原子置换金刚石中碳原子位置而产生的<sup>[13]</sup>, 1 200 cm<sup>-1</sup> 处拉曼峰是由于过量硼掺杂导致的局部结构无序产生的<sup>[14]</sup>。随硼烷甲烷比增加至 3%~5%之间时, 金刚石拉曼峰强度变得很低, 并且逐渐宽化, 说明金刚石质量进一步下降, 这与扫描电镜观察的薄膜形貌一致。

由图 3 可知, 随硼掺杂浓度的增加, 金刚石特征峰峰位逐渐向低波数移动, 这主要是由于金刚石晶粒尺寸下降、晶界增多, 造成应力弛豫, 导致硼掺杂

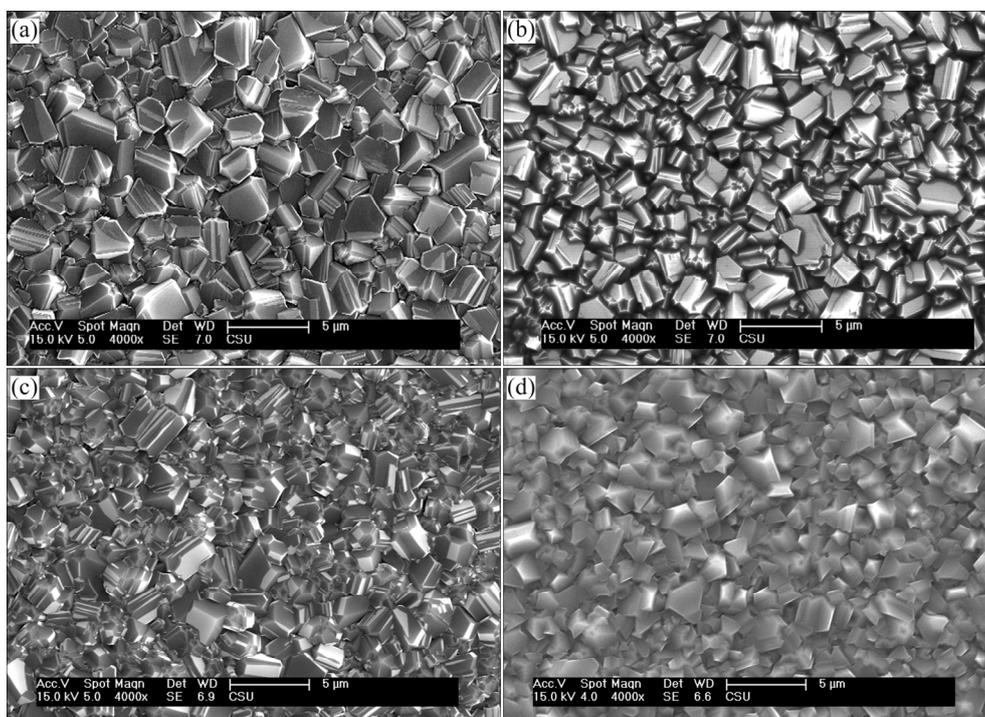


图 2 不同硼烷浓度的金刚石薄膜的 SEM 图像

Fig.2 Surface morphologies of boron-doped diamond films deposited under different concentrations of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

(a)—0; (b)—2%; (c)—3%; (d)—5%

金刚石膜与基体产生的压应力下降造成的。此外,金刚石质量下降,  $sp^2$  相等杂质增加, 富集于晶界处, 同样有利于应力弛豫<sup>[15]</sup>。同时, 位于  $500\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 200\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰峰位也向低波数方向移动。文献资料显示<sup>[13]</sup>, 位于  $500\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 200\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰的峰位与硼掺杂浓度有关, 随硼掺杂量的增加, 峰位逐渐向低波数方向移动, 由  $500\text{ cm}^{-1}$  处的峰位可以大致估算进入金刚石晶粒内部的硼掺杂量。

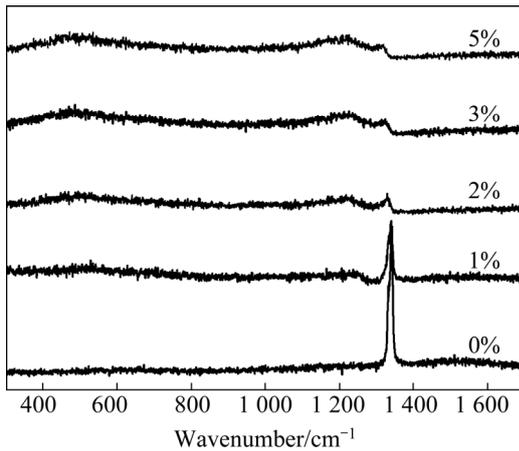


图3 不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectras of boron-doped diamond films obtained at different boron doping levels of 0%; 1%; 2%; 3%; 5%

