

ЭЛЕКТРОДЫ С АЛМАЗОПОДОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А.А. Лучанинов*, А.О. Омаров*, В.Е. Стрельницкий*,
Д.В. Снежко**, Н.Н. Рожицкий**

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

**Харьковский национальный университет радиоэлектроники
Украина

Поступила в редакцию 27.04.2009

Представлены результаты экспериментов по исследованию физических и электрохимических свойств легированных азотом электропроводящих алмазоподобных Та-С:N покрытий. Покрытия получены осаждением из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового источника с графитовым катодом в азоте при подаче на подложку ВЧ потенциала $50 \div 1000$ В. Удельное электросопротивление покрытий, измеренное поперек слоя, составляет $5 \cdot 10^3 \div 2,7 \cdot 10^7$ Ом·см. В электрохимических измерениях на электродах с Та-С:N покрытиями получена более широкая область идеальной поляризации и меньший фоновый ток по сравнению со стеклоуглеродом. Показана обратимость окислительно-восстановительных реакций в системе $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$. Стабильность и воспроизводимость результатов измерений свидетельствуют о химической стабильности полученных Та-С:N покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз и алмазоподобный углерод, нанесенные в виде тонких пленок, являются альтернативой традиционным материалам, используемым в качестве электрохимических электродов. Они характеризуются стабильностью характеристик, возобновляемостью поверхности электрода, долговечностью. В отличие от алмазных пленок, которые являются поликристаллическими, алмазоподобные углеродные пленки (АУП) аморфны. И АУП, и алмаз являются диэлектриками; легирование, например, фосфором, бором или азотом существенно изменяет их физические свойства, в частности делает их электропроводными. Наиболее удобным экологически безопасным легирующим элементом для АУП является азот.

Введение азота в АУП приводит к ряду эффектов [1]. При невысоких концентрациях азот способствует группированию центров sp^2 фазы в кластеры. Далее, при концентрациях свыше 10% азот индуцирует создание новых центров sp^2 фазы. Наконец, азот легко формирует нелегирующие (компенсированные) состояния вследствие многообразия форм его конфигурационных связей в углеродной матрице.

Легированные азотом алмазоподобные покрытия (Та-С:N) приобретают новые свойства при сохранении химической инертности, присущей АУП. Изменяются их механические (твердость, коэффициент трения, износостойкость) и электрофизические (удельное электросопротивление) характеристики. Наряду с химической стойкостью и биосовместимостью данного материала, легированные АУП позволяют получить большую ширину области идеальной поляризации при проведении электрохимических исследований, не достижимую для традиционных электродных материалов, таких, как золото, платина, стеклоуглерод. Это существенно расширяет возможности применения легированных АУП [2], в частности для создания элементов сенсорных систем, и обуславливает актуальность разработки эффективных методик их получения и использования в качестве электродного материала.

В литературе [3] содержатся данные, свидетельствующие о том, что удельное сопротивление Та-С:N пленок монотонно убывает с 10^9 до 10 Ом·см при увеличении содержания азота, что позволяет получать пленки с электропроводностью и химической стойкостью,

требуемой для электрохимических и электрохемилюминесцентных применений.

Распространенным способом получения АУП без примеси водорода в условиях легирования азотом является осаждение плазмы вакуумно-дугового разряда с графитовым катодом в атмосфере азота. При этом азот вводится в вакуумную камеру в виде нейтрального газа, и его активация осуществляется в потоке вакуумно-дуговой углеродной плазмы. Иной вариант реализуется при использовании пучка ионов азота от отдельного источника, бомбардирующего поверхность пленки в процессе осаждения [4].

Целью данной работы является получение вакуумно-дуговым методом электропроводящих алмазоподобных пленок, легированных азотом, и исследование их электрофизических и электрохимических характеристик.

УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК

Схема экспериментальной установки для получения электропроводящих алмазоподобных пленок из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы с легированием азотом приведена на рис. 1.

