



Obtenção de compósito UNDDB/NDT/Ti para futura aplicação na degradação de poluentes orgânicos

Lais Gimenes Vernasqui¹, Neidenêi Gomes Ferreira²

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluno de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, CMS, LABAS, São José dos Campos, SP, Brasil

laisvernasqui@gmail.com

Resumo. O carbamato é um composto orgânico persistente, oriundos principalmente de pesticidas, e, além de ter um alto potencial de contaminar os corpos hídricos, pode chegar à torneira da população já que os métodos convencionais de tratamento de água não são suficientes para removê-lo. Dessa forma, diversos materiais são estudados para propiciar a aplicação de métodos alternativos para sua efetiva remoção. Este trabalho propõe a obtenção de um compósito de ultrananodiamante dopado com boro crescido sob nanotubo de titânio (UNDDB/NDT/Ti) para futura aplicação na fotoeletrodegradação e degradação por fotoeletrofenton de pesticidas da classe dos carbamatos. Os compósitos foram obtidos com 3 diferentes morfologias em reator de filamento quente, utilizando como atmosfera de crescimento H_2 , CH_4 e Ar. Os resultados de DRX, Raman e fotoresposta, indicam que o material obtido apresenta potencialidades para futuras aplicações na degradação de poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Nanotubo de dióxido de titânio; Ultrananodiamante dopado com boro; Compósito nanoestruturado; Tratamento de água

1. Introdução

Carbamato é uma classe de agrotóxicos utilizada em todo o mundo, aplicados normalmente como inseticidas [V. & M., 2012], agindo a partir da inibição da acetilcolinesterase, enzima contida nas junções sinápticas entre os neurônios [Van Scoy et al., 2015]. O metomil (*S-methyl N-(methylcarbamoyloxy)tioacetimidate*) e o carbaril (*1-naphthyl methylcarbamate*) são dois exemplos de pesticidas da classe carbamato muito utilizados no Brasil, em culturas como a soja [Bombardi, 2017]. Estes compostos são classificados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis como muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), uma vez que apresentam toxicidade elevada a animais. Também, por serem interferentes endócrinos (IE), a preocupação com as implicações que o uso destes químicos podem causar nos corpos hídricos é ainda maior [Van Scoy et al., 2015], considerando que os processos convencionais de tratamento de água, como a coagulação e floculação, não são eficazes para remover esses poluentes, novas técnicas são necessárias para sua eliminação.



Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) são técnicas alternativas capazes de remover poluentes orgânicos, como os agrotóxicos. Estas técnicas baseiam na geração de radicais com elevado potencial oxidante, como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), para transformar tais compostos orgânicos contaminantes em água, ânions inorgânicos ou em compostos menos agressivos ao meio ambiente, a partir de reações de óxido-redução [Tabrizi & Mehrvar, 2004]. Por serem técnicas multidisciplinares, que combinam e dependem de conhecimentos como superfície de materiais, eletroquímica, física do estado sólido e óptica, os POA estão completamente relacionadas com a ciência dos materiais e com os avanços das estruturas [Bessegato et al., 2015].

O crescimento e caracterização de filmes de diamante dopado com boro (DDB) em substratos porosos associados com o controle da morfologia destes compósitos para aplicação na limpeza de água através de técnicas eletroquímicas já é um procedimento bem estabelecido e estudado [Almeida et al., 2005, 2007; Azevedo et al., 2011; Baldan et al., 2008; Braga et al., 2010; Diniz et al., 2005; Ferreira et al., 2005; Medeiros et al., 2012; Oishi et al., 2018a, 2019; Pereira et al., 2020]. Todavia, um compósito poroso de diamante dopado com boro ultrananocristalino (UNDDDB) sob nanotubo de dióxido de titânio (NDT) ainda é uma lacuna na literatura. Esse tipo de compósito é muito atrativo para aplicações eletroquímicas pela morfologia porosa, que promove uma maior área eletroquímica, e ainda devido a combinação entre as propriedades fotocatalíticas do NDT com as propriedades singulares do UNDDDB [Lee et al., 2014; Mei et al., 2019].

Diante disso, objetivo geral deste trabalho é a produção e caracterização de um compósito ternário UNDDDB/NDT/Ti para sua posterior aplicação na degradação de dois agrotóxicos da classe dos carbamatos, metomil e carbaril, utilizando as técnicas fotoeletrodegradação e fotoeletrofenton.

