

Электрохимические свойства легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда постоянного тока

С.Ф. Дудник¹, К.И. Кошевой¹, В.Е. Стрельницкий¹, Ю.Т. Жолудов^{2,*}, Н.Н. Рожицкий²

¹ *ННЦ Харьковский физико-технический институт, ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина*

² *Харьковский национальный университет радиоэлектроники, пр. Ленина, 14, 61166 Харьков, Украина*

(Получено 25.09.2014; опубликовано online 10.06.2015)

В работе проведено исследование электрохимических свойств наноструктурных алмазных электродов, легированных азотом, которые получены методом газофазного химического синтеза на молибденовых подложках. Показано существенное влияние состава газовой смеси и температуры подложки при осаждении покрытий на морфологию, электрические и электрохимические свойства электродов. Лучшие образцы алмазных электродов имеют ряд преимуществ над электродами из традиционных материалов для электрохимического анализа в водных средах.

Ключевые слова: Алмаз, Легирование, Азот, Электрод, Электрохимический анализ.

PACS numbers: 82.80.Fk, 82.45.Un

1. ВВЕДЕНИЕ

Алмаз имеет исключительно высокую химическую стойкость, стабильность электрохимических свойств, широкое окно доступных потенциалов в водных средах (окно идеальной поляризуемости) при крайне низкой величине фоновых токов. По совокупности этих показателей он превосходит такие материалы, как золото, платина, стеклоуглерод и другие электродные материалы, широко применяемые в электрохимии [1]. Развитие методов получения легированных электропроводящих алмазных материалов, особенно методов газофазного химического синтеза алмаза (методов CVD) в виде покрытий площадью в десятки квадратных сантиметров, открыло возможность практического использования уникальных свойств алмаза в качестве электродного материала в различных областях [2].

В настоящее время при получении электропроводящих алмазных покрытий широко используется метод CVD синтеза легированных азотом алмазных покрытий в наноструктурном состоянии. Проводимость в таких материалах обусловлена проводимостью прежде всего границ зерен, которая зависит от степени легирования азотом [3]. В общем случае, свойства таких покрытий будут зависеть от структуры покрытий и степени легирования азотом, т.е. от условий синтеза и способа реализации метода синтеза. Поэтому, с одной стороны, имеется возможность получать покрытия с очень широким спектром свойств, с другой стороны, усложняется сравнение и трактовка результатов исследований покрытий, полученных разными авторами и разными способами. Это касается, в частности, и результатов исследования электрохимических свойств таких покрытий.

Наиболее распространенным методом синтеза алмазных покрытий и, в том числе, легированных азотом наноструктурных покрытий, является метод синтеза в плазме СВЧ разряда. Соответственно, большинство результатов по электрохимическим свойствам легированных азотом наноструктурных покрытий получено

при исследовании покрытий, синтезированных именно таким методом. В работах [4, 5] показано, что формирование наноструктурных алмазных покрытий при синтезе в плазме тлеющего разряда в скрещенных Е/Н полях происходит при концентрационных соотношениях компонент газовой фазы значительно отличающихся по сравнению с составом в случае синтеза в плазме СВЧ разряда. Кроме этого, оборудование для синтеза алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда значительно проще по сравнению с оборудованием, в котором используется СВЧ разряд. Последнее важно, если рассматривать перспективы практического использования метода для получения электродов на основе алмазных покрытий.

Поэтому представляло интерес провести исследование, целью которых было определение электрохимических характеристик легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, полученных в плазме тлеющего разряда, и влияния на них структуры и величины удельной проводимости, а также условий получения покрытий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение наноструктурных алмазных покрытий проводили на оборудовании, основные характеристики которого приведены в работе [4]. В качестве подложек при получении алмазных покрытий использовались пластинки из молибдена размерами 7×7 мм² и толщиной 0.4 мм. Перед нанесением покрытия поверхность подложек обрабатывалась порошком ультра дисперсного алмаза с целью создания на поверхности подложек первичных центров кристаллизации алмазной фазы. Синтез легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий осуществляли из газовой фазы с содержанием аргона 60 %-65 %, азота 19 %-25 % и метана от 1,8 % до 2,1 % при общем давлении 8×10^3 Па. Изменение состава газовой фазы в указанных пределах при синтезе наноструктурных легированных азотом алмазных покрытий, а также температуры

