



**HAL**  
open science

# Traitements électrochimiques contrôlés sur diamant : corrélation entre chimie superficielle et réactivité électrochimique

Hugues Girard

► **To cite this version:**

Hugues Girard. Traitements électrochimiques contrôlés sur diamant : corrélation entre chimie superficielle et réactivité électrochimique. Matériaux. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2008. Français. NNT : . tel-00526505

**HAL Id: tel-00526505**

**<https://theses.hal.science/tel-00526505v1>**

Submitted on 14 Oct 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES**

présentée par

**HUGUES GIRARD**

le 11 janvier 2008

pour l'obtention du grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES**  
dans la discipline  
**CHIMIE ET SCIENCES DES MATÉRIAUX**

## **TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES CONTRÔLÉS SUR DIAMANT : CORRÉLATION ENTRE CHIMIE SUPERFICIELLE ET RÉACTIVITÉ ÉLECTROCHIMIQUE**

Thèse dirigée par :  
**NATHALIE SIMON ET ARNAUD ETCHEBERRY**

### **MEMBRES DU JURY**

<b>PROF. S. SZUNERITS</b>	<b>RAPPORTEUR</b>
<b>DR. P. BERGONZO</b>	<b>RAPPORTEUR</b>
<b>PROF. G. FÉREY</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>DR. D. GONBEAU</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>DR. C. DESLOUIS</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>DR. D. BALLUTAUD</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>DR. N. SIMON</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>DR. A. ETCHEBERRY</b>	<b>EXAMINATEUR</b>



*A Alexandra pour son amour et sa patience*

*Aux membres de ma famille pour leur soutien et leur confiance*



## REMERCIEMENTS

Si cette page de remerciements débute ce manuscrit de thèse, c'est pourtant la dernière que j'écris. C'est un exercice difficile auquel j'ai pensé régulièrement tout au long de la rédaction, afin de trouver les mots justes pour exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont encadré, qui m'ont soutenu, qui m'ont entouré durant ce travail.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans M<sup>me</sup> Nathalie Simon et M. Arnaud Etcheberry. Je les remercie infiniment de m'avoir dirigé, mais surtout je leur exprime toute ma gratitude pour m'avoir communiqué leur enthousiasme et leur passion pour la recherche. Leur soutien a été sans faille durant ces trois années, et j'ai eu la chance de profiter d'un encadrement à la fois rigoureux, constant et profondément humain. Je souhaite associer à ces remerciements particuliers Mme Dominique Ballutaud, dont la disponibilité et l'aide qu'elle m'a apporté ont grandement facilité ce travail.

En plus de mon doctorat, mes études à l'université de Versailles m'ont permis d'effectuer régulièrement des stages à l'Institut Lavoisier et je tiens à remercier vivement le Pr. Gérard Férey et le Pr. Francis Sécheresse de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, et d'avoir été mes enseignants.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mme S. Szunerits, Professeur à l'INPG et M. P. Bergonzo, Ingénieur de Recherche au CEA, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie d'avoir accepté de juger mon travail de thèse Mme D. Gonbeau, Directeur de recherche au CNRS à Pau, Mme D. Ballutaud, Chargée de recherche au CNRS à Meudon, M. C. Deslouis, Directeur de recherche au LISE - UPMC et M. G. Férey, Membre de l'Académie des Sciences et Professeur à l'Université de Versailles.

Voici 6 ans que j'ai eu l'occasion de rencontrer l'équipe électrochimie, et depuis toutes ces années, j'ai eu le privilège de faire partie d'une équipe formidable, chaleureuse, très humaine et évidemment enrichissante scientifiquement ! Tout d'abord, je remercie très sincèrement Michel Herlem pour ses conseils, son soutien et sa grande disponibilité. Je tiens aussi à remercier Bruno Canava qui m'a encadré lors de mon premier stage au sein de l'équipe, et qui m'a donné l'envie de m'orienter vers un DEA puis un doctorat. Ce travail de thèse s'est effectué dans une ambiance particulièrement conviviale et enthousiaste grâce à la bonne humeur, la sympathie et les conseils avisés des «permanents». Je tiens à remercier particulièrement Anne-Marie Gonçalves et Lionel Santinacci pour leur disponibilité, leurs avis

éclairés et la joie de vivre qu'ils distillent dans les couloirs. Isabelle Gérard, Pierre Tran-Van, Charles Mathieu m'ont fait profiter de leur expérience et de leurs connaissances, je les en remercie très sincèrement. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers Jackie Vigneron qui m'a accordé beaucoup de son temps.

Evidemment, de nombreuses années dans un laboratoire, c'est autant de rencontres avec les thésards, post-docs, stagiaires qui se succèdent. J'ai pu forger de nombreuses amitiés et je les remercie tous pour leur complicité et leur bonne humeur. Il y a les «anciens», Caroline, Ngoc, Sara, Blandine, Oliver, et les «nouveaux», Emmanuel, Anthony, Nadia, Eric, Céline, avec qui j'ai partagé des moments particuliers de joie, d'enthousiasme, de tristesse aussi parfois, et tout ça inévitablement sur la terrasse des fumeurs! J'espère garder leur amitié le plus longtemps possible, et je souhaite leur dire que j'ai passé des années inoubliables au laboratoire grâce à eux.

Je ne serai pas à écrire cette dernière (mais première) page de mon manuscrit sans le soutien, la confiance et les sacrifices de mes parents, de mes frères et soeurs et de ma grand-mère qui m'ont porté jusqu'à la thèse. Mille mercis ne suffiraient pas à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude envers vous. Alexandra, tu es à mes cotés depuis le premier jour de ce travail. Tu m'as soutenu, tu as partagé mes angoisses et mes joies durant ces trois ans, tu as été patiente, surtout durant la rédaction, tu as tout mon amour et ma tendresse.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE





## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Meilleur ami de la femme ou éternel objet de convoitise par sa beauté, le diamant est aussi un matériau fascinant par ses propriétés physiques. Sa très grande dureté, sa transparence, sa forte conductivité thermique, sa grande résistivité électrique attirent depuis longtemps l'attention des scientifiques et du public. Aussi, la découverte en 1793 de sa composition, du carbone pur, par Lavoisier marque-t-elle le début de l'épopée de sa synthèse. Celle-ci sera jalonnée d'échecs et de rebonds pour passer des travaux des pionniers aux procédés à grande échelle actuels. Il faut attendre le milieu de XX<sup>ème</sup> siècle pour qu'enfin des chimistes réussissent à le fabriquer, et le début des années 1980 pour accéder à une technique de dépôt à faibles coûts de fabrication.

Depuis une vingtaine d'années, la recherche sur ce matériau s'est donc particulièrement intensifiée grâce aux développements des techniques de croissance du diamant synthétique. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur différents substrats permet d'obtenir des films de très haute qualité, mono ou polycristallins, à faible coûts de fabrication. En outre, par l'introduction d'impuretés durant la croissance, le diamant peut être rendu semiconducteur, ce qui ouvre lui ouvre la porte à de très nombreux domaines. En effet, les semiconducteurs qui pourront aller au delà du silicium en termes de puissance et de température sont ceux à large bande interdite, et parmi ces derniers, le diamant possède des qualités indéniables. Outre sa large bande interdite (5,5 eV), de nombreuses propriétés lui feront surpasser tous les autres semiconducteurs, notamment sa forte conductivité thermique. Si il reste beaucoup de travail aux équipes de recherche avant de pouvoir commercialiser des circuits électroniques en diamant, des diodes fonctionnant jusqu'à 500°C ont été fabriquées, ainsi que des circuits logiques simples fonctionnant jusqu'à 300°C.

Si l'électronique est un domaine où ce matériau est certain de jouer un rôle majeur à plus ou moins long terme, le diamant est d'ores et déjà au centre d'une intense activité de recherche fondamentale et appliquée dans le domaine de l'électrochimie. En effet, dopé au bore, le diamant constitue un matériau d'électrode doté de remarquables qualités. Il possède une très large «fenêtre» électrochimique, des faibles courants résiduels, une très bonne stabilité mécanique et chimique. Sa surface est exempte d'oxydes et ses terminaisons peuvent être facilement contrôlées. Toutes ces caractéristiques ont conduit à des applications dans le domaine de la détection et de l'électroanalyse, dans la synthèse électrochimique et dans le traitement des effluents aqueux industriels, par exemple [1]. Le diamant dopé au bore peut dans certains cas remplacer avantageusement les matériaux d'électrodes plus conventionnels, comme le carbone vitreux ou le graphite. Enfin, sa transparence lui permet aussi d'être envisagé pour la photoélectrochimie.

Toutes ces applications dans le domaine de l'électrochimie nécessitent une parfaite compréhension des mécanismes de transfert de charge à l'interface entre le matériau et l'électrolyte. Cette étude mobilise un grand nombre d'équipes de recherche dans le monde, et la littérature rend compte d'une grande complexité du comportement électrochimique des électrodes de diamant. Parmi les facteurs qui influent sur ce comportement, la nature des terminaisons [2, 3] est au centre des préoccupations, auquel se rajoutent le dopage en bore [4], la présence d'impuretés non-diamant ( $sp^2$ ) [5] et l'orientation cristallographique [6]. Enfin, dans la majorité des études, malgré le caractère semiconducteur avéré de ce matériau, les électrodes affichent un transfert de charge proche de celui d'un métal. Cette contradiction est régulièrement signalée dans la littérature et souligne un peu plus la complexité de l'interface diamant/électrolyte.

Les liaisons de surface du diamant peuvent être «terminées» par une grande variété d'espèces et de molécules. La croissance par CVD conduit à la formation de liaisons de surface principalement de type hydrogénées «C-H». Elles confèrent alors un caractère hydrophobe au matériau, une affinité électronique négative et conduisent à la présence d'une couche conductrice superficielle [7, 8, 9] en conditions ambiantes. Cette dernière propriété n'est observée sur aucun autre semiconducteur [10], et ouvre la porte à de nombreuses applications prometteuses [11]. Par différents traitements physico-chimiques ou électrochimiques, il est possible de faire évoluer les terminaisons de surface, de façon plus ou moins complète. Les propriétés physiques et chimiques du matériau en sont considérablement affectées. Par exemple, dans le cas de liaisons de surface oxygénées «C-O», le matériau est hydrophile, possède une affinité électronique positive et sa conductivité est généralement fortement dégradée.

La préparation de la surface du diamant est donc du plus grand intérêt et la transformation de surface de «C-H» vers «C-O» est au coeur de nombreuses études. L'objectif d'une telle modification est, selon le cas, soit de permettre une fonctionnalisation ultérieure de la surface, soit d'étudier le comportement des électrodes en introduisant une perturbation. La littérature est exhaustive sur ce dernier point, mais témoigne d'une certaine incohérence dans les résultats. Par exemple, les effets d'une transition «C-H» vers «C-O» sur le transfert de charge avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  sont parfois contradictoires. Selon certains auteurs, le système devient de plus en plus irréversible après une polarisation anodique ou un traitement plasma [12, 13]. A contrario, certaines équipes ont mis en évidence une amélioration du transfert de charge après une anodisation [14, 15]. L'influence des terminaisons de surface n'est donc pas clairement établie, malgré le grand nombre d'études réalisées dans le domaine et la constante amélioration des connaissances sur ces électrodes. Sous l'appellation «C-O» semble se cacher en fait une grande diversité de surfaces.

Ainsi, ces incohérences quant à l'effet des liaisons «C-O» sur la réactivité électrochimique des électrodes de diamant, ainsi que ce comportement particulier semi-métallique, nous ont incité à poursuivre dans la voie d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Il nous est apparu que des études, à la fois sur la corrélation entre les traitements de surface et la réactivité électrochimique du diamant, et sur le niveau d'adéquation entre les concepts classiques de l'électrochimie des semiconducteurs et les résultats obtenus étaient nécessaires et d'actualité.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des surfaces «brutes de fabrication», c'est à dire hydrogénées. Avant d'effectuer un quelconque traitement sur nos électrodes, notre priorité a été de définir précisément leur chimie superficielle, leur morphologie ainsi que leur réactivité électrochimique. L'hétérogénéité des surfaces décrites dans la littérature pouvant en partie expliquer les incohérences observées, nous avons basé notre étude sur une très bonne reproductibilité de l'état de départ de nos échantillons. De plus, comme nous avons été amené à utiliser différents lots d'échantillons, la maîtrise des surfaces «brutes de fabrication» est apparue essentielle afin d'assurer un sens à la comparaison de ces différents lots. Le premier chapitre de ce manuscrit est donc consacré à la présentation de nos échantillons. L'accumulation de résultats nous a permis d'estimer la dispersion des données obtenues sur chacun des lots, au niveau de leur réactivité électrochimique et de leur chimie de surface. Les analyses de surface ayant été principalement effectuées par XPS, une attention toute particulière a été portée sur la méthode de déconvolution des spectres, en tenant compte à la fois de la littérature et de notre savoir-faire. De plus, l'étude de la surface portant principalement sur le carbone, la question s'est posée de l'impact d'une contamination carbonée sur les résultats. Nous avons donc porté une attention particulière sur le contrôle de cette pollution en estimant ses effets et sa reproductibilité.

La modification des terminaisons de surface a été réalisée par des traitements électrochimiques en mode galvanostatique. Le choix de cette méthode a été motivé par la possibilité de réguler l'intensité et de «contrôler» les perturbations engendrées, respectivement grâce à la densité de courant utilisée et à la charge coulométrique engagée. L'évolution d'une surface «C-H» vers «C-O» est généralement effectuée par des traitements puissants (type plasma d'oxygène, oxydation chimique, ou traitements anodiques de forte intensité), provoquant une oxydation dite «complète» des terminaisons de surface. Notre principal objectif a été de définir les modifications réelles qui sont sous-entendues sous la terminologie «C-O» de la littérature, et d'en corréler les effets sur la réactivité des électrodes. L'originalité de notre méthode a consisté à effectuer cette conversion selon deux gammes de traitements, dits «modérés» et «sévères». A l'aide des premiers, nous avons cherché à étudier la transition «C-H» vers «C-O» de façon progressive, par l'accumulation d'anodisation de faibles densités de courant sur une même électrode. La

problématique envisagée dans le chapitre III a été de relier l'oxydation progressive des terminaisons de surface à l'évolution du comportement électrochimique du matériau, et de savoir quelle était la nature précise des modifications chimiques engendrées en surface.

Après avoir défini la réactivité d'une surface amenée à l'état «oxygénée» de façon contrôlée, nous avons étudié l'effet de traitements «sévères», en multipliant par 1 000 la densité de courant engagée. Cette augmentation nous a paru cohérente pour établir un parallèle avec les traitements plus «agressifs» de la littérature (recuit, plasma, etc.), les perturbations engendrées pouvant toucher potentiellement jusqu'à 1 000 monocouches. La question a été de savoir si l'oxydation de la surface par ces traitements intenses était similaire du point de vue chimique et électrochimique à une oxydation progressive et modérée. Les résultats obtenus sont détaillés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

D'un point de vue expérimental, la réactivité des électrodes a été suivie par l'évolution de leurs caractéristiques électrochimiques en présence de sondes telles que le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , classiquement utilisé sur le diamant, et un couple moins conventionnel  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , qui a l'avantage de présenter un potentiel redox proche de la limite anodique de la fenêtre d'électroactivité du diamant. Pour prendre en compte la problématique sur le double comportement du diamant, à la fois semiconducteur et proche d'un métal, l'évolution de son diagramme énergétique a été suivie au fil des traitements par des mesures de capacités interfaciales. Les potentiels de bandes plates déduits des mesures  $C-V$  ont alors constitué une autre sonde du comportement électrochimique des électrodes de diamant dopé au bore. Afin d'étudier les modifications chimiques engendrées par les traitements, des mesures de mouillabilité ont été systématiquement effectuées. Ces données macroscopiques de l'état d'oxydation de l'électrode ont été couplées à des analyses de surface par XPS pour suivre précisément la nature des groupements chimiques de surface.

## Références

- [1] M. Fryda, T. Matthee, S. Mulcahy, A. Hampel, L. Schafer, and I. Troster, “Fabrication and application of diachem (r) electrodes” *Diamond and Related Materials* **12** (Oct., 2003) 1950–1956.
- [2] T. Kondo, Y. Einaga, B. V. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, “Homoepitaxial single-crystal boron-doped diamond electrodes for electroanalysis” *Journal of the Electrochemical Society* **149** (2002) E179–E184.
- [3] H. B. Martin, A. Argoitia, J. C. Angus, and U. Landau, “Voltammetry studies of single-crystal and polycrystalline diamond electrodes” *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999), no. 8, 2959–2964.
- [4] S. T. Lee, R. J. Zhang, and Y. W. Lam, “Characterization of heavily boron-doped diamond films” *Diamond and Related Materials* **5** (Nov., 1996) 1288–1294.
- [5] I. Duo, A. Fujishima, and C. Comninellis, “Electron transfer kinetics on composite diamond (sp<sup>3</sup>)-graphite (sp<sup>2</sup>) electrodes” *Electrochemistry Communications* **5** (Aug., 2003) 695–700.
- [6] Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, “Synthetic semiconductor diamond electrodes: electrochemical characteristics of homoepitaxial boron-doped films grown at the (111), (110), and (100) faces of diamond crystals” *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokimiya)* **40** (2004) 886–892.
- [7] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Resistivity of chemical vapor deposited diamond films” *Applied Physics Letters* **55** (1989), no. 10, 975–977.
- [8] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond” *Applied Physics Letters* **55** (Oct., 1989) 1391–1393.
- [9] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, “Origin of surface conductivity in diamond” *Physical Review Letters* **85** (Oct., 2000) 3472–3475.
- [10] J. Ristein, “Surface transfer doping of diamond” *Journal of physics d: applied physics* **39** (2006) R71.
- [11] C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, and H. Watanabe, “Surface electronic properties of h-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes” *Physica Status Solidi A: Applied Research* **203** (2006) 3273–3298.
- [12] I. Duo, C. Levy-Clement, A. Fujishima, and C. Comninellis, “Electron transfer kinetics on boron-doped diamond part i: Influence of anodic treatment” *Journal of Applied Electrochemistry* **34** (2004) 935–943.
- [13] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, “Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode surfaces by oxygen plasma and anodic polarization” *Electrochemical And Solid State Letters* **2** (Oct., 1999) 522–524.

- [14] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutierrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, “Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an x-ray photoelectron spectroscopy study” *Diamond and Related Materials* **9** (2000), no. 3-6, 390–396.
- [15] J. P. McEvoy and J. S. Foord, “Direct electrochemistry of blue copper proteins at boron-doped diamond electrodes” *Electrochimica Acta* **50** (May, 2005) 2933–2941.

# Chapitre 1

## RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ÉLECTRODES DE DIAMANT DOPÉ AU BORE





# RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ÉLECTRODES DE DIAMANT DOPÉ AU BORE

## INTRODUCTION

Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les électrodes de diamant est proposé dans ce chapitre. Dans un premier temps, les caractéristiques fondamentales du matériau diamant seront décrites, ainsi qu'un descriptif de sa méthode de synthèse et de ses applications potentielles. Puis, les propriétés physico-chimiques de la surface de ce matériau seront présentées, leur rôle dans le comportement électrochimique des électrodes étant prépondérant. Enfin, une description des résultats publiés dans la littérature concernant le comportement électrochimique du diamant dopé au bore sera exposée, pour des électrodes hydrogénées, ou à la suite de traitements de surface.

## I. LE MATÉRIAU DIAMANT - GÉNÉRALITÉS

### 1. Les allotropes du carbone

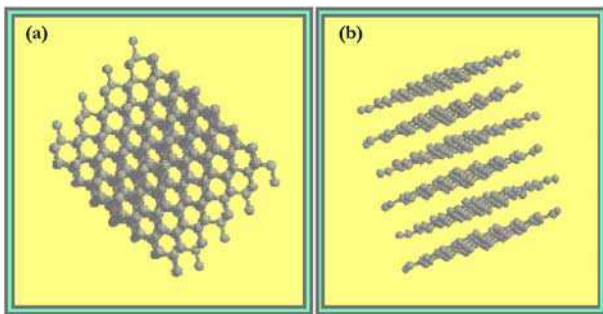
Le carbone solide peut se trouver sous deux formes élémentaires : le graphite ou le diamant. Chacun des ces allotropes possède de nombreuses propriétés propres, le carbone pouvant adopter des états d'hybridation électroniques différents. Sous la forme diamant, les liaisons carbone-carbone sont de type  $sp^3$ , les atomes de carbone forment des sites tétraédriques avec leurs 4 plus proches voisins, et la



**Figure 1.1** : Structure du diamant

structure du cristal obtenu est cubique faces centrées (figure 1.1). Sous la forme graphite, les liaisons sont de type  $sp^2$  (figure 1.2) et dans les plans, les atomes de carbone sont arrangés de manière hexagonale.

En 1995, une nouvelle classe de molécules du carbone stable, les fullérènes, est découverte. Ces derniers sont basés sur des configurations de liaisons  $sp^2$ , et grâce à l'introduction d'atomes de carbone en anneaux, dans une couche hexagonale de graphite, la structure se recourbe (figure 1.3).



**Figure 1.2 :** (a) Structure du diamant  $sp^3$  (b) Structure du graphite  $sp^2$  [114].



**Figure 1.3 :** Structure du fullérène

Les types de liaisons entre les atomes de carbone sont donc à l'origine des différentes formes qu'adopte cet élément à l'état solide. Les liaisons fortes et «rigides» du diamant confèrent au matériau une grande dureté mécanique et une forte résistivité électrique. Au contraire, pour le graphite, les faibles interactions entre les plans graphitiques rendent le matériau friable, et grâce à la délocalisation des électrons  $\pi$ , le matériau est conducteur dans les directions parallèles au plan.

## 2. Les films de diamant CVD

Il existe deux types de procédés pour fabriquer du diamant synthétique. Le premier, et le plus ancien, est le procédé Hautes Pressions Hautes Températures (HPHT), qui permet d'obtenir des macro-cristaux de plusieurs carats. Le second, qui nous intéresse ici, est un procédé de dépôt chimique en phase vapeur.

Le diamant utilisé durant les travaux présentés dans ce manuscrit est un film polycristallin déposé sur silicium, issu d'une croissance par déposition chimique en phase vapeur (CVD). Au cours de ce paragraphe, le principe de cette croissance sera décrit succinctement, ainsi que le rôle du substrat et les types de dopage possibles, puis les applications et les propriétés des films obtenus par cette technique seront rappelées.

### a. Technique de croissance par CVD de films de diamant

#### *i. Principe général*

A température ambiante et pression atmosphérique, la forme stable du carbone cristallin est le graphite (figure 1.4). L'enthalpie de formation du diamant n'est supérieure que de 0,016 eV à celle du graphite, mais avec une barrière d'activation élevée pour le changement de phase (3,545 eV). Dans les

conditions de croissance par CVD (figure 1.5), la formation de diamant n'est donc normalement pas favorable du point de vue thermodynamique mais la présence d'hydrogène atomique, comme solvant des phases graphitiques, permet la croissance du film de diamant.

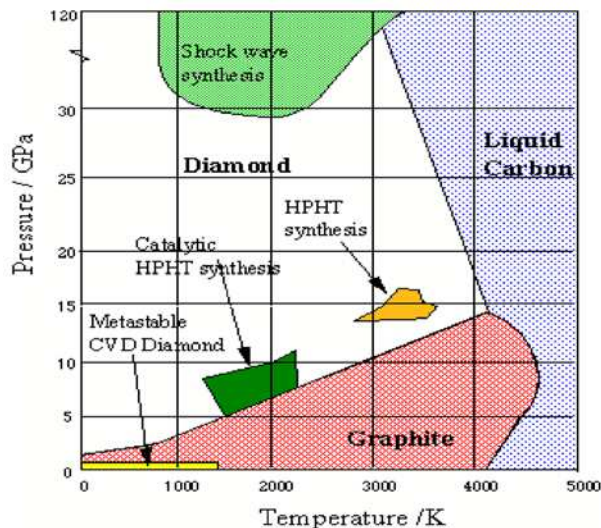


Figure 1.4 : Diagramme de phase du carbone

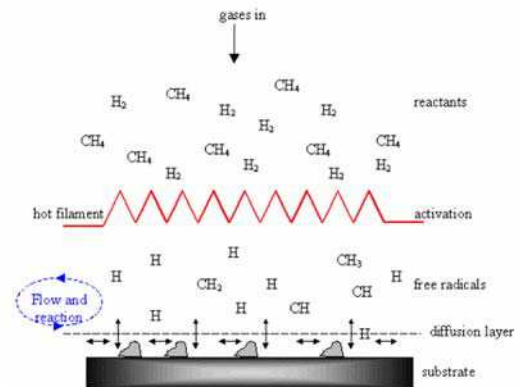


Figure 1.5 : Description schématique des processus physiques et chimiques ayant lieu durant la croissance du diamant par CVD [1].

Le principe fondamental du dépôt en phase gazeuse (CVD) de film de diamant est d'utiliser une espèce gazeuse carbonée et de faire en sorte qu'elle se dépose sur un substrat directement en phase diamant, évitant ainsi l'importante barrière d'activation de changement de phase entre le graphite et le diamant. La croissance par CVD peut s'effectuer sur un substrat de diamant (naturel ou synthétique HPHT), donnant ainsi lieu à une homo-épitaxie, mais aussi sur des substrats *non-diamants*, donnant lieu à plusieurs sites de nucléation et donc à des films polycristallins. Ces films polycristallins présentent de nombreuses similarités avec les films mono-cristallins au niveau de leurs propriétés, mais la présence de joints de grains introduit des défauts.

Une croissance de diamant par CVD, quelque soit le type de substrat et la cristallinité du film, s'effectue en trois phases. La première est l'activation des réactifs gazeux, puis interviennent les réactions entre les phases gazeuses et cristallines, et enfin la diffusion des réactifs vers la surface, permettant ainsi la croissance. Quelque soit la méthode d'activation des précurseurs gazeux, les réactions chimiques qui participent à la croissance restent les mêmes (figure 1.5).

Le méthane fournit les atomes de carbone. L'hydrogène a deux fonctions essentielles. La première est de réagir, au moment où le graphite et le diamant sont créés, préférentiellement avec le graphite, grâce à une vitesse de réaction avec le graphite mille fois plus importante qu'avec le diamant. Il se forme alors des composés volatils qui se détachent de la surface et éliminent ainsi le graphite au profit de la phase diamant. Sa deuxième fonction est de stabiliser la surface du diamant en saturant les liaisons pendantes, afin d'éviter la formation de liaisons  $sp^2$  [1].

En chauffant le substrat entre 400°C et 1000°C pour activer les processus chimiques de surface, la croissance d'un film de diamant a lieu, à la vitesse de quelques micromètres par heure.

Durant les premiers instants du dépôt, toutes les faces des germes croissent. Lorsque les cristaux se sont rejoints, seules subsistent les faces presque parallèles à la surface du dépôt qui continuent donc à croître. Ainsi se produit la formation de cristaux en colonnes. Seuls certains cristaux se développent, qui englobent les petits cristaux dont la vitesse de croissance verticale, par un effet d'ombrage, est inférieure. Seuls les grands cristaux perdurent et poussent perpendiculairement à la surface. Il y a ainsi d'autant moins de domaines cristallins que le film est plus épais.

Il est actuellement possible de faire croître des films polycristallins sur des wafers de 10 cm de diamètre et d'une épaisseur d'un millimètre.

#### *ii. Le substrat*

La nature du substrat est un facteur important dans la production du diamant CVD, et qui conditionne directement ou indirectement la croissance du matériau à sa surface. Le meilleur substrat reste le diamant naturel ou HPHT mais il est possible d'effectuer aussi des hétéroépitaxies. Dans ce cas, il est nécessaire que le matériau utilisé réunisse plusieurs propriétés. Premièrement, le point de fusion du substrat doit évidemment être supérieur à la température requise pour la croissance du diamant. Deuxièmement, il faut que le substrat présente un faible coefficient d'expansion thermique, afin d'assurer une bonne adhésion entre le substrat et le film, indépendante des changements de température. Enfin, une grande stabilité thermique est essentielle, afin d'éviter toute réaction entre le substrat et les espèces actives présentes lors de la croissance du matériau. Les matériaux répondant à ces critères sont donc Ti, Zn, Nb, Ta, Mo, W, B et Si. Dans les travaux de ce manuscrit, les films de diamant polycristallin ont été déposés sur un substrat de silicium (fortement dopé).

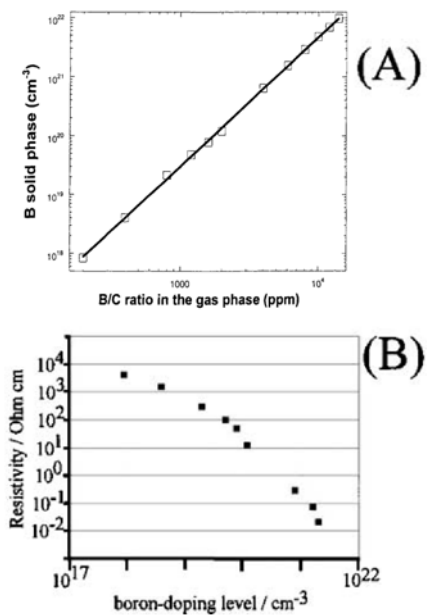
Tous les substrats sont en général pré-traités par un polissage mécanique avec de la poudre de diamant, afin de créer des rayures à la surface qui agiront comme des sites de haute énergie pour la nucléation du diamant.

### iii. Le dopage

Le diamant est un isolant, même si souvent, pour le diamant naturel, des impuretés peuvent le doper et le rendre conducteur, comme c'est le cas avec l'azote (diamant de couleur jaune) ou avec le bore (diamant de couleur bleue). Concernant le diamant synthétique, sa très grande pureté en fait un isolant électrique exceptionnel, avec une tension de coupure de l'ordre de  $10^9$  V.m<sup>-1</sup>.

Il est cependant possible, comme pour les autres éléments du groupe IV, de le doper grâce à l'apport d'impuretés dans la matrice, afin de lui conférer un caractère quasi-métallique ou semiconducteur de grande bande interdite (5,45 eV) de type n ou p suivant la nature de l'impureté.

Concernant le dopage de type p au bore, utilisé dans le cadre de cette étude, une source est introduite dans la phase gazeuse durant la croissance, permettant de rendre le diamant conducteur. Du *trimethylbore* est généralement ajouté dans le mélange de gaz, avec une concentration variant de 10 à 10000 ppm, suivant le taux de dopage souhaité. Le taux de dopage du film de diamant sera proportionnel à sa concentration dans le mélange de gaz (figure 1.6 (A)). La résistivité du diamant dépendra de la quantité de bore et pourra varier de  $10^4$  Ω/cm ([B]= $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>) à  $10^{-2}$  Ω/cm ([B]= $10^{21}$  at/cm<sup>3</sup>). La figure 1.6 (B) illustre la relation entre la concentration en dopant et la résistivité du matériau. Lorsque sa résistivité décroît, le diamant isolant acquiert successivement les propriétés d'un semiconducteur de type p, puis celui d'un semi-métal ([B]> $5.10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>) [2].



**Figure 1.6 :** (A) Concentration en bore dans le matériau en fonction du ratio B/C dans la phase gazeuse lors de la croissance (B) Mesures de la résistivité du film en fonction du taux de dopage en bore

Concernant le dopage de type n, il peut être obtenu par l'introduction d'azote (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>) dans la phase gazeuse. Cependant, il est aussi possible maintenant d'effectuer des dopages réussis de type n en utilisant de la phosphine (PH<sub>3</sub>) [3].

## b. Applications des films de diamant CVD

Les films de diamant issus de croissance CVD sont utilisés dans de nombreux domaines, ou sont en passe de le devenir. Notre travail ayant porté sur les propriétés des électrodes de diamant dopé au bore, leurs applications et leurs avantages dans le domaine électrochimique seront présentés en premier. Néanmoins, un bref aperçu des autres applications potentielles de ce

Extremely high hardness (Vickers)	ca. 10000 kp m <sup>-2</sup>
High thermal conductivity	20 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> at 300 K
Optical transparency (undoped)	$\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ to 230 nm
Large electronic bandgap (undoped)	$E_{\text{gap}} = 5.5 \text{ eV}$
Refractive index	2.42 at 546 nm
Dielectric constant	5.6
Dielectric strength	ca. 10 <sup>8</sup> to 10 <sup>9</sup> Vm <sup>-1</sup>
Melting point	4027 K
Density	3.52 g cm <sup>-3</sup>
Chemically inert surface	Up to 850 K in air Up to 2000 K in vacuum

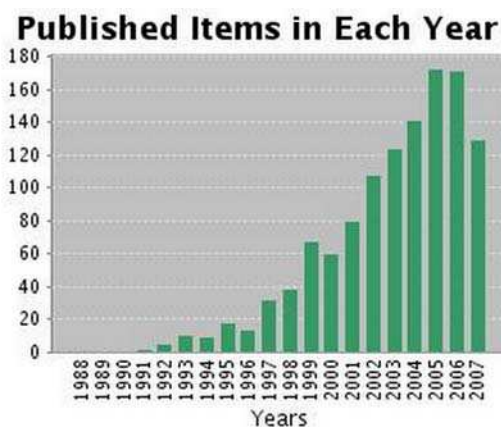
**Figure 1.7** : Principales caractéristiques physiques du diamant [115]

matériau dans d'autres disciplines sera donné par la suite [4, 5]. A ce propos, le tableau 1.7 résume les principales caractéristiques physiques de ces films.

### i. Applications électrochimiques

Les premiers travaux réalisés sur l'électrochimie du diamant ont été menés en 1983 par Iwaki *et al.* [6], à partir de films de diamant rendus conducteur par l'implantation ionique de Zn, Ar, O et N. Concernant les films dopés au bore, les premières expériences photoélectrochimiques ont été publiées en 1987 par Pleskov *et al.* [7] et depuis, l'intérêt porté à ce matériau en tant qu'électrode n'a cessé de croître (figure 1.8).

Les électrodes de diamant dopé au bore représentent une alternative intéressante aux électrodes à base de matériaux carbonés traditionnelles (carbone vitreux, graphite, fibres de carbone). Ces dernières sont couramment utilisées du fait de leur faible coût, de leur méthode de préparation aisée et de la possibilité d'obtenir de grandes surfaces. Elles ont actuellement de nombreuses applications, de l'analyse au stockage d'énergie. Cependant, elles présentent certains inconvénients, tels que leur contamination rapide dans certains milieux qui oblige à de fréquents polissages ou traitements après utilisation, et un domaine d'activité restant limité, qui empêche la détection d'espèces dont les potentiels d'oxydation sont élevés.



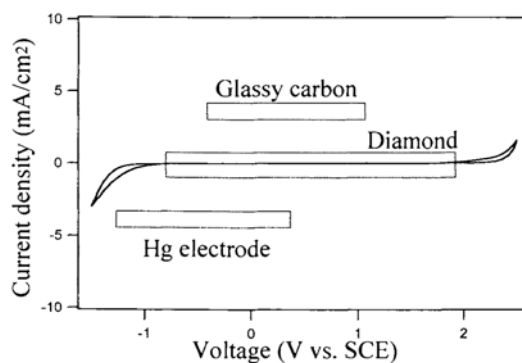
**Figure 1.8** : Publications annuelles sur le thème de l'électrochimie du diamant (Source : ISI Web of Knowledge - Mots clés : «Diamond Electrochem\*»)

Ainsi, par ces aspects, les électrodes de diamant représentent une avancée, grâce à leur stabilité chimique très supérieure (résistance à la corrosion), des courants résiduels d'un ordre de grandeur plus faibles que sur le carbone vitreux, un domaine d'électroactivité beaucoup plus large (voir figure 1.9) et enfin la possibilité de faire varier ses propriétés électriques de semiconducteur à quasi-métallique en jouant sur le dopage en bore (de  $10^{19}$  à  $10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>) [8, 9].

Le diamant est maintenant souvent utilisé dans le domaine de l'électroanalyse pour la détection, par exemple, de NADH [10], de la dopamine [11] ou encore des polyamines [12]. Rao *et al.* [13] ont réalisé une étude comparative entre le carbone vitreux et le diamant sur l'oxydation de l'histamine, dont le potentiel *redox* est élevé. Les électrodes de diamant s'avèrent beaucoup plus adéquates pour ce type d'étude, le rapport signal/bruit étant très favorable au diamant (pic d'oxydation de l'espèce distinct de l'oxydation du solvant).

Toujours à propos des applications électrochimiques, grâce à la combinaison de ses différentes propriétés, le diamant s'est aussi montré un parfait candidat dans le domaine de l'électrolyse. Son domaine d'activité très important dans les solvants aqueux permet l'accès à des surtensions difficilement accessibles avec d'autres matériaux. Il est ainsi possible, par exemple, de produire efficacement des solutions très oxydantes, grâce à la formation de radicaux hydroxyles très réactifs avec les impuretés organiques dans les solvants aqueux [14, 15, 16, 17, 18]. Le rendement de production de ces radicaux hydroxyles est bien plus élevé en utilisant des électrodes de diamant qu'avec d'autres électrodes [19, 20].

Mais il est important de noter que sa stabilité et son efficacité sont tout autant excellentes pour l'oxydation d'espèces que pour leur réduction, ce qui permet d'utiliser le même matériau comme anode et comme cathode. Ainsi, dans le domaine de l'électrolyse, le diamant est maintenant utilisé de façon industrielle dans le traitement des eaux usées, en particulier pour la dégradation des composants organiques toxiques et le traitement des nitrates. Il est aussi employé dans le cadre de synthèses électrochimiques, pour la production par exemple de persulfates, de peroxydes d'hydrogène, d'ozone [21] ou encore de chlore [22]. Sa remarquable stabilité structurale lui permet aussi de supporter les cavitations



**Figure 1.9 :** Courbe *I-V* réalisée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M avec une électrode de diamant dopé bore. Les domaines d'électroactivité du carbone vitreux et d'une électrode de mercure sont représentés par les rectangles [4]



interfaciales provoquées par des ultrasons lors de la production de peroxyde d'hydrogène à partir d'oxygène par sonoélectrochimie [23]. Sa transparence dans une grande gamme de longueurs d'onde lui permet aussi de travailler sous une activation laser [24].

*ii. Applications optiques*

Le diamant est transparent dans un large domaine spectral, de l'UV (225 nm) jusqu'aux lointains infra-rouges, avec une bande d'absorption comprise entre 2,5 et 6  $\mu\text{m}$ . Il est aussi transparent aux rayons X et dans le domaine des hyperfréquences. En outre, grâce à ses remarquables caractéristiques thermiques [25], le diamant est un matériau de choix pour la réalisation de fenêtres optiques travaillant dans des environnements sévères [26, 27].

*iii. Applications mécaniques*

Le diamant possède la plus grande dureté (10000  $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), un faible coefficient de friction (proche de celui du Téflon) et une faible sensibilité à l'humidité. Ces propriétés, associées à sa grande conductivité thermique, lui confèrent la possibilité d'être utilisé pour de nombreuses applications mécaniques, d'abrasion principalement [28, 29].

*iv. Applications électroniques*

C'est dans ce domaine que le diamant tire le plus avantage de ses nombreuses propriétés. Sa très importante conductivité thermique est essentielle en vue d'applications dans des composants *haute puissance*. Par ailleurs, il possède une importante mobilité de charge, une faible constante diélectrique et est un semiconducteur grand gap (5,5 eV). Ces propriétés lui ouvrent les portes d'applications dans le domaine des très hautes fréquences et des très hautes températures. De nombreuses applications en tant que semiconducteur sont possibles : transistors à effet de champ, diode Schottky, «photo-switches» (interrupteurs sensibles aux rayonnements UV) [30, 31, 32]; mais aussi dans le cadre de sondes ou détecteurs (détecteurs de particules ou de rayonnements énergétiques, filtres à ondes acoustiques de surface).

## II. LA SURFACE DU DIAMANT - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

En plus de son énergie de bande interdite très élevée, le diamant se démarque des autres semiconducteurs par des propriétés physico-chimiques spécifiques. Celles-ci sont généralement liées à la nature des terminaisons de surface du matériau, principalement hydrogénées ou oxygénées. Chacune confère au films de diamant une réactivité et une conductivité propre, d'où leur importance lors d'une étude des propriétés électrochimiques de ce matériau.

A la suite d'une croissance CVD, la surface du diamant est hydrogénée (partiellement ou complètement suivant les caractéristiques de croissance). Ce type de terminaison entraîne la formation d'une couche conductrice superficielle. Cette couche est présente sur des échantillons dopés ou intrinsèques, monocristallins ou polycristallins [33, 34]. Elle induit en surface une augmentation importante de la conductivité et confère aux électrodes hydrogénées un caractère particulier. La première partie de ce paragraphe y sera consacrée.

La modification des terminaisons de surface (d'hydrogénées à oxygénées par exemple) entraîne à la fois une évolution du comportement de l'électrode, par la perte de la couche conductrice, mais peut aussi donner lieu à une reconstruction en surface. Cette reconstruction sera détaillée dans la seconde partie de ce paragraphe, car elle peut être à l'origine d'un changement important de la chimie de surface.

## 1. La conductivité des surfaces hydrogénées

### a. Description

Il est établi depuis maintenant une vingtaine d'années que la présence d'hydrogène en surface du diamant provoque la formation d'une couche conductrice superficielle, même sur un matériau non dopé. La conductivité de cette couche est de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$   $\Omega/\text{cm}$ , résultant de porteurs de concentration comprise entre  $10^{12}$  et  $10^{13}$   $\text{at}/\text{cm}^3$  et avec une mobilité de l'ordre de  $10\text{-}100$   $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [35].

La première observation de ce phénomène a été effectuée en 1989 par Landstrass & Ravi [36, 37] et a suscité depuis de nombreuses études. Parmi les différentes explications avancées dans la littérature, on peut citer les travaux de Shirafuji & Sugino [38]. Ces auteurs ont suggéré, en 1996, que cette couche conductrice était liée à des défauts de surface dont l'énergie se situe en dessous du maximum de la bande de valence, jouant ainsi le rôle d'accepteurs. Ces défauts étaient considérés comme d'ordre structural, générés par le bombardement ionique durant la croissance CVD. En 1997, Hayashi *et al.* [35, 39] ont proposé un modèle basé sur des défauts ponctuels peu profonds, relatifs à de l'hydrogène situé dans une région sub-surfacique d'environ 20 nm. Cette hypothèse, basée sur des résultats SIMS, a cependant été critiquée par Bergmaier *et al.* [40].

C'est dans ce contexte que Maier *et al.* [34], en 2000, se basant sur des résultats de Ristein *et al.* [41] et de Ri *et al.* [42], ont montré que l'hydrogène était une condition nécessaire mais non suffisante à l'obtention de la conductivité de surface. Les auteurs ont prouvé qu'une exposition de l'échantillon à l'atmosphère ambiante était tout aussi nécessaire pour observer la conductivité superficielle. Maier *et al.*

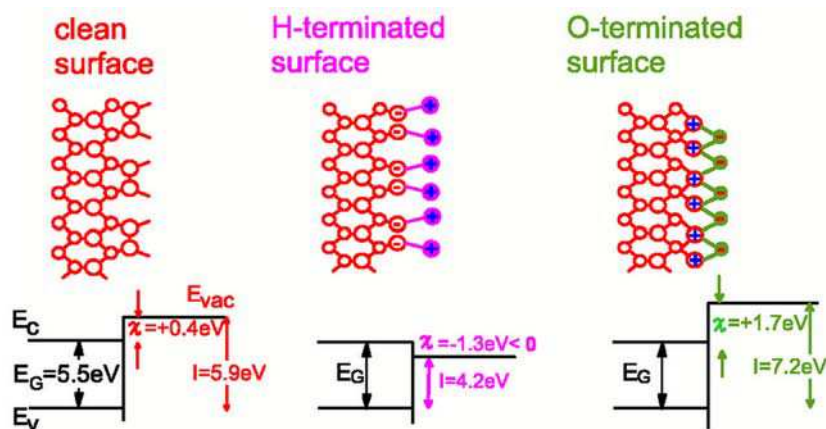
développèrent par conséquent un modèle pour expliquer l'origine de ce phénomène en tenant compte à la fois de l'hydrogène et de la nécessité d'une exposition à l'air, qui fut dénommé *transfer doping model* [43, 44, 45, 46, 47, 48].

Enfin, il est important de rappeler que si ce modèle se détache et semble emporter une grande adhésion dans la communauté du diamant, il est encore controversé, notamment par Kono et al [49].

### b. Affinité électronique - potentiel d'ionisation

Le *transfer doping model* est en partie basé sur la nature de l'affinité électronique du matériau. Cette affinité électronique ( $\chi$ ) se définit comme la différence d'énergie entre le niveau du vide ( $E_{Vac}$ ) et la bande de conduction ( $E_C$ ) d'un semiconducteur ( $\chi = E_{Vac} - E_C$ ). Suivant le type de terminaison de surface, celle-ci peut être négative (bande de conduction située au dessus du niveau du vide) ou positive (bande de conduction située au dessous du niveau du vide). Le potentiel d'ionisation ( $E_I$ ) en dépend, et se calcule en ajoutant à cette valeur l'énergie de bande interdite ( $E_I = \chi + E_{BI}$ ). Ce potentiel d'ionisation correspond à la position de la bande de valence par rapport au niveau du vide.

Pour une surface hydrogénée, à la différence des semiconducteurs classiques, le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène. Par conséquent, ce type de terminaison diminue l'affinité électronique et peut la rendre négative [50]. Une surface parfaitement hydrogénée possède une affinité électronique négative, égale à -1,3 eV (figure 1.10) [51, 52]. Au contraire, dans le cas de terminaisons oxygénées, l'affinité électronique augmente à cause de l'importante électronégativité de l'oxygène, et atteint +1,7 eV. Enfin, en l'absence de terminaisons, comme à la suite d'un traitement de désorption, l'affinité électronique est intermédiaire, aux alentours de 0,4 eV.

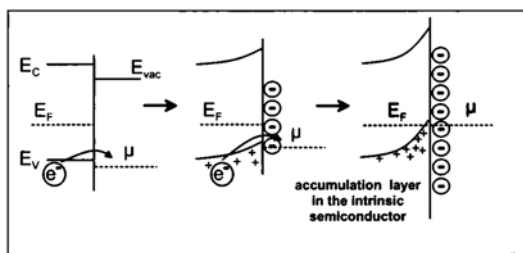


**Figure 1.10** : Modifications engendrées par les terminaisons hydrogénées et oxygénées sur l'affinité électronique du matériau [48]

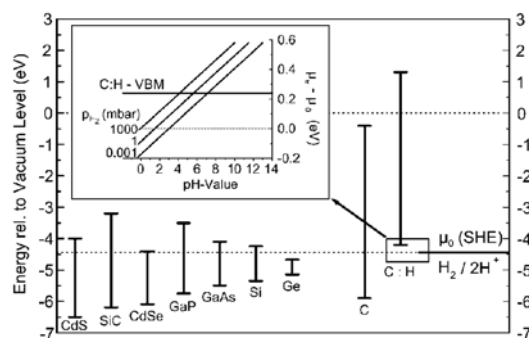
Pour résumer, suivant le type de terminaison de surface, l'affinité électronique du diamant peut varier entre -1,3 eV et +1,7 eV, ce qui entraîne un potentiel d'ionisation compris entre 4,2 eV et 7,2 eV.

### c. Principe du *transfer doping model*

Le *transfer doping model* est fondé sur la présence d'adsorbats physisorbés en surface, dont les potentiels chimiques sont au moins égaux, ou supérieurs, au potentiel d'ionisation du matériau. Ces adsorbats peuvent alors jouer le rôle d'états accepteurs pour les porteurs de charge de la bande de valence, ce qui permet un transfert de charge électronique du matériau vers la couche adsorbée. Un recourbement des bandes se produit en surface du matériau et une mince couche d'accumulation est créée, avec un niveau de Fermi situé en dessous de la bande de valence. Ce phénomène est décrit schématiquement dans la figure 1.11 [48, 53, 54].



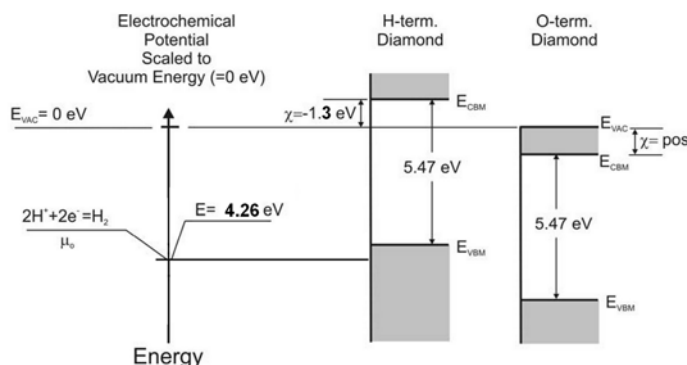
**Figure 1.11 :** Evolution de la courbure de bandes à l'interface diamant/adsorbat durant le *transfer doping* [44]



**Figure 1.12 :** Niveaux d'énergie de différents semiconducteurs dont le diamant hydrogéné (C-H) par rapport au niveau du vide et par rapport au potentiel chimique du couple  $H^+/H_2$  (-4,44 eV) [34]

Pour que ce modèle puisse fonctionner, les adsorbats doivent présenter un potentiel chimique proche du potentiel d'ionisation (ou bord de la bande de valence) du diamant hydrogéné (4,2 eV) (figure 1.10). Seulement, le potentiel de la plupart des molécules atmosphériques est inférieur à 2,3 eV, comprises entre 2,5 et 3,1 eV pour les molécules halogénées, et même pour les radicaux halogènes, le maximum est de 3,61 eV. Maier et al. ont alors suggéré que des ions solvatés dans un mince film d'eau en surface pouvaient jouer le rôle d'accepteur. L'espèce envisagée par les auteurs susceptible de réagir avec la surface du diamant est le couple  $H_3O^+/H_2$  [34, 55]. Dans les conditions atmosphériques, du fait de la présence d'acide carbonique, le pH d'une couche d'eau adsorbée est estimé à 6, ce qui donne un potentiel chimique pour le couple  $H_3O^+/H_2$  égal à 4,26 eV (insert de la figure 1.12). Sur une surface hydrogénée, dont le potentiel d'ionisation est de 4,2 eV, le *transfer doping* est donc possible. Un échange

électronique du diamant vers le film adsorbé se produit, qui provoque la courbure des bandes en surface, et la création d'une zone d'accumulation (figure 1.11). L'équilibre est atteint lorsque le niveau de Fermi du matériau s'aligne avec le potentiel chimique du couple.



**Figure 1.13** : Potentiel chimique du couple  $H^+/H_2$  à pH=6 et niveaux d'énergie du diamant hydrogéné ou oxygéné situés en référence au niveau du vide

La couche conductrice superficielle, selon le *transfert doping model*, ne peut donc être obtenue qu'avec un matériau dont la bande de valence se situe au dessus du potentiel chimique du couple  $H_3O^+/H_2$ . La figure 1.12 montre que pour les semiconducteurs classiques, ce phénomène ne peut exister dans les conditions atmosphériques ambiantes, puisque leur bande de valence est située à plus de 0,7 eV en dessous de ce potentiel. Ceci explique pourquoi le diamant, et seulement le diamant hydrogéné, est le seul semiconducteur qui présente cette propriété dans les conditions ambiantes.

Depuis ces travaux de Maier *et al.* en 2000 [34], d'autres espèces ont été proposées comme pouvant jouer le rôle d'accepteur en surface. Dans certaines conditions, les couples oxygène/hydroxyde, ozone/hydroxyde dans le cas d'une activation UV permettent d'obtenir la couche conductrice de surface [56].

## 2. La conductivité des surfaces oxygénées

Comme nous l'avons rappelé précédemment, la présence de terminaisons oxygénées en surface du diamant induit une affinité électronique positive (de l'ordre de +1,7 eV) et par conséquent un potentiel d'ionisation de l'ordre de 7,2 eV. Cette configuration rend impossible la formation d'une couche conductrice de surface, selon le modèle du *transfert doping*, puisque le bord de la bande de valence du matériau est alors situé fortement en dessous des potentiels chimiques des espèces susceptibles d'être ad-

sorbées (figure 1.13). On considère en général que sur des surfaces ayant subi un traitement menant à une oxygénation des terminaisons ou une désorption de celles-ci, la couche conductrice de surface ne peut exister.

Néanmoins, dans des travaux de 2004, Riedel *et al.* [57] et Alvarez *et al.* [58] montrent que la présence de quelques sites oxygénés (présence de quelques terminaisons oxygénées sur une surface de diamant hydrogénée) peut jouer un rôle dans le processus de transfert électronique entre le diamant et les adsorbats. Ces terminaisons oxygénées sont alors des sites «précurseurs» où les espèces viennent s'adsorber préférentiellement, et s'apparentent à des catalyseurs. Ces auteurs ont donc montré que la couche conductrice de surface peut aussi être obtenue sur une surface partiellement oxydée, dans certaines conditions.

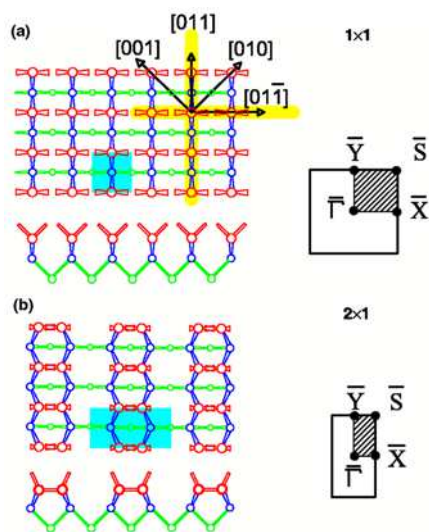
De plus, Ri el al. révèlent dans plusieurs articles publiés entre 2005 et 2007 [59, 60, 61] la présence d'une «nouvelle» couche conductrice superficielle sur des surfaces (111) complètement oxydées, par traitement acide ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $230^\circ\text{C}$  pendant 1h). La présence de cette couche est révélée par des mesures d'effet Hall et des caractérisations par diode Schottky. La nature exacte de ce phénomène n'est pas encore définie, mais un mécanisme analogue à celui proposé pour les terminaisons hydrogénées est avancé, basé sur un transfert électronique entre la surface et une film adsorbé. A ce propos, les auteurs citent des travaux de Sque et al [62], qui ont montré par le calcul que des surfaces présentant des terminaisons C-OH peuvent aussi afficher une affinité électronique négative, et dont le potentiel d'ionisation pourrait s'apparenter à celui d'une surface hydrogénée. Enfin, dans leur dernière publication, les auteurs montrent la nécessité d'exposer l'échantillon oxydé à un traitement thermique pour obtenir ce phénomène, ce qui les amène à considérer un éventuel rôle de l'hydrogène stocké au sein du matériau, qui pourrait diffuser en surface au delà de  $400^\circ\text{C}$ .

Par conséquent, si pour l'essentiel des travaux publiés, les traitements d'oxydation provoquent une perte de la couche conductrice de surface liée à l'hydrogène, dans certains cas, certains auteurs parviennent à la conserver sur un échantillon partiellement oxydé, ou signalent la création d'une autre couche conductrice sur un échantillon totalement oxydé.

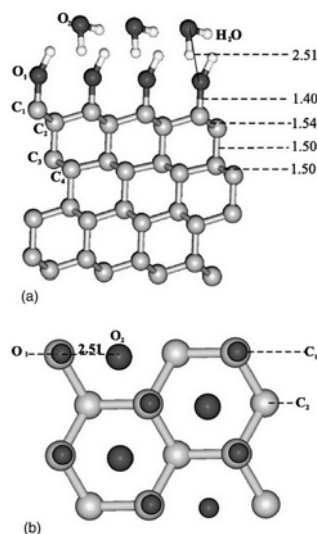
### **3. Effet des terminaisons sur la reconstruction en surface**

Suivant l'orientation cristallographique et la nature des terminaisons de surface, le diamant présente une reconstruction superficielle différente. Sur un matériau polycristallin, les orientations préférentielles généralement rencontrées sont les faces (100), (110) et (111) [63].

Sur les faces (100), en l'absence de terminaisons, la surface est reconstruite en  $2 \times 1$  (dimérisation des deux liaisons pendantes des atomes de carbone) [64]. Dans le cas d'un recouvrement de la surface par une monocouche d'hydrogène, une saturation de toutes les liaisons pendantes est impossible du fait des répulsions stériques, et la surface reste reconstruite en  $2 \times 1$  [65, 66]. A la suite d'un traitement d'oxygénation de la surface, cette configuration  $2 \times 1$  est perdue au profit d'une configuration  $1 \times 1$ . L'oxygène se lie avec les atomes de carbone selon deux configurations, soit en formant des ponts C-O-C, soit en formant des groupements carbonyles C=O [67].



**Figure 1.14** : Schéma des 3 dernières couches de carbone pour la surface (100). (a): surface non reconstruite  $1 \times 1$ . (b): surface reconstruite  $2 \times 1$



**Figure 1.15** : (a) vue de coté et (b) vue de haut d'un diamant (111) terminé C-OH avec une couche d'eau en surface [69]

Dans le cas des faces (111), en l'absence de terminaisons, la surface est aussi dans la configuration  $2 \times 1$ . L'hydrogénation de cette dernière provoque cette fois-ci une reconstruction en  $1 \times 1$ , alors qu'un traitement oxydant conserve la surface en  $2 \times 1$ , avec un atome d'oxygène situé sur les ponts C-C, ce qui de fait entraîne un demi-recouvrement de la surface par l'oxygène [68]. Cependant, des travaux de Theije *et al.* [69] montrent qu'en présence d'oxygène et de vapeur d'eau (et non en ultravide), l'oxydation du diamant (111) peut donner lieu à une reconstruction  $1 \times 1$ , grâce à la formation de terminaisons C-OH (figure 1.15). En outre, sur ces faces (111), la formation de groupements carbonyles (C=O) n'est pas particulièrement favorable [70].

Concernant les faces (110), Maier *et al.* ont montré en 1999 que l'absence de terminaisons ou la présence d'hydrogène en surface ne donne pas lieu à une reconstruction  $2 \times 1$  [71]. Aucune dimérisation n'est observée pour les surfaces exemptes de terminaisons, à la différence des faces (100) et (111). A la suite d'un traitement oxydant, il semble, d'après Bobrov *et al.* [72] que l'oxygène se lie aux carbones de surface sous la forme C-O-C et/ou C=O, ce qui traduit une reconstruction en  $2 \times 1$ .

#### 4. Bilan des propriétés physico-chimiques

Le matériau diamant hydrogéné présente en conditions ambiantes une couche conductrice de surface, liée aux terminaisons hydrogénées et à la présence d'adsorbats. Cette couche lui confère une conductivité superficielle, même sur des échantillons non dopés. Si un recouvrement de la surface en hydrogène est indispensable, de récents travaux montrent que l'oxygène peut aussi avoir une influence sur la formation de cette couche. Cependant, si la surface est complètement oxydée, cette couche disparaît, et des terminaisons oxygénées remplacent les terminaisons hydrogénées. Les études sur les reconstructions de surface montrent que ces terminaisons oxygénées se présentent le plus souvent sous la forme de groupements C-O-C et/ou C=O, même si certains auteurs ont révélé la possibilité d'avoir des fonctions hydroxyles sur les faces (111).

### III. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES ÉLECTRODES DE DIAMANT DOPÉ AU BORE

Le comportement électrochimique du diamant peut être fortement influencé par son état de surface, très dépendant des terminaisons de surface comme nous l'avons décrit auparavant. Fujishima (Japon), Pleskov (Russie), Tenne (Israël), Angus (USA) et Compton (U.K.) ont effectué de nombreux travaux afin de mieux comprendre l'influence de la chimie de surface des électrodes sur leur comportement électrochimique. Mais bien que très intéressant et parfois même unique [8, 73, 12], le comportement électrochimique des électrodes de diamant affiche des variations importantes dans les résultats publiés par les différents laboratoires. Plusieurs facteurs de surface influent énormément sur la réponse électrochimique, comme la présence de phases «non-diamant» à la surface du matériau, la nature exacte des terminaisons de surface, le taux de dopage et sa distribution dans le matériau, les joints de gains et la morphologie de la surface, ainsi que l'orientation cristallographique [74]. Par ailleurs, selon le couple sonde choisi pour étudier le comportement de l'électrode, ces facteurs de surface n'ont pas la même incidence [75, 76, 77]. Il est donc primordial lors de l'analyse du comportement électrochimique des élec-



trodes de diamant de tenir compte des propriétés physico-chimiques de surface du matériau utilisé, de la nature de l'électrolyte employé et du mécanisme de réaction qui s'opère entre le matériau et le couple sonde.

Ce paragraphe sera donc consacré à une revue des grandes tendances qui caractérisent le comportement électrochimique des électrodes de diamant, sans pour autant être exhaustif. Dans un premier temps, nous décrirons les résultats obtenus par différents auteurs sur des électrodes «brutes de fabrication». Puis, dans une deuxième partie, nous exposerons les effets de modifications de la chimie superficielle des électrodes sur leur comportement électrochimique.

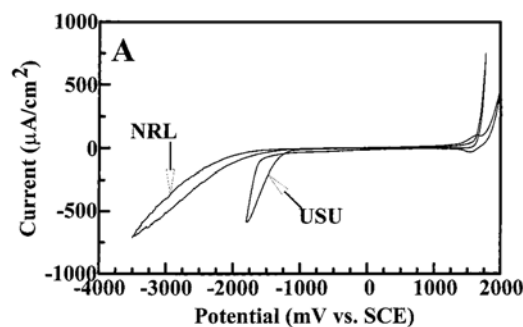
## 1. Comportement électrochimique des électrodes «brutes de fabrication»

Par «brutes de fabrication», nous décrivons les électrodes de diamant hydrogénées en surface à la fin de la croissance CVD. Ce terme correspond aux «as grown» ou «as deposited» dans la littérature.

### a. Comportement électrochimique des électrodes en l'absence de couples *redox*

Les premières informations sur le comportement électrochimique des électrodes de diamant sont tirées des courbes *I-V* réalisées en l'absence de couples *redox*. Du fait de leur inertie chimique [78, 79, 80, 81] et de leur grande valeur d'énergie de bande interdite, on attend sur les électrodes de diamant un domaine d'électroactivité très étendu. Ces domaines sont généralement supérieurs à 3 V, s'étendant de -1,35 V/NHE à +2,3 V/NHE dans des solvants aqueux, et encore supérieurs dans des solvants non aqueux [82, 83, 84].

Mais selon les propriétés des films (présence d'impuretés, hydrogénation de la surface, dopage) une variation de ce domaine peut être observée. Par exemple, Granger *et al.* [74] présentent deux courbes *I-V* réalisées à l'aide de deux films de diamant de sources différentes (figure 1.16). Sur un des films, le courant cathodique lié à la réduction du solvant intervient à une surtension plus élevée de 1 V par rapport à l'autre film. Les auteurs expliquent cette différence par la plus faible quantité de joints de grain sur l'électrode faiblement dopée. Cet exemple montre que le domaine d'électroactivité peut être utilisé comme un outil de comparaison des films de diamant [78, 54].



**Figure 1.16 :** Courbes *I-V* effectuées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M à l'aide de deux électrodes de diamant dopé bore : USU ( $5 \cdot 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>) et NRL ( $1 \cdot 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>) [74]

## b. Comportement des électrodes en présence de couples sondes *redox*

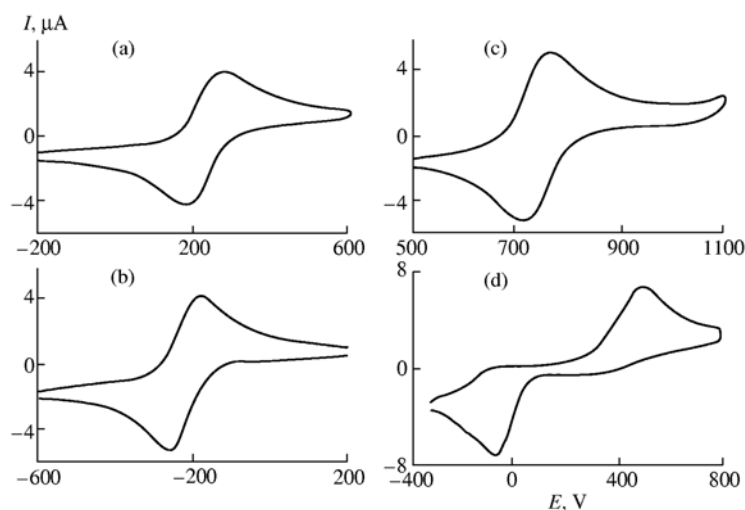
Afin d'estimer le comportement des électrodes, les caractérisations électrochimiques font appel le plus souvent à des couples sondes *redox*, c'est à dire à des espèces présentes dans l'électrolyte susceptibles d'être oxydées et réduites à l'électrode. On estime ainsi qualitativement le transfert de charge sur les électrodes d'après la différence de potentiel ( $\Delta E_p$ ) entre les pics anodique  $E_{pa}$  et cathodique  $E_{pc}$ , qui correspondent respectivement à l'oxydation du réducteur et à la réduction de l'oxydant du couple sonde. La réponse électrochimique du matériau est donc estimée au travers du transfert de charge à l'interface diamant/électrolyte. Celui-ci dépend à la fois des caractéristiques du couple sonde, mais aussi des caractéristiques de l'électrode. Nous proposons donc d'exposer quelques exemples, issus de la littérature, du comportement électrochimique du diamant hydrogéné en fonction de la nature du couple sonde ou des caractéristiques du matériau (principalement son dopage).

### i. Nature du couple sonde

Les couples sondes sont habituellement classés en deux groupes distincts, ceux qui réagissent par sphère externe et ceux qui réagissent par sphère interne. Pour les premiers, le transfert d'électrons s'effectue par la sphère externe de coordination de l'ion considéré, alors que sa sphère interne n'intervient pas. Pour les seconds, la sphère interne intervient aussi dans le transfert de charge, ce qui a pour conséquence la rupture ou la formation de liaisons interatomiques.

Pleskov *et al.* [85] ont exposé dans un article de 2002 le comportement d'une électrode de diamant fortement dopée «brute de fabrication» en présence de différents couples réagissant par sphère externe,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ ,  $\text{Ir}(\text{Cl}_6)^{2-/3-}$  et d'un couple réagissant par sphère interne, quinine/hydroquinone. Les courbes  $I-V$  obtenues sont présentées dans la figure 1.17. Pour les trois premiers couples utilisés (a, b et c), des  $\Delta E_p$  de 0,088 V, 0,072 V et 0,065 V ont été respectivement mesurés. Les réactions s'effectuent donc avec ces électrodes de façon quasi-réversible (pour rappel, dans le cas d'un transfert de charge n'impliquant qu'un électron, une réaction est dite réversible lorsque le  $\Delta E_p$  est égal à 0,056 V, à température ambiante). A contrario, dans le cas du couple réagissant par sphère interne, un  $\Delta E_p$  égal à 0,56 V a été enregistré, qui traduit une réaction irréversible. D'après ces résultats, le transfert de charge à l'interface diamant/espèce *redox* est donc moins favorable aux couples réagissant par sphère interne, ce qui est un comportement classique.

La position du potentiel *redox* du couple sonde représente un autre paramètre pouvant influencer sur le transfert de charge. Sur des électrodes fortement dopées, différentes espèces ont été testées par Vinokur *et al.* [81]. Pour les couples dont le potentiel *redox* est élevé («1,1-ferrocene dimethanol» et « $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ » avec respectivement +0,22 V/SCE et +0,86 V/SCE), un comportement réversible

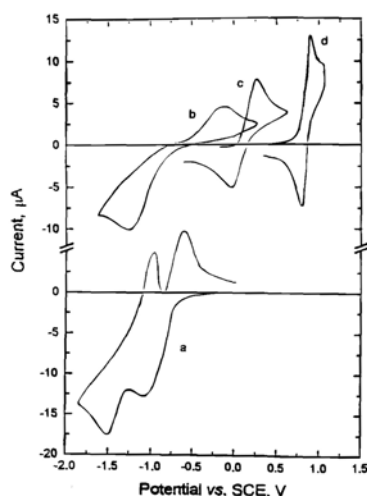


**Figure 1.17 :** Courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de (a)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  (b)  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  (c)  $\text{Ir}(\text{Cl}_6)^{2-/3-}$   $10^{-4}\text{M}$  dans  $\text{KCl}$   $0,1\text{M}$  et (d) quinone/hydroquinone  $10^{-4}\text{M}$  dans  $\text{KClO}_4$   $0,1\text{M}$  [8, 85]

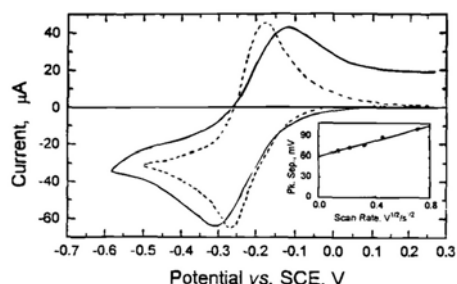
est observé (figure 1.18). Pour ceux dont le potentiel *redox* est plus faible, « $\text{MV}^{2+/1+}$ » et « $\text{Co}(\text{sep})\text{Cl}_3$ » (respectivement  $-0,67$  V/SCE et  $-0,55$  V/SCE), une augmentation du  $\Delta E_p$ , et des densités de courant plus faibles sont mesurées. D'après cette étude, les couples sondes dont les potentiels *redox* sont faibles affichent un transfert de charge plus lent que celui observé avec des couples dont le potentiel *redox* est élevé. Cependant, Granger *et al.* ont montré que le transfert de charge avec le couple  $\text{MV}^{2+/1+}$  ( $E^\circ = -0,67$  V/SCE) et le couple  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  ( $E^\circ = -0,2$  V/SCE) est réversible sur leurs électrodes hydrogénées, ainsi que pour d'autres couples dont le potentiel *redox* se situe au milieu de la bande interdite du matériau. Cette contradiction souligne que si la vitesse de transfert de charge peut être influencée par les potentiels *redox* des couples, d'autres paramètres rentrent en ligne de compte, comme les caractéristiques du matériau.

### ii. Effet du dopage du matériau

Vinokur *et al.* ont étudié l'effet du dopage sur la réversibilité du couple  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ . La figure 1.19 rapporte les  $I$ - $V$  obtenues à l'aide de deux électrodes, l'une modérément dopée et l'autre fortement dopée, en présence de ce couple. Pour l'échantillon fortement dopé, la réaction est réversible, avec un  $\Delta E_p$  égal à  $0,06$  V, alors que pour l'échantillon plus faiblement dopé, un  $\Delta E_p$  égal à  $0,20$  V est noté. Ainsi, pour ce couple  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ , le dopage conditionne le transfert de charge. Cependant, Granger *et al.* [74] ont eux aussi examiné l'effet du dopage, avec deux types d'échantillons (tous deux polycristallins et parfaitement hydrogénés en surface) présentant des concentrations en bore de  $10^{19}$   $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $5\cdot 10^{20}$   $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Plusieurs couples sondes ont été utilisés pour définir les caractéristiques de ces matériaux.



**Figure 1.18** : Courbes *I*-*V* réalisées en présence de (a)  $MV^{2+/+}$  1mM dans KCL 1M, (b)  $Co(sep)Cl_3$  1mM dans KCL 1M, (c) 1,1-ferrocene dimethanol 0,5 mM dans KCL 0,5M, (d)  $Fe(phen)_3(ClO_4)_2$  1mM dans  $LiClO_4$  1M [81]



**Figure 1.19** : Courbes *I*-*V* effectuées à l'aide d'une électrode fortement dopée (pointillés) et d'une électrode modérément dopée (plein) en présence de  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  1mM dans KCL 1M [81]

Les tableaux 1.1 et 1.2 montrent que la cinétique de transfert de charge est assez similaire pour les deux dopages. Par conséquent, ici aussi, la prise en compte d'un seul paramètre comme le dopage ne peut définir entièrement la réactivité d'une électrode hydrogénée.

compound	$\Delta E_p$ (mV)	$I_p^{ox}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$k_{app}$ (cm/s)	$\alpha$
$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	71	305	0.017	0.50
$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$	74	320	0.012	0.50
$IrCl_6^{2-/3-}$	78	330	0.010	0.50
dopamine	480	675	$7.3 \times 10^{-5}$	0.35
ascorbic acid	$E_p^{ox}=781$	340		
$Fe^{3+/2+}$	581	140	$4.5 \times 10^{-5}$	0.65

**Tableau 1.1** Caractéristiques électrochimiques obtenues pour le lot dopé  $10^{19}$  at. $cm^{-3}$  [74]

redox analyte	$\Delta E_p$ (mV)	$I_p^{ox}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$k_{app}$ (cm/s)	$\alpha$
$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	$97 \pm 5$	$960 \pm 13$	0.019	0.50
$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$	$99 \pm 6$	$890 \pm 15$	0.017	0.50
$IrCl_6^{2-/3-}$	60	117	$0.308 \pm 0.090$	0.50
methyl viologen ( $MV^{2+/+}$ )	63	400	$0.247 \pm 0.120$	0.50
chlorpromazine ( $CPZ^{0/+}$ )	$99 \pm 12$	$71.0 \pm 3.6$	0.023	0.50
$Fe^{3+/2+}$	$837 \pm 42$	$435 \pm 20$	$1.0 \times 10^{-5}$	0.65
dopamine	$509 \pm 28$	$1,970 \pm 12$	$3.2 \times 10^{-4}$	0.35
4-methylcatechol	$471 \pm 54$	$1,995 \pm 21$	$5.3 \times 10^{-4}$	0.35

**Tableau 1.2** Caractéristiques électrochimiques obtenues pour le lot dopé  $5.10^{20}$  at. $cm^{-3}$  [74]

### iii. Cas du couple $Fe(CN)_6^{3-/4-}$

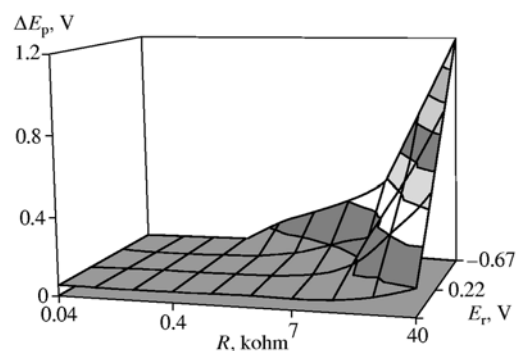
Puisque les exemples précédents ont montré que le transfert de charge est dépendant de nombreux paramètres, nous nous proposons de nous concentrer sur l'étude du couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , qui est l'un des plus étudiés dans l'électrochimie du diamant. Il est généralement considéré comme un couple à «sphère externe» et son potentiel redox est égal à +0,6 V/ENH. Une étude approfondie de la littérature montre une certaine dispersion autour des valeurs de  $\Delta E_p$  mesurés avec ce couple. Ainsi, pour

Duo *et al.* [86], sur une électrode fortement dopée, un  $\Delta E_p$  de l'ordre de 0,430 V est mesuré en milieu acide, ce qui traduit un comportement irréversible. Pour un dopage très faible, de l'ordre de  $10^{17}$  at.cm<sup>-3</sup>, un  $\Delta E_p$  de 0,9 V est mesuré par Alehashem *et al.* [87]. Granger et Swain [88] indiquent un  $\Delta E_p$  de 0,070 V pour un dopage compris entre  $10^{19}$  et  $10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> alors que Tryk *et al.* [89] indiquent un  $\Delta E_p$  de 250 mV pour des échantillons modérément et fortement dopés. Enfin, Yagi *et al.* [90] mesurent un  $\Delta E_p$  de 120 mV en milieu neutre et McEvoy *et al.* [91], un  $\Delta E_p$  de 200 mV.

