



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI

FILMES DE DIAMANTE ULTRANANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO CRESCIDOS SOBRE SILÍCIO POROSO

Lilian Mieko da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Antonio Fernando Beloto, aprovada em 26 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FKG32E>>

INPE
São José dos Campos
2014

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI

FILMES DE DIAMANTE ULTRANANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO CRESCIDOS SOBRE SILÍCIO POROSO

Lilian Mieko da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Antonio Fernando Beloto, aprovada em 26 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FKG32E>>

INPE
São José dos Campos
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Lilian Mieko da.

Si38f Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro crescidos sobre silício poroso / Lilian Mieko da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2014.

xxiv + 74 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

Orientadores : Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Antonio Fernando Beloto.

1. silício poroso. 2. diamante ultrananocristalino dopado com boro. 3. HFCVD. 4. eletrodo poroso. 5. aplicações eletroquímicas. I.Título.

CDU 679.826



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Antonio Fernando Beloto



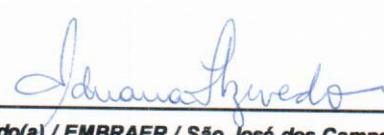
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Adriana Faria Azevedo



Convidado(a) / EMBRAER / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Lilian Mieke da Silva**

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2014

“Nunca abra mão dos seus sonhos, pois se eles morrem, a vida se torna como um pássaro com asas quebradas que não pode voar”.

Langston Hughes

A minha filha, Larissa.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade do mestrado.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos grupos LABEMAC – Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos, e CELSOL – Células Solares, pelo suporte oferecido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

À Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pela orientação, pelo incentivo, pelos ensinamentos, conselhos e discussões a respeito do trabalho.

Ao Dr. Antonio Fernando Beloto e ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pelo apoio e discussões sobre o trabalho.

À Marta dos Santos, pela amizade, pelos conselhos e pelo apoio técnico no trabalho.

À Dra. Adriana Faria Azevedo, pelo apoio técnico e pelas discussões a respeito do trabalho.

À Maria Lúcia Brison de Mattos, pelas imagens de MEV.

À Dra. Tatiane Moraes Arantes, pelas medidas de raios-X e pelo apoio técnico.

Ao André Sardinha, pelo auxílio nas medidas de voltametria cíclica.

À Wanderlene e ao Wanderson, pelo suporte no laboratório.

Ao Miguel, pelos estudos e discussões sobre o silício poroso e, principalmente, pela amizade, apoio e companheirismo.

Ao Tiago, pela amizade e pela parceria nos estudos sobre o silício poroso.

À Patrícia, por estar comigo em todos os momentos e me dar forças.

À Lânia, pela amizade e carinho.

Aos demais amigos e colegas do INPE, Diego, André Contin, Ana Claudia, Guilherme, Vagner, Celso, entre outros, pela troca de experiências e pelos bons momentos compartilhados.

A meus pais, Fátima e Wilson, e a meu irmão, Daniel, por sempre me apoiarem.

A minha filha, Larissa, pela paciência, compreensão e carinho.

A todos que colaboraram de alguma forma com o desenvolvimento deste trabalho e me apoiaram nesta importante etapa da minha vida.

RESUMO

Os resultados da obtenção e caracterização de um novo material compósito formado por filme de diamante ultrananocristalino dopado com boro BDUND (*Boron doped ultrananocrystalline diamond*) sobre silício poroso (PS – *Porous silicon*) são apresentados e discutidos. A primeira parte da dissertação mostra o desafio em se obter amostras de silício poroso com porosidade controlada para deposição dos filmes de diamante. Além disso, é apresentado o estudo do controle dos parâmetros de crescimento do filme de diamante, para que os filmes preencham as cavidades dos poros, sem fechá-los, mantendo a morfologia dos mesmos, visando à formação de um eletrodo poroso com uma camada de diamante contínua e uniforme. Assim, a primeira etapa do trabalho consistiu no estudo dos parâmetros de ataque eletroquímico para formação do PS, variando-se as condições de iluminação, assim como a densidade de corrente e o tempo de ataque. Após caracterização morfológica e estrutural do PS, a morfologia mais adequada para deposição dos filmes de BDUND foi definida como sendo a dos substratos com tamanho de poro de 10 a 30 μm , com poros distribuídos uniformemente pela superfície. Os filmes foram, então, crescidos por deposição química via fase vapor assistida por filamento quente, utilizando uma mistura de argônio, hidrogênio e metano. Estudou-se a influência do tempo de crescimento, variando-se de 1 a 4h, assim como a influência de duas dopagens distintas, 2.000 e 20.000 ppm B/C em solução. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman e difratometria de raios-X. Os resultados mostraram que os filmes apresentaram morfologia e textura homogênea, preenchendo os poros uniformemente. A caracterização estrutural comprovou a presença de diamante nas amostras, assim como a presença de ligações do tipo sp^2 , conforme esperado para filmes de BDUND. Os eletrodos porosos de maior dopagem mostraram-se mais apropriados para as caracterizações eletroquímicas de janela de potencial de trabalho e de reversibilidade em par redox. Essas amostras apresentaram elevada capacitância, como esperado para eletrodos porosos. Além disso, em solução de ferrocianeto de potássio, os eletrodos se mostraram reversíveis apenas para baixas velocidades de varredura.

BORON DOPED ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS GROWN ON POROUS SILICON

ABSTRACT

The results concerning the production and characterization of a new composite material consisting of boron doped ultrananocrystalline diamond (BDUND) film on porous silicon (PS) are presented and discussed. The first part of the dissertation shows the challenge in obtaining porous silicon with controlled porosity for diamond films deposition. Furthermore, the study of the diamond film growth parameters is presented, so that the films can fill the pore cavities without closing them, keeping their morphology, in order to obtain a porous electrode with a continuous and uniform diamond layer. Thus, the first step of the work consisted in studying the electrochemical etching parameters for the PS formation, varying lighting conditions as well as the current density and etching time. After PS morphological and structural characterization, the most suitable morphology for deposition of BDUND films was defined as the substrates with pore size from 10 to 30 μm , with pores uniformly distributed over the surface. The films were then grown by hot filament chemical vapor deposition, using a mixture of argon, hydrogen and methane. The influence of growth time was studied, varying from 1 to 4h, as well as the influence of two different doping levels, 2,000 and 20,000 ppm B/C in solution. The samples were characterized by scanning electron microscopy, Raman scattering spectroscopy and X-ray diffraction. The results showed that the films presented homogeneous morphology and texture, filling the pores uniformly. Structural characterization proved the presence of diamond in the samples, as well as the presence of sp^2 bonds, as expected for BDUND films. The higher doping porous electrodes were more suitable for the electrochemical characterization of the work potential window and the redox couple reversibility. These samples showed high capacitance, as expected for porous electrodes. In addition, in potassium ferrocyanide solution, the electrodes showed reversible behavior only at low scan rates.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Plano (111) de um cristal de silício, coberto com átomos de hidrogênio.....	9
Figura 2.2 – (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono. (b) Lacuna é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina. ...	14
Figura 3.1 – (a) Sistema eletroquímico utilizado. (b) Diagrama da célula eletroquímica: 1) Eletrodo de platina, 2) Célula de Teflon [®] , 3) <i>Oring</i> , 4) Amostra de Si, 5) Contato de latão, 6) Lâmpada.....	18
Figura 3.2 – (a) Reator HFCVD utilizado. (b) Interior do reator.	22
Figura 3.3 – Célula eletroquímica de três eletrodos.	27
Figura 4.1 – Imagens de MEV das amostras de PS obtidas com a lâmpada LD1 em diferentes distâncias em relação à amostra. (a) Amostra 1: 15 cm. (b) Amostra 2: 18 cm. (c) Amostra 3: 22 cm. (d) Amostra 4: 26 cm.	30
Figura 4.2 – Imagens de MEV das amostras de PS obtidas com a lâmpada dicróica LD2, com densidade de corrente de 11,3 mA/cm ² , durante (a) Amostra 5: 120 min e (b) Amostra 6: 60 min.....	31
Figura 4.3 – Imagem de MEV da Amostra 7, obtida com a lâmpada dicróica LD3, sob 56,5 mA/cm ² durante 120 min, apresentando possível eletropolimento.....	32
Figura 4.4 – Imagens de MEV das amostras preparadas com a lâmpada dicróica LD3 por 15 min. (a) Amostra 8: 56,5 mA/cm ² . (b) Amostra 9: 28,3 mA/cm ² . (c) Amostra 10: 17,0 mA/cm ²	33
Figura 4.5 – Espectros normalizados das lâmpadas dicróicas.....	34
Figura 4.6 – Imagens de MEV das amostras preparadas com lâmpadas LED. (a) Amostra 11: LED branco. (b) Amostra 12: LED azul. (c) Amostra 13: LED verde. (d) Amostra 14: LED vermelho.....	35
Figura 4.7 – Espectros normalizados das lâmpadas LED utilizadas.	36
Figura 4.8 – Imagens de MEV das amostras preparadas com lâmpadas LED azul, durante 60 min (a) Amostra 15: 11,3 mA/cm ² . (b) Amostra 16: 56,5 mA/cm ² . (c) Amostra 17: 2,8 mA/cm ²	37
Figura 4.9 – Imagens de MEV de amostras de PS utilizadas para o crescimento dos filmes de BDUND.	38
Figura 4.10 – Espectro Raman de uma amostra de silício poroso.	39
Figura 4.11 – Imagem de uma amostra de PS, obtida por perfilometria óptica.....	40
Figura 5.1 – Imagens de MEV da superfície e da seção transversal dos filmes crescidos em (a,b) 1h (c,d) 2h (d,e) 3h.	42
Figura 5.2 – Espectros Raman e difratogramas de raios-X dos filmes crescidos em (a,b) 1h (c,d) 2h (e,f) 3h.....	43

Figura 5.3 – (a,b) Imagens de MEV de duas regiões distintas (c) Espectro Raman e (d) Difratoograma de raios-X, da amostra obtida com 4h de crescimento.	46
Figura 5.4 – Amostra obtida com 1,0 sccm de CH ₄ , em 4h de crescimento. (a) Imagem de MEV (b) Difratoograma de raios-X (c,d) Espectros Raman de duas regiões distintas da amostra.....	47
Figura 5.5 – Imagens de MEV das amostras preparadas com (a) 1h (b) 2h (c) 3h de crescimento, com dopagem de 2.000 ppm B/C em solução.	48
Figura 5.6 – Espectros Raman e difratogramas de raios-X dos filmes crescidos em (a,b) 1h (c,d) 2h (e,f) 3h, com dopagem de 2.000 ppm B/C em solução.	49
Figura 5.7 – Amostra obtida com 4h de crescimento, dopagem de 2.000 ppm B/C em solução. (a) Imagem de MEV (b,c) Espectros Raman de duas regiões distintas da amostra.	52
Figura 5.8 – Amostra obtida em 4h de crescimento, com 1,0 sccm de CH ₄ . (a) Imagem de MEV (b,c) Espectros Raman de regiões distintas da amostra.	53
Figura 5.9 – Janelas de potencial de trabalho das amostras BDUND/PS preparadas em 3h e 4h de crescimento, e de uma amostra BDUND/Si.	56
Figura 5.10 – Ampliação das janelas de potencial de trabalho das três amostras.....	56
Figura 5.11 – Valores de capacitância para os três eletrodos.....	58
Figura 5.12 – Voltamogramas do comportamento eletroquímico dos eletrodos BDUND/PS-3h e BDUND/PS-4h utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto na velocidade de varredura 5 mV/s.	60
Figura 5.13 – Voltamogramas do comportamento eletroquímico do eletrodo BDUND/PS-3h utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto (Fe(CN) ₆ ^{-3/-4}) nas velocidades de varredura de 5, 10, 20 e 40 mV/s.	61

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Principais propriedades e aplicações do silício poroso.	7
Tabela 3.1 – Condições utilizadas nos ataques eletroquímicos.	20
Tabela 4.1 – Influência da densidade de corrente e do tempo de ataque.	37

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BDD	Diamante microcristalino dopado com boro (<i>Boron doped diamond</i>)
BDND	Diamante nanocristalino dopado com boro (<i>Boron doped nanocrystalline diamond</i>)
BDUND	Diamante ultrananocristalino dopado com boro (<i>Boron doped ultrananocrystalline diamond</i>)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CELSOL	Células Solares
CVD	Deposição química via fase vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>)
DI	Deionizada
EB-PVD	Deposição física via fase vapor por feixe de elétrons (<i>Electron beam physical vapor deposition</i>)
GAP	Diferença de energia entre banda de valência e banda de condução
HFCVD	Deposição química via fase vapor assistida por filamento quente (<i>Hot filament chemical vapor deposition</i>)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABEMAC	Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light emitting diode</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCD	Diamante nanocristalino (<i>Nanocrystalline diamond</i>)
OCP	Potencial de circuito aberto (<i>Open circuit potencial</i>)
PDDA	Poli cloreto de dialildimetilamônio
PS	Silício poroso (<i>Porous silicon</i>)
Redox	Reações de redução-oxidação ou oxirredução
TPA	Transpoliacetileno
UNCD	Diamante ultrananocristalino (<i>Ultrananocrystalline diamond</i>)
VC	Voltametria cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstron
Ω	Ohm
μm	Micrometro
μF	Microfarad
A	Ampère
Ag/AgCl	Prata/Cloreto de prata
Ar	Argônio
B ₂ O ₃	Óxido de boro
B/C	Boro/Carbono
c	Capacitância (μF/cm ²)
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
cm	Centímetro
eV	Elétron volt
h ⁺	Portador elétrico de carga positiva (lacuna)
h	Hora
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HF	Ácido fluorídrico
i	Corrente capacitiva
In	Índio
IR	Corrente x Resistência
J	Densidade de corrente
J _{PS}	Densidade de corrente crítica
K	Kelvin
K ₄ Fe(CN) ₆	Ferrocianeto de potássio
KCl	Cloreto de potássio

MeCN	Acetonitrila
min	Minuto
mm	Milímetro
Mol/L	Mol/Litro
N ₂	Nitrogênio
nm	Nanometro
ppm	Partes por milhão
sccm	Centímetro cúbico por minuto (<i>Standard cubic per minute</i>)
s	Segundo
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
sp ²	Hibridização sp ²
V	Volt
v	Velocidade de varredura
W	Watt

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Silício poroso	5
2.1.1. Fatores que influenciam a formação do silício poroso	7
2.1.2. Influência do aditivo no eletrólito	10
2.2. Diamante nanocristalino sobre silício poroso	11
2.2.1. Diamante nanocristalino dopado com boro	13
2.2.2. Aplicações eletroquímicas dos eletrodos BDND/BDUND	15
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1. Obtenção do silício poroso	17
3.2. Crescimento dos filmes de BDUND	21
3.3. Técnicas de caracterização	23
3.3.1. Análise morfológica	23
3.3.2. Análise estrutural.....	24
3.3.3. Análise eletroquímica	26
4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SILÍCIO POROSO	29
4.1. Influência do espectro e do comprimento de onda da iluminação: Lâmpadas dicróicas e do tipo LED	29
4.2. Amostras selecionadas para crescimento de BDUND	38
5 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BDUND/PS.....	41
5.1. Filmes com 20.000 ppm B/C em solução	41
5.2. Filmes com 2.000 ppm B/C em solução	48
5.3. Caracterização eletroquímica	55
5.3.1. Janela eletroquímica	55
5.3.2. Reversibilidade eletroquímica	59
6 CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA	73
A.1. Publicações.....	73
A.2. Participações em Congressos	73

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), através da cooperação entre o grupo LABEMAC – Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos, e o grupo CELSOL – Células Solares. O objetivo geral do trabalho é a obtenção e caracterização de um novo eletrodo poroso formado por filme de diamante ultrananocristalino dopado com boro – BDUND (*Boron doped ultrananocrystalline diamond*) sobre silício poroso (PS – *Porous silicon*), para aplicação eletroquímica. Embora filmes de diamante micro e nanocristalinos já tenham sido crescidos sobre PS em trabalhos anteriores [1,2], não existe trabalho na literatura, do nosso conhecimento, sobre crescimento de filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro sobre PS.

O silício poroso consiste em um filme superficial com poros aleatoriamente espaçados, formado durante o ataque anódico ou ataque químico de silício (Si), por solução de ácido fluorídrico (HF) [3]. A descoberta de que o PS apresenta forte fotoluminescência no visível despertou grande interesse pelo estudo e caracterização deste material [4]. Considerando a obtenção do PS pelo processo de ataque eletroquímico, ele pode ser obtido por meio de soluções de HF contendo aditivos, como etanol ou acetonitrila [5,6]. O processo de dissolução do Si é função da intensidade de luz, densidade de corrente, concentração de eletrólito, orientação cristalográfica e resistividade [7,8]. O PS tem sido utilizado como substrato para deposição de filmes de diamante, por apresentar grande área superficial, composta por defeitos bem distribuídos, que podem promover um aumento de sítios de nucleação para o crescimento do diamante [9,10].

A utilização de diamante sintético vem crescendo expressivamente nas últimas décadas, devido ao seu vasto conjunto de propriedades físico-químicas [11]. A utilização da técnica CVD – Deposição química via fase vapor (*Chemical vapor*

deposition) tem se destacado como uma importante tecnologia para crescimento de filmes de diamante [12]. Eletrodos de diamante dopado tem apresentado pequena corrente de fundo e ampla janela de potencial, além de boa resposta a sistemas redox, o que tem gerado grande interesse para aplicações eletroquímicas [13]. Assim, a formação de diamante nanocristalino dopado com boro – BDND (*Boron doped nanocrystalline diamond*) ou de BDUND sobre PS pode ser um processo inovador para obtenção de eletrodos porosos de diamante, com grande área superficial, associada à elevada resposta capacitiva [14].

Dessa forma, este trabalho apresenta a obtenção de filmes de BDUND sobre PS, assim como, as caracterizações morfológica, estrutural e eletroquímica dos mesmos. Os filmes devem apresentar textura uniforme e recobrir toda a superfície, do topo ao fundo dos poros, mantendo a morfologia porosa do substrato, sendo os poros totalmente preenchidos por uma camada contínua de diamante. Portanto, esse estudo mostra, também, a importância do controle dos parâmetros de crescimento dos filmes, que garantam essa morfologia adequada para maximizar a área superficial dos eletrodos, tornando-os mais atrativos para as aplicações eletroquímicas. Desta forma, o PS deve apresentar poros superiores a 10 μm , que sejam distribuídos de maneira regular pela superfície da amostra.

Neste sentido, o Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica necessária para um melhor entendimento deste estudo, consistindo nos aspectos mais importantes referentes ao PS e aos filmes de diamante, assim como, uma breve discussão sobre suas potenciais aplicações eletroquímicas, tanto do diamante dopado, quanto do eletrodo diamante/PS.

O Capítulo 3 apresenta o procedimento experimental do trabalho. Na primeira etapa, é descrito o processo de ataque eletroquímico para obtenção do PS, e são apresentadas as variações realizadas nos parâmetros deste processo, como tipo e potência da lâmpada utilizada, densidade de corrente e tempo de

ataque. Em seguida, é apresentada a técnica HFCVD – Deposição química via fase vapor assistida por filamento quente (*Hot filament chemical vapor deposition*) para crescimento dos filmes BDUND, mostrando as variações na dopagem e no tempo de crescimento. Finalmente, são descritas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, sendo elas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), perfilometria óptica, espectroscopia de espalhamento Raman, difratometria de raios-X e voltametria cíclica.

O Capítulo 4 mostra os resultados e discussões referentes à obtenção e caracterização do PS, apresentando a influência dos parâmetros de iluminação, como potência e comprimento de onda do espectro das lâmpadas, assim como, as alterações na morfologia por variações na densidade de corrente e tempo de ataque. É importante destacar que este trabalho é pioneiro em estudar a influência do espectro das lâmpadas na morfologia do PS. A partir desses resultados, foi possível selecionar condições de ataque específicas para obtenção de amostras com morfologia adequada para crescimento dos filmes.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões a respeito do crescimento dos filmes, sob duas dopagens e diferentes tempos de crescimento, assim como, as suas respectivas caracterizações morfológicas e estruturais, avaliando as semelhanças e diferenças obtidas pelas variações realizadas. São apresentados, também, os resultados da caracterização eletroquímica, por voltametria cíclica, da janela de potencial de trabalho e reversibilidade do eletrodo em solução redox.

Finalmente, no Capítulo 6, são apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Silício poroso

O silício poroso, que consiste em uma rede de poros aleatoriamente espaçados no silício [15], foi obtido pela primeira vez na década de 50, através da corrosão anódica do silício cristalino [16,17]. Somente após cerca de 30 anos, sua propriedade emissora de luz foi descoberta, estimulando o interesse da comunidade científica e da indústria eletrônica [18]. Atualmente, este material é investigado para diversas aplicações, como sensores químicos e biológicos, células solares, dispositivos eletrônicos, diagnósticos médicos, entre outros [19].

O principal método de obtenção do PS consiste no ataque eletroquímico de uma lâmina de silício monocristalino, em soluções de HF, sob corrente controlada [15]. O PS obtido pode apresentar diversas estruturas, dependendo do tipo de dopante, concentração do eletrólito e potencial de anodização [20]. A porosidade e o tamanho do poro podem variar amplamente dependendo dos parâmetros eletroquímicos, da iluminação do sistema e das condições de dopagem da lâmina inicial de Si [21].

O método convencional para formação do PS é através de processo de anodização sob condições galvanostáticas. Neste processo, o substrato de Si monocristalino, que pode ter diferentes dopagens e resistividades, é o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. O contra eletrodo é formado por um material inerte ao eletrólito, normalmente constituído por grade ou chapa de platina. Estes eletrodos são inseridos em uma cuba eletrolítica inerte ao eletrólito [22].

Durante o processo, a corrente elétrica que flui pelo substrato é uniforme. Genericamente, ocorre a formação de poros na superfície quando a corrente elétrica flui da interface do Si para a solução, fornecendo portadores elétricos

(lacunas) para a interface. A reação eletroquímica global para a dissolução do Si é descrita na Equação 2.1 [23].



Quando diluído em água, o HF se dissocia em H^+ , F^- e várias espécies hidrofúricas, como HF_2 e $(\text{HF})_2$. As espécies ativas no processo de dissolução são HF, $(\text{HF})_2$ e HF_2^- . O Si reage, portanto, com estas espécies ativas e com os portadores de carga, formando ácido fluossilícico, que é 75% dissociado em SiF_6^{2-} e H^+ , e liberando H_2 [24].