### 2.3 不同硼掺杂浓度金刚石电极的电化学性能

金刚石电极的电化学性能直接影响其处理污水的效果, 其中电势窗口和背景电流是反应电极性能的 2 个重要参数。电势窗口越宽(析氧电位越高), 阳极上氧气越难析出, 在某一恒定电位下有机污染物在阳极被氧化的概率越大, 因此可以提高处理污水的效率, 同时降低能耗。背景电流低的特点有利于金刚石电极检测电解液中的痕量污染物, 使得硼掺杂金刚石电极在电化学传感器方面具有宽广的应用潜力。

图4所示为不同硼掺杂浓度的 Nb 基 BDD 电极在  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线。由图可知, 硼掺杂金刚石电极的电势窗口较宽, 达到  $3\text{ V}$  以上, 同时析氧电位在  $2.5\text{ V}$  以上。而一般有机污染物的氧化电位为  $1.5\sim 2\text{ V}$  之间, 所以当施加在金刚石电极上的电位高于有机物的氧化电位且低于析氧电位时, 电解液中的有机污染物就可以得到充分降解, 从而使污染物的降解效率提高。传统电极如玻碳电极, 石墨电极等由于电势窗口较窄, 因此降解污染物的过程一般伴随着析氧反应, 效率较低<sup>[16]</sup>。

图5所示为不同硼掺杂浓度的 BDD 电极在

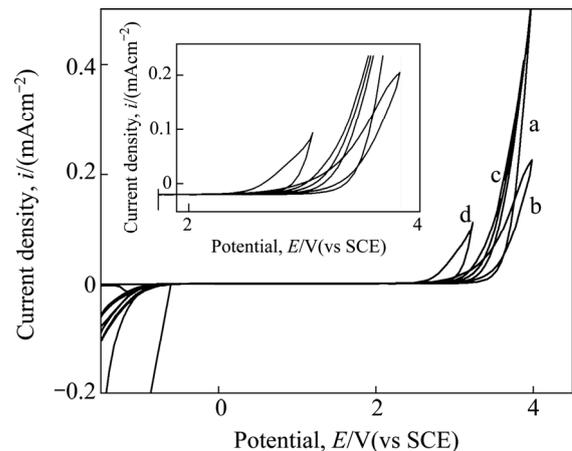


图4 不同硼烷浓度的 BDD 电极在  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  电解液中的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetric  $i$ - $E$  curves of BDD electrode with different boron concentrations in  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution (Scan rate:  $100\text{ mV/s}$ )  
a—1%; b—2%; c—3%; d—5%

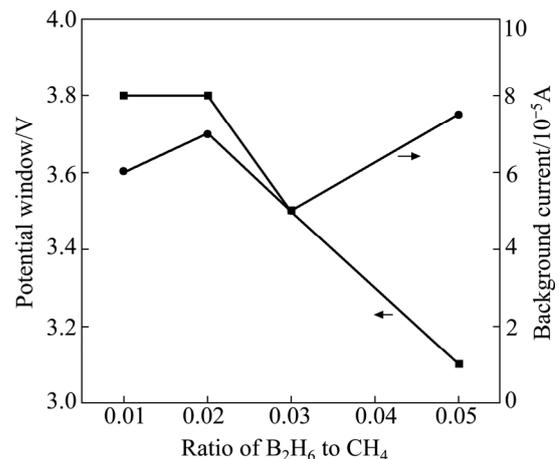


图5 不同硼掺杂浓度的金刚石电极在  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  电解液中的电势窗口和背景电流(扫描速率:  $100\text{ mV/s}$ )

Fig.5 Potential window and background current of boron-doped diamond electrode with different Boron doping levels in  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution (Scan rate:  $100\text{ mV/s}$ )