Par conséquent, en limitant l'étude à un seul couple sonde, et même pour des dopages proches, le diamant «brut de fabrication» affiche un transfert de charge qui varie suivant les auteurs de réversible à irréversible. On peut donc supposer que des paramètres de surface non contrôlés interviennent. Les différentes études menées à l'aide de ce couple soulignent généralement sa sensibilité à la chimie de surface du matériau [92, 93]. Même si les électrodes «brutes de fabrication» sont hydrogénées, la présence de «quelques» terminaisons oxygénées n'est pas impossible. Suivant les auteurs, l'hydrogénation de la surface est plus ou moins parfaite. De plus, selon les conditions de croissance, des phases «non-diamant» peuvent être présentes. Cette distribution des  $\Delta E_p$  reflète donc en partie cette hétérogénéité des surfaces initiales hydrogénées. Les raisons de cette diversité sont généralement liées aux différentes provenances des échantillons, dont les caractéristiques sont propres à chaque technique et aux paramètres de croissance.

#### iv. bilan

Cette étude du comportement des électrodes «brutes de fabrication» (hydrogénées) révèle que le transfert de charge dépend de nombreux paramètres, qui sont propres au couple sonde utilisé et au matériau. Concernant le dopage de l'électrode et la position du potentiel de l'espèce *redox*, Angus *et al.* [94] ont réalisé un graphique à partir de leurs résultats qui permet de les relier (figure 1.20). La combinaison d'un dopage élevé et d'espèces *redox* dont les potentiels sont élevés permet, selon les auteurs, d'obtenir le transfert de charge le plus rapide. Néanmoins, comme l'ont révélé les résultats contradictoires et l'étude particulière du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , cette relation n'est pas toujours vraie, et ne peut résumer à



**Figure 1.20** : Dépendance du  $\Delta E_p$  à la résistance de l'électrode et au potentiel *redox* des couples  $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_3$ , 1,1-ferrocene dimethanol,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  et  $\text{MV}^{2+/+}$  [94]

elle seule la réactivité des électrodes hydrogénées. Des phénomènes de surface peuvent aussi intervenir, qui expliquent en grande partie la disparité des valeurs dans la littérature, et illustrent la complexité du comportement électrochimiques de ces électrodes «brutes de fabrication».

### c. Etude de la réponse capacitive des électrodes

L'étude de la réponse capacitive des électrodes, et plus particulièrement l'analyse des  $C^2-V$ , présente une autre méthode de caractérisation des échantillons. Cette représentation est déduite de la relation de Mott-Schottky qui relie la valeur du potentiel de bandes plates, la densité de dopants et la variation de la capacité de l'interface (zone de charge espace) sous l'effet d'un champ électrique. Cette relation est donnée ci-dessous :

$$C_{ZCE} = \frac{\left(\frac{\epsilon\epsilon_0 \cdot q_e \cdot N_A}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(V_{APP} - V_{BP} - \left(\frac{k_B T}{q_e}\right)\right)^{\frac{1}{2}}}$$

avec  $\epsilon$  la constante diélectrique du semiconducteur par rapport à  $\epsilon_0$  :  $5.7(C_{diam})$

$\epsilon_0$  la permittivité du vide =  $8.854 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>

$q_e$  la charge d'un électron =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C

$k_B$  la constante de Boltzmann

$N_A$  le nombre d'accepteurs (porteurs de charge)

$V_{APP}$  le potentiel appliqué à l'électrode

$V_{BP}$  le potentiel de bandes plates du semiconducteur

L'étude des  $C^2-V$  permet d'extrapoler la valeur du potentiel de bandes plates du matériau ainsi que la densité d'accepteurs. A partir de la valeur du potentiel de bandes plates, il est possible de déduire le diagramme énergétique du matériau.

Les mesures de capacités interfaciales sur des électrodes hydrogénées ont été l'objet de nombreux travaux dans la littérature. La plupart des auteurs notent une linéarité des représentations de type Mott-Schottky, ce qui traduit un comportement de type semiconducteur de l'électrode de diamant dans son état hydrogéné. Afin de simplifier la comparaison entre les différents résultats, toutes les valeurs de potentiels de bandes plates ont été ramenées par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

i. Cas des électrodes polycristallines.

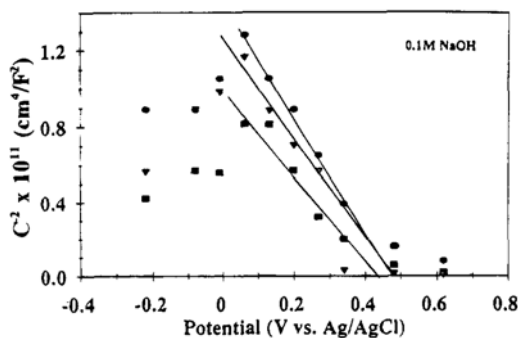


Figure 1.21 : Courbes  $C^2$ - $V$  réalisées dans NaOH 0,1M à différentes vitesses de balayage [87]

electrolyte	no. of expts	$E_{fb}$ (mV)	$N_a$ ( $cm^{-3}$ )	$r$
0.1 M NaF	2	541	$1.1 \times 10^{20}$	0.9600
0.1 M KCl	4	512	$9.6 \times 10^{19}$	0.9778
0.1 M KBr	2	495	$1.4 \times 10^{19}$	0.9950
0.1 M KI	2	575	$4.9 \times 10^{19}$	0.9951
0.1 M NaNO3	3	415	$9.1 \times 10^{19}$	0.9802
0.1 M H2SO4	4	430	$1.3 \times 10^{20}$	0.9560
0.1 M NaOH	7	517	$8.1 \times 10^{19}$	0.9739
average		497 (58)	$8.1 \times 10^{19}$ (0.4)	0.9769 (0.01)

Tableau 1.3 : Potentiels de bandes plates et densités de porteurs de charge déduits de  $C^2$ - $V$  réalisées dans différents milieux

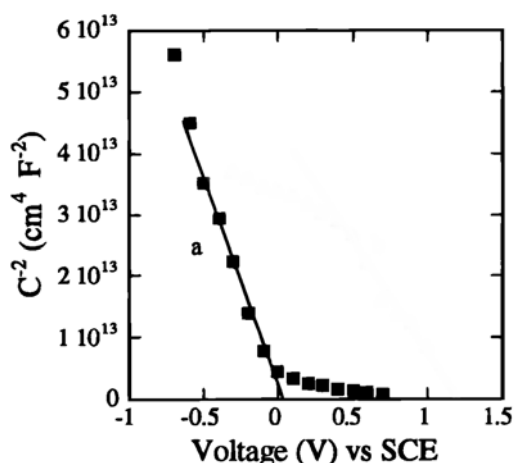
Une étude détaillée a été réalisée par Alehashem *et al.* en 1995 [87], sur des électrodes polycristallines, faiblement dopées, et non traitées après la croissance. Les principaux résultats sont rapportés dans la figure 1.21 et dans le tableau 1.3 Ces travaux réalisés dans différents électrolytes montrent une variation modérée du potentiel de bandes plates autour d'une valeur moyenne d'environ 0,7 V/ENH, qui semble indiquer une non-dépendance au pH et à la nature de l'électrolyte. Rao *et al.* [95] mesurent quant à eux un potentiel de bandes plates à 0,24 V/ENH en milieu acide. Boonma *et al.* [96] ont étudié la dépendance en fréquence de ces mesures de capacité (figure 1.23). Ils rapportent un  $V_{BP}$  proche de 1,2 V/ENH, peu dépendant de la fréquence.

ii. Cas des électrodes monocristallines

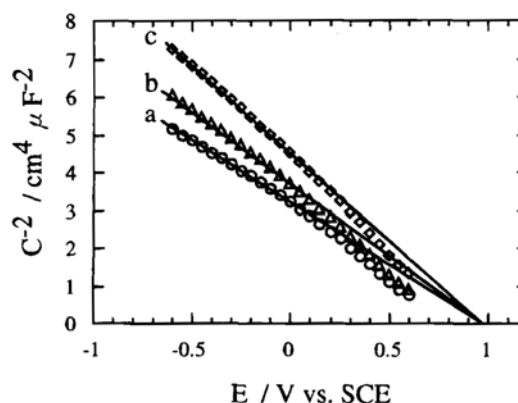
Sur des électrodes monocristallines, Pleskov et al [63] ont étudié l'effet de l'orientation cristalline sur les mesures de capacités. La figure 1.24 présente les courbes  $C^2$ - $V$  obtenues pour différentes orientations. Les auteurs ont observé une variation du potentiel de bandes plates selon l'orientation cristalline. De 1,5 V/ENH pour une face (110), le  $V_{BP}$  évolue à 2,2 V/ENH pour une face (111).

iii. Bilan

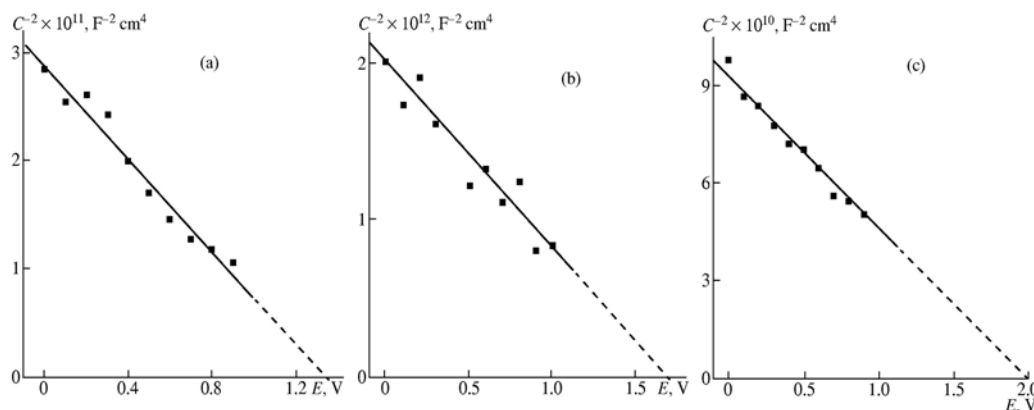
Ces différents résultats extraits de la littérature révèlent une certaine distribution des valeurs de potentiel de bandes plates. Pour une électrode polycristalline «brute de fabrication», les valeurs s'étalent de 0 et 2 V/ENH. D'après l'étude des électrodes monocristallines, une partie de cette dispersion peut être expliquée par les différentes orientations cristallographiques.



**Figure 1.22** : Courbe  $C^{-2}$ - $V$  réalisée dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  avec une électrode pour un échantillon faiblement dopé ( $2 \cdot 10^{18}$ ) hydrogéné [95]



**Figure 1.23** : Courbe  $C^{-2}$ - $V$  réalisée dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  avec une électrode polycristalline modérément dopée ( $1 \cdot 10^{19}$ ) à (a) 400 Hz (b) 1000 Hz et (c) 5000 Hz [96]



**Figure 1.24** : Courbes  $C^{-2}$ - $V$  effectuées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5M (a) face (110) (b) face (100) et (c) face (111) [63]

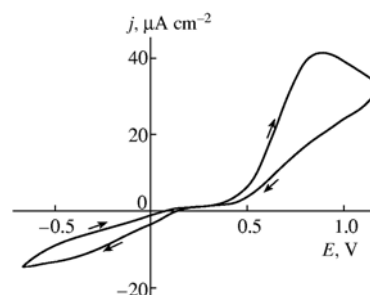
#### d. Le comportement semiconducteur et semimétallique des électrodes de diamant

Comme cela a été décrit précédemment, les courbes  $I$ - $V$  réalisées sur des électrodes moyennement à fortement dopées en présence d'espèces *redox* montrent généralement une symétrie, c'est à dire la présence d'un pic anodique et d'un pic cathodique. En présence de couples *redox* dans l'électrolyte, un comportement qui s'apparente à celui d'un métal est donc observé, même pour des couples dont le potentiel se situe au milieu dans la bande interdite. Dans le même temps et sur les mêmes électrodes, les mesures capacitives réalisées dans des électrolytes supports sans couple *redox* indiquent un comporte-



ment de type semiconducteur (linéarité des représentations Mott-Schottky). Il existe donc une contradiction apparente entre ce comportement semiconducteur et les cinétiques de transfert de charge observée en présence d'espèces *redox*.

Dans un cas idéal et selon de le type de dopage, une *I-V* réalisée dans l'obscurité en présence d'espèces *redox* avec un semiconducteur «parfait» est caractérisée par la présence d'un seul pic : d'oxydation pour un type p, et de réduction pour un type n. Ce cas n'est que très rarement observé sur des électrodes de diamant mais il faut citer néanmoins les travaux de Pleskov *et al.* [85] pour le type p et Eaton et al pour le type n [97]. En effet, Pleskov a enregistré une courbe *I-V* réalisée en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  avec une électrode de diamant type p



**Figure 1.25 :** Courbe *I-V* réalisée en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  dans KCl 1M avec une électrode de diamant type p

modérément dopée présentant un comportement proche d'un semiconducteur «idéal» (figure 1.25). Le pic cathodique est fortement diminué alors que le pic anodique classique sur un semiconducteur de type p est présent. Cependant, ce comportement est exceptionnel et cet exemple, qui est donné à titre de comparaison, ne correspond pas à la majorité des cas.

Dans la littérature, cette contradiction est couramment soulignée. Granger *et al.* [78] ont discuté de la position du potentiel de bandes plates des électrodes de diamant par rapport aux potentiels d'équilibre des couples *redox* utilisés. Ils rapportent à ce sujet, pour un couple *redox* dont le potentiel est situé dans la zone de déplétion du semiconducteur, un comportement métallique. Les auteurs concluent alors à un caractère semi-métallique des électrodes lié au taux de dopage élevé de leur matériau ( $>5.10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>), à des défauts de surface et à la présence d'impureté (graphite, etc.).

Concernant ces hypothèses, des travaux de Tryk *et al.* [89] soulignent qu'une dégénérescence du matériau ne peut être prise en compte. Même si ce comportement quasi-métallique des électrodes pourrait s'expliquer par un décrochement des bandes en surface du fait d'un taux de dopage très élevé, certains auteurs ont montré que la position énergétique du couple *redox* a une influence sur le transfert de charge, ce qui est contradictoire. Par ailleurs, les travaux de Modestov *et al.* [98] indiquent que le comportement quasi métallique est observé quelque soit le dopage de l'électrode. Enfin, le rôle de défauts de surface et d'impuretés ne trouve réellement de sens que pour des électrodes polycristallines, présentant des joints de grains dans lesquels peuvent se trouver ces espèces. Or, de nombreuses études ont été réa-

lisées sur des électrodes monocristallines, de croissance CVD ou HPHT, qui par conséquent présentent une quantité de défauts et d'impuretés nettement plus faible que sur des matériaux polycristallins. Le même comportement semi-métallique y a cependant aussi été observé.

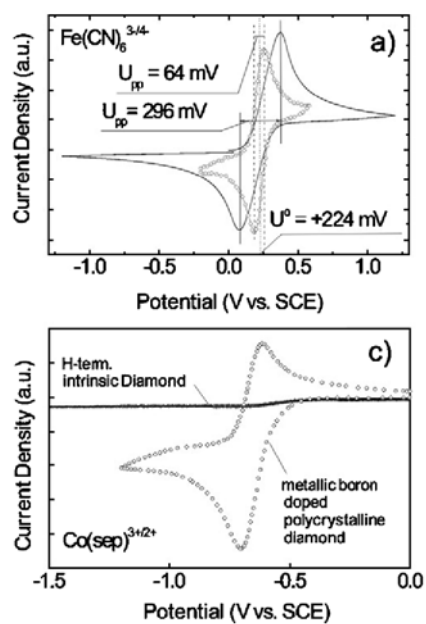
Pleskov *et al.* [99] [85] ont initié une discussion dans l'un de leurs articles en s'appuyant sur des travaux de Eaton *et al.* [97]. Ils proposent qu'un décrochement des bandes en surface se produit en présence des couples *redox* justifiant le comportement semi-métallique observé. Ce phénomène pourrait alors expliquer le comportement singulier des électrodes semiconductrices de diamant en présence de couples sondes *redox*, et en particulier la symétrie des *I-V* réalisées en présence de ces espèces *redox*.

#### e. Rôle de la couche conductrice de surface sur le comportement électrochimique du diamant

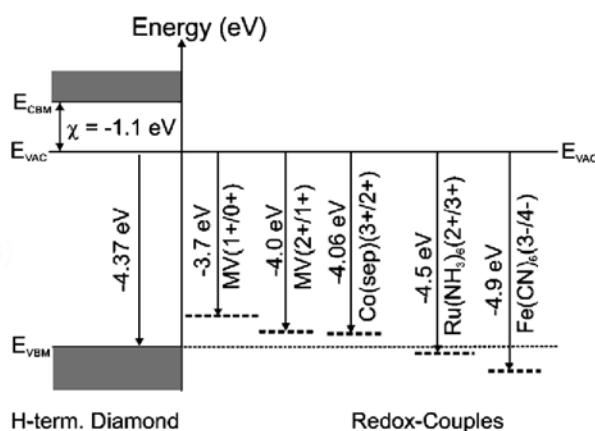
Les paragraphes précédents ont traité de la réactivité électrochimique des électrodes de diamant hydrogéné. Un comportement semiconducteur déduit des mesures de capacités interfaciales apparaît en désaccord avec un comportement plutôt métallique en présence de couples *redox*. Cette apparente contradiction peut également s'expliquer par la présence de la couche conductrice de surface liée aux terminaisons C-H (phénomène décrit page 25).

Dans de récents travaux [100, 45], Shin *et al.* ont observé un transfert de charge entre une électrode de diamant non dopé, mais hydrogéné en surface, et le couple *redox*  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  (figure 1.26(a)), grâce à la couche conductrice de surface. Par ailleurs, une comparaison avec une électrode fortement dopée est fournie et permet d'observer une similarité entre les comportements. La couche conductrice induit donc une réponse similaire à celle d'un métal, avec la présence d'un pic anodique et d'un pic cathodique. Des *I-V* du même type ont aussi été obtenues avec ces électrodes hydrogénées non dopées en présence d'autres couples, comme  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ .

Cependant, comme le montre la figure 1.26(c), aucun transfert de charge ne se produit entre le couple  $\text{Co}(\text{sep})^{3+/2+}$  et l'électrode de diamant non dopée, ni avec le couple  $\text{MV}^{2+/1+}/\text{MV}^{+1/0}$ . La raison avancée par les auteurs pour expliquer cette différence de comportement suivant les couples est donnée sur la figure 1.27. Sur ce diagramme d'énergie, il apparaît que les potentiels standards des couples  $\text{MV}^{2+/1+}/\text{MV}^{+1/0}$  et  $\text{Co}(\text{sep})^{3+/2+}$  se situent dans la bande interdite du matériau, à l'inverse de ceux des couples  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  et  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  qui eux se situent dans la bande de valence du matériau. Dans le cas d'une électrode non dopée, l'obtention de la conductivité de surface nécessite impérativement un alignement entre les potentiels *redox* des couples et la bande de valence du matériau, sans quoi la formation de la couche conductrice de surface est rendue impossible (*transfer doping model*).



**Figure 1.26** : Courbes  $I$ - $V$  d'une électrode non dopée hydrogénée en surface (traits pleins) et d'une électrode fortement dopée bore (cercles) en présence de (a)  $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$  et (c) methyl viologen (MV) [100]



**Figure 1.27** : Positions de potentiels standards de couples *redox* par rapport au diagramme énergétique d'une électrode de diamant non dopée hydrogénée en surface (NEA) [100].

D'une manière plus générale, sur des électrodes modérément ou fortement dopées, la présence de cette couche participe au transfert de charge avec les couples sondes. Comme l'ont conclu Pleskov *et al.*, un phénomène de surface se produit sur les électrodes hydrogénées en présence d'espèces *redox*, qui induit le caractère semi-métallique des électrodes.

Ainsi, cette étude bibliographique concernant le comportement double des électrodes de diamant, à la fois semiconductrices en l'absence de couples sondes, et proches d'un semi-métal en leur présence, a permis de mieux identifier le phénomène. La nature du couple sonde utilisé pour caractériser le comportement électrochimique du matériau est donc primordiale, puisque en plus de ses propriétés sur le transfert de charge (sphère externe, sphère interne, etc...), il peut aussi être à l'origine du comportement semi-métallique de l'électrode.

### f. Bilan du comportement électrochimique des électrodes hydrogénées

Le comportement de ces électrodes «brutes de fabrication» est complexe, et donne lieu à une grande dispersion des résultats dans la littérature. Cette dispersion se retrouve à la fois au niveau des valeurs de potentiel de bandes plates, mais aussi au niveau du transfert de charge avec des espèces *redox*.

De nombreux paramètres influent sur ce comportement électrochimique. On citera les plus importants : l'orientation cristallographique, le dopage, les états de surface, les caractéristiques chimiques de l'interface diamant/électrolyte, ainsi que la nature du couple sonde. A tous ces paramètres se rajoute aussi la présence de la couche conductrice liée aux terminaisons C-H de surface. Par conséquent, il est difficile de définir un comportement électrochimique «standard» des électrodes de diamant «brutes de fabrication».

## 2. Effet des traitements de surface sur la réactivité du matériau

### a. Présentation des traitements

Afin de faire évoluer la chimie de surface des électrodes de diamant, de nombreux travaux présents dans la littérature s'attachent à effectuer des traitements de surface. Ces traitements ont principalement pour objectif d'oxygéner les terminaisons, dans le but d'en estimer les conséquences sur le comportement des électrodes, mais aussi pour faciliter des fonctionnalisations ultérieures de la surface. Il existe plusieurs méthodes pour effectuer des oxydations de surface du diamant, dont les traitements par plasma oxygène, les traitements acides (mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  bouillant) et les traitements anodiques électrochimiques.

Nostu *et al.* [101, 90, 102] ont justement comparé l'effet d'un traitement par plasma d'oxygène (70W, 1 min) et d'un traitement anodique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M, +2,4 V, 60 min). Les caractérisations ont été réalisées par des analyses de surface XPS et sont résumées dans le tableau 1.4. Le traitement oxydant par plasma induit une proportion globale d'oxygène en surface plus importante (20%) que le traitement électrochimique (12%). Le traitement anodique

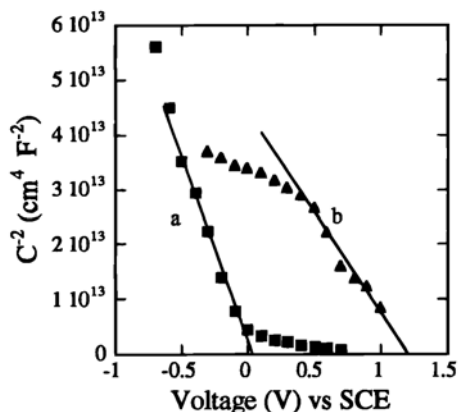
amène quant à lui une plus grande quantité de groupements carbonyles (C=O). Par conséquent, il est important de considérer dans une étude comparative de surfaces oxygénées de diamant la nature du traitement ayant provoqué l'oxydation, puisque celui-ci peut induire une chimie de surface différente.

	O/C ratio (%)	Carboxyl	Carbonyl	Hydroxyl
As-deposited	< 1	×	×	×
Oxygen-plasma pretreated*	~ 20	×	○	○
Electrochemically pretreated*	~ 12	×	⊙	○

**Tableau 1.4** Récapitulatif des groupements oxygénés observés en surface par Nostu *et al.* à la suite de différents traitements oxydants [117]

### b. Effet des traitements oxydants sur la réponse capacitive de l'électrode

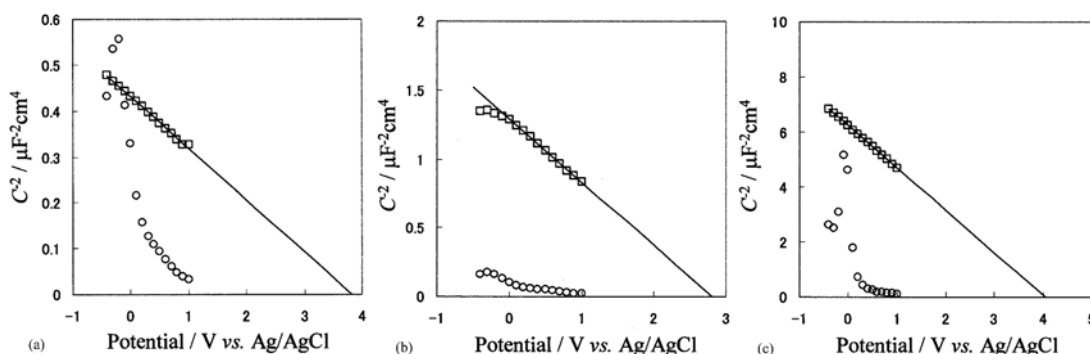
Sur le diamant, comme pour de nombreux autres matériaux semiconducteurs, l'apport en surface de terminaisons oxygénées induit un déplacement positif du potentiel de bandes plates, en partie à cause d'une modification de la chute de potentiel dans la couche d'oxygène adsorbée en surface. Rao *et al.* ont mis en évidence ce phénomène en traitant anodiquement un échantillon (+1,5 V/SCE dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pendant 10 min), et en mesurant un déplacement du  $V_{\text{BP}}$  de +1,2 V (figure 1.28). Ce déplacement s'effectue par ailleurs sans modification notable de la pente. Ce déplacement d'au moins 1 V est observé par de



**Figure 1.28 :** Courbes  $C^{-2}$ -V réalisées dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1M à 1 kHz sur une électrode (a) hydrogénée et (b) à la suite d'un traitement anodique [95]

nombreux autres auteurs à la suite de traitements oxydants, et si les potentiels de bandes plates pour une électrode hydrogénée sont compris entre 0 et 2 V/ENH, des valeurs comprises entre 2 et 4,5 V/ENH sont généralement mesurées pour une électrode oxygénée en surface [103, 89, 104].

Comme sur les surfaces hydrogénées, certains auteurs se sont intéressés à l'effet de l'orientation cristallographique sur la position du potentiel de bandes plates. Une étude de Kondo *et al.* [103] montre que pour une électrode polycristalline anodisée, un  $V_{\text{BP}}$  égal à 2 V/ENH est mesuré, alors que celui-ci est égal à 4 V/ENH sur une face oxydée (111) et 3 V/ENH sur une face oxydée (100) (figure 1.29). Ici aussi, l'orientation cristallographique a une influence sur la position du potentiel de bandes plates.



**Figure 1.29 :** Courbes  $C^{-2}$ -V réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M à 100 Hz sur une électrode (a) polycristalline (b) (111) et (c) (100). Ronds : hydrogénées, carrés : traitées anodiquement [103]

### c. Effet des traitements oxydants sur la réponse électrochimique en présence de couples sondes

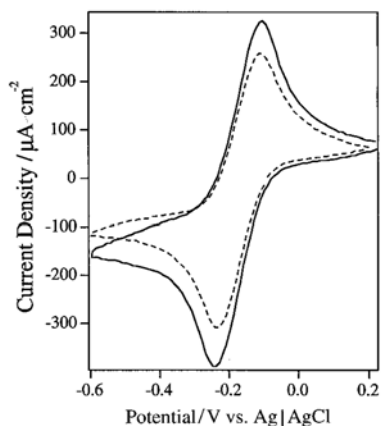
De nombreuses études dans la littérature sont consacrées à l'étude de la réponse électrochimique, en présence de couples sondes *redox*, d'électrodes oxygénées. Le premier effet d'une oxydation de la surface est la perte de la couche conductrice superficielle liée à l'hydrogène, comme l'ont montré Yagi *et al.* [90], mais l'évolution du transfert de charge n'est pas uniquement dépendant de ce phénomène. Nous décrivons par conséquent dans ce paragraphe les principales raisons avancées par les auteurs pour expliquer le comportement électrochimique des électrodes oxydées, même si celles-ci sont parfois contradictoires.

#### i. Effet de la charge du couple sonde

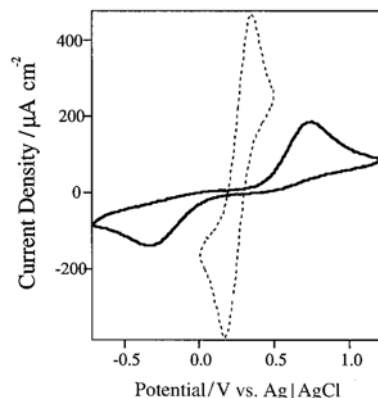
Yagi *et al.* [90] ont comparé le transfert de charge d'une électrode en présence de deux couples chargés positivement,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  et  $\text{Fe}^{3+/2+}$ , et d'un couple chargé négativement,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , avant et après un traitement d'oxygénation plasma (figures 1.30 à 1.32). Pour les couples  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  et  $\text{Fe}^{3+/2+}$ , le traitement n'a, respectivement, soit pas d'effet, soit engendre une amélioration du transfert de charge. A l'inverse, pour le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , une importante dégradation du transfert de charge est observée (tableau 1.5). L'apport en surface de groupements oxygénés peut donc avoir un effet sur la répulsion électrostatique entre l'électrode et un couple chargé négativement, comme pour le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

Pour faire suite aux travaux de Yagi *et al.*, dans une publication de 2001, Notsu *et al.* ont inhibé, par le greffage d'une molécule adéquate (APTES), les seuls groupements hydroxyles (C-OH) sur une surface oxydée. La surface ne présente alors plus que des groupements C=O et C-O-C «disponibles». Le transfert de charge du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  est amélioré à la suite de ce blocage des sites C-OH (figure 1.33). Sur les surfaces oxydées, les sites C-OH semblent jouer un rôle particulier sur le transfert de charge, particulièrement avec les couples chargés négativement. Ces sites, facilement «déprotonables», chargent négativement la surface, à la différence des C=O et C-O-C. Une répulsion électrostatique entre la surface et le couple est donc supposée, d'après les auteurs, être à l'origine de ce phénomène, ce qui rejoint les travaux de Yagi *et al.*

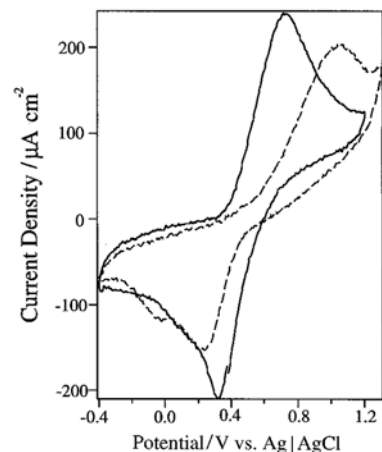
La figure 1.34 résume l'évolution du transfert de charge de différents couples sondes sur une électrode de diamant oxygénée, et fait effectivement apparaître que la charge du couple est déterminante.



**Figure 1.30 :** Courbe *I-V* réalisée en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  avant (pointillés) et après (plein) un traitement plasma oxygène [90]



**Figure 1.31 :** Courbe *I-V* réalisée en présence de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  avant (pointillés) et après (plein) un traitement plasma oxygène [90]

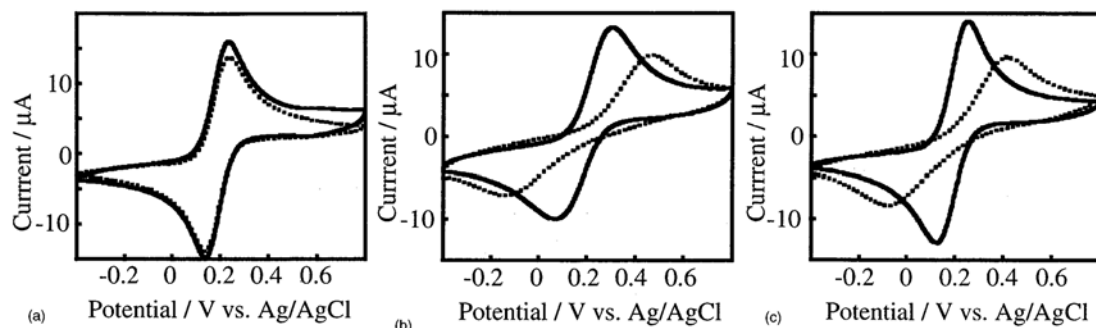


**Figure 1.32 :** Courbe *I-V* réalisée en présence de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  avant (pointillés) et après (plein) un traitement plasma oxygène [90]

	$\Delta E_p/\text{mV}$			
	As-grown diamond	1 min $\text{O}_2$ -plasma treated diamond	Polished GC	1 min $\text{O}_2$ -plasma treated GC
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/2-}$	120	1072	162	103
$\text{IrCl}_6^{3-/2-}$	93	667	87	87
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$	117	135	86	89
$\text{Co}(\text{en})_3^{2+/3+}$	1853	1879	-	-
$\text{Fe}^{2+/3+}$	637	466	327	84

<sup>a</sup> Sweep rate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

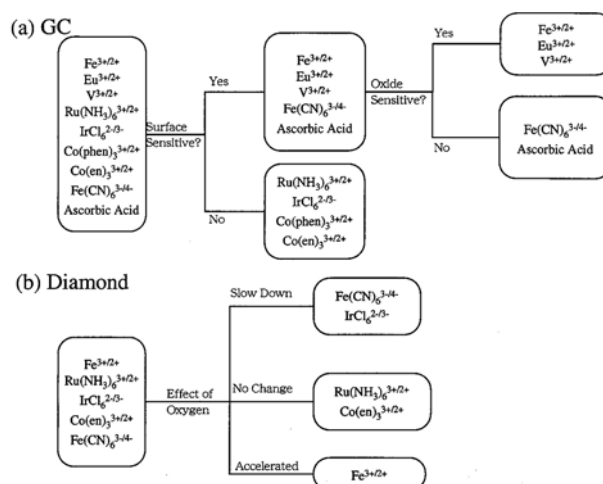
**Tableau 1.5 :** Comparaison des  $\Delta E_p$  mesurés à l'aide de différents couples *redox* sur des électrodes de diamant et de carbone vitreux avant et après un traitement d'oxygénation par plasma [90]



**Figure 1.33 :** Courbes *I-V* en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  pour une électrode (a) hydrogénée (b) oxygénée plasma et (c) anodisée. En pointillés, avant le greffage APTES, en traits pleins, après le greffage [70]

ii. Effet de la présence de carbone  $sp^2$ 

La surface des électrodes de diamant peut présenter une certaine proportion d'impuretés graphitiques. Plusieurs travaux attribuent l'évolution du transfert de charge à la présence ou à la perte de ces impuretés, «révélées» lors des traitements oxydant [86]. Cette hypothèse est néanmoins controversée. C'est pourquoi, en se basant sur des résultats de McCreery *et al.* [93, 105, 92, 76], Notsu *et al.* ont comparé le comportement de différents couples sondes sur une électrode de diamant et sur une électrode de carbone vitreux, à la suite d'un traitement oxydant. Leurs résultats sont donnés dans le tableau 1.5 et dans la figure 1.34. Cette comparaison indique que les traitements oxydants ne provoquent pas les mêmes évolutions du transfert de charge sur les carbones  $sp^3$  du diamant que sur les carbones  $sp^2$  du carbone vitreux. Par conséquent, selon ces auteurs, la formation éventuelle de phases graphitiques lors du traitement oxydant n'est pas responsable de l'évolution de la réponse de l'électrode de diamant.



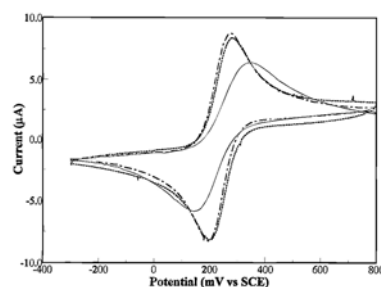
**Figure 1.34** : Classement de la réactivité de différentes espèces redox avec le diamant et le carbone vitreux [90]

iii. Evolution du transfert de charge en présence du couple sonde  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 

Comme pour les électrodes hydrogénées, nous reprenons ici comme exemple particulier le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ . Si nous avons montré précédemment que la charge du couple a une influence sur le transfert de charge à la suite du traitement oxydant, d'autres raisons sont avancées par les auteurs pour expliquer l'évolution du comportement des électrodes de diamant. De plus, des résultats contradictoires quant à l'évolution du transfert de charge avec ce couple sont exposés dans la littérature.



Les travaux de Granger & Swain [88] ont porté sur l'effet de traitement anodiques et de traitement de réhydrogénation. Les courbes  $I-V$  obtenues avec trois électrodes (as-grown, anodisée et réhydrogénée) en présence du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  montrent qu'après une anodisation, effectuée par balayage entre -1 V/ECS et +2 V/ECS dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, le  $\Delta E_p$  augmente de 70 mV jusqu'à une valeur de 200 mV (figure 1.35). A la suite d'un traitement de réhydrogénation plasma, cet écart se réduit à 84 mV. L'apparition de terminaisons oxygénées (vérifiées par XPS) inhibe le transfert de charge, alors que celui-ci est

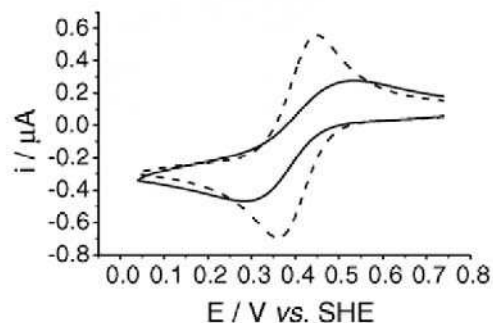


**Figure 1.35 :** Courbes  $I-V$  dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  0.1mM dans KCl 1M (pH=7.2) avec (---) électrode as-grown, (—) électrode anodisée et (- · - ·) électrode réhydrogénée après un lavage acide [88].

activé en présence de terminaisons hydrogénées. Les auteurs ont donc conclu dans cette étude que le transfert de charge avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  se fait par des sites spécifiques en surface, qui sont liés à l'hydrogène de surface, et qui sont bloqués lorsque la surface est oxygénée. Cette hypothèse est soutenue par les travaux de Tryk *et al.* [89], dans lesquels des traitements anodiques et des traitements plasma provoquent aussi un diminution importante du transfert de charge.

Duo *et al.* [106] ont aussi montré une dégradation de la réponse électrochimique avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  à la suite de traitements anodiques (le  $\Delta E_p$  passe de 240 mV sur la surface hydrogénée à 620 mV après des traitements anodiques). Cependant, dans cette étude, la diminution du transfert de charge n'est pas attribuée à la modification des terminaisons de surface, mais à une diminution des porteurs de charges situés dans les joints de grains, sous la forme de phases graphitiques.

Tous ces travaux montrent qu'un traitement oxydant (anodique ou par plasma d'oxygène) provoque une dégradation du transfert de charge avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Néanmoins, dans des travaux de McEvoy *et al.* [91], des courbes  $I-V$  ont été réalisées sur un matériau non traité, à la suite de traitements anodiques faibles (+1,24 V/ESH pendant 60s) et après une procédure d'abrasion. Les traitements anodiques et d'abrasion de la surface améliorent



**Figure 1.36 :** Courbes  $I-V$  d'une électrode avant (trait plein) et après (pointillés) un traitement d'anodisation dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  2 mM / KCl 0,1 M [91]

le transfert de charge de l'électrode avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Le  $\Delta E_p$  passe de 200 mV à 90 mV à la

suite du traitement anodique (figure 1.36). Une réduction sensible mais moins importante a aussi été observée à la suite du traitement d'abrasion, qui induit une plus faible augmentation de la proportion d'oxygène en surface. Les analyses XPS réalisées sur l'électrode ayant subi l'abrasion ont montré, en plus de l'augmentation du ratio d'oxygène, une diminution de la contamination hydrocarburée physisorbée (CHx) en surface, courante sur les matériaux polycristallins «bruts de fabrication». Les auteurs attribuent l'amélioration du transfert de charge à cette diminution des groupements CHx en surface. Cette amélioration du transfert de charge a par ailleurs aussi été observée par Goeting *et al.* [107] à la suite d'un traitement anodique.

Ces études menées avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  indiquent que de nombreux points relatifs à la réactivité de ce couple avec le matériau sont encore sujets à discussion. Il existe à la fois des divergences au niveau de la réversibilité du couple pour une électrode à l'état hydrogéné, mais aussi des comportements opposés en apparence à la suite de traitements oxydants.

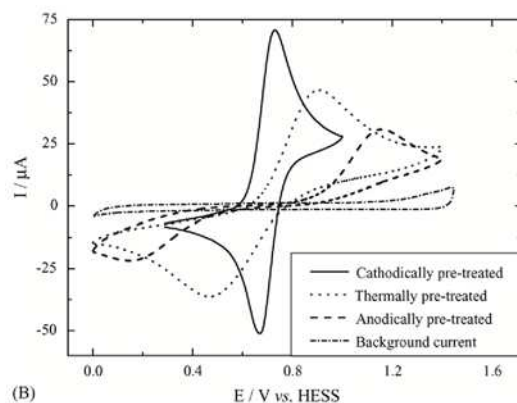
#### *iv. Bilan des traitements oxydants*

La répulsion électrostatique entre les couples chargés négativement et la surface «C-O» du diamant représente une des grandes tendances dans la littérature pour expliquer l'évolution du transfert de charge (dégradation avec les couples chargés négativement, et amélioration avec les couples chargés positivement). Cet effet a été montré de nombreuses fois, et à différents pH. Cependant, lorsque l'on regarde précisément le comportement d'un seul couple comme le  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , cet effet de répulsion n'est pas le seul avancé par les auteurs. La présence d'impuretés en surface est aussi proposée par certains, contredite par d'autres, tout comme l'inhibition de sites spécifiques au transfert de charge avec ce couple. De plus, si une grande partie des auteurs signale une dégradation du transfert avec ce couple, certains observent une amélioration de celui-ci. L'effet des traitements oxydants (anodiques ou par plasma d'oxygène) n'est donc pas réellement arrêté dans la littérature, et on peut proposer que cette hétérogénéité des résultats provienne de la grande variété des traitements et des caractéristiques initiales des échantillons.

### **3. Effets des traitements cathodiques**

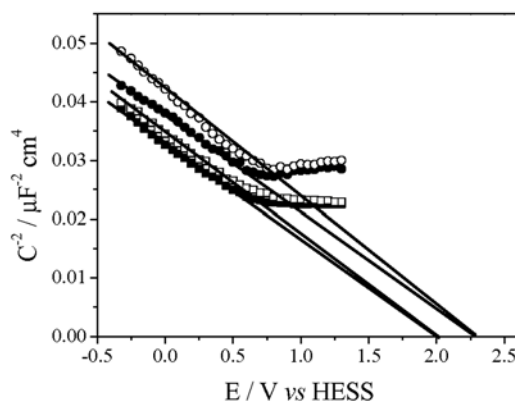
La littérature fait aussi état d'autres traitements, dont l'objectif n'est pas l'oxydation de la surface, parmi lesquels peuvent être cités les traitements cathodiques et les traitements de désorption d'hydrogène.

Salazar-Banda *et al.* [108] ont étudié l'effet de traitements cathodiques (-3 V/ENH pendant 30 min dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M) sur la réponse d'une électrode fortement dopée hydrogénée. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à la suite d'un traitement anodique (+3 V/ENH pendant 30 min dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M) et d'un traitement thermique d'oxydation de la surface (figure 1.37). Alors que les traitements oxydants provoquent une dégradation du transfert de charge avec le couple sonde Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>, le traitement cathodique améliore au contraire son comportement. D'autres travaux réalisés par la même équipe [109] confirment cette cinétique de transfert de charge à la suite d'un traitement cathodique. Cependant, dans les deux cas, la courbe *I-V* réalisée sur l'électrode hydrogénée n'est pas présentée.



**Figure 1.37 :** Courbes *I-V* réalisées en présence de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> avec une électrode traitée cathodiquement, anodiquement et thermiquement [108]

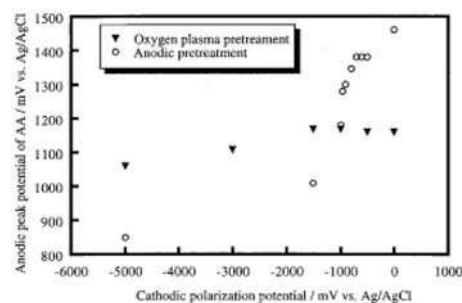
Des mesures de capacités interfaciales (figure 1.38) ont aussi été réalisées par les auteurs à la suite du traitement cathodique, et comparées à celles obtenues à la suite d'un traitement anodique. Le traitement cathodique induit un potentiel de bandes plates plus négatif (différence de 250 mV). Comme l'indiquent les auteurs, cette différence n'est pas très importante comparée à celle pouvant être obtenue à la suite d'autres traitements, mais ce phénomène peut être pris en compte afin d'expliquer la différence du comportement du couple Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> à la suite de ces deux traitements.



**Figure 1.38 :** Courbes *C*<sup>2</sup>-*V* réalisées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à l'aide d'une électrode traitée anodiquement (ronds) et d'une électrode traitée cathodiquement (carrés), pour deux fréquences (15 kHz et 5 kHz) [109]

Ces résultats sont confortés par ceux obtenus par Marken *et al.* [110], dans lesquels les auteurs exposent un comportement plus réversible avec le couple Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> à la suite d'un traitement cathodique (cycle entre 0 et -2 V/SCE dans HNO<sub>3</sub> 1M) qu'à la suite de traitements oxydants. Néanmoins, les mêmes traitements ne provoquent pas d'évolution du transfert de charge avec le couple Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup>.

Notsu *et al.* [102] révèlent l'effet de traitements cathodiques sur la cinétique de transfert de charge d'une électrode avec l'acide ascorbique, lorsque ceux-ci sont réalisés à la suite d'un traitement oxydant. Le graphique de la figure 1.39 détaille l'évolution du pic d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction du potentiel utilisé durant le traitement cathodique (30 min dans  $\text{HClO}_4$  0,1M). Pour les deux surfaces oxydées (soit par plasma d'oxygène, soit par anodisation), une diminution de la position du pic d'oxydation est notée lorsque le potentiel du traite-



**Figure 1.39** : Position du pic d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction du potentiel utilisé lors d'un traitement cathodique, effectué sur une électrode au préalable oxydée par anodisation (ronds) ou traitement plasma (triangles) [102]

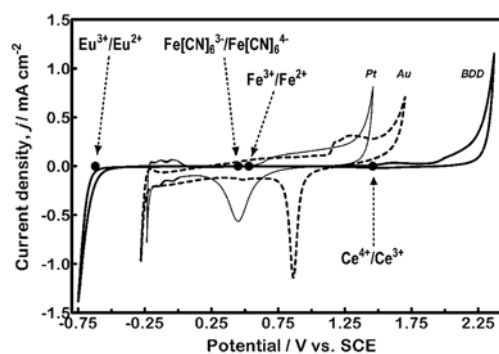
ment cathodique augmente, mais cette diminution est nettement plus importante pour la surface anodisée. Les auteurs soulignent par ailleurs que le traitement cathodique ne fait pas diminuer la proportion d'oxygène en surface. Ces traitements engendrent une réduction et non une élimination des groupements oxygénés de surface, par exemple une réduction des  $\text{C}=\text{O}$  en  $\text{C}-\text{OH}$ . Cette évolution de la nature des groupements a alors un effet direct sur la réactivité de l'électrode avec l'acide ascorbique.

Ces différents exemples tirés de la littérature informent sur l'effet des traitements cathodiques. Effectués directement sur une surface hydrogénée, ils confèrent au matériau une meilleure réactivité. Effectués à la suite d'un traitement oxydant, ils provoquent une modification de la nature des groupements oxygénés en surface, sans pour autant en diminuer fortement la proportion. Cependant, il est important de noter que la littérature sur ces traitements est beaucoup moins fournie que pour les traitements anodiques.

#### 4. Réactivité de la surface avec le couple très oxydant $\text{Ce}^{4+/3+}$

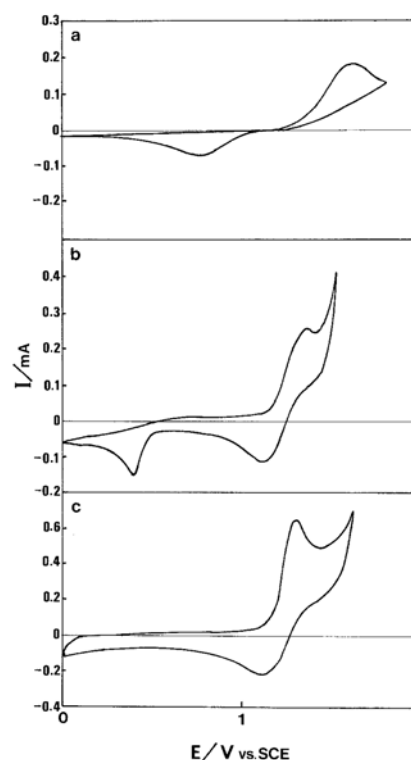
Dans les travaux de ce manuscrit, le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  a été utilisé pour caractériser la réponse des électrodes à la suite des traitements électrochimiques, ainsi qu'un autre couple sonde moins conventionnel, le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ .

Ce couple est régulièrement utilisé en chimie analytique comme agent oxydant, mais aussi en électrochimie des semiconducteurs car son potentiel très élevé lui permet de jouer le rôle d'injecteur de trous. Selon le milieu, son potentiel redox peut évoluer, de 1,70 V/ESH dans HClO<sub>4</sub> 1M, à 1,61 V/ESH dans HNO<sub>3</sub> 1M, et 1,44 V/ESH dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M [111].



**Figure 1.40 :** Comparaison de courbes *I-V* pour des électrodes de diamant, platine et or dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et localisation des potentiels standard de réduction de différents couples [116].

Dans le cas du diamant, l'intérêt d'utiliser cette espèce réside dans son potentiel *redox* très élevé, qui le situe proche de la bande de valence du matériau, lorsque celui-ci est hydrogéné. La différence d'environ 0,8 V entre le potentiel *redox* de ce couple et de celui du Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> justifie donc l'utilisation en parallèle de ces deux espèces. La figure 1.40 compare la position du potentiel d'équilibre de ce couple par rapport à ceux d'autres couples sondes, sur des électrodes de diamant, or et platine. Par ailleurs, comme de nombreux travaux ont montré que la charge négative du couple Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> pouvait avoir une influence sur son transfert de charge, la charge positive du couple Ce<sup>4+/3+</sup> présente un avantage certain.



**Figure 1.41 :** Courbes *I-V* d'électrode de (a) diamant dopé bore, (b) platine et (c) carbone vitreux en présence de Ce<sup>3+</sup> 3 mM dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M [112].

Concernant la réactivité de ce couple avec les électrodes de diamant, les travaux présents dans la littérature sont peu nombreux. On peut toutefois citer les études de Ferro *et al.* [111], de Maeda *et al.* [112] ainsi que ceux de Pleskov *et al.* [113]. Dans les trois cas, l'étude a été menée principalement sur l'effet des concentrations en cérium et sur l'effet de la nature de l'électrolyte. Le couple cérium présente dans tous les cas un transfert de charge non réversible, avec un écart entre les pics d'oxydation et de réduction au

moins supérieur à 0,8 V [112] et généralement compris autour de 1,0 V [111, 113]. Ce comportement lent est lié à la mise en jeu d'un état adsorbé, qui semble être défavorable avec une électrode de diamant [113].

## CONCLUSION

Cette partie bibliographique présente une revue des principales caractéristiques du diamant dopé bore en tant qu'électrode. La nature des terminaisons de surface apparaît comme essentielle dans la réactivité du matériau. Les propriétés physico-chimiques de surface en sont fortement dépendantes ainsi que le comportement électrochimique.

Lorsque l'électrode est hydrogénée, soit en sortie de croissance CVD, soit par un traitement par plasma d'hydrogène, elle présente une affinité électronique négative. Grâce à cette propriété et à la présence d'adsorbats, un phénomène de surface menant à la formation d'une couche conductrice superficielle se produit, sur un matériau dopé ou non, polycristallin ou non. En général, lorsque la surface est complètement oxydée à la suite de traitements, il est admis que cette couche disparaît. Néanmoins, de récents travaux ont fait état d'une nouvelle couche conductrice de surface sur une électrode ne présentant plus de terminaisons oxygénées.

Du point de vue de la réactivité électrochimique du matériau, cette couche conductrice est très importante et peut expliquer en partie la contradiction observée entre le comportement de type semi-conducteur des électrodes en l'absence d'espèces *redox*, et le comportement semi-métallique en leur présence. Cependant, d'autres facteurs influent sur la réponse électrochimique du matériau hydrogéné, qui dépend à la fois des caractéristiques de l'électrode mais aussi des caractéristiques des couples sondes. La prise en compte de tous ces facteurs (dopage, orientation cristallographique, état de la surface, potentiel du couple *redox*) explique la grande dispersion des valeurs mesurées dans la littérature, à la fois au niveau du potentiel de bandes plates, mais aussi au niveau des cinétiques de transfert de charge. Tous ces paramètres participent à la complexité du comportement électrochimique des électrodes «brutes de fabrication».

Lorsque la nature des terminaisons de surface est modifiée à la suite d'un traitement, la littérature est exhaustive d'exemples de modification du transfert de charge avec différents couples sondes. Cependant, le sens de l'évolution de ce transfert (dégradation ou amélioration) ne fait pas l'unanimité. Dans le cas de traitements oxydant, la perte de la couche conductrice de surface n'explique pas à elle seule la modification de la réponse de l'électrode. La nature des groupements oxygénés joue un rôle déterminant

sur le transfert de charge, notamment du fait de la répulsion électrostatique qu'ils peuvent engendrer en surface, mais de nombreux auteurs évoquent aussi le rôle d'impuretés (graphite), de sites spécifiques, de phénomènes d'adsorption préférentielle pour expliquer la réactivité des électrodes.

Ce rappel non exhaustif de la littérature sur les électrodes de diamant, et plus particulièrement de leur comportement électrochimique, montre la difficulté sur ce matériau de maîtriser tous les paramètres qui gouvernent le transfert de charge à l'interface diamant/électrolyte. Il est donc essentiel dans une étude comme celle-ci de définir précisément l'état de départ de l'échantillon, afin de pouvoir par la suite estimer précisément l'évolution du transfert de charge à la suite de traitements.

## Références

- [1] M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego, and N. M. Everitt, "Thin-film diamond by chemical-vapor-deposition methods" *Chemical Society Reviews* **23** (Feb., 1994) 21–30.
- [2] C. Levy-Clement, "Semiconducting and metallic boron-doped diamond electrodes" in *Diamond Electrochemistry*, A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, and D. A. Tryk, eds., pp. 80–114. Elsevier Science, Amsterdam, 2005.
- [3] T. Kociniewski, J. Barjon, M. A. Pinault, F. Jomard, A. Lusso, D. Ballutaud, O. Gorochoy, J. M. Laroche, E. Rzepka, J. Chevallier, and C. Saguy, "n-type cvd diamond doped with phosphorus using the mocvd technology for dopant incorporation" *Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science* **203** (Sept., 2006) 3136–3141.
- [4] T. N. Rao, A. Fujishima, and J. C. Angus, "Historical survey of diamond electrodes" in *Diamond Electrochemistry*, A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, and D. A. Tryk, eds., pp. 1–10. Elsevier Science, Amsterdam, 2005.
- [5] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, and J. Achard, "Cvd diamond films: from growth to applications" *Current Applied Physics* **1** (Dec., 2001) 479–496.
- [6] M. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi, and H. Sakairi, "Electrical conductivity of nitrogen and argon implanted diamond" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **209-210** (1983), no. Part 2, 1129–1133.
- [7] Y. V. Pleskov, A. Y. Sakharova, M. D. Krotova, L. L. Bouilov, and B. V. Spitsyn, "Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **228** (Aug., 1987) 19–27.
- [8] J. S. Xu, M. C. Granger, Q. Y. Chen, J. W. Strojek, T. E. Lister, and G. M. Swain, "Boron-doped diamond thin-film electrodes" *Analytical Chemistry* **69** (Oct., 1997) A591–A597.
- [9] J. S. Xu, Q. Y. Chen, and G. M. Swain, "Anthraquinonedisulfonate electrochemistry: A comparison of glassy carbon, hydrogenated glassy carbon, highly oriented pyrolytic graphite, and diamond electrodes" *Analytical Chemistry* **70** (Aug., 1998) 3146–3154.
- [10] T. N. Rao, I. Yagi, T. Miwa, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Electrochemical oxidation of nadh at highly boron-doped diamond electrodes" *Analytical Chemistry* **71** (July, 1999) 2506–2511.
- [11] E. Popa, H. Notsu, T. Miwa, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at anodized diamond thin film electrodes" *Electrochemical And Solid State Letters* **2** (Jan., 1999) 49–51.
- [12] M. D. Koppang, M. Witek, J. Blau, and G. M. Swain, "Electrochemical oxidation of polyamines at diamond thin-film electrodes" *Analytical Chemistry* **71** (Mar., 1999) 1188–1195.
- [13] T. N. Rao and A. Fujishima, "Recent advances in electrochemistry of diamond" *Diamond and Related Materials* **9** (2000), no. 3-6, 384–389.



- [14] P.-A. Michaud, C. Comninellis, W. Haenn, A. Perret, J. Iniesta, M. Fryda, and L. Schaefer, "Electrochemical synthesis of inorganic and organic compounds with boron-doped diamond electrodes" *Proceedings - Electrochemical Society 2001-23* (2001) 87–96.
- [15] J. Carey, C. Christ, and S. Lowery, "Us patent 5399".
- [16] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, and C. Comninellis, "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **150** (2003) D79–D83.
- [17] P. Rychen, L. Pupunat, W. Haenni, and A. Perret, "Electrochemical water treatment potential with boron doped diamond electrodes" *Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry* **42** (2002) 488–492.
- [18] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, and C. Comninellis, "Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **507** (July, 2001) 206–214.
- [19] M. Fryda, T. Matthee, S. Mulcahy, A. Hampel, L. Schaefer, and I. Troester, "Fabrication and application of diachem electrodes" *Advances in Science and Technology (Faenza, Italy)* **39** (2003) 225–235.
- [20] M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, C. P. Klages, A. Perret, W. Haenni, C. Comninellis, and D. Gandini, "Properties of diamond electrodes for wastewater treatment" *New Diamond And Frontier Carbon Technology* **9** (1999), no. 3, 229–240.
- [21] P.-A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, and C. Comninellis, "Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes" *Journal of Applied Electrochemistry* **33** (2003) 151–154.
- [22] S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni, and A. Perret, "Chlorine evolution at highly boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **147** (2000), no. 7, 2614–2619.
- [23] R. G. Compton, F. Marken, C. H. Goeting, R. A. J. McKeown, J. S. Foord, G. Scarsbrook, R. S. Sussmann, and A. J. Whitehead, "Sonochemical production of hydrogen peroxide at polished boron-doped diamond electrodes" *Chemical communications* (Sept., 1998) 1961–1962.
- [24] F. L. Qiu, R. G. Compton, F. Marken, S. J. Wilkins, C. H. Goeting, and J. S. Foord, "Laser activation voltammetry: Selective removal of reduced forms of methyl viologen deposited on glassy carbon and boron-doped diamond electrodes" *Analytical Chemistry* **72** (June, 2000) 2362–2370.
- [25] J. Field, "The properties of natural and synthetic diamond".
- [26] P. Koidl and C. Klages, "Optical applications of polycrystalline diamond" *Diamond and Related Materials* **1** (1992) 1065–1074.
- [27] R. S. Sussmann, G. A. Scarsbrook, C. J. H. Wort, and R. M. Wood, "Laser damage testing of cvd-grown diamond windows" *Diamond and Related Materials* **3** (Aug., 1994) 1173–1177.

- [28] P. Gielisse *Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg* (1996) 281–296.
- [29] W. Fan *Applications of Diamond Films & Related Materials, Gaithersburg* (1995) 533–536.
- [30] Y. Aikawa *Advances in New Diamond Science and Technology, Kobe* (1994) 679.
- [31] L. Y. S. Pang, S. S. M. Chan, C. Johnston, P. R. Chalker, and R. B. Jackman, “High temperature polycrystalline diamond metal-insulator-semiconductor field-effect-transistor” *Diamond and Related Materials* **6** (Mar., 1997) 333–338.
- [32] H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, and M. Iida, “Electrical properties of schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond (001) film” *Applied Physics Letters* **67** (1995), no. 24, 3596–3598.
- [33] C. E. Nebel, “Electronic properties of cvd diamond” *Semiconductor Science and Technology* **18** (2003), no. 3, S1–S11.
- [34] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, “Origin of surface conductivity in diamond” *Physical Review Letters* **85** (Oct., 2000) 3472–3475.
- [35] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, and K. Kajimura, “Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films” *Journal of Applied Physics* **81** (Jan., 1997) 744–753.
- [36] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Resistivity of chemical vapor deposited diamond films” *Applied Physics Letters* **55** (1989), no. 10, 975–977.
- [37] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond” *Applied Physics Letters* **55** (Oct., 1989) 1391–1393.
- [38] J. Shirafuji and T. Sugino, “Electrical properties of diamond surfaces” *Diamond and Related Materials* **5** (May, 1996) 706–713.
- [39] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, “Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by hall measurements” *Applied Physics Letters* **68** (1996), no. 3, 376–378.
- [40] A. Bergmaier, G. Dollinger, A. Aleksov, P. Gluche, and E. Kohn, “Deuterium depth profiles at cvd diamond surfaces” *Surface Science* **481** (June, 2001) L433–L436.
- [41] J. Ristein, “Electronic properties of diamond surfaces – blessing or curse for devices?” *Diamond and Related Materials* **9** (2000), no. 3-6, 1129–1137.
- [42] S. Ri, K. Tashiro, S. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kimura, T. Kurosu, and M. Iida, “Hall effect measurements of surface conductive layer on undoped diamond films in no<sub>2</sub> and nh<sub>3</sub> atmospheres” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 3492.
- [43] L. Ley, J. Ristein, F. Meier, M. Riedel, and P. Strobel, “Surface conductivity of the diamond: A novel transfer doping mechanism” *Physica B* **376-377** (2006) 262.

- [44] J. Ristein, M. Riedel, and L. Ley, “Electrochemical Surface Transfer Doping” *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2004), no. 10, E315–E321.
- [45] C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Watanabe, and T. Yamamoto, “Electronic properties of h-terminated diamond in electrolyte solutions” *Journal of Applied Physics* **99** (2006), no. 3, 033711.
- [46] D. Shin, H. Watanabe, and C. E. Nebel, “Electrochemical characterization of intrinsic hydrogen terminated single crystalline CVD diamond” *Physica Status Solidi A: Applied Research* **202** (2005), no. 11, 2104–2109.
- [47] C. E. Nebel, C. Sauerer, F. Ertl, M. Stutzmann, C. F. O. Graeff, P. Bergonzo, O. A. Williams, and R. Jackman, “Hydrogen-induced transport properties of holes in diamond surface layers” *Applied Physics Letters* **79** (Dec., 2001) 4541–4543.
- [48] J. Ristein, “Surface science of diamond: Familiar and amazing” *Surface Science* **600** (Sept., 2006) 3677–3689.
- [49] S. Kono, M. Shiraishi, T. Goto, T. Abukawa, M. Tachiki, and H. Kawarada, “An electron-spectroscopic view of cvd diamond surface conductivity” *Diamond and Related Materials* **14** (2005), no. 3-7, 459–465.
- [50] D. Takeuchi, H. Kato, G. S. Ri, T. Yamada, P. R. Vinod, D. Hwang, C. E. Nebel, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Direct observation of negative electron affinity in hydrogen-terminated diamond surfaces” *Applied Physics Letters* **86** (2005), no. 15, 152103.
- [51] J. Ristein, “Surface transfer doping of diamond” *Journal of physics d: applied physics* **39** (2006) R71.
- [52] F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, “Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces” *Physical Review B* **64** (Oct., 2001) 165411.
- [53] J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, E. Snidero, and P. Bergonzo, “Capacitance–voltage studies of al-schottky contacts on hydrogen-terminated diamond” *Applied Physics Letters* **81** (2002), no. 4, 637–639.
- [54] C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, and H. Watanabe, “Surface electronic properties of h-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes” *Physica Status Solidi A: Applied Research* **203** (2006) 3273–3298.
- [55] H. Gerischer, “Physical chemistry” vol. IX A, p. 463. Academic Press, 1970.
- [56] M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, “The impact of ozone on the surface conductivity of single crystal diamond” *Diamond and Related Materials* **13** (Apr., 2004) 746–750.
- [57] M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, “Recovery of surface conductivity of h-terminated diamond after thermal annealing in vacuum” *Physical Review B* **69** (Mar., 2004) 125338.
- [58] J. Alvarez, J. P. Kleider, E. Snidero, P. Bergonzo, D. Tromson, and C. Mer, “On the metastability of the surface conductivity in hydrogen-terminated polycrystalline cvd diamond” *Diamond and Related materials* **13** (2004), no. 4-8, 751–754.
- [59] S.-G. Ri, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Yamasaki, H. Okushi, B. Rezek, and C. E. Nebel, “Surface conductive layers on oxidized (111) diamonds” *Applied Physics Letters* **87** (2005) 262107/1–262107/3.

- [60] S.-G. Ri, C. E. Nebel, D. Takeuchi, B. Rezek, N. Tokuda, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Surface conductive layers on (111) diamonds after oxygen treatments" *Diamond and Related Materials* **15** (2006), no. 4-8, 692–697.
- [61] S. G. Ri, D. Takeuchi, C. E. Nebel, N. Tokuda, Y. Yamazaki, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Surface electronic properties on boron doped (111) cvd homoepitaxial diamond films after oxidation treatments" *Diamond And Related Materials* **16** (Apr., 2007) 831–835.
- [62] S. Sque, R. Jones, and P. Briddon, "Hydrogenation and oxygenation of the (100) diamond surface and the consequences for transfer doping" *Physica Status Solidi A: Applied Research* **202** (2005), no. 11, 2091–2097.
- [63] Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, "Synthetic semiconductor diamond electrodes: electrochemical characteristics of homoepitaxial boron-doped films grown at the (111), (110), and (100) faces of diamond crystals" *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* **40** (2004) 886–892.
- [64] G. Kern, J. Hafner, J. Furthmuller, and G. Kresse, "(2 x 1) reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the diamond (100) and (111) surfaces" *Surface Science* **352-354** (May, 1996) 745–749.
- [65] Z. Jing and J. L. Whitten, "Ab initio studies of h chemisorption on c(100) surface" *Surface Science* **314** (July, 1994) 300–306.
- [66] T. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H. G. Busmann, W. Zimmermannedling, and S. Lauer, "Stability, reconstruction, and electronic-properties of diamond (100) and (111) surfaces" *Physical Review B* **48** (Dec., 1993) 18189–18202.
- [67] T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato, "Vapor-phase oxidation of diamond surfaces in o<sub>2</sub> studied by diffuse-reflectance fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopy" *Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions* **89** (Oct., 1993) 3635–3640.
- [68] R. Klauser, J.-M. Chen, T. J. Chuang, L. M. Chen, M. C. Shih, and J. C. Lin, "The interaction of oxygen and hydrogen on a diamond c(111) surface: a synchrotron radiation photoemission, leed and aes study" *Surface Science* **356** (June, 1996) L410–L416.
- [69] F. K. de Theije, M. F. Reedijk, J. Arsic, W. J. P. van Enckevort, and E. Vlieg, "Atomic structure of diamond 111 surfaces etched in oxygen water vapor" *Phys. Rev. B* **64** (Aug., 2001) 085403–.
- [70] H. Notsu, T. Fukazawa, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Hydroxyl groups on boron-doped diamond electrodes and their modification with a silane coupling agent" *Electrochemical and Solid-State Letters* **4** (Mar., 2001) H1–H3.
- [71] F. Maier, R. Graupner, M. Hollering, L. Hammer, J. Ristein, and L. Ley, "The hydrogenated and bare diamond (110) surface: a combined leed-, xps-, and arpes study" *Surface Science* **443** (Dec., 1999) 177–185.
- [72] K. Bobrov, H. Shechter, A. Hoffman, and M. Folman, "Molecular oxygen adsorption and desorption from single crystal diamond (1 1 1) and (1 1 0) surfaces" *Applied Surface Science* **196** (Aug., 2002) 173–180.

- [73] R. Tenne and C. Levy-Clement, "Diamond electrodes" *Israel Journal Of Chemistry* **38** (1998), no. 1-2, 57–73.
- [74] M. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. Koppang, J. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. Strojek, and G. Swain, "Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes" *Analytical Chemistry* **72** (2000), no. 16, 3793–3804.
- [75] K. R. Kneten and R. L. McCreery, "Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy-carbon electrodes" *Analytical Chemistry* **64** (Nov., 1992) 2518–2524.
- [76] P. H. Chen, M. A. Fryling, and R. L. McCreery, "Electron-transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces - the role of specific surface sites" *Analytical Chemistry* **67** (Sept., 1995) 3115–3122.
- [77] S. Ranganathan, T. C. Kuo, and R. L. McCreery, "Facile preparation of active glassy carbon electrodes with activated carbon and organic solvents" *Analytical Chemistry* **71** (Aug., 1999) 3574–3580.
- [78] M. C. Granger, J. Xu, J. W. Strojek, and G. M. Swain, "Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography" *Analytica Chimica Acta* **397** (Oct., 1999) 145–161.
- [79] P. Bouamrane, A. Tadjeddine, J. E. Butler, R. Tenne, and C. LevyClement, "Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **405** (Apr., 1996) 95–99.
- [80] H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson, and J. C. Angus, "Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes" *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1996), no. 6, L133–L136.
- [81] N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, and R. Kalish, "Electrochemical behavior of boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **143** (Oct., 1996) L238–L240.
- [82] Z. Y. Wu, T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Observation of electrochemical c-60 reduction of a diamond thin film electrode at room temperature" *Chemistry Letters* (June, 1998) 503–504.
- [83] L. F. Li, D. Totir, B. Miller, G. Chottiner, A. Argoitia, J. C. Angus, and D. Scherson, "The electrochemistry of boron-doped diamond films on single crystal diamond in li+-based solid polymer electrolyte in ultrahigh vacuum" *Journal Of The American Chemical Society* **119** (Aug., 1997) 7875–7876.
- [84] M. Yoshimura, K. Honda, T. Kondo, R. Uchikado, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes" *Diamond and Related Materials* **11** (Jan., 2002) 67–74.
- [85] Y. V. Pleskov, "Electrochemistry of diamond: A review" *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* **38** (2002) 1275–1291.

- [86] I. Duo, A. Fujishima, and C. Comninellis, "Electron transfer kinetics on composite diamond (sp<sup>3</sup>)-graphite (sp<sup>2</sup>) electrodes" *Electrochemistry Communications* **5** (Aug., 2003) 695–700.
- [87] S. Alehashem, F. Chambers, J. W. Strojek, G. M. Swain, and R. Ramesham, "Cyclic voltammetric studies of charge-transfer reactions at highly boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes" *Analytical Chemistry* **67** (Sept., 1995) 2812–2821.
- [88] M. C. Granger and G. M. Swain, "The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999) 4551–4558.
- [89] D. A. Tryk, K. Tsunozaki, T. N. Rao, and A. Fujishima, "Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen" *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 1804–1809.
- [90] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (Sept., 1999) 173–178.
- [91] J. P. McEvoy and J. S. Foord, "Direct electrochemistry of blue copper proteins at boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* **50** (May, 2005) 2933–2941.
- [92] R. DeClements, G. Swain, T. Dallas, M. Holtz, R. Herrick, and J. Stickney, "Electrochemical and surface structural characterization of hydrogen plasma treated glassy carbon electrodes" *Langmuir* **12** (1996), no. 26, 6578–6586.
- [93] P. H. Chen and R. L. McCreery, "Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification" *Analytical Chemistry* **68** (Nov., 1996) 3958–3965.
- [94] J. C. Angus, H. B. Martin, U. Landau, Y. E. Evstefeeva, B. Miller, and N. Vinokur, "Conducting diamond electrodes: Applications in electrochemistry" *New Diamond And Frontier Carbon Technology* **9** (1999), no. 3, 175–187.
- [95] T. N. Rao, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Band-Edge Movements of Semiconducting Diamond in Aqueous Electrolyte Induced by Anodic Surface Treatment" *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999), no. 2, 680–684.
- [96] L. Boonma, T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Observation of photocurrent from band-to-band excitation of semiconducting p-type diamond thin film electrodes" *Journal of The Electrochemical Society* **144** (1997), no. 6, L142–L145.
- [97] S. C. Eaton, Y. E. Evstefeeva, J. C. Angus, A. B. Anderson, and Y. V. Pleskov, "Sulfur-doped n-type diamond: Preparation and electrochemical properties" *Russian Journal Of Electrochemistry* **39** (Feb., 2003) 154–159.
- [98] A. D. Modestov, Y. E. Evstefeeva, Y. V. Pleskov, V. M. Mazin, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, "Synthetic semiconductor diamond electrodes: kinetics of some redox reactions" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **431** (July, 1997) 211–218.
- [99] Y. Pleskov and Y. Gurevich, "Modern aspects of electrochemistry" Conway, B.E., White, R.E., Bockris, J.O.M., 1985.

