

FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO

Fernando Almeida de Souza

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/LAS)
S.J. Campos – SP, Brasil
falmeida@las.inpe.br

Adriana Faria Azevedo

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/LAS)
S.J. Campos – SP, Brasil
adriana@las.inpe.br

Neidenêi Gomes Ferreira

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/LAS)
S.J. Campos – SP, Brasil
neidenei@las.inpe.br

Resumo: *Este trabalho tem como objetivo obter um filme nanocristalino de diamante dopado com boro e caracterizá-lo quanto à morfologia da superfície e as propriedades semicondutoras, para aplicações em sensores eletroquímicos. O filme é crescido sobre um substrato de silício, através do método de deposição química a partir da fase vapor, ativado por filamento quente para a síntese de filmes de diamante a baixa pressão. O filme antes do crescimento passou por um processo de ranhura da superfície com diamante particulado, onde fragmentos nanométricos deste alojam-se na superfície do silício. A mistura gasosa padrão utilizada em todos os experimentos foi: metano, argônio e hidrogênio. A espessura do filme de nanodiamante obtido nas amostras foi proporcional ao tempo de crescimento, e conforme maior foi esse tempo houve uma diminuição dos aglomerados o que deixou a superfície mais plana. Todos os filmes apresentaram uma superfície hidrofílica. Aglomerados de nanocristais, que apresentam maior quantidade de ligações sp^2 no contorno dos grãos e que favorecem as características semicondutoras, foram obtidos nos filmes crescidos por 6 horas. Segundo a literatura, a dopagem destes filmes ainda está muito baixa, assim, o uso de uma maior concentração do dopante boro irá garantir uma melhora no comportamento semicondutor destes filmes.*

Palavras Chave: *materiais nanocristalinos, filmes de diamante, dopagens de filmes com boro*

1 INTRODUÇÃO

Os benefícios do desenvolvimento industrial para o progresso econômico e cultural podem ser otimizados se as conseqüências ao meio ambiente, num sentido amplo, são inteligentemente controladas e monitoradas. A detecção química de diferentes contaminantes em efluentes é freqüentemente empregada, entretanto, a

eletroquímica fornece métodos limpos, versáteis e baratos com baixo limite de detecção e alta sensibilidade. Existe uma série de contaminantes presentes nos efluentes, o que torna necessário o desenvolvimento de novos sensores. Os eletrodos de diamante microcristalino dopados com boro têm mostrado ser um destes excelentes materiais devido à sua alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho para a maioria dos solventes e eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reproduzível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica [1-10].

Entretanto, com a Nanotecnologia, a obtenção de filmes de grãos em escala nanométrica tem despertado um grande interesse para a comunidade científica. Os filmes finos de nanodiamante têm mostrado um grande destaque, principalmente em aplicações eletroquímicas [11-15].

No presente trabalho foi proposto um estudo do processo de obtenção e caracterização de novos materiais semicondutores, os filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro para aplicação em sensores eletroquímicos utilizados no controle de contaminantes de água. Esses filmes serão obtidos pela técnica HFCVD (“Hot Filament Chemical Vapor Deposition”) e durante o processo de deposição dos filmes, pretendeu-se variar tanto a relação do carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , bem como os níveis de dopagem com boro. Finalmente, foram feitas análises morfológicas e de condutividade, visando estudos fundamentais, utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, espectroscopia de espalhamento Raman e medidas de molhabilidade (hidrofobicidade).

Quando se trata da obtenção destes filmes de diamante nanocristalino, a maioria dos trabalhos utiliza plasma de microondas, tanto para as dopagens com boro ou com outros elementos dopantes. No caso do boro é usado como fonte o gás diborano, que é altamente tóxico e necessita de uma série de normas de segurança para sua utilização. Bem como, os poucos autores que crescem filmes em um reator de filamento quente, utilizam óxido de boro ou também o diborano numa mistura gasosa de hidrogênio e alta concentração de metano. [16] Sendo assim, o diferencial deste trabalho foi obter filmes de nanodiamante dopados em reator de filamento quente usando uma mistura gasosa padrão contendo metano, hidrogênio e argônio e uma solução de óxido de boro em metanol. O uso destas misturas gasosas tem como propósito estudar a influência da variação percentual dos gases na morfologia, estrutura e química de superfície.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O diamante possui uma série de propriedades físicas que o caracterizam como sendo o material mais promissor pro futuro e por isso tem sido estudado tão profundamente. Entre suas propriedades destacam-se a alta dureza, baixo coeficiente de atrito com ele mesmo, baixa taxa de desgaste, alta condutividade térmica, ser um isolante elétrico quase perfeito, inerte quimicamente e ópticamente transparente desde o comprimento de onda visível até o ultravioleta. Um diamante natural possui em geral grãos de formato octaédrico, enquanto o diamante sintético obtido neste trabalho apresenta dois planos preferenciais de crescimento de grãos, um em formato cúbico e outro em formato octaédrico. É importante salientar que algumas propriedades do diamante não se alteram com a orientação dos grãos, tais como condutividade térmica e resistência elétrica [16]. Sabendo-se que o diamante natural tipo IIb é um semicondutor tipo p que contém boro, alguns estudos provaram que quando o diamante sintético é