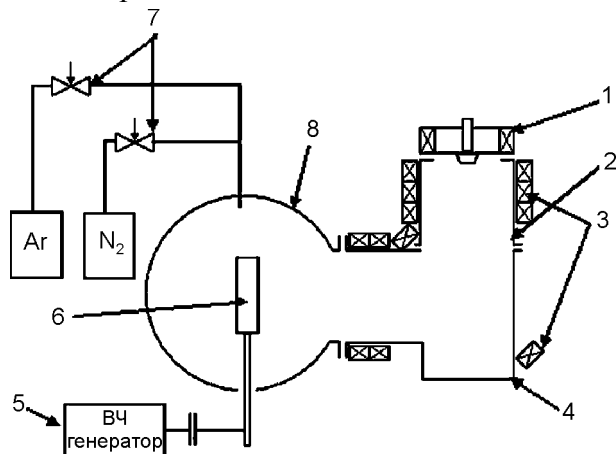


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – вакуумно-дуговой испаритель, 2 – анод, 3 – магнитные катушки фильтра макрочастиц, 4 – 90° плазмодод, 5 – ВЧ генератор, 6 – подложкодержатель, 7 – система напуска газов, 8 – вакуумная камера.

В состав установки входят вакуумно-дуговой испаритель – 1 с графитовым катодом, анод – 2, 90° плазмодод – 4, магнитные катушки фильтра макрочастиц – 3, вакуумная каме-

ра – 8 с расположенным внутри нее подложкодержателем 6, система напуска рабочего газа – 7 (азота), ВЧ генератор – 5. Частота колебаний ВЧ генератора составляет ≈ 6 МГц. Генератор подсоединен к подложкодержателю через конденсатор. За счет этого во время горения вакуумно-дугового разряда на подложкодержателе образуется отрицательный по отношению к камере самоподдерживающийся потенциал величиной от 50 до 1000 В. Величину этого потенциала можно регулировать, изменяя амплитуду колебаний ВЧ генератора.

В качестве катода в вакуумно-дуговом испарителе используется особо чистый графит. Фильтр макрочастиц [5] состоит из плазмодода – 4 в виде двух цилиндрических патрубков – входного и выходного, сваренных под прямым углом, и магнитных катушек – 3, охватывающих плазмодод. Магнитное поле, создаваемое катушками, позволяет осуществить поворот потока углеродной плазмы и отделить заряженные компоненты плазмы от нейтральных. Внутри плазмодода расположены диафрагмы в виде ребер, задерживающие макрочастицы графита, вылетающие из катода в процессе горения вакуумно-дугового разряда. В конечном счете, на подложку попадает поток ионов углерода, энергию которых можно регулировать путем подачи принудительного (либо самопроизвольно наводимого) электрического потенциала. Наличие фильтра макрочастиц позволяет получать пленки высокого качества с минимальным количеством дефектов, в том числе сквозных пор, что существенно в частности для электрохимических и электрохемилюминесцентных применений.

Перед нанесением покрытия полированные образцы из нержавеющей стали подвергались очистке плазмой тлеющего разряда в аргоне. Затем поверхность образцов подвергалась бомбардировке ионами углерода из вакуумно-дугового источника плазмы. После этого в вакуумную камеру напускали азот до давления $10^{-4} \div 10^{-3}$ Торр, которое поддерживалось на заданном уровне с помощью натекателя; на подложку подавали потенциал смещения ($-50 \div -1000$) В и проводили осаждение покрытия.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ АУП, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Для проведения исследований были изготовлены две серии образцов Та-С:N покрытий, осажденных при различных экспериментальных условиях. В первой серии потенциал смещения на подложке в процессе осаждения поддерживали на уровне $50 \div 100$ В. Давление азота в рабочей камере задавали в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ Торр. Во второй серии потенциал смещения составлял 1000 В, а давление азота изменяли в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 4,5 \cdot 10^{-4}$ Торр.