Dependendo das condições de teste, pode ocorrer formação do PS ou eletropolimento da superfície [25]. Para densidades de corrente abaixo da densidade de corrente crítica (J_{PS}), o PS é formado e a interface eletrólito-eletrodo é coberta por ligações Si-H [24]. Se o potencial for aumentado, a densidade de corrente se torna maior que a J_{PS} , ocasionando o eletropolimento, que ocorre através da dissolução do filme de óxido quando este cobre completamente a superfície do silício [25].

Existem outros métodos de obtenção do PS, tais como: processo de corrosão fotoinduzido e induzido por laser, ataque químico, ciclos de oxidação e corrosão e formação por faíscamento. Estes métodos tem como objetivo comum a obtenção de camadas de PS com alto desempenho de emissão de luz e elevada estabilidade, sem afetar sua rigidez mecânica. Entretanto, problemas como reprodutibilidade fazem com que o método de anodização seja preferencialmente adotado, além de possibilitar a obtenção de camada de PS de diversas espessuras e porosidades [22].

A Tabela 2.1 relaciona algumas propriedades do PS com suas aplicações e as áreas de atuação científica. A grande maioria das aplicações do PS baseia-se nas propriedades ópticas deste material. Entretanto, algumas questões básicas

relativas ao PS ainda não foram completamente elucidadas, como por exemplo, os mecanismos que regem a emissão de luz [22].

Tabela 2.1 – Principais propriedades e aplicações do silício poroso.

Área Científica	Propriedade	Aplicação
Eletrônica	Propriedades dielétricas	Circuitos para microondas
Optoeletrônica	Capacidade de emissão de luz	Displays
Química analítica	Porosidade	Sensores
Ciências da superfície	Alta área superficial	Catalisadores
Medicina	Capacidade de absorção	Controladores bioquímicos e médicos
Microbiologia	Biocompatibilidade	Bioreatores
Microengenharia	Implantação de padrões litográficos	Microsistemas
Óptica	Índice de refração ajustável	Filtros ópticos
Ultrassom	Baixa condutividade térmica	Transdutores
Conversão de energia	Baixa refletividade	Células solares
Educação	Necessidade de poucos recursos laboratoriais. Facilidade no preparo.	Experiências para a introdução a nanotecnologia

Fonte: Adaptado de Miranda [22]

2.1.1. Fatores que influenciam a formação do silício poroso

Diversos fatores influenciam a formação do PS. O principal efeito da variação dos parâmetros é a alteração da sua porosidade e, conseqüentemente, a mudança de suas propriedades eletrônicas e ópticas. Os principais fatores que

influenciam a obtenção do PS são: densidade de corrente, concentração do eletrólito, tempo de anodização, orientação cristalográfica, resistividade do substrato e iluminação sobre a amostra durante a anodização [22].

a) Densidade de corrente

Poros cristalograficamente orientados geralmente são formados em baixas densidades de corrente, enquanto a formação de poros orientados pela direção da corrente ocorre em altas densidades, e estes poros tendem a ser orientados perpendicularmente ao plano da superfície da lâmina. A razão para isto é que as superfícies equipotenciais tendem a ser paralelas à superfície da lâmina, proporcionando um caminho de menor resistência para lacunas da banda de valência no sentido perpendicular. Quando o caminho de menor resistência para um portador elétrico é através da parede de um poro, ocorre ramificação. Poros orientados pela corrente (tanto principais quanto ramificados) são, muitas vezes, nucleados em poros cristalográficos [26].

b) Concentração do eletrólito

Enquanto para baixas concentrações de HF (< 1 mol/L) a limitação cinética é dominante, no regime de altas concentrações (> 1 mol/L), a corrente passa a ser controlada principalmente por difusão. Como a J_{PS} é limitada pela cinética de reação e pelo transporte de massa, existe uma dependência com a concentração de HF. Para soluções aquosas de HF com concentração menor que 10%, por exemplo, uma polarização anódica de 6 a 10 V ou uma densidade de corrente duas vezes maior que J_{PS} , é suficiente para remover um filme de silício microporoso e estabelecer uma superfície de baixa velocidade de recombinação em alguns segundos. Além disso, baixas concentrações de HF (< 10%) são favoráveis para formação de macroporos profundos e para obtenção de camadas de PS com maior porosidade [24].

c) Tempo de anodização

Se os parâmetros de obtenção do PS são mantidos constantes, a porosidade pode ser considerada constante para curtos períodos de anodização. No entanto, para longos períodos, a dissolução química na estrutura porosa não pode ser negligenciada, pois leva a diminuição da porosidade e aumento da profundidade dos poros. Este efeito é mais pronunciado para camadas de microporos. Para meso e macroporos, ao contrário, um aumento da porosidade é observado com o aumento da profundidade dos poros [24]. Maiores tempos de anodização resultam, também, em camadas com espessuras variadas, além de ocasionar anisotropia na camada porosa [27].

d) Orientação cristalográfica

A característica morfológica mais evidente na maioria das amostras de PS é a tendência dos poros se alinharem ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. Este é essencialmente um efeito químico. Os chamados poros cristalográficos são uma consequência da estabilidade dos planos cristalinos em relação ao ataque químico. Por exemplo, o plano de silício (111) terminado em hidrogênio é o mais estável, com átomos de hidrogênio ligados diretamente acima de um átomo de Si [26], como mostra a Figura 2.1.

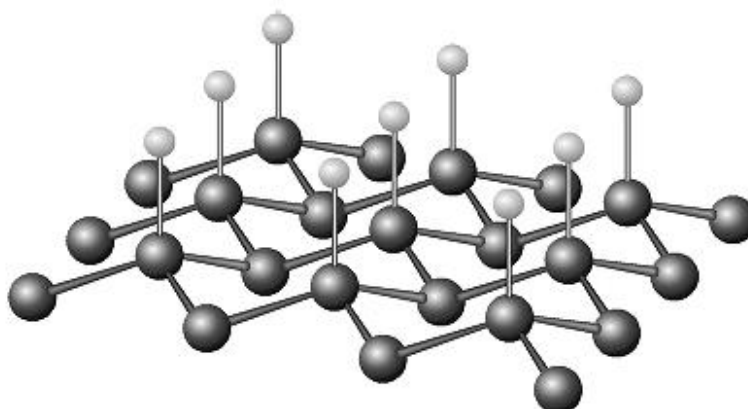


Figura 2.1 – Plano (111) de um cristal de silício, coberto com átomos de hidrogênio.

Fonte: Sailor [26]

e) Resistividade e dopagem do substrato

O fator mais importante na formação de poros é a disponibilidade de lacunas da banda de valência, que é determinada principalmente pelos dopantes. No silício tipo-p existe um excesso de lacunas e, portanto, o ataque não é limitado pela sua disponibilidade. Contudo, no silício tipo-n, a escassez de lacunas limita a densidade de poros [26]. A variação da dopagem dos substratos de silício influencia a taxa de corrosão eletroquímica, provocando variação no tamanho de cristalitos, espessura, porosidade e ligações químicas superficiais. Amostras de PS obtidas a partir de silício mais resistivo apresentam maior fotoluminescência do que amostras menos resistivas, independente da sua orientação cristalográfica. Ataques realizados em silício mais resistivo proporcionam obtenção de menores cristalitos [28,29].

f) Iluminação

A iluminação pode afetar a morfologia das camadas porosas. Para o caso específico de formação de PS a partir de substratos do tipo-n, a iluminação é fundamental, pois gera portadores minoritários (lacunas), necessários no processo de anodização [22]. A formação dos poros em substratos tipo-n é limitada pela depleção de lacunas na camada porosa, o que impossibilita a continuidade da dissolução. Assim, a geração de lacunas através da iluminação permite um ataque da estrutura dos poros, a partir de dissolução adicional. A iluminação durante a formação do PS envolve a fotogeração de portadores tanto na interface quanto em toda a camada porosa [30].

2.1.2. Influência do aditivo no eletrólito

Alguns aditivos podem ser adicionados à solução de HF para otimizar a formação da camada porosa. Um dos aditivos mais utilizados é o etanol, que aumenta a molhabilidade da superfície de silício. Contudo, a acetonitrila (MeCN) apresenta diversas vantagens em relação ao etanol, dentre elas, maior tensão superficial. Assim, as moléculas de MeCN podem passivar a superfície

do silício dissolvido durante o processo de anodização, evitando o ataque da superfície e fazendo com que a camada de PS seja formada mais uniformemente que em amostras preparadas com etanol, evitando a formação de crateras [21]. A reação que descreve a participação da acetonitrila é apresentada na Equação 2.2.



A acetonitrila reage, portanto, com o F^- (espécie não ativa no processo de dissolução do Si) produzindo HF_2^- (espécie ativa no processo de dissolução), o que aumenta a velocidade da reação [24]. Além disso, o nitrogênio da acetonitrila tem um par de elétrons não compartilhados e se combina, então, com a molécula de água (H_2O), que tem um momento dipolo permanente, formando uma ponte de hidrogênio. Assim, a acetonitrila evita que as moléculas de água participem da anodização, diminuindo a formação de gás hidrogênio e, portanto, a liberação de bolhas no processo [21].

2.2. Diamante nanocristalino sobre silício poroso

Nos últimos anos, tem-se realizado intensa pesquisa para desenvolver novos tipos de materiais porosos, visando uma vasta gama de aplicações, tais como, separação molecular de gases e líquidos, purificação de água e oxigênio, descontaminação de óleo, entre outras. Materiais porosos de cerâmica e carbono são fortes candidatos para este tipo de aplicação. Em particular, quando estes materiais são preparados na forma de filmes finos eles podem realizar separações com menor energia quando comparados a outro método de separação [31].

O PS tem se mostrado um material bastante promissor para crescimento de filmes finos e, portanto, tem sido utilizado para o crescimento de diamante por apresentar maior número de sítios de nucleação e proporcionar melhoria na estrutura cristalina do filme, além de possuir grande área superficial, sendo

então, um excelente material para obtenção de eletrodos porosos [14,32]. A utilização de diamante sintético vem crescendo expressivamente nas últimas décadas, devido ao seu vasto conjunto de propriedades físico-químicas, tais como alta dureza e resistência à corrosão, o que permite a aplicação deste material em várias áreas tecnológicas [11].

Um dos métodos mais utilizados para o crescimento de filmes de diamante é o processo CVD, que envolve reações químicas na fase gasosa, que ocorrem sobre a superfície de um substrato, resultando na deposição de um material sólido que pode ser na forma de filmes finos ou pós [33]. Tipicamente, a mistura gasosa utilizada na obtenção dos filmes de diamante microcristalinos ou nanocristalinos é formada por hidrogênio e metano. Entretanto, na obtenção de nanofilmes, tem-se usado outras composições contendo um gás inerte, como argônio ou hélio, adicionados à mistura de hidrogênio e metano. Pelo ajuste da relação entre um gás nobre/hidrogênio na mistura gasosa, uma transição contínua do tamanho dos grãos de micro para nanocristalino pode ser alcançada [34].

Apesar de o gás nobre não reagir com as espécies responsáveis pelo crescimento dos filmes, ele modifica o ambiente de crescimento, tornando possível a realização de um controle do tamanho do grão, variando-se o seu percentual. A alta taxa de nucleação no crescimento dos nanofilmes conduz a uma superfície uniforme, lisa, com grãos muito finos e que exibem um coeficiente de fricção menor do que o de filmes microcristalinos. Esta redução do tamanho dos grãos contribui, também, para uma diminuição do atrito e do desgaste entre as superfícies recobertas por estes nanofilmes [34].

O PS influencia a nucleação, tensão e estrutura cristalina dos filmes crescidos em sua superfície. A nucleação do diamante CVD ocorre preferencialmente em sítios ativos, como defeitos da superfície, vértices e bordas de átomos. A combinação entre o pré-tratamento, realizado antes do crescimento, e o substrato de PS, sendo este uma superfície com defeitos controlados, é

promissora para influenciar a qualidade do diamante CVD [32]. Assim, a nucleação e crescimento do filme de diamante dependem da rugosidade e da porosidade do PS, além dos parâmetros termodinâmicos de deposição [35].

Existem duas grandes categorias de filmes de diamante nanométricos, classificadas quanto às condições de crescimento e às propriedades, denominadas diamante nanocristalino (NCD – *Nanocrystalline diamond*) e diamante ultrananocristalino (UNCD – *Ultrananocrystalline diamond*) [36]. Os filmes de UNCD são geralmente crescidos num meio gasoso contendo alta concentração de argônio e baixa concentração de hidrogênio; enquanto os filmes de NCD são geralmente crescidos em atmosfera com alta concentração de metano e hidrogênio [37].

Suas estruturas também são bem distintas. Os filmes de UNCD são caracterizados por apresentar grãos com tamanho da ordem de 2-10 nm, envoltos por uma camada de carbono não-diamante conectando os grãos, enquanto os filmes de NCD possuem grãos com aproximadamente 10 a 100 nm. Com relação ao modo de crescimento destes filmes, o crescimento não-colunar dos UNCD reflete em uma superfície menos rugosa e formada por aglomerados de grãos. Já os filmes de NCD apresentam maiores valores de rugosidade por possuírem superfícies com grãos bem facetados gerados pelo crescimento colunar [38].

2.2.1. Diamante nanocristalino dopado com boro

A superfície do diamante apresenta resistividade alta, do ponto de vista de obtenção de materiais semicondutores. Para obter características semicondutoras, realiza-se dopagem com boro no crescimento de diamante, a baixas pressões. O boro atua como um dopante efetivo quando incorporado durante a deposição da fase gasosa, no processo CVD, possibilitando a determinação da resistividade elétrica como função de sua concentração [39].

As fontes de dopagem mais comumente utilizadas são o trimetilborato ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$), diborano (B_2H_6) e óxido bórico (B_2O_3) [40].

O boro é um elemento trivalente (possui três elétrons na última camada para realizar ligações), que quando incorporado a rede cristalina tetraédrica do diamante, de forma substitucional, compartilha ligações com três carbonos, conforme mostra a Figura 2.2 (a). Os três elétrons de valência do boro são compartilhados com quatro átomos de carbono, porém uma das ligações não é completada, gerando uma lacuna. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição da lacuna, criando um íon de boro preso na estrutura cristalina, conforme a Figura 2.2 (b). Essa lacuna se comporta como um portador de carga positivo quando um elétron de valência de um átomo vizinho se desloca para ocupar aquela vaga [37].

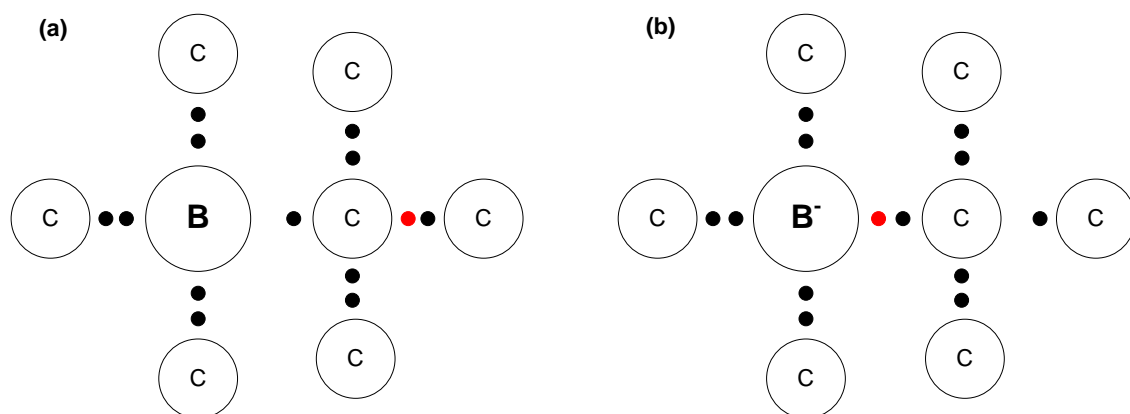


Figura 2.2 – (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono. (b) Lacuna é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina.

Fonte: Adaptado de Souza [37]

Nota-se que o elétron que se desloca para preencher a lacuna não é livre. Do ponto de vista elétrico, entende-se como se uma carga positiva de mesmo valor que a carga do elétron estivesse se deslocando no sentido contrário ao movimento do elétron. Desta forma, inicialmente só teremos lacunas livres

como portadores de carga, por isso o material é chamado de tipo-p e a impureza de aceitadora [37].

A desordem causada na rede cristalina pelo dopante é quem provoca o efeito de condutividade. Com o aumento do número de defeitos, a desordem introduzida também aumenta, havendo uma sobreposição das bandas de energia [37]. O diamante sem dopagem é um material isolante, pois o GAP de energia que separa a banda de valência da banda de condução é de aproximadamente 5,45 eV [41]. A dopagem com átomos de boro introduz um nível aceitador de elétrons no GAP de energia localizado a aproximadamente 0,35 eV acima da banda de valência [42].

2.2.2. Aplicações eletroquímicas dos eletrodos BDND/BDUND

O estabelecimento do método de dopagem de filmes de diamante CVD permitiu uma ampla faixa de possibilidades de aplicação destes filmes semicondutores, em diferentes áreas da ciência. Uma das aplicações que mais despertou interesse, a partir dos anos 90, foi a fabricação de eletrodos para uso em aplicações eletroquímicas. O diamante dopado tem uma resistividade semelhante ao carbono vítreo, mas um pouco maior que outros materiais de carbono usados na fabricação de eletrodos [43].

Os eletrodos de diamante nano/ultrananocristalino dopados com boro podem ser usados para diferentes aplicações devido às suas propriedades únicas, que em grande parte diferem dos eletrodos convencionais. Estudos mostraram que eletrodos altamente dopados com boro podem apresentar uma supercondutividade e uma magnetoresistência positiva [44], além de exibirem ampla janela de potencial e baixa corrente de fundo [45]. Além disso, é possível controlar a condutividade e rugosidade dos eletrodos, tornando-os excelentes candidatos para diferentes aplicações [46].

Eletrodos de BDND tem sido utilizados para detecção de traços de alguns íons metálicos, por voltametria anódica, pois fornecem boa sensibilidade, baixos

limites detecção, precisão na resposta e excelente estabilidade, além de serem não tóxicos, quimicamente inertes e não voláteis. No campo dos compostos orgânicos, diversos estudos tem sido realizados utilizando os eletrodos de BDND na investigação de compostos aromáticos fenólicos. A facilidade de oxidação eletroquímica do fenol com diferentes eletrodos possibilita o uso de métodos eletroquímicos para a determinação deste composto [47].

Filmes de diamante dopados com boro crescidos sobre eletrodos porosos tem apresentado excelentes propriedades eletroquímicas, associadas à área superficial e à concentração de dopante [13]. Assim, diamante crescido sobre PS tem sido estudado, com o objetivo de aumentar o número de sítios de nucleação, visando à obtenção de melhor estrutura cristalina [32]. Estudos eletroquímicos mostraram que eletrodos NCD/PS apresentam elevada corrente de fundo capacitiva, principalmente devido à grande área superficial, tornando-os, portanto, excelentes capacitores eletroquímicos [14].

Ferreira e colaboradores [14] observaram que uma pequena variação no tamanho do grão se reflete na área superficial do eletrodo. Grãos de diamante com tamanho médio entre 30 e 50 nm e textura superficial uniforme cresceram ao redor das estruturas porosas do silício. A janela de potencial dos eletrodos de nanodiamante permaneceu similar ao eletrodo de diamante microcristalino dopado com boro (BDD – *Boron doped diamond*), entretanto os valores de capacitância variaram de 230 a 990 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, enquanto os valores para o BDD ficaram entre 20 e 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Deste modo, a produção de eletrodos constituídos por filmes de diamante nanocristalino sobre silício poroso pode levar a um controle da área superficial apenas por meio de alterações na taxa de crescimento do filme e, conseqüentemente, do tamanho dos grãos [34]. Estas considerações sugerem que filmes de BDND/BDUND sobre PS podem possibilitar a obtenção de eletrodos de diamante poroso com grande área superficial e alta resposta capacitiva [14].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada a metodologia para obtenção das amostras de PS, obtidas por ataque eletroquímico, assim como, os procedimentos para crescimento dos filmes de BDUND sobre o substrato de PS, pelo método CVD. Serão descritas ainda, as técnicas de caracterização utilizadas para análise das propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas.

3.1. Obtenção do silício poroso

Foram utilizadas lâminas de silício monocristalino tipo-n (dopado com fósforo), com orientação cristalográfica <100> e resistividade de 1 a 20 Ω .cm, que foram clivadas em amostras quadradas de 2 cm x 2 cm. Estas foram dispostas em um suporte de Teflon[®] para que pudessem passar por um procedimento de limpeza, visando à remoção de eventuais partículas de poeira e gordura na lâmina.

Na primeira etapa do processo, as lâminas são imersas em solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H_2SO_4 e H_2O_2) (2:1) por 10 min e depois são lavadas em água deionizada (H_2O DI). Em seguida, estas são imersas em soluções de HF e H_2O DI (1:10) e (1:100) alternadamente, por 30 s em cada uma delas. Esta última etapa se repete até que as lâminas estejam completamente limpas. Para finalizar, as amostras são lavadas em H_2O DI para retirar qualquer resíduo de HF que possa restar em sua superfície. As lâminas são, então, secas sob um jato de nitrogênio (N_2) gasoso e, acondicionadas em um recipiente limpo e hermeticamente fechado até o uso.

Depois de realizada a limpeza, o verso das amostras foi recoberto com índio (In) de pureza 99,99%, para promover contato ôhmico. Este é definido como uma junção metal-semicondutor que possui resistência insignificante, ou seja, para realizar tal contato, a resistência da interface metal/silício deve ser eliminada [26]. Este procedimento foi realizado pela técnica de EB-PVD, deposição física via fase vapor por feixe de elétrons (*Electron Beam – Physical*

Vapor Deposition). A espessura da camada de índio depositada foi de aproximadamente 1 μm .

O silício poroso foi, então, obtido por ataque eletroquímico, utilizando-se uma célula de Teflon[®], onde é colocado o eletrólito e são posicionados os eletrodos. O Si é o eletrodo de trabalho, e uma rede de platina é utilizada como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi uma solução contendo 2 mol/L HF (40%); 2,4 mol/L MeCN (99,8%) e água deionizada, na proporção 4:1:2. Este eletrólito foi definido a partir de trabalhos prévios realizados por Miranda [22].

A Figura 3.1 (a) apresenta uma imagem do sistema eletroquímico utilizado e a Figura 3.1 (b) mostra um diagrama da célula. O substrato de Si é o anodo e é mantido na posição horizontal. A área de contato do anodo com o eletrólito possui diâmetro de 1,5 cm, sendo o sistema vedado por um *oring*. Um suporte de Teflon[®] foi utilizado para manter o disco de platina fixo na posição horizontal. O contato elétrico no anodo é realizado através de um flange de latão, que é rosqueado na estrutura da cuba, pressionando o substrato de Si contra o anel de vedação. A fonte de luz utilizada foi posicionada acima do sistema, podendo-se ajustar sua distância em relação à amostra.