- [100] D. Shin, H. Watanabe, and C. Nebel, "Redox-couple interactions with undoped single crystalline cvd diamond" *Diamond and Related Materials* 15 (Jan., 2006) 121–128.
- [101] I. Yagi, K. Tsunozaki, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Control of the dynamics of photogenerated carriers at the boron-doped diamond/electrolyte interface by variation of the surface termination" *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999), no. 9, 457–460.
- [102] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode surfaces by oxygen plasma and anodic polarization" *Electrochemical And Solid State Letters* 2 (Oct., 1999) 522–524.
- [103] T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Ac impedance studies of anodically treated polycrystalline and homoepitaxial boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* 48 (Aug., 2003) 2739–2748.
- [104] M. N. Latto, D. J. Riley, and P. W. May, "Impedance studies of boron-doped cvd diamond electrodes" *Diamond and Related Materials* 9 (2000), no. 3-6, 1181–1183.
- [105] M. A. Fryling, J. Zhao, and R. L. McCreery, "Resonance raman observation of surface carbonyl groups on carbon electrodes following dinitrophenylhydrazine derivatization" *Anal. Chem.* 67 (1995), no. 5, 967–975.
- [106] I. Duo, C. Levy-Clement, A. Fujishima, and C. Comninellis, "Electron transfer kinetics on boron-doped diamond part i: Influence of anodic treatment" *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 935–943.
- [107] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutierrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, "Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an x-ray photoelectron spectroscopy study" *Diamond and Related Materials* 9 (2000), no. 3-6, 390–396.
- [108] G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, and L. A. Avaca, "On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments" *Electrochimica Acta* 51 (June, 2006) 4612–4619.
- [109] H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. S. Machado, R. C. Rocha-Filho, and L. A. Avaca, "Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment" *Electrochimica Acta* 49 (Sept., 2004) 4021–4026.
- [110] F. Marken, C. A. Paddon, and D. Asogan, "Direct cytochrome c electrochemistry at boron-doped diamond electrodes" *Electrochemistry Communications* 4 (Jan., 2002) 62–66.
- [111] S. Ferro and A. De Battisti, "Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrodes" *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 1915–1920.
- [112] Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "The electrochemical response of highly boron-doped conductive diamond electrodes to  $\text{Ce}^{3+}$  ions in aqueous solution" *Electrochimica Acta* 44 (June, 1999) 3441–3449.

- 
- [113] Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, M. D. Krotova, and A. V. Laptev, “Synthetic semiconductor diamond electrodes: a study of electrochemical behavior of boron-doped single crystals grown at a high temperature and high pressure” *Electrochimica Acta* 44 (1999), no. 19, 3361–3366.
- [114] G. Pastor-Moreno, *Electrochemical Applications of CVD Diamond*. PhD thesis, Universit de Bristol, U.K., 2002.
- [115] R. G. Compton, J. S. Foord, and F. Marken, “Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes” *Electroanalysis* 15 (2003) 1349–1363.
- [116] S. Ferro and A. De Battisti, “Electrochemistry of the aqueous europium(iii)/europium(ii) redox couple at conductive diamond electrodes” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 533 (Sept., 2002) 177–180.
- [117] H. Notsu, T. Tatsuma, and A. Fujishima, “Characterization of oxygenated diamond electrodes” in *Diamond Electrochemistry*, A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, and D. A. Tryk, eds., pp. 218–237. Elsevier Science, Amsterdam, 2005.





## Chapitre 2

# CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SURFACES BDD «BRUTES DE FABRICATION»



# CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SURFACES

## BDD «BRUTES DE FABRICATION»

### INTRODUCTION

La croissance par CVD de films polycristallins de diamant donne lieu à une certaine hétérogénéité au niveau de leurs propriétés chimiques et structurales. Ce phénomène peut s'expliquer par les conditions de croissance, notamment la vitesse, le taux et le type de dopage utilisés, la nature du substrat, etc. Comme nous l'avons montré précédemment, cette hétérogénéité peut expliquer une partie de la dispersion au niveau du comportement électrochimique observée dans les résultats issus de la littérature.

Durant notre étude sur les électrodes de diamant dopé au bore, nous avons été amenés à utiliser différents lots d'échantillons. Afin d'assurer aux travaux présentés dans ce manuscrit une cohérence, il a été nécessaire de définir précisément les propriétés initiales des surfaces hydrogénées, et de s'assurer que la comparaison de ces différents lots avait un sens. Ce chapitre se propose donc de définir ces caractéristiques initiales, au niveau de la morphologie et de la chimie de surface des électrodes, ainsi que de leur réponse électrochimique. Par ailleurs, grâce à l'étude de ces surfaces initiales, les techniques de caractérisation de surface utilisées seront introduites. La spectroscopie de photoélectrons X et les mesures d'angle de contact ont joué un rôle essentiel tout au long de ces travaux, en parallèle aux analyses par voie électrochimique. Il sera donc présenté au cours de cette partie les principes, les atouts et les interprétations qui peuvent être tirées de ces méthodes de caractérisation.

Enfin, comme cela a été exposé dans le chapitre précédent, les électrodes de diamant hydrogénées présentent des propriétés spécifiques. Par conséquent, au delà de la caractérisation des surfaces initiales, ce nouveau chapitre amorcera la discussion sur le comportement des électrodes de diamant dopé au bore.

## I. MORPHOLOGIE ET DOPAGE DES FILMS DE DIAMANT

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués à l'aide de deux catégories d'échantillons distincts, des films modérément dopés au bore (de l'ordre de  $[B]=10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>) et des films fortement dopés au bore (de l'ordre de  $[B]=10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>). Les films modérément dopés seront dénommés LMD (Lot Modérément Dopé) et les films fortement dopés LFD (Lots Fortement Dopés). Concernant

les échantillons fortement dopés, deux lots ont été utilisés. Un de ces deux lots a été produit en même temps que le lot modérément dopé, ce qui permet de dénommer ces échantillons modérément et fortement dopé LMD1 et LFD1. Les échantillons de l'autre lot fortement dopé seront ainsi appelés LFD2.

## 1. Morphologie du film

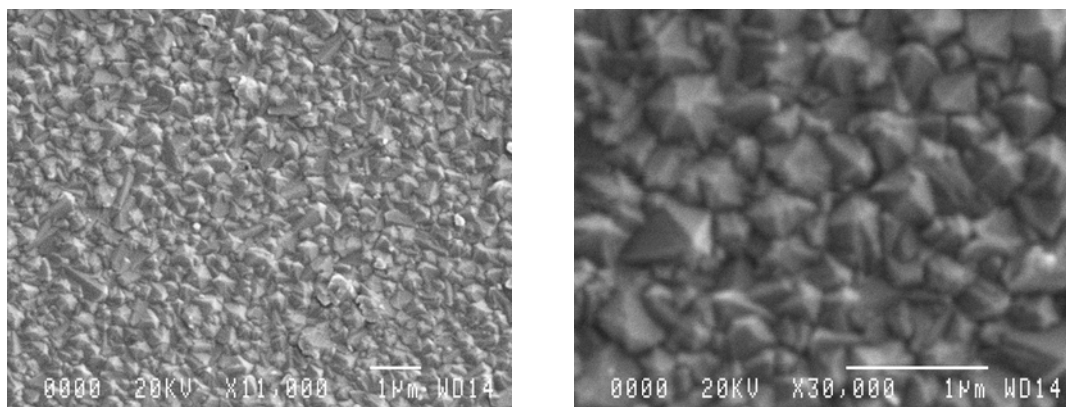
Les échantillons utilisés au cours de cette étude sont constitués d'un film de diamant polycristallin déposé par phase vapeur (CVD assisté par filament chaud) sur un substrat de silicium. Ce substrat de silicium est fortement dopé p, très conducteur ( $<100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (ce qui permet d'assurer une jonction métallique), et monocristallin dans les trois cas.

Des analyses par diffraction des rayons X nous ont montré que **l'orientation préférentielle de nos films est la face (110)**. Des faces (111) sont aussi présentes, à la différence des faces (100) absentes sur nos échantillons.

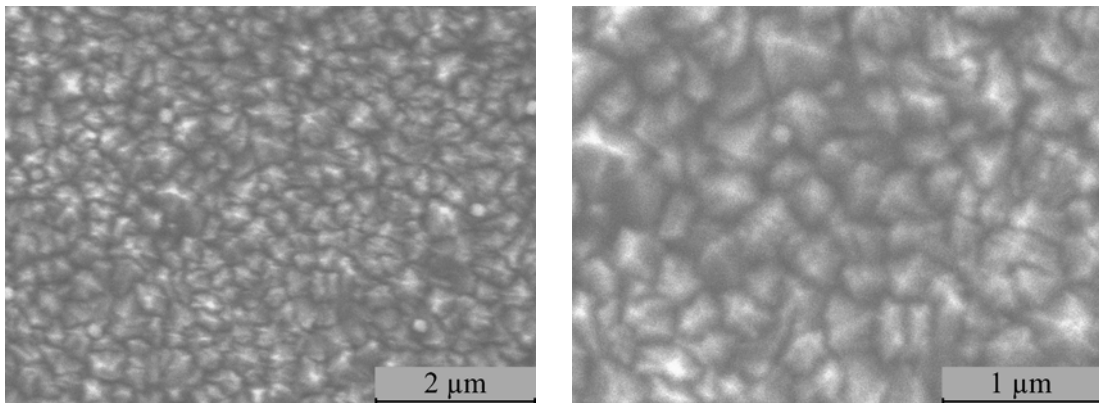
Du fait de la polycristallinité du film et de l'utilisation de différents lots, il est apparu primordial de définir la morphologie des échantillons utilisés, c'est à dire les caractéristiques dimensionnelles des cristallites (taille moyenne, hauteur) ainsi que l'épaisseur du film. Ce travail a nécessité l'utilisation de deux techniques de caractérisation des surfaces, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique.

### a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

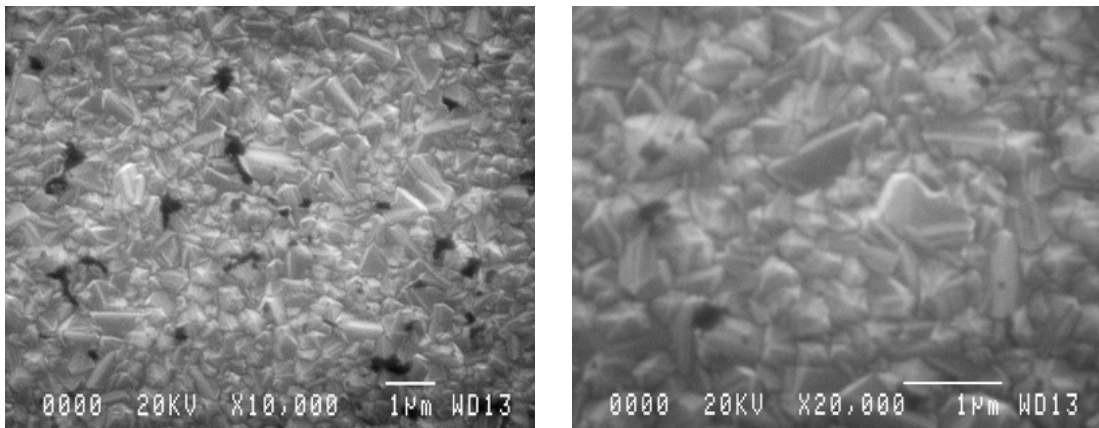
La surface des différents lots d'échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage, afin principalement de pouvoir définir la taille des cristallites composant le film de diamant. Les clichés obtenus sont proposés dans les figures 2.1 à 2.3. La taille moyenne des cristallites est de l'ordre de



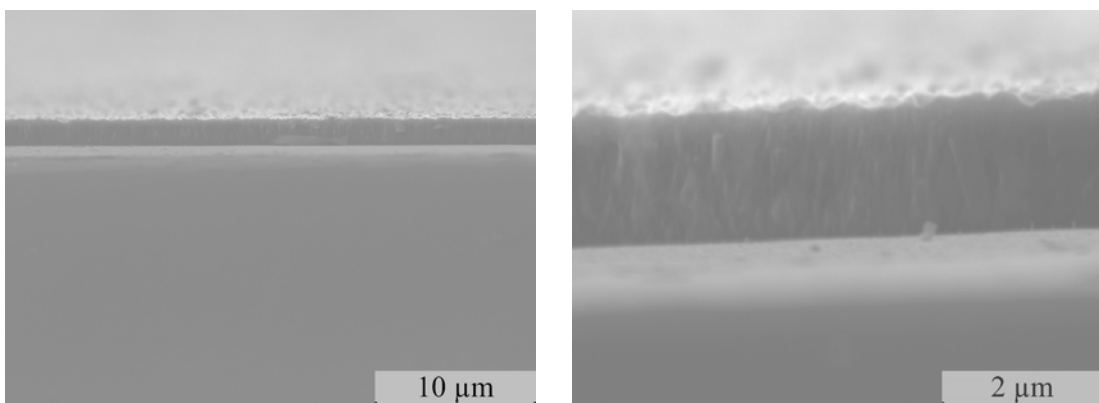
**Figure 2.1** : Micrographies électroniques à balayage d'un échantillon modérément dopé 1 (LMD1)



**Figure 2.2 :** Micrographies électroniques à balayage d'un échantillon fortement dopé 1 (LFD1)



**Figure 2.3 :** Micrographies électroniques à balayage d'un échantillon fortement dopé 2 (LFD2)



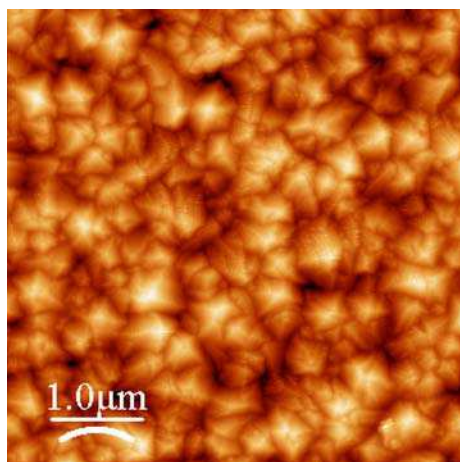
**Figure 2.4 :** Micrographies électroniques à balayage d'un échantillon du lot fortement dopé 1 - Vues en tranche

quelques centaines de nanomètres pour tous les lots. **Les films utilisés au cours de l'étude peuvent en conséquence être considérés comme microcristallins.** Les lots LMD1 et LFD1 sont assez semblables quant à leur homogénéité de surface au niveau de la taille des cristallites. Le lot LFD2 se démarque par une dispersion notable de la taille de ses cristallites, certaines atteignant 1  $\mu\text{m}$ , et par une inhomogénéité quant à leurs formes.

A titre d'exemple, des vues en tranche du lot LFD1 ont été effectuées et sont rapportées dans la figure 2.4. Ces clichés permettent de mettre en évidence **l'homogénéité du film de diamant et le complet recouvrement de la surface du substrat silicium.** Par ailleurs, ces images illustrent la croissance en colonne du film de diamant, caractéristique d'une croissance CVD classique.

b. Microscopie à force atomique (AFM)

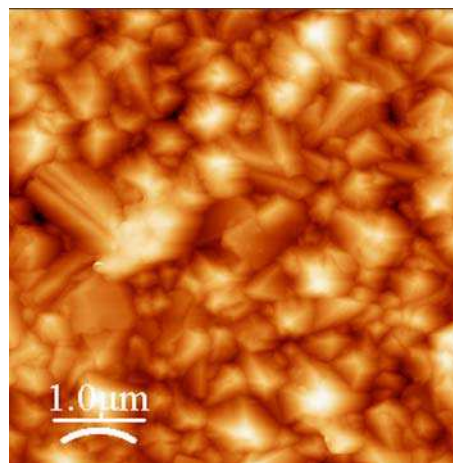
Les images obtenues par AFM sur les lots LMD1, LFD1 et LFD2 sont proposées dans les figures 2.5 à 2.7. Ces images de la surface des échantillons corroborent celles obtenues précédemment par MEB. Si l'épaisseur du film a pu être définie grâce à une vue en tranche des films, l'étude par AFM permet d'accéder à la rugosité de la surface. Une illustration de cette rugosité est donnée dans les figures 2.8 à 2.10 pour chacun des lots.



---

**Figure 2.5 :** Analyse de surface par AFM du lot fortement dopé 1

---



---

**Figure 2.6 :** Analyse de surface par AFM du lot fortement dopé 2

---

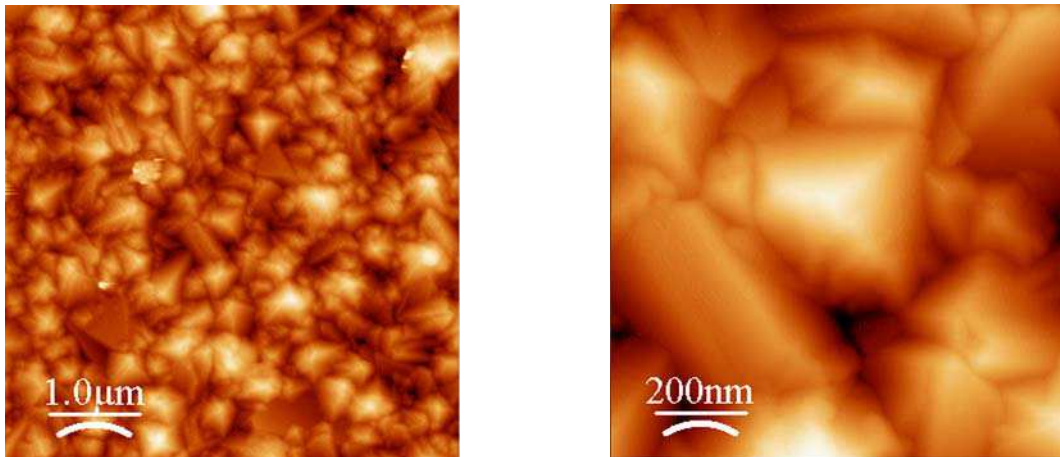


Figure 2.7 : Analyses de surface par AFM du lot modérément dopé 1



Figure 2.8 : Etude de la rugosité par AFM du lot modérément dopé 1



Figure 2.9 : Etude de la rugosité par AFM du lot fortement dopé 1



Figure 2.10 : Etude de la rugosité par AFM du lot fortement dopé 2



A partir de ces résultats obtenus par AFM, la **rugosité moyenne** des films de diamant a pu être estimée, suivant les lots, comme étant comprise entre **150 nm et 200 nm**. Par ailleurs, le tableau 2.1 présente une estimation de la différence entre la surface projetée et la surface réelle des échantillons. Ce calcul permet d'apprécier la similitude entre les trois lots utilisés durant cette étude. Du fait que l'aire de l'électrode intervient dans certains calculs, comme ceux de la densité de porteurs ou des densités de courant, il était essentiel de vérifier que les trois lots présentaient sur ce point des caractéristiques proches, afin de pouvoir effectuer des comparaisons fiables.

Lot	Surface projetée	Surface réelle	Différence
LMD1	25 $\mu\text{m}^2$	30,5 $\mu\text{m}^2$	22%
LFD1	25 $\mu\text{m}^2$	28,7 $\mu\text{m}^2$	15%
LFD2	25 $\mu\text{m}^2$	29,6 $\mu\text{m}^2$	18%

**Tableau 2.1** : Estimation de la différence entre la surface projetée et la surface réelle des échantillons

### c. Bilan

Grâce à ces analyses des films par MEB et AFM, nous avons pu définir l'état initial de nos échantillons du point de vue de leur morphologie. **Cet état initial est apparu assez semblable pour les différents lots**, avec des cristallites présentant une taille similaire (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de côté), une hauteur de l'ordre de quelques microns, et une rugosité de surface comprise entre 150 et 200 nm. Cette notion de rugosité semblable pour les différents échantillons est essentielle dans notre étude, où les réponses et les traitements électrochimiques sont dépendants de la surface totale en contact avec l'électrolyte. Si nos échantillons avaient présenté des rugosités très différentes, il aurait été nécessaire d'en tenir compte lors des calculs de charge et de densités de courant.

Une surface polycristalline de diamant présente par nature des joints de grains. Leur rôle dans la conductivité des films de diamant n'étant pas encore tranché [1, 2, 3, 4], il est important d'en tenir compte lors d'une discussion sur la réactivité d'électrodes de diamant. La quantité de ces joints de grains est dépendante de la taille des cristallites. Grâce à un rapide calcul, en tenant compte d'une largeur de joint de grains de l'ordre de 2,5 nm, et en utilisant les données obtenues par les imageries MEB et AFM, il a été déduit **un ratio d'environ 1% de joints de grains en surface**, pour les trois lots. Néanmoins, si leur densité globale est la même sur les trois lots, les formes différentes des cristallites du lot fortement dopé 2 peuvent indiquer une répartition différente de ces joints de grains. Ce dernier point est important car il représente une des seules différences au niveau morphologique de nos échantillons.

## 2. Dopage des films

Des profils SIMS ont été réalisés sur chacun des lots d'échantillon dès leur réception (figures 2.11 à 2.14).

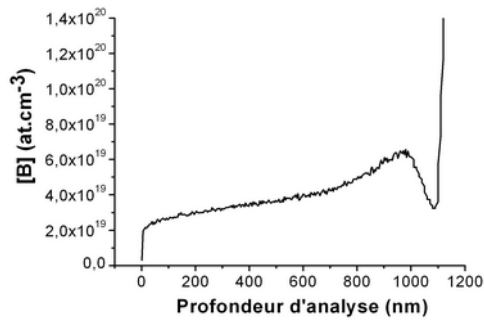


Figure 2.11 : Lot modérément dopé 1 (LMD1)

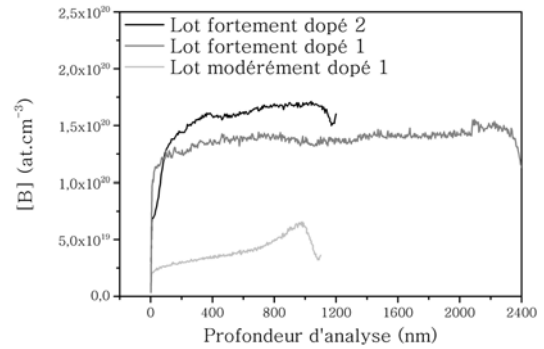


Figure 2.12 : Superposition des profils SIMS

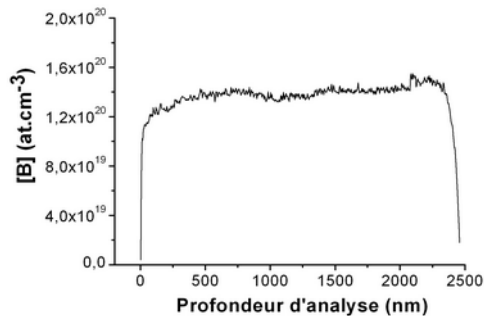


Figure 2.13 : Lot fortement dopé 1 (LFD1)

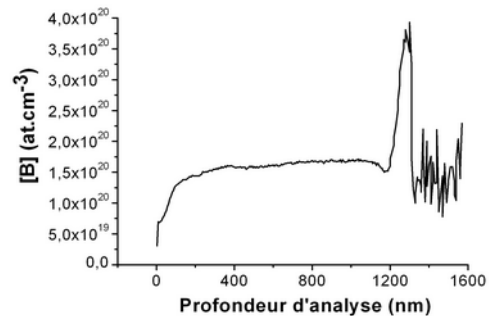


Figure 2.14 : Lot fortement dopé 2 (LFD2)

Ces analyses SIMS renseignent à la fois sur le taux de dopage des échantillons mais aussi sur l'homogénéité de ce dopage. Concernant les valeurs de dopage, le lot modérément dopé présente une concentration en bore d'environ  $2.10^{19}$   $\text{at.cm}^{-3}$  en surface, les lots fortement dopés des concentrations en bore d'environ  $1,5.10^{20}$   $\text{at.cm}^{-3}$  (LFD1 et LFD2). La distribution du bore au sein des films est légèrement différente suivant les échantillons considérés. Homogène dans le lot LFD1, la concentration en bore du lot LMD1 présente un accroissement sensible entre la surface ( $\cong 2.10^{19}$   $\text{at.cm}^{-3}$ ) et l'interface avec le silicium ( $\cong 5.10^{19}$   $\text{at.cm}^{-3}$ ) tandis que le lot LFD2 montre une augmentation progressive de la concentration sur les 200 premiers nanomètres puis une stabilisation de sa valeur. Cependant, cette aug-

mentation est à considérer avec précaution, ce phénomène pouvant provenir d'un artefact. La superposition sur une seule figure des ces trois profils est donnée dans la figure 2.12, afin de mettre en évidence les variations d'épaisseur et de dopage des lots utilisés.

Ainsi, malgré quelques différences concernant leur distribution en profondeur, **les trois lots présentent des dopages globalement de même qualité, et proches des valeurs définies initialement.** Une étude cohérente de l'effet du dopage sur les réponses électrochimiques est possible, puisque les différences entre les électrodes modérément et fortement dopées sont suffisamment marquées.

## II. ETUDE PAR ANGLE DE CONTACT DE LA CHIMIE DE SURFACE

### 1. Avant-propos

Ce nouveau paragraphe va permettre de définir l'état initial des différents lots au niveau de leur chimie de surface. Dans le cas du diamant, la chimie de surface pourra être principalement décrite par la nature des terminaisons de surface. Cette description chimique a été réalisée grâce à deux techniques, qui se sont avérées être efficaces et complémentaires.

La première de ces techniques est la spectroscopie de photoélectrons X. Son utilisation permet de déterminer précisément les quantités d'espèces chimiques présentes en surface d'un échantillon, et de pouvoir déterminer leur environnement. Cependant, son utilisation nécessite un passage de l'échantillon en ultraviolet et par conséquent un protocole expérimental assez lourd à mettre en oeuvre. En outre, les analyses par XPS ne permettent pas directement l'accès aux terminaisons C-H (l'hydrogène étant non détectable par XPS), ce qui dans le cas du diamant est essentiel.

Par conséquent, en parallèle aux analyses par XPS, des mesures d'angle de contact ont été effectuées, afin d'accéder, en conditions ambiantes et de façon plus souple, aux propriétés de surfaces des électrodes au cours des traitements. Cette technique, facile à utiliser, permet l'accès à de nombreuses informations essentielles. Elle peut être d'une aide précieuse dans l'analyse des groupements chimiques de surface [5], par l'estimation de la mouillabilité de l'échantillon, et par le calcul de l'énergie de surface de matériaux [6, 7].

## 2. Rappels bibliographiques

### a. Principe

Une méthode simple et classique de mesure de la mouillabilité d'une surface est la mesure de l'angle de contact formé entre une goutte d'eau ultrapure (dont la tension de surface est égale à 72,8 mN/m) et la surface considérée (figure 2.15). Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur la surface d'un solide, elle s'étale et adopte une configuration d'équilibre (figure 2.15). L'angle de contact ( $\theta$ ) résulte de l'équilibre des forces d'interaction des trois interfaces liquide/solide ( $\gamma_{SL}$ ), liquide/vapeur ( $\sigma_{LV}$ ) et solide/vapeur ( $\sigma_{SL}$ ) [8, 9]. Ces grandeurs sont liées à l'angle de contact par la relation d'Young:

$$\sigma_S = \gamma_{SL} + \sigma_L \cos \theta$$

Lorsque le liquide s'étale spontanément, le mouillage est parfait,  $\theta=0^\circ$ . La surface est alors considérée comme hydrophile. Si  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , le mouillage est bon, mais si  $90^\circ > \theta > 180^\circ$  le mouillage est considéré comme mauvais. Enfin, lorsque  $\theta=180^\circ$ , il n'y a pas de mouillage et la surface est considérée comme hydrophobe. Néanmoins, par usage et par commodité, une surface sera considérée comme adoptant un caractère «plutôt» hydrophobe lorsque l'angle est proche ou supérieur à  $90^\circ$ , et un caractère «plutôt» hydrophile lorsque ce dernier est proche de  $0^\circ$ .

Afin de donner des exemples d'angle de contact, le tableau 2.2 fournit quelques valeurs pour le graphite. Sur un échantillon fraîchement clivé, les auteurs relèvent un angle de  $86^\circ$ . Une de nos études nous a permis de mesurer sur des échantillons de graphite de très haute qualité des angles supérieurs à  $125^\circ$ . Sur du silicium parfaitement hydrogéné, l'angle de contact peut atteindre  $90^\circ$ , et sur des nanotubes d'oxyde de silicium, cette valeur atteint  $145^\circ$  [10]. Tous ces exemples correspondent à des matériaux considérés comme hydrophobes, voir «superhydrophobes» pour les nanotubes de silicium. A l'inverse, toujours sur du silicium, à la suite d'un traitement oxydant très puissant, cet angle de contact peut diminuer jusqu'à  $3^\circ$ , la surface présente alors un mouillage presque parfait [11]. Des mouillages comparables sont aussi observés sur des surfaces de «verre».

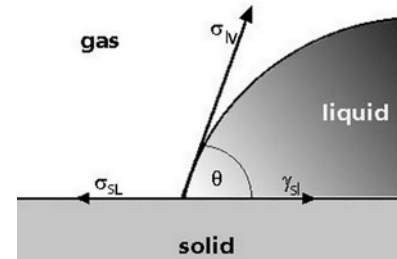


Figure 2.15 : Schéma explicatif de l'angle de contact

	Pretreatment	Contact angle of water (°)
<i>Graphite (sp<sup>2</sup>)</i>		
HOPG, basal face	Fresh cleavage	86
HOPG, basal face	Fresh cleavage	85
Natural "Ceylon"	Heating in an argon flow, $T = 2600^{\circ}\text{C}$ , 30 min (removal of impurities)	84
	Before heating	82
Pyrolytic, of varying porosity (impurities)		80
Monocrystalline, basal face	Naturally oxidized	78
Monocrystalline, basal face	Air oxidation, $T = 200^{\circ}\text{C}$ , 2 h	72-84
<i>Diamond (sp<sup>3</sup>)</i>		
Natural, face (111)	Ultrasonic washing with water heating in nitrogen, $T = 150^{\circ}\text{C}$	75
Natural, face (110)		71
Natural AM-type	Heating in Ar, $T = 200^{\circ}\text{C}$	42
Natural AM-type	Heating in Ar, $T = 550^{\circ}\text{C}$	62
Natural, face (111)	Hydrogen, $T = 25^{\circ}\text{C}$ , 1 h	45
Natural, face (111)	Hydrogen, $T = 25^{\circ}\text{C}$ , 3-6 h	46
Natural, face (111)	Heating in a hydrogen flow, $T = 600^{\circ}\text{C}$	76
Natural, face (110)	Microwave plasma in a hydrogen atmosphere, 10 min, $T = 600^{\circ}\text{C}$	72 ± 2
Natural, face (111)	Heating in a hydrogen flow, $T = 750^{\circ}\text{C}$	93
Polycrystalline diamond film	Microwave plasma in a hydrogen atmosphere, 5 min, $T = 720^{\circ}\text{C}$	93 ± 2
Natural, face (111)	Naturally oxidized	36 ± 2
Polycrystalline diamond film	Naturally oxidized	40 ± 2
Polycrystalline diamond film	Air oxidation, $T = 500^{\circ}\text{C}$ , 0.5 h	32 ± 2
Natural, face (111)	Heating in an oxygen flow, $T = 450^{\circ}\text{C}$	24

**Tableau 2.2 :** Mouillabilité avec l'eau de différents matériaux carbonés [7]

### b. Les mesures d'angle de contact sur les surfaces de diamant

Un angle de contact sur une surface de diamant peut être affecté par de nombreux facteurs, le principal étant la nature chimique des terminaisons de surface. Sur une surface exempte de terminaison, l'angle de contact est d'environ  $65^{\circ}$ . **Sur une surface parfaitement hydrogénée, de nombreux auteurs ont mis en évidence des angles de contact supérieurs à  $90^{\circ}$**  [12, 13, 14, 15, 16, 7, 17, 18, 19], pour différentes orientations cristallographiques et différents types de traitement d'hydrogénation. Cette diminution de la mouillabilité par l'apport d'hydrogène en surface est expliquée en partie par la **modification des liaisons C-C** (reconstruction en surface), dont la **longueur se rapproche de celles du graphite** (hydrophobe) [19]. Ces valeurs représentent la limite supérieure de l'angle pouvant être obtenu sur une surface de diamant, non fonctionnalisée.

Sur des surfaces naturellement oxydées à l'air, des angles compris entre  $70^{\circ}$  et  $80^{\circ}$  sont habituellement mesurés. Des valeurs plus faibles seront observées lorsque la surface sera soumise à un traitement oxydant. Suivant l'intensité de ce traitement, des angles compris entre  $70^{\circ}$  et  $20^{\circ}$  peuvent être obtenus [20, 12, 16]. A titre d'exemple, comme le rapportent les tableaux 2.2 et 2.3, un traitement d'oxygénation avec flux d'oxygène sous recuit induit un angle de  $24^{\circ}$ , un recuit à l'air donne lieu à un angle de  $32^{\circ}$ , et un recuit sous argon un angle de  $42^{\circ}$ . Ces valeurs illustrent le gradient d'angles de contact pouvant être obtenu à la surface d'un film de diamant à la suite de différents traitements. Cette augmentation de la mouillabilité par rapport à une surface hydrogénée est liée à au **moment dipolaire plus élevé de la liaison C-O**, ce qui induit de **plus fortes interactions avec les molécules d'eau** que dans le cas de liaisons C-H.

La présence d'impuretés en surface, comme des phases  $sp^2$  inhérentes aux croissances CVD, peuvent avoir une influence sur ces valeurs d'angle de contact. Le graphite ayant un caractère hydrophobe marqué, il est important de prendre en considération ce paramètre. Le tableau 2.3 [7] donne les angles de contact mesurés sur des surfaces présentant des rapports  $sp^2/sp^3$  différents et montre que la présence de graphite provoque une diminution de la mouillabilité. Une autre étude du même auteur [13] a révélé l'effet d'un bombardement ionique sur la dégradation du diamant en phases  $sp^2$ . Ce traitement a pour effet d'augmenter de façon importante l'angle de contact (de  $35^\circ$  à  $65^\circ$ ) du fait de l'hydrophobicité du graphite. Dans cette même étude, l'influence de l'oxygène sur l'angle de contact des phases diamant et graphite est aussi parfaitement illustrée, avec une augmentation marquée de la mouillabilité (de  $70^\circ$  à  $25^\circ$ ) lorsque le film, préalablement bombardé, est soumis à un traitement d'oxygénation sous recuit. Enfin, un dernier paramètre doit être pris en compte, celui de la taille des cristallites, dont l'influence a aussi été étudié par Ostrovskaia et al. La diminution de la taille des cristallites provoque une augmentation de la mouillabilité, probablement due, selon les auteurs, à une augmentation de la densité de joints de grains.

Sample no.	Surface treatment	Surface characteristics			Wetting angle (°)
		Hybrid orbitals	Structure	Bonds	
<i>Film growth surface</i>					
105	Polishing	$sp^3$	Crystalline 30 $\mu\text{m}$ grains	C-C	$36 \pm 2$
129-H <sub>2</sub>	Polishing, annealing in a hydrogen plasma	$sp^2/sp^3$ , 2-3 monolayers; $sp^3$ is lower	Crystalline 30 $\mu\text{m}$ grains	C-H	$93 \pm 2$
129-H <sub>2</sub>	Polishing, annealing in air, 500°C	$sp^3$	Crystalline 30 $\mu\text{m}$ grains	C-C	$32 \pm 2$
<i>Film nucleation surface</i>					
105	Polishing	$sp^3$	Crystalline grains of $\sim 1\text{-}\mu\text{m}$ in size	C-C	$42 \pm 2$
129-H <sub>2</sub>	Annealing in a hydrogen plasma, 720°C, 5 min	$sp^2/sp^3$ , 2-3 monolayers; $sp^3$ is lower	Crystalline grains of $\sim 1\text{-}\mu\text{m}$ in size	C-H	$78 \pm 2$
129-H <sub>2</sub>	Annealing in air, 500°C	$sp^3$	Crystalline grains of $\sim 1\text{-}\mu\text{m}$ in size	C-C	$40 \pm 2$
129-O <sub>2</sub>	Oxidation, ion (Ar) bombardment	$sp^2/sp^3$		C-C	$45 \pm 2$
<i>Natural diamond single crystal (110)</i>					
	Polishing, annealing in a hydrogen plasma, 600°C, 10 min	$sp^2/sp^3$ , 2-3 monolayers; $sp^3$ is lower	Crystalline, roughness of 200 nm	C-C	$72 \pm 2$

**Tableau 2.3 :** Mesures d'angle de contact avec l'eau de différentes surfaces de diamant [19]

### c. Définition de l'énergie de surface

L'énergie de surface est une caractéristique majeure de la surface des matériaux. Sa valeur, qui est définie par la quantité de liaisons non compensées des atomes de surface, est responsable des propriétés d'adsorption, d'adhésion, catalytiques, tribologiques et électroniques de la surface. Elle gouverne aussi la mouillabilité de la surface.

Il existe quatre principales méthodes de calcul de l'énergie de surface d'un solide, la plus utilisée étant la méthode basée sur la théorie de Zisman. Elle définit l'énergie de surface d'un solide comme étant égale à la tension de surface d'un liquide qui mouillera complètement sa surface, avec un angle de contact de 0°. Cependant, cette méthode n'est pas adéquate pour un solide pouvant présenter des interactions dipôle-dipôle ou des liaisons *hydrogène*, couramment appelées «interactions polaires».

Afin de tenir compte de ces interactions, **la méthode basée sur la théorie de Owens & Wendt a été choisie au cours de cette étude** car elle permet le calcul de l'énergie de surface du solide et de ses composantes polaires et dispersives. La composante dispersive tient compte des interactions de type Van der Waals et des autres interactions non spécifiques à un site qu'une surface peut avoir avec des liquides. La composante polaire relève des interactions dipôle-dipôle, des liaisons hydrogène, et des autres interactions spécifiques à un site que peut développer une surface envers un liquide. Cette méthode tient donc compte de deux paramètres afin de décrire les interactions de surface, à l'inverse de la méthode de Zisman, qui ne repose que sur un seul paramètre.

Cette méthode d'Owens & Wendt est basée sur deux équations fondamentales qui décrivent les interactions entre la surface d'un solide et un liquide:

Equation de Good:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2(\sigma_L^D \sigma_S^D)^{1/2} - 2(\sigma_L^P \sigma_S^P)^{1/2}$$

Equation de Young:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta$$

La combinaison de ces deux équations donne:

$$\frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}} = (\sigma_S^P)^{1/2} \cdot \frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}} + (\sigma_S^D)^{1/2}$$

qui se présente sous la forme linéarisée ( $y=mx + b$ ) (équation 1):

$$y = \frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}}$$

$$m = (\sigma_S^P)^{1/2}$$

$$x = \frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}}$$

$$b = (\sigma_S^D)^{1/2}$$

avec  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_S$  et  $\sigma_L$  les énergies des interfaces solide/liquide, solide/vapeur, liquide/vapeur et leurs composantes dispersives ( $\sigma^D$ ) et polaire ( $\sigma^L$ ).

En effectuant des mesures d'angle de contact avec plusieurs solvants dont les  $\sigma^D$  et  $\sigma^L$  sont différents, il est ainsi possible de déduire la composante polaire (m) et la composante dispersive (b) de l'énergie de surface (voir équation 1).

Les variations d'angle de contact entre les surfaces hydrogénées et oxygénées des films de diamant sont liées aux variations d'énergie de surface. Une surface hydrogénée présente une faible valeur d'énergie de surface, de l'ordre de quelques  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , qui explique la faible mouillabilité de la surface (à titre de comparaison, le graphite «basal plane» possède une énergie de surface de  $1,14 \text{ mJ}/\text{m}^2$  et un angle de contact de  $90^\circ$ ). Cette faible valeur est due à l'absence de composante polaire (moment dipolaire de la liaison C-H faible). Lors d'un traitement d'oxydation, la reconstruction de la surface, la désorption de l'hydrogène, le nettoyage de la surface des phases graphitées et la terminaison des liaisons pendantes du carbone par des groupements oxygénés provoquent une augmentation de l'énergie de surface, grâce notamment à l'apparition d'une composante polaire [7]. A la suite d'un traitement plasma, une surface oxydée peut afficher une énergie de surface proche de  $80 \text{ mJ}/\text{m}^2$ , et un angle de  $20^\circ$ .

### 3. Estimation de la mouillabilité de nos échantillons

L'estimation de la mouillabilité des surfaces «brutes de fabrication» a été effectuée grâce à des mesures d'angle de contact entre le film de diamant et une goutte d'eau ultrapure. Cet angle est à la fois dépendant des propriétés de la surface mais aussi des propriétés du liquide utilisé. Au cours de notre étude, la valeur de la tension de surface de l'eau ultrapure ( $18,2 \text{ mN}/\text{m}$ ) a été vérifiée par une méthode de «goutte pendante». La valeur obtenue ( $72,6 \text{ mN}/\text{m}$ ) étant conforme aux valeurs de la littérature, la fiabilité de la mesure peut être assurée.

Les photos effectuées juste après le dépôt de la goutte d'eau sur la surface et permettant le calcul de l'angle de contact sont présentées dans les figures 2.16 à 2.18 pour les trois lots d'échantillons.

**L'angle de contact entre la goutte et la surface pour les trois lots a ainsi pu être mesuré et est égal à  $\sim 90^\circ$ .** Cette valeur élevée permet de conclure au caractère «hydrophobe» des surfaces de diamant, et d'après les valeurs données dans la littérature, correspond effectivement à une surface hydrogénée (voir tableau 2.2).





**Figure 2.16** : Lot modérément dopé 1 - Angle de contact:  $\sim 90^\circ$

**Figure 2.17** : Lot fortement dopé 1 - Angle de contact:  $\sim 90^\circ$

**Figure 2.18** : Lot fortement dopé 2 - Angle de contact:  $\sim 90^\circ$

#### 4. Calcul de l'énergie de surface

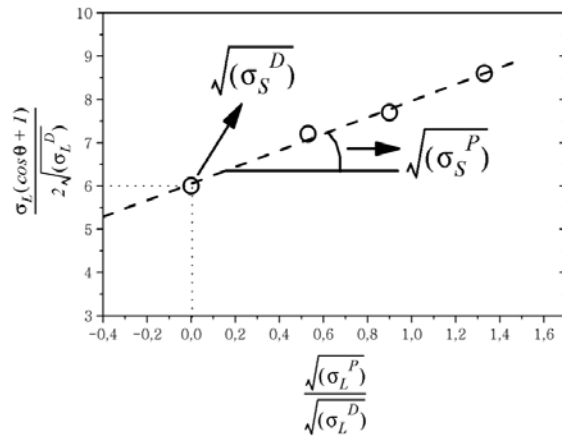
La mesure de l'angle de contact formé entre la surface et différents solvants permet le calcul de l'énergie de la surface considérée, et plus particulièrement des ses composantes polaires et dispersives. Les quatre solvants utilisés pour ce calcul ont été l'eau, le diiodométhane, l'alcool benzylique et l'éthylène glycol.

Solvant	Tension de surface (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)	Composante polaire (mN/m)
Diiodométhane	50.8	50.8	0
eau	72.8	26.4	46.4
Alcool benzylique	39	30.3	8.7
Ethylène glycol	47.7	26.4	21.3

**Tableau 2.4** : Caractéristiques des solvants utilisés pour le calcul de l'énergie de surface

glycol, qui présentent des valeurs de tension de surface différentes, comme le résume le tableau 2.4. Par la méthode d'Owens & Wendt, les calculs d'énergie de surface ont pu être réalisés sur les lots utilisés au cours de l'étude, à partir des courbes présentées dans la figure 2.19 selon l'équation 1. Les résultats déduits des ordonnées à l'origine et des pentes sont présentés dans le tableau 2.5.

Les trois lots étudiés présentent des énergies de surface assez similaires, aux alentours de  $40 \text{ mJ/m}^2$ . Dans chacun des cas, cette énergie de surface est presque exclusivement due à la composante dispersive, la composante polaire étant pratiquement nulle. Il peut être ainsi déduit que la surface initiale de nos échantillons est pratiquement exempte d'interactions de type dipôle-dipôle, ce qui permet de supposer l'absence de terminaisons oxygénées en surface d'un point de vue macroscopique. De plus, la similitude des composantes dispersives confirme que les surfaces sont assez homogènes au niveau morphologique. Des rugosités ou des phénomènes de reconstruction (selon les orientations cristallogra-



**Figure 2.19** : Courbe de travail pour le calcul de l'énergie de surface (pour le lot fortement dopé 2)

Echantillon	Energie de surface (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )
Lot modérément dopé 1	42,55	41,22	1,33
Lot fortement dopé 1	41,35	39,70	1,65
Lot fortement dopé 2	39,56	36,15	3,42

**Tableau 2.5** : Energies de surface et composantes polaires et dispersives pour le lot modérément dopé 1 et fortement dopés 1 et 2

phiques) très différentes auraient eu un effet sur l'estimation de l'énergie de surface, et particulièrement sur sa composante dispersive [21]. Ces données sont en accord avec les observations effectuées par AFM et MEB.

## 5. Bilan

Ainsi, grâce à ces estimations de la mouillabilité des matériaux et de leur énergie de surface, nous avons pu établir que les surfaces initiales de nos échantillons présentent les mêmes caractéristiques que des surfaces considérées comme hydrogénées dans la littérature. De plus, cette méthode a confirmée la similitude morphologique de nos trois lots d'échantillons.

Enfin, nous tenons à préciser que l'effet de ces différents solvants sur la chimie de surface des échantillons a été vérifié par XPS et qu'il peut être considéré comme négligeable.

### III. ANALYSE CHIMIQUE DES SURFACES PAR XPS

L'analyse chimique par spectroscopie des photoélectrons X a été un outil extrêmement précieux au cours des travaux présentés dans ce manuscrit. En effet, si des informations ont pu être obtenues à l'échelle macroscopique grâce aux mesures de mouillabilité, il est apparu essentiel de préciser l'investigation de la surface par une technique donnant accès à des données à l'échelle microscopique, telle la spectroscopie des photoélectrons X. Cette technique permet la quantification des espèces chimiques, mais surtout d'identifier la nature des liaisons présentes en surface.

#### 1. Rappels bibliographiques

De nombreux travaux ont été publiés sur l'étude par XPS d'une surface de diamant. Ceux-ci sont principalement axés sur l'étude du spectre du carbone 1s. La déconvolution de ces spectres permet l'attribution des différents pics à des types de liaisons et donne ainsi accès à la nature des terminaisons de surface. L'enjeu majeur d'une étude XPS d'un film de diamant porte donc sur la signification chimique donnée aux composantes des spectres. Ainsi, au cours de ce paragraphe, avant d'exposer les attributions données par différents auteurs aux pics les plus habituellement observés sur des spectres C1s de diamant, nous nous proposons de faire un bref rappel sur les positions énergétiques du pic C1s des principaux groupements chimiques données dans les tables XPS des polymères.

##### a. Rappels sur les composés carbonés

D'un point de vue général, la surface du diamant présente des liaisons similaires à celles de polymères organiques. Il est donc intéressant de resituer dans une première approche, les déplacements relatifs recensés dans les tables XPS des polymères.

Afin de pouvoir situer le matériau diamant par rapport à ces tables, la matrice sera considérée comme une succession de carbones  $sp^3$  aliphatiques (c'est à dire un carbone quaternaire dans une longue chaîne aliphatique), dont la position énergétique est fixée à 285 eV. D'après les tables XPS des polymères, le tableau 2.6 présente les déplacements relatifs à cette position des principaux groupements organiques pouvant constituer les terminaisons des films de diamant. Trois grands types de groupements se

	<i>Aliphatic</i>	<i>Aromatic</i>
C-Si-O	-0.6	-0.8, -0.3
C=C	-0.3, -0.2	-0.5, -0.2
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	+0.2	
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	+0.6	
R-C(O)-R	+0.4	
R-C(O)-O-R	+0.4, +0.8	
R-C(O)-O-R	+1.5, +1.9	
C-O-C	+1.4, +1.5	+1.3
C-OH	+1.5	
R-C(O)-R	+2.8, +3.4	
R-C(O)-O-R	+3.9, +4.2	

**Tableau 2.6** Table des polymères - Déplacement relatif des énergies de liaisons du C1s par rapport à la référence C-C  $sp^3$  aliphatique à 285 eV.

distinguent parmi ces valeurs. Le premier concerne les groupements mettant en jeu des liaisons «carbone-carbone», le deuxième des liaisons simples «carbone-oxygène» et le troisième des liaisons doubles «carbone-oxygène».

D'après les valeurs données par ces tables, les pics relatifs aux groupements fortement oxydés (C=O et COOH) seront facilement identifiables, du fait d'un important déplacement énergétique ( $\Delta E_L > 2$  eV). Cependant, le déplacement lié à des groupements étheriques ou alcooliques (C-O-C et C-OH) sera difficilement identifiable, du fait d'un important recouvrement des différents pics ( $\Delta E_L < 2$  eV). Cette première approche permet donc d'apprécier les enjeux particuliers d'une étude de spectre C1s de diamant, donc les principales difficultés se situeront au niveau de l'attribution de groupements types COH, COC, CH<sub>x</sub>, etc...

### b. Description des composantes du C1s

En se référant à la littérature, de nombreuses analyses par XPS de films de diamant ont été effectuées [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Néanmoins, la comparaison des différentes attributions des déplacements chimiques montre une certaine dispersion dans les résultats et dans les interprétations. Ainsi, différentes valeurs absolues ou déplacements relatifs de pics ont été assignés dans la littérature aux mêmes espèces chimiques ou groupements carbonés. Ferro et al. [30] ont résumé cet état de fait dans un de leurs travaux (tableau 2.7).

	Diamond C sp <sup>3</sup>	Graphitic C sp <sup>2</sup>	C-H <sub>x</sub> (x ≥ 2)	Alcohol (C-OH)	Ether (C-O-C)	Carbonyl (C=O)	Carboxyl or Ester	Carbonate
C1s		284.6		286.1–286.3 285.6		287.6–287.7 287.6	288.6–289.0	290.6–290.7
	284.6							
	284.1		284.9					
	284.5	283.2	285.0	285.7–286.4			288.1	
	284.0			285.0–286.0			287.0	
	284.8		286.4			288.6		
	284.0			285.6		286.8	287.2	
	284.0		284.5	285.5	285.6		286.9	288.4
	285.8	285.2	284.6					
O1s	Alcohol (C-OH)	Ether (C-O-C)	Carbonyl (C=O)	Carboxyl	Ester	Carbonate	Chemisorbed oxygen or water	
		532.8–533.1	531.2–531.6				535.4–535.8	
	532.3		532.4	531.5–533.6		534.2(?)	533.2	
	531.7							

**Tableau 2.7** Récapitulatif des différentes attributions de pic dans la littérature [30, 53, 37, 54, 55, 56, 57, 26, 58].

Ce tableau montre en premier lieu des positions différentes du pic lié à la matrice diamant. Celles-ci varient principalement entre 284 eV et 284,8 eV. Cette distribution de 0,8 eV signifie par conséquent que les matériaux étudiés par les différents auteurs présentent certaines différences. Pour justifier cet écart, la littérature montre que le dopage de la couche, ainsi que l'absence de terminaisons hydrogéné-

nées peuvent être responsables d'un déplacement global du spectre, à cause d'un déplacement du niveau de Fermi de l'échantillon [31, 25, 32]. Par ailleurs, ce tableau, et la littérature en général, révèlent que des groupements types «CH<sub>x</sub>» sont observés par de nombreux auteurs. Cette espèce est inhérente aux matériaux CVD, et sa proportion peut varier suivant les caractéristiques de croissance. L'environnement hydrogéné durant la formation des films a donc un impact «particulier» sur la chimie de surface du matériau, et l'on a vu précédemment l'importance de l'hydrogène sur la reconstruction superficielle du diamant. Il est donc important de considérer cette composante comme une spécificité des films «CVD» et qui résulte du rôle particulier de l'hydrogène durant la croissance. Sa position (entre +0,5 et +1 eV du pic principal) intermédiaire entre le pic relatif au liaisons C-C<sub>diam</sub> et les pics des groupements C-O-C et C-OH donne toute sa difficulté à une déconvolution des spectres C1s d'un échantillon de diamant, du fait d'un important recouvrement. De plus, concernant les groupements oxydés, la distinction entre les fonctions C-O-C et C-OH n'est pas faite par tous les auteurs, car leurs déplacements sont très proches. Au contraire, le déplacement énergétique plus important des groupements carbonyles et carboxyliques permet de les identifier sans difficulté majeure. Par conséquent, la zone située entre 284 eV et 286 eV qui constitue la zone la plus délicate à interpréter sur un spectre C1s du diamant est au centre des pré-occupations de notre étude.

*i. Les composantes non oxygénées*

A des énergies plus faibles que le pic lié au carbone type diamant se situe une composante habituellement attribuée dans la littérature aux liaisons sp<sup>2</sup>, graphite [26]. En effet, pour Graupner et al., la graphitisation d'une surface (exempte de terminaisons hydrogénées) par un recuit conduit à la formation d'un pic situé à -1,13 eV par rapport au pic principal[33]. Cette position est confirmée par d'autres auteurs ayant effectué un bombardement par argon de leur surface qui conduit à une graphitisation de celle-ci [34]. Enfin, Goeting et al. observent également un pic situé à -1,3 eV, qu'ils attribuent à des défauts pouvant être une graphitisation de la surface.

Une autre composante qui n'est pas attribuable à des liaisons carbone-oxygène peut être observée sur le spectre C1s du diamant. Celle-ci se situe à des énergies de liaisons plus élevées que celle du carbone type diamant, aux alentours de +0,5 à +0,9 eV. Goeting et al. [26] attribuent cette composante à +0,5 eV à des carbones polyhydrogénés CH<sub>x</sub> (x=2,3), adsorbés en surface et qui peuvent être désorbés pour des températures supérieures à 400-500 °C. Ley et al. [35] ont observé cette composante à +0,72 eV, ainsi que McEvoy et al. (+0,75 eV). Maier et al. [23] ont observé eux aussi cette composante à la suite d'un traitement plasma hydrogène. Leur analyse a permis de définir que cette composante se situait entre +0,5 et +0,8 eV sur une surface (100), entre +0,70 et +0,75 eV sur une surface (111) et à 0,78 eV sur une surface (110).

*ii. Les composantes oxygénées*

Il est possible de distinguer aisément deux grandes catégories de liaisons carbone-oxygène sur un spectre C1s de diamant en fonction de leur déplacement énergétique, les simples liaisons carbone-oxygène et les doubles liaisons carbone-oxygène.

Les simples liaisons carbone-oxygène sont présentes dans les groupements tels que alcool (C-OH) ou éther (C-O-C). Les positions exactes de ces différents groupements ne sont pas clairement identifiés dans la littérature du diamant, comme le résume les données de la figure 2.7. La difficulté provient principalement d'un important recouvrement avec la composante liée aux «CH<sub>x</sub>». D'une façon générale, ils se situent à des énergies de liaisons comprises entre +0,9 eV et +2,0 eV au dessus de la composante principale du carbone type diamant et, selon les auteurs, ne seront pas toujours discriminables les uns des autres. Par ailleurs, dans le cas où les auteurs situent ces groupements «simple liaison» à des énergies proches du pic principal de carbone type diamant (aux alentours de +0,9 eV), un recouvrement important peut alors se produire avec le pic principal du carbone type diamant et les espèces polyhydrogénées situés entre +0,5 eV et +0,9 eV. Ferro et al. [30] par exemple tiennent compte de ce paramètre en attribuant une composante située à +0,9 eV sur leur spectre à des groupements alcool et/ou éther, tout en précisant que l'intensité de cette composante peut être augmentée par la présence d'une composante à +0,6 eV attribuable aux CH<sub>x</sub>.

Les groupements comprenant des doubles liaisons carbone-oxygène peuvent être les groupements carboxyliques, cétoniques, estériques. Ces groupements sont situés au delà de +2,7 eV, et sont donc clairement identifiables sur un spectre C1s.

L'étude des spectres O1s de diamant est moins courante dans la littérature que celle des spectres de C1s. Les informations pouvant être tirées de l'étude de ces spectres sont toutefois assez importantes, afin par exemple de pouvoir confirmer ou infirmer des hypothèses formulées lors de la déconvolution des spectres C1s, rendue difficile par le recouvrement énergétique de nombreux pics.

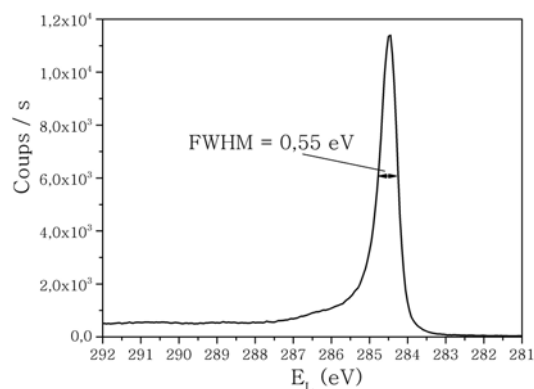
Les spectres O1s du diamant sont habituellement centrés aux alentours de 533 eV. Plusieurs composantes peuvent être comprises dans le pic observé, et leur décorrélation est ici aussi rendue difficile par la proximité des énergies de liaisons, toutes relatives à des liaisons avec le carbone. Le tableau 2.8 résume les attributions énergétiques possibles pour les différentes liaisons oxygène-carbone.

	C-O-C	C-OH	O-C-O	R <sub>2</sub> -C=O	R-C(O)-O-R	R-C(O)-O-R	Si-O-Si
Aliphatic	532.5-532.8	532.7-533.1	532.9-533.5	532.3-532.4	532.0-532.4	533.2-533.9	532.0
Aromatic	533.0-533.5	533.6		531.3	531.6-531.7	533.1-533.2	532.0

**Tableau 2.8** Energies des différentes liaisons oxygène-carbone [30]

## 2. Données expérimentales

Les analyses XPS ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Thermo Electron VG-ESCALAB 200i XL System. Les analyses ont été réalisées dans un vide de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés à haute résolution. La source de rayons-X provient d'une anode Al, monochromatisée sur la raie  $K\alpha$  à 1486,6 eV. La calibration du spectromètre a été réalisée par la procédure préconisée par le constructeur, complétée par un affinement à l'aide d'échantillons de cuivre et d'or. En outre, nous avons souhaité mettre en place une

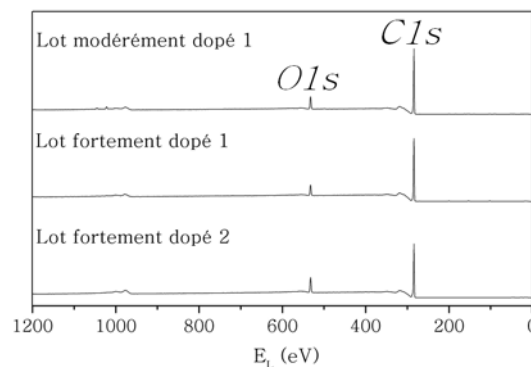


**Figure 2.20** : Spectre C1s à haute résolution d'un échantillon de graphite

stratégie visant à contrôler cette calibration à chaque analyse. Pour cela, un échantillon de silicium parfaitement hydrogéné a été systématiquement placé sur le porte échantillon à côté de nos échantillons. La position du pic du Si2p nous a ainsi permis d'effectuer les éventuelles corrections dues à un effet de charge du porte échantillon. Enfin, afin de donner une estimation de la résolution du spectromètre, la figure 2.20 montre le spectre C1s obtenu sur un échantillon de graphite de haute qualité. La largeur à mi-hauteur de 0,55 eV témoigne de la précision des mesures et permet d'accréditer les largeurs de raie qui seront déduites de nos analyses sur le diamant. La position de ce pic à 284,4 eV correspond à l'énergie de liaison donnée dans la littérature.

### 3. Spectres généraux

La figure 2.21 présente les spectres généraux (surveys) obtenus pour chaque lot. Ces spectres ont été très reproductibles, tant en intensité qu'en poids relatifs. L'étude de ces spectres révèle la présence en surface de deux espèces chimiques principales: le carbone ( $E_L \cong 284$  eV) et l'oxygène ( $E_L \cong 532$  eV). Des traces d'azote ou de chlore ont par ailleurs parfois été observées, dans des proportions toujours extrêmement faibles, ainsi que des traces de silicium, pouvant provenir du substrat. Les quantifications (rapport des aires en % atomique) en carbone et en oxygène de chacun des lots sont proposées dans le tableau 2.9.



**Figure 2.21** : Spectres XPS généraux pour chaque échantillon

Les valeurs obtenues en oxygène, proches de 10% pour chacun des échantillons, doivent être discutées. En effet, les mesures d'angle de contact avec l'eau ont révélé un caractère hydrophobe de la surface, ce qui suggère la présence de terminaisons hydrogénées, au regard de la littérature. Par ailleurs, les mesures d'énergie de surface réalisées à l'aide de différents solvants ont montré une très faible composante polaire, évoquant une très faible proportion de groupements oxygénés en surface. Cependant, l'analyse XPS met en évidence la présence d'environ 10% d'oxygène sur la surface. L'hypothèse précédemment proposée, au regard de la littérature, d'une surface totalement hydrogénée doit donc être reformulée, afin de tenir compte de ce nouveau paramètre. D'un point de vue macroscopique, nos surfaces présentent un caractère hydrophobe, typique d'une surface parfaitement hydrogénée, malgré la présence assurée d'oxygène. Cette apparente contradiction n'est pour le moment pas expliquée, et l'un des enjeux de l'étude présentée dans ce manuscrit sera donc de définir le type de groupements oxygénés présent en surface ainsi que leurs rôles sur les mesures de mouillabilité et d'énergie de surface. Toutefois, il faut garder à l'esprit que la mouillabilité est une donnée macroscopique, qui moyenne la surface et notamment la rugosité de nos échantillons. L'analyse XPS moyenne aussi la surface de nos échantillons (surface analysée de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre) mais accède néanmoins entre les cristallites. L'hypothèse peut donc être avancée que ces deux techniques n'ont pas accès de la même façon aux groupements oxygénés.



Lot	$\frac{C}{C+O}$	$\frac{O}{C+O}$
Lot modérément dopé 1	91%	9%
Lot fortement dopé 1	94%	6%
Lot fortement dopé 2	87%	9%

Tableau 2.9: Quantifications en surface

## 4. Spectres du carbone 1s

### a. Comparaison des lots

L'analyse XPS effectuée durant cette étude a été principalement réalisée sur la base d'une étude des spectres du carbone 1s. Ces spectres, enregistrés à haute résolution, sont présentés dans la figure 2.22

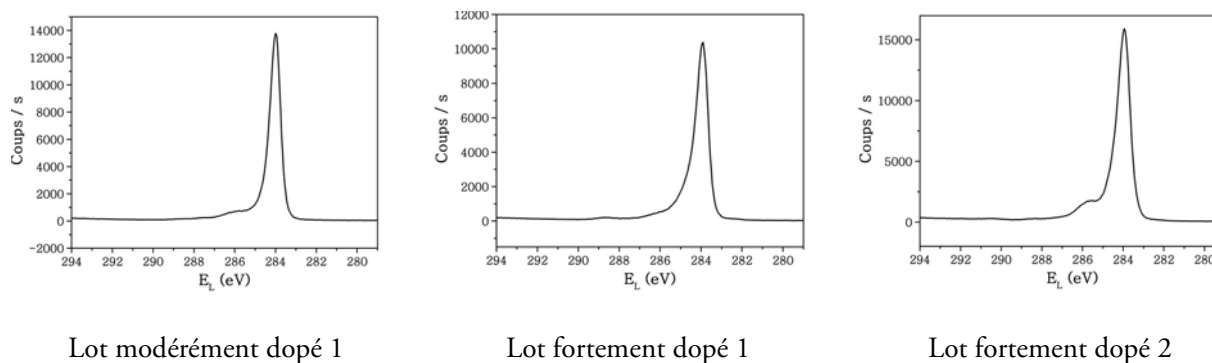


Figure 2.22 : Spectres XPS à haute résolution du carbone 1s de chaque lot d'échantillons

pour chacun des lots. Dans chacun des cas, les spectres montrent la présence d'un pic principal centré sur 284 eV, relatif aux liaisons C-C  $sp^3$  de la matrice diamant du matériau. Une «dissymétrie» qui s'avère modulable de ce pic principal est observée vers les hautes énergies, qui signale la présence d'une composante en fort recouvrement avec lui. Ce phénomène a été observé sur tous nos échantillons, ce qui exclut un artefact durant l'analyse. Certaines composantes supplémentaires sont aussi notées sur ces spectres, avec notamment la présence plus ou moins marquée suivant les lots, de pics relatifs à différents types de liaisons carbone-oxygène, situés entre 286 eV et 290 eV. La présence de ces composantes liées à des liaisons C-O est cohérente avec la présence du pic O1s vers 533 eV (tableau 2.9).

La largeur à mi-hauteur du pic principal peut varier suivant les lots (tableau 2.10), indiquant un recouvrement (responsable de la dissymétrie du pic) entre la composante liée aux liaisons C-C  $sp^3$  diamant à 284 eV et une composante assez proche en énergie (aux alentours de 284,5 eV) relative à des

Surface	Position du pic principal	Largeur à mi-hauteur
Lot modérément dopé 1	284 eV	0,62 eV
Lot fortement dopé 1	283,9 eV	0,73 eV
Lot fortement dopé 2	283,9 eV	0,67 eV

Tableau 2.10 Largeurs à mi-hauteur des pics principaux

liaisons C-CH<sub>x</sub> (x=2,3) selon la littérature. Comme rappelé précédemment, la déconvolution des spectres C1s d'une surface de diamant peut s'avérer délicate, dans la mesure où de nombreux recouvrements sont possibles entre des composantes très proches en énergie de liaisons, entre 284 et 286 eV.

### b. Définition des composantes

Avant de procéder à une déconvolution des spectres, nous avons comparé dans leur ensemble l'allure des spectres C1s obtenus pour les trois lots (lot modérément dopé 1, et les lot fortement dopés 1 et 2). Cette superposition des spectres C1s est proposée dans la figure 2.23.

L'étude de cette représentation permet d'apprécier la similitude globale des spectres du C1s des différents lots, obtenus dans les mêmes conditions, indiquant un état de surface initial proche, tout au moins au niveau chimique. L'influence du dopage peut par ailleurs être observée au travers de cette superposition, le pic principal du lot modérément dopé étant légèrement déplacé vers des énergies plus élevées (de l'ordre de 0,3 eV), du fait du taux de dopage plus faible, influant sur la position du niveau de Fermi du matériau [36].

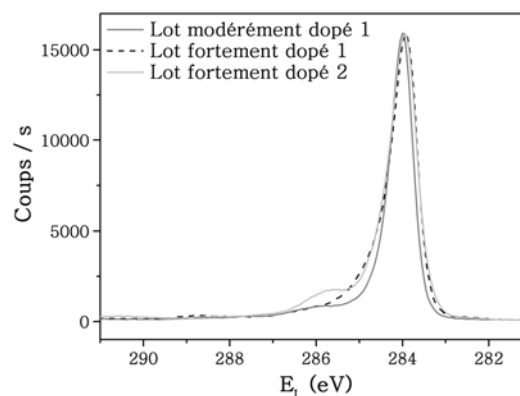
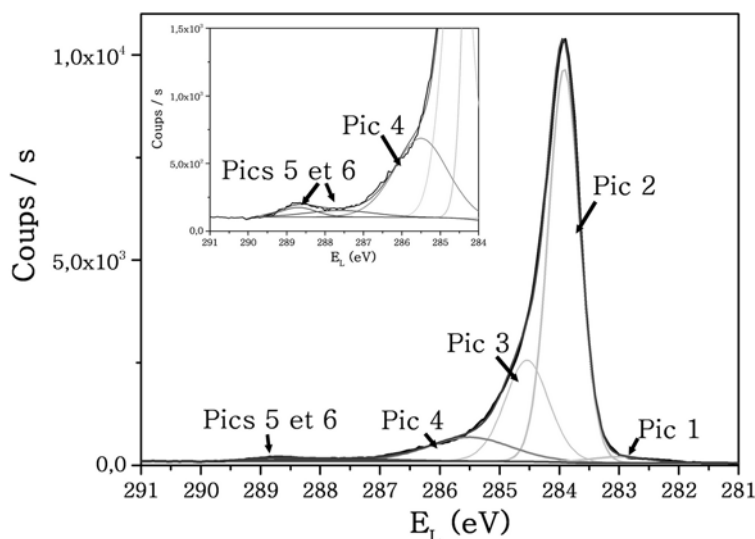


Figure 2.23 : Superposition des spectres XPS à haute résolution du carbone 1s

Les principales différences portent sur la présence plus marquée de composantes oxygénées sur le lot fortement dopé 2, vers 288,5 eV et 286 eV ce qui signifie d'après la littérature la présence de groupements COOH et C-O-C ([37], tableau 2.7 et références incluses). La largeur à mi-hauteur plus importante du lot fortement dopé 1 laisse présumer un recouvrement plus important entre le pic relatif aux liaisons C-C sp<sup>3</sup> *diamant* et un pic relatif aux espèces polyhydrogénées CH<sub>x</sub>.

### c. Déconvolution des spectres du C1s

Puisque la superposition des spectres des trois lots a montré dans son ensemble une grande similitude, nous n'exposerons dans ce paragraphe la déconvolution que d'un seul spectre, celui du lot fortement dopé 1 (figure 2.24). Les autres déconvolutions sont proposées en annexes.



Composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Proportion
Pic 1	283,0	1,15	2 %
Matrice diamant (pic 2)	283,9	0,60	64 %
Pic 3	284,5	0,90	22 %
Pic 4	285,5	1,60	10 %
Pic 5	287,6	2,10	> 1 %
Pic 6	288,7	1,10	> 1 %

**Figure 2.24 :** Proposition de déconvolution du spectre du C1s pour le lot fortement dopé 1

Cette déconvolution a donc mis en évidence la présence de six pics distincts, avec des largeurs à mi-hauteur comprises entre 0,60 eV pour le pic principal et 2,10 eV pour le pic 5. Ces largeurs à mi-hauteur et la position des pics ont été en partie déduites de la littérature, et «affinées» grâce à l'accumulation de résultats [26, 22]. Le tableau 2.11 donne l'attribution de chacun de ces pics, toujours en fonction des valeurs données dans la littérature.

La surface de nos échantillons présente donc plusieurs types de groupements oxygénés, C-O-C, C=O et COOH, en plus de carbones polyhydrogénés et d'espèces graphitiques. Leurs proportions varient légèrement suivant le lot d'échantillon. Ainsi, pour les «CH<sub>x</sub>», la proportion la plus importante est observée sur le lot fortement dopé 1, avec 22%, contre environ 15% sur les deux autres lots. Concer-

Pic	Description
Pic 1	Carbone en configuration graphitique $sp^2$ Environ -1 eV par rapport au pic principal
Pic 2	Pic principal : C-C $sp^3$ type diamant
Pic 3	Liaisons type $CH_x$ ( $x=2,3$ ) Leur position relative est d'environ +0,6 eV par rapport au pic principal
Pic 4	Simple liaisons <i>carbone-oxygène</i> type C-O-C Entre +1,6 eV et + 2 eV par rapport au pic principal
Pics 5 et 6	Double liaisons <i>carbone-oxygène</i> type C=O ou COOH Au delà de + 2 eV par rapport au pic principal

**Tableau 2.11** : Attribution des composantes du spectre du C1s

nant les groupements oxygénés «simple liaison», leur proportion est de 10% sur les lots modérément et fortement dopé 1, contre 17% sur le lot fortement dopé 2. Les groupements fortement oxydés (C=O et COOH) ne dépassent pas 2% pour aucun des échantillons. Enfin, les liaisons C-C  $sp^2$  ne représentent que 2% environ des spectres pour chaque lot.

Concernant les «liaisons simples carbone-oxygène», le pic 4 situé entre +1,6 eV et +2 eV a été attribué à des liaisons C-O-C, et non à des C-OH. En effet, un rapport d'environ deux existe entre la quantification globale en oxygène et la proportion de cette composante (correction faite des composantes relatives aux groupements fortement oxydés). Ce rapport va plus dans le sens de groupements C-O-C, qui en outre sont attendus sur nos surface préférentiellement (110) (cf. chap I).

Les différents lots présentent des caractéristiques chimiques communes, avec en surface les mêmes types de terminaisons. Des petites variations existent cependant, notamment au niveau de la proportion de C-O-C, plus élevée pour le lot fortement dopé 2. L'analyse morphologique a mis en évidence que ce lot présentait des cristallites de taille et de forme plus hétérogènes que les autres lots. Si on ne peut pas lier directement ces deux phénomènes, ces résultats pointent les deux caractéristiques *légèrement* différentes de ce lot par rapport aux autres, dont la croissance a été réalisée longtemps après celles des lots modérément et fortement dopés 1.