Все полученные покрытия были темного цвета, непрозрачные. Толщина их, измеренная с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, составляла $0,3 \div 0,6$ мкм. Измерения удельного электрического сопротивления ρ поперек слоя дали следующие результаты. Наибольшее сопротивление $\rho = 2,7 \cdot 10^6$ Ом·см имели образцы, полученные в первой серии (потенциал смещения $50 \div 100$ В) при давлении азота $1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Наименьшее сопротивление $\rho = 5 \cdot 10^3$ Ом·см показали образцы, полученные во второй серии (потенциал смещения 1000 В, давление азота $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ Торр).

Зависимость удельного электрического сопротивления ρ от давления азота для образцов, полученных в первой серии, является монотонно убывающей. Изменение давления на порядок вызывает изменение ρ почти на два порядка. Характер этой зависимости в общих чертах совпадает с результатами [3], полученными при плавающем потенциале подложки.

Покрытия, полученные при потенциале смещения 1000 В, обнаруживают гораздо более слабую зависимость ρ от давления азота в диапазоне давлений $0,1 \div 0,5$ мТорр, причем возрастающую (рис. 2). Величина ρ в этом случае составляет $(0,5 \div 2) \cdot 10^4$ Ом·см. Противоположный характер зависимостей $\rho(P_{N_2})$ указывает на существенные различия в процессах формирования Та-С:N покрытия в низковольтном ($50 \div 100$ В) и высоковольтном (1000 В) режимах осаждения. Для выяснения физических причин обнаруженных различий

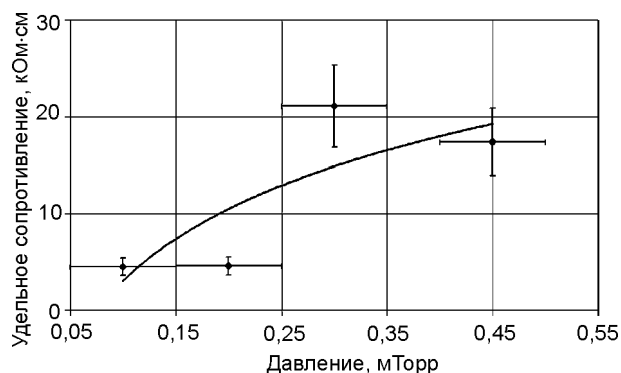


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления от давления азота в процессе осаждения Та-С:N покрытия при потенциале смещения на подложке 1000 В.

в свойствах полученных нами покрытий необходимы более полные сведения об их фазовом и элементном составе.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ С АУП, ЛЕГИРОВАННЫМИ АЗОТОМ

Для проведения электрохимических исследований в работе использовался автоматизированный комплекс ЭЛАН-3d, разработанный в лаборатории “Аналитической оптохемотроники” Харьковского национального университета радиозлектроники [6]. Данный комплекс позволяет проводить электрохимические исследования в трехэлектродных электрохимических ячейках. Интерфейс комплекса полностью компьютеризирован, то есть установка параметров анализа, и отображение результатов экспериментов осуществляется на ЭВМ, сопряженной с комплексом. Исследования проводятся под защитой атмосферы инертного газа в растворах предварительно протарбитированных аргоном, что обеспечивается системой газопроводов комплекса.

Электрохимические исследования включали сравнительные измерения характеристик электродов, изготовленных из стеклоуглерода без покрытия и с Та-С:N покрытием, осажденным при потенциале смещения 1000 В. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВАМ) были получены вольтамперограммы фоновой системы $H_2O + 0,1M LiClO_4$ на электродах из стеклоуглерода без покрытия (СУ) и с Та-С:N покрытием (АУП) в катодной (рис. 3) и анодной (рис. 4) обла-