dopado com boro ele se revela um excelente semicondutor de banda larga com baixa corrente de fundo, e que sua resistividade elétrica está em função da concentração de boro usado como dopante [16].

A técnica de crescimento utilizada neste trabalho foi desenvolvida em 1960 por um grupo japonês e trata-se da deposição química a partir da fase vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD), ativada por filamento quente para a síntese de filmes de diamante a baixa pressão [17]. Existe outra técnica importante que se assemelha mais a formação natural do diamante que é o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, de sigla HPHT), mas é pouca utilizada por trabalhar em temperaturas da ordem de 1670 K e pressões da ordem de 5.000.000 KPa enquanto a técnica CVD trabalha com temperaturas em torno de 1270 K e pressões subatmosféricas entre 1 e 10 KPa.

Como fonte dos radicais necessários para a formação do filme de diamante nanocristalino utilizou-se um hidrocarboneto, o metano CH_4 , numa mistura gasosa contendo argônio e hidrogênio. O uso de um gás inerte, como o argônio, numa alta concentração na mistura gasosa, favorece uma diminuição no tamanho dos grãos, da ordem de nanômetros, pois a quantidade de átomos de hidrogênio disponíveis para reagir é diminuída e os precursores envolvidos na obtenção dos filmes de diamante passam a ser outros, favorecendo um processo de re-nucleação dos grãos. Os filmes de nanodiamante, mesmo sem serem dopados, apresentam um comportamento semicondutor, pois os aglomerados de nanocristais possuem uma grande quantidade de transpoliacetileno (sp^2) no contorno dos grãos, o que favorece a condutividade do filme. A utilização do argônio, ao invés de outros gases nobres, é feita devido ao menor custo deste comparado com os outros.

Os gases são injetados no reator pela parte superior da câmara de reação, que está sob vácuo, passando pela região de ativação, onde são formados inicialmente hidrogênio atômico, e logo em seguida os radicais, que são os precursores do crescimento de diamante. A ativação dos gases acontece no reator devido ao calor liberado pelo aquecimento dos filamentos de tungstênio quebrar as moléculas dos gases. Há a formação de vários radicais com participação secundária no processo, sendo o átomo de hidrogênio e os radicais CH_3 e C_2H_2 , que contribuem preferencialmente no crescimento do diamante. Aparentemente, na presença de altas concentrações do argônio, o radical C_2H_2 , é que passa a ser dominante e deste modo favorece o processo de re-nucleação e que causa a diminuição dos cristais de diamante. Por difusão os íons e radicais chegam ao substrato de silício, o qual está colocado a uma distância previamente definida da região de ativação. Esta distância e a temperatura dos filamentos são controladas ao longo do experimento, pois influenciam no tipo da morfologia do filme, bem como, o tempo de crescimento que tem relação com a espessura do filme formado.

O dopante utilizado, neste caso o boro, é injetado simultaneamente com os gases reagentes e vai se arranjando na estrutura cristalina do diamante conforme o filme vai se depositando sobre o substrato. A impureza boro pode estar presente de duas formas distintas no filme de diamante: intersticial, o elemento dopante é preso na estrutura (ex: boro preso nas ligações sp^2 dos contornos de grão) ou substitucional, o elemento dopante liga-se aos átomos ao seu redor participando da estrutura cristalina (ex: boro ligado ao carbono sp^3).

