

# PECVD制备掺氮类金刚石薄膜的电化学特性\*

周凯<sup>1,2</sup> 柯培玲<sup>2</sup> 汪爱英<sup>2</sup> 邹友生<sup>1</sup>

1. 南京理工大学材料科学与工程学院 南京 210094

2. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室  
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

**摘要** 利用混合离子束系统,通过辉光放电等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备出类金刚石薄膜(DLC)和掺氮类金刚石薄膜(N-DLC),用可见拉曼光谱、X射线光电子能谱和扫描探针显微镜表征薄膜微观结构和表面形貌,采用电化学工作站测量了薄膜的电化学性能。结果表明, DLC薄膜的表面光滑致密、粗糙度低,掺氮增加了薄膜中的 $sp^2$ 团簇相并形成了C-N键,并使C-O键含量和薄膜表面的活性位点增加。N-DLC薄膜电极在硫酸溶液中的电化学势窗达4.5 V和较低的背景电流( $0.3\pm 0.2 \mu A/cm^2$ );在铁氰化钾溶液中电极的电流响应明显,表现为受扩散控制的准可逆过程。电极具有很好的重复性和稳定性。

**关键词** 无机非金属材料, PECVD, N-DLC, 微观结构, 电化学性能

分类号 O646, O657

文章编号 1005-3093(2014)03-0161-05

## Electrochemical Properties of Nitrogen-doped DLC Films Deposited by PECVD Technique

ZHOU Kai<sup>1,2</sup> KE Peiling<sup>2</sup> WANG Aiying<sup>2\*</sup> ZOU Yousheng<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, 315201

\*Supported by National Basic Research Program of China No. 2012CB933003, National Natural Science Foundation of China No. 51371187, Ningbo Science and Technology Innovation Team No. 2011B81001, and Fundamental Research Funds for the Central Universities No. 30920130111019.

Manuscript received October 23, 2013; in revised from December 11, 2013.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

**Abstract** Diamond-like carbon (DLC) and Nitrogen-doped diamond-like carbon (N-DLC) films were synthesized by glow discharge plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using a hybrid ion beam system. The microstructure and surface topography of films were characterized by Raman spectroscopy, X-ray photoemission spectroscopy and scanning probe microscopy. The electrochemical performance of the films was examined by an electrochemical workstation. Results indicate that the surface of all the deposited films is very smooth with low roughness. Nitrogen doping enhances the clustering of  $sp^2$  sites and results in the formation of C-N bond, meanwhile, increases the amount of C-O bond and the surface active sites of films. N-DLC film electrode shows a wide potential window range over 4.5 V, lower background current ( $0.3\pm 0.2 \mu A/cm^2$ ) in  $H_2SO_4$  solution. N-DLC film electrode with good repeatability and stability displays significantly current response and nearly reversible electrode reaction in  $K_3Fe(CN)_6$  solution. Furthermore, the electrode reaction is controlled by diffusion process.

**KEYWORDS** inorganic non-metallic materials, PECVD, N-DLC, microstructure, electrochemical properties

\* 国家重大基础研究计划2012CB933003, 国家自然科学基金51371187, 宁波市创新团队2011B81001和中央高校基本科研业务费专项资金30920130111019资助项目。  
2013年10月23日收到初稿; 2013年12月11日收到修改稿。  
本文联系人: 汪爱英, 研究员

汞、贵金属以及碳素(如石墨、玻碳、热解碳等)等传统电极在电分析和电化学传感等领域有广泛的应用,但都有一定的不足。例如,汞电极有毒且不能在正电位使用<sup>[1,2]</sup>;金和铂电极容易被检测液污染,

生物相容性差,难以实现体内在线检测;传统的碳素电极耐腐蚀性差、电极重复性差,其有限的电化学势窗限制了其检测范围。硼掺杂金刚石薄膜(BDD)电极具有宽电化学势窗、低背景电流和高稳定性等优异的电化学性质和极端的物理特性<sup>[3-5]</sup>,但是其成膜温度较高(高于800℃),表面粗糙多孔,表面处理和再造困难以及难以制备大面积厚度均匀薄膜<sup>[6]</sup>。