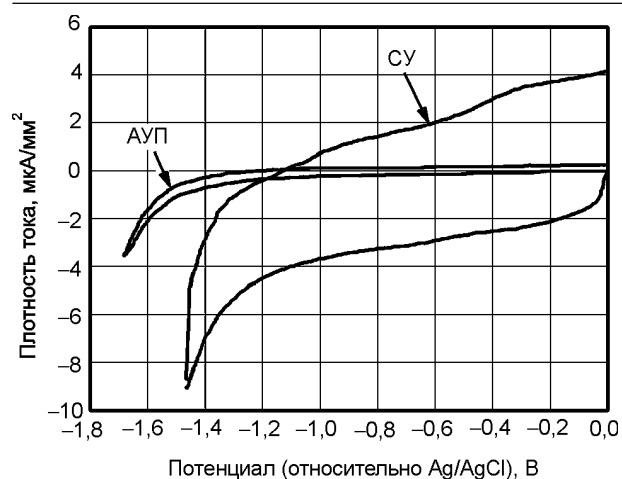


Рис. 3. Катодная область вольтамперограмм фоновой системы $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4$, полученных методом ЦВАМ на электродах из стеклогуглерода (СУ) и с Та-С:N покрытием (АУП).

тах. Измерения проведены при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

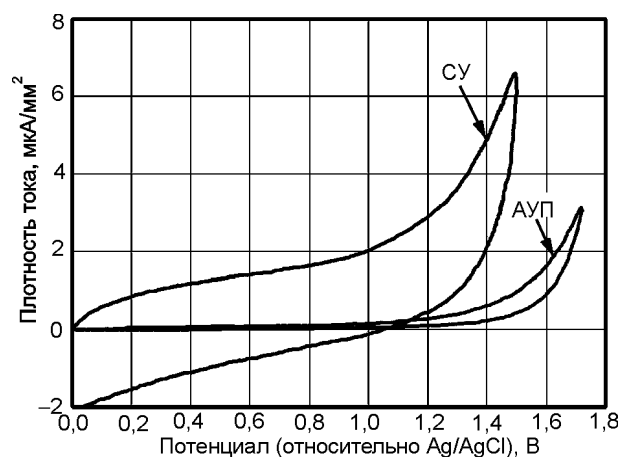


Рис. 4. Анодная область вольтамперограмм фоновой системы $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4$, полученных методом ЦВАМ на электродах из стеклогуглерода (СУ) и с Та-С:N покрытием (АУП).

Проведенные исследования показали, что для исследованной фоновой системы электроды с Та-С:N покрытием характеризуются значительно меньшим фоновым током, что позволяет получить значительно более высокое отношение сигнал/шум для известных аналитических систем [7]. Также наблюдается расширение области идеальной поляризации, т.е. диапазона рабочих потенциалов, где возможно проводить окисление или восстановление реагентов, что дает возможность использования новых аналитических систем для водных проб.

Следующим этапом изучения свойств Та-С:N покрытий как электродного материала было исследование обратимости электрохимических реакций на данном электроде.

В качестве тестовой одноэлектронной системы в работе использовано пару $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [7]. Известно, что разность между потенциалами пиков окисления и восстановления для обратимых электрохимических реакций составляет величину $\approx 58 \text{ мВ}$ [8].

Из вольтамперограмм (рис. 5) видно, что образец № 9 с нелегированным Та-С покрытием характеризуется: большим различием амплитуд пиков окисления и восстановления (амплитуда пика восстановления на 18% меньше амплитуды пика окисления), большой разностью между потенциалами пиков (750 мВ), более низкой плотностью тока по сравнению с платиновым электродом. Это свидетельствует о низкой удельной проводимости покрытия и/или энергетических затруднениях переноса электрона на данном электродном материале, особенно для катодной фазы.

Образец № 8 с Та-С:N покрытием, полученным путем осаждения вакуумно-дуговой углеродной плазмы при давлении азота $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, характеризуется гораздо более высокой электропроводностью. Амплитуды пиков и их расположение на вольтамперограмме, снятой с образцом № 8 в качестве рабочего электрода, сопоставимы с характеристиками, снятыми с платиновым электродом, для которого не наблюдается энергетических затруднений в данной электрохимической реакции (по этой причине он был взят в качестве репера).

