



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.19.18.12-MAN

MANUAL DE PROCEDIMENTOS PARA CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE DOPADO COM BORO CRESCIDOS SOBRE TITÂNIO

Fernanda Lanzoni Migliorini
Marcela Dalprat Alegre
Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Maurício Ribeiro Baldan
Neidenei Gomes Ferreira

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CAJG5L>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

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

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

Membros:

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

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

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

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)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

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

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

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



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.19.18.12-MAN

**MANUAL DE PROCEDIMENTOS PARA
CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE DOPADO
COM BORO CRESCIDOS SOBRE TITÂNIO**

Fernanda Lanzoni Migliorini
Marcela Dalprat Alegre
Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Maurício Ribeiro Baldan
Neidenei Gomes Ferreira

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CAJG5L>>

INPE
São José dos Campos
2012

RESUMO

Este trabalho apresenta como proposta descrever os procedimentos para o crescimento de filmes de diamante dopado com boro crescidos sobre titânio. Estes filmes foram crescidos pela técnica de deposição química na fase vapor (“Chemical Vapor Deposition”- CVD) utilizando um reator de filamento quente. É apresentada nesta norma técnica toda a parte de preparação do substrato, bem como a do reator de crescimento e as condições experimentais estabelecidas para se obter um filme de diamante dopado com boro homogêneo e bem aderente no substrato de titânio.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON DOPED DIAMOND ELECTRODES GROWN ON TITANIUM

ABSTRACT

This work presents a proposal to describe the procedures for the growth of boron doped diamond films grown on titanium. These films are grown by the technique of chemical vapor deposition ("Chemical Vapor Deposition" - CVD) using a hot filament reactor. is presented in this standard technique for the preparation of the substrate, as well as the growth reactor, and set the experimental conditions to obtain a boron doped diamond film homogeneous and well adherent to the substrate of titanium.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 – Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.....	4
Figura 2 - Layout externo do reator de filamento quente.....	12
Figura 3 - Layout interno do reator de filamento quente.....	13

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. Introdução	1
2. Fundamentação teórica.....	3
2.1. Deposição de diamante sobre substrato de titânio.....	6
2.2. Tratamento da superfície.....	7
2.3. Atmosfera de crescimento.....	7
3. Métodos experimentais	10
3.1. Equipamentos utilizados.....	10
3.2. Materiais utilizados.....	11
3.3. Reator de filamento quente	11
3.4. Preparação do substrato	13
3.5. Processo de semeadura ou “seeding”	14
3.6. Deposição do filme de diamante dopado com boro	14
Referências bibliográficas	16

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de crescimento de diamante através do método CVD vem evoluindo consideravelmente nos últimos anos devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas, químicas e óticas, tornando esse material uma escolha ideal para inúmeras aplicações, como por exemplo, para a área aeroespacial, biomédica, e eletroquímica [1,2]. Por essa razão, há algumas décadas, esse assunto atraiu o interesse dos cientistas, o qual foi ainda reforçado com a descoberta da possibilidade de produzir filmes de diamante policristalino com propriedades mecânicas e eletrônicas que se comparam às do diamante natural [2].

Como o diamante, o Titânio (Ti) tem sido estudado ao longo das últimas seis décadas como um material atrativo para aplicações estruturais e biomédicas. Através de suas excelentes propriedades físico-químicas. Este material tem baixa massa específica, é dúctil e possui excelente resistência à corrosão, além de ser um material economicamente viável [3]. Assim, recobrindo-se o Ti com materiais como filmes de MCD (“Microcrystalline Diamond”), pode-se melhorar estas propriedades e aumentar as suas aplicações nas áreas industrial, aeroespacial, biológica e eletroquímica.

O processo de crescimento de diamante CVD consiste na formação de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos dentro de um reator em uma condição de não equilíbrio termodinâmico. Os átomos de carbono dos hidrocarbonetos assim produzidos incorporam-se à superfície metálica proporcionando o crescimento da rede cristalina do diamante [4,5]. A obtenção de diamante – CVD em substratos de titânio apresenta a característica peculiar de ter o hidrogênio difundido na matriz do titânio. Esta facilidade na difusão do hidrogênio propicia a formação de hidreto de titânio, o qual em alguns casos pode fragilizar o substrato. Contudo, alguns estudos mostram que a formação de hidreto pode melhorar algumas propriedades mecânicas [6,7], por exemplo, a resistência a esforços cíclicos, uma vez que os hidretos são responsáveis

pelo aumento da ductilidade da matriz metálica. Outro fator importante é que a formação de hidreto parece melhorar a adesão do filme de diamante sobre o substrato de titânio [8].