2. Metodologia

Placas de titânio polidas eletroquimicamente de dimensões 2,5 x 2,5 cm e 1,5 mm de espessura foram utilizadas como substrato para o crescimento dos NDT. A metodologia de eletropolimento e de crescimento dos nanotubos foi baseada no trabalho Kapusta-Kołodziej *et al.* (2017) [Kapusta-kołodziej et al., 2017].

O polimento eletroquímico foi realizado em duas etapas. Na primeira, a placa de titânio desengordurada em acetona e etanol por 5 min, foi submetida a uma densidade de corrente de 1,4 A/cm² por 1 min 30 s em solução contendo ácido acético, sulfúrico e solução de 40% de ácido hidrofúorídrico (40 wt%) em proporções 60:15:25 em volume. Na segunda etapa, a placa foi mergulhada em solução contendo solução de 40% de ácido hidrofúorídrico (40 wt%), e solução de 60% de ácido nítrico (65 wt%) em proporção 1:3 por 10 s. Depois de lavadas em água deionizada e secas em nitrogênio, as placas eram colocadas como ânodo na célula eletroquímica para anodização. Como cátodo, foi utilizado um eletrodo de platina. A solução de anodização utilizada em todos os procedimentos de obtenção de NDT foi feita em glicerol, contendo NH₄F (0.38 wt%) e H₂O (1.79 wt%). A temperatura foi mantida a 40°C, o potencial de anodização utilizado foi 60V e o processo foi de 3h.

Após anodizada, a amostra foi submetida a um pré-tratamento, conhecido como sementeira, que tem por objetivo aumentar as taxas de nucleação do processo de crescimento de diamante dopado com boro. Utilizou-se uma solução de partida composta por 0,1 g de



diamante 0,4 nm, previamente oxidados em mufla a 500 °C por 1h, e 60 mL de metanol. Uma solução com 50% de diluição também foi testada e, para o processo, as amostras eram mergulhadas na solução por 25 min.

Os filmes foram crescidos em reator de filamento quente contendo linha adicional de B₂O₃ dissolvida em metanol para a etapa de dopagem. Inicialmente, os estudos foram feitos com 15000 ppm da razão B/C. O fluxo de gas de Ar, H₂ e CH₄ tiveram que ser adaptados da metodologia utilizada para o crescimento do UNDDDB em Ti, e as condições otimizadas fixaram o balanço de gases em 80% Ar, 18% H₂ e 2% CH₄. A temperatura e pressão de crescimento foram, respectivamente de 650° e 30 Torr para tempos de deposição estudados de 5, 10 e 30 min. Esse tempo foi contado considerando o momento em que o substrato atingia a temperatura de 650 °C. As rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas, foram, respectivamente 12 e 6 °C/min.

As morfologias e estruturas das amostras obtidas foram avaliadas por MEV-FEG, Raman e DRX. Em seguida, a fotoresposta da amostra crescida por 10 min foi analisada por voltametria linear para verificar a fotoresposta do material. O eletrólito utilizado foi 0,1 M de KCl e o potencial aplicado variou de 0 a 0,8 V x Ag/AgCl.

3. Resultados e Discussão

Como já apontado em vários trabalhos feitos pelo nosso grupo, o crescimento de DDB sob Ti é um desafio [Migliorini et al., 2014]. Dessa forma, é importante apontar as contribuições que foram feitas nessa parte da pesquisa, não só relacionada apenas ao processo de crescimento de diamante, mas também em relação ao pré-tratamento e balanço de gases.

Considerando a influência da nucleação na qualidade do filme [Daenen et al., 2006], foi necessário o desenvolvimento de um novo processo de semeadura, partindo de um procedimento já utilizado pelo grupo de pesquisa para crescimento de B-UNDC em substratos macroporos [Oishi et al., 2018b]. Nessa metodologia, o substrato era submerso em solução de metanol com 0,1 g de pó de diamante 4 nm previamente oxidados em mufla a 500°C por 1h, e colocado em ultrassom por 40 minutos. A primeira adaptação necessária para o pré-tratamento no NDT foi deixar a amostra apenas mergulhada na solução, uma vez que a vibração causada pelo ultrassom foi responsável por danificar a morfologia da mesma. Ainda, quando o crescimento foi realizado após a utilização desse pré-tratamento, o filme obtido não foi homogêneo, apresentando áreas com aglomerados. Dessa forma, um novo teste foi feito diluindo em 50% em metanol a solução previamente preparada, e ainda, o tempo do processo foi reduzido para 20 min. Para tanto, a solução foi previamente colocada no ultrassom por 5 min, com objetivo de garantir a dispersão do particulado na mesma. A Figura 1 (A) mostra que o processo foi adequado para obtenção de uma semeadura homogênea e uniforme, sem a formação de aglomerados e preservando a morfologia do NDT. Em seguida, foram definidas as rampas de aquecimento e resfriamento. A rampa de aquecimento é importante pois, embora o crescimento CVD seja em fluxo, para um processo muito rápido pode ocorrer volatilização de oxigênio do substrato mudando temporariamente o balanço dos gases no reator de crescimento que pode levar a uma ruptura dos filamentos por excesso do mesmo. Já, a rampa de resfriamento evita que a diferença do coeficiente de dilatação dos materiais provoque rachadura nos materiais.



