

Синтетический алмаз в электрохимии

Ю.В.Плесков

*Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–0846*

В обзоре обобщены результаты исследований по электрохимии алмаза, проведенные в последние 10 лет. Рассмотрены методы получения тонких алмазных пленок, их кристаллическая структура и основные электрофизические свойства. В зависимости от уровня легирования алмаз проявляет свойства суперширокозонного полупроводника или полуметалла. Отмечена стойкость к коррозии «металлоподобного» алмаза и показана перспективность его использования в качестве электрода в электросинтезе (в частности, при электровосстановлении трудновосстанавливаемых соединений) и электроанализе. Приведены кинетические характеристики ряда реакций окисления и восстановления, а также параметры импеданса на алмазных электродах. Отражены результаты сравнительных исследований электродов из моно- и поликристаллического алмаза и аморфного алмазоподобного углерода, позволившие выявить влияние кристаллической структуры (например, влияние межкристаллитных границ) на электрохимические свойства алмаза.

Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	416
II. Получение алмазных тонкопленочных электродов	417
III. Кристаллическая структура и основные электрофизические характеристики алмазных пленок	418
IV. Пленки синтетического алмаза в качестве электродов: коррозионная стойкость и фоновые кривые ток – потенциал	419
V. Спектроскопия импеданса и полупроводниковые свойства алмазного электрода	420
VI. Кинетика электродных реакций	423
VII. Фотоэлектрохимия алмаза	426
VIII. Заключение	427

I. Введение

Алмаз — уникальный по своим свойствам материал: диэлектрик, характеризующийся рекордно высокими атомной плотностью и твердостью. История интенсивных электрофизических, физико-химических, оптических исследований алмаза насчитывает несколько десятилетий.^{1,2} Расширилось его практическое применение, в настоящее время он используется, например, в таких областях, как материаловедение,³ микроэлектроника⁴ и др.

В зависимости от уровня легирования алмаз проявляет свойства суперширокозонного полупроводника или полуметалла. Благодаря исключительной химической стойкости полупроводниковый алмаз, несомненно, перспективен как электродный материал. Однако в отличие от других давно используемых углеродных материалов (графита, стеклоуглерода и др.) электрохимическое исследование алмаза началось примерно десять лет тому назад. До недавнего времени такому исследованию серьезно препятствовали два обстоятельства: во-первых, алмаз оставался экзотическим, труднодоступным материалом; во-вторых, по природе

алмаз — изолятор и потому не может служить материалом для электродов.

Ситуация принципиально изменилась в связи с достижениями в области технологии получения тонкопленочного алмаза из газовой фазы при субатмосферном давлении. Разработаны высокоэффективные методы выращивания поликристаллических алмазных пленок на неалмазных подложках; при массовом производстве такие пленки являются относительно недорогими. В результате легирования акцепторной примесью — бором — удалось синтезировать полупроводниковые пленки с хорошей проводимостью, при высоком уровне легирования получены и квазиметаллические пленки.⁵

Одновременно с первыми исследованиями алмазного электрода появился новый раздел электрохимии полупроводниковых материалов — электрохимия алмаза.⁶

Формально первой работой по электрохимии алмаза является статья⁷, авторы которой попытались изготовить электрод из диэлектрического кристалла алмаза. Чтобы сделать электропроводным хотя бы тонкий внешний слой образца, они имплантировали в кристалл ионы Ag^+ . Аргон не является легирующей примесью в алмазе и не меняет его проводимости, но в результате такой ионной имплантации внешний слой алмаза становится аморфным (см., например,^{8,9}). Вследствие разрушения кристаллической решетки алмаза и появления большого числа атомов углерода с sp^2 -гибридизацией орбиталей возникает заметная электропроводность.¹⁰ Поэтому работа⁷, строго говоря, относится к электрохимии неалмазного (аморфного) углерода, а не алмаза.

Ю.В.Плесков. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИЭЛ РАН. E-mail: pleskov@electrochem.msk.ru
Область научных интересов: электрохимия полупроводников, фотоэлектрохимия, преобразование солнечной энергии, электрохимия алмаза.

Дата поступления 18 ноября 1998 г.

Фактически электрохимия алмаза началась с работы¹¹. В ней впервые была получена вольтамперная характеристика и измерена дифференциальная емкость на границе раздела алмаз/раствор электролита; также обнаружена фоточувствительность алмазных электродов, которая была сопоставлена с полупроводниковыми свойствами алмаза. Через несколько лет за этими исследованиями российских авторов последовали работы электрохимиков из Японии, Израиля, Франции, США и других стран. В последние три года число публикаций, посвященных алмазным электродам, стремительно растет.

В данном обзоре обобщены важнейшие результаты по изучению электрохимических свойств синтетического полупроводникового алмаза и применению электрохимических методов для определения характеристик алмазных пленок, а также намечены перспективы развития этой новой области электрохимии.

II. Получение алмазных тонкопленочных электродов

Начиная с работы¹¹, и до настоящего времени объектом практически всех исследований служили алмазные пленки, полученные методом газофазного химического осаждения (chemical vapor deposition, CVD). Важным этапом развития этого метода стали работы Дерягина с сотр., выполненные в 1970-х годах.¹² В методе CVD осаждение ведется из активируемой газовой фазы, состоящей из летучего углеродсодержащего вещества и водорода, при субатмосферном давлении.^{3,13} Активация газовой фазы необходима, чтобы создать достаточно высокую концентрацию активных углеродсодержащих частиц, которые, сталкиваясь с поверхностью нагретой подложки, распадаются с образованием атомов углерода, из которых и формируется кристаллическая решетка алмаза. В используемой области температур и давлений алмаз метастабилен; стабильной формой является другая аллотропная модификация углерода — графит. При активации газовой фазы должен появиться реагент, подавляющий осаждение неалмазных форм углерода, — графита, аморфного углерода. Таким реагентом служит атомарный водород, в атмосфере которого графит «сгорает», а алмаз не устойчив.

Используют в основном термические и электрические (гораздо реже химические и фотохимические) методы активации газа. При термической активации применяют реактор для газофазного осаждения алмазных пленок (рис. 1). Рядом с подложкой, на которую предполагается наращивать алмаз, находится активатор — проволока из тугоплавкого металла (W, Ta). Ее раскаляют до температуры ($\sim 2000^\circ\text{C}$), при которой диссоциация молекул H_2 происходит с достаточно большой скоростью. Газовая фаза представляет собой смесь углеродсодержащего газа (метан, пары ацетона, метанола и др., обычно в концентрации до 5%) с водородом. При контакте с поверхностью активатора наряду с атомами водорода образуются возбужденные углеродсодержащие молекулы и радикалы, которые переносятся к поверхности подложки, где и происходит процесс осаждения пленки.

Для электрической активации используют различные формы электрического разряда (дуговой, тлеющий) с применением как постоянного, так и переменного тока (ВЧ-, СВЧ-, импульсный режим). Каждый из вариантов электрического метода имеет свои достоинства и недостатки. Например, в дуговом разряде удастся реализовать высокие скорости осаждения — десятки и сотни микрон в час. При СВЧ-активации возникающая плазма обеспечивает однородные условия осаждения на большой площади поверхности подложки.

В зависимости от цели работы в качестве подложки используют металлы (W, Mo), кремний (шайбы с зеркально-гладкой поверхностью, обычно применяемые в микроэлект-

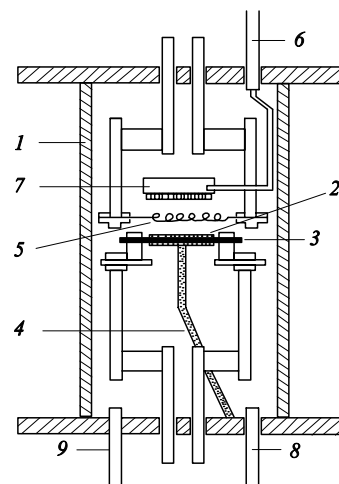


Рис. 1. Схема реактора для газофазного осаждения алмазных пленок с термической активацией.³

1 — корпус реактора, 2 — подложка, 3 — нагреватель подложки, 4 — термopapa, 5 — нагретая вольфрамовая проволока, 6 — ввод газа, 7 — диффузор, 8 — трубопровод к вакуумному насосу, 9 — трубопровод к манометру.

ронике), стеклоуглерод и др. Затравкой при кристаллизации служат микрокристаллы алмаза, которыми «засевают» поверхность подложки. Кремниевую подложку в дальнейшем нетрудно стравить и получить так называемые свободные пленки. Если же в качестве подложки взять монокристалл алмаза (природного или синтетического), то происходит эпитаксиальное наращивание: растущая пленка повторяет кристаллическую структуру подложки и таким образом получается монокристалл (данные пленки называют гомоэпитаксиальными). Толщина пленок обычно составляет несколько микрон, но может достигать и нескольких миллиметров. Линейные размеры участка, покрытого алмазной пленкой, достигают 10×10 см и более, но для электрохимических работ обычно используют электроды с размерами $\sim 1 \times 1$ см.

Выше уже упоминалось, что для придания алмазной пленке электропроводности ее легируют (обычно в процессе роста) бором. Для этого в газовую фазу вводят летучее соединение бора, например триметилборат, в количестве от 10 до 10 000 частей на миллион, либо размещают вблизи активатора и подложки твердый источник бора. В последнем случае бор переводится в газовую фазу в результате применяемой активации. Эмпирическим путем установлено, что содержание бора в растущей пленке приблизительно пропорционально его содержанию в газовой фазе.¹⁴ Удельное сопротивление алмаза зависит от содержания бора в пленке: оно может меняться, например, от 10^4 (при содержании атомов бора в алмазе $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) до десятых и даже тысячных долей Ом·см (при содержании бора $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Соответственно уменьшению удельного сопротивления алмаз-диэлектрик последовательно приобретает свойства полупроводника, вырожденного полупроводника и далее полуметалла.

Энергия ионизации бора в алмазе велика по сравнению с тепловой энергией (kT). При комнатной температуре энергия активации составляет 0.37 эВ, а при высокой концентрации бора заметно снижается.¹⁵ Вследствие этого концентрация основных носителей заряда (дырок) на 2–3 порядка меньше, чем концентрация атомов бора (акцептора).

Следует отметить, что методы газофазного химического и физического осаждения широко используются для осаждения не только кристаллических (алмазных) пленок, но и пленок аморфного гидрогенизированного углерода a-C:H,¹⁰ в котором отсутствует дальний порядок в расположении

связей С—С (поэтому нет кристаллической структуры), но существует ближний порядок. Условно среди многообразия пленок аморфного углерода можно выделить графитоподобные и алмазоподобные. В первых преобладает sp^2 -гибридизация орбиталей атомов углерода, во вторых — sp^3 -гибридизация. Графитоподобные пленки отличаются сравнительно небольшой шириной запрещенной зоны (< 1 эВ) и имеют высокую электропроводность. У алмазоподобных пленок ширина запрещенной зоны 2–4 эВ и значительно более низкая проводимость; некоторые свойства таких пленок приближаются к свойствам алмаза (отсюда и их название).

