

Kazimierz FABISIAK,
Kazimierz PAPROCKI,
Lidia MOSIŃSKA,
Paweł POPIELARSKI

Instytut Fizyki
Uniwersytet Kazimierz Wielkiego w Bydgoszczy

WARSTWY DIAMENTOWE JAKO MATERIAŁ ELEKTRODOWY DO ZASTOSOWAŃ W ELEKTROCHEMII

CVD DIAMOND FILMS FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

Fundamental electrochemical properties of CVD diamond electrodes properties have made that it is more often used in electrochemical applications. Diamond electrodes are found to be attractive for electrochemical applications due to their physical, chemical, and electronic properties, e.g. high thermal conductivity; high hardness, and chemical inertness; a wide electrochemical potential window in aqueous and non-aqueous media; a very low capacitance and a very high electrochemical stability.

1. Warstwy diamentowe otrzymywane metodą HF CVD

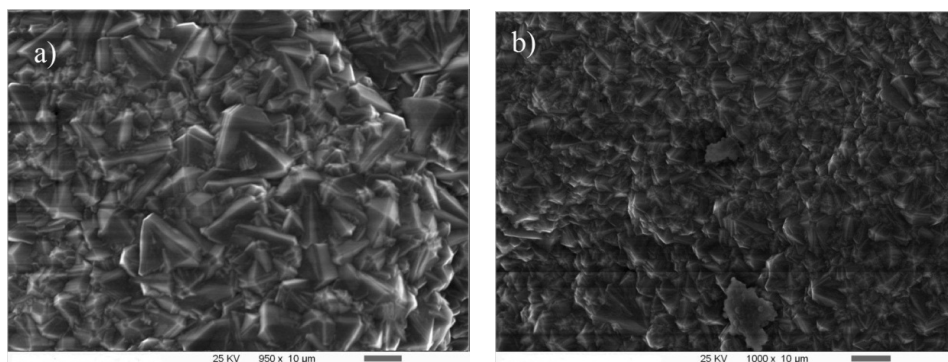
Pokrycia diamentowe otrzymywane metodami CVD, w związku z ich unikatowymi właściwościami, stały się poszukiwanym materiałem.

Tabela 1. Porównanie właściwości fizycznych diamentu, krzemu i germanu

Table 1. Comparison of physical properties of diamond, silicon and germanium

Właściwość	Diament	Krzem	German
Rozszerzalność cieplna ($\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.1	2.6	5.57
Pasma wzbronione (eV)	5.47	1.12	0.66
Ruchliwości nośników ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)			
→ elektronów	2.200	1.500	3.900
→ dziur	1.600	475	1.900
Napięcie przebicia ($\times 10^3 \cdot \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	100	3	1
Stała dielektryczna	5.5	11.9	16.2
Opór ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{13}	10^3	46-60
Współczynnik przewodzenia ciepła ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	9-23	1.68	0.599
Współczynnik załamania światła	2.42	3.5	4
Twardość ($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)	8.000	1.150	780

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie warstwami diamentu polikrystalicznego otrzymywanymi z fazy gazowej metodami CVD (Chemical Vapor Deposition) zwłaszcza do zastosowań w mikroelektronice oraz do konstrukcji detektorów w tym detektorów chemicznych. Podstawową zaletą tego materiału jest stosunkowo niski koszt jego wytworzenia oraz możliwość syntezy w sposób powtarzalny na różnych podłożach.



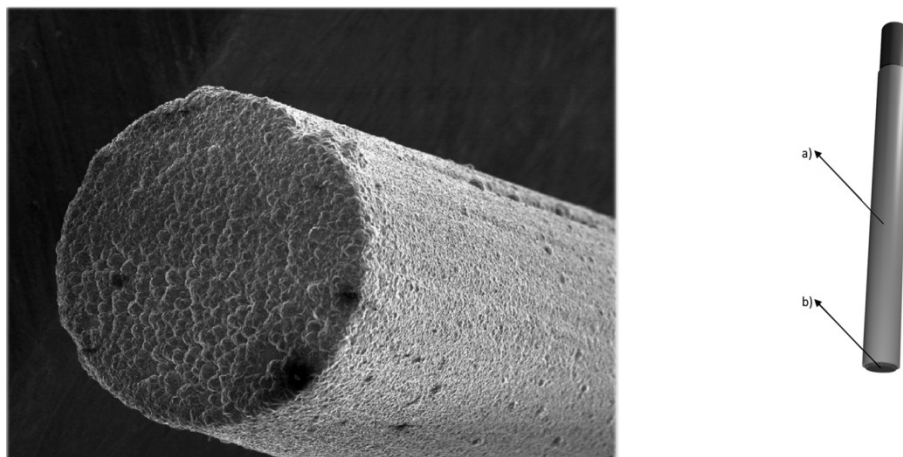
Rys. 1. Obrazy SEM warstw diamentowych otrzymanych w różnych stężeniach metanolu a) 0,5%, b) 2%

