

FILMES DE NANODIAMANTE DOPADOS COM BORO, SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO POROSO ANODIZADOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE ILUMINAÇÃO¹

Lilian Mieko da Silva²

Tiago Franca Paes³

Miguel Angelo do Amaral Junior⁴

Antonio Fernando Beloto⁵

Neidenêi Gomes Ferreira⁶

Maurício Ribeiro Baldan⁷

Luiz Angelo Berni⁸

Resumo

A utilização de diamante sintético vem crescendo nas últimas décadas, devido ao seu vasto conjunto de propriedades físico-químicas. A dopagem com boro permite obter diamante com menor resistividade, ideal para aplicações eletroquímicas. O silício poroso (PS) é utilizado para crescimento de diamante por apresentar grande número de sítios de nucleação e grande área superficial, sendo excelente para obtenção de eletrodos porosos. Neste trabalho, foram produzidas amostras de silício poroso por anodização, a partir de silício monocristalino tipo-n, utilizando HF e acetonitrila como eletrólito. O sistema foi submetido a diferentes condições de iluminação, para avaliar sua influência na morfologia dos poros. As amostras de PS foram utilizadas como substrato para crescimento de filmes de nanodiamante (NCD) através do processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*), utilizando uma mistura de CH₄, H₂ e Ar. Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar o substrato e a morfologia do filme. Concluiu-se que a iluminação afeta diretamente a morfologia dos poros, influenciando o crescimento do filme de diamante.

Palavras-chave: Nanodiamante dopado com boro; CVD; Silício poroso; Anodização.

BORON DOPED NANODIAMOND FILMS ON POROUS SILICON SUBSTRATES ANODIZED UNDER DIFFERENT ILLUMINATION CONDITIONS

Abstract

The use of synthetic diamond has increased in the last decades due to its wide range of physicochemical properties. The doping with boron allows obtaining diamond with lower resistivity, making it ideal for electrochemical applications. The porous silicon (PS) is used for diamond growth because of its large number of nucleation sites and large surface area, becoming an excellent material for porous electrodes. In this work, samples of porous silicon were produced by anodization of n-type monocrystalline silicon, using HF and acetonitrile as electrolyte. The system was submitted to different illumination conditions, to evaluate its influence on the pore morphologies. The PS samples were used as substrate to grow nanodiamond (NCD) film from CVD process (*Chemical Vapor Deposition*) using a mixture of CH₄, H₂ and Ar. Scanning electron microscopy was used to characterize the PS substrate, as well as the NCD film morphology. We concluded that the illumination process directly affects the pore morphology, influencing the diamond film growth.

Key words: Boron doped nanodiamond; CVD; Porous silicon; Anodizing.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Engenheiro de Materiais, bolsista, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, Brasil

³ Físico. Mestre, bolsista, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁴ Licenciado em Física, bolsista, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁵ Físico. Dr. pesquisador, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁶ Físico. Dr. pesquisador, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.

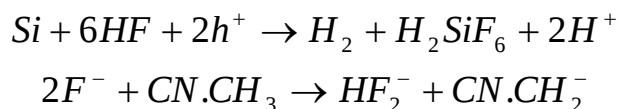
⁷ Físico. Dr. pesquisador, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁸ Físico. Dr. pesquisador, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O silício poroso (PS – *Porous silicon*) consiste em uma rede de poros aleatoriamente espaçados no silício. Foi obtido pela primeira vez na década de 50, através da corrosão anódica do silício cristalino.^(1,2) Somente após cerca de 30 anos, sua propriedade emissora de luz foi descoberta, estimulando o interesse da comunidade científica e da indústria eletrônica.⁽³⁾ Atualmente, este material é investigado para diversas aplicações, como sensores químicos e biológicos, células solares, dispositivos eletrônicos, diagnósticos médicos, entre outros.⁽⁴⁾ O principal método de obtenção do silício poroso consiste no ataque eletroquímico de uma lâmina de silício monocristalino, em soluções de HF, sob corrente controlada.⁽¹⁾ O PS obtido pode apresentar diversas estruturas, dependendo do tipo de dopante, concentração do eletrólito e potencial de anodização.⁽⁵⁾ A porosidade e o tamanho do poro podem variar amplamente dependendo dos parâmetros eletroquímicos, da iluminação do sistema e das condições de dopagem da lâmina inicial de Si.⁽⁶⁾

O método convencional para formação do PS é através de processo de anodização sob condições galvanostáticas. Durante o processo, a corrente elétrica que flui pelo substrato é uniforme. Genericamente, ocorre a formação de poros na superfície quando a corrente elétrica flui da interface do Si para a solução, fornecendo portadores elétricos (lacunas) para a interface. A reação eletroquímica global para a dissolução do Si, assim como a reação que descreve a participação da acetonitrila no processo, são descritos a seguir:^(7,8)



