



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-15741-TDI/1486

**FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO  
INFILTRADO EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO POROSO  
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS CVD/CVI**

Cláudia Renata Borges Miranda

Tese de Doutorado 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 12 de março de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/04.06.12.17>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

## **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) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

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

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

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

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

## **BIBLIOTECA DIGITAL:**

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

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

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

## **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

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

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

## **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-15741-TDI/1486

**FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO  
INFILTRADO EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO POROSO  
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS CVD/CVI**

Cláudia Renata Borges Miranda

Tese de Doutorado 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 12 de março de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/04.06.12.17>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Miranda, Cláudia Renata Borges.

M672f Filmes de diamante nanocristalino infiltrado em substratos de silício poroso através das técnicas CVD/CVI / Cláudia Renata Borges Miranda. – São José dos Campos : INPE, 2009.  
189p. ; (INPE-15741-TDI/1486)

Tese (CMS) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

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

1. Diamante nanocristalino. 2. Silício poroso. 3. Deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD). 4. Infiltração química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVI). I.Título.

CDU 620.539.23

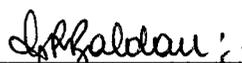
---

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, microfilmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

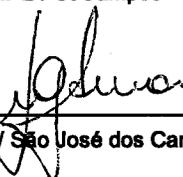
Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Doutor(a) em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



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

Dr. Antônio Fernando Beloto



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Mario Ueda



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Mirabel Cerqueira Rezende



Convidado(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva



Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

Aluno (a): Claudia Renata Borges Miranda

São José dos Campos, 12 de março de 2009



*À minha família.*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução desta tese.

Ao Serviço de Pós-Graduação do INPE, pelo atendimento nos processos envolvidos nesta etapa de minha formação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro da bolsa de doutorado e pela reserva técnica que proporcionou viagens a congressos nacionais e internacionais, além de possibilitar a compra de materiais de consumo para a execução da tese.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS), Campinas, pelo treinamento e por ter disponibilizado os microscópios eletrônico de varredura e eletrônico de alta resolução.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono da Pós-Graduação, pela amizade, carinho e força em todos os momentos que precisei.

Ao Prof. Dr. Chen Ying An, pelo apoio em todos os momentos referentes aos processos da pós-graduação.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neidenei Gomes Ferreira pela amizade, orientação, e apoio na realização deste trabalho, pelo conhecimento compartilhado e principalmente pelo exemplo de pessoa dinâmica, solidária e dedicada.

Ao “meu orientador” Prof. Dr. Antonio Fernando Beloto pelo apoio e incentivo em todos os momentos e, principalmente, pelas discussões a respeito desta tese.

Ao Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan, meu orientador “por adoção”, por ter acreditado em minha capacidade, por todo conhecimento passado, apoio e incentivo para a realização deste trabalho, e principalmente pelo carinho e amizade.

À Dr<sup>a</sup>. Mirabel Cerqueira Rezende e ao Dr. Emerson da Divisão de Materiais – CTA/IAE/AMR pela amizade e por desenvolverem e fornecerem amostras de Carbono Vítreo Reticulado, material essencial para o desenvolvimento de parte deste trabalho.

À Maria Lúcia Brizon, pela amizade e paciência na realização das imagens MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS/INPE.

Ao Peixoto da Oficina mecânica do LAS e ao Marquinho ex-funcionário da Oficina mecânica do LAS pelo suporte e paciência.

Às minhas amigas e ex-companheiras de sala Romina, Úrsula, Beatriz, Neila, Divani, Érica Cristina, Sandra, Adriana e também aos amigos Gustavo, William, Leonardo e Elilton pelo carinho durante a fase de doutoramento.

A todos os colegas e amigos do LAS, PLASMA, INPE, pelo apoio, pelas palavras de conforto e pelo convívio de momentos agradáveis.

Aos membros da banca e seus suplentes, por terem aceitado o convite para participar desta defesa e por suas contribuições.

À minha “filhota” Gabriela pela paciência e compreensão nos tempos difíceis...

A meus pais, Francisca e Acácio, por acreditarem na importância do estudo e por sempre me apoiarem e incentivarem na busca da evolução intelectual e humana.

A todos os meus amigos e familiares, pelo incentivo, pela preocupação dedicada a mim e por compartilharem de uma forma ou outra desta etapa da minha vida.

E a todos aqueles que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para com este trabalho.

## RESUMO

O crescimento de filmes de diamante nanocristalino (NCD –*Nanocrystalline Diamond*) obtido através da infiltração nos poros do silício poroso (PS – *Porous Silicon*) foi estudado utilizando microscopia eletrônica de alta resolução, difração de raios-x de alta resolução, espectroscopia de fotoelétrons de raios-x e espectroscopia de espalhamento Raman. Os filmes de NCD/PS resultaram em um material compósito, com grande potencial de aplicação eletroquímica, principalmente devida à sua grande área superficial ativa. Utilizando o processo de anodização com ácido fluorídrico e acetonitrila foram produzidas camadas de PS com poros em microescala, do tipo pirâmide invertida, adequados para a deposição e infiltração dos filmes NCD. Para otimizar o processo de crescimento o reator de deposição química a partir da fase vapor (HFCVD - *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) foi adaptado para um reator de infiltração química a partir da fase vapor (HFCVI - *Hot Filament Chemical Vapor Infiltration*). Este procedimento permitiu que os gases reagentes infiltrassem na estrutura porosa onde a nucleação é iniciada, seguida da coalescência e formação do filme tanto nas paredes como no fundo dos poros. Nesta configuração uma entrada adicional de CH<sub>4</sub> foi posicionada próxima ao PS que permitiu mudar a posição do fluxo em relação à amostra e possibilitou a utilização do fluxo adicional exatamente abaixo da amostra ou acima desta, porém ambas as entradas foram abaixo dos filamentos. Este sistema permitiu ainda combinações na variação das concentrações de CH<sub>4</sub> nas duas entradas no intervalo entre 0,5 e 1,0 vol %. Os filmes obtidos com entrada de gás acima da amostra apresentaram as melhores características de NCD em todo o intervalo de variação de metano estudado. Numa segunda configuração, para melhorar a infiltração do NCD no PS foi utilizado carbono vítreo reticulado (CVR) como fonte adicional de carbono. Nestes experimentos, enquanto o fluxo principal de metano variou entre 0 e 1,0 vol. %, foram utilizados CVR obtidos com três índices de grafitação diferentes, tratados termicamente em 1300, 1500 e 2000°C. A amostra de PS foi posicionada sobre o CVR permitindo que o hidrogênio atômico atacasse a superfície do mesmo durante o processo de crescimento do filme, retirando desta estrutura o carbono que participa das reações de crescimento do NCD. Foi observada uma forte dependência no crescimento do filme em função do CVR utilizado, devido às variações das propriedades físico-químicas deste material com sua temperatura de obtenção. Particularmente, os filmes obtidos a partir do CRV 2000 e concentração de metano de 1,0 vol. % apresentaram a melhor morfologia com cobertura total das paredes e dos poros, seguindo a morfologia do substrato, cuja qualidade e cristalinidade foram confirmadas pelos espectros Raman e de raios-x, respectivamente. De maneira geral, as duas configurações utilizando fontes adicionais de carbono produziram com sucesso filmes de NCD infiltrados nos poros do Si com apenas 60 min de crescimento.



# NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS INFILTRATED IN POROUS SILICON SUBSTRATE BY CVD/CVI PROCESSES

## ABSTRACT

The growth of nanocrystalline diamond films (NCD) on porous silicon (PS) substrate was studied using high resolution scanning electron microscopy, high resolution X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering spectroscopy. The NCD/PS films resulted in a composite material, with great potential for electrochemical application, mainly due to its high active surface area. The morphology of PS pores in microscale, which looks like an inverted pyramid, was produced in a suitable way for the deposition and infiltration of NCD films, from anodization process, using the solution of fluoridric acid dissolved in acetonitrile additive. To optimize the process a Hot Filament Chemical Vapor Deposition reactor was changed for a Hot Filament Chemical Vapor Infiltration reactor. This procedure allowed the infiltration of the reacting gases into the porous structure where the nucleation takes place, followed by the coalescence and the film formation into pore bottoms and walls. In this configuration an additional entrance of CH<sub>4</sub> was located next to the PS substrate using two distinct positions. These positions concerned the NCD films obtained with the use of the additional flow accurately underneath of the sample or above it, nonetheless both entrance were located below the filaments. This system still allowed combinations in CH<sub>4</sub> concentrations for the two entrances in the range between 0.5 and 1.0 vol %. The films produced using the above gas entrance, presented the best NCD characteristics, in the whole range of methane variation. In the second configuration, to improve the NCD infiltration in the PS substrate, a piece of reticulated vitreous carbon (RVC) was used as an additional carbon source. In these experiments, while the main methane flow varied between 0 and 1.0 vol. %, RVC produced at three different graphitization index, treated thermally at 1300, 1500 and 2000 °C, were used as a second carbon source. The PS sample was placed in the center of RVC piece allowing the atomic hydrogen attack on its surface during the film growth, removing from its structure the necessary carbon to promote the reactions to form the NCD layer. The strong dependence in the film growth as a function of the RVC treated at different temperatures was observed, due to the physical-chemical property variations of this material with its graphitization index. Particularly, the films obtained from the RVC-2000 and 1.0 vol. % of methane concentration presented the best morphology with a continuous NCD film covering the pore wall and bottom following the substrate morphology, with high quality and crystallinity, confirmed from its Raman and X-ray spectra, respectively. In general, the two used configurations for additional carbon sources provided NCD film infiltration in PS substrate with success for only 60 min of growth time.



## SUMÁRIO

**Pág.**

### **LISTA DE FIGURAS**

### **LISTA DE TABELAS**

### **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

### **LISTA DE SÍMBOLOS**

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
2.1 O Silício poroso .....	31
2.1.1 Mecanismos de formação do silício poroso .....	34
2.1.2 Processo de formação do silício poroso .....	37
2.1.3 Fatores que influenciam na formação do silício poroso .....	38
2.1.4 Dissolução química.....	42
2.1.5 Formação dos poros.....	44
2.1.6 Efeito das condições de anodização a partir dos diferentes aditivos.....	45
2.2 Aspectos Fundamentais do Crescimento de NCD .....	49
2.2.1 Crescimento de filmes finos a partir do processo CVD .....	49
2.2.2 Infiltração Química a partir da fase vapor – CVI .....	58
2.3 Carbono Vítreo Reticulado .....	62
2.3.1 Obtenção e caracterização do CVR .....	63
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>65</b>
3.1 Preparação dos substratos de silício para obtenção do silício poroso .....	65
3.1.1 Processo de anodização para produção do silício poroso.....	66
3.1.2 Obtenção do silício poroso pelo processo de anodização.....	67
3.2. Crescimento do filme NCD sobre o silício poroso.....	69
3.2.1 Crescimento de filmes NCD através dos processos CVD/CVI assistidos por filamento quente .....	70
3.2.1.1 Crescimento de filmes NCD utilizando fonte adicional de carbono nas configurações “sob” e “sobre”.....	74
3.2.1.2 Crescimento de filmes NCD utilizando fonte sólida de carbono – CVR .....	78
3.3 Técnicas de Caracterização .....	80
3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura .....	80
3.3.2. Espectroscopia Raman e de fotoluminescência.....	81
3.3.3. Difração de raios X de alta resolução.....	81
3.3.4. XPS.....	82
<b>4 OBTENÇÃO DO SILÍCIO POROSO POR ATAQUE ELETROQUÍMICO.....</b>	<b>83</b>
4.1 Estudos preliminares para obtenção do silício poroso.....	84
4.2 Estudos finais para obtenção do Silício Poroso.....	96
<b>5 FILMES NCD UTILIZANDO FLUXO ADICIONAL DE CH<sub>4</sub>.....</b>	<b>105</b>

5.1 Crescimento de filmes NCD pelo processo CVD/CVI – utilizando fluxo adicional de CH <sub>4</sub> .....	105
5.2 Crescimento de filmes NCD com fluxo adicional de CH <sub>4</sub> “sob” o PS .....	109
5.3 Crescimento de filmes NCD com fluxo adicional de CH <sub>4</sub> “sobre” o PS .....	114
<b>6 FILMES NCD UTILIZANDO CVR COMO FONTE DE CARBONO.....</b>	<b>123</b>
6.1 Carbono Vítreo Reticulado – utilizado como fonte adicional de carbono .....	123
6.1.1 Caracterização morfológica e estrutural mediante as técnicas de MEV, DRX, espectroscopia de espalhamento Raman e XPS .....	124
6.2 Crescimento de filmes NCD pelo processo CVD/CVI – utilizando CVR .....	134
6.2.1 Crescimento de filmes NCD utilizando CVR 1300 .....	137
6.2.2 Crescimento de filmes NCD utilizando CVR 1500 .....	140
6.2.3 Crescimento de filmes de NCD utilizando CVR 2000.....	144
6.2.4 Caracterizações estruturais dos filmes NCD utilizando CVR em diferentes HTT. ....	152
<b>7 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>169</b>
<b>APÊNDICE A – LISTA DE PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>187</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 - Esquema de uma amostra de PS com diâmetro de poro $d_p$ e espessuras da haste cristalina máxima $t_{ma}$ e mínima $t_{mi}$ . O gráfico mostra as razões $t_{ma}/d_p$ e $t_{mi}/d_p$ em função da porosidade.....	37
2.2 - Diagrama esquemático proposto por Lehmann e Gösele (1991) para a dissolução do Si.....	43
2.3 - Diagrama esquemático proposto por Propst e Kohl, 1994, para a dissolução do Si.....	48
2.4 - Diagrama de fases do carbono e as regiões de temperatura e pressão com as quais se trabalham nas técnicas CVD e HPHT.....	50
2.5 - Esquema básico da dissociação dos gases precursores do crescimento do filme de diamante-CVD nanocristalino.....	53
2.6 - Desenho esquemático, mostrando os diferentes tipos de processo CVI. As setas pretas representam o fluxo dos reagentes, e as setas brancas mostram a difusão do reagente. O gradiente de densificação é indicado pela região escura das imagens. ....	60
3.1 - Desenho esquemático da Seção de corte da célula eletrolítica utilizada para o processo de anodização das lâminas de Si. ....	67
3.2 - Corte das lâminas de PS para utilização como substrato dos filmes NCD. ....	68
3.3 - Desenho esquemático da disposição interna do reator CVI.....	71
3.4 - Foto da parte interna do Reator HFCVD utilizado para as deposições de filmes NCD, e as adaptações a reator CVI. ....	73
3.5 - Desenho esquemático do funcionamento do reator.....	73
3.6 - Desenho esquemático da parte interna do reator CVD e as modificações para CVI, destacando a posição do fluxo adicional de $CH_4$ para o crescimento do filme NCD, (a) configuração denominada “sob”, fluxo adicional de $CH_4$ , localizado logo abaixo a amostra e, (b) configuração denominada “sobre”, fluxo adicional de $CH_4$ localizado acima da amostra. As numerações destacadas nas imagens (a) e (b) desta figura se referem a: 1- entrada de gases através do fluxo principal; 2- filamentos; 3- eletrodos responsáveis pelo aquecimento dos filamentos; 4- pesos de sustentação dos filamentos; 5- posição do substrato de PS durante o crescimento do filme NCD; 6- porta substrato para amostra de PS; 7- entrada do fluxo adicional de $CH_4$ ; 8- termopar.....	76
4.1 - Imagens MEV da morfologia superficial do PS (a) HF-etanol e (b) HF-MeCN, em Si tipo n, 1-20 $\Omega$ cm e; (c) HF-etanol e (d) HF- MeCN, em Si tipo p, 5-10 $\Omega$ cm .....	86
4.2 - Imagens MEV da morfologia do PS (a) HF-etanol e (b) HF-MeCN, em Si tipo n, 0,3-0,5 $\Omega$ cm.....	88
4.3 - Imagens MEV da morfologia do PS (a) e (b) $\rho$ = 1-20 $\Omega$ cm, anodizadas com soluções de HF-etanol e HF- MeCN, respectivamente, e; (c) e (d) $\rho$ = 0,3-0,5 $\Omega$ cm, anodizadas com soluções de HF-etanol e HF- MeCN, respectivamente.....	90

4.4 - Espessura da camada de PS em função do tempo de ataque, usando Si tipo n, com 1-20 $\Omega\text{cm}$ em diferentes soluções de HF-etanol e HF-MeCN com $J=56,5 \text{ mA/cm}^2$ .....	95
4.5 - Espectros Raman do PS a partir do Si tipo n, com 1-20 $\Omega\text{cm}$ , usando $J=56,5 \text{ mA/cm}^2$ em diferentes soluções: ★ HF-etanol e ■ HF-MeCN.....	96
4.6 - Imagens MEV da morfologia da amostra de PS com diferentes magnificações, (a) 750X, (b) 1500X, (c) e (d) 5000X. ....	98
4.7 - Imagens MEV da morfologia da amostra de PS com diferentes magnificações, (a) 750X, (b) 1500X, (c) 5000X e (d) seção de corte transversal da amostra com aumento de 2000X. ....	100
4.8 - Espectros de XPS determinando (a) Si 2p, (b) grupos carbonosos e (c) grupos oxigenados, presentes na superficial do PS, obtido a partir da condição experimental 2, apresentada na Tabela 4.1. ....	102
5.1 - Imagem MEV do PS utilizado como matriz porosa para o crescimento e infiltração dos filmes NCD.....	109
5.2 - Imagens MEV dos filmes NCD obtidos com fluxo adicional de $\text{CH}_4$ na configuração “sob”, (a) 0,5-0,5% $\text{CH}_4$ , (b) 1,0-1,0% $\text{CH}_4$ ; seguida de suas respectivas medidas de difração de Raios X de alta resolução (c) 0,5-0,5% $\text{CH}_4$ , (d) 1,0-1,0% $\text{CH}_4$ ; e espectroscopia de espalhamento Raman (e) 0,5-0,5% $\text{CH}_4$ , (f) 1,0-1,0% $\text{CH}_4$ . ....	112
5.3 - Imagens MEV dos filmes NCD obtidos com fluxo adicional de metano na configuração “sob”, (a) 0,5-0,5% $\text{CH}_4$ , (b) 1,0-1,0% $\text{CH}_4$ ; seguida de suas respectivas medidas de difração de Raios X de alta resolução (c) 0,5-0,5% $\text{CH}_4$ , (d) 1,0-1,0% $\text{CH}_4$ ; e espectroscopia de espalhamento Raman (e) 0,5-0,5% $\text{CH}_4$ , (f) 1,0-1,0% $\text{CH}_4$ . ....	116
5.4 - Imagens MEV da morfologia do filme NCD obtido a partir do processo CVD sem utilização de fluxo adicional, 1%-0% vol. $\text{CH}_4$ , 60 min, com diferentes magnificações (a) 5 e (b) 10 mil X. ....	121
5.5 - Imagens MEV da morfologia do filme NCD obtido a partir do processo CVD sem utilização de fluxo adicional, 1%-0% vol. $\text{CH}_4$ , 120 min, com diferentes magnificações (a) 5 e (b) 10 mil X. ....	122
6.1 - Imagem MEV do CVR com magnificação de 40 X.....	124
6.2 - Difractogramas de raios X do CVR tratados a temperaturas de 1300, 1500 e 2000°C. ....	125
6.3 - Espectro estendido de XPS das amostras de CVR em diferentes HTT, (a) CVR 1300, (b) CVR 1500 e (c) CVR 2000°C.....	128
6.4 - Banda de grupos (a) carbonosos, (b) nitrogenados e (c) oxigenados determinados por XPS em amostra de CVR1300. ....	130
6.5 - Banda de grupos (a) carbonosos e (b) oxigenados determinados por XPS em amostra de CVR1500. ....	130
6.6 - Banda de grupos carbonosos determinados por XPS em amostra de CVR 2000. ....	131
6.7 - Espectros Raman de primeira e segunda ordem das amostras de CVR tratadas em temperaturas de (a) 1300, (b) 1500 e (c) 2000°C. ....	134
6.8 - Imagem MEV do PS utilizado como matriz porosa para o crescimento e infiltração dos filmes NCD, (a) 1500 X e (b) 5000X. ....	136

6.9 - Imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1300 como fonte adicional de carbono em diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (A e A1) sem adição de CH <sub>4</sub> , (B e B1) com 0,5% de CH <sub>4</sub> , (C e C1) com 1% de CH <sub>4</sub> .....	138
6.10 - Imagens MEV dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1300 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (A2) sem adição de CH <sub>4</sub> , (B2) e (C2) com 0,5% e 1,0% de CH <sub>4</sub> , respectivamente. ....	140
6.11 - Imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1500 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (A e A1) sem adição de CH <sub>4</sub> , (B e B1) com 0,5% de CH <sub>4</sub> , (C e C1) com 1% de CH <sub>4</sub> .....	142
6.12 - Imagens MEV dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1500 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (A2) sem adição de CH <sub>4</sub> , (B2) e (C2) com 0,5% e 1,0% de CH <sub>4</sub> , respectivamente. ....	143
6.13 - Imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 2000 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (A e A1) sem adição de CH <sub>4</sub> , (B e B1) com 0,5% de CH <sub>4</sub> , (C e C1) com 1% de CH <sub>4</sub> .....	145
6.14 - Imagens MEV dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 2000 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (A2) sem adição de CH <sub>4</sub> , (B2) e (C2) com 0,5% e 1,0% de CH <sub>4</sub> , respectivamente. ....	147
6.15 - Imagens MEV do CVR: (1) 1300, (2) 1500 e (3) 2000, após ser utilizado para o crescimento dos filmes NCD em substratos de PS, sob as seguintes condições: (a) sem adição de CH <sub>4</sub> e (b) com 1,0 % de CH <sub>4</sub> .....	151
6.16 - Banda de grupos (a) carbonosos e (b) oxigenados, determinados por XPS em amostra de filmes NCD crescidos sobre PS, utilizando 0,5% de CH <sub>4</sub> e CVR com diferentes HTT (1) 1300, (2) 1500 e (3) 2000.....	153
6.17 - Difratoogramas de raios X dos filmes NCD crescidos sobre Si a partir do uso de CVR como fonte adicional de carbono: (1) CVR 1300, (2) CVR 1500 e (3) CVR 2000°C, com diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (a) sem adição de CH <sub>4</sub> , (b) com 0,5% de CH <sub>4</sub> e (c) com 1% de CH <sub>4</sub> .....	158
6.18 - Espectros Raman dos filmes NCD crescidos a partir do uso de CVR como fonte adicional de carbono: (1) CVR 1300, (2) CVR 1500 e (3) CVR 2000°C, com diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> : (a) sem adição de CH <sub>4</sub> , (b) com 0,5% de CH <sub>4</sub> e (c) com 1% de CH <sub>4</sub> . ....	164



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 - Silício poroso como material multidisciplinar, destacando as principais áreas científicas, as propriedades exibidas e possíveis aplicações. ....	33
3.1 - Concentração dos gases precursores do crescimento de filmes NCD, e as concentrações de metano utilizadas nos fluxos adicionais das configurações “sob” e “sobre”. ....	77
3.2 - Tabela resumida da concentração de metano utilizada nos fluxos principal e adicional durante o crescimento dos filmes NCD, e a maneira como estes fluxos serão denominados no decorrer desta dissertação. ....	78
3.3 - Concentrações dos gases precursores utilizados para obtenção dos filmes NCD. ....	79
4.1 - Amostras de PS utilizadas para o crescimento dos filmes NCD, com suas respectivas condições experimentais de obtenção como densidade de corrente, tempo de ataque e solução utilizada para o processo de anodização. ....	97
4.2 - Valores das energias de ligação (eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos do PS. E as composições atômicas destes picos. ....	103
5.1 - Concentração dos gases precursores do crescimento de filmes NCD, e as concentrações de metano utilizadas nos fluxos adicionais das configurações “sob” e “sobre”. ....	108
6.1 - Valores de distância interplanar e distância entre as lamelas em função da temperatura de tratamento térmico. ....	126
6.2 - Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos presentes no CVR 1300, 1500 e 2000. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico. ....	131
6.3 - Composições (% atômica) do CVR. ....	132
6.4 - Tabela relacionando as concentrações dos gases precursores dos filmes NCD com os tipos de CVR utilizados nos experimentos. ....	135
6.5 - Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos existentes nos filmes NCD crescidos com 0,5% de CH <sub>4</sub> . As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico. ....	154
6.6 - Composição (% atômica) dos filmes NCD obtidos com as diferentes fontes de CVR em 05,% de CH <sub>4</sub> . ....	154
6.7 - Tamanho dos Cristalitos, obtida a partir da formula de Sherrer, para os filmes NCD obtidos a partir do uso de CVR com diferentes HTT. ....	159



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MeCN	Acetonitrila
HF	Ácido fluorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
BDD	<i>Boron Doped Diamond</i> – Diamante dopado com boro
DI	Água deionizada
AMR	Divisão de Materiais
CELSOL	Células Solares
CTA	Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial
CVI	<i>Chemical Vapor Infiltration</i> – Infiltração Química a partir da Fase Vapor
CVR	Carbono Vítreo Reticulado
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DRX	Difratometria de raios X
FEG	<i>Field Emission Gun</i> - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução
PL	Fotoluminescência
HTT	<i>Heat Treatment Temperatures</i> – Temperatura de tratamento térmico
HPHT	<i>High pressure high temperature</i> – alta pressão e alta temperatura
HFCVD	<i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> - Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistido por Filamento Quente
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LME	Laboratório de Microscopia Eletronica
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MCD	<i>Microcrystalline Diamond</i> – diamante microcristalino
NCD	<i>Nanocrystalline Diamond</i> – diamante nanocristalino
TBAP	<i>Tetrabutylammonium perchlorate</i> – perclorato de tetrabutil amônio
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio

PS *Porous Silicon* – Silício Poroso

XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - espectroscopia de fotoelétrons  
excitados por raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
$E_{BG}$	<i>Band Gap Energy</i> – Energia de lacuna de banda
D	Coefficiente de Difusão
$\lambda$	Comprimento de onda
n	Concentração dos portadores de carga
h	Constante de Plank
$\text{cm}^{-1}$	Deslocamento Raman
J	Densidade de Corrente
JPS	Densidade de corrente crítica
t <sub>ma</sub>	Diâmetro máximo da haste cristalina do Si
t <sub>mi</sub>	Diâmetro mínimo da haste cristalina do Si
d <sub>p</sub>	Diâmetro máximo do poro
eV	Eletron Volts
sp <sup>2</sup>	Hibridização sp <sup>2</sup>
sp <sup>3</sup>	Hibridização sp <sup>3</sup>
$\Delta E_v$	Incremento na energia da banda de valência
$\Delta E_c$	Incremento na energia da banda de condução
L <sub>w</sub>	Largura da depleção
m <sub>h</sub>	Massa efetiva da lacuna
m <sub>e</sub>	Massa do eletron
$\Phi$	Potencial elétrico
e	Portador de carga negativa
h <sup>+</sup>	Portador de carga positiva
$\rho$	Resistividade
sccm	<i>standard cubic centimeter per minute</i> , centímetro cúbico por minuto
$\Omega$	Ohm



## 1 INTRODUÇÃO

Esta tese representa parte dos requisitos necessários ao programa de doutoramento em Engenharia e Tecnologia Espaciais - Área de concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O trabalho foi desenvolvido no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) - INPE, através da cooperação entre os grupos Células Solares (CELSOL) e Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE), e tem como objetivo geral a obtenção de um novo material compósito de filme de diamante nanocristalino/silício poroso, para aplicação eletroquímica, como eletrodo poroso, que apresenta maior área superficial comparada aos eletrodos planos de diamante/silício, (Si).

O diamante é um material que tem sido estudado no grupo DIMARE desde março de 1991 (AZEVEDO et al, 2002; AZEVEDO et al, 2003; AZEVEDO et al, 2005; BALDAN et al, 2007; FERREIRA et al, 2002; FERREIRA et al, 2003; FERREIRA et al, 2005; SILVA et al, 2007a), e por apresentar propriedades únicas é um material bastante promissor para diversas aplicações. O silício poroso (PS- *Porous Silicon*), por sua vez, tem sido desenvolvido e estudado pelo grupo CELSOL desde 1999 (ABRAMOF et al, 2004; ABRAMOF et al, 2005; BELOTO et al, 2001; BELOTO et al, 2003), e devido à sua capacidade de fotoluminescência (PL) e maior área superficial possui diversas aplicações como, por exemplo, em células solares, sensores e outros dispositivos.

O silício tem sido um dos substratos mais utilizados na deposição de diamante e nos estudos de comportamento eletroquímico destes filmes finos (SHIN et al, 2003; TERASHIMA et al, 2003; FERRO e DE BATTISTI, 2002; MARTIN e MORRISON, 2001; FRYDA et al, 1999; YAGI et al, 1999; MANIVANNAN et al, 2004; DVORKIN et al, 2004). Porém, este material apresenta algumas desvantagens, como baixa resistência mecânica e baixa condutividade elétrica, quando comparado aos materiais metálicos e grafíticos. Entretanto, os substratos utilizados para crescimento dos filmes de diamante devem ser de materiais com valores de coeficiente de dilatação térmica, próximos ao do diamante, para resultar em baixos valores de tensão no filme, e devem

ser de baixo custo, que é o caso do Si. Particularmente, o PS tem se mostrado um material bastante promissor para crescimento de filmes finos e, por isso, tem sido usado para o crescimento do diamante devido ao fato deste material apresentar maior número de sítios de nucleação e melhora na estrutura cristalina do filme, além de apresentar uma grande área superficial, sendo assim um excelente material para obtenção de eletrodos porosos (FERREIRA et al, 2005; RAIKO et al, 1996). Desta forma, a cooperação entre os grupos CELSOL e DIMARE foi de extrema importância para realização desta tese de doutoramento uma vez que o principal objetivo deste trabalho é o de obter filmes de diamante nanocristalino (NCD – *Nanocrystalline Diamond*), e buscar os melhores parâmetros de crescimento em deposição e infiltração a partir da técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD- *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), associada à técnica de infiltração química a partir da fase vapor (CVI - *Chemical Vapor Infiltration*) para maximização da profundidade dos filmes nos poros do PS.

Para tanto, são apresentadas as caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes NCD, crescidos sobre o PS, focando três áreas de estudos necessárias para o entendimento desse material compósito obtido a partir das técnicas CVD/CVI:

- produção e caracterização do PS utilizado como substrato;
- utilização da técnica CVD associada a técnica CVI para obter um filme NCD depositado e infiltrado nos poros do substrato, e
- comparação e estudo da influência causada pela utilização de uma fonte adicional de carbono no processo de obtenção do filme NCD crescido em substratos porosos a partir das técnicas CVD/CVI.

Para obtenção do NCD, foram utilizados dois tipos de fonte adicional de carbono:

1. Fluxo extra de metano que, em alguns experimentos foi posicionado “sobre” a amostra e em outros “sob” a amostra. Esta variação foi realizada com o intuito

de estudar a influência da posição do fluxo adicional de metano durante o crescimento do filme NCD.

2. Uso do carbono vítreo reticulado (CVR), com diferentes temperaturas de tratamento térmico (HTT- *Heat Treatment Temperatures*), (1300, 1500 e 2000°C).

É importante ressaltar que além das variações dos fluxos adicionais e posições destes em relação à amostra, também foram utilizadas concentrações variadas do fluxo principal dos gases precursores para o crescimento do filme NCD. Desta forma, foi possível avaliar a influência do fluxo adicional de carbono, no crescimento dos filmes sobre o substrato poroso.

Os resultados deste material compósito NCD/PS, foram analisados por diferentes técnicas com o intuito de caracterizá-los tanto morfológica quanto estruturalmente. Desta forma, para a caracterização estrutural e morfológica do PS e do filme NCD foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de espalhamento Raman. Além disso, os filmes de NCD foram caracterizados também pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG – *Field Emission Gun*), difração de raios x (DRX – Difractometria de Raios X) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica necessária para um maior entendimento deste estudo e, está dividida em três seções, considerando os aspectos mais importantes dessas frentes desenvolvidas e apresentadas neste trabalho. Na primeira seção é apresentado o processo de formação das camadas de PS pelo ataque eletroquímico e os prováveis mecanismos de formação da estrutura porosa desse material. Na segunda seção são apresentados os principais mecanismos de crescimento de filmes NCD utilizando o processo CVD e o processo CVI. É comentada ainda, a importância em se utilizar estas técnicas associadas para o crescimento e infiltração destes filmes em substratos porosos. Na última seção, é feita uma revisão das propriedades estruturais e superficiais do CVR em função da HTT. Este último estudo propiciará uma discussão

mais embasada a respeito da influência destas fontes adicionais de carbono no crescimento de filmes NCD sobre o PS, uma vez que será considerado o nível de grafitação do CVR utilizado.

O Capítulo 3 é dedicado à parte experimental da tese. Este Capítulo também está dividido em seções. Na primeira seção é descrito o processo de obtenção do PS através da anodização e sua caracterização morfológica por MEV, são apresentados também alguns espectros Raman para confirmação da PL deste material. A segunda seção relata o pré-tratamento das amostras de PS, utilizado como matriz para deposição dos filmes NCD e o processo de deposição destes filmes utilizando os diferentes tipos de configuração do reator CVD/CVI, quando são utilizados o fluxo adicional de metano, ( $\text{CH}_4$ ), e as fontes sólidas de carbono, CVR, para obtenção dos materiais compósitos NCD/PS. Na terceira e última seção, é descrito de forma sucinta a obtenção do CVR utilizado como fonte adicional de carbono, uma vez que este material não foi produzido no INPE. As amostras de CVR com diferentes HTT foram produzidas pelo Dr. Emerson Sarmiento Gonçalves, do grupo MARE (Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética), coordenado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mirabel Cerqueira Rezende, no AMR/CTA/IAE, que nos cedeu o material para aplicação em nossos estudos. Vale ressaltar que, o CVR utilizado como fonte adicional de carbono durante o processo de crescimento do filme NCD, foi por eles caracterizado quanto à morfologia e estrutura através das técnicas de MEV, difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman, conforme resultados apresentados na tese de doutoramento do Dr. Emerson Sarmiento Gonçalves (GONÇALVES, 2007). Além destas caracterizações são também apresentadas medidas de XPS destas amostras para uma melhor avaliação do material. Desta forma foi possível relacionar a influência do CVR obtido em diferentes HTT com as variações dos filmes NCD depositados e infiltrados nos poros do PS.

O Capítulo 4 apresenta resultados essenciais para o desenvolvimento desta tese de doutoramento. Neste capítulo são abordados os resultados obtidos com o estudo sobre a obtenção do PS através do processo de anodização e o uso de diferentes soluções eletrolíticas à base de ácido fluorídrico (HF). São destacadas as diferenças morfológicas resultantes com o uso de aditivos como etanol e acetonitrila (MeCN) na solução

eletrolítica e a influência destas na PL do PS. Vale ressaltar que, a morfologia da estrutura porosa é de extrema importância neste trabalho, pois estes substratos serão utilizados como matriz porosa para a deposição e infiltração de filmes NCD, resultando assim no material compósito. Esta modificação na estrutura porosa é resultante não só da variação dos parâmetros experimentais, como tempo de ataque e densidade de corrente utilizada durante o processo de anodização, mas também do tipo de solução utilizada durante estes processos de ataque. Desta forma, os aditivos podem ser considerados os principais responsáveis por esta variação na morfologia superficial da camada porosa do PS, pois influenciam fortemente nestas características promovendo diferentes porosidades não apenas em profundidade, como também no diâmetro e formato dos poros formados na estrutura do PS.

O Capítulo 5 mostra os resultados das caracterizações morfológicas e estruturais do filme NCD depositado e infiltrado no PS a partir do uso associado dos processos CVD/CVI, considerando a influência das posições utilizadas para entrada do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ , próximas ao substrato de PS. Foram realizados experimentos utilizando duas posições distintas para o fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ . Estas posições foram denominadas “sob”, localizada abaixo da amostra, e “sobre”, exatamente acima da amostra, porém abaixo dos filamentos. Além desta variação, foram alterados também os fluxos de  $\text{CH}_4$ , tanto na entrada do fluxo principal como na entrada de fluxo adicional. Desta forma, este capítulo apresenta os resultados relacionados à influência da posição do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ , nas características estruturais e morfológicas do filme NCD.

O Capítulo 6 apresenta as caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes NCD depositados e infiltrados nos poros do substrato de PS, porém neste caso foi utilizado como fonte adicional de carbono o CVR, uma fonte sólida. O fato de utilizar uma fonte sólida de carbono também caracteriza este processo como CVI, pois além dos gases precursores do NCD que entram pelo fluxo principal existe também a contribuição do carbono que é retirado do CVR e é incorporado ao filme NCD crescido sobre o substrato poroso. A utilização do CVR como fonte adicional de carbono para obtenção dos filmes NCD foi baseada em estudos já existentes, onde alguns autores (HSU, 1987; DUBRAY et al, 1992; CHOW et al, 1994; WOO et al, 1997; REGEL e WILCOX,

2000; SHIN et al, 2001; YANG et al, 2005; SILVA, 2007) obtiveram com sucesso filmes de diamante crescidos apenas com H<sub>2</sub> e o uso da grafite como fonte sólida de carbono. De maneira geral, a grafite, utilizada em substituição ao gás metano, ou outro hidrocarboneto, é atacada pelo hidrogênio atômico, retirando de sua superfície os radicais de carbono necessários para o crescimento do diamante. Assim, as amostras de CVR utilizadas para a obtenção dos filmes NCD variaram considerando a influência de HTT. Partindo de estudos já realizados, (GONÇALVES, 2007), sobre a influência do HTT nas propriedades físicas e químicas do CVR através das técnicas de caracterização destas amostras por espectroscopia de espalhamento Raman e Raios X de alta resolução, são apresentados ainda, neste capítulo resultados sobre o estudo da superfície do CVR através da técnica de caracterização superficial, XPS. Estes resultados são de extrema importância, pois a partir deles pode-se determinar qual a influencia da HTT no CVR, relacionada à contribuição deste como fonte de carbono para o crescimento dos filmes NCD.

Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho.

No Apêndice A, estão listadas as publicações produzidas durante a realização desta tese de doutorado, dividida em artigos e trabalhos em eventos.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo é destinado à revisão da literatura sobre os assuntos relevantes para o desenvolvimento desta tese e está dividido em três seções. Na primeira seção, 2.1, é abordada a importância do PS, seu processo de obtenção, bem como alguns mecanismos propostos para formação da estrutura porosa. Na seção 2.2 é apresentada a revisão bibliográfica do processo de crescimento de filmes de diamante a partir do uso da técnica HFCVD, bem como a utilização da técnica CVI para infiltração de filmes em substratos porosos. É mostrada ainda, a importância da utilização das técnicas CVD e CVI, associadas, para obtenção do filme NCD infiltrado no PS. E, finalmente, a seção 2.3 apresenta uma breve introdução sobre o CVR e as diferenças morfológicas e estruturais deste material que, possivelmente, podem influenciar no processo de crescimento do filme NCD.

### **2.1 O Silício poroso**

O silício poroso (PS) foi obtido pela primeira vez na década de 50, através da corrosão anódica do Si cristalino (UHLIR, 1956; TURNER, 1958). Inicialmente esses filmes foram obtidos a partir de processos eletroquímicos e eram considerados como sendo de Si amorfo. Entretanto, experimentos posteriores com raios-X (BARLA et al, 1984) identificaram que as camadas de PS permaneciam com a mesma estrutura tipo diamante de um material cristalino. No entanto, somente no início dos anos 90, foi descoberta a propriedade emissora de luz do PS por Canham (CANHAM, 1990), estimulando o interesse da comunidade científica e da indústria eletrônica para este material.

Este processo, aparentemente, forma fios de silício auto-sustentados da ordem de 2 nanômetros de espessura, tendo sua enorme PL explicada como resultante de efeitos de confinamento quântico (CULLINS e CANHAM, 1991). Esta conclusão sobre a PL do PS tem sido apoiada por diversos pesquisadores (BRESSERS et al, 1992; CAMPBELL et al, 1992; COLE et al, 1992; KANEMITSU et al, 1992; NAKAJIMA et al, 1992; VAN BUREN et al, 1992; VOOS et al, 1992; SAGNES et al, 1993; MONIN et al, 1995; KOSHIDA e KOYAMA, 1991; LEE et al, 1996). Modelos teóricos combinados com diversas técnicas espectroscópicas têm sido utilizados para buscar dar suporte a

esta idéia (MINTMIRE, 1993; READ et al, 1992; BUDA, 1992; SANDERS e CHANG, 1992). Contudo, este tópico ainda gera muita controvérsia, pois existem outras hipóteses sobre a origem da PL.

A estrutura nanoscópica do PS, suas propriedades emissoras de luz, a PL na região do espectro visível em temperatura ambiente, que se estende numa faixa desde 540 a 850 nm, dependendo da porosidade da camada (ZHANG e BAYLISS, 1996; BAYLISS et al, 1994 XU et al, 1992), e sua facilidade de confecção e manuseio, estimularam o interesse por este material devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas da ciência.

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. Foram propostos vários modelos para explicar a PL do PS: o modelo de confinamento quântico (CANHAM, 1990), o modelo de estados de superfície intrínsecos do Si e o modelo baseado em centros de luminescência, onde estruturas formadas durante a corrosão do Si poderiam ser responsáveis pela luminescência. Estas estruturas são: o siloxeno (BRANDT et al, 1992), complexos SiH<sub>x</sub> (TSAI et al, 1992), polisilanas (PROKES et al, 1992), defeitos relacionados ao oxigênio (PROKES et al, 1993) ou oxihidretos baseados em silanonas (GOLE et al, 1997). Também foram propostos modelos baseados na combinação do confinamento quântico e dos centros de luminescência (QIN e GIA, 1993; QIN, 1998).

Tabela 2.1 - Silício poroso como material multidisciplinar, destacando as principais áreas científicas, as propriedades exibidas e possíveis aplicações.

<b>Área Científica</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Exemplo de Aplicação</b>	<b>Referência Bibliográfica</b>
Eletrônica	Propriedades dielétricas	Circuitos para microondas	CAMPBELL et al, 1986; BONDARENCO et al, 1997; CULLIS et al, 1991
Optoeletrônica	Capacidade de emissão de luz	Displays	
Química analítica	Porosidade	Sensores	GOLE et al, 2006; GUERREIRO-LEMUS et al, 2003
Ciências da superfície	Alta área superficial	Catalista	
Medicina	Capacidade de adsorção	Controladores bioquímicos e médicos	
Microbiologia	Biocompatibilidade	Bioreator	LIN et al, 1997; WAINWRIGHT et al, 1999
Física Aplicada	Sensores		LEHMANN, 2002; GUERREIRO-LEMUS et al, 2002; BISI et al, 2000; STREHKLE et al, 1999; MANOTAS et al, 1999;
Microengenharia	Implantação de padrões litográficos	Microsistemas	
Óptica	Índice de refração ajustável	Filtros ópticos	LERONDEL et al, 1997
Ultrassom	Baixa condutividade térmica	Transdutores	SHINODA et al, 1999
Conversão de energia	Baixa refletividade	Células solares	STREHKLE et al, 1999
Educação	Necessidade de poucos recursos laboratoriais. Facilidade no preparo	Experiências para a introdução a Nanotecnologia	PARKHUTIK e CANHAM, 2000

Um dos objetivos principais dos grupos de pesquisa é tornar o PS um material viável para as diversas aplicações já mencionadas na Tabela 2.1, sejam elas direcionadas à

óptica integrada ao desenvolvimento de sensores ou de micromecanismos, compatibilizando sua tecnologia com as de processamento do Si monocristalino, já existentes e consolidadas. Para tanto, é necessário investigar a influência de parâmetros de ataque eletroquímico sobre as características óticas, estruturais e composicional do PS.

Segundo Collins e colaboradores (COLLINS et al, 1997) o tipo de dopagem e resistividade influenciam na morfologia das camadas de PS. Por exemplo, material do tipo p levemente dopado tende a produzir uma morfologia do tipo esponjosa, composta por regiões de Si monocristalino de dimensões que variam da escala micrométrica à escala nanométrica (denominados cristalitos), por poros com diâmetros que também variam nestas magnitudes e por uma superfície interna tipo amorfizada, enquanto material do tipo n e os do tipo p altamente dopado tendem a criar estruturas colunares ou dentríticas.

Assim, a motivação para este trabalho assenta-se no entendimento de que a compreensão do processo de formação do PS é de extrema importância na proposição deste material em aplicações tecnológicas, especialmente na utilização de sua estrutura como camada intermediária entre o substrato de Si e filmes NCD depositado a partir dos processos CVD/CVI. Para tanto, um dos objetivos deste trabalho é estudar o processo de formação, a morfologia e as propriedades químicas e físicas das camadas de PS produzidas por ataque eletroquímico em função dos parâmetros experimentais, como solução eletrolítica, tempo de ataque e densidade de corrente aplicada.

### **2.1.1 Mecanismos de formação do silício poroso**

Desde os primeiros estudos da PL no visível do PS em temperatura ambiente (CANHAM, 1990), uma quantidade significativa de pesquisas foi realizada sobre o PS, obtido por anodização, com o objetivo de entender sua estrutura, composição e a origem da PL.

Em relação ao mecanismo de formação de poros no PS, algumas hipóteses foram propostas. Dentre elas, dois modelos independentes (SMITH e COLLINS, 1992) podem

ser destacados: (i) o modelo da difusão-limitada, no qual a formação dos poros é resultado de uma difusão realizada por ocupações aleatórias de espécies eletroativas na interface do Si cristalino (SMITH e COLLINS, 1989) e; (ii) o modelo quântico de Lehman e Gösele (1991), no qual o PS apresenta um aumento na banda proibida, comparada com a do Si monocristalino, devido a um confinamento quântico nos cristalitos, que não só explica a PL como ajuda a entender o mecanismo de dissolução que leva a formação do PS.

A hipótese chamada de modelo da difusão-limitada é uma proposta de explicação para o mecanismo de formação dos poros no Si cristalino por processo químico. E foi desenvolvida por Smith e Collins (1989), que consideraram a formação dos poros como resultado de uma difusão de espécies eletroativas de/para a interface do Si cristalino. Na camada do substrato essa difusão-limitada estaria relacionada com ocupações aleatórias que teriam as extremidades dos poros como os sítios mais prováveis de contato para as partículas difundirem-se para e do substrato semiconductor, determinando, assim, irregularidades na superfície por processo de dissolução seletiva. Esse modelo tem recebido considerável atenção em pesquisas relacionadas a crescimento de aglomerados, à eletroquímica e a estruturas de proteínas e de polímeros (SMITH e COLLINS, 1992).

Outra hipótese é chamada de modelo quântico, proposta por Lehmann e Gösele (1991). Esse modelo tem atraído atenção por estar relacionado diretamente com a explicação da PL do PS como efeito de confinamento quântico. O modelo quântico baseia-se em efeitos de tunelamento na estrutura de dimensão nanométrica dos poros isolados eletricamente entre si pelo óxido de Si. Nessas dimensões o semiconductor apresenta efeitos quânticos específicos promovidos pelo confinamento geométrico. Entre as propriedades do confinamento está a elevação da energia necessária do elétron da camada de valência que se desloca para a camada de condução. Esse aumento da banda proibida diminui o comprimento de onda emitido pelo material durante uma excitação passando do infravermelho para o comprimento de onda no visível. Uma forma de avaliar o PS é através do processo de anodização do Si, pois quando as paredes dos poros encontram-se esgotadas de lacunas ( $h^+$ ), elas tornam-se protegidas da dissolução

química. Essa condição é possível de ser realizada em qualquer eletrodo de Si sob polarização anódica.

Lehmann e Gösele (1991) propuseram um modelo estrutural para amostras de PS para estudar as condições estruturais da camada, nas quais fosse possível o acontecimento de efeitos de tunelamento e, por conseguinte o aparecimento da PL. A Figura 2.1 mostra o modelo proposto, onde  $tma$  e  $tmi$  são os diâmetros máximo e mínimo da haste cristalina e  $dp$  o diâmetro do poro. As relações  $tma/dp$  e  $tmi/dp$  em função da porosidade também são mostradas. Os valores medidos para as hastes cristalinas estão de acordo com os valores esperados para efeitos de tunelamento. A condição para que ocorra depleção total nas paredes dos poros é que o diâmetro máximo  $tma$  das hastes de Si cristalino seja menor que duas vezes a largura da depleção da região de cargas espaciais,  $Lw$  ( $tma < 2Lw$ ), condição esperada para que não ocorram reações no PS. Para amostras altamente dopadas,  $Lw$  será pequeno o suficiente para que a transferência ocorra por tunelamento de elétrons ou lacunas, continuando a dissolução. Nas amostras tipo p não há região de carga espacial  $Lw$  para produzir a depleção das paredes entre os poros e parar a reação durante a polarização anódica. No entanto, é observada depleção das paredes. Foi proposto, então, que a depleção é causada pelo confinamento quântico dos portadores, devido às reduzidas dimensões laterais das hastes. Esse confinamento quântico leva a um aumento da energia potencial e, portanto a um incremento na energia da banda proibida de  $\Delta Ev$  para lacunas e  $\Delta Ec$  para elétrons entre os poros. Essas regiões podem ser consideradas como ligações quânticas de diâmetro  $tma$  ou em uma maior aproximação, consideradas como ligações quânticas com o quadrado da seção transversal do lado de comprimento  $te$ . Para esse modelo tem-se que:

$$\Delta Ev = h^2 / (4m_h tma^2) \quad (2.1)$$

$$\Delta Ec = h^2 / (4m_e tma^2) \quad (2.2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $m_h$  a massa efetiva da lacuna e  $m_e$  a do elétron.

Apesar do modelo de Lehmann e Gösele (1991) ter apresentado diferenças consideráveis entre cálculos e resultados experimentais, estas diferenças foram atribuídas ao fato da geometria real do PS ser bem mais complexa que a geometria básica proposta pelo modelo. Assim, o modelo quântico para explicar a formação do PS e a PL confirmou-se como o mais aceito entre os pesquisadores (SMITH et al, 1992; CULLIS et al, 1997).

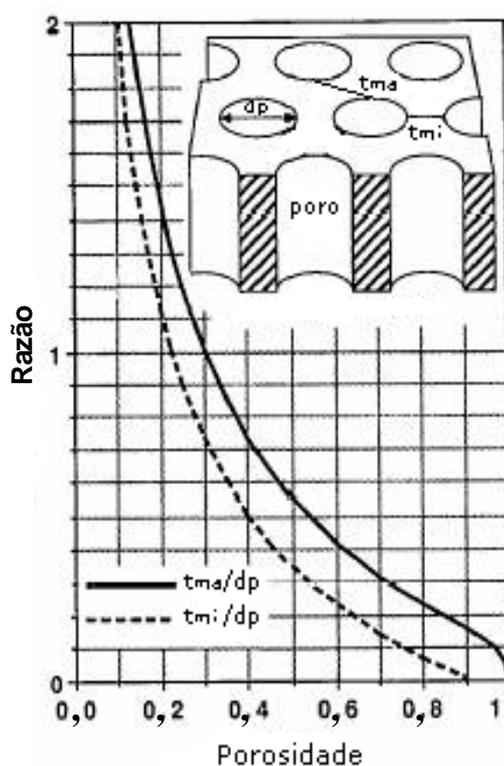


Figura 2.1 - Esquema de uma amostra de PS com diâmetro de poro  $d_p$  e espessuras da haste cristalina máxima  $t_{ma}$  e mínima  $t_{mi}$ . O gráfico mostra as razões  $t_{ma}/d_p$  e  $t_{mi}/d_p$  em função da porosidade.

Fonte: Adaptada de Lehmann e Gösele (1991).

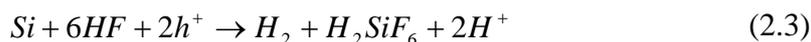
### 2.1.2 Processo de formação do silício poroso

O método convencional para formação do PS é através de um processo de anodização sob condições galvanostáticas (TURNER, 1958). Neste processo, o substrato de Si

monocristalino, que pode ter tipos de dopagem e resistividades diferentes, será o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. O contra eletrodo é formado por um metal inerte ao eletrólito, normalmente constituído por grade ou chapa de platina. Estes eletrodos são inseridos em uma cuba eletrolítica inerte ao eletrólito.