As condições e mecanismos de deposição do diamante sobre substratos de titânio para os fins acima referidos representam um campo de estudos somente explorado nas últimas duas décadas e, portanto, ainda não saturado. Tem sido dada grande atenção na literatura ao crescimento de diamante sobre substratos de titânio denso [9, 10, 11]. Na tentativa de melhorar a adesão dos filmes nestes substratos, tem-se optado pelo tratamento da superfície para se obter uma maior rugosidade superficial da mesma, melhorando a adesão por ancoragem mecânica [12,13].

Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Através do processo de dopagem, por exemplo, com boro (“Boron Doped Diamond”– BDD), pode-se dizer que este material funciona como um aceitador de elétrons, tornando o material com características de semicondutor a semi-metálico. A dopagem com boro tem alcançado bons resultados para aplicações como sensores, tanto em eletrônica do estado sólido como em sensores semicondutores eletroquímicos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A obtenção de filmes finos de diamantes sobre os mais diversos substratos já vem sendo estudada há décadas, visando as mais diversas aplicações, nas mais distintas áreas: na engenharia, como revestimento superficial para diminuir atrito e aumentar dureza [15]; na eletroquímica, através de sensores de detecção de poluentes e até mesmo na remoção destes do meio o qual estão contaminando [16]; na biomedicina, utilizado em implantes, pois é biologicamente compatível com o corpo humano [17]; na microeletrônica, onde este filme estando dopado apresenta comportamento semicondutivo [18].

O método mais economicamente viável, e assim mais utilizado para obtenção desses filmes é a deposição química a partir de uma fase vapor para a síntese de filmes a baixa pressão e temperatura. Neste método há o crescimento dos grãos de diamante na região metaestável onde deveria haver apenas formação de grafite. Para a deposição química a vapor a ativação do gás pode ser realizada através de reator de filamento quente, jato de plasma, radiação UV ou laser, chama de combustão ou plasma de microondas. O reator de filamento quente é um dos mais baratos meios de ativação do gás, é simples de se operar, fornece ótima qualidade aos filmes, possui taxa de crescimento razoável, é um reator estável, além de possuir boa reprodutibilidade dos crescimentos.

No processo de crescimento de diamante CVD normalmente a mistura dos gases é composta de hidrogênio, com pequenas porcentagens de hidrocarbonetos, sendo o metano o mais utilizado. Essa mistura gasosa é ativada através de um método de ativação, que no caso foi utilizado o método de filamento quente. Essa ativação consiste no processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, e também na dissociação dos hidrocarbonetos, e este estado de ativação é caracterizado por uma mistura gasosa fora do equilíbrio termodinâmico [19]. A temperatura da região de

ativação varia de um método para outro, porém ela é maior que 1700 °C. A temperatura elevada, como essa, o gás ativado é extremamente reativo e contém altas concentrações de radicais. Esta mistura está sempre em fluxo dentro do reator, chegando ao substrato por um conjunto de processos de transporte. Os radicais e espécies estáveis sobre o substrato definem o meio que interage com a superfície de crescimento de diamante e através de processos químicos, como adsorção e dessorção química fazem o acoplamento das reações de superfície e da fase gasosa [19]. Na Figura 1 é mostrado um esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir da fase gasosa.