O PS tem se mostrado um material bastante promissor para crescimento de filmes finos e, portanto, tem sido utilizado para o crescimento de diamante por apresentar maior número de sítios de nucleação e proporcionar melhoria na estrutura cristalina do filme, além de possuir grande área superficial, sendo então um excelente material para obtenção de eletrodos porosos.^(9,10) A utilização de diamante sintético vem crescendo expressivamente nas últimas décadas, devido ao seu vasto conjunto de propriedades físico-químicas, tais como alta dureza e resistência à corrosão, o que permite a aplicação deste material em várias áreas tecnológicas.⁽¹¹⁾

O processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) 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.⁽¹²⁾ Tipicamente, a mistura gasosa utilizada na obtenção dos filmes de diamante microcristalinos ou nanocristalinos é formada por hidrogênio e metano. Entretanto, na obtenção de nanofilmes, tem-se usado outras composições contendo um gás inerte, como argônio ou hélio, adicionados à mistura de hidrogênio e metano. Pelo ajuste da relação entre um gás nobre/hidrogênio na mistura gasosa, uma transição contínua do tamanho dos grãos de micro para nanocristalino pode ser alcançada.⁽¹³⁾ A superfície do diamante apresenta resistividade alta, do ponto de vista de obtenção de materiais semicondutores. Para obter características semicondutoras, realiza-se dopagem com boro no crescimento de diamante, a baixas pressões. O boro atua como um dopante efetivo quando incorporado durante a deposição da fase gasosa, no processo CVD, possibilitando a determinação da resistividade elétrica como função de sua concentração.⁽¹⁴⁾

Neste trabalho, amostras de silício poroso foram produzidas por ataque eletroquímico, utilizando-se solução de HF e acetonitrila como eletrólito, sob densidade de corrente controlada e período específico de tempo. O sistema foi submetido a diferentes condições de iluminação, para avaliar sua influência na formação dos poros. Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar qual a melhor morfologia para crescimento de nanodiamante. A amostra de PS com morfologia ideal foi utilizada como substrato para crescimento de filme de nanodiamante dopado com boro através do processo CVD, visando possível aplicação como eletrodo poroso, sendo também caracterizada por MEV.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A lâmina de silício monocristalino, com orientação cristalográfica (100) e resistividade 1-20 Ω .cm, foi clivada em amostras quadradas de 2 cm x 2 cm. Após procedimento de limpeza, o verso das amostras foi recoberto com índio 99,99%, para promover contato ôhmico. O silício poroso foi obtido por ataque eletroquímico, utilizando-se uma célula de Teflon® e uma rede de platina, como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi uma solução contendo 2 M HF; 2,4 M acetonitrila e água deionizada, na proporção 3:1:2. A fonte de luz utilizada foi posicionada acima do sistema, podendo-se ajustar sua distância em relação à amostra. Após o término de cada processo de anodização, o eletrólito foi removido e a cuba eletrolítica foi lavada com água deionizada. As amostras foram retiradas do sistema e, em seguida, secadas com jato de nitrogênio.

O primeiro lote de amostras foi preparado baseado em estudos prévios realizados por Miranda,⁽¹⁵⁾ aplicando-se densidade de corrente (J) de 56,5 mA/cm² durante 120 min. Utilizou-se uma lâmpada dicróica comercial de 50 W (LD1), cuja faixa espectral é de 250 nm até IR longo, e variou-se a irradiância sobre as amostras mudando a distância da mesma, nas seguintes posições: 14,5, 16, 18, 22 e 26 cm. O objetivo desta etapa foi verificar a influência da irradiância na morfologia dos poros, baseando-se na variação de distância da lâmpada. Em seguida, preparou-se uma amostra de PS utilizando-se outra lâmpada dicróica de 50 W (LD2), a 14,5 cm de distância da amostra, sob as mesmas condições de densidade de corrente e tempo. Após analisado o resultado, foram preparadas mais três amostras, com tempo de 15 min e a lâmpada LD2 a 20 cm de distância, variando-se a densidade de corrente, nos valores 56,5, 28,3 e 17,0 mA/cm².

Outro lote de amostras foi preparado utilizando-se lâmpadas LED de 1,5 W posicionadas a 15 cm de distância da amostra. Foi aplicada densidade de corrente de 11,3 mA/cm², por 120 min. As lâmpadas utilizadas foram LED branco (faixa espectral: 400 – 800 nm), azul (pico em 466 nm), verde (pico em 514 nm) e vermelho (pico em 636 nm). Após avaliação dos resultados, foram preparadas mais três amostras, com a lâmpada azul, durante 60 min, variando-se a densidade de corrente em 11,3, 56,5 e 2,8 mA/cm². A Tabela 1 apresenta um resumo das amostras preparadas e as condições utilizadas nos experimentos.

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação morfológica dos poros obtidos. A amostra com maior tamanho de poro e melhor uniformidade foi selecionada para crescimento de nanodiamante dopado com boro (NDDb), por meio da técnica CVD. Antes do crescimento, a amostra foi submetida a um pré-tratamento denominado semeadura (*seeding*), que aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos de diamante formados no substrato. Este procedimento foi baseado em estudos prévios realizados por Liu⁽¹⁶⁾ e

Campos,⁽¹⁷⁾ e consiste em duas etapas: Inicialmente, a amostra foi imersa em solução de PDDA 10% (poli cloreto de dialildimetilamônio) por 30 min, sendo então lavada em água deionizada e secada em nitrogênio. Em seguida, foi mergulhada por 10 min, em solução coloidal de KCl, preparada com 0,5 g de diamante 4 nm, sendo novamente lavada e secada.