Durante o processo de anodização, a corrente elétrica que flui pelo substrato de Si é uniforme, devido ao contato ôhmico na face oposta do mesmo. Genericamente, ocorre a formação de poros na superfície do substrato de Si quando a corrente elétrica, aplicada no processo eletroquímico, flui da interface do Si para a solução, fornecendo portadores elétricos (lacunas) para a interface.

A reação eletroquímica global para o processo de dissolução do Si é descrita a seguir na Equação 2.3, (SEARSON et al, 1992).



Existem outros métodos de obtenção do PS que são citados na literatura, além do método mencionado, destacam-se: o processo de corrosão fotoinduzido (Noguchi e Suemune, 1993) e induzido por laser (DIMOVA-MALINOVSKA, 1996), “stain etching” (FATHAUER et al, 1992; ASHRUF, 1999), ciclos de oxidação e corrosão (JONES et al, 1995) e formação por faíscamento (HUMMEL et al, 1995). Todos estes métodos têm como objetivo comum a obtenção de camadas de PS com alto desempenho de emissão de luz e a maior estabilidade possível, 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.

### **2.1.3 Fatores que influenciam na formação do silício poroso**

As propriedades estruturais e ópticas de camadas do PS são fortemente influenciadas pelos seus parâmetros de formação. O principal efeito da variação dos parâmetros é a alteração da sua porosidade e conseqüentemente a mudança de suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Os principais fatores que influenciam a formação do PS são relacionados a seguir:

- a) densidade de corrente;
- b) concentração do eletrólito;
- c) tempo de anodização e corrosão química;
- d) orientação cristalográfica;
- e) resistividade do substrato, e
- f) iluminação sobre a amostra durante a anodização.

***a) Densidade de corrente***

A densidade de corrente é um dos principais fatores que influenciam a estrutura microscópica do PS. Em trabalhos experimentais observa-se que a utilização de maiores densidades de corrente durante o processo de anodização produz camadas porosas com maior intensidade luminescente e com deslocamento do pico fotoluminescente para maiores energias em relação às amostras formadas com baixa densidade de corrente. Alguns resultados experimentais apresentados na literatura relacionam o deslocamento do espalhamento Raman para menores energias e alargamento dos espectros com o aumento da densidade de corrente, tomando-se como referência o substrato de Si, indicando que com o aumento da densidade de corrente há um afinamento dos cristalitos de Si nas camadas de PS (CHANG e LUE, 1995).

***b) Concentração do eletrólito – comparação entre os aditivos: acetonitrila e etanol***

O eletrólito mais utilizado no processo de anodização é o ácido fluorídrico (HF). Menores concentrações de HF produzem camadas de PS com maior porosidade. No entanto, alguns aditivos são misturados a esta solução para otimizar a formação da camada de PS, atuando como surfactantes, pois reduzem tensões superficiais da solução fazendo com que bolhas de hidrogênio, geradas no processo de anodização, sejam produzidas com tamanhos menores e eliminadas da superfície do filme com maior

facilidade, possibilitando formar camadas porosas com maior homogeneidade (BOMCHIL et al, 1983). O etanol é o aditivo mais utilizado nos processos de anodização. O PS, organofílico e hidrofóbico, faz com que o uso do etanol garanta uma maior homogeneidade na estrutura porosa que a utilização de água deionizada, por exemplo. O uso do etanol nos eletrólitos melhora a qualidade superficial da camada porosa, pois reduz o tamanho das bolhas que são formadas nos poros e eliminadas na superfície. Entretanto, deve-se ressaltar que a alta concentração de etanol no HF causa corrosão da superfície porosa durante a formação do PS e, conseqüentemente, obtêm-se camadas porosas menos espessas que as processadas somente com HF (KANEKO et al, 1993). Atualmente, o eletrólito convencional para formação do PS é baseado na solução de HF (48%), etanol (95%) e água deionizada, na proporção de 1:1:2. Muitas outras composições de eletrólitos são sugeridas na literatura (O' HALLORAN et al, 1997). Alguns autores têm proposto a utilização de acetonitrila MeCN, como aditivo, para a obtenção do PS (PROPST e KOHL, 1994; RIEGER e KOHL, 1995; PONOMAREV e LÉVY-CLÉMENT, 1998; KANG et al, 2003; FENG et al, 2006). A utilização de HF-MeCN leva a uma estrutura de nanoporos mais uniforme que a obtida pela utilização do etanol, considerando as mesmas condições no processo de anodização.

Uma comparação entre os resultados obtidos a partir da utilização dos diferentes eletrólitos, HF- etanol e HF-MeCN, é feita no Capítulo 4.

### *c) Tempo de anodização eletroquímica*

Considerando um processo de anodização onde a densidade de corrente e a concentração do eletrólito são mantidas fixas, a profundidade ou espessura das camadas porosas serão determinadas pelo tempo do processo.

Maiores tempos de anodização resultam em camadas com espessuras variadas, além de ocasionar a anisotropia nas camadas porosas (ROSSOW et al, 1995). A porosidade de uma amostra diminui levemente da superfície para a interface entre o PS e o substrato. Outro fator que conduz a uma maior anisotropia da camada porosa em função da profundidade é a dificuldade do transporte das espécies reativas através dos poros em direção à interface PS /substrato.

#### ***d) Orientação cristalográfica***

Os trabalhos iniciais sobre estudo de morfologia do PS concluía que a propagação dos poros seguia a direção da corrente elétrica em Si altamente dopado, enquanto que em substratos pouco dopados os poros, embora ainda propagando-se na direção geral do fluxo de corrente, eram orientados aleatoriamente, devido à alta resistividade do substrato (BEALE et al, 1985). Trabalhos posteriores apresentaram resultados da propagação dos poros formados com preferência na direção <100> tanto para substratos tipo n quanto para tipo p.

Estudos comparativos entre dopagem e orientação cristalográfica dos substratos de Si concluem que a dopagem do material é predominante em relação à orientação, através da análise de suas características luminescentes.

#### ***e) Resistividade dos substratos***

É importante produzir camadas de PS sobre substratos de Si com diferentes resistividades, pois a variação da dopagem dos substratos de Si influencia na taxa de corrosão eletroquímica. Conseqüentemente, amostras com camadas de PS com diferentes tamanhos de cristalitos, espessura, porosidade e ligações químicas superficiais são obtidas com a alteração somente da dopagem do substrato, mantendo-se os outros parâmetros invariáveis. Amostras de Si mais resistivas, apresentam maior PL que amostras mais dopadas independente da sua orientação cristalográfica. Amostras menos dopadas, apresentam menores cristalitos de Si que anodizações efetuadas em substratos altamente dopados (DIMOVA-MALINOVSKA et al, 1996; BERBEZIER e HALIMAOU, 1993).

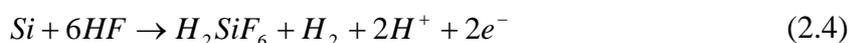
#### ***f) Iluminação sobre a amostra no processo de anodização***

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) necessárias no processo de anodização.

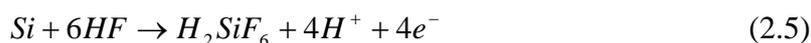
A formação dos poros em substratos tipo n é limitada pela depleção de lacunas na camada porosa. A depleção das lacunas nas camadas porosas passiva o PS de adicionais dissoluções. Assim, a geração de lacunas assistida por luz permite um ataque adicional da estrutura dos poros, promovendo dissolução adicional, reduzindo o tamanho dos poros (THÖNISSEN et al, 1996). A iluminação durante a formação do PS envolve a fotogeração de portadores tanto na interface entre o Si monocristalino quanto em toda a camada porosa.

#### 2.1.4 Dissolução química

A exata dissolução química do Si ainda é questionada e diferentes mecanismos são propostos. Entretanto, é geralmente aceito que lacunas são requeridas tanto para formação de poros como para o eletropolimento. Durante a formação dos poros, 2 átomos de Hidrogênio envolvem cada átomo de Si dissolvido (PICKERING et al, 1984). A evolução do H diminui querendo se aproximar do regime de eletropolimento e desaparece durante este. As semi-reações globais para formação dos poros podem ser escritas como:



e durante o eletropolimento como:



O produto estável final do Si em HF é em alguns casos  $H_2SiF_6$  ou algum destes em forma de íons. Isto significa que durante a formação dos poros apenas 2 dos 4 elétrons disponíveis do Si participam da transferência de carga interfacial, enquanto 2 continuam resistindo a liberação de H corrosivo. Por outro lado, durante o eletropolimento, todos os 4 elétrons do Si estão eletroquimicamente ativos.

Lehmann e Gösele (1991) propuseram o mecanismo de dissolução que é por enquanto o mais aceito (Figura 2.2). Ele é baseado no esquema de oxidação das ligações da superfície com captura de lacunas e, subsequentemente, injeção de elétrons, que levam ao estado de oxidação do Si divalente.

De acordo com a Figura 2.2, as ligações de hidreto de Si passivam a superfície do Si exceto quando as lacunas estão disponíveis. Esta hipótese é também sustentada pela observação experimental de que o gás H continua a evoluir da camada porosa após a liberação do potencial aplicado por um tempo considerável.

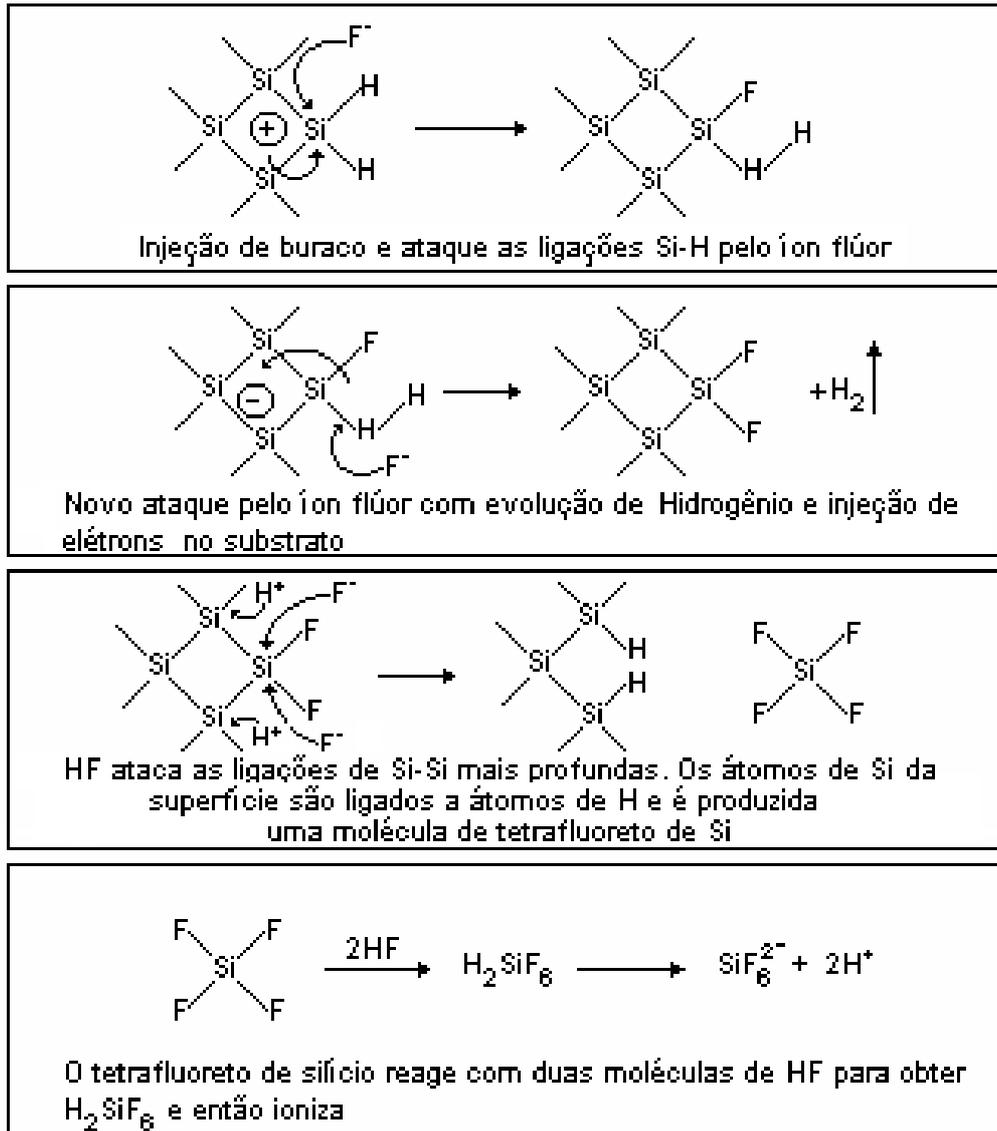
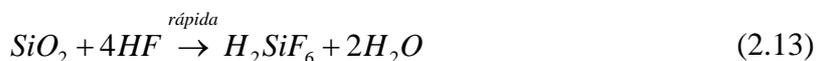
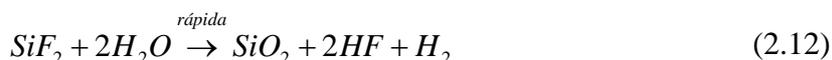
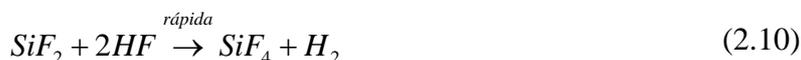
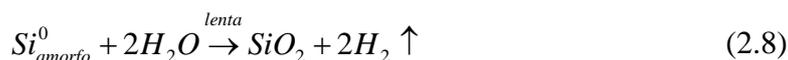
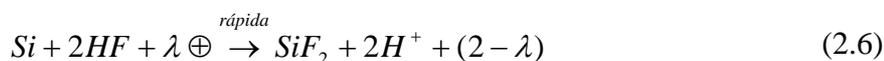


Figura 2.2 - Diagrama esquemático proposto por Lehmann e Gösele (1991) para a dissolução do Si.

Fonte: Adaptada de Bisi et al (2000).

A partir do diagrama proposto por Lehmann e Gösele (1991) pode-se destacar algumas prováveis reações que ocorrem durante a obtenção do PS:



### 2.1.5 Formação dos poros

Como geralmente é aceito que o início da formação dos poros ocorre em superfícies com defeitos ou irregularidades, diferentes modelos são propostos para explicar a formação do PS (BEALE et al, 1985; LEHMANN e GÖSELE, 1991; SMITH et al, 1989). Entretanto, algumas condições têm que ser satisfeitas para a eletroquímica de formação dos poros ocorrer (GÖSELE et al, 1997):

- 1- As lacunas devem ser fornecidas pelo “bulk” do Si e estarem disponíveis na superfície;
- 2- Enquanto as paredes dos poros são passivadas, os “pits” de ataque dos poros são ativados na reação de dissolução. Conseqüentemente, uma superfície que está esgotada de lacunas é passivada pelo ataque eletroquímico, isto significa que:

- o ataque eletroquímico é o próprio limitante,
- o esgotamento de lacunas ocorre só quando muitas lacunas que migram para superfície reagem imediatamente. A reação química não é limitada pela transferência de massa no eletrólito.

3- A densidade de corrente deve ser menor que o valor crítico de eletropolimento.

### **2.1.6 Efeito das condições de anodização a partir dos diferentes aditivos.**

Aditivos são misturados à solução de HF para otimizar a formação da camada porosa.

Todas as propriedades do PS, como porosidade, espessura, diâmetro dos poros e microestrutura dependem das condições de anodização. Estas condições, como já visto anteriormente, incluem concentração de HF, densidade de corrente, tipo e resistividade do Si, tempo de anodização e iluminação (principalmente no caso do Si tipo n).

As diferentes estruturas da camada de PS obtidas com as soluções de HF-etanol e HF-MeCN podem ser explicadas pelo fato de obterem tensões superficiais diferentes. A tensão de superfície da MeCN é maior que a do etanol, com isso as moléculas de MeCN podem passivar a superfície do Si dissolvido durante o processo de anodização, evitando o ataque da superfície do Si e fazendo com que a camada do PS seja formada mais uniformemente que em amostras preparadas com etanol, evitando a formação de crateras (KANG et al, 2003).

A camada de PS formada em solução de HF- MeCN apresenta maior uniformidade e homogeneidade na distribuição dos poros, quando comparada com amostra obtida em solução de HF-etanol.

Segundo Propst e Kohl (1993), o etanol não participa do processo de anodização, já a acetonitrila participa deste processo, como mostra a fórmula abaixo:



Kang e colaboradores (2003) apresentaram resultados experimentais do processo de anodização do Si tipo p e n com resistividades 14-17 e 16-23  $\Omega\text{cm}$ , respectivamente. A espessura da camada de Si poroso preparada com solução de HF- MeCN é maior que a obtida por HF-etanol e isto ocorre tanto para Si do tipo p quanto do tipo n. A espessura da camada de nanoporos do Si e a rugosidade da superfície aumentam, devido à tensão da superfície e a injeção de elétrons da MeCN.

Uma análise importante da participação da MeCN no processo de ataque do Si é feita por Ponomarev e Lévy Clément (1998). Segundo esses autores, a morfologia da camada de macroporos formada no substrato de Si tipo p é diferente da formada em Si do tipo n em solução de HF sob iluminação. No último caso, os poros mostram uma forte tendência a formar ramificações locais propagando perpendicularmente a sua principal direção de crescimento (PROPST e KOHL, 1993). Somente no caso de ataque eletroquímico em solução não aquosa é que os poros não formam ramificações e crescem ao longo das linhas de corrente independente da orientação cristalográfica do Si.

O ataque eletroquímico do Si leva à dissolução da superfície e formação de camadas de nanoporos (no caso da utilização de MeCN). Esta dissolução aparentemente ocorre com alguma não uniformidade espacial na taxa de ataque em torno da superfície. Para o Si com baixo nível de dopagem, devido à pequena concentração de lacunas, os poros que estão sendo formados deveriam se iniciar de buracos vindos do “bulk” do semiconductor formando assim macroporos e evitando a formação das paredes entre eles a partir da dissolução. Após certo tempo, esta instabilidade se desenvolve e o ataque eletroquímico da superfície do Si se torna altamente não uniforme, levando a formação da camada de macroporos. Este tipo de crescimento da instabilidade é observado para o ataque eletroquímico do Si amorfo altamente resistivo em solução aquosa. De acordo com o modelo desenvolvido por Chazalviel e colaboradores (1997), o aumento da instabilidade que leva a formação de macroporos aparece se a resistividade do Si for maior que a do eletrólito. Na opinião dos autores (CHAZALVIEL et al, 1997), isto pode explicar a existência de uma resistividade crítica para o limite de formação do macroporo. Entretanto, este modelo não considera a cinética do processo eletroquímico de

dissolução do Si e a difusão dos buracos no Si. É assumido no modelo que a corrente no semiconductor contém apenas um componente que é devido ao gradiente do potencial elétrico

$$j = -\frac{1}{\rho} \cdot \text{grad}(\Phi) \quad (2.15)$$

onde outro componente, que é devido ao gradiente da concentração dos portadores de carga, está fora. Ou seja, segue o modelo de que a corrente sempre flui ao longo da linha do campo elétrico e uma contribuição do gradiente de concentração dos portadores de carga está negligenciada. Em outras palavras, esse modelo parece não considerar a cinética do processo de ataque quando determina uma direção preferencial. Entretanto, como o ataque ocorre em 3D, esta cinética estará certamente participando da formação dos macroporos. Entretanto, a expressão correta da corrente deveria conter dois componentes:

$$j = -eD \cdot \text{grad}(n) - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad}(\Phi) \quad (2.16)$$

onde:  $n$  é a concentração dos portadores de carga,  $D$  é o coeficiente de difusão deles,  $\rho$  é a resistividade média, e  $\Phi$  é o potencial elétrico.

Ponomarev e Lévy-Clement (1998), analisaram o efeito da adição de MeCN em solução de HF aquosa e não aquosa. A solução não aquosa é composta apenas de HF e MeCN. Já a solução aquosa possui uma porcentagem de água deionizada misturada a solução de HF e MeCN. Eles constataram que a mudança da reação eletroquímica em solução não aquosa é importante e, em parte, responsável pela formação da camada de macroporos. O ataque eletroquímico do Si em solução de HF leva a formação de um número maior de ligações Si-F que Si-OH. As ligações Si-F são mais polarizadas, levando a menores estabilidades, conseqüentemente, o processo eletroquímico de dissolução do Si é mais rápido em solução não aquosa que em solução com água (PROPST e KOHL, 1994; RIEGER e KOHL, 1995). O aumento da taxa de reação eletroquímica impede os buracos na interface de difusão sobre a superfície e assim os buracos deveriam ser

consumidos principalmente pelos “pits” de ataque dos macroporos, causando o crescimento adicional. Neste caso, a condição limite da concentração de buracos no Si para interface eletrodo/eletrólito deveria ser escrita como  $n=0$  (onde  $n$  é a concentração de lacunas) para o consumo infinitamente rápido de lacunas na interface. Isto leva ao desenvolvimento do gradiente de concentração de lacunas na interface e mudança do campo elétrico e do fluxo de distribuição de corrente, voltando a condição da Equação (2.15).

Quando a densidade de corrente aumenta acima de certo limite, determinado pela taxa de reações eletroquímicas, as lacunas não podem ser totalmente consumidas pelos “pits” de ataque nos poros, a dissolução local não ocorre e as lacunas reagem na superfície inteira resultando em eletropolimento.

O aumento da concentração de água leva à formação favorável das ligações Si-OH, diminuindo a taxa total da dissolução permitindo que as lacunas difundam sobre a superfície, diminuindo a profundidade do poro e aumentando o diâmetro, devido à maior uniformidade da dissolução do silício.

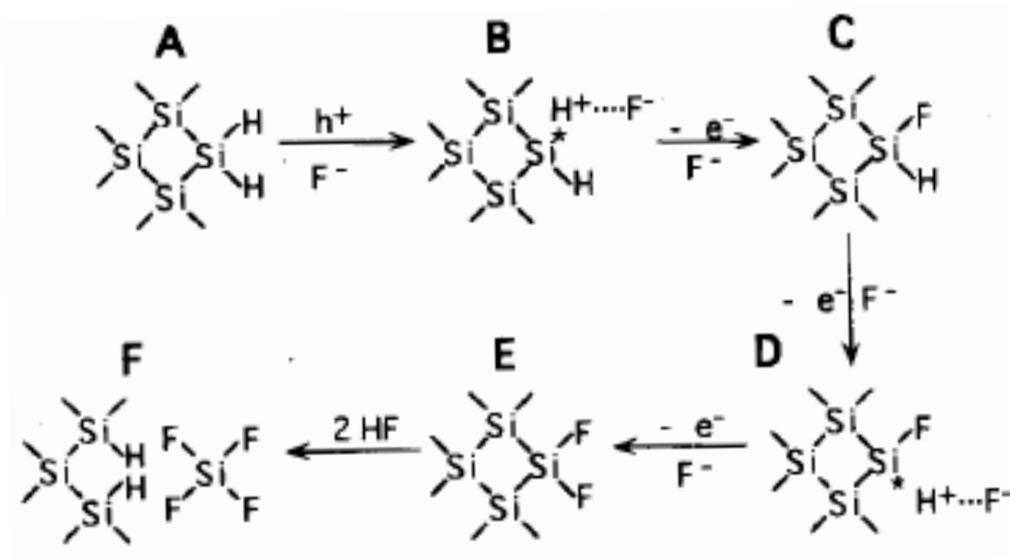


Figura 2.3 - Diagrama esquemático proposto por Propst e Kohl, 1994, para a dissolução do Si.

Fonte: Adaptada de Rieger e Kohl (1995).

A formação do Si poroso é seletiva com respeito ao nível de dopagem do substrato. Regiões altamente dopadas são atacadas mais rápido que regiões com baixo nível de dopagem (HIGA e ASANO, 1996). A dependência de formação do Si poroso no nível de dopagem da lâmina de Si é também explorada pelo contorno de impurezas (LIGEON et al, 1989).

## **2.2 Aspectos Fundamentais do Crescimento de NCD**

São apresentados, nos tópicos a seguir os aspectos fundamentais mais importantes na obtenção de filmes NCD através da técnica HFCVD, bem como a utilização da técnica CVI para a infiltração de filmes finos em substratos porosos. Desta forma, destacam-se os processos CVD/CVI para obtenção de filmes NCD crescidos sobre substratos porosos.

### **2.2.1 Crescimento de filmes finos a partir do processo CVD**

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. Até a década de oitenta, a técnica mais utilizada para o crescimento de diamantes era através de alta pressão e alta temperatura (HPHT- *High pressure high temperature*) (BUNDY et al, 1955) que particularmente possui a grande desvantagem do alto custo na obtenção dos filmes de diamante. Assim, o aparecimento da técnica CVD que ocorreu ainda durante o desenvolvimento do processo de HPHT (ANGUS e HAYMAN, 1988), fez com que a comunidade científica passasse a utilizar esta técnica CVD devido as facilidades de operação que ela apresentava, como baixa pressão (de 10 mtorr a 1 atm) e temperaturas inferiores as necessárias para o crescimento HPHT.

Na Figura 2.4 pode-se observar a grande diferença, em termos de temperatura e pressão, existente entre os processos CVD e HPHT, que são duas das técnicas utilizadas para o crescimento de diamante. O diamante em condições de baixas temperaturas e pressões é metaestável, pois é a grafite a fase estável nas condições típicas de crescimento por CVD.

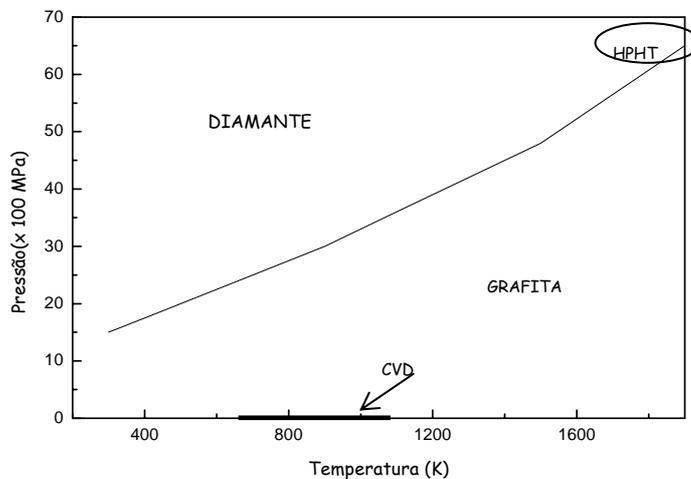


Figura 2.4 - Diagrama de fases do carbono e as regiões de temperatura e pressão com as quais se trabalham nas técnicas CVD e HPHT.

Fonte: Adaptada de Diniz (2002).

O processo CVD, 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 (MATSUMOTO, 2000). Geralmente, os filmes apresentam um alto grau de pureza, são homogêneos e, em alguns casos, bem aderidos. Além disso, podem ser utilizadas superfícies em vários formatos, pois, se os gases estão bem distribuídos na câmara, todas as superfícies com a mesma temperatura irão ter a mesma espessura de filme, mesmo contendo cavidades.

O crescimento de filmes finos de diamante através da técnica CVD consiste em colocar em um reator uma pequena quantidade de  $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2$ . No entanto,  $\text{CH}_4$  pode ser substituído por outro hidrocarboneto que será utilizado como fonte de carbono. A partir de um centro de ativação haverá a dissociação das moléculas de hidrogênio e de metano formando radicais que iniciam através destas reações químicas a formação do diamante sobre o substrato.

Neste processo, hidrogênio molecular é utilizado como diluente para uma fonte provedora de carbono, normalmente hidrocarbonetos. O vapor diluído é dissociado, promovendo a formação de radicais de carbono e de hidrogênio atômico. Os processos

de dissociação podem ser: descargas elétricas (contínua, microondas, rádio frequência), radiação (lâmpadas de alta potência luminosa, lasers), combustão, térmico catalítico (filamento quente de tungstênio ou rênio), entre outros (SPEAR e DISMUKES, 1994; ANGUS e HAYMAN, 1988; YUGO et al, 1991; BACHMANN e MESSIER, 1989; FRENKLACH et al, 1989). Neste trabalho, os experimentos foram realizados a partir do processo de dissociação por filamento quente, sendo utilizados filamentos de tungstênio. De maneira geral, a ativação química dos gases acontece como indicado na Figura 2.5, que ilustra o esquema básico do processo CVD dividido em 3 regiões. Na região 1, os gases reagentes precursores do NCD são injetados no reator, passam pela região de ativação, representada na Figura 2.5 pela região 2, onde são formados, inicialmente, hidrogênio atômico e, logo em seguida, o radical metila, que é considerado um dos principais precursores do crescimento de diamante. Outros radicais também são formados, sendo que alguns têm participação secundária no processo. O hidrogênio atômico e o radical metila são as principais espécies reativas envolvidas no crescimento de diamante e, para o crescimento de filmes NCD, outras espécies além do radical metila são de extrema importância no processo de crescimento destes filmes (MAY e MANKELEVICH, 2007; MAY e MANKELEVICH, 2006 a; MAY et al, 2006 b; MAY et al, 2006 c).

Após a dissociação dos gases reagentes e a formação dos radicais de carbono e hidrogênio atômico, esses difundem através da região reativa, sendo depositados no substrato, região 3. O hidrogênio atômico tem um papel fundamental neste processo, favorecendo a deposição do carbono em sua hibridização  $sp^3$  e promovendo a remoção de eventuais depósitos de carbono grafítico ( $sp^2$ ), os quais são regaseificados na forma de carboxilas durante a reação com o hidrogênio atômico (SPEAR e DISMUKES, 1994; SCAGLIONE et al, 1991). Os hidrocarbonetos originados da regaseificação do carbono depositado e aqueles oriundos da recombinação dos radicais, antes mesmo de atingirem o substrato, formam uma barreira de difusão próxima ao substrato, dificultando a chegada dos radicais à região de deposição. Deste modo, grande quantidade de radicais e principalmente hidrogênio atômico tem que ser formada em uma região próxima ao substrato, de tal forma que uma parte destes compostos excitados consiga se difundir

através desta barreira e se depositar, conforme ilustrado na região 3 da Figura 2.5. Os hidrocarbonetos regaseificados podem ser novamente dissociados formando uma reação cíclica (SPEAR e DISMUKES, 1994). A deposição do diamante sobre substratos não diamantíferos, tal qual o Si, se dá em duas etapas. Na primeira, devido à heterogeneidade dos materiais, há a deposição de um núcleo crítico de nanodiamante na superfície do substrato. Esta etapa denomina-se nucleação. A partir deste núcleo, ocorre a segunda etapa que é a coalescência e o crescimento dos grãos do NCD, onde existe uma heterogeneidade de fase (fase vapor – fase gasosa). No entanto, o processo de nucleação possui grande influência sobre o filme de nanodiamante a ser formado, e é um processo relativamente lento. Normalmente, o substrato é imerso em uma solução coloidal de pó de diamante micrométrico em n-hexano, previamente submetida a um banho ultrasônico para dispersão dos colóides. Desta forma, o substrato é impregnado de maneira uniforme com partículas de diamante e o crescimento do nanodiamante é prontamente iniciado a partir destas partículas. Assim, os grãos de diamante do filme podem começar a crescer a partir de uma camada intermediária de carbetto, originada pela reação entre o substrato e o radical metila, ou a partir de outros grãos de diamante previamente depositados sobre o substrato, antes do crescimento, pelo método da semeadura. Neste caso, igualmente haverá formação de uma camada intermediária de carbetto, antes do início do crescimento propriamente dito e este processo é chamado de incorporação.

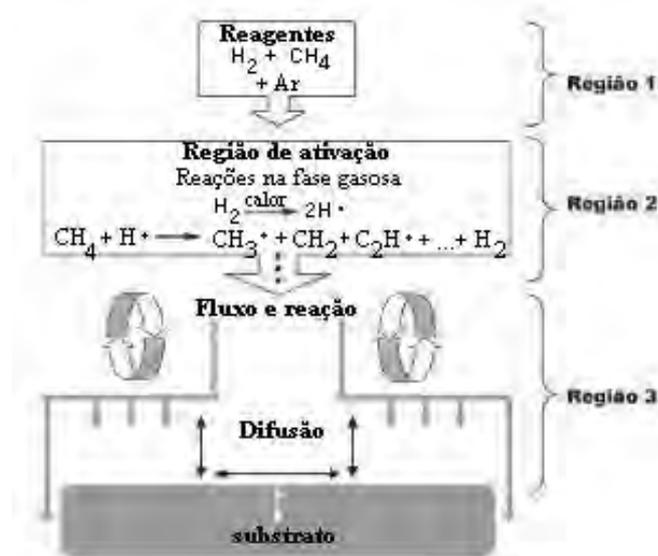


Figura 2.5 - Esquema básico da dissociação dos gases precursores do crescimento do filme de diamante-CVD nanocristalino.

Fonte: Adaptada de Barros et al (2005).

O diamante possui propriedades únicas e excepcionais, entre estas destacam-se o fato de ser o material mais duro na natureza, possuir larga  $E_{BG}$ , de 5,5 eV, ter coeficiente de atrito muito baixo (equivalente ao do teflon), e condutividade térmica muito alta (cinco vezes superior à do cobre), apresentar altas mobilidades de elétrons e lacunas, ser transparente à radiação na região espectral desde o ultravioleta-UV até o infravermelho-IV, ter alto índice de refração, alta tensão de ruptura elétrica, ser um material hospedeiro para vários tipos de dopagens, ser resistente a radiações cósmica, nuclear e ultravioleta, ser resistente à corrosão, ou seja, ser quimicamente inerte para temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$  e ainda por ser biologicamente compatível.

Assim, o diamante é visto como um dos materiais de maior interesse econômico, devido à sua vasta aplicação que atinge muitas áreas tecnológicas. Na área espacial é utilizado como proteção de células solares e superfícies sujeitas a bombardeamento de "partículas" cósmicas, dissipadores de calor, dispositivos eletrônicos mais resistentes, etc. Na área da microeletrônica, apresenta possível aplicação na obtenção de

dispositivos mais rápidos e mais eficientes termicamente. Na área de óptica com a obtenção de componentes para lasers de alta potência, em proteção de janelas ópticas espaciais, etc. A aplicação na indústria mecânica é ainda mais atraente, devido às possibilidades de uso como ferramentas de corte, camada antiatrito em motores automotivos e aeronáuticos e proteção de superfícies para ambientes agressivos. Na indústria odontológica e médica, como brocas para dentística, implantes ósseos, válvulas cardíacas e outros dispositivos. Pode também ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos para as indústrias de vidros, de materiais cerâmicos e de mineralogia. Mais recentemente, com o domínio de dopagem de diamante, e a respectiva caracterização, outras aplicações muito promissoras apareceram, como a de eletrodos para sistemas de limpeza de efluentes e para células combustíveis.

O comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de diamante começou a ser estudados por Pleskov e colaboradores (PLESKOV et al, 1987). Desde então, eletrodos de filmes de diamante microcristalinos (MCD- *microcristalline diamond*) dopados com boro (LEE e PICKETT, 2004), nitrogênio (CHEN et al, 2001), metais (SUNKARA et al, 1999) ou grupos metálicos (TERRANOVA et al, 2001) têm sido extensivamente utilizados, devido ao seu desempenho eletroquímico (PLESKOV e RUSS, 2002; FERREIRA et al, 2003; FERREIRA et al, 1999) ser superior ao de outros materiais, tais como, carbono vítreo, grafite e platina (KANG et al, 2004; ARIHARA et al, 2004; PLESKOV and RUSS, 1999). Quanto aos materiais utilizados como substrato para deposição dos filmes de diamante e seu uso em aplicações eletroquímicas pode-se destacar o Si, que embora apresente desvantagens como baixa resistência mecânica, baixa condutividade elétrica e alto custo, tem a vantagem de ser um material semicondutor e possuir coeficiente de dilatação próximo ao do diamante, o que o torna um dos substratos mais utilizados (SHIN et al, 2003; TERASHIMA et al, 2003; FERRO e DE BATTISTI, 2002; MARTIN e MORRISON, 2001; FRYDA et al, 1999; YAGI et al, 1999; MANIVANNAN et al, 2004; DVORKIN et al, 2004). O diamante em seu estado natural é considerado um semicondutor de banda larga ( $E_g = 5,5$  eV) e oferece vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas, tais como alta temperatura, voltagem e radiação (DAVIS, 1993). Os filmes de diamante possuem

propriedades eletrônicas que vão desde isolante em baixas dopagens, para semicondutor ou até comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem (ARGOITIA et al, 1994). Assim, a resposta eletroquímica dos eletrodos de diamante depende do nível de dopagem (SILVA et al, 2002; FERREIRA et al, 2002), esta dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo p) ou doadores (dopagem tipo n) de elétrons. As vantagens destes eletrodos incluem alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho (-3 a +3 V) para a maioria dos eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reprodutível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica (TENNE e CLEMENT, 1998; MARTIN et al, 1999). Sendo assim, os filmes de diamante podem ser usados em eletrossíntese (TERASHIMA et al, 2003; LEVY-CLEMENT et al, 2003), no tratamento de efluentes (DINIZ et al, 2003; POLCARO et al, 2003), em eletroanálise (KONDO et al, 2002; PEDROSA et al, 2003) e em colunas de detecção (GOETING et al, 1999; BANKS et al, 2003). Alguns experimentos eletroquímicos conduzidos por Swain e colaboradores (1997) permitiram verificar que a microestrutura superficial dos filmes de diamante não sofre corrosão em meio de fluoretos ácidos, enquanto que as microestruturas de eletrodos de grafite e carbono vítreo são severamente danificadas.

Além do diamante dopado, outros materiais carbonosos têm sido estudados com vistas à aplicação eletroquímica, tais como, “diamond-like (DLC)” (LIU et al, 1998), carbono amorfo (PLESKOV et al, 1999) e diamante nanocristalino (FAUSETT et al, 2000; YANG et al, 2001). Nestes materiais, frações consideráveis de carbono com hibridização  $sp^2$  estão presentes nos contornos de grão, o que auxilia na obtenção de boa condutividade elétrica. Em 1994, Gruen e colaboradores (GRUEN et al, 1994) iniciaram um estudo sobre a formação dos filmes nanocristalinos, mas somente a partir de 1999 desenvolveram uma série de aplicações importantes para estes tipos de filmes (GRUEN, 1999), principalmente as eletroquímicas. Recentemente, o estudo sobre os nanodiamantes (HIAN et al, 2003; MANI et al, 2002; HIAN et al, 2003a; HIAN et al, 2003b), incluindo a formação de filmes ultrananocristalinos (GRUEN, 2001; BHATTACHARYYA et al 2001; BIRRELLI et al, 2002; BIRRELLI et al, 2003;

GERBI et al, 2003; DING et al, 2003) com tamanhos de grãos que variam de 5 a 15 nm, começou a ser mais explorado.

Neste sentido, a nanotecnologia tem permitido a obtenção de filmes de nanodiamante com propriedades físicas, químicas e biológicas melhoradas para serem aplicados em diversas áreas tecnológicas (HIAN et al, 2003; WANG et al, 2002). A nanocristalinidade destes filmes é o resultado de um novo tipo de crescimento e mecanismos de nucleação, que envolvem a inserção do carbono (dímero) nas ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, resultando em uma taxa de nucleação em torno de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (GRUEN, 1999).

Os filmes de nanodiamante têm sido obtidos por diferentes técnicas de deposição, tais como, plasma assistido por microondas (MANI et al 2002; WANG et al 2002; YANG et al, 2001), descarga em baixa pressão (HEIMAN et al, 2001), plasma induzido a laser (KONOV et al, 1998), filamento quente (TANG et al, 2003; FERREIRA et al, 2005), por explosão (DANILENKO, 2004; KULAKOVA, 2004) e o sistema Surfatron com (TRAVA-AIROLDI et al, 1999; AZEVEDO et al, 2005) e sem (AZEVEDO et al, 2003; AZEVEDO et al, 2002) diferença de potencial aplicada entre o plasma e o substrato.

Tipicamente, a mistura gasosa utilizada na obtenção dos filmes MCD ou NCD costuma ser hidrogênio e metano (MANI et al 2002; JAN et al, 1999; CHEN et al, 1998; AZEVEDO et al, 2003; HEIMAN et al, 2001; AZEVEDO et al, 2002). Entretanto, na obtenção de nanofilmes, alguns autores têm usado outras composições contendo Ar, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (GRUEN, 2001; ZUIKER, 1995; FERREIRA et al, 2005) ou hélio, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (HIAN et al, 2003). Pelo ajuste da relação entre um gás nobre/ H<sub>2</sub> na mistura gasosa, uma transição contínua do tamanho dos grãos de micro para nanocristalino pode ser alcançada.

O desenvolvimento de novos materiais para aplicações eletroquímicas tem sido um desafio nos últimos anos. Entretanto, desde 1987, o uso de filmes de diamante-CVD como eletrodos tem se mostrado como uma excelente alternativa, o que vem sendo confirmado pelo surgimento dos filmes de nanodiamantes. A condutividade destes filmes está diretamente relacionada com a fração de átomos de carbono, sp<sup>2</sup>, presentes

nos contornos dos grãos (GRUEN, 1999), que fornece propriedades mecânicas, elétricas e ópticas com características únicas aos filmes de diamante nanocristalino. Gruen (1999) observou que, quando o tamanho dos grãos de diamante é reduzido para a escala nanométrica, a porcentagem de átomos de carbono localizada nos contornos dos grãos aumenta drasticamente. Usando a espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS - *Electron Energy-Loss Spectroscopy*), ele comparou os espectros de um filme de diamante nanocristalino com um cristal de diamante e estimou que esta porcentagem possa alcançar algo em torno de 10%, para grãos com tamanho entre 3 a 5 nm, e que a presença dos carbonos híbridos do tipo  $sp^2$  sugere que as ligações entre os átomos de carbono são ligações  $\pi$ . Assumindo o formato de grãos esféricos, esta fração é inversamente proporcional ao raio do grão, conseqüentemente, qualquer mudança no tamanho do grão pode alterar drasticamente algumas propriedades dos filmes, tais como, energia de coesão, resistência à fratura e condutividade elétrica (GRUEN, 1999).

O silício poroso tem sido usado para o crescimento do diamante (FERREIRA et al. (2005; RAIKO et al, 1996), devido ao fato deste material apresentar maior número de sítios de nucleação e melhora na estrutura cristalina do filme. Os materiais porosos, devido à grande área superficial, são excelentes capacitores eletroquímicos. A janela de potencial dos eletrodos de nanodiamante permanece similar ao eletrodo BDD (*Boron Doped Diamond* - diamante dopado com boro). Deste modo, a produção de eletrodos constituídos por filmes NCD sobre PS pode levar a um controle da área superficial através de alterações na taxa de crescimento do filme, do tamanho do grão e, conseqüentemente, o controle da matriz porosa do PS.

Eletrodos porosos têm atraído especial atenção devido à suas aplicações em eletroanálises, eletrocatalises, baterias e células combustíveis (HONDA, 2000). Uma outra área interessante na qual os eletrodos porosos são importantes é aquela dos capacitores eletroquímicos (HONDA, 2000; Rao e FUJISHIIMA, 2000). Honda e colaboradores investigaram as propriedades eletroquímicas de eletrodos de diamante com geometria de favo nanoporoso – *honeycomb electrodes*. A capacitância deste eletrodo poroso foi de cerca de 200 vezes maior do que a do eletrodo de diamante plano. Rao e Fujishima (2000) utilizaram os eletrodos de diamante com geometria de favo

nanoporoso para a oxidação da histamina e redução do tetracloreto de carbono, ocorrendo em altos sobrepotenciais.

No entanto, como já comentado inicialmente neste item, o processo CVD, é usualmente definido como um processo onde os precursores gasosos são introduzidos no interior do reator e, após ativação do  $H_2$ , ocorrem reações químicas próximas a superfície do substrato que resultam na formação de um material sólido, que no caso é a formação do filme NCD. No entanto, quando se consegue infiltrar o gás reativo no interior do substrato poroso, o depósito ocorre sobre a superfície deste substrato, permitindo a densificação deste material e conseqüentemente a obtenção do compósito. Assim, quando se utiliza um material poroso e o intuito é obter filmes finos infiltrados nestes poros, o processo passa a ser denominado de CVI.

A seguir serão destacadas algumas peculiaridades a respeito deste processo CVI.

### **2.2.2 Infiltração Química a partir da fase vapor – CVI**

A técnica CVI é considerada um caso particular da deposição CVD. A diferença fundamental entre diamante-CVD e diamante-CVI é que no processo CVI a deposição de diamante através dos poros do substrato forma um compósito, enquanto no processo CVD o resultado é a cobertura do substrato com um filme de diamante.

De maneira geral, no processo de infiltração de filmes em um sólido poroso, antes de ocorrer o crescimento nas paredes do sólido, as espécies portadoras deveriam preferencialmente penetrar nos poros e preencher a estrutura porosa com a deposição do filme. Essa deposição não ocorrerá se o NCD, por exemplo, depositar-se na superfície do sólido poroso a uma velocidade muito maior do que ocorre dentro dos poros. Se isso acontecer, o NCD depositado na superfície vai impedir o acesso aos poros e, conseqüentemente, o preenchimento dos mesmos. Tal fato é igualmente verificado se estão presentes os poros tipo gargalo de garrafa, “*Bottle neck*”, pois estes são bloqueados facilmente, impedindo o acesso ao interior dos poros.

Embora o processo CVI seja bastante simples, no que se refere à sua parte prática, torna-se muito complexo quando observado do ponto de vista físico-químico, pois esse processo é resultante da competição entre reações de difusão e decomposição térmica do gás precursor de carbono e, o entendimento e controle desses parâmetros, é a chave para a efetiva aplicação na obtenção do compósito. Os parâmetros, como por exemplo, o tipo de substrato, a natureza do gás, a temperatura, a pressão, o tempo e o fluxo de gás de deposição influenciam nas características da matriz, assim como na taxa, uniformidade e eficiência do processo (THOMAS, 1993; MCALLISTER e LACHMAN, 1983).

Assim, quando se utiliza um material que apresenta poros de dimensões pequenas, meso ou microporos, por exemplo, e a intenção é obter filmes finos infiltrados nestes poros, a utilização da técnica CVD ou CVI não é totalmente eficiente, pois muitas vezes o que ocorre é a obtenção de um filme fino ou ainda, dependendo da concentração de gases reagentes e do tempo de deposição, o resultado deste crescimento são poros que apresentam pouca infiltração dos filmes NCD, comprometendo assim a qualidade e aplicabilidade do material compósito. Porém, Glaser e colaboradores (GLASER et al, 2006) apresentam uma alternativa para resolver este problema e facilitar a obtenção de um material compósito NCD/PS. Eles propõe a infiltração de diamante nas estruturas do material poroso utilizando durante o processo CVI um fluxo adicional de um dos gases precursores do filme fino próxima ao substrato poroso.

Basicamente, existem três métodos principais para a formação de carbono pelo processo CVI: isotérmico, gradiente térmico e gradiente de pressão. Existe também a combinação de alguns destes que resultam em 5 métodos. Esses métodos, essencialmente térmicos, são mostrados esquematicamente na Figura 2.6 (BERTRAND et al, 1999).

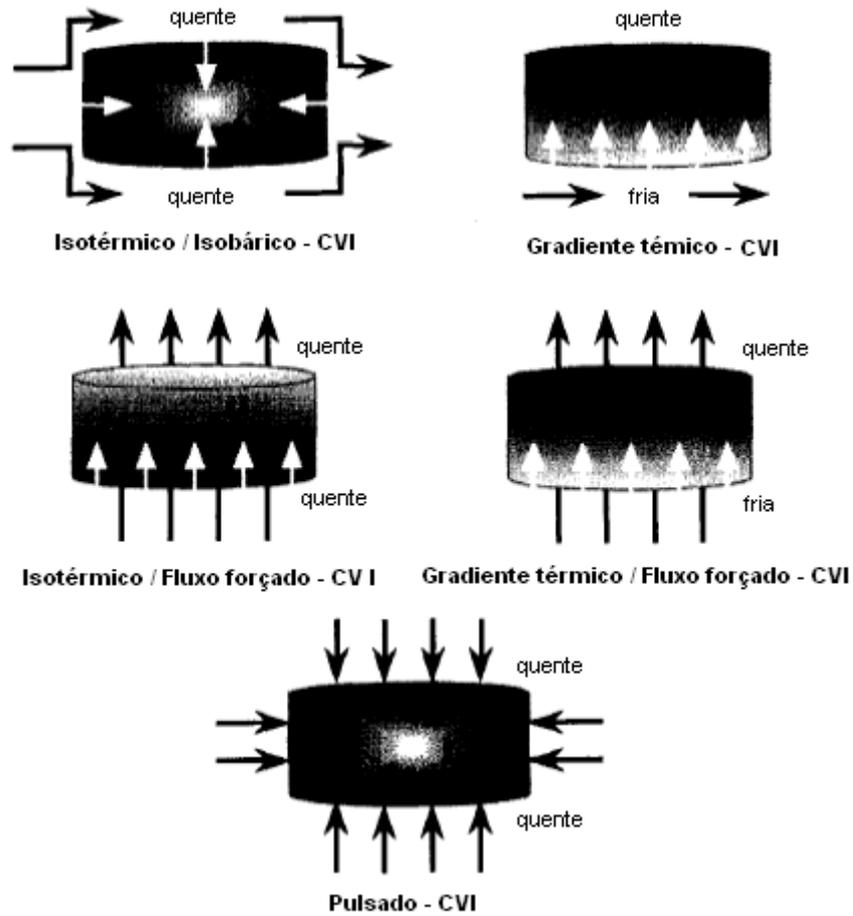


Figura 2.6 - Desenho esquemático, mostrando os diferentes tipos de processo CVI. As setas pretas representam o fluxo dos reagentes, e as setas brancas mostram a difusão do reagente. O gradiente de densificação é indicado pela região escura das imagens.

Fonte: Adaptado de Bertrand et al (1999).

***a- Método isotérmico de infiltração química na fase vapor***

Neste processo, o substrato poroso é colocado no interior do reator, que em seguida é uniformemente aquecido. Esse processo deve ser efetuado a pressão e temperatura que deverão ser mantidos constantes durante todo o processo de infiltração. Um dos problemas associados a essa técnica é que o filme NCD se deposita preferencialmente na superfície do substrato poroso, fazendo com que haja uma mudança de porosidade aberta para porosidade fechada no composto, dificultando desta forma o preenchimento

dos poros mais internos. Por esse motivo ocorre a formação de uma “crosta” sobre a sua superfície externa (MURDIE et al, 1993; MCALLISTER e LACHMAN, 1983).

***b - Método de Gradiente Térmico de infiltração química na fase vapor***

Um dos métodos de deposição por gradiente térmico consiste basicamente em aquecer o porta substrato, geralmente por indução, em cuja superfície é posicionado o substrato poroso. A superfície do substrato em contato com o porta-substrato está numa região de temperatura mais alta do que a sua superfície oposta, criando um gradiente térmico através do substrato. O gás é injetado na câmara e o depósito forma-se inicialmente na região mais aquecida do mesmo. Essa densificação estende-se em direção à superfície oposta do substrato, ou seja, para a região de temperatura mais baixa, formando uma frente de densificação que gradualmente se move através do substrato. Uma das vantagens desse processo em relação ao isotérmico é evitar a formação da crosta de depósito sobre a superfície. Outra vantagem que pode ser citada é em relação ao tempo de processamento, relativamente mais rápido que o processo isotérmico.

***c- Método de Gradiente de pressão de infiltração química na fase vapor***

Esse método, que é uma variação do isotérmico, baseia-se no fluxo forçado de um gás precursor de NCD, que neste caso ocorre através de um substrato poroso. Nesta técnica o gás é introduzido pela cavidade inferior da câmara a uma pressão maior que a da câmara do forno, criando um gradiente de pressão através do substrato poroso. A diferença de pressão força a passagem do gás precursor através dos seus poros promovendo deposição de NCD. Essa técnica evita a formação de crostas sobre a superfície do substrato poroso, facilitando a obtenção de uma densificação mais homogênea. Entretanto, apresenta como desvantagem a dificuldade de se conseguir densificar os substratos como um todo, devido ao efeito de constricção do caminho livre dos poros menores, que obstruem o acesso do gás para o interior dos poros de maiores dimensões (MURDIE et al, 1993).