Помимо тонких пленок в качестве электродов можно использовать и отдельные кристаллы алмаза, выращенные при высоких температуре и давлении. Такие кристаллы получают из раствора углерода в расплаве металлов (например, Ni–Fe–Mn) при давлении и температуре соответствующих области термодинамической стабильности алмаза; кристаллы легируют бором в процессе выращивания.

III. Кристаллическая структура и основные электрофизические характеристики алмазных пленок

1. Кристаллическая структура

Поликристаллические пленки состоят из кристаллитов, размер которых по мере роста пленки увеличивается примерно пропорционально ее толщине и достигает нескольких микрометров. Грани кристаллитов обычно создают характерную гранную морфологию поверхности пленки.

Совершенство кристаллической структуры выращенных пленок контролируют, снимая КР-спектры. Типичный спектр алмазной пленки приведен на рис. 2. Для кристаллического алмаза характерен узкий пик при частоте 1332 см^{-1} , обусловленный рассеянием первого порядка на кристаллической решетке. Неалмазной форме углерода с преимущественной sp^2 -гибридизацией орбиталей соответствуют две размытые полосы при ~ 1350 и $\sim 1550\text{ см}^{-1}$. Сравнивая на спектре высоты алмазного пика и максимума, обусловленного sp^2 -углеродом, следует иметь в виду, что рамановский сигнал, величина которого отложена по оси ординат на рис. 2, в 50 раз более чувствителен к неалмазной форме углерода, чем к кристаллическому алмазу.¹⁶ В лучших образцах, применяемых в качестве электродов, примесь неалмазной формы углерода не превышает 1% (что подтверждается независимыми электрохимическими измерениями). Согласно данным работы¹⁷, содержание этой примеси уменьшается в направлении от подложки к поверхности пленки. И все же современные физические методы исследования (КР- и оже-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия) не дают исчерпывающей характеристики включений неалмазной формы

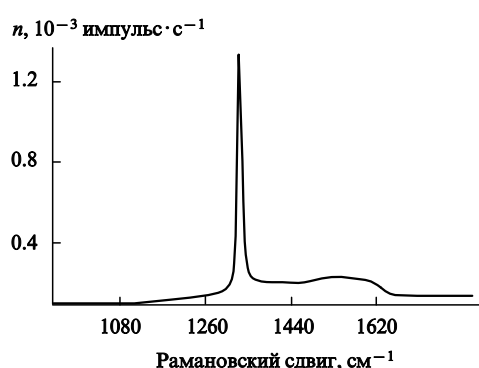


Рис. 2. КР-Спектр поликристаллической алмазной пленки.

углерода в поликристаллические алмазные пленки; эти включения выявляются с помощью именно электрохимических измерений.¹⁸

В поликристаллических алмазных пленках неалмазной формой прежде всего является разупорядоченный углерод межкристаллитных границ, выходы которых на поверхность алмаза удается наблюдать с помощью электронного микроскопа с высоким разрешением.¹⁹ Толщина межкристаллитных границ в алмазных пленках достигает нескольких нанометров. Помимо этого кристаллическая решетка пленок имеет различные дефекты. В ряде случаев отмечен тонкий (порядка нескольких нанометров) слой неалмазной формы, покрывающий поверхность алмазной пленки. Этот слой часто образуется на последних (плохо контролируемых) стадиях роста пленок после прекращения активации газовой фазы. Для его удаления образцы прогревают на воздухе при 520°C или кипятят в концентрированной HClO_4 , хромовой смеси или в растворах других сильных окислителей; в результате такой обработки неалмазная форма углерода окисляется до CO_2 .

2. Электропроводность пленок

Удельное сопротивление пленок алмаза определяется не только концентрацией, но и подвижностью свободных носителей заряда. Подвижность дырок в поликристаллических пленках обычно невелика, гораздо ниже, чем в природных монокристаллах (обычно порядка $1\text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$),^{20–22} хотя в некоторых случаях она составляет десятки и сотни $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см., например, работы^{23,24}). Подвижность дырок в монокристаллических (гомоэпитаксиальных) пленках на 1–2 порядка величины выше, чем в поликристаллических, выращенных в тех же условиях.²² В пленках аморфного алмазоподобного углерода подвижность на несколько порядков ниже, чем в кристаллическом алмазе.²⁰

Для изучения характера проводимости легированных поликристаллических пленок и его связи с кристаллической структурой применяли метод спектроскопии импеданса.²⁵ Полученные результаты позволили описать проводящую поликристаллическую пленку с помощью простой модели неоднородной среды. Согласно этой модели среда состоит из регулярно расположенных хорошо проводящих кристаллитов одного размера, разделенных плохо проводящими межкристаллитными границами, которые образуют непрерывную матрицу. Такая модель, несомненно, упрощает структуру реальной пленки, в которой существует распределение размеров кристаллитов по толщине, а отдельные столбчатые кристаллиты «прорастают» сквозь пленку на всю ее толщину. Все же модель можно использовать при исследовании умеренно легированных алмазных пленок. С помощью развитой для описанной модели теории комплексной проводимости неоднородной среды²⁶ удалось определить объемную долю граничной фазы в пленке ($\sim 5\%$, что по порядку величины согласуется с упомянутыми выше результатами КР-спектроскопии) и оценить удельные проводимости кристаллитов[†] и межкристаллитных границ, составившие соответственно 10^{-4} и $10^{-7}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Сходные выводы о характере проводимости поликристаллических пленок сделаны в работе²⁷. В более поздних исследованиях, посвященных детальному изучению частотной зависимости импеданса поликристаллических пленок,^{28–30} показано, что к электропроводности, обусловленной движением свободных дырок в зоне проводимости, при высоких температурах необходимо добавить составляющую, обусловленную перескоками дырок между локализо-

[†] В работах^{11,25} проводимость алмазных пленок была связана не с введением бора, а с наличием неидентифицированных примесей и/или дефектов, обусловленных специальными условиями осаждения (в частности, повышенной температурой подложки).

ванными ловушками (возможно, связанными с межкристаллитными границами).

IV. Пленки синтетического алмаза в качестве электродов: коррозионная стойкость и фоновые кривые ток – потенциал

При оценке новых электродных материалов используются при электролизе, в электроанализе, а также применяющихся для изготовления электрохимических сенсоров и других устройств, прежде всего обращают внимание на величину фонового тока и ширину той области потенциалов, в которой этот ток остается достаточно низким и не мешает измерениям, а также на коррозионную стойкость и стабильность материалов. Алмазный электрод удовлетворяет всем этим критериям.

Рассмотрим кривые ток – потенциал в растворах индифферентного электролита как исходную характеристику электродного поведения алмаза.^{31–33} Именно эти кривые служат тем «фоном», на котором проявляются кинетические, импедансные, фотоэлектрохимические, электроаналитические характеристики алмазных электродов.

Преимущество алмазных электродов — широкая область малых фоновых токов, которую иногда называют областью идеальной поляризуемости, наглядно проявляется при сравнении с другими углеродными материалами, широко применяющимися в качестве электродов (платиной, стеклоуглеродом, графитом и др.).

На рис. 3 приведены характерные поляризационные кривые, снятые в растворе индифферентного электролита (0.5 M H₂SO₄) в потенциодинамическом режиме циклирования потенциала на поликристаллических алмазных тонкопленочных электродах, а также на традиционно применяемых в электрохимии электродах из платины и высокоориентированного пирографита.

Согласно данным работы³², среди алмазных пленок, использующихся в качестве электродов, можно выделить «хорошие» и «плохие» в зависимости от ширины области идеальной поляризуемости. У «хороших» пленок этот диапазон достигает ~3 В при значениях плотности тока j , составляющих несколько мА·см⁻², и по крайней мере ~1.5 В при j , составляющих несколько десятых долей мкА·см⁻² (рис. 3,а). У плохих пленок область идеальной поляризуемости значительно уже (см. рис. 3,б); наблюдается также заметный гистерезис, что, естественно, ограничивает возможности их применения в качестве электродов. Точного

определения «хороших» пленок в работе³² не дано, но указано, что они получаются при пониженном (~1%) содержании углеродсодержащего газа (метана) в реакционной смеси («плохие» пленки образуются при содержании метана ~4%).

Сравнение фонового тока для алмаза и стеклоуглерода показало, что на алмазе этот ток на порядок ниже.³⁴

Что касается коррозионной стойкости в агрессивных средах и при экстремальных потенциалах, то алмаз демонстрирует ее в полной мере. Многократное повторение циклов изменения потенциала на алмазном электроде от значений потенциала катодного выделения водорода до потенциала анодного выделения кислорода в агрессивном растворе 1 M HNO₃ + 0.1 M HF никак не изменило ни поверхностную морфологию алмаза (по данным электронной микроскопии), ни соотношение алмазной и неалмазной форм углерода на поверхности электрода (судя по КР-спектрам). Электроды из стеклоуглерода и пирографита в этих же условиях подверглись сильному разрушению.³⁵ Аналогичное исследование было проведено в растворе 1 M HNO₃ + 2 M NaCl при потенциалах анодного выделения хлора.³⁶ И в этом случае ни морфология поверхности алмаза, ни содержание на ней примесей, как показали результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, не изменились.

В то же время продолжительное «циклирование» потенциала алмазного электрода в концентрированном (15%) растворе КОН может привести к коррозионному разрушению поверхности алмаза. Степень и характер этого разрушения зависят от условий выращивания алмаза, но эта связь не вполне четко выявлена. Наиболее подвержены разрушению межкристаллитные границы, состоящие из неалмазной формы углерода.³⁷

В некоторых случаях (вероятно, при наличии скрытых дефектов в пленке) продолжительная поляризация алмазного электрода в растворе вызывает появление в нем микроотверстий, по которым электролит проникает к подложке.^{38–40} На поверхности электродов также могут существовать неактивные участки,⁴¹ появляющиеся вследствие локального отслаивания алмазных пленок от подложки, или, возможно, неравномерного легирования алмаза бором. Но хорошо приготовленные пленки не только сами противостоят коррозии, но и служат надежной защитой для металлической подложки.^{39, 42, 43}

Если алмазная пленка получена в среде газообразного водорода, то ее поверхность покрыта монослоем водорода и отличается гидрофобностью. Такой тип поверхности получается и после обработки алмаза в водородной плазме.⁴⁴ Напротив, на окисленной поверхности алмаза находятся оксигруппы и потому она гидрофильна.^{32, 45} Эти два типа поверхности можно реализовать также с помощью электрохимической обработки — соответственно катодной или анодной поляризацией в водном растворе электролита.⁴⁶

В заключение рассмотрим свойства электродов из алмазоподобного углерода. Данных здесь немного, и они отчасти противоречивы. Например, в статье⁴⁷ сообщается, что даже очень тонкие пленки (толщиной 50 нм) хорошо противостоят коррозии, в то же время в работах^{48, 49} отмечено, что такие пленки оказались проницаемыми для электролита, который проникая к металлической подложке, вызывал ее коррозию, и это в конце концов привело к отслаиванию пленки. Пленки алмазоподобного углерода субмикронной толщины оказались более стойкими. Кривые фоновый ток – потенциал напоминают аналогичные кривые для алмазного электрода (см. рис. 3,а,б), но область идеальной поляризуемости более узкая.⁵⁰

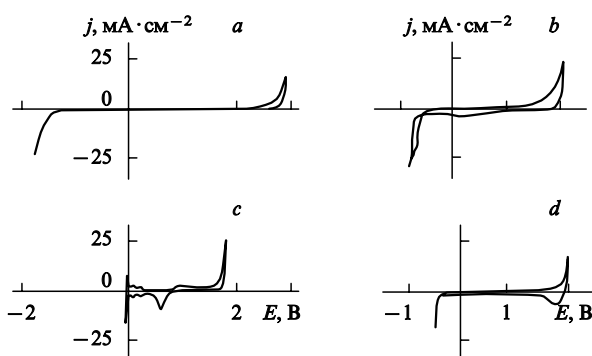


Рис. 3. Поляризационные кривые электрода из поликристаллического алмаза (а, б), платины (с) и высокоориентированного пирографита (базовая плоскость) (d) в 0.5 M H₂SO₄.³³

а — «хорошая» пленка, б — «плохая» пленка; потенциал измерялся относительно нормального водородного электрода (НВЭ).

