

退火对 B 掺杂纳米金刚石薄膜微结构 和电化学性能的影响*

潘金平 胡晓君[†] 陆利平 印 迟

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

(2009 年 11 月 3 日收到; 2010 年 1 月 11 日收到修改稿)

采用热丝化学气相沉积法制备 B 掺杂纳米金刚石薄膜, 并对薄膜进行真空退火处理, 系统研究了不同退火温度对 B 掺杂纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能的影响. 结果表明, 当退火温度升高到 800 °C 后, 薄膜的 Raman 谱图中由未退火时在 1157, 1346, 1470, 1555 cm^{-1} 处的 4 个峰转变为只有 D 峰和 G 峰, 说明晶界上的氢大量解吸附量减少; 并且 D 峰和 G 峰的积分强度比 I_D/I_G 值变为最小, 即 sp^2 相团簇数量减少或尺寸变小; G 峰左移, 石墨相无序化程度增加; 此时电极具有最宽的电势窗口和最高的析氧电位, 电极表面进行可逆电化学反应. 1000 °C 退火时, D 峰增强, 峰较尖锐, I_D/I_G 值最大, 并且石墨相有序化程度增加, 电极具有最窄的电势窗口和最低的析氧电位, 电极表面进行可逆电化学反应. 不同退火温度下, 纳米金刚石薄膜中 sp^2 相团簇数量或尺寸、晶界上聚集的与氢有关的反式聚乙炔的量、石墨相的无序化程度以及 B 的扩散使得薄膜的电化学性能随退火温度的升高呈复杂的变化.

关键词: B 掺杂纳米金刚石薄膜, 微结构, 电化学性能

PACC: 8120V, 6170T, 6480G, 8245

1. 引 言

金刚石薄膜具有优异的物理性能和极高的应用价值. 在金刚石薄膜生长过程中掺入 B 杂质, 可以得到具有良好导电性能的 p 型金刚石膜, 是一种极佳的电极材料. B 掺杂微晶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^[1-7].

纳米金刚石薄膜是由纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界组成的复合薄膜. 它除了具有常规金刚石的优异性质外, 还具有表面连续光滑、比表面积大等特点^[8,9]. 在纳米金刚石薄膜中掺入 B 杂质可望获得比 B 掺杂微晶金刚石薄膜更优异的电化学性能. 但是, 纳米金刚石薄膜中存在大量晶界和缺陷, 在薄膜的化学气相沉积过程中, B 趋于优先进入薄膜的晶界位置, 而不是进入纳米金刚石晶粒中, 使得纳米金刚石晶粒中的 B 含量较少, 因此纳米金刚石晶粒对导电的贡献很小, 即 B 掺杂纳米金刚石 (boron-doped nanocrystalline diamond, BDND) 薄膜

的电阻率较掺入相同浓度 B 的微晶金刚石薄膜高^[10], 这较大地影响了它的电化学性能^[11].

针对这一问题, 我们提出对 BDND 膜进行真空退火处理, 以期使沉积在晶界上的 B 扩散进入到纳米金刚石晶粒中, 提高纳米金刚石晶粒的 B 浓度, 从而提高 B 掺杂纳米金刚石薄膜的电导率, 改善 BDND 膜的电化学性能. 目前这方面的研究较少. 本文采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法制备 BDND 膜, 随后对薄膜进行不同温度的真空退火处理, 系统研究不同退火温度对 BDND 薄膜微结构、电学和电化学性能的影响. 这方面的研究对提高纳米 B 掺杂金刚石薄膜的电化学性能及实现其在废水处理等方面的实际应用有较重要的意义.

2. 实 验

采用偏压 HFCVD 方法, 以固体硼酸三甲酯作 B 源, B, C 原子比 $c_{B/C}$ 为 5×10^{-4} , 在单晶硅片上制备 BDND 膜. 对制得的 BDND 膜进行不同温度的真空退火处理, 温度分别为 600, 800, 1000 和 1150 °C. 采

* 国家自然科学基金 (批准号: 50602039, 50972129) 和浙江省“钱江人才”计划 (批准号: 2010R10026) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

用场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜的表面形貌, 采用激光 Raman 光谱和掠入射 X 射线衍射 (GID) 表征 BDND 膜的微结构和成分; 采用四探针法测量薄膜的电阻率.

采用三电极电化学测量体系, 以 BDND 膜电极为工作电极, 金属 Pt 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 CHI600C 上使用循环伏安法测试了薄膜的电化学性能. 具体内容包括: 1) 在 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液介质中测试 BDND 膜电极的循环伏安曲线 ($C-V$ 曲线); 2) 以 0.001 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L KCl 溶液为体系考察 BDND 膜电极的电化学氧化还原反应的可逆性, 得

到不同扫描速度的 CV 曲线, 扫描速度从上到下依次为 200, 100, 50, 20 mV/s, 扫描方向从正到负.