Também teve de ser adequado o balanço de gases para atingir a morfologia desejada, considerando a presença do argônio como responsável por melhorar o processo de renucleação e pelo tamanho de grão do filme [May & Mankelevich, 2006; Oishi et al., 2018a]. Assim, a mistura gasosa foi ajustada com razões boro / metano, hidrogênio / metano e oxigênio / metano, garantindo o processo de alta nucleação do UNDDB. Em seguida, 3 diferentes tempos de crescimentos foram testados para avaliar o crescimento dos filmes de diamante: 5, 10 e 30 min. Para esses crescimentos os substratos não foram submetidos previamente ao tratamento térmico com o objetivo de avaliar o processo concomitante de aumento de cristalinidade do NDT sob condição do crescimento de UNDDB no processo CVD escolhido.

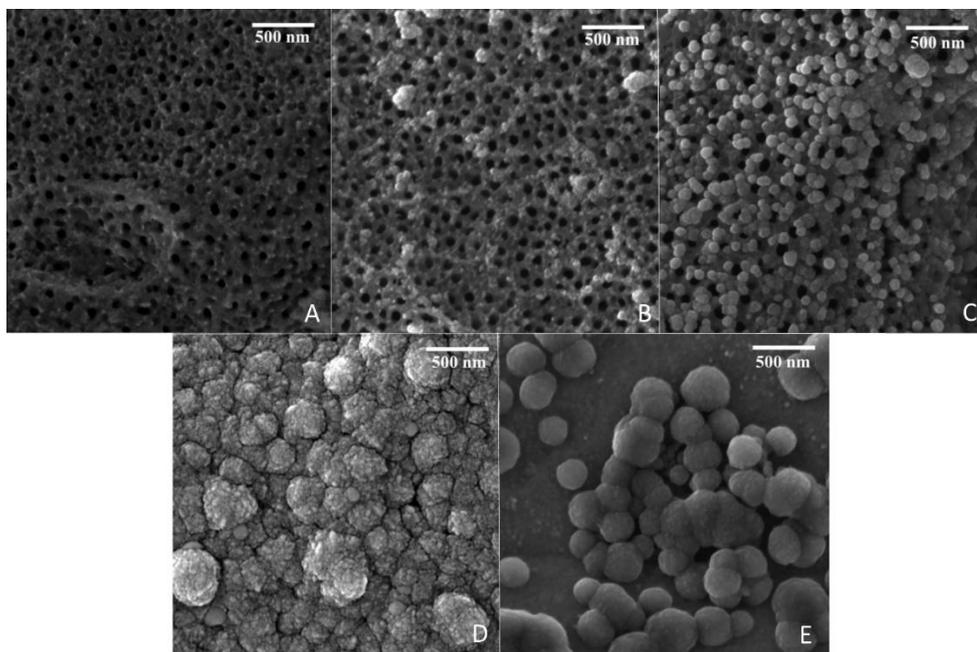


Figura 1. Imagens FEG para as morfologias estudadas A) DTNT/Ti depois do pré-tratamento; B) UNDDB/DNT/Ti 5 min; C) UNDDB/DNT/Ti 10 min; D) UNDDB/DNT/Ti 30 min; E) UNDDB/Ti 30 min

A Figura 1 (B-D) mostra as imagens obtidas para UNDDB/NDT/Ti crescidos por 5, 10 e 30 min. As amostras obtidas com 5 e 10 min de crescimento exibem morfologia porosa com alta taxa de nucleação, com o filme de diamante seguindo a porosidade do substrato, enquanto com 30 min, o filme se apresentou, totalmente fechado e sem rachaduras. Em comparação, a Figura 1 (E) mostra um filme crescido concomitantemente mas sob substrato de Ti por 30 min, evidenciando que o filme não está fechado, o que corrobora o efeito do substrato de NDT no crescimento, que permitiu um recobrimento do substrato em um tempo recorde de 30 min, utilizando o controle estabelecido neste trabalho.