Concernant la contradiction entre les valeurs d'angle de contact ( $90^\circ$ ) des échantillons et la présence d'oxygène en surface, ces déconvolutions montrent que la majeure partie de cet oxygène est sous la forme C-O-C. Ce type de groupement présente une faible polarité, particulièrement si l'on compare aux groupements COOH et C=O, ce qui explique en partie donc l'hydrophobicité de la surface (ce point sera discuté plus précisément dans le chapitre III de ce manuscrit).

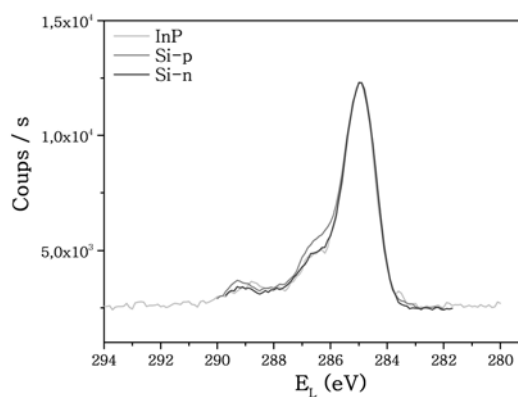
Enfin, une «parfaite» déconvolution de chacune des composantes reste très délicate du fait d'un recouvrement important, notamment au niveau des liaisons carbone-oxygène. Ceci ne met pas en défaut les résultats présentés ci-dessus, car le principe des travaux de ce manuscrit porte sur une évolution des composantes et non sur une étude de leurs valeurs absolues. Par ailleurs, la prise en compte de cette difficulté incite à définir très rigoureusement les différentes composantes au niveau de leurs largeurs à mi-hauteur et de leurs positions relatives, afin de pouvoir par la suite discuter de l'évolution de chacune.

## 5. Estimation de la pollution de surface

Toute surface exposée à une atmosphère non contrôlée est soumise aux effets d'une contamination carbonée, dite de pollution [38]. Dans le cas du diamant, l'étude portant sur le pic du C1s, il nous est apparu **impossible de négliger les effets de cette éventuelle contamination carbonée**, et à notre connaissance, cette étude n'a pas été présentée dans la littérature. Ainsi, un travail rigoureux et minutieux a été entrepris afin de déterminer et d'estimer les effets possibles de cette contamination sur les résultats obtenus par XPS. Nous avons tout d'abord estimé la reproductibilité et défini les caractéristiques de la contamination carbonée sur un échantillon de silicium hydrogéné, objet de ce paragraphe.

### *i. Mise en évidence de la contamination*

Afin de pouvoir se rendre compte dans un premier temps de l'allure du spectre C1s d'une contamination carbonée, une série d'expériences a été réalisée sur différentes surfaces. Lors d'une même série de manipulations, un échantillon d'InP désoxydé au préalable dans HCl, et deux échantillons de silicium n et p hydrogénés dans HF 5% pendant 2 minutes ont été analysés dans les mêmes conditions de préparation et d'introduction dans la chambre d'analyse du spectromètre. La figure 2.25

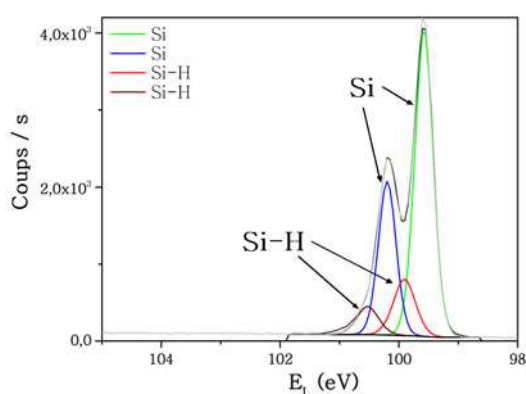


**Figure 2.25** : Superposition normalisée des spectres C1s d'un échantillon d'InP désoxydé et de deux échantillons de silicium n et p hydrogénés

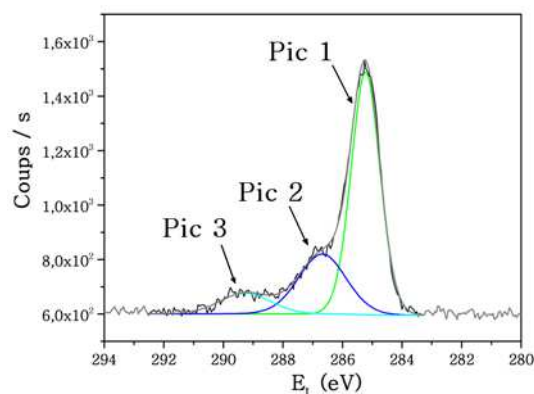
montre que leur spectres sont identiques (un recalage des  $E_L$  a été effectué pour aligner les niveaux de Fermi), ce qui traduit une composition similaire de la contamination sur ces différents échantillons. Par ailleurs, cette concordance des spectres suggère que si le collage de la contamination est différent sur ces échantillons, cela n'affecte pas la nature de la pollution.

Une étude plus minutieuse a donc été réalisée sur des surfaces de Si-n. Le choix du silicium a été motivé par la possibilité de maîtriser parfaitement son hydrogénation de surface, évitant ainsi la formation d'oxydes. Par ailleurs, le silicium hydrogéné présente une hydrophobicité proche de celle du diamant, ce qui peut laisser supposer à un collage de la contamination assez proche.

Dans le cas de l'échantillon de silicium, la déconvolution du spectre du Si2p (figure 2.26) a permis de s'assurer de la parfaite hydrogénation de la surface. Le doublet du Si2p est situé à 99,6 eV et présente une sous structure constituée d'un autre doublet, décalé de 0,33 eV, lié aux liaisons Si-H de surface [39]. Un écart de 0,60 eV et un rapport 1/2 est observé entre chaque pic des deux doublets. L'oxygène présent en surface de l'échantillon ne peut donc provenir d'un oxyde de silicium. Ces résultats ont été obtenus sur de très nombreux échantillons (statistique de plus de 20 échantillons) et ont montré une très grande similitude.

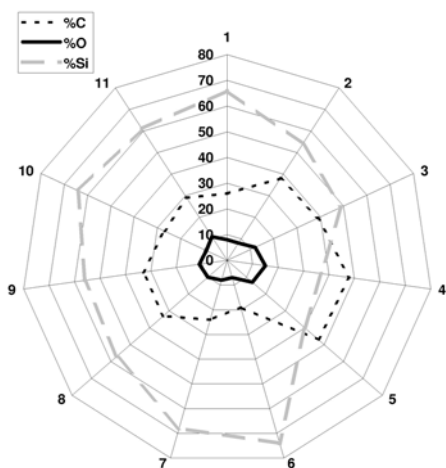


**Figure 2.26** : Déconvolution du spectre Si2p d'un échantillon de Si, hydrogéné dans HF 5% pendant 2 min.

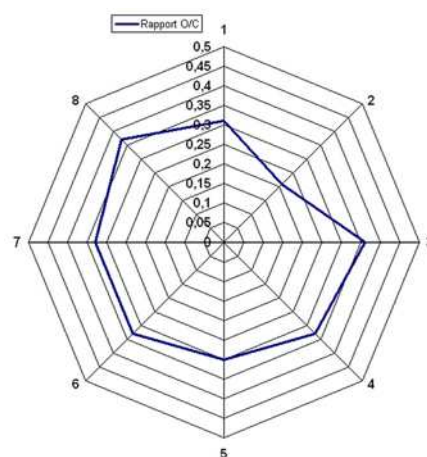


**Figure 2.27** : Déconvolution du spectre C1s d'un échantillon de Si, hydrogéné dans HF 5% pendant 2 min.

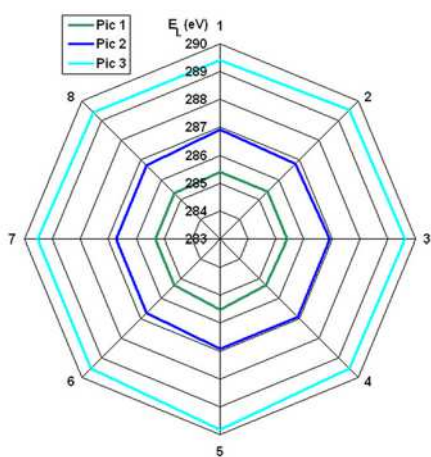
Concernant les quantifications effectuées sur ces échantillons de silicium, les diagrammes «radar» des figures 2.28 et 2.29 attestent de l'homogénéité des pollutions de surface, au niveau de la proportion de carbone et d'oxygène mais aussi au niveau du rapport O/C. En outre, la reproductibilité du spectre du C1s est montrée dans les figures 2.30 et 2.31. La structure chimique de cette contamination peut donc être considérée comme stable et les caractéristiques de son spectre C1s sont résumées dans le tableau 2.12.



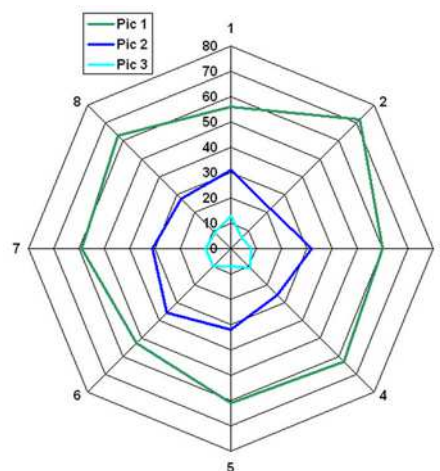
**Figure 2.28** : Représentation des pourcentages de carbone, oxygène et silicium quantifiés à la surface des échantillons de silicium type n



**Figure 2.29** : Représentation des rapports oxygène sur carbone quantifiés à la surface des échantillons de silicium type n



**Figure 2.30** : Evolution des énergies de liaison des composantes du spectre C1s de la contamination carbonée en surface du silicium

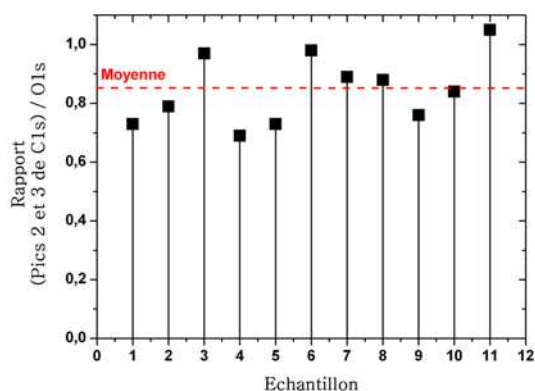


**Figure 2.31** : Evolution des rapports d'aire (en %) des composantes du spectre C1s de la contamination carbonée en surface du silicium

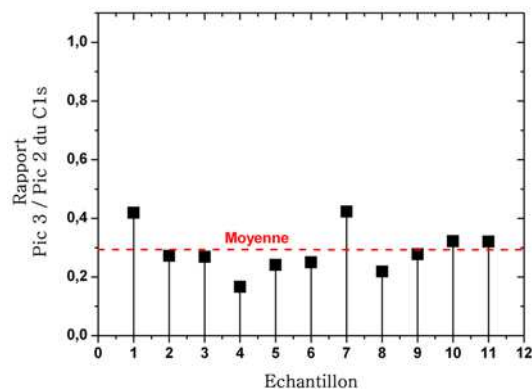
Composante	Position	Poids relatif	
Pic 1	285,4 eV	61 %	1
Pic 2	286,8 eV	30 %	0,49
Pic 3	289,5 eV	9 %	0,15

**Tableau 2.12** : Caractéristiques des composantes du spectre C1s de contamination carbonée en surface du silicium

Les pics 2 et 3 du spectre du C1s sont situés à des énergies de liaisons susceptibles de correspondre à des liaisons carbone-oxygène. La correspondance entre ces deux pics et le spectre de l'oxygène 1s peut donc être étudié, du point de vue du rapport des aires. Ce rapport des aires (pondérées par les facteurs de Scofield de l'oxygène et du carbone) des deux pics du carbone (2 et 3) et le pic d'oxygène (entier) est représenté pour une dizaine d'échantillons dans la figure 2.32.



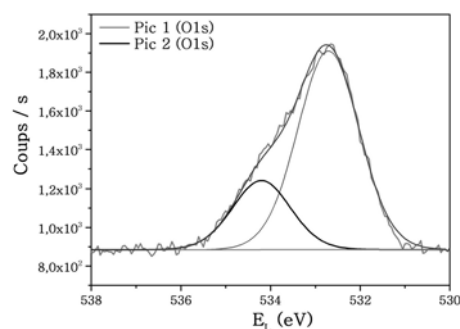
**Figure 2.32 :** Rapport de la somme des aires des pics 2 et 3 du carbone 1s sur l'aire du pic O1s entier



**Figure 2.33 :** Rapport d'aires entre les pics 2 et 3 des déconvolutions du carbone à la surface d'échantillons de silicium hydrogéné

Avec une moyenne d'environ 0,85, et une dispersion limitée des valeurs autour de cette moyenne, il peut être conclu qu'il y a un rapport direct entre les deux pics à haute énergie du carbone et le pic d'oxygène.

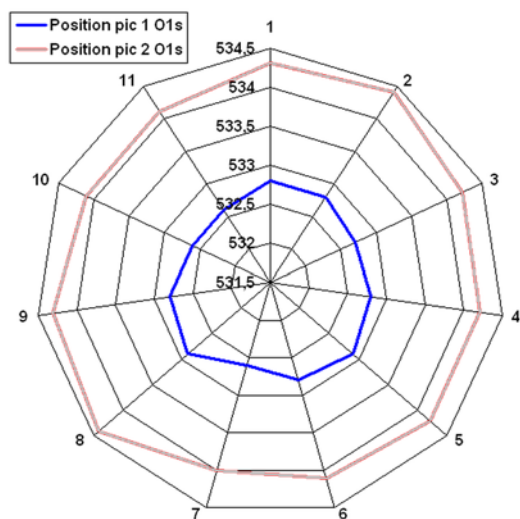
L'étude a été portée sur le spectre de l'oxygène obtenu à la surface du silicium. Les résultats précédents incitent à penser que le spectre de l'oxygène peut être déconvolué avec deux composantes : une première liée au pic 2 du carbone, et l'autre liée au pic 3 du C1s. Par ailleurs, le rapport d'aire entre ces deux composantes peut être supposé comme équivalent au rapport entre les pics 2 et 3 du carbone, soit 0,3 (figure 2.33). La déconvolution effectuée avec cette contrainte (figure 2.34 et le tableau 2.13) paraît cohérente avec l'allure générale du spectre du O1s qui présente un épaulement à haute énergie. La faible dispersion observée sur les figures 2.35 et 2.36 au



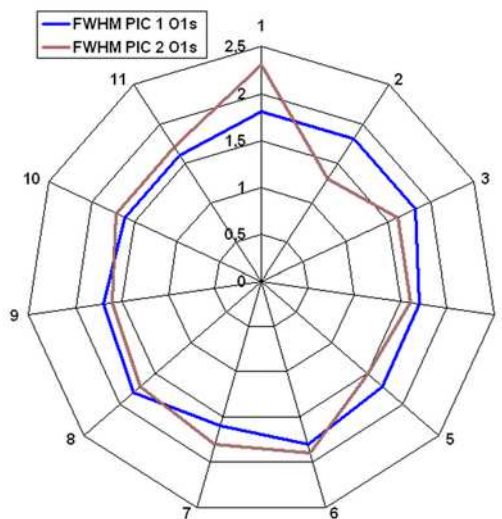
**Figure 2.34 :** Déconvolution de l'oxygène 1s d'un échantillon de silicium hydrogéné



niveau des énergies de liaisons des deux pics et de leurs largeurs, malgré la liberté de déconvolution, permet de penser que l'hypothèse de départ d'un rapport entre les pics d'oxygène similaire à celui des pics 2 et 3 du carbone est valable.



**Figure 2.35 :** Evolution des énergies de liaison des composantes du spectre O1s de la contamination carbonée en surface du silicium



**Figure 2.36 :** Evolution des largeurs à mi-hauteur des composantes du spectre O1s de la contamination carbonée en surface du silicium

Composante	Position	Largeur à mi-hauteur	Poids relatif	
Pic 1	532,7 eV	1,7	67 %	1
Pic 2	534,2 eV	1,7	33 %	0,3

**Tableau 2.13 :** Composantes du spectre O1s d'un échantillon de silicium hydrogéné

Pour conclure, ce travail a permis de mettre en évidence la présence d'une pollution en surface d'échantillons de silicium, dont les caractéristiques ont pu être définies. La reproductibilité des caractéristiques de cette contamination a été montrée. Concernant la quantification de cette pollution en surface, le diagramme radar de la figure 2.28 a mis en évidence que celle-ci peut présenter des variations suivant les échantillons. Il est donc important de noter que les valeurs absolues de pollution ne peuvent être utilisées qu'à titre indicatif, et que seule l'utilisation des poids relatifs et des déplacement relatifs des composantes des spectres de carbone et d'oxygène de contamination est réellement fiable. Par ailleurs, le collage de la contamination carbonée peut être différente entre un échantillon de silicium et un film de diamant, c'est pourquoi il est important de ne considérer que ces valeurs relatives.

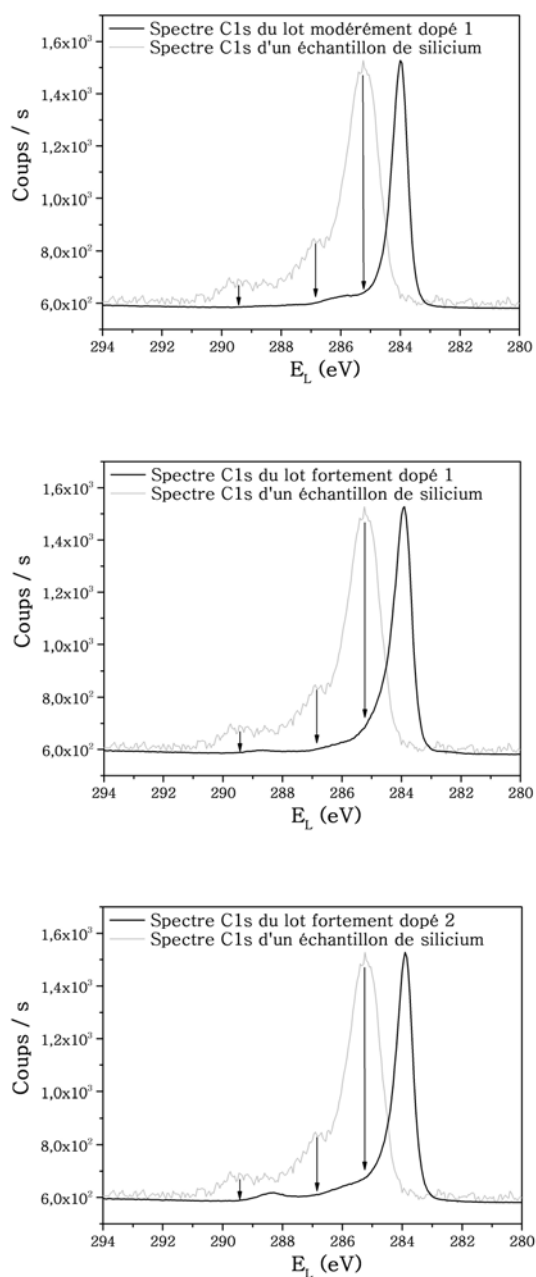
## 6. Déconvolution des C1s en tenant compte de la contamination carbonée

Le paragraphe précédent a permis d'établir qu'une contamination carbonée de composition maîtrisée était présente sur les échantillons de silicium analysés strictement dans les mêmes conditions que les films de diamant. **Il peut donc être raisonnablement supposé qu'une contamination similaire se trouve en surface des films.** Ainsi, ce paragraphe sera consacré à l'étude des spectres C1s et à leur déconvolution en tenant compte d'une pollution de nature similaire à celle du silicium. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que l'accroche d'une contamination carbonée à la surface d'un échantillon de silicium peut être différente de celle d'une surface de diamant.

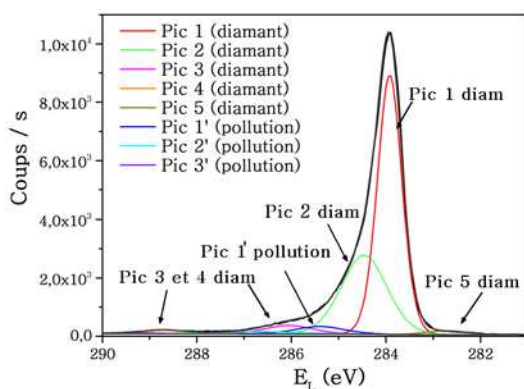
La figure 2.37 présente les superpositions normalisées des spectres C1s réalisés à la surface d'un échantillon de silicium hydrogéné et à la surface des différents lots de diamant utilisés au cours de l'étude. Ces figures mettent en évidence qu'une contamination carbonée peut effectivement contribuer au spectre du C1s.

En tenant compte à la fois de la position relative des pics de la contamination carbonée, de leurs proportions, et des pics propres au diamant, la déconvolution du spectre C1s du lot fortement dopé 1 est proposée (figure 2.38 et 2.39, tableau 2.14, voir annexes pour les autres lots). L'accumulation de nombreux spectres a permis d'affiner la position des pics de pollution (notamment à haute énergie), et un travail a aussi été réalisé sur le spectre de l'oxygène 1s.

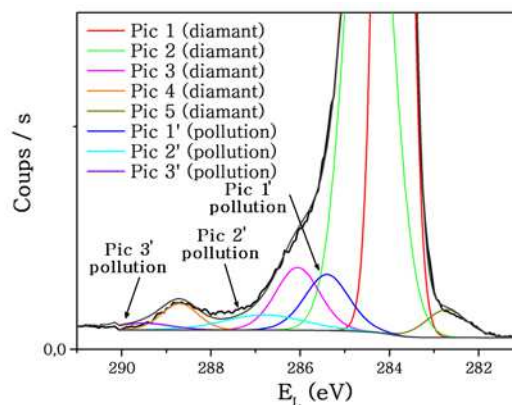
Les ratios des composantes situées entre 285,5 et 289 eV subissent une diminution par rapport à ceux observés précédemment. Ces composantes qui sont affectées par la prise en compte de la contamination correspondent aux liaisons C-O et C=O du diamant. La pollution peut donc induire une erreur sur les ratios des composantes du carbone lié à de l'oxygène. Nos déconvolutions montrent que l'aire des trois pics de pollution peut représenter entre 5% et 10% de l'aire totale du spectre du C1s, mais ne peuvent se substituer entièrement à des pics «C-O» ou «C=O». L'effet de cette contamination est donc limité à une modification des proportions des composantes liées aux liaisons carbone-oxygène.



**Figure 2.37** : Superpositions normalisées des spectres C1s des trois surfaces de diamant et d'une pollution carbonée d'un échantillon de silicium



**Figure 2.38 :** Déconvolution de spectre du carbone 1s du lot fortement dopé 1 en tenant compte de la pollution



**Figure 2.39 :** Agrandissement de la figure 2.38

	Energie de liaison (ev)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Quantification
Pic 1 (diamant)	283,9	0,6	57 %
Pic 2 (diamant)	284,5	1,2	32 %
Pic 3 (diamant)	286	1,2	3,5 %
Pic 4 (diamant)	288,7	1	1 %
Pic 5 (diamant)	282,7	1,1	1,5 %
Pic 1' (pollution)	285,4	1,2	3 %
Pic 2' (pollution)	286,8	2,2	1,5%
Pic 3' (pollution)	289,5	1,5	0,5 %

**Tableau 2.14:** Description des composantes du pic C1s pour le lot fortement dopé 1

Ce travail minutieux nous a ainsi permis d'évaluer l'influence de la contamination carbonée sur le spectre du C1s. Il a été conclu que cette dernière n'avait d'impact que sur les proportions des pics relatifs aux liaisons carbone-oxygène (entre 285,5 eV et 289 eV). La proportion d'oxygène quantifié en surface du diamant doit être pris avec précaution, car une partie peut provenir d'une pollution. Il est cependant très difficile de pouvoir quantifier avec précision la proportion de l'oxygène de pollution par rapport à l'oxygène du diamant. Les pics situés à haute énergie sur le spectre du carbone, ainsi que la quantification globale de l'oxygène, doivent être considérés avec précaution, et seules les variations entre deux états définis au préalable par XPS ne doivent être considérées.

Toutefois, l'introduction des composantes de pollution carbonée dans chaque déconvolution n'aurait pas de sens dans les travaux présentés ici. Si il est considéré que cette pollution est la même pour tous les échantillons analysés, comme cela l'a été montré pour le silicium et l'InP, les variations des quantifications d'oxygène et des composantes du C1s seront donc relatifs à des réelles modifications de la surface et non à une variation de la pollution. Pour chaque analyse par XPS de nos échantillons de diamant, un silicium hydrogéné a été placé sur le même porte-échantillon. Ce «témoin» nous a servi de sonde pour vérifier reproductibilité de cette pollution résiduelle. On peut donc considérer que nos analyses ont été effectuées dans un environnement «cohérent» du point de vue de la contamination carbonée, ce qui constitue une démarche innovante.

## IV. CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE DES ÉLECTRODES DE DIAMANT DOPÉ BORE

Nous nous intéresserons au cours de ce paragraphe aux caractéristiques électrochimiques des échantillons «bruts de fabrication». L'étude présentée dans ce manuscrit est principalement axée sur l'effet de traitements électrochimiques sur la réactivité des électrodes de diamant dopé bore, et il est donc particulièrement important d'établir en premier lieu les caractéristiques initiales des échantillons considérés. Il est ressorti de l'étude de la littérature (chapitre I) que la dispersion des résultats électrochimiques peut provenir en partie d'une inhomogénéité des échantillons «bruts de fabrication». Au delà du dopage, de nombreux phénomènes agissent sur la réponse de l'électrode (impuretés, sites réactifs, qualité du recouvrement en hydrogène etc...), qui ne sont pas tous identiques suivant les auteurs. Ainsi, la caractérisation et la comparaison de nos échantillons «bruts de fabrication» au niveau électrochimique sont essentielles, pour assurer une cohérence aux résultats de ce manuscrit.

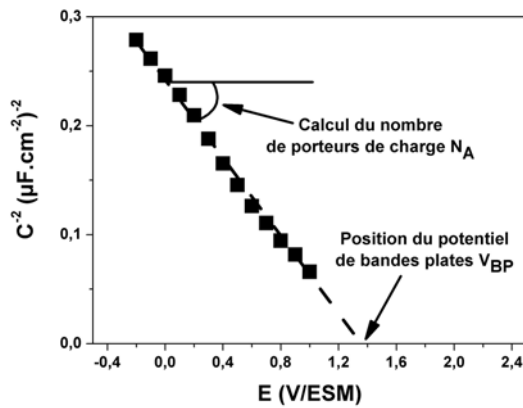
Il sera donc discuté au cours de ce paragraphe de la dispersion des caractéristiques initiales de nos électrodes autour de valeurs moyennes. Ces différences réduites entre échantillons préparés rigoureusement avec le même protocole illustrent la sensibilité de la sonde électrochimie aux propriétés de surface des échantillons.

### 1. Rappels

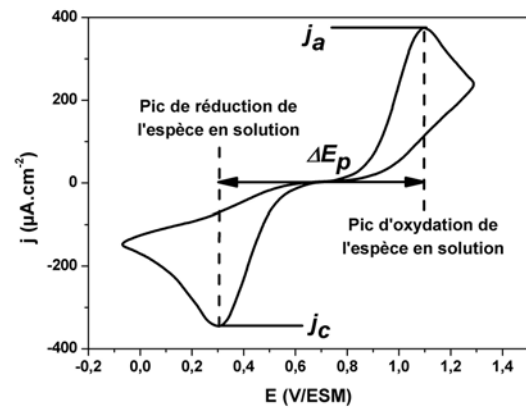
Deux types de caractérisations électrochimiques ont été utilisés : les voltampérométries cycliques en présence de couples sondes *redox* et les mesures de capacités interfaciales. Les premiers renseignent sur la réactivité des électrodes au niveau de leurs transferts de charge avec l'électrolyte. Les seconds donnent accès à la structure énergétique du matériau, grâce à la mesure du potentiel de bandes plates.

Des voltampérométries cycliques en présence d'une espèce *redox* en solution (cérium ou hexacyanoferrate) seront définis deux indicateurs: l'écart en potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction de l'espèce en solution ( $\Delta E_p$ ), ainsi que les valeurs des densités de courants anodiques et cathodiques ( $J_a$  ou  $J_c$ ) (figure 2.41).

Des mesures de capacités interfaciales, étudiées en représentation type «Mott-Schottky» ( $C^2 - V$ ), seront rapportés trois autres indicateurs : le premier sera qualitatif, et rapportera la linéarité de la courbe obtenue (traduisant un caractère semiconducteur ou non de l'électrode), le deuxième sera la position du potentiel de bandes plates, et le troisième renseignera sur le nombre d'accepteurs, au travers de la pente (figure 2.40).



**Figure 2.40 :** Indicateurs relatifs aux mesures de capacités interfaciales



**Figure 2.41 :** Indicateurs relatifs aux voltampérométries cycliques en présence d'espèces *redox*

Ces différents indicateurs seront utilisés tout au long du manuscrit pour qualifier le comportement électrochimique des électrodes considérées, et leurs évolutions relatives à un état initial permettront d'accéder à une estimation de la modification subie.

Les caractérisations électrochimiques des états de départ ont été effectuées sur tous les échantillons utilisés au cours de l'étude.

## 2. Etude de la réponse capacitive des échantillons

### a. Conditions expérimentales

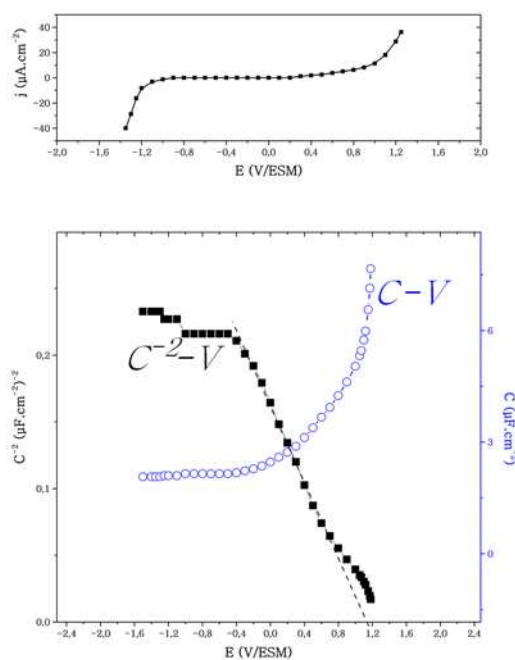
Les voltampérométries cycliques ( $I-V$ ) ont été réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M, en présence ou non d'espèces *redox*, à l'aide d'un système classique à trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode de platine et électrode de référence au sulfate mercureux), sur un potentiostat Fabelle-CNRS couplé à un pilote EG&G 175. L'enregistrement des signaux s'est effectué sur table traçante Kipp & Zonen.

Les mesures de capacités interfaciales ont été réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M sur le même dispositif expérimental, complété d'une détection synchrone EG&G et d'un générateur de signal à fréquence variable HP. L'enregistrement des  $I-V$  et des  $C-V$  a été réalisé avec une vitesse de balayage en potentiel fixée à 20 mV/s. Les solutions ont été dégazées avant chaque manipulation à l'aide d'un bullage à l'azote.

### b. Domaines sans courant

Afin de pouvoir exploiter une représentation «Mott-Schottky» des mesures de capacités interfaciales (figure 2.42), celles-ci doivent être réalisées dans une zone sans courant, lorsque le matériau est en régime de déplétion. Nous avons donc en premier lieu déterminé ce domaine de potentiel. La figure 2.42 présente une  $I-V$  réalisée avec une électrode fortement dopé 1 dans  $H_2SO_4$  0,5 M. La zone sans courant dans ce milieu se situe entre -1,2 V/ESM et + 1 V/ESM (avec  $j_{\max} = \pm 5 \mu A \cdot cm^{-2}$ ), ce qui représente un domaine d'électroactivité de 2,2 V pour ce lot. Un domaine d'électroactivité de 2,05 V a été mesuré dans les mêmes conditions pour le lot modérément dopé 1, et de 2,4 V pour le lot fortement dopé 2.

En comparant avec les résultats de la littérature, nos domaines sans courant sont typiques d'électrodes «brutes de fabrication», sans réhydrogénation après croissance, et présentant par conséquent quelques impuretés comme des phases graphitiques [1].



**Figure 2.42 :**  $I-V$  et  $C-V$  réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec le lot fortement dopé 1

Pour toutes les mesures de capacités présentées dans ce manuscrit, une  $I$ - $V$  dans le même électrolyte a été effectuée auparavant afin de s'assurer du domaine sans courant, et aussi de pouvoir détecter une éventuelle fuite de courant qui viendrait perturber la réponse de l'électrode.

### c. Comparaison des résultats

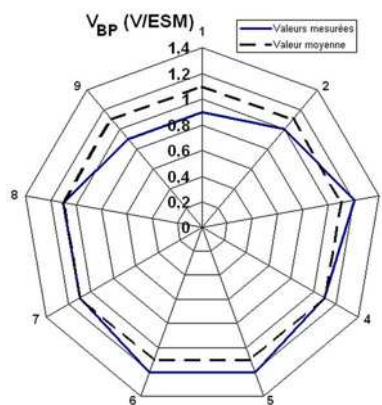
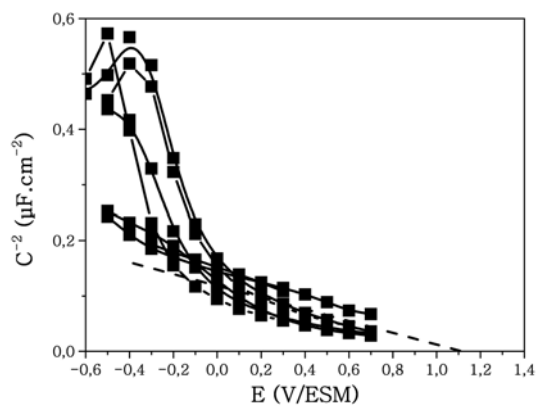
L'ensemble de figures 2.43 et 2.44 résume les  $C^2$ - $V$  obtenues sur nos trois lots d'échantillons, leur reproductibilité et la dispersion du potentiel de bandes plates autour d'une valeur moyenne. Ces représentations «Mott-Schottky» sont linéaires, sur un domaine de potentiel d'au moins 1 V, ce qui traduit un comportement semiconducteur des électrodes. Sur cette linéarité, nos résultats sont conformes à ceux exposés dans la littérature [40] (cf. chap I) et autorise l'extrapolation d'un potentiel de bandes plates et le calcul de la densité d'accepteurs.

Pour les trois lots d'échantillons, les  $V_{BP}$  sont situés aux alentours de 1,1 V/ESM (soit 1,7 V/ENH), avec une faible dispersion. Cette valeur correspond à la «fourchette haute» des  $V_{BP}$  rapportés dans la littérature (généralement entre 0 et 2 V/ENH, voir chapitre I). Ils se rapprochent de ceux mesurés par Pleskov et al. sur des électrodes monocristallines (110) dans  $H_2SO_4$  2,5 M [41]. Cette orientation correspond effectivement à l'orientation préférentielle de nos surfaces polycristallines, déterminée par diffraction des rayons X.

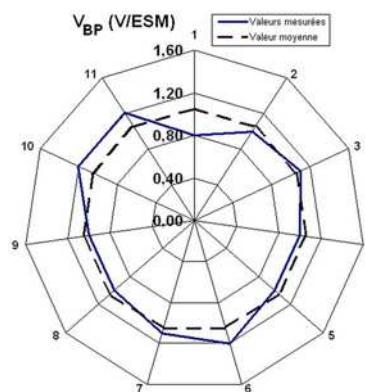
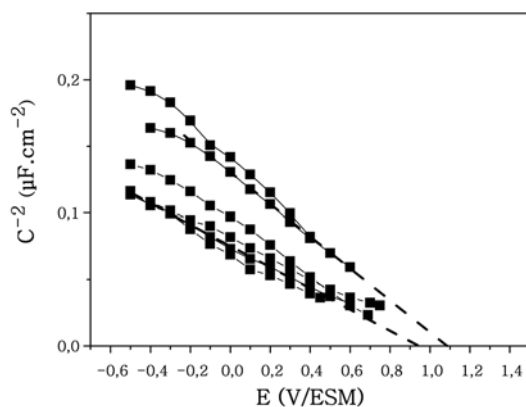
Au niveau de la pente des  $C^2$ - $V$ , quelques différences apparaissent. Premièrement, le lot modérément dopé 1 présente une «double pente» pour certains échantillons. En effet, un décrochement de cette pente se produit pour des potentiels inférieurs à 0 V/ESM. Les études précédentes ont montré que la seule différence entre ce lot et le lot fortement dopé 1 porte sur le taux de dopage et sur l'épaisseur du film (2,5  $\mu m$  au lieu de 1  $\mu m$ ). De plus, la densité d'accepteurs mesurée sur ces échantillons est comprise entre  $5 \cdot 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup> et  $9 \cdot 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>, ce qui est plus élevé que la concentration en bore mesurée par SIMS. Nous ne pouvons pour le moment expliquer ce phénomène, qui s'apparente à un état de surface situé vers -0,1 V/ESM. Sur le lot fortement dopé 1,  $N_A$  est égal à  $2 \cdot 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>, et sur le lot fortement dopé 2, la densité d'accepteurs est comprise entre  $1 \cdot 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> et  $5 \cdot 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>. Ces résultats correspondent globalement à ceux mesurés par SIMS.

Dans l'ensemble, ces mesures de capacités interfaciales sont très reproductibles, notamment au niveau des potentiels de bandes plates. Ce dernier est connu pour être très sensible à l'état chimique de la surface, notamment à la présence d'oxygène en surface [40, 41] qui peut induire un déplacement de plusieurs centaines de mV. La convergence d'un grand nombre de courbes vers une valeur commune est ici la preuve de l'efficacité de la préparation de nos surfaces.

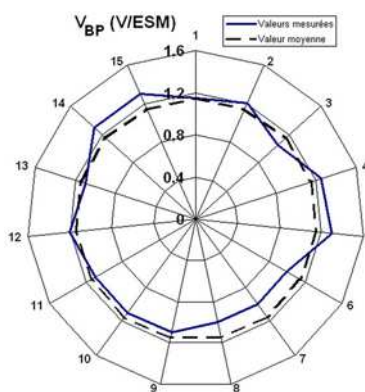
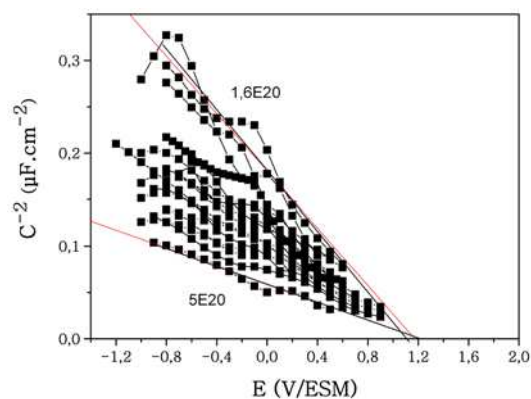




Lot modérément dopé 1



Lot fortement dopé 1



Lot fortement dopé 2

**Figure 2.43 :** Superposition de  $C^{-2}$ - $V$  de plusieurs échantillons «bruts de fabrication» réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M ( $f=1107$  Hz)

**Figure 2.44 :** Dispersion des valeurs des  $V_{BP}$  déterminés dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### d. Dispersion en fréquence des résultats

Les valeurs présentées précédemment sont très reproductibles, pour une fréquence de 1107 Hz, mais il est cependant important de discuter de leur «véracité». En effet, la fréquence utilisée pour effectuer ces mesures peut avoir une influence sur les résultats. Certaines études dans la littérature ont fait état d'une dépendance en fréquence des mesures de capacité [42, 43, 44], plus ou moins importante. Sur nos échantillons, cette étude a été réalisée (figure 2.45). Entre 500 Hz et 30 kHz, une assez faible dépendance en fréquence est observée au niveau de l'extrapolation du potentiel de bandes plates et

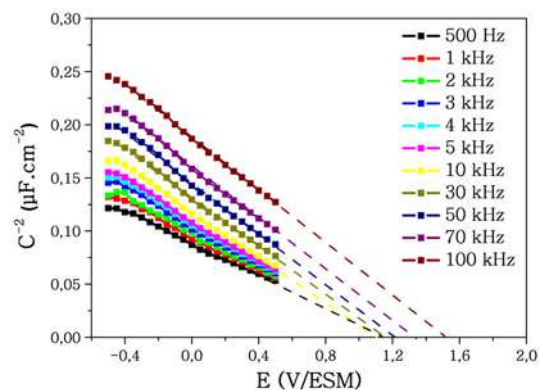


Figure 2.45 : Superposition de  $C^2$ - $V$  enregistrées à différentes fréquences pour le lot fortement dopé 1

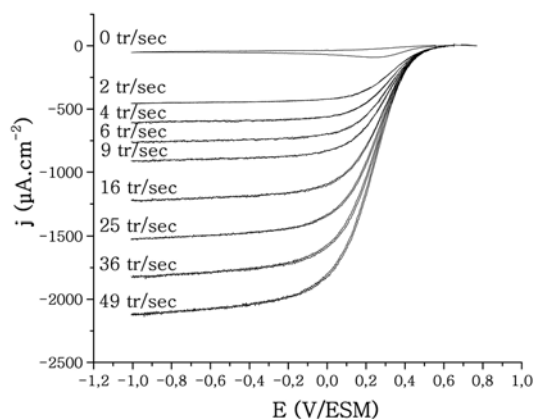
de la pente ( $V_{BP}=1,1$  V/ESM). Au delà de 30 kHz, une légère dispersion au niveau du potentiel de bandes plates apparaît et s'accroît pour des fréquences plus élevées ( $V_{BP}=1,5$  V/ESM pour 100 kHz). Cependant, cette dispersion du potentiel de bandes plates pour des fréquences élevées est restreinte et peut être due à une perturbation causée par le contact à l'arrière de l'échantillon. La dispersion en fréquence au niveau de la pente est aussi restreinte, avec un nombre de porteurs calculé à  $3 \cdot 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> pour 500 Hz et  $2 \cdot 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> pour 100 kHz.

### 3. Comportement électrochimique en présence de couples sondes *redox* - généralités

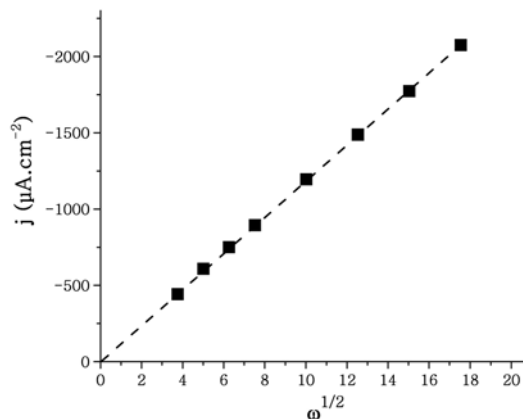
#### a. Etude de l'interface diamant - couples *redox*

Les couples *redox*  $Ce^{4+/3+}$  et  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  ont été utilisés au cours de ces travaux, comme sondes de la réactivité électrochimique du matériau. Une étude en régime quasi-stationnaire du transfert de charge entre ces couples et les électrodes de diamant a été effectuée grâce à l'utilisation d'un dispositif à électrode tournante. L'intérêt de cette configuration expérimentale est de disposer d'un flux variable et contrôlé des espèces *redox* à la surface des électrodes sous l'effet de la rotation. Il est ainsi possible de déterminer si la diffusion des espèces réactives joue un rôle prépondérant. L'analyse des effets de la rotation est donc un moyen privilégié pour comprendre les paramètres gouvernant le transfert de charges. Les figures 2.46 et 2.48 montrent les modifications engendrées par la rotation des électrodes sur les caractéristiques  $I$ - $V$  en présence, respectivement, de  $Ce^{4+}$  et de  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Les densités de courant des paliers cathodiques ont été rapportées dans les figures 2.47 et 2.49 en fonction des vitesses de rotation. Il apparaît qu'une dépendance entre les courants cathodiques et la vitesse de rotation existe et est gouvernée par une loi en racine de la vitesse de rotation. Cette variation linéaire qui passe par zéro est

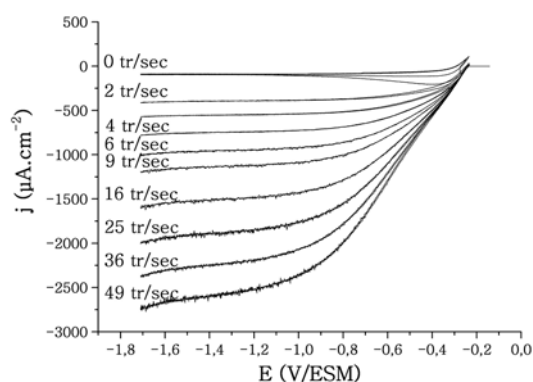
caractéristique d'un comportement obéissant à la loi de Lewich. Ceci indique que l'étape limitative du processus électrochimique réside exclusivement dans la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode. Pour les deux couples étudiés au cours des travaux présentés ici, le transfert de charge n'est donc limité que par la diffusion.



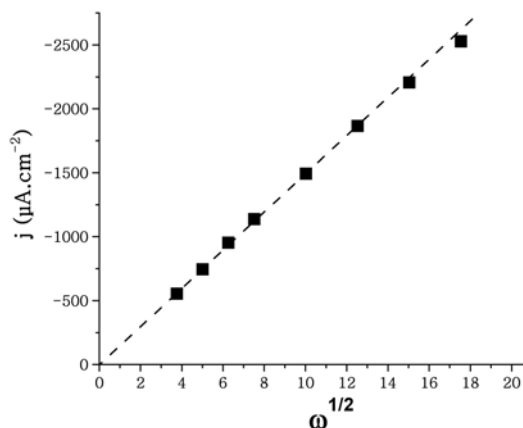
**Figure 2.46 :** *I-V* réalisée à l'aide d'une électrode tournante pour lot fortement dopé 1 en présence de  $\text{Ce}^{4+} 5.10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  (à  $20 \text{ mV/s}$ )



**Figure 2.47 :** Représentation de Lewich pour le lot fortement dopé 1 avec  $\text{Ce}^{4+} 5.10^{-3} \text{ M}$



**Figure 2.48 :** *I-V* réalisée à l'aide d'une électrode tournante pour lot fortement dopé 1 en présence du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 5.10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{KOH} 0,5 \text{ M}$  (à  $20 \text{ mV/s}$ )

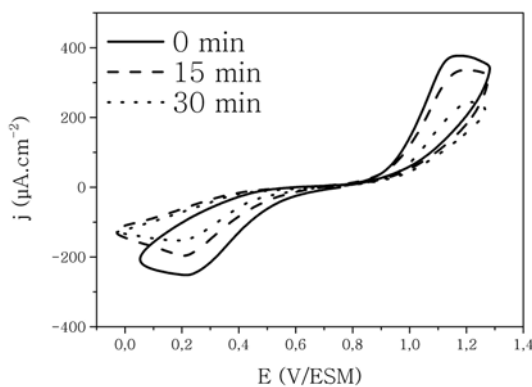


**Figure 2.49 :** Représentation de Lewich pour le lot fortement dopé 1 avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 5.10^{-3} \text{ M}$

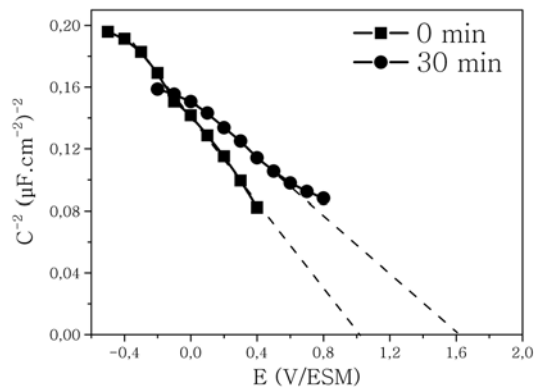
## b. Vérification de l'effet «chimique» des couples sondes sur la surface des électrodes

Une étude a été réalisée afin de mesurer l'impact des couples sondes ( $\text{Ce}^{4+/3+}$  ou  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) et de leurs électrolytes support sur la réactivité des électrodes. En effet, le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , dont le potentiel *redox* est très élevé, est connu pour être un injecteur de trous sur d'autres semiconducteurs, provoquant ainsi leur dissolution et une réaction avec la surface des électrodes ne peut donc être négligée.

Après avoir mesuré sa réponse capacitive, des  $I-V$  ont été réalisées de façon ininterrompue pendant 30 min dans le cérium, en cyclant entre le pic anodique et le pic cathodique. Les figures 2.50 et 2.51 montrent l'évolution des  $I-V$  et des  $C^{-2}-V$  après ce traitement. Une légère diminution des densités de courant apparaît au fur et à mesure des cycles, accompagnée d'une augmentation du  $\Delta E_p$ . Une modification du  $V_{BP}$  intervient aussi, avec un déplacement positif de +0,6 V. En outre, une légère diminution de la pente se produit. L'utilisation du couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  peut donc avoir certaines conséquences sur la surface des électrodes de diamant. Le fort potentiel *redox* de ce couple semble pouvoir modifier légèrement la surface du matériau et affecter la réponse électrochimique de ce dernier. Le déplacement positif du potentiel de bandes plates peut signifier une oxydation de la surface, d'après la littérature [40], et la faible diminution de la pente peut traduire une faible augmentation de la rugosité.



**Figure 2.50 :** Courbes  $I-V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode du lot fortement dopé 1



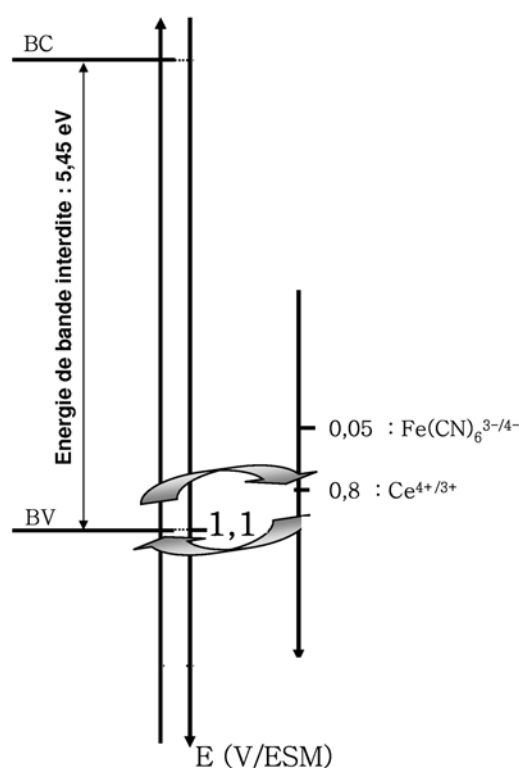
**Figure 2.51 :** Courbes  $C^{-2}-V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avant et après les cycles réalisés dans le cérium

Ce test a permis d'établir un protocole rigoureux au niveau de l'utilisation de ce couple sonde. Afin d'éviter une modification de la surface par le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , les  $I-V$  ont été limitées à 3 cycles (la stabilité sur trois cycles a été prouvée). Par ailleurs, afin de rationaliser les résultats entre eux, les valeurs du deuxième cycle ont été choisies comme représentatives de l'état de la surface pour les deux couples sondes.

Enfin, nous avons estimé l'effet des électrolytes sur la mouillabilité des échantillons. Différents trempages,  $I-V$  en présence des couples *redox* et  $C-V$  dans  $H_2SO_4$  0,5M ont été réalisés avec à chaque fois une mesure d'angle de contact à l'issue. Ces tests nous ont montré que le trempage seul des échantillons dans un électrolyte (durant quelques minutes) n'induisait pas de modification notable de la mouillabilité. Par contre, lorsqu'une  $I-V$  ou une  $C-V$  sont réalisées, l'angle de contact accuse une diminution d'environ  $5^\circ$ . Cette diminution traduit une modification de la surface, qui peut être soit une oxydation légère, soit l'adsorption d'espèces.

#### 4. Comportement électrochimique des électrodes en présence de $Ce^{4+/3+}$

Le choix de ce couple sonde a été motivé par son potentiel *redox* très élevé, et donc proche de la bande de valence de l'électrode «brute de fabrication» (figure 2.52). En effet, le potentiel de bandes plates, que l'on peut assimiler à la position de la bande de valence, est situé comme nous l'avons vu précédemment aux alentours de 1,1 V/ESM pour les trois lots étudiés. Le potentiel *redox* du couple  $Ce^{4+/3+}$  est donné pour être situé à +0,8 V/ESM dans l'acide sulfurique 0,5 M. Ce faible écart en potentiel entre le haut de la bande de valence et le couple *redox* permet de supposer que le transfert de charge ne s'effectuera que par la bande de valence du matériau. Ainsi, il a été supposé qu'en choisissant un tel couple *redox*, une variation du potentiel de bandes plates à la suite de traitements aurait une influence directe sur le transfert de charge entre l'électrode et le couple, qui se traduirait par une variation au niveau des  $I-V$  réalisées en présence de ce couple, notamment au niveau des  $\Delta E_p$ .



**Figure 2.52 :** Positionnement des potentiels *redox* des couples  $Ce^{4+/3+}$  et  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  par rapport au diagramme de bandes de l'électrode «brute de fabrication»

Les figures 2.53 et 2.54 rassemblent les  $I-V$  obtenues en présence du couple  $Ce^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M sur chaque lot d'échantillons et indique la dispersion du  $\Delta E_p$  observée sur plusieurs échantillons. Pour les lots modérément et fortement dopés 1, le  $\Delta E_p$  moyen est de 0,8 V, avec un faible

écart autour de cette valeur (surtout pour le lot fortement dopé 1). Ce  $\Delta E_p$  est légèrement supérieur pour le lot fortement dopé 2, avec une valeur moyenne égale à 0,95 V. La figure 2.55 donne la superposition des  $I-V$  de chaque lot, et fait apparaître une similitude au niveau des densités de courant.

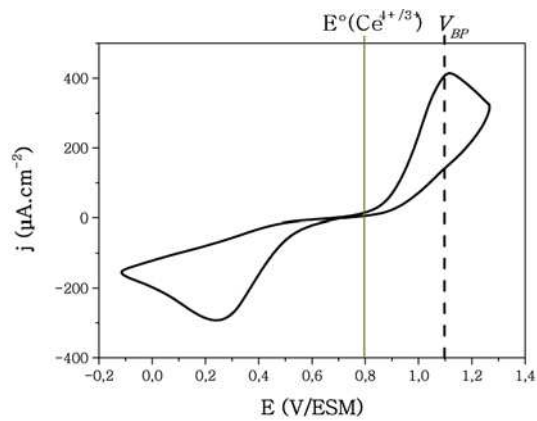
Globalement, les trois lots présentent un transfert de charge similaire avec ce couple  $Ce^{4+/3+}$ . Celui-ci est lent, et les valeurs de  $\Delta E_p$  correspondent à celles données dans la littérature par Ferro et al. [45] et Maeda et al. [46]. Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que le transfert de charge sur une électrode «brute de fabrication» est très dépendant de la chimie de surface des échantillons, et notamment de la présence d'impuretés (phases  $sp^2$ ). **La similitude du comportement électrochimique de nos électrodes avec ce couple souligne l'homogénéité des échantillons utilisés durant cette étude.**

Par ailleurs, après avoir observé un comportement type «semiconducteur» pour les mesures de capacité, ces  $I-V$  en présence d'une espèce *redox* montrent que notre matériau adopte le comportement d'un métal. Les  $I-V$  sont centrées sur le potentiel *redox* du couple, et nous observons à la fois un pic anodique et un pic cathodique, dont le rapport des densités de courant est proche de 1. **Nous rejoignons ici aussi les résultats présentés dans la littérature, où ce double comportement des électrodes de diamant semiconducteur/semi-métallique a fait l'objet de nombreuses études [47, 40, 48, 49].** Enfin, la différence de dopage entre les différents lots n'a pas d'influence sur le transfert de charge dans notre cas, ce qui corrobore les travaux de Granger et al. [1] sur le sujet.

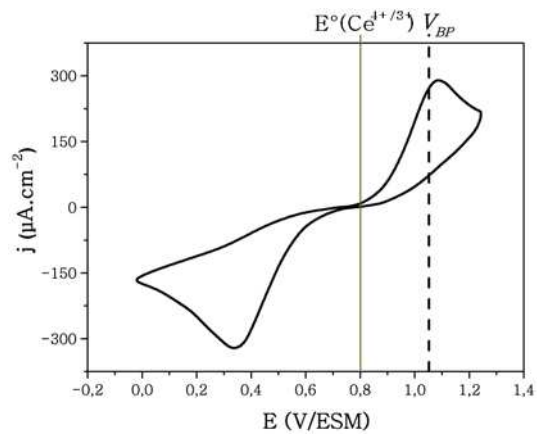
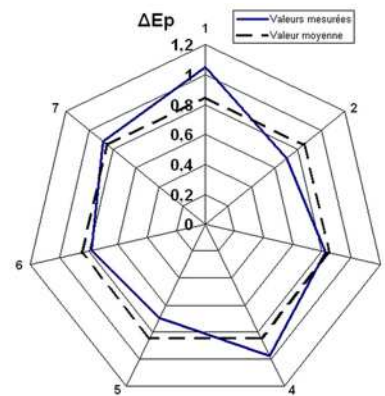
## 5. Comportement électrochimique des électrodes en présence de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ en milieu acide

Ce deuxième couple sonde a été utilisé pour plusieurs raisons. Premièrement, c'est **un couple de référence dans la littérature du diamant**. Deuxièmement, son potentiel *redox* est moins élevé que celui du diamant, ce qui l'éloigne légèrement de la bande de valence du matériau. De plus, à la différence du couple  $Ce^{4+/3+}$ , le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  est en général considéré comme rapide. Enfin, il est chargé négativement, ce qui nous permet de pouvoir comparer le transfert de charge de deux couples de charge opposée.

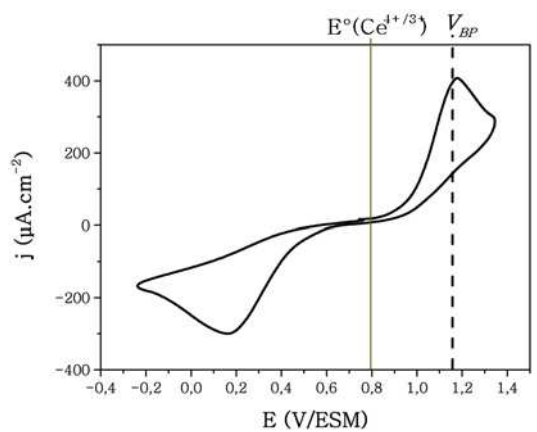
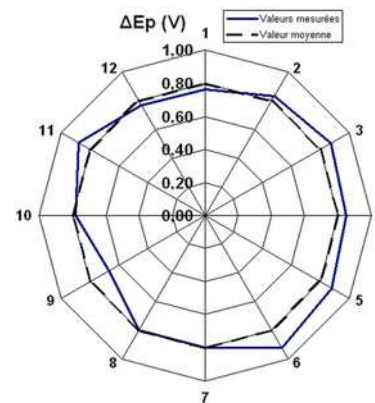
Les figures 2.56 à 2.58 rassemblent les résultats obtenus à partir des courbes  $I-V$ . Les  $\Delta E_p$  mesurés avec ce couple sont proches de 0,3 V, ce qui ne nous permet pas de le considérer comme réversible. Son comportement est néanmoins beaucoup plus rapide que celui du  $Ce^{4+/3+}$ . La dispersion est faible autour de cette valeur, tout comme pour le couple  $Ce^{4+/3+}$ , et le dopage n'a pas d'effet particulier sur le transfert de charge. Comparées à la littérature, nos valeurs se situent dans la moyenne des  $\Delta E_p$  avancés par les



Lot modérément dopé 1



Lot fortement dopé 1



Lot fortement dopé 2

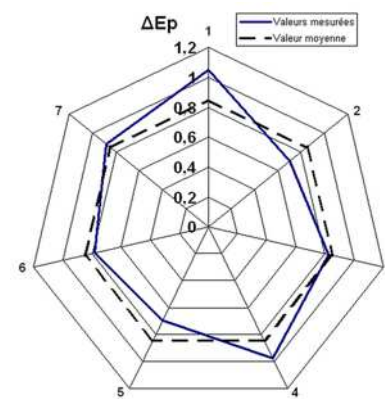
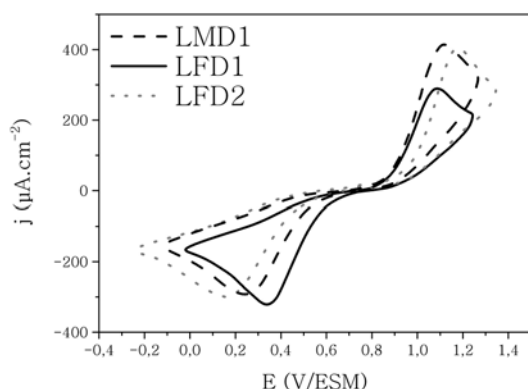


Figure 2.53 : Courbes I-V en présence de  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M

Figure 2.54 : Dispersion des valeurs du  $\Delta E_p$  du couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$



Lot	$J_a$ moyen (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_c$ moyen (mA.cm <sup>-2</sup> )
LMD1	400	-300
LFD1	300	-300
LFD2	400	-300

**Figure 2.55** : Superposition des  $I-V$  obtenues pour les trois lots en présence de  $Ce^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M

auteurs, mais avec ce couple sonde, la dispersion est très importante (de 0,070 V pour Granger & Swain [50] à 0,900 V pour Alehashem et al. [51]). **La bonne reproductibilité de nos résultats souligne encore une fois l'homogénéité de nos surfaces**, et particulièrement avec ce couple sonde, dont la sensibilité aux effets de surface a été démontrée de nombreuses fois [22, 47].

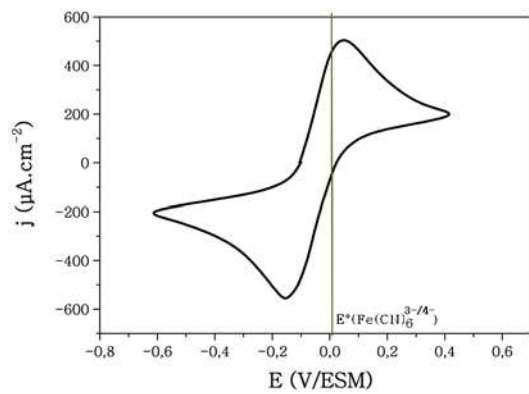
En outre, tout comme pour le couple  $Ce^{4+/3+}$ , les électrodes affichent un comportement similaire à celui d'un métal en présence de ce couple, avec des  $I-V$  centrées sur le potentiel *redox* et un rapport  $j_a/j_c$  proche de 1.

### a. Augmentation du pH in-situ

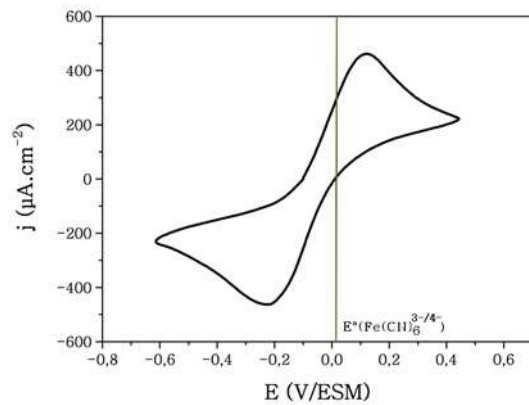
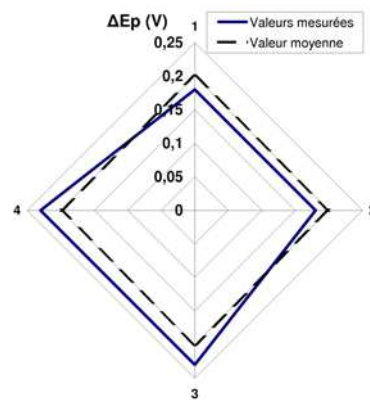
Certaines études dans la littérature ont montré que l'augmentation du pH provoquait une dégradation du transfert de charge avec ce couple, lorsque la surface présente des terminaisons oxygénées [50, 22]. Ce phénomène s'explique par la déprotonation de certains groupements oxygénés, qui induit une répulsion électrostatique avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ . Dans le cas d'une électrode parfaitement hydrogénée, le  $\Delta E_p$  reste identique quelque soit le pH.

Nous avons par conséquent réalisé une expérience durant laquelle le pH de l'électrolyte a été augmenté in-situ. A partir d'une solution d'acide sulfurique 0,5 M en présence du couple sonde, le pH a été augmenté à 3 puis 9 et enfin 13 grâce à l'ajout de KOH. Ainsi, la réponse électrochimique du lot fortement dopé 1 avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  a pu être mesurée à différents pH, au sein du même électrolyte, dans des conditions strictement similaires. La superposition des  $I-V$  obtenues est donnée dans la figure 2.59. Premièrement, on observe un déplacement du  $E_{1/2}$ , de -0,3 V/ESM en milieu basique à

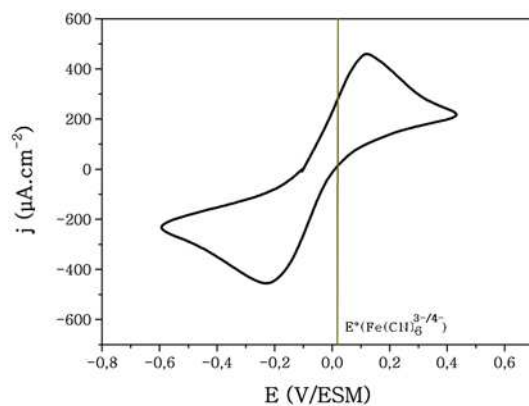
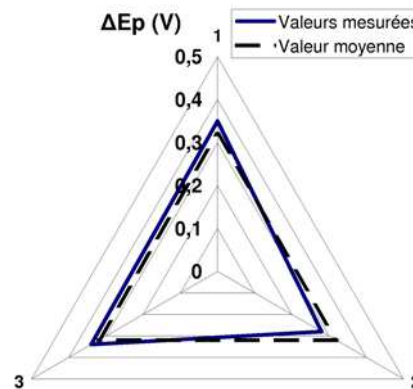




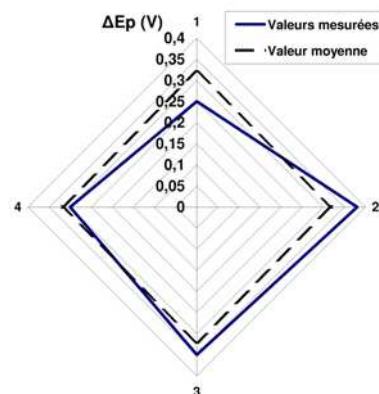
Lot modérément dopé 1



Lot fortement dopé 1

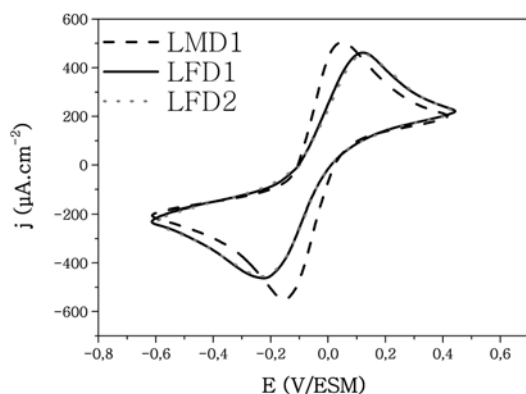


Lot fortement dopé 2



**Figure 2.56 :** Courbes  $I$ - $V$  en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5.10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M

**Figure 2.57 :** Dispersion des valeurs du  $\Delta E_p$  du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu acide

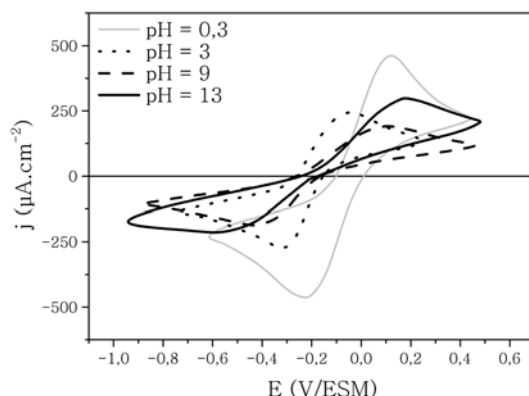


Lot	$J_a$ moyen (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_c$ moyen (mA.cm <sup>-2</sup> )
LMD1	500	-550
LFD1	450	-450
LFD2	450	-450

**Figure 2.58 :** Superposition des  $I$ - $V$  obtenues pour les trois lots en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M

-0,1 V/ESM en milieu acide. Ce déplacement correspond à l'évolution du potentiel *redox* du couple, qui est situé à -0,2 V/ESM en milieu basique contre -0,05 V/ESM en milieu acide. Au niveau des  $\Delta E_p$ , une évolution est aussi observée. De 0,5 V à pH=14, celui-ci diminue à 0,3 V à pH $\approx$ 0. Cet écart de 0,2 V signifie que nos surfaces présentent une faible proportion de terminaisons oxygénées. Ce résultat électrochimique corrobore donc les analyses XPS.

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M et KOH 1M sur une surface «brute de fabrication». Pour l'acide, un angle de contact de 95° a été enregistré, qui correspond à celui mesuré avec l'eau. Pour la base, cet angle diminue de 5°. Cet écart, restreint, ne peut être directement relié à la présence des terminaisons oxygénées, mais illustre l'effet du pH sur la surface.



**Figure 2.59 :** Superposition des  $I$ - $V$  réalisées à différents pH avec une électrode du lot fortement dopé 1 en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

## CONCLUSION

Ce chapitre a permis de définir l'état de départ de nos échantillons. Au niveau morphologique, nous avons remarqué globalement **une homogénéité des surfaces**. L'orientation préférentielle cristallo-graphique est la même pour chacun des lots (110), ainsi que la taille moyenne des cristallites (de l'ordre de 230 nm). La seule différence notée concerne le lot fortement dopé 2, qui affiche des tailles et des formes de cristallites plus variables. Le dopage de chaque film correspond aux valeurs attendues (environ  $10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup> sur le lot modérément dopé et  $10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> sur les lots fortement dopés).

La caractérisation des surfaces a été menée par XPS et par des mesures d'angle de contact. Nos surfaces initiales sont hydrophobes, avec un angle de l'ordre de 90°, et ne présentent qu'une faible composante polaire. Les quantifications de l'oxygène effectuées par XPS ont montré un ratio de l'ordre de 10% pour les trois lots. Cette valeur peut paraître élevée pour une surface hydrophobe, mais la déconvolution des spectres du C1s nous a montré que cet **oxygène était en grande partie dû à des groupements C-O-C**. La faible polarité de ces groupements explique son peu d'impact sur la mouillabilité de la surface. Ce type de groupements oxygénés correspond à ceux attendus sur des faces (110). L'analyse des spectres du C1s nous a aussi indiqué la présence d'une proportion variable de groupements type «CHx», ainsi que des espèces graphitiques sp<sup>2</sup>.

Un travail particulier a été réalisé sur **la contamination carbonée présente en surface**. Cette étude sur le matériau diamant est une première à notre connaissance dans la littérature. En s'assurant de la reproductibilité d'une pollution sur une surface de silicium hydrogéné, nous avons pu intégrer trois pics liés à la contamination carbonée dans nos déconvolutions du spectre C1s du diamant. Ces pics représentent entre 5 et 10% de l'aire globale du pic, ce qui n'est pas négligeable, et se situent au niveaux des liaisons carbone-oxygène, à hautes énergies. **Il ne peuvent se substituer entièrement à ces pics, mais y contribuent**. Ce travail nous a donc permis de conclure que la proportion d'oxygène en surface devait être considérée avec précaution (seules des variations par rapport à un état initial prédéfini par XPS ne doivent être comparées, en considérant un collage similaire).

Enfin, la réponse électrochimique de nos échantillons «bruts de fabrication» a été évaluée. Les **mesures de capacités interfaciales ont révélé un comportement semiconducteur, en opposition avec le comportement métallique observé sur les  $I-V$** . Cette contradiction a déjà été soulignée dans la littérature [40], et nous y souscrivons. Les potentiels de bandes plates sont très reproductibles au sein de chaque lot et similaires entre les lots (1,1 V/ESM). Ces valeurs sont **typiques de celles observées dans la littérature pour des électrodes «brutes de fabrication» hydrogénées** [52]. Les  $I-V$  réalisées en présence des couples sondes  $Ce^{4+/3+}$  et  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  sont très reproductibles sur ces états initiaux, et les valeurs de  $\Delta E_p$  correspondent à celles rapportées dans la littérature [50, 46]. Le dopage n'a pas d'influence sur le transfert de charge pour nos échantillons, ce qui rejoint certains auteurs [1]. Par ailleurs, la présence de groupements oxygénés en surface de nos électrodes a été mise en évidence par électrochimie grâce à la modification du pH de l'électrolyte. Une légère dégradation du transfert de charge avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  a été mesurée lorsque celui se trouve en milieu basique, qui est due à une répulsion électrostatique [22].

Pour conclure, dans l'ensemble, tous ces résultats indiquent que **nos échantillons présentent des surfaces et des comportements similaires et reproductibles**. L'état initial, avant traitement, de nos électrodes est donc fiable et **autorise une étude cohérente de l'effet de traitements électrochimiques sur leurs réponses**.