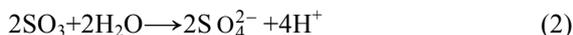
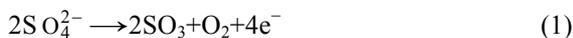
$1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  电解液中的电势窗口和背景电流。结合图4和图5可知, 随硼烷甲烷比例由  $1\%$  增加到  $5\%$ , 金刚石电极在硫酸中的电势窗口逐渐变小, 由  $3.8\text{ V}$  减小到  $3.1\text{ V}$ 。这是由于随硼掺杂浓度的增加, 金刚石薄膜的缺陷增加, 石墨等非金刚石相会在金刚石晶界处形成, 从而降低金刚石电极的电势窗口。从图5中还可以得知, BDD 电极在硫酸溶液中的背景电流非常小, 约为  $6 \times 10^{-5}\text{ A}$ , 比玻碳、石墨等电极小

1~2 个数量级<sup>[16]</sup>。

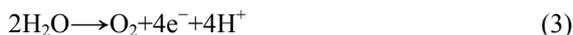
### 2.4 电解液 pH 值对金刚石电极电化学性能的影响

含有机污染物的废水有可能是酸性、碱性和中性的, 因此有必要研究金刚石电极在酸、碱、盐溶液中的电化学性质。图 6 和图 7 分别为低掺硼与高掺硼金刚石电极在酸(1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、碱(2 mol/L KOH)、盐(1 mol/L KCl)电解液中的循环伏安曲线。由图可知, 硼掺杂金刚石电极在酸、盐、碱中的析氧电位逐渐减小, 分别为 3.8、2.5 和 2.3 V。这主要是由于在不同的电解液中, 析氧反应及其反应过程是不同的<sup>[17]</sup>。

硫酸溶液中富含硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 可能会出现 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 直接参与氧的析出反应。氧的析出反应按照式 (1)、(2) 的步骤发生<sup>[17]</sup>, 即



总反应式为



氢氧化钾溶液中富含氢氧根离子(OH<sup>-</sup>), 氧析出的总反应式为



在氯化钾(KCl)溶液中, 氧析出是由 OH<sup>-</sup> 离子和水分子 2 种放电形式控制的。由于水分子的氧化电位要高于 OH<sup>-</sup> 离子的氧化电位, 所以硼掺杂金刚石电极在酸、盐、碱中的析氧电位逐渐减小。

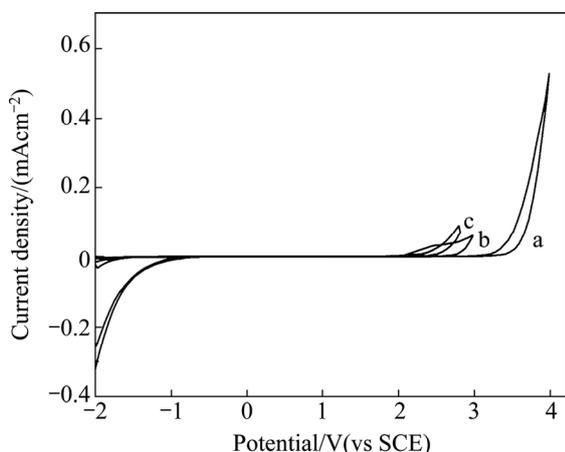


图 6 硼烷甲烷比例为 1%(低掺硼)的 BDD 电极在酸、碱、盐电解液中的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammetric *i*-*E* curves of BDD electrode with 1% boron concentration in different solutions(Scan rate: 100mV/s)

a—1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b—1 mol/L KCl; c—2 mol/L KOH

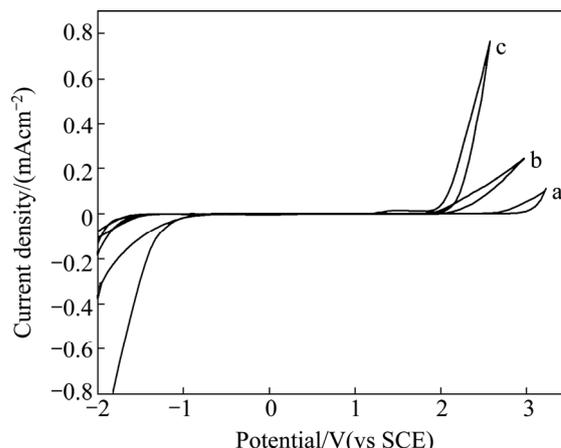


图 7 硼烷甲烷比例为 5%(高掺硼)的 BDD 电极在酸、碱、盐电解液中的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammetric *i*-*E* curves of BDD electrode with 5% boron concentration in different solutions (Scan rate: 100mV/s)

a—1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b—1mol/L KCl; c—2mol/L KOH

