

6. Грицак О.А. Влияние способов обработки измельченного вулканизата на свойства эластомерных композиций. / О.А.Грицак, Ю.И.Захаров, Ю.Н.Ващенко // Вопр. химии и химической технологии. – 2008. – №6.-С.46-50.
7. Рябінін Д.Д. Термомеханічний метод регенерації гуми / Д.Д. Рябінін, В.С. Рахманов // Хімічна промисловість. – 1961. – № 3 – С.15-18
8. Керча Ю.Ю. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю.Ю. Керча, З.В.Онищенко, В.С. Кутянина, Л.А. Шелковникова // Киев: Наукова думка, 1986 – 232с.

УДК 543.554.084.873

**Проведений короткий огляд сфер застосування алмазу і діамантоподібних покриттів. Описані основні методи синтезу діамантових і діамантоподібних плівок, а також безпосередньо сама установка синтезу плівок. Проведені електрохімічні дослідження різних підкладок з нанесеною плівкою з метою визначення найбільш придатного матеріалу**

**Ключові слова:** діамантоподібна плівка (ДПП), підкладка, електрохімічні дослідження

---

**Проведен краткий обзор областей применения алмаза и алмазоподобных покрытий. Описаны основные методы синтеза алмазных и алмазоподобных пленок, а также непосредственно сама установка нанесения пленок. Проведены электрохимические исследования различных подложек с нанесенной пленкой с целью определения наиболее подходящего материала**

**Ключевые слова:** алмазоподобная пленка (АПП), подложка, электрохимические исследования

---

**The review of application of diamond and diamond-like coverages is conducted. The basic methods of synthesis of diamond and diamond-like films and the experimental set for diamond and diamond-like films plating is also described.**

**Electrochemical researches of different substrate are conducted with the diamond and diamond-like films with the purpose of determination of the most suitable material.**

**Key words:** diamond-like films (DLF), substrate, electrochemical researches

# АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИКЕ

**А.М. Семеней**

Научный сотрудник\*

Контактный тел.: 702-13-64

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

**Н.Н. Рожицкий**

Доктор физико-математических наук, профессор\*

Контактный тел.: 702-13-64

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

\*Лаборатория аналитической оптоэлектроники

Харьковский национальный университет

радиоэлектроники

пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166

## 1. Введение

В современном мире электрохимические методы исследования получили широкое распространение благодаря своим неоспоримым преимуществам, таким как широкая номенклатура определяемых веществ, достоверность полученных данных, воспроизводимость результатов и экспрессность анализа. Единственной сложностью, ограничивающей области применения и номенклатуру определяемых веществ, является весьма

ограниченное окно рабочих потенциалов электродов и их деградация. Появление возможности получения проводящих алмазных и алмазоподобных пленок уже на начальном этапе исследований показало преимущества использования этих материалов в качестве электродных по сравнению с традиционными электродами. Электроды, модифицированные алмазными или алмазоподобными пленками, показали расширение потенциального окна и высокую их износостойкость. Это открыло ученым новое поле исследований, свя-

занное с определением оптимальных условий синтеза, технологии нанесения таких покрытий и измерением электрохимических параметров покрытий.

## 2. Области применения алмазных материалов

Исторически сложилось, что одним из самых редких и ценных природных материалов является алмаз. В процессе его исследования удавалось обнаружить все больше уникальных свойств. Основные выявленные преимущества это чрезвычайная твердость, высокая прозрачность, отличная теплопроводность, высокая диэлектрическая проницаемость, а также химическая инертность. Такие свойства, привлекли интерес ученых из различных отраслей, что привело к широкому применению алмаза. Его применяют в оптике в качестве окон для мощных ИК лазеров или оптических приборов, работающих в агрессивных средах, а также для создания рамановских лазеров. Микроэлектроника использует алмазы в качестве теплопроводов для полупроводниковых лазеров и приборов микроэлектроники, для создания полевых СВЧ транзисторов, как элементы микроэлектромеханики, а также для создания радиационно-стойких детекторов ионизирующего излучения. Применение алмаза в тяжелой промышленности обусловлено использованием его в качестве абразивного материала или как защитного покрытия. В СВЧ технике алмаз нашел применение в виде окон для сверхмощных гиротронов и клистронов, к тому же его используют для создания конструктивных элементов непоглощающих излучение. И, наконец, в медицине он используется для создания биосенсоров и биосовместимых покрытий.

Сдерживающим фактором широкого распространения алмазных материалов была высокая стоимость, к тому же исключительно диэлектрическая природа полностью исключала возможность использования в качестве проводниковых или электродных материалов. Появление возможности синтеза искусственного алмаза при низком давлении открыло новые горизонты исследователям. Легированный алмаз нашел свое применение в медицине и электрохимии, алмаз позволил создать коррозионно-стойкие электроды для электроанализа, электросинтеза, и электролиза. Такие электроды нашли практическое применение в экологии для очистки и дезактивации сточных вод, а также для дезинфекции питьевой воды.