* yurets.zh@gmail.com

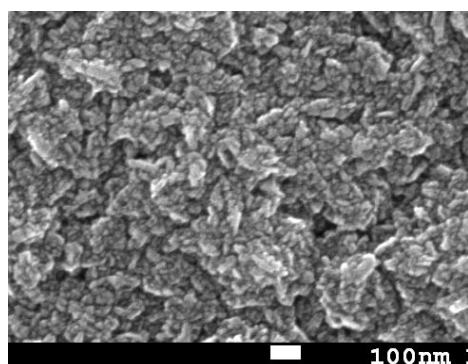
Таблица 1 – Характеристики образцов

№ образца	Состав газовой фазы Ar/H ₂ /N ₂ /CH ₄	Температура подложки, °К	Толщина покрытия, мкм	Удельное сопротивление покрытия, Ом × см
1	60 / 18,9 / 19 / 2,1	1185	4,7	2,8 × 10 ⁴
2	60 / 19,2 / 19 / 1,8	1270	5,8	8 × 10 ²
3	65 / 14,2 / 19 / 1,8	1195	6,3	2 × 10 ¹
4	65 / 14,2 / 19 / 1,8	1160	5,4	1,3 × 10 ³
5	65 / 7,9 / 25 / 2,1	1160	6,9	0,9

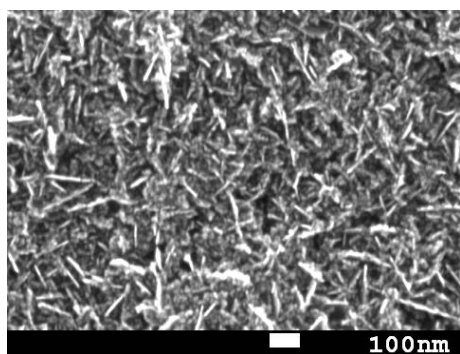
их синтеза, как показано в работах [6, 7], позволяло получать покрытия с разной структурой и величиной удельного электрического сопротивления в диапазоне от единиц Ом × см до 10⁵ Ом × см. В таблице 1 приведены данные с характеристиками полученных образцов, которые исследовались в данной работе.

Время осаждения покрытий выбиралось из условия достижения ими толщины не менее 4 мкм. Как показали предварительные исследования структуры этих алмазных покрытий, при такой толщине они не имеют сквозных пор, что исключает вовлечение подложки в электрохимические процессы и ее влияние на электрохимические свойства покрытия.

На рис. 1 приведена структура поверхности алмазных покрытий, полученных в разных условиях.



а



б

Рис. 1 – Сканирующая электронная микроскопия поверхности алмазных покрытий, полученных в разных условиях: а) образец №1; б) образец № 5

Исследование электрохимических характеристик алмазных покрытий проводили методом циклической вольтамперометрии [8] в трехэлектродной электрохимической ячейке с электродом сравнения Ag / AgCl и противоэлектродом из платиновой фоль-

ги. В качестве фонового электролита использовался 0.1 М раствор NaClO₄ в H₂O. Для оценки электрохимической активности полученных алмазных покрытий использовалась хорошо изученная редокс система 1мМ K₃Fe(CN)₆ + 1мМ K₄Fe(CN)₆, обладающая высокой обратимостью реакций окисления и восстановления, и часто используемая в качестве тестовой при исследовании электродов [9].

Как показали исследования, область потенциалов идеальной поляризуемости и электрохимическая активность легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, полученных в различных условиях, заметно отличается. Анализ полученных результатов показал, что эти отличия трудно соотнести с изменением концентрации азота в составе газовой фазы или какого либо другого ее компонента при синтезе алмазных покрытий. Более явно прослеживалась связь между изменениями величины рабочего окна потенциалов и величиной удельного сопротивления исследованных покрытий. Максимальные значения величины окна потенциалов (около 4В) (см. рис. 2) имели покрытия с удельным электрическим сопротивлением на уровне (10⁴ ÷ 10⁵) Ом × см.