#### ***d- Método Pulsado de infiltração química na fase vapor***

Esse método, que também é uma variação do isotérmico, consiste em aplicações alternadas e consecutivas de introdução e retirada de gás no interior da câmara do reator, enquanto o substrato é mantido uniformemente aquecido. Quando a câmara é evacuada, todo gás que não reagiu na etapa inicial do processo é retirado provocando, a queda da pressão no interior do substrato poroso. Na etapa seguinte, ao se introduzir novamente o gás, este penetra rapidamente no interior do substrato permitindo uma densificação uniforme e em menor espaço de tempo. Como essas etapas são cíclicas, o processo é denominado de processo pulsado (SHI, 1992; JEONG et al, 1996).

Em estudos prévios foi verificada a possibilidade de deposição do diamante nanocristalino sobre o PS sem que ocorra o fechamento dos poros do substrato. Verificou-se que a nucleação e coalescência do diamante nanocristalino nestes filmes são relativamente altas e apresentam boa coalescência.

O último tema abordado neste capítulo, e de tanta importância quanto os temas citados anteriormente, diz respeito ao CVR, material utilizado como fonte sólida de carbono durante o processo de obtenção dos filmes NCD através dos processos CVD/CVI. A utilização do CVR, como fonte adicional, contribui consideravelmente com espécies de carbono que são retiradas deste material através do ataque do hidrogênio atômico em sua superfície. Sendo assim, faz-se necessário o estudo sobre o CVR para conhecer as reais contribuições deste na obtenção dos filmes NCD.

### **2.3 Carbono Vítreo Reticulado**

Uma inovação muito importante e que resultou em excelentes resultados nesta tese de doutorado foi a utilização do carbono vítreo reticulado como fonte sólida de carbono durante o processo de obtenção do NCD. E conforme a HTT deste material, a contribuição em carbono para formação do filme NCD variava. Desta forma, faz-se necessário um breve estudo sobre o CVR para um melhor entendimento em relação à contribuição destes conforme a HTT em que foram obtidos.

O carbono vítreo reticulado (CVR) é uma estrutura de poros abertos do tipo colméia composta de carbono vítreo que é um material da classe dos carbonos turbostráticos, com estrutura carbonosa lamelar, semelhante à da grafite, com hibridização  $sp^2$ , formando fitas que se arranjam ao acaso no espaço.

Diversas são as aplicações possíveis para este material, especialmente em saúde pública, como, por exemplo, na confecção de próteses ósseas, biossensores para determinação de enzimas e outros compostos presentes no metabolismo, bem como na avaliação da toxicidade de águas e soluções orgânicas (KAPLAN, 1994; WUTOR et al, 2007; GOLDBLUM et al, 2001). O carbono vítreo é um material ímpar para trabalhar em ambientes agressivos, como meios muito oxidantes ou temperaturas elevadas (superiores a 400°C em ambiente inerte). Também é conhecida a sua aplicação como isolantes para altas temperaturas, filtros, matrizes para crescimento biológico, fabricação de semicondutores e controle acústico (WICKHAM, 1993; MASTRAGOSTINO et al, 1983; FISCHER et al, 1997; MOSS, 1998). O CVR utilizado neste trabalho foi obtido a partir da resina furfurílica, que foi escolhida por apresentar um processo mais limpo de produção, por ser uma matéria-prima de origem nacional e oferecer um maior valor de carbono fixo. A resina foi utilizada para impregnar uma espuma de poliuretano, que serviu de substrato poroso na obtenção de uma estrutura do tipo colméia, de que se constitui o CVR.

### **2.3.1 Obtenção e caracterização do CVR**

O carbono vítreo é um material isotrópico, não grafitizável, formado pela carbonização de determinados polímeros termorrígidos, ou seja, ricos em ligações cruzadas. O processo de carbonização é lento, de modo a permitir o escape dos produtos voláteis por difusão e que o encolhimento volumétrico decorrente da mesma não cause nenhuma falha ou deformação no produto final (JENKINS et al, 1976).

Para a produção de carbono vítreo, são utilizadas, basicamente, duas categorias de matérias-primas precursoras: a celulose e as resinas termorrígidas, sendo esta última de grande predominância em relação à primeira, devido à sua versatilidade e facilidade de manuseio (OTANI et al, 1991).

A partir de resinas termorrígidas, é necessário que essas possuam um teor residual em carbono (carbono fixo) da ordem de 50% em massa, em relação à matéria-prima inicial. O carbono fixo é a quantidade de carbono resultante após a eliminação de átomos de oxigênio, enxofre, nitrogênio e hidrogênio, juntamente com pequenas quantidades de carbono (JENKINS et al, 1976; OTANI et al, 1991). Dentre os diversos tipos de resinas termorrígidas, as mais utilizadas para a produção de carbono vítreo são a fenólica e a furfurílica, em função dos seus teores de carbono fixo estar em torno de 50% e do alto grau de ligações cruzadas. (REZENDE, 1991; BOTELHO et al, 2001; GAEFKE et al, 2007).

O carbono vítreo reticulado é uma forma macroporosa dos carbonos poliméricos, obtido, por exemplo, pela carbonização de polímeros na forma expandida ou de materiais geradores de vazios (OTANI et al, 1991; KNIPPENBERG et al, 1976). Como exemplo, podemos citar espumas de poliuretana, que se constituem em um caso particular de carbono vítreo.

O tratamento térmico de carbonização para a obtenção do carbono vítreo reticulado se dá elevando-se a temperatura das amostras a temperaturas acima de 700°C, em atmosfera inerte, sob taxas de aquecimento controladas.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os métodos de preparo e caracterização dos substratos de PS e dos filmes NCD obtidos a partir da utilização das técnicas de deposição e infiltração CVD/CVI. Os procedimentos de preparo dos materiais compósitos NCD/PS, estão descritos separadamente, desde o preparo das lâminas de Si para formação do PS até a obtenção do filme NCD propriamente dito. Serão descritas ainda, as técnicas utilizadas para análise das propriedades morfológicas e estruturais dos substratos de PS e dos filmes NCD.

#### 3.1 Preparação dos substratos de silício para obtenção do silício poroso

Inicialmente, a lâmina de Si <100> é clivada em pedaços quadrados com área de aproximadamente 4 cm<sup>2</sup>, são então dispostas em um suporte de Teflon<sup>®</sup> e, em seguida, passam por um processo de limpeza, que consiste em retirar eventuais partículas de poeira e gordura da lâmina previamente ao processo de anodização para obtenção do PS. Na primeira etapa do processo, as lâminas são imersas em solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (2:1) por 10 minutos. Em seguida, são imersas em água deionizada (H<sub>2</sub>O DI), por 2 minutos e, para finalizar, as lâminas são imersas em solução de HF e H<sub>2</sub>O DI (1:10) por 30 segundos, seguidas de enxágüe em H<sub>2</sub>O DI corrente para retirar qualquer resíduo de HF que possa restar em sua superfície. As lâminas são, então, secas sob um jato de nitrogênio (N<sub>2</sub>) gasoso e, acondicionadas em um recipiente limpo e hermeticamente fechado até o uso.

A superfície do Si oxida rapidamente quando exposta à atmosfera ambiente e, deste modo, a remoção do óxido, quando necessária, é realizada imediatamente antes da utilização da lâmina de Si. Para a remoção deste óxido, o substrato de Si é mergulhado em solução de HF e H<sub>2</sub>O DI (1:10) e, posteriormente, enxaguado em H<sub>2</sub>O DI, sendo seco sob um jato de N<sub>2</sub> gasoso.

### 3.1.1 Processo de anodização para produção do silício poroso

Neste trabalho, o silício poroso foi produzido por um processo de anodização do Si monocristalino utilizando três tipos de solução eletrolítica, tendo como base o HF: uma delas contendo etanol como aditivo, outra contendo acetonitrila (MeCN) e a terceira solução além de HF e MeCN foi adicionado perclorato de tetrabutyl amônio (TBAP – *tetrabutylammonium perchlorate*) como eletrólito suporte, com o objetivo de melhorar a condutividade da solução. Esta variação nas soluções eletrolíticas foi realizada com o intuito de estudar as diferentes morfologias obtidas em função da solução utilizada e também de comparar as modificações que ocorrem nestas superfícies do PS quando alguns parâmetros experimentais são alterados.

O eletrólito foi colocado em uma célula eletroquímica de teflon<sup>®</sup> com dois eletrodos, sendo o Si o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo um disco de platina. A Figura 3.1 mostra a seção de corte da célula eletroquímica onde o substrato de Si é considerado 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<sup>®</sup> foi utilizado para manter o disco de platina fixo na posição horizontal. A distância entre os dois eletrodos pode ser regulada através das hastes do porta-eletrodo de Teflon<sup>®</sup> e a tampa da célula com o auxílio de parafusos com função de trava. O contato elétrico no anodo é realizado através de um flange de latão que pressiona o substrato de Si contra o anel de vedação da cuba e a presença de parafusos rosqueados na estrutura da cuba mantém a flange de latão fixa. É importante destacar que as lâminas de Si previamente limpas, recebem uma fina camada de índio no verso da amostra, região não polida, com o intuito de melhorar o contato elétrico.

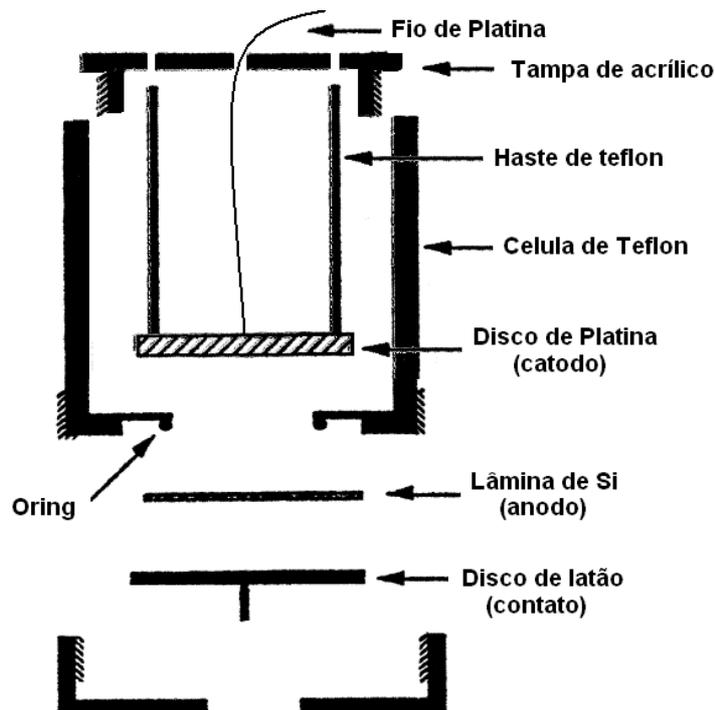


Figura 3.1 - Desenho esquemático da Seção de corte da célula eletrolítica utilizada para o processo de anodização das lâminas de Si.

Fonte: Adaptado Bisi et al (2000).

### 3.1.2 Obtenção do silício poroso pelo processo de anodização

Para a produção das amostras de PS utilizadas como matriz porosa para o crescimento dos filmes NCD, foram utilizados substratos de Si monocristalino tipo n, dopados com fósforo, com orientação cristalográfica  $\langle 100 \rangle$  e resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$ . Os eletrólitos utilizados foram HF (48%), etanol (95%) e  $\text{H}_2\text{O}$  DI na proporção (1:1:2) % em vol; uma mistura contendo 2 M HF, 2,4 M MeCN(99%) e  $\text{H}_2\text{O}$  DI nas proporções (3:1:2) e (4:1:2) e uma quarta mistura contendo 2 M HF, 2,4 M MeCN(99%), 0,25 M de TBAP e  $\text{H}_2\text{O}$  DI (PONOMAREV e LÈVY-CLÈMENT, 1998; FENG et al, 2006). 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: 56,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durante 120 min, e 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durante 60 min, utilizando as soluções de 2 M

HF, 2,4 M MeCN(99%) e H<sub>2</sub>O DI na proporção (4:1:2) e 2 M HF, 2,4 M MeCN(99%), 0,25 M de TBAP e H<sub>2</sub>O DI (%peso), respectivamente. Estes parâmetros experimentais foram escolhidos após um estudo prévio por Miranda e colaboradores (2008), sobre os efeitos causados na morfologia da amostra de acordo com a variação do tipo de Si, da resistividade, da solução eletrolítica utilizada, bem como da variação dos parâmetros experimentais utilizados durante o processo de obtenção do PS, como por exemplo o tempo de anodização e a densidade de corrente aplicada. O processo de anodização decorreu com iluminação, a partir de uma lâmpada de halogênio de 50W, localizada no topo da célula, a uma distância de aproximadamente 20 cm da amostra.

Após o término da anodização a solução eletrolítica foi retirada da cuba e foram realizados banhos sucessivos de H<sub>2</sub>O DI na amostra de PS antes mesmo desta ser retirada da cuba, com o objetivo de eliminar toda solução eletrolítica que ainda poderia estar em contato com o substrato de PS. Em seguida, a lâmina foi retirada da cuba, recebeu um novo banho com H<sub>2</sub>O DI e então foi seca com N<sub>2</sub> gasoso.

Estas amostras de PS foram utilizadas como substrato para o crescimento dos filmes NCD. Porém, antes de serem utilizadas, como substrato, o índio, existente no verso das amostras foi removido, para que não ocorresse contaminação do filme NCD durante o processo de crescimento.

As amostras de PS obtidas a partir do processo de anodização possuem 1,5 cm de diâmetro e para que fossem utilizadas como substrato no processo de crescimento dos filmes NCD foram clivadas de acordo com o desenho esquemático apresentado da Figura 3.2, e apenas os 4 pedaços internos foram utilizados como substrato para o crescimento dos filmes de diamante NCD.

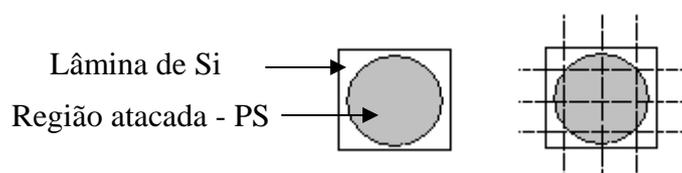


Figura 3.2 - Corte das lâminas de PS para utilização como substrato dos filmes NCD.

As amostras de PS foram caracterizadas por MEV para investigação da topografia e também para visualização da profundidade de ataque destas amostras através da seção de corte transversal. A outra técnica de caracterização utilizada, porém não muito explorada, foi a espectroscopia de espalhamento Raman que foi empregada para observação da PL emitida pelo PS.

### **3.2. Crescimento do filme NCD sobre o silício poroso**

Os substratos de PS foram submetidos a um pré-tratamento em solução coloidal de pó de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$ , diluído em n-hexano e previamente disperso em banho ultrasônico. Este procedimento, também chamado de “semeadura” ou *seeding*, aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos de diamante formados no substrato.

Os filmes NCD foram depositados a partir de uma mistura de Argônio (Ar), Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e Metano ( $\text{CH}_4$ ), para um fluxo total de 200 sccm (*standard cubic centimeter per minute* - centímetro cúbico por minuto). Porém, além de entrar 200 sccm dos gases precursores do crescimento do filme NCD pelo fluxo principal, utilizou-se também, durante o crescimento destes filmes, fontes adicionais de carbono. Em alguns experimentos foi utilizada uma fonte adicional de  $\text{CH}_4$  próxima à amostra de PS e em outros o CVR como fonte de carbono sólida. Tanto para os experimentos realizados com o uso de uma fonte adicional gasosa quanto para o uso de uma fonte sólida de carbono foram realizadas algumas variações em parâmetros experimentais nos processos de obtenção do filme NCD, com a intenção de encontrar os melhores parâmetros experimentais para o crescimento e infiltração do NCD nos poros do substrato. Entre estas variações, destacam-se, por exemplo, a posição do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  em relação à amostra de PS, a concentração de  $\text{CH}_4$  que sai deste fluxo, e no caso da fonte sólida de carbono, houve a variação do CVR de acordo com o índice de HTT, sendo utilizados os de 1300, 1500 e 2000°C. Entretanto, alguns parâmetros foram mantidos fixos para todos os experimentos, entre eles a temperatura do substrato mantida a 700° C e a pressão no interior da câmara em 30 Torr. A distância do substrato aos filamentos foi ajustada em aproximadamente 4 mm e a distância dos filamentos até o fluxo principal foi mantida em 7 mm. Vale ressaltar que para a obtenção dos filmes

NCD foram utilizadas as técnicas CVD/CVI associadas e, principalmente, que os filmes foram crescidos e infiltrados nos substratos de PS com apenas 60 min de crescimento.

### **3.2.1 Crescimento de filmes NCD através dos processos CVD/CVI assistidos por filamento quente**

Os filmes NCD foram crescidos sobre PS, que serviu como matriz para deposição e infiltração destes filmes resultando nos materiais compósitos NCD/PS, para aplicação eletroquímica, mais especificamente resultando nos eletrodos porosos de NCD. Estes filmes foram obtidos a partir das técnicas CVD/CVI associadas, utilizando um reator HFCVD desenvolvido pelo grupo DIMARE (SILVA, 2007), que posteriormente foi modificado para CVI para utilização destas técnicas associadas. A modificação no reator consistiu em acrescentar uma entrada de gás  $\text{CH}_4$ , cujo fluxo deveria ser liberado próximo à amostra de PS. A Figura 3.3 ilustra o desenho esquemático do reator CVD assistido por filamento quente, adaptado para crescimento CVI que foi utilizado para depositar e infiltrar filmes NCD nas amostras de PS estudadas neste trabalho (GLASER et al, 2004). Esta nova entrada de gás foi denominada fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ . Feitas as modificações, o sistema foi adaptado para possibilitar a entrada deste fluxo adicional tanto abaixo da amostra, que foi denominado “sob”, como possibilitar a entrada do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  exatamente acima da amostra, que neste caso foi denominado “sobre”. Desta forma, foi possível realizar experimentos ora utilizando fluxo “sob”, ora “sobre” a amostra e avaliar a influência destes no crescimento e infiltração dos filmes NCD no substrato de PS. Porém, para obter os parâmetros experimentais mais adequados para o crescimento destes filmes e também para uma avaliação mais sistemática deste processo, foram realizadas algumas variações nos fluxos dos gases reagentes, que serão mostradas em mais detalhes nas seções seguintes.

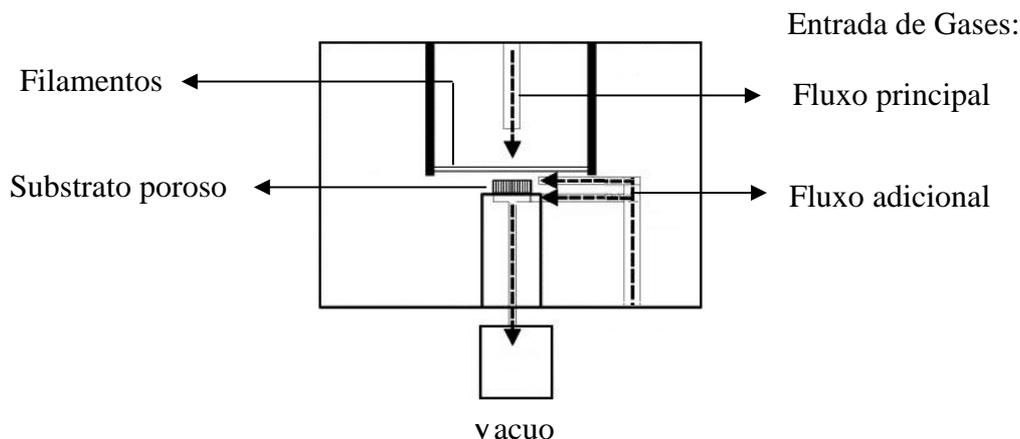


Figura 3.3 Desenho esquemático da disposição interna do reator CVI.

Fonte: Adaptada de Glaser et al (2004).

Além de utilizar o reator nas configurações “sob” e “sobre” para obter filmes NCD infiltrados nos poros do PS, foram obtidos filmes utilizando uma fonte sólida de carbono, o CVR. Neste caso, a única entrada de gás foi através do fluxo principal onde foram utilizados diferentes volumes de  $\text{CH}_4$ , em uma mistura de  $\text{H}_2$  e Ar, para uma concentração fixa de 90 % vol de Ar em um fluxo de 200 sccm, assim como para os crescimentos em que foi utilizado fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  próximo da amostra, porém a fonte adicional de carbono neste caso foi o CVR. Como já foi citado no item anterior, 3.2, foram utilizados três CVR diferentes, ou seja, obtidos em HTT de 1300, 1500 e 2000°C com o intuito de analisar a influência destes no crescimento dos filmes NCD. Os parâmetros experimentais para obtenção destes filmes, como número de filamentos, distância entre amostra e filamento, pressão, temperatura e principalmente o tempo de deposição do filme foram mantidos os mesmos, a única diferença neste caso foi a fonte de carbono utilizada durante o crescimento dos filmes NCD.

O reator HFCDV utilizado nos experimentos é apresentado nas Figuras 3.4 e 3.5 que mostram a foto da parte interna do reator e seu fluxograma, respectivamente. Neste reator existem, três conexões, uma superior para entrada dos gases, Figura 3.4 (3), considerada a entrada do fluxo principal, por onde entram Ar,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , entrada esta que termina próxima aos filamentos, e duas inferiores, na região do substrato para entrada do fluxo adicional gasoso e outra para a exaustão dos gases, que é ligada à

bomba de vácuo. A região dos filamentos está representada na Figura 3.4 pelo número (2). Em todos os experimentos foram utilizados cinco filamentos retos de tungstênio com diâmetro de 123  $\mu\text{m}$ , que foram dispostos lado a lado com uma distância de 7 mm entre si. Logo abaixo, posição (1) está o porta-substrato de molibdênio onde é colocada a amostra de PS para o crescimento do filme NCD.

O sistema possui um Pirani e um barômetro do tipo Bourdon para a medida da pressão interna na câmara. O sistema também possui controladores de fluxo de massa (MKS modelo 1149) para a injeção de gases na câmara. Os controladores são conectados a um controle central (MKS modelo 247C). A temperatura de crescimento é atingida com aplicação de corrente, a partir de uma fonte DC Suplitech modelo FA 5040 (fonte Corrente Contínua, 0-50 V e 0-40 A) e de um regulador de voltagem (Variac) modelo TDGC2 de 5 kVA, trabalhando na faixa de 0 a 250 V. A fonte foi utilizada para o aquecimento dos filamentos e o Variac foi utilizado para obter aquecimento adicional do substrato. Os aquecimentos foram obtidos através do aquecimento dos eletrodos de cobre que sustentam o porta-filamentos e o porta-substrato, respectivamente. O aquecimento adicional permitiu que a temperatura desejada para a superfície do substrato fosse atingida utilizando o mesmo número de filamentos e a mesma corrente em todos os experimentos. A corrente aplicada nos filamentos foi fixada na faixa de 15 A e assim mantida, garantindo que o aquecimento dos filamentos fosse mantido constante e, por consequência, a quantidade de radicais formadas no mesmo fosse aproximadamente constante, desde que mantido os outros parâmetros, como por exemplo, a concentração dos gases metano e hidrogênio. A temperatura da superfície do substrato foi controlada por um termopar de cromel-alumel, marca Ecil, tipo K com bainha de Inconel de 1/16", que foi posicionado ao lado da amostra de PS como pode ser visto na Figura 3.4 número (4).

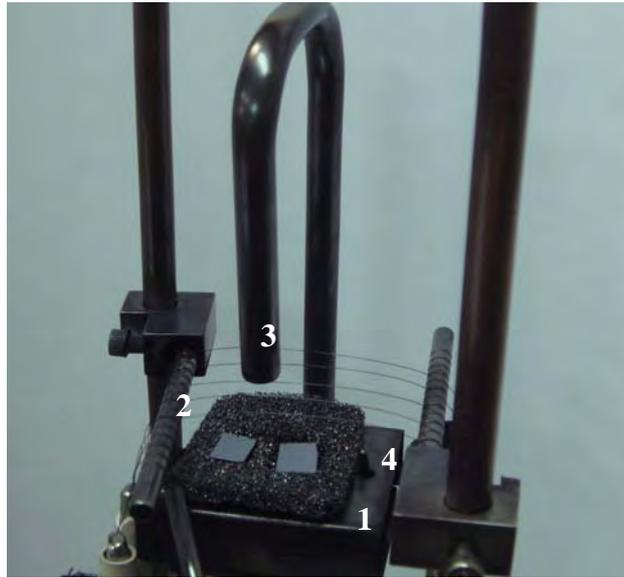


Figura 3.4 - Foto da parte interna do Reator HFCVD utilizado para as deposições de filmes NCD, e as adaptações a reator CVI.

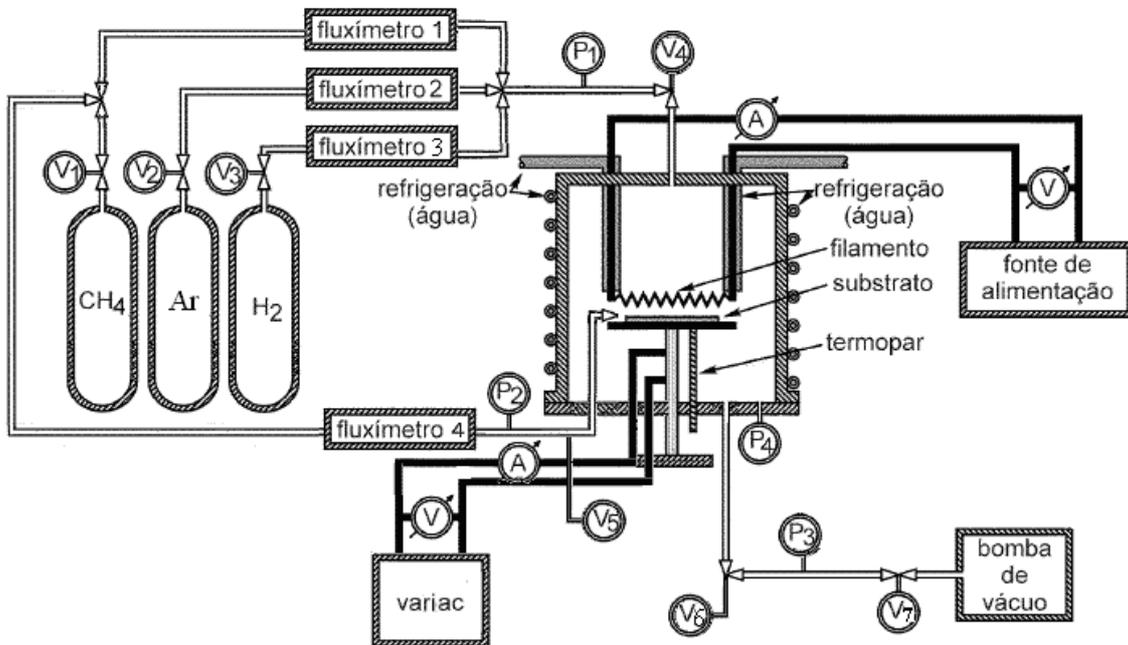


Figura 3.5 - Desenho esquemático do funcionamento do reator.

A Figura 3.5 representa de maneira geral o fluxograma do processo de crescimento dos filmes NCD utilizando o reator CVD/CVI, onde são mostrados os fluxímetros, fonte de alimentação, variac, bomba de vácuo, além do sistema de refrigeração.

Nos tópicos a seguir são descritas de forma detalhada as configurações dos reatores, as concentrações gasosas utilizadas nos fluxos principal e adicional, bem como os detalhes em relação aos crescimentos em que foram utilizadas fontes sólidas de carbono e suas variações para obtenção dos filmes NCD crescidos e infiltrados nos poros do PS.

### **3.2.1.1 Crescimento de filmes NCD utilizando fonte adicional de carbono nas configurações “sob” e “sobre”**

As amostras de PS utilizadas como substrato para o crescimento e infiltração dos filmes NCD foram preparadas a partir do processo de anodização das lâminas de Si tipo n (100) com resistividade de 1-20  $\Omega\text{cm}$ , utilizando solução 2M HF; 2,4 M MeCN(99%); 0,25M de TBAP e H<sub>2</sub>O DI, com densidade de corrente de  $J= 100 \text{ mA/cm}^2$ , e tempo de anodização de 60 min, conforme apresentado neste capítulo, no tópico 3.1.2, obtenção do PS e 3.2, preparo do substrato de PS para utilização como matriz porosa no crescimento dos filmes NCD.

A diferença básica entre as configurações “sob” e “sobre” adotadas para o crescimento dos filmes NCD em PS utilizando o reator CVD/CVI foi a posição em que o fluxo adicional de CH<sub>4</sub> era liberado em relação à amostra. Na configuração “sob”, o fluxo adicional de CH<sub>4</sub> foi posicionado exatamente abaixo da amostra e na configuração “sobre” o fluxo adicional ficou bem acima da amostra, porém abaixo dos filamentos. A seguir são descritos de forma mais detalhada os dois tipos de configuração utilizados para obtenção dos filmes NCD a partir do uso de fontes adicionais de CH<sub>4</sub>.

#### ***A) Configuração “sob”***

Para o crescimento dos filmes NCD em PS utilizando o reator CVD/CVI na configuração “sob”, o fluxo adicional de CH<sub>4</sub> foi posicionado abaixo da amostra de PS e, para permitir que o fluxo chegasse até a amostra, foi utilizado como porta substratos

uma placa de molibdênio com furos ao longo de sua extensão. O desenho esquemático com a disposição interna do reator na configuração “sob” pode ser visto na Figura 3.6 (a), onde cada item é representado por um número. Nesta figura, os números destacam a entrada de gases (1), que denominamos de fluxo principal e que ocorre próxima da região de ativação, ou seja, acima dos filamentos de tungstênio (2), que estão posicionados perpendicularmente aos eletrodos (3) e mantidos tensionados através de pequenos pesos revestidos com material cerâmico (4). A amostra de PS (5) foi posicionada sobre o porta substrato de molibdênio (6) e bem abaixo do fluxo principal. A placa de molibdênio possui uma abertura lateral que permite a entrada de uma pequena tubulação (7) que é responsável pela liberação do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  bem abaixo da amostra de PS. A placa de molibdênio possui ainda furos ao longo de sua extensão permitindo que o fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  chegue até a amostra fluindo com mais facilidade através destes furos. O termopar (8), que foi utilizado para medir a temperatura da amostra, chega até o porta substrato e encosta na amostra através de uma abertura no porta substrato.

### ***B) Configurações “sobre”***

Para o crescimento dos filmes NCD utilizando a configuração “sobre” a posição do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  ficou exatamente acima da amostra, como pode ser conferido na Figura 3.6 (b), que possui os mesmos itens descritos na Figura 3.6 (a), porém com duas diferenças básicas, que são o porta substrato e a posição em que o fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  está em relação a amostra. Nesta configuração a tubulação responsável pela liberação do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  (7) fica bem acima da amostra e por isto não existe a necessidade do porta substrato (6) possuir furos ao longo de sua extensão, podendo ser utilizada uma placa de molibdênio com apenas uma abertura para que o termopar passe através desta permitindo que ele fique próximo a amostra de PS.

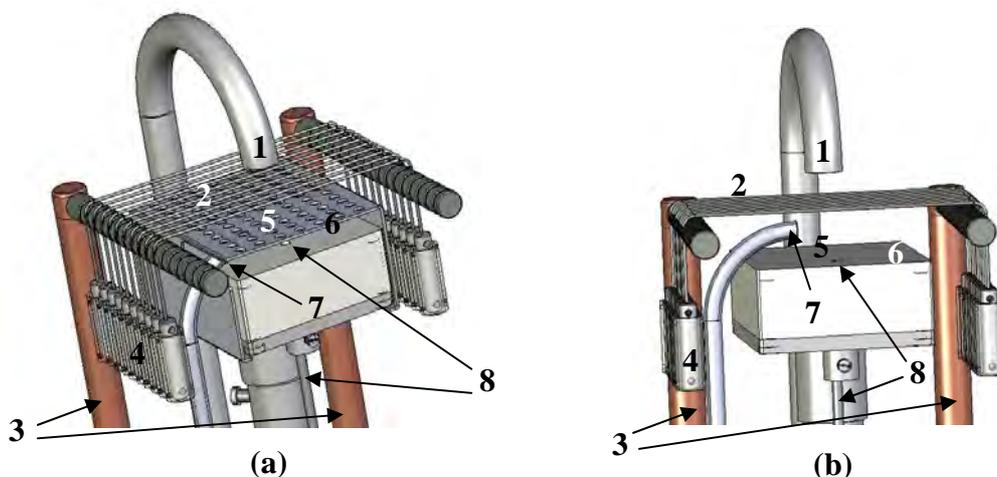


Figura 3.6 - Desenho esquemático da parte interna do reator CVD e as modificações para CVI, destacando a posição do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  para o crescimento do filme NCD, (a) configuração denominada “sob”, fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ , localizado logo abaixo a amostra e, (b) configuração denominada “sobre”, fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  localizado acima da amostra. As numerações destacadas nas imagens (a) e (b) desta figura se referem a: 1- entrada de gases através do fluxo principal; 2- filamentos; 3- eletrodos responsáveis pelo aquecimento dos filamentos; 4- pesos de sustentação dos filamentos; 5- posição do substrato de PS durante o crescimento do filme NCD; 6- porta substrato para amostra de PS; 7- entrada do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ ; 8- termopar.

Para as duas configurações “sob” e “sobre” utilizadas neste trabalho para obtenção dos filmes NCD, foram adotados alguns parâmetros que foram mantidos fixos durante todos os experimentos. Porém, a concentração do fluxo de metano foi variada tanto no fluxo principal quanto no fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ . Estes valores podem ser conferidos através da Tabela 3.1, onde estão especificadas as concentrações utilizadas na mistura de gases do fluxo principal e as alterações do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  que foram utilizadas nos experimentos para obtenção dos filmes NCD considerando as duas configurações do reator, “sob” e “sobre”, respectivamente.

Tabela 3.1 - Concentração dos gases precursores do crescimento de filmes NCD, e as concentrações de metano utilizadas nos fluxos adicionais das configurações “sob” e “sobre”.

Entrada de gases precursores no Fluxo Principal			Entrada de metano no Fluxo Adicional	
			Configuração	
Ar	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SOB	SOBRE
90% vol.	9,5% vol.	0,5% vol.	0,5% vol. CH <sub>4</sub>	0,5% vol. CH <sub>4</sub>
			1,0% vol. CH <sub>4</sub>	1,0% vol. CH <sub>4</sub>
90% vol.	9,0% vol.	1,0% vol.	0,5% vol. CH <sub>4</sub>	0,5% vol. CH <sub>4</sub>
			1,0% vol. CH <sub>4</sub>	1,0% vol. CH <sub>4</sub>

Na Tabela 3.1 é mostrado que o fluxo principal, composto de gases precursores do crescimento do filme NCD, apresenta em sua mistura a seguinte composição: Ar, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Para o crescimento dos filmes NCD, foram determinados alguns parâmetros experimentais, entre eles a concentração de Ar no fluxo principal que foi mantida fixa em 90% vol. As concentrações de CH<sub>4</sub>, por sua vez, variaram entre 0,5 e 1% vol, e para manter o fluxo total em 200 sccm as concentrações de H<sub>2</sub> variaram conforme a variação de CH<sub>4</sub>. Assim, quando eram realizados experimentos com uma concentração de 0,5% vol de CH<sub>4</sub>, foi utilizado 9,5% vol de H<sub>2</sub> e 90% vol de Ar. Além disso, houve também a variação na concentração de CH<sub>4</sub> que entra pelo fluxo adicional, que assim como no fluxo principal de CH<sub>4</sub>, foi de 0,5 e 1% vol. Desta forma, quando era utilizado 90% vol. Ar, 9,5% vol de H<sub>2</sub> e 0,5% vol de CH<sub>4</sub> no fluxo principal, no fluxo adicional de CH<sub>4</sub> era utilizada uma concentração de 0,5% vol e em outros experimentos para mesma concentração de gases do fluxo principal era utilizado 1,0% vol de CH<sub>4</sub> neste fluxo adicional. O mesmo acontecia quando a concentração de metano do fluxo principal era aumentada para 1% vol. e, novamente ao utilizar 90% vol Ar, 9,0% vol. de H<sub>2</sub> e 1,0% vol de CH<sub>4</sub> no fluxo principal, era utilizado também 0,5% vol no fluxo adicional de

metano e, em outros experimentos, para mesma concentração de gases do fluxo principal era utilizado 1% vol de metano no fluxo adicional.

Para facilitar o entendimento do leitor em relação às concentrações dos gases no fluxo principal e no fluxo adicional de metano, foram denominadas as concentrações destes fluxos de acordo com a concentração de metano utilizada para o crescimento dos filmes NCD. Desta forma, os experimentos em que foram utilizadas concentrações de 0,5% vol. de CH<sub>4</sub> no fluxo principal e 0,5% vol de CH<sub>4</sub> no fluxo adicional serão representadas da seguinte maneira: 0,5% - 0,5% CH<sub>4</sub>, que representam fluxo principal e fluxo adicional, respectivamente. Lembrando que a concentração de Ar foi mantida em 90% vol. para todos os experimentos e que a concentração de H<sub>2</sub> variou conforme a concentração de CH<sub>4</sub> variava no fluxo principal, com o intuito de manter um total de 200 sccm no fluxo principal. As denominações adotadas para todas as concentrações utilizadas tanto na configuração “sob” quanto na configuração “sobre” podem ser conferidas na Tabela 3.2 que é um resumo da Tabela 3.1.

Tabela 3.2 Tabela resumida da concentração de metano utilizada nos fluxos principal e adicional durante o crescimento dos filmes NCD, e a maneira como estes fluxos serão denominados no decorrer desta dissertação.

<b>CH<sub>4</sub> no Fluxo Principal</b>	<b>CH<sub>4</sub> no Fluxo Adicional</b>	<b>Denominado</b>
<b>0,5%</b>	<b>0,5%</b>	<b>0,5% – 0,5% CH<sub>4</sub></b>
	<b>1,0%</b>	<b>0,5% – 1,0% CH<sub>4</sub></b>
<b>1,0%</b>	<b>0,5%</b>	<b>1,0% – 0,5% CH<sub>4</sub></b>
	<b>1,0%</b>	<b>1,0% – 1,0% CH<sub>4</sub></b>

Desta forma, foram obtidos quatro diferentes filmes NCD com concentrações de CH<sub>4</sub> variando de acordo com a Tabela 3.1, para cada configuração (“sob” e “sobre”) do reator.

### **3.2.1.2 Crescimento de filmes NCD utilizando fonte sólida de carbono – CVR**

As amostras de PS utilizadas como substrato para o crescimento e infiltração dos filmes NCD foram preparadas a partir do processo de anodização das lâminas de Si tipo n

(100) com resistividade de 1-20  $\Omega\text{cm}$ , utilizando solução 2 M HF, 2,4 M MeCN(99%) e H<sub>2</sub>O DI na proporção (4:1:2), com densidade de corrente de  $J=56,5 \text{ mA/cm}^2$ , e tempo de anodização de 120 min, conforme apresentado anteriormente neste capítulo.

Para os crescimentos de filme NCD obtidos a partir do uso de uma fonte sólida de carbono, foram utilizadas amostras de CVR com diferentes HTT, que denominamos CVR 1300, 1500 e 2000°C, de acordo com a HTT utilizada no processo de obtenção das mesmas. Para cada tipo de CVR utilizado foram alterados os fluxos de CH<sub>4</sub> provenientes da mistura de gases precursores que entram no reator através do fluxo principal. Esta variação do fluxo de metano foi realizada com o intuito de avaliar a influencia do CVR durante o processo de deposição e infiltração dos filmes NCD e, conseqüentemente, comparar a influencia entre os diferentes CVR utilizados para o crescimento dos filmes. Na Tabela 3.3 são apresentadas as composições dos gases precursores utilizados para obtenção dos filmes NCD. É importante ressaltar que para cada tipo de CVR utilizado, como fonte adicional de carbono foram realizados 3 experimentos com diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>. Desta forma, foram obtidas 9 amostras de material compósito NCD/PS, que foram analisados e caracterizados de acordo com as qualidades e defeitos que apresentaram em suas estruturas.

Tabela 3.3 - Concentrações dos gases precursores utilizados para obtenção dos filmes NCD.

<b>Mistura de gases precursores no fluxo principal</b>		
<b>Ar</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
	10,0% vol.	0
90,0% vol.	9,5% vol.	0,5% vol.
	9,0% vol.	1% vol.

As amostras de CVR utilizadas nos experimentos como fonte sólida de carbono foram cortadas em tamanhos de aproximadamente (3x3) cm e foram feitas pequenas cavidades na superfície destes materiais para que as amostras de PS e Si ficassem dispostas sobre o mesmo. Em seguida, o CVR com as amostras de PS e Si previamente limpas e com pré-tratamento foi posicionado no porta substrato, Figura 3.4. O CVR com os substratos de PS e Si foram mantidos a uma distância de 4 mm dos filamentos e a distância destes até a entrada do fluxo principal foi mantida em 7 mm. Foi considerado, neste caso em

específico, que as amostras de PS estavam a uma distância de 5 mm dos filamentos, devido à cavidade que foi feita no CVR para melhor posicionamento das amostras.

### **3.3 Técnicas de Caracterização**

Neste tópico, é apresentada uma breve descrição das principais técnicas utilizadas nesta tese de doutoramento para a caracterização dos substratos de PS e também para análise dos filmes NCD depositados e infiltrados no substrato poroso.

O substrato de PS foi caracterizado quanto à morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e algumas medidas de PL destas amostras foram realizadas utilizando espectroscopia de espalhamento Raman. Os filmes NCD foram caracterizados morfológica e estruturalmente, empregando-se as técnicas de MEV e Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (FEG- *Field Emission Gun*). Para obtenção de imagens da morfologia da amostra e para análise estrutural foram utilizadas as análises de espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios X de alta resolução e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS- *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Para a caracterização eletroquímica dos filmes NCD foi utilizada a técnica de voltametria cíclica.

#### **3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura**

Para a caracterização morfológica das amostras de PS e dos filmes NCD foram utilizados três microscópios eletrônicos de varredura, sendo dois deles de fonte termo-iônica e um com fonte eletrostática de alta resolução: JEOL JSM 5310 (INPE/LAS), JEOL JSM 5900LV(LNLS/LME) e JEOL JSM 6330F (LNLS/LME), respectivamente.

Estes equipamentos foram utilizados com o propósito de investigar a morfologia formada na estrutura das camadas de PS com a variação dos parâmetros experimentais, bem como investigar a morfologia dos filmes NCD e a infiltração destes na superfície do PS.

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento muito versátil e usado comumente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade

dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. Além disso, as imagens MEV permitem a análise dos materiais com elevada profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. Desta forma, além de possibilitar a análise da morfologia superficial das amostras, foi essencial para analisar também as seções de corte transversal tanto das amostras de PS quanto dos filmes NCD, permitindo verificar as interfaces do substrato PS/Si e do filme NCD/PS, possibilitando uma análise mais detalhada do material.

### **3.3.2. Espectroscopia Raman e de fotoluminescência**

Os espectros de espalhamento Raman, nesta tese, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS/INPE. A energia de excitação do laser de  $\text{Ar}^+$  foi de 2,41 eV, correspondente ao comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser é da ordem de 5  $\mu\text{m}$ . Essa técnica foi importante para a investigação de propriedades físicas como a PL associada a micro e/ou nanoestrutura do PS. Além disso, foi possível também fazer a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes NCD depositados e infiltrados nos substratos de PS, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino. Os alvos principais nesta caracterização são a análise do comportamento da PL em relação ao processo de preparação das amostras de PS utilizando espectros de espalhamento Raman numa varredura no intervalo de 300 a 8000  $\text{cm}^{-1}$ , e a confirmação da presença de diamante nos filmes crescidos sobre o PS.

### **3.3.3. Difração de raios X de alta resolução**

Os difratogramas DRX deste trabalho foram obtidos usando um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação  $\text{CuK}\alpha$ , localizado no LAS/INPE. Os espectros foram coletados com um passo de  $0,02^\circ$  e 2,0 de integração. Os valores de  $2\theta$  utilizados na varredura variaram de  $10^\circ$  a  $120^\circ$ . As análises de difração de raios-X de ângulo

rasante (GIXRD – *Grazing Incidence X Ray Diffraction*) foram obtidas por um equipamento Philips X'Pert MRD com valores de  $2\theta$  variando entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$  e ângulos de incidência de  $0,5^\circ$ . Esta técnica foi importante para se analisar estruturalmente os filmes NCD depositados sobre PS, bem como a variação dos resultados a partir das diferentes formas de obtenção dos filmes de NCD pela utilização da técnica CVD/CVI.

#### **3.3.4. XPS**

Neste trabalho a técnica de XPS foi utilizada para analisar a superfície das amostras de CVR nas diferentes HTT antes que as mesmas fossem utilizadas como fonte adicional de carbono nos processos CVD/CVI. Além disso, a técnica foi utilizada também para caracterizar os filmes NCD/PS crescidos a partir do uso dos diferentes CVR. Para tanto, foi utilizado o equipamento instalado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas), usando um Monocromador SGM (*Spherical Grating Monochromator*), onde os picos C1s, O1s e N1s foram detectados usando cristal de InSb (111) com 1840 eV, para uma energia fixa de 23,5 eV e 58,7 eV em uma pressão de  $2.2 \times 10^{-8}$  mbar. Os valores das energias de ligação foram calibrados com respeito aos picos padrões de Ag4d5/2 e Au4f7/2.

#### 4 OBTENÇÃO DO SILÍCIO POROSO POR ATAQUE ELETROQUÍMICO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões da obtenção do PS a partir do processo de anodização em lâminas de Si monocristalino, utilizando diferentes soluções eletrolíticas à base de HF. Estes resultados se referem não só às amostras utilizadas como matriz porosa para o crescimento dos filmes NCD, que é sem dúvida a parte mais importante deste capítulo, mas aborda também todo estudo preliminar em relação à obtenção do PS, abrangendo a utilização dos diferentes tipos de Si monocristalino, as soluções eletrolíticas utilizadas e as variações dos parâmetros experimentais até obtenção dos dois tipos de amostras de PS utilizados como substrato para o crescimento dos filmes NCD.

Para alcançar as morfologias de PS mais adequadas para o crescimento de NCD, alguns estudos foram realizados, primeiramente utilizando lâminas de Si do tipo p e também do tipo n, com solução à base de HF, porém utilizando dois tipos de aditivos diferentes, etanol e MeCN.

Com os resultados obtidos a partir deste estudo inicial, foi possível realizar a primeira eliminação, em relação ao tipo de Si. Pois, devido aos resultados não satisfatórios em relação à eficiência de ataque nas lâminas de Si tipo p, estas não foram utilizadas. Foi determinado então, que seriam utilizadas lâminas de Si tipo n. No entanto, um novo estudo foi realizado em relação às resistividades das amostras. Assim, foram utilizadas lâminas com baixa resistividade e com alta resistividade, 0,3-0,5  $\Omega\text{cm}$  e 1-20  $\Omega\text{cm}$ . Estudou-se o ataque destas amostras com as mesmas soluções utilizadas inicialmente. Com isso, foi possível realizar duas novas eliminações em relação à resistividade do Si e também foi possível definir qual solução eletrolítica seria utilizada durante o processo de anodização.

Uma vez determinado, que seriam utilizadas lâminas de Si tipo n com resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$  e que a solução para os ataques eletroquímicos seria a base de HF com MeCN, iniciou-se um novo estudo em relação a obtenção do PS. Foi variada a concentração da solução e também os parâmetros experimentais como tempo de ataque e densidade de corrente utilizadas durante o processo de anodização. Novas eliminações e ajustes de

parâmetros experimentais também foram realizados até obtenção das amostras finais de PS. Estes resultados preliminares são apresentados de forma sucinta nos próximos tópicos deste capítulo, apenas para orientar o leitor em relação à obtenção do PS utilizado como matriz porosa.

É importante destacar que o critério utilizado para eliminação das amostras de PS obtidas a partir dos diferentes tipos de Si monocristalino e das soluções utilizadas durante o processo de anodização foram a partir da análise da morfologia do ataque, ou seja, a partir da caracterização por MEV, uma vez que o objetivo era obter amostras de PS com uma morfologia superficial de poros pouco profundos, porém, com diâmetro de poros maiores do que os apresentados convencionalmente na literatura, o que certamente exigiu um estudo sistemático e criterioso. Essa morfologia de poros adequada de PS para o crescimento de NCD se justificou para que a matriz PS permitisse um crescimento de filme uniforme que recobrisse toda a superfície da amostra desde as paredes, o plano no fundo dos poros e os planos superiores em um processo de infiltração sem que os poros fossem fechados pelo filme de NCD.

Estes equipamentos foram utilizados com o propósito de investigar a morfologia formada na estrutura das camadas de PS com a variação dos parâmetros experimentais, bem como investigar a morfologia dos filmes NCD e a infiltração destes na superfície do PS.

#### **4.1 Estudos preliminares para obtenção do silício poroso**

O mecanismo de formação do PS ainda não é totalmente entendido e em geral depende do nível de dopagem do cristal de Si, da concentração da solução eletrolítica, do tipo de Si, da densidade de corrente e do tempo de anodização do processo. Com a intenção de estudar estas variações, foram produzidos vários conjuntos de amostras de PS.

Inicialmente, o estudo foi realizado utilizando dois tipos de lâminas de Si, tipo p e tipo n, com resistividades muito próximas 5-10  $\Omega\text{cm}$  e 1-20  $\Omega\text{cm}$ , respectivamente. Estas lâminas de Si foram submetidas ao processo de anodização utilizando dois tipos de solução eletrolítica a base de HF, uma delas contendo HF; etanol e H<sub>2</sub>O DI, na

proporção (1:1:2) % vol. e uma segunda solução contendo 2M HF; 2,4 M MeCN e H<sub>2</sub>O DI, na proporção (3:1:2), com o intuito de comparar os diferentes resultados que as soluções a base de HF poderiam proporcionar à medida que fossem utilizados diferentes aditivos nestas soluções. Assim, na Figura 4 são apresentadas imagens MEV de quatro amostras de PS, obtidas a partir do processo de anodização, em que foi aplicada uma densidade de corrente de 56 mA/cm<sup>2</sup> durante 10 min. As imagens (a) e (b) da Figura 4.1, representam o substrato de PS obtido a partir do uso de lâminas de Si tipo n, com resistividade 1-20 Ωcm, atacadas com as soluções de HF-etanol e HF-MeCN, respectivamente; e as imagens (c) e (d) foram obtidas a partir do uso de lâminas de Si do tipo p, com resistividade 5-10 Ωcm, utilizando também as soluções de HF-etanol, e HF-MeCN, respectivamente.

É importante lembrar que, quando utilizadas lâminas de Si tipo n, os processos de anodização foram realizados sob iluminação, ao contrário do que foi feito quando utilizadas lâminas de Si tipo p, onde a célula de Teflon® foi completamente vedada de luz, conforme descrito no Capítulo 3.

Diante destes resultados preliminares, pode-se fazer algumas comparações em relação às imagens apresentadas na Figura 4.1. Considerando as amostras de PS apresentadas nas imagens (a) e (b), Figura 4.1, obtidas a partir do mesmo tipo de substrato (Si tipo n) e com as mesmas condições de anodização, (tempo e densidade de corrente), variando apenas o tipo de eletrólito, HF-etanol e HF-MeCN, respectivamente, verifica-se que a morfologia superficial das amostras de PS, são muito diferentes, o que pode ser explicado pela tensão superficial de cada solução. O fato da MeCN possuir uma tensão superficial mais elevada que o etanol, pode resultar na passivação da superfície do Si fazendo com que a camada de PS seja formada mais lentamente e, portanto, com maior uniformidade que camadas obtidas pela utilização do eletrólito HF-etanol, conforme discutido por Kang et al, 2003.