类金刚石薄膜(DLC)具有与金刚石薄膜类似的优良特性(如高的硬度、耐磨性、化学稳定性、抗腐蚀能力和生物相容性)<sup>[7,8]</sup>,且可在室温下实现大面积均匀沉积。但是未掺杂的DLC薄膜电阻率高,影响电极的电流响应。元素掺杂可降低DLC薄膜的电阻率,氮原子掺入不仅可以降低DLC薄膜内应力<sup>[9]</sup>,还使其电导率提高<sup>[10,11]</sup>。掺氮类金刚石(N-DLC)薄膜具有宽电势窗口、低背景电流、低双层电容<sup>[11-14]</sup>、良好的电化学活性。本文用辉光放电等离子体增强化学气相沉积(PECVD)制备N-DLC薄膜,研究氮原子掺入及其结构对薄膜电化学性能的影响。

## 1 实验方法

使用P600型混合离子束沉积系统,通过辉光放电等离子体增强化学气相沉积方法在n型硅基片(电阻率为0.001~0.005 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ))上制备掺氮类金刚石薄膜。将基片在丙酮溶液中超声清洗15min后放入真空腔,待真空腔的真空度达到 $6.67 \times 10^{-3}$  Pa时打开离子源和偏压,控制离子源电流为0.2 A,基片偏压-100 V,氩气流量40 sccm,对基片刻蚀6min。沉积掺氮类金刚石薄膜时,向真空腔中通入20 sccm的乙炔和80 sccm的氮气,保持工作气压9.331 Pa、基底偏压-550 V。薄膜的厚度控制在100 nm左右。

用表面轮廓仪(Alpha-step IQ, US)测量薄膜的厚度,用激发波长为532 nm的He-Ne激光拉曼光谱仪(Renishaw inVia-reflex)测量N-DLC薄膜的化学键结构,用XPS(Axis ultraDLD)分析掺氮类金刚石薄膜的组成和化学键,用扫描探针显微镜(SPM, Dimension 3100)表征掺氮类金刚石薄膜的表面形貌。

电化学测量在Solartron 1400多通道电化学测试系统上进行,掺氮类金刚石薄膜作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为对电极。将掺氮类金刚石薄膜的四周和背面用环氧树脂包裹,露出的薄膜表面为电极的真实面积。用循环伏安法测量薄膜电极材料在0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解质溶液中的电化学势窗口,扫描速率为 $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ;以10 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为探针分子测量薄膜电极的电化学性能,扫描

速率为 $0.02 \sim 0.2 \text{ V s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构和表面形貌

DLC和N-DLC薄膜的可见拉曼光谱(图1)均具有两个明显的特征峰,其中在 $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 的峰为碳的一阶峰,在 $2400 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 的峰为碳的二阶峰。将碳的一阶峰进行高斯拟合,得到 $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 的D峰和 $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 的G峰,其中D峰源自无序环状 $\text{sp}^2$ 碳的呼吸振动,G峰则是环状和短链状 $\text{sp}^2$ 碳的伸缩振动造成的<sup>[15]</sup>,G峰和D峰的峰位、半高宽和ID/IG都能反应薄膜结构变化<sup>[16,17]</sup>。结果表明,氮的掺入并没有改变薄膜的非晶结构,但G峰峰位从 $1532.5 \text{ cm}^{-1}$ 向高波数移动到 $1544.3 \text{ cm}^{-1}$ ,半高宽减小;同时D峰峰位向高波数移动了 $24 \text{ cm}^{-1}$ ,半高宽增加;D峰和G峰强度比(ID/IG)从0.75增加到1.37。氮的掺入增加了薄膜 $\text{sp}^2$ 团簇相的含量,增加了薄膜石墨化程度。