В процессе выращивания алмазной или алмазоподобной пленки (АПП) возможно проводить ее легирование донорной или акцепторной примесью, что придает алмазу проводящие свойства не исключая все остальные достоинства [1]. Степень легирования АПП определяет проводимость, характер которой может быть как полупроводниковый, так и квазиметаллический. На практике, в качестве легирующих примесей чаще всего используют бор или азот [2]. Технология легирования бором наиболее отлажена ввиду того, что сам процесс не сложен и получаются образцы с высокой проводимостью. Негативным же фактором выступает вредность производства и сложность дальнейшей переработки с целью утилизации отработанных изделий, что несколько затрудняет их

широкое применение, которое ограничивается лишь опытным производством. Легирование азотом не так распространено, ввиду неотлаженности производства, что приводит к не столь высокой проводимости получаемых пленок, но экологичность производства и легкость утилизации отработанных образцов дают значительный перевес при массовом производстве. Электроды, покрытые АПП, показывают высокую механическую износостойкость, инертность к среде, широкое потенциальное окно, малые адсорбционные токи, коррозионную устойчивость, особенно в водных растворах.

## 3. Синтез алмазоподобных пленок

АПП можно получать химическим осаждением из газобразного состояния. Процесс представляет собой химическую реакцию газовой фазы с твердой поверхностью, что приводит к осаждению пленки на эту поверхность. Все методики требуют исходных материалов с высоким содержанием углерода для формирования алмаза. Для разложения веществ могут использоваться термические методы (например, нить накала), электрический разряд (дуговой, тлеющий или микроволновый), или газовая ацетиленовая горелка [1]. Существуют также другие методы осаждения алмазных пленок, такие как лазерное химическое осаждение, импульсное лазерное осаждение, и гидротермальный рост [3]. Однако, для выращивания пленок, легированных азотом без примеси водорода ни один из выше перечисленных методов не подходит. Для производства таких пленок используют осаждение плазмы вакуумно-дугового разряда с графитовым катодом в атмосфере азота. Схема такой установки представлена на рис. 1.

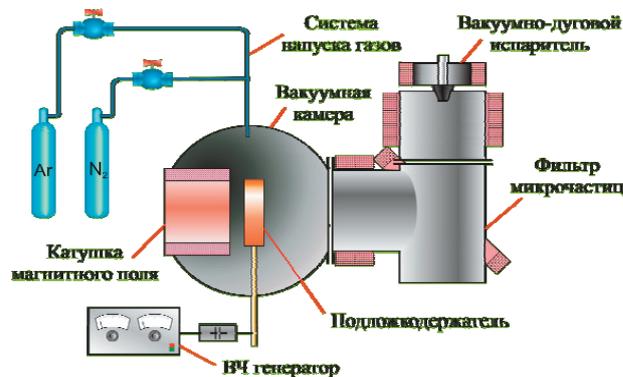


Рис. 1. Схема установки нанесения АПП осаждением плазмы вакуумно-дугового разряда

Установка состоит из вакуумно-дугового испарителя с графитовым катодом изготовленного из особо чистого графита. Углерод из катода под действием высокого напряжения создает поток углеродной плазмы. Поток, проходя через фильтр микрочастиц, очищается от незаряженных частиц, которые оседают в фильтре. После этого очищенная плазма оседает на охлаждаемую водой подложку. Осаждение происходит под атмосферой азота при пониженном давлении.

#### 4. Экспериментальные исследования подложек

Исследованы были подложки с АПП из молибдена и платины. А подложка из стеклоуглерода (СУ) с поверхностью, модифицированной АПП легированная азотом.

Каждая из подложек была предварительно обработана шлифованием при помощи абразивной бумаги с абразивной пастой с размерами абразива 1 мкм. После чего проводился контроль качества обработанной поверхности на атомно-силовом микроскопе NT-206 (Microtech). Исследования поверхности показали наличие небольших борозд полученных в результате шлифования глубиной до 10 нм. Также обнаружены некоторые интеркаляции абразивного материала в поверхность подложки. Но в целом наблюдалось высокое качество обработки поверхности. Перед нанесением АПП поверхность засевалась ультрадисперсным нанодиамазом. Такая процедура позволяет получать пленки, равномерно распределенные по всей поверхности, без значительных дефектов.

Результаты электрохимических (ЭХ) исследований молибденовой подложки с АПП представлены на рис. 2.