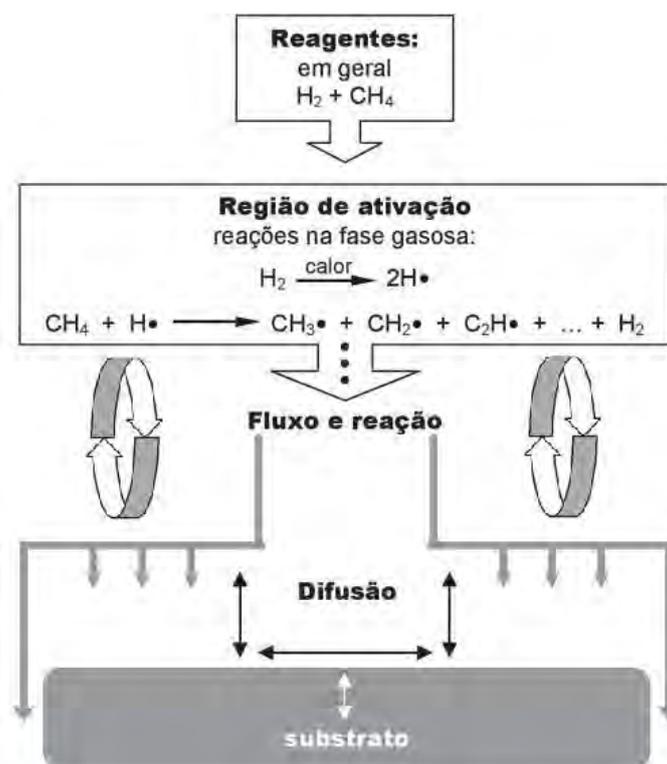


Figura 1 – Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.

Em filmes de diamantes dopados, uma impureza é acrescentada em baixa proporção mudando bastante a característica elétrica do filme, atribuindo-lhes comportamento semicondutivo ou semi-metálico. Esta impureza pode ser intersticial, onde o elemento dopante fica retido nos interstícios entre os grãos, ou substitucional, onde o dopante se liga aos átomos ao seu redor participando da estrutura cristalina. Encontram-se vários estudos utilizando diferentes tipos de dopantes na literatura, entre os mais utilizados estão o boro, o nitrogênio e o fósforo [20]. A dopante influencia no tipo de semicondutor obtido, devido ao tamanho do dopante agregado a rede e ao tipo de ligação deste com o filme. Filmes dopados com nitrogênio apresentam comportamento semicondutivo do tipo “n”, sendo a condução realizada por excesso de elétrons, enquanto nos dopados com boro o comportamento é do tipo “p”, onde a condução ocorre por lacunas. O boro é um dos dopantes mais utilizados devido à ampla faixa de possíveis aplicações na micro-eletrônica e na eletroquímica, sendo o foco deste trabalho.

O elemento químico boro possui três elétrons na última camada, e nas dopagens quando incorporado aos filmes de forma substitucional, liga-se ao carbono deixando uma ligação em aberto, pois este possui quatro elétrons para ligar-se, desta forma tem-se um semicondutor do tipo “p”. Devido ao raio atômico do boro ser muito pequeno, este também pode se apresentar na forma intersticial nos filmes de diamante. A condutividade elétrica nos filmes microcristalinos de diamante é praticamente nula, e aumentada em inúmeras vezes com a presença do dopante boro, o que torna as aplicações na eletrônica e na eletroquímica viáveis [21, 22].

2.1. Deposição de diamante sobre substrato de titânio

Filmes de diamante crescidos sobre o Ti e suas ligas pela técnica da deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente têm sido recentemente produzidos com o objetivo de se obter filmes bem aderidos, melhorando assim, as propriedades do titânio. Entretanto, a aderência dos filmes de diamante sobre substratos de titânio pode ser prejudicada devido a alguns fatores como, por exemplo, a natureza da interface formada entre o filme e o substrato durante o crescimento do filme. Isto ocorre devido o hidrogênio e o carbono serem espécies que podem facilmente se difundir no volume do titânio, devido a este ser um material muito reativo, podendo criar camadas intermediárias composta principalmente pelas fases de hidreto de titânio, carbeto de titânio, carbono amorfo e grafite [23,24]. Outro fator crítico para crescimento nesses substratos é a temperatura. Primeiro porque influencia na formação das camadas intermediárias e estes compostos atuam diretamente na modificação da microestrutura da superfície do substrato e do filme depositado. E segundo porque contribui para o surgimento de uma grande tensão térmica residual na interface filme/metal, devido à diferença nos coeficientes de dilatação térmica do diamante e do titânio, o que pode causar a delaminação do filme [25]. A qualidade dos filmes e adesão e ainda suas propriedades estruturais dependem diretamente dos parâmetros de crescimento, portanto a compreensão de tais condições de crescimento ainda é objeto de estudo na literatura [26].

2.2. Tratamento da superfície

A deposição de diamante sobre titânio apresenta a particular característica de ser dificultada pela formação de tensões características, as quais surgem devido a fatores extrínsecos e intrínsecos [12]. Com a finalidade de amenizar as tensões envolvidas e ainda aumentar a taxa de nucleação, têm-se optado por um pré-tratamento da superfície [12,25], que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade e a área superficial do titânio. Tal incisão pode se traduzir, por exemplo, em um jateamento da superfície com esferas de vidro, ou ainda em riscar a superfície com um agente abrasivo, como uma pasta de diamante. A superfície assim tratada garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva de reação, aumento da taxa de nucleação e a melhora da ancoragem mecânica.