Tabela 1. Amostras de PS preparadas e as respectivas condições experimentais

Amostra	Lâmpada	Distância (cm)	J (mA/cm ²)	Tempo (min)
1	Dicrónica 50W (LD1)	14,5	56,5	120
2	Dicrónica 50W (LD1)	16,0	56,5	120
3	Dicrónica 50W (LD1)	18,0	56,5	120
4	Dicrónica 50W (LD1)	22,0	56,5	120
5	Dicrónica 50W (LD1)	26,0	56,5	120
6	Dicrónica 50W (LD2)	14,5	56,5	120
7	Dicrónica 50W (LD2)	20,0	56,5	15
8	Dicrónica 50W (LD2)	20,0	28,3	15
9	Dicrónica 50W (LD2)	20,0	17,0	15
10	LED branco 1,5W	20,0	11,3	120
11	LED azul 1,5W	20,0	11,3	120
12	LED verde 1,5W	20,0	11,3	120
13	LED vermelho 1,5W	20,0	11,3	120
14	LED azul 1,5W	15,0	11,3	60
15	LED azul 1,5W	15,0	56,5	60
16	LED azul 1,5W	15,0	2,8	60

O filme de nanodiamante dopado com boro (NDDB) foi depositado a partir de uma mistura de 80 sccm de argônio, 18 sccm de hidrogênio e 1,5 sccm de metano. Foram utilizados cinco filamentos retos de tungstênio com diâmetro de 125 µm, dispostos lado a lado com uma distância de aproximadamente 7 mm entre si. A dopagem com boro consistiu em uma linha adicional de hidrogênio, passando por um borbulhador contendo B₂O₃ dissolvido em metanol com razão boro/carbono (B/C) de 2000 ppm em solução. A corrente aplicada foi de 15 A e a pressão no reator manteve-se em aproximadamente 30 Torr. O filme de nanodiamante foi depositado, por 60 min, na amostra de PS que apresentou morfologia de poro mais adequada para maximizar a área superficial do filme. A amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras de PS preparadas com lâmpada dicrónica de 50 W (LD1). O ataque foi realizado sob densidade de corrente de 56,5 mA/cm² durante 120 min, com a lâmpada posicionada em diferentes distâncias em relação à amostra, sendo elas de 14,5 cm, 16 cm, 18 cm, 22 cm e 26 cm.