Вольтамперограмма образца №10 с Та-С:N покрытием, полученным при давлении азота $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, обнаруживает несколько большую (на $10 \div 20 \text{ мВ}$) разность между пиками и снижение плотностей токов процессов окисления и восстановления, что находится в соответствии с более высоким сопротивлением этого покрытия.

Эволюция электрохимических свойств алмазных электродов при добавлении легирующих веществ исследована достаточно под-

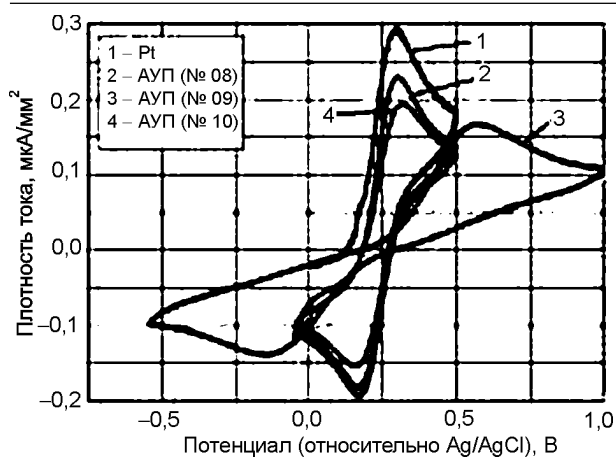


Рис. 5. Вольтамперограммы, полученные методом ЦВАМ на электродах из Pt – 1 и стеклоуглерода с АУП, осажденными при давлении легирующего газа (N_2): № 08 – $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, № 09 – без легирования, № 10 – $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, для системы $1 \text{ мМ } K_4[Fe(CN)_6] + 1,1 \text{ мМ } K_3[Fe(CN)_6] + 0,1 \text{ М } LiClO_4$ в бидистиллированной воде.

робно [2]. У слабо легированного алмаза наблюдаются полупроводниковые свойства, при этом вентильный эффект алмазных полупроводниковых электродов проявляется в асимметрии пиков окисления и восстановления для одноэлектронных реакций веществ. С увеличением концентрации легирующих веществ алмаз становится “металлоподобным”, и реакции более обратимыми.

Аморфный алмазоподобный углерод можно характеризовать соотношением sp^3 и sp^2 фаз, соответственно отвечающих алмазной и графитовой составляющим пленки. При введении азота возможно как изменение концентрации sp^2 (графитовой) фазы, так и легирование в прямом смысле, т.е. образование дополнительных донорных электронных уровней. Наблюдавшиеся в наших экспериментах различия в электрохимическом поведении исследованных образцов с алмазоподобными покрытиями различной степени легирования азотом могут быть объяснены изменением проводимости вследствие изменения соотношения графитовой и алмазной фаз в материале покрытия, а также возникновением иного типа соединений углерода и азота, образующихся при легировании [1].

Стабильность характеристик электродов с АУП, исследованных в работе, вероятно, обусловлена таким свойством алмаза, как низкая адсорбция полярных частиц из водного раствора, что ингибирует накопление продуктов

электролиза на поверхности рабочего электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты электрохимических измерений показывают, что использование АУП в качестве покрытия на электродах из стеклоуглерода приводит к улучшению электродных характеристик: увеличивается ширина области идеальной поляризации, существенно уменьшается фоновый ток по сравнению со стеклоуглеродом без покрытия. Меньшая величина адсорбционных и емкостных токов при достаточно высокой проводимости Та-С:Н пленки дает возможность получить значительно большее отношение сигнал/шум, что существенно при разработке методик по определению микроколичеств веществ в водных растворах электрохимическим способом. Сравнение полученных вольтамперограмм, снятых с классическим электродным материалом – платиной и легированным азотом АУП показывает, что для обоих материалов разности между потенциалами пиков окисления и восстановления различаются незначительно. Меньшие значения плотностей тока в АУП связаны с его большим, чем у платины, удельным сопротивлением.