Fig. 1. SEM images of diamond layers grown at different methanol concentrations a) 0,5%, b) 2%

Do charakteryzacji wytworzonego materiału stosowane są takie techniki, jak: dyfrakcja promieni X, spektroskopia Ramana, Elektronowa Mikroskopia Skaningowa (SEM), kąt zwilżania, Spektroskopia z wykorzystaniem energii rozproszonej (EDS), spektroskopia EPR oraz metody elektryczne stała i zmiennoprądowe.

1.1. Elektrody diamentowe

Elektrody diamentowe znajdują zastosowanie w woltamperometrii cyklicznej, w której obecnie stosowane materiały (platyna, miedź i inne), mają ograniczone zastosowanie, szybko ulegają "zatruciu", a co najważniejsze mają wąskie okno potencjałowe. Przeprowadzone dotychczas badania pokazują, że pokrycie materiału podstawowego warstwą polikrystalicznego diamentu znakomicie poprawia parametry elektrod, zwiększa okno potencjału, zmniejsza podatność na "zatrucie" oraz powiększa stosowalność elektrod o środowiska agresywne chemicznie.



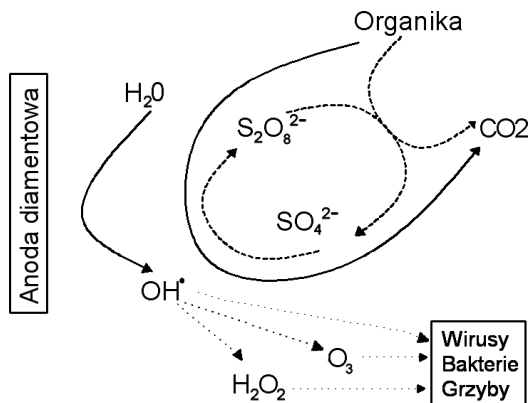
Rys.2. Elektroda diamentowa. Na rysunku z prawej: a) warstwa izolująca b) aktywna część elektrody

Fig. 2. Diamond electrode a) insulating cover b) active area of diamond electrode

1.1.1. Zastosowanie elektrod diamentowych

Diament jest obiecującym materiałem elektrodowym do elektrochemicznego wytwarzania ozonu ze względu na jego wytrzymałość mechaniczną i chemiczną obojętność. Elektrody diamentowe nadają się do elektrolizy wody w agresywnych warunkach, bez obawy że się rozpuści. Jednym z kierunków badań jest wykorzystanie właściwości warstw diamentowych i diamentopodobnych w konstrukcji detektorów związków chemicznych zwłaszcza w cieczach. Ze względu na łatwość uzyskiwania struktur o pożądanych właściwościach oraz unikatowe właściwości fizyczne diamentu, warstwy diamentowe mogą być potencjalnie dobrym materiałem przetwornikowym w biosensora. Głównym elementem konstrukcyjnym biosensora jest przetwornik (transducer). Metale używane do jego produkcji łatwo się utleniają, powodując znaczne straty receptorów z powierzchni przetwornika, co jest dużym problemem. Wiele popularnych materiałów (np. krzem) stosowanych do konstrukcji przetwornika w biosensora elektrochemicznych jest podatnych na hydrolizę prowadzącą do utraty cząsteczek bioreceptorowych z powierzchni przetwornika, co może pogorszyć możliwości biosensora. Problem ten można rozwiązać, stosując warstwy diamentowe, na powierzchni których cząsteczki bioreceptora są znacznie bardziej stabilne i odporne na degradację.

Diamentowe elektrody umożliwiają oczyszczanie wody bez użycia jakiegokolwiek chemii.