Para materiais carbonosos, a espectroscopia Raman representa uma ferramenta determinante para sua qualificação. Particularmente, tanto o UNDDB quanto o NDT são



bastante sensíveis a esta técnica. Apesar do Raman de UNDDDB ser extensivamente estudado, existem alguns pontos das análises para o compósito crescido em diferentes tempos, que merecem atenção [Filik et al., 2006; Williams, n.d.]. Espectros muito similares são vistos para todas as amostras (Figura 2), independente da espessura do filme, confirmando a presença de diamante em grãos ultrananocristalinos e também confirmando a incorporação de boro devido à dopagem. Os espectros estão normalizados por suas bandas G. Como esperado, o filme mais fino apresentou maior aparência grafítica. Para a linha visível Raman (532 nm), os picos do B-UNCD estão relacionados à ampla assinatura de diamante de 1332 cm^{-2} que mudou devido à incorporação de boro à medida que sua intensidade diminui (região da banda D). Além disso, duas bandas importantes em torno de 500 e 1200 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de dímeros de boro [Knittel et al., 2019]. Além disso, a banda sp^2 G usual apareceu e mais duas bandas devem ser destacadas como uma assinatura de filmes NCD e UNCD em torno de 1120 - 1180 e 1480 cm^{-1} atribuídos à formação de trans-poli-acetileno, o que é mais evidente para filmes de 10 e 30 min [Kuzmany et al., 2004; Michaelson et al., 2010].

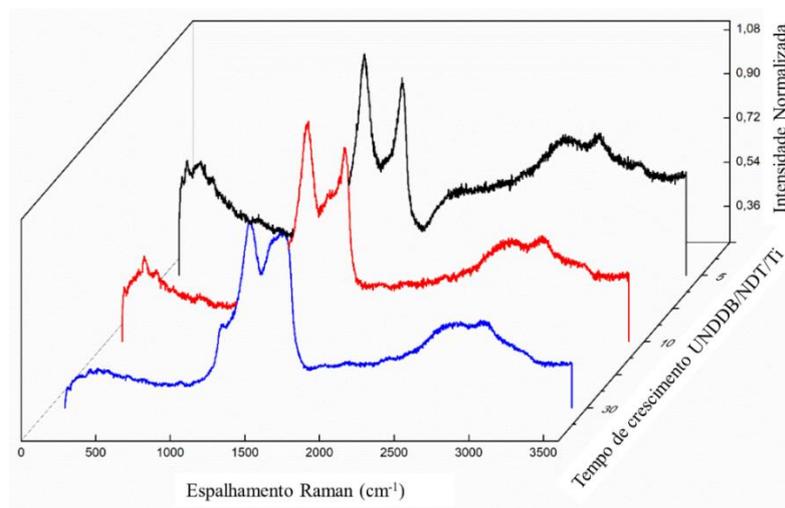


Figura 2. Espectros Raman obtidos para UNDDDB/NDT/Ti crescidos por 5, 10 e 30 min

Os difratogramas de XRD são mostrados na Figura 3. Os planos de Ti (100), (002), (101), (110) e (103) e plano do TiH_2 (110) [Fu et al., 1999; Migliorini et al., 2014] podem ser claramente vistos. Dois picos relacionados aos planos de difração do diamante podem ser vistos, (111) e (220) em, respectivamente, $2\theta = 42^\circ$ e 75.5° . O plano (111) plano apresenta uma baixa intensidade, o que indica que os filmes apresentam uma orientação preferencial em (220) devido ao alto processo de renucleação. Ainda, para todas as amostras B-UNDC/DTNT/Ti, é possível verificar as fases referentes à formação de anatase em $2\theta = 25^\circ, 48^\circ, 53^\circ, \text{ e } 58^\circ$, o que significa que a partir da associação do pequeno período de crescimento com o gradiente de aquecimento, é possível obter uma cristalização do material, inicialmente amorfo, o que é um bom indicativo da possibilidade da utilização desse material em aplicações fotoeletroquímicas.