V. Спектроскопия импеданса и полупроводниковые свойства алмазного электрода

1. Линейный импеданс. Эквивалентные схемы

Измерение частотных характеристик электрохимических систем позволяет получить сведения об их микроскопической структуре, а также о природе и кинетике протекающих в них процессов переноса заряда. При измерении линейного импеданса на электрохимическую ячейку накладывают гармонический электрический сигнал с частотой f и, анализируя тем или иным прибором спектр отклика системы, измеряют действительную ($\text{Re}Z$) и мнимую ($\text{Im}Z$) составляющие импеданса Z .

Наибольшее внимание в импедансе алмазных электродов привлекают следующие особенности: полупроводниковый характер алмаза (для умеренно легированных пленок) и особый тип частотной зависимости импеданса, характерный для абсолютного большинства пленок.

В общем виде импеданс тонкопленочного электрода можно представить одной из трех эквивалентных схем, изображенных на рис. 4. Схема на рис. 4,а включает две RC -цепочки, одна из которых относится собственно к алмазной пленке, а другая — непосредственно к границе раздела алмаз/раствор электролита. В первой цепочке сопротивление R_s — это омическое сопротивление алмазной пленки; C_g — геометрическая емкость пленки; во второй C_{sc} — дифференциальная емкость области пространственного заряда на границе раздела алмаз/раствор, а R_F — дифференциальное сопротивление процессу переноса заряда на этой границе (так называемое фарадеевское сопротивление).

Геометрическая емкость у большинства пленок мала — порядка $10^{-10} \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$; соответствующий импеданс по порядку величины больше, чем сопротивление пленки R_s (за исключением очень слабо легированных пленок), и им можно пренебречь. В этом случае мы получаем простую эквивалентную схему из трех элементов (рис. 4,б), которая известна как схема Рэндлса — Эршлера.⁵¹ Существенно, что все элементы в рассмотренных выше схемах не зависят от частоты сигнала. На рис. 4,с представлена схема, включающая частотно-зависимый элемент с постоянным сдвигом фазы (CPE) (см. ниже).

В некоторых случаях спектры импеданса алмазных электродов хорошо описываются эквивалентной схемой (см. рис. 4,б) с практически частотно-независимой (в интервале $1 - 10^5 \text{ Гц}$) емкостью.⁵² На рис. 5 представлена функция квадрата величины, обратной емкости C_{sc} , от потенциала поликристаллического алмазного электрода E в растворе

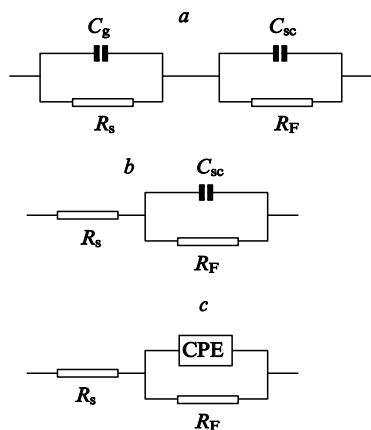


Рис. 4. Эквивалентные схемы импеданса. Обозначения элементов схем — см. текст.

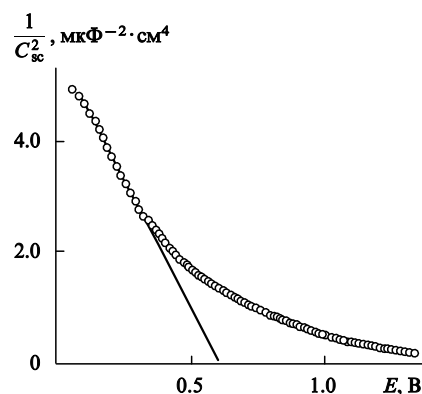


Рис. 5. График Мотта — Шоттки для легированного бором поликристаллического электрода с частотно-независимой емкостью в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.⁵²

$0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ — график Мотта — Шоттки.⁶ Физически он отражает зависимость толщины слоя пространственного заряда в полупроводнике от потенциала. Пространственный заряд обусловлен тем, что приповерхностная область полупроводника обеднена подвижными носителями заряда (так называемый обедненный слой). Экстраполяция прямой до пересечения с осью потенциалов дает потенциал плоских зон электрода E_{fb} , а по наклону прямой можно определить концентрацию нескомпенсированных акцепторов в полупроводнике, пользуясь формулой

$$N_a = -\frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{d(C_{sc}^{-2})}{dE} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона; ϵ и ϵ_0 — диэлектрические проницаемости алмаза и вакуума соответственно. При выводе формулы (1) принято, что, во-первых, при поляризации электрода все падение потенциала происходит в области пространственного заряда (а, например, не в слое Гельмгольца на межфазной границе); во-вторых, не происходит ионизации «глубоких» акцепторов, и, в-третьих, измеренная емкость — это именно емкость области пространственного заряда C_{sc} (и не включает, к примеру, емкости поверхностных состояний, адсорбционной емкости и т.п.). Для обсуждаемого электрода (см. рис. 5) $N_a \approx 3.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Обедненный слой обычно образуется в широкозонном легированном полупроводнике, контактирующем с другой фазой (металлом, раствором электролита или вакуумом). Потенциальный барьер, связанный с образованием обедненного слоя (в частности, при контакте с проводящей фазой), называется барьером Шоттки. Контакт поликристаллических алмазных пленок с некоторыми металлами (Au, Pt, Pd) обладает выпрямляющим действием (см., например, работы^{53,54}), а его емкостные характеристики напоминают характеристики контакта алмаз/раствор индифферентного электролита.

Однако образцы с частотно-независимой емкостью — скорее исключение, чем правило. Обычно емкость алмазных электродов зависит от частоты. На рис. 6 приведен характерный годограф импеданса (спектр импеданса электрода на комплексной плоскости).⁵⁵ При высоких частотах ($1 - 100 \text{ кГц}$) годограф представляет собой прямую, не проходящую через начало координат (см. рис. 6,а). Подобная форма импеданса наблюдалась в ряде работ (см., например,^{56–59}). При низких частотах наблюдается искривление зависимости $-\text{Im}Z - \text{Re}Z$, обусловленное наличием в эквивалентной схеме фарадеевского сопротивления (см. рис. 6,б); при анодной или катодной поляризации в связи с уменьшением R_F кривизна становится еще заметнее, и низкочастотная часть кривой приближается к полуокружности.

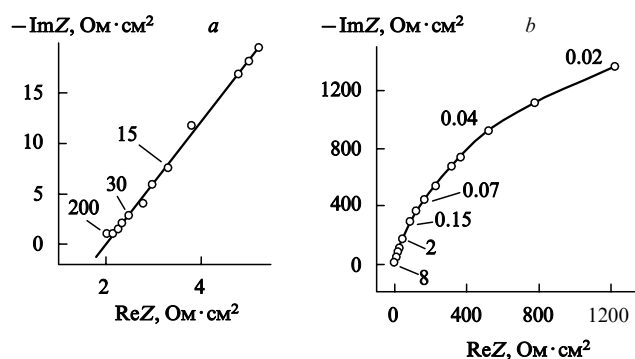


Рис. 6. Высоочастотная (а) и низкочастотная (б) части годографа импеданса монокристаллического электрода в 0.5 М Н₂SO₄ при стационарном потенциале.⁵⁵

Числа на кривых — частоты измерительного сигнала, кГц.

Такой характерный тип частотной зависимости свидетельствует о наличии в эквивалентной схеме электрода так называемого элемента с постоянным сдвигом фазы (constant phase element, CPE). Его импеданс равен⁵¹

$$Z_{\text{CPE}} = \sigma^{-1}(i\omega)^{-a}, \quad (2)$$

где частотно-независимый параметр σ имеет размерность $\text{Ф}^a \cdot \text{Ом}^{a-1} \cdot \text{см}^{-2}$; показатель a определяет характер частотной зависимости; i — мнимая единица; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота переменного тока. Для анализа спектров импеданса используется эквивалентная схема (см. рис. 4,с), полученная из схемы Рэндлса–Эршлера (см. рис. 4,б) путем замены частотно-независимой емкости на элемент постоянной фазы. Расчеты элементов эквивалентной схемы обычно проводят по методу наименьших квадратов путем минимизации среднего квадратичного отклонения логарифма модуля импеданса, измеренного при различных частотах, от логарифма модуля импеданса, рассчитанного для эквивалентной схемы, с использованием соответствующей компьютерной программы.⁶⁰

Типичные значения σ , a , а также сопротивления пленок R_s , вычисленного удельного сопротивления алмаза ρ и фарадеевского сопротивления R_F приведены в табл. 1 для поли- и монокристаллических (тонкопленочного и компактного) алмазных электродов,⁵⁵ а также для электрода из аморфного алмазоподобного углерода.^{50,61} Сопоставление данных, представленных в таблице, позволяет заключить, что как в качественном (вид эквивалентной схемы, наличие в ней элемента постоянной фазы), так и в количественном (типичные значения параметров a и σ) отношении поли- и монокристаллические электроды практически не отличаются друг от друга: a меняется в узкой области от 0.9 до 0.96, $\sigma \approx 1-3 \text{ мкФ}^{a-1} \cdot \text{Ом}^{a-1} \cdot \text{см}^{-2}$, $R_F \approx 10^4-10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (в растворе индифферентного электролита при стационарном потенциале). Если принять, что измеренные интегральные параметры импеданса a и σ характеризуют двойной электрический слой на алмазных электродах, то можно заключить, что у поли- и монокристаллических образцов строение этого слоя приблизительно одинаково. Более того, строение двойного электрического слоя в целом одинаково у электродов из кристаллического алмаза и широкозонного алмазоподобного углерода.