### 2.5 不同表面端基金刚石薄膜的拉曼光谱

表面端基对金刚石电极电化学性能有着重要影响。在研究表面端基对电极电化学性能的影响之前, 有必要对不同表面端基金刚石电极进行拉曼分析。图 8 为低硼烷甲烷比(1%)和高硼烷甲烷比(5%)氢、氧端基金刚石薄膜的拉曼光谱图。由文献[18]可知, 金刚石薄膜的纯度由波数位于 1 332 cm<sup>-1</sup> 处的金刚石散射峰和 1 580 cm<sup>-1</sup> 附近的石墨散射峰的相对强度比来表示。由图 8 可知, 当硼烷甲烷比例为 1%时, 氧端基金刚石拉曼峰相对于氢端基金刚石峰更加尖锐, 强度更大, 并且石墨峰不明显, 表明经过浓硫酸和双氧水混合液处理后的氧端基金刚石薄膜纯度更高。当硼烷掺杂浓度较高时(4%) 波数位于 500 cm<sup>-1</sup> 和 1 200 cm<sup>-1</sup> 处的由硼掺杂引起的拉曼特征峰并没有明显变化, 表明浓硫酸和双氧水混合液处理只是对金刚石薄膜表面端基产生影响, 并不会对薄膜内部的掺硼情况产生明显影响。同时经过浓硫酸和双氧水混合液处理后的氧终端金刚石薄膜特征峰强度与石墨特征峰强度的比值, 较氢终端金刚石电极的金刚石峰和石墨峰比值更大, 也说明氧终端金刚石薄膜纯度更高。

### 2.6 不同表面端基金刚石电极的电化学性能

表面端基对金刚石电极的电化学性能有重要影响。图 9 和图 10 分别是低掺硼(1%)和高掺硼(5%)时, 氢端基和氧端基金刚石电极在 1 mol/L 的硫酸电解液中的循环伏安曲线。由图可知, 氢端基金刚石电极具