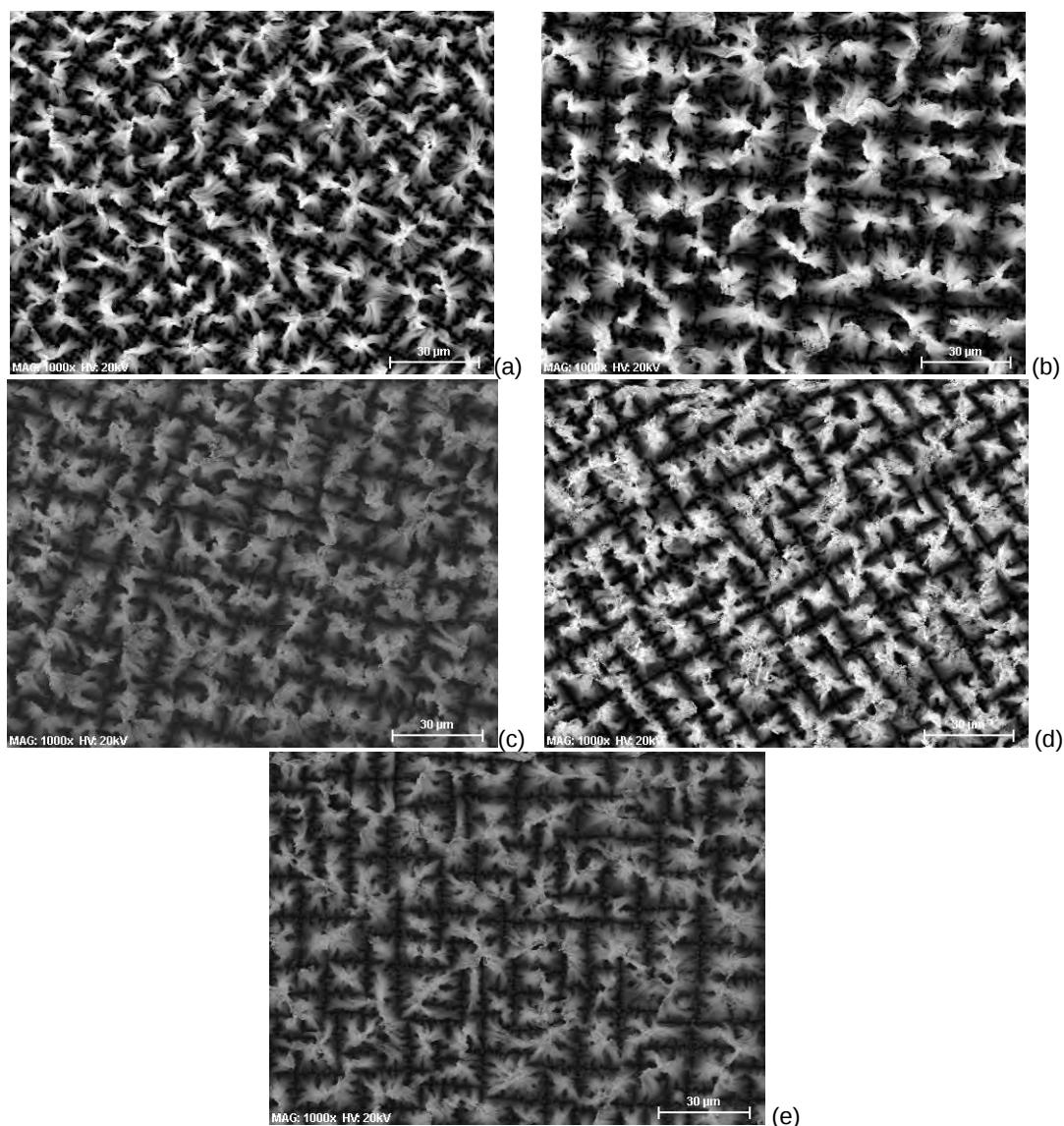


Figura 1. Imagens de MEV das amostras de PS obtidas com diferentes distâncias da lâmpada LD1 à amostra. (a) Amostra 1: 14,5 cm; (b) Amostra 2: 16 cm; (c) Amostra 3: 18 cm; (d) Amostra 4: 22 cm; e (e) Amostra 5: 26 cm.

A imagem apresentada na Figura 2 consiste na amostra de PS obtida sob as mesmas condições de densidade de corrente e tempo, porém com lâmpada dicrónica LD2, também de 50 W, posicionada a 14,5 cm de distância da amostra.

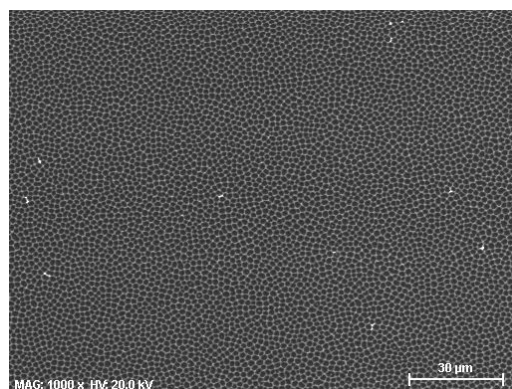


Figura 2. Imagem de MEV da Amostra 6, preparada com lâmpada dicrónica LD2, posicionada a 14,5 cm de distância da amostra.

A Figura 3 apresenta as imagens de MEV das amostras preparadas com a lâmpada dicróica LD2 posicionada a 20 cm de distância. O tempo de ataque foi de 15 min, variando-se a densidade de corrente, nos valores 56,5, 28,3 e 17,0 mA/cm², respectivamente.