3. 结果与讨论

3.1. 微结构表征与电阻率测定

图 1 是未退火和不同温度退火处理的 BDND 膜的 FESEM 照片. 从图 1 中可以看出, 未退火的 BDND 样品中, 纳米金刚石晶粒生长良好, 颗粒比较均匀, 尺寸在纳米级范围, 结构致密. 随退火温度升高, 薄膜中晶粒尺寸略微变大, 晶粒趋于团聚; 当退

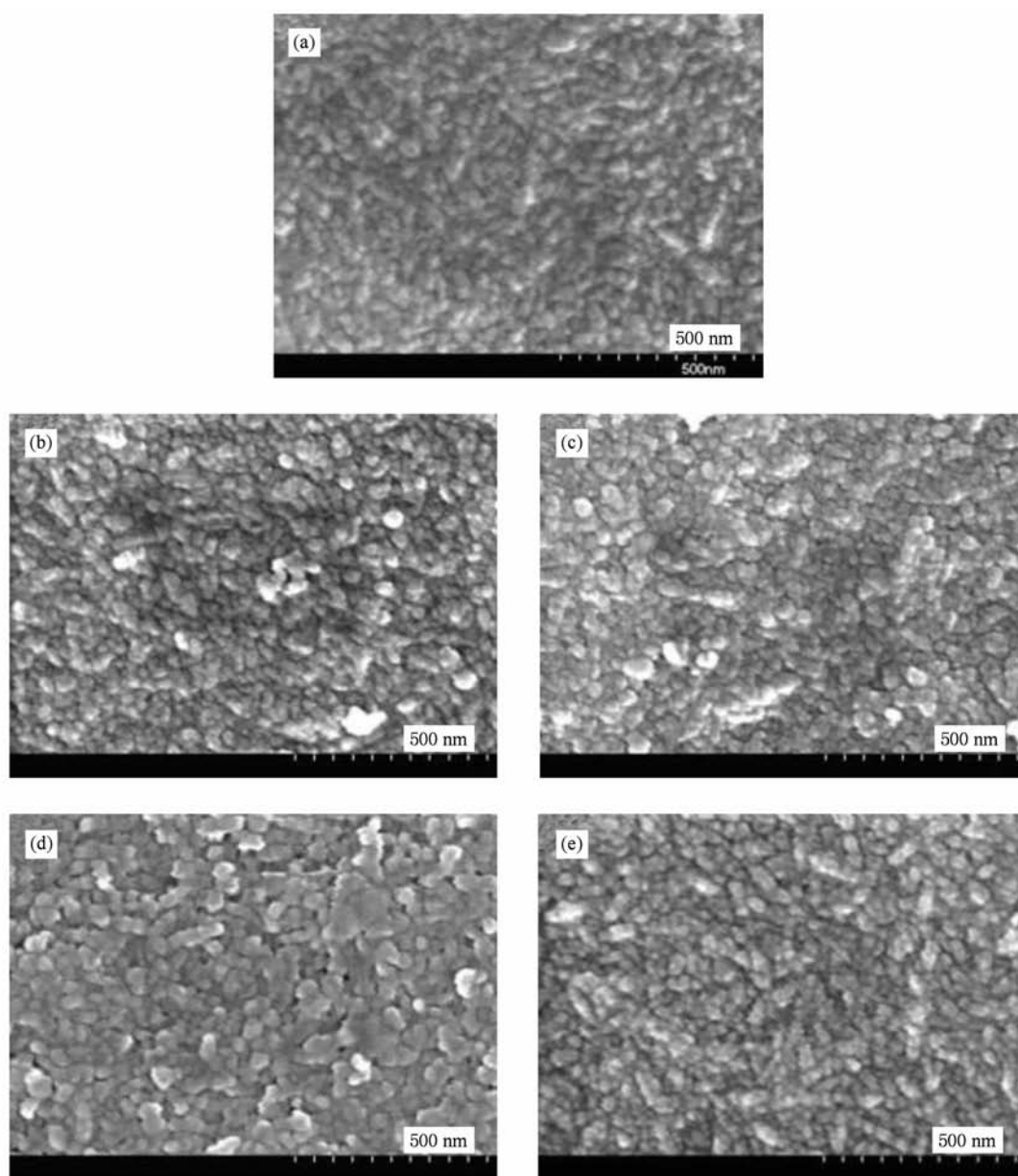


图 1 不同温度退火处理的 BDND 薄膜试样的 SEM 图 (a) 未退火, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C, (e) 1150 °C

火温度为 1000 °C 时,薄膜中的晶粒边界模糊,晶粒呈团聚状;而 1150 °C 退火处理后的薄膜中的晶粒边界清晰.