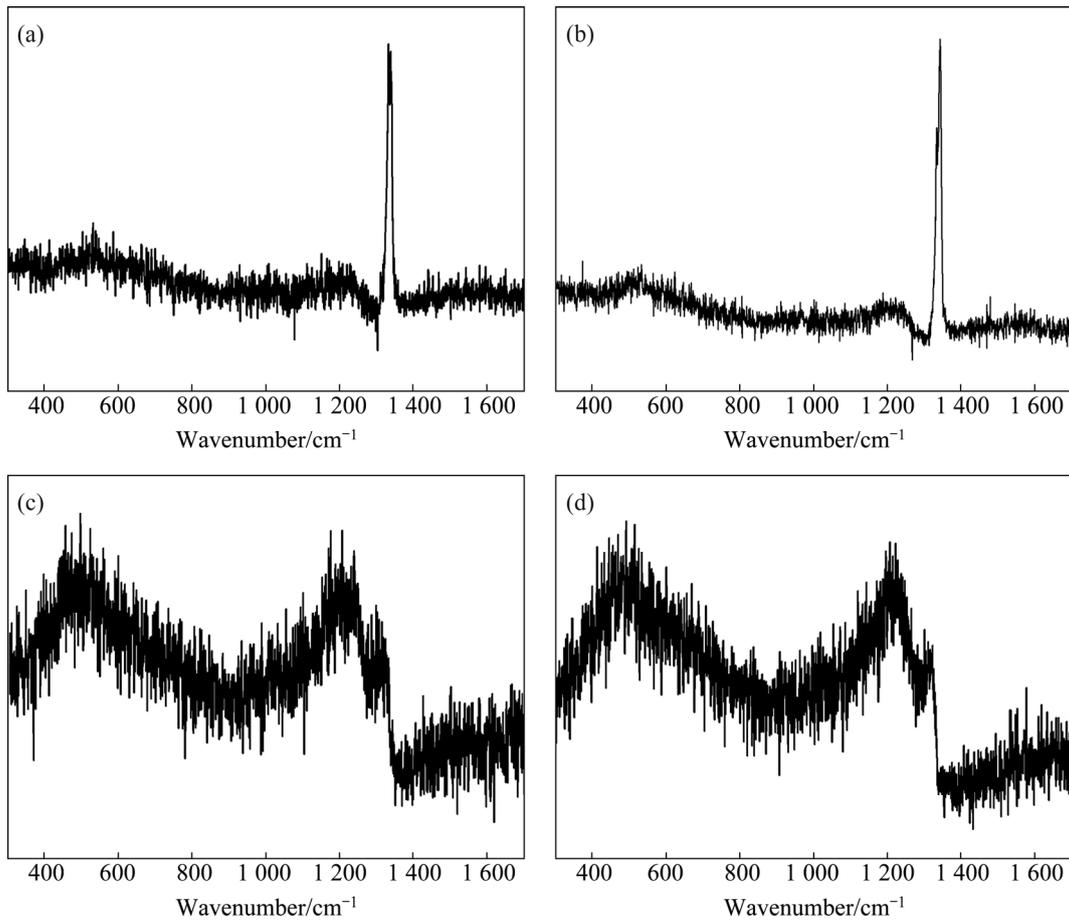


图8 不同掺硼浓度氢-氧终端的金刚石电极的拉曼光谱图

Fig.8 Raman spectras of boron-doped diamond films obtained at different surface terminals

(a)—1% hydrogen-terminated; (b)—1%, oxygen-terminated; (c)—4%, hydrogen-terminated; (d)—4%, oxygen-terminated

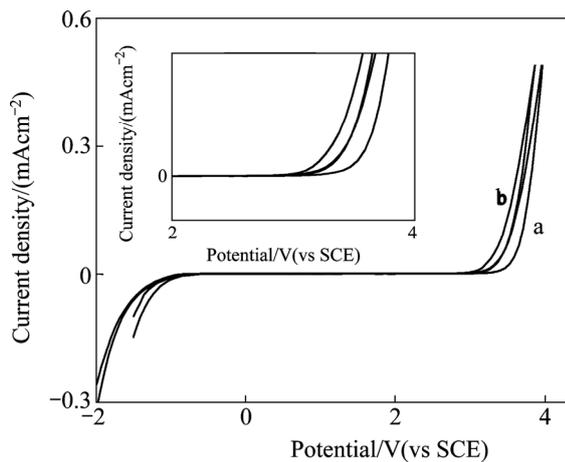


图9 硼烷甲烷比例为1%(低掺硼)的不同表面端基的BDD电极在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中的循环伏安曲线; 扫描速率: 100mV/s

Fig.9 Cyclic voltammetric *i*-*E* curves of BDD electrode with 1% boron concentration in different surface terminals (Scan rate: 100 mV/s)

a—Hydrogen-terminated; b—Oxygen-terminated

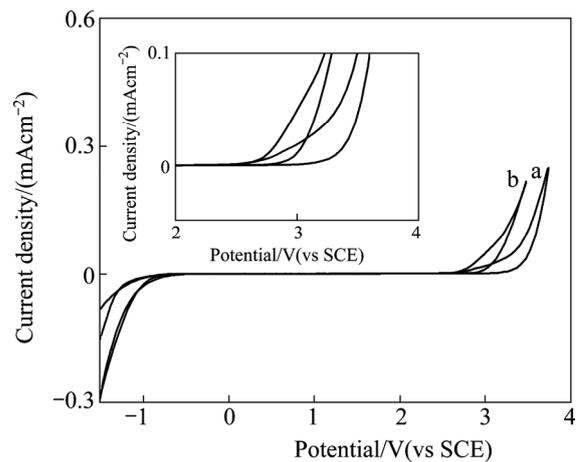


图10 硼烷甲烷比例为5%(高掺硼)的不同表面端基的BDD电极在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中的循环伏安曲线; 扫描速率: 100mV/s

Fig.10 Cyclic voltammetric *i*-*E* curves of BDD electrode with 5% boron concentration in different surface terminals (Scan rate: 100 mV/s)

a—Hydrogen-terminated; b—Oxygen-terminated

有更宽的电势窗口。虽然石墨等非金刚石杂质相已经过强酸和强氧化剂氧化处理, 氧端基金刚石电极比氢端基电极具有纯度更高的金刚石相, 但是循环伏安特性曲线显示氢端基金刚石电极具有更高的析氧电位。同时, 由图 9 和图 10 可知, 随硼烷甲烷比例的增加, 氢氧端基金刚石电极析氧电位之差有变大的趋势, 由硼烷甲烷比例为 1% 时的差值 0.2 V 变为硼烷甲烷比例为 5% 时的 0.6 V。