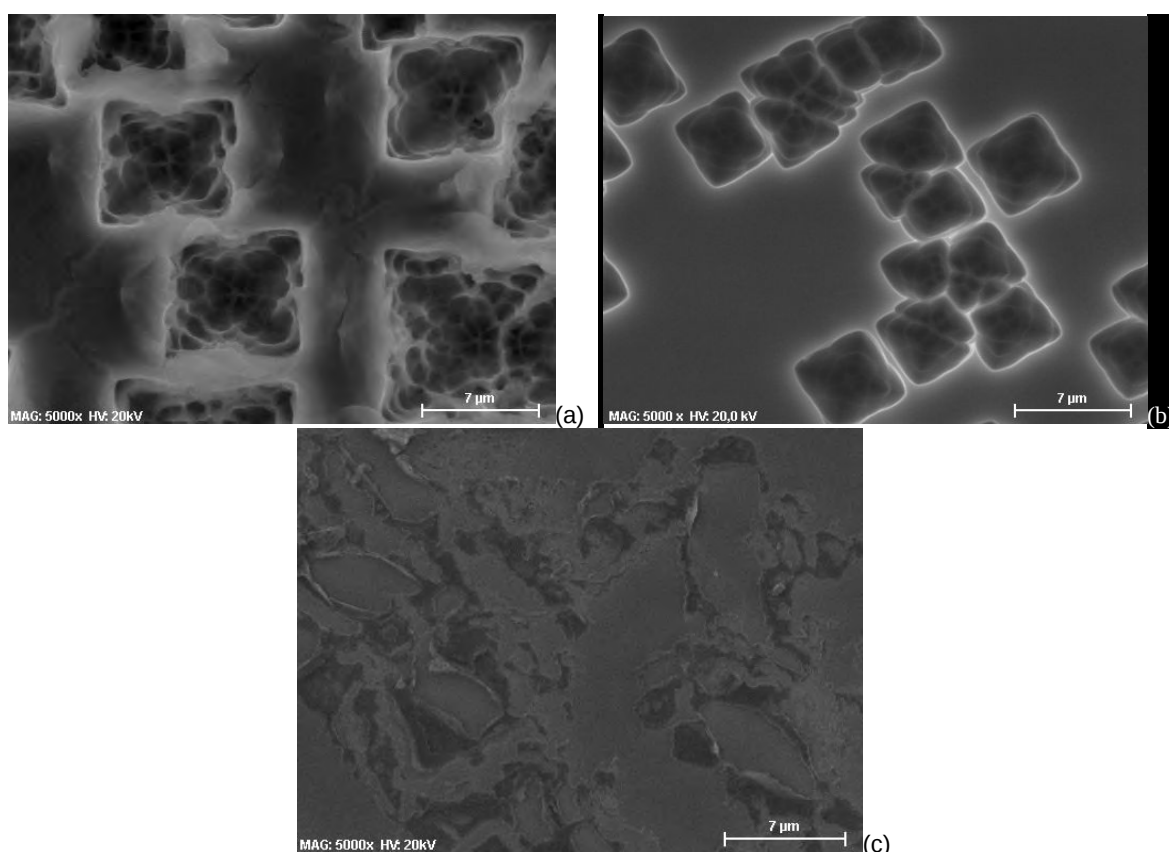


Figura 3. Imagem de MEV das amostras preparadas com a lâmpada dicróica LD2 por 15 min. (a) Amostra 7: 56,5 mA/cm²; (b) Amostra 8: 28,3 mA/cm²; e (c) Amostra 9: 17,0 mA/cm².

As imagens obtidas por MEV do lote de amostras preparado utilizando-se lâmpadas LED são apresentadas na Figura 4. A lâmpada foi posicionada a 15 cm de distância e foi aplicada densidade de corrente de 11,3 mA/cm², por 120 min. As lâmpadas utilizadas foram LED branco, azul, verde e vermelho.

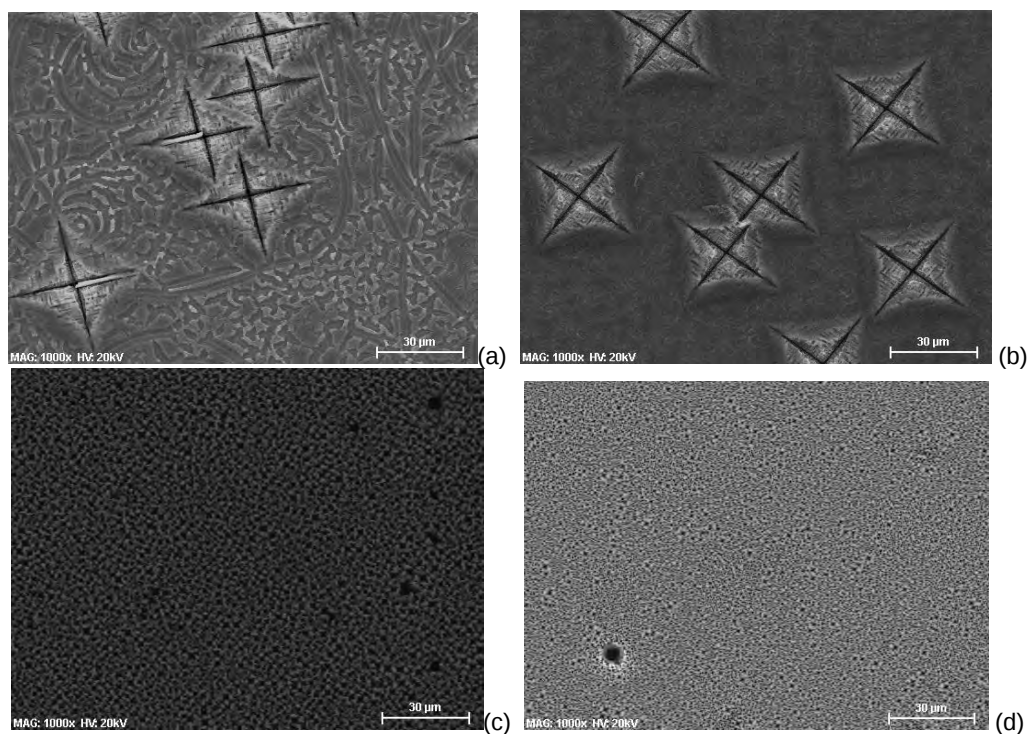


Figura 4. Imagem de MEV das amostras preparadas com lâmpadas LED. (a) Amostra 10: LED branco. (b) Amostra 11: LED azul. (c) Amostra 12: LED verde. (d) Amostra 13: LED vermelho.