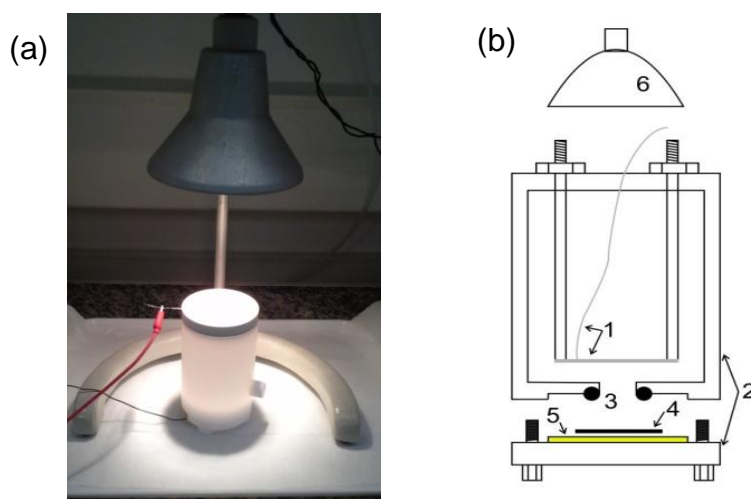


Figura 3.1 – (a) Sistema eletroquímico utilizado. (b) Diagrama da célula eletroquímica: 1) Eletrodo de platina, 2) Célula de Teflon[®], 3) *Oring*, 4) Amostra de Si, 5) Contato de latão, 6) Lâmpada.

Para o processo de anodização das lâminas de Si foi utilizado um Potenciostato Microquímica MQPG-01. Os eletrodos foram polarizados com diferentes densidades de corrente sob diferentes períodos de tempo, com o objetivo de analisar a influência destes parâmetros nas amostras obtidas. Variou-se também a lâmpada utilizada, sendo estas: três lâmpadas dicróicas de 50 W (LD1, LD2, LD3) e quatro lâmpadas LED de 1,5 W, nas cores: branco, azul, verde e vermelho. O espectro das lâmpadas foi medido por um Espectrômetro GetSpec modelo USB-2048, visando analisar a influência do espectro na morfologia dos poros.

No primeiro lote de amostras, variou-se a distância da lâmpada LD1 em relação à amostra, visto que a irradiância que chega à amostra, muda com essa distância. As variações utilizadas foram de 15 cm (amostra 1), 18 cm (amostra 2), 22 cm (amostra 3) e 26 cm (amostra 4). Como será apresentado no Capítulo 4, essa variação de distância não provocou mudanças significativas na morfologia das amostras e, portanto, a distância foi fixada em 20 cm para os próximos ataques. Muitas amostras de PS foram preparadas, variando-se a lâmpada utilizada, a densidade de corrente e o tempo de ataque. No entanto, um resumo dos parâmetros utilizados nos principais ataques é apresentado na Tabela 3.1, que especifica as condições de ataque para obtenção das amostras que serão discutidas neste trabalho.

Após o término de cada processo de anodização, o eletrólito foi removido da cuba eletrolítica. A amostra de PS foi lavada com H₂O DI antes mesmo de ser retirada da cuba, com o objetivo de eliminar toda solução que ainda pudesse estar em contato com a amostra. Em seguida, o PS foi removido da célula eletroquímica, lavado novamente com H₂O DI e, então, seco com jato de nitrogênio. O eletrólito foi descartado em recipiente adequado e uma nova solução foi preparada para cada ataque eletroquímico realizado.

As amostras de PS foram caracterizadas por MEV para investigação da morfologia dos poros, a fim de se determinar a amostra mais adequada para o

crescimento de filmes de diamante. As amostras selecionadas foram também analisadas por perfilometria óptica para verificar a rugosidade e área superficial. A análise estrutural foi realizada por espectroscopia de espalhamento Raman, verificando-se a qualidade das amostras.

Tabela 3.1 – Condições utilizadas nos ataques eletroquímicos.

Amostra	Lâmpada	J (mA/cm²)	Tempo (min)
1	Dicróica LD1	56,5	120
2	Dicróica LD1	56,5	120
3	Dicróica LD1	56,5	120
4	Dicróica LD1	56,5	120
5	Dicróica LD2	11,3	120
6	Dicróica LD2	11,3	60
7	Dicróica LD3	56,5	120
8	Dicróica LD3	56,5	15
9	Dicróica LD3	28,3	15
10	Dicróica LD3	17,0	15
11	LED branco	11,3	120
12	LED azul	11,3	120
13	LED verde	11,3	120
14	LED vermelho	11,3	120
15	LED azul	11,3	60
16	LED azul	56,5	60
17	LED azul	2,8	60

3.2. Crescimento dos filmes de BDUND

Antes do crescimento, as amostras selecionadas foram submetidas a um pré-tratamento denominado sementeira (*seeding*), que aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos de diamante formados no substrato. Este procedimento consiste em duas etapas: Inicialmente, a amostra é imersa em solução de PDDA 10% (poli cloreto de dialildimetilamônio) por 30 min, sendo então lavada em água deionizada e seca em nitrogênio. Em seguida, é mergulhada por 10 min, em solução coloidal de KCl, preparada com 0,5 g de diamante 4 nm, sendo novamente lavada e seca. Este procedimento foi realizado com base em estudos de Campos [48] e Santos [47].

Os filmes de BDUND foram crescidos em um reator de filamento quente (HFCVD), apresentado na Figura 3.2. Em seu interior, há um porta-substrato onde fica disposta a amostra e, acima dela, estão cinco filamentos de tungstênio com 125 μm de diâmetro. Estes filamentos são sustentados por porta-filamentos feitos de molibdênio. Quatro hastes de cobre, duas de cada lado, sustentam os porta-filamentos. Nelas estão conectados dois cabos através do qual é aplicada a corrente que aquece os filamentos. A entrada dos gases fica acima dos filamentos, e é considerada a região de ativação dos gases, de modo que ao passar por eles, o calor irradiado quebra as moléculas dos gases dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme.

Utilizou-se uma mistura de 80 sccm de argônio, 18 sccm de hidrogênio e 1,5 sccm de metano, o que equivale a 60,9% de Ar, 13,8% de H_2 e 1,1% de CH_4 , sendo o restante, 24,2%, correspondente ao H_2 adicional utilizado no borbulhador para arraste do boro no processo de dopagem. A corrente aplicada foi de 15 A, a temperatura de 900 K e a pressão no reator de aproximadamente 30 Torr. A distância entre o filamento e o substrato foi de 5 mm. Foram realizados crescimentos com 1, 2, 3 e 4h, a fim de se determinar o melhor tempo de crescimento para obtenção de filmes que preencham os poros do PS, sem cobri-los. Como será apresentado no Capítulo 5, para a amostra de 4h,

ocorreu grafitação do filme e, portanto, a concentração de metano foi diminuída para 1,0 sccm (0,8%) e de hidrogênio aumentada para 18,5 sccm (14,1%), mantendo-se 80 sccm de Ar (60,9%).

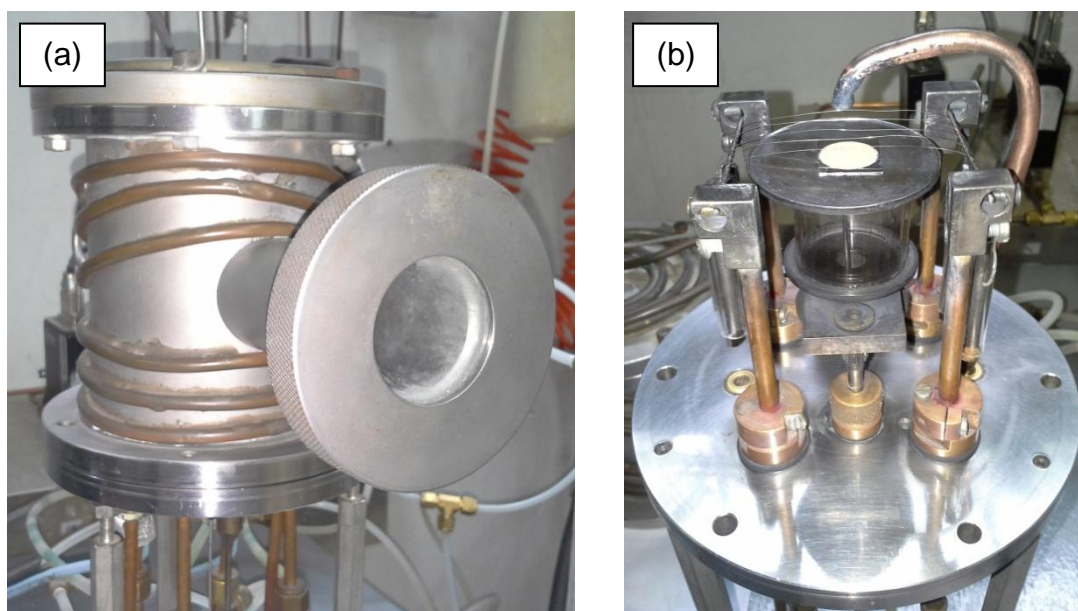


Figura 3.2 – (a) Reator HFCVD utilizado. (b) Interior do reator.

A dopagem com boro foi realizada através de uma linha adicional de hidrogênio, passando por um borbulhador contendo óxido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH) em duas concentrações, 2.000 e 20.000 ppm B/C em solução. Quando o B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato ($(CH_3O)_3B$) é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento. Esta dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante.

Os compósitos BDUND/PS obtidos foram caracterizados por MEV, espectroscopia de espalhamento Raman e difratometria de raios-X, para avaliar se os filmes preencheram os poros do substrato, e a qualidade dos mesmos. Foi realizada caracterização eletroquímica dos melhores filmes obtidos, por meio de voltametria cíclica, analisando-se a janela de potencial de trabalho e a reversibilidade em solução de ferrocianeto de potássio.

3.3. Técnicas de caracterização

A seguir serão descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos filmes, com o objetivo de analisar a morfologia e a estrutura, assim como, as respostas eletroquímicas dos eletrodos.

3.3.1. Análise morfológica

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia, tanto das amostras de PS, quanto dos filmes de BDUND crescidos. Utilizou-se perfilometria óptica para avaliar a rugosidade e área superficial apenas das amostras de PS selecionadas para o crescimento dos filmes.

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e da interface. A forma e o tamanho dos grãos na superfície de uma amostra podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico [49]. A imagem é obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV. As análises de MEV foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM-5310, localizado no LAS/INPE.

- **Perfilometria óptica**

Durante a última década, perfilômetros ópticos tem sido desenvolvidos para medidas de rugosidade de superfície. Comparado a perfilômetros mecânicos, dispositivos ópticos tem a vantagem da varredura sem contato, evitando assim a deformação e possíveis danos à superfície [50]. Nesta técnica, uma fonte

luminosa incide sobre a amostra. A luz refletida de um espelho de referência (feixe de referência), em combinação com a luz refletida da superfície da amostra (feixe de medição), produz franjas de interferência. Esses sinais de intensidade de interferência vindos da superfície da amostra são captados por uma câmera quadro a quadro. Os dados de intensidade, a partir de um determinado pixel, formam um interferograma para os pontos da superfície com resolução vertical de 3 nm. Esta técnica é muito útil para análise de rugosidade, pois, mesmo tendo uma resolução vertical e horizontal menor que a microscopia de força atômica, é mais simples, fornecendo dados de rugosidade de áreas maiores (milimétricas), o que confere maior representatividade dos dados coletados na amostra. As análises de perfilometria óptica foram realizadas em um Perfilômetro WYKO NT 1100, fabricado pela Veeco, localizado laboratório de tribologia, pertencente ao LAS/INPE.

3.3.2. Análise estrutural

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para analisar as amostras de PS selecionadas para o crescimento dos filmes, assim como, os filmes crescidos. Utilizou-se difratometria de raios-X para se avaliar a estrutura cristalina dos filmes.

- **Espectroscopia de espalhamento Raman**

Por ser uma técnica não destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até análises quantitativas, sendo estratégicas para várias áreas de investigações científicas. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho, é utilizada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir as frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc. Para o diamante CVD e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A sensibilidade da

técnica para o grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante [47]. Apesar de esta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do laser pode ser de até 5 μm , o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto a interface formada com o substrato. Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar^+ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$. O equipamento utilizado foi um Micro-Raman System 2000 da Renishaw, localizado no LAS/INPE.

- **Difratometria de raios-X**

Com a difração de raios-X, é possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica, ainda é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração. Os raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å , ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração. Para a realização dessas medidas foi utilizado um difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X' Pert MRD, localizado no LAS/INPE.

O trecho do difratograma de raios-X aqui estudado abrange o ângulo 2θ entre 40 e 100, onde é possível identificar os planos cristalinos (111), (220) e (311) do diamante. Estes planos são suficientes para fornecerem importantes informações sobre os filmes. Com a difração de raios-X ainda é possível determinar o tamanho médio dos grãos, já que as pequenas partículas ou cristalitos produzem domínios de difração extensos no espaço recíproco. Os domínios de difração são inversamente proporcionais ao tamanho dos cristalitos e isso se traduz em um alargamento observável da linha de difração

de raios-X. Considerando que este alargamento seja causado pelo tamanho limitado dos grãos, pode-se usar a fórmula de Scherrer [51] para determinar o tamanho médio dos grãos na direção normal aos planos (hkl). A equação 3.1 mostra a fórmula utilizada para estimar o tamanho médio dos grãos.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde, β é a largura a meia altura do pico obtido pelo ajuste do pico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54 Å) que depende do equipamento utilizado, e o valor de K depende do material a ser analisado, que para o diamante é de 0,89. Em geral, o cálculo do tamanho dos grãos pela largura a meia altura do pico de difração, superestima o valor real, pois existe uma distribuição de tamanhos, em que os grãos maiores contribuem fortemente na intensidade, enquanto os grãos menores apenas alargam a base do pico.

3.3.3. Análise eletroquímica

Os melhores filmes obtidos foram caracterizados por voltametria cíclica, para analisar sua resposta eletroquímica.

- **Voltametria cíclica (VC)**

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas para se obter informações sobre reações eletroquímicas. A partir dos voltamogramas é possível obter informações sobre a janela de potencial de trabalho, a corrente de fundo, e atividade eletroquímica do eletrodo. A capacidade desta técnica resulta na habilidade de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre processos de adsorção. O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste de três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina e Ag/AgCl como eletrodo de referência,

todos imersos em um único eletrólito, 0,5 mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A Figura 3.3 mostra a célula eletroquímica com a disposição dos eletrodos. O eletrodo de referência deve ter um potencial de contato desprezível independente do meio em que é colocado, de modo a permitir a medida do potencial de equilíbrio do eletrodo de trabalho em circuito aberto (OCP – *Open circuit potential*). As reações eletroquímicas que estão sendo estudadas ocorrem no eletrodo de trabalho.

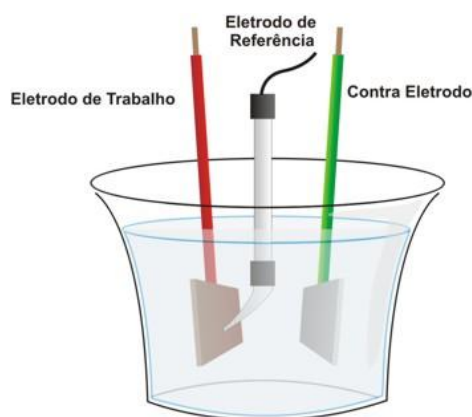


Figura 3.3 – Célula eletroquímica de três eletrodos.

Fonte: Adaptado de Kissinger [52]

Os filmes de diamante são comumente testados como eletrodos em uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio em ácido sulfúrico (1 mmol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução de 0,5 mol/L H_2SO_4), empregando-se o método da voltametria cíclica [53]. Neste trabalho, utilizou-se 10 mmol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução de 0,5 mol/L H_2SO_4 para as análises eletroquímicas. A reversibilidade é a capacidade de um eletrodo fazer com que, na interface eletrodo/eletrólito, ocorram os processos de redução e oxidação das espécies eletroativas (neste trabalho, o ferrocianeto) após a aplicação de um potencial. O par redox (redução e oxidação) do ferrocianeto costuma ser muito utilizado devido a sua sensibilidade ao carbono sp^2 presente no contorno de grão [40]. Neste trabalho, as medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB – PGSTAT 302 instalado no LAS/INPE.

4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SILÍCIO POROSO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões da obtenção e caracterização do PS a partir do ataque eletroquímico em lâminas de Si monocristalino, utilizando solução de HF-acetonitrila como eletrólito. Serão abordadas as variações dos parâmetros experimentais, como densidade de corrente e tempo de anodização e, principalmente, o tipo de lâmpada utilizado, com o objetivo de se obter amostras de PS com a morfologia mais adequada para crescimento de filmes de diamante.

4.1. Influência do espectro e do comprimento de onda da iluminação: Lâmpadas dicróicas e do tipo LED

O primeiro lote de amostras foi obtido com a lâmpada dicróica LD1 de 50 W, variando-se a distância da lâmpada em relação à amostra, visto que a irradiância que chega à amostra, muda com essa distância. As variações utilizadas foram de 15, 18, 22 e 26 cm. A Figura 4.1 apresenta as imagens obtidas por MEV destas amostras de PS. O ataque foi realizado sob densidade de corrente de 56,5 mA/cm² durante 120 min.

Conforme observado na Figura 4.1, as amostras de PS obtidas apresentaram poros grandes, de 10 a 30 µm, e bem distribuídos. Foi analisada a influência da irradiância da lâmpada em relação à amostra, variando-se a distância. O experimento realizado com a lâmpada mais perto da amostra, em 15 cm de distância, apresentou ataque aparentemente mais intenso do que os demais; contudo, a diferença não foi significativa. A análise por MEV permitiu observar que todas as amostras preparadas neste lote apresentaram morfologia adequada para o crescimento de filmes de diamante nanocristalino, conforme resultados obtidos por Miranda [54], ou seja, tamanho de poros grande e homogeneidade de distribuição dos mesmos, o que proporciona maior área superficial.

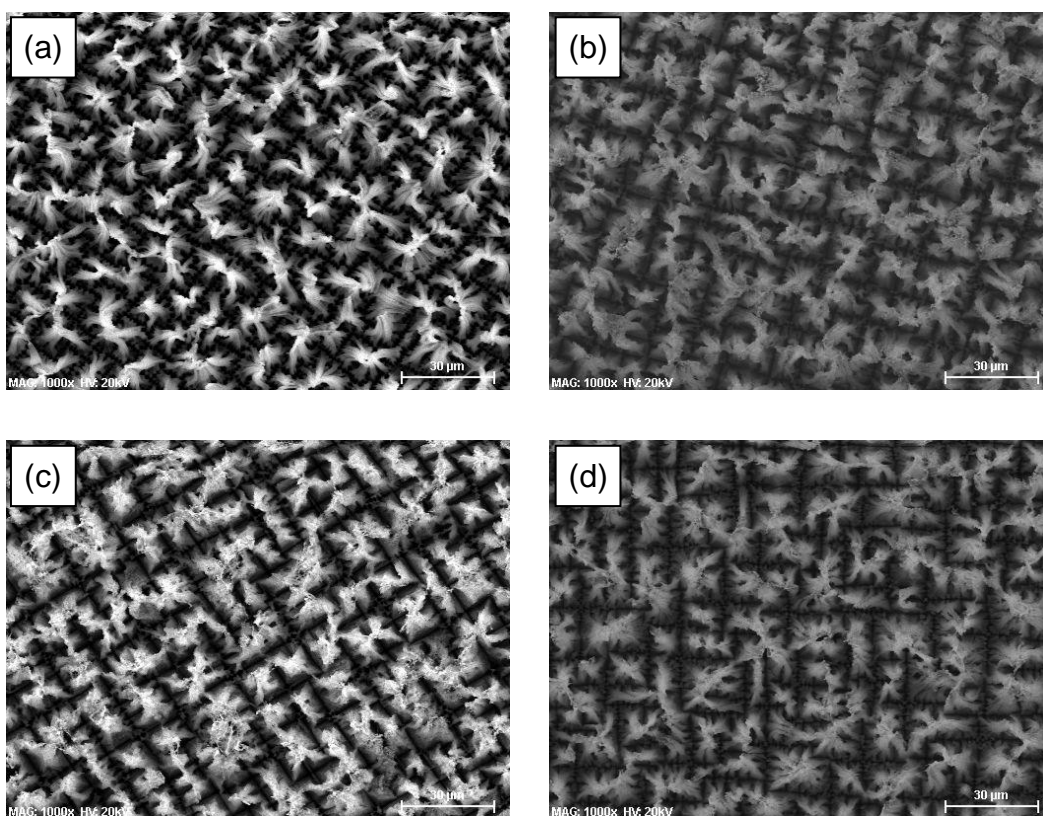


Figura 4.1 – Imagens de MEV das amostras de PS obtidas com a lâmpada LD1 em diferentes distâncias em relação à amostra. (a) Amostra 1: 15 cm. (b) Amostra 2: 18 cm. (c) Amostra 3: 22 cm. (d) Amostra 4: 26 cm.

A variação da distância não provocou mudanças significativas na morfologia das amostras e, portanto, a distância foi fixada em 20 cm para os próximos ataques. Uma morfologia semelhante foi obtida com a lâmpada dicróica LD2, também de 50 W, porém com densidade de corrente de $11,3 \text{ mA/cm}^2$ durante 120 min, o que pode ser visualizado na Figura 4.2 (a). Outra amostra foi preparada com a mesma densidade de corrente, durante 60 min, apresentada na Figura 4.2 (b), para avaliar a influência do tempo de ataque. Observa-se que o tempo influencia diretamente a quantidade de poros obtidos, sendo que, em tempo menor, os poros apresentaram-se espaçados na amostra.