Existem na literatura trabalhos de filmes finos de diamante dopado com boro com tamanho de grãos microcristalinos (BDD) e nanocristalinos (BDND), no caso dos

BDND a maior parte do boro incorporado no filme fica presa no contorno de grão, não participando do processo de condução. Além disso, esse boro no contorno de grão proporciona um caminho alternativo aos elétrons afetando a condução, isto é, há uma competição entre a condução através do grão e a condução no contorno de grão. Analisando a condutividade, esta aumenta com a concentração de boro, tanto nos BDD quanto nos BDND, sendo consideravelmente menor neste. Nos BDD uma variação de baixa dopagem representa uma grande variação de condutividade, enquanto que nos BDND uma alta variação de dopagem representa pouco aumento de condutividade, as dopagens com BDND são menos eficientes quando se analisa apenas a condutividade. Isso ocorre devido à alta presença de ligações grafíticas (sp^2) no contorno de grão onde a maioria do boro fica retida. A suposta vantagem do BDND em relação ao BDD é o surgimento de uma alta capacidade de condução superficial, devido à presença do boro no contorno de grão, devido à superfície ser mais plana e possuir uma maior área superficial por causa do tamanho menor dos grãos [16]. Esta alta condução superficial contribuiria para melhorar a interação da superfície do filme com o meio a qual esta foi exposta, nos casos de aplicações eletroquímicas.

A deposição do filme de diamante ocorrerá primeiramente com o processo de nucleação, com posterior crescimento e coalescência dos grãos de diamante sobre o substrato. Os grãos começam a crescer a partir de uma camada intermediária de carbetto, originada pela reação entre o substrato e os radicais, ou a partir de outros grãos de diamante previamente incorporados na superfície do silício. Estes grãos são incorporados através do processo de preparação do substrato, que ocorre antes do experimento, conhecido como semeadura (do inglês, “seeding”), onde diamante particulado é disperso em n-hexano e num banho de ultra-som, fragmenta-se em grãos menores e fixa-se na superfície do substrato.

Uma aplicação dos filmes de diamante dopados é na fabricação de eletrodos para uso eletroquímico, onde na presença de outros elementos poluentes, por exemplo, como metais pesados dispersos na água. O eletrodo excitado por corrente elétrica emitiria como resposta um valor de tensão elétrica específica, identificando assim o poluente e o grau de contaminação da água. E dependendo do tipo de poluente será necessário um sensor de comportamento semicondutor do tipo p ou do tipo n, pois as terminações das ligações na superfície, influenciadas pelo dopante, causam uma maior facilidade de interação de determinados tipos de poluentes, enquanto dificulta essa interação para outros tipos. Segundo a literatura dopagens com o gás nitrogênio oferecem filmes de comportamento semicondutor do tipo n [18].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de diamante nanocristalinos foram crescidos pela técnica CVD em um reator de filamento quente, utilizando a mistura controlada de $Ar/H_2/CH_4$. Atualmente, os parâmetros experimentais usados no reator de filamento quente são: 5 filamentos de $\phi = 123 \mu m$ que atingem a temperatura de 2400 K, temperatura do substrato em torno de 950 K, tempo de deposição que variou de 4 a 8 hs e pressão de 4 kPa. Para a dopagem com boro foi utilizada uma montagem experimental, onde uma linha adicional de H_2 passa por um borbulhador contendo B_2O_6 dissolvido em metanol. O controle de boro foi feito a partir da razão B/C de B_2O_6 em metanol acoplado a um rotâmetro que controla o fluxo desse gás na saída do borbulhador em sccm (“standard centimeter cubic per second”).

Foram realizadas a caracterização morfológica e estrutural em função de alguns parâmetros de crescimento, concentração de gases, temperatura do substrato e tempo de crescimento. Neste caso foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia Raman. Os estudos de molhabilidade foram feitos através da análise da hidrofobicidade e hidrofiliidade.

Na realização da limpeza e corte do substrato as placas de silício foram submetidas a uma limpeza por ácidos para retirada de óxidos, gorduras e outras impurezas, e depois foram cortadas em quadrados de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ para serem realizados os experimentos. Posteriormente foi realizado o processo de seeding ou semeadura, utilizando um béquer devidamente tampado, contendo o substrato de silício mergulhado em solução n-hexano mais diamante particulado de $0,25 \mu\text{m}$ em baixa concentração foi colocado no banho de ultra-som por 60 minutos. Posteriormente o substrato foi colocado em um béquer limpo contendo acetona e devidamente tampado por mais 10 minutos no banho de ultra-som. Os substratos foram retirados e deixados secar no ambiente e apenas os livres de manchas ou borrões foram utilizados.

Os experimentos foram realizados alterando-se a distância entre a superfície do substrato e os filamentos (3 mm na amostra NDD01 e 2 mm nas demais), o tempo de crescimento (4 horas nas amostras NDD01-02-03, 6 horas na NDD04 e 8 horas nas NDD05-06), e o uso de um substrato sem seeding (NDD03). O percentual entre os gases utilizados nos experimentos para a dopagem com boro foram 28,31% de H_2 , 0,88% de CH_4 e 70,81% de Ar e a solução usada como fonte do dopante, óxido de boro em metanol foi de 2000 ppm, sendo utilizado em todos os experimentos 80 sccm de Argônio, 20 sccm de Hidrogênio e 1 sccm de Metano nos fluxímetros, além se 12 sccm da mistura H_2 mais dopante, totalizando um fluxo de 113 sccm. A temperatura na superfície do substrato foi mantida em 950 K em todos os experimentos.