### 3 结论

1) 硼烷甲烷体积比为 1%~2% 的金刚石电极, 在酸性溶液中具有最宽的电势窗口(3.8 V), 随硼烷甲烷体积比的增加, 电势窗口逐渐变窄。硼掺杂金刚石电极在硫酸溶液中具有极低的背景电流( $\sim 10^{-5}$  A)。

2) 硼掺杂金刚石电极在酸、盐、碱中的电势窗口逐渐变窄。在 1 mol/L 的  $H_2SO_4$ 、1 mol/L 的 KCl 和 2 mol/L 的 KOH 中的电势窗口分别为 3.8 V、2.5 V 和 2.3 V。

3) 氢终端硼掺杂金刚石电极具有更宽的电势窗口, 并且随硼烷甲烷比例的增加, 氢氧终端金刚石电极电势窗口之差逐渐增大。

### REFERENCES

- [1] GEIS M W, TWICHELL J C. Electron field emission from diamond and other carbon materials after  $H_2$ ,  $O_2$ , and Cs treatment [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(9): 1328–1330.
- [2] BRESKIN A, CHECHIK R, SHEFER E, et al. Absolute photoyield from chemical vapor-deposited diamond and diamond-like carbon films in the UV [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(25): 3446–3448.
- [3] INIESTA J, MICHAUD P A, PANIZZA M, et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(23): 3573–3578.
- [4] COOPER J B, PANG S, ALBIN S, et al. Fabrication of Boron-Doped CVD Diamond Microelectrodes [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(3): 464–467.
- [5] SOWERS A T, WARD B L, ENGLISH S L, et al. Field emission properties of nitrogen-doped diamond films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(7): 3973–3982.
- [6] 魏俊俊, 贺琦, 高旭辉. 硼掺杂金刚石薄膜研究[J]. *人工晶体学报*, 2007, 36(3): 569–572.  
WEI Jun-jun, HE Qi, GAO Xu-hui. Study of Boron-doped diamond film [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, 36(3): 569–572.
- [7] 王文君, 汪建华, 王均涛, 等. 硼源浓度对钛基掺硼金刚石薄膜生长的影响[J]. *表面技术*, 2011, 40(2): 58–61.  
WANG Wen-jun, WANG Jian-hua, WANG Jun-tao, et al. Influence of Boron Concentration on the Growth of Boron-doped Diamond Film on Ti Substrate [J]. *Surface Technology*, 2011, 40(2): 58–61.
- [8] HAMZA A V, KUBIAK G D, STULEN R H. Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond C(100)-(2x1) surface [J]. *Surface Science*, 1990, 237(1/3): 35–52.
- [9] PHERSSON P E, MERCER T W. Oxidation of the hydrogenated diamond(100) surface [J]. *Surface Science*, 2000, 460(1/3): 49–66.
- [10] 魏秋平, 宋玉波, 余志明, 等. 酸刻蚀处理对 Si(100) 和 Si(111) 上制备 CVD 金刚石膜的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(3): 650–657.  
WEI Qiu-ping, SONG Yu-bo, YU Zhi-ming, et al. Effect of acid etching of Si(100) and Si(111) on CVD diamond films [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(3): 650–657.
- [11] AZEVEDO A F, De BARROS R C M, SERRANO S H P, et al. SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(20/21): 5973–5977.
- [12] BERGMAN L, NEMANICH R J. Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(11): 6709–6719.
- [13] WANG S, SWOPE V M, BUTLER J E, et al. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and  $H_2$ -rich source gases [J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(4): 669–677.
- [14] MAY P W, ASHFOLD M N R, MANKELEVICH Y A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5): 053115–1–053115–9.
- [15] WEI Q P, ASHFOLD M N R, MANKELEVICH Y A, et al. Diamond growth on WC-Co substrates by hot filament chemical vapor deposition: Effect of filament-substrate separation [J]. *Diamond and Related Materials*, 20(5/6): 641–650.
- [16] TROUILLON R, O'HARE D. Comparison of glassy carbon and boron doped diamond electrodes: Resistance to biofouling [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6586–6595.
- [17] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 389–390.  
LI Di. Principle of Electrochemistry [M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008: 389–390.
- [18] GUO L A, CHEN G H. High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament chemical vapor deposition method [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(8): 1530–1540.

(编辑 高海燕)