2.3. Atmosfera de crescimento

A atmosfera de crescimento de diamante nos reatores CVD é constituída, em geral, de hidrocarbonetos ou de uma mistura destes, muito diluída, no gás hidrogênio. A nucleação e o crescimento de diamante é um processo bem conhecido que se desenvolve a partir destes gases. Harris et al. [27], demonstraram que CH_3 e C_2H_2 constituem, junto com o hidrogênio atômico, as principais espécies precursoras durante o crescimento do diamante em reator de filamento quente. Através da simulação da composição gasosa das espécies presentes próximo à superfície dos substratos durante o crescimento de diamante pela técnica CVD utilizando o método de filamento quente, May [4], mostra que a morfologia do filme, a taxa de crescimento e o tamanho do cristal são influenciados pela competição entre átomos de hidrogênio, radicais

CH₃, e outras espécies C₁ para reagirem com as ligações livres (sítios ativos) na superfície do substrato. Assim, os experimentos desenvolvidos, tanto em reator de filamento quente, quanto naqueles onde a fonte energética é um plasma, utilizam misturas gasosas como: CH₄/H₂, CH₄/H₂/O₂, CO/H₂, CH₄/H₂/Ar em concentrações da fonte de carbono variando na faixa de 0,1 a 5% v disseminados numa atmosfera de gás hidrogênio em concentrações típicas de 95 a 99,9% v.

No que se refere às deposições de diamante sobre substratos de titânio, têm-se trabalhado com uma concentração da fonte de carbono maior nos primeiros minutos de deposição [28] a qual é posteriormente reduzida para os valores habituais. Tal procedimento foi realizado com o objetivo de intensificar a nucleação e o crescimento de diamante, bem como controlar a formação da camada inicial de carbetos de titânio, a qual segundo os autores tem uma importante contribuição nos estágios iniciais da deposição. Chen X. *et al.* [29], variaram a concentração de metano na faixa de 0,5 a 1% analisando as condições de crescimento que propiciariam uma melhor adesão do filme ao substrato. Os resultados evidenciaram que a concentração ideal é de 0,8 % de metano. Por outro lado, Fu *et al.* [30], mostraram que, apesar da qualidade superior dos filmes de diamante obtidos com concentração de metano de 1 %, a concentração de 2% é melhor, uma vez que nesta concentração foi possível obter filmes com boa qualidade e com o adicional de uma melhor taxa de nucleação e crescimento.

Outro fato característico de crescimento de diamante em substratos de titânio é o efeito causado pelo hidrogênio atômico e/ou molecular na matriz metálica do titânio, uma vez que as deposições de diamante se processam em atmosferas ricas em hidrogênio. O titânio reage muito facilmente com o hidrogênio produzindo hidretos de titânio, os quais exercem forte influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do titânio [31,32]. Isto se deve ao fato destas reações produzirem, não apenas o surgimento de novas fases, mas também pela interferência destas fases em parâmetros, como o parâmetro de

rede do titânio e a orientação e morfologia da fase precipitada. O processo de hidrogenação do titânio é bastante complicado dependendo de parâmetros como temperatura, pressão, concentração do gás e também do método utilizado.

3. Métodos experimentais

Neste tópico estará descrito os materiais e procedimentos utilizados na obtenção dos filmes, além das técnicas de caracterização empregadas.

3.1. Equipamentos utilizados

- Um banho de ultrassom.
- Um reator de aço inox refrigerado, com entrada e saída de gases, suporte para filamentos e porta substrato com altura regulável.
- Um rotâmetro.
- Um borbulhador.
- Uma bomba mecânica de vácuo.
- Um controlador de fluxo de gás e fluxímetros.
- Um controlador de pressão.
- Um medidor de temperatura conectado a um termopar.
- Uma fonte de corrente contínua.

3.2. Materiais utilizados

- Acetona.
- Metanol.
- Uma solução de pó de diamante 0,25 μ m com hexano.
- Substrato de Titânio de dimensões 2,5 x 2,5 cm.
- Filamentos de tungstênio de 85 μ m de diâmetro.
- Solução de óxido de boro dissolvido em metanol.
- Gás Hidrogênio (H₂).
- Gás Metano (CH₄).