Foram utilizadas cinco fileiras de filamentos de tungstênio, distante simetricamente uma da outra, foram definidas e dispostas em cima dos substratos de silício já com seeding realizado, exceto em um determinado experimento, onde não houve esse preparo. Foram utilizadas duas amostras de silício em cada experimento. A distância entre a superfície do substrato e os filamentos foi definida, 3mm para o primeiro experimento e depois fixada em 2mm para se ter uma maior temperatura na superfície do substrato. O termopar e o porta substratos foram ajustados, um para ficar no mesmo nível que o silício e o outro para ficar no centro, de maneira que as placas de silício fiquem sempre em baixo dos filamentos.

O último procedimento antes do início dos experimentos foi à ativação do banho de aquecimento da solução de boro, esperou-se chegar à temperatura de trabalho de 30°C , então o rotâmetro foi ajustado para ter uma passagem de 12 sccm de fluxo do dopante. Depois da estabilidade das condições experimentais o tempo de experimento passou a ser considerado.

4 RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados se apresentam através da análise da caracterização morfológica e estrutural dos filmes de diamante CVD sobre substrato de silício dopado com boro. O primeiro parâmetro estudado foi a distância entre o substrato e o filamento (NDD01 e NDD02) com objetivo de avaliar a variação da temperatura de deposição dos filmes sem a necessidade de um aquecimento auxiliar do porta-substrato. Em seguida, com este

parâmetro definido, variou-se o tempo de deposição a fim de conseguir obter um filme fechado (NDD02, NDD04 e NDD06).

Comparando as amostras por MEV pode-se notar uma mudança na morfologia entre elas, conforme mostrado nas Figuras 4.1. A amostra NDD01 apresentou aglomerados de grãos menores, e quase imperceptíveis, enquanto a NDD02 o tamanho dos aglomerados já foi mais significativo. Entretanto, o filme da amostra NDD02 não cresceu por completo a ponto de preencher toda superfície do substrato, estando com falhas entre os aglomerados. A amostra NDD04 já possui uma superfície completamente fechada, e ainda com a presença de alguns aglomerados. Já a amostra NDD06, os aglomerados diminuíram drasticamente de tamanho, muito similar a superfície observada na amostra NDD01. Os filmes de diamante com aglomerados maiores, maior quantidade de grãos nessas regiões, possuem uma maior quantidade de ligações sp^2 , que favorece a condutividade do filme. Por outro lado um filme com tamanho de grãos muito pequeno, muitas ligações sp^2 , descaracteriza o filme de diamante, já que para isso precisamos de ligações sp^3 que é a forma de ligação do diamante. Deste modo, a morfologia do filme da amostra NDD04 estaria dentro dos padrões esperados com um tamanho de aglomerados mais coerentes segundo a teoria até hoje publicada.

A amostra NDD03, foi um experimento a parte a fim de observar a influência do processo de preparação da amostra na nucleação. Sendo assim, esta amostra não sofreu o processo de seeding e apresentou um crescimento desordenado e aleatório não fechando o filme por completo, que foi analisado somente por MEV. Este experimento só confirmou a importância do “seeding” na preparação das amostras e que, uma forma de minimizar a influencia do pó de diamante durante a preparação da amostra seria a utilização de pós com granulometrias em escala nanométrica.