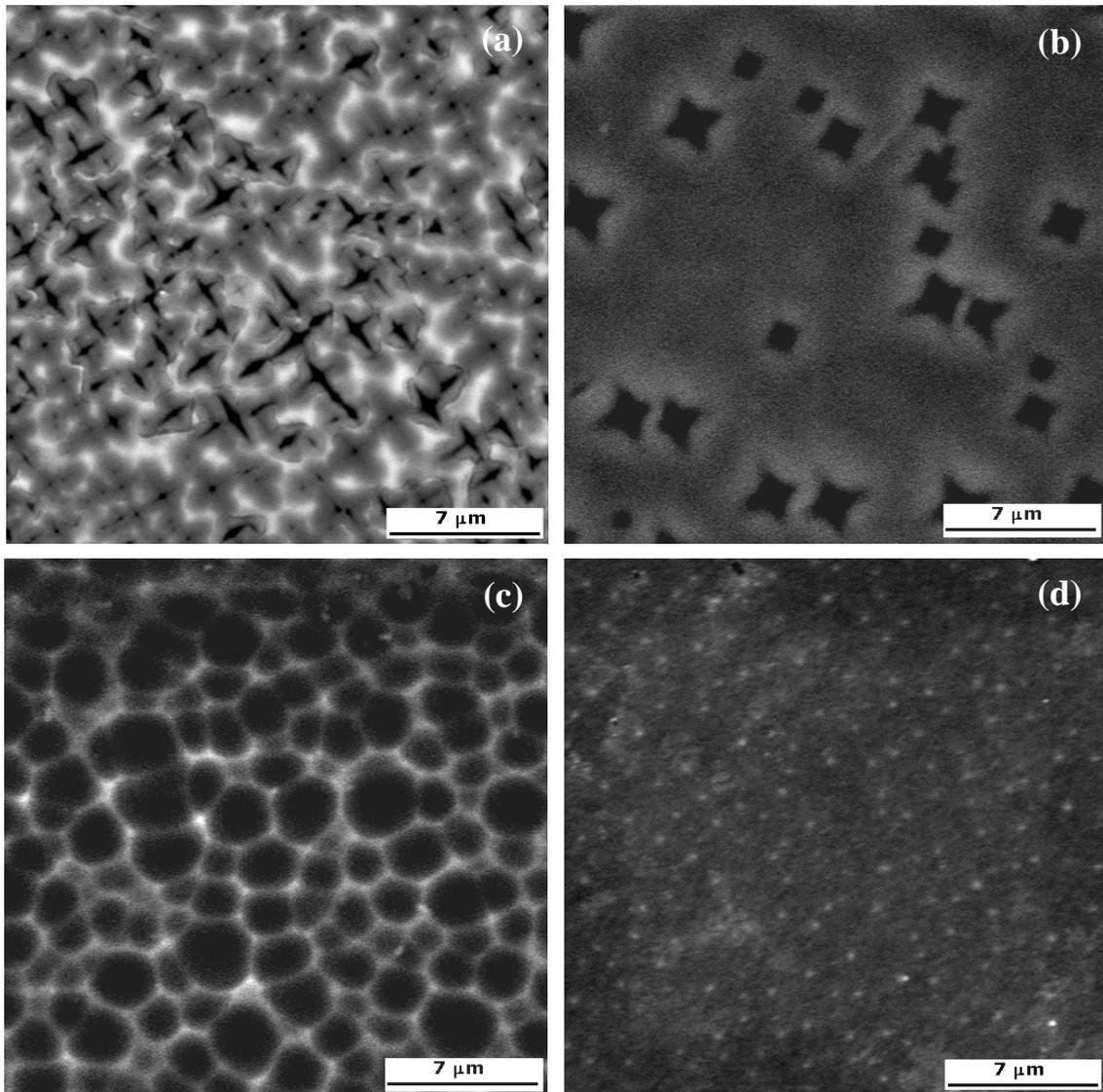


Figura 4.1 - Imagens MEV da morfologia superficial do PS (a) HF-etanol e (b) HF-MeCN, em Si tipo n, 1-20  $\Omega$ cm e; (c) HF-etanol e (d) HF- MeCN, em Si tipo p, 5-10  $\Omega$ cm .

Estes resultados experimentais mostram ainda que as concentrações das soluções, HF-etanol e HF- MeCN, não foram adequadas para obter um ataque efetivo no processo de anodização dos substratos de Si tipo p. Observando as amostras de PS obtidas a partir do Si tipo p, imagens (c) e (d), pode-se verificar que a amostra atacada com solução HF-etanol, apresenta ataque em sua superfície, no entanto, este ataque formou uma

camada de PS muito superficial, conforme ilustrado na imagem (c). Este fato ocorreu tanto para amostras com alta resistividade ( $\rho=5-10 \Omega\text{cm}$ ), como são mostradas na Figura 4.1 (c) e (d), como em amostras com baixa resistividade ( $\rho =0,01-0,02 \Omega\text{cm}$ ).

Visto que, as concentrações das soluções eletrolíticas utilizadas para obtenção do PS, não apresentaram o efeito de ataque esperado com formação de camada porosa quando utilizadas as lâminas de Si tipo p, e que este fato ocorreu independente do aditivo adicionado à solução de HF, decidiu-se continuar os estudos utilizando apenas lâminas de Si tipo n, porém, com duas resistividades diferentes, 1-20  $\Omega\text{cm}$  e 0,3-0,5  $\Omega\text{cm}$ .

Assim, com o intuito de comparar as amostras de PS já existentes, obtidas a partir do uso de lâminas de Si com resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$ , conforme apresentado na Figura 4.1, imagens (a) e (b), foram produzidas novas amostras de PS, nas mesmas condições de anodização, utilizando lâminas de Si tipo n com resistividade 0,3-0,5  $\Omega\text{cm}$ . Os resultados obtidos a partir do uso de lâminas de Si com menor resistividade, ou seja, a partir do uso de lâminas com nível de dopagem maior, são apresentados na Figura 4.2, imagens (a) e (b) que representam as amostras de PS obtidas a partir do uso de HF-etanol e HF-MeCN, respectivamente. Comparando as imagens (a) das Figuras 4.1 e 4.2, que diferem apenas na resistividade das lâminas de Si utilizadas, pode-se verificar que amostras menos resistivas, ou seja, com maior número de dopantes, Figura 4.2 (a), são atacadas mais rapidamente que amostras menos dopadas. Isso se deve à maior concentração de defeitos existentes na estrutura do Si, que são atacados preferencialmente durante o processo de anodização, resultando em uma porosidade superficial mais homogênea. Este mesmo efeito pode ser conferido quando comparadas as amostras das imagens (b) das Figuras 4.1 e 4.2, que também apresentam as mesmas condições experimentais, porém em lâminas de Si com diferentes resistividades, assim como apresentado nas imagens (a) destas mesmas Figuras 4.1 e 4.2.

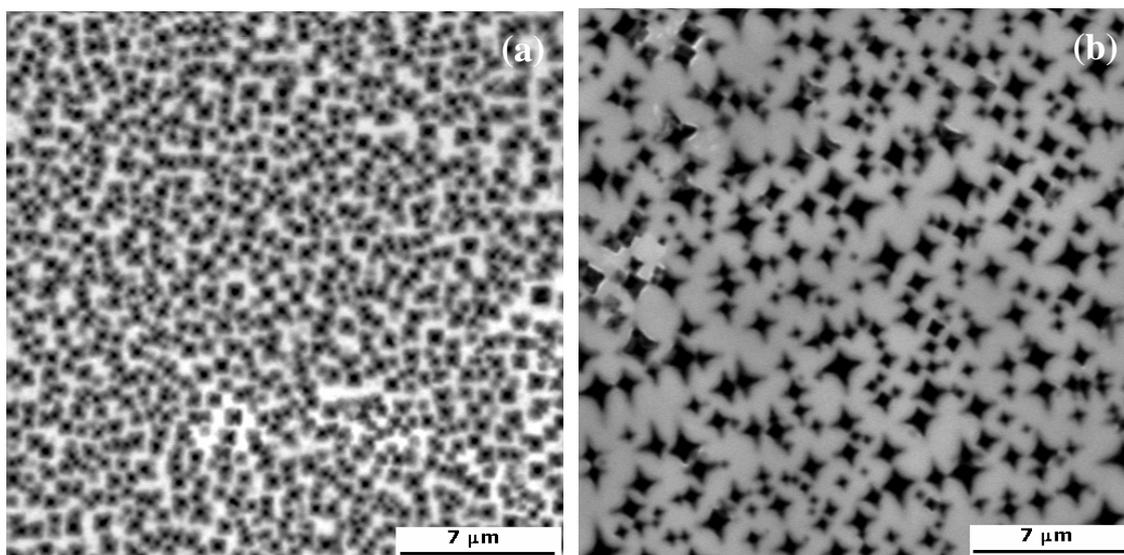


Figura 4.2 - Imagens MEV da morfologia do PS (a) HF-etanol e (b) HF-MeCN, em Si tipo n, 0,3-0,5  $\Omega\text{cm}$ .

Outro estudo realizado, foi a variação da densidade de corrente aplicada em função do tempo. Para os resultados apresentados até então, aplicou-se uma densidade de corrente relativamente alta,  $J=56,5 \text{ mA/cm}^2$  para um curto intervalo de tempo. Decidiu-se então aplicar uma densidade de corrente menor por um período de tempo de anodização maior. Neste caso, o interesse foi investigar o resultado do ataque das lâminas de Si tipo n com diferentes níveis de dopagem, utilizando as mesmas soluções eletrolíticas empregadas nos ataques eletroquímicos apresentados anteriormente, porém modificando estes dois parâmetros experimentais, densidade de corrente e tempo de anodização.

Assim, a Figura 4.3 apresenta imagens MEV obtidas pelo processo de anodização, utilizando como substrato o Si tipo n com as duas resistividades, 1-20  $\Omega\text{cm}$  e 0,3-0,5  $\Omega\text{cm}$ . Neste processo, aplicou-se uma baixa densidade de corrente,  $J= 11\text{mA/cm}^2$  e um período de ataque mais elevado,  $t= 60 \text{ min}$ , que os aplicados para obtenção das amostras de PS apresentadas nas imagens (a) e (b) das Figuras 4.1 e 4.2.

Comparando-se as morfologias do PS obtidas nestas condições, porém com resistividades diferentes (Figura 4.3 (a), (b)  $\rho= 1\text{-}20 \Omega\text{cm}$  e (c), (d)  $\rho= 0,3\text{-}0,5 \Omega\text{cm}$ ) foi confirmado que a formação do PS é seletiva em relação ao nível de dopagem do

substrato, como afirmam Higa e Asano (1996). As amostras altamente dopadas, Figura 4.3 (c) e (d), são atacadas mais rapidamente que amostras menos dopadas. Isso se deve à maior concentração de defeitos, ou seja, átomos de boro, para o Si tipo p e de fósforo para o Si tipo n, na estrutura do Si, que são atacados preferencialmente resultando em uma porosidade superficial mais homogênea, conforme já havia sido verificado a partir da comparação das amostras de PS apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, nas imagens (a) ou imagens (b).

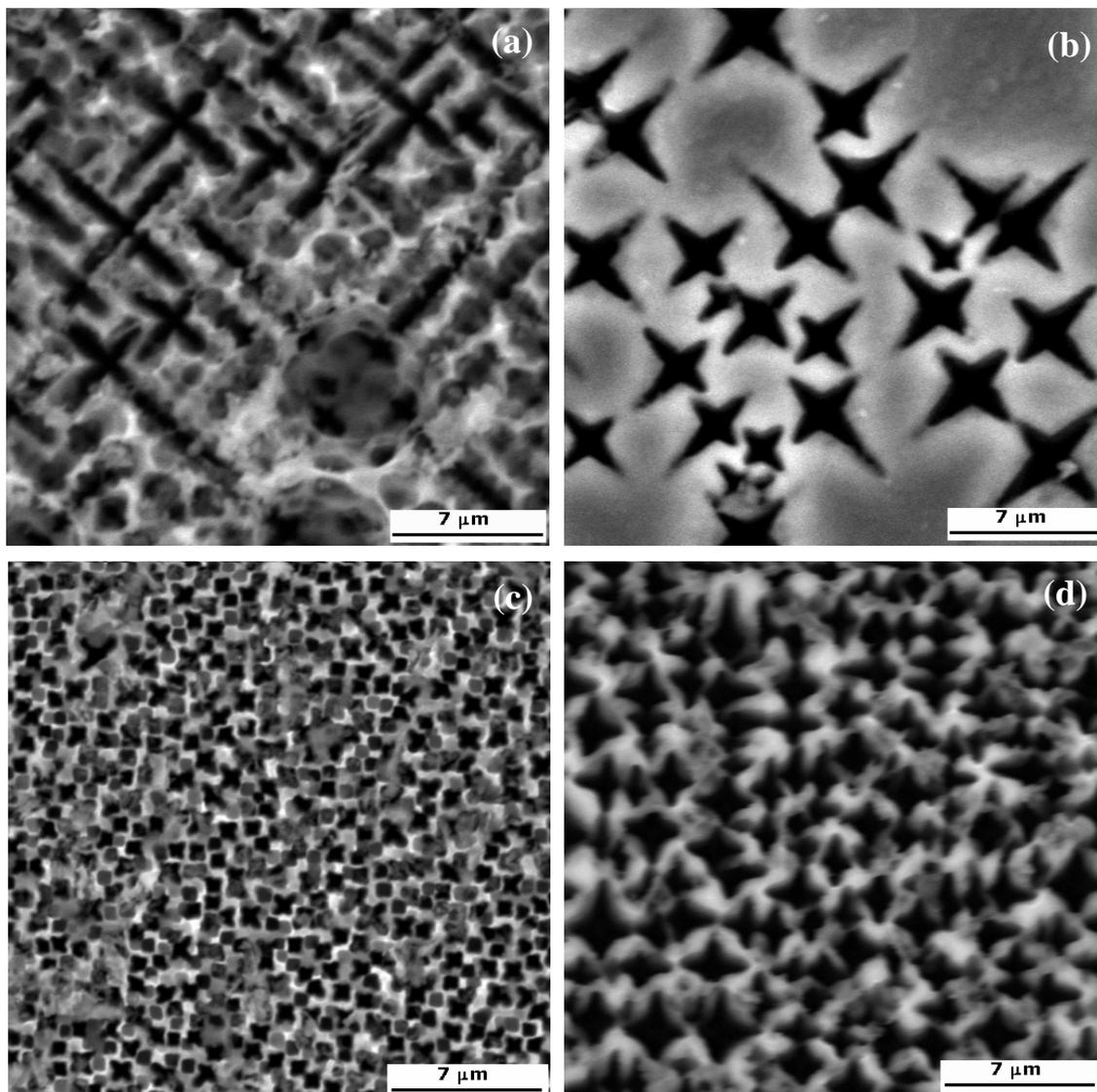


Figura 4.3 - Imagens MEV da morfologia do PS (a) e (b)  $\rho= 1-20 \Omega\text{cm}$ , anodizadas com soluções de HF-etanol e HF- MeCN, respectivamente, e; (c) e (d)  $\rho= 0,3-0,5 \Omega\text{cm}$ , anodizadas com soluções de HF-etanol e HF- MeCN, respectivamente.

Levando-se em consideração a variação da densidade de corrente e do tempo de anodização, observou-se que amostras atacadas com menores densidades de corrente, porém com tempos de ataque mais elevados resultam em uma morfologia superficial mais homogênea, aumentando também a profundidade do ataque. Este efeito pode ser

observado comparando-se as amostras das Figuras 4.1 (a) e 4.3 (a), que foram obtidas a partir do mesmo tipo de substrato e mesma solução eletrolítica, porém com variações na densidade de corrente e no tempo de anodização.

Para analisar e entender os resultados obtidos a respeito das amostras de PS, algumas explicações sobre a formação destas camadas são fundamentais. Ainda que seja aceito que a formação dos poros ocorra a partir de defeitos e irregularidades existentes na superfície do Si, a exata dissolução química deste material ainda não é totalmente entendida. Com isto, diferentes mecanismos sobre a dissolução química do Si têm sido propostos (BISI et al, 2000; BEALE et al, 1985; LEHMANN e GOSELE, 1991). O mecanismo de oxidação e dissolução do Si tipo n é iniciado a partir dos buracos fornecidos pelos “bulk” do Si (LEHMANN e GOSELE, 1991). A concentração de buracos em lâminas de Si tipo n pode ser gerada termicamente ou pode ser obtida a partir de iluminação. A dissolução inicia pelos buracos originados no interior do “bulk” do Si e migram para interface Si/eletrolito permitindo o conseqüente ataque dos átomos de Si. Os buracos são controlados pela aplicação de corrente. A ligação Si-H, existente na superfície do Si, é atacada e uma ligação estável de Si-F é formada. É importante lembrar que o Si está sobre condições de anodização, que dependem da composição e do pH do eletrólito e que a formação do PS é observada apenas quando a densidade de corrente está abaixo da densidade de corrente crítica, JPS. O próximo passo, para formação do PS ocorre devido à alta eletronegatividade do fluoreto que desestabiliza a ligação do Si-H, aumentando a reatividade, permitindo o ataque do F<sup>-</sup> e a ligação deste ao Si seguida da geração de uma molécula de H<sub>2</sub> e da injeção de elétrons no substrato. Devido ao forte efeito de polarização do F<sup>-</sup>, a densidade eletrônica das ligações Si-Si das regiões mais profundas são reduzidas e estas ligações fracas são atacadas permitindo que o HF penetre através deles e quebre as ligações Si-Si. Os átomos remanescentes na superfície do Si estão ligados a átomos de H e conforme os ataques ocorrem, novos átomos de F se ligam a este Si-hidrogenado até que uma molécula de tetrafluoreto de Si é produzida, removendo o átomo de Si da estrutura do material. Este argumento tem o suporte da literatura, onde estudos da composição química da camada de PS, utilizando medidas de espectroscopia de infravermelho mostram que a superfície do Si é terminada

em H<sub>2</sub>, embora a ligação Si-F seja muito mais forte que a ligação Si-H. (BISI et al, 2000; RIEGER e KOHL, 1995; GOSÁLVEZ et al, 2007; PONOMAREV e LÈVY-CLÈMENT, 1998; LEHMANN, 1995; CARSTENSEN et al, 2000; LEHMANN, 2002; GOLE et al, 1998; BEALE et al, 1985; FÖLL et al, 2002).

As amostras da Figura 4.3 foram preparadas com duas diferentes soluções de HF-etanol e HF-MeCN, para duas resistividades diferentes, uma com maior nível de dopagem, e outra com nível de dopagem menor. Lembrando que, a solução de HF-etanol foi usada para preparar as amostras apresentadas nas imagens (a) e (c) e as amostras das imagens (b) e (d) foram preparadas pelo uso de HF-MeCN. As resistividades das lâminas de Si utilizadas para obtenção do PS são: 1-20 Ωcm para as amostras (a) e (b) e 0,3-0,5 Ωcm para as amostras (c) e (d).

Para uma investigação mais detalhada, pode-se observar nas imagens (a) e (b) da Figura 4.3, que a camada de PS formada em solução de HF-MeCN, imagem (b), é claramente menos rugosa que a obtida com a solução de HF-etanol. Além disso, a morfologia dos poros formados em HF-etanol, apresenta uma superfície ramificada que se propaga perpendicularmente a sua direção principal de crescimento. Kang et al, 2003 mostrou que a tensão da superfície do MeCN é maior que a tensão do etanol e presume que por causa deste aumento da tensão superficial, moléculas de MeCN podem passivar a superfície do Si e prevenir o processo de ataque.

Como mencionado anteriormente, após a quebra da ligação Si-Si a superfície remanescente, Si-H, produz uma superfície de Si hidrofóbico. Entretanto, em solução aquosa de HF, a competição entre o OH<sup>-</sup> e o F<sup>-</sup> reduz a reatividade do Si intermediário, reduzindo a polarização das ligações do Si remanescente. Como consequência, a estabilidade do Si-Si das camadas mais internas aumenta. De acordo com Rieger e Kohl (1995), o ataque do Si em eletrólitos aquosos leva a formação de óxidos intermediários promovendo sítios de desativação e então, o processo de ataque produz sítios menos dependentes da estrutura, mais susceptíveis ao ataque químico. Em comparação, se assumimos que o MeCN passiva a superfície e forma ligações de hidretos, o ataque preferencial deve ocorrer em locais onde existe a ligação Si-F. De acordo com isto, a

camada de PS formada em HF-MeCN pode ser mais uniforme que a preparada em HF-etanol. Observando a Figura 4.3, imagens (a) e (c), em que são utilizadas diferentes níveis de dopagem, pode-se dizer que a dopagem do substrato influencia a formação do PS. Este fato fica comprovado comparando também as imagens (b) e (d), desta mesma Figura 4.3, lembrando que dependendo da resistividade, os defeitos ou irregularidades produzem uma distribuição randômica de sítios ativos na região do semiconductor/eletrólito que, no início do processo, pode resultar na localização do fluxo de corrente e iniciar a formação dos poros. Lehmann e colaboradores (2000) têm relatado que a densidade de dopagem do substrato determina a porosidade inicial e também os picos dos poros, que serão formados no início do processo de anodização. Eles discutem que com o controle da densidade de poros, é possível controlar o deslocamento da energia do pico PL que foi demonstrado pelo efeito do confinamento quântico. Além disso, a densidade de corrente também tem um papel importante no processo de ataque. Com o ataque da solução de HF, existem dois regimes de ataque e são limitados pela transferência de densidade de carga ou pela difusão iônica.

A transição entre estes regimes é caracterizada pela densidade de corrente específica, JPS. Para  $J < J_{PS}$ , os poros são formados. Em baixa densidade de corrente os buracos do eletrodo estão esgotados e o HF acumula na superfície do eletrodo. Para  $J > J_{PS}$  ocorre o processo de eletropolimento da superfície do Si. Então, o tamanho do poro depende da largura da camada de depleção e do mecanismo de transferência de carga. Quando a densidade de corrente aumenta em substratos muito dopados, a não homogeneidade pode destacar o local de campo elétrico, que atua como sítio ativo. Isto significa que algum sítio ativo pode permitir o consumo dos buracos resultando em um local de dissolução. Além disso, Lehmann (1995) argumenta que a passagem direta da densidade de corrente à superfície do eletrodo está relacionada com a taxa de dissolução. Isto se torna aparente se a formação do poro é obtida a partir de lâminas de Si com diferentes resistividades, conforme pode ser confirmado quando são comparadas, por exemplo, as imagens (b) das Figuras 4.1 e 4.2, que mostram o PS obtidos quando empregada densidade de corrente de  $J = 56,5 \text{ mA/cm}^2$ , por um período de 10 min. Embora o tipo de poro não apresente mudança significativa, a densidade de poros aumenta drasticamente.

A partir dos resultados obtidos com este novo conjunto de amostras, Figura 4.3, foi possível definir que seriam utilizadas lâminas de Si tipo n com resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$  por apresentarem tamanho de poros maiores, o que facilitaria a penetração do NCD nestes poros, porém, ainda deveria ser definida a solução eletrolítica que seria utilizada no processo de obtenção do PS e, para isso, foram realizados novos experimentos, onde foram criados dois novos conjuntos de amostras, onde as densidades de corrente aplicadas durante os processos de anodização foi fixada em  $J= 56,5 \text{ mA/cm}^2$ . Os ataques foram realizados utilizando as duas soluções descritas anteriormente, com o tempo de anodização variando de 10 a 60 min. A partir da obtenção destes conjuntos de amostras, foi realizada a caracterização do PS e, utilizando-se o MEV foi possível estimar o diâmetro médio dos poros e também obter a profundidade média destes poros. O gráfico da Figura 4.4, foi obtido a partir das imagens MEV dessas amostras em seção de corte e mostram a profundidade dos poros (espessura das camadas) em função do tempo de ataque das amostras de PS. De acordo com o objetivo principal de se obter uma amostra de PS, que apresentasse uma estrutura porosa adequada para a infiltração do NCD, foi determinado por comparação, que seria utilizada a solução de HF-MeCN por produzir uma morfologia com diâmetro de poros maiores e profundidades menores que as fornecidas pelo uso do HF-etanol.

Os resultados apresentados na Figura 4.4 foram obtidos a partir do uso de lâminas de Si tipo n com resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$  durante o processo de anodização ao serem utilizadas soluções de HF-etanol e HF-MeCN, empregando densidade de corrente de  $J=56,5 \text{ mA/cm}^2$ . Para todos os tempos de anodização estudados, a camada de PS preparada em solução de HF-etanol é mais espessa que para as amostras obtidas a partir do uso da solução de HF-MeCN. Por outro lado, o diâmetro médio dos poros obtidos usando HF-MeCN é maior que os obtidos usando HF-Etanol. A morfologia dos poros é dependente do tempo e muda de poros com estreitas ramificações, no caso do uso de HF-MeCN, para poros sem ramificações, quando utilizada solução de HF-etanol.

Em síntese, estes experimentos demonstraram que com o aumento do tempo de anodização, a profundidade dos poros aumenta para o PS formado em HF-etanol, enquanto que, para o PS formado a partir do uso de MeCN como aditivo é o diâmetro

do poro que aumenta. Estes resultados são promissores por apresentarem novas características e podem ser utilizados para importantes aplicações que requerem tipo e tamanho de poros específicos. Entretanto, é necessário um melhor entendimento da dinâmica do crescimento dos poros na camada de PS para que se possa ter um controle rigoroso.

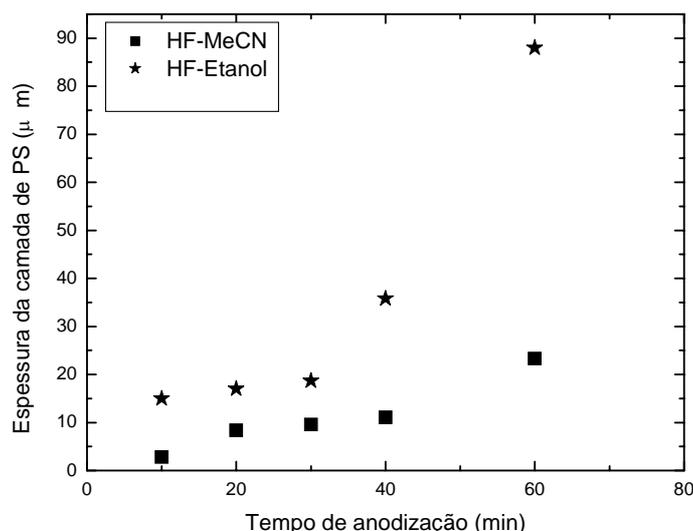


Figura 4.4 - Espessura da camada de PS em função do tempo de ataque, usando Si tipo n, com 1-20  $\Omega$ cm em diferentes soluções de HF-etanol e HF-MeCN com  $J= 56,5 \text{ mA/cm}^2$ .

Uma caracterização também importante para o PS é a espectroscopia de espalhamento Raman, que permite avaliar a resposta em PL. No entanto, esta técnica foi utilizada apenas para confirmar a presença da camada porosa no Si, que apresenta uma banda PL entre 300 e 8000  $\text{cm}^{-1}$ .

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no intervalo de 300 a 8000  $\text{cm}^{-1}$ , com o intuito de estudar a estrutura da camada de PS produzida pelo processo de anodização em laminas de Si monocristalino tipo n, usando solução de HF-MeCN e também HF- etanol. O espectro de PL correspondente às amostras preparadas em cada solução com as mesmas condições de densidade de corrente,  $J=56.5 \text{ mA/cm}^2$ , tempo de anodização, 10 min, e resistividade 1-20  $\Omega \text{ cm}$  são mostrados na Figura 4.5. O espectro

da amostra produzida com solução de HF-MeCN apresenta o pico com “shift” (deslocamento), que pode depender da profundidade e diâmetro do poro. Entretanto, não está claro qual a contribuição do poro é determinante para este deslocamento, se a profundidade do poro ou o diâmetro destes. De acordo com a literatura, (FENG et al, 2006), o pico PL do PS geralmente exibe um deslocamento para o azul com o aumento da resistividade das lâminas de Si.

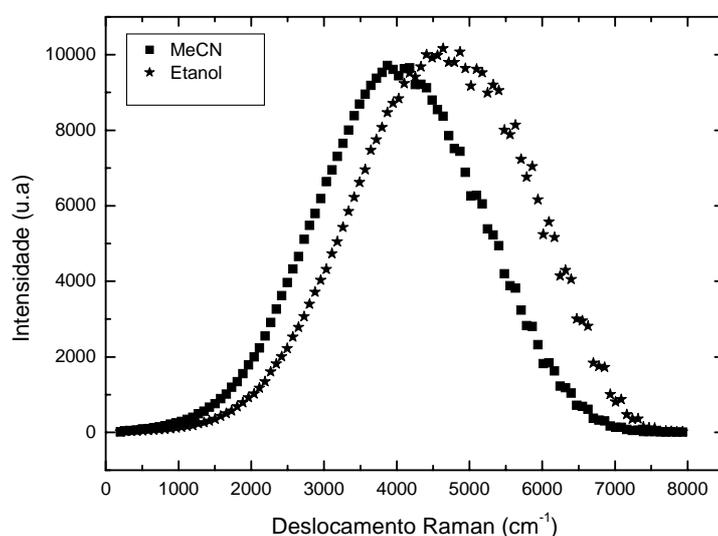


Figura 4.5 - Espectros Raman do PS a partir do Si tipo n, com 1-20  $\Omega\text{cm}$ , usando  $J=56,5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  em diferentes soluções: ★ HF-etanol e ■ HF-MeCN.

#### 4.2 Estudos finais para obtenção do Silício Poroso

Após os estudos realizados sobre os efeitos da variação dos parâmetros experimentais nos diferentes tipos de Si, determinou-se então que seriam utilizadas lâminas de Si tipo n, de resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$  e que as amostras de PS seriam obtidas a partir do eletrólito HF + MeCN, por apresentarem uma estrutura porosa mais organizada. No entanto, foram escolhidas duas soluções diferentes a base de HF-MeCN, conforme apresentado na Tabela 4.1, que é um resumo da Tabela 3.1 apresentada no Capítulo 3.

Além destas duas soluções, a base de HF-MeCN, a densidade de corrente e o tempo de anodização também foram diferentes. Para obtenção das amostras de PS utilizadas como matriz durante o processo em que foram utilizadas fontes adicionais de CH<sub>4</sub>, processo denominado “sob e sobre”, foram aplicadas densidade de corrente, J= 56,5 mA/cm<sup>2</sup>, e o tempo de anodização, t= 120 min. As amostras de PS que foram utilizadas durante o processo de crescimento dos filmes NCD, a partir do uso de uma fonte sólida de carbono, foram obtidas para uma densidade de corrente de J= 100 mA/cm<sup>2</sup> e tempo de anodização de t= 60 min.

Tabela 4.1 - Amostras de PS utilizadas para o crescimento dos filmes NCD, com suas respectivas condições experimentais de obtenção como densidade de corrente, tempo de ataque e solução utilizada para o processo de anodização.

<b>Si n (100) 1-20 Ωcm</b>							
<b>Exp.</b>	<b>Solução/ proporção</b>			<b>i (mA)</b>	<b>J (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>t (min)</b>	
1	<b>2M HF+ 2,4M MeCN+ 0,25M TBAP+H<sub>2</sub>O</b>	<b>(%peso)</b>		177	100	60	Sob/ Sobre
2	<b>2M HF+ 2,4M MeCN+H<sub>2</sub>O</b>	<b>(4:1:2)</b>		100	56,5	120	CVR

As imagens das amostras de PS utilizadas para cada condição de crescimento dos filmes NCD citadas acima, são apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7.

A Figura 4.6 apresenta imagens MEV do PS obtido a partir da anodização do Si tipo n com resistividade 1-20 Ωcm, utilizando solução de HF-MeCN, densidade de corrente 100 mA/cm<sup>2</sup>, t= 60 min. As imagens da Figura 4.6, de (a) a (d) representam a mesma estrutura porosa, porém com magnificações diferentes para uma melhor visualização. As imagens (c) e (d) desta figura, apresentam a mesma magnificação e destacam regiões da amostra em que dois tipos de poros se destacam, os poros que se apresentam como pirâmide invertida e os poros com formato de “x”, que na verdade também são poros com a mesma estrutura de pirâmide invertida, porém bem menores dando a impressão de um “x”. Os substratos de PS obtidos sobre estas condições foram utilizados como

matriz porosa para o crescimento dos filmes NCD em que foram utilizados fluxos adicionais de CH<sub>4</sub> nas configurações “sob” e “sobre”, conforme será apresentado com mais detalhes no Capítulo 5.

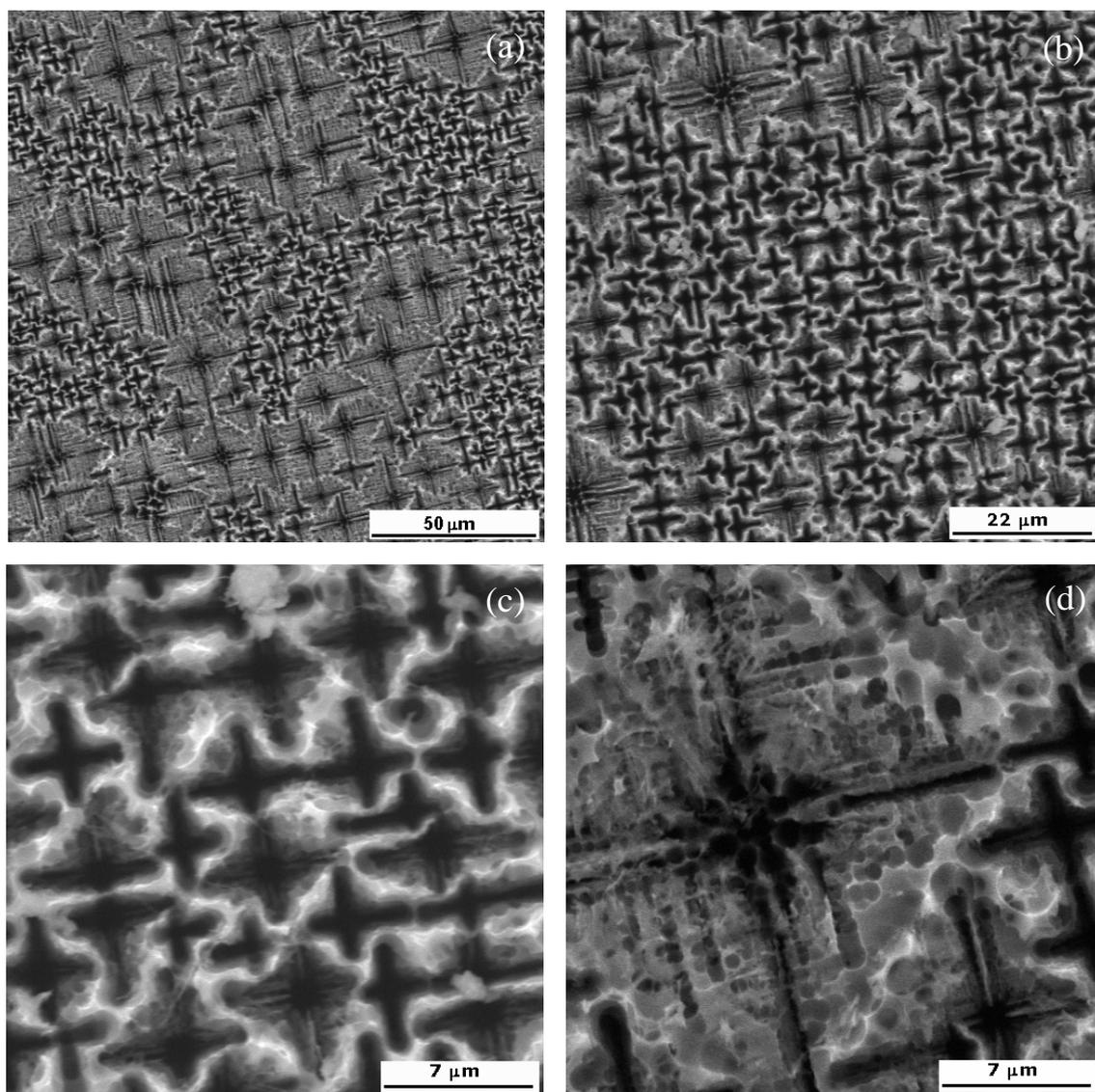


Figura 4.6 - Imagens MEV da morfologia da amostra de PS com diferentes magnificações, (a) 750X, (b) 1500X, (c) e (d) 5000X.

A Figura 4.7 apresenta imagens MEV do PS obtido a partir da anodização do Si tipo n com resistividade 1-20  $\Omega\text{cm}$ , utilizando solução de HF-MeCN, densidade de corrente 56,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t= 120$  min. As Imagens da Figura 4.7, de (a) a (c), representam a mesma estrutura porosa, porém com magnificações diferentes para uma melhor visualização e a imagem (d) mostra a vista lateral desta estrutura porosa, onde se pode observar que o ataque é homogêneo e que a profundidade destes poros é de aproximadamente 16  $\mu\text{m}$ . Os substratos de PS obtidos sobre estas condições de anodização foram utilizados como matriz porosa para o crescimento dos filmes NCD a partir do uso do CVR como fonte adicional de carbono. Os resultados e as discussões a respeito dos filmes obtidos a partir do uso deste PS como substrato para o crescimento dos filmes NCD serão descritos no Capítulo 6.

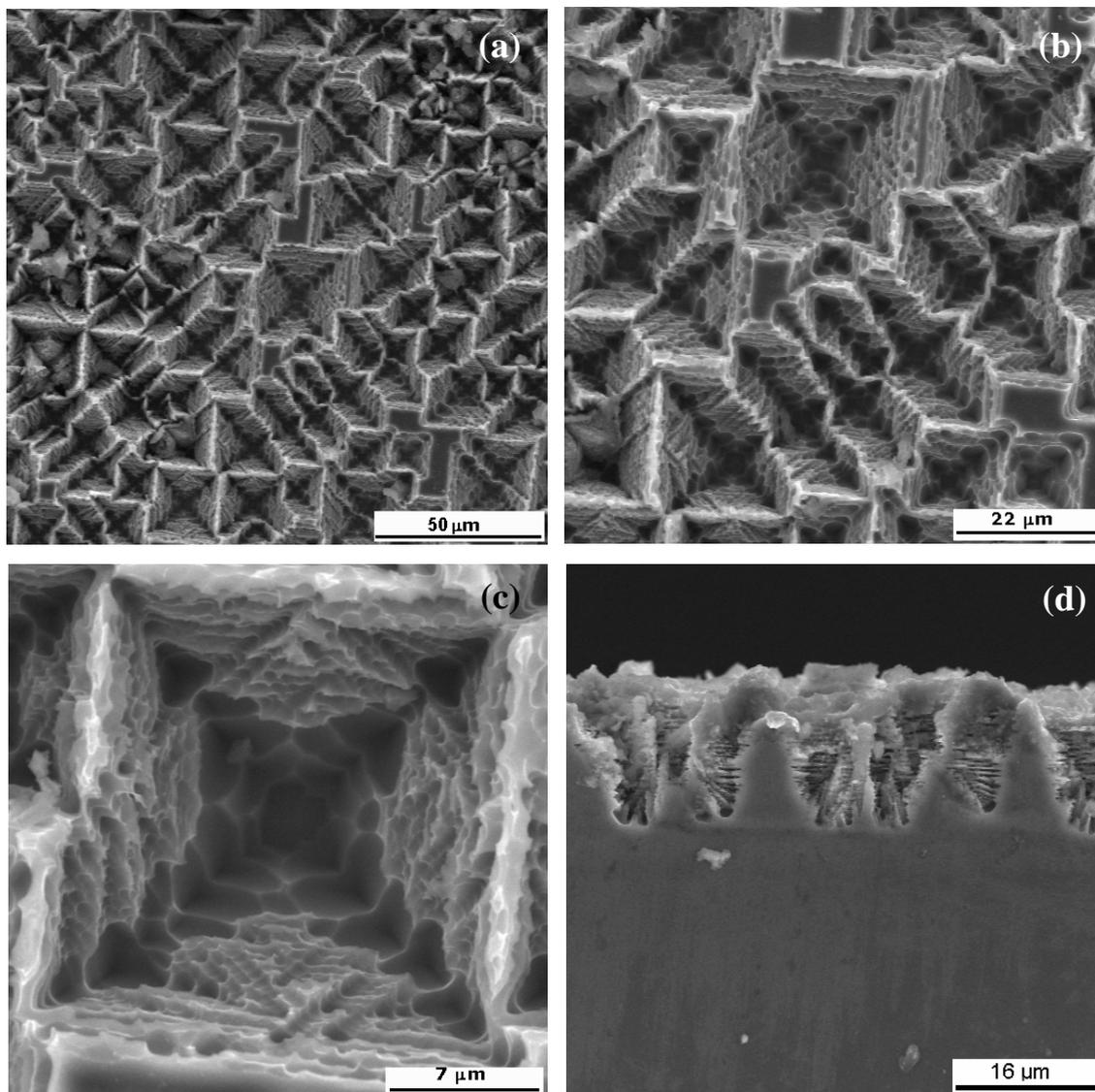


Figura 4.7 - Imagens MEV da morfologia da amostra de PS com diferentes magnificações, (a) 750X, (b) 1500X, (c) 5000X e (d) seção de corte transversal da amostra com aumento de 2000X.

Além da técnica MEV, considerada essencial para determinação dos parâmetros experimentais durante o processo de anodização do PS e da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman, para confirmação da existência da estrutura porosa nas lâminas

de Si, utilizou-se também a técnica de XPS. Esta técnica foi empregada apenas para as amostras de PS que seriam utilizadas como matriz porosa para o crescimento dos filmes NCD a partir do uso de CVR como fonte adicional de carbono. Estas medidas foram realizadas para possibilitar uma discussão mais detalhada a respeito dos filmes crescidos sobre estas circunstâncias, uma vez que esta técnica também foi utilizada para caracterizar as amostras de CVR e os filmes NCD crescidos sobre o PS.

A Figura 4.8 apresenta os espectros de XPS do PS, obtido a partir da condição experimental 2, apresentada na Tabela 4.1. A partir destes espectros é possível determinar as espécies químicas presentes na superfície do PS, como grupos carbonosos e grupos oxigenados, além de possibilitar a quantificação da composição atômica destes grupos.

No gráfico (a) da Figura 4.8 é mostrado o espectro do Si 2p, que apresenta apenas um pico centrado em 103,20 eV e que está relacionado à ligação Si-Si. O gráfico (b), mostra o espectro do PS relacionado aos grupos carbonosos, e a partir da deconvolução desta banda, foi possível identificar a presença de 5 picos centrados em 283,90; 284,89; 285,56; 286,42 e 288,27 eV. Considerando os picos relacionados aos grupos carbonosos, os que se destacam são os picos centrados em 283,90 e 284,89 eV associados às ligações C-C e C-H. O último gráfico apresentado nesta Figura 4.8, (c), se refere ao pico do oxigênio, O1s, presente na superfície do PS, ele pode ser deconvoluido em 4 bandas centradas em 530,54; 531,75; 533,43 e 534,61 eV. A maior contribuição entre estas bandas está no pico centrado em 531,75 eV que pode ser atribuído ao oxigênio associado ao Si.

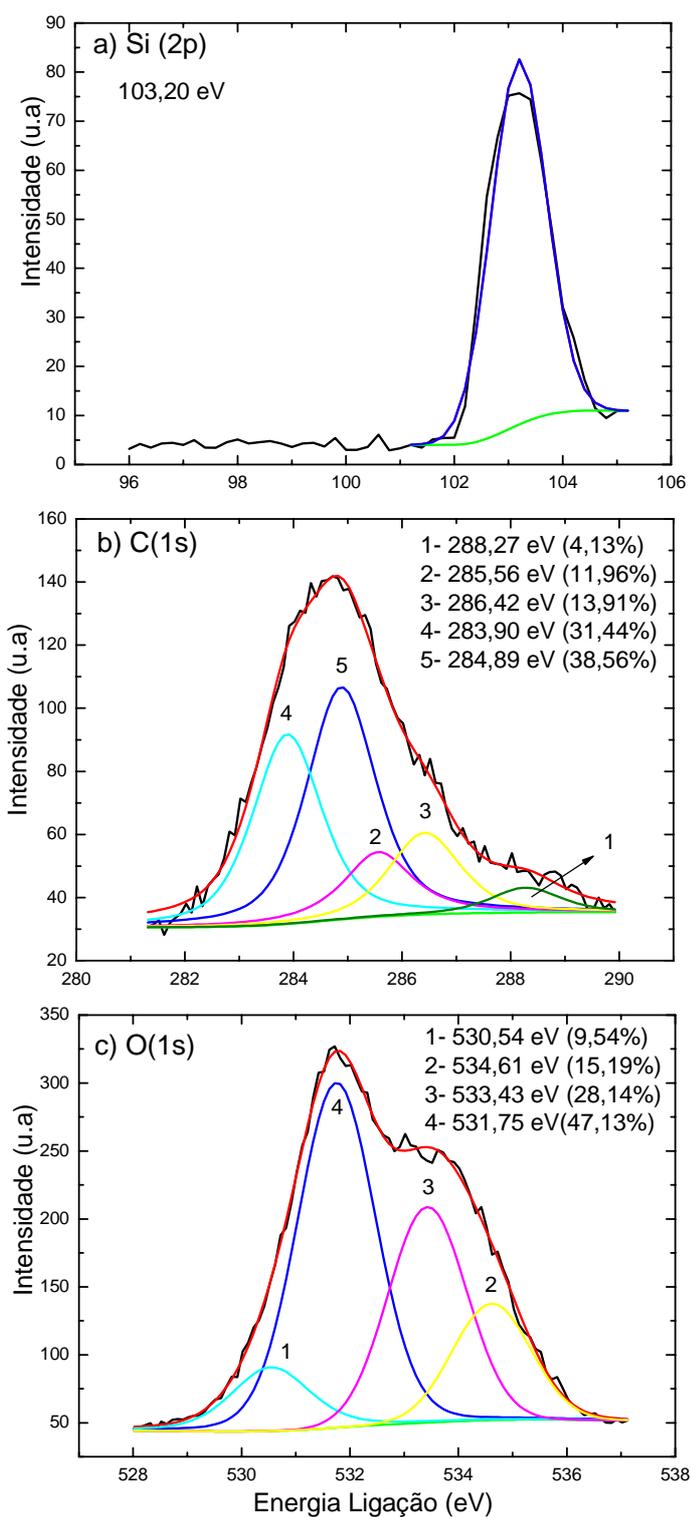


Figura 4.8 - Espectros de XPS determinando (a) Si 2p, (b) grupos carbonosos e (c) grupos oxigenados, presentes na superficial do PS, obtido a partir da condição experimental 2, apresentada na Tabela 4.1.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as energias de ligação do Si 2p, C 1s e O1s seguidas das porcentagens das composições atômicas destas espécies. A quantificação destas espécies foi realizada a partir da utilização da Equação (4.1) (MOUDER et al, 1992) .

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x / S_x}{\sum I_i / S_i} \quad (4.1)$$

onde  $I_x$  é a área do pico para o elemento analisado e  $S_x$  é o fator de sensibilidade atômica deste elemento.  $S_x$  é um valor tabelado, onde cada elemento químico é representado por um valor. A partir dos cálculos realizados para cada elemento presente nos espectros do PS, verificou-se que a porcentagem atômica de oxigênio e carbono apresentavam valores muito próximos, com apenas 5% de diferença entre si, já a porcentagem atômica de Si é de apenas 11%, bem inferior, quando comparada com oxigênio e carbono, 47 e 42% respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores das energias de ligação (eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos do PS. E as composições atômicas destes picos.

<b>Energia de ligação (eV) e Composição (% atômica)</b>					
<b>Si 2p</b>		<b>C 1s</b>		<b>O 1s</b>	
103,20	11%	283,90	42%	530,54	47%
		284,89		531,75	
		285,56		533,43	
		286,42		534,61	
		288,27			

A princípio, as discussões a respeito dos resultados de XPS das amostras de PS se restringem ao que foi apresentado até o momento, porém estes resultados serão novamente discutidos no Capítulo 6, após serem apresentados os resultados de XPS dos filmes de NCD crescidos sobre estes substratos aqui analisados.



## **5 FILMES NCD UTILIZANDO FLUXO ADICIONAL DE CH<sub>4</sub>**

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões a respeito da obtenção dos filmes NCD depositados e infiltrados nos poros do PS a partir do processo CVD/CVI, utilizando fluxo adicional de CH<sub>4</sub> próximo à matriz porosa. É importante ressaltar que as amostras de PS utilizadas como substrato para deposição dos filmes NCD, deste capítulo, foram obtidas a partir do processo de anodização das lâminas de Si tipo n (100), com resistividade de 1-20 Ωcm, utilizando solução 2 M HF; 2,4 M MeCN (99%); 0,25 M de TBAP e H<sub>2</sub>O DI, com densidade de corrente de  $J = 100 \text{ mA/cm}^2$ , e tempo de anodização de 60 min, conforme apresentado no Capítulo 3. Para obtenção dos filmes NCD, foram realizados experimentos utilizando duas posições distintas para o fluxo adicional de CH<sub>4</sub>. Estas posições foram denominadas “sob”, localizada abaixo da amostra, e “sobre”, exatamente acima da amostra, porém abaixo dos filamentos. Desta forma, este capítulo apresenta os resultados relacionados à influência da posição do fluxo adicional de CH<sub>4</sub>, nas características estruturais e morfológicas do filme NCD.

### **5.1 Crescimento de filmes NCD pelo processo CVD/CVI – utilizando fluxo adicional de CH<sub>4</sub>**

Utilizando as técnicas CVD/CVI associadas, os gases reagentes, precursores do filme NCD, difundem nos poros do substrato e são depositados sobre a superfície em forma de partículas. Com a continuidade deste processo, as partículas são revestidas e inicia-se o processo de crescimento com o conseqüente preenchimento dos espaços entre as mesmas (LACKEY et al, 1996). Quando utilizada apenas a técnica CVD, isso não acontece, o resultado que se obtêm é a cobertura do substrato poroso com um filme NCD totalmente fechado ou ainda pode-se obter a estrutura de um filme que apresenta porosidade, porém estes poros não possuem filmes em suas profundidades.

Existem várias maneiras de se obter o escoamento dos gases nos poros dos substratos quando se utiliza um típico reator CVI. Estes modos de escoamento podem ser com gradiente térmico, sem gradiente térmico, por escoamento forçado, com gradiente térmico e escoamento forçado, ou ainda por escoamento pulsado, (LACKEY, 1996; GOLECKI, 1997; DELHAES, 2002), como já foi descrito com mais detalhes no

Capítulo 2. Neste trabalho, em particular, é utilizado o escoamento dos gases reagentes através do substrato sem gradiente térmico. Mais especificamente, este crescimento apresenta um processo isotérmico em que os gases reagentes contornam o substrato e entram nos poros via difusão. Desta forma, o substrato é mantido a uma temperatura uniforme e os gases reagentes escoam dentro do reator. Como não há presença de um escoamento forçado os gases reagentes só entram em contato com o substrato através da difusão química.

Como citado anteriormente, um dos objetivos deste trabalho é obter um filme NCD infiltrado nos poros do substrato, cobrindo as paredes e a base dos poros, formando assim, um filme contínuo mas sem que os poros sejam fechados. Para este propósito, um reator CVD foi adaptado a reator CVI. A principal modificação deste reator CVD foi à criação de uma entrada adicional de gás metano próximo a amostra de PS promovendo o processo CVI, conforme discutido no Capítulo 2 e no Capítulo 3, que apresenta detalhes da parte experimental. Esta estrutura de filme obtida com o processo CVD/CVI é denominada material compósito de NCD/PS e apresenta porosidade determinada pelo substrato, o qual representa a matriz que será coberta pelo filme.

O esquema para adaptação do reator CVD para CVI já foi demonstrado no Capítulo 2 e detalhado na parte experimental do Capítulo 3, porém aqui são apresentadas algumas informações extras a respeito desta modificação. O reator CVI apresenta basicamente a configuração do reator CVD, com a diferença básica de possuir duas entradas de gás: uma diretamente acima do substrato, como no reator CVD, por onde entram os gases precursores do crescimento do filme NCD, que passam pelos filamentos aquecidos onde os gases são ativados dando início ao processo de nucleação e crescimento dos filmes; a segunda entrada de gás, chamada de fluxo adicional de  $\text{CH}_4$ , que está localizada logo abaixo dos filamentos e bem próxima ao substrato.