图 2 是未退火和不同温度退火处理的 BDND 膜的 GID 图. 从图中可以看出,各试样的谱图中都出现了明锐的金刚石特征峰 D(111) 和 D(220)^[12],其中未退火试样的谱图在 $2\theta = 52.2^\circ$ 时出现了一个强度较弱的石墨峰,而在 600 和 800 °C 退火试样的谱图中却没有出现这个峰,退火温度升高到 1000 °C 后,谱图中出现了一个强度很弱的石墨峰;当退火温度升高到 1150 °C 后,基本未见其他杂峰. 上述实验结果表明各试样的主要组成相是金刚石,适宜温度的退火使得薄膜中的晶体石墨减少. 对于 600 °C 退火试样,谱图中可见很强的 Si(311) 峰,此为硅衬底所致.

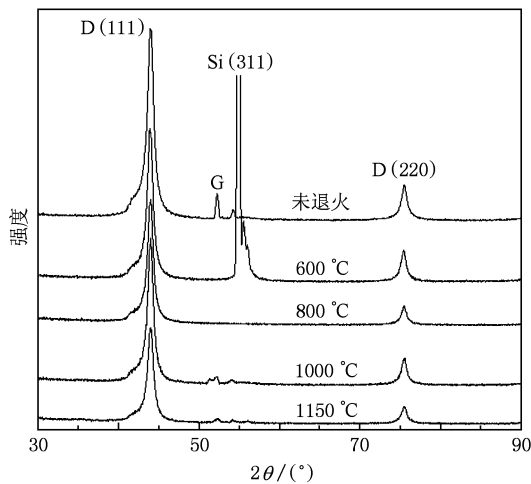


图 2 不同温度退火处理的 BDND 薄膜试样的 GID 图

图 3 为未退火与不同温度退火处理的 BDND 膜的 Raman 光谱及采用 OriginPro7.5 软件对谱图进行的 Gauss 拟合结果. 从图 3 中可以看出,未退火的 BDND 膜分别在 1157, 1346, 1470 和 1555 cm^{-1} 处有 4 个峰. 其中, 1555 cm^{-1} 处为 G 峰, 是石墨 sp^2 结构的特征峰; 1346 cm^{-1} 处为 D 峰, 是无序态或缺陷态 sp^2 键的特征峰. 通常认为 1157 和 1470 cm^{-1} 处的峰与纳米金刚石薄膜的结构有关^[13-17]. Ferrari 和 Robertson^[18,19] 把这两个峰归结于晶界上反式聚乙炔的 C—C sp^2 振动, 这种振动与薄膜中 H 的存在有关联. 可见光 Raman 光谱对于 sp^3 相的敏感程度较 sp^2 相弱, 因此谱图中 1332 cm^{-1} 处金刚石的特征峰重叠在 D 峰里. 600 °C 真空退火后, BDND 膜的 Raman 谱图与未退火薄膜的相似, 分别在 1149,

1347, 1484, 1570 cm^{-1} 处观察到 4 个峰; 1149 和 1484 cm^{-1} 这两个峰仍然存在, 1484 cm^{-1} 峰的强度较未退火薄膜有明显的增大, 说明晶界上聚集了更多的反式聚乙炔^[20]; 这可能是由于在 600 °C 退火后, 薄膜中的 H 发生了扩散和聚集, 形成了更多的反式聚乙炔. 当退火温度升高到 800 °C 时, 从图中只能观察到 1337 和 1545 cm^{-1} 处的两个峰, 而 1149 和 1484 cm^{-1} 处的峰消失了, 这与 Teii 和 Ikeda^[21] 对未掺 B 的纳米金刚石薄膜进行退火所得到的结果一致, 说明 800 °C 的真空退火使薄膜中的 H 解吸附, 导致晶界上的反式聚乙炔大量减少; 金刚石膜石墨化程度伴随着 1484 cm^{-1} 处的峰消失而提高^[21]. 1000 °C 退火后, 1342 cm^{-1} 处的 D 峰增强, 峰较尖锐, G 峰明显右移, 说明石墨有序化程度增加^[22]; 1501 cm^{-1} 附近出现一宽化峰, 对应于晶界上的无定形 C^[22]. 当温度升高到 1150 °C 时, 1501 cm^{-1} 处宽化峰消失, G 峰左移, 说明石墨相无序化程度增加^[21, 23].