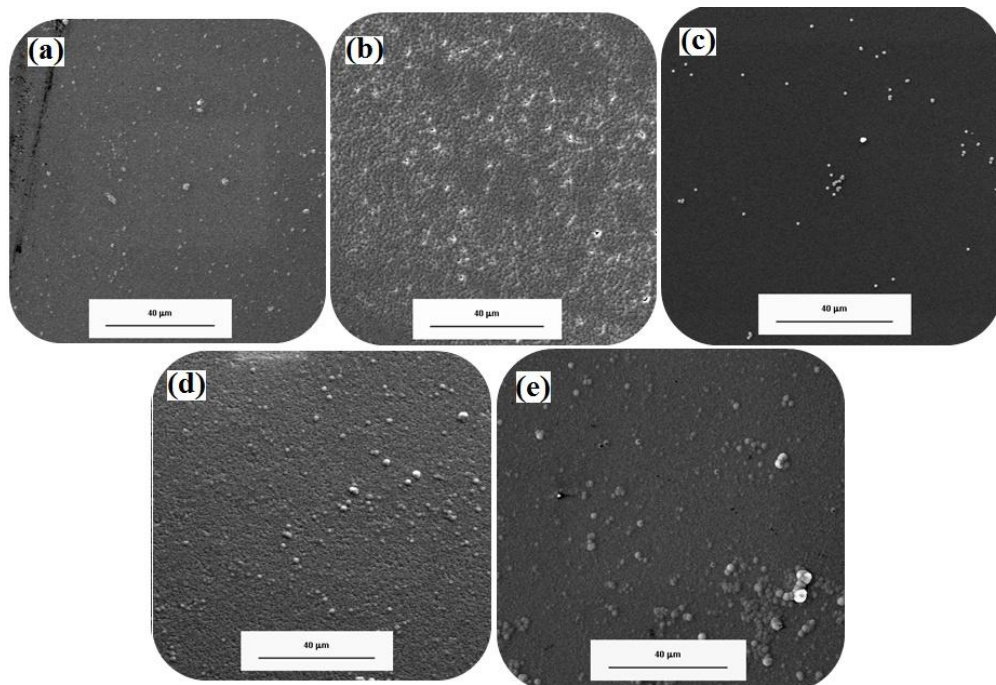


Figura 4.1.a: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Boro com ampliação de 1.000 vezes, (a) NDD01, (b) NDD02, (c) NDD03, (d) NDD04 e (e) NDD06

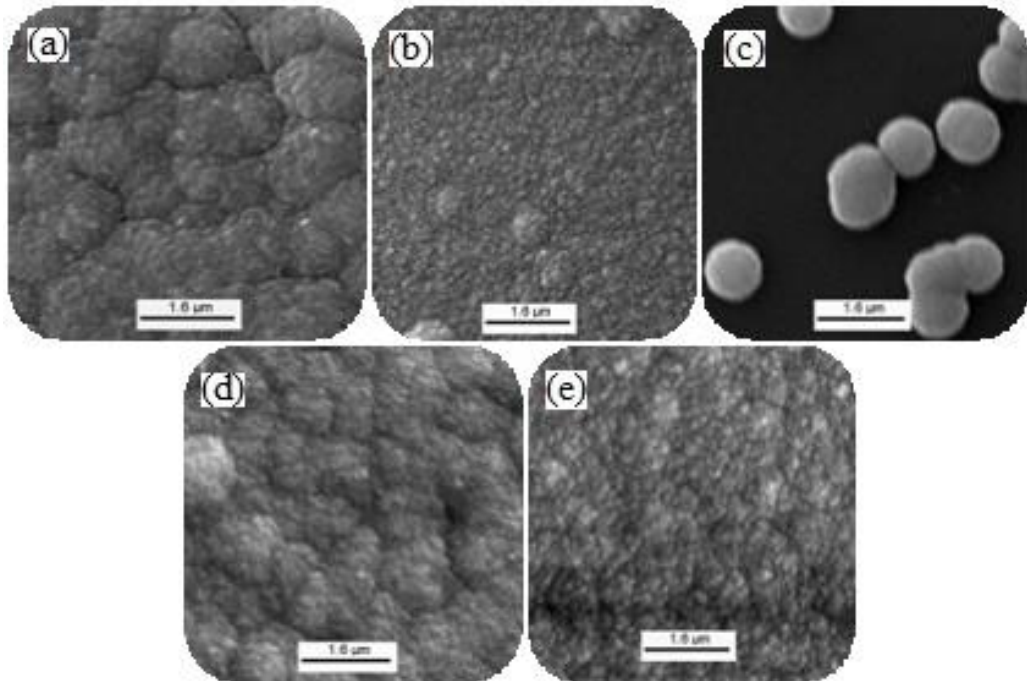


Figura 4.1.b: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Boro com ampliação de 20.000 vezes, (a) NDD01, (b) NDD02, (c) NDD03, (d) NDD04 e (e) NDD06.

Levando-se em conta a espessura das amostras, também obtidas com a técnica do MEV, conforme figura 4.2, pode-se ver claramente, quando se compara as amostras NDD02, NDD04 e NDD06 observa-se que conforme o tempo de crescimento aumentou, a espessura do filme também aumenta. Além disso, quando o tempo do experimento muda de 4 para 8 horas, a espessura do filme dobra de tamanho indicando que a formação da espessura da camada variou na mesma proporção que o tempo.