---

**Références**

- [1] M. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. Koppang, J. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. Strojek, and G. Swain, “Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes” *Analytical Chemistry* **72** (2000), no. 16, 3793–3804.
- [2] I. Duo, C. Levy-Clement, A. Fujishima, and C. Comninellis, “Electron transfer kinetics on boron-doped diamond part i: Influence of anodic treatment” *Journal of Applied Electrochemistry* **34** (2004) 935–943.
- [3] J. Steeds, A. Gilmore, K. Bussmann, J. Butler, and P. Koidl, “On the nature of grain boundary defects in high quality cvd diamond films and their influence on physical properties” *Diamond and Related Materials* **8** (June, 1999) 996–1005.
- [4] S. Michaelson, O. Ternyak, A. Hoffman, and Y. Lifshitz, “Correlation between diamond grain size and hydrogen retention in diamond films studied by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectroscopy” *Applied Physics Letters* **90** (2007), no. 3, 031914.
- [5] N. V. Novikov, S. I. Khandozhko, V. M. Perevertailo, L. Y. Ostrovskaya, A. G. Gontar, and O. B. Loginova, “The wettability of a-c:h films by solution of different physico-chemical compositions” *Diamond and Related Materials* **7** (Sept., 1998) 1263–1266.
- [6] M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, and H. Dimigen, “Variation of the wettability of dlc-coatings by network modification using silicon and oxygen” *Diamond and Related Materials* **7** (Feb., 1998) 454–458.
- [7] L. Y. Ostrovskaya, “Studies of diamond and diamond-like film surfaces using xaes, afm and wetting” *Vacuum* **68** (Nov., 2002) 219–238.
- [8] P. G. de Gennes, “Wetting: statics and dynamics” *Reviews of Modern Physics* **57** (1985), no. 3, 827.
- [9] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886)* **95** (1805) 65–87.
- [10] Y. Coffinier, S. Janel, A. Addad, R. Blossey, L. Gengembre, E. Payen, and R. Boukherroub, “Preparation of superhydrophobic silicon oxide nanowire surfaces” *Langmuir* **23** (Feb., 2007) 1608–1611.
- [11] P. Dixit, X. Chen, J. Miao, S. Divakaran, and R. Preisser, “Study of surface treatment processes for improvement in the wettability of silicon-based materials used in high aspect ratio through-via copper electroplating” *Applied Surface Science* **253** (Aug., 2007) 8637–8646.
- [12] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, and A. Fujishima, “Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes” *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (Sept., 1999) 173–178.
- [13] L. Y. Ostrovskaya, A. Dementiev, I. Kulakova, and V. Ralchenko, “Chemical state and wettability of ion-irradiated diamond surfaces” *Diamond and Related Materials* **14** (2005), no. 3-7, 486–490.

- [14] E. V. Griбанова, A. N. Zhukov, I. E. Antonyuk, C. Benndorf, and E. N. Baskova, "Effect of the acidity of aqueous solutions on the wettability of diamond, graphite and pyrocarbon surfaces" *Diamond and Related Materials* **9** (Jan., 2000) 1–6.
- [15] F. Pinzari, P. Ascarelli, E. Cappelli, G. Mattei, and R. Giorgi, "Wettability of hf-cvd diamond films" *Diamond and Related Materials* **10** (2001), no. 3-7, 781–785.
- [16] Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa, and H. Kawarada, "Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope" *Diamond and Related Materials* **12** (2003), no. 3-7, 560–564.
- [17] A. F. Azevedo, E. J. Corat, N. G. Ferreira, and V. J. Trava-Airoldi, "Wettability and corrosion tests of diamond films grown on ti6al4v alloy" *Surface and Coatings Technology* **194** (May, 2005) 271–275.
- [18] J. O. Hansen, R. G. Copperthwaite, T. E. Derry, and J. M. Pratt, "A tensiometric study of diamond (111) and (110) faces" *Journal Of Colloid And Interface Science* **130** (July, 1989) 347–358.
- [19] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, and O. Loginova, "Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films" *Diamond and Related Materials* **11** (2002), no. 3-6, 845–850.
- [20] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, and M. Mermoux, "Photochemical oxidation of hydrogenated boron-doped diamond surfaces" *Electrochemistry Communications* **7** (2005) 937–940.
- [21] J. N. Israelachvili in *Intermolecular and Surface Forces*, A. Press, ed., p. 291 pp. 1991.
- [22] J. P. McEvoy and J. S. Foord, "Direct electrochemistry of blue copper proteins at boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* **50** (May, 2005) 2933–2941.
- [23] F. Maier, R. Graupner, M. Hollering, L. Hammer, J. Ristein, and L. Ley, "The hydrogenated and bare diamond (110) surface: a combined leed-, xps-, and arpes study" *Surface Science* **443** (Dec., 1999) 177–185.
- [24] P. Bachmann, W. Eberhardt, B. Kessler, H. Lade, K. Radermacher, D. Wiecher, and H. Wilson, "Influence of surface modifications on the electronic properties of cvd diamond films" *Diamond and Related Materials* **5** (Nov., 1996) 1378–1383.
- [25] L. Diederich, O. M. Kuttel, P. Aebi, and L. Schlapbach, "Electron affinity and work function of differently oriented and doped diamond surfaces determined by photoelectron spectroscopy" *Surface Science* **418** (Nov., 1998) 219–239.
- [26] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutierrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, "Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an x-ray photoelectron spectroscopy study" *Diamond and Related Materials* **9** (2000), no. 3-6, 390–396.
- [27] J. Shirafuji, Y. Sakamoto, A. Furukawa, H. Shigeta, and T. Sugino, "X-ray photoelectron spectroscopy analysis of plasma-treated surfaces of diamond films" *Diamond and Related Materials* **4** (May, 1995) 984–988.

- [28] S. Kono, T. Takano, M. Shimomura, T. Goto, K. Sato, T. Abukawa, M. Tachiki, and H. Kawarada, "Electron-spectroscopy and -diffraction study of the conductivity of cvd diamond (0 0 1)2x1 surface" *Surface Science* **529** (Apr., 2003) 180–188.
- [29] W. Deferme, K. Haenen, G. Tanasa, C. F. J. Flipse, and M. Nesl dek, "Compositional and electrical characterisation of the hydrogen-oxygen terminated diamond (100) surface" *Physica Status Solidi A: Applied Research* **203** (2006), no. 12, 3114–3120.
- [30] S. Ferro, M. Dal Colle, and A. De Battisti, "Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes" *Carbon* **43** (2005) 1191–1203.
- [31] P. Muret and C. Saby, "Band bending, electronic affinity and density of states at several (100) surfaces of boron-doped homoepitaxial diamond thin films" *Semiconductor Science and Technology* **19** (2004) 1–7.
- [32] D. Ballutaud, N. Simon, H. Girard, E. Rzepka, and B. Bouchet-Fabre, "Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface" *Diamond and Related Materials* **15** (2006), no. 4-8, 716–719.
- [33] R. Graupner, F. Maier, J. Ristein, L. Ley, and C. Jung, "High-resolution surface-sensitive c 1s core-level spectra of clean and hydrogen-terminated diamond (100) and (111) surfaces" *Physical Review B* **57** (May, 1998) 12397–12409.
- [34] W. M. Lau, L. J. Huang, I. Bello, Y. M. Yiu, and S. T. Lee, "Modification of surface band bending of diamond by low-energy argon and carbon ion-bombardment" *Journal of Applied Physics* **75** (Apr., 1994) 3385–3391.
- [35] L. Ley, R. Graupner, J. B. Cui, and J. Ristein, "Electronic properties of single crystalline diamond surfaces" *Carbon* **37** (1999), no. 5, 793–799.
- [36] T. H. Borst and O. Weis, "Boron-doped homoepitaxial diamond layers: Fabrication, characterization, and electronic applications" *Physica Status Solidi A-Applied Research* **154** (Mar., 1996) 423–444.
- [37] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **492** (Sept., 2000) 31–37.
- [38] M. P. Seah and S. J. Spencer, "Ultrathin sio<sub>2</sub> on si. i. quantifying and removing carbonaceous contamination" *Journal of Vacuum Science & Technology, A* **21** (2003), no. 2, 345–352.
- [39] S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron, and A. Etcheberry, "Kinetics of electrochemical derivatization of the silicon surface by grignards" *Langmuir* **18** (2002), no. 15, 5851–5860.
- [40] Y. V. Pleskov, "Electrochemistry of diamond: A review" *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* **38** (2002) 1275–1291.
- [41] Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, "Synthetic semiconductor diamond electrodes: electrochemical characteristics of homoepitaxial boron-doped films grown at the (111), (110), and (100) faces of diamond crystals" *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* **40** (2004) 886–892.



- [42] T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Ac impedance studies of anodically treated polycrystalline and homoepitaxial boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* **48** (Aug., 2003) 2739–2748.
- [43] R. Ramesham, "Determination of flatband potential for boron doped diamond electrode in 0.5 M NaCl by ac impedance spectroscopy" *Thin Solid Films* **322** (June, 1998) 158–166.
- [44] Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, M. D. Krotova, V. A. Laptev, Y. N. Palyanov, and Y. M. Borzdov, "Effect of crystal structure on the electrochemical behavior of diamond electrodes: characteristics of individual crystal faces" *Proceedings - Electrochemical Society* **2001-25** (2002) 43–53.
- [45] S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni, and A. Perret, "Chlorine evolution at highly boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **147** (2000), no. 7, 2614–2619.
- [46] Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "The electrochemical response of highly boron-doped conductive diamond electrodes to  $\text{Ce}^{3+}$  ions in aqueous solution" *Electrochimica Acta* **44** (June, 1999) 3441–3449.
- [47] D. A. Tryk, K. Tsunozaki, T. N. Rao, and A. Fujishima, "Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen" *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 1804–1809.
- [48] A. D. Modestov, Y. E. Evstefeeva, Y. V. Pleskov, V. M. Mazin, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, "Synthetic semiconductor diamond electrodes: kinetics of some redox reactions" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **431** (July, 1997) 211–218.
- [49] M. C. Granger, J. Xu, J. W. Strojek, and G. M. Swain, "Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography" *Analytica Chimica Acta* **397** (Oct., 1999) 145–161.
- [50] M. C. Granger and G. M. Swain, "The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999) 4551–4558.
- [51] S. Alehashem, F. Chambers, J. W. Strojek, G. M. Swain, and R. Ramesham, "Cyclic voltammetric studies of charge-transfer reactions at highly boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes" *Analytical Chemistry* **67** (Sept., 1995) 2812–2821.
- [52] L. Boonma, T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Observation of photocurrent from band-to-band excitation of semiconducting p-type diamond thin film electrodes" *Journal of The Electrochemical Society* **144** (1997), no. 6, L142–L145.
- [53] S. Dieckhoff, D. Ochs, J. Gunster, and V. Kempter, "Metastable impact electron spectroscopy (mies) study of chemical vapour deposited (cvd) diamond films" *Surface Science* **423** (Mar., 1999) 53–60.
- [54] S. Petrick and C. Benndorf, "Potassium adsorption on hydrogen- and oxygen-terminated diamond(100) surfaces" *Diamond And Related Materials* **10** (Mar., 2001) 519–525.

- 
- [55] A. K. Sharma, R. J. Narayan, J. Narayan, and K. Jagannadham, "Structural and tribological characteristics of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation" *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology* 77 (Aug., 2000) 139–143.
- [56] C. H. Goeting, F. Marken, A. R. Osborn, R. G. Compton, and J. S. Foord, "Surface modification of chemical vapor deposited diamond induced by power ultrasound: An x-ray photoelectron spectroscopy study" *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (2001), no. 7, E29–E31.
- [57] L. Zajickova, K. Veltruska, N. Tsud, and D. Franta, "Xps and ellipsometric study of dlc/silicon interface" *Vacuum* 61 (May, 2001) 269–273.
- [58] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode surfaces by oxygen plasma and anodic polarization" *Electrochemical And Solid State Letters* 2 (Oct., 1999) 522–524.



## Chapitre 3

EVOLUTION DES SURFACES BDD APRÈS DES  
TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES MODÉRÉS



# EVOLUTION DES SURFACES BDD APRÈS DES TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES MODÉRÉS

## INTRODUCTION

L'enjeu du travail présenté dans ce manuscrit porte sur l'étude des relations entre la chimie de surface du matériau et sa réactivité électrochimique, et plus particulièrement sur le rôle des terminaisons hydrogénées et oxygénées. Nous avons donc effectué des traitements susceptibles de modifier les caractéristiques chimiques de la surface du diamant. Plusieurs types de traitements sont couramment utilisés dans la littérature, tels que l'oxydation ou l'hydrogénation par plasma, la désorption des terminaisons, les oxydations chimiques et thermiques, et les traitements électrochimiques de forte intensité [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Cependant, comme cela a été montré dans le chapitre bibliographique, **leurs effets sur la réactivité du matériau présente une certaine dispersion, et notamment au niveau des surfaces oxydées** [9, 10, 8, 11]. Les types d'oxydation et leurs intensités peuvent expliquer cette dispersion, car les modifications chimiques engendrées sont conditionnées par la nature du traitement.

Après nous être assurés de la reproductibilité de nos électrodes «brutes de fabrication» (cf. chap II), nous avons choisi d'étudier l'évolution de leur comportement en deux étapes, grâce à l'utilisation de deux gammes distinctes de perturbations. La première étape, qui est détaillée dans ce chapitre, porte sur le suivi de l'oxydation progressive du matériau, c'est à dire sur l'hypothèse d'une transition d'une surface hydrogénée vers une surface oxygénée («C-H» vers «C-O»). Nous souhaitons ainsi définir comment cette transition s'effectue, et quel en est l'effet sur la réponse des électrodes. La seconde, qui sera détaillée dans le prochain chapitre, est axée sur les effets de traitements intenses sur la réactivité des électrodes.

L'idée est de pouvoir étudier graduellement l'évolution de la surface. Il a donc été nécessaire de choisir des traitements dont l'importance pouvait être modulée et contrôlable. Le choix s'est donc porté sur des traitements électrochimiques anodiques de faible intensité (de l'ordre du mA.cm<sup>-2</sup>) que nous avons cumulé pour obtenir des charges coulométriques d'anodisation comprises entre 1 et 200 mC.cm<sup>-2</sup>. Le choix de la quantité de charge a été motivé par la comparaison avec les traitements électrochimiques effectués dans la littérature, généralement supérieurs au coulomb/cm<sup>2</sup> [12, 13]. Grâce à cette méthode, il a été possible d'intercaler des caractérisations entre les traitements successifs. L'étude des évolutions engendrées par ces traitements a été menée par l'enregistrement systématique des caractéristiques électrochimiques des électrodes (*I-V* en présence de couples sondes et *C-V*), par des mesures

de mouillabilité et des analyses XPS. Nous sommes donc en mesure de présenter dans ce chapitre l'évolution détaillée du comportement électrochimique de nos électrodes et de leur chimie de surface lors de la transition «C-H» vers «C-O».

## I. DESCRIPTION DES TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES

### 1. Traitements galvanostatiques

Le choix a été fait dès le début des travaux de n'effectuer que des traitements de type galvanostatique. Ce type de traitement met en jeu une densité de courant fixée initialement, sur une durée elle aussi fixée initialement. La consigne donnée au potentiostat est la valeur de l'intensité. Le traitement est arrêté au bout du temps fixé. La charge coulométrique engagée est :

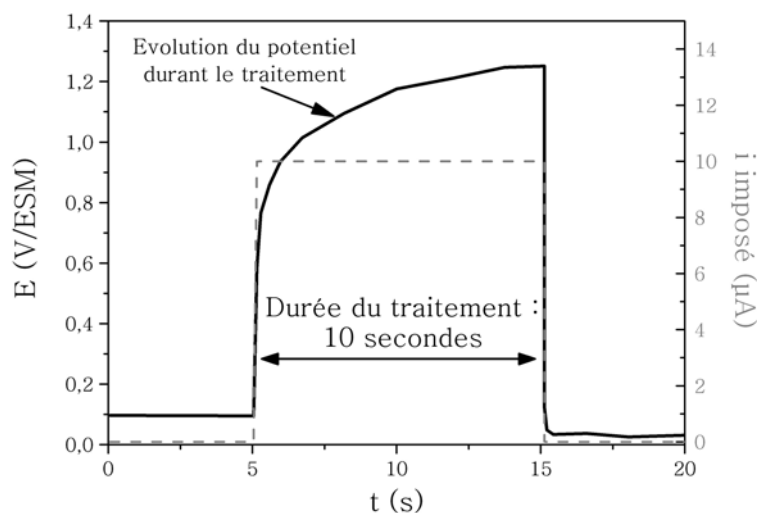
$$Q = j \times t$$

avec  $Q$  : charge coulométrique en  $C.cm^{-2}$

avec  $j$  : densité de courant en  $A.cm^{-2}$

avec  $t$  : temps d'imposition en s

Durant ce type de traitement, la valeur du potentiel d'électrode est enregistrée. Celui-ci peut être amené à varier au cours de l'imposition galvanostatique. L'enregistrement du potentiel est rapporté sur une courbe  $E-t$  (potentiel - temps), comme le montre l'exemple de la figure 3.1, dans le cas d'un traitement anodique, sur laquelle est aussi rapporté la courbe  $i-t$  (intensité - temps).



**Figure 3.1** : Exemple de courbes  $E-t$  (—) et  $i-t$  (---) enregistrées durant un traitement anodique ( $i$  fixé à 10  $\mu A$  pendant 10 s) sur une électrode de 10  $mm^2$ .

Les traitements anodiques ainsi réalisés ont été cumulés sur les échantillons étudiés. Par conséquent, les quantités de charge discutées tout au long de ce chapitre et rapportées dans les figures représentent la somme des charges anodiques des traitements successifs, selon l'équation suivante :

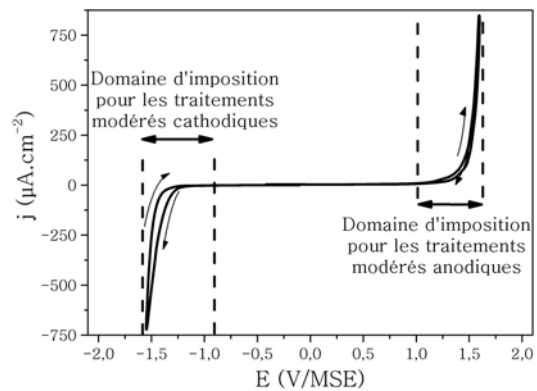
$$Q_a = \sum_i Q_i$$

avec  $Q_a$  : charge coulométrique cumulée et  $Q_i$  : charge coulométrique de chaque traitement anodique

## 2. Densités de courant

Les traitements anodiques de faible intensité ont mis en jeu des densités de courant généralement comprises entre 50 et 1000  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La figure 3.2 présente une  $I$ - $V$  réalisée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M qui donne les domaines de potentiels qui correspondent à ces courants.

Toutefois, il est essentiel de signaler que la fenêtre d'électroactivité du diamant tend à se modifier au fur et à mesure de traitements oxydants tels que l'anodisation, provoquant ainsi une évolution de ces domaines de potentiel d'imposition [14, 15, 16].



**Figure 3.2** : Courbe  $I$ - $V$  réalisée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode du lot fortement dopé 2

## II. TRAITEMENTS ANODIQUES CONTRÔLÉS

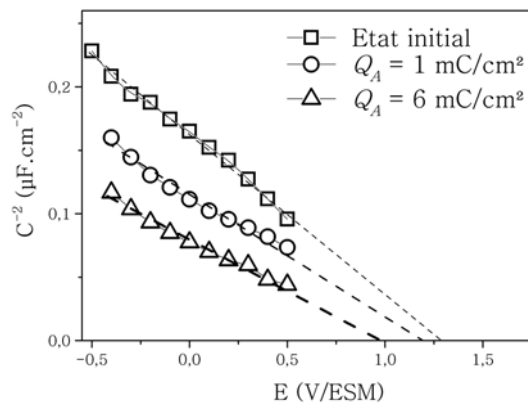
En effectuant nos traitements successifs de charge contrôlée, nous avons mis en évidence une évolution différente de la réactivité des électrodes selon la quantité de charge engagée. Un seuil vers 10  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  s'est rapidement dégagé, très reproductible, autour duquel les effets des anodisations sur la réponse de l'électrode diffèrent. Ce paragraphe sera donc divisé en deux parties, afin de décrire précisément les comportements électrochimiques du matériau dans ces deux domaines de charges anodiques.



## 1. Effets des premiers stades de l'anodisation ( $Q_A < 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ )

### a. Effets sur la réponse électrochimique

Nous étudierons au cours de ce paragraphe les effets de traitements mettant en jeu une charge anodique cumulée inférieure à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ , avec des densités de courant comprises entre  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$  et  $500 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . La figure 3.3 montre les effets produits par ces traitements sur une électrode du lot fortement dopé 2 au niveau de ses courbes  $C^{-2}$ - $V$ . L'électrode «brute de fabrication» (état initial) présente un potentiel de bandes plates égal à  $1,25 \text{ V/ESM}$ . Le premier traitement effectué, de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$  pendant 10 s), provoque un léger déplacement négatif du  $V_{BP}$ . Le deuxième traitement de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $500 \mu\text{A.cm}^{-2}$  pendant 10s) effectué à la suite (sur la même électrode) accentue ce déplacement, et amène le potentiel de bandes plates à une valeur de  $1,0 \text{ V/ESM}$ . Ce déplacement s'effectue sans modification notable de la pente des  $C^{-2}$ - $V$  ( $N_A = 2 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ).

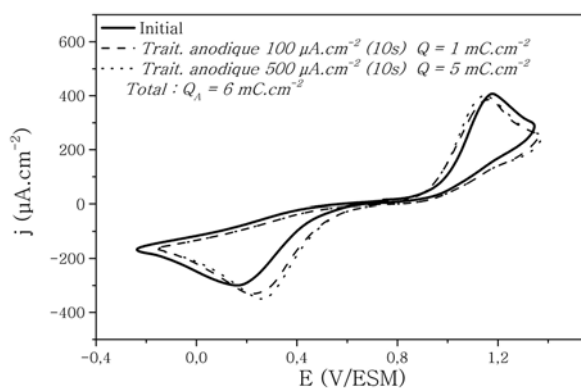


**Figure 3.3 :** Superposition de  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur une électrode «brute de fabrication» (état initial), puis à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$

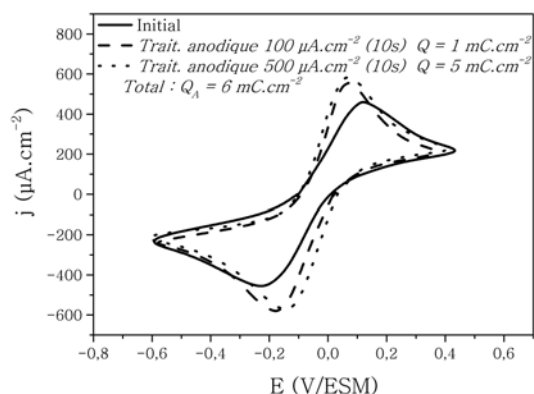
En parallèle à ce déplacement, les  $I$ - $V$  en présence des couples  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  milieu acide ont montré une légère diminution du  $\Delta E_p$  (figures 3.4 et 3.5), respectivement de  $0,25 \text{ V}$  et  $0,20 \text{ V}$ , accompagné d'une augmentation sensible des densités de courant, particulièrement pour le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

Ces premiers traitements anodiques de faible intensité provoquent donc une légère amélioration de la réponse électrochimique de nos électrodes et un déplacement négatif de leur potentiel de bandes plates. Ces évolutions sont très reproductibles.

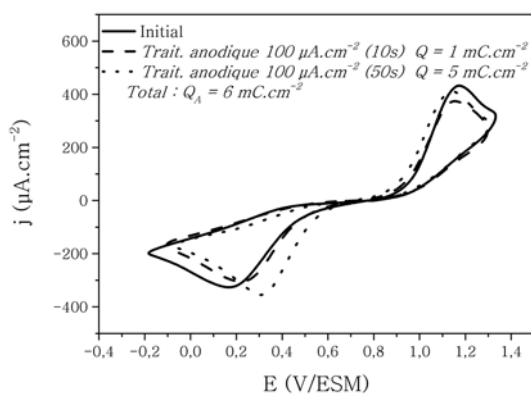
A partir de ce constat, de nombreuses manipulations ont été réalisées pour déterminer l'influence de la densité de courant utilisée et d'établir le domaine de charges anodiques dans lequel se produisait ce phénomène. Ainsi, la même expérience a été réalisée, cette fois-ci en conservant la même densité de courant ( $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) pour chaque traitement successif, mais en augmentant le temps d'imposition (figures 3.6 et 3.7). Un déplacement similaire du potentiel de bandes plates (de  $1,2 \text{ V/ESM}$  à  $0,9 \text{ V/ESM}$ ) et une amélioration du transfert de charge avec les couples  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu acide ont aussi été systématiquement observés (diminution du  $\Delta E_p$ ).



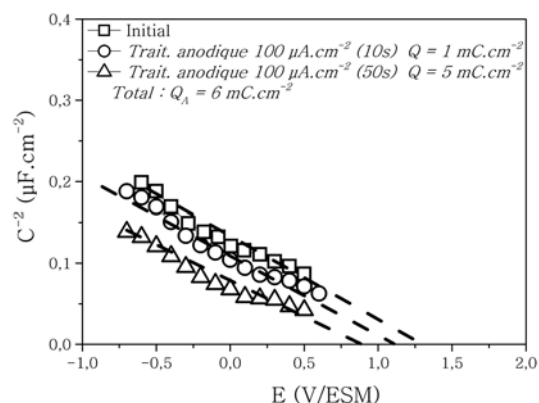
**Figure 3.4 :** Superposition d'  $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur une électrode « brute de fabrication », à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$



**Figure 3.5 :** Superposition d'  $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur une électrode « brute de fabrication », à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$



**Figure 3.6 :** Superposition d'  $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  en maintenant une densité de courant fixée à  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$



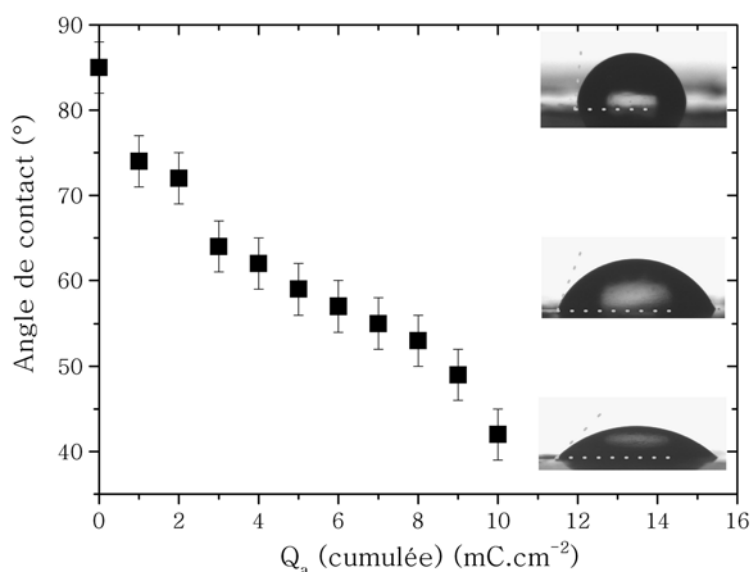
**Figure 3.7 :** Superposition d'  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  en maintenant une densité de courant fixée à  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$

Un traitement anodique mettant en jeu une densité de courant de  $500 \mu\text{A.cm}^{-2}$  pendant 10 secondes (soit  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) a aussi été réalisé, et a montré un phénomène similaire à la suite du second traitement, c'est à dire pour  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

Ainsi, ces expériences montrent que ce phénomène «d'amélioration» de la réponse électrochimique des électrodes se produit pour des charges anodiques cumulées comprises en 5 et 10 mC.cm<sup>-2</sup>, et que la densité de courant utilisée ne semble pas avoir d'influence particulière, lorsque celle-ci reste inférieure à 2 mA.cm<sup>-2</sup>. De plus, la reproductibilité de ces résultats est très bonne sur nos échantillons. Cette amélioration du transfert de charge intervient alors que le potentiel de bandes plates est lui aussi modifié, et la reproductibilité de ce couplage  $\Delta E_p - V_{BP}$  a pu être mise en évidence. La pertinence du résultat exposé ci-dessus provient du fait que pour la première fois, un déplacement négatif du potentiel de bandes plates est observé à la suite d'un traitement anodique, et ceci en même temps qu'une amélioration du transfert de charge avec ces couples sondes. A notre connaissance, aucun résultat du même type n'a été montré dans la littérature.

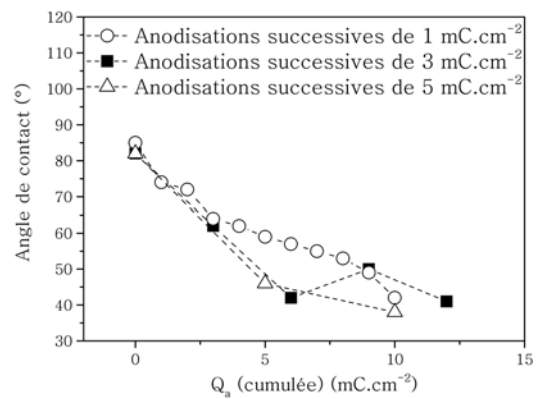
### b. Effet sur la mouillabilité

La figure 3.8 rend compte de l'évolution de l'angle de contact, entre la surface du diamant et une goutte d'eau ultrapure, en fonction de la charge cumulée ( $Q_a$ ) pour dix anodisations de 1 mC.cm<sup>-2</sup> chacune. La valeur de l'angle ( $\theta$ ) a été mesurée à la suite de chaque anodisation. Dès les premières anodisations, l'angle diminue. Cette régression se poursuit au cours des traitements anodiques successifs, de manière régulière. Ainsi, en partant d'un angle de 85° sur la surface «brute de fabrication», celui-ci atteint 60° après 5 anodisations de 1 mC.cm<sup>-2</sup> chacune (100  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup> pendant 10 secondes), puis pratiquement 45° après la dixième anodisation. Les inserts de la figure 3.8 représentent les clichés de la goutte d'eau posée sur la surface, à partir desquels sont calculés les angles de contact.



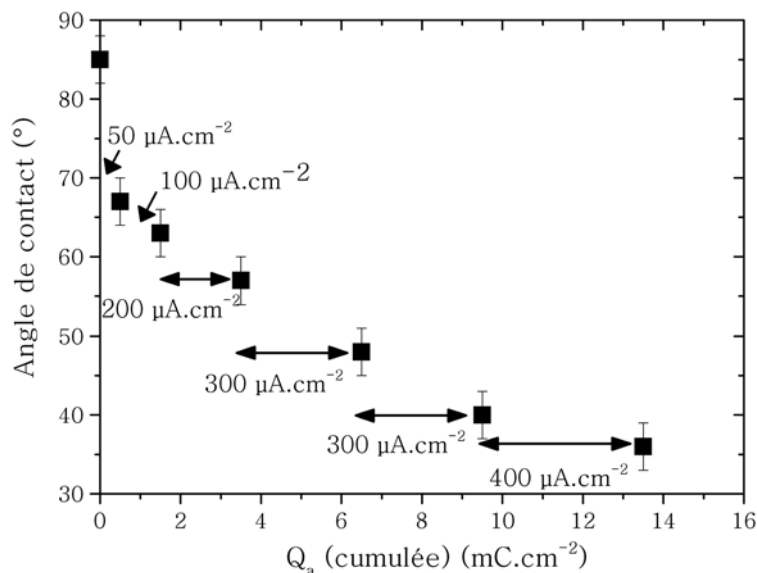
**Figure 3.8** : Evolution de l'angle de contact avec l'eau d'une surface ayant subi une succession de traitements anodiques de 1 mC.cm<sup>-2</sup> chacun, dont le cumul des charges est égal à  $Q_a$

De nombreuses manipulations mettant en jeu des densités de courant différentes ont été réalisées et révèlent une même diminution de l'angle de contact. La figure 3.9 présente une superposition d'évolutions d'angle de contact en fonction de la charge cumulée pour plusieurs densités de courant. Ainsi, pour  $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 10 secondes, soit  $5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  à chaque traitement, un angle de  $40^\circ$  a été obtenu après deux anodisations (soit  $10 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  au total). De même, lors d'une série d'anodisations successives mettant en jeu une charge de  $3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  à chaque traitement, un angle de  $40^\circ$  a été obtenu après  $12 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La densité de courant n'influe que peu sur la diminution de l'angle de contact de la surface avec l'eau, du moins dans la gamme de charge anodique considérée.



**Figure 3.9 :** Superposition des évolutions de l'angle de contact avec l'eau de surfaces ayant subi différents type d'anodisation

Enfin, lorsque l'on augmente la densité de courant à chaque traitement (entre  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), l'électrode est amenée dans un état similaire au niveau de l'angle de contact, avec une valeur de  $40^\circ$  après  $12 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  imposés (figure 3.10).



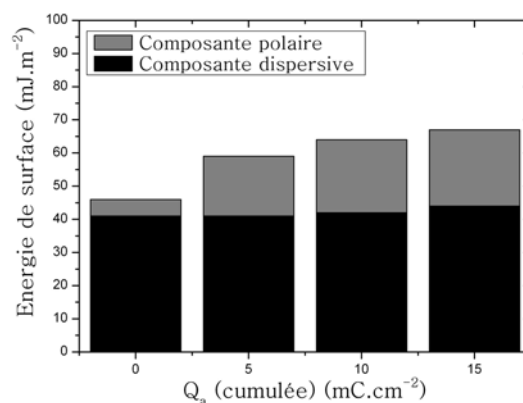
**Figure 3.10 :** Evolution de l'angle de contact d'une électrode ayant subi une succession d'anodisations d'une durée de 10 secondes avec une densité de courant croissante à chaque traitement.

Nos résultats montrent donc **une diminution de l'angle de pratiquement 50°, très reproductible, et dépendant exclusivement de la charge anodique**. Une diminution similaire a été montrée par Ostrovskaya et al. [7] à la suite d'un traitement oxydant par recuit sous oxygène à 500°C. Ce résultat permet déjà de proposer que **l'évolution de la réponse électrochimique** pour ces premiers traitements anodiques est bien **liée à une évolution de la chimie de surface du matériau**.

Au delà de l'estimation de la mouillabilité d'une surface avec l'eau, les mesures d'angle de contact permettent l'accès aux calculs de l'énergie de surface du matériau, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Pour rappel, selon la méthode d'Owens & Wendt que nous avons choisi pour son calcul, cette énergie de surface est composée d'une partie dispersive et d'une partie polaire. Cette mesure a donc été réalisée à la suite des différents traitements anodiques afin de pouvoir corréliser l'évolution de la mouillabilité à une évolution de la partie dispersive et/ou de la partie polaire de l'énergie de surface.

Cette évolution est représentée dans la figure 3.11. **L'augmentation de l'énergie de surface est due à une augmentation de sa composante polaire**. Inférieure à 5 mJ.m<sup>-2</sup> sur la surface à l'état initial, cette dernière atteint 23 mJ.m<sup>-2</sup> à la suite de trois anodisations successives dont la charge cumulée est égale à 15 mC.cm<sup>-2</sup>. La partie dispersive de l'énergie de surface ne subit pas quant à elle de modification. Ces traitements électrochimiques ne semblent donc pas avoir d'effet sur la morphologie de la surface ni sur une éventuelle reconstruction, mais induisent une importante augmentation de la polarité. Concernant une évolution de la morphologie à la suite de ces premiers traitements, une analyse AFM a aussi été effectuée et n'a pas mis en évidence d'évolution de la topographie de surface.

**L'altération du caractère hydrophobe de la surface intervient donc grâce à l'augmentation marquée de la polarité du matériau**. Une proportion notable de groupements polaires est apparue en surface des électrodes à la suite de ces premiers traitements d'anodisation. **Un apport d'oxygène en surface est donc envisagé**.



**Figure 3.11** : Evolution de l'énergie de surface et de ses composantes dispersive et polaire à la suite de traitements anodiques de 5 mC.cm<sup>-2</sup> chacun.

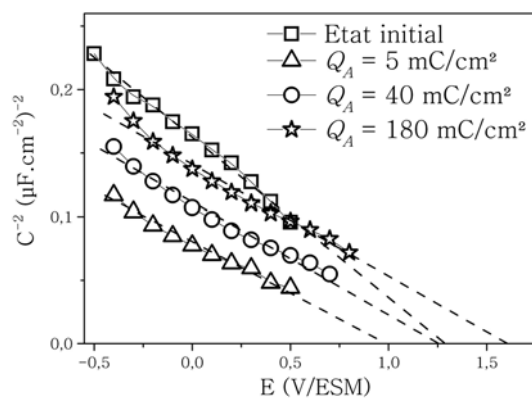
## 2. Traitements anodiques de 10 à 200 mC.cm<sup>-2</sup>

Le paragraphe précédent a présenté les effets des premiers stades de l'anodisation des films de diamant dopé bore, pour des traitements mettant en jeu des charges inférieures à 10 mC.cm<sup>-2</sup>. De la même manière, l'effet des anodisations mettant en jeu des charges plus importantes a été étudié, toujours grâce à l'utilisation de traitements successifs. Ces charges coulométriques cumulées plus importantes, entre 10 mC.cm<sup>-2</sup> et 200 mC.cm<sup>-2</sup>, ont été obtenues en utilisant des densités de courant comprises entre 100 μA.cm<sup>-2</sup> et 5 mA.cm<sup>-2</sup>.

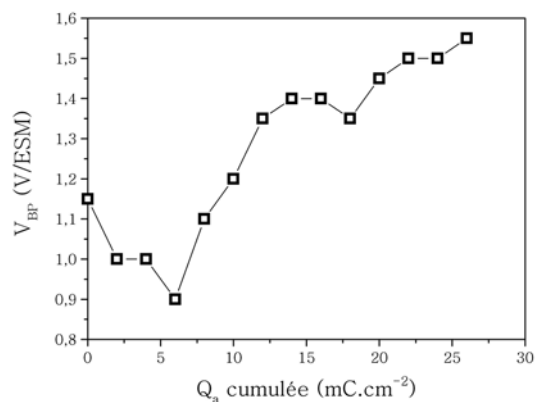
### a. Effets sur la réponse électrochimique

L'effet de ces traitements mettant en jeu des charges cumulées supérieures à 10 mC.cm<sup>-2</sup> sur les mesures de capacités interfaciales est montré dans la figure 3.12. Pour rappel, la courbe C<sup>-2</sup>-V obtenue après 5 mC.cm<sup>-2</sup> est rapportée. Lorsque la charge cumulée des traitements d'anodisation dépasse 10 mC.cm<sup>-2</sup>, un déplacement progressif positif du V<sub>BP</sub> est observé, et pour 180 mC.cm<sup>-2</sup>, ce dernier est déplacé à une valeur de +1,6 V/ESM.

La figure 3.13 présente l'évolution de ces potentiels de bandes plates pour une succession d'ano-



**Figure 3.12 :** Superposition de C<sup>-2</sup>-V réalisées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de 5 mC.cm<sup>-2</sup>, puis de 40 mC.cm<sup>-2</sup> et enfin de 180 mC.cm<sup>-2</sup>



**Figure 3.13 :** Evolution du potentiel de bandes plates en fonction de charges cumulées d'anodisation successives de 2 mC.cm<sup>-2</sup> chacune

disations mettant en jeu une charge coulométrique de 2 mC.cm<sup>-2</sup> à chaque fois (200 μA.cm<sup>-2</sup> pendant 10 secondes). La première partie de la courbe montre le déplacement négatif du potentiel, décrit précé-

demment, puis un déplacement positif plus important se produit. Cette évolution du potentiel de bandes plates à la suite de traitements anodiques est similaire à celle observée par différents auteurs comme Rao et al. [12].

Pour étudier les effets de la densité de courant et du temps d'imposition, , sur deux échantillons les mêmes charges ont été appliquées, mais avec dans un cas une densité de courant fixée à  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et un temps d'imposition augmentant pour obtenir une quantité de charge plus importante, et dans l'autre cas un temps fixe et une densité de courant augmentant de  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $10 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La figure 3.14 met en évidence la diminution du  $V_{BP}$  pour les très faibles charges, puis une augmentation lorsque la charge devient plus importante. Les valeurs obtenues suivant le type d'anodisation (j fixe ou t fixe) sont comparables. L'utilisation d'un temps d'imposition fixe ou d'une densité de courant fixe n'a donc pas d'effet sur l'évolution du potentiel de bandes plates.

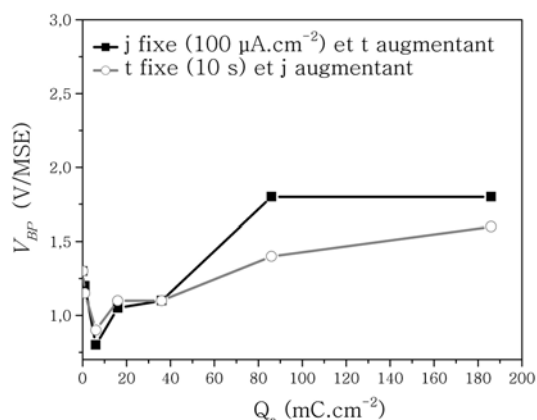
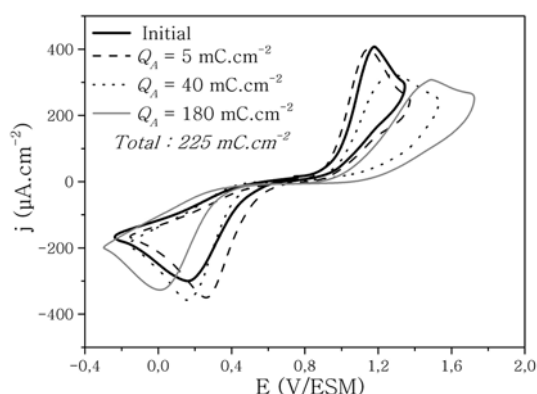


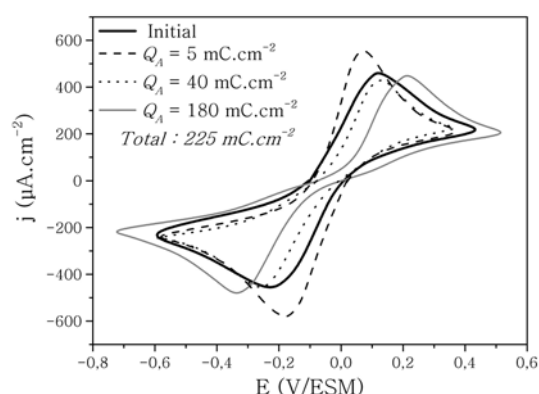
Figure 3.14 : Comparaison de l'évolution du  $V_{BP}$  en fonction du type d'anodisation (t fixe ou j fixe)

Les courbes  $I-V$  obtenues pour ce deuxième domaine de charges cumulées d'anodisation sont montrées dans les figures 3.15 et 3.16, pour les couples  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu acide. La courbe obtenue pour  $5 \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  y est aussi rapportée pour rappel. Comme pour les mesures de capacités interfaciales, **un changement de comportement apparaît par rapport aux premiers stades de l'anodisation**. Une augmentation du  $\Delta E_p$  est visible à la suite d'un traitement cumulant  $40 \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Pour  $180 \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , les  $\Delta E_p$  augmentent de  $0,8 \text{V}$  à  $1,5 \text{V}$  pour le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et de  $0,2 \text{V}$  à  $0,5 \text{V}$  pour le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Cette évolution de la réponse électrochimique de l'électrode traduit **une dégradation du transfert de charge à la suite de ces traitements anodiques**, qui se produit en parallèle à **un déplacement positif du potentiel de bandes plates**. En outre, quelque soit le type de traitement (j fixe ou t fixe), la modification de la réponse électrochimique avec les deux couples est identique (figure 3.17).

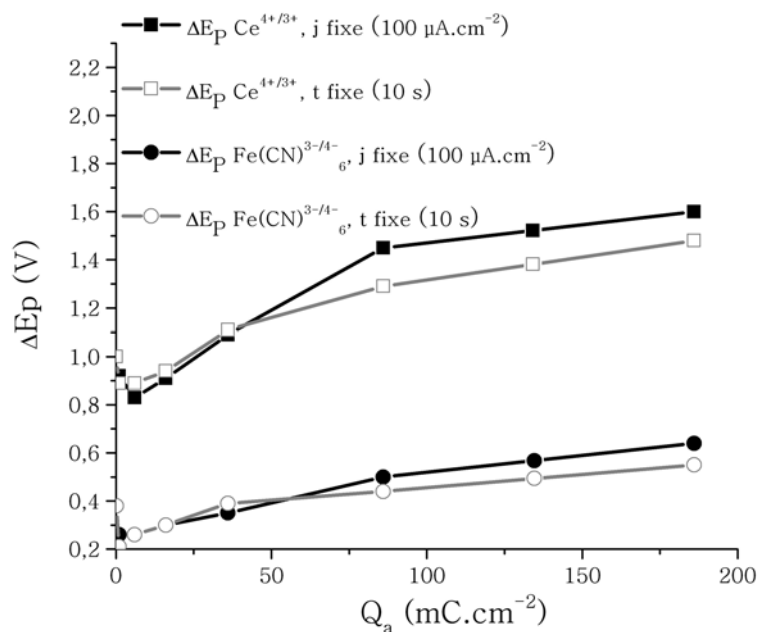
Ainsi, au niveau de la réponse électrochimique des électrodes de diamant dopé au bore, nous avons pu établir que des traitements anodiques compris entre  $10$  et  $200 \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  provoquent une dégradation du transfert de charge, qui se traduit par une augmentation des  $\Delta E_p$  avec les couples sondes. Certains auteurs comme Duo et al., Tryk et al. et Granger al. [6, 21, 13] ont aussi noté cette dégradation



**Figure 3.15 :** Superposition d'  $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $40 \text{ mC.cm}^{-2}$  et enfin de  $180 \text{ mC.cm}^{-2}$



**Figure 3.16 :** Superposition d'  $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$ , puis de  $40 \text{ mC.cm}^{-2}$  et enfin de  $180 \text{ mC.cm}^{-2}$



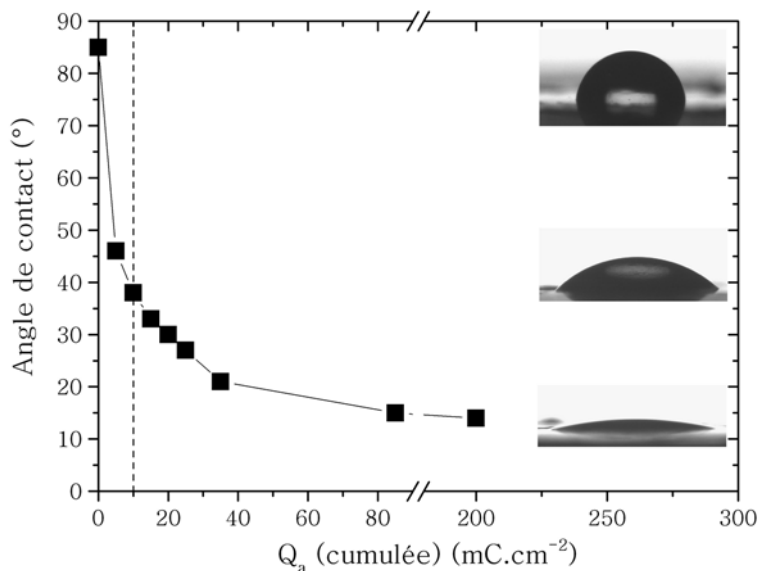
**Figure 3.17 :** Comparaison de l'évolution des  $\Delta E_p$  en fonction du type d'anodisation ( $t$  fixe ou  $j$  fixe)

du transfert de charge à la suite d'un traitement oxydant, notamment avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Dans notre cas, cette dégradation se produit alors que le potentiel de bandes plates subit un déplacement positif.



### b. Effet sur la mouillabilité

Une succession de traitements anodiques de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  chacun ( $500 \mu\text{A.cm}^{-2}$  pendant 10s) ont été effectués sur un échantillon. Les valeurs mesurées d'angle de contact avec l'eau de la surface traitée sont reportées en fonction de la charge cumulée dans la figure 3.18.



**Figure 3.18** : Evolution de l'angle de contact avec l'eau d'une surface ayant subi une succession de 6 traitements anodiques de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  puis un de  $50 \text{ mC.cm}^{-2}$  et enfin un dernier de  $120 \text{ mC.cm}^{-2}$ , dont le cumul des charges est égal à  $Q_a$

La décroissance de l'angle de contact déjà observée pour les premiers stades de l'anodisation se poursuit, et semble atteindre une valeur limite d'environ  $20^\circ$  lorsque  $30 \text{ mC.cm}^{-2}$  ont été appliqués à l'électrode. Deux traitements supplémentaires ont été effectués, de  $50 \text{ mC.cm}^{-2}$  puis de  $120 \text{ mC.cm}^{-2}$  chacun, confirmant cette valeur limite. **La diminution de l'angle de contact pour ce domaine de charge anodique cumulée apparaît comme plus modéré que pour les premiers stades de l'anodisation (lorsque  $Q_a < 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ ).**

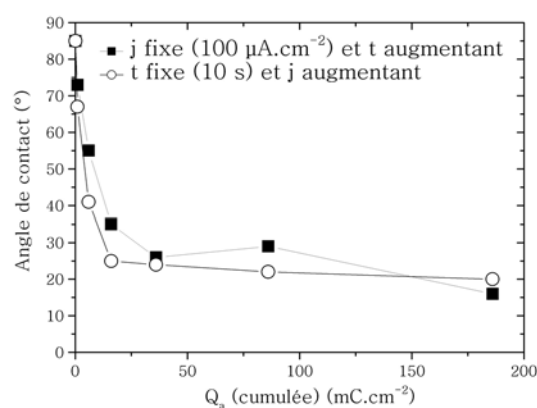
Nous avons aussi vérifié l'influence de la densité de courant dans cette modification de la mouillabilité des surfaces à la suite de traitements anodiques modérés. La figure 3.19 met en évidence que la densité de courant utilisée n'a pas d'influence particulière sur la décroissance de l'angle de contact. Cette figure illustre l'importance de la charge cumulée engagée dans le traitement sur la modification de la surface.

Le calcul des énergies de surface des échantillons traités, ainsi que de leurs composantes polaires et dispersives, a été réalisé. Les résultats sont représentés dans la figure 3.20. Il apparaît que la poursuite de la diminution de l'angle de contact est liée à une augmentation continue de la partie polaire, tandis que la composante dispersive reste globalement constante. Lorsque l'angle de contact a atteint sa valeur limite aux environs de 20°, il n'y a plus de modification notable des composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface calculée.

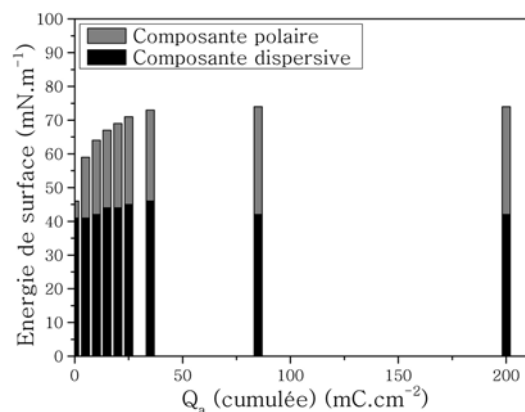
### 3. Bilan

L'augmentation progressive de la charge coulométrique engagée dans les traitements anodiques nous a permis de mettre en évidence deux domaines, qui semblent correspondre à deux étapes dans la modification des surfaces et dans l'évolution de la réponse des électrodes de diamant. Une charge d'anodisation d'environ 10 mC.cm<sup>-2</sup>, très reproductible, paraît être la limite entre ces deux domaines.

Les traitements anodiques mettant en jeu de très faibles charges, inférieures à 10 mC.cm<sup>-2</sup>, induisent une légère amélioration du comportement électrochimique de l'électrode, qui se traduit par une diminution des  $\Delta E_p$  pour les couples Ce<sup>4+/3+</sup> et Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> en milieu acide, et ceci de façon très reproductible. Cette évolution a toujours été observée en parallèle à un déplacement négatif du potentiel de



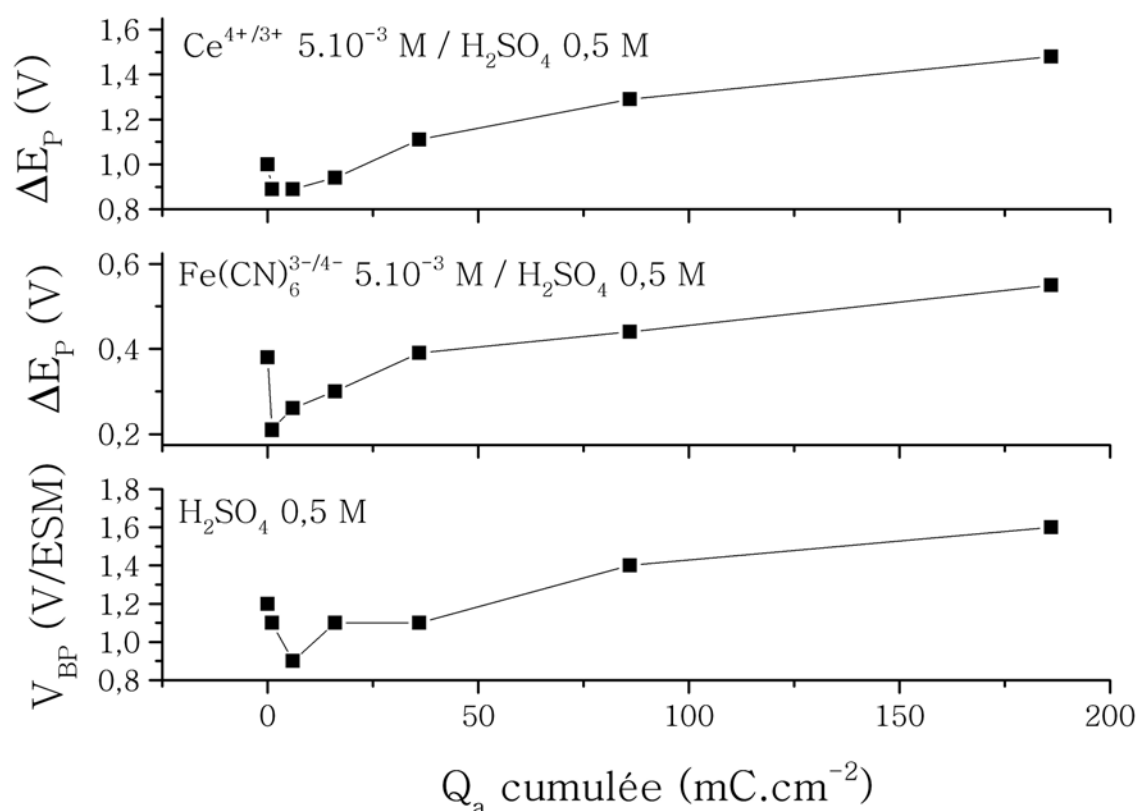
**Figure 3.19 :** Comparaison de l'évolution des angles de contact de l'eau sur des surfaces traitées en fonction du type d'anodisation (t fixe ou j fixe)



**Figure 3.20 :** Evolution de l'énergie de surface et de ses composantes dispersive et polaire à la suite de traitements anodiques de 5 mC.cm<sup>-2</sup> à 120 mC.cm<sup>-2</sup>

bandes plates, ce qui constitue un fait unique parmi les résultats publiés dans la littérature [17]. On peut considérer que cette amélioration de la réponse électrochimique des électrodes est liée à ce déplacement négatif du potentiel de bandes plates.

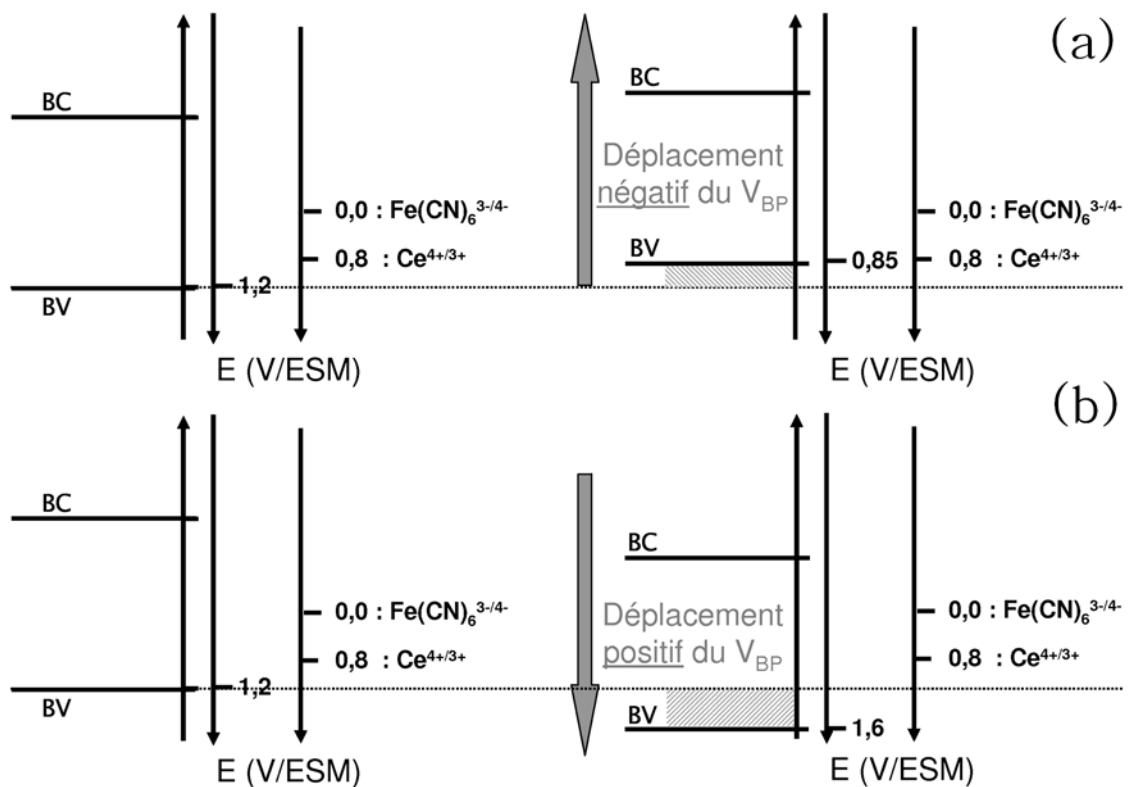
Pour les traitements anodiques dont les charges cumulées sont comprises entre 10 et 200  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , une altération du comportement électrochimique des électrodes se produit. Cette altération se traduit par une augmentation des écarts en potentiel des pics anodiques et cathodiques sur les  $I$ - $V$  réalisées en présence des couples sondes. En parallèle, un déplacement positif du potentiel de bandes plates est observé, sans modification notable de la pente des  $C^2$ - $V$ . En tenant compte de ce comportement ainsi que de celui observé lors des traitements inférieurs à 10  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et de la reproductibilité de nos résultats, il semble qu'une **corrélation entre la position du potentiel de bandes plates et le transfert de charge existe**. La figure 3.21 met en évidence la similitude des évolutions de ces deux paramètres.



**Figure 3.21** : Superposition des évolutions en fonction de la charge cumulée des traitements anodiques des  $\Delta E_p$  du couple Ce  $^{4+/3+}$  et du couple Fe(CN) $_6^{3-/4-}$ , et du  $V_{BP}$  mesurés en milieu acide

Les représentations «Mott-Schottky» linéaires nous autorisent à construire le diagramme énergétique du matériau sur le modèle d'un semiconducteur (figure 3.22). Lorsque  $Q_a < 10 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce schéma indique que le **déplacement négatif du  $V_{BP}$  permet un meilleur recouvrement entre la bande de valence**

et les niveaux d'énergie des couples précités. Au contraire, lorsque le déplacement du potentiel de bandes plates est positif ( $Q_a > 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), le recouvrement énergétique entre *BV* et les niveaux énergétiques du couple est moins bon. Les transferts de charge avec les deux couples sondes suivent cette évolution, avec une amélioration puis une détérioration. Le transfert de charge est donc dépendant du recouvrement entre la position du potentiel de bandes plates, qui peut être assimilé à la position de la bande de valence, et la position des potentiels redox des couples sondes. L'évolution du transfert de charge à la suite de ces traitements exalte donc le côté semiconducteur du matériau. Ceci constitue en soit un premier résultat.

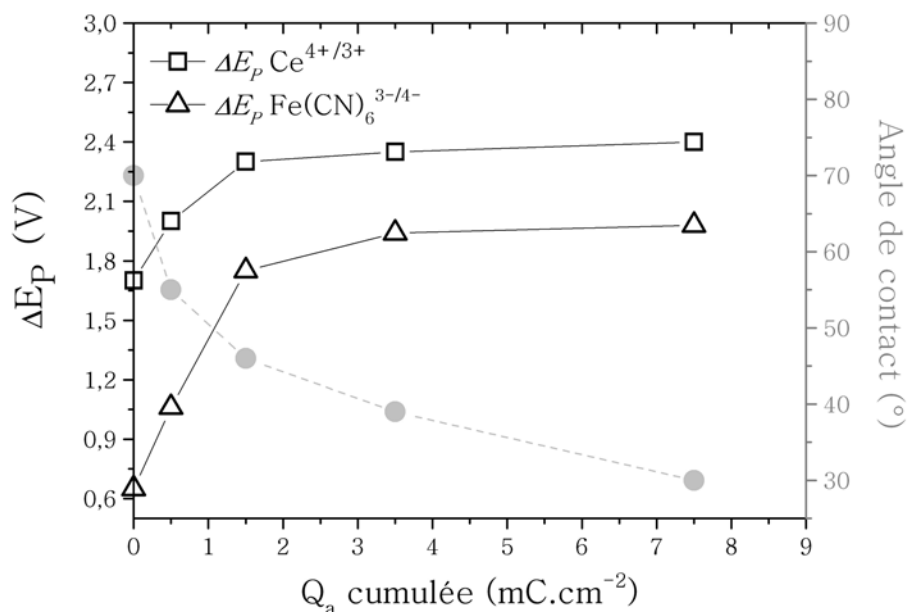


**Figure 3.22 :** Schéma (non à l'échelle) de l'évolution du diagramme de bandes d'une électrode anodisée (a) entre 0 et  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$  et (b) entre 10 et  $200 \text{ mC.cm}^{-2}$

Cette évolution de la réactivité de nos électrodes en deux étapes s'effectue alors qu'une augmentation continue de leur mouillabilité se produit. La diminution de l'angle de contact est liée à l'apparition et l'augmentation d'une composante polaire dans l'énergie de surface du matériau. Celle-ci s'effectue rapidement lorsque  $Q_a < 10 \text{ mC.cm}^{-2}$  (diminution de  $40^\circ$  par rapport à l'état initial), et plus lentement au delà de  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ , pour atteindre une valeur limite de l'ordre de  $20^\circ$  pour  $30 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

Concernant cette valeur «minimum» de  $20^\circ$ , on peut suggérer que l'on atteint la limite de sensibilité des mesures d'angle de contact dans nos conditions expérimentales. Du fait du montage en électrode des échantillons de diamant, la surface disponible pour le dépôt de la goutte est restreinte (environ  $10 \text{ mm}^2$ ). L'étude d'un angle de contact inférieur à  $15^\circ$  devient alors sur cette taille d'échantillon délicat et sujet à beaucoup d'imprécision du fait des effets de bord. Au delà de ces considérations expérimentales, nous pouvons aussi supposer que cette limite inférieure de l'angle de contact peut provenir d'un phénomène chimique. Il est possible qu'un changement important de la mouillabilité de la surface (de  $90^\circ$  à  $20^\circ$ ) au niveau macroscopique ne nécessite qu'une proportion limitée de groupements polaires en surface au niveau microscopique. La saturation des angles de contact mesurés serait atteint pour un certain ratio de modification des terminaisons de surface du diamant, au delà duquel la mouillabilité globale de l'électrode n'évolue plus. Ainsi, la poursuite des modifications chimiques de la surface au delà de ce ratio n'aurait plus d'effet sur la mouillabilité, celle-ci ayant atteint une valeur limite, alors que la sonde électrochimique y reste sensible.

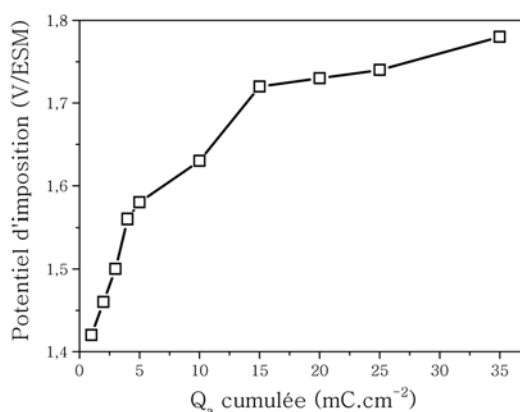
Dans le premier domaine, la légère amélioration de la réactivité de l'électrode, alors que la surface semble s'oxyder (diminution importante de  $\theta$ ), pose la question de la présence en surface de la couche conductrice superficielle due aux terminaisons hydrogénées. Une contradiction peut apparaître entre ces deux phénomènes, l'oxydation de la surface supposant une perte de l'hydrogène. Des travaux de notre équipe antérieurs à cette thèse ont révélé que le départ de ces terminaisons hydrogénées (par un traitement d'exodiffusion) provoque une dégradation du transfert de charge (augmentation du  $\Delta E_p$ ) [18]. Par ailleurs, nous avons aussi effectué ces mêmes traitements anodiques progressifs sur une électrode déshydrogénée au préalable (par un recuit sous ultra-vide à  $1050^\circ$  pendant 12h). Les résultats sont résumés dans la figure 3.23. En l'absence d'hydrogène sur l'électrode avant traitement, des anodisations de quantités de charge équivalentes donnent lieu à **une dégradation immédiate du transfert de charge avec les deux couples**. Cette dégradation s'effectue en parallèle à l'oxydation de la surface comme le montre la diminution de l'angle de contact. De plus, le potentiel de bandes plates est déplacé positivement par ces traitements. Ces résultats suggèrent donc que sur nos électrodes, pour obtenir la légère amélioration du transfert de charge et le déplacement positif du  $V_{BP}$ , il semble nécessaire que tout ou partie des terminaisons hydrogénées soient maintenues en surface, afin de conserver la couche conductrice qui y est associé. Ce résultat constitue un point essentiel dans l'étude des surfaces du diamant dopé bore. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que **les terminaisons hydrogénées ne sont pas altérées durant ces premières étapes de l'anodisation, ou alors que leur ratio est suffisant pour permettre le maintien de la couche conductrice de surface**. De plus, cette amélioration de la réponse de l'électrode s'effectue avec un apport de polarité en surface, qui suggère des terminaisons oxygénées. De nombreux travaux récents [19, 20] ont



**Figure 3.23 :** Evolution des  $\Delta E_p$  des couples  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5.10^{-3}\text{M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M et de l'angle de contact avec l'eau d'une **électrode déshydrogénée** anodisée modérément

montré l'importance de l'oxygène dans la formation de la couche conductrice de surface. Des terminaisons oxygénées sur une surface hydrogénée jouent le rôle de sites «précurseurs» ou «catalytiques» pour le transfert de charge selon ces auteurs. Il semble que nos résultats apportent un élément supplémentaire dans ce sens, **montrant l'amélioration de cette couche conductrice de surface avec l'apport de polarité.**

Notre étude a révélé une réponse électrochimique différente au fur et à mesure de l'anodisation. Dans un premier temps, une amélioration de cette réponse est observée, puis une détérioration apparaît. Nous avons pu alors définir deux régimes, avant et après une dizaine de  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ces deux «étapes» se produisent en même temps qu'une augmentation continue de la mouillabilité. D'ailleurs, nous avons aussi constaté cette évolution continue au travers des potentiels appliqués lors des traitements galvanosta-



**Figure 3.24 :** Evolution du potentiel d'électrode durant les traitements anodiques en fonction de la charge cumulée d'anodisation successives

tiques (figure 3.24). Comme le montre la figure 3.24, la surtension nécessaire à l'anodisation augmente à chaque traitement, ce qui signifie que l'interface diamant/électrolyte se modifie progressivement.

Les deux types de réponses distinctes en électrochimie suggèrent deux types de modification de surface. En étudiant plus attentivement l'évolution de l'angle de contact en fonction de la quantité de charge cumulée, deux régimes apparaissent effectivement. Avant une dizaine de  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la diminution est très importante, de l'ordre de  $40^\circ$ , alors qu'au delà de cette quantité de charge, la diminution est plus modérée. Nous pouvons en conclure que **la modification chimique de la surface s'effectue aussi en deux étapes distinctes**, toutes les deux provoquant une oxydation du matériau. Il est possible alors que deux types de groupements polaires interviennent, différents suivant la quantité de charge engagée dans l'anodisation.

Enfin, il a aussi été montré que pour ces traitements anodiques de faible intensité, la densité de courant engagée ne semble pas avoir d'influence particulière, et que les modifications sont principalement liées à la charge coulométrique anodique engagée dans le traitement. **La dépendance angle de contact - charge cumulée a été prouvée.** Ce point est particulièrement important car il soulève la question du rôle de la charge anodique. En considérant une surface parfaitement hydrogénée et en tenant compte de la rugosité de surface, le nombre de site de surface susceptible de subir une oxydation est de l'ordre de  $4\cdot 10^{15}$   $\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En supposant arbitrairement une réaction d'oxydation à 2 électrons, la charge totale nécessaire à une conversion complète de la surface de C-H en C-O est alors de l'ordre de  $1,5$   $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette quantité de charge est donc du même ordre de grandeur que celles utilisées dans cette étude. Cependant, l'évolution de la surface s'effectue, de façon reproductible, sur une centaine de  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  comme le montrent les évolutions des  $V_{\text{BP}}$  et de l'angle de contact. Par conséquent, il faut considérer qu'**une partie de la charge engagée dans le traitement sert non pas à l'oxydation du matériau mais aussi à celle de l'électrolyte.**

#### 4. Etude par spectroscopie de photoélectrons X

Ces constatations sur la modification du comportement électrochimique des films traités anodiquement, et l'évolution de la mouillabilité de la surface ont motivé une série d'analyses XPS, afin de pouvoir déterminer la nature chimique des groupements polaires formés en surface. Le même protocole expérimental que sur les surfaces «brutes de fabrication» a été utilisé pour cette étude par XPS, l'analyse ayant été effectuée à la suite de chaque traitement anodique.

## a. Premiers stades de l'anodisation

### i. Quantification

En plus du carbone et de l'oxygène, l'analyse de la surface par XPS a révélé une présence non négligeable de soufre (sous la forme de sulfates, provenant de l'électrolyte, malgré un rinçage rigoureux). La quantification en oxygène, présentée dans le tableau 3.1 pour les charges cumulées inférieures à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ , a donc été corrigée en tenant compte de ce paramètre.

Etat	O/C+O corrigé
Initial	9 %
Charge cumulée : 5 mC.cm <sup>-2</sup>	9 %
Charge cumulée : 10 mC.cm <sup>-2</sup>	9,5 %

**Tableau 3.1:** Quantification en surface

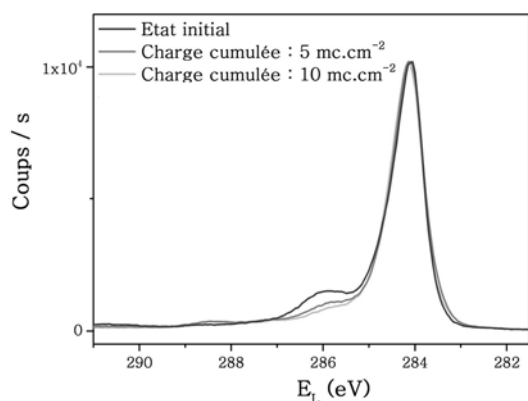
Cette quantification indique que ces deux premiers traitements anodiques ne provoquent pas d'augmentation notable de la quantité d'oxygène en surface. Cette absence d'évolution est en contradiction apparente avec la mouillabilité en forte augmentation de ces échantillons. La diminution de l'angle de contact s'effectue donc à quantité d'oxygène constante en surface, ce qui signifie une évolution des terminaisons oxygénées déjà présente. Les déconvolutions des spectres du C1s et de l'O1s nous permettent alors d'identifier les modifications engendrées par ces traitements.

### ii. Etude des spectres du C1s

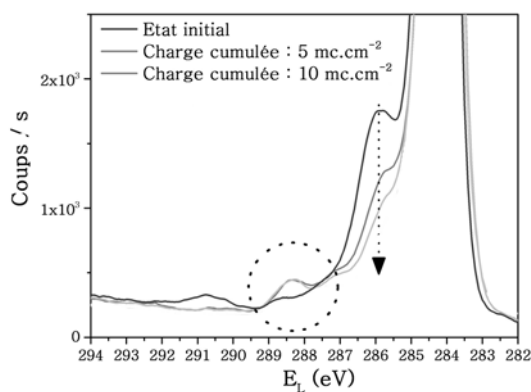
La figure 3.25 présente une superposition de spectres C1s du même échantillon «brut de fabrication» (état initial), puis à la suite de deux anodisations mettant en jeu  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  chacune. Cette figure met en évidence une diminution progressive d'une composante située aux alentours de 286 eV, ainsi que l'apparition d'une composante vers 288,2 eV. Le pic principal ne présente pas de déformation particulière. Ces premiers traitements anodiques n'induisent de modification qu'au niveau des composantes relatives aux liaisons *carbone-oxygène*. La figure 3.26 présente un agrandissement de la zone où se produisent les modifications.