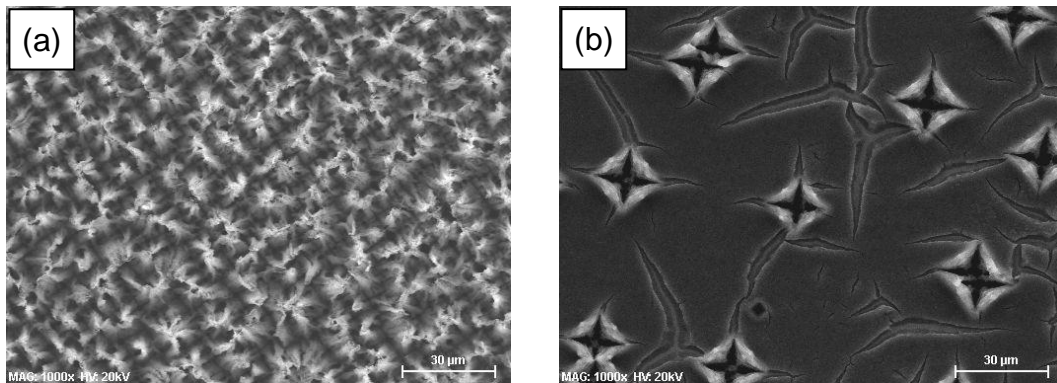


Figura 4.2 – Imagens de MEV das amostras de PS obtidas com a lâmpada dicrónica LD2, com densidade de corrente de $11,3 \text{ mA/cm}^2$, durante (a) Amostra 5: 120 min e (b) Amostra 6: 60 min.

Estes resultados são compatíveis com os obtidos por Yaakob e colaboradores [55], que relataram mudanças na morfologia dos poros em função do tempo de ataque. Eles observaram que, para curtos períodos de tempo, os poros eram finos e com ramificações laterais; com o aumento do tempo, o diâmetro dos poros aumentou e estes não apresentaram ramificações. Além disso, houve aumento da rugosidade superficial e da porosidade, com o aumento do tempo de ataque. O incremento na porosidade foi causado pela melhoria na dissolução do Si. Tais tendências são semelhantes aos resultados encontrados por Kumar e Huber [56].

Com a lâmpada dicrónica LD3 não foi possível obter a morfologia uniforme desejada. Para densidade de corrente de $56,5 \text{ mA/cm}^2$, durante 120 min, não houve formação de poros, mas sim, um possível eletropolimento da superfície, que ocorre através da dissolução da camada de óxido quando a densidade de corrente ultrapassa um valor crítico, denominado densidade de corrente crítica (J_{PS}) [25], o que pode ser observado na Figura 4.3. Mesmo para menores valores de densidade de corrente, não houve formação de poros, para grandes períodos de tempo.

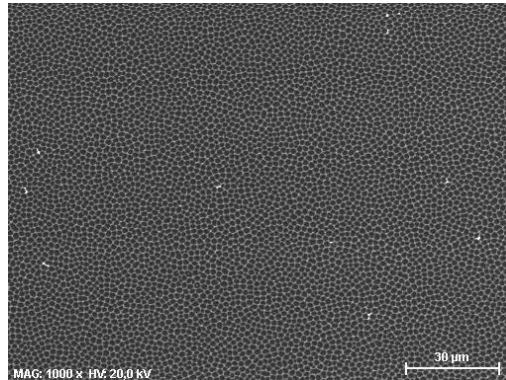


Figura 4.3 – Imagem de MEV da Amostra 7, obtida com a lâmpada dicrónica LD3, sob 56,5 mA/cm² durante 120 min, apresentando possível eletropolimento.

De acordo com Zhang e colaboradores [25], o eletropolimento do Si, em solução de HF, é precedido pela formação de óxido de silício, que é dissolvido pelo HF através da formação de um complexo de fluoreto na solução. Na região do polimento, a corrente não é mais função do potencial, e a reação não é mais controlada por transferência de carga. Durante o eletropolimento, a reação de dissolução do óxido de silício pelo HF é o processo com taxa limitante.

Para avaliar a influência da densidade de corrente na morfologia dos poros, utilizou-se a lâmpada LD3 para preparar amostras com densidades de corrente de 56,5; 28,3 e 17,0 mA/cm², durante 15 min. Os resultados são apresentados na Figura 4.4. Como pode ser observado, para densidade de corrente de 56,5 mA/cm² foram obtidos poros de aproximadamente 7 μm, porém espaçados na superfície; enquanto com 28,3 mA/cm², os poros obtidos foram menores e também espaçados. Utilizando densidade de corrente de 17,0 mA/cm², não houve ataque, ou seja, não foi formado silício poroso. Pode-se concluir que, para estas condições, o tamanho de poro aumenta com a densidade de corrente, conforme também observado por Cho e colaboradores [19]. Porém, existe uma faixa de densidade de corrente em que há formação de silício poroso, abaixo da qual, não ocorre ataque, e acima da qual, pode ocorrer eletropolimento [25].

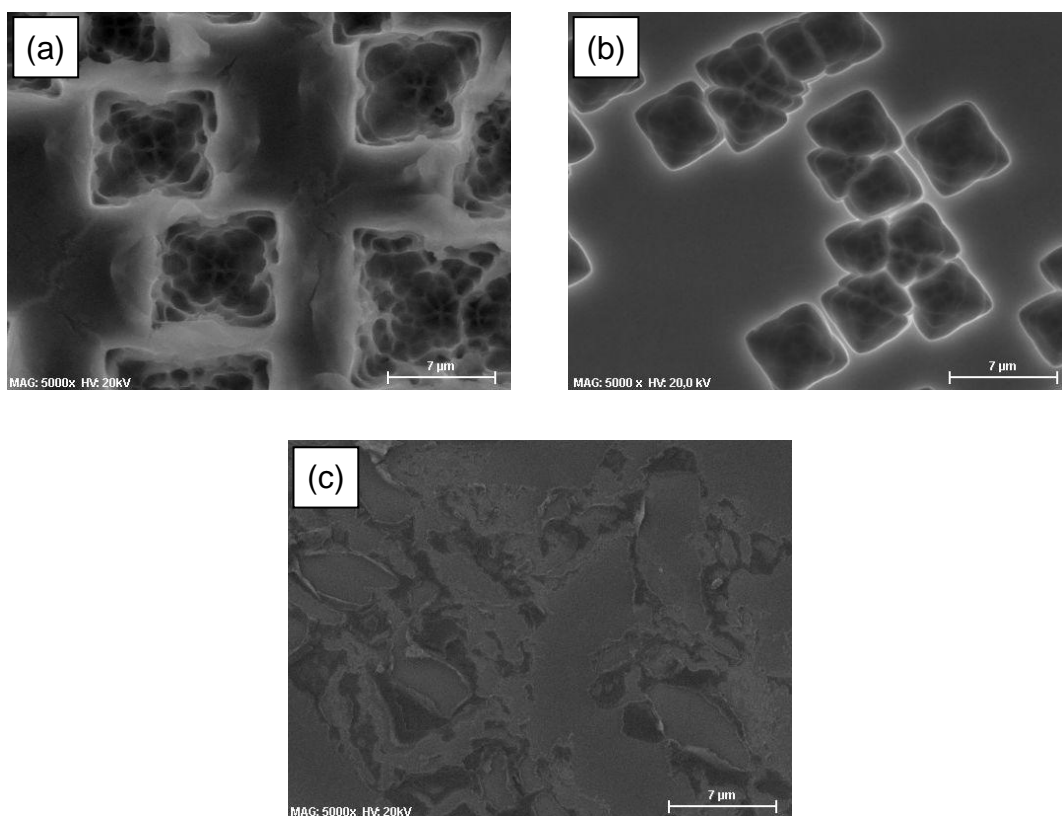


Figura 4.4 – Imagens de MEV das amostras preparadas com a lâmpada dicróica LD3 por 15 min. (a) Amostra 8: 56,5 mA/cm². (b) Amostra 9: 28,3 mA/cm². (c) Amostra 10: 17,0 mA/cm².

Apesar de as três lâmpadas utilizadas serem dicróicas com 50 W de potência, os resultados obtidos foram distintos, o que pode ser explicado pela diferença no espectro das lâmpadas. A lâmpada LD1 possui maior irradiância espectral na faixa do infravermelho, enquanto a LD3 apresenta maior irradiância espectral na faixa do visível, o que pode ter causado um ataque mais forte, provocando o possível eletropolimento da superfície. A lâmpada LD2 possui um espectro intermediário entre as outras duas. Os espectros normalizados para as três lâmpadas são apresentados na Figura 4.5.

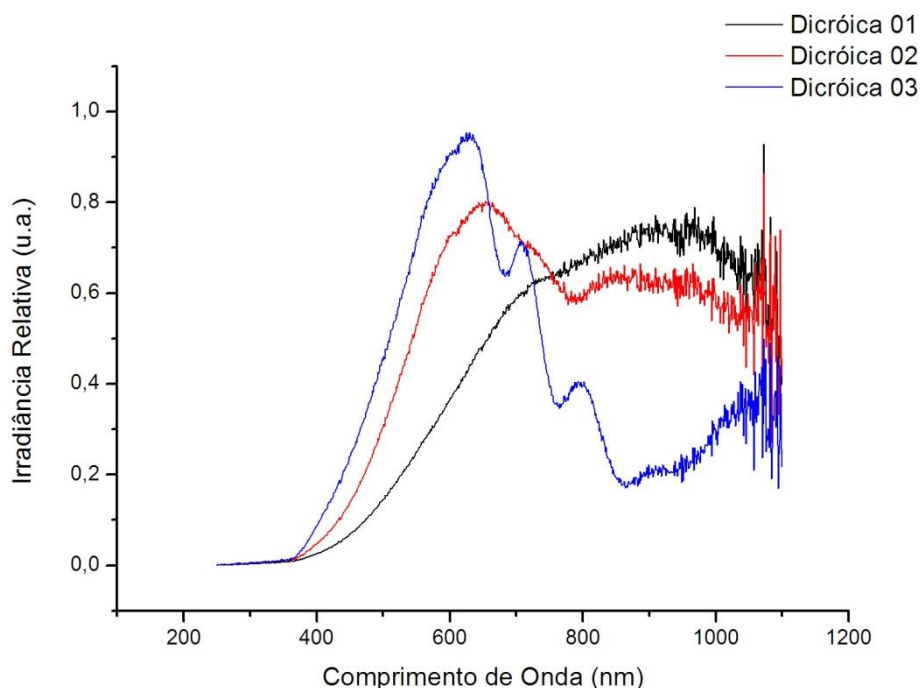


Figura 4.5 – Espectros normalizados das lâmpadas dicróicas.

Após análise da influência do espectro das lâmpadas dicróicas, foram preparadas amostras utilizando-se lâmpadas LED para avaliar a influência do comprimento de onda no processo de ataque. As imagens obtidas por MEV do lote de amostras preparado utilizando-se estas lâmpadas são apresentadas na Figura 4.6. Foi aplicada densidade de corrente de $11,3 \text{ mA/cm}^2$, por 120 min. As lâmpadas utilizadas foram LED branco, azul, verde e vermelho, com o objetivo de verificar a influência dessas lâmpadas na morfologia dos poros, já que as mesmas apresentam picos espectrais em comprimentos de onda diferentes.

Na Figura 4.6 é possível observar que as lâmpadas LED verde e vermelho proporcionaram a formação de poros distribuídos de forma homogênea, porém muito pequenos, e não foram eficientes para promover o crescimento dos mesmos. Já as lâmpadas de LED branco e azul promoveram a formação de poros grandes na estrutura do silício, com tamanho de aproximadamente $30 \mu\text{m}$, porém espaçados entre si.

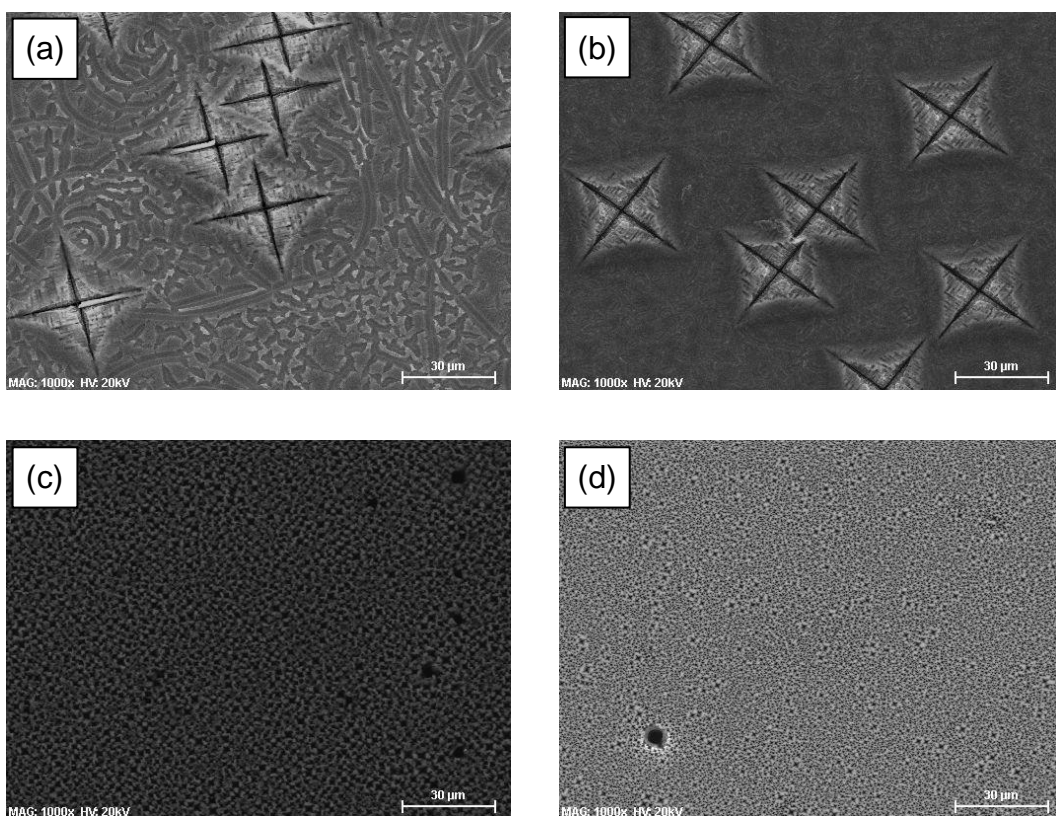


Figura 4.6 – Imagens de MEV das amostras preparadas com lâmpadas LED. (a) Amostra 11: LED branco. (b) Amostra 12: LED azul. (c) Amostra 13: LED verde. (d) Amostra 14: LED vermelho.

A semelhança dos poros obtidos com as lâmpadas LED branco e azul provavelmente ocorreu devido aos picos coincidentes existentes nos espectros destas lâmpadas, que ocorre entre 450 e 470 nm, o que pode ser visualizado na Figura 4.7, que apresenta os espectros normalizados das lâmpadas LED utilizadas. Mais precisamente, a lâmpada azul apresenta um pico em 466 nm, enquanto a branca apresenta uma faixa espectral de 400 a 700 nm, com um pico em 455 nm, bem próximo da azul. Já a lâmpada verde apresenta o pico em 514 nm e a vermelha em 636 nm, o que pode justificar a diferença da morfologia obtida nas amostras preparadas com essas lâmpadas.

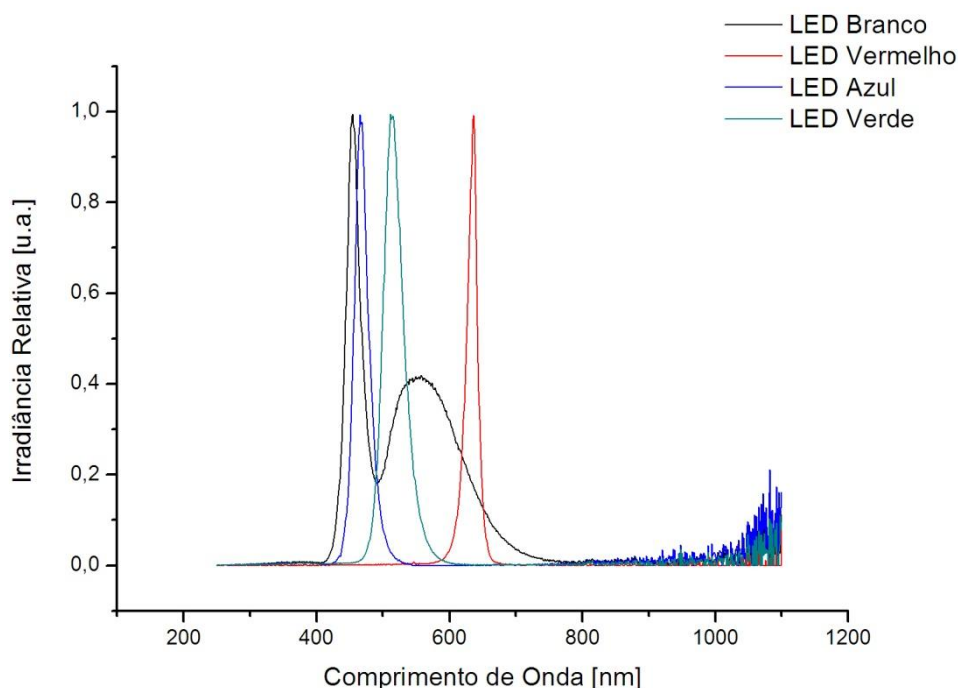


Figura 4.7 – Espectros normalizados das lâmpadas LED utilizadas.

Para estudar a influência da densidade de corrente, utilizando-se lâmpada LED, foram preparadas três amostras, durante 60 min, com a lâmpada LED azul, que apresentou poros mais definidos, variando-se a densidade de corrente em 11,3, 56,5 e 2,8 mA/cm². A Figura 4.8 apresenta as imagens de MEV obtidas para estas amostras. Assim como observado na Figura 4.6, a amostra preparada com 11,3 mA/cm² apresentou poros grandes, mas espaçados na superfície. A diferença no tempo do experimento afetou o tamanho do poro. Com 60 min, os poros obtidos foram de aproximadamente 15 µm. Para densidade de corrente de 56,5 mA/cm², os poros encontrados foram muito pequenos, apesar de distribuídos uniformemente. Já para densidade de corrente de 2,8 mA/cm², o tamanho dos poros foi também de aproximadamente 15 µm, porém foram formados poucos poros na superfície. Pode-se observar que, para esta lâmpada, quanto maior a densidade de corrente, maior a quantidade de poros, porém menor o tamanho dos mesmos, sendo o tamanho também influenciado pelo tempo de ataque.

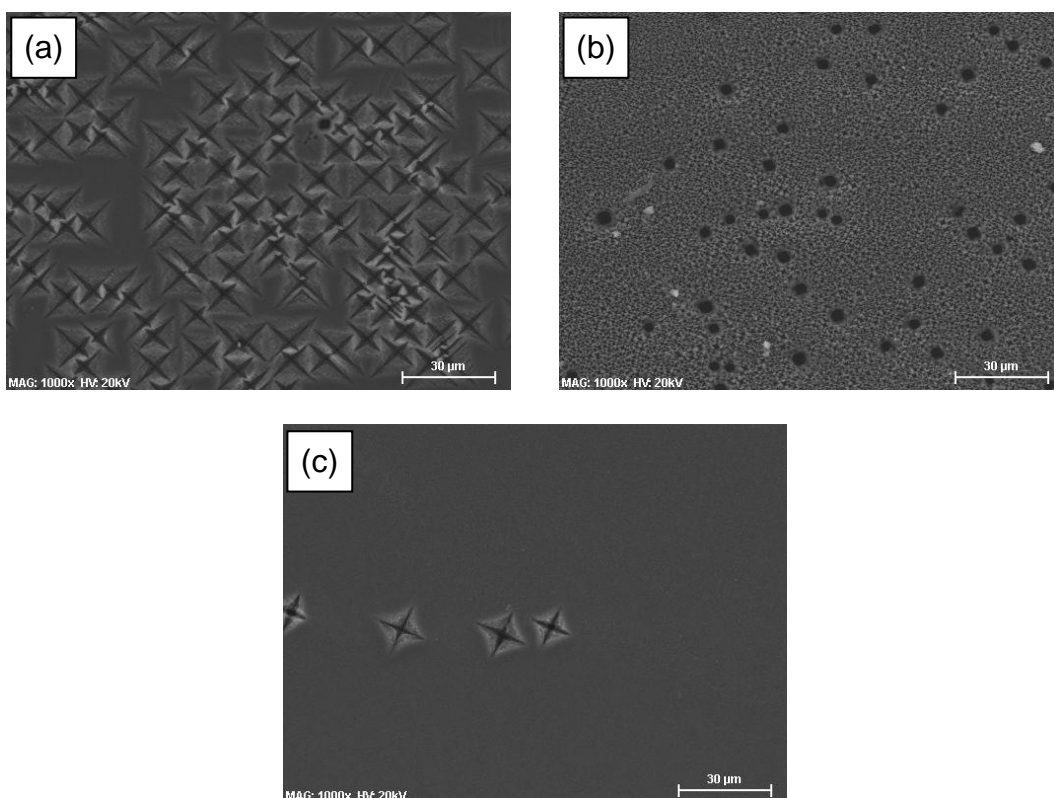


Figura 4.8 – Imagens de MEV das amostras preparadas com lâmpadas LED azul, durante 60 min (a) Amostra 15: 11,3 mA/cm². (b) Amostra 16: 56,5 mA/cm². (c) Amostra 17: 2,8 mA/cm².

A Tabela 4.1 apresenta um resumo da influência da densidade de corrente e do tempo de ataque para os dois tipos de lâmpada estudados, dicrónica e LED. As variações realizadas foram testadas para todas as lâmpadas, e as tendências observadas foram compatíveis com as apresentadas na tabela.

Tabela 4.1 – Influência da densidade de corrente e do tempo de ataque.

Parâmetros	Lâmpada Dicrónica	Lâmpada LED
Aumento da densidade de corrente	Aumento no tamanho dos poros	Aumento na quantidade e diminuição no tamanho dos poros
Aumento do tempo de ataque	Aumento na quantidade de poros	Aumento no tamanho e diminuição na quantidade dos poros

4.2. Amostras selecionadas para crescimento de BDUND

Após estudo da influência dos parâmetros de iluminação, da densidade de corrente e do tempo de ataque durante o processo de anodização, concluiu-se que a morfologia mais adequada para crescimento de filmes de diamante foi obtida com a lâmpada dicrômica LD1, sob densidade de corrente de 56,5 mA/cm² por 120 min.

Estas amostras apresentaram poros suficientemente grandes para permitir o depósito de nanocristais de diamante desde a superfície até a profundidade dos poros, além de serem uniformemente distribuídos. Essa morfologia pode promover grande área superficial, o que torna o PS bastante atrativo para o crescimento desses filmes [22]. Assim, diversas amostras foram preparadas nestas condições. A Figura 4.9 apresenta imagens de MEV de amostras de PS com aumento de 5000x.