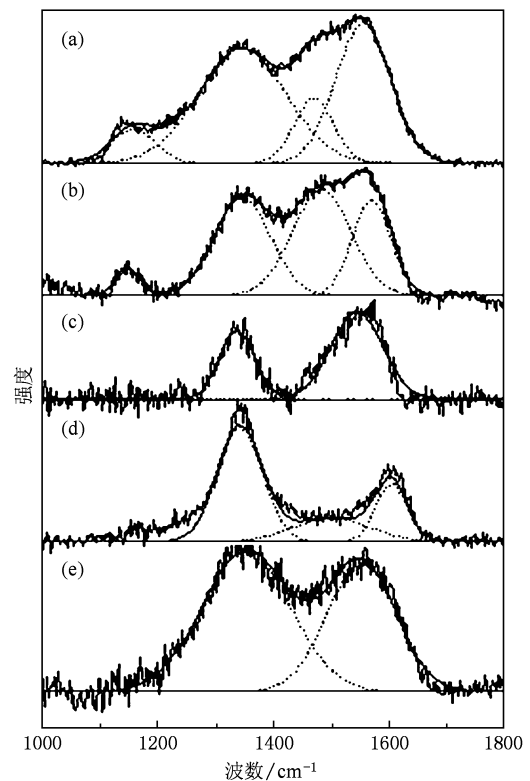


图 3 不同温度退火处理的 BDND 薄膜试样的 Raman 谱图
(a) 未退火, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C, (e) 1150 °C

图 4 为根据 Raman 谱中 D 峰和 G 峰的面积积分计算的 D 峰强度和 G 峰强度的比值 I_D/I_G 和薄膜的电阻率与退火温度的关系. 从图中可以看出, 600 °C 退火后, I_D/I_G 值较未退火有所增大, 说明 sp^2

相团簇的数量增多或尺寸增大^[24, 25]; 由于非晶相中存在跳跃电导, sp^2 相团簇化程度加强后, 电子在团簇间的平均跳跃距离减小, 有利于降低电阻率^[26, 27]. 然而, 600 °C 退火的薄膜的电阻率与未退火试样相比, 却有较大幅度的增加, 并且当退火温度升高到 800 °C 时, I_D/I_G 值变小, 薄膜的电阻率也减小. 结合 Raman 谱的分析结果, 600 °C 退火后的试样, 1470 cm^{-1} 处峰有较大幅度增大, G 峰峰位右移, 说明晶界上的反式聚乙炔的增多以及石墨相有序化程度的增加不利于降低薄膜电阻率; 800 °C 退火时, 1470 cm^{-1} 处峰消失, G 峰左移, 说明晶界上反式聚乙炔减少、金刚石膜石墨化以及石墨相无序化程度的增加有利于降低薄膜电阻率. 另外, 800 °C 退火后的薄膜中, 反式聚乙炔的大量减少有利于纳米金刚石晶粒尺寸变大^[20], 为晶界上的 B 扩散进入到纳米金刚石晶粒中提供了更大的概率, 使得纳米金刚石晶粒的 B 浓度提高, 从而提高薄膜的电导率. 1000 °C 退火后, D 峰峰形较尖锐, I_D/I_G 值从最小变为最大, 电阻率下降; 但由于 G 峰明显右移, 石墨相的有序化程度增加; 同时 1501 cm^{-1} 处有一宽化峰出现, 故而薄膜电阻率的下降幅度不大. 当退火温度升高到 1150 °C 时, I_D/I_G 值变小, 1501 cm^{-1} 处的宽化峰消失, G 峰明显左移, 从而导致了薄膜电阻率继续小幅下降. 不同样品的电阻率数量级范围为 10^{-2} — $10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$, 达到了金刚石膜作为电化学电极的要求.

3.2. B 掺杂纳米金刚石膜的电化学性能

图 5 是不同温度退火后的 B 掺杂纳米金刚石膜电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液介质中的循环伏安曲线

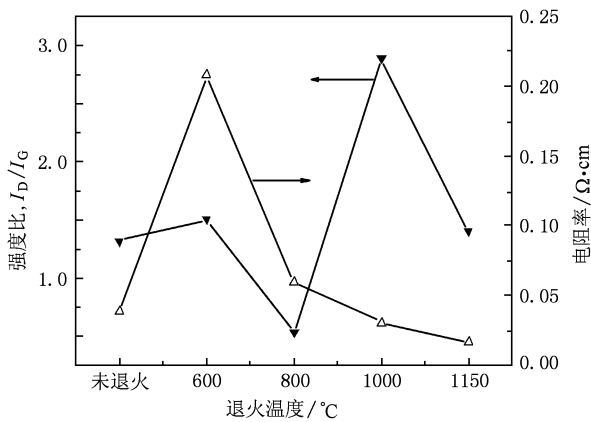


图 4 D 峰和 G 峰的面积积分强度比值 I_D/I_G 和薄膜的电阻率与退火温度的关系图

线图. 可以看出, 各电极的背景电流很低, 在 -10^{-5} — 10^{-5} A 范围, 说明各电极的电流效率高、能耗低.