Les déconvolutions des spectres C1s obtenus à la suite des deux premières anodisations de  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  chacune sont proposées dans les figures 3.27 à 3.29 et les ratios de chaque composante sont résumés dans le tableau 3.2.



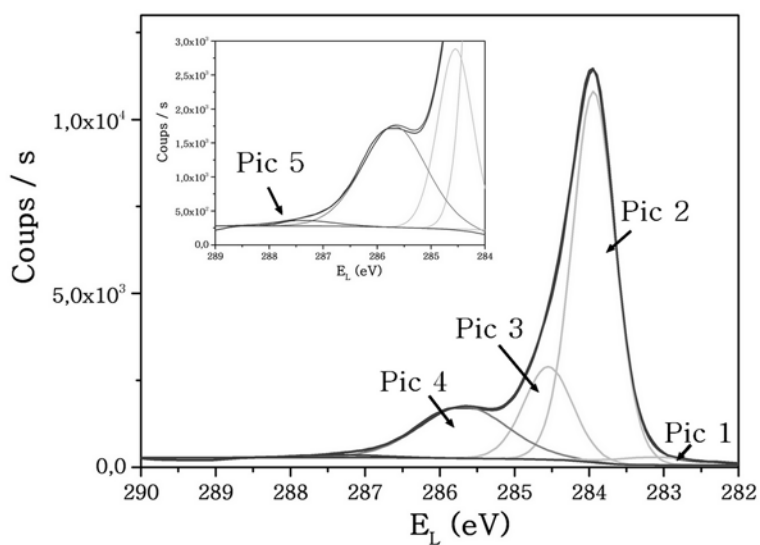


**Figure 3.25 :** Evolution du spectre XPS du C1s entre un état initial et à la suite d'anodisations de 5 mC.cm<sup>-2</sup> chacune

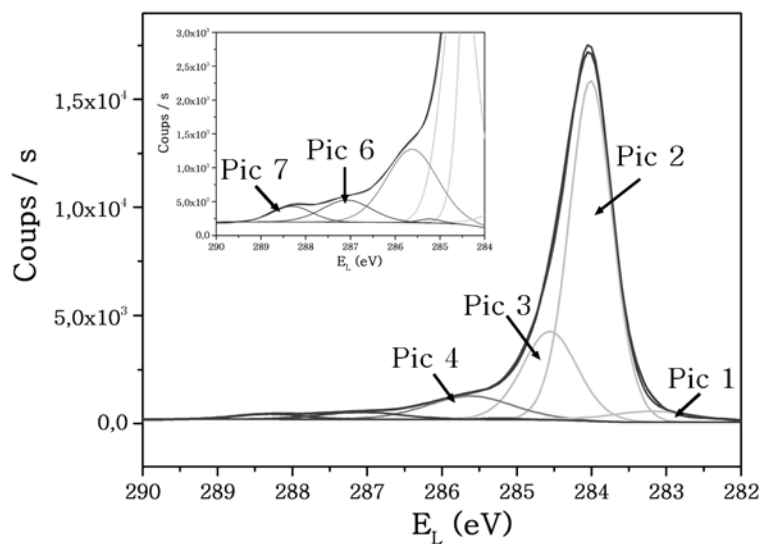


**Figure 3.26 :** Superposition de spectres C1s d'une électrode ayant subi deux anodisations successives de 5 mC.cm<sup>-2</sup> chacune

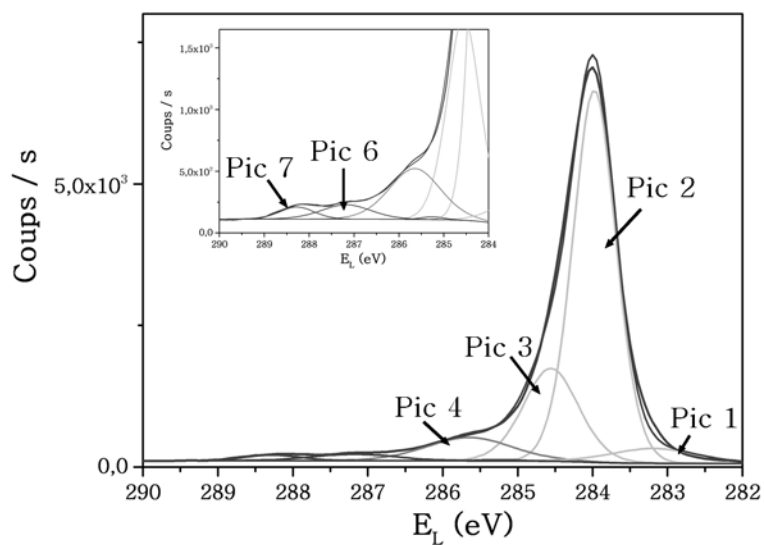
Cette déconvolution révèle l'évolution du pic situé aux alentours à 285,6 eV et la modification des composantes à hautes énergies du spectre. Très importante sur l'électrode à l'état initial, la composante à 285,6 eV, attribuée à des «C-O simples liaisons» de type C-O-C, diminue fortement à la suite des traitements anodiques, et passe de 18% à 9%. En parallèle, une faible composante sur l'électrode «brute de fabrication» située à 287,5 eV, relative à des groupements C=O, disparaît au profit de deux composantes à 287,1 eV et 288,2 eV qui correspondent à des groupements carbonyles et carboxyliques (C=O et COOH). Ces derniers représentent alors 3 à 4% du spectre. Ni le pic principal relatif aux liaisons C-C sp<sup>3</sup>, ni le pic relatifs aux groupements «CHx» ne sont affectés par les traitements. Par conséquent, ces premiers traitements anodiques semblent provoquer principalement une modification au niveau des composantes oxygénées. La diminution des C-O-C (de 10%) se produit en parallèle à l'apport en surface de groupements fortement oxydés (pour 4%). **On peut suggérer alors que ces premiers traitements anodiques provoquent une oxydation des terminaisons «C-O» déjà existantes sur le matériau.**



**Figure 3.27** : Déconvolution du spectre C1s d'une électrode à l'état initial



**Figure 3.28** : Déconvolution du spectre C1s d'une électrode anodisée  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $Q_a=5 \text{ mC.cm}^{-2}$ )



**Figure 3.29** : Déconvolution du spectre C1s d'une électrode anodisée  $5 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $Q_a=10 \text{ mC.cm}^{-2}$ )

Etat	Qa	Pic 1 (283 eV)	Pic 2 (284 eV)	Pic 3 (284,6 eV)	Pic 4 (285,6 eV)	Pic 5 (287,5 eV)	Pic 6 (287,1 eV)	Pic 7 (288,2 eV)
		$C-C_{sp^2}$	$C-C_{diam}$	«CHx»	C-O-C	C=O	C=O	COOH
Initial	0	3 %	61 %	17 %	18 %	1 %	0 %	0 %
5 mC.cm <sup>-2</sup>	5	4 %	63 %	21 %	9 %	0 %	3 %	1 %
10 mC.cm <sup>-2</sup>	10	4 %	63 %	21 %	8 %	0 %	2 %	1 %

Tableau 3.2 : Ratios des composantes du spectre C1s

iii. Confirmation avec l'étude des spectres du O1s

Concernant l'allure des spectres de l'oxygène 1s, la figure 3.30 met en évidence une modification sensible de ces derniers. Il apparaît clairement qu'à la suite de ces premiers traitements, une composante située à haute énergie semble diminuer, alors qu'une composante à basse énergie augmente de façon importante (entre 531,5 eV et 532 eV). La déconvolution du spectre du O1s est délicate, et il est difficile d'attribuer précisément ces composantes à des groupements «C-O simples liaisons» et «C=O doubles liaisons». La littérature montre que la position de ces composantes dépend fortement de la structure du matériau, aliphatique ou aromatique [22]. Néanmoins, on peut noter que ces premiers traitements anodiques ont provoqué une évolution de la nature de l'oxygène en surface, qui corrobore l'évolution des groupements carbone-oxygène observée sur les spectres du C1s.

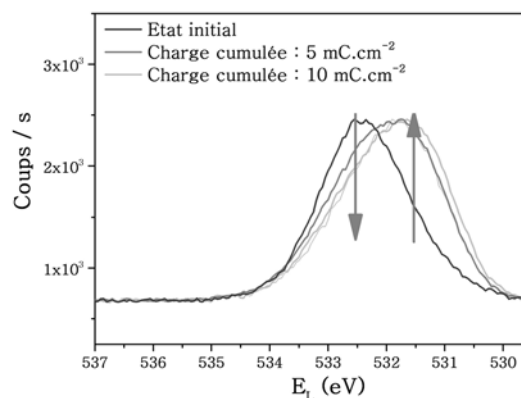


Figure 3.30 : Superposition normalisée des spectres O1s d'électrodes à l'état initial et après traitements

b. Anodisations  $Q_a > 10 \text{ mC.cm}^{-2}$

i. Quantification de l'oxygène de surface

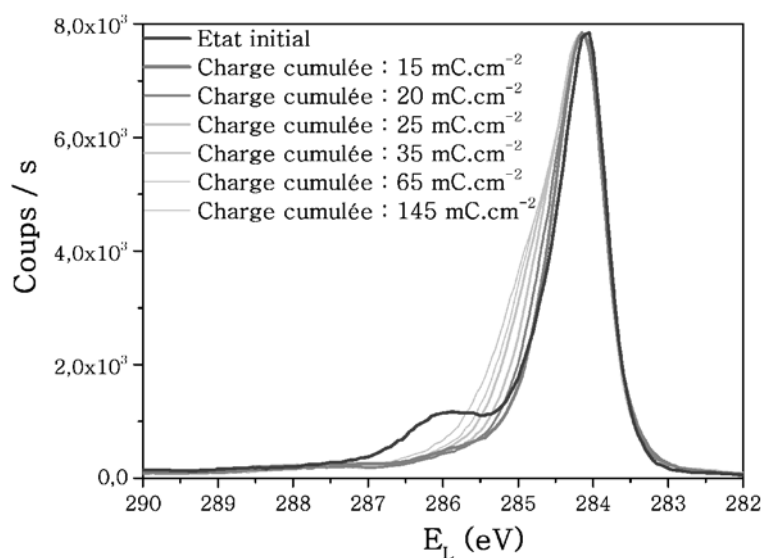
Le tableau 3.3 donne la quantification de l'oxygène mesurée en surface. Au cours des traitements, cette proportion augmente, en passant de 8% à 12%.

Etat	O/C+O corrigé
Charge cumulée : 20 mC.cm <sup>-2</sup>	8 %
Charge cumulée : 25 mC.cm <sup>-2</sup>	8 %
Charge cumulée : 35 mC.cm <sup>-2</sup>	10 %
Charge cumulée : 65 mC.cm <sup>-2</sup>	11 %
Charge cumulée : 145 mC.cm <sup>-2</sup>	12 %

**Tableau 3.3** : Quantification de l'oxygène en surface corrigée du soufre (moyenne sulfates - sulfites)

*ii. Etude des spectres du C1s*

Ayant qualifié par XPS les modifications chimiques engendrées lors des premiers stades de l'anodisation, intéressons nous maintenant aux effets des traitements anodiques dont la charge est comprise entre 10 et 200 mC.cm<sup>-2</sup>. Une superposition des spectres du C1s pour cette gamme de traitement est proposée dans les figures 3.31 et 3.32.



**Figure 3.31** : Superposition de spectres du C1s pour différentes anodisations

Il apparaît nettement qu'un autre type de modification intervient pour cette gamme de traitement. Un élargissement important du pic principal est observé, laissant suggérer l'augmentation de certaines de ses composantes. Sur l'agrandissement proposé dans la figure 3.32, deux modifications du pic apparaissent clairement. La première concerne un élargissement aux alentours de 284,5 eV, composante déjà prise en compte lors des déconvolutions précédentes, et relative à des liaisons de type "CHx"

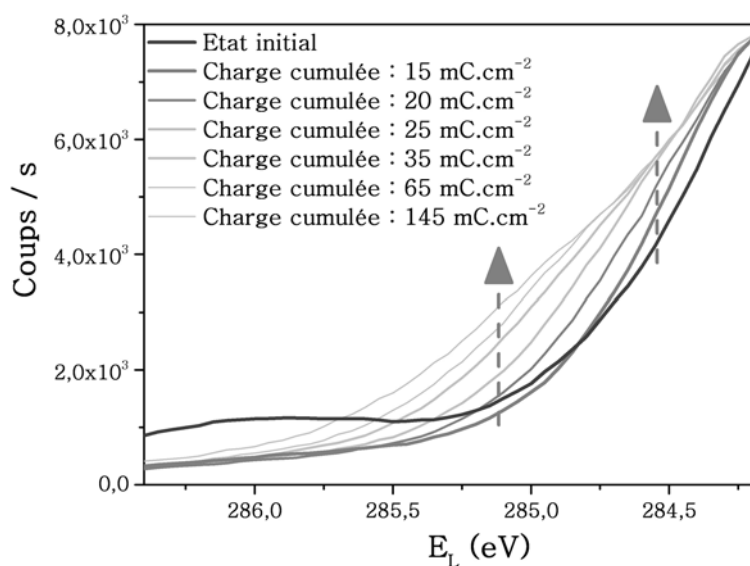


Figure 3.32 : Agrandissement de la figure 3.31

(x=2,3). L'augmentation de cette composante semble continuer lors des traitements mettant en jeu une charge anodique cumulée supérieure à 15 mC.cm<sup>-2</sup>. La seconde concerne un élargissement au pied du pic, entre 285 eV et 285,5 eV, lorsque la charge anodique devient supérieure à 35 mC.cm<sup>-2</sup>. En outre, comme le montrent les figures 3.33 et 3.36, une nouvelle composante (pic 4') a du être introduite dans les déconvolutions, située à 285,2 eV.

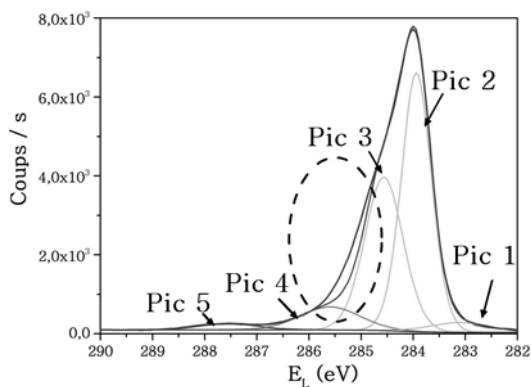


Figure 3.33 : Tentative de déconvolution du spectre C1s d'une électrode traitée anodiquement (Qa=145 mC.cm<sup>-2</sup>)

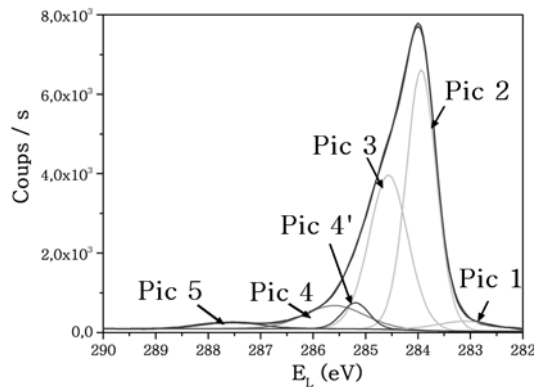


Figure 3.34 : Déconvolution du spectre C1s d'une électrode traitée anodiquement (Qa=145 mC.cm<sup>-2</sup>) en tenant compte d'une nouvelle composante

Les spectres C1s des électrodes traitées ont donc été déconvolués en tenant compte de cette nouvelle composante. Le tableau 3.4 indique les proportions de chacune des composantes formant ces spectres aux différentes étapes de l'anodisation. Il y est notable qu'une augmentation du pic 3 intervient pour cette gamme de traitements (de 24% à 29%), alors que le pic 2 diminue (de 62% à 50%). La

Etat	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4'	Pic 4	Pic 5
	(283 eV)	(284 eV)	(284,6 eV)	(285,2 eV)	(285,6 eV)	(287,5 eV)
	$C-C sp^2$	$C-C_{diam}$	«CHx»	«C-O»	C-O-C	C=O
20 mC.cm <sup>-2</sup>	3 %	62 %	24 %	0 %	8 %	3 %
25 mC.cm <sup>-2</sup>	3 %	61 %	27 %	0 %	8 %	3 %
35 mC.cm <sup>-2</sup>	3 %	55 %	28 %	3 %	8 %	3 %
65 mC.cm <sup>-2</sup>	3 %	52 %	29 %	4 %	9 %	3 %
145 mC.cm <sup>-2</sup>	3 %	50 %	29 %	5 %	10 %	3 %

**Tableau 3.4** : Ratios des composantes du spectre C1s

nouvelle composante à 285,2 eV (pic 4') atteint une proportion de 5%, et ceci de façon progressive à partir de l'anodisation cumulant 35 mC.cm<sup>-2</sup>. Enfin, une augmentation du pic 4 intervient pour les charges les plus importantes. Concernant les composantes à haute énergie, il est apparu qu'une recombinaison en un seul et même pic à une position intermédiaire (287,5 eV) était obtenu, pour environ 3%.

La diminution importante du pic 2 (-12%), relatif aux liaisons C-C type diamant, reflète une diminution de la part de la matrice du matériau dans la zone d'analyse. Cette altération profite en partie à la formation de liaisons de type "CHx" (x=2,3) (+5%), comme le montre l'augmentation du pic 3.

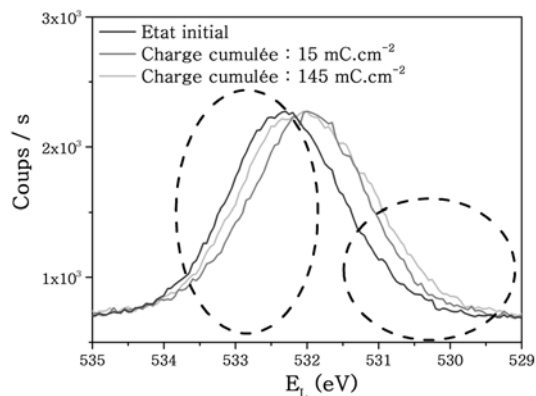
La nature de la nouvelle composante située à 285,2 eV doit être discutée. Avec un  $\Delta E_L=1,2$  eV par rapport au pic principal de la matrice diamant, la littérature [22] indique qu'il peut s'agir d'une liaison de type C-OH ou C-O-C. La quantification en oxygène (tableau 3.3) à la suite de ces traitements montre une augmentation progressive qui peut correspondre à l'apparition de cette nouvelle composante. Par conséquent, ce pic est défini comme relatif à des liaisons simples carbone-oxygène. Sa présence à côté du pic 4 montre qu'à partir d'un certain seuil d'anodisation, la création de ce type de liaison «C-O» s'effectue différemment sur la surface (matériau polycristallin).

iii. Confirmation avec l'étude du spectre du O1s

Il est difficile sur ces spectres du O1s d'effectuer une déconvolution du fait du très fort recouvrement entre les différentes composantes. De plus, leur attribution est particulièrement délicate, comme l'ont montré certains auteurs [22]. Il faut donc considérer l'évolution du spectre du O1s comme l'indication d'une modification des groupements oxygénés de surface.

Son étude nous apporte néanmoins quelques informations. La figure 3.35 présente une superposition des spectres O1s d'une électrode dans son état

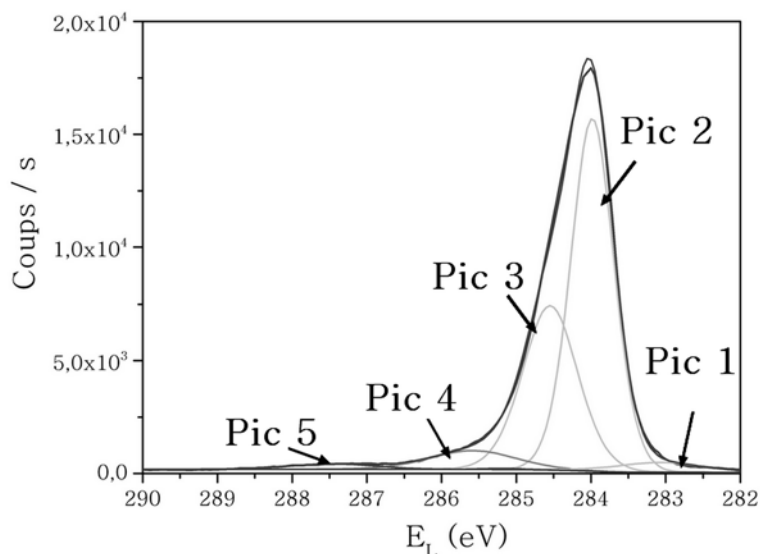
initial, pour  $15 \text{ mC.cm}^{-2}$  de traitements successifs et pour  $145 \text{ mC.cm}^{-2}$ . A  $15 \text{ mC.cm}^{-2}$ , la composante à haute énergie diminue, puis augmente pour une charge plus élevée. Ce changement confirme les évolutions des pic 4 et 4' du spectre du C1s (simples liaisons C-O). A basse énergie, le traitement très modéré fait croître une composante vers  $531 \text{ eV}$ , et le traitement plus important fait apparaître une composante vers  $530 \text{ eV}$ . Ces deux composantes peuvent être liées aux composantes à haute énergie du C1s.



**Figure 3.35 :** Superposition normalisées de spectre O1s d'une électrode à l'état initial puis traitée

**c. Traitement direct**

Afin de déterminer si le fait d'effectuer des traitements successifs sur une même électrode peut affecter l'évolution de la surface, des traitements dits « directs » ont été réalisés. La figure 3.36 présente la déconvolution d'un spectre C1s d'une électrode ayant subi un traitement de  $25 \text{ mC.cm}^{-2}$  en une seule fois ( $500 \mu\text{A.cm}^{-2}$  pendant 50 secondes). Le tableau 3.5 résume les proportions de chaque pic déduit de cette déconvolution, ainsi que ceux déduits auparavant pour les traitements successifs. La comparaison des valeurs avec celles obtenues précédemment montre que le cumul de traitement anodique, ainsi que les passages successifs en ultravide, ne provoque pas de différence particulière au niveau de la modification de la chimie de surface des électrodes. De plus, un angle de contact de  $25^\circ$  a été mesuré sur cette électrode à la suite du traitement anodique, avant le passage dans le spectromètre, ce qui est conforme avec les mesures réalisées pour les traitements dits « successifs ».



**Figure 3.36 :** Déconvolution d'un spectre du C1s d'une électrode traitée anodiquement avec une charge de  $25 \text{ mC.cm}^{-2}$

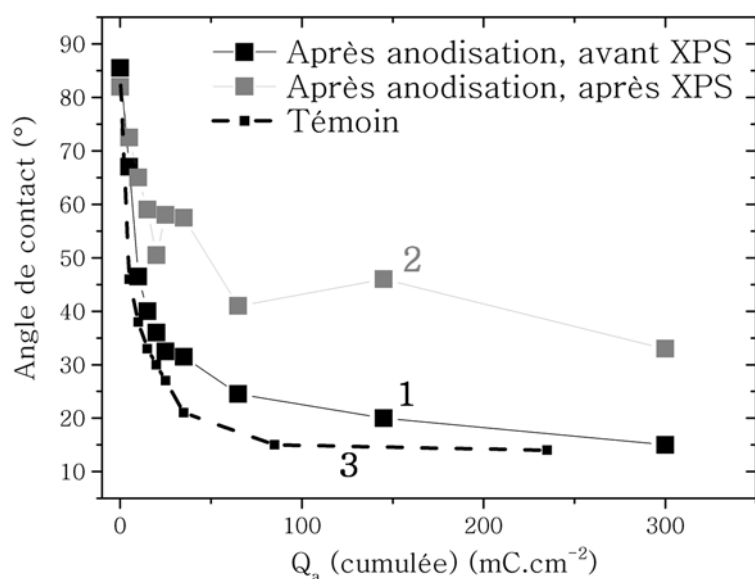
Etat	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4'	Pic 4	Pic 5
	(283 eV)	(284 eV)	(284,6 eV)	(285,2 eV)	(285,6 eV)	(287,5 eV)
$25 \text{ mC.cm}^{-2}$ <i>direct</i>	3 %	59 %	28 %	0 %	7 %	3 %
$25 \text{ mC.cm}^{-2}$ <i>successif</i>	3 %	57 %	29 %	0 %	8 %	3 %

**Tableau 3.5:** Ratio des composantes du spectre C1s pour un traitement direct de  $25 \text{ mC.cm}^{-2}$  et un traitement successif dont la charge cumulée représente  $25 \text{ mC.cm}^{-2}$

#### d. Effet de l'analyse XPS sur la mouillabilité de l'échantillon

Nous avons estimé important de vérifier et d'estimer l'effet sur la mouillabilité des échantillons du passage en ultraviolet et sous irradiation. La figure 3.37 montre l'évolution de l'angle de contact de deux échantillons ayant subi les mêmes traitements. Le premier (témoin) n'a jamais été analysé par XPS. La figure rapporte son angle de contact après chaque traitement. Le second a été analysé par XPS à la suite de chaque traitement. Son angle de contact est donné avant et après la sortie du spectromètre. Ces courbes ont été obtenues pour plusieurs échantillons.





**Figure 3.37** : Evolution de l'angle de contact avec l'eau d'une surface ayant subi une série d'anodisation, avant et après analyse XPS

Pour le second échantillon, à partir de 15 mC.cm<sup>-2</sup> de charge anodique cumulée, on observe une zone de perturbation puis une différence notable entre les angles de contact mesurés avant et après l'analyse XPS. Ces derniers continuent à décroître, mais moins «rapidement» lorsque la mesure d'angle est effectuée à la suite du passage dans le spectromètre. Il semble donc qu'en dessous de 15 mC.cm<sup>-2</sup>, les modifications chimiques engendrées par les anodisations soient plus stables au passage en ultraviolet (ou sous irradiation RX), que celles engendrées par les anodisations cumulant plus de 15 mC.cm<sup>-2</sup>. Ce point confirme que lorsque la charge anodique dépasse le seuil de 10-15 mC.cm<sup>-2</sup>, les effets des traitements électrochimiques sur la surface sont différents. Cependant, si le passage dans le spectromètre affecte l'angle de contact effectué immédiatement après, l'analyse XPS ne modifie pas l'évolution globale de la chimie de surface à la suite des anodisations, comme le montre la similitude des courbes 1 et 3. Les quantifications en oxygène de la surface révélées en XPS peuvent donc être sous-estimées.

## 5. Discussion

Les caractérisations électrochimiques et les analyses de surfaces ont révélé deux zones distinctes dans l'évolution du comportement de l'électrode et de sa chimie de surface lors d'anodisations modérées ( $j_a$  de l'ordre du mA.cm<sup>-2</sup>). La limite entre ces deux zones correspond à une charge cumulée d'anodisation de 10 mC.cm<sup>-2</sup>, très reproductible.

**a.  $Q_a < 10 \text{ mC.cm}^{-2}$** *i. Corrélation XPS - mouillabilité*

Dans cette première zone, la quantité globale d'oxygène en surface est constante alors que la mouillabilité de la surface accuse une forte augmentation (l'angle de contact avec l'eau diminue d'au moins  $40^\circ$ ). De plus, cet accroissement de la mouillabilité est lié à l'apparition en surface de polarité et non à une modification de la rugosité, d'après les calculs d'énergie de surface. Cette apparente contradiction s'explique lorsque l'on regarde en détail la nature des groupements oxygénés en surface. En effet, si la **quantité globale d'oxygène reste constante**, on observe par XPS que ces premiers traitements anodiques **provoquent une perte des groupements C-O-C et la formation de groupements carbonyles et carboxyliques**. Du fait de la présence d'effets mésomères en plus d'effets inductifs, ces derniers **présentent une polarité bien supérieure à celle des groupements C-O-C**. L'apparition de polarité, déduite des calculs d'énergie de surface et provoquant l'augmentation importante de la mouillabilité, provient donc de l'apparition de ces groupements, et n'est pas affectée par la perte des C-O-C. Ainsi, l'effet de ces traitements anodiques de charge cumulée inférieure à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$  reste «limité» à l'oxydation des terminaisons oxygénées pré-existantes en surface.

*ii. Corrélation XPS - électrochimie*

Du point de vue de l'évolution de la réponse électrochimique, cette première zone a révélé une amélioration du transfert de charge, corrélée à un déplacement négatif du potentiel de bandes plates. Nous avons précédemment fait l'hypothèse que cette amélioration de la réponse de l'électrode nécessitait le maintien en surface de la couche conductrice liée à l'hydrogène. Les résultats XPS viennent confirmer cette hypothèse. En effet, même si l'accès aux liaisons C-H n'est pas possible par cette technique de spectroscopie, il a cependant pu être déduit que pour ces très faibles traitements, l'évolution chimique ne porte qu'au niveau des terminaisons C-O préexistantes. Par ailleurs, le pic relatif aux liaisons C-C type diamant ne subit pas de modification pour cette gamme de traitements. A la suite de ces premiers traitements, la surface présente un angle intermédiaire d'environ  $45^\circ$  alors que nous avons montré que nous pouvons amener cet angle en dessous de  $15^\circ$  pour des charges plus importantes. Par conséquent, il est permis d'envisager que des terminaisons C-H initiales sont toujours présentes en surface, masquées du point de vue de la mouillabilité par les groupements carbonyles et carboxyliques très polaires. Tous ces résultats constituent un faisceau d'informations qui suggère que la couche conductrice de surface est toujours présente à la suite de ces premiers traitements anodiques.

A partir de ce postulat, l'amélioration de la réponse électrochimique peut dépendre de deux paramètres. Premièrement, les travaux de certains auteurs ont montré l'importance de terminaisons oxygénées au sein d'une surface hydrogénée pour obtenir la couche conductrice de surface [23, 24, 25, 26, 19, 20]. Dans notre étude, il a été mis en évidence par XPS la modification des terminaisons oxygénées de C-O-C en groupements plus oxydés pour ces très faibles traitements. Un effet bénéfique de cette évolution des terminaisons oxygénées sur la couche conductrice de surface peut être envisagé. Un tel phénomène expliquerait l'amélioration du transfert de charge observé.

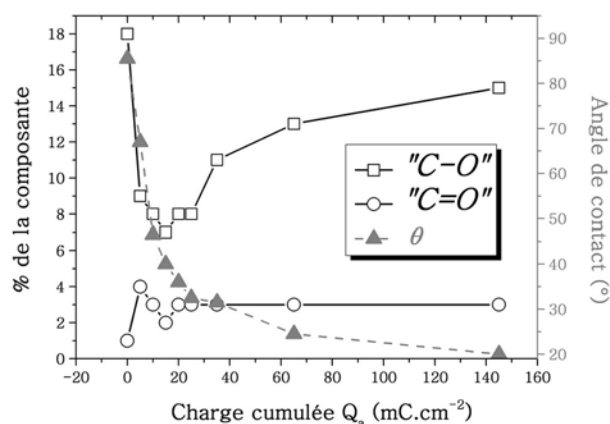
Deuxièmement, il faut considérer le déplacement négatif du potentiel de bandes plates. En considérant que l'électrode est sensible au recouvrement énergétique entre ses niveaux énergétiques et ceux des couples sondes redox, ce déplacement explique la diminution des  $\Delta E_p$  avec les deux couples. Dans ce cas, malgré la symétrie des  $I-V$ , le matériau adopte un comportement proche de celui d'un semiconducteur, qui concorde avec la linéarité des représentations Mott-Schottky. Cette dépendance du transfert de charge à la position du potentiel de bandes plates indique que nos électrodes ne sont pas dégénérées [27, 21]. Au niveau de la chimie de surface, ce déplacement négatif du  $V_{BP}$  intervient alors que les terminaisons oxygénées pré-existantes évoluent, ce qui suggère que sa position dépend de la nature des groupements oxygénés de surface et pas seulement de leur quantité. Les prochains paragraphes nous permettront d'affiner ces points.

Enfin, nous avons noté que l'amélioration se produisait de la même manière pour les deux couples sondes. La littérature fait régulièrement état d'un effet de répulsion électrostatique entre une surface oxydée et un couple chargé négativement, comme pour le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  [28, 8]. Dans notre cas, cet effet de répulsion n'intervient pas, malgré la présence de groupements oxygénés en surface, montrés par XPS.

b.  $Q_a > 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ 

## i. Corrélation XPS - mouillabilité

Pour les charges cumulées supérieures à  $15 \text{ mC.cm}^{-2}$ , nous avons montré par XPS qu'un autre type de modification intervient au niveau de la chimie de surface du diamant. Une diminution du pic principal, une augmentation des composantes relatives à des simples liaisons *carbone-oxygène* et des «CHx» en surface se produit. De plus, une stabilisation des groupements oxygénés fortement oxydés à 3% a été observée. Dans le même temps, la diminution de l'angle de contact est plus modérée que dans la

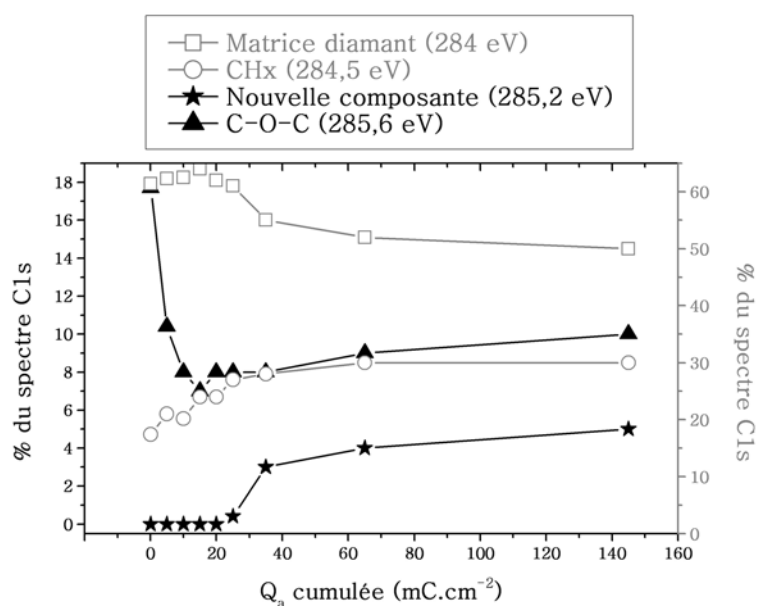


**Figure 3.38** : Evolution de l'angle de contact et des différentes liaisons *carbone-oxygène* (C-O = C-O-C + C-OH et C=O = C=O + COOH)

première zone. Cette différence provient de la nature des groupements oxygénés. Comme expliqué précédemment, les groupements carbonyles sont très polaires, et leur augmentation a induit une augmentation importante de la polarité en surface et donc de la mouillabilité dans la première zone. Pour les charges cumulées supérieures à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ , l'évolution des composantes oxygénées se limite à l'augmentation des groupements «C-O simples liaisons» ( $285,2 \text{ eV}$  et  $285,6 \text{ eV}$ ), de plus faible polarité, ce qui explique la diminution plus modérée de l'angle de contact. Concernant cette évolution de l'angle de contact en fonction des groupements oxygénés, la figure 3.38 résume le rôle de chaque type de liaison sur la mouillabilité. Enfin, avec une valeur proche de  $20^\circ$ , on peut considérer que la surface ne présente plus de terminaisons hydrogénées, en référence à la littérature [29, 7].

## ii. Corrélation XPS - électrochimie

Une dégradation progressive de la réponse électrochimique en fonction de la charge a été notée pour les traitements dont la charge cumulée est supérieure à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Les analyses par XPS montrent que dans cette zone, la proportion des liaisons C-C  $\text{sp}^3$  type diamant se réduit, au profit de l'augmentation des "CHx" et d'une augmentation des groupements «C-O simples liaisons». La figure 3.39 met en évidence l'évolution de ces principales composantes sur tout le domaine de charge considéré. Sur ce domaine de charges cumulées, les modifications de surface ne sont plus limitées aux seules terminaisons C-O préexistantes. Une oxydation de toute la surface intervient. Par ailleurs, la surface a atteint une



**Figure 3.39** : Evolution des proportions des principales composantes du spectre du C1s au cours de la succession de traitements anodiques

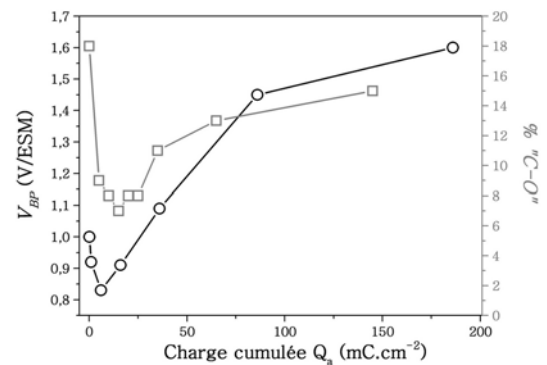
valeur limite d'angle de contact d'environ 20°, ce qui traduit une perte complète de l'hydrophobicité et donc la perte des terminaisons C-H. Tous ces résultats semblent confirmer la perte de couche conductrice de surface liée à l'hydrogène.

Un déplacement positif du potentiel de bandes plates intervient dans ce domaine de charges, qui participe aussi à la détérioration de la réponse de l'électrode. Cette détérioration est liée au mauvais recouvrement des niveaux énergétiques de l'électrode et des espèces redox. Cette dépendance du comportement électrochimique du matériau à la position du  $V_{BP}$  par rapport aux potentiels des couples redox signifie un comportement semiconducteur non dégénéré de l'électrode, en opposition apparente avec la symétrie des  $I-V$ . Comme nous en avons discuté dans la partie bibliographique, ce comportement «double» est connu sur le diamant [3, 21]. Un comportement semiconducteur est remarqué en l'absence d'espèces redox dans l'électrolyte (linéarité des représentations Mott-Schottky), et un comportement semi-métallique est observé en leur présence ( $I-V$  symétriques et centrées sur les  $E^{\circ}$  des couples). Dans notre étude, la dépendance du transfert de charge à la position du  $V_{BP}$  exalte le côté semiconducteur des électrodes, même en présence d'espèces redox. Enfin, nous remarquons que ce comportement «double» est conservé même lorsque la couche conductrice de surface n'est plus présente.

Concernant l'évolution du  $V_{BP}$ , nous sommes en mesure de la relier à une modification particulière de la chimie de surface, grâce à nos caractérisations. Pour ces traitements engageant une charge d'anodisation supérieure à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$ , l'évolution des terminaisons oxygénées se limite à l'augmentation des composantes simples liaisons «carbone-oxygène». Auparavant, le déplacement négatif du  $V_{BP}$  s'est produit lorsque ces composantes simples liaisons carbone-oxygène ont diminué. Nous pouvons donc en déduire une corrélation directe entre la position du  $V_{BP}$  et la proportion des «C-O simples liaisons». Ce résultat est nouveau, la littérature attribuant généralement le déplacement du  $V_{BP}$  à une augmentation globale de tous les types de terminaisons oxygénées [30]. Dans notre cas, seules les terminaisons éther/alcool semblent influencer sur la position du  $V_{BP}$ . La figure 3.40 illustre ce constat.

### c. Bilan

Par conséquent, grâce à l'utilisation de traitements anodiques contrôlés d'intensité modérée, nous avons pu définir l'évolution d'une surface de diamant d'hydrogénée vers oxygénée. Celle-ci s'effectue en deux étapes. La première se limite à l'évolution des terminaisons oxygénées pré-existantes en surface, vers des groupements plus oxydés, sans augmentation de la quantité totale d'oxygène. La conséquence est l'augmentation importante de la mouillabilité du fait de la plus grande polarité des groupements fortement oxydés. Au niveau électrochimique, la modification des terminaisons oxygénées pré-existantes en parallèle au maintien de la couche conductrice de surface, ainsi que le déplacement négatif du potentiel de bandes plates, provoque une amélioration du transfert de charge. Ce résultat constitue une nouveauté. La seconde étape de la transition «C-H vers C-O» est caractérisée par une modification plus complète de la surface, à la fois des terminaisons oxygénées mais aussi de la matrice du diamant. L'angle de contact atteint son minimum et la couche conductrice liée à l'hydrogène est perdue. L'augmentation de l'oxygène due à l'augmentation de groupements oxygénés «simples liaisons» provoque un déplacement positif du potentiel de bandes plates, qui induit la dégradation du transfert de charge.

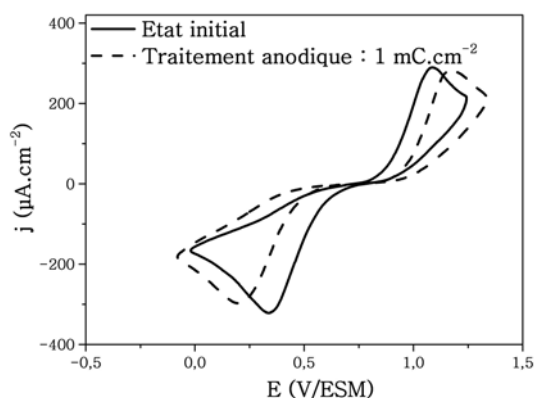


**Figure 3.40 :** Evolution du  $V_{BP}$  et des composantes relatives aux «C-O simples liaisons» en fonction de la charge cumulée des traitements successifs

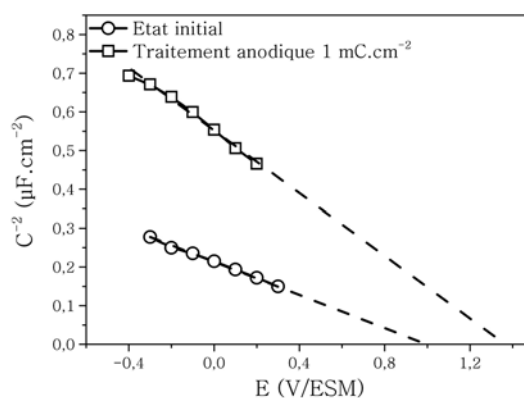
### III. COMPARAISON AVEC LES AUTRES LOTS

Les films de diamant ne pouvant être ramenés à leur état initial à la suite des traitements électrochimiques, plusieurs lots ont été utilisés durant les travaux présentés dans ce manuscrit. La chronologie des expériences réalisées a fait que l'étude très détaillée présentée ci-dessus a été effectuée à l'aide du lot fortement dopé 2. Des traitements anodiques modérés avaient cependant aussi été réalisés sur le lot fortement dopé 1. La finalité des travaux à ce moment là n'étant pas l'étude approfondie des traitements modérés, mais plutôt la comparaison entre traitements de faibles et de fortes intensités, en anodique et cathodique, les résultats sont donc moins exhaustifs.

Ainsi, sur le lot fortement dopé 1, des traitements anodiques de charge  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$  ont été réalisés sur plusieurs échantillons. Ces traitements ont tous montré une altération de la réponse électrochimique de l'électrode, comme l'illustrent les figures 3.41 et 3.42. Un déplacement positif important du potentiel

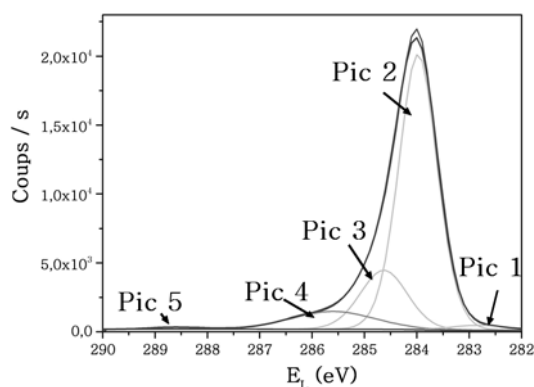


**Figure 3.41 :** Superposition d'  $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

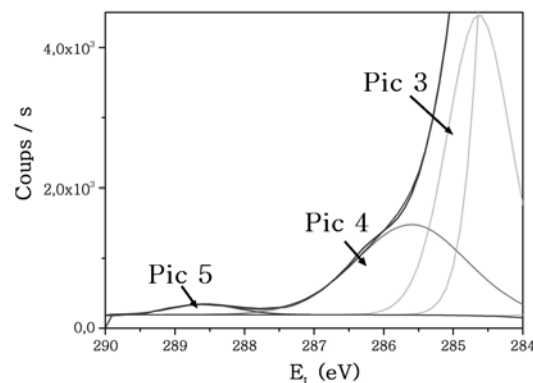


**Figure 3.42 :** Superposition de  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial, puis à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

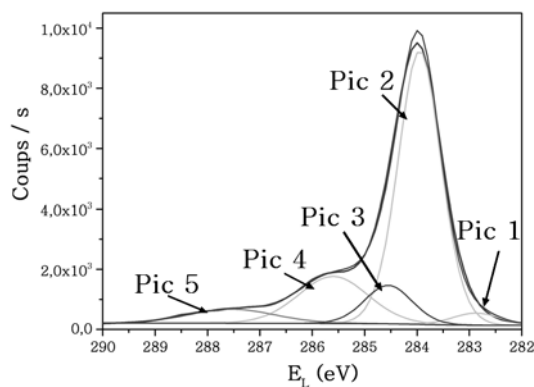
de bandes plates se produit, accompagné d'une augmentation du  $\Delta E_p$  pour le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ . Les analyses XPS ont révélé une importante augmentation de l'oxygène présent en surface, passant de 6 à 20 %. Concernant l'évolution des spectres du C1s (figure 3.43), une diminution importante de la composante située à 284,6 eV s'effectue (de 18% à 10%), accompagné d'un doublement de la composante située à 285,6 eV. Par ailleurs, la faible composante située à haute énergie sur le spectre de l'échantillon initial, vers 288,5 eV, disparaît au profit d'un plus important pic situé à 287,5 eV. L'évolution de chacune des composantes est résumée dans le tableau 3.6.



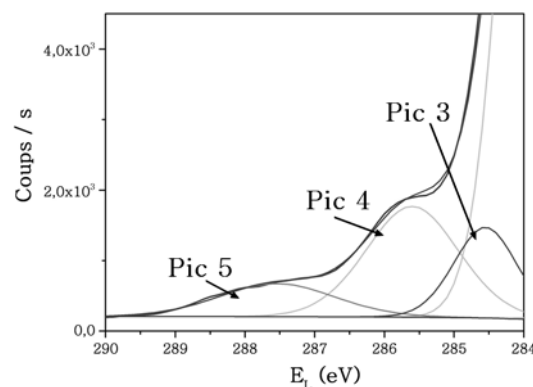
Spectre C1s du lot fortement dopé 1 à l'état initial



Agrandissement du spectre C1s du lot fortement dopé 1 à l'état initial



Spectre C1s du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$



Agrandissement du spectre C1s du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

**Figure 3.43 :** Evolution du spectre C1s du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

Etat	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4'	Pic 4	Pic 5
	(283 eV)	(284 eV)	(284,6 eV)	(285,2 eV)	(285,6 eV)	(287,5 eV)
Etat initial	2 %	70 %	18 %	0 %	10 %	>1 %
Anodisation $1 \text{ mC.cm}^{-2}$	2 %	65 %	10 %	0 %	18 %	5 %

**Tableau 3.6:** Evolution des composantes du spectre C1s du lot fortement dopé 1 avant et après une anodisation de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

Pour ce lot, nous n'avons pas observé d'amélioration du transfert de charge pour les très faibles traitements anodiques. Une dégradation similaire à celle obtenue sur le lot fortement dopé 2 pour des charges d'anodisation supérieures à  $10 \text{ mC.cm}^{-2}$  se produit immédiatement, dès le premier traitement



anodique. Au niveau de la chimie de surface, ce traitement provoque une augmentation très importante de la quantité d'oxygène en surface. Cet oxygène est dû pour une grande partie à l'augmentation de groupements oxygénés «C-O simples liaisons» type C-O-C ainsi qu'à l'apparition d'un pic lié à des groupements C=O. En outre, une modification des groupements non liés à l'oxygène se produit (diminution des C-C diamant et «CH<sub>x</sub>») qui traduit une modification de la surface entière et pas seulement des terminaisons oxygénées pré-existantes. Finalement, toutes ces évolutions sont globalement similaires à celles observées sur le lot fortement dopé 2 pour des charges d'anodisation supérieures à 10 mC.cm<sup>-2</sup>. Par conséquent, si la corrélation entre la charge anodique et les modifications chimiques n'est pas la même suivant les lots, l'évolution du comportement électrochimique semble cependant bien lié à la composition de surface des films. Ici aussi, le déplacement positif du potentiel de bandes plates est lié à une augmentation «C-O simples liaisons», ce qui confirme le résultat précédent.

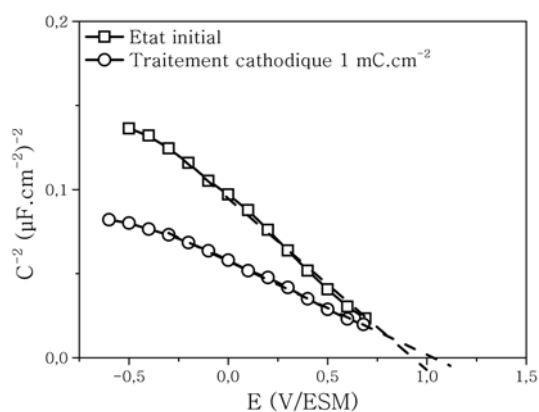
Pour expliquer ce comportement différent du lot fortement dopé 1, on peut suggérer une différence au niveau de l'orientation cristallographique et des cristallites. En effet, si pour les deux lots, la face (110) constitue l'orientation préférentielle, le lot fortement dopé 2 présente une proportion plus importante de face (111). De plus, les analyses MEB et AFM ont montré des disparités significatives au niveau de la taille et de la forme des cristallites. Celles-ci pourraient expliquer une modification différente des liaisons de surface selon la face cristallographique considérée. Plusieurs auteurs ont montré que l'implantation d'oxygène se faisait de façon distincte sur les faces (111) et (110) [31, 23, 28, 32]. De plus, à l'état «brutes de fabrication», les deux lots ne présentent pas la même proportion de groupements C-O-C (18% pour le lot fortement dopé 2 contre 10% pour le lot fortement dopé 1). Cette inhomogénéité initiale peut aussi constituer une raison pour expliquer la différence de comportement à la suite de traitements rigoureusement identiques.

## IV. TRAITEMENTS CATHODIQUES MODÉRÉS

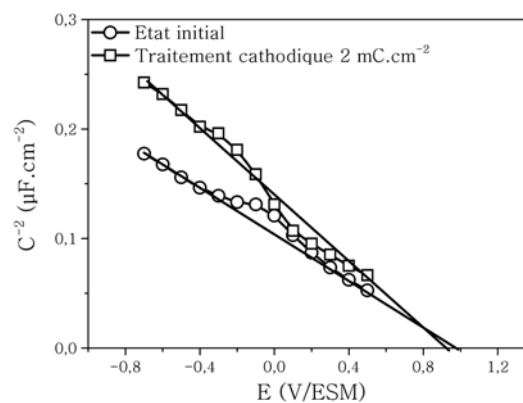
En parallèle aux travaux sur l'oxydation progressive des surfaces, nous avons testé l'effet de traitements cathodiques d'intensités comparables à celles des traitements anodiques. Ils ont été effectués soit sur une surface initiale, soit à la suite de traitements anodiques, afin d'en tester la réversibilité.

### 1. Traitements cathodiques sur surfaces initiales

Dans le cas des traitements cathodiques modérés réalisés sur une électrode «brute de fabrication», aucun effet particulier n'a été remarqué. Les figures 3.44 et 3.45 montrent l'évolution de la courbe  $C^2-V$  à la suite d'un traitement cathodique de 1 mC.cm<sup>-2</sup> (-100 μA.cm<sup>-2</sup> pendant 10 secondes), respectivement pour le lot fortement dopé 1 et 2. Aucun déplacement significatif du potentiel de bandes plates

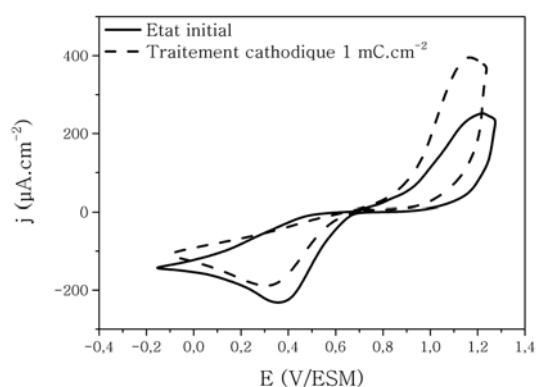


**Figure 3.44** : Superposition de  $C^{-2}$ - $V$  pour une électrode du lot LFD1 dans son état initial et à la suite d'un traitement cathodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

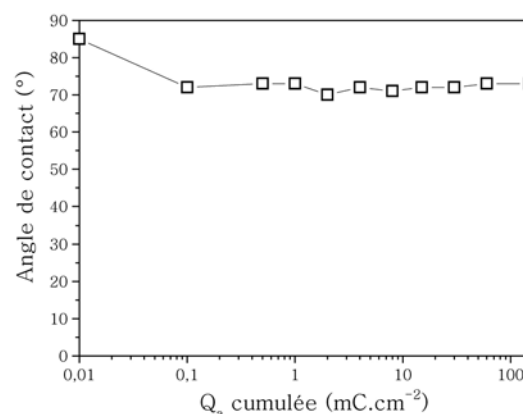


**Figure 3.45** : Superposition de  $C^{-2}$ - $V$  pour une électrode du lot LFD2 dans son état initial et à la suite d'un traitement cathodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

extrapolé n'est observé et seul un fléchissement de la pente se produit. Au niveau de la réponse avec les couples sondes, la figure 3.46 met en évidence que ces traitements ne provoquent pas non plus d'évolution au niveau des  $\Delta E_p$ , seule une augmentation est notée au niveau du pic anodique du  $\text{Ce}^{4+/3+}$ . Concernant l'évolution de la chimie de surface, des mesures d'angle de contact ont été réalisées à la suite de ces traitements cathodiques sur une surface «brute de fabrication». Une diminution d'une dizaine de degrés (de  $85^\circ$  à  $75^\circ$ ) a été observée (figure 3.47). Il n'est toutefois pas possible d'attribuer directement cette diminution très modérée au traitement cathodique. En effet, une diminution similaire est observée sur une électrode non traitée lors de sa mise en contact avec les électrolytes.



**Figure 3.46** : Superposition d' $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial et à la suite d'un traitement cathodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$

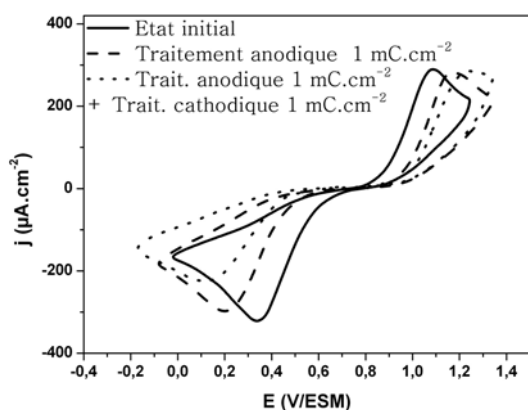


**Figure 3.47** : Evolution de l'angle de contact avec l'eau d'une électrode ayant subi des traitements cathodiques successifs de charge cumulée  $Q_a$

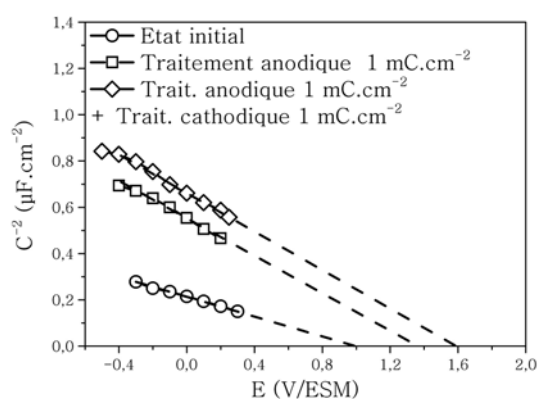
Les traitements cathodiques modérés effectués directement sur les électrodes «brutes de fabrication» ne provoquent donc pas de modifications majeures au niveau de leur réponse électrochimique, ou de leur mouillabilité.

## 2. Traitements cathodiques à la suite de traitements anodiques.

Les résultats précédents ont montré les effets de ces traitements anodiques modérés sur la réponse électrochimique du matériau et sur sa chimie de surface. Nous avons donc cherché à savoir si une réversibilité pouvait être provoquée par un traitement cathodique de même charge. Ces travaux ont été effectués principalement sur le lot fortement dopé 1.



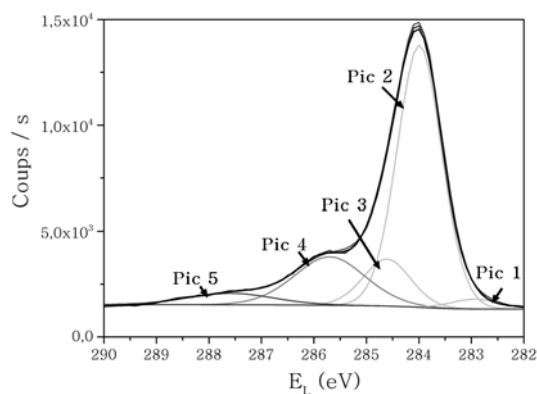
**Figure 3.48 :** Superposition d' $I$ - $V$  réalisées dans  $\text{Ce}^{4+/3+} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial, à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  puis à la suite d'un traitement cathodique de  $1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$



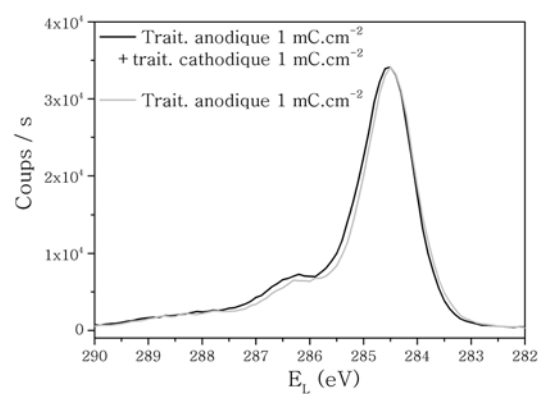
**Figure 3.49 :** Superposition de  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  sur une électrode à son état initial, à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  puis à la suite d'un traitement cathodique de  $1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

Concernant la réponse électrochimique du matériau, les figures 3.48 et 3.49 montrent l'effet de ce traitement cathodique modéré intervenant à la suite d'un traitement anodique modéré, de même charge. Une légère augmentation du  $\Delta E_p$  est observée pour le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  par rapport au traitement anodique et le potentiel de bandes plates reste très déplacé positivement par rapport à l'état initial. Ainsi, ce type de traitement ne semble pas provoquer de «régénération» de l'électrode à son état initial, et concernant le transfert de charge avec le  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , une légère dégradation se produit. Les mesures d'angle de contact ne font pas état d'une modification particulière de la mouillabilité de la surface à la suite de ce traitement cathodique par rapport à l'angle mesuré à la suite du traitement anodique modéré. Concernant les analyses XPS, les figures 3.50 et 3.51 montrent qu'aucun effet notable n'a été produit par ce

type de traitement sur le spectre du C1s, mis à part une faible augmentation des composantes relatives aux C-O-C et "CHx". Cette évolution des C-O-C est ici aussi accompagnée d'un déplacement positif du potentiel de bandes plates.



**Figure 3.50** : Déconvolution du spectre C1s d'une électrode ayant subi un traitement cathodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$  à la suite d'un traitement anodique de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$



**Figure 3.51** : Superposition de deux spectres C1s réalisés sur la même électrode, à la suite d'un traitement anodique seul puis à la suite d'un traitement cathodique

Ainsi, ces traitements cathodiques modérés effectués à la suite de traitements anodiques eux aussi modérés n'ont donc pas d'effet notable sur la surface des échantillons et ne provoquent pas d'amélioration de la réponse électrochimique des électrodes. Une réversibilité du traitement anodique ne semble donc pas être possible ici.

## CONCLUSION

Dans cette première zone de perturbation de la surface des électrodes de diamant, et grâce à l'utilisation de traitements successifs et cumulés, il a pu être suivi minutieusement la transition d'une surface hydrogénée à oxygénée. Cette étude de l'effet de traitements électrochimiques mettant en jeu des faibles densités de courant a permis de mettre en évidence l'importance de la nature chimique de la surface sur le comportement électrochimique du matériau. Dans cette gamme de traitement, la modification de la surface a ainsi été montrée comme étant dépendante de la charge coulométrique totale engagée dans les traitements. La perturbation de la surface peut donc être contrôlée grâce à l'utilisation de traitements électrochimiques modérés [33].

Le couplage *électrochimie - mouillabilité - XPS* a mis en évidence que cette transition «C-H» vers «C-O» s'effectue en deux étapes distinctes. Ainsi, pour le lot fortement dopé 2 et pour de très faibles charges anodiques, les premières modifications de surface n'interviennent qu'au niveau des terminaisons «C-O» préexistantes sur le matériau. Une amélioration du transfert de charge a alors été observée, liée à la persistance de la couche conductrice de surface, voir à l'amélioration de cette dernière par certains groupements oxygénés, et au déplacement négatif du potentiel de bandes plates [17]. Pour des charges anodiques plus importantes, la perte de la couche conductrice a été montrée, provoquant la dégradation du transfert de charge. Cette dégradation est aussi corrélée à un déplacement positif du potentiel de bandes plates. Le diamant possède un comportement «double», à la fois semiconducteur et semi-métallique, qui est rapporté dans de nombreuses études [3]. La dépendance du transfert de charge de nos électrodes à la position du potentiel de bandes plates exalte leur côté semiconducteur, tout en affichant des *I-V* parfaitement symétriques, centrées sur les potentiels redox des couples, typiques d'un métal.

La littérature présente généralement l'évolution du  $V_{BP}$  comme étant liée à l'augmentation des terminaisons oxygénées de surface, sans distinction réelle entre les types de groupements oxygénés [34, 30, 3]. Notre travail rigoureux par XPS et l'accumulation de nombreux résultats ont permis d'affiner cette considération, et de définir que la position du potentiel de bandes plates est fortement dépendante de la proportion de groupements «C-O simples liaisons» tels les C-O-C ou C-OH.

Ces travaux ont par ailleurs montré la performance et la sensibilité d'une étude de la mouillabilité d'une surface telle que le diamant. L'effet de la nature du groupement oxygénée présent en surface sur l'angle de contact et la polarité a été révélé. L'angle de contact constitue donc une sonde particulièrement intéressante pour étudier l'état chimique d'une surface du point de vue de l'oxydation de celle-ci, faisant ainsi de la mouillabilité un outil qualitatif. Par ailleurs, la reproductibilité de nos résultats et la très bonne corrélation charge anodique - angle de contact permet de considérer les mesures de mouillabilité comme un outil quantitatif de l'oxydation d'une surface telle que le diamant.

## Références

- [1] Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa, and H. Kawarada, "Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope" *Diamond and Related Materials* **12** (2003), no. 3-7, 560–564.
- [2] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, and M. Mermoux, "Photochemical oxidation of hydrogenated boron-doped diamond surfaces" *Electrochemistry Communications* **7** (2005) 937–940.
- [3] Y. V. Pleskov, "Electrochemistry of diamond: A review" *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokimiya)* **38** (2002) 1275–1291.
- [4] S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni, and A. Perret, "Chlorine evolution at highly boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **147** (2000), no. 7, 2614–2619.
- [5] S. Ferro and A. De Battisti, "Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrodes" *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 1915–1920.
- [6] M. C. Granger and G. M. Swain, "The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999) 4551–4558.
- [7] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, and O. Loginova, "Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films" *Diamond and Related Materials* **11** (2002), no. 3-6, 845–850.
- [8] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (Sept., 1999) 173–178.
- [9] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutierrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, "Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an x-ray photoelectron spectroscopy study" *Diamond and Related Materials* **9** (2000), no. 3-6, 390–396.
- [10] J. P. McEvoy and J. S. Foord, "Direct electrochemistry of blue copper proteins at boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* **50** (May, 2005) 2933–2941.
- [11] I. Duo, A. Fujishima, and C. Comninellis, "Electron transfer kinetics on composite diamond (sp<sup>3</sup>)-graphite (sp<sup>2</sup>) electrodes" *Electrochemistry Communications* **5** (Aug., 2003) 695–700.
- [12] T. N. Rao, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Band-Edge Movements of Semiconducting Diamond in Aqueous Electrolyte Induced by Anodic Surface Treatment" *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999), no. 2, 680–684.
- [13] I. Duo, C. Levy-Clement, A. Fujishima, and C. Comninellis, "Electron transfer kinetics on boron-doped diamond part i: Influence of anodic treatment" *Journal of Applied Electrochemistry* **34** (2004) 935–943.

- [14] H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson, and J. C. Angus, "Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes" *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1996), no. 6, L133–L136.
- [15] N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, and R. Kalish, "Electrochemical behavior of boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **143** (Oct., 1996) L238–L240.
- [16] P. Bouamrane, A. Tadjeddine, J. E. Butler, R. Tenne, and C. LevyClement, "Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **405** (Apr., 1996) 95–99.
- [17] H. Girard, N. Simon, D. Ballutaud, E. de La Rochefoucauld, and A. Etcheberry, "Effects of controlled anodic treatments on electrochemical behaviour of boron doped diamond" *Diamond and Related Materials* **16** (2007), no. 4-7, 888–891.
- [18] N. Simon, H. Girard, D. Ballutaud, S. Ghodbane, A. Deneuille, M. Herlem, and A. Etcheberry, "Effect of h and o termination on the charge transfer of moderately boron doped diamond electrodes" *Diamond and Related Materials* **14** (2005), no. 3-7, 1179–1182.
- [19] M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, "Recovery of surface conductivity of h-terminated diamond after thermal annealing in vacuum" *Physical Review B* **69** (Mar., 2004) 125338.
- [20] J. Alvarez, J. P. Kleider, E. Snidero, P. Bergonzo, D. Tromson, and C. Mer, "On the metastability of the surface conductivity in hydrogen-terminated polycrystalline cvd diamond" *Diamond and Related materials* **13** (2004), no. 4-8, 751–754.
- [21] D. A. Tryk, K. Tsunozaki, T. N. Rao, and A. Fujishima, "Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen" *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 1804–1809.
- [22] S. Ferro, M. Dal Colle, and A. De Battisti, "Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes" *Carbon* **43** (2005) 1191–1203.
- [23] K. Bobrov, H. Shechter, A. Hoffman, and M. Folman, "Molecular oxygen adsorption and desorption from single crystal diamond (1 1 1) and (1 1 0) surfaces" *Applied Surface Science* **196** (Aug., 2002) 173–180.
- [24] W. Deferme, K. Haenen, G. Tanasa, C. F. J. Flipse, and M. Nesl dek, "Compositional and electrical characterisation of the hydrogen-oxygen terminated diamond (100) surface" *Physica Status Solidi A: Applied Research* **203** (2006), no. 12, 3114–3120.
- [25] S.-G. Ri, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Yamasaki, H. Okushi, B. Rezek, and C. E. Nebel, "Surface conductive layers on oxidized (111) diamonds" *Applied Physics Letters* **87** (2005) 262107/1–262107/3.
- [26] A. Gali, J. E. Lowther, and P. Deak, "Defect states of substitutional oxygen in diamond" *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001), no. 50, 11607.

- [27] A. D. Modestov, Y. E. Evstefeeva, Y. V. Pleskov, V. M. Mazin, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, "Synthetic semiconductor diamond electrodes: kinetics of some redox reactions" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **431** (July, 1997) 211–218.
- [28] H. Notsu, T. Fukazawa, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Hydroxyl groups on boron-doped diamond electrodes and their modification with a silane coupling agent" *Electrochemical and Solid-State Letters* **4** (Mar., 2001) H1–H3.
- [29] C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, and H. Watanabe, "Surface electronic properties of h-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes" *Physica Status Solidi A: Applied Research* **203** (2006) 3273–3298.
- [30] G. Pastor-Moreno and D. J. Riley, "Electrochemical studies of moderately boron doped polycrystalline diamond in non-aqueous solvent" *Electrochimica Acta* **47** (June, 2002) 2589–2595.
- [31] F. K. de Theije, M. F. Reedijk, J. Arsic, W. J. P. van Enckevort, and E. Vlieg, "Atomic structure of diamond 111 surfaces etched in oxygen water vapor" *Phys. Rev. B* **64** (Aug., 2001) 085403–.
- [32] R. Klauser, J.-M. Chen, T. J. Chuang, L. M. Chen, M. C. Shih, and J. C. Lin, "The interaction of oxygen and hydrogen on a diamond c(111) surface: a synchrotron radiation photoemission, leed and aes study" *Surface Science* **356** (June, 1996) L410–L416.
- [33] H. A. Girard, E. de La Rochefoucauld, D. Ballutaud, A. Etcheberry, and N. Simon, "Controlled anodic treatments on boron-doped diamond electrodes monitored by contact angle measurements" *Electrochemical and Solid-State Letters* **10** (2007), no. 8, F34–F37.
- [34] H. Notsu, T. Tatsuma, and A. Fujishima, "Characterization of oxygenated diamond electrodes" in *Diamond Electrochemistry*, A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, and D. A. Tryk, eds., pp. 218–237. Elsevier Science, Amsterdam, 2005.





## Chapitre 4

EVOLUTION DES SURFACES BDD APRÈS DES  
TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES SÉVÈRES



# EVOLUTION DES SURFACES BDD APRÈS DES TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES SÉVÈRES

## INTRODUCTION

Le chapitre précédent a mis en évidence l'effet de traitements modérés sur nos électrodes. Nous avons contrôlé nos anodisations successives, de faibles intensités, par leurs charges coulométriques. Ces charges ont représenté des perturbations de l'ordre de la dizaine de monocouches. Cette stratégie nous a permis d'étudier progressivement la transition des terminaisons «C-H» en «C-O» de la surface.

Dans ce nouveau chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet de traitements électrochimiques d'intensités beaucoup plus importantes. Nous avons choisi d'utiliser des densités de courant 1000 fois plus élevées, de l'ordre de la centaine de mA.cm<sup>-2</sup>. En comparaison avec les traitements modérés, les modifications engendrées par ces traitements concernent alors potentiellement 1000 monocouches ou plus, avec une charge coulométrique supérieure au coulomb par cm<sup>2</sup>. La gamme de perturbation est alors complètement différente.

Cette stratégie de traitements électrochimiques «sévères» a été en partie motivée par la nature des traitements oxydants utilisés dans la littérature. Dans le cas de traitements anodiques, de nombreux auteurs [1, 2, 3, 4] utilisent des densités de courant de l'ordre de la centaine de mA.cm<sup>-2</sup>, ou des tensions de l'ordre de +3 V/ENH. L'oxydation de la surface peut aussi être obtenue par des traitements physico-chimiques très intenses, comme des plasmas d'oxygène [5, 6]. De plus, suivant les techniques d'oxydation, certains auteurs comme Notsu et al. [5] ont mis en évidence les effets spécifiques d'un traitement anodique et d'un traitement plasma sur le comportement électrochimique et sur la chimie de surface du diamant. Par exemple, ces auteurs ont montré qu'un traitement par plasma amène plus d'oxygène en surface alors qu'un traitement électrochimique favorise la création de groupements C=O. Enfin, la littérature rapporte aussi une dispersion notable des résultats concernant l'effet de traitements oxydants sur la réponse électrochimique du matériau. En particulier, avec le couple Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>, des traitements oxydants provoquent selon les auteurs une amélioration ou une dégradation du transfert de charge [1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Cette utilisation de différents types de traitements oxydants puissants et la diversité des résultats obtenus dans la littérature ont donc motivé cette étude sur une seconde gamme de perturbation, de fortes intensités. Ce travail nous a conduit à mettre en évidence un comportement particulier de nos électrodes à la suite d'un traitement anodique «sévère», différent de celui observé à la suite des traitements modérés [13].

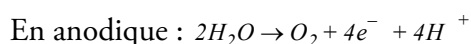
## I. EFFETS DE TRAITEMENTS ALTERNÉS ANODIQUES ET CATHODIQUES «SÉVÈRES»

L'enchaînement d'un traitement anodique puis d'un traitement cathodique a révélé un phénomène nouveau par rapport à la littérature concernant la réactivité du matériau. Ce premier paragraphe sera donc consacré à la présentation des effets de cet enchaînement sur la réponse électrochimique des électrodes.

### 1. Domaines d'imposition

Les traitements présentés dans ce chapitre mettent en jeu des densités de courant de l'ordre de la centaine de mA.cm<sup>-2</sup>, en anodique et en cathodique. Nous avons fixé un temps d'imposition de 10 s, ce qui correspond à une charge coulométrique de l'ordre du coulomb par cm<sup>2</sup>.

L'imposition en anodique et en cathodique d'une densité de courant de ±100 mA.cm<sup>-2</sup> entraîne des surtensions proches de 3 V/ESM et -2 V/ESM respectivement (figure 4.1). Ces traitements s'effectuent donc dans les domaines de surtension où interviennent l'oxydation et la réduction de l'électrolyte, selon les équations présentées ci-dessous :



La production d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> a par ailleurs été observée sous la forme de bulles à la surface des électrodes.