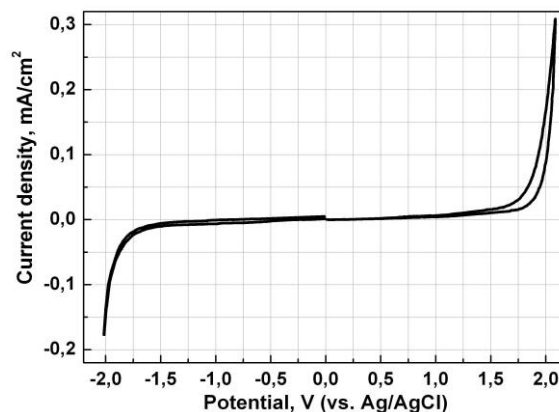


Рис. 2 – Фоновая циклическая вольтамперограмма в водной среде на алмазном электроде (образец № 1). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

С уменьшением величины удельного сопротивления алмазных покрытий рабочее окно потенциалов также уменьшалось до величины около 3В для покрытий с сопротивлением на уровне 10³ Ом × см и менее. На рисунке 3 представлена фоновая вольтамперограмма образца, имеющего удельное сопротивление на уровне 20 Ом × см (образец № 3). Для сравнения на рисунке также приведена фоновая вольтамперограмма для стеклоуглеродного электрода. Для представленного образца рабочее окно потенциалов лежит в диапазоне от -1.65 В – 1.45 В и составляет величину 3.1 В. Границы окна определены при

уровне фонового тока 0.1 mA/cm^2 , что примерно соответствует величине пика тока окисления исследованной редокс пары в концентрации 1 mM при скорости развертки 100 mV/s .

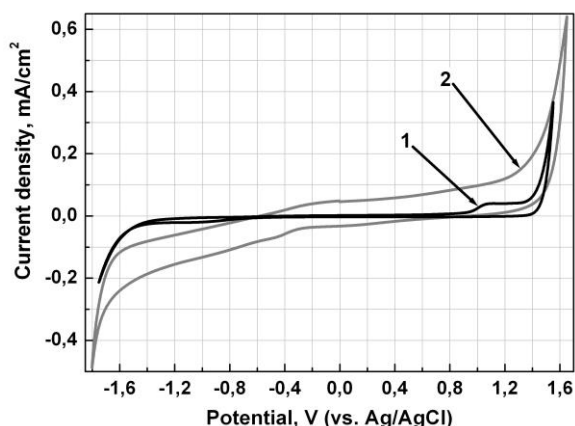


Рис. 3 – Фоновые циклические вольтамперограммы в водной среде на алмазном (1) (образец № 3) и стеклоуглеродном (2) электродах. Скорость развертки потенциала 100 mV/s

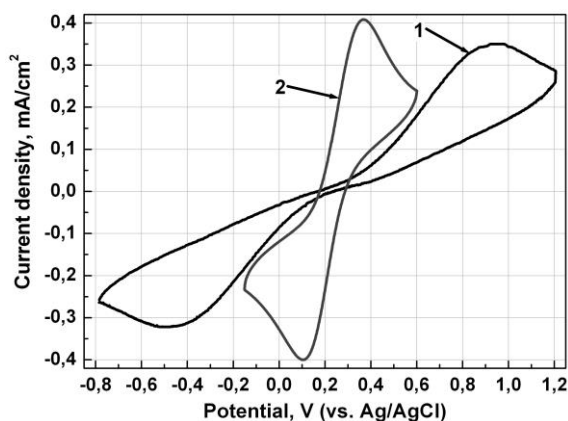


Рис. 4 – Циклические вольтамперограммы водного раствора $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на алмазном (1) (образец № 1) и стеклоуглеродном (2) электродах. Скорость развертки потенциала 100 mV/s

Наибольший интерес к алмазным электродам для электрохимического анализа связан с низким уровнем емкостного тока по сравнению с другими электродными материалами, что позволяет существенно снизить предел обнаружения аналитов. Как видно из вольтамперограмм на рис. 3, величина тока перезаряда емкости двойного электрического слоя на электроде из стеклоуглерода существенно превышает таковую для легированного азотом алмазного покрытия. Средняя величина емкостного тока в области потенциалов около нуля составляет для стеклоуглерода порядка 76 mA/cm^2 , а для алмаза 5.3 mA/cm^2 т.е. примерно в 14 раз ниже.

Исследования электрохимической активности легированных азотом наноструктурных покрытий с удельным электрическим сопротивлением более $10^4 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ показали, что такие образцы проявляют крайне низкую электрохимическую активность, наблюдается существенное уширение волн редокс процесса и сильное относительное смещение потен-

циалов пика прямой и обратной волны на величину порядка 1.4 V (см. рис. 4).