3.3. Reator de filamento quente

O reator de filamento quente que é utilizado para realização dos experimentos consiste em uma câmara de vácuo em aço inox com janelas pirex, tendo ao seu redor uma serpentina de cobre por onde circula água que resfria constantemente a câmara de crescimento, conforme mostrado na Figura 2.



Figura 2- Layout externo do reator de filamento quente.

Internamente há o porta-substrato onde ficam dispostas as amostras, e sobre as mesmas estão os filamentos de tungstênio, os quais são sustentados por dois portas-filamento feitos de molibdênio. Duas hastes de cobre, uma de cada lado, sustentam os portas-filamento, e nestas estão conectadas as saídas da fonte de corrente que fazem a alimentação elétrica dos filamentos. A saída dos gases fica acima dos filamentos e o calor irradiado por estes dissocia as moléculas dos gases dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme. A bomba de vácuo fornece fluxo ao sistema renovando constantemente a região de ativação dos gases, além de manter a pressão sub-atmosférica. O layout completo pode ser visualizado na Figura 3.

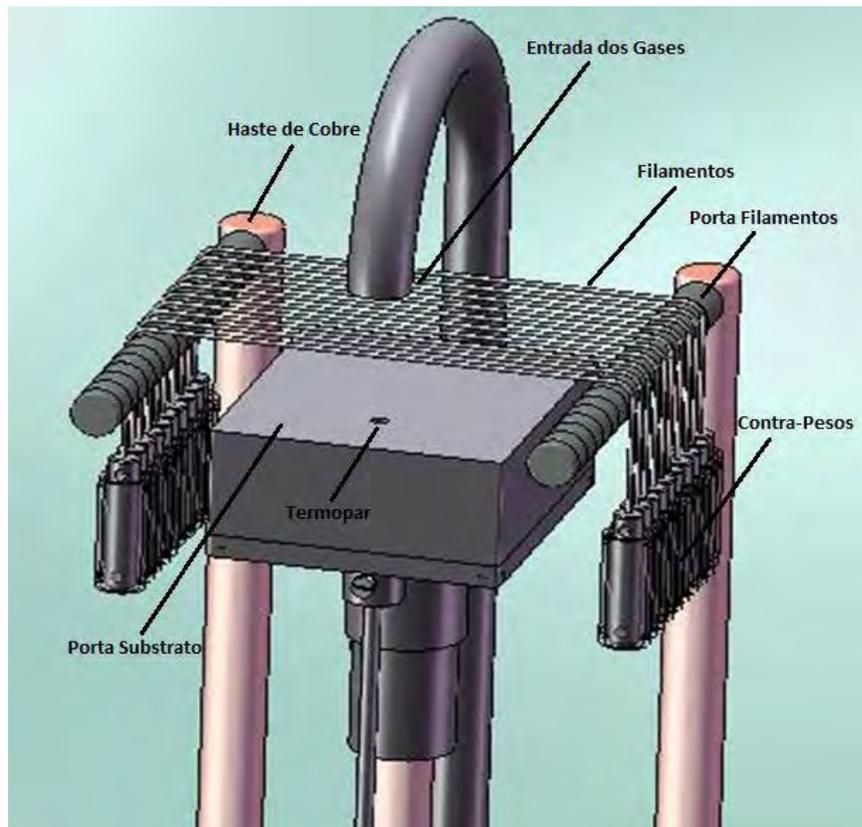


Figura 3- Layout interno do reator de filamento quente.

3.4. Preparação do substrato

As placas de Titânio foram submetidas a um pré-tratamento na sua superfície, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade. Na sequência, a superfície foi limpa, utilizando sempre um béquer devidamente tampado com papel alumínio, e uma quantidade de solução suficiente para cobrir a amostra por completo. A amostra foi colocada em um banho de ultrassom, por um tempo de 15 min em água, sendo que, passado esse tempo, troca-se a água e deixa a amostra ser limpa por mais 15 min. Após este procedimento, seca a amostra e a coloca dentro de um béquer contendo

acetona, por um tempo de 30 min, com a finalidade de retirar gorduras e quaisquer outras impurezas.