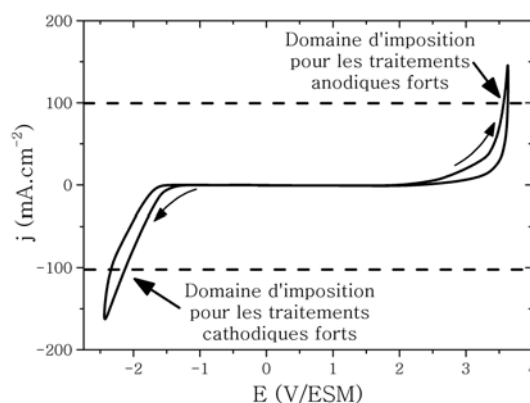
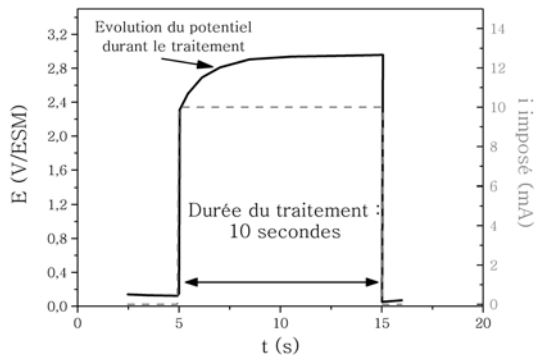
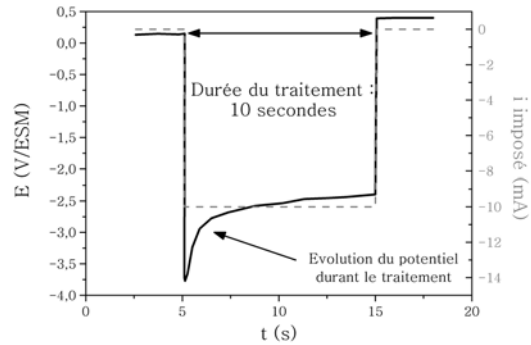


Figure 4.1 : Courbe I-V réalisée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

Les courbes  $E-t$  et  $I-t$  enregistrées durant les traitements électrochimiques sont données dans les figures 4.2 et 4.3.



**Figure 4.2 :** Superposition des  $E-t$  et  $I-t$  enregistrées durant un traitement anodique «sévère» ( $j_a=+100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s) sur un échantillon de  $10 \text{ mm}^2$



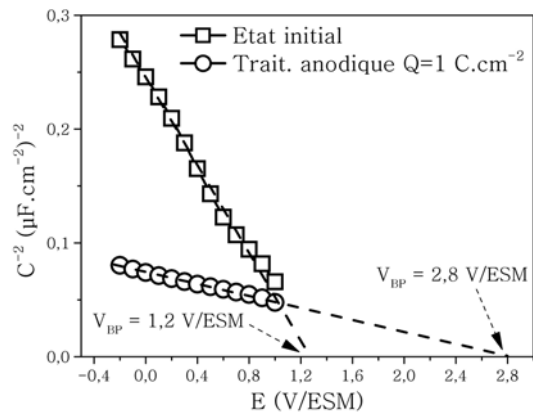
**Figure 4.3 :** Superposition des  $E-t$  et  $I-t$  enregistrées durant un traitement cathodique «sévère» ( $j_a=-100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s) sur un échantillon de  $10 \text{ mm}^2$

## 2. Effets d'un traitement anodique de forte intensité

### a. Sur la réponse capacitive

La figure 4.4 présente les courbes  $C^2-V$  obtenues pour une électrode «brute de fabrication» dopée  $10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  et à la suite d'un traitement anodique  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  (pendant 10 s, soit  $1 \text{ C.cm}^{-2}$ ). Les courbes obtenues sont linéaires, typiques de représentations «Mott Schottky» pour un semiconducteur, ce qui nous autorise d'en extrapoler plusieurs informations.

Premièrement, un fort déplacement positif du potentiel de bandes plates intervient à la suite du traitement anodique, de l'ordre de  $+1,6 \text{ V}$ .



**Figure 4.4 :** Courbes  $C^2-V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  pour une électrode du lot fortement dopé  $1$  à la suite d'un traitement anodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$  ( $f=1107 \text{ Hz}$ )

Deuxièmement, une modification importante de la pente des  $C^2-V$  se produit. Ce phénomène, nouveau, n'a pas été observé pour les traitements modérés, et sa reproductibilité est très bonne sur ce lot d'échantillons. Cette **diminution d'un facteur 10 de la pente** peut alors être interprétée soit comme une **augmentation apparente du nombre d'accepteurs**, soit comme un artefact lié à la fréquence.

A ce propos, des mesures capacitives à différentes fréquences (de 500 Hz jusqu'à 30 kHz) ont été réalisées sur ces échantillons anodisés (figure 4.5). Cette superposition met en évidence l'absence d'influence de la fréquence sur le phénomène d'écrasement des pentes, ainsi qu'un effet très limité sur le potentiel de bandes plates.

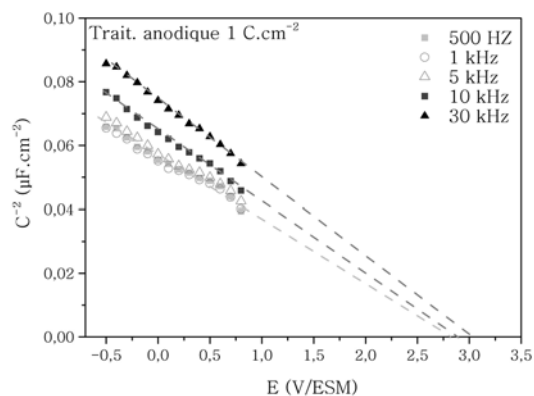
Par conséquent, le nombre d'accepteurs ( $N_A$ ) *apparent* déduit de ces courbes semble augmenter d'un facteur 10, passant de  $1.10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> avant anodisation (valeur en accord avec le dopage) à  $1.10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> après anodisation.

### b. Effet sur le transfert de charge

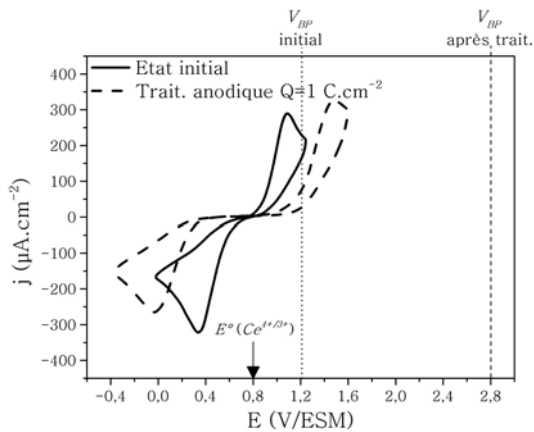
Afin d'estimer l'effet de ces traitements anodiques sur le transfert de charge, les deux mêmes couples sondes employés pour les traitements modérés ont été réutilisés, à savoir les couples  $Ce^{4+/3+}$  et  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  dans  $H_2SO_4$  0,5 M.

Les figures 4.6 et 4.7 présentent les courbes  $I-V$  obtenues en présence de chacun de ces couples avant et après un traitement anodique de forte intensité (100 mA.cm<sup>-2</sup> pendant 10s, soit 1 C.cm<sup>-2</sup>).

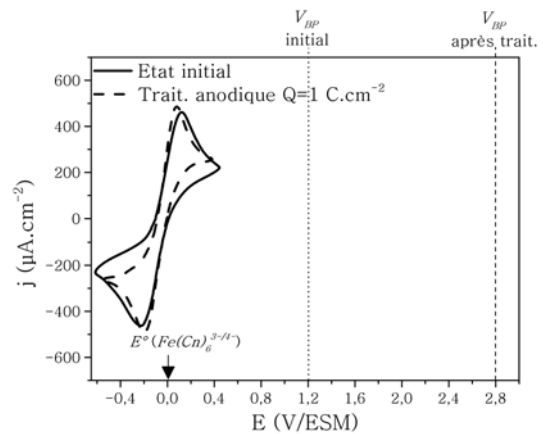
A la différence des traitements de faibles intensités, un **effet opposé** est produit par cette anodisation «sévère» sur chacun des deux couples sondes. En présence du couple  $Ce^{4+/3+}$ , **une augmentation importante du  $\Delta E_p$  est observée**, de 0,8 V à 1,5 V alors qu'avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , ce traitement anodique fort ne provoque pas de dégradation du transfert de charge, mais au contraire l'améliore légèrement. Pour ce couple, le  $\Delta E_p$  passe ainsi de 0,35 V à 0,25 V.



**Figure 4.5 :** Etude de la dispersion en fréquence des  $C^2-V$  enregistrées à la suite d'un traitement anodique de 1 C.cm<sup>-2</sup>



**Figure 4.6 :** Courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5.10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement anodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$



**Figure 4.7 :** Courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5.10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement anodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$

### 3. Effet des traitements cathodiques

A la suite des traitements anodiques modérés, des traitements cathodiques ont été réalisés afin de pouvoir estimer une éventuelle «régénération» (chimique ou électrochimique) de l'électrode. Aucun effet particulier n'a été observé sur la réponse électrochimique de l'électrode. Cette approche a été répétée pour les traitements anodiques «sévères», en appliquant le protocole suivant:

Sur un échantillon, une anodisation «sévère» ( $j_a = +100 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) est effectuée. Après avoir réalisé les caractérisations électrochimiques ( $C$ - $V$  et  $I$ - $V$ ), un traitement cathodique est à son tour effectué. La réponse de l'électrode est alors à nouveau enregistrée.

Lorsque l'intensité du traitement cathodique est au moins équivalente à celle du traitement anodique, la comparaison des deux réponses a mis en évidence un **phénomène particulier**, très **reproductible**.



a. Effet sur la réponse capacitive

La figure 4.8 propose la superposition des  $C^2-V$  obtenues sur une électrode «brute de fabrication», à la suite d'un traitement anodique ( $j_a=+100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s soit  $Q_a=1 \text{ C.cm}^{-2}$ ) puis à la suite d'un traitement cathodique ( $j_c=-100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s soit  $Q_c=1 \text{ C.cm}^{-2}$ ).

Après le traitement cathodique, un déplacement négatif du potentiel de bandes plates intervient, sans modification notable de la pente de la  $C^2-V$ . Le  $V_{BP}$  se rapproche ainsi de sa valeur initiale, passant de 3 V/ESM à 1,5 V/ESM, contre 1,1 V/ESM pour l'électrode «brute de fabrication».

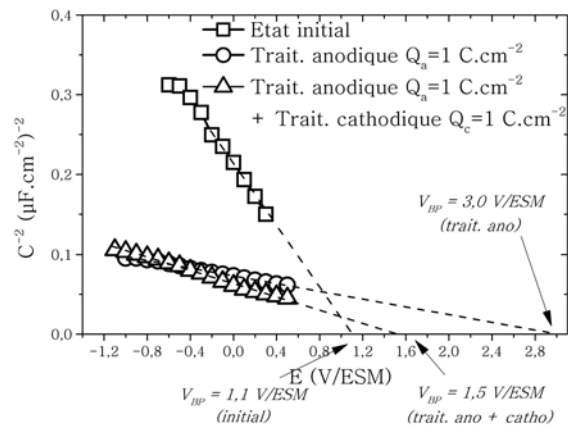


Figure 4.8 : Courbes  $C^2-V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M pour une électrode du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement anodique  $Q_a=1 \text{ C.cm}^{-2}$  puis d'un traitement cathodique  $Q_c=1 \text{ C.cm}^{-2}$

b. Effet sur le transfert de charge

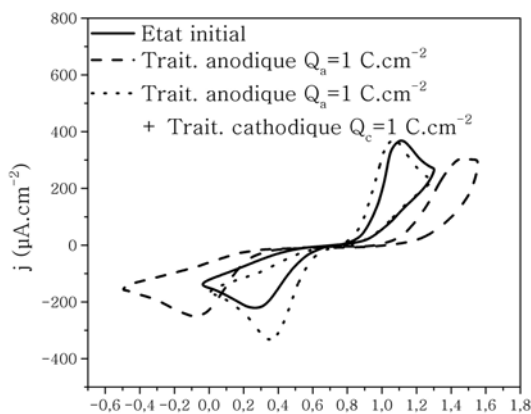


Figure 4.9 : Courbes  $I-V$  réalisées en présence de  $\text{Ce}^{4+/3+} 5.10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à la suite d'un traitement anodique  $Q_a=1 \text{ C.cm}^{-2}$  puis d'un traitement cathodique  $Q_c=1 \text{ C.cm}^{-2}$

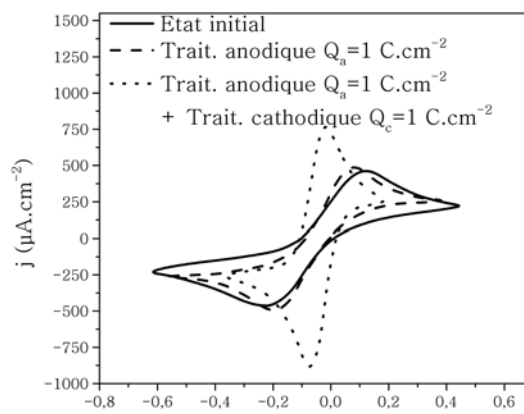


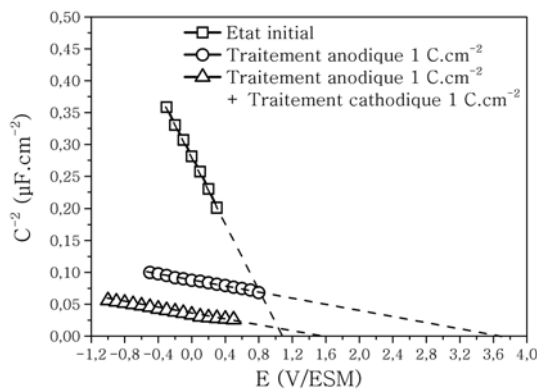
Figure 4.10 : Courbes  $I-V$  réalisées en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 5.10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à la suite d'un traitement anodique  $Q_a=1 \text{ C.cm}^{-2}$  puis d'un traitement cathodique  $Q_c=1 \text{ C.cm}^{-2}$

Une évolution importante du transfert de charge est révélée par les courbes  $I$ - $V$  des figures 4.9 et 4.10. Pour le couple  $Ce^{4+/3+}$ , le traitement cathodique provoque une **diminution importante du  $\Delta E_p$**  par rapport à l'état anodisé. De plus, ce dernier est, à la suite du traitement, **inférieur** à celui mesuré pour l'électrode «brute de fabrication», indiquant un meilleur transfert de charge.

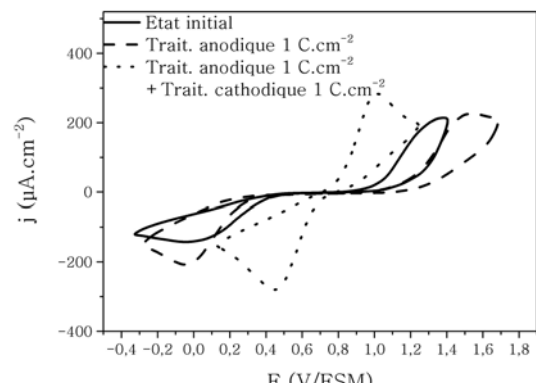
Concernant le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  en milieu acide, l'**amélioration** déjà observée à la suite du traitement anodique est **fortement accentuée** par ce traitement cathodique. Le couple adopte alors un comportement **quasi-réversible** ( $\Delta E_p < 100$  mV), et les densités de courant mesurées sont en nette augmentation.

#### 4. Effet sur un échantillon modérément dopé

Les effets de ces traitements de fortes intensités ont été très reproductibles sur le lot fortement dopé 1 ( $[B]=10^{20}$  at.cm<sup>-2</sup>). Nous avons aussi effectué ces traitements sur des échantillons issus du lot modérément dopé 1 ( $[B]=10^{19}$  at.cm<sup>-2</sup>), afin d'évaluer l'influence du dopage sur les résultats..



**Figure 4.11** : Courbes  $C^2$ - $V$  réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M pour une électrode du lot modérément dopé 1 à la suite de traitements anodiques et cathodiques de charge  $1 \text{ C.cm}^{-2}$



**Figure 4.12** : Courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de  $Ce^{4+/3+} 5.10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec une électrode du lot modérément dopé 1 à la suite de traitements anodiques et cathodiques  $1 \text{ C.cm}^{-2}$

Des traitements de même intensité ont donc été appliqués, en anodique puis en cathodique, sur ces échantillons modérément dopés. La figure 4.11 montre qu'un **phénomène similaire** à celui décrit pour le lot fortement dopé se produit. A la suite du traitement anodique, un fort déplacement positif du potentiel de bandes plates est observé, accompagné d'un écrasement de la pente (d'un facteur 10 aussi). Le traitement cathodique qui suit provoque un retour du potentiel de bandes plates près de sa valeur initiale, tout en conservant la même pente.

Les  $I$ - $V$  réalisées à la suite de ces traitements sont proposées dans la figure 4.12 pour le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ . L'évolution est similaire à celle observée pour les échantillons de plus fort dopage. Le traitement anodique provoque une dégradation du transfert de charge avec ce couple, et à la suite du traitement cathodique, une activation de ce dernier se produit.

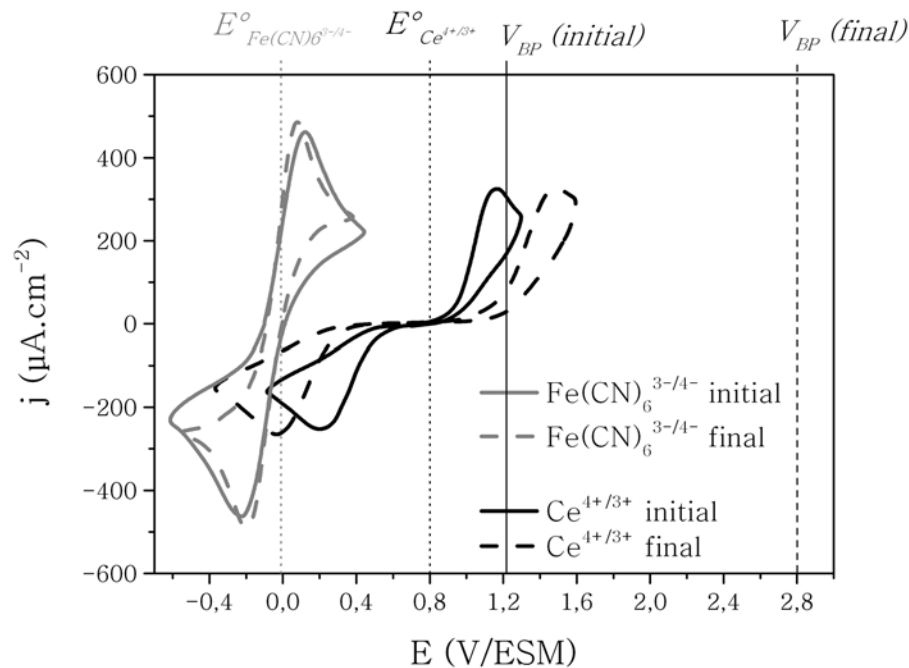
Le dopage n'a donc pas d'influence sur les modifications engendrées par ces traitements. Toutefois, nous avons noté que **l'amélioration du transfert de charge est exaltée** sur ces échantillons plus faiblement dopés.

## 5. Bilan des caractérisations électrochimiques

Les traitements anodiques modérés (cf chap. III), mettant en jeu des densités de courant de faible intensité (de l'ordre du  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) nous ont montré une évolution du comportement des électrodes de diamant cohérente pour les deux couples sondes. Après une légère amélioration de la réponse de l'électrode, l'augmentation de la charge coulométrique (quelques dizaines de  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) provoque une dégradation progressive du transfert de charge pour les deux espèces redox. Celle-ci semble relative au déplacement positif du  $V_{\text{BP}}$  et à l'élimination de la couche conductrice superficielle liée à l'hydrogène. Lorsque la surface est complètement oxydée par ces traitements de faibles intensités, la réactivité de l'électrode est alors dégradée.

Cependant, lorsque la densité de courant impliquée dans les traitements électrochimiques est beaucoup plus importante (de l'ordre de la centaine de  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), une évolution différente de la réponse électrochimique des électrodes est observée (figure 4.13). Les résultats décrits ci-dessus montrent que l'utilisation de fortes intensités provoque **plusieurs phénomènes nouveaux**. Tout d'abord, si pour le traitement anodique un déplacement positif du  $V_{\text{BP}}$  est toujours observé, celui-ci s'accompagne d'un **écrasement de la pente des  $C^2$ - $V$** . La réponse avec le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  fait alors état d'une **détérioration du transfert de charge**, alors que la réponse avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  montre une **légère amélioration** (figure 4.13). Dans notre étude, cette **différence de comportement** entre les deux couples sondes est une nouveauté, et n'a été obtenue que pour ces traitements de forte intensité. En outre, sa reproductibilité est très bonne, et ne dépend pas du dopage de l'électrode.

Afin de discuter sur cette apparente contradiction, il est utile de considérer l'état énergétique du matériau à la suite de ce traitement anodique. La linéarité des représentations «Mott-Schottky» permet de considérer du point de vue capacitif les électrodes comme semiconductrices. Le diagramme de bandes du matériau peut donc être établi à partir des potentiels de bandes plates obtenus (figure 4.14).

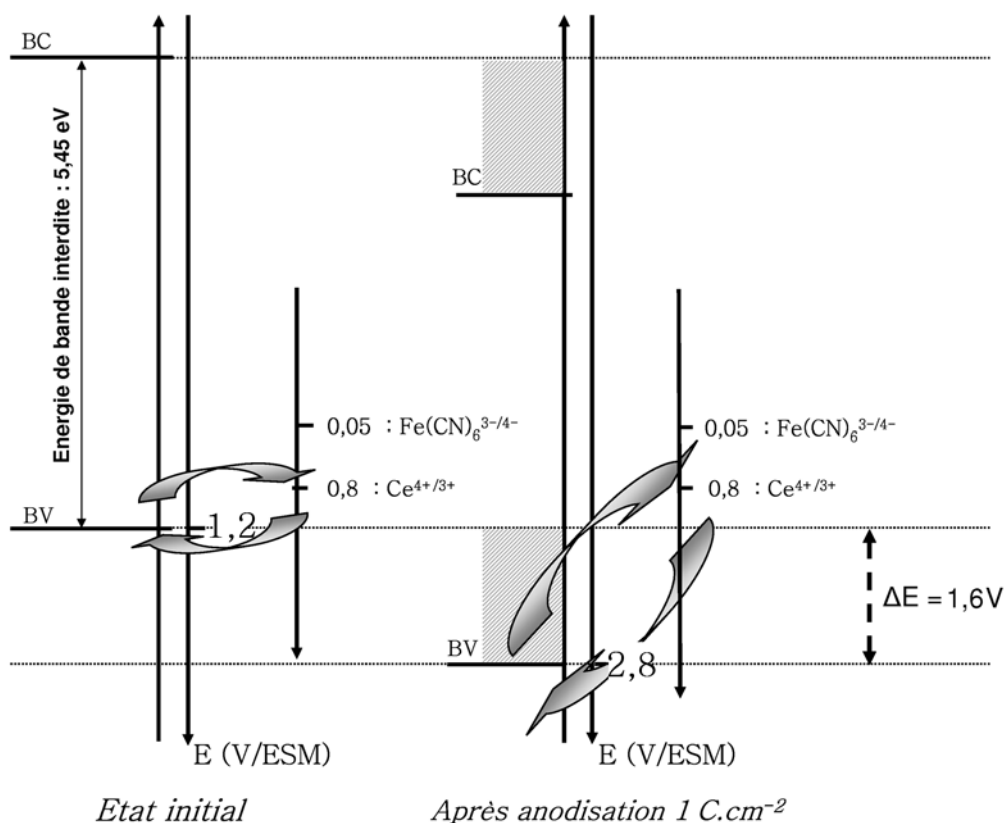


**Figure 4.13 :** Superposition des courbes  $i$ - $V$  obtenues avec le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  pour une électrode «brute de fabrication» (initial) et à la suite du traitement anodique «sévère» (final)

Le schéma de la figure 4.14 illustre le déplacement important des bandes de conduction et de valence par rapport à l'état initial [14, 15]. Cet écart est de l'ordre de 1,60 V après l'anodisation. Un mauvais recouvrement entre la bande de valence du matériau et les niveaux d'énergie des couples se produit alors, qui suppose un transfert de charge énergétiquement plus défavorable.

Concernant le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , l'augmentation du  $\Delta E_p$  observé à la suite du traitement anodique peut être associé à cette **configuration énergétiquement défavorable**. Ainsi, dans la continuité des traitements modérés, ce couple **exalte le comportement semiconducteur de l'électrode**, puisque le transfert de charge semble dépendant de la position du  $V_{BP}$ .

Cependant, une certaine **contradiction** apparaît lorsque est prise en compte la réponse du matériau avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu acide. La légère amélioration de cette dernière n'est pas en adéquation avec l'évolution du diagramme énergétique. Le potentiel de ce couple se situant légèrement plus au milieu de la bande interdite que celui du couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , son transfert de charge (par la bande de valence) devrait être au moins autant affecté par le traitement anodique (figure 4.14). Ainsi, à la suite de ce traitement de forte intensité, le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  n'est plus sensible au déplacement du  $V_{BP}$ .

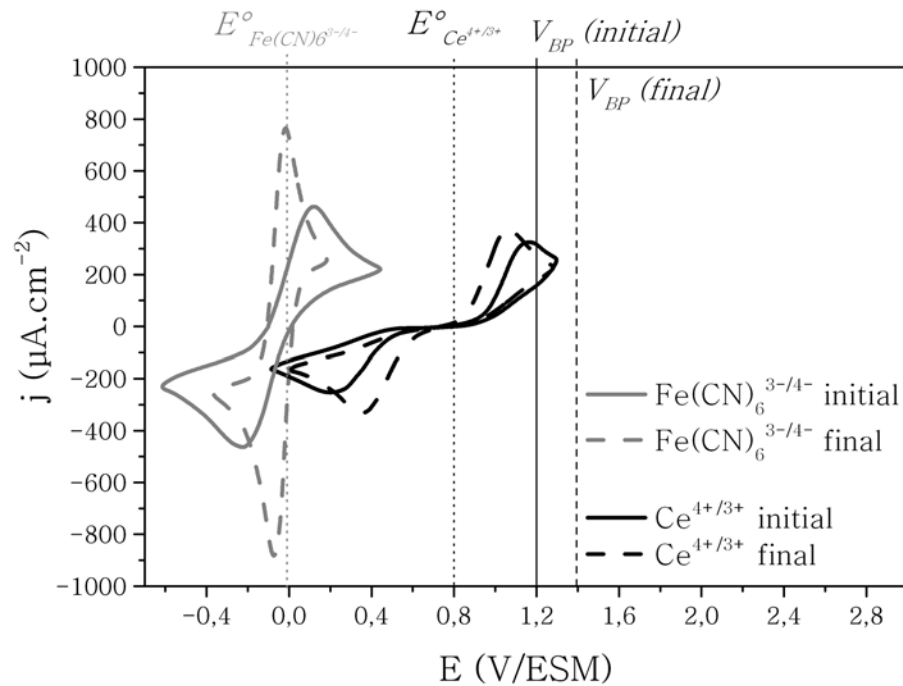


**Figure 4.14** : Schéma de l'évolution du diagramme de bandes et du transfert de charge avec le couple  $Ce^{4+/3+}$  pour une électrode du lot fortement dopé 1 traitée anodiquement

Toutes ces données nous permettent donc de conclure qu'un phénomène nouveau est provoqué par ces traitements anodiques de forte intensité. Celui-ci influe directement sur le comportement de l'électrode avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ . Au niveau capacitif, la différence essentielle entre les traitements modérés et ces traitements anodiques «sévères» concerne l'écrasement de la pente de la  $C^2-V$ . En première approche, nous pouvons donc estimer qu'il existe un **lien entre cet écrasement et le phénomène responsable du comportement particulier du couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$** .

Des traitements cathodiques de forte intensité ( $j_c = -100 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) ont été effectués sur ces échantillons déjà anodisés «sévèrement». Ils ont montré un retour du  $V_{BP}$  proche de sa valeur avant traitements et une pente de la  $C^2-V$  toujours «écrasée» par rapport à celle de l'échantillon «brut de fabrication».

Concernant la forte amélioration du transfert de charge avec le couple  $Ce^{4+/3+}$  (figure 4.15), le retour du potentiel de bandes plates semble participer à cette amélioration de la réponse électrochimique. Un réalignement de la bande de valence et du potentiel redox du couple s'effectue, comme le montre le

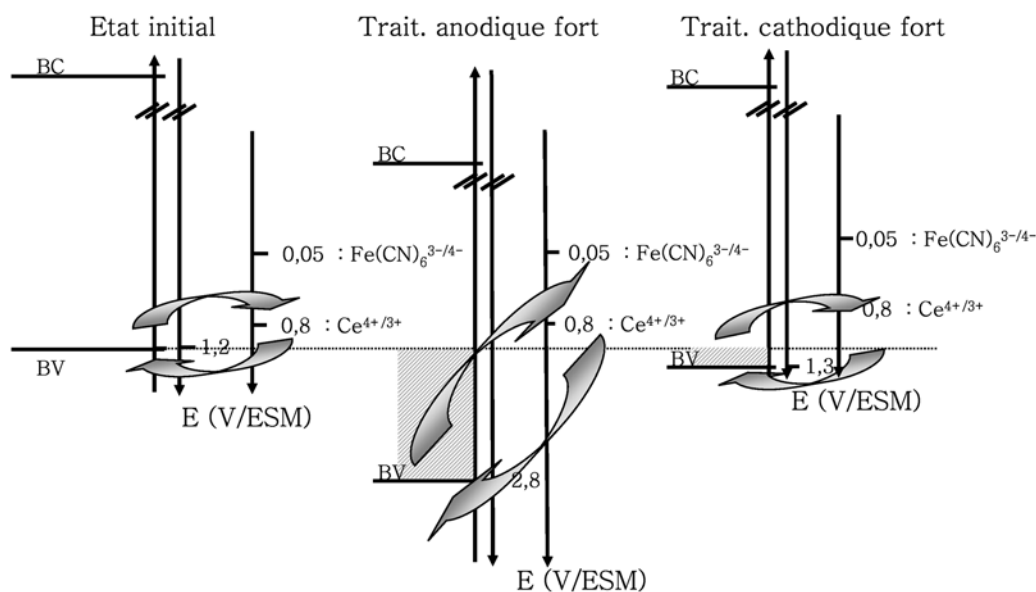


**Figure 4.15** : Superposition des courbes  $I$ - $V$  obtenues avec le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  et le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  pour une électrode «brute de fabrication» (initial) et à la suite des traitements «anodique + cathodique» sévères (final)

diagramme de bande schématisé dans la figure 4.16. Le recouvrement entre le bord de la bande de valence et les niveaux énergétiques du couple est alors dans une configuration **énergétiquement plus favorable** au transfert de charge [13].

Par ailleurs, l'amélioration est encore plus significative sur les échantillons modérément dopés. Le  $\Delta E_p$  final du couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  est inférieur de 700 mV à celui mesuré sur l'électrode «brute de fabrication» ( $\Delta E_p=0,5$  V après les deux traitements contre 1,2 V à l'état initial), alors que le  $V_{BP}$  est revenu à son état initial. Outre le retour du potentiel de bandes plates, ce résultat indique qu'il existe un **phénomène supplémentaire permettant d'activer la réponse électrochimique de l'électrode** avec ce couple. Ainsi, au delà d'une régénération par rapport à l'état «brut de fabrication» de l'électrode, il semble dorénavant acquis qu'un phénomène «d'activation» profite également au couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ . Toutefois, ses effets ne sont perceptibles que lorsque la configuration énergétique de l'interface électrode/électrolyte devient favorable au transfert de charge ( $V_{BP}$  proche de  $E^\circ_{\text{Ce}^{4+/3+}}$ ).

Concernant le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , le retour du  $V_{BP}$  proche de sa valeur initiale ne peut expliquer de façon suffisante l'amélioration observée. Dès le traitement anodique «sévère», l'évolution du diagramme énergétique du matériau n'est plus en adéquation avec le transfert de charge observé. De plus, les



**Figure 4.16** : Schéma de l'évolution du diagramme de bandes et du transfert de charge avec le couple  $\text{Ce}^{4+}/3+$  pour une électrode traitée anodiquement puis traitée cathodiquement

réponses électrochimiques obtenues à la suite du traitement cathodique sont plus réversibles que pour l'électrode «brute de fabrication». Ainsi, le retour du potentiel de bandes plates ne peut être pris en compte que pour une part seulement dans l'amélioration très marquée du comportement électrochimique de l'électrode avec ce couple sonde. Ici aussi, un phénomène supplémentaire «d'activation» intervient.

A partir de ces résultats électrochimiques, nous avons pu mettre en évidence un phénomène «d'activation» du transfert de charge sur nos électrodes, par l'alternance d'un traitement anodique puis cathodique de fortes intensités. Une réactivité électrochimique supérieure à celle de l'état de départ a été observée pour les deux couples sondes. La comparaison avec les résultats du chapitre précédent fait apparaître que la **différence essentielle concerne l'écrasement des pentes des  $C^{-2}$ -V**. En tenant compte de la l'amélioration du transfert de charge avec les couples sondes, on peut penser que cet écrasement est relatif à l'**augmentation apparente de  $N_A$** .

Nous allons nous attacher à définir dans les prochains paragraphes les effets de ces traitements sur la chimie de surface des électrodes, ainsi que les conditions d'obtention de ce phénomène «d'activation» du transfert de charge.

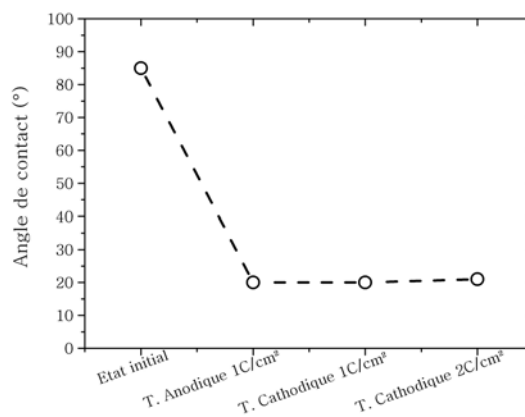
## II. ANALYSES DE SURFACE

### 1. Mesures d'angles de contact

#### a. Etude de la mouillabilité

Cet outil s'est révélé particulièrement performant lors de la précédente étude sur les traitements modérés. Cependant, concernant les traitements de forte intensité, l'étude de la mouillabilité n'a pu être aussi exhaustive que précédemment, la surface étant amenée dès le traitement anodique fort à **un état très hydrophile**, avec un angle d'environ  $20^\circ$  à la suite de l'anodisation ( $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s). Cette mouillabilité importante de la surface à la suite de traitements anodiques «sévères» est semblable à celle observée par d'autres auteurs [6].

Néanmoins, nous avons remarqué que le traitement cathodique qui succède ne modifie pas la mouillabilité de l'échantillon. Malgré son effet important sur les réponses électrochimiques ( $I-V$  et  $C^2-V$ ), l'angle de contact reste égal à  $20^\circ$ . Ce résultat permet d'assurer que le traitement cathodique de forte intensité ne provoque pas une «réhydrogénation» de la surface et donc une «régénération» de l'électrode, au sens chimique du terme, vers son état initial (hydrophobe). Cette hypothèse aurait pu paraître valable, étant donné l'important dégagement d'hydrogène moléculaire provoqué par la réduction des protons de l'électrolyte. Ainsi, la création d'une couche conductrice de surface liée à l'hydrogène peut être exclue.

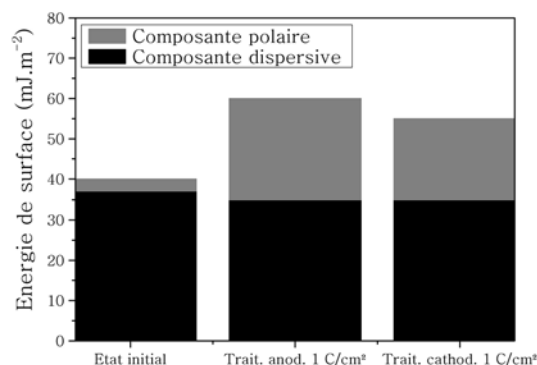


**Figure 4.17 :** Evolution de l'angle de contact avec l'eau réalisé à la surface d'une électrode traitement anodiquement et cathodiquement



## b. Estimation de l'énergie de surface

Des mesures d'énergie de surface ont été effectuées à la suite de ces traitements de forte intensité. Les résultats sont donnés dans la figure 4.18. A la suite du traitement anodique, une augmentation importante de la partie polaire se produit. Par analogie avec les résultats du chapitre précédent, cette augmentation explique la forte diminution de l'angle de contact. Le traitement cathodique qui suit provoque une légère diminution de cette partie polaire, sans pour autant occasionner une augmentation de l'angle de contact avec l'eau.



**Figure 4.18** : Evolution de l'énergie de surface du matériau à la suite des traitements électrochimiques forts

Par conséquent, si le traitement cathodique qui intervient à la suite du traitement anodique «sévère» ne provoque pas une réhydrogénation de la surface, il provoque néanmoins une modification de la polarité de la surface. On peut donc conclure qu'une **évolution des terminaisons «C-O»** (nature ou abondance) se produit. Les analyses par XPS sont donc essentielles afin de déterminer la nature de ces changements.

Enfin, ces traitements n'induisent pas d'évolution de la partie dispersive de l'énergie de surface, ce qui traduit une absence de modification de la rugosité de surface.

## 2. Analyse chimique de surface par XPS

### a. Avant-propos

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des électrodes des lots modérément et fortement dopés 1.

Par rapport aux analyses effectuées à la suite des traitements anodiques modérés, les conditions expérimentales ont été strictement similaires au niveau de la préparation des électrodes. Cependant, l'acquisition des données a été réalisée avec un pas énergétique de 20 eV et non de 8 eV comme précédemment. Ce changement de paramètre n'affectera que la résolution des spectres, sans influencer sur les résultats au niveau des positions des pics et des aires relatives. Cependant, du fait de cette plus faible résolution, il ne sera pas possible comme précédemment de discerner de façon fiable les composantes à 285,2 et 285,6 (C-O-C ou COH). Une seule et même composante centrée sur 285,5 eV sera prise en compte, attribuée aux C-O-C (du fait de la quantification d'oxygène en surface).

## b. Quantifications

A la suite du traitement anodique de forte intensité, une proportion de 11% d'oxygène a été mesurée à la surface des échantillons, en effectuant le rapport des aires corrigées des pics du O1s et du C1s (tableau 4.1). Sur les échantillons «bruts de fabrication», cette proportion est égale à 6% pour ce lot fortement dopé 1. Par conséquent, ces traitements anodiques «sévéres» induisent **une augmentation de la couverture en oxygène de la surface**. Ce résultat confirme l'augmentation de la polarité et l'accroissement de la mouillabilité des électrodes, révélées précédemment par les mesures d'angle de contact.

Lorsqu'un traitement cathodique de forte intensité est effectué sur un échantillon déjà traité anodiquement, la quantification en oxygène diminue pour atteindre 8% (tableau 4.1). L'étude plus précise des spectres du C1s et du O1s permet de mettre en évidence la nature des groupements responsables de cette diminution.

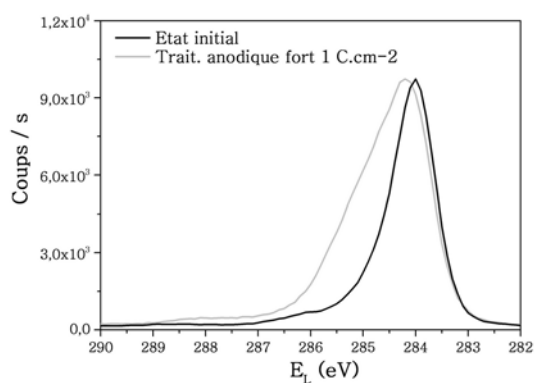
	$\frac{O}{C+O}$
Etat initial	6%
Trait. anodique seul 100 mA.cm <sup>-2</sup>	11%
Trait. anodique + cathodique 100 mA.cm <sup>-2</sup>	8%

**Tableau 4.1:** Quantifications effectuées à la suite de traitements anodiques et cathodiques successifs sur un échantillon du lot fortement dopé 1

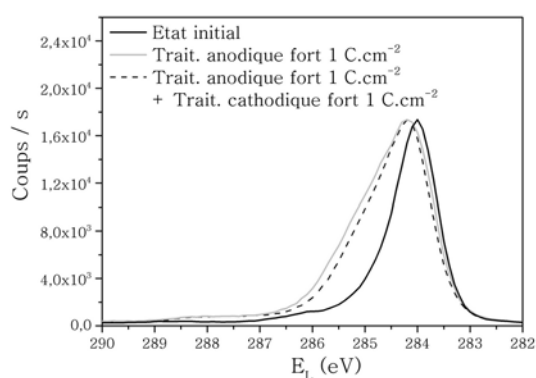
Pour rappel, sur le lot fortement dopé 1, les traitements modérés ont provoqué une augmentation plus importante de l'oxygène en surface (20%). Ces traitements sévéres semblent donc provoquer une oxydation *moins importante* de la surface que les traitements modérés.

## c. Spectres du C1s

Les spectres du C1s obtenus à la suite des traitements sévéres (anodique et anodique+cathodique) sont donnés dans les figures 4.19 et 4.20. Concernant le traitement anodique seul, une modification remarquable du pic du C1s est observée, avec notamment l'augmentation importante des composantes situées entre 285 et 286 eV. L'enchaînement «anodique+cathodique» modifie légèrement l'allure du spectre, avec une diminution d'une composante située aux alentours de 285,5 eV.



**Figure 4.19** : Superposition des spectres du C1s d'un échantillon du lot fortement dopé 1 dans son état initial et à la suite d'un traitement anodique fort



**Figure 4.20** : Superposition des spectres du C1s d'un échantillon du lot fortement dopé 1 dans son état initial, à la suite d'un traitement anodique fort puis à la suite d'un traitement cathodique fort

Les déconvolutions des spectres sont proposées dans les figures 4.21 et 4.22. Ces déconvolutions ont été réalisées à partir des composantes définies dans le chapitre II de ce manuscrit [8, 9, 16, 17]. Les proportions de chacune des composantes sont données dans le tableau 4.23.

A la suite du traitement anodique, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du spectre est principalement due à l'augmentation du pic 3 («CHx»), de l'ordre de 15% supplémentaire. Une augmentation sensible des groupements C-O-C (pic 4) ainsi que des groupements carbonyles (pic 5) se produit aussi.

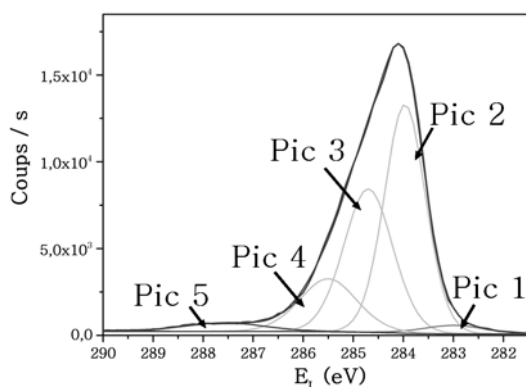
L'enchaînement «anodique+cathodique» montre que l'augmentation des «CHx» se poursuit (+ 20% par rapport à l'état initial), mais provoque aussi une diminution des groupements oxygénés (pics 4 et 5) par rapport au seul traitement anodique «sévère». Enfin, la proportion du pic relatif aux liaisons C-C<sub>sp2</sub> reste stable à 2%.

#### d. Effet sur le lot modérément dopé

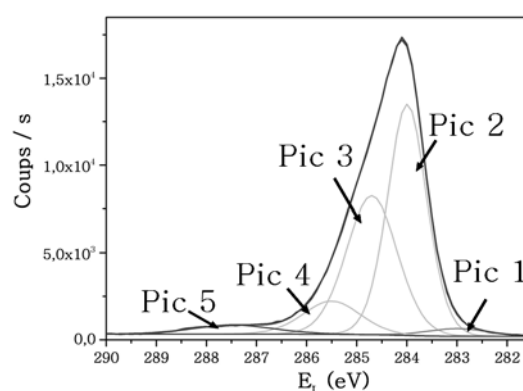
Une analyse par XPS de ces échantillons modérément dopés a aussi été effectuée à la suite des deux traitements «sévéres». Les figures 4.24 et 4.25 montrent que l'évolution de la chimie de surface du matériau est similaire à celle observée pour les échantillons fortement dopés.

#### e. Bilan

Cette étude de surface par XPS a mis en évidence les effets chimiques de ces traitements dits «sévéres». L'apparition et l'augmentation de composantes liées à des groupements oxygénés, déjà décelées par les mesures d'angle de contact, ont été confirmées. Le traitement anodique de forte intensité



**Figure 4.21 :** Proposition de déconvolution du spectre du C1s obtenu à la suite d'un traitement anodique «sévère» ( $j_a=100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s soit  $Q=1 \text{ C.cm}^{-2}$ )



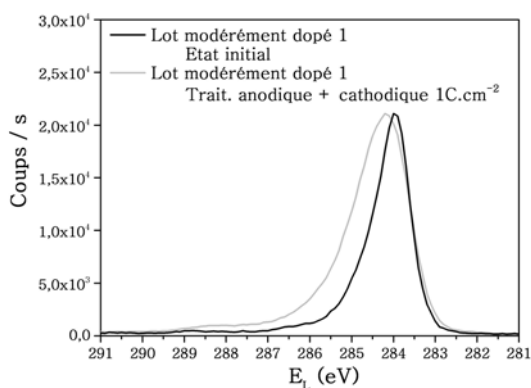
**Figure 4.22 :** Proposition de déconvolution du spectre du C1s obtenu à la suite d'un enchaînement traitement anodique + traitement cathodique ( $j=\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 10s soit  $Q=1 \text{ C.cm}^{-2}$ )

Etat	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4	Pic 5
	(283 eV)	(284 eV)	(284,7 eV)	(285,5 eV)	(287,5 eV)
	C-C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	C-C <sub>diam</sub>	«CHx»	C-O-C	C=O et COOH
«brut de fabrication»	2%	72%	18%	7%	>1%
Trait. anodique seul $j_a=100 \text{ mA.cm}^{-2}$	2%	46%	34%	14%	4%
Enchaînement anodique+cathodique $j=\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$	2%	47%	38%	10%	3%

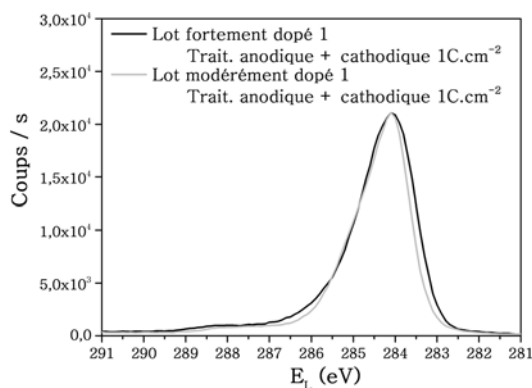
**Figure 4.23 ::** Evolution des composantes des spectres du C1s du lot fortement dopé 1 à la suite des traitements forts

provoque la formation de fonctions C-O-C ainsi que de groupements fortement oxydés. Cette oxydation de la surface était attendue, et avait déjà été entrevue lors des traitements modérés. Le traitement cathodique qui intervient ensuite fait diminuer la proportion de C-O-C. L'augmentation de ces groupements «C-O simples liaisons» (de 7 à 14%) puis leur diminution (de 14 à 10%) se traduit électrochimiquement par un déplacement positif puis négatif du  $V_{BP}$ . Nous confirmons une fois de plus ici notre conclusion quant au lien spécifique entre le  $V_{BP}$  et la proportion de groupements «C-O simples liaisons».

La différence essentielle avec les traitements modérés porte sur la déformation du pic principal. Celle-ci est relative à l'augmentation très importante (+20%) de la composante situé à +0,6 eV du pic principal, que nous attribuons à des carbones polyhydrogénés («CHx»), d'après la littérature [16, 9]. Cette augmentation se fait au détriment de la composante C-C<sub>diam</sub> (pic 2, -25%), ce qui semble traduire



**Figure 4.24 :** Superposition des spectres du C1s d'un échantillon du lot modérément dopé dans son état initial et à la suite d'un double traitement anodique puis cathodique de charge  $1 \text{ C.cm}^{-2}$



**Figure 4.25 :** Superposition des spectres du C1s d'un échantillon fortement dopé et d'un échantillon modérément dopé, tous deux traités de façon identique en anodique et cathodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$

une évolution profonde de la nature des liaisons C-C de surface. Nous pouvons supposer qu'il existe un lien entre l'augmentation de ces «CHx» et le phénomène d'activation du transfert de charge observé en électrochimie avec les deux couples *redox*.

Enfin, tout au long des traitements, la proportion des espèces graphitiques reste stable à 2% (pic 1). Ce résultat souligne que ces impuretés ne participent à l'activation du transfert de charge. Leur rôle est en effet toujours sujet à discussion dans la littérature et certains auteurs considèrent qu'il peut influencer sur la réactivité du matériau [7]. Par ailleurs, leur exaltation se serait aussi signalée par un angle de contact plus élevé, le graphite étant hydrophobe [18].

### III. CONDITIONS D'OBTENTION DU PHÉNOMÈNE «D'ACTIVATION»

Les caractérisations électrochimiques ont montré l'existence d'un phénomène nouveau sur nos échantillons, qui améliore fortement la réponse du matériau par rapport à l'état initial, et qui intervient à la suite d'une alternance de traitements anodiques puis cathodiques de fortes intensités. D'un point de vue électrochimique, la signature de ce phénomène semble être un écrasement des pentes des  $C^2-V$ . Les analyses XPS nous ont révélé que ces traitements provoquaient une oxydation de la surface, mais aussi une augmentation particulièrement forte d'une composante attribuée à des groupements «CHx». Ce paragraphe sera donc consacré à préciser et confirmer le lien entre ces «CHx», l'écrasement de la pente des  $C^2-V$  et l'activation du transfert de charge.

## 1. Traitements cathodiques «directs»

Le traitement cathodique qui intervient après le traitement anodique «sévère» conserve l'écrasement de la pente des  $C^2$ - $V$  et déplace négativement le  $V_{BP}$ . Il contribue à exalter l'activation du transfert de charge des électrodes. Nous nous sommes alors interrogés sur l'effet de ce traitement cathodique réalisé directement sur une électrode «brute de fabrication».

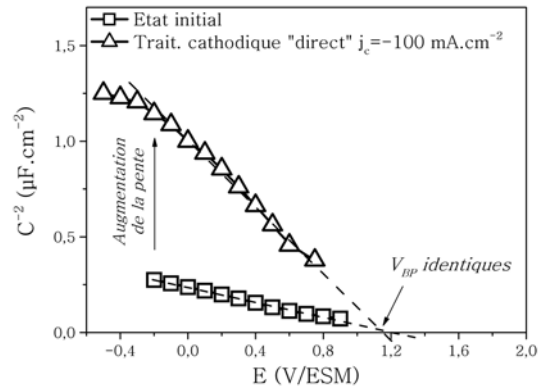
La figure 4.26 présente les  $C^2$ - $V$  réalisées sur une électrode «brute de fabrication» et à la suite d'un traitement cathodique «direct» de  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$  (pendant 10s soit  $Q_c=1 \text{ C.cm}^{-2}$ ).

A la différence de celui effectué après une anodisation «sévère», ce traitement «direct» n'occasionne pas de déplacement du  $V_{BP}$ . De plus, une augmentation sensible de la pente se produit, d'un facteur 3, pouvant traduire une diminution de  $N_A$  (de  $1.10^{20}$  à  $3.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ ).

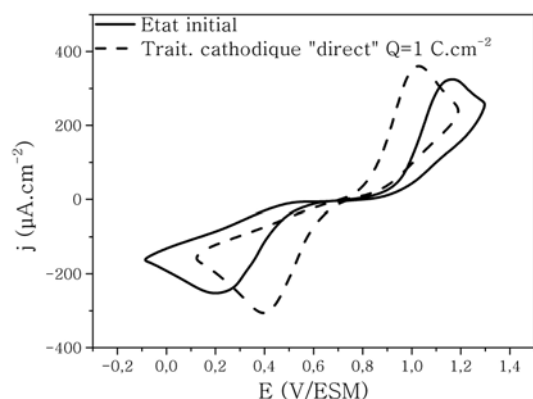
Au niveau du transfert de charge, ce traitement «direct» engendre une amélioration sensible avec le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , mais n'a aucun effet sur le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , comme le montrent les figures 4.27 et 4.28.

A partir de ces résultats électrochimiques, nous pouvons conclure que l'effet de ce traitement cathodique (de forte intensité) est différent selon qu'il est effectué ou non à la suite d'un traitement anodique. L'absence d'écrasement de la pente confirme que ce phénomène est bien lié au traitement anodique uniquement. De plus, l'absence d'amélioration du transfert de charge avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  montre que **l'activation de la réponse de l'électrode est initiée par l'anodisation**, et seulement **renforcée par ce traitement cathodique**, qui agit essentiellement sur la position du  $V_{BP}$ . Ces résultats confirment le lien entre l'écrasement de la pente et le phénomène d'activation.

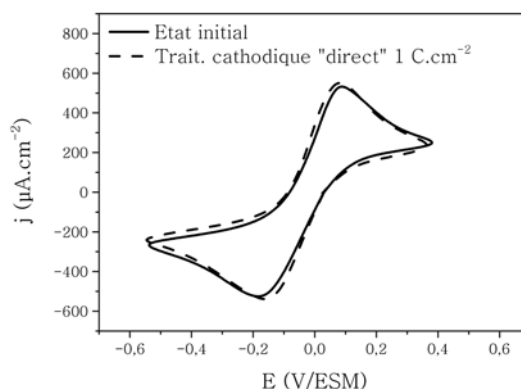
L'amélioration de la réponse avec le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  ne peut être expliquée dans le cas présent par une évolution du  $V_{BP}$ . A l'heure actuelle, la raison de cette amélioration nous est inconnue, mais nous avons vu dans le chapitre bibliographique que certains auteurs ont rapporté une évolution du comportement similaire [19, 1].



**Figure 4.26 :** Courbes  $C^2$ - $V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M pour une électrode du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement cathodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$  «direct»



**Figure 4.27** : Courbes *I-V* réalisées en présence de  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement cathodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$  «direct»



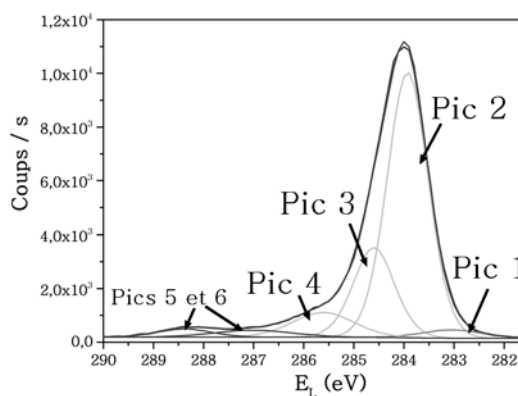
**Figure 4.28** : Courbes *I-V* réalisées en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode du lot fortement dopé 1 à la suite d'un traitement cathodique  $1 \text{ C.cm}^{-2}$  «direct»

Du point de vue de la chimie de surface, les mesures d'angle de contact ont montré une légère augmentation de la mouillabilité des électrodes à la suite de ce traitement cathodique «direct». L'angle de contact avec l'eau a affiché une diminution, de  $85^\circ$  sur l'électrode «brute de fabrication» à  $72^\circ$ . Cependant, cette diminution correspond globalement à celle observée pour une électrode n'ayant subi aucun traitement, mais ayant été au contact des électrolytes.

Les analyses XPS effectuées sur les échantillons traités directement en cathodique ont révélé un accroissement du ratio d'oxygène en surface. Celui-ci passe de 5% à 8%. Cette augmentation sensible est à mettre en rapport avec la diminution de l'angle de contact. Un effet des électrolytes peut être suggéré.

La déconvolution du pic du C1s est donnée dans la figure 4.29 et le tableau 4.2. Une augmentation des groupements oxygénés se produit (particulièrement C=O et COOH) qui corrèle

l'augmentation de la quantification de l'oxygène en surface. Par contre, la composante relative aux «CHx» n'évolue que très peu (+5% au lieu de +20% pour la succession anodique/cathodique).



**Figure 4.29** : Proposition de déconvolution du spectre du C1s obtenu à la suite d'un traitement cathodique fort «direct» ( $Q=1 \text{ Ccm}^2$ )

Tous ces résultats vont dans le sens d'un lien entre la proportion de «CHx», l'écrasement de la pente des  $C^2-V$  et l'activation du transfert de charge.

Etat	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4	Pics 5 et 6
	(283 eV)	(284 eV)	(284,7 eV)	(285,5 eV)	(287 à 288,4 eV)
	sp <sup>2</sup>	C <sub>diam</sub>	«CHx»	C-O-C	C=O et COOH
Etat initial	2%	72%	18%	7%	>1%
Trait. anodique + cathodique 1 C.cm <sup>-2</sup>	2%	47%	38%	10%	3%
Trait. cathodique «direct» 1 C.cm <sup>-2</sup>	2%	60%	23%	9%	6%

**Tableau 4.2:** Evolution des composantes des spectres du C1s du lot fortement dopé 1 à la suite de traitement cathodique fort «direct» ou après un traitement anodique fort

## 2. Rôle de la densité de courant

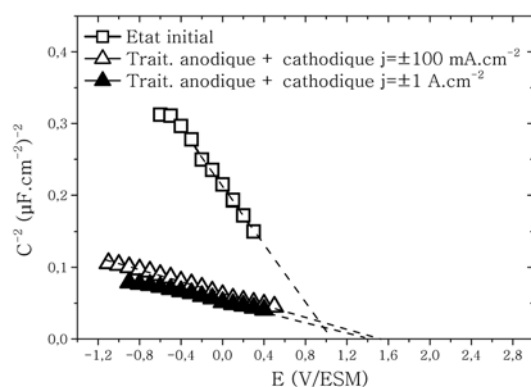
Lors des traitements modérés, nous avons montré que la charge coulométrique est le paramètre qui conditionne l'évolution de la surface et le comportement de l'électrode (lorsque la densité de courant reste faible). Jusqu'ici, le processus d'activation du transfert de charge a été obtenu avec des traitements mettant en jeu une densité de courant de  $\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$  et une charge d' $1 \text{ C.cm}^{-2}$ . Deux expériences ont été réalisées pour savoir quel était l'effet de la valeur de la densité de courant dans l'obtention de ce phénomène.

### a. Traitements à $1 \text{ A.cm}^{-2}$

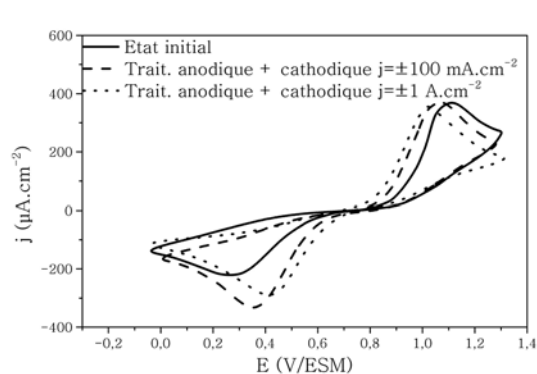
La figure 4.30 donne une comparaison des courbes  $C^2-V$  obtenues par des traitements alternés «anodiques+cathodiques» pour des densités de courant de  $\pm 1 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$  (soit respectivement  $Q=10 \text{ C.cm}^{-2}$  et  $Q=1 \text{ C.cm}^{-2}$ ). Les courbes obtenues sont similaires, au niveau de la pente et au niveau des  $V_{BP}$ . Concernant le transfert de charge, le couple  $\text{Ce}^{4+/3+}$  fait état d'un même comportement que l'électrode soit traitée avec  $j=\pm 1 \text{ A.cm}^{-2}$  ou avec  $j=\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

L'augmentation de la densité de courant dans les traitements anodiques et cathodiques n'a donc pas d'influence sur l'obtention et l'amplitude du phénomène d'activation.





**Figure 4.30 :** Comparaison des courbes  $C^{-2}$ - $V$  (réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M) obtenues à la suite de traitements «sévères» mettant en jeu  $\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$  ou  $\pm 1 \text{ A.cm}^{-2}$  ( $f=1107 \text{ Hz}$ )

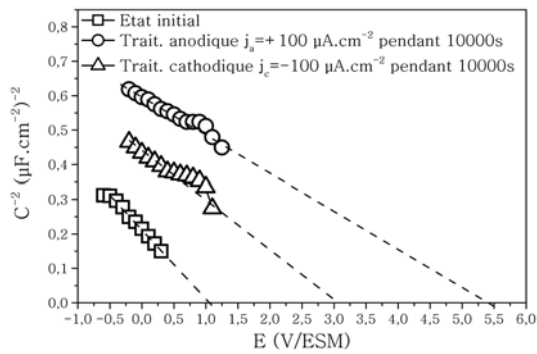


**Figure 4.31 :** Comparaison des courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de  $Ce^{4+/3+} 5.10^{-3} \text{ M}$  dans  $H_2SO_4$  0,5 M obtenues à la suite de traitements «sévères» mettant en jeu  $\pm 100 \text{ mA.cm}^{-2}$  ou  $\pm 1 \text{ A.cm}^{-2}$

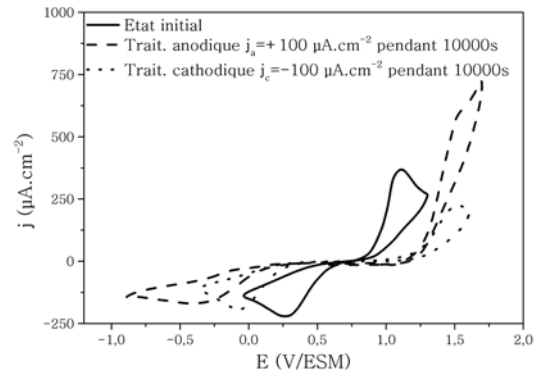
### b. Traitements à $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pendant $10^4\text{s}$

Afin de savoir si la charge coulométrique ou la densité de courant sont à l'origine du phénomène d'activation, nous avons réalisé un traitement dont la charge est similaire à ceux précédemment décrits ( $1 \text{ C.cm}^{-2}$ ) mais avec une densité de courant 1000 fois plus faible (qui correspond à celle des traitements modérés). L'imposition a donc duré  $10^4$  secondes. Les  $C^{-2}$ - $V$  obtenues (figure 4.32) révèlent des potentiels de bandes plates fortement déplacés positivement, mais sans écrasement de la pente. A la suite du traitement cathodique, un «retour» du  $V_{BP}$  est effectivement observé, mais celui-ci se situe à +2 V par rapport au  $V_{BP}$  initial. Les  $I$ - $V$  réalisées en présence du couple  $Ce^{4+/3+}$  ne révèlent pas d'activation du transfert de charge à la suite du traitement cathodique, avec un  $\Delta E_p$  égal à 1,6 V contre 0,8 V sur l'électrode «brute de fabrication».

Pour obtenir l'activation de la réponse de l'électrode, le paramètre essentiel est donc une densité de courant suffisante, et non une charge coulométrique.



**Figure 4.32 :** Courbes  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec une électrode ayant subi un traitement anodique puis cathodique  $j = \pm 100 \mu A \cdot cm^{-2}$  pendant 10000s

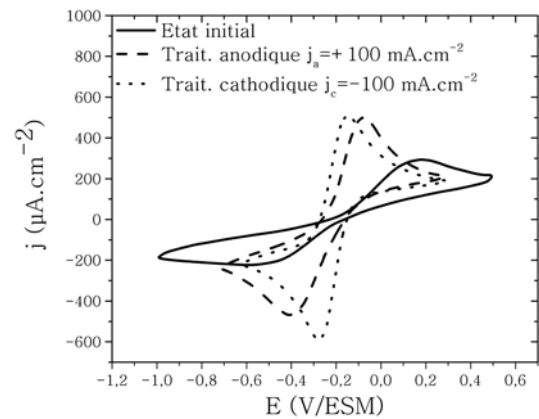


**Figure 4.33 :** Courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de  $Ce^{4+/3+} 5 \cdot 10^{-3} M$  dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec une électrode ayant subi un traitement anodique puis cathodique  $j = \pm 100 \mu A \cdot cm^{-2}$  pendant 10000s

### 3. Effet du pH

Nous avons montré l'activation du transfert de charge pour deux couples redox chargés différemment, en milieu acide. Or, à la suite des traitements de fortes intensités, la surface présente une quantité non négligeable de groupements oxygénés (révélés par XPS). Il nous est alors apparu intéressant de tester la réactivité de l'électrode à l'aide du couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , mais cette fois-ci en milieu basique.

Sur la figure 4.34, une  $I$ - $V$  a été réalisée sur l'électrode «brute de fabrication» et à la suite d'une anodisation de forte intensité ( $j_a = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) à l'aide de ce couple dans  $KOH$  0,1M. A l'état initial, on observe un  $\Delta E_p$  d'environ 0,5 V, qui diminue pour atteindre une valeur de 0,3V après le traitement. La légère amélioration du transfert de charge observée en milieu acide est donc accentuée en milieu basique, notamment à cause d'un comportement plus irréversible sur l'électrode «brute de fabrication». Le traitement cathodique suivant rend le couple quasi-réversible, avec un  $\Delta E_p$  proche de 100 mV. Cette valeur est similaire à celle mesurée en milieu acide.



**Figure 4.34 :** Courbes  $I$ - $V$  réalisées en présence de  $Fe(CN)_6^{3-/4-} 5 \cdot 10^{-3} M$  dans  $KOH$  0,1 M à la suite d'un traitement anodique puis cathodique de forte intensité

Cette étude complémentaire à pH basique montre que le **phénomène d'activation est indépendant du pH**. La même valeur de  $\Delta E_p$  est observée à la suite de l'alternance anodique/cathodique, quelque soit le pH.

#### 4. Bilan

Ces tests complémentaires nous ont permis de préciser de nombreux points. Tout d'abord, les traitements cathodiques «directs» ont montré que l'écrasement de la pente des  $C^2-V$  ainsi que l'augmentation des «CHx» ne peuvent être obtenus qu'à la suite du traitement anodique. De plus, lorsque l'électrode ne présente pas d'activation de son transfert de charge, ces deux phénomènes n'ont jamais été observés. Par conséquent, ces résultats confortent l'hypothèse d'un lien direct entre le processus d'activation de la réponse du matériau et ces deux phénomènes. Ils représentent en quelque sorte les signatures chimiques et électrochimiques de ce processus. Ce dernier est par ailleurs obtenu à la fois en milieu acide et en milieu basique, et son effet n'est pas altéré. Certains auteurs [20, 6] ont rapporté une influence du pH sur le comportement du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ , particulièrement sur les surfaces oxygénées, du fait d'une répulsion électrostatique. Dans notre cas, l'amélioration de la réponse de l'électrode n'est pas affectée par cette répulsion. **Le processus d'activation n'est donc pas lié à un phénomène électrostatique de surface**. Enfin, nous avons pu définir que le paramètre essentiel pour l'obtention de ce processus est la densité de courant engagée dans le traitement. Lorsque celle-ci est trop faible, même pour un traitement de charge coulométrique équivalente, aucune amélioration de la réponse de l'électrode n'est rapportée. Cependant, **une fois le «seuil» de densité de courant atteint ( $\approx 100 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), le processus d'activation sature**.

## IV. EFFET DE L'HYDROGÈNE SUR LE PHÉNOMÈNE D'ACTIVATION

L'hydrogène est connu sur les électrodes de diamant pour conférer au matériau un comportement particulier. Il induit en surface une couche conductrice qui améliore la réactivité du matériau, et stabilise les liaisons pendantes du carbone. Nous nous sommes par conséquent interrogé sur le rôle de cet élément dans notre processus d'activation du transfert de charge.

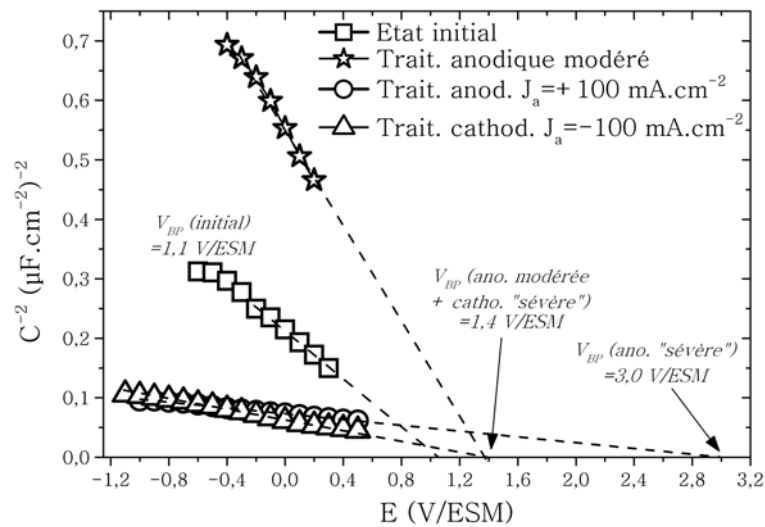
### 1. Traitements sévères sur une surface oxygénée

Les traitements anodiques et cathodiques de fortes intensités ont jusqu'ici été réalisés sur des électrodes «brutes de fabrication». Celles-ci présentent donc avant traitement la couche conductrice superficielle liée à l'hydrogène ainsi que de l'hydrogène dans le matériau ( $[\text{H}] = 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ ). Nous avons alors souhaité évaluer l'effet de nos traitements sévères sur une électrode ne possédant pas cette couche con-

ductrice de surface. Pour cela, nous avons effectué des traitements modérés ( $Q=40 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) sur une électrode «brute de fabrication» afin d'obtenir une surface oxydée et un angle de contact proche de  $30^\circ$  (cf chapitre III). C'est sur cette électrode déjà anodisée qu'ont été effectués les traitements de fortes intensités alternés «anodiques+cathodiques».

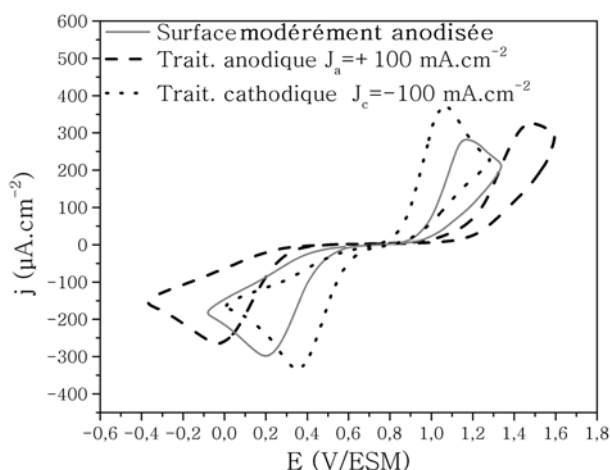
Les  $C^2-V$  obtenues à la suite du traitement modéré et à la suite des traitements sévères sont superposées sur la figure 4.35. A la suite du traitement modéré, on observe un déplacement positif du  $V_{BP}$  jusqu'à  $1,4 \text{ V/ESM}$ , et la pente de la  $C^2-V$  augmente légèrement (facteur 2). Le traitement anodique «sévère», effectué sur cette surface modérément traitée, déplace fortement le  $V_{BP}$ , jusqu'à  $3,0 \text{ V/ESM}$ , et provoque un écrasement de la pente de la  $C^2-V$ . Le traitement cathodique de forte intensité qui suit ramène le  $V_{BP}$  à  $1,4 \text{ V/ESM}$  en conservant l'écrasement de la pente.

Par conséquent, au niveau capacitif, les effets produits par les traitements sévères sont similaires sur une surface «oxygénée» et sur une surface «hydrogénée», avec notamment le même écrasement de la pente des  $C^2-V$ .

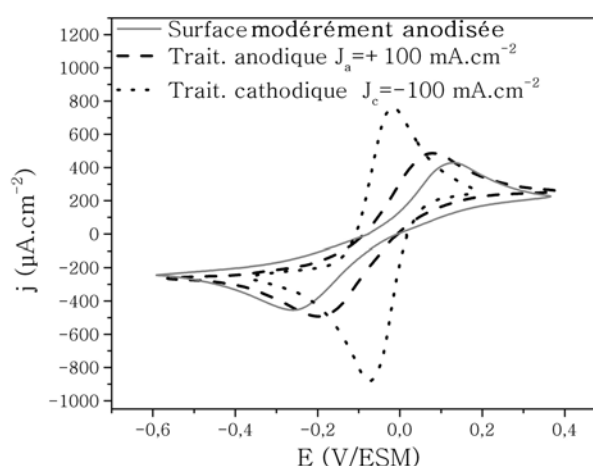


**Figure 4.35 :** Courbes  $C^2-V$  réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur une électrode ayant subi un traitement modéré ( $40 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) puis les traitements sévères «anodique+cathodiques» ( $f=1107 \text{ Hz}$ )

Au niveau de la réponse de l'électrode en présence des couples sondes, les figures 4.36 et 4.37 montrent que l'évolution est identique sur cette électrode «oxygénée» que sur les électrodes «brutes de fabrication». Pour les deux couples sondes, on observe une activation du transfert de charge après le traitement cathodique.



**Figure 4.36 :** Courbes *I-V* réalisées en présence de  $\text{Ce}^{4+/3+}$   $5.10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode ayant subi un traitement anodique modéré ( $40 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) puis les traitements sévères «anodique+cathodiques»



**Figure 4.37 :** Courbes *I-V* réalisées en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5.10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec une électrode ayant subi un traitement anodique modéré ( $40 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) puis les traitements sévères «anodique+cathodiques»

La présence de terminaisons hydrogénées à l'état initial n'est donc pas indispensable à l'obtention du phénomène d'activation. Celui-ci peut être produit sur une électrode déjà modérément anodisée, avec la même efficacité. Ces résultats signifient que le processus d'activation est indépendant de la présence de la couche conductrice superficielle liée à l'hydrogène.