A Figura 5 apresenta as imagens de MEV das amostras obtidas com a lâmpada LED azul, durante 60 min, com a lâmpada posicionada a 15 cm da amostra, variando-se a densidade de corrente em 11,3, 56,5 e 2,8 mA/cm², respectivamente.

A amostra 2 foi selecionada para crescimento de filme de nanodiamante dopado com boro (NDDDB), por apresentar poros grandes e com distribuição uniforme. O tempo de crescimento foi de 60 min. As imagens de MEV obtidas após o crescimento são apresentadas na Figura 6.

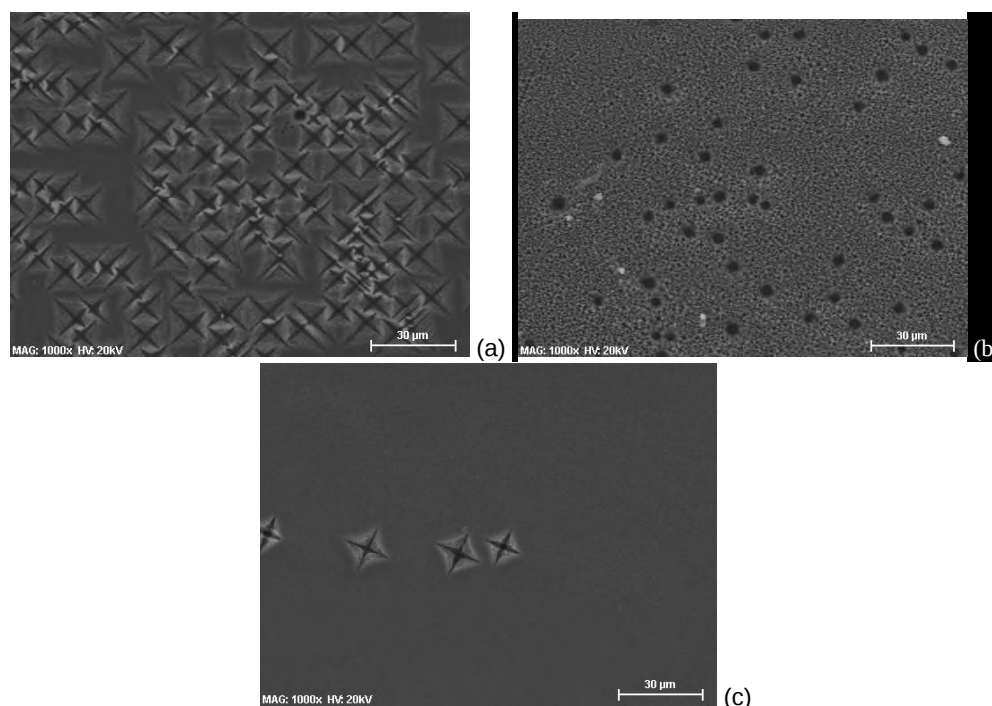


Figura 5. Imagem de MEV das amostras preparadas com lâmpadas LED azul, durante 60 min (a) Amostra 14: 11,3 mA/cm²; (b) Amostra 15: 56,5 mA/cm²; e (c) Amostra 16: 2,8 mA/cm².

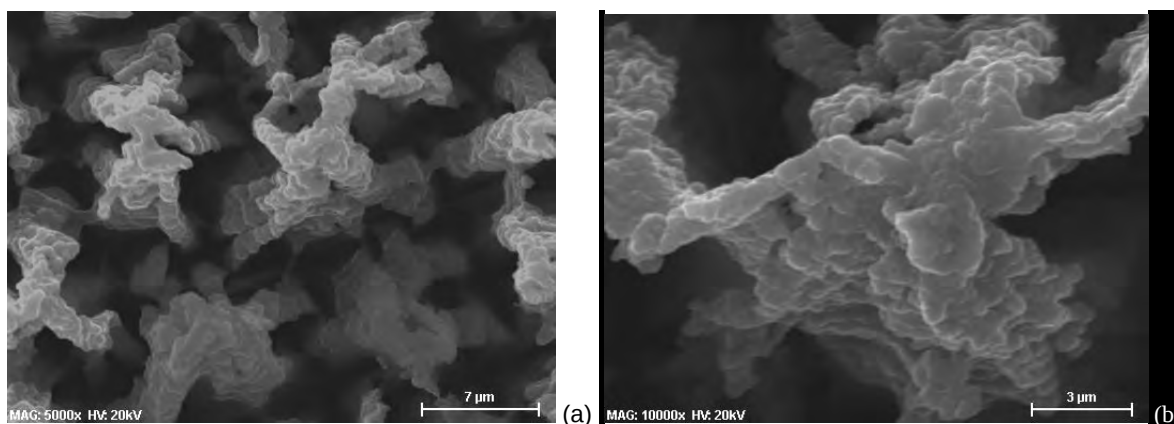


Figura 6. Imagem de MEV da amostra 2 após crescimento de nanodiamante dopado com boro, com tempo de crescimento de 60 min, com duas magnificações diferentes: (a) 5000x (b) 10000x.