3.5. Processo de sementeira ou “seeding”

Este processo é conhecido por sementeira, ou “seeding” em inglês, sendo realizado antes do crescimento do filme, buscando preparar a superfície do substrato para aumentar a taxa de nucleação. Um béquer devidamente tampado, contendo o substrato de Ti mergulhado em solução n-hexano mais diamante particulado de 0,25 μ m é colocado no banho de ultrassom por 60 min. Posteriormente o substrato foi colocado em um béquer limpo contendo acetona e devidamente tampado por mais 10 min no banho de ultrassom. Os substratos foram retirados e secos dentro da capela em condições ambiente e apenas os livres de manchas ou excesso de pó foram utilizados. O ultrassom promove o choque das partículas de diamante com a superfície do Ti, incrustando e formando uma camada fina de partículas que serão a base para o crescimento do filme, sendo este processo utilizado para aumentar a eficiência do crescimento do filme.

3.6. Deposição do filme de diamante dopado com boro

Os parâmetros de experimentais estabelecidos para o crescimento de filmes de BDD sobre substratos de Ti foram:

- Sete fileiras de filamentos de tungstênio, distante simetricamente uma das outras, estas foram dispostas em cima do substrato de titânio já com o processo de “seeding” realizado.

- A distância entre a superfície do substrato e os filamentos foi mantida em 5 mm em todos os experimentos.

- A pressão de trabalho foi estabelecida em 40 Torr.

- A fonte de corrente contínua foi ligada variando-se a corrente vagarosamente até os filamentos acenderem, e depois até chegar à temperatura de trabalho do experimento que foi de 650° C. O controle de temperatura foi feito por um termopar localizado no centro do porta-substrato.

- O tempo de crescimento pode variar dependendo da aplicação, porém nestas condições foram obtidos filmes bem aderentes até um tempo de 24 h de crescimento.

Para a dopagem dos filmes de BDD, faz-se passar hidrogênio de uma linha adicional através de um borbulhador contendo óxido bórico (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH), o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator. Para o arraste do boro contido no borbulhador é necessário controlar parâmetros que o influenciam diretamente, como por exemplo, a pressão do hidrogênio, o fluxo de hidrogênio e a temperatura. A temperatura do borbulhador é um dos parâmetros mais importantes, pois ela está diretamente ligada à pressão de vapor do metanol. O fluxo de hidrogênio para o interior do reator pode ser controlado através de um rotâmetro, a pressão do hidrogênio no borbulhador foi mantida em 750 Torr e a temperatura em 30 °C.

Como foi dito acima a dopagem com boro foi realizada através da adição de B_2O_3 ao CH_3OH dentro do borbulhador. Quando o B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato $(CH_3O)_3B$ é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento.

Referências bibliográficas

- [1] MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Conductive diamond electrodes for water purification. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 419-424, 2007.
- [2] ALMEIDA, E.C; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; BRAGA, N. A.; ROSOLEN, J. M.; FERREIRA, N. G. Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. **Chemical Physics Letters**, v. 438, n. 1-3, p. 47-52, 2007.
- [3] RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D.P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651-2670, **2006**.
- [4] MAY, P. W., ASHFOLD, M. N. R., MANKELEVICH, Y. 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. 5, p. 1-9, 2007.
- [5] DAVIS, R. F. **Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications**. New Jersey: Noyes Publication, cap. 8, p.422-437, 1993.
- [6] ARSENE, S.; BAI J.B.; BOMPARD, P. Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: part I. Hydride embrittlement in stressrelieved, annealed, and recrystallized ZIRCALOYS at 20 °C and 300 °C. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 3, p. 553- 566, 2003.
- [7] BAI, J.B.; JI, N.; GILBON, D.; LEBURN, J.L. Microstructural study by XRD profile analysis and tem observations on hydrided recrystallized zircaloy-4. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, n. 3, p. 369- 374, 1992.

[8] BUCCIONI, E.; BRACA, E.; KENNY, J.M.; TERRANOVA, M.L. Processing-structure/adhesion relationship in CVD diamond films on titanium substrates.

Diamond and Related Materials, v. 8, n. 1, p. 17-24, 1999.

[9] PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; LIM, P.Y.; SHIH, H.C.; VARNIN, V.P.; TEREMETSKAYA, I.G.; VLASOV, I.I.; RALCHENKO, V.G.

Synthetic diamond electrodes: The effect of surface micro roughness on the electrochemical properties of CVD diamond thin films on titanium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 9, p. 857-864, 2005.

[10] AZEVEDO, A.F.; CORAT, E.J.; FERREIRA, N.G.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Wettability and corrosion tests of diamond films grown on Ti6Al4V alloy.