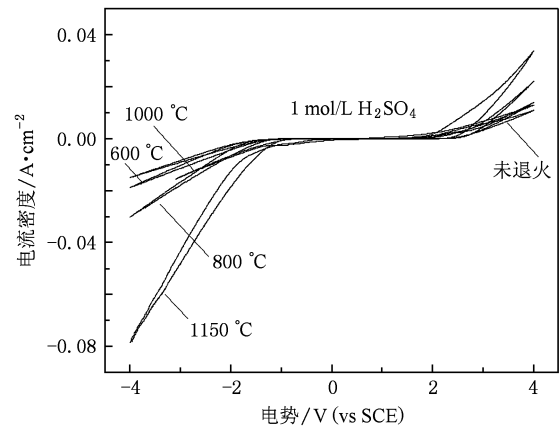


图 5 不同温度退火处理的 BDND 膜电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线图

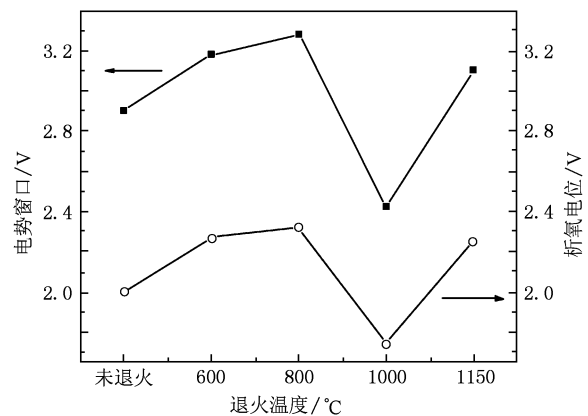


图 6 不同温度退火处理的 BDND 膜电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的电势窗口 (■) 和析氧电位 (○)

图 6 是从图 5 的循环伏安曲线得到的各样品的电势窗口和析氧电位大小与退火温度的关系. 从图中可以看出, 在酸性介质中, BDND 电极的电势窗口和析氧电位随退火温度的变化规律相似. 从未退火到 600 °C 退火, 金刚石膜电极的电势窗口增宽, 析氧电位增大; 结合 Raman 谱的分析结果, 此时 I_D/I_G 值增大, G 峰右移. 当薄膜在 800 °C 退火后, 金刚石膜电极的电势窗口和析氧电位增至最大, 分别为 3.28 和 2.32 V; 此时 I_D/I_G 值最小, G 峰左移. 当退火温度升高到 1000 °C 时, 电势窗口变为最窄, 析氧电位变为最低, 分别为 2.42 和 1.74 V; 该薄膜的 Raman 谱图中 D 峰较强, 峰较尖锐, I_D/I_G 值从最小变为最

大, G 峰明显右移, 石墨有序化程度增加. 1150 °C 退火后, 电势窗口和析氧电位都变大, 而此时 I_D/I_C 值减小, G 峰左移, 石墨无序化程度增加. 可以看出, 除了未退火和 600 °C 退火两种情况外, 在其他温度退火的薄膜的电势窗口和析氧电位与 I_D/I_C 值和 G 峰峰位随退火温度的变化规律相反. 说明 sp^2 相团簇的数量减少或尺寸变小、石墨相无序化程度的增加

有利于增大 BDND 膜电极的电势窗口和析氧电位. 对于 600 °C 退火试样, 薄膜晶界上聚集的大量反式聚乙炔导致电势窗口和析氧电位并未减小. 另外, 研究表明^[28], 金刚石薄膜中 B 浓度增大会使膜电极的电势窗口和析氧电位减小; 说明本研究中在高温退火下 B 可能扩散进入到纳米金刚石晶粒中, 对电势窗口和析氧电位的变化有所贡献.