Рис. 2. Вольтамперограмма 0,1 LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O на молибденовой подложке с АПП (установка ELAN-3d при развертке 100 мВ/сек)

Исследования молибденовой подложки, покрытой АПП, показали быстрый рост фоновых токов в анодной области, что связано с неоднородностью покрытия (рис. 3).

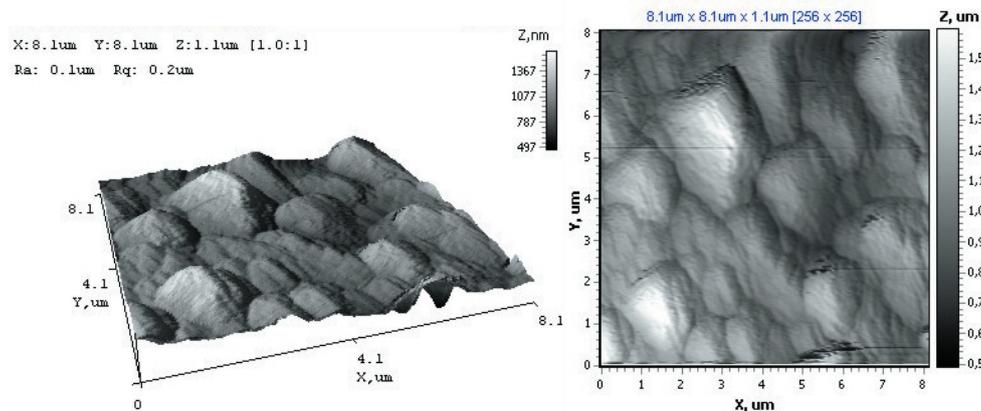


Рис. 3. АСМ изображение поверхности АПП на молибденовой подложке

Через существующие поры происходит окисление молибдена, что приводит к резкому росту фоновых токов. Попытка увеличить толщину пленки привела к отслаиванию покрытия от подложки. В катодной же области образец показывает рабочую область вплоть до -0,7 В.

Следующим исследуемым образцом была платина. Отличающийся коэффициент линейного расширения привел к деформации образца, что в свою очередь вызвало некоторое растрескивание АПП (рис. 4).

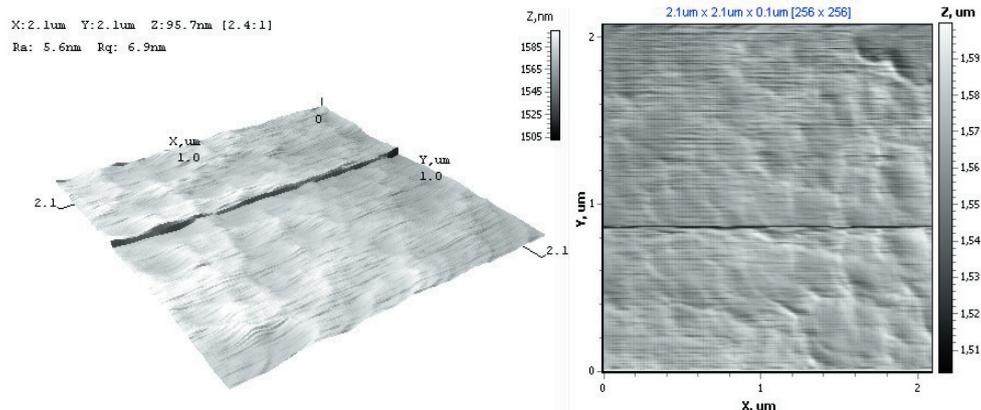


Рис. 4. АСМ изображение поверхности АПП на платиновой подложке

ЭХ исследования алмазоподобного покрытия на платине (рис. 5) показали хорошие результаты. Ширина потенциального окна легированного образца расширилась, по сравнению с чистой платиной, но все-же несколько ограничена наличием дефектов в покрытии. Использование такой композиции целесообразно для микроэлектродных аналитических систем, в которых малые габариты не повлияют на качество покрытия.

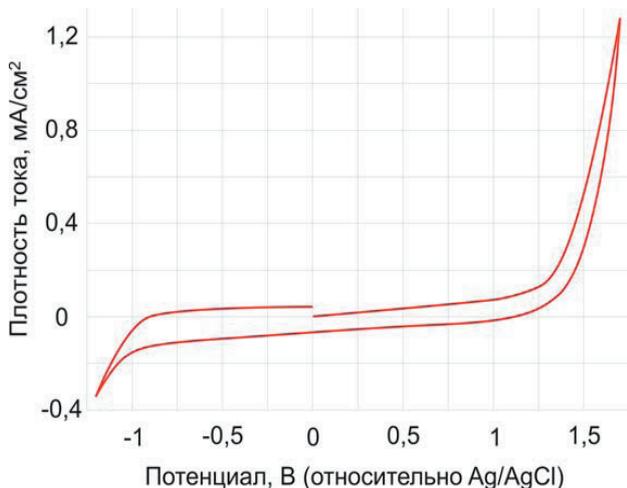


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма 0,1 LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O на платиновой подложке с АПП (установка ELAN-3d при развертке 100 мВ/сек)

В качестве материала подложки следующего образца использовался стеклоглерод. АПП наносилась на отполированный образец. Пленка имела хорошую адгезию, что обусловлено одной природой вещества пленки и подложки. При толщине покрытия 0,8 мкм поверхность представляет собой однородное покрытие без видимых дефектов. Структура просматривается только при максимальном разрешении (рис. 6).