Весьма высокие значения фарадеевского сопротивления R_F отражают отмеченные выше низкие фоновые токи и обуславливают исчезающе малую коррозию алмаза в водных растворах. Большие по сравнению с другими полупроводниковыми электродами величины σ свидетельствуют о высоком уровне легирования исследованных алмазных пленок (концентрация акцепторов $N_a \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Таблица 1. Значения параметров a , R_s ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$), σ ($\text{мкФ}^{a-1} \cdot \text{Ом}^{a-1} \cdot \text{см}^{-2}$), ρ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) и R_F ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$), найденные при изучении импеданса поли- и монокристаллических алмазных пленок в растворе 0.5 М Н₂SO₄.

Электрод	Подложка	Толщина пленки, мкм	a	R_s	σ	ρ	R_F
Поликристаллическая пленка	W	2.4	0.92	1.5	1–1.5	$0.7 \cdot 10^4$	10^4-10^7
Монокристаллическая пленка	Синтетический монокристалл алмаза	10	0.96	32	2.7	0.1	10^6-10^8
Монокристалл ^a	—	—	0.92	2.8	2.5	30	10^6
Аморфная алмазоподобная пленка	Стекло-углерод	0.07	0.9	—	0.05	$0.8 \cdot 10^5$	10^6

^a Монокристалл, выращенный при высоких давлениях и температуре.

Отметим, что определенные экстраполяцией графиков Мотта–Шоттки значения потенциала плоских зон E_F по данным разных авторов лежат в области от 0.5 (см.⁵²) до 1.2 В (см.⁵⁵) (относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ)). Отчасти такой разброс может быть объяснен различной степенью окисления поверхности алмаза (следствие предварительной обработки образцов). Известно,⁶ что при анодном окислении многих полупроводниковых материалов их потенциал плоских зон сдвигается в сторону положительных, а при катодном восстановлении — в сторону отрицательных значений; это в значительной степени вызвано изменением дипольного скачка потенциала, связанного с монослоем кислорода, адсорбированного на поверхности электрода, и обусловленного полярностью связей С–О.

В заключение отметим, что в эквивалентной схеме электрода, содержащей CPE, не было обнаружено отдельной частотно-независимой емкости, которая бы относилась к области пространственного заряда в алмазе.⁶² Это означает, что именно элемент CPE, с его характерной для полупроводниковых электродов зависимостью от потенциала (подробнее см. раздел V.2), описывает свойства области пространственного заряда.⁶²

Недавно были впервые использованы в качестве электродов кристаллы алмаза, выращенные при высоких температуре и давлении. Их импедансные характеристики близки к характеристикам тонкопленочных электродов (см. табл. 1).^{63,64}

2. О природе частотной зависимости дифференциальной емкости алмазных электродов

Частотная зависимость емкости, которая вытекает из годографа импеданса (см. рис. 6), естественно, обуславливает частотную зависимость наклона прямой на графике Мотта–Шоттки.⁶⁵ Исследователям, занимающимся изучением частотной зависимости дифференциальной емкости алмазных электродов, необходимо найти ответы на два основных вопроса: во-первых, какие процессы приводят к возникновению такой зависимости, во-вторых, каким образом ее удобнее всего формально представить.

Природа частотной зависимости наклона графиков Мотта–Шоттки для полупроводниковых электродов обсуждается уже более 30 лет (см., например, работы^{6,66}). В качестве возможных причин ее появления называли частотную зависимость диэлектрической релаксации в области пространственного заряда,⁶⁷ шероховатость поверхности электрода,⁶⁶ медленную ионизацию глубоких доноров (акцепторов) в области пространственного заряда полупроводника,⁶⁸ влияние поверхностных состояний.

В работе⁶⁹ рассмотрена проблема частотной зависимости емкости в приложении к алмазному электроду с учетом того, что шероховатость поверхности электрода не обязательно должна приводить к возникновению в его импедансе элемента постоянной фазы.⁷⁰ В качестве предварительного объяснения частотной дисперсии графиков Мотта–Шоттки алмазных электродов принята гипотеза⁵⁹ о замедленной ионизации атомов с глубоко лежащим уровнем энергии (например, бора) в области пространственного заряда в кристаллах алмаза. В пользу такого объяснения говорит то, что величина σ закономерно изменяется при изменении толщины слоя пространственного заряда (в соответствии с теорией Шоттки), в то время как a практически не зависит ни от потенциала, ни от разбавления раствора, т.е. от факторов, влияющих на состояние поверхности электрода. Поэтому было сделано заключение, что наблюдаемая частотная зависимость емкости не связана с поверхностными состояниями, а определяется процессом, протекающим в объеме алмаза.[‡]

На примере алмазного электрода рассмотрим различные формы представления графиков Мотта–Шоттки для случаев, когда они являются частотно-зависимыми. Как отмечалось выше, эта ситуация типична для электрохимии разнообразных полупроводниковых электродов. Рисунки 7 и 8 иллюстрируют три различных способа представления

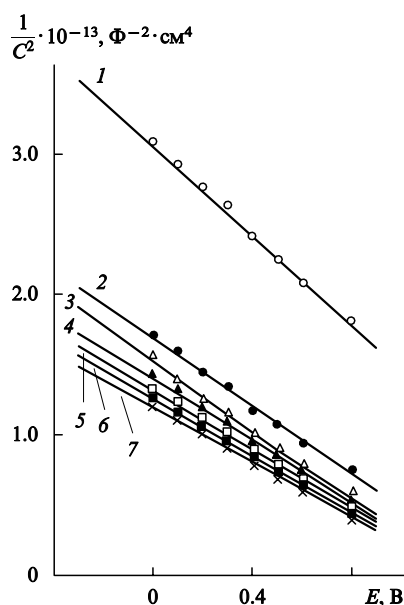


Рис. 7. График Мотта–Шоттки для легированного бором монокристаллического электрода с частотно-зависимой емкостью в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Частота, Гц: 1 — 21 544; 2 — 10 000; 4 — 4642; 5 — 2154; 6 — 1000; 7 — 215; 3 — кривая рассчитана для C_{calc} ,⁶⁹ значения потенциала измерены относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ).

[‡] Почему дифференциальная емкость некоторых алмазных электродов не зависит от частоты, до сих пор остается не объясненным.

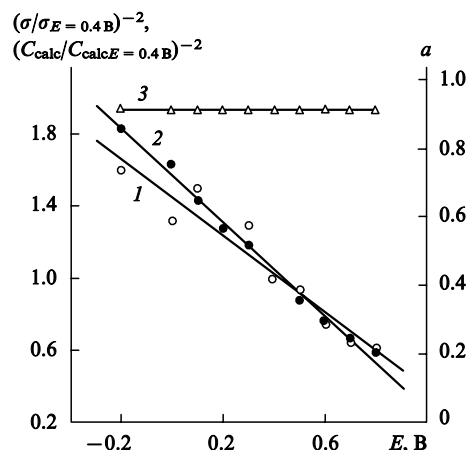


Рис. 8. Зависимости величин $(\sigma/\sigma_E = 0.4 \text{ В})^{-2}$ (1), $(C_{\text{calc}}/C_{\text{calc}E = 0.4 \text{ В}})^{-2}$ (2) и a (3) от потенциала для монокристаллического электрода (расчет по данным рис. 7).⁶⁹ Значения потенциалов измерены относительно ХСЭ.

таких графиков. Один из них — «веер» прямых $C^{-2}-E$, построенных по значениям емкости, непосредственно измеренным при заданных частоте (для ряда частот) и потенциале (см. рис. 7). Второй — график $C_{\text{calc}}^{-2}-E$ (см. рис. 8, кривая 2). При построении реальная эквивалентная схема электрода (см. рис. 4,с) была приближенно заменена на более простую (см. рис. 4,б), в которой место элемента постоянной фазы занимает частотно-независимая емкость. По существу C_{calc} — это емкость C_{sc} , усредненная по всей исследованной области частот f переменного тока. Поскольку при этом использовался массив экспериментальных данных для всего диапазона частот, полученную величину C_{calc} формально можно считать частотно-независимой. Наконец, третий способ (для случаев, когда в эквивалентной схеме присутствует элемент постоянной фазы) — это график $\sigma^{-2}-E$ (см. рис. 8, кривая 1). Отметим, что $\sigma \rightarrow C_{\text{calc}}$ при $a \rightarrow 1$.

Сравнивая перечисленные выше способы, обратим внимание на то, что график $\sigma^{-2}-E$ и в самом деле не зависит от частоты, поскольку σ — величина частотно-независимая по определению (см. формулу (2)). Его можно считать наиболее универсальным и использовать для сопоставления результатов различных опытов, поскольку здесь исключен вклад собственно частотно-зависимого элемента. Однако, учитывая размерность σ , нельзя корректно сопоставлять результаты расчета с результатами опубликованных прямых емкостных измерений на алмазных электродах.

При использовании зависимости $C_{\text{calc}}^{-2}-E$ проблем с размерностью не возникает, но некоторая формализованность величины C_{calc} является недостатком такой формы представления графика Мотта–Шоттки.

Веер прямых $C^{-2}-E$ можно интерпретировать как проявление какого-то медленного процесса (например, упомянутой выше ионизации глубокого акцептора), протекающего на поверхности или в области пространственного заряда полупроводника. К сожалению, природа частотной зависимости дифференциальной емкости неизвестна, поэтому приводившиеся в литературе величины концентрации акцепторов в алмазе, вычисленные по теории Шоттки для произвольной частоты измерительного сигнала, следует считать лишь приближенными. Но для целей качественного сравнения электродов из одного и того же полупроводникового материала нам представляется более удобным использовать зависимости $\sigma^{-2}-E$ (особенно для случаев, когда показатель степени a близок к 1) или $C_{\text{calc}}^{-2}-E$.

VI. Кинетика электродных реакций

1. Кинетика внешнесферных реакций. Металлоподобные алмазные электроды

Электрохимические реакции принято делить на внешнесферные (протекающие без разрыва межатомных связей в реагирующей молекуле) и внутрисферные (протекающие с разрывом или образованием таких связей). Примером внешнесферных реакций является электронный перенос в системе ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, а внутрисферных — окисление и восстановление молекул воды с выделением соответственно O_2 и H_2 . Обсуждение кинетики на алмазном электроде начнем с реакций первого типа.

Ряд внешнесферных реакций был исследован методом потенциодинамических кривых с линейной разверткой потенциала. Этот метод оказался удобным как для качественной, так и для количественной характеристики поведения электродов. Теория метода рассмотрена в монографиях^{71, 72}.

Типичные циклические вольтамперограммы, снятые в четырех окислительно-восстановительных системах, представлены на рис. 9. В растворах $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$, $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ протекают внешнесферные реакции, в системе хинон/гидрохинон — внутрисферная. Характерная форма всех кривых с пиками анодного и катодного токов свидетельствует о том, что во всех случаях стадия переноса заряда на межфазной границе достаточно быстрая; протекание реакции затрудняется вследствие недостаточно быстрого массопереноса реагента в растворе к поверхности электрода. Подобные кривые были получены в ряде работ для систем ферроцианид/феррицианид,⁷⁴ хинон/гидрохинон,⁷⁵ ионов Ce^{3+} (см.⁷⁶) и др.