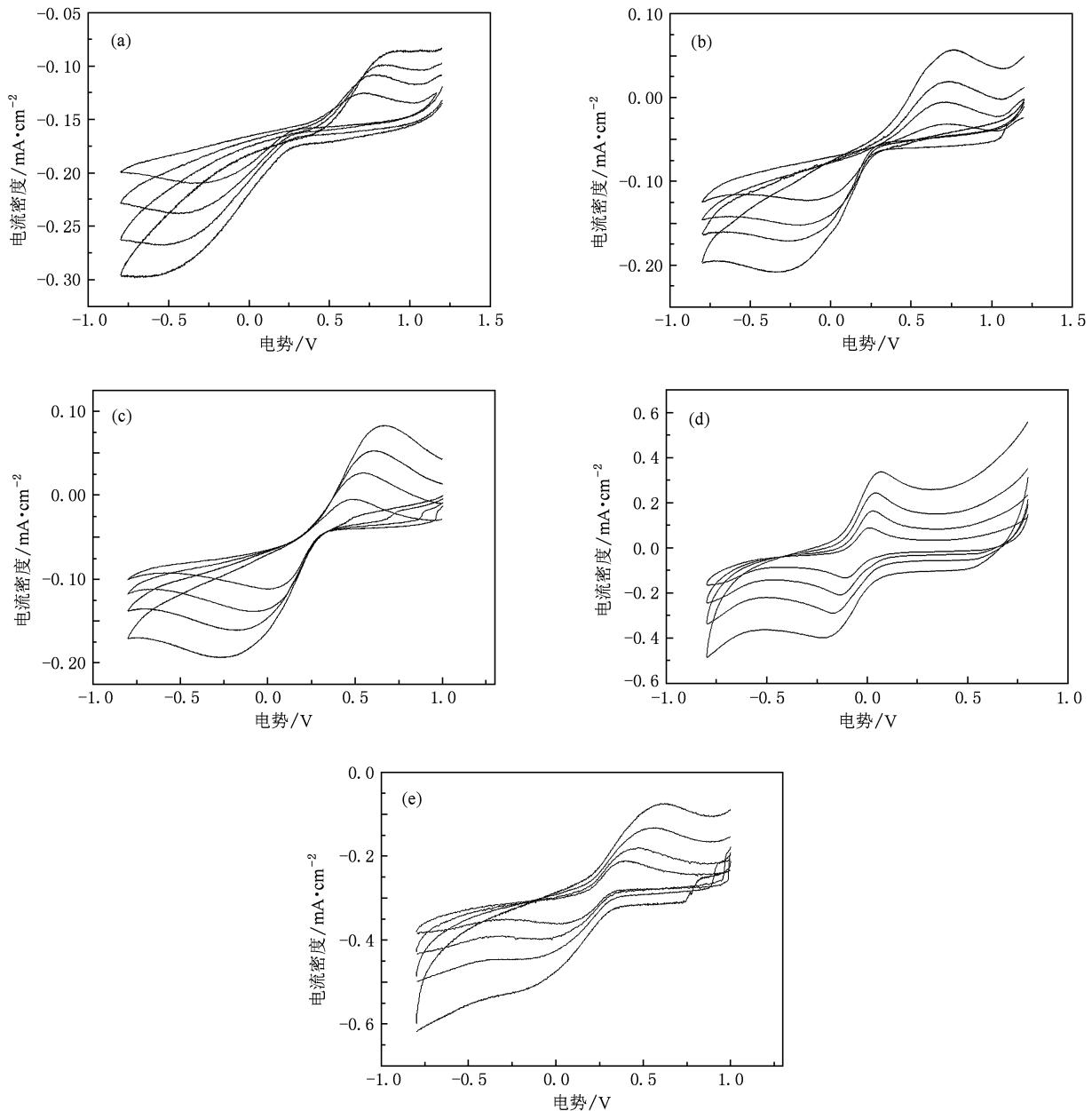


图 7 不同扫描速度下不同温度退火处理的 BDND 膜电极在 0.001 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KCl 溶液中的 CV 图 (a) 未退火, (b) 600 °C 退火, (c) 800 °C 退火, (d) 1000 °C 退火, (e) 1150 °C 退火

图 7 为各电极在 0.001 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KCl 体系中以不同扫描速度得到的循环伏