С уменьшением удельного сопротивления алмазного покрытия на вольтамперограммах уменьшается разность потенциалов между пиками тока прямой и обратной волны редокс процесса.

Исследования образцов, обладающих удельным сопротивлением на уровне 10^3 и меньше, показывают, что на электрохимические свойства полученных алмазных пленок существенное влияние оказывает температура подложки, на которую происходит осаждение. На рисунке 5 приведены циклические вольтамперограммы редокс пары на алмазных электродах № 2, № 3 и № 4 при скорости развертки потенциала 10 mV/s , которые получались при одинаковом составе газовой смеси, но при разной температуре подложки ($1270 \text{ }^\circ\text{K}$, $1195 \text{ }^\circ\text{K}$ и $1160 \text{ }^\circ\text{K}$ соответственно). Как видно из рисунка, с понижением температуры подложки наблюдается снижение токов пика окисления и восстановления редокс пары. При этом увеличивается сдвиг потенциалов между прямой и обратной волной, и наблюдается увеличение несимметричности редокс процесса. Несимметричность заключается в непропорциональном уменьшении пика волны восстановления по сравнению с волной окисления. Для приведенных образцов это соотношение составляет: № 2 – 1.15, № 3 – 1.43, № 4 – 1.48. Для сравнения, на образце из стеклоуглерода то же соотношение составляет 1.11. Это может указывать на замедленность переноса электрона с поверхности модифицированных алмазом образцов на его акцептор в растворе по сравнению с обратным процессом, т.е. имеет место наличие вентильного эффекта, свойственного полупроводниковым электродам.

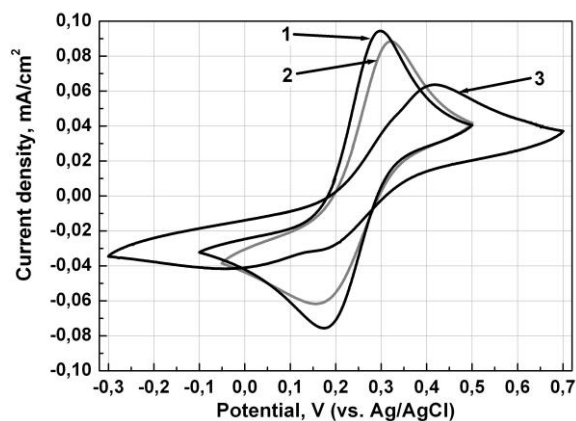
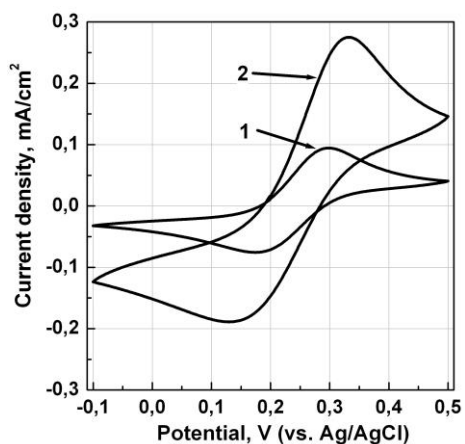
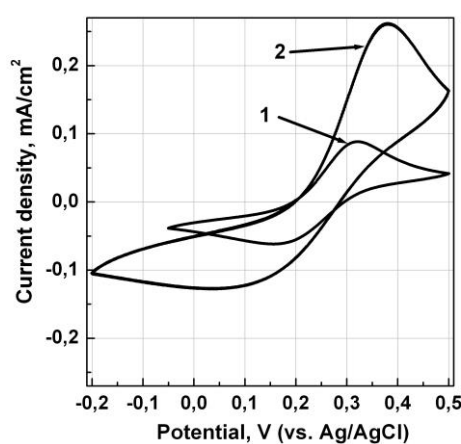


Рис. 5 – Циклические вольтамперограммы водного раствора $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на алмазных электродах: 1 – образец № 2; 2 – образец № 3; 3 – образец № 4. Скорость развертки потенциала 10 mV/s

Так же следует обратить внимание на то, что на кривой 3, рис. 5 (образец с наихудшей электрохимической активностью) видны пики окисления и восстановления, которые предшествуют основным волнам процессов окисления и восстановления. По-видимому, они связаны с присутствием адсорбированной формы электроактивного соединения на поверхности либо внутри пористой структуры легированных азотом алмазных электродов [10].