Este tipo de aparato possibilita vários modos de configuração para o reator e, um estudo destas configurações pode viabilizar os melhores parâmetros de crescimento de NCD para substratos porosos. Desta forma, foram utilizadas duas configurações básicas para o posicionamento do fluxo adicional de metano que foram denominadas “sob” e

“sobre”, como pode ser observado na Figura 3.6 (a) e (b), do Capítulo 3. Assim, pode-se observar que a diferença entre as duas configurações do reator CVD/CVI utilizadas para obtenção do material compósito NCD/PS é a posição do fluxo adicional em relação a amostra de PS.

Para o crescimento dos filmes NCD obtidos com a configuração “sob”, foi utilizado como porta amostras uma placa de molibdênio com furos distribuídos ao longo da mesma, Figura 3.6 a, posição número 6, para possibilitar a passagem do fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  através destas aberturas na placa e facilitar o transporte deste gás as proximidades da amostra de PS, aumentando significativamente a quantidade de  $\text{CH}_4$  próximo a amostra de PS. O desenho esquemático representando a configuração “sob” é mostrado na Figura 3.6 a. No caso do crescimento de filmes NCD utilizando a configuração “sobre” também foi utilizada uma placa de molibdênio como porta substrato, porém sem furos ou aberturas. Neste caso, o fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  foi posicionado exatamente acima da amostra de PS, como pode ser visto na Figura 3.6 b, posição número 7.

Para os crescimentos realizados com as configurações “sob” e “sobre” foram utilizadas diferentes concentrações de metano tanto no fluxo principal como no fluxo adicional. Este procedimento foi utilizado com a intenção de se obter diferentes resultados para uma melhor avaliação das posições e a eficiência de suas contribuições para o crescimento dos filmes NCD. A variação das concentrações dos fluxos de  $\text{CH}_4$  nas entradas principal e adicional em suas diferentes configurações, podem ser observadas na Tabela 3.1, do Capítulo 3, que também mostra a variação dos outros gases utilizados na mistura para obtenção dos filmes NCD. Vale lembrar que as configurações “sob” e “sobre” não foram utilizadas simultaneamente. Ora os experimentos foram realizados com a configuração “sob” e ora com a configuração “sobre”, porém, todas as concentrações utilizadas para realização dos experimentos em uma determinada configuração foram repetidas para a outra configuração do reator, de acordo com as concentrações mostradas na Tabela 3.1. Desta forma, foram realizados quatro experimentos com diferentes concentrações de gases precursores dos filmes NCD para cada configuração do reator. Os detalhes em relação à variação destas concentrações em

cada experimento e os resultados obtidos serão discutidos nos próximos tópicos deste capítulo, de acordo com as configurações utilizadas.

Para facilitar a visualização e compreensão do leitor, a Tabela 3.1 com as concentrações dos gases precursores do crescimento de filmes NCD, já apresentadas no Capítulo 3, é repetida neste capítulo, aparecendo como Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Concentração dos gases precursores do crescimento de filmes NCD, e as concentrações de metano utilizadas nos fluxos adicionais das configurações “sob” e “sobre”.

<b>Entrada de gases precursores no Fluxo Principal</b>			<b>Entrada de metano no Fluxo Adicional</b>	
<b>Ar</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>Configuração</b>	
			<b>SOB</b>	<b>SOBRE</b>
<b>90% vol.</b>	<b>9,5% vol.</b>	<b>0,5% vol.</b>	<b>0,5% vol. CH<sub>4</sub></b>	<b>0,5% vol. CH<sub>4</sub></b>
			<b>1,0% vol. CH<sub>4</sub></b>	<b>1,0% vol. CH<sub>4</sub></b>
	<b>9,0% vol.</b>	<b>1,0% vol.</b>	<b>0,5% vol. CH<sub>4</sub></b>	<b>0,5% vol. CH<sub>4</sub></b>
			<b>1,0% vol. CH<sub>4</sub></b>	<b>1,0% vol. CH<sub>4</sub></b>

Antes de iniciar as discussões sobre os resultados obtidos quando utilizadas as duas configurações do reator CVD/CVI com fluxo adicional de CH<sub>4</sub>, é importante observar a morfologia da amostra de PS, Figura 5.1, utilizada para o crescimento dos filmes NCD. Esta imagem já foi mostrada e discutida no Capítulo 4, porém para um melhor entendimento sobre os filmes NCD, faz-se necessária uma nova observação. Esta amostra de PS apresenta uma estrutura morfológica não homogênea com tamanhos de poros bastante variados, porém, os poros do tipo pirâmide invertida são predominantes neste substrato. Como estes poros possuem diâmetros relativamente grandes e como os poros não são muito profundos, este tipo de amostra foi selecionada para o crescimento e infiltração dos filmes NCD, com o intuito de que os filmes fossem crescidos sobre o substrato penetrando nos poros e cobrindo toda a superfície do mesmo sem que fossem fechados pelo filme. Desta forma, os filmes NCD devem apresentar morfologia superficial semelhante a do PS.

É importante lembrar também que, os métodos de obtenção do substrato de PS e o pré-tratamento destes com pó de diamante, “semeadura”, foram realizados seguindo os mesmos parâmetros experimentais para facilitar e garantir a comparação entre os filmes NCD.

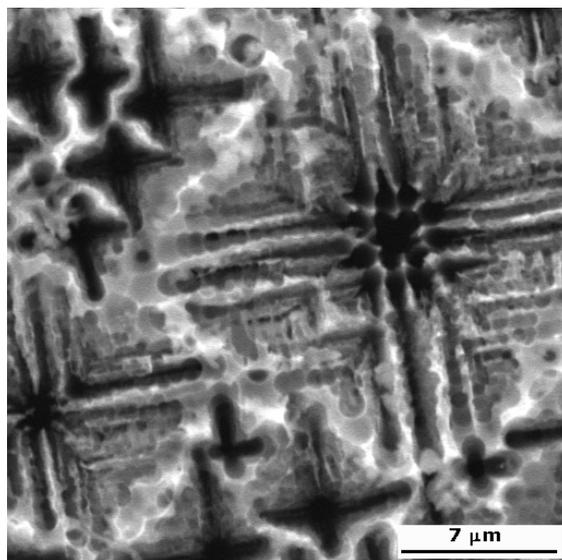


Figura 5.1 - Imagem MEV do PS utilizado como matriz porosa para o crescimento e infiltração dos filmes NCD.

## 5.2 Crescimento de filmes NCD com fluxo adicional de CH<sub>4</sub> “sob” o PS

Na configuração “sob”, o fluxo principal está posicionado bem acima dos filamentos e é por onde entram os gases precursores do crescimento do filme NCD. O fluxo adicional está localizado abaixo do substrato poroso, mais especificamente abaixo do porta substrato. Como o porta substrato apresenta furos ao longo de sua base, o gás CH<sub>4</sub> vindo do fluxo adicional flui através destes furos até chegar na amostra de PS. É importante lembrar que, nesta configuração, foram realizados 4 diferentes experimentos, onde a concentração dos fluxos principal e adicional variaram conforme mostrado na Tabela 5.1. Nesta tabela é mostrado que o fluxo principal, composto de gases precursores do crescimento do filme NCD, apresenta em sua mistura a seguinte composição: Ar, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Para o crescimento dos filmes NCD, foram determinados alguns parâmetros experimentais, entre eles o tempo de 60 min para deposição dos filmes e a concentração

de Ar no fluxo principal que foi mantida fixa em 90% vol. As concentrações de CH<sub>4</sub>, por sua vez, variaram entre 0,5 e 1% vol. Por outro lado, para manter o fluxo total em 200 sccm as concentrações de H<sub>2</sub> variaram conforme a variação de CH<sub>4</sub>. Assim, quando eram realizados experimentos com uma concentração de 0,5% vol de CH<sub>4</sub>, era utilizado 9,5% vol de H<sub>2</sub> e 90% vol de Ar.

Além disso, houve também a variação na concentração de CH<sub>4</sub> que entra pelo fluxo adicional, que assim como no fluxo principal foi de 0,5 e 1% vol de CH<sub>4</sub>. Desta forma, quando foi utilizado 90% vol Ar, 9,5% vol de H<sub>2</sub> e 0,5% vol de CH<sub>4</sub> no fluxo principal, utilizou-se no fluxo adicional de metano uma concentração de 0,5% vol e em outros experimentos para mesma concentração de gases do fluxo principal utilizou-se 1,0% vol de metano neste fluxo adicional. O mesmo aconteceu quando foi aumentada a concentração de metano do fluxo principal para 1% vol e, novamente ao se utilizar 90% vol Ar, 9,0% vol de H<sub>2</sub> e 1,0% vol de CH<sub>4</sub> no fluxo principal, utilizou-se também 0,5% vol no fluxo adicional de metano. Em outros experimentos, para a mesma concentração de gases do fluxo principal utilizou-se 1% vol de metano no fluxo adicional. Embora tenham sido realizados estudos com 4 diferentes concentrações de gases reagentes utilizando esta configuração, são apresentados nesta tese apenas 2 deles, que representam os extremos destas concentrações. Porém, os resultados obtidos com as concentrações intermediárias são comparados e discutidos ao longo do capítulo.

Desta forma, na Figura 5.2 são destacadas as imagens MEV, as medidas de difração de Raios X de alta resolução e os espectros Raman para as amostras obtidas quando foram utilizadas misturas dos gases precursores nas seguintes concentrações: 0,5% vol. CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) para uma concentração fixa de 90% vol. Ar, com um fluxo adicional de 0,5% vol. de CH<sub>4</sub> e também amostras obtidas com 1,0% vol CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) para uma concentração fixa de 90% vol Ar, com fluxo adicional de 1,0% vol de CH<sub>4</sub>. Concentrações estas que representam os extremos das concentrações utilizadas para obtenção do filme NCD, apresentadas na Tabela 5.1.

Como já foi citado no Capítulo 3, para facilitar o entendimento do leitor em relação às concentrações dos gases no fluxo principal e no fluxo adicional de CH<sub>4</sub>, foram

denominadas as concentrações destes fluxos de acordo com a concentração de  $\text{CH}_4$  utilizada para o crescimento dos filmes NCD. Desta forma, os experimentos em que foram utilizadas concentrações de 0,5% vol de  $\text{CH}_4$  no fluxo principal e 0,5% vol de  $\text{CH}_4$  no fluxo adicional serão representadas da seguinte maneira: 0,5% - 0,5%  $\text{CH}_4$ , números estes que representam fluxo principal e fluxo adicional, respectivamente. Para tanto, a concentração de Ar foi mantida em 90% vol para todos os experimentos e a concentração de  $\text{H}_2$  variou conforme a concentração de  $\text{CH}_4$  variava no fluxo principal, com o intuito de manter um total de 200 sccm do fluxo principal. As denominações adotadas para todas as concentrações utilizadas podem ser conferidas na Tabela 5.1 deste capítulo.

Sendo assim, as imagens MEV apresentadas nas Figuras 5.2 a e b, representam os crescimentos utilizando 0,5%-0,5% e 1,0%-1,0% de  $\text{CH}_4$ , respectivamente. Estas imagens MEV mostram regiões do material compósito NCD/PS onde os poros apresentam diâmetros maiores, destacando os detalhes internos dos mesmos. Comparando os resultados obtidos a partir das imagens MEV, Figura 5.2 a e b, verifica-se que as estruturas morfológicas dos filmes não apresentam semelhanças. Considerando que todos os parâmetros experimentais foram mantidos fixos e que foram variadas apenas as concentrações dos fluxos de  $\text{CH}_4$  e, conseqüentemente de  $\text{H}_2$ , observa-se que os filmes apresentaram diferenças significativas em suas morfologias. Ambos apresentam estrutura tipo “cauliflower”, porém com tamanho de aglomerado de grãos muito maiores quando utilizadas altas concentrações de metano. A explicação para este fato pode estar relacionada com a diminuição das espécies ativas, tais como hidrogênio atômico e conseqüentemente radical metil e também um aumento do ataque, visto que a concentração de hidrogênio atômico aumenta conforme a concentração de  $\text{CH}_4$  diminui. Neste caso, também é importante ressaltar que a morfologia superficial do PS, Figura 5.1, foi mantida a mesma após o crescimento do filme NCD quando utilizada a menor concentração de metano, tanto no fluxo principal como no fluxo adicional, Figura 5.2.a.

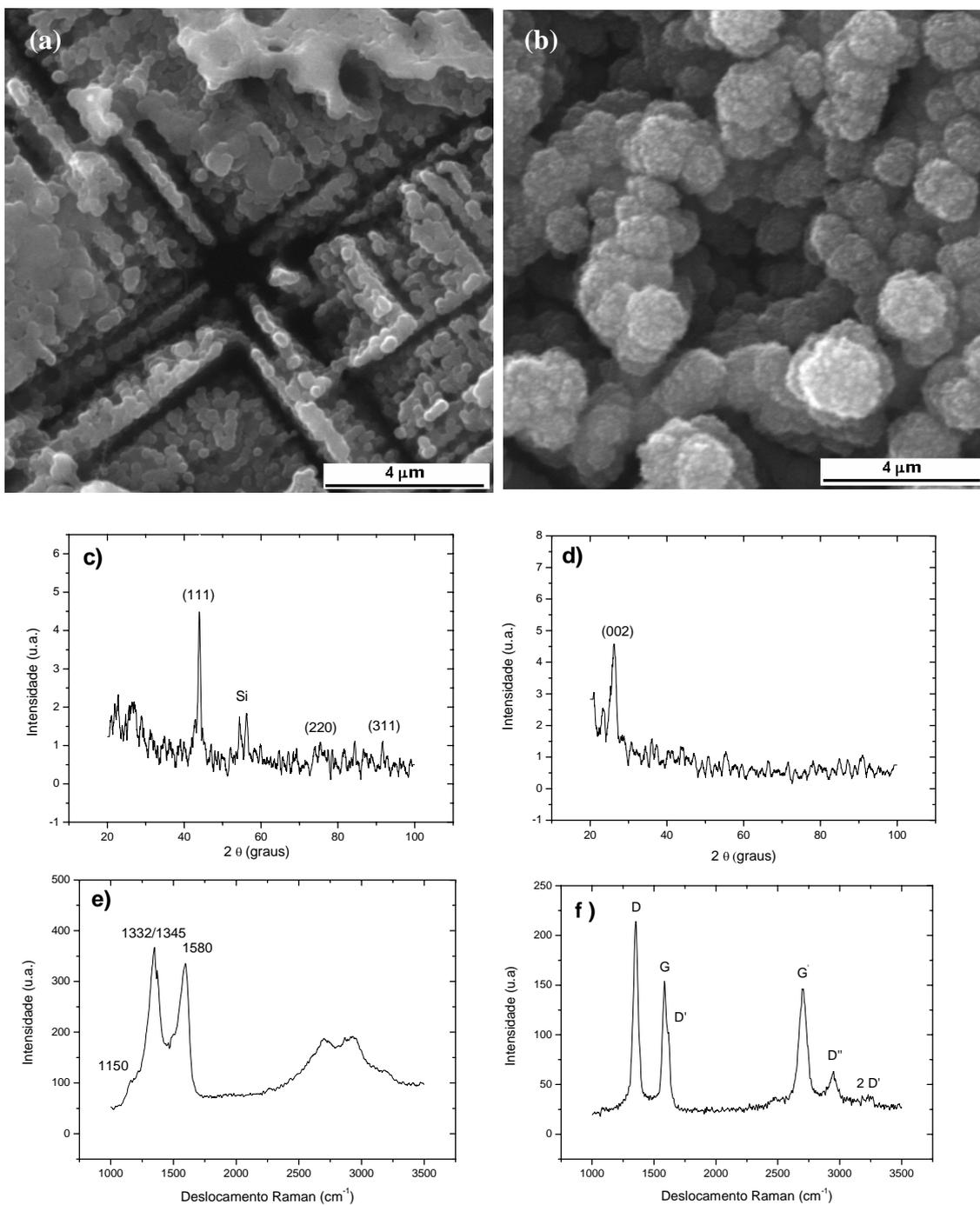


Figura 5.2 - Imagens MEV dos filmes NCD obtidos com fluxo adicional de  $\text{CH}_4$  na configuração “sob”, (a) 0,5-0,5%  $\text{CH}_4$ , (b) 1,0-1,0%  $\text{CH}_4$ ; seguida de suas respectivas medidas de difração de Raios X de alta resolução (c) 0,5-0,5%  $\text{CH}_4$ , (d) 1,0-1,0%  $\text{CH}_4$ ; e espectroscopia de espalhamento Raman (e) 0,5-0,5%  $\text{CH}_4$ , (f) 1,0-1,0%  $\text{CH}_4$ .

Em relação às medidas de difração de Raios X de alta resolução, verifica-se que o filme crescido com menor concentração de metano, 0,5%-0,5% CH<sub>4</sub>, Figura 5.2 c, apresenta os picos preferenciais do crescimento do diamante, comprovando a presença de um filme cristalino. Os picos de difração mais observados são:  $2\theta = 43,9^\circ$ ,  $75,3^\circ$  e  $91,5^\circ$ , que correspondem aos planos (111), (220) e (311), respectivamente (BRUNO et al, 2005; SOGA et al, 2004; YANG et al, 2002). Além destes picos, é observada também a presença de um pico em torno de  $2\theta = 56^\circ$ , que deve estar relacionado ao pico do Si. Apesar das medidas terem sido feitas com um difratômetro de alta resolução com ângulo rasante de  $0,5^\circ$ , foi detectada a presença do Si e isto se deve ao fato do filme NCD ser muito fino. Este filme apresenta uma completa deposição e infiltração no poros do PS, quando utilizado o processo CVD/CVI, porém foi realizado com tempo de deposição de apenas 60 min.

O difratograma de Raios X da amostra crescida com 1,0-1,0% CH<sub>4</sub>, não apresentou picos que possam ser atribuídos à presença do diamante. Este espectro apresenta apenas um pico bem evidenciado em torno de  $2\theta = 23^\circ$ , que está relacionado ao pico de materiais carbonosos, sugerindo assim, que o filme obtido, Figura 5.2 b, apresenta uma estrutura grafitica.

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman confirmaram e reforçaram as evidências sobre os resultados obtidos com as medidas de MEV e Raios X de alta resolução. Foram feitas medidas com espectro Raman estendido, com o intuito de observar se com o aumento da concentração de CH<sub>4</sub>, ocorreria alguma variação dos picos de segunda ordem do carbono e se com isto seria possível relacioná-los com a formação de filmes de melhor qualidade ou grafiticos.

Desta forma, na Figura 5.2 (e) observa-se que o espectro Raman de primeira ordem, (1000 a 1800 cm<sup>-1</sup>), apresenta alguns picos característicos entre eles o pico do diamante (carbono ligado por sp<sup>3</sup>) em 1332 cm<sup>-1</sup> (KNIGHT e WHITTE, 1989); e das bandas D (1.345 cm<sup>-1</sup>), que surge devido à desordem, e da banda G relacionada ao carbono amorfo em 1.550 cm<sup>-1</sup> (CHU e LI, 2006; FERRARI e ROBERTSON, 2000). A presença das bandas em 1150 e 1490 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à presença de trans-poliacetileno,

presente no contorno do grão, que é característico de filmes de diamante nanocristalinos (WOEHLER e BUCK, 2007; CICALA et al, 2005; FERRARI e ROBERTSON, 2000). Na Figura 5.2 (f) observa-se que o espectro Raman apresenta características de um filme grafítico, com picos bem definidos em primeira e segunda ordem.

Comparando-se as amostras obtidas com o reator CVD/CVI na configuração “sob”, constatou-se que para os filmes NCD obtidos, quando foram utilizadas concentrações de CH<sub>4</sub> das extremidades 0,5%-0,5% e 1%-1% vol. de CH<sub>4</sub>, os resultados obtidos também chegaram aos extremos. Com menores concentrações de CH<sub>4</sub> foram obtidos filmes NCD e para maiores concentrações de CH<sub>4</sub> foram observados filmes grafíticos. Considerando as concentrações intermediárias 0,5%-1,0% e 1,0%-0,5% de CH<sub>4</sub>, os resultados obtidos em relação à morfologia da amostra, a partir das medidas de MEV, são bastante semelhantes à morfologia do filme NCD obtidos, quando foi utilizada uma concentração 0,5%-0,5% de CH<sub>4</sub>, Figura 5.2 (a), onde a morfologia inicial do substrato de PS foi mantida a mesma após o crescimento do filme NCD durante 60 min. Porém, considerando ainda estas duas amostras, 0,5-0,5% CH<sub>4</sub> e 1,0-1,0% CH<sub>4</sub>, foi observado que em relação às medidas de difração de raios X e Raman, estas amostras consideradas intermediárias apresentaram tendência a filmes grafíticos. Os difratogramas de raios X apresentam picos mais intensos em  $2\theta = 23^\circ$  apesar de apresentarem também um pequeno pico evidenciando a presença de diamante. Quanto aos espectros Raman, destas amostras intermediárias, são muito semelhantes ao espectro apresentado na Figura 5.2 (f), mostrando sua tendência a filme grafítico.

A partir destes resultados, MEV, difração de raios X de alta resolução e espectroscopia de espalhamento Raman, pode-se especular que as melhores concentrações de metano, para obtenção de filmes NCD, utilizando a configuração “sob” são as concentrações de 0,5%-0,5% CH<sub>4</sub>, nos fluxos principal e adicional, respectivamente.

### **5.3 Crescimento de filmes NCD com fluxo adicional de CH<sub>4</sub> “sobre” o PS**

Para obtenção destes filmes, foram utilizados parâmetros semelhantes aos empregados na obtenção dos filmes crescidos com o reator na configuração “sob”, onde a concentração de CH<sub>4</sub> nos fluxos principal e adicional variaram conforme mostrado na

Tabela 5.1. Os resultados dos filmes obtidos nesta configuração estão apresentados na Figura 5.3 onde são destacadas as imagens MEV, as medidas de difração de Raios X de alta resolução e os espectros Raman para as amostras dos filmes NCD, obtidas com misturas gasosas nas seguintes concentrações: 0,5% vol. CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) para uma concentração fixa de 90% vol. Ar, e um fluxo adicional de 0,5% vol. de CH<sub>4</sub> e também amostras obtidas com 1,0% vol. CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) para uma concentração fixa de 90% vol. Ar, e um fluxo adicional de 1,0% vol. de CH<sub>4</sub>, ou seja, de acordo com a denominação adotada, seriam as amostras, 0,5-0,5% CH<sub>4</sub> e 1,0-1,0% CH<sub>4</sub>.

Comparando-se os resultados obtidos a partir das imagens de MEV, Figura 5.3 (a) e (b), verificou-se que a morfologia dos filmes não são totalmente iguais, mas apresentam semelhanças, ao contrário do que acontece quando se utiliza a configuração “sob” com as mesmas concentrações. Neste caso, ambos apresentam estrutura tipo “cauliflower”, porém a quantidade de aglomerados de grãos, quando utilizadas altas concentrações de metano, é muito maior. Vale destacar que, a morfologia superficial do PS, Figura 5.1, foi mantida após o crescimento do filme NCD, independente da concentração de metano utilizada, Figura 5.3 (a) e (b), ao contrário do que ocorre quando se utiliza a configuração “sob”. Outra característica que pode ser destacada em relação aos filmes, a partir das imagens MEV, é que o filme obtido com maior concentração de metano parece apresentar maior quantidade de aglomerados nas paredes do poro, resultando em uma pequena diminuição no diâmetro do poro.

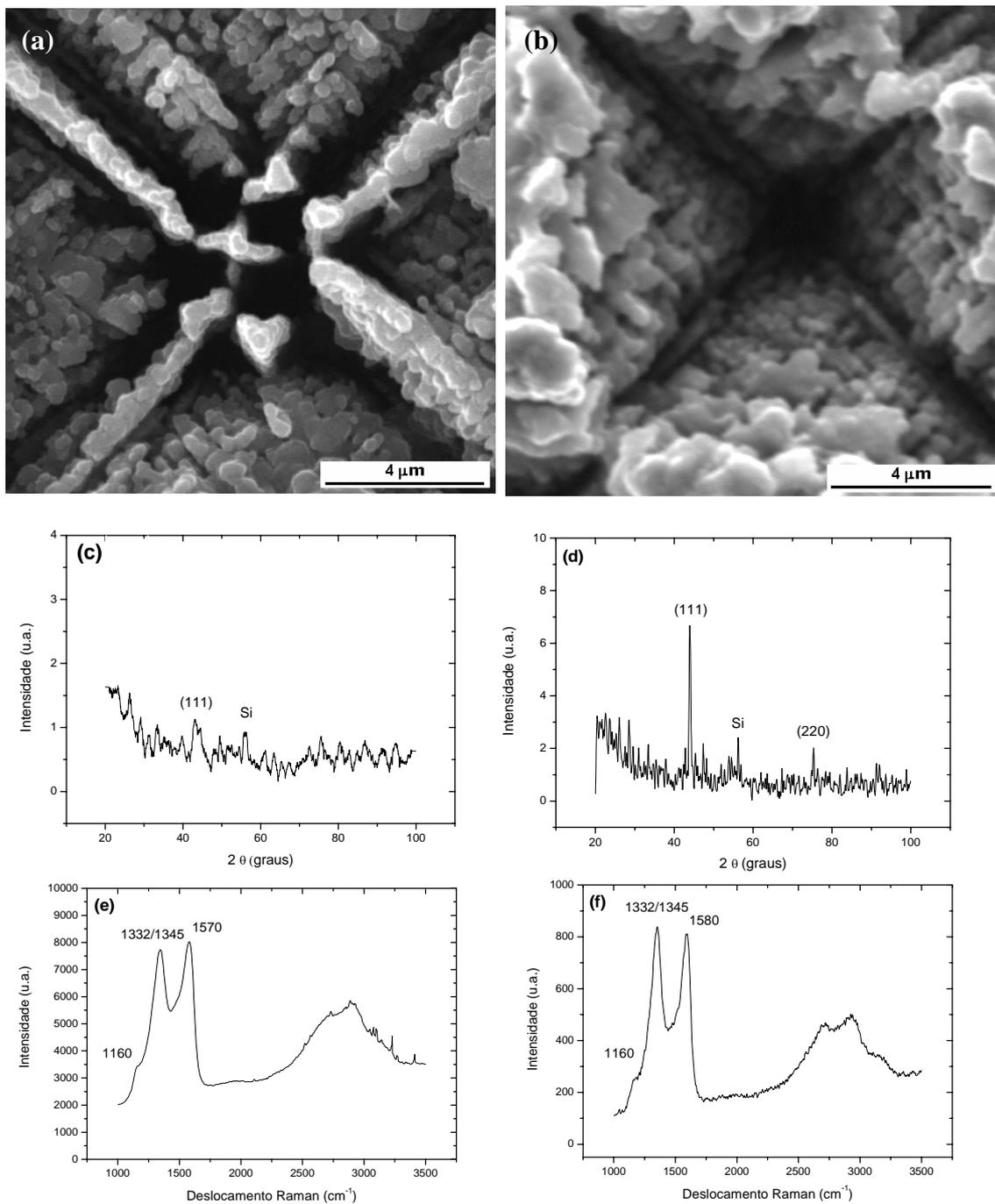


Figura 5.3 - Imagens MEV dos filmes NCD obtidos com fluxo adicional de metano na configuração “sob”, (a) 0,5-0,5% CH<sub>4</sub>, (b) 1,0-1,0% CH<sub>4</sub>; seguida de suas respectivas medidas de difração de Raios X de alta resolução (c) 0,5-0,5% CH<sub>4</sub>, (d) 1,0-1,0% CH<sub>4</sub>; e espectroscopia de espalhamento Raman (e) 0,5-0,5% CH<sub>4</sub>, (f) 1,0-1,0% CH<sub>4</sub>.

Analisando-se as medidas de difração de Raios X de alta resolução, verifica-se que o filme crescido com menor concentração de metano, Figura 5.3 (c), apresenta um espectro que dificulta a identificação dos picos do diamante. Isto se deve ao filme que é muito fino de modo que o pico principal (111) do diamante apresente-se no nível de ruído do espectro. No filme obtido com maior concentração de CH<sub>4</sub>, 1,0-1,0% CH<sub>4</sub> nos fluxos principal e adicional, Figura 5.3 (d), os picos preferenciais do diamante estão bem pronunciados. Vale ressaltar que os filmes foram crescidos em apenas 60 min e mesmo nestas condições os difratogramas de Raios X comprovam a presença de diamante nestes filmes. Os picos de difração mais observados são:  $2\theta = 43,9^\circ$ ,  $75,3^\circ$  e  $91,5^\circ$ , que correspondem aos planos (111), (220) e (311), respectivamente (BRUNO et al, 2005; SOGA et al, 2004; YANG et al, 2002). Assim como para as medidas dos filmes NCD obtidos na configuração “sob”, estas medidas foram realizadas utilizando-se um difratômetro de alta resolução da Philips, modelo X’Pert, com ângulo rasante de  $0,5^\circ$ .

Em relação aos espectros de espalhamento Raman destas amostras, que estão apresentados nas Figuras 5.3 (e) e 5.3 (f), pode-se dizer que são bastante semelhantes, onde também são observadas as presenças dos picos do diamante em, aproximadamente,  $1.333\text{ cm}^{-1}$  e das bandas D ( $1.345\text{ cm}^{-1}$ ) e do carbono amorfo em  $1.550\text{ cm}^{-1}$ . A presença das bandas em  $1150$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  estão bastante nítidas e, podem estar relacionadas à presença do trans-poli-acetileno presente nos contornos dos grãos e na superfície dos filmes NCD (FERRARI e ROBERTSON, 2001; CICALA et al, 2005). Existem algumas pequenas diferenças em relação aos espectros obtidos com menor e maior concentração de CH<sub>4</sub> que são: uma pequena diminuição da banda D em relação à banda G na Figura 5.3 (e) e também, uma melhor definição das bandas no espectro de segunda ordem para o filme crescido com maior concentração de metano, Figura 5.3 (f). Estas diferenças sugerem que o filme de diamante nanocristalino, obtido com menor concentração de metano, pode ser um filme de melhor qualidade. Isto porque, a banda D está relacionada com a desordem do material e o fato de ocorrer a diminuição desta banda em relação a banda G sugere que existe uma maior organização da estrutura.

Considerando-se as concentrações intermediárias 0,5%-1,0% e 1,0%-0,5% de CH<sub>4</sub>, os resultados obtidos em relação à morfologia da amostra, a partir das medidas de MEV, são bastante semelhantes à morfologia dos filmes NCD apresentados na Figura 5.3 (a) e (b), os difratogramas de raios X também confirmaram a presença do diamante nestas amostras, e os espectros Raman são muito semelhantes aos apresentados na Figura 5.3 (e) e (f). Estes resultados confirmam que independente das combinações de concentrações utilizadas nesta configuração foi possível obter filmes NCD.

De maneira geral, os resultados obtidos a partir dos filmes NCD, quando utilizada a configuração “sobre”, são bastante semelhantes aos filmes obtidos na configuração “sob” quando utilizado 0,5-0,5% de CH<sub>4</sub>.

Fazendo uma comparação entre os filmes NCD obtidos utilizando as configurações “sob” e “sobre”, conclui-se que a configuração “sob” é muito mais eficiente que a “sobre”, porém em termos de resultados, a utilização do fluxo adicional de metano posicionado sobre a amostra resulta em filmes com melhor qualidade, como pode ser comprovado pelas medidas de espectroscopia Raman e de difração de Raios X de alta resolução. No entanto, não foram realizados experimentos com concentrações inferiores a 0,5% de CH<sub>4</sub>, que poderiam favorecer na qualidade dos filmes NCD quando o fluxo adicional de CH<sub>4</sub> estivesse na configuração “sob”.

Com o intuito de comprovar a importância do uso do fluxo adicional de CH<sub>4</sub>, durante o processo de crescimento e infiltração dos filmes NCD nos substratos porosos de PS, são apresentados a seguir alguns resultados de imagens MEV obtidos a partir do crescimento de filmes NCD utilizando apenas os gases reagentes do fluxo principal, sem a presença de qualquer outra fonte adicional de CH<sub>4</sub>, seja fluxo gasoso ou fonte sólida de carbono. Este processo foi essencial para comparar os resultados obtidos e avaliar a real contribuição do fluxo adicional durante o processo de crescimento dos filmes NCD.

Assim, os crescimentos dos filmes NCD aqui apresentados, foram realizados utilizando as seguintes concentrações: 1% vol de CH<sub>4</sub>; 9% vol de H<sub>2</sub> e 90% vol de Ar. No entanto, por não serem crescidos na condição de fluxo adicional, decidiu-se realizar

experimentos com variação no tempo de crescimento dos mesmos. Assim, os crescimentos dos filmes NCD utilizando estas concentrações foram realizados em dois tempos de crescimento diferentes, em 60 e 120 min, conforme ilustrado nas Figuras 5.4 e 5.5, onde são mostradas as imagens MEV da morfologia dos filmes NCD sobre PS em diferentes magnificações (a) 5 e (b) 10 mil vezes. Os diferentes tempos de crescimento dos filmes foram realizados com o intuito de aumentar os parâmetros experimentais de comparação dos filmes para uma melhor comparação.

A diferença entre as condições de crescimento dos filmes NCD, apresentados nas imagens das Figuras 5.4 e 5.5, são unicamente o tempo de deposição a que foram submetidos. Os filmes apresentados na Figura 5.4, foram obtidos com tempo de deposição de 60 min, ou seja, tempo idêntico ao utilizado nos processos de crescimento em que foram utilizadas fontes adicionais de  $\text{CH}_4$ . Já nas imagens MEV apresentadas na Figura 5.5, os filmes NCD foram obtidos com tempo de deposição de 120 min.

Comparando o filme NCD apresentado na Figura 5.4, obtido sob as mesmas condições experimentais dos filmes mostrados nas imagens (b) das Figuras 5.2 e 5.3, porém sem presença de fluxo adicional, percebe-se que houve o crescimento do filme sobre a estrutura porosa conforme era esperado, porém a morfologia deste filme se apresenta bastante distinta das citadas anteriormente. Ao que parece, o filme obtido sob as condições normais de crescimento CVD, em estruturas porosas, como o PS, parece ter um crescimento preferencial com a conseqüente coalescência dos filmes nas regiões mais externas dos poros. Isto, de certa forma, impede que os gases reagentes precursores do NCD penetrem em profundidade nestes poros. Este efeito resulta em um maior crescimento na superfície dos poros, que se torna desordenado e, como consequência, o crescimento deste filme já não segue ou mantém a morfologia porosa da matriz, que é o PS, pois os aglomerados criados inicialmente na superfície destes poros começam a coalescer, modificando a morfologia do poro e até causando ou fechando de alguns destes poros.

Este fato fica ainda mais evidenciado, se for observado (Figura 5.5) que as condições de obtenção deste filme NCD são idênticas as descritas anteriormente exceto pelo tempo de

deposição do filme que foi de 120 min. Verifica-se que a quantidade de aglomerados de NCD formadas sobre o substrato de PS é tão significativa que já não é possível identificar a morfologia inicial desta estrutura porosa. Em alguns pontos, é possível observar a formação de um filme contínuo sem porosidade ou pontos que indiquem a presença de poros. Portanto, à medida que o tempo de deposição destes filmes aumenta, maior é a tendência a formação de um filme contínuo, ou seja, a formação de um filme totalmente fechado sem a presença de nenhuma porosidade relacionada à matriz utilizada como substrato. Estes experimentos foram realizados nas condições de crescimento citadas anteriormente até o período de 240 min de crescimento, porém os resultados aqui apresentados se referem apenas aos filmes obtidos com 60 e 120 min.

Vale ressaltar que, neste caso em específico, não estamos avaliando a qualidade do filme NCD obtido. Por isso, apenas as imagens MEV, mostrando a morfologia destes filmes, são suficientes para constatar que os objetivos iniciais (obtenção de um filme NCD totalmente depositado e infiltrado nas paredes dos poros do substrato, mantendo a morfologia inicial da estrutura porosa e proporcionando uma deposição em profundidade sem resultar no fechamento superficial dos poros) não teriam sido atingidos sem a utilização de um processo de crescimento adequado. Isto mostra a importância da associação das técnicas de crescimento CVD/CVI juntamente com uma fonte adicional de  $\text{CH}_4$ , seja ela em forma de fluxo como foi demonstrado e discutido neste capítulo ou em forma de fonte sólida de carbono como será discutido com mais detalhes no próximo capítulo.

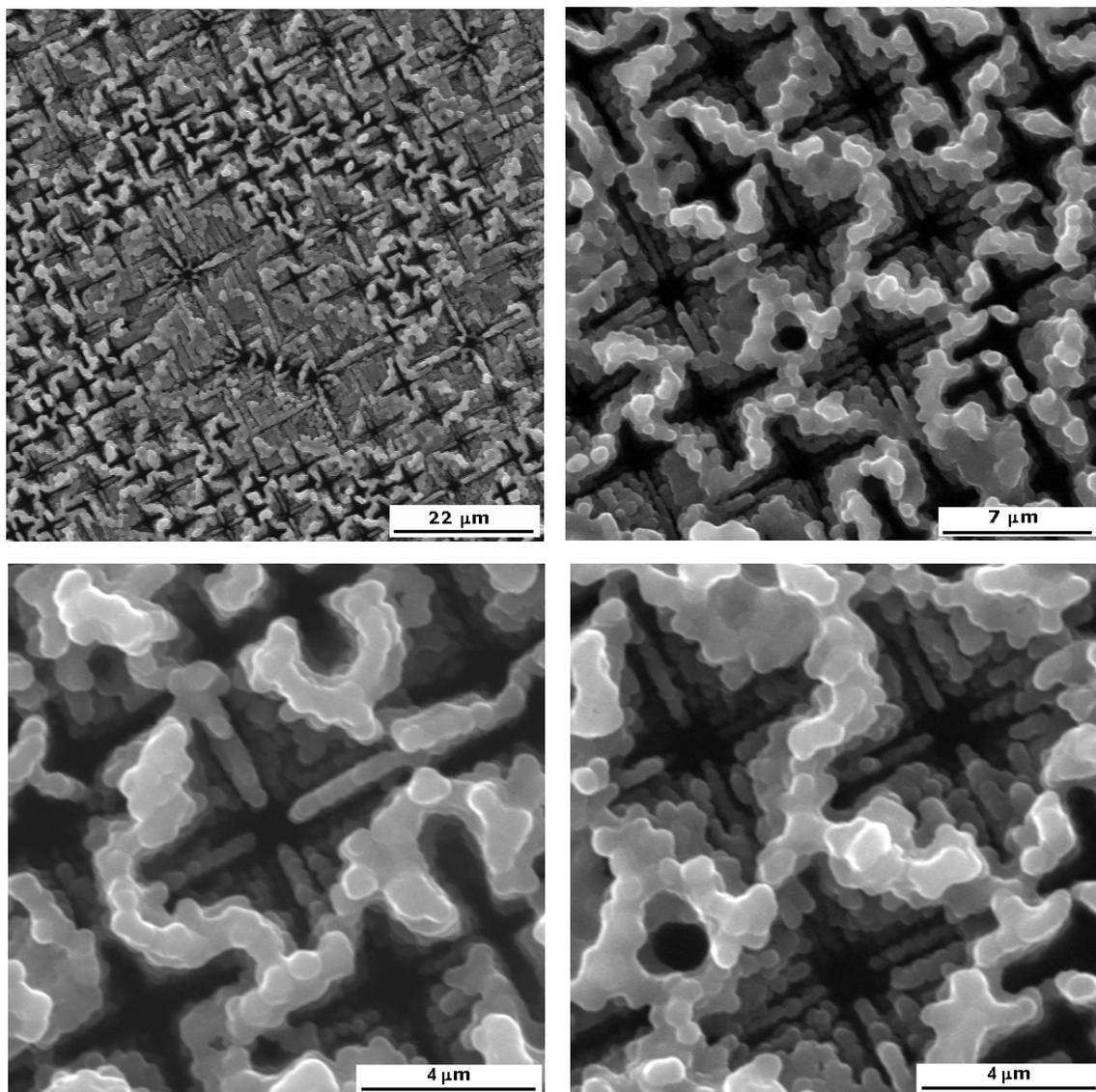


Figura 5.4 - Imagens MEV da morfologia do filme NCD obtido a partir do processo CVD sem utilização de fluxo adicional, 1%-0% vol. CH<sub>4</sub>, 60 min, com diferentes magnificações (a) 5 e (b) 10 mil X.

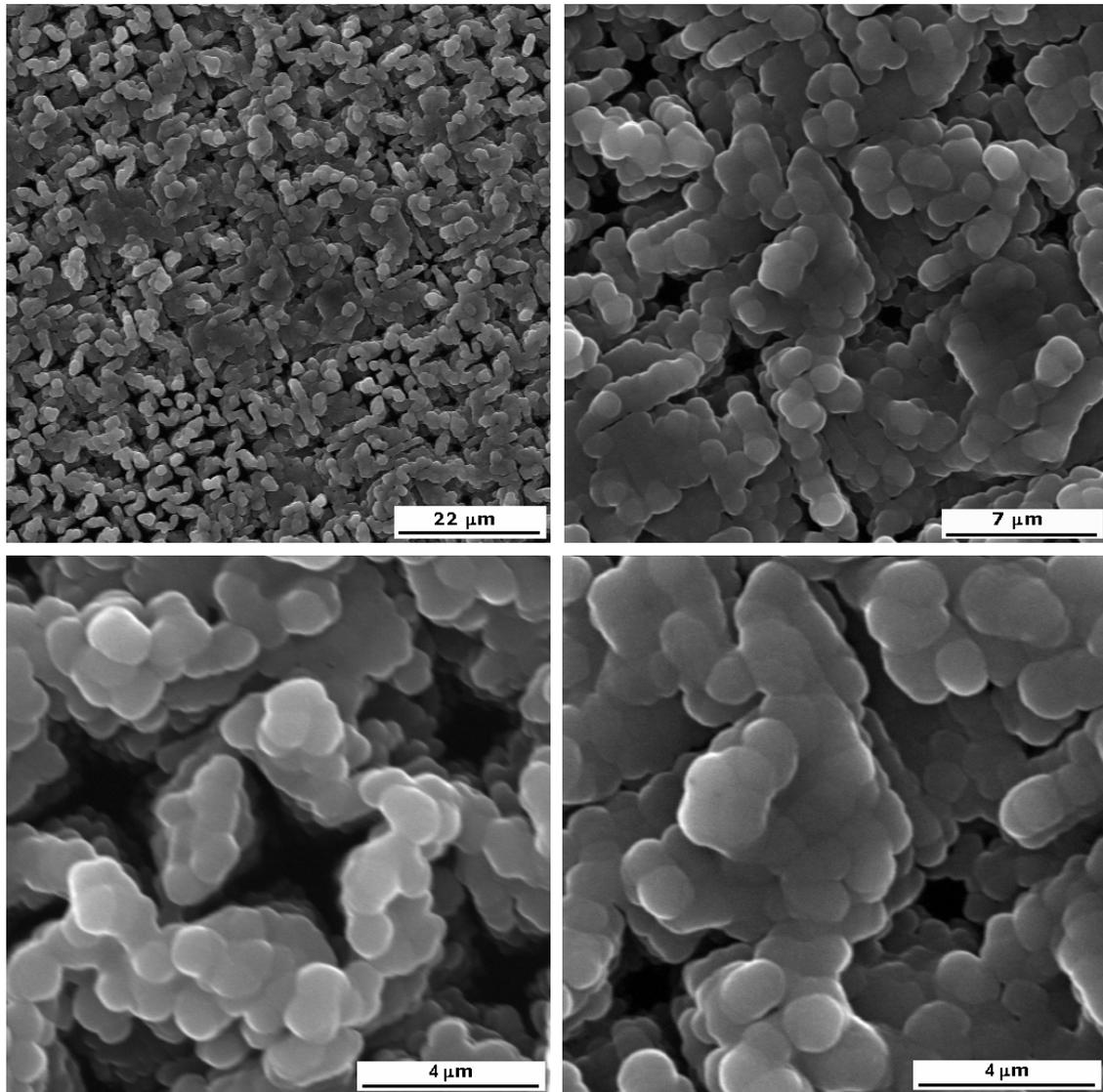


Figura 5.5 - Imagens MEV da morfologia do filme NCD obtido a partir do processo CVD sem utilização de fluxo adicional, 1%-0% vol. CH<sub>4</sub>, 120 min, com diferentes magnificações (a) 5 e (b) 10 mil X.

## **6 FILMES NCD UTILIZANDO CVR COMO FONTE DE CARBONO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em relação ao crescimento dos filmes NCD sobre os substratos de PS, a partir do uso das técnicas CVD/CVI, utilizando o CVR como fonte adicional de carbono. A grande diferença entre os Capítulos 5 e 6, em que são discutidos os resultados relacionadas aos filmes NCD, estão associados ao tipo de fonte adicional de carbono utilizada. No Capítulo 5, foram apresentados os resultados obtidos a partir do uso de uma fonte adicional de CH<sub>4</sub> através de um fluxo gasoso, localizado próximo a amostra de PS. Neste capítulo, são apresentados os resultados a partir do uso de uma fonte sólida de carbono, o CVR. Para tanto, faz-se necessária a apresentação e discussão das caracterizações deste material, pois as amostras de CVR utilizadas como fonte de carbono, e de acordo com a literatura (BALDAN et al, 2007; GONÇALVES et al, 2006), a temperatura de tratamento térmico na obtenção do CVR influencia em suas propriedades físico-químicas e conseqüentemente as amostras de CVR com diferentes HTT, 1300, 1500 e 2000°C, contribuem de forma diferente no que diz respeito ao fornecimento de carbono durante o processo de crescimento dos filmes NCD.

Desta forma, neste capítulo será realizada uma breve discussão a respeito das propriedades do CVR, seguida dos resultados e discussões referentes aos filmes NCD propriamente ditos.

### **6.1 Carbono Vítreo Reticulado – utilizado como fonte adicional de carbono**

O carbono vítreo reticulado utilizado como fonte adicional de carbono durante o processo de crescimento dos filmes NCD, foi caracterizado quanto à morfologia e estrutura através das técnicas de MEV, difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman, conforme resultados apresentados na tese de doutoramento de Gonçalves (2007). Estes resultados, a respeito da caracterização do CVR, são parcialmente discutidos nesta tese, item 6.1.1, para que se possa ter um melhor entendimento das discussões sobre o crescimento dos filmes NCD que são apresentados nos próximos tópicos deste capítulo. Porém, além das caracterizações realizadas pelo proponente da tese citada, foi utilizada a técnica de XPS para caracterização das

amostras de CVR em questão. Estas medidas de XPS foram realizadas utilizando as instalações do LNLS/Campinas. Desta forma, as análises destas caracterizações associadas, resultarão em uma melhor avaliação do material e também em um melhor entendimento em relação à contribuição destas fontes de carbono no processo de crescimento dos filmes NCD infiltrados nos poros do PS.

### **6.1.1 Caracterização morfológica e estrutural mediante as técnicas de MEV, DRX, espectroscopia de espalhamento Raman e XPS**

#### *A. Morfologia (MEV)*

A técnica de MEV foi aplicada para visualizar os aspectos morfológicos da superfície das hastes do material, acompanhando a evolução dos mesmos em função do aumento de HTT. As imagens obtidas não revelam grandes diferenças entre as estruturas de CVR em função das diferentes HTT. Entretanto, em alguns casos foi notada a formação de bolhas, que podem indicar a expulsão de heteroátomos na forma de matéria em fase gasosa, especialmente na forma de óxidos de carbono e de nitrogênio.

A Figura 6.1 mostra uma pequena região das hastes do CVR. Essa imagem típica mostra um aspecto suave do carbono vítreo e não apresenta bolhas. Parece situar o tratamento térmico numa fase de estabilização da superfície, onde não há mais uma produção intensa de gases.

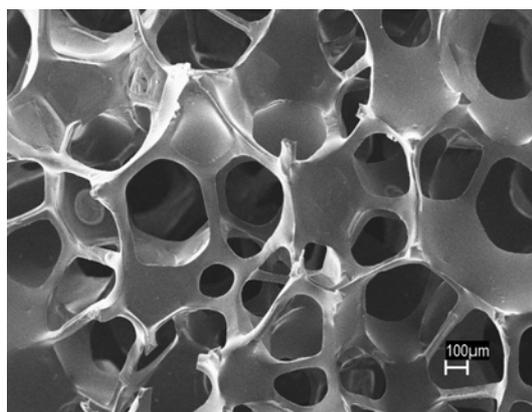


Figura 6.1 - Imagem MEV do CVR com magnificação de 40 X.

Fonte: Adaptada de Gonçalves (2007).

Desta forma, a utilização das imagens MEV foram bastante úteis para acompanhar a morfologia das hastes do material poroso e também se mostrou importante para estimar a área da superfície do material.

Entretanto, estudos relacionados às variações estruturais das amostras de CVR eram de extrema importância, assim, as caracterizações relacionadas à estrutura do CVR foram realizadas a partir de difração de raios X, espectroscopia Raman e XPS. Essas técnicas permitiram avaliar a variação do comportamento do material em função da HTT relacionados à cristalinidade, aos modos vibracionais e à funcionalidade química. Estes assuntos serão discutidos nos próximos tópicos deste capítulo.

### ***B. Análise Estrutural por Difração de Raios X***

Nos difratogramas do CVR os picos relacionados ao carbono apresentam os perfis a partir dos quais pode-se obter os parâmetros de cristalinidade, assim como indicado por Jenkins e Kawamura (1976). Na Figura 6.2 é apresentado o perfil do CVR tratado a diferentes temperaturas. Os valores dos ângulos dos picos de difração ( $\theta$ ) descritos na literatura para materiais carbonosos são de 22,5° e 44°, essa coerência é observada nos difratogramas da Figura 6.2.

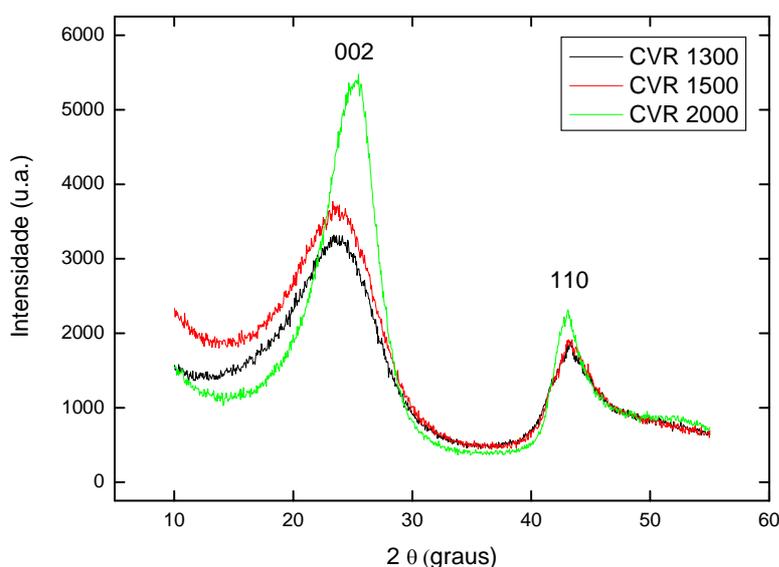


Figura 6.2 - Difratogramas de raios X do CVR tratados a temperaturas de 1300, 1500 e 2000°C.

Fonte: Adaptada de Gonçalves (2007).

Por outro lado, a distância interplanar ( $d_{002}$ ) e o tamanho de empilhamento dos planos lamelares ( $L_{002}$ ) podem ser calculados por meio da medida da largura a meia altura da banda principal de difração e da posição angular da intensidade máxima de reflexão, as Equações 6.1 e 6.2:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.1)$$

$$L_{002} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\omega \cos \theta} \quad (6.2)$$

onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ );

$\theta$  é o ângulo máximo da banda de difração de maior intensidade, em radianos;

$\omega$  é a largura da banda a meia altura, em radianos.

Através das Equações 6.1 e 6.2, foi possível determinar os parâmetros de distância interlamelar e altura de empilhamento para cada amostra, obtida em HTT diferente, como pode ser observado na Figura 6.2. É conveniente lembrar que o primeiro pico está relacionado aos espaçamentos entre os planos (002), enquanto o segundo se relaciona aos planos (100) (JENKINS e KAWAMURA, 1976). Assim, procedeu-se a análise dos picos em torno de  $\theta = 23^\circ$ , obtendo-se a Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Valores de distância interplanar e distância entre as lamelas em função da temperatura de tratamento térmico.