Анализ подобных кривых позволяет определить следующие характеристики диффузии и межфазного переноса зарядов: коэффициент диффузии, коэффициенты переноса катодной (α) и анодной (β) реакций, а также константу скорости (k^0). Качественно, чем больше разность потенциалов катодного и анодного пиков тока ΔE_p , тем менее обратима электродная реакция. Согласно теории электродной кинетики,^{71, 72} для обратимой одноэлектронной реакции при комнатной температуре $\Delta E_p = 56$ мВ независимо от концентрации реагента и скорости развертки потенциала. Для систем, вольтамперограммы которых приведены на рис. 9, а–с, значения ΔE_p составили 88, 72 и 65 мВ соответ-

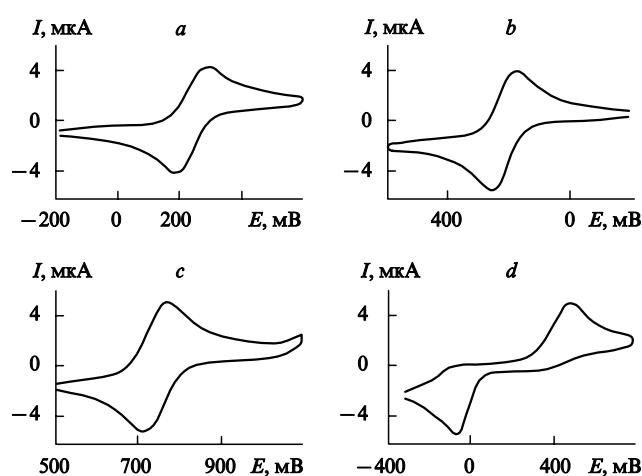


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы в 10^{-4} М растворах $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (а), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ (б), $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ на фоне 0.1 М KCl (с) и хинон/гидрохинон на фоне 0.1 М HClO_4 (д).⁷³ Значения потенциала измерены относительно НКЭ.

венно.⁷³ Следовательно, на относительно сильно легированном поликристаллическом электроде рассматриваемые процессы протекают в режиме квазиобратимой реакции. Напротив, в системе хинон/гидрохинон электродная реакция заметно необратима: $\Delta E_p = 560$ мВ. Эти качественные оценки коррелируют со значениями констант скорости, определенными для перечисленных окислительно-восстановительных систем.⁷⁷

Реагент	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$	$\text{IrCl}_6^{2-/3-}$	Хинон/гидрохинон
$k^0, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-6}$

Значения констант скорости сильно зависят как от степени легирования алмаза бором (см. ниже), так и от предварительной подготовки поверхности электрода, и здесь приведены в иллюстративных целях. В целом, на основании исследования ряда систем (включая метилвиologen; $\text{FeL}_3(\text{ClO}_4)_2$, где L — *o*-фенантролин; 1,1'-диметоксиферроцен и др.) были сделаны следующие качественные выводы:^{78, 79} внешнесферные реакции ближе к обратимым, чем внутрисферные; реакции в системах с положительным равновесным потенциалом ближе к обратимым, чем в системах с отрицательным потенциалом;⁸ на сильно легированном металлоподобном алмазе скорость реакции выше, чем на умеренно легированных электродах, характеризующихся полупроводниковыми свойствами. Но даже на металлоподобных алмазных электродах скорость реакций заметно ниже, чем на металлических электродах с высокой электрокаталитической активностью, например на платине. Следовательно, актуальна проблема улучшения электрокаталитических свойств алмазных электродов, предназначенных для практического применения. Первые опыты показали,^{80, 81} что при осаждении микроколичеств платины на поверхность алмазного электрода снижается перенапряжение катодных реакций.

2. Полупроводниковые свойства алмаза и электродная кинетика

Количественное исследование систем $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, хинон/гидрохинон,⁸¹ $\text{Ce}^{3+/4+}$ было выполнено в работах^{75, 80}. Экспериментально измерены зависимости потенциалов пиков E_p анодного и катодного токов на потенциодинамических кривых от логарифма скорости развертки потенциала v ; данные для системы хинон/гидрохинон приведены на рис. 10.⁷⁵ По наклону прямой (на рис. 10, с) с использованием теории метода потенциодинамических кривых⁷² были вычислены значения кажущихся коэффициентов переноса катодной и анодной реакций.

В табл. 2 приведены измеренные значения α и β , типичные для моно- и поликристаллических тонкопленочных электродов, а также для монокристалла, выращенного при высоких давлениях и температуре в растворах Ce^{3+} и Ce^{4+} . Для системы $\text{Ce}^{3+/4+}$ (как и для двух других систем $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+/4+}$ и хинон/гидрохинон) коэффициенты переноса невелики, особенно для катодной реакции, и $\alpha + \beta$ оказывается меньше единицы. Согласно теории электрохимической кинетики на полупроводниках⁶ в случае «идеального» полупроводникового электрода коэффициенты переноса для реакции, идущей с участием дырок, должны составлять: $\alpha = 0$, $\beta = 1$; $\alpha + \beta = 1$. На практике, однако, идеальный случай встречается крайне редко даже для монокристаллических полупроводниковых материалов (кремний, арсенид галлия и т.п.), технология получения которых гораздо совершеннее, чем технология получения поликристаллического CVD-алмаза.

§ В эту закономерность не укладывается система $\text{Ce}^{3+/4+}$ (см.⁷⁵), которая подробнее обсуждается в следующем разделе.

¶ Напомним, что реакции в системе хинон/гидрохинон являются внутрисферными.

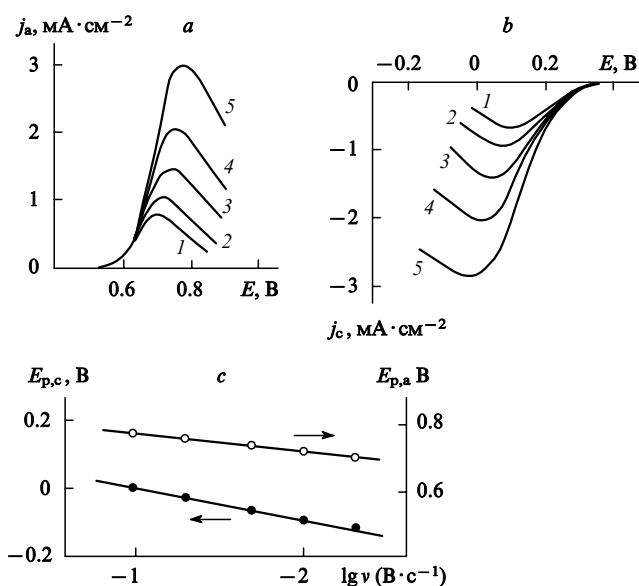


Рис. 10. Потенциодинамические кривые, снятые при линейной развертке потенциала при окислении гидрохинона (0.01 М) (а) и восстановлении хинона (0.01 М) (б) в 0.5 М H_2SO_4 на поликристаллическом алмазном электроде, и зависимости потенциалов катодного ($E_{p,c}$) и анодного ($E_{p,a}$) пиков тока от логарифма скорости развертки (с).⁷⁵ Скорость развертки потенциала, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 0.005, 2 — 0.01, 3 — 0.02, 4 — 0.05, 5 — 0.1. Значения потенциала измерены относительно ХСЭ.

Причиной отклонения от «идеальности» является, по-видимому, то, что при поляризации электрода часть межфазного скачка потенциала теряется в слое Гельмгольца (например, вследствие высокой плотности поверхностных состояний). В результате этого коэффициенты переноса α и β имеют промежуточные значения между характерными для полупроводников (0 или 1) и металлов (~ 0.5).

Экстраполяция годографа импеданса (см. рис. 6,а) до пересечения с осью $\text{Re}Z$ дает сопротивление алмазной пленки R_s , из которого можно вычислить удельное сопротивление алмаза ρ . На рис. 11 представлены зависимости R_F от ρ для двух окислительно-восстановительных систем. Видно, что, во-первых, скорость реакции в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ примерно на три порядка величины выше, чем в системе хинон/гидрохинон, что согласуется с приведенными выше значениями констант скорости; во-вторых, в широком интервале значений удельного сопротивления алмаза наблюдается прямая пропорциональность между R_F и удельным сопротивлением. Для алмазных электродов такая зависимость была впервые обнаружена авторами работы⁸⁰. Она отражает фундаментальный закон кинетики реакций на полупроводниковых электродах: скорость электрохимической реакции пропорциональна концентрации свободных носите-

Таблица 2. Кинетические характеристики алмазных электродов в растворе 0.01 М Ce^{3+} (или Ce^{4+}) + 0.5 М H_2SO_4 .

Электрод	α	β	k^0 , $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$
Поликристаллическая пленка ⁵⁵	0.16	0.46	$6 \cdot 10^{-9}$
Монокристаллическая пленка ⁵⁵	0.2	0.43	$6.5 \cdot 10^{-7}$
Монокристалл, выращенный при высоких давлениях и температуре ⁶³	0.33	0.27	$4.4 \cdot 10^{-6}$

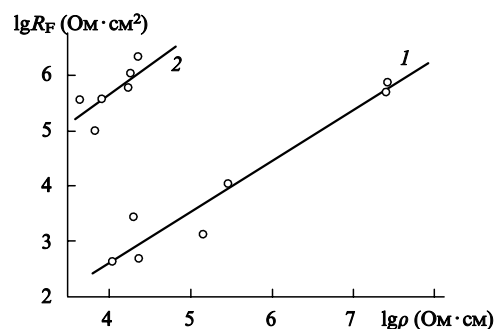


Рис. 11. Зависимость фарадеевского сопротивления при равновесном потенциале в системах $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (1) и хинон/гидрохинон (2) от удельного сопротивления пленок.⁸³

лей на поверхности электрода. Действительно, концентрация дырок в объеме алмаза p_0 обратно пропорциональна его удельному сопротивлению ρ .[†] Концентрация дырок на поверхности электрода p_s связана с p_0 уравнением Больцмана⁶

$$p_s = p_0 \exp\left(-\frac{e\phi_{sc}}{kT}\right),$$

где ϕ_{sc} — скачок потенциала в слое пространственного углерода.

Если предположить, что химическое взаимодействие алмаза с раствором, а следовательно, и распределение потенциала на границе раздела алмаз/раствор, не зависит от уровня легирования алмаза бором, то при выбранном электродном потенциале, который задается окислительно-восстановительной системой в растворе, величина $e\phi_{sc}$ для всех электродов одна и та же. Следовательно, скорость реакции ($\sim 1/R_F$) должна быть обратно пропорциональна удельному сопротивлению алмаза, что и наблюдается в экспериментах.

3. Кристаллическая структура и электродная кинетика: сравнение электродов из моно- и поликристаллического алмаза и аморфного углерода

Поликристаллические алмазные пленки — гетерогенные системы, состоящие из алмазных кристаллитов и разупорядоченного углерода межкристаллитных границ (см. раздел III). Возникает вопрос: в какой мере межкристаллитные границы влияют на электрохимические свойства поликристаллических алмазных электродов? Для ответа на этот вопрос следует сопоставить электрохимическое поведение кристаллического алмаза и аморфного алмазоподобного углерода, который можно условно рассматривать в качестве модели вещества межкристаллитных границ в поликристаллическом алмазе.