为了进一步分析N-DLC薄膜的化学组成和化学键结构,对薄膜进行了XPS测试。图2为DLC和N-DLC薄膜的XPS全谱图,可见N-DLC薄膜在 $399.35 \text{ eV}$ 出现一个新峰,对应于 $\text{N}1s$ ,表明N-DLC薄膜中氮原子的存在,峰位位于 $284.9$ 和 $532.35 \text{ eV}$ 分别为 $\text{C}1s$ 和 $\text{O}1s$ 峰。 $\text{Ar}^+$ 对N-DLC薄膜刻蚀后氧的峰消失,说明氧元素是由于薄膜暴露于空气中吸附氧所致。进一步的计算结果表明,N-DLC薄膜中的氮原子含量为7.37%。通过对DLC和N-DLC薄膜的XPS  $\text{C}1s$ 峰进行Voigt拟合,得到C原子的具体键结构组成,如图3所示。 $284.6 \pm 0.1 \text{ eV}$ 、 $285.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ 和 $286.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ 分别对应于 $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{sp}^3\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键,N-DLC薄膜的 $\text{C}1s$ 拟合谱还有一个 $287.8 \pm 0.1 \text{ eV}$ 的峰,对应于 $\text{C}-\text{N}$ 键<sup>[18]</sup>。分峰拟合结果表明,在DLC薄膜中掺入氮原子改变了碳原子局部键结

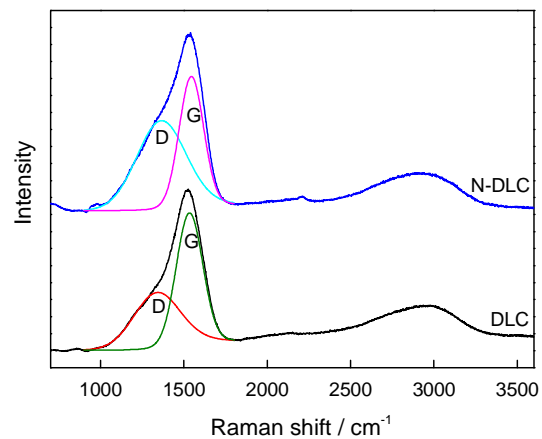


图1 DLC和N-DLC薄膜的拉曼光谱  
Fig.1 Raman spectra of DLC and N-DLC film

合,导致薄膜中 $sp^2C-C$ 键含量减少, $sp^3C-C$ 键含量增加,形成新的C-N键,C-N键的含量为4.58%,其含量低于薄膜中氮原子含量。对N1s峰的拟合结果表明,部分氮原子形成N-O键;同时使C-O键含量从4.89%增加到8.57%,说明氮的掺入使得薄膜表面活

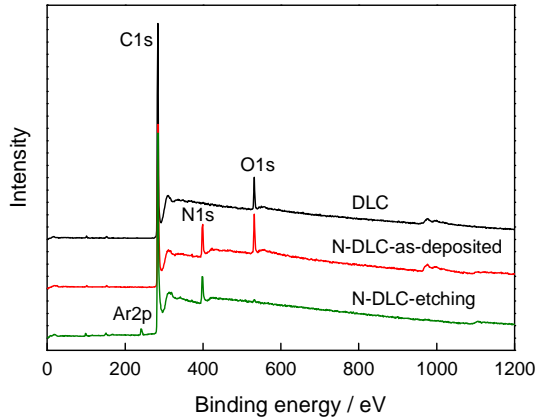


图2 DLC和N-DLC薄膜的XPS全谱图  
Fig.2 XPS spectra of DLC and N-DLC film

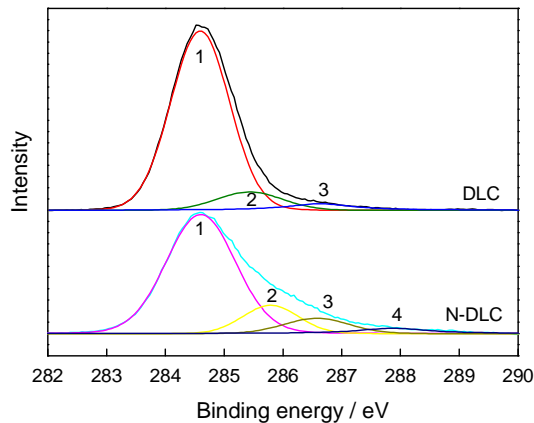


图3 DLC和N-DLC薄膜的XPS C1s峰的拟合谱: 1、2、3、4分别代表 $sp^2C-C$ 、 $sp^3C-C$ 、C-O、C-N键

Fig.3 Deconvoluted spectra of XPS C1s core level peaks of DLC and N-DLC film: Peaks of 1, 2, 3 and 4 corresponding to  $sp^2C-C$ ,  $sp^3C-C$ , C-O and C-N bonds, respectively