а



б

Рис. 6 – Циклические вольтамперограммы водного раствора $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на алмазных электродах № 2 (а) и № 3 (б) при скоростях развертки потенциала 10 мВ/с (1) и 100 мВ/с (2)

Дальнейший рост несимметрии редокс процессов для исследуемого электроактивного соединения на алмазных электродах наблюдается при увеличении скорости развертки потенциала рабочего электрода до 100 мВ/с (рис. 6). Видно, что степень несимметрии при увеличении скорости сканирования сильнее возрастает для электрода, который изначально обладал худшей электрохимической активностью (образец № 3, Рис. 6б). Так, для образца № 2 соотношение тока пиков изменяется с 1.15 до 1.45 , в то время как для образца № 3 с 1.43 до 2.04 . Для сравнения, на электроде из стеклоуглерода увеличение асимметрии редокс процесса пары $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ происходит с величины 1.11 при скорости 10 мВ/с до величины 1.22 при скорости 100 мВ/с .

При проведении электрохимических исследований полученных образцов было обнаружено, что на электрохимическую активность некоторых из них положительное влияние оказывает сканирование потенциала электрода в широких пределах в растворе фоновой электролита. На рисунке 7 приведены циклические вольтамперограммы редокс активного соединения $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ для алмазного электрода, обладающего низкой электро-

химической активностью (образец № 5), сразу после помещения в ячейку (1), а также после 1 цикла сканирования потенциала электрода в диапазоне $-1 - 1 \text{ В}$ (2) и после 3 циклов сканирования потенциала электрода в диапазоне $-1.5 - 1.5 \text{ В}$ (3). При этом наблюдается существенное улучшение протекания редокс процессов, появление отчетливых волн окисления и восстановления, а также сближение потенциалов пиков окисления и восстановления исследуемой редокс пары.

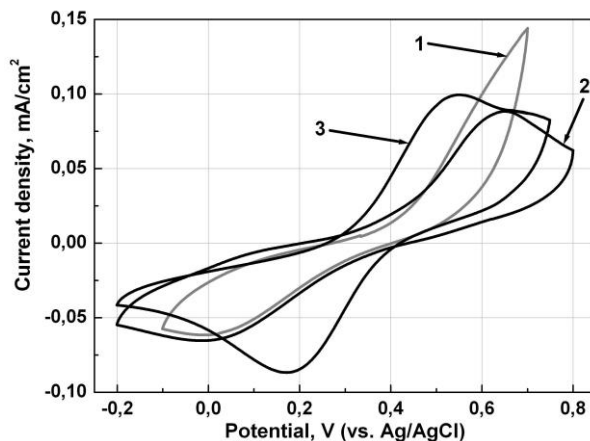


Рис. 7 – Циклические вольтамперограммы водного раствора $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на алмажном электроде № 5 при скорости развертки потенциала 10 мВ/с ; 1 – первый цикл; 2 – после одного цикла в диапазоне $-1 - 1 \text{ В}$; 3 – после 3х циклов в диапазоне $-1.5 - + 1.5 \text{ В}$

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом газофазного химического синтеза были изготовлены образцы электродов, представляющих собой молибденовую подложку, на которую осаждена пленка наноалмаза, легированного азотом. Исследование электрохимических свойств полученных образцов показало, что уменьшение удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий повышает их электрохимическую активность и приближает их к идеальным электродным материалам. Также была показана важная роль температуры подложки, на которую осуществляется осаждение алмазной пленки. Лучшие из полученных образцов обладают электрохимической активностью, не уступающей образцам из стеклоуглерода, при этом величина емкостных токов ниже, чем у стеклоуглерода более чем на порядок, что существенно при использовании электродов для электрохимического анализа. С другой стороны, снижение удельного сопротивления алмазных покрытий сопровождается уменьшением рабочего окна потенциалов и его величина является не менее важной характеристикой для электродного материала. Поэтому, при практическом использовании легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий в качестве электродов надо учитывать такую зависимость характеристик от величины сопротивления и выбирать оптимальный вариант относительно необходимой величины их удельного сопротивления в зависимости от назначения.