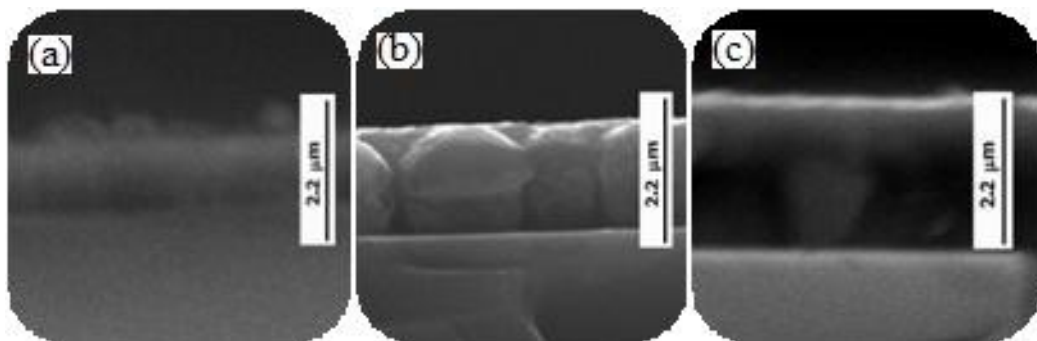


Figura 4.2: Espessura dos filmes obtida através da Microscopia Eletrônica de varredura, com ampliação de 15.000 vezes, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.

Comparando-se as amostras com mesmos parâmetros, pode-se verificar que a rugosidade equivalente R_q , tabela 4.1, obtida por AFM, decresce conforme o tamanho dos aglomerados diminui (área de $10 \times 10 \mu\text{m}$, pois é mais significativa – Figura 4.3), evidenciando uma superfície mais plana (área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ – Figura 4.3). Deste modo, a análise das imagens 3D do AFM confirma o que já havia sido observado nas imagens obtidas por MEV. Assim como outros trabalhos apontam podemos observar analisando

a queda da rugosidade com o aumento da espessura dos filmes, obtidos pela técnica MEV, que a mudança de morfologia é obtida devido o filme estar em estágios de crescimentos diferentes, pois o único parâmetro modificado foi o tempo de experimento. O crescimento em forma de aglomerados característico dos nanocristais de diamante faz com que um filme crescido com menor tempo apresente grandes aglomerados e conforme este tempo de crescimento aumenta há um maior favorecimento de crescimento de grãos entre os aglomerados o que deixa a superfície mais plana, ou seja, uma menor rugosidade.

Tabela 4.1: Rugosidades das amostras em nanômetros por área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Amostra	Nº	Rugosidade - $5 \times 5 \mu\text{m}$			Rugosidade - $10 \times 10 \mu\text{m}$		
		Rq (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)
NDD01	1	11,4	8,8	86,1	17,6	12,5	198
NDD02	1	28,5	22,5	274	68,6	54,7	447
NDD04	2	24,2	19,7	221	36,3	28,8	544
NDD06	2	8,8	6,9	86,2	12,7	9,8	113