Сравнение показывает, что кинетические характеристики (α , β) моно- и поликристаллических алмазных электродов близки. В растворах окислительно-восстановительных систем и те, и другие обладают электрокаталитической активностью (хотя и не очень высокой, что характерно для полупроводниковых электродов).

Свойства аморфного углерода изменяются в очень широких пределах. «Графитоподобные» тонкопленочные электроды по своим электродным свойствам напоминают традиционные углеродистые материалы (например, стеклоуглерод); окислительно-восстановительные реакции на них протекают с большой скоростью. На «алмазоподобных»

[†] При обсуждении связи концентрации дырок в образцах с их удельным сопротивлением принято, что подвижность дырок не зависит от концентрации бора в образце.

электродах, напротив, пики токов окисления и восстановления в таких системах, как $\text{Ce}^{3+/4+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ и хинон/гидрохинон отсутствуют; измеряемый ток не отличается от тока фона. Поскольку алмазоподобный углерод оказался совершенно электрохимически неактивным, то можно заключить, что междолинные границы практически не вносят вклада в электродное поведение поликристаллического алмаза; оно целиком определяется алмазными кристаллитами. Этот вывод опирается на сопоставление импедансных (см. табл. 1) и кинетических (см. табл. 2) характеристик поли- и монокристаллических алмазных пленок и справедлив, по крайней мере, в области умеренных поляризаций электрода.⁵⁵

В то же время при высоких анодных потенциалах (+1.7 В относительно НВЭ перед самым началом выделения кислорода) на поляризационной кривой поликристаллического электрода в растворе индифферентного электролита (подобной той, что изображена на рис. 3,а) наблюдается небольшой пик.³² Его высота — всего $\sim 1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, поэтому на рис. 3,а (и на других подобных графиках) он не заметен. По количеству пропущенного электричества, соответствующего этому пику тока, можно заключить, что за один «проход» кривой в реакцию вступает $\sim 0.05\%$ монослоя вещества на поверхности электрода. Этот пик тока сильнее выражен для алмазных пленок с относительно высоким содержанием неалмазного углерода. На монокристаллических электродах он не наблюдается. По мнению авторов работы³², этот пик тока обусловлен окислением неалмазного углерода междолинных границ, который менее стоек к окислению, чем кристаллический алмаз. Других существенных особенностей в электродном поведении алмаза, которые можно было бы связать с междолинными границами, обнаружено не было.

В заключение отметим, что и широкозонный алмазоподобный углерод а-С:Н, обычно электрохимически не активный, приобретает электродную активность после введения в объем пленки (в ходе ее осаждения) достаточно большого количества ($\sim 10 \text{ ат.}\%$) платины. Полученные а-С:Н/Рт-электроды по виду потенциодинамических кривых, а также по значениям кинетических характеристик качественно напоминают поликристаллические алмазные (легированные бором) электроды. Например, в окислительно-восстановительной системе $\text{Ce}^{3+/4+}$ при изменении содержания платины от следовых количеств до 1% пики тока на кривых отсутствуют, при концентрации платины 12% они хорошо выражены; коэффициенты α и β соответственно равны 0.13 и 0.18. Реакции окисления и восстановления необратимые, они протекают под смешанным диффузионно-кинетическим контролем и с умеренным перенапряжением.⁶¹

Полученные результаты указывают на возможность создания достаточно активных электродов из коррозионно стойких углеродных материалов — синтетического алмаза и алмазоподобного углерода — путем введения в их объем небольшого количества металлов-катализаторов, таких как платина.

Платина в углеродном материале может быть распределена в виде отдельных атомов или кластеров в зависимости от способа ее введения.⁸² Существенно, что платина не является легирующей примесью в а-С:Н в том смысле, в каком этот термин употребляется в физике полупроводников. Импедансные измерения показали, что примесь платины практически не изменяет удельное сопротивление материала. Поэтому можно предположить, что эффект платины чисто каталитический: ее атомы на поверхности электрода играют роль активных мест, на которых адсорбция и электродная реакция протекают с большой скоростью.^{50, 61}

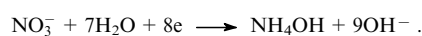
4. Кинетика внутрисферных реакций. Алмазные электроды в препаративном электролизе и электроанализе

К числу внутрисферных реакций относятся выделение из воды кислорода на аноде, водорода на катоде. Потенциалы этих процессов ограничивают область «идеальной поляризуемости» в водных растворах электролитов (см. рис. 3,а,б). С улучшением качества электродных пленок повышается перенапряжение этих реакций. Для анодного выделения кислорода ток обмена составляет $5 \cdot 10^{-11} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, коэффициент переноса $\beta = 0.25$; для катодного выделения водорода получено соответственно $10^{-10} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\alpha = 0.30$ (см.³²).

Область «идеальной поляризуемости» может быть ограничена потенциалами разложения не только растворителя, но и растворенного индифферентного электролита, например солей галогенсодержащих кислот. Реакции анодного окисления ионов Cl^- , Br^- и I^- с выделением соответствующих галогенов протекают необратимо и сопровождаются намного более высоким (для Cl^- — на 1 В) перенапряжением, чем на электродах из платины или графита. По всей вероятности, это связано с низкой адсорбируемостью промежуточных продуктов реакций — атомов хлора, брома и йода — на поверхности алмаза, которая является, таким образом, пассивной.⁷⁸ (Внешнесферные же реакции, рассмотренные в разделе VI.1, протекают без адсорбции реагентов или промежуточных продуктов на электроде, поэтому они не чувствительны к слабой адсорбционной способности поверхности алмаза.)

К внутрисферным электродным реакциям помимо упомянутых выше относятся многие реакции окисления органических соединений, в которых междолинный перенос зарядов сопровождается перестройкой органической молекулы. На поликристаллических алмазных электродах было исследовано анодное окисление хлорпромазина,⁴¹ аскорбиновой кислоты,⁸⁴ антрахинон-2,6-дисульфата⁸⁵ и ряда аминов.⁸⁶

Одним из самых эффективных применений алмазных электродов, возможно, станет их использование для электровосстановления трудновосстанавливающихся соединений. Например, в работах^{87–89} было изучено восстановление ионов нитрата и нитрита до аммиака. В щелочном растворе NO_3^- на сильно легированном электроде (N_a — до 10^{21} см^{-3}) при катодной поляризации идет реакция



Плотность тока при потенциале -5 В достигает $300 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, при этом алмаз не корродирует даже за несколько дней непрерывного электролиза.

Самое поразительное в этом процессе, что выход по току в несколько раз превышает теоретический предел, рассчитанный по уравнению реакции! Этот факт пытались объяснить протеканием сопряженной химической реакции окисления кремния (алмазная пленка была осаждена на кремниевую подложку), например, через микроотверстия в пленке. Однако и в специальных опытах на свободной алмазной пленке (см. раздел II) выход по току хотя и несколько уменьшился, но по-прежнему оставался выше теоретического. Причина этого эффекта до сих пор не выяснена.

Несколько особняком стоят реакции электроосаждения на алмаз металлов (Li, Ag, Cu, Pb, Pt, Hg), протекающие с образованием новой фазы. Сведений о таких процессах получено немного, и они частично противоречивы. Свинец и ртуть осаждаются в виде островков диаметром несколько микрометров преимущественно по междолинным границам.⁸¹ По данным работ^{18, 90} так же осаждается и литий,

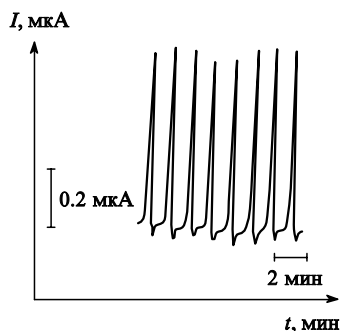


Рис. 12. Хроноамперограмма при определении концентрации этиламина путем впрыскивания порции раствора (20 мкл 0.25 мМ раствора) в проточную ячейку с 0.1 М раствором карбонатного буфера; расход раствора — $0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ (см.⁹¹).

причем осаждение сопровождается его интеркаляцией в неалмазный углерод. Наблюдение интеркаляции–деинтеркаляции лития может служить методом обнаружения включений неалмазного углерода на поверхности алмазных пленок. Наконец, электроосаждение меди, первые стадии которого протекают по механизму «субпотенциального осаждения» (underpotential deposition), по косвенным признакам также идет на межкристаллитных границах.⁸

На основе некоторых электрохимических реакций на алмазных электродах разработаны электроаналитические методы. Судя по результатам исследований^{8, 81}, алмазный электрод очень подходит для использования в распространенном методе анализа растворов на малые концентрации ионов металлов, который заключается в катодном осаждении небольших количеств металлов на инертный рабочий электрод с последующим их анодным растворением.

В работах^{85, 91, 92} описана тонкослойная ячейка проточного типа с алмазным электродом для определения этиламина, этилендиамина и других аминов, а также иона азид-иона N_3^- . Определение ведется в режиме впрыскивания микропорции исследуемого раствора в поток электролита; при этом регистрируется скачок тока окисления определяемого вещества (рис. 12). Электродная функция линейна в диапазоне концентраций 10^{-2} – 10^{-5} М; предел определения, например азид-иона, составляет $8 \text{ нмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁹²).

VII. Фотоэлектрохимия алмаза

Алмаз, как и всякий полупроводник, при освещении демонстрирует фотоэлектрический эффект, обусловленный фотогенерацией свободных носителей заряда. Увеличение концентрации носителей заряда влияет на протекание тока через контакт алмаза с другой проводящей фазой или на заряд межфазной границы. При этом в потенциостатическом режиме регистрируется фототок, а в гальваностатическом или кулоностатическом — фотопотенциал.

Начиная с первой работы,¹¹ фотоэлектрохимию алмаза изучали, освещая электроды светом с энергией квантов $h\nu$, которая меньше ширины запрещенной зоны ($E_g \approx 5.5 \text{ эВ}$); этой энергии недостаточно для перехода возбужденных электронов из валентной зоны в зону проводимости. Образование свободных носителей происходило, очевидно, за счет фотоионизации каких-то не идентифицированных фоточувствительных центров в запрещенной зоне алмаза — примесей или структурных дефектов (так называемая примесная фоточувствительность). Лишь недавно, с использованием источника высокоэнергетического светового излучения — эксимерного лазера с длиной волны 193 нм (что соответствует энергии кванта $h\nu = 6.4 \text{ эВ}$) — были получены кривые фототока алмазного электрода, обусловленные межзонными электронными переходами (так называемая собственная

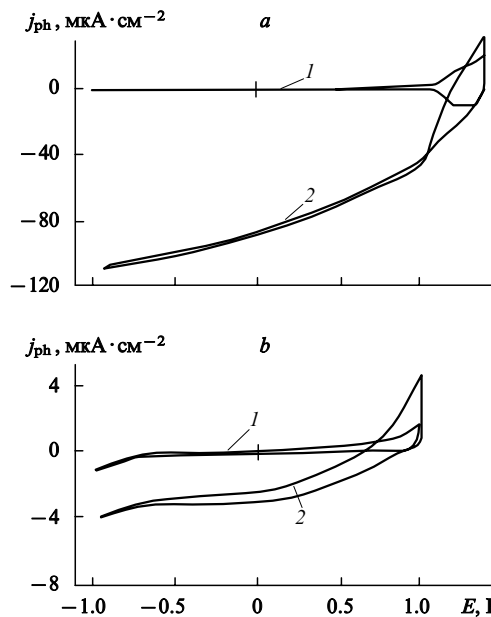


Рис. 13. Зависимость темного тока (1) и фототока (2) от потенциала при освещении поликристаллического алмазного электрода в растворе 0.1 М KH_2PO_4 при собственном (а) и примесном (б) фотовозбуждении.