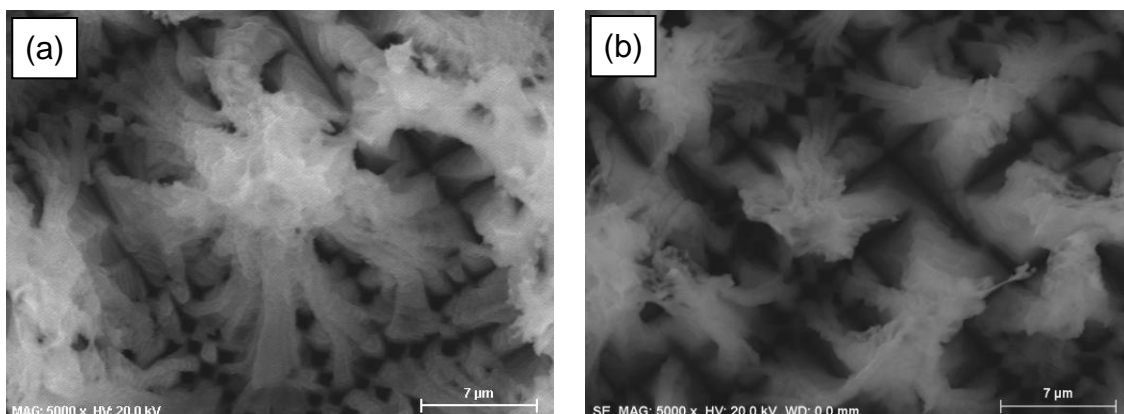


Figura 4.9 – Imagens de MEV de amostras de PS utilizadas para o crescimento dos filmes de BDUND.

As amostras possuem pequenas variações na morfologia, mas todas apresentam as mesmas características que as tornam propícias para o crescimento dos filmes. O tamanho de poros varia de aproximadamente 10 a 30 µm, e eles se apresentam bem distribuídos na superfície. Apesar de morfologia semelhante ter sido obtida com a lâmpada LD2, a lâmpada LD1

possibilitou maior reprodutibilidade nos resultados. Com as demais lâmpadas, não foi possível observar homogeneidade na estrutura porosa, nas condições de teste realizadas.

A Figura 4.10 mostra o espectro Raman de uma amostra de PS selecionada para o crescimento de filme, cujo espectro foi medido de 300 a 5000 cm^{-1} . No Si monocristalino o pico do Si se apresenta em 520,5 cm^{-1} . Já no PS, o pico do Si é deslocado para esquerda, em aproximadamente 518 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 4.10. Esta característica é típica do silício poroso [57], assim como a presença da banda de fotoluminescência, centralizada em aproximadamente 4300 cm^{-1} [58,59].

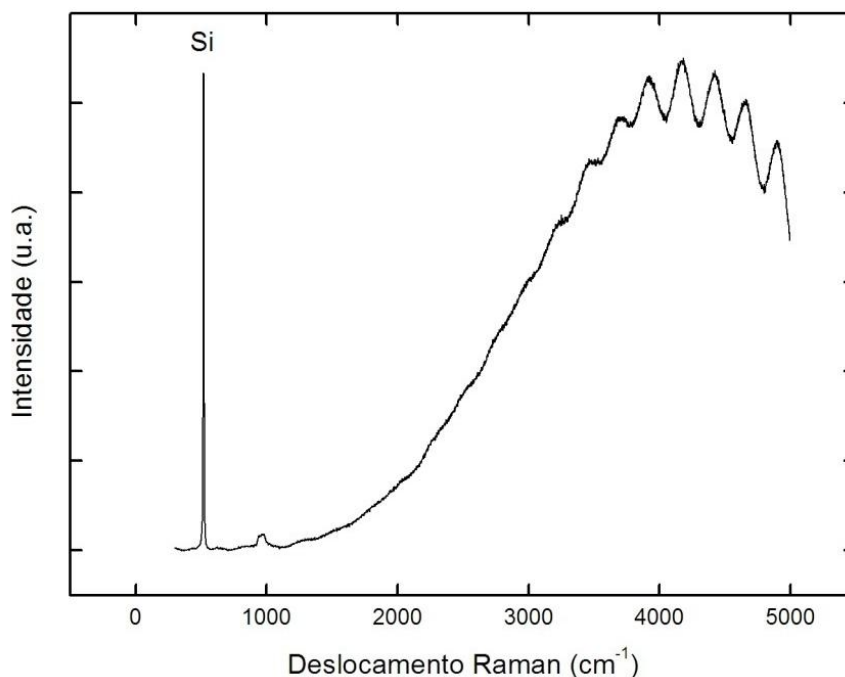


Figura 4.10 – Espectro Raman de uma amostra de silício poroso.

A rugosidade média e a área superficial das amostras de PS foram medidas por perfilometria óptica. A Figura 4.11 apresenta uma imagem obtida por esta técnica. Foram realizadas 5 medidas em 12 amostras, e calculado o valor médio. A rugosidade média encontrada para o PS foi de 4,25 μm , enquanto o Si monocristalino apresenta rugosidade insignificante. A área superficial obtida

foi de $0,092 \text{ mm}^2$, resultando em um aumento de 33% em relação ao Si monocristalino. Essas características justificam a utilização do PS como substrato para crescimento de filmes de diamante, comprovando seu alto valor de área superficial, o que proporciona maior número de sítios de nucleação.

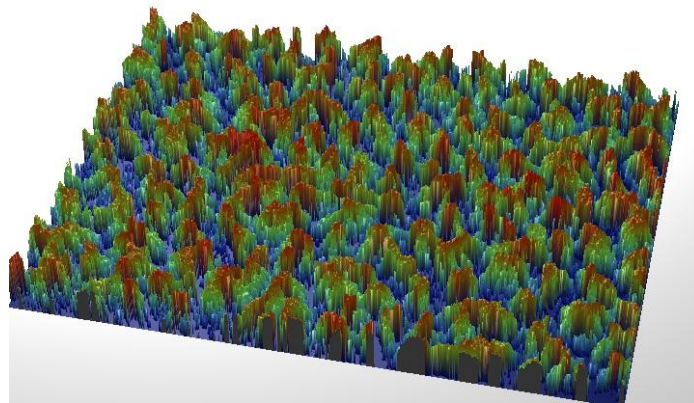


Figura 4.11 – Imagem de uma amostra de PS, obtida por perfilometria óptica.

5 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BDUND/PS

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões a respeito dos filmes de BDUND crescidos sobre substrato de PS, sob duas dopagens diferentes: 20.000 e 2.000 ppm B/C em solução. As amostras de PS, após pré-tratamento de *seeding*, foram submetidas à deposição dos filmes, utilizando-se mistura de Ar, H₂ e CH₄.

5.1. Filmes com 20.000 ppm B/C em solução

Os filmes foram obtidos sob diferentes tempos de crescimento, variando-se de 1 a 4h, com o objetivo de se determinar o melhor período de tempo para se obter filmes que preencham os poros do substrato, sem cobri-los. Nesta etapa, a proporção dos gases consistiu em 80 sccm de Ar (60,9%), 18 sccm de H₂ (13,8%) e 1,5 sccm de CH₄ (1,1%). A Figura 5.1 apresenta imagens de MEV das amostras obtidas com 1, 2 e 3h de crescimento, sendo do lado esquerdo, imagens da superfície e, do lado direito, da seção transversal.

É possível observar que os filmes de BDUND preencheram os poros, cobrindo as paredes e o topo dos mesmos, mantendo assim a geometria da superfície do PS. Além disso, as amostras apresentaram morfologia e textura uniformes. Resultados semelhantes foram obtidos por Ferreira [14] e Miranda [22], para filmes de diamante nanocristalino sobre PS, e por Baranauskas [31], para diamante microcristalino sobre PS; porém, todos crescidos sem dopagem.

Sabe-se que a presença de poros na superfície do Si aumenta a densidade de nucleação de materiais carbonosos. A densidade de nucleação no PS é muito maior do que no Si monocristalino. Uma possível explicação para isso é o fato de o PS ser quase totalmente coberto por átomos de hidrogênio [60]. O hidrogênio atômico na superfície do PS estabiliza a formação da ligação C-H, que é um precursor primário para a cristalização do diamante e, também, ataca o carbono amorfo que bloqueia a nucleação do diamante. Além disso, o PS exibe um grande número de defeitos superficiais, o que aumenta a formação

de núcleos para o crescimento do diamante [32]. Assim, foi possível obter filmes homogêneos de diamante sobre PS com tempos de crescimento inferiores a 3h, o que é considerado um processo bastante rápido para filmes de diamante CVD.

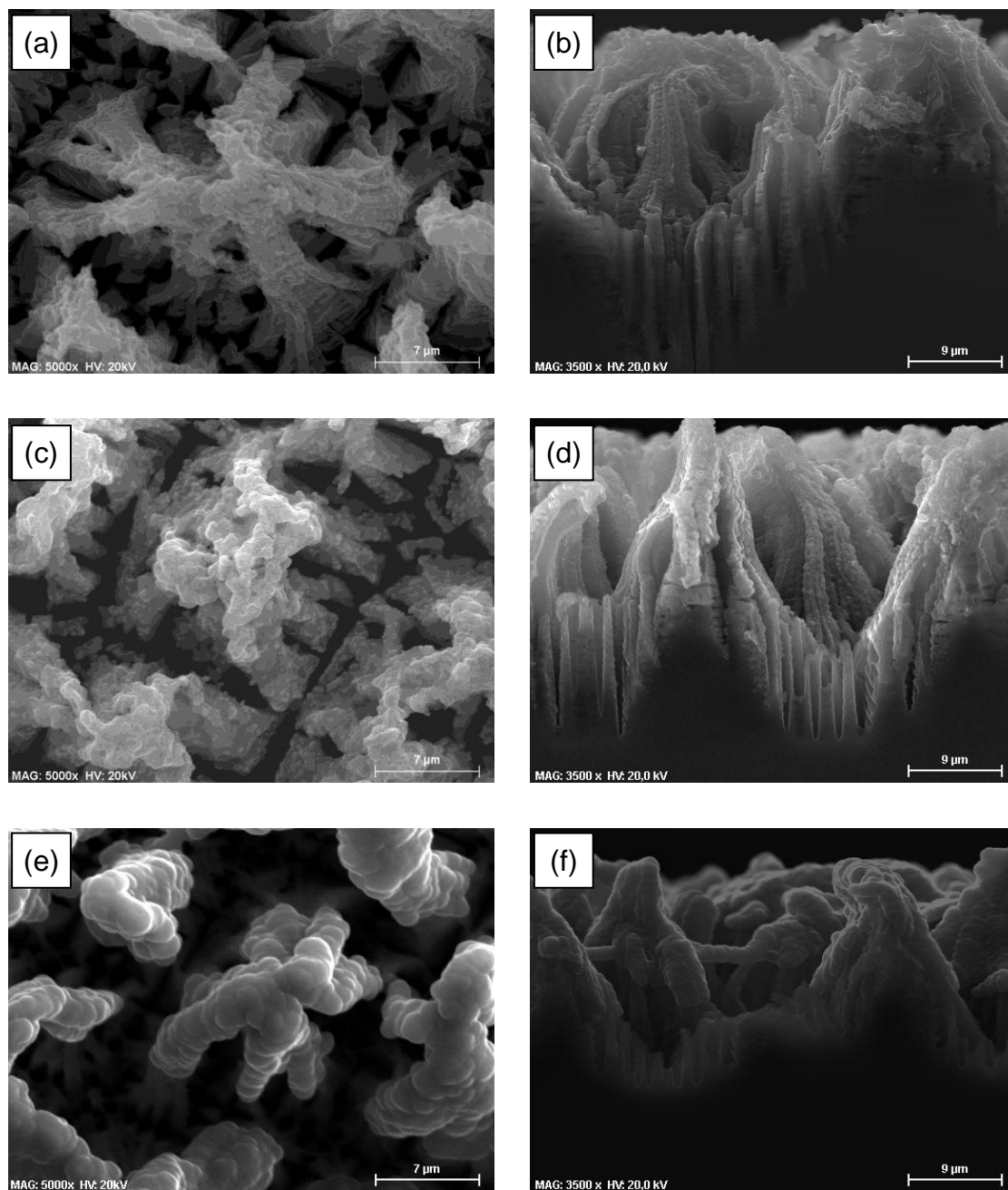


Figura 5.1 – Imagens de MEV da superfície e da seção transversal dos filmes crescidos em (a,b) 1h (c,d) 2h (d,e) 3h.

A Figura 5.2 apresenta os espectros Raman e os respectivos difratogramas de raios-X dos filmes obtidos com 1, 2 e 3h de crescimento.

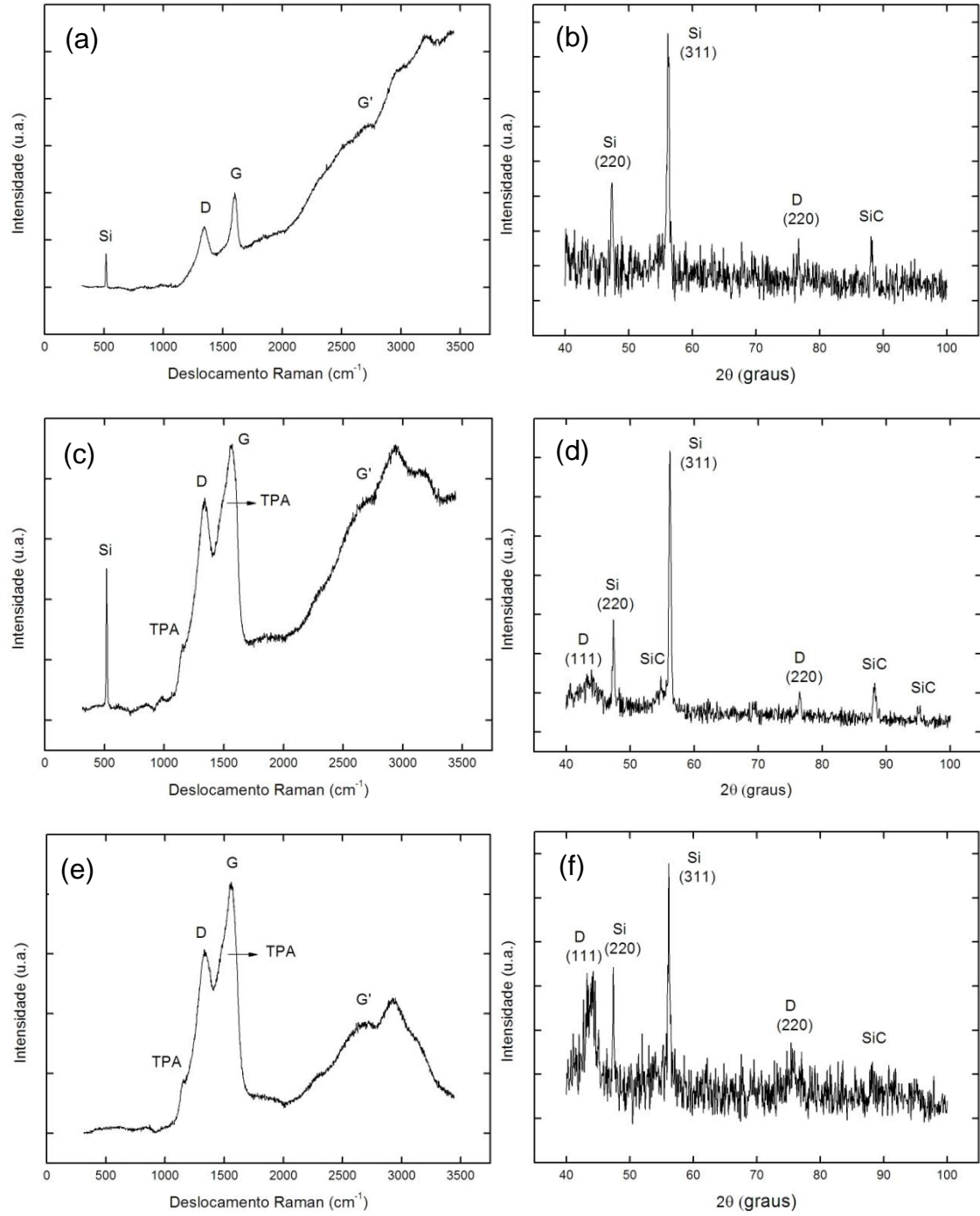


Figura 5.2 – Espectros Raman e difratogramas de raios-X dos filmes crescidos em (a,b) 1h (c,d) 2h (e,f) 3h.

Como pode ser observado, todos os espectros Raman apresentaram a banda D (1345 cm^{-1}), que surge devido à desordem, e a banda G (1550 cm^{-1}), relacionada ao carbono amorfo, características do NCD [61,62]. Além disso, o pico do diamante, em 1332 cm^{-1} , encontra-se sobreposto pela banda D, conforme o esperado para filmes NCD para excitações Raman na região do visível [36]. As bandas existentes em 1150 e 1490 cm^{-1} são atribuídas ao transpoliacetileno (TPA), presente no contorno de grão, o que também é característico de filmes NCD [63,64]. A banda em torno de 2670 cm^{-1} é chamada de G'. Esta e demais picos restantes de menor intensidade na região das altas frequências, podem ser atribuídos tanto a *overtones* (frequência maior do que a frequência fundamental), quanto a combinações de modos, isto é, a processos que envolvem dois ou mais fônons, a modos fundamentais de vibrações de pequena seção transversal ou a processos de dupla ressonância [47]. Nos espectros das amostras de 1 e 2h, pode-se observar o pico do Si ($\sim 518\text{ cm}^{-1}$) e a fotoluminescência do PS, o que indica que os filmes possuem espessura pequena. Já na amostra de 3h, não é observado o pico do Si, mas sim o espectro característico do NCD, o que sugere maior espessura do filme.

As medidas de raios-X confirmaram os resultados obtidos pela espectroscopia de espalhamento Raman. Os picos de difração mais observados do diamante são $2\Theta=43,9^\circ$; $75,3^\circ$ e $91,5^\circ$; que correspondem aos planos cristalográficos (111), (220) e (311), respectivamente [65,66]. A amostra de 1h, filme com menor espessura, apresentou apenas o plano (220) do diamante, enquanto as amostras de 2h e 3h apresentaram os picos (111) e (220), mais acentuados na amostra de 3h, o que pode estar relacionado com a espessura do filme. Pode-se especular que o processo de crescimento de UNCD, que está associado a uma alta taxa de renucleação, poderia privilegiar a direção (220) no primeiro estágio de crescimento, para filmes muito finos. Para o diamante CVD, é bem estabelecido que a taxa de crescimento do plano (110) é maior quanto comparada aos planos (111) e (100) [67]. Para filmes nanométricos, que mostram uma ausência de cristais bem facetados, é assumido que o

crescimento da direção $\langle 110 \rangle$ é mais rápido do que os outros. Silva e colaboradores [68] propuseram um mecanismo em que os primeiros setores de crescimento se desenvolvem aleatoriamente em torno dos grãos e alguns deles podem ter a direção mais rápida de crescimento ao longo do eixo (110).

É possível observar, também, picos do Si em 47° (220) e 56° (311), que aparecem com maior intensidade nas amostras de 1 e 2h. Apesar das medidas terem sido feitas com ângulo rasante de $1,0^\circ$, foi detectada a presença do Si em todas as amostras. Isso se deve ao fato dos filmes serem muito finos e à alta profundidade de penetração de raios-X em materiais carbonosos. Também podem ser observados nos difratogramas, picos em 57° , 88° e 96° , provavelmente associados ao carbeto de silício (SiC). A fase de SiC sempre existe entre o diamante e o substrato de Si [69,70]. No caso do substrato de PS, este é facilmente carbonizado durante o crescimento, devido a sua estrutura porosa. Assim, a camada de PS é quase completamente carbonizada em uma camada de SiC poroso, resultando nos seus respectivos picos de difração [71]. Essa formação de SiC, que ocorre geralmente na borda e topo dos poros, pode ser relacionada a alta adesão entre o diamante e o PS [35].

Os tamanhos médios dos grãos foram calculados pela fórmula de Scherrer [51] descrita no Capítulo 3, a partir do pico (111), não sendo possível calcular apenas da amostra de 1h, já que o pico não está evidente no difratograma. Os valores encontrados foram de 4,1 nm para amostra de 2h e 4,8 nm para de 3h. Estes resultados confirmam que os filmes são de UNCD, já que estes são caracterizados por apresentar grãos com tamanho da ordem de 2-10 nm [38].

A Figura 5.3 apresenta imagens de MEV de duas regiões distintas da amostra crescida em 4h. Apesar de o filme ter preenchido os poros, a morfologia obtida não foi homogênea e se apresentou diferente da observada nos filmes anteriores. Tal morfologia sugere a formação de grafite, e não de diamante, o que foi confirmado com as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman e difratometria de raios-X, apresentadas na Figura 5.3 (c) e (d).

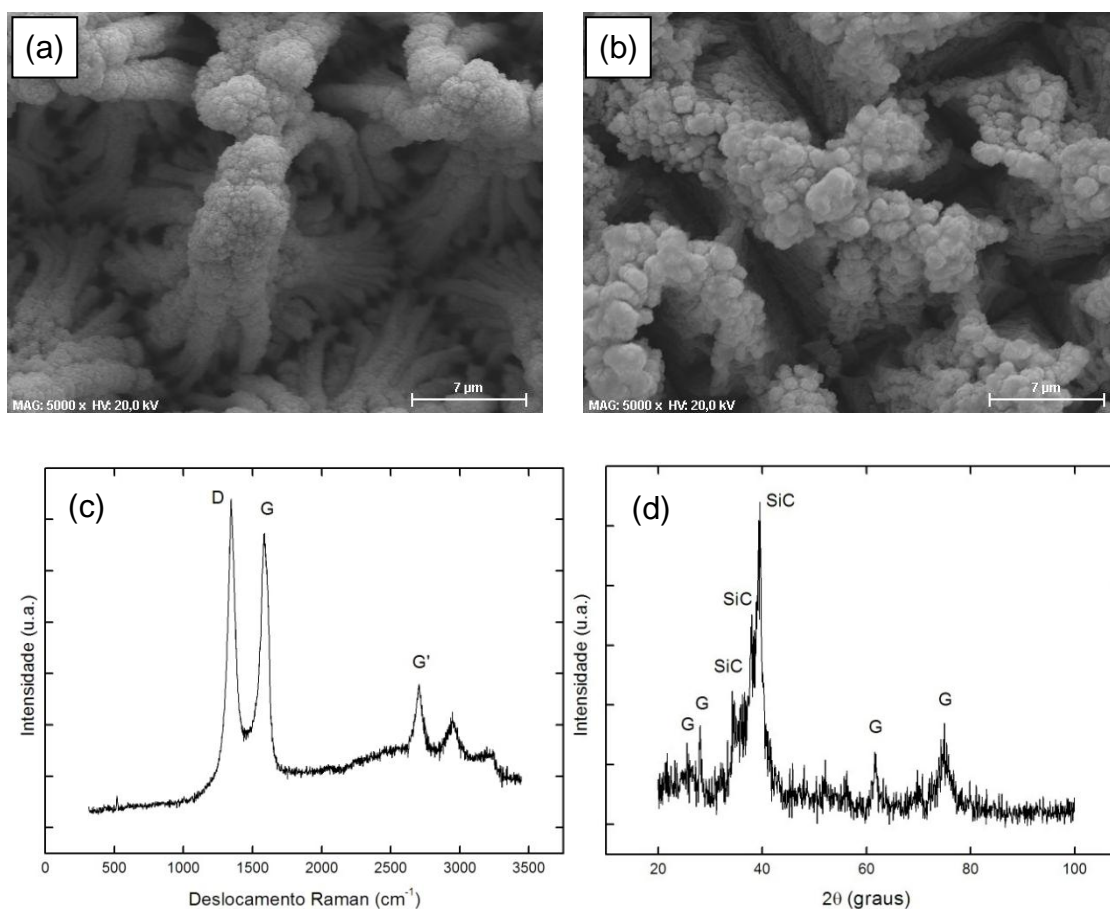


Figura 5.3 – (a,b) Imagens de MEV de duas regiões distintas (c) Espectro Raman e (d) Difratoograma de raios-X, da amostra obtida com 4h de crescimento.