4 DISCUSSÃO

Conforme observado na Figura 1, as amostras de silício poroso preparadas com lâmpada dicrômica LD1, sob densidade de corrente de $56,5 \text{ mA/cm}^2$ por 120 min, apresentaram poros grandes e bem distribuídos. Foi analisada a influência da irradiância da lâmpada em relação à amostra, variando-se a distância em 14,5 cm, 16 cm, 18 cm, 22 cm e 26 cm. Os experimentos realizados com a lâmpada perto da amostra (até 16 cm) apresentaram ataque aparentemente mais intenso do que os demais; contudo, a diferença não foi significativa. A análise por MEV permitiu observar que todas as amostras preparadas neste lote apresentaram morfologia ideal para o crescimento de filmes de nanodiamante, conforme resultados obtidos por Miranda,⁽¹⁵⁾ ou seja, tamanho de poros grande e homogeneidade de distribuição dos mesmos, o que proporciona maior área superficial.

As mesmas condições de densidade de corrente e período de tempo foram aplicadas na preparação de uma amostra de PS, utilizando-se a lâmpada dicrômica LD2, posicionada a 14,5 cm de distância da amostra. A Figura 2 apresenta a imagem de MEV obtida para esta amostra. Como pode ser observado, não houve formação de poros, mas sim, um possível eletropolimento da superfície, que ocorre através da dissolução da camada de óxido quando a densidade de corrente ultrapassa um valor crítico (densidade de corrente crítica).⁽¹⁸⁾ Apesar de as duas lâmpadas utilizadas serem dicrômicas com 50W de potência, os resultados obtidos foram distintos, o que pode ser explicado pela diferença no espectro das lâmpadas. A primeira lâmpada possui maior irradiância espectral na faixa do infravermelho, enquanto a segunda apresenta maior irradiância espectral na faixa do visível, o que pode ter causado um ataque mais forte, provocando o possível eletropolimento da superfície.

Após análise dos resultados obtidos com as duas lâmpadas, foram preparadas mais três amostras de PS, com a lâmpada dicrômica LD2 posicionada a 20 cm da amostra, durante 15 min, variando-se a densidade de corrente. Como observado na Figura 3, para densidade de corrente de $56,5 \text{ mA/cm}^2$ foram obtidos poros de aproximadamente 7 µm , porém espaçados na superfície; enquanto com $28,3 \text{ mA/cm}^2$, os poros obtidos foram menores e também espaçados. Utilizando densidade de corrente de $17,0 \text{ mA/cm}^2$, não houve ataque, ou seja, não foi formado silício poroso. Pode-se observar que, para estas condições, o tamanho de poro aumenta com a densidade de corrente, conforme também observado por Cho.⁽⁴⁾ Porém, existe uma faixa de densidade de corrente em que há formação de silício

poroso, abaixo da qual, não ocorre ataque, e acima da qual, pode ocorrer eletropolimento.⁽¹⁸⁾

Além das lâmpadas dicróicas, foram testadas lâmpadas LED de 1,5 W, para se verificar a possibilidade de obtenção de silício poroso com as mesmas. Foi utilizada densidade de corrente de 11,3 mA/cm² por 120 min. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4, que apresenta as imagens de MEV das amostras. É possível observar que as lâmpadas LED verde e vermelho proporcionaram a formação de poros muito pequenos, e não foram eficientes para promover o crescimento destes poros. Já as lâmpadas de LED branco e azul promoveram a formação de poros grandes na estrutura do silício, com tamanho de aproximadamente 30 µm. Esta semelhança no ataque provavelmente ocorreu devido aos picos coincidentes existentes nos espectros das lâmpadas LED branco e azul, que ocorre entre 430 nm e 470 nm.

Para estudar a influência da densidade de corrente, utilizando-se lâmpada LED, foram preparadas três amostras, durante 60 min, com a lâmpada LED azul, posicionada a 15 cm da amostra, variando-se a densidade de corrente em 11,3, 56,5 e 2,8 mA/cm². A Figura 5 apresenta as imagens de MEV obtidas para estas amostras. Assim como observado na Figura 4, a amostra preparada com 11,3 mA/cm² apresentou poros grandes, mas espaçados na superfície. A diferença no tempo do experimento afetou o tamanho do poro. Com 60 min, os poros obtidos foram de aproximadamente 15 µm. Para densidade de corrente de 56,5 mA/cm², os poros encontrados foram muito pequenos, apesar de distribuídos uniformemente. Já para densidade de corrente de 2,8 mA/cm², o tamanho dos poros foi também de aproximadamente 15 µm, porém foram formados poucos poros na superfície. Pode-se observar que, para esta lâmpada, quanto maior a densidade de corrente, maior a quantidade de poros, porém menor o tamanho dos mesmos.