HTT (°C)	$2\theta$ (°)	$W_{1/2}$ (°)	$d_{002}$ (nm)	$L_{002}$ (nm)
<b>1300</b>	23,4	8,03	0,3790	0,999
<b>1500</b>	23,6	7,84	0,3766	1,023
<b>2000</b>	24,7	5,44	0,3593	1,479

Fonte: Adaptada de Gonçalves (2007).

Sabe-se que a presença de heteroátomos originados do precursor representa uma contribuição do processo de interação de superfície (ROUSSEAU et al, 1977). Além disso, este processo se relaciona à liberação de átomos relativamente grandes como o oxigênio ou o nitrogênio originados do precursor. Esta liberação ocorre acima de 1000°C, onde aparece um significativo decréscimo da distância interlamelar. As contribuições mais importantes quanto à organização da estrutura turbostrática foram observadas para temperaturas de tratamento térmico superiores a 1200°C (LEON Y LEON et al, 1994).

### *C. Análise de Superfície por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)*

Para o estudo de grupos funcionais de superfície foram realizadas análises de XPS. Essa técnica foi importante na identificação de possíveis causas da variação da estrutura do CVR nos três intervalos característicos de variação de HTT, 1300, 1500 e 2000°C. Assim, foi possível obter informações relativas à presença e quantificação de heteroátomos além dos tipos de ligações químicas existentes na superfície do material.

Os espectros estendidos de XPS, “Long Scan”, das amostras de CVR tratadas a 1300, 1500 e 2000°C são mostrados na Figura 6.3. Nestes espectros, foram detectadas a presenças de grupos oxigenados e nitrogenados, especialmente quando a amostra foi tratada a temperatura de 1300°C, além do pico mais intenso que revela a predominância dos átomos de carbono.

Os espectros relacionados aos materiais tratados a 1500 e 2000°C apresentam uma diminuição substancial na quantidade de heteroátomos, à medida que a HTT aumenta. Estes heteroátomos, existentes na superfície do material, originados de precursores, representam uma contribuição na interação da superfície do processo. O nitrogênio, por exemplo, já não é mais detectado no CVR 1500°C, como pode ser conferido no espectro XPS “Long Scan” Figura 6.3 (b).

É observado ainda que o espectro “Long scan” referente ao CVR 1500, Figura 6.3 (b), apresenta um pico de em torno de 530,0 eV, que está relacionado aos grupos oxigenados além de apresentar o pico mais intenso em 280,0 eV relacionado ao pico do C 1s. No

espectro do CVR 2000 não é encontrado nenhum outro pico além do pico relacionado aos grupos carbonosos, imagem (c), que está em torno de 280,0 eV.

Como as quantidades de nitrogênio e oxigênio presentes são suficientes para registrar diferenças significativas no aspecto estrutural do material, é necessário que esses grupos funcionais sejam determinados e quantificados, pois estão associadas, a eles, a presença de certos tipos de defeitos.

As bandas mais intensas, em torno de 285,0 eV, são típicas do átomo de carbono; as que se localizam em torno de 400,0 eV se referem ao átomo de nitrogênio; e as demais, em torno de 530,0 eV, são bandas relacionadas aos grupos oxigenados. É necessário deconvoluir tais bandas para determinar a maneira como esses elementos estão dispostos na superfície do material. O ajuste dos picos foi feito usando-se um programa apropriado para este tipo de análise, com curvas gaussianas e subtração de background pelo método de Shirley.

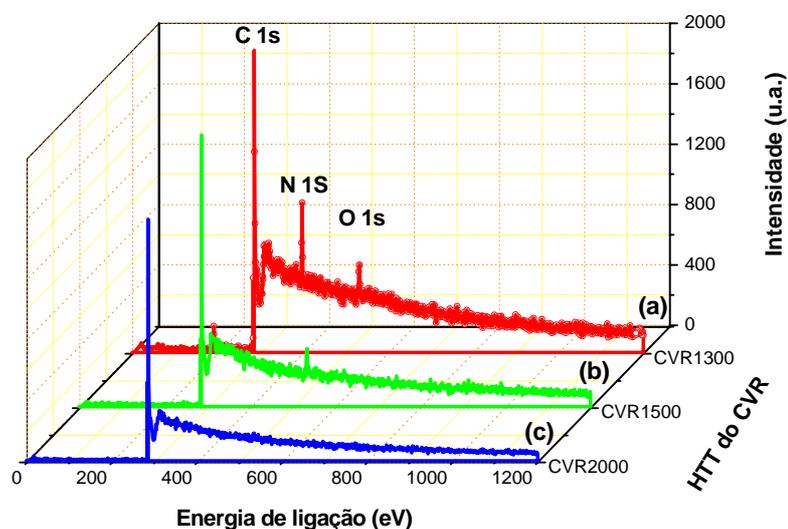


Figura 6.3 - Espectro estendido de XPS das amostras de CVR em diferentes HTT, (a) CVR 1300, (b) CVR 1500 e (c) CVR 2000°C.

O pico N 1s, Figura 6.4 (b), apresenta dois componentes. Vários autores associam a componente de energia mais baixa à ligação  $sp^3$  C-N, enquanto a componente com

energia acima de 400 eV, estariam associadas à ligação  $sp^2$  C-N [QUIRÓS et al, 2000; JIANG et al, 2000]. Desta forma os dois picos existentes neste espectro estariam associados a ligação  $sp^3$ .

O pico O 1s, Figuras 6.4 (c) e 6.5 (c), pode ser deconvoluído em três componentes. A componente correspondente a C=O aparece na faixa de 531 a 532 eV, e o componente associado a C-O a 532,0 a 533,3 eV.

Nas Figuras 6.4 (a), 6.5. (a) e 6.6, são mostradas a deconvolução do pico do Carbono (C-1s). Nestes espectros, foi possível verificar que existem três contribuições que podem ser associadas às seguintes ligações químicas: C-C ou C-H, em 284 eV; em 285 eV ligações C-C e em aproximadamente 286 eV, a C-O e/ou C-N.

Os demais dados relacionados às ligações dos diversos elementos, das Figuras 6.4 a 6.6, encontram-se na Tabela 6.2 e indicam uma diminuição na variedade de ligações químicas de todos os elementos, ou seja, uma redução na variedade de grupos funcionais.

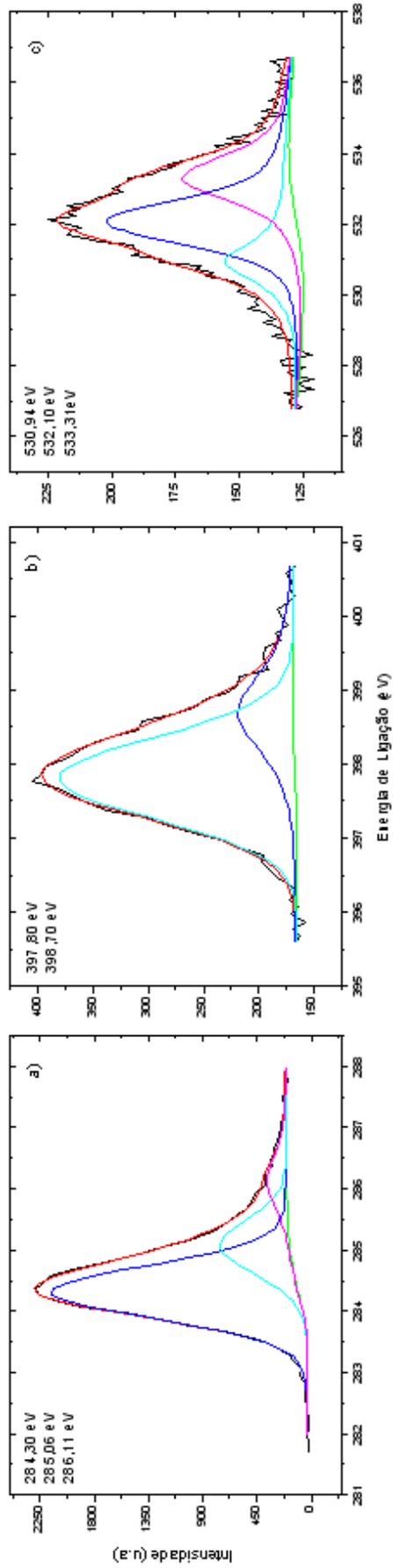


Figura 6.4 - Banda de grupos (a) carbonosos, (b) nitrogenados e (c) oxigenados determinados por XPS em amostra de CVR1300.

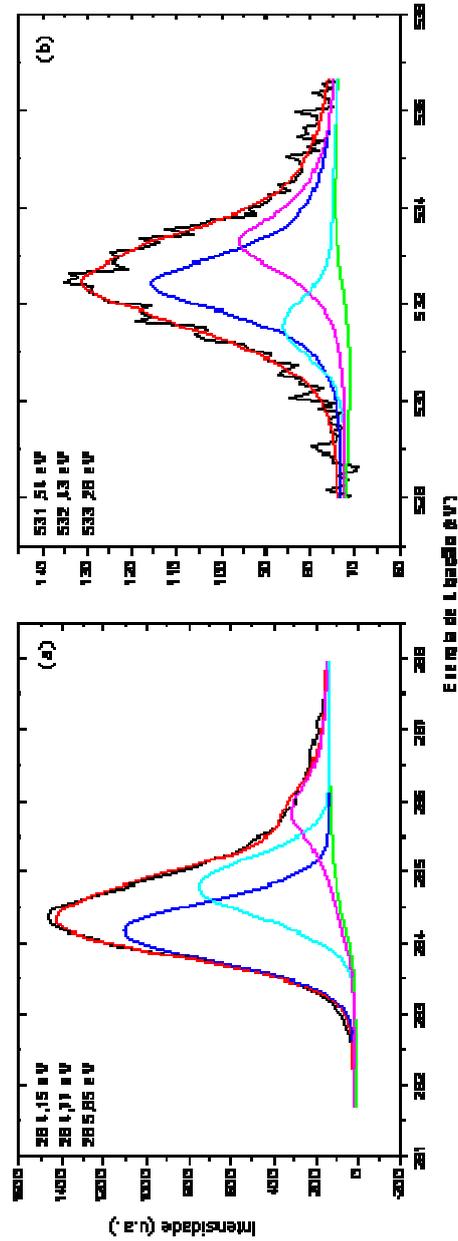


Figura 6.5 - Banda de grupos (a) carbonosos e (b) oxigenados determinados por XPS em amostra de CVR1500.

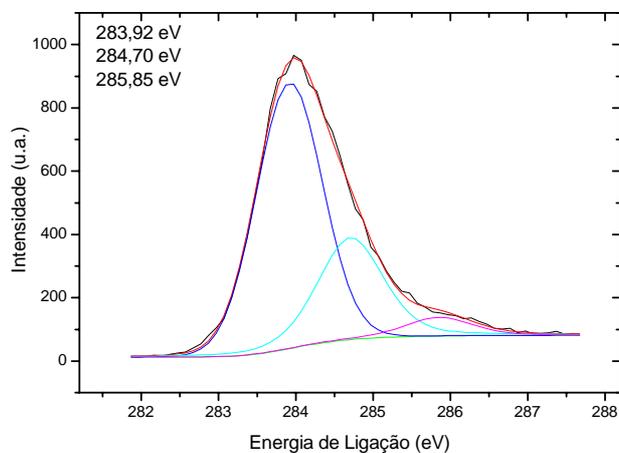


Figura 6.6 - Banda de grupos carbonosos determinados por XPS em amostra de CVR 2000.

Os dados obtidos a partir do XPS são apresentados na Tabela 6.2, que foram assim dispostos para melhor visualização e análise dos mesmos, onde são mostradas as energias de ligação (eV) e também as percentagens referentes às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico. A Tabela 6.3 mostra a composição atômica percentual para as amostras tratadas a 1300, 1500 e 2000°C. Este cálculo foi realizado a partir da Equação 4.1, conforme descrito no Capítulo 4.

Tabela 6.2 - Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos presentes no CVR 1300, 1500 e 2000. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

HTT (°C)	Energia de ligação (eV)		
	C 1s	O 1s	N 1s
1300	284,30 (73,59 %)	530,94 (22,88 %)	397,80 (76,75 %)
	285,01 (20,23 %)	532,10 (48,73 %)	398,70 (23,25 %)
	286,11 (6,18 %)	533,31 (28,39 %)	
1500	284,15 (53,68 %)	531,54 (17,04 %)	—
	284,77 (33,18 %)	532,43 (53,75 %)	
	285,85 (13,14 %)	533,28 (29,21%)	
2000	283,92 (65,92 %)	—	—
	284,7 (28,70 %)		
	285,85 (5,38 %)		

Tabela 6.3: Composições (% atômica) do CVR.

HTT (°C)	Composição (% atômica)		
	C	O	N
1300	89,35	3,84	6,81
1500	96,71	3,29	—
2000	100	—	—

#### *D. Estrutura por espectroscopia de espalhamento Raman*

Um sistema de microscópio óptico Renishaw 2000, à temperatura ambiente, empregando um laser de íons de argônio a 514,5 nm foi usado para obter os espectros de espalhamento Raman. Esta técnica permite uma análise de impurezas e defeitos, especialmente aqueles associados às fases gráficas.

A espectroscopia Raman é de extrema importância na caracterização do CVR, no sentido de elucidar como a evolução do caráter gráfico desse material em função da HTT pode influenciar os modos de vibração das ligações carbonosas.

Pode-se inferir que esta técnica aplicada a esse tipo de material pode levantar informações sobre as seguintes bandas Raman-ativas, de primeira e segunda ordem (CHIEU et al, 1982):

- 1) G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ): está relacionado à extensão das estruturas que ocorrem de maneira repetitiva num mesmo cristal;
- 2) D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ): está relacionado à ruptura na repetibilidade das estruturas carbonosas envolvidas;
- 3) D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ): contribuição associada aos diferentes tipos de defeitos estruturais;
- 4) S ( $2450\text{ cm}^{-1}$ ): é uma banda dispersiva de segunda ordem, descrita como um sobretom da banda em  $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ ;

- 5)  $G'$  ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ): banda de segunda ordem naturalmente presente em carbonos monocristalinos como o HOPG. Sua largura a meia altura esta associada ao nível de grafitação do material;
- 6)  $D'' = D + G$  ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ): modo de segunda ordem, ocasionado como combinação dos modos D e G;
- 7)  $2D'$  ( $3248\text{ cm}^{-1}$ ): modo de segunda ordem presente em carbono turbostrático com menor pronúncia do que a banda D.

A Figura 6.7 mostra a variação das intensidades e larguras dos picos no decorrer do tratamento térmico. Nesta Figura, é apresentado um conjunto de espectros característicos do CVR 1300, 1500 e 2000, onde a evolução do comportamento das bandas Raman em função de HTT está bastante pronunciada. O espectro de primeira e segunda ordem do CVR 2000, detalhado na figura, fornece uma visão geral de como se distribuem as bandas Raman-ativas do CVR, conforme descrito anteriormente. A banda D caracteriza uma forte desordem cristalina. Sua largura de banda diminui à medida que aumenta HTT, enquanto as linhas de banda são mais estreitas para o CVR 2000, como pode ser visto na Figura 6.7 a. A largura da linha proporciona informações a respeito da presença de outras influências sobre a desordem dentro das lamelas grafênicas, especialmente no que se refere à presença de impurezas, mais especificamente no caso heteroátomos.

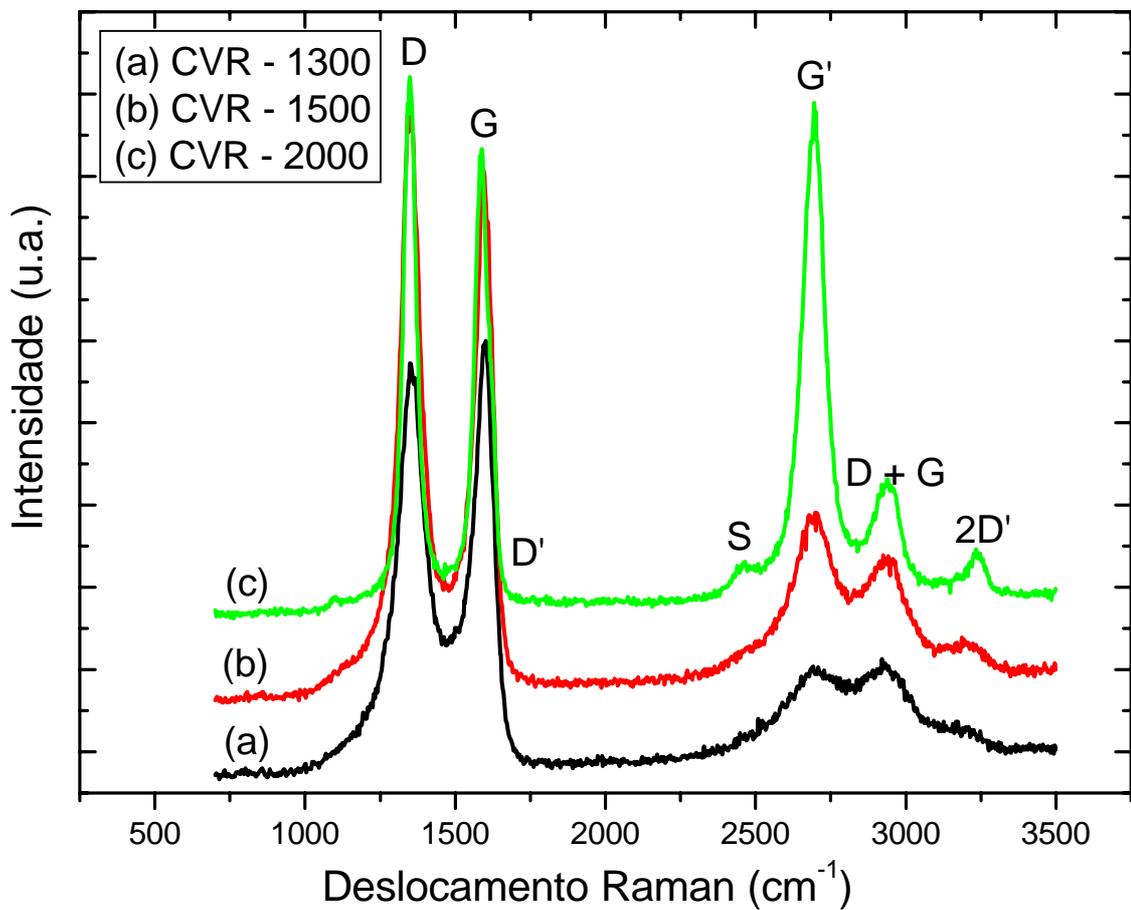


Figura 6.7 - Espectros Raman de primeira e segunda ordem das amostras de CVR tratadas em temperaturas de (a) 1300, (b) 1500 e (c) 2000°C.

Fonte: Adaptada de Gonçalves (2007).

## 6.2 Crescimento de filmes NCD pelo processo CVD/CVI – utilizando CVR

De acordo com o exposto no item anterior, as amostras de CVR serão denominadas CVR 1300, 1500 e 2000°C, de acordo com a HTT utilizada no processo de obtenção destas fontes de carbono. Para cada tipo de CVR utilizado, foram alterados os fluxos de  $\text{CH}_4$  provenientes da mistura de gases precursores que entram no reator através do fluxo principal. Esta variação do fluxo de  $\text{CH}_4$  foi realizada com o intuito de encontrar os melhores parâmetros de crescimento dos filmes NCD e também para avaliar a real

contribuição do CVR durante o processo de deposição e infiltração destes filmes em função da concentração de metano utilizada em cada crescimento dos filmes NCD.

É importante ressaltar que para cada tipo de CVR utilizado, foram realizados três experimentos com as diferentes concentrações conforme apresentada na Tabela 6.4, onde estão detalhadas as composições dos gases precursores utilizados para obtenção dos filmes NCD.

Tabela 6.4 - Tabela relacionando as concentrações dos gases precursores dos filmes NCD com os tipos de CVR utilizados nos experimentos.

<b>Mistura de gases precursores no fluxo principal</b>			<b>Fonte adicional de Carbono</b>
<b>Ar</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	
90,0% vol.	10,0% vol.	0	<b>CVR 1300</b>
	9,5% vol.	0,5% vol.	
	9,0% vol.	1% vol.	
90,0% vol.	10,0% vol.	0	<b>CVR 1500</b>
	9,5% vol.	0,5% vol.	
	9,0% vol.	1% vol.	
90,0% vol.	10,0% vol.	0	<b>CVR 2000</b>
	9,5% vol.	0,5% vol.	
	9,0% vol.	1% vol.	

Ressaltando que, a concentração de Ar foi mantida fixa em 90% vol., assim como no caso dos crescimentos dos filmes NCD realizados com fluxo adicional de CH<sub>4</sub> e também, que as concentrações de H<sub>2</sub> variaram de acordo com a variação do fluxo de CH<sub>4</sub>. Desta forma, foram obtidas nove amostras de material compósito NCD/PS, que foram analisadas e caracterizadas de acordo com as qualidades e defeitos que apresentaram em suas estruturas. É importante destacar que para cada crescimento realizado, uma nova fonte de carbono foi utilizada e que em nenhum destes casos as amostras de CVR foram reutilizadas. Desta forma, todos os crescimentos tiveram o mesmo tipo de contribuição no que diz respeito à fonte adicional de carbono.

Para o caso dos filmes obtidos a partir do uso de CVR como fonte sólida de carbono, as amostras de PS também foram preparadas a partir do processo de anodização das lâminas de Si, tipo n, (100), com resistividade de 1-20 Ωcm, porém foi utilizada uma

solução diferente, 2 M HF; 2,4 M MeCN (99%) e H<sub>2</sub>O DI na proporção (4:1:2). A densidade de corrente e tempo de anodização foram de  $J= 56,5 \text{ mA/cm}^2$ , e 120 min, conforme metodologia apresentada no Capítulo 3, que descrevem o modo de obtenção do PS e preparo destes para o crescimento dos filmes de NCD.

A imagem do PS utilizado para os crescimentos de filmes NCD discutidos neste capítulo é apresentada na Figura 6.8. Esta amostra apresenta uma morfologia com poros do tipo pirâmide invertida com diâmetros relativamente grandes e poros não muito profundos, porém mais profundos e definidos que os substratos de PS utilizados para o crescimento dos filmes em que foi aplicado fluxo adicional de CH<sub>4</sub>, conforme pode ser observado e comparado pela Figura 5.1, mostrada no Capítulo 5.

Assim, apesar de utilizar uma fonte adicional diferente, que neste caso é uma fonte sólida de carbono, o objetivo deste trabalho permanece o mesmo: obter filmes NCD crescidos sobre substratos de PS, penetrando nos poros e cobrindo toda a superfície da matriz porosa sem que os poros sejam fechados. Desta forma, os filmes NCD devem apresentar morfologia superficial semelhante a do PS utilizado como matriz porosa, conforme apresentado na Figura 6.8.

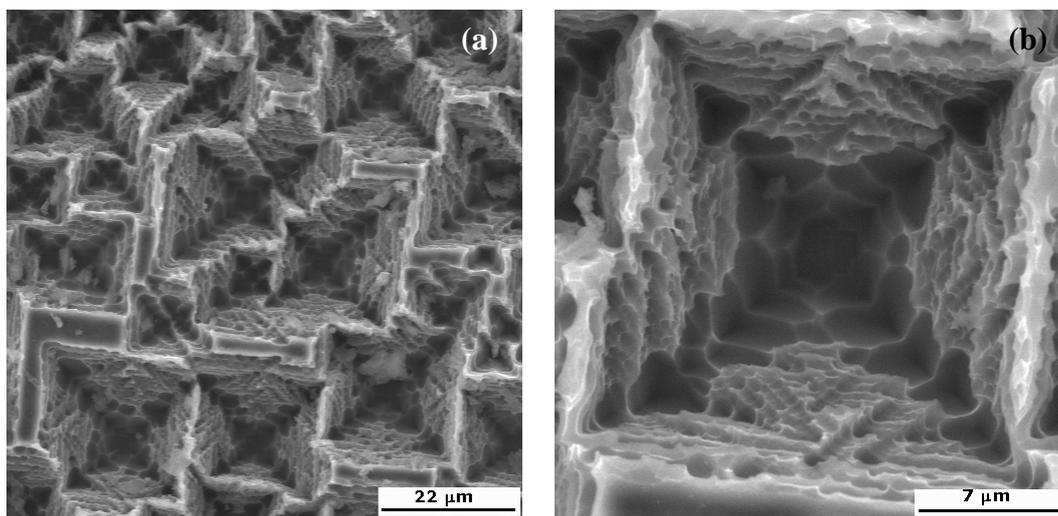


Figura 6.8 - Imagem MEV do PS utilizado como matriz porosa para o crescimento e infiltração dos filmes NCD, (a) 1500 X e (b) 5000X.

Os métodos de obtenção do substrato de PS e o pré-tratamento destes com pó de diamante, “semeadura”, foram realizados seguindo os mesmos parâmetros experimentais para facilitar e garantir a comparação entre os filmes NCD.

É importante destacar que, para cada crescimento realizado nestas séries da Tabela 6.4 foram obtidos simultaneamente dois filmes de NCD, um crescido no PS e outro em Si monocristalino, sendo ambos submetidos em similar tratamento de “semeadura” e inseridos no CVR específico para cada caso. Ou seja, os filmes de NCD sobre Si monocristalino foi utilizado como uma duplicata em cada processo de crescimento e não foram explorados nesta tese. Entretanto, estes filmes foram utilizados nas análises de DRX, pois não foi possível obter os difratogramas dos filmes NCD crescidos e infiltrados nos substratos de PS, não somente pela fina espessura do filme, mas, principalmente, pelo fato da amostra apresentar porosidade e rugosidade superficiais, características que dificultaram a medida de DRX, principalmente por efeitos de espalhamento. Os motivos que justificam a utilização destes difratogramas neste trabalho serão explicados no Tópico 6.2.4 (b).

### **6.2.1 Crescimento de filmes NCD utilizando CVR 1300**

A Figura 6.9 apresenta imagens MEV de alta resolução das amostras dos materiais compósitos NCD/PS, onde o crescimento destes filmes foi realizado a partir do uso do CVR 1300 como fonte adicional de CH<sub>4</sub>. O conjunto de imagens (A e A1), representa o mesmo filme, assim como, os conjuntos (B e B1) e (C e C1), porém em magnificações diferentes, 5 e 10 mil vezes, para melhor análise da morfologia superficial dos filmes NCD.

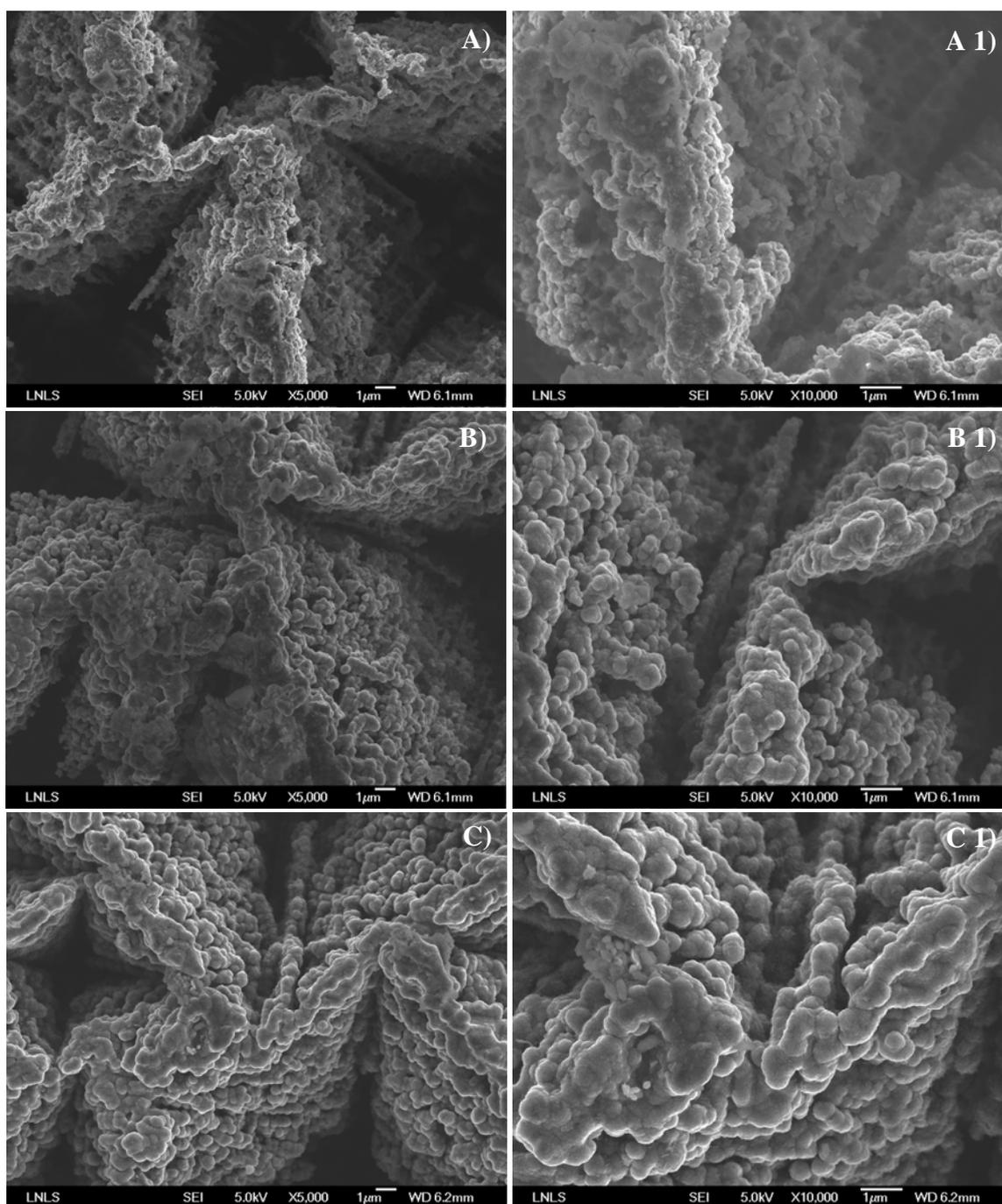


Figura 6.9 - Imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1300 como fonte adicional de carbono em diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>: (A e A1) sem adição de CH<sub>4</sub>, (B e B1) com 0,5% de CH<sub>4</sub>, (C e C1) com 1% de CH<sub>4</sub>.

A diferença entre cada conjunto de imagens apresentado nesta Figura 6.9 está na concentração de CH<sub>4</sub> utilizada, conforme já mostrado na Tabela 6.4. Para as imagens (A e A1), o crescimento do filme foi realizado sem adição de CH<sub>4</sub>, os conjuntos de imagens (B e B1) e (C e C1) foram obtidos utilizando-se 0,5% vol. CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) e 1,0% vol. CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) respectivamente, sendo que para ambos foi utilizada uma concentração fixa de 90% vol. Ar. Comparando estes conjuntos da Figura 6.9, pode-se observar que os filmes apresentam um considerável aumento no tamanho dos aglomerados de grãos NCD na região superficial dos poros à medida que a quantidade de CH<sub>4</sub> aumenta de 0 a 1,0% vol. Este fato pode ser observado com mais nitidez quando analisadas as imagens A1, B1 e C1.

Considerando-se que todos os parâmetros experimentais foram mantidos fixos e que foram variados apenas os fluxos de CH<sub>4</sub> e, conseqüentemente, de H<sub>2</sub>, observa-se que os filmes apresentaram diferenças significativas em suas morfologias. De fato, todos os filmes apresentam estrutura tipo “cauliflower”, porém com aparente tamanho e quantidade de aglomerado de grãos maiores quando foram utilizadas maiores concentrações de CH<sub>4</sub>. No entanto, fica bastante claro que apesar de não ter sido utilizado CH<sub>4</sub> no fluxo gasoso durante a obtenção dos filmes apresentados na Figura 6.9, imagens A e A1, existe a presença de NCD. A explicação para isto está relacionada ao fato do hidrogênio atômico estar atacando a superfície do CVR, retirando o carbono para formação dos radicais de hidrocarboneto necessários ao crescimento de NCD.

De maneira geral, o conjunto de amostras obtidos com CVR 1300 apresentam uma quantidade muito grande de aglomerados na região superficial da amostra, dificultando a obtenção de imagens das regiões mais profundas dos poros. Na Figura 6.10, são mostradas imagens MEV referentes aos filmes já apresentados na Figura 6.9, porém com menores magnificações, para que se possa ter uma visão geral da morfologia obtida no crescimento destes filmes quando se utiliza CVR 1300 como fonte adicional de carbono. A imagem A2, da Figura 6.10, é referente ao NCD crescido sobre PS sem adição de CH<sub>4</sub>. O filme apresentado na imagem B2 foi crescido com o uso de 0,5% vol. de CH<sub>4</sub> e a imagem C2 foi obtida com 1,0% de CH<sub>4</sub>. É importante ressaltar que em todos os casos os filmes foram crescidos durante 60 min.

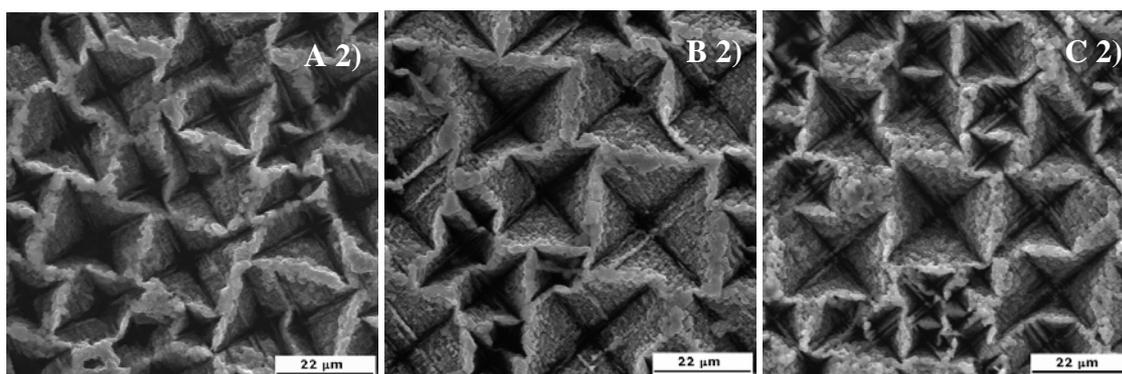


Figura 6.10 - Imagens MEV dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1300 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ : (A2) sem adição de  $\text{CH}_4$ , (B2) e (C2) com 0,5% e 1,0% de  $\text{CH}_4$ , respectivamente.

Apesar de ter sido observado que tanto a quantidade de aglomerado de grãos, como o volume destes, aumenta para maiores concentrações de metano, não é possível observar o que ocorre de fato com o tamanho destes grãos que compõe os aglomerados, mesmo utilizando um equipamento que apresente imagens de microscopia de alta resolução, como o FEG- *Fiel Emission Gun*. Porém, esta questão poderá ser respondida através dos difratogramas de raios X de alta resolução que serão apresentados na sequência desta discussão, pois a partir das informações obtidas através do uso desta técnica, será possível obter dados que aplicados a fórmula de Sherrer (CICALA et al, 2005; MA et al, 2006) possibilitam o cálculo aproximado para o tamanho dos grãos dos filmes similares (duplicata) de NCD, crescidos simultaneamente no PS e no Si monocristalino.

### 6.2.2 Crescimento de filmes NCD utilizando CVR 1500

A Figura 6.11 apresenta imagens MEV de alta resolução das amostras dos materiais compósitos NCD/PS, em que o crescimento dos filmes NCD foi realizado a partir do uso do CVR 1500 como fonte adicional de  $\text{CH}_4$ . Cada conjunto de imagens (A e A1), (B e B1) e (C e C1) representam os mesmos filmes, porém em magnificações diferentes, 5 e 10 mil vezes, para melhor análise da morfologia superficial das amostras. A diferença entre cada conjunto de imagens apresentado nesta Figura 6.11 está na concentração de  $\text{CH}_4$  utilizada, conforme já mostrado na Tabela 6.4. Para as imagens A

e A1 o crescimento do filme foi realizado sem adição de  $\text{CH}_4$ . Neste caso, os filmes NCD foram crescidos com 10% vol. de  $\text{H}_2$  em 90% vol de Ar, e o CVR 1500 foi quem forneceu o carbono necessário para o crescimento do filme. Os conjuntos de imagens (B e B1) e (C e C1) foram obtidos utilizando-se 0,5% vol.  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) e 1,0% vol  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) respectivamente, e, para ambos, foi utilizada uma concentração fixa de 90% vol Ar.

Comparando estes conjuntos de imagens, pode-se observar que entre os filmes apresentados na Figura 6.11, as imagens A e A1, representam o melhor parâmetro de crescimento quando utilizado o CVR 1500 como fonte de carbono, pois o filme NCD infiltrou nos poros e manteve a estrutura da matriz porosa, sem alterar sua morfologia inicial. Porém, é possível observar que a região mais profunda deste poro apresenta alguns pontos onde não houve o crescimento de filme NCD. A quantidade de aglomerado dos grãos NCD aumenta consideravelmente, quando são utilizadas concentrações de 0,5% e 1,0% vol. de  $\text{CH}_4$ . Ao que parece, o filme obtido quando se utiliza 0,5% de  $\text{CH}_4$  ainda mantém a morfologia da matriz porosa, mas a quantidade de aglomerados formados durante o crescimento faz com que o diâmetro dos poros diminua. Além disso, parece ocorrer um aumento da espessura do filme depositado na superfície do PS, que dificulta a infiltração dos gases precursores nestes poros reduzindo a quantidade de NCD infiltrados nesta região. Este efeito se torna bastante nítido quando se observam as imagens C e C1, que foram obtidas a partir do uso de 1,0% vol de  $\text{CH}_4$ . Neste caso, a quantidade de grãos formados em apenas 60 min de crescimento é tão grande que a morfologia da matriz porosa apresenta uma estrutura bastante diferente da original. No entanto, todos os filmes, independente da concentração de  $\text{CH}_4$  utilizada, apresentam estrutura tipo “cauliflower”.

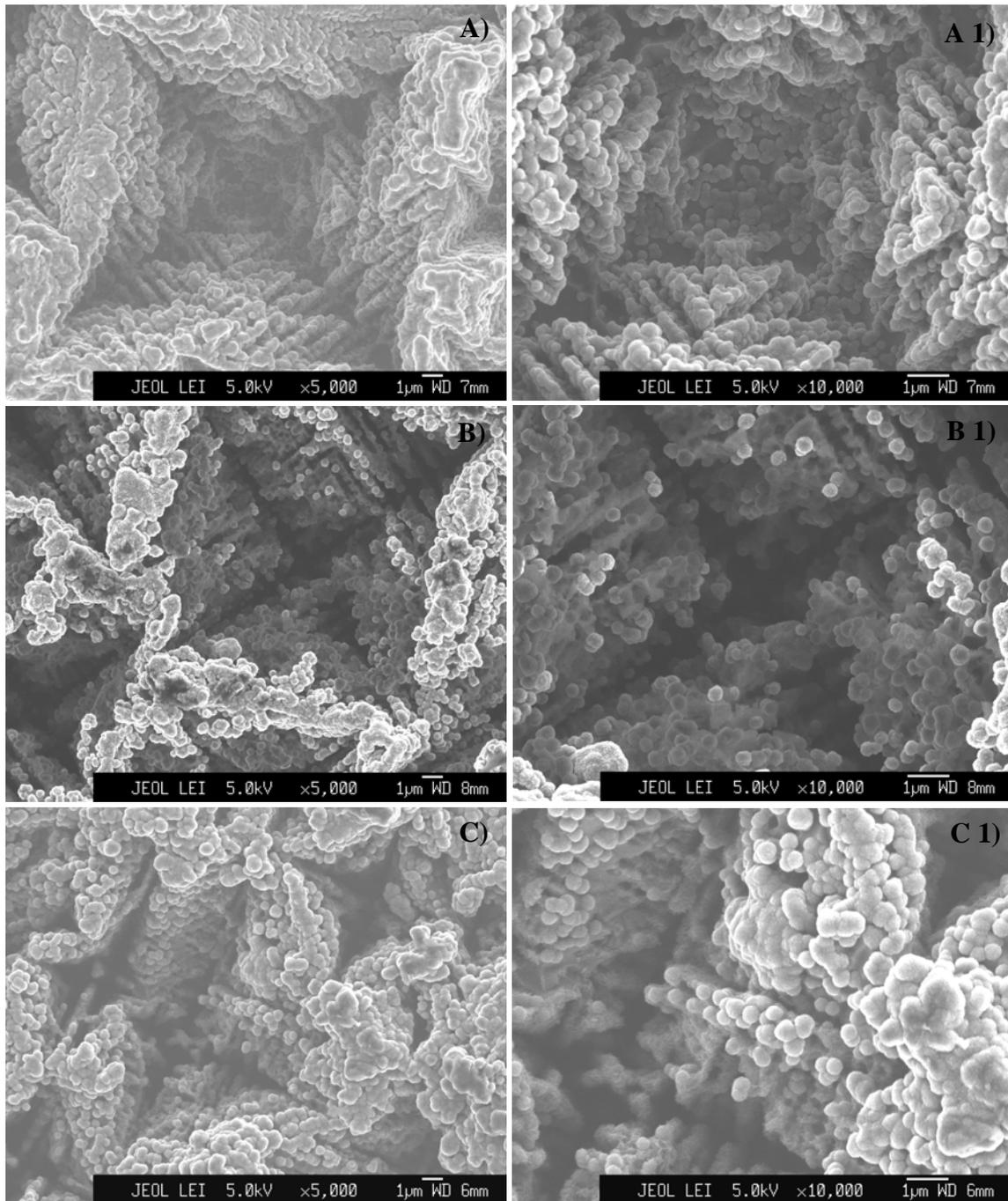


Figura 6.11 - Imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1500 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>: (A e A1) sem adição de CH<sub>4</sub>, (B e B1) com 0,5% de CH<sub>4</sub>, (C e C1) com 1% de CH<sub>4</sub>.

Assim, o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  de 0 a 1,0% vol faz com que a quantidade de aglomerados dos grãos NCD aumente consideravelmente na região superficial dos poros. Este fato, pode ser melhor visualizado na Figura 6.12, onde são mostradas imagens MEV referentes aos filmes já apresentados na Figura 6.11. Neste caso, foram utilizadas menores magnificações para que se possa ter uma visão geral da estrutura morfológica obtida nos crescimentos destes filmes quando se utiliza o CVR 1500 como fonte adicional de carbono. A imagem A2, da Figura 6.12, é referente ao NCD crescido sobre PS sem adição de  $\text{CH}_4$ . O filme apresentado na imagem B2 foi crescido com o uso de 0,5% vol de  $\text{CH}_4$  e na imagem C2, o filme foi obtido com 1,0% de  $\text{CH}_4$ . É importante ressaltar que em todos os casos os filmes foram crescidos durante 60 min.

Na Figura 6.12, imagem C2, foi sobreposta uma imagem MEV de alta resolução, porém com menor magnificação, referente a esta mesma amostra. Isto foi feito, para destacar uma região da amostra em que o crescimento do filme, utilizando 1% de  $\text{CH}_4$ , foi tão grande que ocorreu o total fechamento dos poros com a formação de um filme NCD depositado sobre a superfície do substrato.

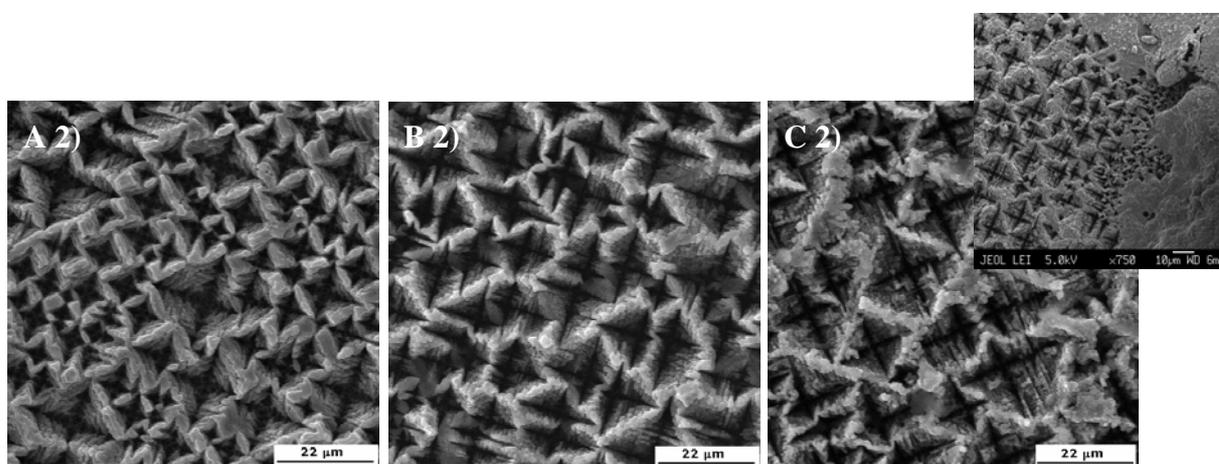


Figura 6.12 - Imagens MEV dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 1500 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ : (A2) sem adição de  $\text{CH}_4$ , (B2) e (C2) com 0,5% e 1,0% de  $\text{CH}_4$ , respectivamente.

### 6.2.3 Crescimento de filmes de NCD utilizando CVR 2000

Os materiais compósitos NCD/PS obtidos a partir do uso do CVR 2000 como fonte adicional de  $\text{CH}_4$ , são mostrados na Figura 6.13. As imagens MEV de alta resolução dos conjuntos (A e A1), representam o mesmo filme, porém em magnificações diferentes, 5 e 10 mil vezes, para melhor análise da morfologia das amostras. Os conjuntos subsequentes (B e B1) e (C e C1), também são apresentados desta forma. No entanto, cada conjunto de imagens apresentado, foi obtido a partir de uma concentração diferente de  $\text{CH}_4$ , conforme já mostrado na Tabela 6.4. Assim, para as imagens A e A1, o crescimento do filme foi realizado sem adição de  $\text{CH}_4$ , durante este crescimento foram utilizados 10% vol de  $\text{H}_2$  em 90% vol de Ar, e o CVR 2000 como fonte adicional de carbono. Para os conjuntos de imagens (B e B1) e (C e C1), foram utilizados 0,5% vol  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) e 1,0% vol  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) respectivamente, sendo que em ambos foi utilizada uma concentração fixa de 90% vol. Ar.

Comparando estes conjuntos, pode-se observar que o filme mostrado no conjunto de imagens (A e A1), apresentam pouco crescimento NCD quando comparado com os demais conjuntos em que foi utilizado fluxo de  $\text{CH}_4$ . As paredes dos poros e as regiões mais profundas destes não apresentam filmes, mas sim, pontos em que houve o crescimento de NCD.

Considerando a utilização do CVR 2000 como fonte adicional de carbono, os melhores parâmetros de crescimento dos filmes NCD foram apresentados pelas imagens C e C1 referentes ao crescimento obtido a partir do uso de 1% vol  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ). É possível observar na imagem C, que o filme NCD manteve a estrutura da matriz porosa. A imagem C1, mostra perfeitamente como este filme infiltrou no poro do PS, de maneira uniforme e fechando completamente este filme em profundidade. Fato que não ocorreu nos filmes obtidos com a utilização de 0,5% vol  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ), Figura 6.13, imagens B e B1, onde é possível observar que a região mais profunda deste poro apresenta pontos onde não houve o crescimento de filme NCD.

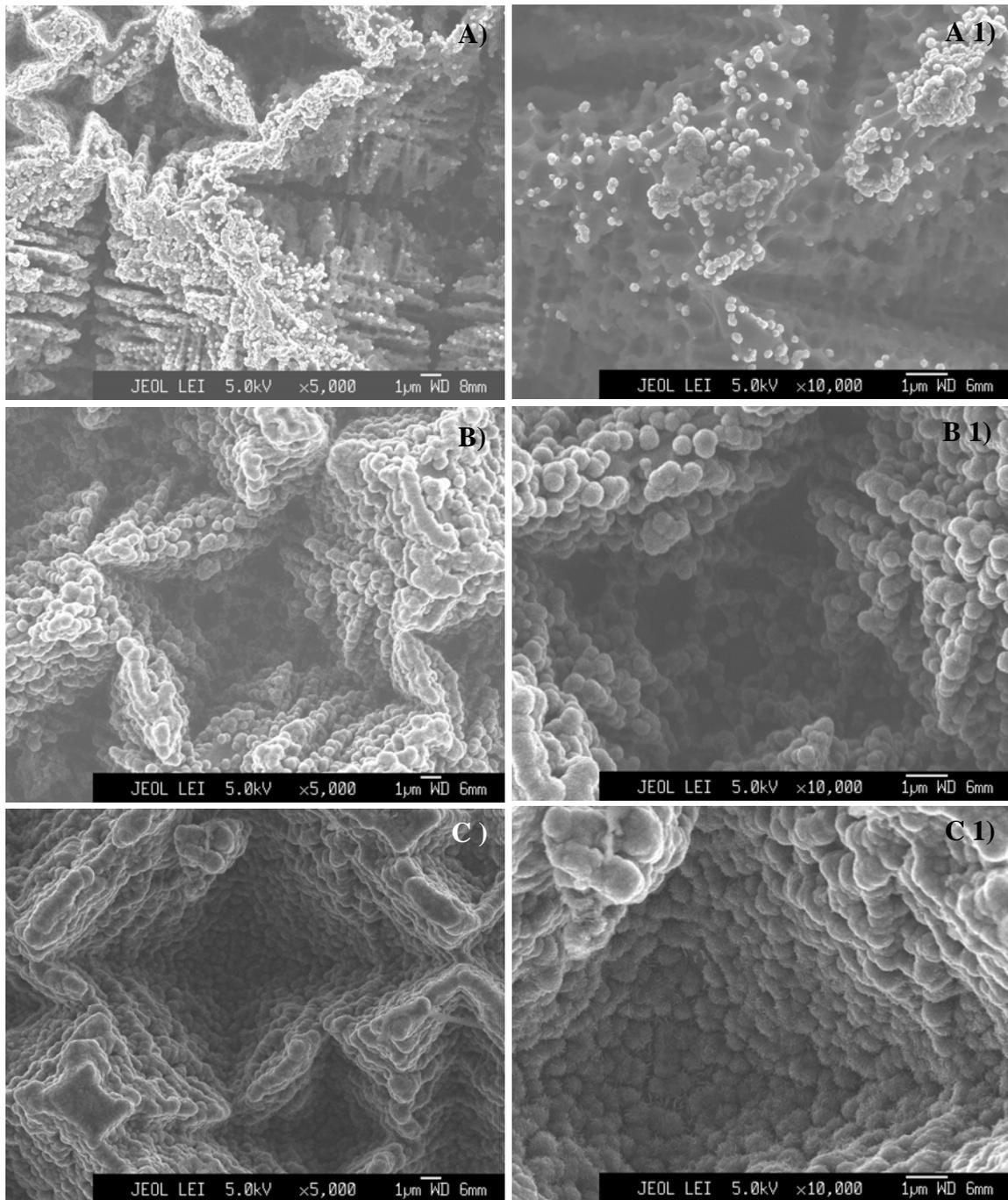


Figura 6.13 - Imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 2000 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ : (A e A1) sem adição de  $\text{CH}_4$ , (B e B1) com 0,5% de  $\text{CH}_4$ , (C e C1) com 1% de  $\text{CH}_4$ .

É nítido que a quantidade de aglomerado de grãos NCD aumenta consideravelmente, quando são utilizadas maiores concentrações de  $\text{CH}_4$ . Porém, isto não significa que o tamanho dos grãos sejam maiores. Esta questão, poderá ser respondida, conforme já citado no item 2.2.1, através da técnica de difração de raios X e do uso da Fórmula de Sherrer que serão apresentados na sequência deste capítulo.

Assim, o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  de 0 a 1,0% vol faz com que a quantidade de aglomerados de grãos NCD e o volume destes aumente consideravelmente em toda a superfície da matriz porosa, porém de forma ordenada. Para uma visualização geral da morfologia do filme NCD crescido sobre o PS, as imagens referentes aos filmes da Figura 6.13 são apresentadas, com menores magnificações, na Figura 6.14. O filme NCD crescido sobre PS sem adição de  $\text{CH}_4$  é mostrado na imagem A2, da Figura 6.14. Na imagem B2 desta figura é apresentado o filme crescido com o uso de 0.5% vol. de  $\text{CH}_4$  e a imagem C2 é referente ao filme crescido com 1,0% de  $\text{CH}_4$ .