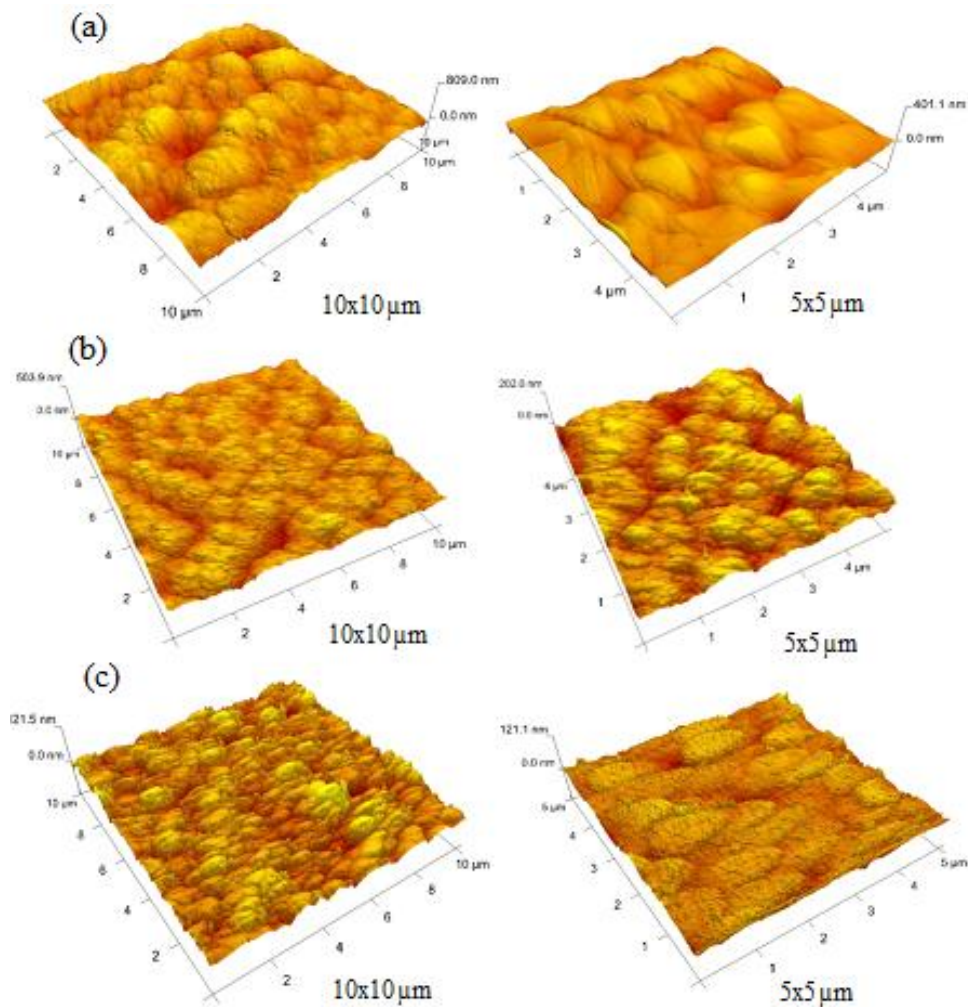


Figura 4.3: Microscopia de Força Atômica (AFM) das amostras para área de $10 \times 10 \mu\text{m}$ e área de $5 \times 5 \mu\text{m}$, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.

Analisando os dados de molhabilidade, obtidos utilizando como líquido a água deionizada, pode-se definir as amostras como sendo Hidrofílicas, onde o ângulo da gota d'água em contato com a superfície da amostra é menor que 90° (tabela 4.2 e Figura 4.4). Superfícies com terminações em oxigênio são hidrofílicas, o oxigênio presente na solução dopante (óxido de boro) favorece essas terminações. Para aplicações eletroquímicas as terminações em oxigênio são prejudiciais por atrapalharem as reações entre o substrato e o meio a que este é exposto [19,20].

Tabela 4.2: Ângulo de contato em 2 regiões de cada amostra.

Amostra	Ângulo de contato	
	Região 1	Região 2
NDD02	73,5°	71,5°
NDD04	60,4°	62,1°
NDD06	63,8°	65,3°



Figura 4.4: Ângulos de contato das amostras, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.

As espectroscopias Raman das amostras apresentaram um mesmo comportamento quanto aos picos obtidos, conforme mostrado na Figura 4.6. Isso caracteriza a série das amostras, significando que mesmo havendo mudança na morfologia das amostras, não houve variação na posição dos picos, uma vez que isto já era esperado, pois não houve variação da porcentagem dos gases entre os experimentos. Segundo vários estudos realizados com nanodiamantes, os picos 1150 e 1490 cm^{-1} correspondem a banda de triplacetileno TPA, que foram identificados em nossas amostras em torno de 1139 cm^{-1} e 1484 cm^{-1} . O pico referente a banda do diamante 1332 cm^{-1} também apareceu na posição em 1330 cm^{-1} . E os picos da banda D (1345 cm^{-1}) e G (1560 cm^{-1}) do grafite que foram identificados em torno de 1350 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} . A única discordância com as teorias mais usuais é em relação a intensidade entre os picos 1490 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , que se encontra invertida do observado na literatura. Também foi observado que a amostra NDD04 apresentou uma maior separação entre os picos do diamante e o da banda D de grafite. Para materiais dopados com boro há a presença de um pico em torno de 1200 cm^{-1} que não fica evidente nos Raman das amostras devido a baixa dopagem utilizada nos experimentos. As bandas em torno de 500 e 1222 cm^{-1} são assunto de debate, estas, ou são associadas com a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante[21], ou são associadas com a presença de buracos na rede cristalina[22]. Alternativamente, um pico similar tem sido obtido em espectros Raman de filmes de diamante nanocristalinos e correspondem as ligações do tipo sp^3 do carbono amorfo[23].