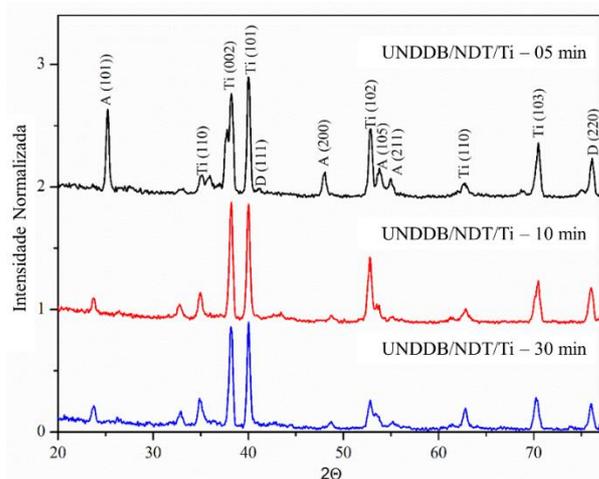


Figura 3. Difratomogramas obtidos para UNDDB/NDT/Ti crescidos por 5, 10 e 30 min

4. Conclusão

A metodologia utilizada para obtenção dos NDT, anodização eletroquímica, permitiu obter com sucesso e reprodutibilidade NDT. Em relação ao crescimento do UNDDDB sob substrato de NDT, avanços significativos foram feitos, considerando a importância do desenvolvimento de uma semente adequada, a relevância das rampas de aquecimento e resfriamento e o ajuste fino do balanço dos gases. Ainda, a técnica de crescimento permitiu o crescimento de filmes com características morfológicas diferentes, ampliando as possibilidades do trabalho. Os resultados de Raman e DRX das amostras obtidas mostraram a obtenção de um composto de qualidade e indicaram que o processo de crescimento do filme de UNDDDB pode ser suficiente para promover a cristalização do NDT, de forma a facilitar o processo simplificando a etapa de tratamento térmico do substrato. Também, caso a atmosfera de crescimento de UNDDDB, argônio, seja utilizada durante a cristalização do substrato NDT, isso pode trazer benefícios à fotoatividade do material, uma vez que aumentam a formação de defeitos superficiais a partir da redução do Ti^{4+} .

Agradecimentos: Os autores agradecem à CNPq, CAPES e FAPESP (Processo Número: 2019/00592-1 vinculado a 2017/10118-0)

Referências

- Almeida, E. C., Azevedo, A. F., Baldan, M. R., Braga, N. A., Rosolen, J. M., & Ferreira, N. G. (2007). Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. *Chemical Physics Letters*, 438(1–3), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.040>
- Almeida, E. C., Diniz, A. V., Rosolen, J. M., Trava-Airoldi, V. J., & Ferreira, N. G. (2005). Structural and voltammetric studies at boron-doped diamond electrode grown on carbon felt produced from different temperatures. *Diamond and Related Materials*, 14(3–7), 679–684. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.01.012>



- Azevedo, A. F., Souza, F. A., Hammer, P., Baldan, M. R., & Ferreira, N. G. (2011). The influence of hydrogen plasma pre-treatment on the structure of BDND electrode surface applied for phenol detection. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*, 6133–6139. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0501-1>
- Baldan, M. R., Ramos, S. C., Almeida, E. C., Azevedo, A. F., & Ferreira, N. G. (2008). Homogeneous micro and nanocrystalline diamond coating on reticulated vitreous carbon treated at different temperatures. *Diamond and Related Materials*, *17*(7–10), 1110–1115. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.096>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, *6*(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>
- Bombardi, L. M. (2017). *Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia* (F.- USP (ed.); 1ª).
- Braga, N. A., Cairo, C. A. A., Ferreira, N. G., Baldan, M. R., & Trava-Airoldi, V. J. (2010). One-step CVD-diamond coating process on 3-D titanium substrates using reticulated vitreous carbon as a solid carbon source. *Diamond and Related Materials*, *19*(7–9), 764–767. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.041>
- Daenen, M., Williams, O. A., D’Haen, J., Haenen, K., & Nesládek, M. (2006). Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, *203*(12), 3005–3010. <https://doi.org/10.1002/pssa.200671122>
- Diniz, A. V., Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J., & Ferreira, N. G. (2005). Micro and nanocrystalline diamond formation on reticulated vitreous carbon substrate. *Chemical Physics Letters*, *414*(4–6), 412–416. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.08.100>
- Ferreira, N. G., Azevedo, A. F., Beloto, A. F., Amaral, M., Almeida, F. A., Oliveira, F. J., & Silva, R. F. (2005). Nanodiamond films growth on porous silicon substrates for electrochemical applications. *Diamond and Related Materials*, *14*(3–7), 441–445. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.01.007>
- Filik, J., Harvey, J. N., Allan, N. L., May, P. W., Dahl, J. E. P., Liu, S., & Carlson, R. M. K. (2006). Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond: An ab initio approach. *Physical Review B*, *74*(3), 035423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035423>
- Fu, Y., Yan, B., Loh, N., Sun, C., & Hing, P. (1999). Deposition of diamond coating on pure titanium using micro-wave plasma assisted chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science*, *34*, 2269–2283. <https://doi.org/10.1023>
- Kapusta-kołodziej, J., Syrek, K., Pawlik, A., Jarosz, M., Tynkevych, O., & Sulka, G. D. (2017). Applied Surface Science Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO₂ and its photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*, *396*, 1119–1129. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.097>
- Knittel, P., Stach, R., Yoshikawa, T., Kirste, L., Mizaikoff, B., Kranz, C., & Nebel, C. E. (2019). Characterisation of thin boron-doped diamond films using Raman spectroscopy