Surface & Coatings Technology, v. 194, n. 2-3, p. 271-275, 2005.

[11] GERGER, I.; HAUBNER, R.; KRONBERGER, H.; FAFILEK, G.

Investigation of diamond coatings on titanium substrates for electrochemical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 4-8, p. 1062-1069, 2004.

[12] AZEVEDO, A. F. **Estudos de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante-CVD de alta pureza e de alta taxa de nucleação e Ti6Al4V**. 2004. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2003.

[13] 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.

[14] FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; AIROLDI, V. J. T.

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, 2002.

[15] BARQUETE, D. M.; CORAT, E. J.; CAMPOS, R. A.; MOURA NETO, C.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Thermodiffused vanadium carbide interface for diamond films on steel and cemented carbides substrates. **Surface Engineering**, v. 26, n. 7, 2010

[16] AZEVEDO, A.F.; BRAGA, N.A.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. The effect of surface treatment on oxidation of oxalic acid at nanocrystalline diamond films, **Diamond and Related Materials**, vol.19, p. 462–465, 2010.

[17] CHRISTIAENS, P.; VERMEEREN, V.; WENMACKERS, S.; DAENEN, M.; HAENEN, K.; NESLÁDEK, M.; VAN DE VEN, M.; AMELOOT, M.; MICHIELS, L.; WAGNER, P. EDC-mediated DNA attachment to nanocrystalline CVD Diamond films, **Biosensors Bioelectronic**, vol. 22, p. 170-177, 2006.

[18] PARK, S.; SRIVASTAVA, D. Endo-Fullerene and doped diamond nanocrystallite-based models of qubits for solid-state quantum computers, **Journal Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1, p. 75-81, 2001.

[19] BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; SUMODJO, P. T. A.; JULIAO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopados com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 317-325, 2005.

[20] HAUBNER, R.; BOHR, S. and LUX, B. Comparison of P, N and B additions during CVD diamond deposition, **Diamond Related Materials**, v. 8, pp. 171-178, 1999.

[21] MARTIN, H.B.; ARGOTIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A.B. and ANGUS, J.C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes, **Journal Electrochemical Society**, v. 143, p. 133-136, 1996.

- [22] HIMPSEL, F. J.; KNAPP, J. A.; VANVECHTEN, J. A. and EASTMAN, D. E. Quantum photoyield of diamond (111) - A stable negative- affinity emitter, **Physical Review B**, v. 20, p. 624- 627, 1979.
- [23] TERRANOVA, M.L.; ROSSI, M.; VITALI, G. Structural investigation of the titanium/diamond film interface, **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3552-3560, 1996.
- [24] FU, Y.; DU, H.; SUN, C.Q. Interfacial structure, residual stress and adhesion of diamond coatings deposited on titanium. **Thin Solid Films**, v. 424, n. 1, p. 107-114, January, 2003.
- [25] Braga, N. A. **Filmes de diamante-CVD sobre substratos de titânio puro poroso: uma proposta como aplicação de eletrodo**. 2008, 35p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.
- [26] BRAGA, N. A.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. C. A.; PIORINO, F. N. Aspectos Relacionados à Obtenção e à Caracterização de Titânio com Porosidade Tridimensional. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 119-124, 2008.
- [27] HARRIS, S.J.; WEINER, A.M.; PERRY, T.A. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 17, p. 1605- 1607, 1988.
- [28] YAN, B.; LOH, N.L.; FU, Y.; SUN, C.Q.; HING, P. Surface and interface characterization of diamond coatings deposited on pure titanium. **Surface and Coating Technology**, v. 115, p. 256-265, 1999.

[29] CHEN, X.; CHEN, G. Proper hot filament CVD conditions for fabrication of Ti-born doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 4, p. B214-B219, 2004.

[30] FU, Y.; LOH, N.L.; YAN, B.; SUN, C.Q.; HING, P. Control of microstructure coarsening of a Ti substrate during diamond film deposition using Ar/H₂/CH₄ gas mixture. **Thin Solid Films**, v. 359, n. 2, p. 215-220, 2000.

[31] SHAN, D.B.; ZONG, Y.Y.; LU, T.F.; LV, Y. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-Al-4V-xH alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n 1-2 p. 229-234, 2007.

[32] LI, M.; LIN, Y. Grain refinement in near alpha Ti60 titanium alloy by the thermohydrogenation treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 5, p. 626-629, 2007.