安图, 扫描速度从上到下依次为 200, 100, 50, 20 mV/s. 从图 7 中可以看出, 各电极在不同扫描速

度下的循环伏安曲线都具有氧化还原峰. 未退火和 600 °C 退火后的样品, 其循环伏安图中氧化峰与还原峰的峰形对称性不好, 计算得到的阳极峰电流 I_{pa} 与阴极峰电流 I_{pc} 比值小于 1, 并且峰电位差值 ΔE_p 随扫描速度的改变而变化, 说明在未退火和 600 °C 退火的电极表面进行半可逆电化学反应. 1150 °C 退火后的样品, 其循环伏安图中氧化峰与还原峰的峰形基本对称, 阳极峰电流 I_{pa} 与阴极峰电流 I_{pc} 比值近似等于 1, ΔE_p 随扫描速度的改变而变化, 说明该温度下退火的电极表面进行准可逆电化学反应. 800 和 1000 °C 退火后, 样品的循环伏安图中氧化峰与还原峰的峰形对称, 阳极峰电流 I_{pa} 与阴极峰电流 I_{pc} 比值等于 1, ΔE_p 变化很小, 说明这两个温度下退火的电极表面进行可逆电化学反应. 从未退火到 1000 °C 退火, 同一扫描速度下的 ΔE_p 逐渐变小, 氧化峰与还原峰的对称性逐渐变好, 即电极表面电子传递逐渐加快, 电化学反应的可逆性越来越好, 当退火温度为 1000 °C 时达到最好. 1150 °C 退火后, 电极表面电子传递减慢, 可逆性又变差. 结合 Raman 谱图的结果分析, 可以看出, 除了 800 °C 退火, 可逆性越好的电极, 其 I_D/I_G 值越大, G 峰峰位越偏右; 而对于 800 °C 退火试样, I_D/I_G 值最小, G 峰偏左, 但电极的可逆性没有变差, 这与晶界上的反式聚乙炔大量减少和 B 可能扩散进入到纳米金刚石晶粒中有关. 说明 sp^2 相团簇数量或尺寸、石墨相无序化程度、晶界上的反式聚乙炔以及 B 扩散综合影响了各电极的电化学反应可逆性.

另外, 各电极的氧化峰电流强度随着扫描速度的降低而减小. 各不同温度退火的电极的峰电流与扫描速度的根方基本呈线性关系, 说明各电极反应动力学主要是扩散过程控制的浓差极化过程.

以上分析了 BDND 膜在不同温度退火处理后

的成分与薄膜电阻率、电势窗口和析氧电位以及电化学反应可逆性之间的关系, 可间接得知 B 的扩散进入到纳米金刚石晶粒中对薄膜的电学和电化学性能有一定贡献; 而 B 从薄膜晶界扩散到纳米金刚石晶粒中的直接证据, 仍有待进一步研究.

4. 结 论

不同温度的真空退火对 B 掺杂纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能有较重要的影响, 主要表现在 1) 600 °C 退火后, 薄膜的 Raman 谱图中 1484 cm^{-1} 处峰的强度较未退火薄膜有明显增大, 说明晶界上的反式聚乙炔的量增加; I_D/I_G 值变大, 膜电极的电势窗口和析氧电位变大. 当退火温度升高到 800 °C 时, 薄膜的 Raman 谱图中的 4 个峰转变为只有 D 峰和 G 峰, I_D/I_G 值最小, G 峰左移, 石墨相无序化程度增加, 膜电极具有最宽的电势窗口和最高的析氧电位. 1000 °C 退火后, I_D/I_G 值最大, G 峰明显右移, 石墨相有序化程度增加, 膜电极具有最窄的电势窗口和最低的析氧电位. 1150 °C 退火后, I_D/I_G 值减小, G 峰左移, 电极的电势窗口和析氧电位增大. 上述结果表明, sp^2 相团簇的数量或尺寸, 晶界上聚集的反式聚乙炔、石墨相的无序化程度以及高温退火后 B 扩散进入纳米金刚石晶粒等因素使得薄膜的电势窗口和析氧电位随退火温度的升高呈复杂的变化. 2) 退火对 BDND 电极的电化学反应的可逆性和动力学特性有重要影响: 未退火和 600 °C 退火的电极表面进行半可逆电化学反应; 1150 °C 退火的电极表面进行准可逆电化学反应; 800 °C 退火和 1000 °C 退火的电极表面进行可逆电化学反应. 各不同温度退火后的电极反应动力学主要是扩散过程控制的浓差极化过程.