Свет с энергией квантов 6.4 (а) и 5 эВ (б).

Плотность мощности облучения $80 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (см.⁹³); значения потенциала измерены относительно НКЭ.

фоточувствительность).⁹³ Рисунок 13 наглядно иллюстрирует различие плотности фототока j_{ph} при собственном и примесном фотовозбуждении. При примесном возбуждении квантовый выход фототока составлял $\sim 0.01\%$.⁹⁴ При собственном возбуждении он достигает 34% .⁹³

С ростом катодной поляризации абсолютная величина фототока увеличивается. Понять этот эффект можно, рассмотрев рис. 14, на котором отложен квадрат фототока I_{ph} как функция потенциала.¹¹ Этот график эквивалентен графику Мотта–Шоттки (см. рис. 5), как и последний, он отражает изменение толщины слоя пространственного заряда в полупроводниковом алмазе в зависимости от потенциала. При освещении полупроводника генерированные светом носители тока противоположного знака разделяются в электрическом поле в области пространственного заряда. Неосновные носители дрейфуют в электрическом поле к границе раздела фаз, где они «захватываются» элект-

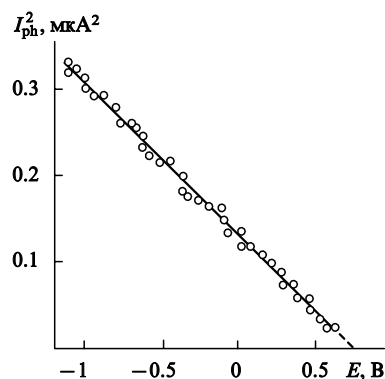


Рис. 14. Зависимость квадрата фототока от потенциала алмазного электрода в 1 М KCl .¹¹

Значения потенциала измерены относительно НКЭ.

рохимической реакцией или (в кулоностатическом режиме) заряжают электрод; основные же носители направляются в объем алмаза и далее через омический контакт во внешнюю цепь электрохимической ячейки. Поэтому чем больше толщина слоя пространственного заряда, с которой «собираются» неосновные носители, тем выше фототок. Экстраполируя прямую линию на рис. 14 до пересечения с осью потенциалов, можно определить потенциал плоских зон так же, как по графику Мотта–Шоттки; для одного и того же электрода оба метода дают согласующиеся значения (см. раздел V.1).

В работах^{11,93,94} измерения фототока проводились в стационарном режиме при освещении электрода светом постоянной интенсивности. В более поздних исследованиях^{95,96,97} было использовано импульсное освещение; измерялась величина фотопотенциала и динамика его спада после окончания импульса света. Возникающий в результате фотогенерации ток неосновных носителей заряда заряжает емкость электрода и тем самым обуславливает сдвиг потенциала. Анализ, проведенный с помощью несколько усложненного варианта эквивалентной схемы Рэндлса–Эршлера (см. рис. 4,б),[‡] позволил удовлетворительно описать динамику спада фотопотенциала.

На рис. 15,а приведен типичный спектр катодного фототока I_{ph} алмазного электрода. Обработка спектров в координатах $(I_{ph}h\nu)^{1/2} - h\nu$ (см. рис. 15,б) позволила получить значения пороговых энергий не прямых электронных переходов, обуславливающих фотогенерацию носителей заряда (подробнее см. монографию⁶). Иногда спектры состоят из двух участков, соответственно получают два значения пороговой энергии. Проблема установления физической природы уровней энергии в запрещенной зоне алмаза, которые участвуют в таких переходах, еще далека от разрешения. Некоторые переходы с пороговой энергией, близкой к 4 эВ, удалось идентифицировать с фотовозбуждением электронов валентной зоны на энергетические уровни ионов азота N^+ в запрещенной зоне алмаза, расположенные на ~1.7 эВ ниже дна зоны проводимости.⁹⁴

Кривые фототок–потенциал и спектры фототока были измерены и для пленок аморфного алмазоподобного углерода.^{48,49,98} Обработка спектров, подобная описанной выше, позволила определить ширину щели подвижности в разупорядоченной структуре этого материала. При освещении алмазоподобный углерод проявляет свойства, характерные для собственных полупроводников.

Фотоэлектрохимические измерения позволяют получить некоторые характеристики полупроводникового алмаза. Так, путем сравнения спектральных зависимостей коэффициента поглощения света и фотопотенциала при разомкну-

той цепи была определена диффузионная длина неосновных носителей в пленках поликристаллического алмаза, составившая 2–4 мкм.⁹⁹

VIII. Заключение

С начала исследований в области электрохимии алмаза прошло около десяти лет. За это время разработана пусть еще несколько схематическая, но достаточно полная система представлений об этом новом электродном материале. Изучение алмазных электродов позволило глубже понять связь между кристаллическим строением твердого тела и его электродным поведением.

Дальнейшие исследования по электрохимии алмаза скорее всего будут развиваться как по экстенсивному (расширение круга изучаемых реакций, поиск новых областей применения алмазных электродов в теоретической и прикладной электрохимии), так и по интенсивному (более глубокое изучение связи между полупроводниковыми и структурными свойствами аллотропов углерода и их электрохимическим поведением) пути. Уже в ближайшем будущем можно ожидать, что коррозионно-стойкие электроды из алмазных пленок заменят (хотя бы в ограниченном объеме) используемые в настоящее время электроды для электрохимического синтеза и анализа на основе платиновых металлов.

Обзор написан при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32057).

Литература

1. В.С.Вавилов, А.А.Гиппиус, Е.А.Конорова. *Электронные и оптические процессы в алмазе*. Наука, Москва, 1985
2. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. (Ed. J.Field). Academic Press, London; New York, 1992
3. К.Е.Spear. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989)
4. В.С.Вавилов. *Успехи физ. наук*, **167**, 17 (1997)
5. В.С.Вавилов. *Успехи физ. наук*, **164**, 287 (1994)
6. Ю.Я.Гуревич, Ю.В.Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. Наука, Москва, 1983
7. M.Iwaki, S.Sato, K.Takahashi, H.Sakairi. *Nucl. Instrum. Methods, Pt II*, **209/210**, 1129 (1983)
8. F.Bouamrane, A.Tadjeddine, R.Tenne, J.E.Butler, R.Kalish, C.Levy-Clement. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 134 (1998)
9. B.Miller, R.Kalish, L.C.Feldman, A.Katz, N.Moriya, K.Short, A.E.White. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L41 (1994)
10. J.Robertson. *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986)
11. Yu.V.Pleskov, A.Ya.Sakharova, M.D.Krotova, L.L.Bouilov, B.V.Spitsyn. *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 19 (1987)
12. Д.В.Федосеев, В.П.Варнин, Б.В.Дерягин. *Успехи химии*, **53**, 753 (1984)
13. В.П.Варнин. В кн. *Техника средств связи. Вып.1. (Технология производства и оборудование)*. Москва, ЦООНТИ «Экос», 1989. С. 44
14. R.Loche, J.Wagner, F.Fuchs, M.Maier, P.Gonon, P.Koidl. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 678 (1995)
15. M.Werner, R.Job, A.Zaitsev, W.R.Fahrner, W.Seibert, C.Johnston, P.R.Chalker. *Phys. Status Solidi A*, **154**, 385 (1996)
16. P.Bou, L.Vandenbulcke. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2991 (1991)
17. K.Hashimoto, Y.Muraki, R.Baba, A.Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 339 (1995)
18. L.-F.Li, D.A.Totir, N.Vinokur, B.Miller, G.Chottiner, E.A.Evans, J.C.Angus, D.A.Scherson. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, L85 (1998)
19. P.J.Fallon, L.M.Brown. *Diam. Relat. Mater.*, **2**, 1004 (1993)
20. Ю.Плесков, А.Тамеев, В.Варнин, И.Теремецкая, А.Баранов. *Физика и техника полупроводников*, **31**, 1142 (1997)
21. Yu.V.Pleskov, A.R.Tameev, V.P.Varnin, I.G.Teremetskaya. *J. Solid State Chem.*, **3**, 25 (1998)
22. D.M.Malta, J.A.von Windheim, H.A.Wynands, B.A.Fox. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1536 (1995)
23. M.Deguchi, M.Kitabatake, T.Hirao. *Thin Solid Films*, **281/282**, 267 (1996)

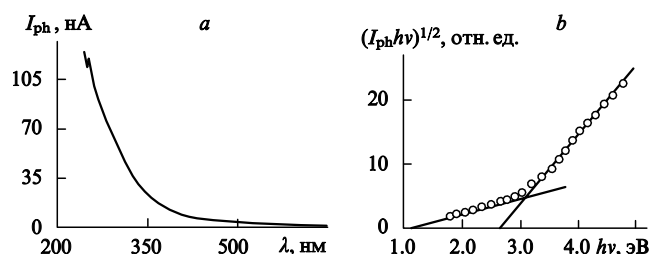


Рис. 15. Спектр катодного фототока легированного бором поликристаллического алмазного электрода в 0.5 М H_2SO_4 при потенциале 0.05 В (относительно НВЭ) (а) и зависимость $(I_{ph}h\nu)^{1/2} - h\nu$, удобная для обработки спектра при определении пороговой энергии.⁹⁵

‡ Схема Рэндлса–Эршлера была дополнена ветвью, включающей последовательно соединенные емкость и сопротивление и моделирующей процесс заряжения поверхностных состояний.