Após estudo da influência das lâmpadas e avaliação das imagens obtidas por MEV, concluiu-se que a melhor morfologia para crescimento de nanodiamante foi das amostras de PS obtidas com a lâmpada dicróica LD1, sob densidade de corrente de 56,5 mA/cm² por 120 min. Com as demais lâmpadas, não foi possível observar homogeneidade na estrutura porosa, nas condições de teste realizadas. Selecionou-se, portanto, a amostra 2 para deposição de nanodiamante dopado com boro, com tempo de crescimento de 60 min. As imagens de MEV obtidas da amostra são apresentadas na Figura 6. É possível observar que as estruturas entre os poros foram completamente cobertas com filme de nanodiamante cristalino, além disso, a morfologia e a textura da superfície encontram-se uniformes, resultado compatível com o obtido por Ferreira,⁽⁹⁾ para filmes na nanodiamante sem dopagem sobre silício poroso.

O processo de obtenção de eletrodos com nanodiamante sobre PS é complexo. O filme cresce nas estruturas dos poros, aumentando a dimensão lateral, e consequentemente a área total. Por outro lado, preenche espaços vazios entre os poros, diminuindo a área superficial total e a porosidade da superfície. Além disso, o tamanho de grão pequeno propicia baixa rugosidade superficial. O controle da área superficial é possível por variação da taxa de crescimento do filme e, assim, a textura da superfície é diretamente relacionada à área ativa do eletrodo e à resposta eletroquímica.⁽⁹⁾ Para aplicações eletroanalíticas, diversas propriedades eletroquímicas distinguem filmes finos de diamante dos eletrodos convencionais de carbono. Filmes de diamante dopado com boro apresentam corrente de fundo voltamétrica e dupla-camada capacitiva até uma ordem de grandeza menor do que carbono vítreo.

5 CONCLUSÃO

O ataque eletroquímico de silício monocristalino tipo-n, sob diferentes condições de iluminação, permitiu a obtenção de amostras de silício poroso, com estruturas de poros distintas. O estudo realizado permitiu constatar que a iluminação afeta diretamente a morfologia dos poros, com variação de tamanho e distribuição destes na superfície, o que foi observado por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Foi possível determinar as melhores condições para obtenção de PS, a ser utilizado como substrato para crescimento de nanodiamante dopado com boro. A deposição foi realizada por técnica CVD, a partir de uma mistura de argônio, hidrogênio e metano. A amostra com filme de nanodiamante foi analisada por MEV, constatando-se boa uniformidade de morfologia e textura da superfície, tornando possível a avaliação do uso deste material como eletrodo poroso para aplicações eletroquímicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro; à M. L. Brison, pelas imagens de MEV; à Dra. A. F. Azevedo e à M. Santos, pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- 1 SUI, Z.; LEONG, P. P.; HERMAN, I. P. Raman analysis of light-emitting porous silicon. *Applied Physics Letters*, v.60, n.17, p.2086-2088, 1992.
- 2 UHLIR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technology Journal*, v.35, p.333, 1956.
- 3 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, v.57, n.10, p.1046-1048, 1990.
- 4 CHO, B. et al. Investigation of photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities. *Microelectronic Engineering*, v.89, p.92-96, 2012.
- 5 PROPST, E. K. et al. Luminescent characteristics of a novel porous silicon structure formed in a nonaqueous electrolyte. *Applied Physics Letters*, v.64, n.15, p.1914-1916, 1994.
- 6 KANG, C-G.; KANG, M-S.; YANG, J-H. Comparision of nano-porous silicon prepared by photoelectrochemical etching in HF-etanol and HF-acetonitrile solutions. *Journal of the Korean Physical Society*, v.42, p.S693-S697, 2003.
- 7 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.
- 8 PROPST, E.; KOHL, P. A. The photoelectrochemical oxidation of N-Si in anhydrous HF-acetonitrile. *Journal Electrochemical Society*, v.140, n.5, p.L78-80, 1993.
- 9 FERREIRA, N. G. et al. Nanodiamond films growth on porous silicon substrate for electrochemical applications. *Diamond and Related Materials*, v.14, n.3-7, p.441-445, 2005.
- 10 RAIKO V. et al. MPCVD diamond deposition on porous silicon pretreated with the bias method. *Diamond and Related Materials*, v.5, n.10, p.1063-1069, 1996.
- 11 BUNDY, F. P. et al. Man-made diamonds. *Nature*, v.176, n.4471, p51-55, 1955.
- 12 MATSUMOTO, S. Development of diamond synthesis techniques at low pressures. *Thin Solid Films*, v.368, n.2, p.231-236, 2000.
- 13 AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. *Química Nova*, v.29, n.1, 129-136, 2006.

- 14 BARROS, R. C. M. et al. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. *Química Nova*, v.28, n.2, 317-325, 2005.
- 15 MIRANDA, C. R. B. *Filmes de diamante nanocristalino infiltrado em substratos de silício poroso através das técnicas CVD/CVI*. 2009. 192f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
- 16 LIU, X. et al. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.412, p.82-89, 2012.
- 17 CAMPOS, R. A. et al. Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines. *Vacuum*, v.89, p.21-25, 2013.
- 18 ZHANG, X. G.; COLLINS, S. D.; SMITH, R. L. Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution. *Journal of Electrochemical Society*, v.136, n.5, 1989.