Assim, o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  de 0 a 1,0% vol. faz com que a quantidade de aglomerados de grãos NCD e o volume destes aumente consideravelmente em toda a superfície da matriz porosa, porém de forma ordenada. Para uma visualização geral da morfologia do filme NCD crescido sobre o PS, as imagens referentes aos filmes da Figura 6.13 são apresentadas, com menores magnificações, na Figura 6.14. O filme NCD crescido sobre PS sem adição de  $\text{CH}_4$  é mostrado na imagem A2, da Figura 6.14. Na imagem B2 desta figura é apresentado o filme crescido com o uso de 0.5% vol de  $\text{CH}_4$  e a imagem C2 é referente ao filme crescido com 1,0% de  $\text{CH}_4$ .

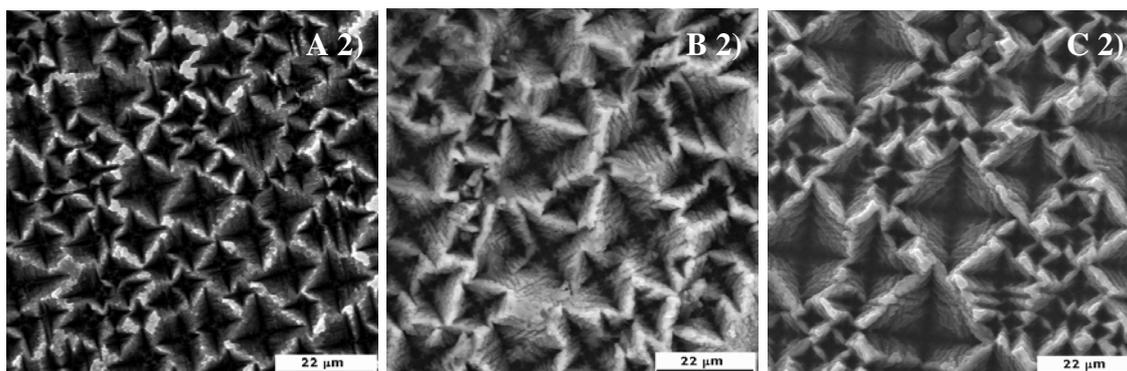


Figura 6.14 - Imagens MEV dos filmes NCD infiltrados em PS utilizando CVR 2000 como fonte adicional de carbono e diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ : (A2) sem adição de  $\text{CH}_4$ , (B2) e (C2) com 0,5% e 1,0% de  $\text{CH}_4$ , respectivamente.

De maneira geral, quando são comparados os filmes NCD obtidos a partir de uma determinada concentração  $\text{CH}_4$  e alteramos o CVR utilizado como fonte sólida de carbono, muitas diferenças podem ser observadas entre os filmes obtidos. Estas diferenças estão relacionadas à contribuição do radical metil, ou outras espécies de radicais de carbono retiradas do CVR a partir do ataque do hidrogênio atômico a estas fontes sólidas. No entanto, o principal fato que deve ser destacado em relação ao crescimento dos filmes NCD apresentados neste capítulo é a confirmação de que é possível obter filmes NCD sem adição de  $\text{CH}_4$ , conforme relatado por alguns autores (SILVA et al, 2007) que obtiveram filmes de diamante microcristalino a partir do ataque do hidrogênio atômico a grafite. Entretanto, a obtenção dos filmes NCD, neste trabalho, só foi possível porque foi utilizada uma fonte sólida de carbono, que foi capaz de proporcionar a formação de radicais necessários ao crescimento destes filmes. Este fato fica bastante evidenciado se forem analisadas as imagens A e A1 da Figura 6.13, que apresentam imagens MEV de alta resolução dos filmes NCD, obtidos a partir do uso do CVR 2000 como fonte adicional de carbono. Se compararmos esta imagem com as imagens A e A1 das Figuras 6.9 e 6.11, onde os crescimentos foram realizados sem adição de  $\text{CH}_4$  e a partir do uso de CVR 1300 e 1500, respectivamente, confirmamos que em todos os casos ocorreu o crescimento NCD, porém as fontes sólidas de carbono tiveram diferentes contribuições nestes crescimentos.

Estas diferentes contribuições estão diretamente relacionadas a diferentes HTT do CVR utilizado durante o processo de crescimento dos filmes. Conforme já discutido no início deste capítulo, o CVR obtido a baixas temperaturas apresenta maior desorganização estrutural, “turbostraticidade”, favorecendo a retirada de carbono de sua estrutura durante o ataque do hidrogênio atômico. Porém, à medida que a HTT aumenta, estes defeitos na estrutura são reduzidos e se torna mais difícil obter carbono a partir do ataque a superfície do CVR.

Além da desorganização estrutural do CVR causada pela variação da HTT, outro fator importante é a existência de heteroátomos na estrutura do CVR, como oxigênio e nitrogênio, Figura 6.4. Estes heteroátomos são provenientes dos precursores do CVR e, conforme a HTT aplicada, são expulsos, restando apenas ligações C-C. Estes heteroátomos no CVR são considerados defeitos que também favorecem a retirada de carbono da estrutura durante o ataque do hidrogênio atômico. Desta forma, quando utilizamos CVR 1300 e CVR 1500 como fonte adicional de carbono, são associadas duas contribuições em defeitos existentes no CVR que propiciam maior facilidade para retirada de carbono da superfície destes materiais tratados a 1300 e 1500°C, enquanto para o CVR 2000, este além de ser estruturalmente mais organizado não possui heteroátomos na superfície.

A partir destas informações, fica mais fácil entender, por exemplo, o que ocorre quando o conjunto de imagens (A e A1) das Figuras 6.9 e 6.13 são analisadas para crescimentos sem adição de CH<sub>4</sub>, utilizando CVR 1300 e 2000, respectivamente, pois a contribuição em carbono para o CVR 2000 é menor se comparado com a mesma condição de crescimento, ao utilizar o CVR 1300. A presença destes heteroátomos facilita a retirada de radicais de carbono desta estrutura, promovendo um meio reacional com quantidade de espécies de carbono suficientes para a formação de NCD na matriz porosa. Ao contrário, a baixa contribuição de carbono para formação dos filmes NCD quando utilizado CVR 2000 está relacionada com a alta organização estrutural deste material. Devido à alta temperatura empregada em seu processo de obtenção, já não apresenta em sua estrutura a presença de heteroátomos, e, com isso, o nível de grafitação destas amostras de CVR 2000 é bem maior, dificultando desta forma a retirada de radicais de

carbono. Assim, estes comportamentos indicam a diminuição no número de ligações químicas dos elementos, isto é, a redução de grupos funcionais na superfície com o aumento da HTT.

Outra contribuição importante, associada ao oxigênio, é a formação de OH e CO. Principalmente para o CVR 1300, a quantidade de oxigênio existente para formar CO ajuda a promover a retirada de excesso de carbono, mesmo que sua estrutura de defeitos permita um maior ataque do hidrogênio atômico. Além disso, a formação de OH também auxilia em um ataque bastante efetivo da superfície de crescimento, principalmente das ligações do tipo  $sp^2$ , tornando o filme de diamante mais limpo ou  $sp^3$ , que também reduz a taxa de crescimento. Esse efeito é bastante claro nas imagens da Figura 6.9 comparadas com as imagens da Figura 6.11, onde os filmes não formaram aglomerados na superfície mesmo sendo a partir de uma fonte sólida de carbono que poderia propiciar um excesso deste. Esse comportamento, está também associado à forte presença de  $N_2$  no CVR 1300, que ajuda a promover a renucleação do NCD e, juntamente com oxigênio, pode formar CO, NO ou  $NO_2$  e reduzir a fração molar de hidrocarbonetos na fase gasosa (TANG et al, 2008).

Um fato importante e essencial para entender o que de fato acontece, ou pelo menos, para aumentar a especulação a respeito deste crescimento, é a análise do CVR após sua utilização como fonte adicional de carbono. Assim, com o intuito de saber se realmente ocorrem modificações na morfologia do CVR pós-crescimento e, para tentar explicar as diferenças nos filmes NCD, foram realizadas imagens MEV do CVR pos-crescimento, em todas as amostras de CVR.

As imagens MEV do CVR pós-crescimento são mostradas na Figura 6.15 onde os números 1, 2 e 3 das imagens correspondem ao CVR 1300, CVR 1500 e CVR 2000, respectivamente. Porém, são apresentadas as imagens MEV referentes apenas às amostras obtidas sem adição de  $CH_4$ , imagens (a), e com 1% de  $CH_4$ , imagens (b), da Figura 6.15. Nestas imagens MEV, é possível visualizar as duas situações de ataque da superfície do CVR, ou seja, a formação de cavidades, imagens (a), e as regiões onde ocorreu o crescimento do filme NCD no CVR, imagens (b). A imagem sobreposta a 1

(a) corresponde a uma típica amostra de CVR antes do ataque do hidrogênio atômico a sua superfície. Comparando-se esta imagem, com as demais imagens 1 (a), (b), e (c), observa-se que a obtenção do filmes NCD realizado na condição de crescimento sem adição de  $\text{CH}_4$  resultou em um relativo ataque a superfície do CVR que variou de acordo com a HTT do mesmo.

Analisando as imagens 2 (a) e (b), da Figura 6.15, referentes ao CVR 1500, observa-se que o CVR utilizado durante o crescimento dos filmes NCD sem adição de  $\text{CH}_4$ , apresentou em sua superfície regiões com pequenas cavidades. Nestas regiões, pode ter ocorrido o ataque da superfície e, portanto, o hidrogênio atômico no meio reacional foi suficientemente grande para atacar a superfície do CVR retirando o radical metil ou algum outro tipo de radical necessário para o crescimento do filme na superfície do PS. Já o CVR utilizado durante o crescimento dos filmes obtidos com 1,0% vol. de  $\text{CH}_4$ , ou seja, com alta concentração de  $\text{CH}_4$ , apresentou uma superfície um pouco menos atacada e também já com formação de NCD em várias regiões da superfície. Particularmente, para o CVR 2000, o ataque é aparentemente menor, devido a sua maior organização estrutural. Ainda, comparando as imagens 3 (a) e 3 (b), da Figura 6.15, a formação dos aglomerados de NCD é mais pronunciada.

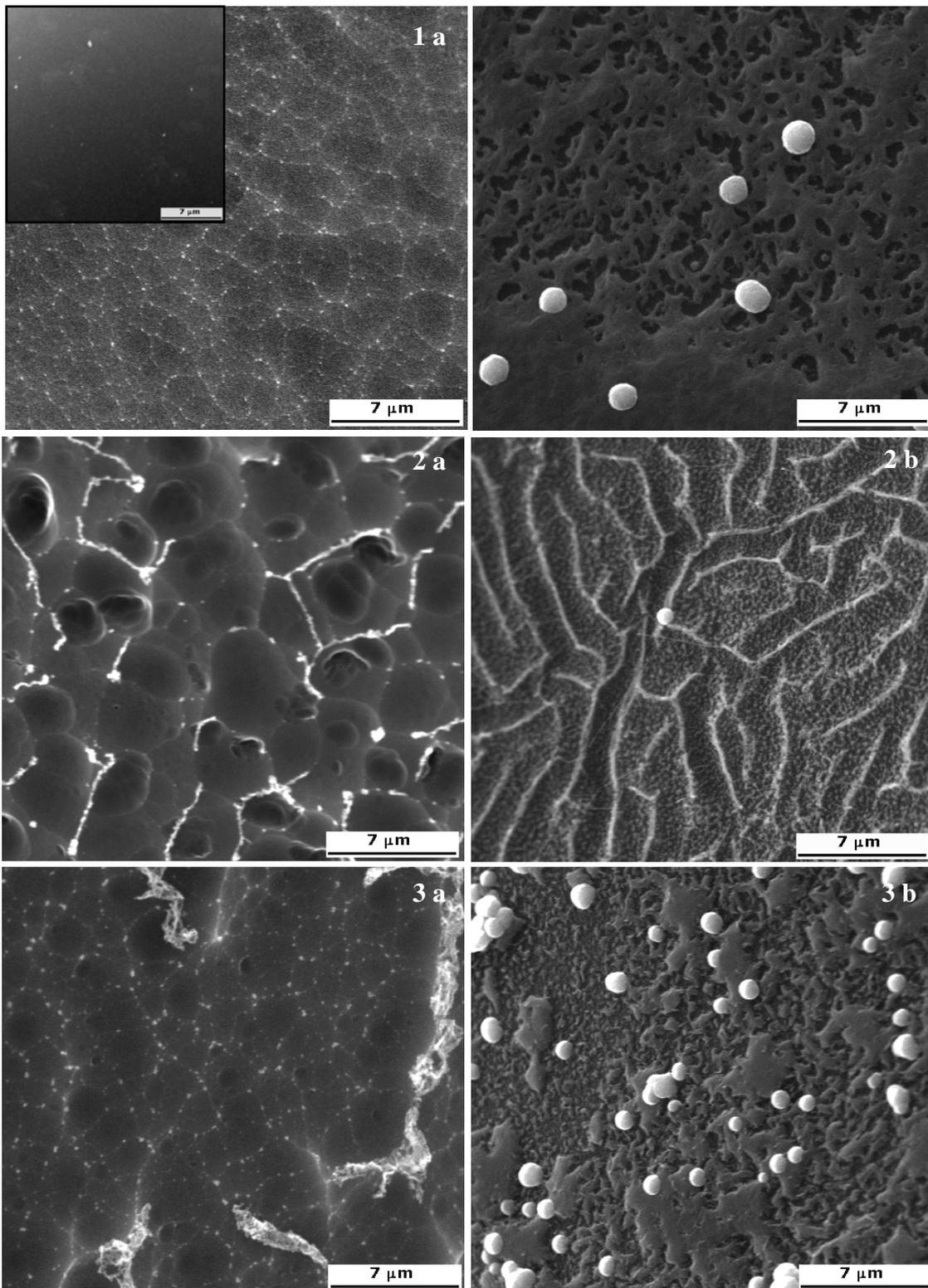


Figura 6.15 - Imagens MEV do CVR: (1) 1300, (2) 1500 e (3) 2000, após ser utilizado para o crescimento dos filmes NCD em substratos de PS, sob as seguintes condições: (a) sem adição de  $\text{CH}_4$  e (b) com 1,0 % de  $\text{CH}_4$ .

Com as próximas caracterizações dos filmes NCD, será possível fazer uma analogia entre as condições de crescimento e as fontes de carbono sólido utilizadas para este fim. Além disso, pode-se avaliar e qualificar estes filmes quanto à microestrutura, qualidade cristalina e tamanho de grãos apresentados por estes materiais compósitos NCD/PS.

#### **6.2.4 Caracterizações estruturais dos filmes NCD utilizando CVR em diferentes HTT.**

##### ***A. XPS dos filmes NCD***

Foram realizadas medidas de XPS nas amostras de NCD crescidas a partir do CVR em diferentes HTT, para uma concentração fixa de CH<sub>4</sub> de 0,5% vol, com o intuito de analisar grupos funcionais presentes na superfície destes filmes. Assim, foi possível saber qual a contribuição do CVR utilizado como fonte sólida de carbono, de acordo com os diferentes índices de grafitação.

As análises de XPS realizadas exploraram as regiões de banda mais intensas, relacionadas às bandas dos grupos carbonosos e oxigenados, em torno de 285,0 eV e 530 eV, respectivamente. Aparentemente, os espectros obtidos para todos os filmes apresentados nos gráficos da Figura 6.16 são muito parecidos. No entanto, é necessário deconvoluir tais bandas para determinar a maneira como estes elementos estão dispostos na superfície do material e também para quantificá-los.

Assim, a partir da deconvolução das bandas, foi possível saber quais as contribuições e a quais ligações químicas estariam associadas. O pico C1s, por exemplo, apresenta três contribuições que podem ser associadas a cinco ligações químicas possíveis: uma correspondente a C-C ou C-H, em 284,4 eV; outra em aproximadamente 285,3 eV, a C-C e a terceira contribuição observada em 286,5 eV, a C-O ou C-N. O pico O 1s pode ser deconvoluído em três componentes. O componente correspondente a C=O aparece na faixa de 531 a 532 eV e o componente associado a C-O na faixa de 532,0 a 533,3 eV. Os componentes com maiores energias de ligação correspondem a OH.

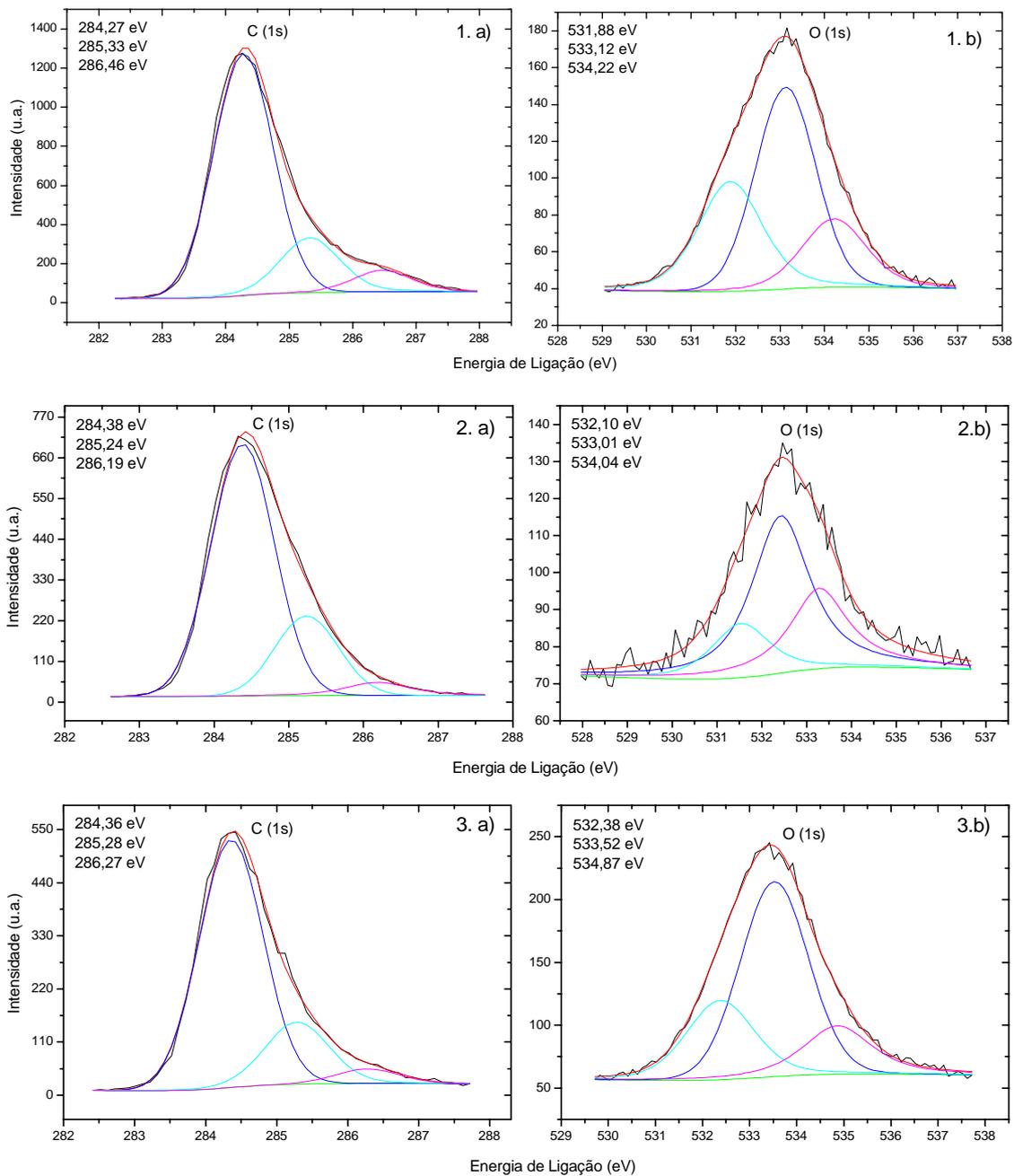


Figura 6.16 - Banda de grupos (a) carbonosos e (b) oxigenados, determinados por XPS em amostra de filmes NCD crescidos sobre PS, utilizando 0,5% de CH<sub>4</sub> e CVR com diferentes HTT (1) 1300, (2) 1500 e (3) 2000.

Os valores das energias de ligação dos grupos C1s e do O1s , que foram obtidos a partir da deconvolução das bandas dos espectros XPS dos filmes NCD mostrados na Figura 6.16, são apresentados na Tabela 6.5, seguidos de suas porcentagens. A Tabela 6.6 mostra a composição atômica percentual para os filmes NCD obtidos com 0,5% de CH<sub>4</sub> com o uso do CVR 1300, 1500 e 2000.

Tabela 6.5 - Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos existentes nos filmes NCD crescidos com 0,5% de CH<sub>4</sub>. As porcentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

HTT (°C)	Energia de ligação (eV)	
	C 1s	O 1s
1300	284,27 (74,47%)	531,88 (31,96%)
	285,33 (18,53%)	533,12 (48,61%)
	286,46 (7,00%)	534,22 (19,43%)
1500	284,38 (72,44%)	532,10 (22,61%)
	285,24 (22,89%)	533,01 (58,79%)
	286,19 (4,67%)	534,04 (18,60%)
2000	284,36(75,60%)	532,38 (25,54%)
	285,28 (20,04%)	533,52 (56,51%)
	286,27 (4,36%)	534,87 (17,95%)

Tabela 6.6 - Composição (% atômica) dos filmes NCD obtidos com as diferentes fontes de CVR em 0,5% de CH<sub>4</sub>.

HTT (°C)	Composição (% atômica)	
	C	O
1300	92,26	7,74
1500	82,48	17,52
2000	78,38	21,62

Quando a Tabela 6.6 é analisada, verifica-se que a composição atômica de oxigênio aumenta à medida que a HTT aumenta. Este resultado se torna um tanto questionável quando utilizamos o CVR 2000 como fonte sólida de carbono, pois conforme análise de

XPS o CVR 2000 não apresenta heteroátomos. Sendo assim, não há como justificar a presença de oxigênio no filme NCD obtido com o CVR 2000 como fonte de carbono. Por outro lado, medidas de XPS do PS mostram que existem grupos oxigenados em sua superfície, além de grupos carbonosos e de ligações Si-Si. Assim, pode-se atribuir a presença do oxigênio encontrado nos filmes NCD ao fato do substrato de PS apresentar uma composição atômica de 47 % de oxigênio, conforme Tabela 4.2, apresentada no Capítulo 4.

No entanto, surge um novo questionamento relacionado ao aumento da composição atômica de oxigênio conforme a HTT do CVR é aumentada, que é justamente o fato de ocorrer um aumento da percentagem atômica de oxigênio. Analisando cada situação, pode-se discutir as seguintes contribuições:

- o CVR 2000 apresenta uma estrutura organizada sem a presença de heteroátomos. Esta característica, faz com que a contribuição em relação ao fornecimento de carbono durante o ataque do hidrogênio atômico à superfície do CVR seja pequena. No entanto, esta contribuição em carbono existe e, à medida que as reações ocorrem durante o crescimento do filme NCD, o oxigênio da superfície do PS participa destas reações formando ligações C-O ou outras ligações envolvendo o oxigênio que são incorporadas ao filme NCD.
- quando é utilizado o CVR 1500, este fato também ocorre, porém, o CVR apresenta uma desorganização estrutural quando comparado ao CVR 2000 e, além disso, ainda existe uma segunda contribuição que é a presença de oxigênio em sua estrutura. Este oxigênio também se apresenta como defeito e durante o ataque do hidrogênio atômico ao CVR 1500 a contribuição em carbono é muito maior do que quando utilizado o CVR 2000, pois a presença destes defeitos facilita este ataque e a retirada de maior quantidade de radicais de carbono. O fato de existir uma grande quantidade de carbono no meio reacional, adicionada à presença de oxigênio, vindo tanto do substrato quanto do CVR 1500, promovem a formação de CO que é liberado em forma de gás, reduzindo assim a percentagem atômica de

oxigênio no filme NCD obtido com CVR 1500, quando comparado com o crescimento utilizando CVR 2000.

- ao utilizar CVR 1300, toda discussão citada acima continua válida, porém deve-se ressaltar que o CVR 1300 apresenta também o nitrogênio como heteroátomo, além do oxigênio, conforme mostrado nas medidas de XPS apresentadas no início deste capítulo. Conforme apresentado na literatura (BOHR et al, 1996; TANG et al, 2008), para os crescimentos de filmes de diamante onde são utilizados oxigênio e nitrogênio, pode ocorrer um processo competitivo entre as reações intermediárias formadas durante o crescimento do filme. Neste caso, novos radicais são formados na fase gasosa, entre eles o CN e o HCN e, átomos de oxigênio podem se associar ao H formando radicais OH ou podem reagir com átomos de C ou N formando CO, NO ou NO<sub>2</sub>, reduzindo a quantidade de hidrocarboneto presente no meio. Aparentemente, por isso resultando em uma percentagem atômica de oxigênio menor que a obtida quando utilizado o CVR 1500.

### ***B. Difração de Raios X dos filmes NCD***

Como foi citado anteriormente, todas as amostras de filmes NCD foram crescidas sobre substratos de PS e também sobre Si monocristalino. Estas amostras foram colocadas lado a lado e submetidas às mesmas condições de crescimento. Sendo assim, considerou-se que as condições de crescimento dentro do reator foram as mesmas para ambas as amostras de NCD. Além disso, foi considerado que as medidas de difração de raios X são medidas padronizadas, ou seja, o difratograma obtido é comparado com um “difratograma padronizado” do material em questão, diamante, grafite, ou silício. Como a intenção em utilizar o DRX era apenas para confirmar a presença de diamante no filme, foram utilizados os difratogramas dos filmes NCD crescidos sobre Si. Neste caso, considerou-se que o meio reacional favoreceu uma condição de crescimento de filmes similar para ambos os substratos, independente de ser o PS ou o Si monocristalino, onde estes sofreram a mesma influência do CVR utilizado como fonte de carbono.

Desta forma, as medidas de difração de raios X de ângulo rasante que serão apresentadas aqui, são referentes aos filmes NCD crescidos sobre Si monocristalinos e foram realizadas para confirmar a presença de diamante nos filmes NCD, obtidos com o uso do CVR como fonte adicional de  $\text{CH}_4$ . Os difratogramas destas amostras são apresentados na Figura 6.17, em três gráficos que apresentam os resultados de acordo com a HTT do CVR utilizado. Assim, no gráfico (1) estão os difratogramas de raios X dos filmes NCD crescidos a partir do uso de CVR 1300, (2) CVR 1500 e (3) CVR 2000°C. As diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$  são evidenciadas em cada gráfico de acordo com o CVR utilizado, onde (a) representa o difratograma do filme obtido sem adição de  $\text{CH}_4$ , (b) com 0,5% de  $\text{CH}_4$  e (c) com 1% de  $\text{CH}_4$ .

As medidas de difração de raios X de ângulo rasante de todos estes filmes apresentam os picos preferenciais do crescimento do diamante, comprovando a presença de um filme cristalino, exceto para o filme obtido sem adição de  $\text{CH}_4$ , quando utilizado CVR 1300, Figura 6.17 (1.a). O difratograma deste filme apresenta um espectro que dificulta a identificação dos picos do diamante. Isto pode estar relacionado ao fato do filme ser muito fino e o pico principal (111) do diamante estar praticamente no nível de ruído do espectro.

No entanto, os demais difratogramas apresentam os picos característicos do diamante, onde os picos de difração mais observados são:  $2\theta = 43,9^\circ$ ,  $75,3^\circ$  e  $91,5^\circ$ , que correspondem aos planos (111), (220) e (311), respectivamente (BRUNO et al, 2005; SOGA et al, 2004; YANG et al, 2002). Esses picos estão, algumas vezes mais, outras menos evidenciados em cada difratograma. Além destes, é observada também a presença de um pico em torno de  $2\theta = 56^\circ$ , que deve estar relacionado ao pico do substrato de Si. Apesar de ter sido utilizado um difratômetro de alta resolução com ângulo rasante de  $0,5^\circ$  para as medidas, foi detectada a presença do Si (311). Isto se deve ao fato do filme NCD ser muito fino, uma vez que o crescimento foi realizado com tempo de deposição de apenas 60 min para uma completa deposição e infiltração nos poros do PS quando utilizado o processo CVD/CVI.

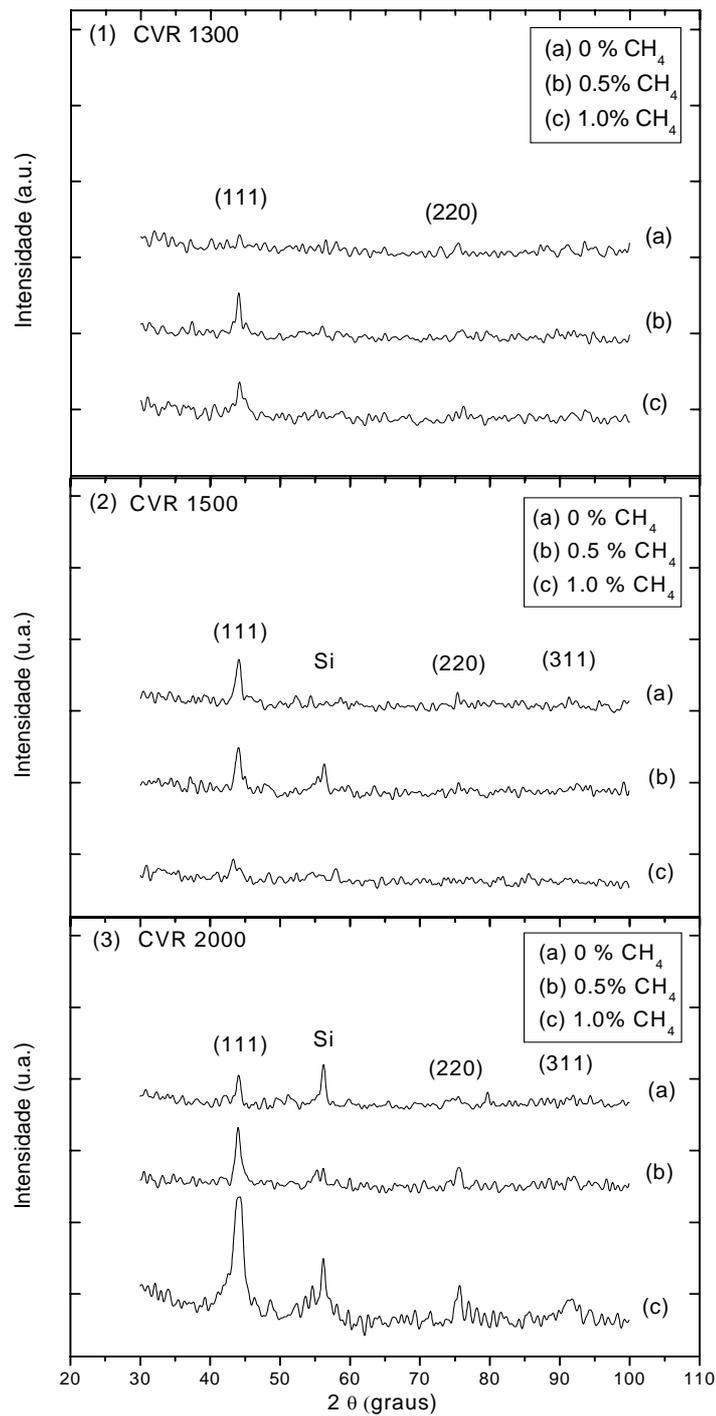


Figura 6.17 - Difratoogramas de raios X dos filmes NCD crescidos sobre Si a partir do uso de CVR como fonte adicional de carbono: (1) CVR 1300, (2) CVR 1500 e (3) CVR 2000°C, com diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>: (a) sem adição de CH<sub>4</sub>, (b) com 0,5% de CH<sub>4</sub> e (c) com 1% de CH<sub>4</sub>.

Alguns autores têm usado a Equação de Sherrer para obter o tamanho dos cristais a partir do pico de difração mais intenso, ou seja, do pico (111) (CICALA et al, 2005; MA et al, 2006). Assim, foi utilizada a equação de Sherrer para se obter o valor aproximado do tamanho de grão dos filmes NCD, obtidos a partir do uso do CVR como fonte adicional de carbono. Os resultados são apresentados na Tabela 6.7 e, foi verificado que, para os filmes obtidos a partir do uso do CVR 1300 e 2000, à medida que a concentração de CH<sub>4</sub> aumenta, o tamanho dos grãos diminuem. Isto ocorreu para todos os filmes obtidos nestas condições de crescimento, exceto para os filmes obtidos com CVR 1500, onde o tamanho dos grãos aumentam à medida que a concentração de CH<sub>4</sub> aumenta. A partir das micrografias MEV e MEV de alta resolução, apresentadas nos tópicos anteriores deste capítulo, foi verificado que ao aumentar a quantidade de CH<sub>4</sub> o volume do aglomerado de grãos aumentava consideravelmente. No entanto, apesar de haver um aumento do volume nos aglomerados, com as medidas de difração de raios X, observamos que o tamanho dos cristalitos diminui quando são utilizados CVR 1300 e CVR 2000.

Comparando o tamanho do cristal a partir de uma determinada concentração de CH<sub>4</sub>, porém variando a HTT do CVR utilizado, verificamos que não existe uma coerência em relação aos resultados. Por exemplo, para os filmes obtidos a partir do uso do CVR 1500, à medida que a concentração de CH<sub>4</sub> aumenta de 0 a 1% vol., o tamanho dos cristais também aumenta. Porém, quando são utilizados o CVR 1300 e 2000, ocorre o oposto. Neste caso, à medida que a concentração de CH<sub>4</sub> aumenta, o tamanho dos cristais diminuem de 16 para 5 nm. Esta tendência é coerente com observações de que o tamanho dos cristais diminui com o aumento da concentração de CH<sub>4</sub> (WU et al, 2000; SEO et al, 2003).

Tabela 6.7 - Tamanho dos Cristalitos, obtida a partir da formula de Sherrer, para os filmes NCD obtidos a partir do uso de CVR com diferentes HTT.

Concentração	CVR 1300	CVR 1500	CVR 2000
0% CH <sub>4</sub>	-	6 nm	14 nm
0,5% CH <sub>4</sub>	7 nm	10 nm	8 nm
1% CH <sub>4</sub>	5 nm	15 nm	5 nm

No entanto, estas contradições em relação aos tamanhos dos cristais em relação ao CVR 1500, podem ser explicadas pela HTT dos CVR utilizados como fonte de carbono, de acordo com os diferentes índices de grafitação que apresentam.

Considerando os experimentos realizados utilizando CVR como fonte sólida de carbono, verifica-se que o tamanho do nanodiamante diminui com o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$ , quando utilizadas amostras de CVR 1300 e CVR 2000. Por outro lado, aumenta com o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  para o uso de RVC 1500. Uma explicação plausível para o que ocorre é a presença de heteroátomos na estrutura do CVR 1500, que não existem no CVR 2000, como pode ser confirmado no espectro estendido de XPS (Figura 6 c). O CVR 1500 apresenta em sua estrutura átomos de oxigênio ligados ao carbono (Figura 6 b) e, a presença destes heteroátomos, cria defeitos na estrutura do CVR. Além disso, quando este material é tratado a HTT inferiores a  $2000^\circ\text{C}$ , eles apresentam uma certa turbostraticidade, fazendo com que as ligações entre os átomos sejam mais fracas que as ligações C-C que estão presentes no CVR 2000. Desta forma, ao ser atacado pelo hidrogênio atômico, durante o processo de crescimento do filme de nanodiamante, a estrutura do CVR 1500 libera com maior facilidade o carbono necessário para o crescimento do filme NCD. Porém, quando se utiliza 1% de  $\text{CH}_4$  associado ao uso do CVR 1500, a quantidade de  $\text{CH}_4$  no meio reacional é muito grande, levando ao crescimento de filmes com maiores tamanhos de grãos. Entretanto, no CVR 2000, que não apresenta heteroátomos em sua superfície, o ataque do hidrogênio atômico a superfície se torna mais difícil e a quantidade de carbono retirada é muito pequena, porém efetiva. Se considerarmos todos os parâmetros experimentais, fixos e as fontes de carbono variando em CVR 2000 e 1500, especificamente para os filmes obtidos com 1% de  $\text{CH}_4$ , aqueles obtidos a partir do CVR 2000 apresentam maior homogeneidade e uniformidade no crescimento sobre os poros do Si.

Por outro lado, considerando o CVR 1300, que também apresenta heteroátomos em sua estrutura, e ao ser utilizado como fonte adicional de carbono, obtemos uma redução no tamanho dos cristais de NCD. Esta aparente controvérsia, em relação ao tamanho de grãos das amostras obtidas com CVR 1300 e CVR 1500 pode ser explicada pela

presença dos átomos de nitrogênio na estrutura do CVR 1300, além do oxigênio. A existência de oxigênio na estrutura do CVR 1500 facilita a retirada de radicais de carbono da estrutura deste material promovendo o crescimento dos filmes NCD. Porém, o oxigênio contido na estrutura do CVR está presente no meio reacional durante a formação do NCD e, de acordo com estudos já existentes, (TEII e IKEDA, 2007), ocorre a formação do OH que é mais eficiente para atacar as ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  que o próprio hidrogênio atômico.

Desta forma, para o crescimento dos filmes NCD, quando utilizado o CVR 1300, o meio reacional apresenta oxigênio e nitrogênio que estão presentes em sua estrutura e, conforme já constatado através da técnica de XPS, estes heteroátomos, em meio reacional, favorecem a formação de CO e CN. A presença do CN (TANG et al, 2008), durante o processo de formação de NCD, diminui a taxa de crescimento dos filmes. Esta diminuição da taxa de crescimento pode estar levando a formação de tamanho de grãos menores justificando assim os resultados apresentados na Tabela 6.7.

Além disso, quando oxigênio e nitrogênio estão presentes no meio reacional, durante o processo de crescimento dos filmes NCD, estes átomos participam das reações de fase gasosa e novas reações intermediárias são criadas. Estas reações, certamente modificam a química da fase gasosa e, conseqüentemente, as reações da superfície. Segundo Bohr e colaboradores (BOHR et al, 1996), a adição de nitrogênio leva a formação de radicais de CN e HCN, que facilitam as ligações e nucleações secundárias na superfície, devido ao excesso de átomos de  $H_2$  adsorvido, promovendo a adsorção de CN ou outras espécies de nitrogênio, que não são capazes de estabilizar eficientemente a estrutura do diamante.

Quando existe uma grande quantidade de nitrogênio no meio reacional, estes promovem a formação de pequenos cristalitos, que iniciam a nucleação do diamante, que por sua vez são compostos de pequenos nanocristais, devido às nucleações secundárias que ocorrem durante a formação do filme (TANG et al, 2007). Isto explica o resultado obtido em relação à redução do tamanho dos grãos quando são utilizados CVR 1300, comparado com os filmes obtidos com CVR 1500.

É importante lembrar, que a Equação de Sherrer foi utilizada a partir dos dados obtidos com as medidas de DRX realizadas em filmes NCD crescidos sobre Si. Desta forma, os valores referentes aos tamanhos dos cristalitos apresentados na Tabela 6.7, são valores estimados para o tamanho dos cristais NCD crescidos sobre PS.

### *C. Espectroscopia de espalhamento Raman dos filmes NCD*

Os filmes de NCD, obtidos a partir do uso do CVR como fonte adicional de carbono, foram caracterizados por espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros obtidos confirmaram e reforçaram as evidências sobre os resultados apresentados anteriormente com as medidas de MEV e difração de raios X de alta resolução em relação à presença de NCD crescidos em substratos de PS.

Os espectros Raman, da Figura 6.18, apresentam diferentes contribuições que devem ser consideradas e, para tanto, os gráficos 3a, 3b e 3c foram deconvoluídos com curvas lorentzianas e/ou gaussianas para melhor visualização destas contribuições. Esta deconvolução mostrou que há um pico Raman característico do diamante (carbono ligado por  $sp^3$ ) em  $1332\text{ cm}^{-1}$  (KNIGHT e WHITTE, 1989); em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda designada como banda D, que surge devido à desordem e, em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , aparece o pico G, correspondente à grafite (CHU e LI, 2006; FERRARI e ROBERTSON, 2000). Ferrari e Robertson sugerem que os picos referentes às bandas D e G são devidos somente à ligação  $sp^2$ .

Por este motivo, o espalhamento devido às ligações  $sp^2$  geralmente dominam o espectro Raman (PRAWER e NEMANICH, 2004). Como estas ligações estão associadas à banda D, a principal consequência é que os espectros podem ter o pico de diamante mascarado por esta banda. A contribuição  $sp^2$  nestes espectros aumenta de acordo com a redução do tamanho do grão de diamante e conseqüente aumento da desordem na rede cristalina. Este problema pode ser solucionado pelo uso de um laser com maior energia capaz de suprimir a influência da banda D nestes espectros.

Existem ainda os picos em torno de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídos à presença de trans-poliacetileno, no contorno do grão, que é característico de filmes de

diamante nanocristalinos (WÖEHRL e BUCK, 2007; CICALA et al, 2005; FERRARI e ROBERTSON 2000) e o pico em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que resultou em um melhor ajuste dos espectros. Nistor e colaboradores (1997), atribuem esta banda ao estiramento da ligação CN, observada em filmes de diamante nanocristalino, que embora questionável na literatura, pode aparecer em filmes NCD.

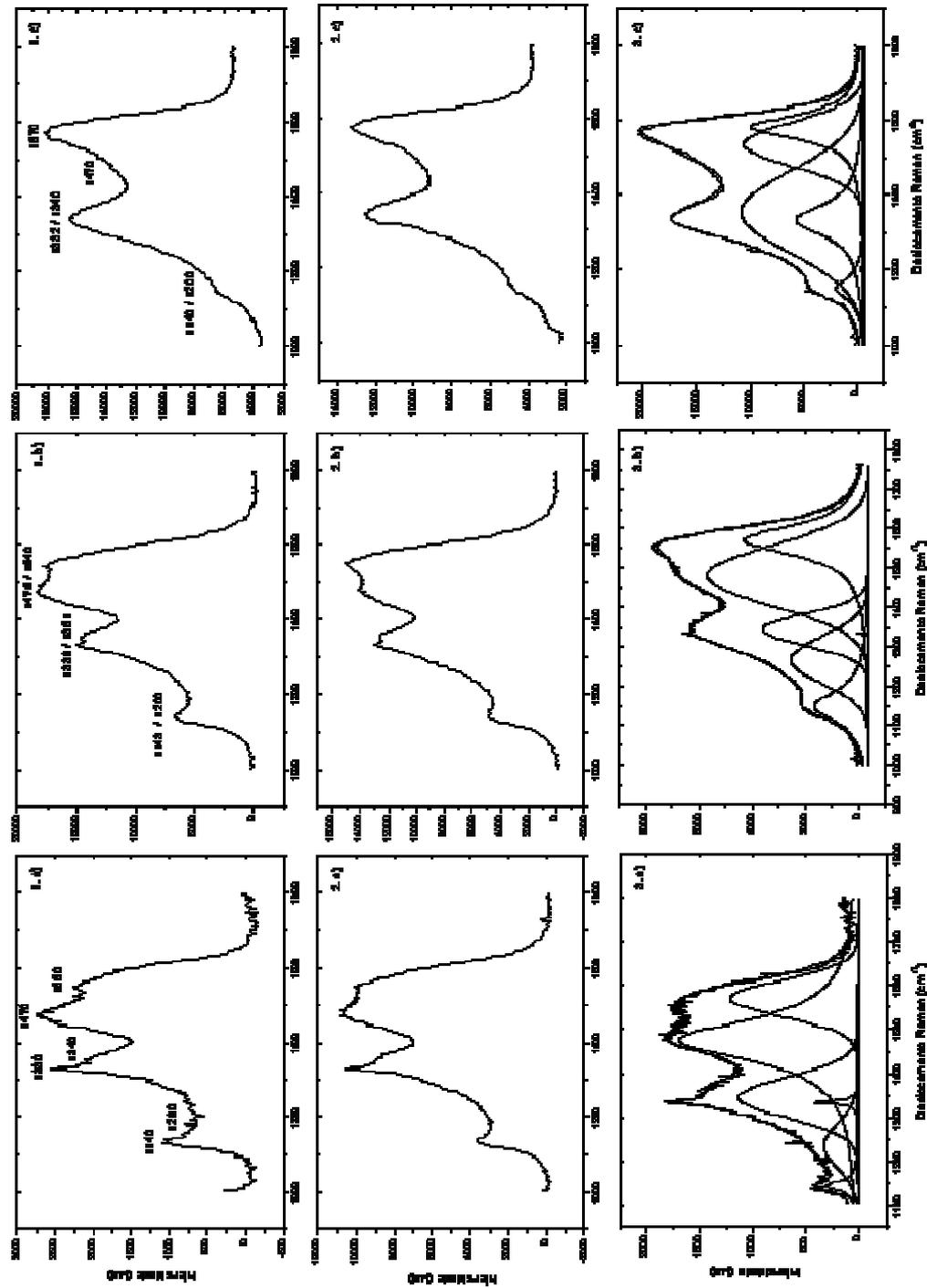


Figura 6.18 - Espectros Raman dos filmes NCD crescidos a partir do uso de CVR como fonte adicional de carbono: (1) CVR 1300, (2) CVR 1500 e (3) CVR 2000°C, com diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>: (a) sem adição de CH<sub>4</sub>, (b) com 0,5% de CH<sub>4</sub> e (c) com 1% de CH<sub>4</sub>.

Como pode ser observado, a partir destes resultados, a tentativa de correlacionar os dados com as diferentes amostras não é uma tarefa fácil. De uma maneira geral, no que diz respeito ao CVR utilizado, pode-se observar que estas amostras apresentam um comportamento muito similar entre si. No entanto, pode-se destacar três comportamentos distintos entre os espectros apresentados na Figura 6.18, que diferem de acordo com a concentração de CH<sub>4</sub> utilizada. Pode-se observar que os espectros obtidos, por exemplo, sem a utilização de CH<sub>4</sub> apresentam muitas semelhanças, independente do tipo de CVR utilizado. O mesmo comportamento pode ser observado para os espectros dos filmes NCD obtidos com 0,5% de CH<sub>4</sub> e também para os filmes obtidos com 1% de CH<sub>4</sub>. Desta forma, fica evidente que os espectros são bastante característicos para cada concentração de CH<sub>4</sub> utilizada.

Algumas considerações, entretanto, podem ser destacadas a partir dos resultados destas deconvoluções:

- 1- Os espectros referentes aos filmes obtidos sem a utilização de CH<sub>4</sub> apresentam o pico 1332 cm<sup>-1</sup> bem evidenciado, ao contrário do que ocorre para os filmes obtidos com 0,5% de CH<sub>4</sub> e com 1% de CH<sub>4</sub>. Isto sugere que estes filmes apresentam melhor qualidade cristalina que os filmes obtidos com 0,5 e 1% de CH<sub>4</sub>.
- 2- Os filmes NCD obtidos com 0,5% de CH<sub>4</sub> apresentam espectros semelhantes aos obtidos sem utilização de CH<sub>4</sub>, com uma diferença que é o pico do diamante não aparecer tão evidenciado.
- 3- Os filmes NCD obtidos com 1% de CH<sub>4</sub> apresentam espectros bem diferentes dos demais. A primeira diferença a ser destacada é que o pico em 1332 cm<sup>-1</sup> não está evidenciado, ele aparece junto com a banda D. Os picos relativos ao transpoliacetileno, 1140 e 1470 cm<sup>-1</sup>, aparecem mais discretos, sendo que para o pico centrado em 1140 cm<sup>-1</sup> é possível observar um pequeno ombro no espectro e o

pico  $1470\text{ cm}^{-1}$  aparece junto com a banda G. Estes espectros mostram uma tendência gráfica do filme NCD.

De maneira geral, os filmes obtidos com menores concentrações de  $\text{CH}_4$  representam filmes com melhores qualidades cristalinas. No entanto, antes de destacar os melhores filmes obtidos a partir dos espectros Raman, deve-se levar em consideração todas as outras técnicas de caracterização empregadas para analisar os filmes NCD em questão e, principalmente, levar em consideração os objetivos em relação ao trabalho proposto. Desta forma, apesar do espectro 3c, referente ao crescimento em que foi utilizado 1% de  $\text{CH}_4$  e CVR 2000, ter esta tendência a espectro característico de materiais carbonosos, foi comprovado, a partir das medidas de raios-x de ângulo rasante, que o filme apresenta o pico característico de difração do diamante. Além disso, as imagens MEV de alta resolução mostram que a combinação desta concentração de  $\text{CH}_4$  associada ao uso do CVR 2000 resultou em filmes totalmente infiltrados no substrato de PS, com a cobertura das paredes dos poros e também com a infiltração destes nas regiões mais profundas dos poros, resultando em um compósito NCD/PS.

## 7 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Foi obtido um novo material compósito NCD/PS para aplicação eletroquímica como eletrodo poroso, em função de sua grande área recoberta de um filme de diamante contínuo. O crescimento dos filmes foi otimizado com sucesso utilizando três configurações singulares em um reator de filamento quente: com uma entrada adicional metano “sobre” ou “sob” a amostra ou com uma fonte sólida de carbono (CVR) tratada em três diferentes temperaturas. Este procedimento foi determinante para aumentar a taxa de crescimento e infiltração do NCD nos poros do substrato. Neste sentido, as camadas de PS formadas em solução de HF-MeCN resultaram em uma morfologia de poros tipo pirâmide invertida que se mostraram adequadas para deposição e infiltração dos filmes NCD. Particularmente, a utilização da configuração “sobre” para obtenção dos filmes NCD foi a que proporcionou melhores resultados, independente da concentração de  $\text{CH}_4$  utilizada;

Nos NCDs obtidos a partir do CVR foi observada uma forte dependência da nucleação e crescimento dos filmes com as propriedades estruturais e de superfície deste. Analisando as imagens MEV de alta resolução dos conjuntos de filmes NCD, concluiu-se que, de acordo com os objetivos do trabalho, o filme que apresentou melhor resultado foi obtido com 1% de  $\text{CH}_4$  associado ao uso do CVR 2000 mostrando as paredes do poro totalmente cobertas com NCD, inclusive em regiões mais profundas do mesmo. No entanto, para o crescimento realizado sem a adição de  $\text{CH}_4$ , o uso do CVR 1500 foi o que proporcionou filme com melhor infiltração, apesar de não ter ocorrido o total preenchimento do poro em profundidade.