24. L.S.Pan, S.Han, D.R.Kania, M.A.Plano, M.I.Landstrass. *Diam. Relat. Mater.*, **2**, 820 (1993)
25. А.Я.Сахарова, А.Э.Севастьянов, Ю.В.Плесков, Г.Л.Теплицкая, В.В.Суриков, А.А.Волошин. *Электрохимия*, **27**, 263 (1991)
26. Н.Г.Букун, Е.А.Укше, Е.И.Москвина, А.Е.Укше. *Электрохимия*, **21**, 269 (1985)
27. Г.А.Соколина, А.А.Ботев, Л.Л.Буйлов, С.В.Банцев, О.И.Лазарева, А.Ф.Белянин. *Физика и техника полупроводников*, **24**, 175 (1990)
28. S.Nath, J.I.B.Wilson. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 65 (1996)
29. Y.Muto, T.Sugino, K.Kobashi, J.Shirafuji. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**, **31**, L4 (1992)
30. M.M.Bataineh, D.K.Reinhard. *Diam. Relat. Mater.*, **6**, 1689 (1997)
31. T.Yano, D.A.Tryk, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1870 (1998)
32. H.B.Martin, A.Argoitia, U.Landau, A.B.Anderson, J.C.Angus. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L133 (1996)
33. G.M.Swain, A.B.Anderson, J.C.Angus. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 56 (1998)
34. J.W.Strojek, M.C.Granger, G.M.Swain, T.Dallas, M.W.Holtz. *Anal. Chem.*, **68**, 2031 (1996)
35. G.M.Swain. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3382 (1994)
36. Q.Chen, M.Granger, T.E.Lister, G.M.Swain. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3806 (1997)
37. R.DeClements, G.M.Swain. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 856 (1997)
38. P.U.Natishan, A.Morrish. *Mater. Res.*, **8**, 269 (1989)
39. I.Garsia, A.Conde, J.J.de Danborenea, A.J.Vazquez. *Thin Solid Films*, **310**, 217 (1997)
40. R.Ramesham, M.F.Rose. *Corros. Sci.*, **39**, 2019 (1997)
41. C.H.Goeting, F.Jones, J.S.Foord, J.C.Eklund, F.Marken, R.G.Compton, P.R.Chalker, C.Johnston. *J. Electroanal. Chem.*, **442**, 207 (1997)
42. R.Ramesham, M.F.Rose. *Diam. Relat. Mater.*, **6**, 17 (1997)
43. R.Ramesham, M.F.Rose. *Thin Solid Films*, **300**, 144 (1997)
44. R.Ramesham, M.F.Rose. *Thin Solid Films*, **315**, 222 (1998)
45. Е.П.Смирнов, О.Г.Таушканова, В.Б.Алесковский. *Докл. АН СССР*, **290**, 901 (1986)
46. P.E.Pehrsson, M.Marchywka, J.P.Long, J.E.Butler. In *Applications of Diamond Films and Related Materials. (Proceedings of 3rd International Conference)*. Gaithersburg, MD, 1995. P. 267
47. A.T.Howe. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2470 (1987)
48. A.Ya.Sakharova, Yu.V.Pleskov, F.Di Quarto, S.Piazza, C.Sunseri, S.S.Gerasimovich, V.V.Sleptsov. *J. Electroanal. Chem.*, **398**, 13 (1995)
49. А.Я.Сахарова, Ю.В.Плесков, Ф.Ди Кварто, С.Пьяцца, К.Сунсери, С.С.Герасимович, В.В.Слепцов. *Электрохимия*, **32**, 1298 (1996)
50. М.Д.Кротова, Ю.Е.Евстефеева, Ю.В.Плесков, В.В.Елкин, А.М.Баранов. *Электрохимия*, **34**, 1039 (1998)
51. З.Б.Стойнов, Б.М.Графов, Б.Савова-Стойнова, В.В.Елкин. *Электрохимический импеданс*. Наука, Москва, 1991
52. A.Ya.Sakharova, Yu.V.Pleskov, F.Di Quarto, S.Piazza, C.Sunseri, I.G.Teremetskaya, V.P.Varnin. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2704 (1995)
53. W.P.Kang, Y.Gurbuz, J.L.Davidson, D.V.Kerns. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2231 (1994)
54. J.A.von Windheim, V.Venkatesan, D.M.Malta, K.Das. *Diam. Relat. Mater.*, **2**, 841 (1993)
55. Ю.Е.Евстефеева, М.Д.Кротова, Ю.В.Плесков, В.В.Елкин, В.П.Варнин, И.Г.Теремецкая. *Электрохимия*, **34**, 1171 (1998)
56. A.Sakharova, L.Nyikos, Yu.Pleskov. *Electrochim. Acta*, **37**, 973 (1992)
57. Yu.V.Pleskov, V.Ya.Mishuk, M.A.Abatur, V.V.Elkin, M.D.Krotova, V.P.Varnin, I.G.Teremetskaya. *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 227 (1995)
58. R.Ramesham. *Thin Solid Films*, **322**, 158 (1998)
59. Ю.В.Плесков, В.Я.Мишук, М.А.Абатур, В.В.Елкин, М.Д.Кротова, В.П.Варнин, И.Г.Теремецкая. *Электрохимия*, **33**, 67 (1997)
60. B.A.Boukamp. *Solid State Ion.*, **20**, 31 (1986)
61. Yu.V.Pleskov, Yu.E.Evstefeeva, M.D.Krotova, V.V.Elkin, A.M.Baranov, A.P.Dement'ev. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 64 (1999)
62. Yu.V.Pleskov, V.V.Elkin, M.A.Abatur, M.D.Krotova, V.Ya.Mishuk, V.P.Varnin, I.G.Teremetskaya. *J. Electroanal. Chem.*, **413**, 105 (1996)
63. Ю.Е.Евстефеева, М.Д.Кротова, Ю.В.Плесков, В.А.Лаптев. *Электрохимия*, **35**, 138 (1999)
64. Yu.V.Pleskov, Yu.E.Evstefeeva, M.D.Krotova, A.V.Laptev. *Electrochim. Acta*, (1999) (in the press)
65. М.А.Абатур, В.В.Елкин, М.Д.Кротова, В.Я.Мишук, А.Я.Сахарова, Ю.В.Плесков. *Электрохимия*, **31**, 1214 (1995)
66. G.Oskam, D.Vanmaekelbergh, J.J.Kelly. *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 65 (1991)
67. E.C.Dutoit, R.L.van Meirhaeghe, F.Cardon, W.P.Gomes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1206 (1975)
68. J.F.McCann, S.P.S.Badwal. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 551 (1982)
69. Ю.Е.Евстефеева, М.Д.Кротова, Ю.В.Плесков, В.М.Мазин, В.В.Елкин, В.Я.Мишук, В.П.Варнин, И.Г.Теремецкая. *Электрохимия*, **34**, 1493 (1998)
70. T.Paikossy. In *The 1997 Joint Meeting of ECS (192nd) and ISE (48th). (Abstracts of Reports)*. Paris, 1997. P. 972
71. П.Делахей. *Новые приборы и методы в электрохимии*. Наука, Москва, 1957
72. З.Галюс. *Теоретические основы электрохимического анализа*. Мир, Москва, 1974
73. J.Xu, M.C.Granger, Q.Chen, J.W.Strojek, T.E.Lister, G.M.Swain. *Anal. Chem.*, **69**, 591A (1997)
74. G.M.Swain, R.Ramesham. *Anal. Chem.*, **65**, 345 (1993)
75. Ю.Е.Евстефеева, Ю.В.Плесков, В.П.Варнин, И.Г.Теремецкая. *Электрохимия*, **34**, 234 (1998)
76. Y.Maeda, K.Sato, R.Ramaraj, D.A.Tryk, A.Fujishima. *Electrochim. Acta*, (1999) (in the press)
77. S.Alehashem, F.Chambers, J.W.Strojek, G.M.Swain, R.Ramesham. *Anal. Chem.*, **67**, 2812 (1995)
78. N.Vinokur, B.Miller, Y.Avyigal, R.Kalish. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L238 (1996)
79. R.Ramesham, M.F.Rose. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1693 (1997)
80. А.Д.Модестов, Ю.В.Плесков, В.П.Варнин, И.Г.Теремецкая. *Электрохимия*, **33**, 60 (1997)
81. M.Awada, J.W.Strojek, G.M.Swain. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L42 (1995)
82. K.I.Schiffmann. *Mikrochim. Acta*, **125**, 107 (1997)
83. A.D.Modestov, Yu.E.Evstefeeva, Yu.V.Pleskov, V.M.Mazin, V.P.Varnin, I.G.Teremetskaya. *J. Electroanal. Chem.*, **431**, 211 (1997)
84. R.DeClements, G.M.Swain, T.Dallas, M.W.Holtz, R.Herrik III, J.L.Stickney. *Langmuir*, **12**, 6578 (1996)
85. J.Xu, Q.Chen, G.M.Swain. *Anal. Chem.*, **70**, 3146 (1998)
86. M.D.Koppang, J.Blau, G.M.Swain. *Anal. Chem.*, (1999) (in the press)
87. R.Tenne, K.Patel, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 409 (1993)
88. C.Reuben, E.Galun, H.Cohen, R.Tenne, R.Kalish, Y.Muraki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.M.Butler, C.Levy-Clement. *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 233 (1995)
89. F.Bouamrane, A.Tadjeddine, J.E.Butler, R.Tenne, C.Levy-Clement. *J. Electroanal. Chem.*, **405**, 95 (1996)
90. L.-F.Li, D.Totir, B.Miller, G.Chottiner, A.Argoitia, J.C.Angus, D.Scherson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7875 (1997)
91. S.Jolley, M.Koppang, T.Jackson, G.M.Swain. *Anal. Chem.*, **69**, 4099 (1997)
92. J.Xu, G.M.Swain. *Anal. Chem.*, **70**, 1502 (1998)
93. L.Boonma, T.Yano, D.A.Tryk, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L142 (1997)
94. А.Я.Сахарова, Ю.В.Плесков, Ф.Ди Кварто, С.Пьяцца, К.Сунсери, И.Г.Теремецкая, В.П.Варнин. *Электрохимия*, **31**, 188 (1995)
95. Yu.V.Pleskov, V.P.Varnin, I.G.Teremetskaya, A.V.Churikov. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 175 (1997)
96. Yu.V.Pleskov. *J. Chem. Vapor Depos.*, **5**, 126 (1996)
97. Ю.В.Плесков, А.Я.Сахарова, А.В.Чуриков, В.П.Варнин, И.Г.Теремецкая. *Электрохимия*, **32**, 1164 (1996)
98. A.Pinkowski, U.Stimming, J.Winter. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1849 (1989)
99. Yu.V.Pleskov, A.Ya.Sakharova, E.V.Kasatkin, V.A.Shepelin. *J. Electroanal. Chem.*, **344**, 401 (1993)

SYNTHETIC DIAMOND IN ELECTROCHEMISTRY

Yu.V.Pleskov*A.N.Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences**31, Leninsky prosp., 117071 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-0846*

The results of studies on the electrochemistry of diamond carried out during the last decade are surveyed. Methods for the preparation, the crystal structure and the main electrophysical properties of diamond thin films are considered. Depending on the doping conditions, diamond behaves as a superwide-gap semiconductor or as a semimetal. It is shown that the 'metal-like' diamond is corrosion-resistant and can be used advantageously as an electrode in electrosynthesis (in particular, for electroreduction of difficultly reducible compounds) and electroanalysis. Kinetic characteristics for some redox reactions and the impedance parameters for diamond electrodes are presented. The results of comparative studies of electrodes made of diamond single crystals, polycrystalline diamond and amorphous diamond-like carbon, which reveal the influence of the crystal structure (*e.g.* the influence of intercrystallite boundaries) on the electrochemical properties of diamond, are presented.

Bibliography — 99 references.

Received 18th November 1998