[1] Fujishima A, Rao T N, Popa E, Sarada B V, Yagi I, Tryk D A 1999 *Electroanal. Chem.* **473** 179
 [2] Sarada B V, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A 1999 *Electrochem. Soc.* **146** 1469
 [3] Xu J S, Chen Q Y, Swain G M 1998 *Anal. Chem.* **70** 3146
 [4] Swain G M 1994 *Electrochem. Soc.* **141** 3382
 [5] Declements R, Swain G M 1997 *Electrochem. Soc.* **144** 856
 [6] Fischer A E, Swain G M 2005 *Electrochem. Soc.* **152** B369
 [7] Wei J J, He Q, Gao X H, Guo H B, Shi S Y, Lü F X, Tang W Z, Chen G C 2007 *J. Syn. Crystals* **36** 569 (in Chinese) [魏俊

俊、贺琦、高旭辉、郭会斌、石绍渊、吕反修、唐伟忠、陈广超 2007 *人工晶体学报* **36** 569]
 [8] Qiu D J, Shi C R, Wu H Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese) [邱东江、石成儒、吴惠楨 2002 *物理学报* **51** 1870]
 [9] Gruen D M 1999 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **29** 211
 [10] May P W, Ludlow W J, Hannaway M 2008 *Diam. Rel. Mater.* **17** 105
 [11] Show Y, Witek M A, Sonthalia P 2003 *Chem. Mater.* **15** 879
 [12] Liu C Y, Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese) [刘存业、刘畅 2003 *物理学报* **52** 1479]

- [13] Sun Z, Shi J R, Tay B K 2000 *Diam. Rel. Mater.* **9** 1979
- [14] Birrell J, Gerbi J E, Auciello O, Gibson J M, Johnson J, Carlisle J A 2005 *Diam. Rel. Mater.* **14** 86
- [15] Zhou Y L, Zhi J F, Zou Y S 2008 *Anal. Chem.* **80** 4141
- [16] Ayten A Y, Swope V M, Swain G M 2008 *Electrochemical Society* **155** B1013
- [17] Wang S H, Swope V M, Butler J E 2009 *Diam. Rel. Mater.* **18** 669
- [18] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Nanostruct. Carbon* **1** 77
- [19] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
- [20] Hao L, Sheldon B W, Kothari A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **100** 094309
- [21] Teii K, Ikeda T 2007 *Diam. Rel. Mater.* **16** 753
- [22] Neto M A, Fernandes A J S, Silva R F 2007 *Vacuum* **81** 1416
- [23] Arenal R, Montagnac G, Bruno P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245316
- [24] Shi J R, Shi X, Sun Z 2000 *Thin Solid Films* **366** 169
- [25] Rodil S E, Muhl S, Maca S 2003 *Thin Solid Films* **433** 119
- [26] Ferrari A C, Kleinsorge B, Morrison N A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **85** 7191
- [27] Chhowalla M, Ferrari A C, Robertson J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1419
- [28] Hu X J, Cao H Z, Zheng G Q, Cao S 2006 *J. Chem. Engng. Chin. Univ.* **20** 932 (in Chinese) [胡晓君、曹华珍、郑国渠、曹 帅 2006 高校化学工程学报 **20** 932]

Influence of annealing on the microstructure and electrochemical properties of B-doped nanocrystalline diamond films *

Pan Jin-Ping Hu Xiao-Jun[†] Lu Li-Ping Yin Chi

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

(Received 3 November 2009; revised manuscript received 11 January 2010)

Abstract

The annealing under different temperatures was performed on boron-doped nanocrystalline diamond films synthesized by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The effects of annealing on the microstructure and electrochemical properties of films were systematically investigated. The results show that there are four peaks at 1157, 1346, 1470 and 1555 cm^{-1} in Raman spectra of the unannealed sample. When the films were annealed at temperatures above 800 $^{\circ}\text{C}$, there are only two peaks of D and G band, indicating that the hydrogen in grain boundaries significantly decreased. The area-integrated intensity ratio of D band to G band ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) reaches minimum value, revealing that the cluster number or cluster size of sp^2 phase was reduced. The G peak position shifts to lower wave number, indicating an decrease in the ordering of graphitic component. The electrode exhibits the widest potential window and the highest oxygen evolution potential, and the quasi-reversible reaction occurs on the surface of the samples. The D peak is quite sharp and its intensity increases when the sample was annealed at 1000 $^{\circ}\text{C}$. The $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ value attains to the maximum value and the G peak position clearly shifts to higher value. The electrode exhibits the narrowest potential window and the lowest oxygen evolution potential, and the reversible electrochemical reaction occurs in the surface of the sample. The above results reveal that the cluster number or cluster size of sp^2 phase, the amounts of trans-polyacetylene related to hydrogen in the grain boundaries, the disordering of graphitic components and the boron diffusion in the nanocrystalline diamond films give contributions to the complex change in electrochemical properties of the films with the annealing temperature increasing.

Keywords: boron-doped nanocrystalline diamond films, microstructure, electrochemical properties

PACC: 8120V, 6170T, 6480G, 8245

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50602039, 50972129) and the Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province of China (Grant No. 2010R10026).

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