性增加,更多的吸附氧和表面的碳成键。

图4为DLC和N-DLC薄膜的AFM形貌图,可见通过辉光放电等离子增强化学气相沉积方法制备的薄膜表面光滑、致密,无针孔,薄膜的粗糙度均在0.27 nm左右。氮原子的掺入对薄膜的表面形貌几乎没有影响。

## 2.2 薄膜的电化学特性

表征电极电化学性能最重要的参数之一是电势窗口,其定义是在溶液中出现的氧化还原电流小于 $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电势区域。电极的电势窗口越宽,可用于检测分析的物质种类越多。图5给出了DLC和N-DLC薄膜电极在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。从图5可以看出,DLC薄膜电极在酸溶液中没有出现明显的电化学响应,对水没有催化活性;而N-DLC薄膜电极出现明显的氧化还原峰,具有宽的电势窗口(约4.5 V),比掺磷类金刚石薄膜和掺硼金刚石薄膜(BDD)电极的电势窗口更宽<sup>[19,20]</sup>。电极电化学势窗越宽,能被检测的有机物及重金属离子的种类越多。电极的电化学测试,依靠电极表面微弱物质吸附产生的化学反应。由XPS结果可知,N的掺入提高了薄膜的表面活性,同时生成新的C-N活性键,从而使薄膜电极的电化学电流响应增加。此外,N-DLC薄膜电极还具有低的背景电流,在很大的电势范围内为 $0.3\pm 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,表现出更高的信噪比,提高了电极的检测灵敏性。

电极的另一重要特性是可逆性,一般选择铁氰化钾为氧化还原的可逆体系 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。对于单电子理想可逆氧化还原反应,氧化峰和还原峰的电势差 $\Delta E_p$ 的理论值为58 mV,氧化峰和还原峰电流比 $I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}$ 的理论值为1。实验测定的值越接近理论值,说明体系的可逆性越好。图6a给出了不同扫描速率下N-DLC薄膜电极在 $0.01 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ M KCl}$ 混合溶液中的循环伏安曲线。在扫描速率

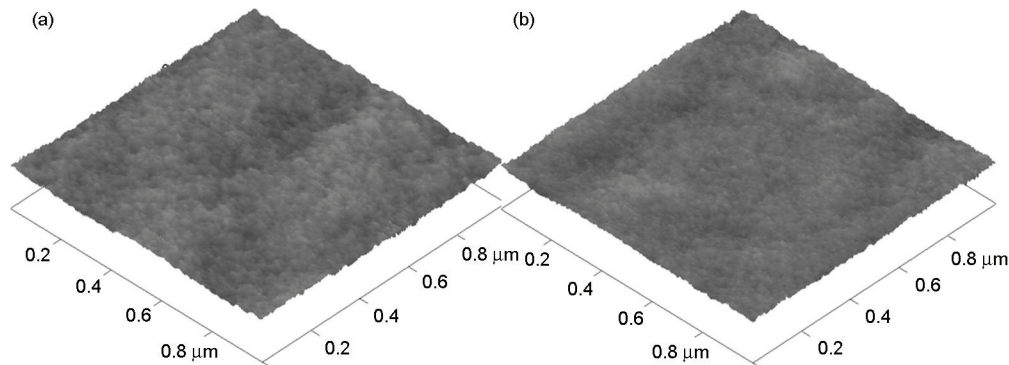


图4 DLC和N-DLC薄膜的AFM形貌图  
Fig.4 AFM surface morphologies of DLC and N-DLC film

为  $0.2 \text{ V s}^{-1}$  时  $\Delta E_p$  和  $I_p^{ox}/I_p^{red}$  分别为  $84 \text{ mV}$  和  $1.248$ , 电极表现为准可逆行为。随着扫描速率的增加峰值