Como pode ser observado no espectro Raman, as bandas D (1345 cm^{-1}), G (1550 cm^{-1}) e G' (2800 cm^{-1}) aparecem bem pronunciadas, na forma de picos definidos, o que caracteriza um filme gráfitico. Além disso, o difratograma não apresentou os picos atribuídos à presença do diamante, mas sim, picos que podem ser relacionados ao SiC (34° , 38° e 40°) e ao grafite (26° , 62° , 76°).

Para evitar a grafitização em crescimentos de 4h, a concentração de CH_4 foi diminuída e a de H_2 , aumentada. Assim, outra amostra foi preparada com 4h de crescimento, utilizando-se uma mistura de 80 sccm de Ar (60,9%), 18,5 sccm de H_2 (14,1%) e 1,0 sccm de CH_4 (0,8%). A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos para esta amostra.

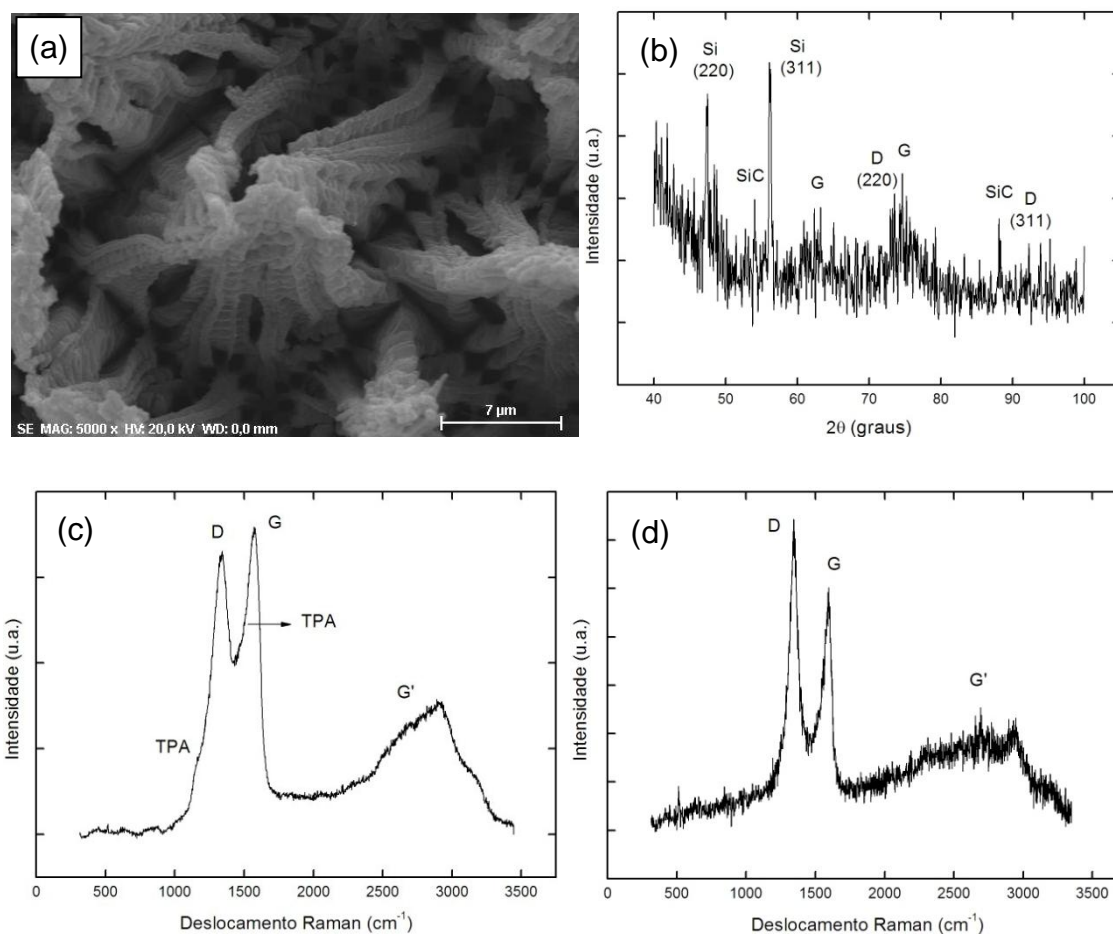


Figura 5.4 – Amostra obtida com 0,8% de CH_4 , em 4h de crescimento. (a) Imagem de MEV (b) Difratoograma de raios-X (c,d) Espectros Raman de duas regiões distintas da amostra.

A partir da Figura 5.4 (a) é possível observar que o filme se distribuiu uniformemente, preenchendo os poros. Porém, ainda foram observados alguns pontos com formações gráficas, sendo que na Figura 5.4 (c) observa-se um espectro característico de um filme NCD, enquanto na Figura 5.4 (d), o espectro apresenta características de um filme gráfico. O difratograma de raios-X, observado na Figura 5.4 (b) comprova a presença tanto de diamante, quanto de grafite, no filme. Assim como nos difratogramas das amostras anteriores, também podem ser observados os picos referentes ao Si e ao SiC.

5.2. Filmes com 2.000 ppm B/C em solução

Para amostras com dopagem de 2.000 ppm B/C em solução, foi realizada a mesma variação no tempo de crescimento, de 1 a 4h. A proporção dos gases utilizados foi de 60,9/13,8/1,1% de Ar/H₂/CH₄. A Figura 5.5 apresenta as imagens de MEV das amostras obtidas com 1 a 3h de crescimento.

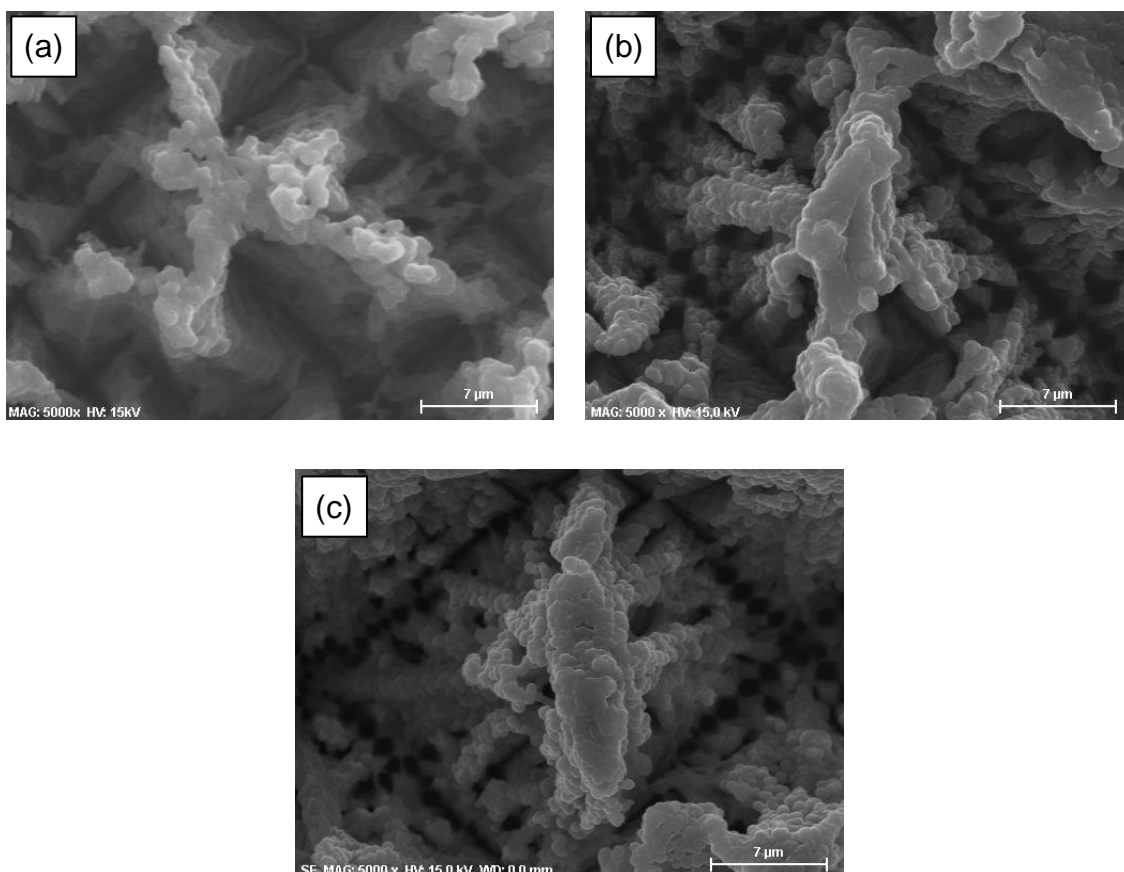


Figura 5.5 – Imagens de MEV das amostras preparadas com (a) 1h (b) 2h (c) 3h de crescimento, com dopagem de 2.000 ppm B/C em solução.

Assim como nas amostras de 20.000 ppm B/C em solução, pode-se observar na Figura 5.5 que, nas amostras com dopagem de 2.000 ppm, o filme preencheu os poros de maneira homogênea, apresentando morfologia e textura uniformes. A diferença de dopagem, portanto, não provocou diferença significativa na morfologia dos filmes.

A Figura 5.6 apresenta os espectros Raman e os difratogramas de raios-X dos filmes obtidos com dopagem de 2.000 ppm B/C em solução, por 1, 2 e 3h.

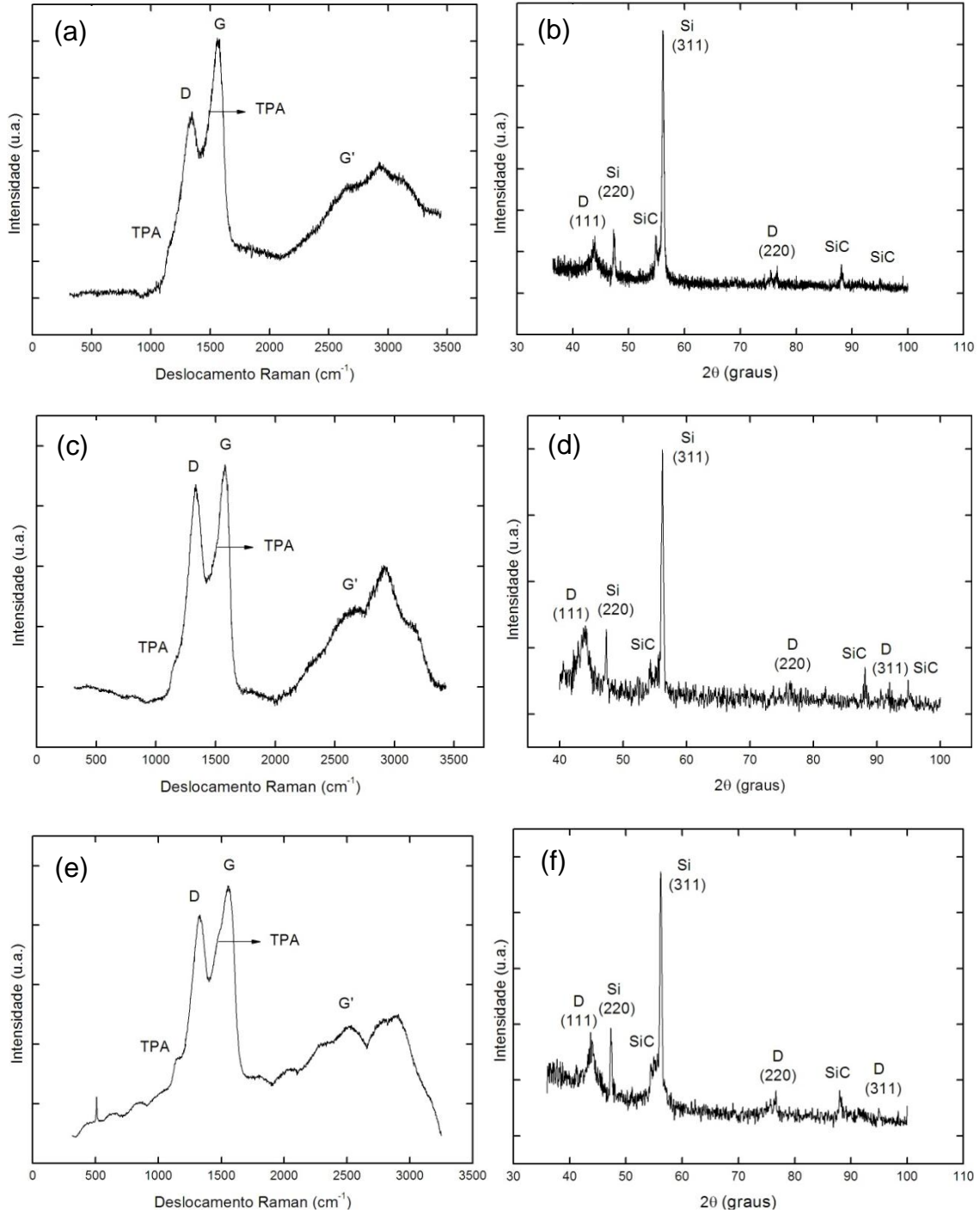


Figura 5.6 – Espectros Raman e difratogramas de raios-X dos filmes crescidos em (a,b) 1h (c,d) 2h (e,f) 3h, com dopagem de 2.000 ppm B/C em solução.

Todos os espectros Raman apresentaram as características de filmes de diamante nanocristalino. Podem ser observadas as bandas D (1345 cm^{-1}), G (1550 cm^{-1}) e G' (2670 cm^{-1}), assim como as bandas do transpoliacetileno (1150 e 1490 cm^{-1}), presente no contorno de grão. Apesar de o pico do Si quase não ser observado nos espectros Raman, o Si é identificado nos difratogramas de raios-X, o que demonstra que estes filmes também apresentam espessura pequena, devido ao curto tempo de crescimento.

As medidas de raios-X confirmaram a presença de diamante nos filmes, pois evidenciam os picos em $2\Theta=43,9^\circ$; $75,3^\circ$ e $91,5^\circ$; referentes aos planos cristalográficos (111), (220) e (311) do diamante. Assim como nas amostras com dopagem de 20.000 ppm B/C em solução, também pode ser observado a formação de SiC, através dos respectivos picos presentes no difratograma. O cálculo do tamanho médio de grão foi realizado através da equação de Scherrer [51], resultando em valores entre 4,9 e 6,6 nm, comprovando que os filmes são de diamante ultranancristalino.

É importante ressaltar que, em geral, o cálculo do tamanho dos grãos pela largura a meia altura do pico de difração, superestima o valor real, pois existe uma distribuição de tamanhos, os grãos maiores contribuem fortemente na intensidade, enquanto os grãos menores apenas alargam a base do pico [37]. Existe, portanto, a possibilidade dos valores reais serem menores que os encontrados nos cálculos realizados.

Comparando-se os resultados das amostras preparadas com as duas dopagens, pode-se observar que as amostras com 2.000 ppm não evidenciaram o pico do Si e banda de fotoluminescência do PS, nos espectros Raman. Além disso, os difratogramas das amostras com 20.000 ppm apresentaram mais ruído, o que pode ter ocorrido devido a maior influência do substrato de PS. Nos difratogramas das amostras com 2.000 ppm, os picos apareceram mais visíveis e definidos. Essa diferença pode estar associada à espessura das amostras.

Possivelmente, as amostras com menor dopagem podem ser mais espessas, já que a espessura dos filmes está relacionada à taxa de crescimento, que tende a diminuir quando o nível de dopagem aumenta. Este comportamento foi observado por Souza e colaboradores [36]. Isto ocorre porque o boro afeta a formação de núcleos durante as primeiras etapas de crescimento. Consequentemente, altos níveis de dopagem promovem baixa taxa de crescimento, quando comparado com amostras preparadas com baixo nível de dopagem [37].

Contudo, a mudança na taxa de crescimento não pode ser relacionada apenas à influência do boro. Uma pequena quantidade de oxigênio da solução (óxido de boro/ metanol) também pode contribuir para variação na taxa de crescimento. O oxigênio é conhecido por propiciar possíveis reações químicas com espécies na fase gasosa e por consumir espécies de carbono e boro, o que geralmente reduz a taxa de crescimento [36].

Além disso, quando a concentração de oxigênio aumenta, a taxa de crescimento diminui também pela formação de sítios de defeitos formados em camadas de carbono grafítico, que são potenciais sítios de nucleação. Issaoui e colaboradores [72] relataram que a adição de pequena quantidade de oxigênio (0,25%) ao boro, pode mudar drasticamente a taxa de crescimento em diferentes direções cristalográficas.

Apesar da possível diferença de espessura, os diferentes níveis de dopagem utilizados não influenciaram significativamente a estrutura dos filmes obtidos. Foi realizado, então, um crescimento de 4h, para se verificar se em menor dopagem também ocorreria grafitização do filme, como ocorreu com a amostra de 20.000 ppm B/C em solução. A Figura 5.7 apresenta a imagem de MEV e os espectros Raman do filme obtido com 4h de crescimento.

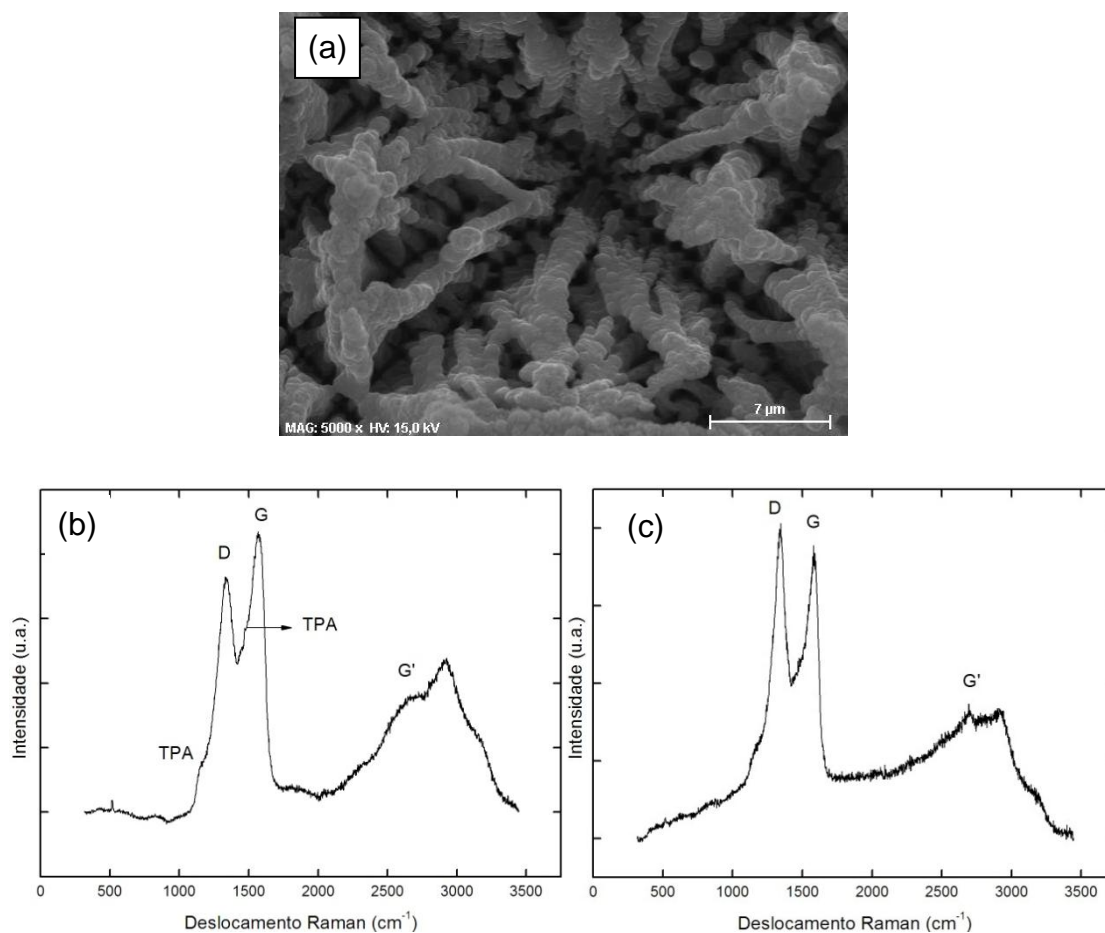


Figura 5.7 – Amostra obtida com 4h de crescimento, dopagem de 2.000 ppm B/C em solução. (a) Imagem de MEV (b,c) Espectros Raman de duas regiões distintas da amostra.

A partir da imagem de MEV é possível observar que o filme preencheu os poros de maneira uniforme. Diferente da amostra de 20.000 ppm B/C, houve formação de filme de diamante, evidenciado pelo espectro Raman, na Figura 5.7 (b). Contudo, ocorreu grafitação em alguns pontos da amostra, como observado no espectro da Figura 5.7 (c), que apresenta as bandas D, G e G' bem pronunciadas.

Outra amostra foi preparada com 4h de crescimento, porém com menor quantidade de CH₄, assim como realizado em maior dopagem. Diminui-se a porcentagem de CH₄, visando à obtenção de um filme de diamante com 4h de crescimento, sem formação de regiões gráficas, já que elevadas concentrações de CH₄ tendem a grafitizar o filme, conforme observado por Miranda [22]. Contudo, o resultado obtido foi semelhante para os dois casos.