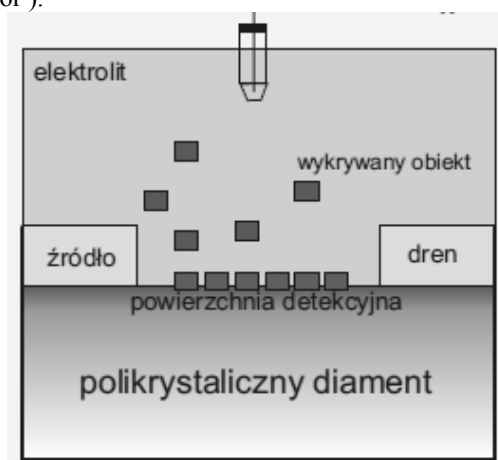


Rys.3. Elektroliza przy użyciu elektrody diamentowej

Fig. 3. Electrolysis by using diamond electrode

Mogą być używane do oczyszczania ścieków, które są trudne do oczyszczania z materiałów biologicznych lub niebiodegradowalnych. Ze względu na powstawanie dużej ilości rodników OH możliwe jest przekształcanie substancji organicznych do związków nieorganicznych, takich jak H_2O , CO_2 . Ta innowacyjna metoda jest szczególnie imponująca ze względu na jej ogromną prostotę i oferuje efektywną kosztowo alternatywę dla konwencjonalnych metod utylizacji.

Ze względu na cechy warstw diamentowych wytworzone elektrody diamentowe będą mogły pracować stabilnie w środowiskach agresywnych chemicznie. Wydaje się prawdopodobne, że elektrody diamentowe znajdą zastosowanie przy wytworzeniu biosensora bazującego na tranzystorze polowym z bramką elektrolityczną (SG FET- Solution Gate Field Effect Transistor).



Rys.4. Tranzystor SGFET

Fig. 4. Tranzystor SGFET

Wyniki powstały we współpracy z Miejskimi Wodociągami i Kanalizacją w Bydgoszczy oraz z B&B Stal.

Bibliografia

- [1] L. Mosińska, M. Kowalska, P. Popielarski, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Szybowicz, A. Wrzyszczyński, G.K. Zhusupkalieva, Cyclic voltammetry and impedance studies of undoped diamond films, *Materials Science- Poland*, 31 (2013) 146-150.
- [2] L. Mosińska, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Kowalska, P. Popielarski, M. Szybowicz, A. Stasiak, Diamond as a transducer material for the production of biosensors, *Diamant jako materiał przetwornikowy do produkcji biosensów*, 92 (2013) 919-923.
- [3] L. Mosinska, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Kowalska, P. Popielarski, M. Szybowicz, Undoped CVD diamond films for electrochemical applications, *Electrochimica Acta*, 104 (2013) 481-486.
- [4] K. Fabisiak, M. Kowalska, M. Szybowicz, K. Paprocki, P. Popielarski, A. Wrzyszczyński, L. Mosińska, G.K. Zhusupkalieva, The undoped CVD diamond electrode: The effect of surface pretreatment on its electrochemical properties, *Advanced Engineering Materials*, 15 (2013) 935-940.
- [5] M. Kowalska, K. Fabisiak, A. Wrzyszczyński, Use of diamond electrodes in cyclic voltammetry, *Zastosowanie warstw diamentowych w woltamperometrii cyklicznej*, 91 (2012) 2146-2149.
- [6] K. Fabisiak, R. Torz-Piotrowska, E. Saryga, M. Szybowicz, K. Paprocki, P. Popielarski, F. Bylicki, A. Wrzyszczyński, Cyclic voltammetry response of an undoped CVD diamond electrodes, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177 (2012) 1243-1247.
- [7] K. Fabisiak, R. Torz-Piotrowska, E. Saryga, M. Szybowicz, K. Paprocki, A. Banaszak, P. Popielarski, The influence of working gas on CVD diamond quality, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177 (2012) 1352-1357.
- [8] R. Torz-Piotrowska, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Szybowicz, E. Saryga, A. Banaszak, Electrochemical properties of undoped CVD diamond films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72 (2011) 1225-1229.
- [9] E. Saryga, G.W. Bk, K. Fabisiak, L. Klimek, A. Rylski, A. Olborska, M. Kozanecki, J. Grabarczyk, Structure of diamond polycrystalline films deposited on silicon substrates, *Vacuum*, 85 (2010) 518-522.
- [10] K. Fabisiak, M. Szreiber, C. Uniszkievicz, T. Runka, D. Kasprovicz, Electron paramagnetic resonance and raman spectroscopy characterization of diamond films fabricated by HF CVD method, *Crystal Research and Technology*, 45 (2010) 167-172.

- [11] K. Fabisiak, W. Bała, K. Paprocki, M. Szreiber, C. Uniszkievicz, Broad band photoluminescence studies of diamond layers grown by hot-filament CVD, *Optical Materials*, 31 (2009) 1873-1876.
- [12] K. Fabisiak, W. Masierak, E. Staryga, M. Kozanecki, The diamond films and single diamond micro-crystals studied by micro-Raman spectroscopy, *Optical Materials*, 30 (2008) 763-766.