Стабильность и воспроизводимость результатов делает данный материал выгодно отличающимся от традиционных материалов, для которых характерны деградация поверхности вследствие загрязнения продуктами электролиза. По электрохимическим характеристикам полученные Та-С:Н покрытия на стеклоуглероде не уступают лучшим мировым образцам [7]. Это позволяет рассчитывать на широкие возможности применения данного материала не только в области электроанализа, но и в смежных областях, таких, как электрохимические методы очистки сточных вод, электросинтез, и пр.

Работы проведены в рамках международного проекта УНТЦ № 4180.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon// Mater. Science and Engineering. – 2002. – R37. – P. 129-281.

2. Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. – М.: Эдиториал УЗСС, 2003. – 104 с.
3. Veerasamy V.S., Yuan J., Amaratunga G.A.J., Milne W.I., Gilkes K.W.R., Weiler M. and Brown L.M. Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon//Phys. Rev. B. - 1993. – Vol.48. – P. 17954.
4. Yoo K., Miller B., Kalish R., Shi X. Electrodes of Nitrogen-Incorporated Tetrahedral Amorphous Carbon, a Novel Thin-Film Electrocatalytic Material with Diamond-Like Stability// Electrochem. Solid-State Lett. – 1999. – Vol. 2, № 5. – P. 233 - 235.
5. Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E., Vasiljev V.V., Zaleskij D.Yu. Efficiency of Magnetic Plasma Filters//Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 118.
6. Zholudov Y., Snizhko D., Kukoba A., Bilash H., Rozhitskii M. Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir-Blodgett film at the electrode//Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 54, № 2. – P. 360-363.
7. Fujishima A., Einaga Y., Rao T.N., Tryk D.A. Diamond Electrochemistry. – Elsevier, 2005. – 586 p.
8. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

**ЕЛЕКТРОДИ З АЛМАЗОПОДІБНИМ
ПОКРИТТЯМ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
ТА ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ
ДОСЛІДЖЕНЬ**

**О.А. Лучанинов, А.О. Омаров,
В.С. Стрельницкий, Д.В. Сніжко,
М.М. Рожицкий**

Наведено результати експериментів з дослідження фізичних та електрохімічних властивостей легованих азотом електропровідних алмазоподібних Та-С:Н покриттів. Покриття одержано з фільтрованої плазми вакуумно-дугового джерела з графітовим катодом в азоті за умов прикладення до підкладки ВЧ потенціалу $50 \div 1000$ В. Питомий електричний опір в напрямку поперек шару складає $5 \cdot 10^3 \div 2,7 \cdot 10^7$ Ом·см. В електрохімічних вимірюваннях на електродах з Та-С:Н покриттями одержано більш широку зону ідеальної поляризації та менший фоновий струм порівняно з склоуглецем. Показано, що окислювально-відновні реакції в системі $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$ є оборотними. Стабільність та відтворюваність результатів вимірювань свідчить про хімічну стабільність одержаних Та-С:Н покриттів.

**ELECTRODES COATED WITH
DIAMONDLIKE CARBON FOR
ELECTROCHEMICAL AND
ELECTROCHEMILUMINESCENCE
INVESTIGATIONS**

**A.A. Luchaninov, A.O. Omarov,
V.E. Strelnitskij, D. Snizhko, M.
Rozhitskii**

Results of experiments are presented on investigation of electrochemical and physical characteristics of the electrodes for electrochemical analytical devices coated with the nitrogen-incorporated diamond-like carbon (DLC) Ta-C:N films. The films are deposited from the filtered vacuum-arc plasma source with the graphite cathode in the environment of nitrogen gas and negative substrate potential of $50 \div 1000$ V produced by use of radio frequency generator. Specific electrical resistance of the films measured in the direction across the layer is of $5 \cdot 10^3 \div 2.7 \cdot 10^7$ Ohm·cm. Electrochemical measurements on the electrodes coated with Ta-C:N films reveal more wide range of ideal polarization zone and low