Uma sugestão para trabalhos futuros é a aplicação destes materiais compósitos NCD/PS como eletrodo para eletrocatalise e eletroanálise, uma vez que estes filmes possuem grande área superficial e podem apresentar propriedades eletroquímicas importantes para as aplicações descritas. Para tanto, a aplicação destes filmes NCD em estudo de eletrooxidação de compostos orgânicos em tratamento de efluentes, necessitam de etapas que incluem:

- ✓ Caracterização eletroquímica da interface nanodiamante/eletrolito e o transporte de carga envolvido no sistema, analisando a janela de potencial, atividade eletroquímica e reversibilidade dos eletrodos.
- ✓ Qualificação destes eletrodos em bancada comparando seu desempenho com o dos eletrodos convencionais existentes no mercado nacional para a eletrooxidação de compostos orgânicos em águas residuais.
- ✓ Medidas de eficiência dos eletrodos como determinação da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).
- ✓ Quantificação e certificação de análise dos compostos orgânicos de interesse, utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOF, P. G.; FERREIRA, N. G.; BELOTO, A. F.; UETA, A. Y. Investigation of nanostructured porous silicon by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338-40, p. 139-142, 2004. (INPE-10994-PRE/6450). Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/marciana/2004/07.26.11.44>>.
- ABRAMOF, P. G.; BELOTO, A. F.; UETA, A. Y.; FERREIRA, N. G. X-ray investigation of nanostructured stain-etched porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 2, (campo ausente ou vazio: 'pages') Jan. 2006. (INPE-13793--PRE/8979). Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m16@80/2006/06.20.14.23>>.
- ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. **Science**, v. 241, n. 4868. p. 913-921, Aug. 1988.
- ARGOITIA, A.; ANGUS, J. C.; MA, J. S.; WANG, L.; PIROUZ, P.; LAMBRECHT, W. R. L. J. Heteroepitaxy of diamond on C-BN- growth mechanisms and defect characterization. **Journal of Materials Research**, v. 9, n.7, p.1849-1865, July 1994.
- ARIHARA, K.; MAO, L. Q.; LIDDELL, P. A.; MARINO-OCHOA, E.; MOORE, A. L.; IMASE, T.; ZHANG, D.; SOTOMURA, T.; OHSAKA, T. Electrocatalytic reduction of oxygen in a novel catalytic system with cobalt phthalocyanines and manganese oxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n.12, p. A2047-2052, 2004.
- ASHRUF, C. M. A.; FRENCH, P. J.; BRESSERS, P. M. M. C.; KELLY, J. J. Galvanic PS formation without external contacts. **Sensors and Actuators**, v. 74, N. 1-3, p. 118-122, Apr.1999.
- AZEVEDO, A. F.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N.G.; AIROLDI, V. J. T. Adherence measurements of nanodiamond thin films grown on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy. **Journal of Metastable and Nanocrystalline**. v. 20-21, p. 753-757, 2004.
- AZEVEDO, A.F.; CORAT, E.J.; FERREIRA, N.G.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Wettability and corrosion tests of diamond films grown on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 194, n. 2-3, p. 271-275, May. 2005.
- AZEVEDO, A.F.; CORAT, E.J.; LEITE, N.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Chemical vapor deposition diamond thin films growth on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V using the surfatron system **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 550-554, Mar. 2002.
- BACHMANN, P. K.; MESSIER, R. Advances in material sciences are paving the way for use of synthetic diamond. **Chemical & Engineering News**, v. 67, n. 20, p.24-37, May 1989.
- BALDAN, M. R; ALMEIDA, E.C.; AZEVEDO, A.F.; GONÇALVES, E.S.; REZENDE, M.C.; FERREIRA, N.G. Raman validity for crystallite size La determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index, **Applied Surface Science**. v. 254, n. 2, p. 600-603, Nov. 2007.

BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis: a review. **Chem. Anal.**, v. 48, n. 2, p. 159-180, 2003.

BARLA, K., HENRINO, R., BONCHIL, G., PFISTER, J. C., FREUND, A. Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-ray diffraction. **Journal of Crystal Growth**, v. 68, p. 727-732, 1984.

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.

BAYLISS, S.C.; ANSTEE, P.; HUTT, D.A.; ZHANG, Q.; DANSON, N.; BATES, J.; WADDILOVE, A. Local structure of porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.767, n.9, p.5171-5178, 1994.

BEALE, M. I. J.; BENJAMIN, J. D.; UREN, M. J.; CHEW, N. G.; CULLIS, A. G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. **Journal of Crystal Growth**, v. 73, p. 622-636, 1985.

BELOTO, A.F.; UEDA, M.; ABRAMOF, E.; SENNA, J.R.; LEITE, N.F.; SILVA, M.D.; REUTHER, H. Porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.175, p.233-237, 2001.

BELOTO, A.F.; SILVA, M.D.; SENNA, J.R.; KURANAGA, C.; LEITE, N.F.; UEDA, M. Photoluminescence and reflectance measurements on annealed porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instrum. Meth. B**, v.206, p.677-681, 2003.

BERBEZIER, I.; HALIMAOUI, A. A microstructural study of porous silicon. **Journal Applied Physics**., v. 74, p. 5421-5425, 1993.

BERTRAND, S.; LAVAUD, J. F.; EL HADI, R.; VIGNOLES, G.; PAILLER, R. The thermal gradient – pulse flow CVI process: a new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 857-870, 1999.

BHATTACHARYYA, S.; AUCIELLO, O.; BIRRELI, J.; CARLISLE, J. A.; CURTISS, L. A.; GOYETTE, A. N.; GRUEN, D. M.; KRAUSS, A. R.; SCHLUETER, J.; SUMANT, A.; ZAPOL, P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films. **Applied Physics Letters**. v. 79, n. 10, p. 1441-1446, Sept. 2001.

BIRRELI, J.; CARLISLE, J. A.; AUCIELLO, O.; GRUEN, D. M.; GIBSON, J. M. Morphology and electronic structure in nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond. **Applied Physics Letters**. v. 81, n.12 , p. 2235-2237, Sept. 2002.

BIRRELI, J.; GERBI, J. E.; AUCIELLO, O.; GIBSON, J. M.; GRUEN, D. M.; CARLISLE, J. A. Bonding structure in nitrogen doped ultrananocrystalline diamond. **Journal of Applied Physics**. v. 93, n. 9, p. 5606-5612, May 2003.

- BISI, O.; OSSICINI, S.; PAVESI, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon ased optoelectronics. **Surface Science Reports**, v. 38, p. 1-126, 2000.
- BOHR, S.; HAUBNER, R.; LUX, B. Influence of nitrogen additions on hot-filament chemical vapor deposition of diamond. **Applied Physics Letters**. v. 68, n. 8, p.1075-1077, Feb. 1996.
- BOMCHIL, G., HERINO, R., BARLA, K. AND PSISTER, J. C. Pore size distribution in porous silicon studied by adsorption isotherms. **Journal of electrochemical Society**, v. 130, p. 1611-1614, 1983.
- BONDARENKO, V. P.; BOGATIREV, Y. V.; COLINGE, J. P.; DOLGYI, L. N.; DOROFEEV, A. M.; YAKOVITSEVA, V. A. Total gamma dose characteristics of CMOS devices in SOI structures based on oxidized porous silicon. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v.44, n.5, p.1719-1722, 1997.
- BOTELHO, E. C.; SCHERBAKOFF, N.; REZENDE, M. C. Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl resin. **Carbon**, n. 39, p. 45-52, 2001.
- BRANDT, M. S.; FUCHS, H.D; STUTZMANN, M.; WEBER, J.; CARDONA, M. The origin of visible luminescence from porous silicon – a new interpretation. **Solid State Commun.**, v. 81, n. 4, 307-312, Jan. 1992.
- BRESSERS, P. M. M. C.; KNAPEN, J.W.J.; MEULENKAMP, E.A.; KELLY, J.J. Visible-light emission from a porous silicon solution diode. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, n. 1, p. 108-110, July 1992.
- 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, June 2005.
- BUDA, F.; KOHANOFF, J; PARRINELLO, M. Optical-properties of porous silicon – a 1st - principles study. **Phys. Rev. Lett.**, v. 69, n. 8, p. 1272-1275, Aug. 1992.
- BUNDY, F. P.; HALL, H.T.; STRONG, H.M.; WENTORF, R. H. Man-made diamonds. **Nature**, v. 176, n. 4471. p.51-55. 1955.
- BUREN, T. van; GAO, Y.; TIEDJE, T.; DAHN, J. R.; WAY, B. M. Evidence for quantum confinement in porous silicon from soft x-ray Absorption. **Applied Physics Letters.**, v. 60, n. 24, p. 3013-3015, June 1992.
- BUTLER, J. E.; WOODIM, R. L. Thin-film diamond growth mechanisms. **Philosophical transactions of the royal society of London series a-mathematical physical and engineering sciences**, v. 342, n. 1664, p. 209-224, feb. 1993.
- CAMPBELL, J. C.; TSAI, C.; LI, K.-H.; SARATHY, J.; SHARPS, P. R.; TIMMONS, M. L.; VENKATASUBRAMANIAN, R.; HUTCHBY, J. A. Photoluminescence of porous silicon buried underneath epitaxial Gap. **Applied Physics Letters**. v, 60, n. 7, p. 889-891, Feb.1992.
- CAMPBELL, I.H.; FAUCHET, P.M. The effects of microcrystal and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. **Solid State Communications**, v.58, n.10, p. 739-741, 1986.

- 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, Sept. 1990.
- CHANG, C. S.; LUE, J. T. Photoluminescence and Raman studies of porous silicon under various temperatures and light illuminations. **Thin Solid Films**, v. 259, p. 275-280, 1995.
- CHAZALVIEL, J. N.; WEHRSPORN, R. B.; SOLOMON, I.; OZANAM, F. Porous silicon from hydrogenated amorphous silicon: Comparison with crystalline porous silicon. **Advances in Microcrystalline and Nanocrystalline semiconductors**, v. 452, p. 403, 1997.
- CHEN, Q. Y.; GRUEN, D. M.; KRAUSS, A. R.; CORRIGAN, T. D.; WITEK, M.; SWAIN, G. M. The structure and electrochemical behavior of nitrogen-containing nanocrystalline diamond films deposited from CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/Ar mixtures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n.1, p. E44-E51, Jan. 2001.
- CHEN, K. H.; BHUSARI, D. M.; YANG, J. R.; LIN, S. T.; WANG, T. Y.; CHEN, L. C. Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization. **Thin Solid Films**, v. 332, n. 1-2, p. 34-39, Nov.1998.
- CHIEU, T.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. Raman studies of benzene-derived graphite fibers. **Phys. Rev. B**, n. 26, p. 5867-5877, 1982.
- CHOW, L.; WANG, H.; KLECKLEY, S.; SCHULTE, A. Diamond nucleation on graphite substrate using a pure hydrogen feed. **Solid State Communication**, v. 93, n.12, p. 999-1002, Nov. 1995.
- CHU, P.K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 253-277, Apr. 2006.
- 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, Mar.-July 2005.
- COLE, M. W.; HARVEY, J. F.; LUX, R. A.; ECKART, D. W.; TSU, R. Microstructure of visibly luminescent porous silicon. **Applied Physics Letters**. v. 60, n. 22, p. 2800-2802, June 1992.
- COLLINS, R. T.; FAUCHET, P. M; TISCHLER, M. A. Porous silicon: From luminescence to leds. **Physics Today**, v. 50, n. 1, p. 24-31, Jan. 1997.
- CULLINS, A. G.; CANHAM, L. T. Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. **Nature**, v. 353, n. 6342, p. 335-338, Sept. 1991.
- CULLIS, A.G.; CANHAM, L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. **Nature**, v.353, p.335, 1991.
- DANILENKO, V.V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. **Phys. Solid State**, v. 46, n. 4, p. 595-599, 2004.
- DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings**: development, properties and applications, New Jersey: Noyes Publication, 1993, cap. 8.

- DECLEMENTS, R.; SWAIN, G. M. The formation and electrochemical activity of microporous diamond thin film electrodes in concentrated KOH. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 3, p. 856-866, Mar. 1997.
- DELHAES, P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. **Carbon**, 40, p.641–657, July 2002. – Review.
- DIMOVA-MALINOVSKA, D.; KAMENOVA, M.; SENDOVA-VASSILEVA, M.; MARINOVA, Ts.; KRASTEV, V. Photoluminescence and chemical bonding in porous silicon layers – dependence on the P concentration in the Si substrate. **Thin Solid Films**, v. 276, p. 248-252, 1996a.
- DIMOVA-MALINOVSKA, D.; TZOLOV, M.; MALINOWSKI, N.; MARINOVA, Ts.; KRASTEV, V. Laser-induced formation of visible light emitting silicon. **Applied Surface Science**, v. 96-98, p. 457-462, 1996.
- DINIZ, A.V. **Estudos para a obtenção de eletrodos a partir de filmes finos de diamante CVD dopados com boro em grandes áreas e aplicações em sistemas de limpeza de água**. 2002. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.
- DINIZ, A.V.; FERREIRA, N.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, Mar.-July 2003.
- DING, M. Q.; AUCIELLO, O.; CARLISLE, J. A.; GRUEN, D. M. Effect of oxygen on field emission properties of ultrananocrystalline diamond-coated ungated Si tip arrays. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 21, n. 4, p. 1644-1647, July-Aug. 2003.
- DUBRAY, J. J.; PANTANO, C. G.; YARBROUGH, W. A. Graphite as a substrate for diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 7, p. 3136-3145, Oct.1992.
- DVORKIN, V. V.; DZBANOVSKII, N. N.; PAL, A. F.; SUETIN, N. V.; YUR'EV, A. Y.; DETKOV, P. Y. Use of ultrafine-dispersed nanodiamond for selective deposition of boron-doped diamond films. **Phys. Solid State**, v. 46, p.729-732, 2004.
- FATHAUER, R. W., GEORGE, T., KSENDZOV, A., VASQUEZ, R. P. Visible luminescence from silicon wafers subject to stain etches. **Applied Physics Letter**, v. 60, p. 995-997, 1992.
- FAUSETT, B.; GRANGER, M. C.; HUPERT, M. L.; WONG, J.; SWAIN, G. M.; GRUEN, D. M. The electrochemical properties of nanocrystalline diamond thin-films deposited from C-60/argon and methane/nitrogen gas mixtures. **Electroanalysis**, v. 12, n. 1, p. 7-15, Jan. 2000.
- FENG, Z. C.; YU, J. W., LI, K., FENG, Y. P., PADMANABHAN, K. R., YANG, T. R. Combined optical, surface and nuclear microscopio assessment of porous silicon formed in HF-acetonitrile. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3254, 2006.
- FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, May 2000.

- FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n.8, p. 1523-1531, Aug. 2002.
- 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, Mar.-July 2003.
- FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J; IHA, K. Electrochemical characterization on semiconductors p-type CVD diamond electrodes, **Brasilian Journal of Physics**, v. 29, p. 760, 1999.
- 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, Mar.-July (2005).
- FERRO, S.; De BATTISTI, A. Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**., v. 4, n. 10, p. 1915-1920, 2002.
- FISCHER, U.; SALIGER, R.; BOCK, V.; PETRICEVIC, R. FRICKE, J. Carbon aerogels as electrode material in supercapacitors. **Journal of Porous Materials**, n. 4, p.281-285, 1997.
- FÖLL, H.; CHRISTOPHERSEN, M.; CARSTENSEN, J.; HASSE, G. Formation and application of porous silicon. **Materials Science & Engineering R-Reports**. v. 39, n. 4, p. 93-141, Nov. 2002.
- FRENKLACH, M.; KEMATICK, R.; HUANG, D.; HOWARD, W.; SPEAR, K. E.; PHELPS, A. W.; KOBA, R. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase. **Journal of Applied Physics**. v. 66, n. 1, p. 395-399, July 1989.
- FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHÄFER, L.; KLAGES, C. P.; PERRET, A.; HANNI, W.; COMNINELLIS, C.; GADINI, D. New Diamond Front. **Carbon Technol.**, v. 9, p. 229,1999.
- GAEFKE, C. B.; BOTELHO, E. C.; FERREIRA, N. G.; REZENDE, M. C. Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture. **J. Appl. Polymer Sci.**, n. 106, p. 2274-2281, 2007.
- GERBI, J. E.; AUCIELLO, O.; BIRRELI, J.; GRUEN, D. M.; ALPHENAAR, B. W.; CARLISLE, J. A. Electrical contacts to ultrananocrystalline diamond. **Applied Physics Letters**. v. 83, n. 10, p. 2001-2003, Sept. 2003.
- GLASER, A.; ROSIWAL, S.M.; SINGER, R.F. Chemical vapor infiltration (CVI) — Part II: Infiltration of porous substrates with diamond by using a new designed hot-filament plant. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 1, p. 49-54, Jan. 2006.
- GLASER, A.; ROSIWAL, S.M.; FREELS, B.; SINGER, R. F. Chemical vapor infiltration (CVI)—Part I: a new technique to achieve diamond composites. **Diamond and Related Materials**, v.13, n. 4-8, p.834-838, Apr.-Aug.2004.

- GOETING, C. H.; MARKEN, F.; GUTIERREZ-SOSA, A.; COMPTON, R. G.; FOORD, J.S. New Diamond Front., **Carbon Technol.**, v. 9, p. 207,1999.
- GOLDBLUM, D. K.; HOLODNICK, S. E.; MANCY, K. H.; BRIGGS, D. E. Oxygen transport in biofilm electrodes for screening of toxic chemicals. **Environmental Progress**, n. 10, p. 24-29, 1991.
- GOLE, J. L.; DUDEL, F.P.; GRANTIER, D.; DIXON, D.A. Origin of porous silicon photoluminescence: evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter. **Phys Rev. B**, v. 56, n.4, p. 2137-2153, July 1997.
- GOLE, J.L.; VEJE, E.; EGEBERG, R.G.; FERREIRA da SILVA, A.; PEPE, I.; DIXON, D.A. Optical analysis of light emission from porous silicon: a hybrid polyatom surface-coupled fluorophor. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.5, p.2064-2073, 2006.
- GOLECKI, I. Rapid vapor-phase densification of refractory composites. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 20, n. 2, p.37-124, Jan. 1997.
- GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; FERREIRA, N. G. Dynamics of defects and surface structure formation in reticulated vitreous carbon. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 2A, June, 2006.
- GONÇALVES, E. S. **Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtido em diferentes temperaturas**. 2007. 140p. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- GOSÁLVEZ, M. A.; SATO, K.; FOSTER A. S.; NIEMINEN, R. M.; TANAKA, H. An atomistic introduction to anisotropic etching. **J. Micromech. Microeng.**, v. 17, n. 4, p. S1-S26, Apr. 2007.
- GOSELE, U.; LEHMANN, V. Light-emitting porous silicon. **Mater. Chem. Phys.**, v. 40, n. 4, p. 253-259, May 1995.
- GÖSELE, U., LEHMANN, V., in: CANHAM, L. T. (Ed.). **Properties of porous silicon**. London: IEE INSPEC - The Institution of Electrical Engineers, 1997, p. 17.
- GRUEN, D.M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review on Materials Science**, v. 29, p. 211-259, Aug. 1999.
- GRUEN, D.M.; LIU, S.; KRAUSS, A.R.; LUO, J.; PAN, X. Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions. **Applied Physics Letters**, 64, n. 12, p.1502-1504, Mar. 1994.
- GRUEN, D. M.; PAN, X. Z.; KRAUSS, A. R.; LIU, S. Z.; LUO, J. S.; FOSTER, C. M. Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films. **J. Vac. Sci. Technol., A** v. 12, n. 4, p. 1491-1495, July-Aug.1994.
- GRUEN, D. M.; Ultrananocrystalline diamond in the laboratory and the cosmos. **MRS Bull.** v. 26, n. 10, p. 771-776, Oct. 2001.

GUERREIRO-LEMUS, R.; HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ, C.; BEM-HANDER, F.; MARTINEZ-DUART, J.M. Anodic and optical characterization of stain-etched porous silicon antireflection coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.72, p.495-501, 2002.

GUERREIRO-LEMUS, R.; BEM-HANDER, F., HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ, C.; MARTINEZ-DUART, J.M. Optical and compositional characterization of stain-etched porous silicon subjected to anodic oxidation and thermal treatments **Materials Science Engineering B**, v.101, p.249-254, 2003.

MANOTAS, S.; AGULLÓ-RUEDA, F.; MORENO, J. D.; MARTÍN-PALMA, R. J.; GUERREIRO-LEMUS, R.; MARTÍNEZ-DUART, J.M. Depth-resolved microspectroscopy of porous silicon multilayers. **Applied Physics Letters**, v.75, n. 7, p.977-979, Aug. 1999.

HEIMAN, A.; GOUZMAN, I.; CHRISTIANSEN, S. H.; STRUNK, H. P.; COMETET, G.; HELLNER, L.; DUJARDIN, G.; EDREI, R.; HOFFMAN, A. Evolution and properties of nanodiamond films deposited by direct current glow discharge. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 5, p. 2622-2630, Mar. 2001.

HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Nanodiamond thin films on titanium substrates - Growth and electrochemical properties. **J. Electrochem. Soc.** v. 150, n. 1, p. E59-E65, Jan.2003.

HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Influence of thin film properties on the electrochemical performance of diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**.v. 12, n. 3-7, p. 590-595, Mar.-July 2003a.

HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; GOETING, C. H.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Nanodiamond thin film electrodes: Metal electro-deposition and stripping processes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 3, p.169-174, Feb. 2003b.

HIGA, H.; ASANO, T. Fabrication of single-crystal Si microstructures by anodization. **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 35, n. 12B, p. 6648-6651, 1996.

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, Feb. 2000.

HSU, W. L. Chemical erosion of graphite by hydrogen impact: A summary of the database relevant to a diamond film growth. **Journal Vacuum Science Technology**, v. 6, n.3, p. 1803-1811, May/June 1988.

HUMMEL, R. E., LUDWIG, M., CHANG, S. S., LaTORRE, G. Comparison of anodically etched porous silicon with spark-processed silicon. **Thin Solid Films**, v.255, n. 1-2, p. 219-223, Jan. 1995.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char.** Cambridge: Cambridge University Press, 1976.

- JEONG, H. J.; PARK, H. D.; LEE, J. D.; PARK, J. O. Densification of carbon/carbon composites by pulse chemical vapor infiltration. **Carbon**, v. 34, n.3, p.417-421, 1996.
- JIANG, Y.B.; ZHANG, H.X.; CHENG, D.J.; YANG, S.Z. Effect of substrate temperature on the deposition of C–N films by pulsed high-temperature C–H–N Plasma CVD. **Thin Solid Films**, v. 360, n. 1-2, p. 52-55, Feb. 2000.
- JONES, L. A., TAYLOR, G. M., WEI, F. X., THOMAS, D. F. Chemical etching of silicon: Smooth, rough, and glowing surfaces. **Progress in Surface Science**, v.50, p. 283-293, 1995.
- KANEKO, H., FRENCH, P. J., WOLFFENBUTTEL, R. F., Photo and electroluminescence from porous Si. **Journal of Luminescence**, v. 57, p. 101-104, 1993.
- KANEMITSU, Y.; SUZUKI, K.; NAKAYOSHI, Y.; MASUMOTO, Y. Quantum size effects and enhancement of the oscillator strength of excitons in chains of silicon atoms. **Phys. Rev. B**, v. 46, n. 7, p. 3916-3919, Aug. 1992.
- KANG, C. G.; KANG, M. S.; YANG, J. H.; JIN, J. H.; HONG, S. I.; MIN, M. K. Comparision of nano-porous silicon prepared by photoelectrochemical etching in HF-ethanol and HF-acetonitrile solutions. **Journal of the Lorean Physical Society**, v. 42, p. S693-697, 2003.
- KANG, J. W.; LI, Z. F.; LU, X. Q.; WANG, Y. S. Studies on the electrochemical behavior of 3-nitrobenzaldehyde thiosemicarbazone at glass carbon electrode modified with nano-gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 1, p. 19-26, Nov. 2004.
- KAPLAN, R. B. Ultramet. USA. **Open cell tantalum structures for cancellous bone implants and cell and tissue receptors**. United States Patent, 5282861, Mar. 11, 1992 – Feb. 1, 1994. Disponível em: < <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%...> > Acesso em: 18/03/2008.
- KNIGHT, D.S. E WHITE, W.B. Characterization of diamond film by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Reserch**, v. 4, n. 2, p. 385-393, Mar-Apr. 1989.
- KONDO, T.; EINAGA, Y.; SARADA, B. V.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Homoepitaxial single-crystal boron-doped diamond electrodes for electroanalysis. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p.E179-184, June. 2002.
- KNIPPENBERG, W. F.; LERSMACHER, B. Carbon foam. **Philips Technical Review**, n. 36, p. 93-103, 1976.
- KONOV, V. I.; PROKHOROV, A. M.; UGLOV, S. A.; BOLSHAKOV, A. P.; LEONTIEV, I. A.; DAUSINGER, F.; HUGEL, H.; ANGSTENBERGER, B.; SEPOLD, G.; METEV, S. CO<sub>2</sub> laser-induced plasma CVD synthesis of diamond. **J. Appl. Phys.**, A, v. 66, n. 5, p. 575-578, May 1998.
- KOSHIDA, N.; KOYAMA, H. Efficient visible photoluminescence from porous silicon. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 30, n. 7B, p. L1221-1223, July 1991.

KULAKOVA, I. I. Surface chemistry of nanodiamonds. **Phys. Solid State**, v. 46, n. 4, p. 636-643, 2004.

LACKEY, Jr.; WALTER, J.; HANIGOFFSKY, J. A. Georgia Tech Research Corporation. USA. **Rapid process for the preparation of diamond articles**. United States Patent, 5527747, July 12, 1995 - June 18, 1996. Disponível em: <<http://patft.uspto.gov/netacginph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=/neta...>> Acesso em: 26/01/2006.

LEE, W. H.; LEE, C.C.; JANG, J. Quantum size effects on the conductivity in porous silicon. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.198, p. 911-914, May 1996.

LEE, K. W.; PICKETT, W. E. Superconductivity in boron-doped diamond. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 23, p. 237003, Dec. 2004.

LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856-858, Feb. 1991.

LEHMANN, V. The physics of macroporous silicon formation. **Thin Solid Films**, v. 255, n.1-2, p. 1-4, Jan. 1995.

LEHMANN, V.; STENGL, R.; LUIGART, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 69, p. 11-22, Jan. 2000.

LEHMANN, V. **Electrochemistry of silicon**: instrumentation, science, materials and applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.

LERONDEL, G.; SETZU, S.; THONISSEN, M.; ROMESTAIN, R. Holography in porous silicon. **J.Imaging Sci. Technol.**, v. 41, p. 468-473, Sept.-Oct. 1997.

LEON Y LEON, C.A.; RADOVIC, L.R. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In: THROWER, P. A. (Ed.) **Chemistry and physics of carbon**. New York: Dekker, 1994. v. 24, p. 213-310.

LEVY-CLEMENT, C.; NDAO, N. A.; KATTY, A.; BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; COMNINELLIS, C.; FUJISHIMA, A. Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater. **Diamond and Related Materials**. v. 12, n. 3-7, p. 606-612, Mar.-July 2003.

LIGEON, M., MULLER, F., HERINO, R., GASPARD, F., HALIMAOU, A., BOMCHIL, J. Application of porous silicon formation selectivity to impurity profiling in p-type silicon substrates. **Journal of Applied Physics**. v.66, n.8, p. 3814-3819, Oct.1989.

LIN, V.S.Y.; MOTESHAREI, K.; DANCIL, K.S.; SAILOR, J.M.; REZA GHADARI, M. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. **Science**, v.278, n.5339, p.840-843, 1997.

LIU, Y.; INSPEKTOR, A.; WEIMER, R.; MESSIER, R. Low-temperature diamond depositon by microwave plasma-enhanced chemical vapor-deposition. **Applied Physics Letter**, v. 55. n. 7, p. 631-633, Aug. 1989.

- LIU, Z. H.; LEMOINE, P.; ZHAO, J. F.; ZHOU, D. M.; MAILLEY, S.; McADAMS, E. T.; MAGUIRE, P.; McLAUGHLIN, J. Characterisation of ultra-thin DLC coatings by SEM/EDX, AFM and electrochemical techniques. **Diamond and Related Materials**, v. 7, n. 7 p. 1059-1065, July 1998.
- MA, K.L.; ZANG, W.J.; ZOU, Y.S.; CHONG, Y.M.; LEUNG, K.M.; BELLO, I.; LEE, S.T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 4-8, p. 626-630, Aug. 2006.
- MANI, R. C.; SHARMA, S.; SUNKARA, M. K.; GULLAPALLI, J.; BALDWIN, R. P.; RAO, R.; RAO, A. M.; COWLEY, J. M. Synthesis and electrochemical characteristics of a nanocomposite diamond electrode. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 5, n. 6, p. E32-E35, June 2002.
- MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M. S.; FUJISHIMA, A. Detection of mercury at the ppb level in solution using boron-doped diamond electrode. **Fuel Process. Technol.**, v. 85, n. 6-7, p.513-519, June 2004.
- MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; ANGUS, J. C.; LANDAU, U. Voltammetry studies of single-crystal and polycrystalline diamond electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 8, p. 2959-2964, Aug. 1999.
- MARTIN, H. B.; MORRISON, P. W. Application of a diamond thin film as a transparent electrode for in situ infrared spectroelectrochemistry. **Electrochem. Solid State Lett.** v. 4, n. 4, p. E17-E20, Apr. 2001.
- MASTRAGOSTINO, M.; VALCHER, S. Polymeric salt as bromine complexing agent in a Zn-Br<sub>2</sub> model battery. **Electrochimica Acta**, n. 28, p. 501-505, 1983.
- MATSUMOTO, S. Development of diamond synthesis techniques at low pressures. **Thin Solid Films**, v. 368, n. 2, p. 231-236, June 2000.
- MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 11, p.3106-3112, 1982.
- MATSUMOTO, O. S.; MATSUI, Y. Electron-microscopic observation of diamond particles grown from the vapor-phase. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 6, p. 1785-1793, 1983.
- MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 053115, p. 1-9, Mar. 2007.
- MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 024301, p. 1-9, July 2006a.
- MAY, P.W.; HARVEY, J.N.; SMITH, J.A.; MANKELEVICH, YU. A. Re-evaluation of the mechanism of ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures, **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 104907, p. 1-11, May, 2006b.

- MAY, P.W.; SMITH, J.A.; MANKELEVICH, YU. A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 2-3, p. 345-352, Feb-Mar. 2006c.
- MCALLISTER, L. E. and LACHMAN, W. L. Multidirectional carbon-carbon composites. In: Kelly, A. and Mileiko, S. T. (Eds.) **Handbook of composites**. Netherlands: Elsevier Science, 1983. p. 109-175. v.4: fabrication of composites.
- MINTMIRE, J. W. 1ST-Principles electronic-properties of model silicon-based quantum wires. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 11, n. 4, p. 1733-1735, July-Aug 1993.
- 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, p.769 - 774, 2008.
- MONIN, Y.; SAVIOT, L.; CHAMPAGNON, B.; ESNOUF, C; HALIMAOUT, A. Simultaneous microphotoluminescence and micro-Raman scattering in porous silicon. **Thin Solid Films**, v. 255, n.1-2, p.188-190, Jan. 1995.
- MOSS, W. C. Thermo acoustic refrigerator. **Applied Thermal Engineering**. n. 18, p. 24-25, 1998.
- MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**, A reference book of standard spectra for identification and interpretation do XPS data.1992. Perkin-Elmer Corporation. ISBN: 0-9627026-2-5.
- MURDIE, N.; JU, C.P.; DON, J.; WRIGHT, M.A. Carbon-Carbon Matriz Materials. In: Buckley, J. D. and Edie, D. D. (Eds.) **Carbon-carbon materials and composites**. New Jersey: Noyes Publications, 1993, p. 105-168, cap. 5
- NAKAJIMA, A.; ITAKURA, T.; WATANABE, S.; NAKAYAMA, N. Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, n. 1, p. 46-48, July1992.
- NISTOR, L.C.; VAN LANDUYT, J.; RALCHENKO, V.G.; OBRAZTSOVA, E.D; SMOLIN, A.A. Nanocrystalline diamond films: transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 1, p. 159-168, Jan. 1997.
- NOGUCHI, N. AND SUEMUNE, I. Lumineswcent porous silicon synthesized by visible light irradiation. **Applied Physics Letter**, v. 62, p. 1429-1431, 1993.
- O' HALLORAN, G. M., KUHL, M., TRIMP, P. J., FRENCH, P. J. The effect of additives on the adsorption properties of porous silicon. **Sensors and Actuators, A**, v. 61, p. 415-420, 1997.
- OTANI, S. **Estudo da conversão térmica de piches em mesofases e coques , precursores de materiais carbonosos e grafiticos**. 1991. Dissertação. (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo.

PARKHUTIK, V. P.; CANHAM, L.T. Porous silicon as an educational vehicle for introducing nanotechnology and interdisciplinary materials science. **Phys. Stat. Sol. A**, v. 182, n. 1, p. 591-598, Nov. 2000.

PEDROSA, V. D.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 14, n. 4, p. 530-535, July-Aug.2003.

PICKERING, C.; BEALE, M. I. J.; ROBBINS, D. J.; PEARSON, P. J.; GREEF, R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon. **Journal of Physics, C: Solid State Physics**, v. 17, p. 6535-6552, 1984.

PLESKOV, YU.V.; SAKHAROVA, A. YA.; KROTOVA, M.D.; BOUILOV, L.L.; SPITSYN, B.V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, n. 1-2, p. 19-27, Aug. 1987.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: a review. **Russ. J. Electrochem.**, v. 38, n.12, p.1275-1291, Dec. 2002.

PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; ELKIN, V. V.; BARANOV, A. M.; DEMENT'EV, A. P. Electrochemical behavior of amorphous carbon films: kinetic and impedance-spectroscopy studies. **Diamond and Related Materials**. v.8, n.1, p. 64-72, Jan. 1999.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; PALMAS S.; MASCIAA, M. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 33, n. 10, p. 885-892, Oct. 2003.

PONOMAREV, E. A. and LÉVY-CLÉMENT, C. Macropore formation on p-type Si in fluoride containing organic electrolytes. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 1 (1), p. 42-45, 1998.

PRAWER, S.; NEMANICH, R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A** , v. 362, n. 1824, p. 2537-2565, Nov. 2004.

PROKES, S. M.; GLEMBOCKI, O.J., BERMUDEZ, V.M., KAPLAN, R., FRIEDERSDORF, L.E., SEARSON, P.C. SiH<sub>x</sub> Excitation – an alternate mechanism for porous Si photoluminescence. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 23, p. 13788-13791, June 1992.

PROKES, S. M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence. **Applied Physics Letters**. v, 62, n. 25, p.3244-3246, June 1993.

PROPST, E.; KOHL, P. A. . The photoelectrochemical oxidation of N-Si in anhydrous HF-acetonitrile. **Journal Electrochem. Soc.**, v 140, n. 5, p. L78-80, May 1993.

PROPST, E. K.; KOHL, P. A. The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile. **Journal Electrochem. Soc.**, v. 141, n. 4, p. 1006-1013, Apr.1994.

- QIN, G. G.; GIA, J. Q. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon. **Solid State Commun.**, v. 86, n.9, p. 559-563, 1993.
- QIN, G. G. Extended quantum confinement luminescence center model for photoluminescence from oxidized porous silicon and nanometer-Si-particle- or nanometer-Ge-particle-embedded silicon oxide films. **Mater. Res. Bull.**, v. 33, n.9, 1857- 1866, Dec. 1998.
- QUIRÓS, C.; NÚÑEZ, R.; PRIETO, P.; VERGARA, I.; CÁCERES, D.; SORIANO, L.; FUENTES, G.G.; ELIZALDE, E.J.; SANZ, M. Correlation between bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon nitride thin films. **Surf. Coat. Technol.** n.125, p. 284-288, 2000.
- 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, Aug.1996.
- RAO, T.N.; FUJISHIMA, A. Recent advances in electrochemistry of diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3-6, p. 384-389, Apr.-May 2000.
- RAVI, K. V.; KOCH, C.A.; HU, H.S; JOSHI, A. The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2356-2366, Nov., 1990.
- READ, A. J; NEEDS, R. J.; NASH, K. J.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. QTEISH, A. First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires. **Phys. Rev. Lett.**, v. 69, n.8, p.1232-1235, 1992.
- REGEL, L. L.; WILCOX, W. R. Deposition of diamond on graphite and carbon felt from graphite heated in hydrogen at low pressure. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 455-457, July 2000.
- RIEGER, M. M; KOHL, P. A. Mechanism of (111) silicon etching in HF-acetonitrile. **Journal Electrochem. Soc.** v.142, n. 5, p. 1490- 1495, May 1995.
- REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica.** 1991. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo.
- ROSSOW, U.; FROTSCHER, U.; THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; FROHNHOFF, S.; MÜNDE, 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, Jan. 1995.
- ROUSSEAU, F.; TCHOUBAR, D. Structural evolution of a glassy carbon as a result of thermal treatment between 1000 and 2700 °C – I. evolution of the layers. **Carbon**, n. 15, p. 55-61, 1977.
- SAGNES, I.; HALIMAOU, A.; VICENT, G.; BADOZ, P. A. Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon. **Applied Physics Letters.** v. 62, n. 10, p. 1155-1157, Mar. 1993.

- SANDERS, G. D.; CHANG, Y. C. Optical properties of free-standing silicon quantum wires. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 20, p. 2525-2527, May 1992.
- SCAGLIONE, S.; GIORGI, R.; LASCOVICH, J. C.; OTTAVIANI, G. Study of the  $sp^2$ –to- $sp^3$  ratio of dual-ion-beam sputtered hydrogenated amorphous-carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 47, n. 1-3, p. 287-291, Aug. 1991.
- 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.
- SEO, S.; LEE, T.; PARK, J. Roughness control of polycrystalline diamond films grown by bias-enhanced microwave plasma-assisted CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 1670-1674, Oct. – Nov. 2003.
- SHI, Y. CVI densification of Carbon-carbon Composites, In: SHI, Y.; STOJAK, J.I.; HE, J. **Oxidation protection systems for carbon-carbon composites formed by chemical vapor deposition and plasma assisted chemical vapor deposition techniques**. Carbondale. IL: Southern Illinois University at Carbondale, 1992. p. 1-100.
- SHIN, D. C.; SARADA, B. V.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Application of diamond microelectrodes for end-column electrochemical detection in capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 13, p. 530-534, 2003.
- SHIN, S. D.; HWANG, N. M.; KIM, D. Y. High rate of diamond deposition through graphite etching in a hot filament CVD reactor. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 7, p. 1337-1343, July 2002.
- SHINODA, H.; NAKAJIMA, T.; UENO, K.; KOSHIDA, N. Thermally induced ultrasonic: emission from porous silicon. **Nature**, v. 400, p. 853-855, (1999).
- 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, Feb. 2002.
- SILVA, W.M. **Estudo do crescimento de diamante através do ataque químico à grafite em um reator HFVCD**. 2007. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.
- SILVA, W. M.; FERREIRA, N. G.; TRAVELHO, J.; ALMEIDA, E. C.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R. Dependence of diamond nucleation and growth through graphite etching at different temperatures. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1705–1710, May 2007a.
- SILVA, L.L.G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 172p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- SMITH, R. L., CHUANG, S. F., COLLINS, S. D. A Theoretical-model of the formation morphologies of porous silicon. **Journal Electronic Materials**, v. 17, n. 6, p. 533-541, Nov. 1988.

- SMITH, R. L., COLLINS, S. D. Porous silicon formation mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 8, p. R1-22, Apr. 1992.
- SOGA, T.; SHARDA, T.; JIMBO, T. Precursors for CVD growth of nanocrystalline diamond. **Phys. Solid State**, v. 46, n. 4, p. 720-725, 2004.
- SOTGIU, G., SCHIRONE, L. Microstructured silicon surfaces for field emission devices. **Applied Surface Science**, v. 240, n. 1-4, p. 424-431, 2005.
- SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P., (Eds.). **Synthetic Diamond: emerging CVD science and technology**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
- STREHKLE, S.; BASTIDE, S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Optimization of porous silicon reflectance for silicon photovoltaic cells. **Solar Energy Mater. Solar Cells**, v. 58, n.4, p. 399-409, Aug. 1999.
- SUNKARA, M. K.; CHANDRASEKARAN, H.; KODURI, P. Electrochemical studies of metal-doped diamondlike carbon films. **New Diamond Front. Carbon Technol.**, v. 9, n. 6, p. 407-415, 1999.
- TANG, C. J.; NEVES, A. J.; GRÁCIO J.; FERNANDES, A. J. S.; CARMO, M. C. A new chemical path for fabrication of nanocrystalline diamond films. **Journal of Crystal Growth**, 310, p.261–265, Oct. 2008.
- TANG, C. J.; NETO, M. A.; SOARES, M. J., FERNANDES, A. J. S.; NEVES, A. J.; GRÁCIO J. A comparison study of hydrogen incorporation among nanocrystalline, microcrystalline and polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 515, p.3539–3546, Oct. 2007.
- TANG, Y. H.; ZHOU, X. T.; HU, Y. F.; LIFSHTZ, Y.; LEE, C. S.; LEE, S. T.; SHAM, T. K. A soft X-ray absorption study of nanodiamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 372, n. 3-4, p. 320-324, Apr. 2003.
- TEII, K.; IKEDA, T. Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 753–756, Dec. 2007.
- TENNE, R.; CLEMENT, C. L. Diamond electrodes. **Israel Journal of Chemistry**, v.38, n. 1-2, p. 57-73, 1998.
- TERASHIMA, C.; RAO, T. N.; SARADA, B. V.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A. Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications. **J. Electroanal. Chem.**, v. 544, p. 65-74, Mar. 2003.
- TERRANOVA, M. L.; PICCIRILLO, S.; SESSA, V.; COMPAGNONE, D.; SBORNICCHIA, P.; ROSSI, M. Electrochemical behaviour of electrodes assembled with Ti-containing diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3-7, p. 627-630, Mar. – July 2001.
- Thomas, C. R. Overview – What are carbon-carbon composites and what do they offer? In: Thomas, C. R. **Essentials of carbon-carbon composites**. Cambridge: **The Royal Society of Chemistry**, 1993. p. 1-36.

- 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, Apr. 1996.
- TONG LEE, S.; LIN, Z; JIANG, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v. 25. p. 123-145, 1999.
- TRAVA-AIROLDI, V. J.; AZEVEDO, A. F.; CORAT, E. J.; MORO, J. R.; LEITE, N. F. Studies of very small grain of CVD diamond from an enhanced microwave discharge surface wave guide. In: MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 196., 1999, Honolulu, USA. **Proceedings...**Honolulu: [s.n], v.1, 1999.
- TSAI, C.; LI, K.-H.; KINOSKY, D. S.; QIAN, R.-Z.; HSU, T.-C.; IRBY, J. T.; BANERJEE, S. K.; TASCH, A. F.; CAMPBELL, J. C.; HANCE, B. K.; WHITE, J. M. Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon. **Applied Physics Letters**., v. 60, n. 14, 1700-1702, Apr. 1992.
- TURNER, D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solution. **Journal of Electrochemical Society**, v.105, p. 402, 1958.
- UHLIR, A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. **Bell System Technology Journal**, v.35, n.2, p.333-347, 1956.
- VOOS, M.; UZAN, Ph.; DELALANDE, C.; BASTARD, G.; HALIMAOU, A. Visible photoluminescence from porous silicon: A quantum confinement effect mainly due to holes? **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 10, p.1213-1215, Sept.1992.
- WAINWRIGHT, M.; CANHAM, L. T.; AL-WAJEEH, K.; REEVES, C. L. Morphological changes (including filamentation) in Escherichia coli grown under starvation conditions on silicon wafers and other surfaces. **Lett. Appl. Microbiol.**, v.29, n. 4, p. 224-227, 1999.
- WANG, S. G.; ZHANG, Q.; YOON, S. F.; AHN, J.; WANG, Q.; ZHOU, Q.; YANG, D. J. Electron field emission properties of nano-, submicro- and micro-diamond films. **Phys. of the Solid State**. v. 193, n. 3, p.546-551, Oct. 2002.
- WICKHAM, M. G.; CLEVELAND, P. H.; BINDER, P. S.; AKERS, P. H. Growth of cultured corneal endothelial cells onto a vitreous carbon matrix. **Ophthalmic Research**, n. 15, p. 116-120, 1983.
- 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, Apr.-July 2007.
- WOO, H. K.; LEE, S. T.; LEE, C. S.; BELLO, I.; LAM, Y. W. Diamond films grown by hot filament chemical vapor deposition from a solid carbon source. **Journal Vacuum Science Technology**, v.15, p. 2988-2992, Nov./Dec.1997.
- WU, K.; WANG, E.G.; CAO, Z. X.; WANG, Z. L.; JIANG, X. Microstructure and its effect on field electron emission of grain-size-controlled nanocrystalline diamond films **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 5, p. 2967-2974, Sept. 2000.

- WUTOR, V. C.; TOGO, C. A.; LIMSON, J. L.; PLETSCHE, B. I. A novel biosensor for the detection and monitoring of  $\beta$ -D-galactosidase of faecal origin in water. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 40, p. 1512-1517, 2007.
- XU, Z.Y., GAL, M.; GROSS, M. Photoluminescence studies on porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.60, n.11, p.1375-1377, 1992.
- YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. **J. Electroanal. Chem.**v. 473, n. 1-2, p.173-178, 1999.
- YANG, T.; LAI, J.; CHENG, C.; WONG, M. Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar MPCVD. **Diamond and Related Materials**. v. 10, n. 12, 2161-2166, Dec. 2001.
- YANG, Q.; CHEN, W.; XIAO, C.; SAMMYNAIKEN, R.; HIROSE, A. Synthesis of diamond films and nanotips through graphite etching. **Carbon**, v. 43, p. 748-754, Dec. 2005.
- YANG, T.; LAI, J.; WONG, M. Combined effects of argon addition and substrate bias on the formation of nanocrystalline diamond films by chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**. v. 92, n. 9, p. 4912-4917, July 2002.
- YUGO, S.; KAIMURA, T.; MUTO, T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**. v. 58, n. 10, p.1036-1038, Mar. 1991.
- ZHANG, Q.; BYLISS, S.C. The correlation of dimensionality with emitted wavelength and ordering of freshly produced porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.3, p.1351-1356, 1996.
- ZUIKER, C.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M.; PAN, X.; LI, J. C.; CSENCISITS, R.; ERDEMIR, A.; BINDAL, C.; FENSKE, G. Physical and tribological properties of diamond films grown in argoncarbon plasmas. **Thin Solid Films**. v. 270, n. 1-2, p. 154-159, Dec. 1995.

## APÊNDICE A

### LISTA DE PUBLICAÇÕES

#### ARTIGOS

1. MIRANDA, C. R. B., BALDAN, M. R., BELOTO, A. F., FERREIRA, N. G. "Nanodiamond infiltration into porous silicon through etching of solid carbon produced at different graphitization index". **Diamond and Related Materials**. submetido 2009.
2. MIRANDA, C. R. B., AZEVEDO, A. F., BALDAN, M. R., BELOTO, A. F., FERREIRA, N. G. A Novel procedure to obtain nanocrystalline diamond/porous silicon composite by chemical vapor deposition/infiltration processes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v.8, p.1 - 6, 2008.
3. 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, p.769 - 774, 2008.
4. MIRANDA, C. R. B., AZEVEDO, A. F., BALDAN, M. R., BELOTO, A. F., FERREIRA, N. G. Morphological characterization of NCD grown on porous silicon prepared by anodization etching in HF-acetonitrile solution. **Activity Report** (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). v.1, p.866 - 2006. ISSN 1518-0204.
5. ABRAMOF, P. G., MIRANDA, C. R. B., BELOTO, A. F., Antonio Yukio Ueta, FERREIRA, N. G. An investigation of natural oxidation process on stain-etched nanoporous silicon by micro-Raman spectroscopy. **Applied Surface Science**. v.253, p.7065 - 7068, 2007.
6. MIRANDA, C. R. B., ABRAMOF, P. G., MELO, F. C. L., FERREIRA, N. G. Morphology and stress study of nanostructured porous silicon as a substrate for PbTe thin films growth by electrochemical process. **Materials Research**. , v.7, p.619 - 623, 2004.

#### TRABALHOS EM EVENTOS

1. 19.<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2009. MIRANDA, C.R.B., BALDAN, M.R., BELOTO, A.F. and FERREIRA, N.G. Nanocrystalline diamond formation in porous silicon obtained by chemical vapor deposition/infiltration (CVD/CVI) process. 9 e 10 de Fevereiro de 2009, Campinas – SP. Livro de resumos p. 175.
2. 19.<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2009. MIRANDA, C.R.B., AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., BELOTO, A.F. and

FERREIRA, N.G. Nanodiamond grown on porous silicon using reticulated vitreous carbon as a solid carbon source. 9 e 10 de Fevereiro de 2009, Campinas – SP. Livro de resumos p. 216.

3. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - VII SBPMat, 28 de Setembro a 01 de Outubro de 2008 em Guarujá. MIRANDA, C.R.B., AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., BELOTO, A.F. and FERREIRA, N.G. “Nanocrystalline diamond/porous silicon composite obtained by CVD/CVI processes”. Mídia Eletrônica do VII SBPMAT 2008.

4. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - VII SBPMat, 28 de Setembro a 01 de Outubro de 2008 em Guarujá. BRAGA, N. A.; CAIRO, C. A. A.; BALDAN, M. R.; MIRANDA, C.R.B.; FERREIRA, N. G.; “Net boron doped diamond/titanium electrode for electrochemical applications. Mídia Eletrônica do VII SBPMAT 2008.

5. 18º Reunião Anual de Usuários do LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2008. MIRANDA, C.R.B., AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., BELOTO, A.F. and FERREIRA, N.G. Nanodiamond grown on porous silicon substrate. 18 e 19 de Fevereiro de 2009, Campinas – SP. Livro de resumos p. 233.

6. International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials - NanoSmat, 2007. MIRANDA, C. R. B., BELOTO, A. F., BALDAN, M. R., FERREIRA, N. G., “A novel procedure to obtain nanocrystalline diamond/porous silicon composite by CVD/CVI processes”. 9 a 11 de Julho de 2007 - Alvor, Algarve, Portugal.

7. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - VI SBPMat, 28 de outubro a 01 de Novembro de 2007 em Natal. MIRANDA, C.R.B., AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., BELOTO, A.F. and FERREIRA, N.G. “Nanocrystalline diamond/porous silicon composite obtained by CVD/CVI processes”. Mídia Eletrônica do VII SBPMAT 2007.

8. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - VI SBPMat, 28 de outubro a 01 de Novembro de 2007 em Natal. ALMEIDA, E. C.; MIRANDA, C. R. B.; BALDAN, M. R.; AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G., Nanocrystalline diamond grown on carbon fibers substrate at different CH<sub>4</sub> concentration. Mídia Eletrônica do VII SBPMAT 2007.

9. Apresentação Oral no VII Encontro sobre Diamante, Carbono amorfo, Nanotubos de Carbono e materiais relacionados, 2007. MIRANDA, C.R.B., AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., BELOTO, A.F. and FERREIRA, N.G. Nanodiamond formation by CVD/CVI process on porous silicon substrate.

10. XVI SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado em Águas de Lindóia, SP, 15 a 19 de Abril de 2007. MIRANDA, C. R. B., BELOTO, A. F., BALDAN, M. R., FERREIRA, N. G., “Porous Silicon prepared by anodization etching in HF-ethanol and HF-acetonitrile solutions”. Publicação nos Anais eletrônicos.

11. XVI SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado em Águas de Lindóia, SP, 15 a 19 de Abril de 2007. BRAGA, N. A.; CAIRO, C. A. A.; MIRANDA, C.R.B. ; BALDAN, M. R. ; FERREIRA, N. G. “Nanodiamond-Titanium composite for electrochemical applications”. Publicação nos Anais eletrônicos.

12. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – V SBPMat, 8 a 12 de Outubro de 2006, realizado em Florianópolis. MIRANDA, C. R. B., BELOTO, A. F., FERREIRA, N. G., “Comparision of porous silicon prepared by anodization etching in HF-ethanol and HF-acetonitrile solutions”. Livro de Programas e Resumos da V Brazilian MRS Meeting.

13. XXIX Encontro da Matéria Condensada, 9-13 de maio de 2006, em São Lourenço-MG. ABRAMOF, P.G.; MIRANDA, C.R.B.; BELOTO, A.F.; UETA, A.Y.; FERREIRA, N.G. “Correlation between PS morphology evolution and strain distribution from HRSEM and HRXRD measurements”.

14. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - IV SBPMat, 26 a 29 de Outubro de 2005, realizado em Recife. MIRANDA, C. R. B., FERREIRA, N. G. “HRSEM and Raman analysis of nanostructured p-type porous silicon”. Livro de Programas e Resumos da IV Brazilian MRS Meeting.

15. Congresso Brasileiro de Física dos Semicondutores - BWSP-12, 4 a 8 de abril de 2005, realizado em São José dos Campos. Miranda, MIRANDA, C. R. B., ABRAMOF, P. G., BELOTO, A. F., AND FERREIRA, N. G. “Stain-etched porous silicon structure investigated by micro-Raman spectroscopy”. Livro de Programas e Resumos do 12th Brazilian Workshop on semiconductor Physics -BWSP 12, v. 1, p. Tu048.,

#### **TRABALHOS ACEITOS:**

#### **TRABALHOS EM EVENTOS - COMPLETOS**

1. XVII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 19 a 23 de Abril de 2009. MIRANDA, C. R. B., BRAGA, N. A., BELOTO, A. F., BALDAN, M. R., FERREIRA, N. G., “Nanocrystalline diamond films on porous silicon substrate for electrochemical applications”. Publicação nos Anais eletrônicos.

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.