Electrochemical Properties of Nitrogen Doped Nanostructured Diamond Coatings Synthesized in the Plasma of Direct Current Glow Discharge

S.F. Dudnik¹, K.I. Koshevoy¹, V.E. Strel'nitskiy¹, Yu.T. Zholudov², M.M. Rozhitskii²

¹ NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkiv, Ukraine

² Kharkiv National University of Radio Electronics, 14, Lenin Ave., 61166 Kharkiv, Ukraine

The work is devoted to the study of electrochemical properties of nanostructured diamond electrodes doped with nitrogen which are deposited using gas phase chemical synthesis on the molybdenum substrates. Essential influence of gas mixture composition and substrate temperature on morphology, electrical and electrochemical properties of the electrodes was demonstrated. The best samples of diamond electrodes have a number of advantages over the electrodes made of traditional materials for the electrochemical assay of aqueous media.

Keywords: Diamond, Doping, Nitrogen, Electrode, Electrochemical assay.

Електрохімічні властивості легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів, що синтезовані в плазмі тліючого розряду постійного струму

С.Ф. Дуднік¹, К.І. Кошовий¹, В.Є. Стрельницький¹, Ю.Т. Жолудов², М.М. Рожицький²

¹ ННЦ Харківський фізико-технічний інститут, вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна

² Харківський національний університет радіоелектроніки, пр. Леніна, 14, 61166 Харків, Україна

В роботі проведено дослідження електрохімічних властивостей наноструктурних алмазних електродів, що леговані азотом та отримані методом газозфазного хімічного синтезу на молібденових підкладах. Показаний суттєвий вплив вмісту газової суміші та температури підкладки при осадженні покриття на морфологію, електричні та електрохімічні властивості електродів. Найкращі зразки алмазних електродів мають низку переваг над електродами з традиційних матеріалів для електрохімічного аналізу у водних середовищах.

Ключові слова: Алмаз, Легування, Азот, Електрод, Електрохімічний аналіз.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. M. Hupert, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvacikova, S. Haymond, Y. Show, G. Swain, *Diamond & Related Mater.* **12**, 1940 (2003).
2. A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2**, 355 (2007).
3. O. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, R. Jackman, *Diamond & Related Mater.* **17**, 1080 (2008).
4. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, *21^й Междунар. симпозиум "Тонкие пленки в электронике"*, 377 (Москва:ОАО "ЦНИТИ ТЕХНОМАШ": 2008) (I.I. Vyrovets, V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, O.A. Opalev, Ye.N. Reshetnyak, V.Ye. Strel'nitskiy, *21 Mezhdunar. simpozium "Tonkiye plenki v elektronike"*, 377 (Москва:ОАО "TSNITI TEKH-NOMASH": 2008)).
5. В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, *Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* **74** № 4, 165 (2011) (V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, O.A. Opalev, Ye.N. Reshetnyak, V.Ye. Strel'nitskiy, *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. «Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye»* **74** № 4, 165 (2011)).
6. В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, *Физическая инженерия поверхности* **11** № 4, 336 (2013) (V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, K.I. Koshevoy, O.A. Opalev, Ye.N. Reshetnyak, V.Ye. Strel'nitskiy, *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti* **11** № 4, 336 (2013)).
7. С.Ф. Дудник, Р.Л. Василенко, В.Н. Воеводин, В.И. Грицына, К.И. Кошевой, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, В.Ф. Горбань, *4^я Междунар. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»*, 381 (Киев: 2013) (S.F. Dudnik, R.L. Vasilenko, V.N. Voyevodin, V.I. Gritsyna, K.I. Koshevoy, O.A. Opalev, Ye.N. Reshetnyak, V.Ye. Strel'nitskiy, V.F. Gorban', *4 Mezhdunar. nauch. konf. «Nanorazmernyye sistemy: stroeniye, svoystva, tekhnologii»*, 381 (Kiyev: 2013)).
8. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (New York: John Wiley & Sons, Inc.: 2001).
9. A. Fujishima, Y. Einaga, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Diamond Electrochemistry* (Токуо: ВКС: 2005).
10. З. Галюс, *Теоретические основы электрохимического анализа* (Москва: Мир: 1974) (Z. Galyus, *Teoreticheskiye osnovy elektrokhimicheskogo analiza* (Moskva: Mir: 1974)).