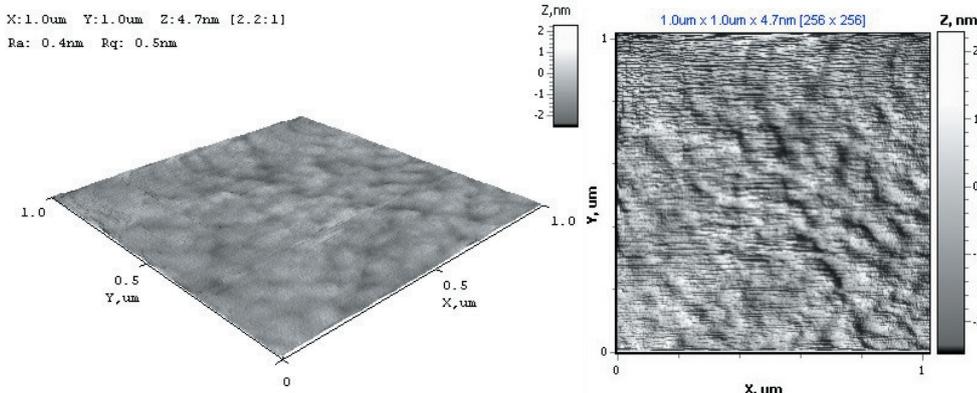


Рис. 6. АСМ изображение поверхности АПП на стеклоглеродной подложке

Электрохимические исследования модифицированного стеклоглерода (рис. 6) показали широкий диапазон рабочих потенциалов от -1,5 до 1,45 В. К тому же при длительной эксплуатации электрода практически не наблюдалась его деградация его свойств что подтверждалось электрохимическими исследованиями, это позволяет сделать вывод о высоком качестве пленки.

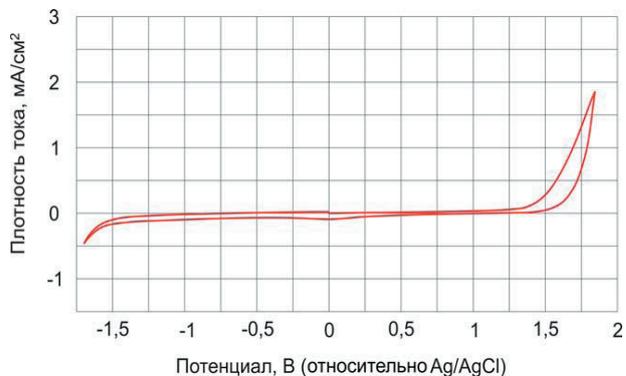


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма 0,1 LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O на стеклоглеродной подложке с АПП (установка ELAN-3d при развертке 100 мВ/сек)

### 5. Вывод

Проведенные исследования АПП на различных подложках используя методы АСМ и циклической вольтамперометрии показали следующее. Материал подложки в значительной степени влияет как на характер осаждения пленки, так и на ее последующую структуру. Стеклоглеродные электроды, покрытые АПП легированной азотом, в процессе осаждения из вакуумно-дуговой плазмы, обладают значительными преимуществами использования в ЭХ исследованиях. Такие электродные системы имеют ряд положительных особенностей – весьма низкие фоновые токи электролиза, широкое окно рабочих потенциалов в водных растворах, высокий срок службы, возможность очистки с целью регенерации поверхности. Хорошо отработанная технология производства легированной азотом АПП, позволит снизить стоимость до такой степени, что такие электродные системы будут применяться в дешевых одноразовых сенсорах.

### 6. Литература

- 1) Diamond electrochemistry/ A. Fujishima, Y.Einaga, Tata N.Rao, Donald A. Tryk/ Elsevier 2005. – p. 586.
- 2) Yu. V. Pleskov, Advances in electrochemical science and engineering, vol. 8, Weinheim: Wiley-VCH, 2003, p.209.
- 3) Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 104с.
- 4) V. S. Bagotsky, Fundamentals of electrochemistry, Second edition, Wiley, 2006. – p.772.
- 5) Cynthia G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, 2007. – p.938.