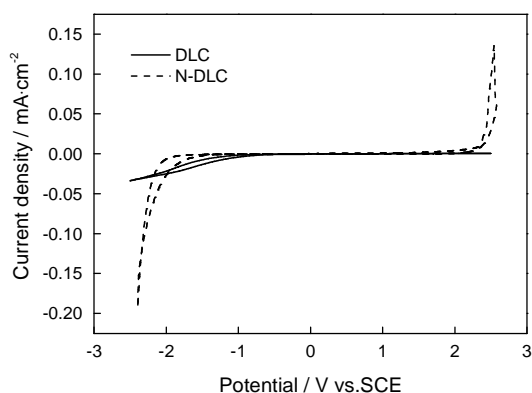


图5 DLC和N-DLC薄膜电极在  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线(扫描速率  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ )

Fig.5 Cyclic voltammograms of DLC and N-DLC film electrode in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution with a scan rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$

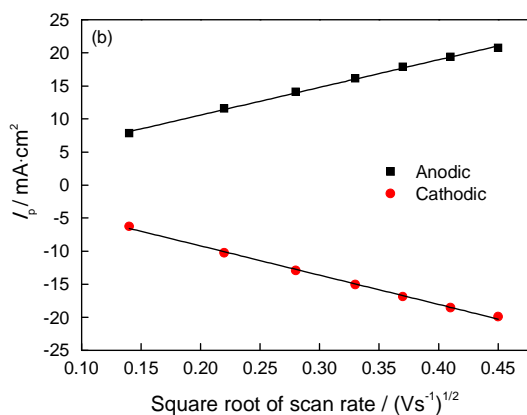
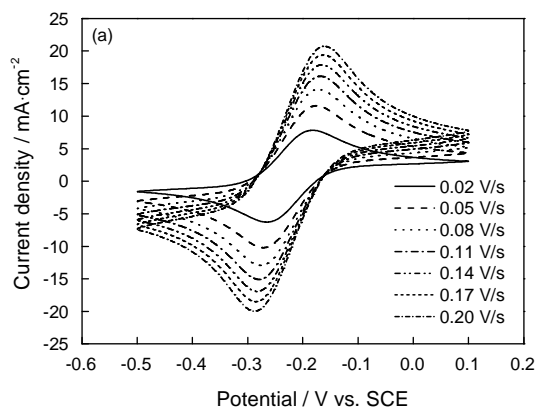


图6 不同扫描速率下N-DLC薄膜电极在  $0.01 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  和  $1 \text{ M KCl}$  混合溶液中的循环伏安曲线, 以及N-DLC薄膜电极阴极和阳极峰值电流密度和扫描速率平方根的关系

Fig.6 Cyclic voltammograms of N-DLC film electrode in  $0.01 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ M KCl}$  solution at various scanning rates (a) and Dependence of peak current densities of anodic and cathodic reactions on square root of scan rate of N-DLC film electrode (b)

电流明显增加, 而  $\Delta E_p$  增幅较小。图6b给出了氧化峰和还原峰峰值电流和扫描速率平方根之间的关系曲线, 可见两者之间呈线性关系, 表明  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-4-}$  在N-DLC薄膜电极上的电化学反应动力学受扩散过程控制。在扫描速率为  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  对电极连续循环9次, 扫描曲线几乎重合在一起, 表明电极表面对反应中间体的吸附较弱, 电极表面几乎不随时间发生变化, 具有很好的重复性和稳定性。

### 3 结 论

用辉光放电PECVD可制备薄膜表面光滑致密、粗糙度低的DLC薄膜和N-DLC薄膜。氮原子掺入后薄膜仍保持非晶结构, 使薄膜中  $\text{sp}^2$  团簇相和C-O键的含量增加, 薄膜的表面活性提高, 形成了新的C-N活性键。N-DLC薄膜电极在硫酸溶液中的电化学势窗达  $4.5 \text{ V}$ , 表现出低的背景电流, 具有高的信噪比。在铁氰化钾溶液中电极电流响应明显,  $\Delta E_p$  和  $I_p^{ox}/I_p^{red}$  分别为  $84 \text{ mV}$  和  $1.248$ , 表现为准可逆过程, 电极反应动力学受扩散过程控制, 且具有很高的重复性和稳定性。