A Figura 5.8 apresenta, portanto, os resultados obtidos para esta amostra, que foi crescida utilizando-se 1,0 sccm de CH₄ (0,8%) e 18,5 sccm de H₂ (14,1%), mantendo-se 80 sccm de Ar (60,9%).

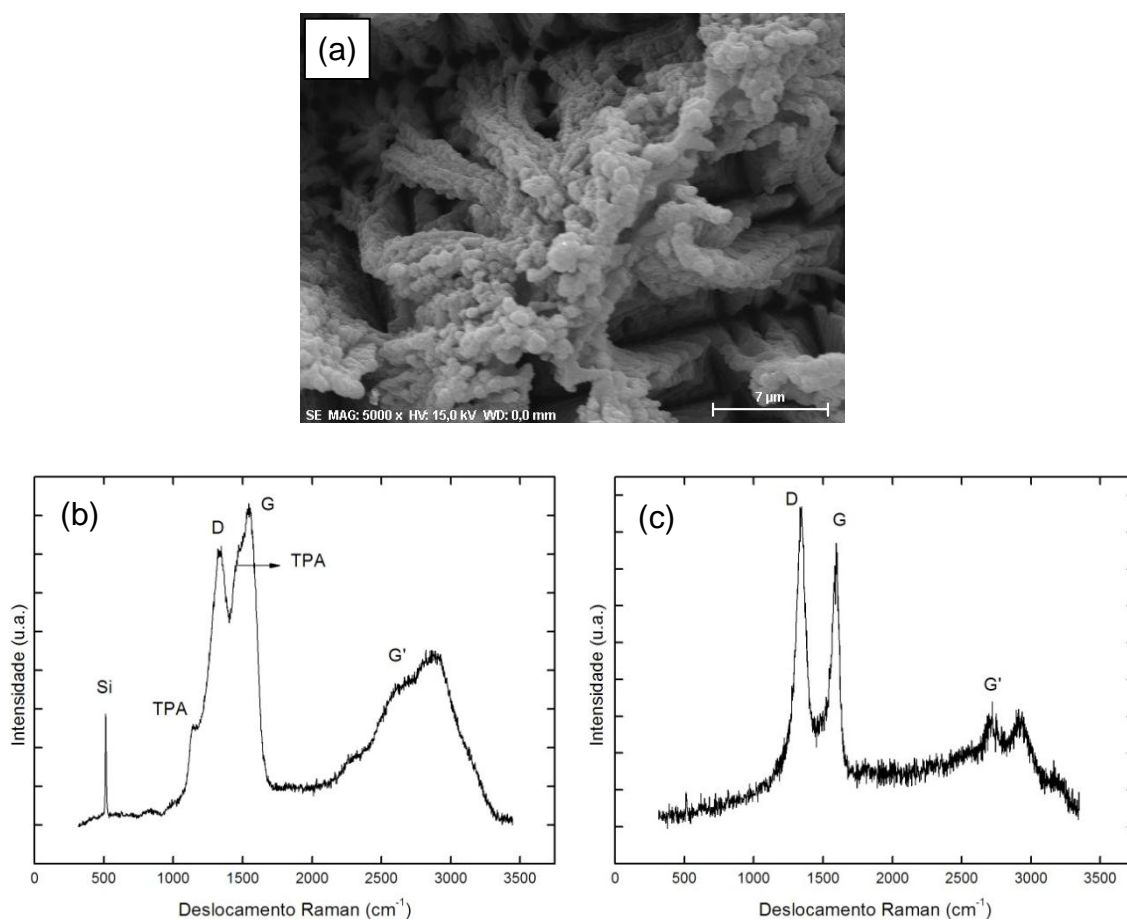


Figura 5.8 – Amostra obtida em 4h de crescimento, com 1,0 sccm de CH₄. (a) Imagem de MEV (b,c) Espectros Raman de regiões distintas da amostra.

Na imagem de MEV, observa-se um filme uniforme que preencheu adequadamente os poros. No entanto, assim como a amostra crescida com 1,1% de CH₄ em 4h, na amostra com menor concentração de CH₄, obteve-se um filme de diamante nanocristalino, porém com regiões grafíticas. Na Figura 5.8 (b), observa-se um espectro característico do diamante nanocristalino, onde podem ser visualizadas as bandas D, G e G', além das bandas do TPA. Já na Figura 5.8 (c), o espectro apresentado é característico do grafite, com picos definidos.

Os crescimentos realizados nas duas dopagens, 20.000 e 2.000 ppm B/C em solução, apresentaram resultados semelhantes. Em todos os casos, os filmes de BDUND obtidos apresentaram morfologia homogênea e preencheram os poros uniformemente, sem cobri-los. A análise estrutural comprovou a presença de diamante nanocristalino nos filmes crescidos em 1, 2 e 3h. Nas amostras preparadas com 4h de crescimento, houve grafitização do filme, ou formação de filme de diamante com pontos de grafite, mesmo diminuindo a concentração de metano utilizada na deposição.

A caracterização eletroquímica foi realizada em eletrodos com as duas dopagens, porém as amostras com 2.000 ppm B/C não apresentaram boa resposta eletroquímica. Filmes com maior dopagem tendem a apresentar melhor desempenho quanto à resposta eletroquímica [37] e, portanto, serão apresentados os resultados para as amostras com 20.000 ppm B/C. As medidas foram realizadas na amostra obtida com 3h de crescimento, e na amostra preparada com 0,8% de CH₄ com 4h de crescimento.

5.3. Caracterização eletroquímica

Considerando procedimentos eletroanalíticos e de eletrossíntese, várias propriedades eletroquímicas interessantes distinguem filmes finos NCD e BDD de eletrodos de carbono convencionais. Particularmente, os filmes BDD exibem corrente de fundo voltamétrica e capacitância de dupla camada até uma ordem de magnitude menor do que o carbono vítreo [73,74]. Além disso, eletrodos porosos NCD, como uma superfície *honeycomb*, apresentam elevada capacitância [75].

Assim, foram realizadas medidas de voltametria cíclica para avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes crescidos em 3h e 4h (0,8% de CH₄), com dopagem de 20.000 ppm B/C em solução.

5.3.1. Janela eletroquímica

Nesta etapa do trabalho, as características eletroquímicas dos eletrodos BDUND/PS em solução eletrolítica aquosa, sem reagente redox ativo, foram exploradas. Através da voltametria cíclica foi possível obter as janelas de potencial de trabalho dos filmes BDUND crescidos sobre PS, em 3h e 4h, utilizando-se como parâmetro de comparação a respectiva janela de um filme BDUND crescido sobre Si, conforme apresentado na Figura 5.9. Utilizou-se solução de 0,5 mol/L de H₂SO₄ como eletrólito, e velocidade de varredura de 50 mV/s. As densidades de corrente foram obtidas a partir da área geométrica. A Figura 5.10 apresenta uma ampliação dos voltamogramas na região central, em uma pequena faixa de potencial, para comparar as correntes de fundo e evidenciar o efeito capacitivo do BDUND/PS. O eletrodo BDUND/Si, utilizado para comparação, apresenta também dopagem de 20.000 ppm B/C em solução.

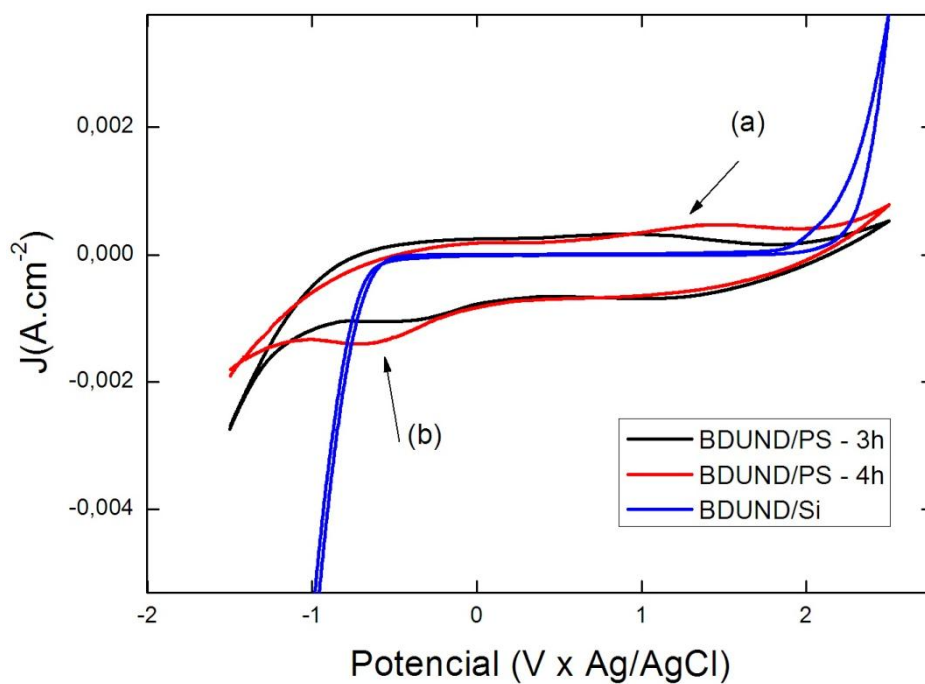


Figura 5.9 – Janelas de potencial de trabalho das amostras BDUND/PS preparadas em 3h e 4h de crescimento, e de uma amostra BDUND/Si.

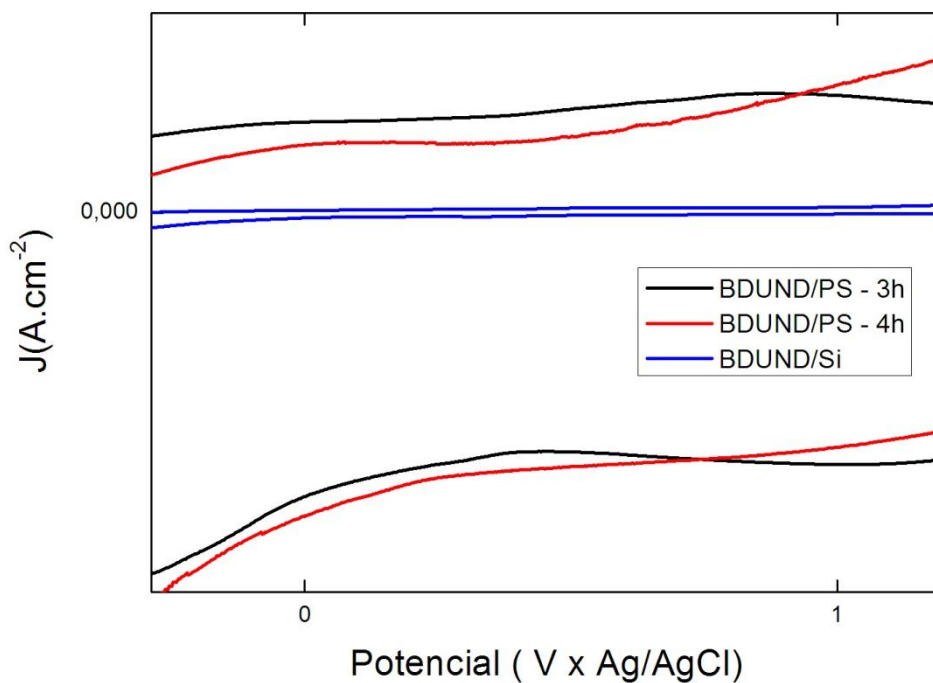


Figura 5.10 – Ampliação das janelas de potencial de trabalho das três amostras.

Como esperado para eletrodos porosos, é possível observar o grande efeito capacitivo nas curvas em preto e vermelho, que ocorre devido à grande área ativa dos eletrodos BDUND/PS, conforme mostrado nas imagens de MEV. A elevada corrente de fundo também está associada à dopagem, e pode ser relacionada ao elevado conteúdo de sp^2 nas amostras com alto nível de dopagem [76,77]. Estes eletrodos apresentaram, também, comportamento resistivo, o que foi corrigido na figura pela compensação IR. Essa compensação foi realizada na região de potencial em torno de zero (0,0 V x Ag/AgCl), onde é possível separar a contribuição da resistência do eletrodo no valor da corrente.

Observa-se, também, que o processo de evolução de hidrogênio para o eletrodo de BDUND/Si inicia-se em potencial bem menos negativo, o que indica que esse eletrodo é bem mais condutor. Os pequenos ombros anódico e catódico que aparecem nas amostras de BDUND/PS, indicados na Figura 5.9 pelas letras (a) e (b), representam transições redox de grupos funcionais contendo oxigênio, devido à grande quantidade de ligações do tipo sp^2 presente nos filmes NCD/UNCD [78].

Considerando as densidades de corrente anódica para os três eletrodos na região de potencial zero, é possível obter valores da ordem de $4,6 \times 10^{-6}$; $2,4 \times 10^{-4}$ e $1,8 \times 10^{-4}$ para os eletrodos de BDUND/Si, BDUND/PS-3h e BDUND/PS-4h, respectivamente. Estes resultados mostram uma corrente capacitiva duas ordens de grandeza superior para as amostras crescidas sobre PS. A partir destes resultados, pode-se obter a capacitância dos eletrodos. A capacitância (c) é o coeficiente de proporcionalidade entre a corrente capacitiva (i) e a velocidade de varredura (v), ou seja, $i = c \times v$. As capacitâncias dos eletrodos BDUND/Si e BDUND/PS foram determinadas utilizando a velocidade de varredura de 50 mV/s. A Figura 5.11 apresenta os resultados de capacitância para os três eletrodos.

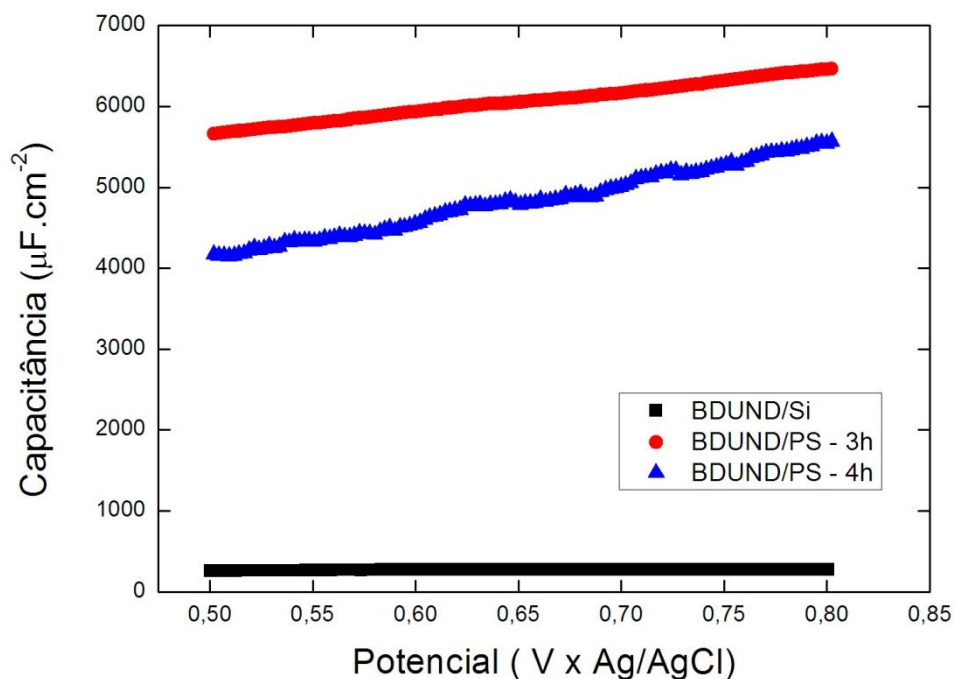


Figura 5.11 – Valores de capacitância para os três eletrodos.

Os valores obtidos aumentaram com o potencial, conforme esperado, principalmente para os filmes crescidos sobre PS. Em 0,8 V x Ag/AgCl esses valores são em torno de 300, 6500 e 5500 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para os filmes de BDUND/Si, BDUND/PS-3h e BDUND/PS-4h, respectivamente, considerando as áreas geométricas dos mesmos. Portanto, o filme de 3h mostra um valor de capacitância mais de 20 vezes superior àquele da amostra BDUND/Si.

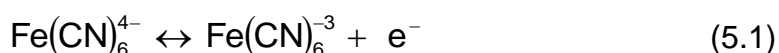
É importante observar que embora a capacitância do filme crescido em 4h seja superior ao do BDUND/Si, a capacitância tendeu a diminuir com o aumento do tempo de crescimento do filme. Este fato pode estar associado a um maior recobrimento dos poros com o crescimento do filme BDUND sobre o PS, mostrando que este também é um fator limitante para as aplicações eletroquímicas onde o efeito capacitivo deva ser dominante. Neste caso, o grande desafio está em obter uma camada de BDUND sobre PS que promova um recobrimento uniforme e homogêneo, tanto nas paredes como no fundo dos poros, mas mantendo a morfologia dos mesmos.

Os resultados obtidos são coerentes com os encontrados por Ferreira e colaboradores [14], em que eletrodos NCD/PS apresentaram valores de capacitância na faixa de 230 a 990 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, em 1,0 V x Ag/AgCl, correspondendo a um aumento de cerca de 25 vezes, em relação a eletrodos BDD. A curva de capacitância destes eletrodos, no intervalo de potencial estudado, apresentou um comportamento semelhante ao observado na Figura 5.11, em que a capacitância aumenta em função do potencial.

Estes resultados demonstraram, também, boa concordância com os valores encontrados por Honda e colaboradores [79]. Para o seu eletrodo de diamante *nanohoneycomb*, o valor de capacitância, em 1,0 V x Ag/AgCl, foi de 190 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 15 vezes maior do que para seu eletrodo de diamante. Eles atribuíram os elevados valores de capacitância à formação da estrutura porosa altamente ordenada, assim como, à oxidação superficial. Os eletrodos de BDUND/PS, obtidos neste trabalho, apresentaram valor de capacitância cerca de 30 vezes maior do que o de diamante *nanohoneycomb* obtido por Honda [79].

5.3.2. Reversibilidade eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi verificado utilizando-se a voltametria cíclica em solução redox de ferrocianeto de potássio 10 mmol/L [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$] em H_2SO_4 0,5 mol/L. Como a superfície dos eletrodos de diamante é predominantemente terminada em hidrogênio, o par redox ferrocianeto costuma ser muito utilizado, devido a sua alta sensibilidade a estas superfícies [80]. Os picos anódico e catódico surgem devido à reação de transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação de ciclo do potencial (Equação 5.1):



Na Figura 5.12 são apresentados os voltamogramas do comportamento eletroquímico dos eletrodos BDUND/PS-3h e BDUND/PS-4h utilizando o

sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$) na velocidade de varredura de 5 mV/s.

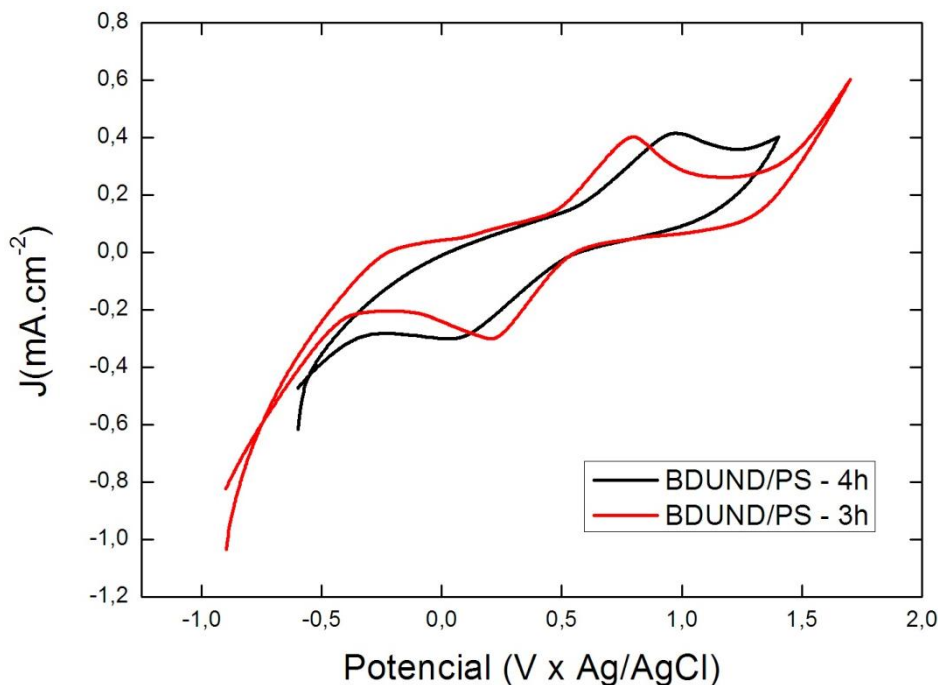


Figura 5.12 – Voltamogramas do comportamento eletroquímico dos eletrodos BDUND/PS-3h e BDUND/PS-4h utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto na velocidade de varredura 5 mV/s.

A partir do voltamograma é possível observar que houve um deslocamento do pico anódico para um potencial mais positivo, com o aumento do tempo de crescimento do filme. Para amostra de 3h, o pico anódico aparece em 0,79 V e para amostra de 4h, em 0,97 V. Da mesma forma, o pico catódico deslocou-se para um potencial menor, com o aumento do tempo de crescimento, sendo em 0,21 V, para amostra de 3h e em 0,09 V, para amostra de 4h.

A Figura 5.13 apresenta os voltamogramas do comportamento eletroquímico do eletrodo BDUND/PS-3h utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$) nas velocidades de varredura de 5, 10, 20 e 40 mV/s.