- and chemometrics. *Analytical Methods*, 11(5), 582–586.
<https://doi.org/10.1039/C8AY02468E>
- Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Salk, N., & Günther, B. (2004). The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon*, 42(5–6), 911–917.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.045>
- Lee, K., Mazare, A., & Schmuki, P. (2014). One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews*, 114(19), 9385–9454.
<https://doi.org/10.1021/cr500061m>
- May, P. W., & Mankelevich, Y. A. (2006). Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth. *Journal of Applied Physics*, 100(2). <https://doi.org/10.1063/1.2214304>
- Medeiros, L. I., Couto, A. B., Matsushima, J. T., Baldan, M. R., & Ferreira, N. G. (2012). Nanocrystalline diamond coating on carbon fibers produced at different temperatures: Morphological, structural and electrochemical study. *Thin Solid Films*, 520(16), 5277–5283. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.017>
- Mei, R., Wei, Q., Zhu, C., Ye, W., Zhou, B., Ma, L., Yu, Z., & Zhou, K. (2019). 3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: A high-efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245(January), 420–427.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.074>
- Michaelson, S., Stacey, A., Orwa, J., Cimmino, A., Prawer, S., Cowie, B. C. C., Williams, O. A., Gruen, D. M., & Hoffman, A. (2010). Bulk and surface thermal stability of ultra nanocrystalline diamond films with 10-30 nm grain size prepared by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 107(9). <https://doi.org/10.1063/1.3359714>
- Migliorini, F. L., Alegre, M. D., Baldan, M. R., Lanza, M. R. V., & Ferreira, N. G. (2014). Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp²/sp³ hybridization at different boron levels. *Thin Solid Films*, 564, 97–103.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.037>
- Oishi, S. S., Couto, A. B., Botelho, E. C., & Ferreira, N. G. (2019). Silver deposition optimization process on ultrananocrystalline diamond applied to nitrate reduction. *Environmental Technology*, 3330, 1–8.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1641558>
- Oishi, S. S., Silva, L. M., Botelho, E. C., Rezende, M. C., Cairo, C. A. A., & Ferreira, N. G. (2018a). Influence of modified carbon substrate on boron doped ultrananocrystalline diamond deposition. *Materials Research Express*, 5(2). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaaa82>
- Oishi, S. S., Silva, L. M., Botelho, E. C., Rezende, M. C., Cairo, C. A. A., & Ferreira, N. G. (2018b). Influence of modified carbon substrate on boron doped ultrananocrystalline diamond deposition. *Materials Research Express*, 5(2), 1–11.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaaa82>



- Pereira, L. A., Couto, A. B., Almeida, D. A. L., & Ferreira, N. G. (2020). Singular properties of boron-doped diamond/carbon fiber composite as anode in Brilliant Green dye electrochemical degradation. *Diamond and Related Materials*, 103(October 2019), 107708. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107708>
- Tabrizi, G. B., & Mehrvar, M. (2004). Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: Recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(11–12), 3029–3081. <https://doi.org/10.1081/LESA-200034939>
- V., A., & M., S. (2012). Photoremediation of Carbamate Residues in Water. *Insecticides - Basic and Other Applications*. <https://doi.org/10.5772/31017>
- Van Scoy, A. R., Tjeerdema, R. S., Yue, M., & Deng, X. (2015). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 233(January). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10479-9>
- Williams, O. A. (n.d.). CHAPTER 14. P-type and N-type Conductivity in Nanodiamond Films (pp. 343–353). <https://doi.org/10.1039/9781849737616-00343>