### 参 考 文 献

- 1 C. Agra-Gutierrez, J.L. Hardcastle, J.C. Ball, R.G. Compton, Anodic stripping voltammetry of copper at insonated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer, *Analyst*, **124**(7), 1053(1999)
- 2 E. Gustafsson, Swedish experiences of the ban on products containing mercury, *Water Air Soil Pollut*, **80**, 99(1995)
- 3 S. Fierro, N. Mitani, C. Comninellis, Y. Einaqa, PH sensing using boron doped diamond electrodes, *Physical Chemistry Chemistry Physical*, **13**(37), 16795(2011)
- 4 J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M. A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel, Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics, *Diamond and Related Materials*, **20**(2), 145(2011)
- 5 D. Meziane, A. Barras, A. Kromka, J. Houdkova, R. Boukherroub, S. Szunerits, Thiolyne reaction on boron-doped diamond electrodes: application for the electrochemical detection of DNA - DNA hybridization events, *Analytical Chemistry*, **84**(1), 194 (2012)
- 6 K. S. Yoo, B. Miller, R. Kalish, X. Shi, Electrodes of nitrogen-Incorporated tetrahedral amorphous carbon-a novel thin-film electrocatalytic material with diamond-like stability, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**(5), 233(1999)
- 7 J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R*, **37**(4-6), 129(2002)
- 8 A. Zeng, E. Liu, I. F. Annergren, S. N Tan, S. Zhang, P. Hing, J. Gao, EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films, *Diamond and Related Materials*, **11** (2), 160(2002)
- 9 B. Wei, B. Zhang, K. E. Johnson, Nitrogen-induced modifications in microstructure and wear durability of ultrathin amorphous-car-

- bon films, *Journal of Applied Physics*, **83**(5), 2491(1998)
- 10 A. Zeng, E. Liu, S. N. Tan, S. Zhang, J. Gao, Cyclic voltammetry studies of sputtered nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes, *Electroanalysis*, **14**(15-16), 1110(2002)
- 11 Y. Tanaka, M. Furuta, K. Kuriyama, R. Kuwabara, Y. Katsuki, T. Kondo, A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical properties of N-doped hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition methods, *Electrochimica Acta*, **56**(3), 1172 (2011)
- 12 A. Zeng, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, P.A. Lay, Semiconductor properties and redox responses at a-C:N thin film electrochemical electrodes, *Diamond and Related Materials*, **18**(10), 1211(2009)
- 13 A. Lagrini, C. Deslouis, H. Cachet, M. Benlahsen, S. Charvet, Elaboration and electrochemical characterization of nitrogenated amorphous carbon films, *Electrochemistry Communications*, **6**(3), 245 (2004)
- 14 P. Tamiasso-Martinon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, Thin films of amorphous nitrogenated carbon a-CNx: electron transfer and surface reactivity, *Electrochimica Acta*, **53**(19), 5752(2008)
- 15 A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan, L. M. Brown, A. LiBassi, B. K. Tanner, Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman Scattering and X-ray Reflectivity, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **266**, 765(2000)
- 16 K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, W. I. Milne, Direct observation of sp(3) bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, **70**(15), 1980(1997)
- 17 G. Imer, A. Dorner-Reisel. Micro-Raman studies on DLC coatings, *Advanced Engineering Materials*, **7**(8), 694(2005)
- 18 G. M. Fuge, C. J. Rennick, S. R. J. Pearce, P. W. May, M. N. R. Ashfold, Structural characterisation of CNx thin films deposited by pulsed laser ablation, *Diamond and Related Materials*, **12**(3-7), 1049(2003)
- 19 A. P. Liu, J. Q. Zhu, J. C. Han, H. P. Wu, G. Wei, Influence of phosphorus doping level and acid pretreatment on the voltammetric behavior of phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon film electrodes, *Electroanalysis*, **19**(17), 1773(2007)
- 20 G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A. P. Nascente, P. A. P. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca, On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments, *Electrochimica Acta*, **51**(22), 4612(2006)