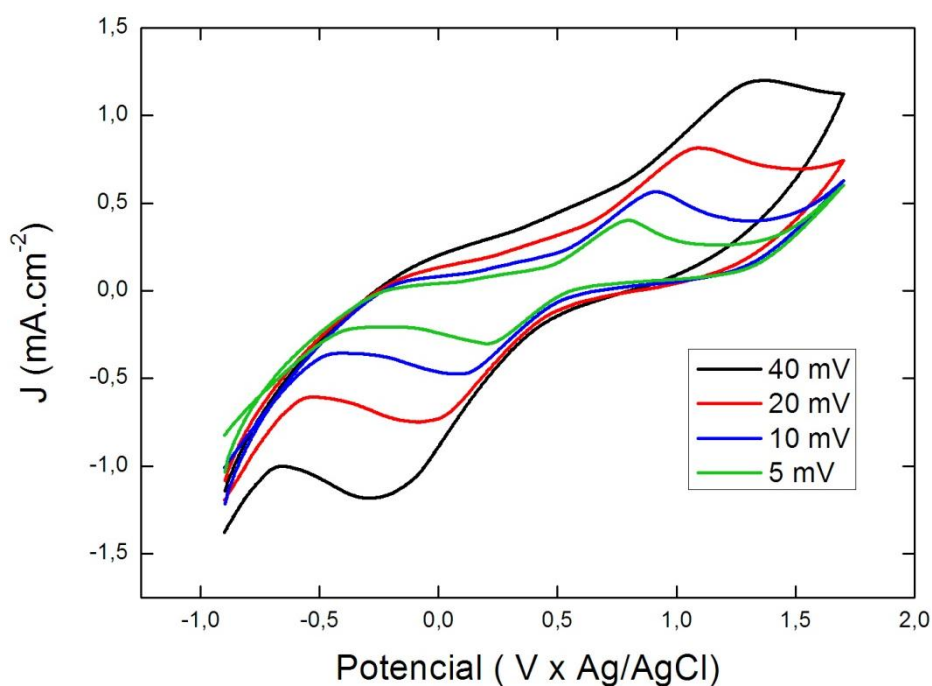


Figura 5.13 – Voltamogramas do comportamento eletroquímico do eletrodo BDUND/PS-3h utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$) nas velocidades de varredura de 5, 10, 20 e 40 mV/s.

Com o aumento da velocidade de varredura, observa-se no voltamograma, que o pico anódico se desloca para potenciais mais positivos, mudando de 0,79 V, em 5 mV, para 1,35 V, em 40 mV. Da mesma maneira, há um deslocamento do pico catódico para potenciais menores, passando de 0,21 V, em 5 mV, para -0,26 V, em 40 mV.

Os resultados mostraram que o eletrodo é reversível apenas para baixas velocidades de varredura. Aumentando a velocidade, ele se torna quase-reversível ou irreversível. Um comportamento reversível ocorre quando o processo de transferência de elétrons é limitado apenas por difusão. Este passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e por difusão [81].

Os processos classificados como reversíveis tornam-se irreversíveis a velocidades de varreduras elevadas, nas quais os íons se movimentam mais rapidamente em direção à superfície do eletrodo, e a transferência de carga na superfície é desfavorecida. As características dos eletrodos (rugosidade, área eletroquímica, terminações na superfície, números de portadores) definem um melhor ou pior comportamento eletroquímico. Assim, a reversibilidade do filme em velocidades de varredura maiores é dependente destas características [53].

6 CONCLUSÃO

O ataque eletroquímico de Si, sob diferentes condições, permitiu a obtenção de amostras de PS, com estruturas distintas de poros. Os parâmetros de iluminação, espectro da lâmpada e comprimento de onda, afetam diretamente a morfologia dos poros; assim como a densidade de corrente e o tempo de ataque, provocando variação de tamanho e distribuição destes na superfície. Foram otimizadas condições específicas para obtenção de amostras de PS com tamanho de poros entre 10 e 30 μm , consideradas adequadas para a deposição dos filmes BDUND.

Foram estudados filmes BDUND com dopagens de 2.000 e 20.000 ppm B/C em solução para diferentes tempos de crescimento. Em todas as amostras, o filme preencheu as cavidades dos poros, apresentando textura e morfologia uniforme, mantendo a estrutura porosa do substrato e garantindo maior área superficial do que em filmes crescidos sobre substratos não porosos. A caracterização estrutural confirmou a presença de diamante, assim como de ligações do tipo sp^2 , conforme esperado para filmes BDUND. Os filmes com 20.000 ppm B/C em solução foram selecionados para caracterização eletroquímica. Verificou-se que os eletrodos BDUND/PS apresentam elevada capacitância, como esperado para eletrodos porosos, e são reversíveis, em solução de ferrocianeto de potássio, apenas para baixas velocidades de varredura. No entanto, estes resultados confirmam que o composto BDUND/PS é bastante promissor para aplicações eletroquímicas.

Como etapa futura, seria importante definir parâmetros de crescimento que possibilitem a deposição de filmes com maior tempo de crescimento, sem formação de estruturas grafíticas, visando à obtenção de filmes mais espessos, que apresentem melhor resposta eletroquímica. Uma etapa seguinte seria a qualificação destes eletrodos em bancada para, por exemplo, a degradação de compostos orgânicos em águas residuais, comparando seu desempenho com os eletrodos convencionais existentes no mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIRANDA, C. R. B.; BRAGA, N. A.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F.; FERREIRA, N. G. Improvements in CVD/CVI processes for optimizing nanocrystalline diamond growth into porous silicon. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 7-9, p. 760-763, 2010.
- [2] BARANAUSKAS, V.; TOSIN, M. C.; PETERLEVITZ, A. C.; CERAGIOLI, H. J.; DURRANT, S. F. Microcrystalline diamond deposition on a porous silicon host matrix. **Materials Science and Engineering: B**, v. 69-70, p. 171-176, 2000.
- [3] BEALE, M. I. J.; BENJAMIN, J. D.; UREN, M. J.; CHEW, N. G.; CULLINS, A. G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. **Journal of Crystal Growth**, v. 73, n. 3, p. 622-636, 1985.
- [4] MEULENKAMP, E. A.; CLEIJ, T. J.; KELLY, J. J. Electroluminescence and chemiluminescence of porous silicon in nonaqueous solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 5, p. 1157-1161, 1994.
- [5] MIRANDA, C. R. B.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F.; FERREIRA, N. G. Morphological and optical characteristics of porous silicon produced by anodization process in HF-acetonitrile and HF-ethanol solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 769-774, 2008.
- [6] FENG, Z. C.; YU, J. W.; LI, K.; FENG, Y. P.; PADMANABHAN, K. R.; YANG, T. R. Combined optical, surface and nuclear microscopic assessment of porous silicon formed in HF-acetonitrile. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 10, p. 3254-3260, 2006.
- [7] PROPST, E. K.; KOHL, P. A. The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile. **Journal of Electrochemical Society**, v. 141, n. 4, p. 1006-1013, 1994.
- [8] PONOMAREV, E. A.; LÉVY-CLÉMENT, C. Macropore formation on p-type silicon. **Journal of Porous Materials**, v. 7, n. 1-3, p. 51-56, 2000.
- [9] KE, G. Q.; XING, Z. J.; YIN, X. T.; CHEN, K. T.; SHEN, Y. H. Diamond thin films deposited on porous silicon substrates. **Vacuum**, v. 43, n. 11, p. 1043-1045, 1992.
- [10] KHAN, M. A.; HAQUE, M. S.; NASEEM, H. A.; BROWN, W. D.; MALSHE, A. P. Microwave plasma chemical vapor deposition of diamond films with low residual stress on large area porous silicon substrates. **Thin Solid Films**, v. 332, n. 1-2, p. 93-97, 1998.

- [11] BUNDY, F. P.; HALL, H. T.; STRONG, H. M.; WENTORF JUN, R. H. Man-made diamonds. **Nature**, v. 176, n. 4471, p. 51-55, 1955.
- [12] IYER, S. B.; SRINIVAS, S. Diamond deposition on as-anodized porous silicon: Some nucleation aspects. **Thin Solid Films**, v. 305, n. 1-2, p. 259-265, 1997.
- [13] FERREIRA, N. G.; MENDONÇA, L. L.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; ROSOLEN, J. M. Electrochemical intercalation of lithium into boron-doped CVD diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 596-600, 2003.
- [14] FERREIRA, N. G.; AZEVEDO, A. F.; BELOTO, A. F.; AMARAL, M.; ALMEIDA, F. A.; OLIVEIRA, F. J.; SILVA, R. F. Nanodiamond films growth on porous silicon substrate for electrochemical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 441-445, 2005.
- [15] SUI, Z.; LEONG, P. P.; HERMAN, I. P. Raman analysis of light-emitting porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 17, p. 2086-2088, 1992.
- [16] UHLIR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. **Bell System Technology Journal**, v. 35, n. 2, p. 333-347, 1956.
- [17] TURNER, D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solution. **Journal of Electrochemical Society**, v. 105, n. 7, p. 402-408, 1958.
- [18] CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.
- [19] CHO, B.; JIN, S.; LEE, B.-Y.; HWANG, M.; KIM, H.-C.; SOHN, H. Investigation of photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities. **Microelectronic Engineering**, v. 89, p. 92-96, 2012.
- [20] PROPST, E. K.; RIEGER, M. M.; VOGT, K. W.; KOHL, P. A. Luminescent characteristics of a novel porous silicon structure formed in a nonaqueous electrolyte. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 15, p. 1914-1916, 1994.
- [21] KANG, C.-G.; KANG, M.-S.; YANG, J.-H. Comparison of nano-porous silicon prepared by photoelectrochemical etching in HF-ethanol and HF-acetonitrile solutions. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 42, p. S693-S697, 2003.
- [22] MIRANDA, C. R. B. **Filmes de diamante nanocristalino infiltrado em substratos de silício poroso através das técnicas CVD/CVI**. 2009. 192 p. (INPE-15741-TDI/1486). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia

Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009.

[23] SEARSON, P. C.; MACAULAY, J. M.; PROKES, S. M. The formation morphology and optical properties of porous silicon structures. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 11, p. 3373-3378, 1992.

[24] LEHMANN, V. **Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 283 p. ISBN (3-527-29321-3).

[25] ZHANG, X. G.; COLLINS, S. D.; SMITH, R. L. Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1561-1565, 1989.

[26] SAILOR, M. J. **Porous Silicon in Practice**. Preparation, Characterization and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. 254 p. ISBN (978-3-527-31378-5).

[27] ROSSOW, U.; FROTSCHER, U.; THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; FROHNHOFF, S.; MÜNDELER, H.; RICHTER, W. Influence of the formation conditions on the microstructure of porous silicon layers studied by spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 255, n. 1-2, p. 5-8, 1995.

[28] DIMOVA-MALINOVSKA, D.; TZOLOV, M.; MALINOWSKI, N.; MARINOVA, Ts.; KRASTEVA, V. Laser-induced formation of visible light emitting silicon. **Applied Surface Science**, v. 96-98, p. 457-462, 1996.

[29] BERBEZIER, I.; HALIMAOU, A. A microstructural study of porous silicon. **Journal Applied Physics**, v. 74, n. 9, p. 5421-5425, 1993.

[30] THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; ARENS-FISCHER, R.; GLÜCK, O.; KRÜGER, M.; LÜTH, H. Illumination-assisted formation of porous silicon. **Thin Solid Films**, v. 276, n. 1-2, p. 21-24, 1996.

[31] BARANAUSKAS, V.; PETERLEVITZ, A. C.; CHANG, D. C.; DURRANT, S. F. Method of porous diamond deposition on porous silicon. **Applied Surface Science**, v. 185, n. 1-2, p. 108-113, 2001.

[32] RAIKO V.; SPITZL, R.; ENGEMANN, J.; BORISENKO, V.; BONDARENKO, V. MPCVD diamond deposition on porous silicon pretreated with the bias method. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 10, p. 1063-1069, 1996.

[33] MATSUMOTO, S. Development of diamond synthesis techniques at low pressures. **Thin Solid Films**, v. 368, n. 2, p. 231-236, 2000.

- [34] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 129-136, 2006.
- [35] BARANAUSKAS, V.; LI B. B.; PETERLEVITZ, A. C.; TOSIN, M. C.; DURRANT, S. F. Structure and properties of diamond films deposited on porous silicon. **Thin Solid Films**, v. 355-356, p. 233-238, 1999.
- [36] SOUZA, F. A.; AZEVEDO, A. F.; GILES, C.; SAITO, E.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. The effect of boron doping level on the morphology and structure of ultra/nanocrystalline diamond films. **Chemical Vapor Deposition**, v. 18, n. 4-6, p. 159-165, 2012.
- [37] SOUZA, F. A. **Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: Propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas**. 2011. 122 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.23.16.47-TDI) Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2011.
- [38] WILLIAMS, O. A.; DAENEN, M.; D'HAEN, J.; HAENEN, K.; MAES, J.; MOSHCHALKOV, V. V.; NESLÁDECK, M.; GRUEN, D. M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 4-8, p. 654-658, 2006.
- [39] BIN, L. B. **Contribuição ao crescimento e caracterização do diamante dopado visando futuras aplicações em eletrônica**. 2000. 69 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, 2000.
- [40] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 197 p. Tese (Doutorado em Física/ Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2001.
- [41] GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review Materials Science**, v. 29, p. 211-259, 1999.
- [42] MASSARANI, B.; BOURGOIN, J. C.; CHRENKO, R. M. Hopping conduction in semiconducting diamond. **Physical Review B**, v. 17, n. 4, p. 1758-1769, 1978.
- [43] BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 317-325, 2005.
- [44] NESLÁDECK, M.; MARES, J.J.; TROMSON, D.; MER, C.; BERGONZO, P.; HUBIK, P.; KRISTOFIK, J. Superconductivity and low temperature electrical

transport in B-doped CVD nanocrystalline diamond. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. S1, p. S41-S44, 2006.

[45] FISHER, A. E.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 9, p. 2553-60, 2004.

[46] MAY, P.W.; LUDLOW, W.J.; HANNAWAY, M.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N.; HEARD, P.J. Boron doping of microcrystalline and nanocrystalline diamond films: Where is the boron going? **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v.1039, 2007.

[47] SANTOS, M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol**. 2014. 130 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.16.18.29-TDI) Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013.

[48] CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron**. 2013. 122 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013.

[49] KWIECINSKA, B. K. Scanning electron microscopy: An international review of advances in instrumentation. Techniques, theory and physical applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 1, n. 2, p. 169-171, 1981.

[50] VISSCHER, M.; STRUIK, K. G. Optical profilometry and its application to mechanically inaccessible surfaces. Part I: Principles of focus error detection. **Precision Engineering**, v. 16, n. 3, p. 192-198, 1994.

[51] ERZ, R.; DOÜTTER, W.; JUNG, K.; EHRHARDT, H. Preparation of smooth and nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 2-4, p. 449-453, 1993.

[52] KISSNGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702-704, 1983.

[53] WANG, S.; SWOPE, V. M.; BUTLER, J. E.; FEYGELSON, T.; SWAIN, G. M. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 4, p. 669-677, 2009.

[54] MIRANDA, C. R. B.; AZEVEDO, A. F.; BELOTO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Morphological characterization of NCD grown on porous silicon prepared by anodization etching in HF-acetonitrile solution. **LNLS Activity Report**, v. 2006, p.1-2, 2006.

- [55] YAAKOB, S.; BAKAR, M. A.; ISMAIL, J.; BAKAR, N. H. H. A.; IBRAHIM, K. The formation and morphology of highly doped n-type porous silicon: Effect of shot etching time at high current density and evidence of simultaneous chemical and electrochemical dissolutions. **Journal of Physical Science**, v. 23, n. 2, p. 17-31, 2012.
- [56] KUMAR, P.; HUBER, P. Effect of etching parameter on pore size and porosity of electrochemically formed nanoporous silicon. **Journal of Nanomaterials**, v. 2007, ID.89718, p. 1-4, 2007.
- [57] CHO, C.-H.; SEO, Y.-S.; NA, H.; KIM, Y. Size effects in Raman scattering of porous silicon. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 33, n. 3, p. 292-296, 1998.
- [58] ABRAMOF, P. G. **Silício poroso obtido por ataque químico**. 2007. 165 p. (INPE-14496-TDI/1176). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006.
- [59] KUMAR, P. Effect of silicon crystal size on photoluminescence appearance in porous silicon. **ISRN Nanotechnology**, v. 2011, ID.163168, p. 1-6, 2011.
- [60] VAN DER VEEN, J. F.; VAN HOVE, M. A. **The Structure of Surface II**. Berlin: Springer-Verlag, 1988. ISBN (978-3-642-73345-1).
- [61] CHU, P. K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 253-277, 2006.
- [62] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
- [63] WOEHL, N.; BUCK, V. Influence of hydrogen on the residual stress in nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 4-7, p. 748-752, 2007.
- [64] CICALA, G.; BRUNO, P.; BÉNÉDIC, F.; SILVA, F.; HASSOUNI, K.; SENESI, G. S. Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 421-425, 2005.
- [65] BRUNO, P.; BÉNÉDIC, F.; MOHASSEB, F.; SILVA, F. HANSSOUNI, K. Effects of substrate temperature on nanocrystalline diamond growth: An in-situ optical study using pyrometric interferometry. **Thin Solid Films**, v. 482, n. 1-2, p. 50-55, 2005.

- [66] SOGA, T.; SHARDA, T.; JIMBO, T. Precursors for CVD growth of nanocrystalline diamond. **Physics of the Solid State**, v. 46, n. 4, p. 720-725, 2004.
- [67] AZEVEDO, A. F.; RAMOS, S. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Graphitization effects of CH₄ addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray diffraction measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 7-10, p. 1137-1142, 2008.
- [68] SILVA, F.; BENÉDIC, F.; BRUNO, P.; GICQUEL, A. Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: An X-ray diffraction study. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 398-403, 2005.
- [69] KOBAYASHI, K.; KARASAWA, S.; WATANABE, T.; TOGASHI, F. Growth of diamond thin films on silicon and TEM observation of the interface. **Journal of Crystal Growth**, v. 99, n. 1-4, p. 1211-1214, 1990.
- [70] WILLIAMS, B. E.; GLASS, J. T.; DAVIS, R. F.; KOBASHI, K. The analysis of defects structures and substrate/film interfaces of diamond thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 99, n. 1-4, p. 1168-1176, 1990.
- [71] LIU, Z.; ZONG, B. Q.; LIN, Z. Diamond growth on porous silicon by hot-filament chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 254, n. 1-2, p. 3-6, 1995.
- [72] ISSAOUI, R.; ACHARD, J.; SILVA, F.; TALLAIRE, A.; MILLE, V.; GICQUEL, A. Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped diamond. **Physica Status Solidi**, v. 208, n. 9, p. 2023-2027, 2011.
- [73] SWAIN, G. M.; RAMESHAM, R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin films electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 4, p. 345-351, 1993.
- [74] ALEHASHEM, S.; CHAMBERS, F.; STROJEK, J. W.; SWAIN, G. M.; RAMESHAM, R. Cyclic voltammetric studies of charge transfer reactions at highly boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 17, p. 2812-2821, 1995.
- [75] HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Nanodiamond thin films on titanium substrates: Growth and electrochemical properties. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 1, p. E59-E65, 2003.
- [76] SILVA, L. L. G.; FRANCO, M. K.; YOKAICHIYA, F.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J. Synchrotron radiation X-ray analysis of boron-doped diamond films grown by hot-filament assisted chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 2, p. 153-159, 2002.

[77] FERREIRA, N. G.; ABRAMOF, E.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Carbon**, v. 41, n. 6, p. 1301-1308, 2003.

[78] HUANG, C.-W.; WU, Y.-T.; HU, C.-C.; LI, Y.-Y. Textural and electrochemical characterization of porous carbon nanofibers as electrodes for supercapacitores. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 460-467, 2007.

[79] HONDA, K.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, M.; YASUI, K.; MASUDA, H. Electrochemical characterization of the nanoporous honeycomb diamond electrode as an electrical double-layer capacitor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 659-664, 2000.

[80] GRANGER M. C.; SWAIN G. M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 12, p. 4551-4558, 1999.

[81] LIU, X.; YU, T.; WEI, Q.; YU, Z.; XU, X. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 412, p. 82-89, 2012.

ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1. Publicações

SILVA, L. M.; SANTOS, M.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, A. F.; BELOTO, A. F. Investigation of boron doped nanocrystalline diamond films grown on porous silicon substrate under different doping concentrations. **Materials Science Forum**. (Submetido).

PAES, T. F.; BELOTO, A. F.; BERNI, L. A.; SILVA, L. M. Spectrum photoluminescence measuring system of porous silicon samples. **Proceedings of SPIE**, v. 8785, p. A9, 2013. doi: 10.1117/12.2021695.

A.2. Participações em Congressos

SILVA, L. M.; SANTOS, M.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; BELOTO, A. F. Investigation of boron doped nanocrystalline diamond films grown on porous silicon substrate under different doping concentrations. **PTECH 2013 Ninth International Latin American Conference on Powder Technology**. Campos do Jordão – SP, 27 a 29 de outubro de 2013.

SILVA, L. M.; AMARAL JR., M. A.; SANTOS, M.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F.; FERREIRA, N. G. Influência da concentração de metano no crescimento de filmes de diamante ultrananocristalino dopados com boro sobre substrato de silício poroso. **XXXIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**. Ilhéus – BA, 21 a 25 de outubro de 2013.

SILVA, B. E. L.; AMARAL JR., M. A.; SILVA, L. M.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F. Effect of current density in optical and morphological characteristics of porous silicon. **XII Encontro da SBPMat**. Campos do Jordão – SP, 29 de setembro a 03 de outubro de 2013.

SILVA, L. M.; SANTOS, M.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; BELOTO, A. F. Growth time influence to produce boron doped nanocrystalline diamond films on porous silicon substrate. **XII Encontro da SBPMat**. Campos do Jordão – SP, 29 de setembro a 03 de outubro de 2013.

AMARAL JR., M. A.; SILVA, B. E. L.; SILVA, L. M.; PAES, T. F.; FERREIRA, N. G.; BELOTO, A. F.; BALDAN, M. R. Caracterização e obtenção de silício poroso através de ataque eletroquímico em solução de HF-etanol. **4º Workshop de Engenharia e Tecnologia Espaciais**. São José dos Campos – SP, 06 a 08 de agosto de 2013.

SILVA, L. M.; PAES, T. F.; AMARAL JR., M. A.; BELOTO, A. F.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BERNI, L. A. Filmes de nanodiamante dopados com boro, sobre substrato de silício poroso anodizados sob diferentes condições de

iluminação. **68º Congresso ABM Internacional**. Belo Horizonte – MG, 30 de julho a 02 de agosto de 2013.

PAES, T. F.; BELOTO, A. F.; BERNI, L. A.; SILVA, L. M. Spectrum photoluminescence measuring system of porous silicon samples. **VIII Iberoamerican Conference on Optics. XI Latinamerican meeting on Optics, Lasers and Applications**. Porto – Portugal, 22 a 26 de julho de 2013.

AMARAL JR., M. A.; PAES, T. F.; SILVA, L. M.; BERNI, L. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F. Study of porous silicon by Raman spectroscopy using the phonon confinement model. **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Águas de Lindóia – SP, 13 a 17 de maio de 2013.

PAES, T. F.; SILVA, L. M.; AMARAL JR., M. A.; BERNI, L. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F. Incident radiation influence in the formation of porous silicon obtained by electrochemical etching in HF-acetonitrile solution. **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Águas de Lindóia – SP, 13 a 17 de maio de 2013.