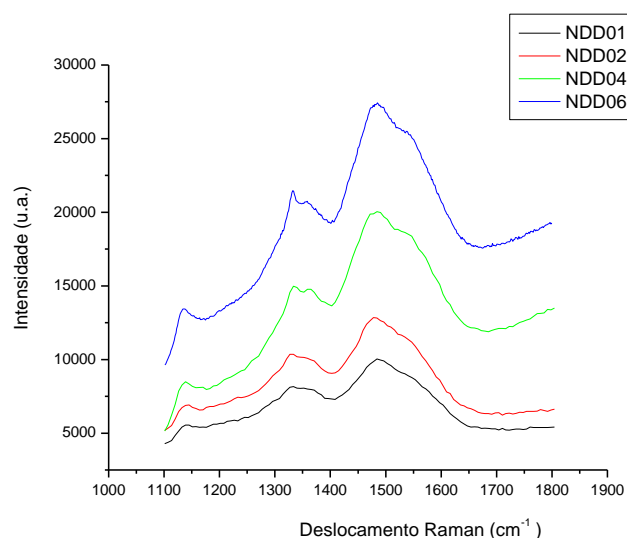


Figura 4.6: Espectroscopia Raman das amostras NDD01, NDD02, NDD04 e NDD06.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Analisando os resultados obtidos nas dopagens com boro, foram definidos os parâmetros de crescimento para os próximos filmes como sendo os utilizados na obtenção da amostra NDD04. Esta apresentou melhor morfologia, se comparada com as demais amostras dessa série de experimentos. Novas combinações devem ser testadas buscando melhorar a condutividade destes filmes, principalmente pelo aumento do nível de dopagem. A espessura do filme de diamante mostrou-se proporcional ao tempo de crescimento que também já foi relatada em diversos trabalhos de crescimento de filmes finos de diamante, isto é, conforme se aumentou o tempo de deposição do filme houve uma diminuição dos aglomerados que resultaram numa superfície mais plana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N.G. Ferreira, L.L.G. Silva, E.J. Corat, *Diamond Relat. Mater.* 1, 15 (2002).
- [2] A.V. Diniz, N.G. Ferreira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Diamond Relat. Mater.* 12, 577 (2003).
- [3] E.C. Almeida, A.V. Diniz, J.M. Rosolen, V.J. Trava-Airoldi, N.G. Ferreira, *Diamond Relat. Mater.* 14, 679 (2005).
- [4] A.F. Azevedo, R.C.M. Barros, S.H.P. Serrano, N.G. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200, 5973 (2006).
- [5] I. Duo, C. Lévy-Clement, A. Fujishima, C. Comminellis, *J. Appl. Electrochem.*, 34, 935 (2004).
- [6] A.O. Simm, C.E. Banks, S. Ward-Jones, T.J. Davies, N.S. Lawrence, T. G. J. Jones, L. Jiang, R. G. Compton, *Analyst* 130, 1303 (2005).
- [7] B. Uslu and S.A. Ozkan, *Anal. Lett.* 40, 817 (2007).
- [8] O.E. Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, *Electroanalysis* 19, 1152 (2007).
- [9] M.S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochem. Commun.*, 6, 201 (2004).

- [10] V.A. Pedrosa, L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Electroanal. Chem.*, 573, 11 (2004).
- [11] S.G. Wang, Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, Q. Wang, Q. Zhou, D.J. Yang, *Phys. Solid State* 193, 546 (2002).
- [12] Y. Show, M.A. Witek, P. Sonthalia, G.M. Swain, *Chem. Mater.* 15, 879 (2003).
- [13] A.E. Fisher, Y. Show, G.M. Swain, *Anal. Chem.* 76, 2553 (2004).
- [14] A.F. Azevedo e N.G. Ferreira, *Quim. Nova*, 29 (1) 129 (2006).
- [15] A. Hikavy, P. Clauws, J. Maes, V.V. Moshchalkov, J.E. Butler, T. Feygelson, O. A. Williams, M. Daenen, K. Haenen, *Phys. Stat. Sol.* 203, 3021 (2006).
- [16] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 105–117.
- [17] R.C.M. Barros, M.C. Ribeiro, P.T. An-Sumodjo, M.S.S. Julião, H.P. Serrano e N.G. Ferreira, *Quim. Nova*, 28 (2) 317-325 (2005).
- [18] M. Dipalo, J. Kusterer, K. Janischowsky, E. Kohn, *Phys. Stat. Sol.* 12 (2006) 3036–3041.
- [19] Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Saveliev, V. Zhuravlev, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 2109–2113.
- [20] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, O. Loginova, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 845–850.
- [21] S. Wang, V.M. Swope, J.E. Butler, T. Feygelson, G.M. Swain, *Diamond Relat. Mater.* 18 (2009) 669.
- [22] M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 896
- [23] S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursil, J.L. Peng, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 93.