## 2. Effets d'une déshydrogénation complète de l'électrode

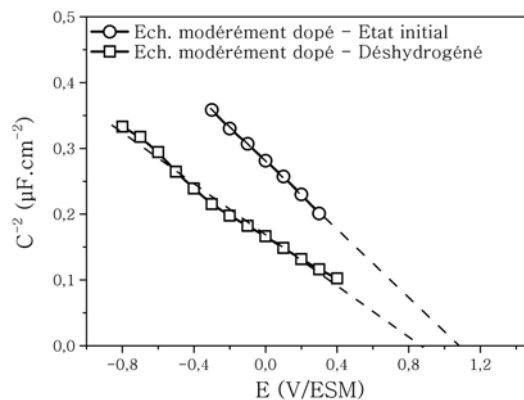
Toujours dans le but de mieux cerner le phénomène d'activation du transfert de charge et de préciser le rôle de l'hydrogène, nous avons réalisé des essais d'activation sur des électrodes au préalable déshydrogénées. Pour cela, nous avons effectué un recuit de ces électrodes sous ultra vide ( $<10^{-9}$  bar) à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 12h. Dans ces conditions, l'hydrogène de surface, ainsi que l'hydrogène au sein de matériau est entièrement exodiffusé. Les résultats d'une étude antérieure à ce travail de thèse concernant l'impact de la couche conductrice liée à l'hydrogène sur la réactivité électrochimique du matériau nous ont conduit à privilégier le lot modérément dopé 1 pour effectuer ce traitement [21, 22]. De plus, ils ont montré la meilleure amélioration du transfert de charge à la suite des traitements alternés anodiques/cathodiques.

## a. Comparaison électrode hydrogénée / électrode déshydrogénée

### i. Caractérisations électrochimiques

Avant de détailler les effets des traitements «sévères» sur les électrodes déshydrogénées, il est essentiel de comparer le comportement de ces échantillons à ceux «bruts de fabrication».

La figure 4.38 donne la superposition des  $C^{-2}$ - $V$  enregistrées à partir d'échantillons du lot modérément dopé ayant subi ou non le traitement de déshydrogénation. Du point de vue de la réponse capacitive de l'électrode, ce traitement de désorption ne provoque pas d'effet notable sur le  $V_{BP}$ . La différence n'est que de 0,2 V, pour se situer après traitement à 0,9 V/ESM. Au niveau de la pente des  $C^{-2}$ - $V$ , aucune modification notable n'est non plus à signaler.



**Figure 4.38** : Courbes  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M pour une électrode du lot modérément dopé 1 dans son état initial et à la suite d'un traitement de déshydrogénation

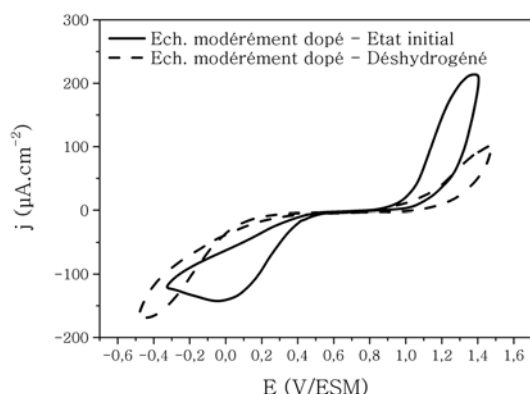
Concernant la réponse de l'électrode avec les deux couples sondes  $Ce^{4+/3+}$  et  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , les figures présentent les  $I$ - $V$  obtenues avant et après le traitement de déshydrogénation. Seules des caractérisations en milieu basique ont été effectuées pour le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ .

Dans les deux cas, une augmentation du  $\Delta E_p$  est observée, de +0,5V pour le couple  $Ce^{4+/3+}$  et +0,15 V pour le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  signifiant une détérioration du transfert de charge.

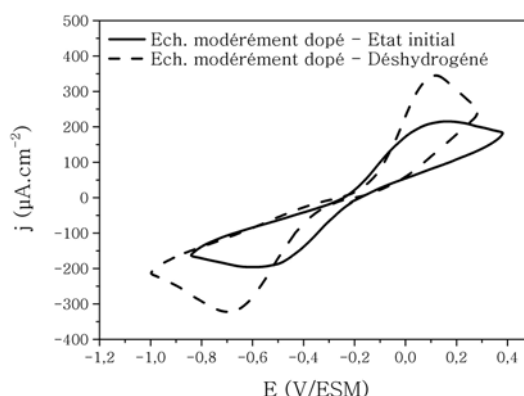
La détérioration du transfert de charge, indépendante de la position du  $V_{BP}$ , signale la **perte de la couche conductrice superficielle liée à l'hydrogène**. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication de notre équipe, antérieure aux travaux de ce manuscrit [22].

### ii. Caractérisations par XPS

A partir des aires relatives des pics du C1s et du O1s, la quantification de l'oxygène en surface a été effectuée sur un échantillon déshydrogéné (tableau 4.3). Une augmentation de l'ordre de 3% de l'oxygène présent en surface se produit à la suite du traitement de désorption. Cet accroissement peut s'expliquer soit à cause de traces d'oxygène durant le traitement d'exodiffusion de l'hydrogène, soit à cause d'une réoxydation à l'air, du fait de l'absence des terminaisons hydrogénées qui saturent la surface.



**Figure 4.39 :** Courbes *I-V* réalisées en présence de  $Ce^{4+/3+} 5.10^{-3} M$  dans  $H_2SO_4 0,5 M$  avec une électrode du lot modérément dopé 1 avant et après un traitement de déshydrogénation



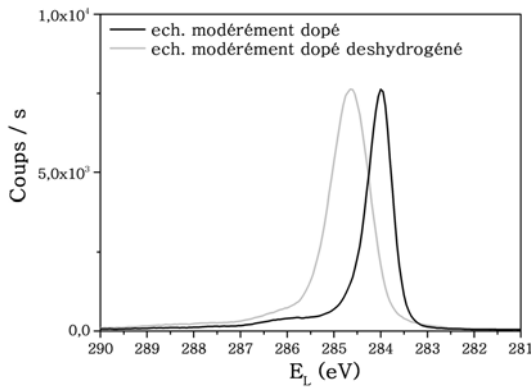
**Figure 4.40 :** Courbes *I-V* réalisées en présence de  $Fe(CN)_6^{3-/4-} 5.10^{-3} M$  dans  $KOH 0,1 M$  avec une électrode du lot modérément dopé 1 avant et après un traitement de déshydrogénation

	$\frac{O}{C+O}$
Lot modérément dopé	5%
Lot modérément dopé déshydrogéné	8%

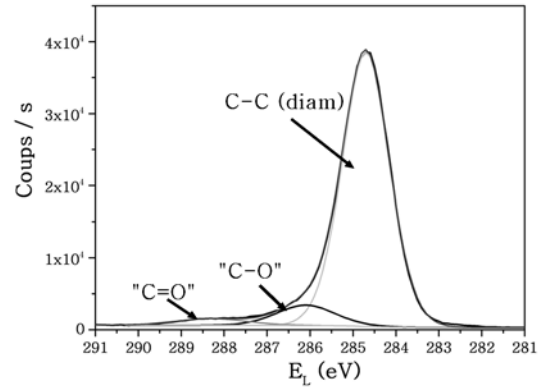
**Tableau 4.3:** Quantifications de l'oxygène présent en surface de l'échantillon avant et après le traitement de déshydrogénation

La figure 4.41 présente la superposition des spectres C1s d'un échantillon du lot modérément dopé, avant et après le traitement de déshydrogénation. On observe un déplacement important du pic vers des énergies de liaison plus élevées. Ce phénomène s'explique par la perte de la couche conductrice de surface liée aux terminaisons C-H [23, 24].

La déconvolution de ce spectre est proposée dans la figure 4.42. Le pic principal relatif à la matrice diamant se situe alors à une énergie plus élevée, aux alentours de 284,7 eV. Le pic relatif aux «C-O simples liaisons» type C-O-C ou C-OH se situe aux alentours de 286,2 eV. Enfin, une composante liée à des groupements fortement oxydés (C=O et COOH) est présente, aux alentours de 288,5 eV.



**Figure 4.41 :** Superposition des spectres C1s d'un échantillon du lot modérément dopé avant et après le traitement de déshydrogénation

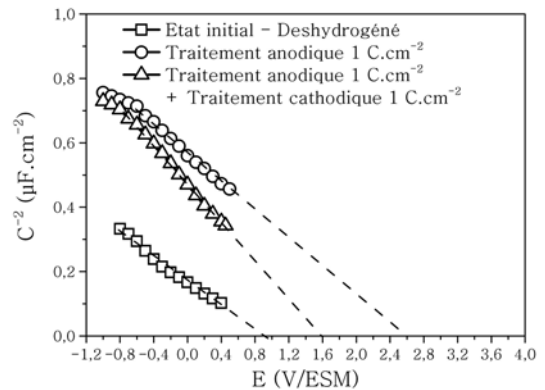


**Figure 4.42 :** Déconvolution du spectre C1s d'un échantillon du lot modérément dopé à la suite d'un traitement de déshydrogénation

## b. Traitements anodiques et cathodiques sévères sur un échantillon déshydrogéné

### i. Réponse capacitive

La figure 4.43 propose une superposition des  $C^{-2}$ - $V$  obtenues pour l'échantillon déshydrogéné avant et après les traitements électrochimiques. Un déplacement du  $V_{BP}$  de 0,9 V/ESM à 2,6 V/ESM se produit à la suite du traitement anodique, mais sans modification de la pente. A la suite du traitement cathodique, on observe un retour marqué du potentiel de bandes plates à 1,6 V/ESM. Aucune modification notable de la pente n'est à signaler non plus.



**Figure 4.43 :** Courbes  $C^{-2}$ - $V$  réalisées dans  $H_2SO_4$  0,5 M pour une électrode du lot modérément dopé 1 déshydrogénée et à la suite de traitements anodiques et cathodiques successifs  $1 C.cm^{-2}$

Ces traitements de forte intensité ont donc un effet similaire au niveau de la position du  $V_{BP}$  sur ces échantillons déshydrogéné, mais **sans modification de la pente**. Cette différence est essentielle, car nous avons montré précédemment l'importance de ce phénomène sur l'activation des électrodes.

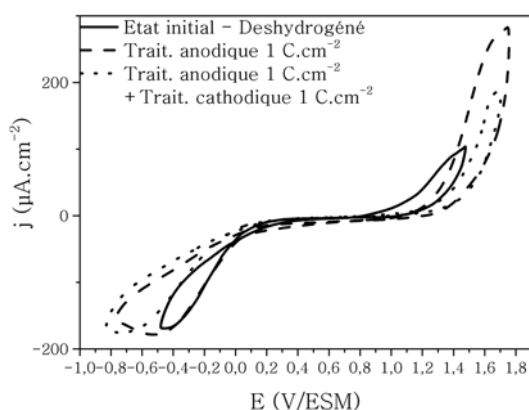
### ii. Comportement en présence des couples sondes redox

Sur les figures 4.44 et 4.45 sont données les  $I$ - $V$  obtenues pour ces échantillons à la suite des deux traitements électrochimiques. Ici aussi, les  $I$ - $V$  en présence de  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  ont été réalisées en milieu basique.

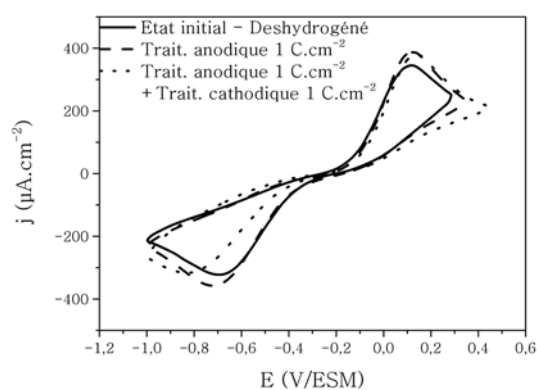


Concernant le couple  $Ce^{4+/3+}$ , le traitement anodique provoque une augmentation du  $\Delta E_p$ , qui passe de 1,7 V à 2,2 V. Ce  $\Delta E_p$  est égal à 2,4 V après le traitement cathodique. Pour le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , le traitement anodique n'induit pas de modification particulière, et le traitement cathodique provoque une augmentation du  $\Delta E_p$  d'environ +0,15V.

Ainsi, pour les deux couples, aucun phénomène d'activation du transfert de charge n'est observé, mais au contraire une dégradation apparaît. Des tentatives d'activation avec des charges plus importantes (de l'ordre de 10 C.cm<sup>-2</sup>) ont été réalisées, sans succès.



**Figure 4.44** : Courbes *I-V* réalisées en présence de  $Ce^{4+/3+}$   $5.10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec une électrode du lot modérément dopé 1déshydrogénée et à la suite de traitements anodiques et cathodiques successifs 1 C.cm<sup>-2</sup>



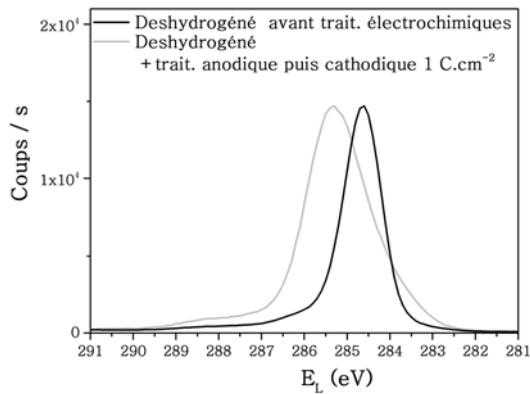
**Figure 4.45** : Courbes *I-V* réalisées en présence de  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$   $5.10^{-3}$  M dans KOH 0,1 M avec une électrode du lot modérément dopé 1déshydrogénée et à la suite de traitements anodiques et cathodiques successifs 1 C.cm<sup>-2</sup>

### iii. Effet sur la chimie de surface

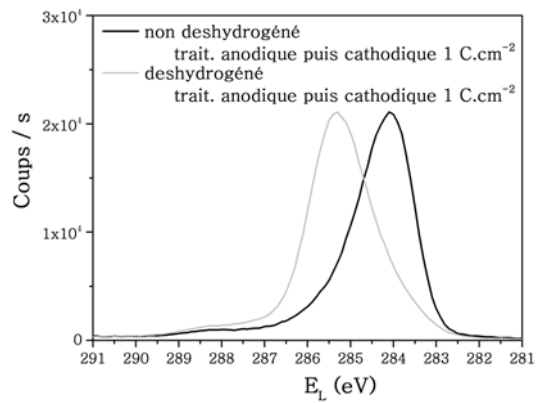
La figure 4.46 donne la superposition des spectres C1s de l'échantillon déshydrogéné avant et après les traitements de fortes intensités. La modification est très importante, notamment à basse énergie, et ne correspond pas à celle observée sur un échantillon non déshydrogéné ayant subi les mêmes traitements (figure 4.47).

Une proposition de déconvolution est donnée dans la figure 4.48, qui met en évidence l'apparition de deux nouvelles composantes ( $C_1$  et  $C_2$ ) par rapport à la déconvolution effectuée sur le même échantillon, mais avant les traitements anodiques et cathodiques. La quantification en surface de l'oxygène ayant rapporté une valeur de l'ordre de 10%, ces composantes ne peuvent correspondre à des «C-O simples liaisons». Situées à 285,2 eV et 284,1 eV, ces deux nouvelles composantes correspondent donc à des liaisons C-C, sans qu'il soit possible pour le moment de les attribuer plus précisément. Il est cepen-

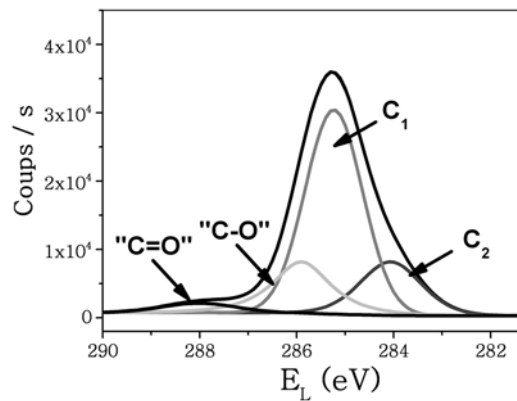
dant clair que les traitements anodiques et cathodiques ont provoqué sur ces échantillons déshydrogénés une très importante modification chimique de la surface, différente de celle obtenue à la suite des mêmes traitements sur des échantillons hydrogénés.



**Figure 4.46 :** Superposition des spectres du C1s d'un échantillon déshydrogéné avant et après traitements électrochimiques



**Figure 4.47 :** Superposition des spectres du C1s d'un échantillon non déshydrogéné ayant subi des traitements électrochimiques et d'un autre échantillon déshydrogéné ayant subi les mêmes traitements



**Figure 4.48 :** Proposition de déconvolution du spectre C1s d'un échantillon du lot modérément dopé déshydrogéné à la suite d'un traitement anodique puis cathodique de charge  $1 \text{ C.cm}^{-2}$

### c. Bilan

Ces travaux réalisés sur des échantillons déshydrogénés ont été riches en enseignements. Premièrement, il a été montré, grâce aux caractérisations électrochimiques, que sur ces échantillons **aucun phénomène d'activation du transfert de charge** avec les deux couples sondes ne peut être obtenu. Parallèlement, **l'écrasement de la pente des  $C^2-V$  n'a pas été observé**, ce qui confirme encore une fois son lien avec le processus d'amélioration du transfert de charge. L'analyse de la chimie de surface par XPS a en outre révélé une évolution complètement différente des surfaces déshydrogénées à la suite des traitements. **L'hydrogène semble avoir un rôle majeur dans la modification des liaisons de surface**, qui entraîne l'activation du transfert de charge. En effet, l'augmentation de la composante relative aux «CHx» paraît être dépendante de la présence d'hydrogène initialement dans le matériau, et non en surface.

Néanmoins, cela ne prouve pas obligatoirement que cet hydrogène soit directement impliqué dans la formation des «CHx». En effet, il faut aussi tenir compte de la reconstruction de surface entraînée par le traitement de désorption. Si sur des surfaces (110), la perte des terminaisons hydrogénées n'entraîne pas de reconstruction (la surface reste 1x1) [25, 26], nos électrodes présentent aussi des faces (111) qui elles subissent une reconstruction de 1x1 en 2x1 [27]. Par conséquent, outre la perte de l'hydrogène en surface et au sein de l'électrode, ce traitement d'exodiffusion a modifié partiellement la chimie de surface de nos échantillons.

Pour résumer, sur ces échantillons déshydrogénés, l'évolution de la chimie superficielle après traitements ne semble pas réunir les conditions nécessaires à l'obtention du processus d'activation du transfert de charge, et notamment la formation de groupements «CHx». L'absence d'hydrogène au sein du matériau peut être responsable de cette situation, mais il faut aussi considérer que la surface sur laquelle ont été effectués les traitements a subi une reconstruction partielle. Quoiqu'il en soit, **l'hydrogène paraît être au coeur du processus que nous décrivons, que ce soit par sa présence dans le matériau, ou par la reconstruction de la surface qu'il génère.**

## V. DISCUSSION

### 1. «Nouvelle couche conductrice de surface»

Ces traitements de fortes intensités ont révélé une modification notable du comportement électrochimique de notre matériau. La réactivité électrochimique est meilleure à la suite des traitements «sévéres» par rapport à la surface «brute de fabrication», qui est pourtant hydrogénée donc très conductrice. Nos traitements semblent donc avoir conduit à la formation d'une **«nouvelle couche conductrice de**

surface» (NCCS), dont les effets sont aussi bons voir meilleurs que ceux de la couche hydrogénée (CCH) initialement présente sur les échantillons. Par ailleurs, nous avons pu en définir deux signatures. Cette couche se signale en effet par l'écrasement des pentes des  $C^2-V$  et par l'augmentation très marquée des groupements «CHx» en surface.

Ce phénomène est original, et très reproductible sur nos échantillons. Il nécessite un traitement anodique d'au moins  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  et son effet est renforcé par un traitement cathodique de même intensité. Les analyses de surface ont révélé que cette nouvelle couche conductrice est obtenue sur une surface oxydée, de forte mouillabilité ( $\theta=20^\circ$ ).

## 2. Situation de nos traitements par rapport à la littérature

L'oxydation de la surface par un traitement anodique est un phénomène connu sur le diamant [16, 28], mais la littérature rapporte différents types de comportement pour une électrode oxygénée, notamment avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Pour de nombreux auteurs, une dégradation du transfert de charge avec ce couple est obtenue lorsque la proportion d'oxygène en surface est en augmentation [7, 1, 10, 11, 12, 6]. Les raisons de cette dégradation sont diverses (répulsion électrostatique de la surface oxydée, oxydation des espèces graphitiques, sites spécifiques en surface liés à l'oxygène) mais l'apport de terminaisons oxygénées est au centre des discussions. Pour d'autres auteurs, comme Goeting et al. [28] et Mc Evoy et al. [8], la réactivité de l'électrode avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  est améliorée à la suite d'anodisations, d'une façon similaire à celle que nous observons avec nos traitements «sévères». Les raisons avancées concernent principalement l'augmentation ou la perte de groupements type «CHx» à la suite des traitements.

Dans notre étude, nous avons observé pour le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ces deux types de comportement. La dégradation de son transfert de charge rapportée par certains auteurs semble correspondre avec les traitements modérés que nous avons présentés au cours du chapitre précédent. Dans notre cas, elle est principalement due à un déplacement positif du  $V_{BP}$ , qui est relatif à l'apport de groupements «simples liaisons C-O». Les traitements «sévères» anodiques puis cathodiques ont quant à eux induit une forte amélioration de la réponse de l'électrode. Sur ce point, nous nous rapprochons ainsi des résultats de Goeting et al. qui font aussi état d'une augmentation des groupements «CHx». Cependant, notre phénomène d'activation a aussi été montré sur une autre couple sonde, chargé positivement, et il est corrélé à un écrasement des pentes des  $C^2-V$ , que nous sommes seuls à rapporter.

D'après nos expériences, cette **nouvelle couche conductrice de surface** semble être obtenue dès le traitement anodique, mais son effet est exalté par un traitement cathodique supplémentaire de même intensité, en ramenant le potentiel de bandes plates près de sa valeur initiale. Ce déplacement négatif de

$V_{BP}$  est lié à la diminution des groupements «C-O-C» au cours du traitement cathodique. Une modification similaire des terminaisons oxygénées à la suite d'un traitement cathodique a d'ailleurs été montrée par Notsu et al. [1]. Dans la littérature, Suffredini *et al.* [19] ont montré une amélioration du comportement de leurs électrodes après un traitement cathodique, avec le couple  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  en milieu acide. Celle-ci est accompagnée d'un déplacement négatif modéré du potentiel de bandes plates. Cependant, un prétraitement anodique effectué dans les mêmes conditions a eu pour conséquence une dégradation de la réponse de l'électrode, ce qui constitue une différence fondamentale avec nos travaux, et ne permet pas de supposer à la création d'une couche conductrice similaire à la notre.

### 3. Rôle des «CHx» et de l'hydrogène

En plus de l'oxydation de la surface, les analyses XPS ont révélé une modification importante de la structure du matériau, et notamment une évolution des liaisons C-C<sub>diam</sub> en «CHx». Ceci constitue une différence importante avec les traitements modérés, dont les effets sont essentiellement limités à une modification des groupements oxygénés. Cependant, le mécanisme à l'origine de la formation de ces groupements «CHx» n'est pas évident, et supposerait un apport d'hydrogène durant le traitement anodique. De plus, cette composante n'est pas uniquement observée lors d'anodisations. Par exemple, à la suite d'un recuit à 400° sous atmosphère non contrôlée, Ferro et al. [16] notent l'accroissement d'une composante située aux alentours de +0,9 eV par rapport au pic principal, en partie relative à des «CHx». Graupner *et al.* [23] mettent en évidence son augmentation à la suite de traitements d'hydrogénation à 800°C et 900°C, sur des surfaces (111) et (100). Cette composante peut donc aussi bien être obtenue par des traitements anodiques que par des traitements physico-chimiques d'intensités bien supérieures. Ainsi, si la composante située la plus proche du pic principal est attribuée à des groupements «CHx», il est nécessaire de la considérer aussi comme **une signature d'une modification importante de la matrice diamant qui ne porte pas sur la création de terminaisons oxygénées** et qui peut correspondre à des phénomènes de reconstruction en surface. La nouvelle couche conductrice de surface (NCCS) que nous avons mis en évidence est donc liée à la présence de terminaisons oxygénées, mais aussi à cette modification importante de la structure du diamant, dont la résultante est l'augmentation d'une composante correspondante à la position énergétique des groupements «CHx».

Concernant l'amélioration de la réactivité électrochimique sur nos surfaces oxydées, il est nécessaire de citer de récents travaux de Ri *et al.* [29, 30]. Ces auteurs ont mis en évidence la formation d'une couche conductrice de surface sur un film de diamant dopé bore (111) oxydé, semblable à celle observée sur une surface hydrogénée [31, 32, 33]. Sa formation nécessite une oxydation de la surface par traite-

ment acide mais aussi un recuit à  $T > 350^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère inerte ou sous vide. Les auteurs avancent l'hypothèse que ce recuit permet une diffusion vers la surface de l'hydrogène contenu dans le sein du matériau, provoquant une modification des liaisons de surface.

Dans notre cas, sur le matériau déshydrogéné, la modification des liaisons de surface à la suite des traitements est très différente, n'apporte pas de groupements «CHx» et aucune activation du transfert de charge n'est observée. Nous avons donc aussi conclu au rôle majeur de cet élément dans la création de notre nouvelle couche conductrice de surface. La combinaison de tous ces résultats permet d'envisager qu'un **phénomène similaire** à celui de Ri et al. peut se produire sur nos surfaces à la suite du traitement anodique de forte intensité. Certains points communs ressortent, dont le **rôle prépondérant de l'hydrogène** et la **présence de faces (111)** sur nos électrodes polycristallines. Si un traitement de recuit sous vide et un traitement anodique de forte intensité ne sont pas directement comparables, on peut noter que compte tenu du dopage important de nos électrodes, des champs électriques intenses sont générés durant les traitements électrochimiques. Ces derniers sont donc potentiellement aussi «aggressifs» que des traitements par plasma.

Enfin, à la suite des traitements «sévères» anodiques puis cathodiques, nous avons relevé deux phénomènes distincts sur les représentations «Mott-Schottky». Premièrement, ces traitements induisent un déplacement opposé du potentiel de bandes plates, positif à la suite du traitement anodique, et négatif après le traitement cathodique. Les causes de ces déplacements ont déjà été décrit, et sont liées à la proportion de groupements «C-O simples liaisons» en surface. Cette évolution du  $V_{BP}$  contribue au phénomène d'activation du transfert de charge, mais nous avons pu conclure qu'il n'en était pas la cause principale. Deuxièmement, le traitement anodique «sévère» provoque un écrasement de la pente des  $C^2-V$ , qui est conservé à la suite du traitement cathodique. Ce phénomène est **caractéristique de l'amélioration de la réponse des électrodes**. A notre connaissance, cette évolution de la pente des  $C^2-V$  n'a pas été rapportée dans la littérature. Puisqu'il n'est pas lié à un effet de la fréquence, cet écrasement suggère une augmentation du nombre d'accepteurs à la surface de nos échantillons à la suite des traitements. Cette augmentation est cohérente avec l'augmentation de la réactivité électrochimique de notre matériau. Cependant, la comparaison des  $\Delta E_p$  des deux couples sondes pour les lots fortement et modérément dopés a montré que le dopage n'a pas d'effet sur le transfert de charge de nos électrodes (cf chapitre II). Par conséquent, il nous faut considérer cet **écrasement des pentes des  $C^2-V$  comme la signature de la création de la «nouvelle» couche conductrice de surface**.

## CONCLUSION

L'étude des traitements électrochimiques de fortes intensités, anodiques et cathodiques, a permis de mettre en évidence un phénomène particulier, très différent de ce que nous avons observé pour les traitements modérés. Ce phénomène s'apparente à la formation d'une **nouvelle couche conductrice de surface**. Celle-ci apparaît dès le traitement anodique, mais l'activation complète de la réponse de l'électrode passe par la mise en oeuvre successive d'un traitement anodique «sévère» puis d'un traitement cathodique de même intensité. Ce dernier traitement induit notamment un déplacement négatif du potentiel de bandes plates, qui participe à l'amélioration du comportement de l'électrode. L'effet cumulé d'un potentiel de bandes plates plus proche des potentiels redox des couples sondes, et la formation de la couche conductrice de surface provoque une nette amélioration du transfert de charge avec les deux couples. La réponse de l'électrode est alors meilleure que sur un matériau «brut de fabrication» hydrogéné.

Au niveau des mesures de capacités interfaciales, nous avons pu définir que cette nouvelle couche conductrice provoque **un écrasement des pentes des  $C^2-V$** . Nous ne pouvons assurer que ce phénomène traduit réellement une augmentation du dopage de l'électrode, mais il est symptomatique de l'activation du transfert de charge. Concernant les effets chimiques des traitements «sévères», les analyses de surface ont permis de mettre en évidence deux phénomènes. Tout d'abord, la surface présente des terminaisons oxygénées, dont la proportion diminue à la suite du traitement cathodique. **La surface est donc oxydée**, et la dépendance du potentiel de bandes plates à la proportion de groupement «C-O simples liaisons» a été de nouveau montrée. Deuxièmement, la formation de la nouvelle couche conductrice superficielle s'accompagne d'une profonde modification de la structure du matériau, dont la signature est **l'augmentation d'une composante dont la position énergétique correspond à celle des groupements «CHx»**. Une reconstruction des liaisons C-C<sub>diam</sub> est envisagée. Enfin, nous avons noté que **l'hydrogène joue un rôle particulier** dans la formation de cette couche. Sa présence au sein du matériau et non en surface est indispensable, et semble permettre la modification des liaisons de surface nécessaire à la création de la nouvelle couche conductrice.

La modification de nos électrodes par deux «catégories» de perturbations, c'est à dire les traitements modérés et sévères, nous a permis de retrouver globalement la **diversité des résultats de la littérature**. Il nous semble donc que cette diversité est liée à la **nature des traitements et à leur intensité**. Grâce à la modulation de l'intensité de nos traitements, nous avons pu en partie retrouver la diversité des résultats de la littérature. De plus, il faut aussi considérer l'hétérogénéité des matériaux utilisés qui peut

participer à cette diversité. Dans notre cas par exemple, cette nouvelle couche conductrice n'a pu être obtenue que sur deux des trois lots d'échantillons, malgré une grande similitude morphologique et chimique.



## Références

- [1] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **492** (Sept., 2000) 31–37.
- [2] S. Ferro and A. De Battisti, "Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrodes" *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 1915–1920.
- [3] P. C. Ricci, A. Anedda, C. M. Carbonaro, F. Clemente, and R. Corpino, "Electrochemically induced surface modifications in boron-doped diamond films: a raman spectroscopy study" *Thin Solid Films* **482** (2005) 311–317.
- [4] T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Ac impedance studies of anodically treated polycrystalline and homoepitaxial boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* **48** (Aug., 2003) 2739–2748.
- [5] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode surfaces by oxygen plasma and anodic polarization" *Electrochemical And Solid State Letters* **2** (Oct., 1999) 522–524.
- [6] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (Sept., 1999) 173–178.
- [7] I. Duo, A. Fujishima, and C. Comninellis, "Electron transfer kinetics on composite diamond (sp<sup>3</sup>)-graphite (sp<sup>2</sup>) electrodes" *Electrochemistry Communications* **5** (Aug., 2003) 695–700.
- [8] J. P. McEvoy and J. S. Foord, "Direct electrochemistry of blue copper proteins at boron-doped diamond electrodes" *Electrochimica Acta* **50** (May, 2005) 2933–2941.
- [9] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutierrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, "Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an x-ray photoelectron spectroscopy study" *Diamond and Related Materials* **9** (2000), no. 3-6, 390–396.
- [10] I. Duo, C. Levy-Clement, A. Fujishima, and C. Comninellis, "Electron transfer kinetics on boron-doped diamond part i: Influence of anodic treatment" *Journal of Applied Electrochemistry* **34** (2004) 935–943.
- [11] M. C. Granger and G. M. Swain, "The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes" *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999) 4551–4558.
- [12] A. E. Fischer, Y. Show, and G. M. Swain, "Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources" *Analytical Chemistry* **76** (2004) 2553–2560.
- [13] H. Girard, N. Simon, D. Ballutaud, M. Herlem, and A. Etcheberry, "Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes" *Diamond and Related Materials* **16** (Feb., 2007) 316–325.

- [14] G. Pastor-Moreno and D. J. Riley, "Electrochemical studies of moderately boron doped polycrystalline diamond in non-aqueous solvent" *Electrochimica Acta* 47 (June, 2002) 2589–2595.
- [15] T. N. Rao, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Band-Edge Movements of Semiconducting Diamond in Aqueous Electrolyte Induced by Anodic Surface Treatment" *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999), no. 2, 680–684.
- [16] S. Ferro, M. Dal Colle, and A. De Battisti, "Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes" *Carbon* 43 (2005) 1191–1203.
- [17] C. H. Goeting, F. Marken, A. R. Osborn, R. G. Compton, and J. S. Foord, "Surface modification of chemical vapor deposited diamond induced by power ultrasound: An x-ray photoelectron spectroscopy study" *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (2001), no. 7, E29–E31.
- [18] L. Y. Ostrovskaya, A. Dementiev, I. Kulakova, and V. Ralchenko, "Chemical state and wettability of ion-irradiated diamond surfaces" *Diamond and Related Materials* 14 (2005), no. 3-7, 486–490.
- [19] H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. S. Machado, R. C. Rocha-Filho, and L. A. Avaca, "Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment" *Electrochimica Acta* 49 (Sept., 2004) 4021–4026.
- [20] M. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. Koppang, J. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. Strojek, and G. Swain, "Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes" *Analytical Chemistry* 72 (2000), no. 16, 3793–3804.
- [21] N. Simon, D. Ballutaud, M. Herlem, and A. Etcheberry, "Influence of hydrogen plasma treatment on electrochemical behavior of moderately and highly boron doped diamond electrodes" *Diamond and Related Materials* 13 (2004), no. 4-8, 1050–1053.
- [22] N. Simon, H. Girard, D. Ballutaud, S. Ghodbane, A. Deneuve, M. Herlem, and A. Etcheberry, "Effect of h and o termination on the charge transfer of moderately boron doped diamond electrodes" *Diamond and Related Materials* 14 (2005), no. 3-7, 1179–1182.
- [23] R. Graupner, F. Maier, J. Ristein, L. Ley, and C. Jung, "High-resolution surface-sensitive c 1s core-level spectra of clean and hydrogen-terminated diamond (100) and (111) surfaces" *Physical Review B* 57 (May, 1998) 12397–12409.
- [24] D. Ballutaud, N. Simon, H. Girard, E. Rzepka, and B. Bouchet-Fabre, "Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface" *Diamond and Related Materials* 15 (2006), no. 4-8, 716–719.
- [25] K. Bobrov, H. Shechter, A. Hoffman, and M. Folman, "Molecular oxygen adsorption and desorption from single crystal diamond (1 1 1) and (1 1 0) surfaces" *Applied Surface Science* 196 (Aug., 2002) 173–180.

- [26] F. Maier, R. Graupner, M. Hollering, L. Hammer, J. Ristein, and L. Ley, “The hydrogenated and bare diamond (110) surface: a combined leed-, xps-, and arpes study” *Surface Science* **443** (Dec., 1999) 177–185.
- [27] R. Klauser, J.-M. Chen, T. J. Chuang, L. M. Chen, M. C. Shih, and J. C. Lin, “The interaction of oxygen and hydrogen on a diamond c(111) surface: a synchrotron radiation photoemission, leed and aes study” *Surface Science* **356** (June, 1996) L410–L416.
- [28] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutierrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, “Boron-doped diamond electrodes: Growth, surface characterisation and sono-electrochemical applications” *New Diamond And Frontier Carbon Technology* **9** (1999), no. 3, 207–228.
- [29] S. G. Ri, D. Takeuchi, C. E. Nebel, N. Tokuda, Y. Yamazaki, S. Yamasaki, and H. Okushi, “Surface electronic properties on boron doped (111) cvd homoepitaxial diamond films after oxidation treatments” *Diamond And Related Materials* **16** (Apr., 2007) 831–835.
- [30] S.-G. Ri, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Yamasaki, H. Okushi, B. Rezek, and C. E. Nebel, “Surface conductive layers on oxidized (111) diamonds” *Applied Physics Letters* **87** (2005) 262107/1–262107/3.
- [31] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Resistivity of chemical vapor deposited diamond films” *Applied Physics Letters* **55** (1989), no. 10, 975–977.
- [32] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, “Origin of surface conductivity in diamond” *Physical Review Letters* **85** (Oct., 2000) 3472–3475.
- [33] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond” *Applied Physics Letters* **55** (Oct., 1989) 1391–1393.





## CONCLUSION GÉNÉRALE



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le contrôle et la reproductibilité des surfaces, «brutes de fabrication» ou modifiées, ont constitué une des priorités de ce travail de thèse. L'accent a été mis tout au long de l'étude sur l'accumulation de données, afin d'estimer une éventuelle dispersion des résultats. Dans ce sens, une attention particulière a été portée sur les échantillons «bruts de fabrication», afin d'en maîtriser les caractéristiques initiales. Celles-ci se sont avérées être suffisamment proches et homogènes sur les différents lots pour permettre d'engager l'étude proprement dite sur l'effet des traitements. Les conditions de préparation des échantillons et les conditions d'analyses ont aussi été l'objet d'une attention poussée, comme en témoigne l'estimation des effets de la contamination carbonée sur les analyses XPS. Ce travail systématique nous permet d'assurer une cohérence aux résultats que nous présentons dans ce manuscrit dont les grandes tendances sont résumées ci-dessous.

Nous avons pu corréler les effets de traitements électrochimiques sur la réactivité des électrodes avec la chimie de surface de notre matériau diamant dopé au bore. Notre recherche s'est articulée autour de l'intensité des traitements électrochimiques, en contrôlant à la fois la densité de courant utilisée et la charge coulométrique engagée. Grâce à cette double approche, il a été mis en évidence que l'oxydation de la surface du diamant par des traitements anodiques peut conduire à des phénomènes très différents, voire donner lieu à des réactivités opposées. L'analyse conjuguée des données électrochimiques ( $I-V$  et  $C-V$ ), et des analyses chimiques de la surface par XPS et angle de contact s'est révélée particulièrement adaptée et nous a permis de définir trois zones d'anodisation conduisant à des modifications superficielles contrastées.

La première zone correspond à des densités de courant et des quantités de charges faibles ( $j_a=0,1$  à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $Q_a < 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). La mouillabilité du matériau y augmente de façon importante à cause de la formation de groupements oxygénés très polaires, de type carbonyles et carboxyliques, identifiés par XPS. La particularité de cette gamme de traitement provient du fait que les modifications en surface se font à taux d'oxygène constant, ce qui traduit principalement une évolution des terminaisons oxygénées préexistantes et non une oxydation globale de la surface. La réactivité de l'électrode est alors légèrement améliorée, du fait d'un déplacement négatif du  $V_{BP}$  qui optimise le recouvrement énergétique entre la bande de valence du diamant et les niveaux d'énergie des couples *redox*. Dans cette zone d'évolution de la surface, nos travaux montrent la persistance de la couche conductrice de surface (CCH), sur laquelle un effet bénéfique des nouvelles terminaisons oxygénées n'est pas exclu.



La deuxième zone d'anodisation particulière est relative à des densités de courant et des quantités de charge moyennes ( $j_a = 0,1$  à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $Q_a = 10\text{-}200 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Dans cette gamme de perturbation, une perte de la conductivité superficielle des électrodes relative à l'oxydation «généralisée» de la surface est observée. La couche conductrice de surface disparaît, et le potentiel de bandes plates est déplacé positivement. C'est dans cette zone que la mouillabilité de la surface atteint son maximum. La surface est alors réellement «C-O», au sens de la littérature, avec une conductivité dégradé.

Enfin une troisième zone originale de traitement électrochimique correspondant à des densités de courant et des quantités de charges importantes ( $j_a = 0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $Q_a = 1 \text{ C.cm}^{-2}$ ) a été révélée. Ces conditions de traitement génèrent une surface à nouveau conductrice. La réactivité importante de la surface est d'autant plus grande qu'un traitement cathodique mettant en jeu les mêmes densités de courant est appliqué à la suite de l'anodisation. Cette dernière zone est très intéressante car les modifications de surface induites conduisent à une réactivité électrochimique meilleure que celle relative à la couche conductrice «C-H» des échantillons «bruts de fabrication». Les analyses par XPS et les mesures d'angle de contact nous ont cependant permis d'établir avec certitude que la surface est oxydée. Ce phénomène nous amène à suggérer la création d'une «nouvelle couche conductrice de surface» (NCCS). L'origine de cette conductivité, bien que non élucidée, semble être associée à une reconstruction en surface dont la signature est l'augmentation d'une composante dont l'énergie correspond à des groupements «CHx» et à la présence d'hydrogène au sein du matériau. Elle se signale en outre par un écrasement des pentes des  $C^2-V$ .

Nous avons également noté que l'analyse des mesures de capacités est un excellent outil dans cette étude car la signature capacitive des trois zones particulières de modification de la surface est singulière. En effet, l'allure des courbes  $C^2-V$  est caractéristique de chacune de ces zones : dans le premier cas un déplacement parallèle et négatif de la représentation de Mott-Schottky est observé, dans le second le déplacement est toujours parallèle mais positif et enfin dans le troisième cas un écrasement notable de la pente apparaît. En outre, grâce à l'accumulation d'analyses de surface par XPS, nous avons constaté que le déplacement du  $V_{BP}$  est fortement dépendant de la proportion en surface de groupements «C-O simple liaison». Cette distinction est originale au regard de la littérature qui assimile l'augmentation du potentiel de bandes plates à un accroissement global de la proportion de terminaisons «C-O», tous types de liaisons confondus.

L'étude conjuguée de la réactivité électrochimique en présence des deux couples «sonde» est également très intéressante dans ce travail. La réactivité du couple  $\text{Ce}^{3+/4+}$  apparaît fortement liée à la position de la bande de valence. En effet, lorsque l'on considère le diagramme énergétique du matériau,

l'évolution du transfert de charge de ce couple correspond directement au recouvrement énergétique entre la bande de valence et les niveaux d'énergie du couple. Le couple  $\text{Ce}^{3+/4+}$  est en quelque sorte «révélateur» du caractère semiconducteur des électrodes de diamant dopé au bore. Au contraire, le système  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  est plus sensible à la chimie de surface, comme le suggère la littérature. Sa réactivité est plus spécifique à la présence d'états de surface. Cependant, contrairement à ce qui est couramment souligné par certains auteurs, nous n'avons jamais noté d'effets de répulsion électrostatique entre le couple et la surface. En conséquence, la combinaison des informations issues de ces systèmes *redox* est très pertinente. Pour répondre à notre préoccupation concernant l'utilisation des concepts classiques de l'électrochimie sur semiconducteur pour le diamant, il apparaît que concernant les mesures de capacités interfaciales et la réponse électrochimique en présence de  $\text{Ce}^{4+/3+}$ , ces concepts semblent s'appliquer. Toutefois, les réponses *I-V* symétriques et le comportement du second système sonde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  rappellent que ce matériau grand gap présente un caractère «double» à la fois semiconducteur et métallique.

La création de la «nouvelle couche conductrice superficielle» à la suite des traitements anodiques sévères s'inscrit dans une préoccupation très actuelle sur l'oxydation des surfaces de diamant. Nos travaux ont contribué à prouver que la présence de terminaisons «C-O» sur une surface n'est pas incompatible avec une bonne conductivité des électrodes. La question des effets supplémentaires induit par des traitements oxydants puissants reste néanmoins ouverte. Nous avons montré le rôle central de l'hydrogène dans le processus de formation de notre nouvelle couche conductrice, rôle aussi relevé par de nombreux auteurs. La comparaison avec l'effet des terminaisons C-H sur une électrode «brute de fabrication» s'impose naturellement. Sur ces électrodes hydrogénées, la conductivité exceptionnelle est principalement liée à l'affinité électronique négative du matériau. Dans la suite de notre étude, il serait intéressant d'effectuer cette mesure d'affinité électronique, afin de savoir si la formation de notre couche conductrice est basée sur un phénomène comparable. De plus, une mesure de la conductivité superficielle de la surface confirmerait le phénomène que nous présentons. Enfin, le même type de traitements pourrait être effectué sur des échantillons monocristallins afin de déterminer l'influence des joints de grain et de l'orientation cristallographique sur ce phénomène.

L'approche que nous avons adoptée en basant notre étude sur la modulation de l'intensité des traitements électrochimique a montré son originalité et son intérêt dans les résultats que nous avons obtenus, qui recouvrent finalement une grande partie de la dispersion observée dans la littérature. L'accumulation de nombreuses analyses par XPS nous a permis de préciser le rôle de nombreux groupements de surface dans la réactivité des électrodes. Nous avons pu définir que la modification de la réactivité des

électrode à la suite d'un traitement oxydant dépendait essentiellement de la nature de l'oxygène apporté et non de sa proportion. Enfin, le couplage XPS-Angle de contact-Electrochimie a montré sa pertinence dans l'amélioration des connaissances sur le transfert de charge des électrodes de diamant dopé au bore.

## ANNEXES EXPÉRIMENTALES



## SUPPLÉMENTS XPS AU CHAPITRE II

### 1. Déconvolution des spectres C1s des échantillons «bruts de fabrication»

#### a. Lot modérément dopé 1

*i. Sans pollution*



Composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Proportion
Pic 1	283,1	1,15	1,5 %
Matrice diamant (pic 2)	284,0	0,60	71 %
Pic 3	284,6	0,90	14 %
Pic 4	285,8	1,60	12 %
Pic 5	287,6	1,10	> 1 %
Pic 6	288,6	1,10	0,5 %

**Figure A.1** : Proposition de déconvolution du spectre du C1s pour le lot modérément dopé 1

ii. Avec pollution



**Figure A.2** : Déconvolution de spectre du carbone 1s du lot modérément dopé 1 en tenant compte de la pollution



**Figure A.3** : Agrandissement de la figure 2

	Energie de liaison (ev)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Quantification
Pic 1 (diamant)	284	0,6	71,5 %
Pic 2 (diamant)	284,5	0,9	15 %
Pic 3 (diamant)	286,1	1,2	4,5 %
Pic 4 (diamant)	288	1,3	1 %
Pic 5 (diamant)	283,2	1	1,5 %
Pic 1' (pollution)	285,4	1,2	4 %
Pic 2' (pollution)	286,8	2	2 %
Pic 3' (pollution)	289,5	1,5	0,5 %

**Tableau 4.1** : Description des composantes du pic C1s pour le lot modérément dopé 1

## b. Lot fortement dopé 1

### i. Sans pollution



Composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Proportion
Pic 1	283,0	1,15	2 %
Matrice diamant (pic 2)	283,9	0,60	64 %
Pic 3	284,5	0,90	22 %
Pic 4	285,5	1,60	10 %
Pic 5	287,6	2,10	> 1 %
Pic 6	288,7	1,10	> 1 %

**Figure A.4 :** Proposition de déconvolution du spectre du C1s pour le lot fortement dopé 1



ii. Avec pollution



**Figure A.5 :** Déconvolution de spectre du carbone 1s du lot fortement dopé 1 en tenant compte de la pollution



**Figure A.6 :** Agrandissement de la figure 5

	Energie de liaison (ev)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Quantification
Pic 1 (diamant)	283,9	0,6	57 %
Pic 2 (diamant)	284,5	1,2	32 %
Pic 3 (diamant)	286	1,2	3,5 %
Pic 4 (diamant)	288,7	1	1 %
Pic 5 (diamant)	282,7	1,1	1,5 %
Pic 1' (pollution)	285,4	1,2	3 %
Pic 2' (pollution)	286,8	2,2	1,5%
Pic 3' (pollution)	289,5	1,5	0,5 %

**Tableau 4.2 :** Description des composantes du pic C1s pour le lot fortement dopé 1

**c. Lot fortement dopé 2***i. Sans pollution*

Composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Proportion
Pic 1	283,1	1,4	2,5 %
Matrice diamant (pic 2)	283,9	0,70	62 %
Pic 3	284,5	0,80	17,5 %
Pic 4	285,7	1,40	17 %
Pic 5	287,3	2,10	1 %

**Figure A.7** : Proposition de déconvolution du spectre du C1s pour le lot fortement dopé 2

ii. Avec pollution



**Figure A.8 :** Déconvolution de spectre du carbone 1s du lot fortement dopé 2 en tenant compte de la pollution



**Figure A.9 :** Agrandissement de la figure 8

	Energie de liaison (ev)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Quantification
Pic 1 (diamant)	283,9	0,6	60 %
Pic 2 (diamant)	284,5	0,9	20,5 %
Pic 3 (diamant)	286	1,5	5,5 %
Pic 4 (diamant)	288,3	1	3 %
Pic 5 (diamant)	283,1	1,2	2 %
Pic 1' (pollution)	285,3	1,2	5,5 %
Pic 2' (pollution)	286,7	2,2	2,5 %
Pic 3' (pollution)	289,4	1,5	1 %

**Tableau 4.3 :** Description des composantes du pic C1s pour le lot fortement dopé 2

## COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES ÉLECTRODES EN PRÉSENCE DE $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ EN MILIEU BASIQUE

### a. Lot modérément dopé 1

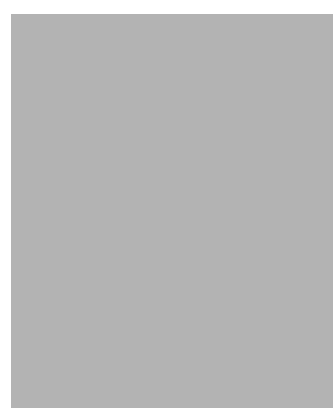
Pour les  $I$ - $V$  réalisées en présence du couple redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , une valeur moyenne de 0,65 V



---

**Figure A.10** : Courbe  $I$ - $V$  du lot modérément dopé 1 en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M dans KOH 0,1 M

---



---

**Figure A.11** : Dispersion des valeurs du  $\Delta E_p$  du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu basique pour LMD1

---

pour le  $DE_p$  a été mesurée, avec pour ce couple une dispersion plus importante, allant de 0,44 V à 0,85 V (figure 11).

### b. Lot fortement dopé 1

En présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu basique, le lot fortement dopé 1 possède un  $DE_p$  moyen de 0,60 V, comme le rapportent les figures 12 et 13. Comme pour le lot modérément dopé, la dispersion autour de cette valeur moyenne est plus importante que dans le cas du cérium.

### c. Lot fortement dopé 2

Les caractéristiques  $I$ - $V$  du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu basique avec le lot fortement dopé 2 sont rapportées dans les figures 14 et 15. Un  $DE_p$  moyen égal à 0,65 V a été rapporté, avec une dispersion autour de cette valeur moins importante que pour les deux lots précédents.



---

**Figure A.12** : Courbe  $I$ - $V$  du lot fortement dopé 1 en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ M}$

---



---

**Figure A.13** : Dispersion des valeurs du  $\Delta E_p$  du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu basique pour LFD1

---



---

**Figure A.14** : Courbe  $I$ - $V$  du lot fortement dopé 2 en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ M}$

---



---

**Figure A.15** : Dispersion des valeurs du  $\Delta E_p$  du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en milieu basique pour LFD2

---



Lot	$J_a$ moyen (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_c$ moyen (mA.cm <sup>-2</sup> )
LMD1	200	-200
LFD1	300	-200
LFD2	400	-300

**Figure A.16 :** Superposition des  $I$ - $V$  obtenues pour les trois lots en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $5.10^{-3}\text{M}$  dans KOH 0,1 M



## PRÉPARATION DES ÉLECTRODES

Afin de pouvoir utiliser nos échantillons en tant qu'électrode, nous avons dû procéder à un montage décrit dans la figure 17 qui s'apparente à un «bouton». Le but de ce montage en bouton des échantillons est de ne mettre en contact avec l'électrolyte que la surface du matériau, à savoir le film de diamant. Le contact électrique, ohmique, est pris à l'arrière de l'échantillon, sur le substrat en silicium, fortement conducteur. Ce contact, tout comme le silicium, est alors isolé de l'électrolyte par une résine époxy.



**Figure A.17** : Schéma explicatif d'un bouton-électrode

*Description du montage* : Un eutectique d'aluminium / gallium est déposé à l'arrière de l'électrode, sur le silicium gratté au préalable à l'aide d'une pointe diamant. Un fil d'or est collé sur celui-ci grâce à de la laque d'argent, afin d'assurer un contact ohmique. Le semiconducteur et le fil d'or collé sont insérés dans un bouton en Téflon dans lequel on coule de la *résine 3M* : résine époxyde, diéthylènetriamine, polyamidoamine. La résine se polymérise pendant 24 heures. Par la suite, la seconde partie du bouton, cette fois métallique, est fixée, grâce à de la colle *Araldite*, composée d'un durcisseur et d'une résine. Cette colle se polymérise rapidement (environ 20 minutes). Une fois le bouchon collé, de la laque d'argent est appliquée sur le bout du support, où le fil d'or sort, afin de consolider le contact. Ainsi, l'électrode de travail est prête à être fixée sur un support et à être insérée dans une cellule.

Ce montage des échantillons en bouton-électrode est effectué dans l'équipe de travail depuis de nombreuses années, et n'a jamais suscité le moindre problème. L'exposition des surfaces à différents produits chimiques (résine, solvants, etc.) est évidemment prise en compte, mais sur les matériaux usuellement étudiés dans l'équipe, un décapage-polissage de la surface à l'aide d'une solution fortement oxydante de brome permet d'éliminer les couches de surface potentiellement altérées, et de retrouver une surface initiale.



Cependant, avec les films de diamant, la problématique est différente. En effet, comme le montre la figure 18, l'utilisation d'une telle solution oxydante modifie irrémédiablement la surface du diamant, et notamment les terminaisons du film (augmentation de la composante vers 288 eV et augmentation de la composante à 286 eV, toutes deux liées à des groupements oxygénés). Par ailleurs, au delà de la modification potentielle des terminaisons par des solutions nettoyantes, il est primordial de s'assurer qu'aucune trace de résine ne subsiste en surface. En effet, ces résines étant à base de polymères, elles peuvent représenter une autre source de contamination carbonée très importante.



---

**Figure A.18** : Superposition des spectres C1s d'une surface de diamant avant et après nettoyage au brome

---

Il a donc été nécessaire d'effectuer une série de tests afin de pouvoir déterminer quel procédé était le plus à même de pouvoir nettoyer la surface du film de diamant après le processus de montage, sans modifier les terminaisons hydrogénées, tout en s'assurant de l'efficacité du nettoyage. Ces tests ont été réalisés en comparant l'allure du spectre du C1s avant et après l'utilisation des solutions nettoyantes, ainsi qu'avant et après le montage en bouton du même échantillon (figure 19). Il apparaît d'après l'étude des spectres que le trempage dans l'eau de javel et le polissage dans le brome/méthanol modifient l'allure du spectre du C1s avec une augmentation sensible de la composante à 286 eV. Ces procédés de nettoyage de la surface sont donc à éviter dans le cadre de cette étude. Les trempages dans le brome/méthanol (2 %) ne semblent pas avoir d'effet sur la surface. Cependant, au vu de l'effet de la solution de brome lors d'un polissage, cette méthode peut paraître risquée. Au final, l'utilisation de trichloroéthylène semble être le plus adéquat, car ce solvant ne modifie pas l'allure du spectre du carbone 1s.

L'effet de ce solvant sur le nettoyage de la résine a donc été testé. Les superpositions des spectres du C1s avant et après le montage en bouton sont données dans la figure 20. Le nettoyage de la surface par le trichloroéthylène paraît efficace, avec une très bonne superposition des deux spectres. Ce solvant paraît donc être non-agressif pour la surface, n'engendrant pas de modifications chimiques des terminaisons, et efficace pour ôter les traces de résine.

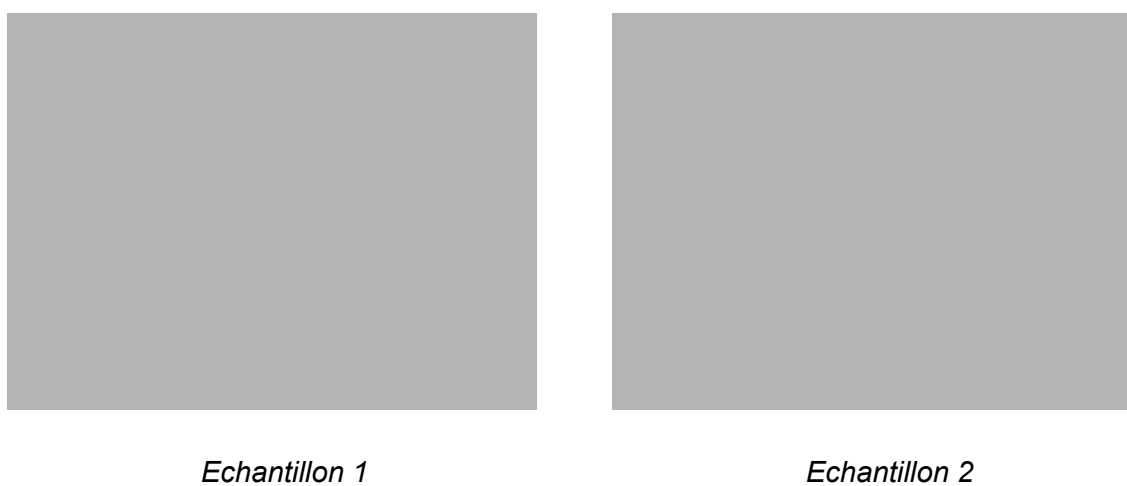
Cette étude minutieuse de la préparation des échantillons a été primordiale pour les travaux présentés dans ce manuscrit. Ils ont tout d'abord été réalisés pour s'assurer que la surface du diamant ne subissait pas d'altération durant le processus de montage en bouton, et donc que les surfaces initiales étudiées par électrochimie étaient effectivement les mêmes qu'avant montage. Mais cette étude a par



---

**Figure A.19** : Etude par XPS de l'effet des nettoyages sur l'allure du spectre du C1s

---



---

**Figure A.20** : Spectres C1s de deux échantillons avant et après montage en bouton et nettoyage

---

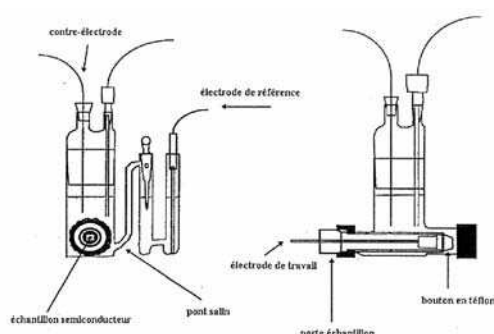
ailleurs permis de mettre en évidence une spécificité très importante de l'étude par XPS d'une surface telle que le diamant. En effet, cette étude étant réalisée principalement à partir des spectres du carbone 1s, l'effet d'une contamination (ici par une résine) est extrêmement importante, et peut assurément fausser les résultats. Il a été montré par la superposition des spectres que des traces de résine en surface altérerait l'allure du spectre du carbone 1s, avec notamment l'élargissement du pic principal, sans pour autant présenter une signature de pollution clairement identifiable et décorrélable. La plus grande prudence est alors nécessaire lors de l'étude de tels spectres, qui nécessite la maîtrise parfaite des conditions de préparation des échantillons.

## DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

### Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre et comprend une arrivée d'azote pour dégazer l'électrolyte (pour neutraliser les couples rédox liés à  $O_2$ ) et d'un pont pour assurer la liaison entre électrolyte et le bain (ici de  $K_2SO_4$ ).

Elle est munie d'un montage direct de 3 électrodes (figure 21)



**Figure A.21** : Exemple de cellule électrochimique

- Electrode de référence : au Sulfate Mercureux (ESM) plongée dans une solution de  $K_2SO_4$  saturée. ( $E^\circ_{ESM}=+0,64$  V/ENH)
- Electrode de travail : constituée d'un semiconducteur monté sur un support de téflon
- Contre-électrode (CE) : une électrode de platine.

### Solutions utilisées :

$H_2SO_4$  0,5 M à partir d'une solution concentrée à 95% Prolabo

$Ce^{4+/3+}$  Sulfate hydrate salts Aldrich

$Fe(CN)_6^{3-/4-}$  à partir de sels de potassium  $K_4Fe(CN)_6$  et  $K_3Fe(CN)_6$  Merck



# ANNEXES THÉORIQUES



# HISTORIQUE DE LA SYNTHÈSE DU DIAMANT

## 1. Découverte de la composition du diamant

Pline l'Ancien dans son «Histoire de la Nature» déclare que le diamant non seulement résiste à l'action du feu, mais que les plus hautes températures ne parviennent même pas à le «chauffer». Ce n'est qu'en 1609 que Boède de Boot soupçonna que ce minéral pouvait être inflammable. Au milieu du XVII<sup>ème</sup>, le savant anglais Boyle démontra que le diamant «disparaissait» sous l'influence d'une grande chaleur. En 1694, Cosme III, grand duc de Toscane, fit soumettre un diamant à l'épreuve du feu en employant comme source de chaleur les rayons du soleil concentrés à l'aide d'un miroir concave. D'autres expériences suivirent avec les mêmes résultats. Ainsi, au début du XVIII<sup>ème</sup> siècle, il était établi que le diamant pouvait se consumer sous une très forte chaleur. Cependant, ce n'est qu'en 1772 que Lavoisier montra que le diamant ne pouvait s'évaporer à haute température qu'en présence de l'air (O<sub>2</sub>). Il découvrit aussi que la dissolution des produits de combustion du diamant avec du lait de chaux provoquait la formation de carbonate de calcium, comme avec le charbon. Puis, en 1797, S. Tennat montra que les masses de carbonates de calcium obtenus avec du diamant ou du graphite étaient identiques. Il établit ainsi que le diamant n'était qu'une autre forme de cristallisation du carbone, à l'instar du graphite.

## 2. Les premières synthèses

Les premières expériences scientifiques sur la synthèse du diamant remontent au XIX<sup>ème</sup> siècle : Ganai et Ganiard de la Tour, dès 1828, auraient fait une première expérience de synthèse à partir du sulfure de carbone. Au microscope apparaissent de petits cristaux qui ressemblent à des octaèdres obtenus par «volatilisation lente produite dans un courant d'induction». En 1880, le chimiste écossais J. Hannay est l'un des premiers à avoir affirmé avoir synthétisé du diamant. Pour cela, il chauffa sous pression des produits organiques renfermant du carbone en présence de métaux alcalins. Cependant, dans les conditions de pressions et de température de l'expérience, ce matériau n'est pas stable. Sur les très nombreuses expériences qu'il effectua, seulement trois d'entre elles approchèrent le succès. Les quelques cristaux obtenus ont été analysés en 1943 par diffraction des rayons X et ont confirmé qu'il s'agissait bien de diamant, de type II (c'est à dire exempts d'impuretés d'azote, rares dans la nature). En 1893, Henri Moissan, lauréat du Prix Nobel de chimie en 1906, annonce avoir obtenu du diamant par une autre méthode. Le procédé consiste à emprisonner le liquide à cristalliser (contenant du fer et du



carbone) dans une enveloppe de fonte solide obtenue par un brusque refroidissement; car celle-ci en se solidifiant augmente de volume, augmentant ainsi la pression dans l' «autocreuset». Le concept était de reproduire en laboratoire les conditions qui prévalaient il y a deux milliards d'années dans les profondeurs du manteau terrestre supérieur, là où le diamant naturel est né. Ces conditions extrêmes permettent une cassure puis un réarrangement des liaisons carbone-carbone, de  $sp^2$  (graphite) vers  $sp^3$  (diamant), le fer servant à réduire l'énergie nécessaire pour casser les liaisons fortes. Là encore, les résultats sont controversés, les cristaux microscopiques étant à l'époque mal caractérisés. Cependant, son nom sera donné à la Moissanite, nouvelle imitation du diamant. Environ 20 ans plus tard, C. Parsons analysa les travaux de Hannay et Moissan, et conclut au caractère occasionnel de la synthèse du diamant par ces méthodes. Bien que peu probantes, ces premières tentatives de synthèse mirent en évidence la nécessité d'une pression et d'une température très élevées.

Ainsi, ce n'est qu'au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle que les premières synthèses contrôlées de diamant furent effectuées. En 1953, les ingénieurs de la société *ASEA* en Suède effectuèrent pour la première fois une conversion de graphite en diamant, en utilisant un solvant métallique, grâce à un générateur de hautes pressions (90000 bars). Cependant, pour des raisons de stratégie industrielle, cette réussite ne fut pas divulguée. Ce n'est que deux ans plus tard, en 1955, qu'une équipe d'ingénieurs de *General Electric* annoncèrent la synthèse de diamant, par la même méthode, grâce eux aussi à un générateur de hautes pressions, découlant des travaux de P. Bridgman sur les hautes pressions, Prix Nobel de physique en 1946. Cette synthèse, qui nécessita de Hautes Pressions (7Gpa) et de Hautes Températures (1600°C), fut nommée HPHT, et a depuis été améliorée, notamment grâce à l'ajout de catalyseurs. Des macro-cristaux de plusieurs carats (1 carat = 0.2 g) sont aujourd'hui couramment produits pour des applications en électronique, par exemple par les japonais *Sumitomo Electric*, les américains *General Electric* ou les sud-africains *De Beers*, ces derniers détenant le record du plus gros cristal, avec une «pierre» de 34 carats.

### 3. Le développement des films de diamant par croissance CVD

A température et pression ambiantes, le diamant est dit méta-stable, car dans ces conditions, la vraie phase stable du carbone cristallin est le graphite. Cependant, la transition entre ces deux phases s'effectuant à l'échelle géologique, ce matériau peut être considéré comme stable à l'échelle humaine. Néanmoins, cette constatation donna l'idée aux physiciens que si il était produit du graphite à partir d'atomes dispersés de carbone, une faible quantité de diamant pourrait être aussi obtenue. Ainsi, il serait possible de s'affranchir des températures et des pressions élevées nécessaires à la synthèse du diamant naturel et industriel (procédé HPHT).

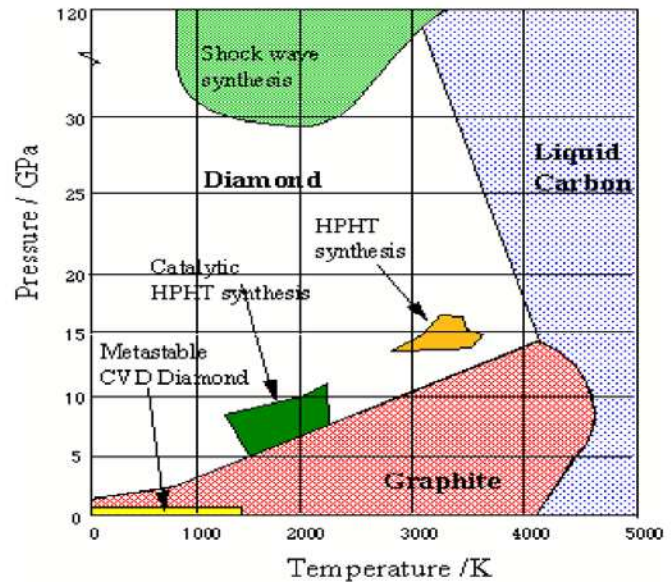


Figure A.1 : Diagramme de phase du carbone

Par conséquent, les précurseurs de cette méthode ont tout d'abord cherché à déterminer les conditions de température et de pression où l'énergie du diamant est la plus proche de celle du graphite. Dans les années 1950, le physicien américain P. Bridgman postula que cette région se situait à basse pression ( $10^3$ - $10^4$  pa) et température modérée (700-900 °C) (voir figure 1.)

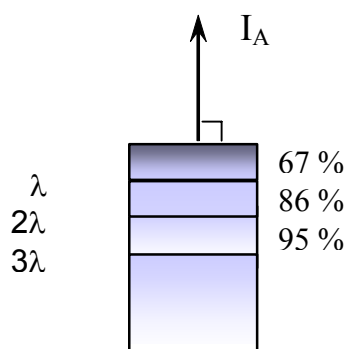
En 1958, W. Eversole, de la société Union Carbide, fut le premier à obtenir une couche polycristalline de carbone de structure proche de celle du diamant (liaisons  $sp^2/sp^3$ ), en décomposant thermiquement du méthane en présence d'hydrogène. Le procédé fut breveté en 1958 mais la croissance était cependant très lente et la production de graphite trop importante. Les travaux de recherche furent alors réduits par les américains. Dans le même temps, MM. Deryaguin et Spitsyn, de l'Institut de Chimie Physique de Moscou, obtinrent le même succès (en 1956) et l'Union Soviétique décida, à la différence des américains, de poursuivre les travaux afin d'améliorer le procédé. Ainsi, après 20 années de recherche, ils purent accélérer la vitesse de croissance d'un facteur 1000 et, en utilisant de l'hydrogène atomique comme solvant du graphite résiduel, ils obtinrent du diamant pur. Ces travaux furent publiés dès le début des années 1980, indiquant le succès d'une croissance homo-épitaxiale (diamant sur diamant) d'un film monocristallin. A la suite de cette annonce, des travaux de recherche furent initiés au Japon, au sein du NIRIM (National Institute of Research in Inorganic Materials). En 1982, S. Matsumoto mit au point une technique de dépôt de couches minces CVD assistée par filament chaud

(HFCVD), qui consistait en une dissociation thermique d'un mélange de  $H_2/CH_4$  au voisinage d'un métal réfractaire chauffé par effet Joule vers  $2000^\circ C$ . En 1983, M. Kamo proposa une technique CVD assistée par plasma micro-onde (MPCVD), où la dissociation des espèces était assurée par une excitation électromagnétique. Ces deux techniques ont permis une recherche intensive sur la synthèse du diamant, à la fois au Japon, aux Etats-Unis et en Europe, afin de comprendre les mécanismes de croissance de ce matériau dont les applications potentielles industrielles et militaires sont multiples. Grâce à la technique CVD, il est maintenant possible de synthétiser du diamant sous la forme de films, rubans, fibres, poudres, ce qui constitue un avantage indéniable sur le diamant naturel ou synthétisé par HPHT.

## GÉNÉRALITÉS SUR L'ANALYSE CHIMIQUE DE SURFACE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)

### 1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ou XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons-X appelée en anglais XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée dans les années 1950 par l'équipe du professeur K. Siegbahn qui fut consacré par le prix Nobel de physique en 1981. L'analyse XPS résulte d'une interaction entre un photon d'énergie  $h\nu$  et un électron occupant un niveau d'énergie donné d'un système atomique. Cette méthode par identification expérimentale de l'énergie de l'électron éjecté permet de déduire l'énergie de liaison des électrons émis par effet photoélectrique sous irradiation d'un rayonnement X [1]. Tous les éléments sont identifiables sauf l'hydrogène et l'hélium qui ne possèdent pas de niveaux de cœur, ce qui permet un champ d'investigation important. Les énergies de liaison variant en fonction de l'environnement chimique des atomes photo-ionisés, on obtient alors des renseignements supplémentaires sur l'élément analysé. Sa sensibilité spécifique pour les analyses de surface est due à la faible valeur du libre parcours moyen de l'électron dans le solide (de l'ordre de 5 Å à 25 Å). Ainsi, en émergence normale, 95% du signal est issu de  $3\lambda$  (figure 2) ce qui représente environ une profondeur d'analyse inférieure à 100 Å, analyse qui correspond donc aux premières couches atomiques de la surface.



---

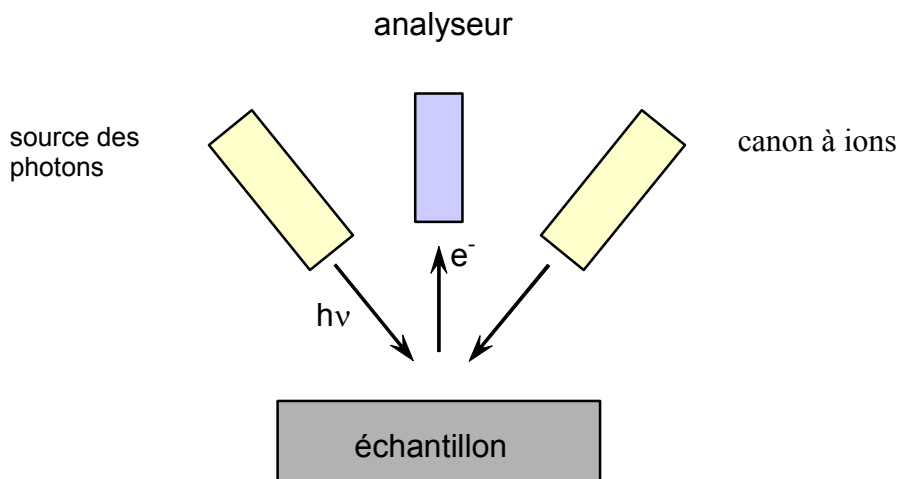
**Figure A.2 :** Intensité du signal en fonction de la profondeur, en émergence normale

---

En plus de ses aspects qualitatifs, cette technique permet une analyse quantitative. Toutes ces possibilités font de l'analyse par XPS un outil très performant quant à la caractérisation chimique des éléments présents en surface.

Le principe de la méthode est résumé sur la Figure 2. Un faisceau de rayons X d'énergie  $h\nu$  est envoyé sur la surface de l'échantillon à étudier avec une énergie suffisante pour éjecter les électrons du niveau de cœur des atomes. Ces photoélectrons sont éjectés avec une énergie cinétique  $E_C$ . Il faut rappeler que l'énergie cinétique  $E_C$  et l'énergie de liaison de l'électron  $E_L$  sont liées : pour obtenir l'énergie de liaison d'un élément, qui sert de valeur de comparaison dans la littérature, à partir de l'énergie cinétique obtenue expérimentalement on peut utiliser la relation :

$$h\nu = E_C + E_L + \Phi_{\text{spectromètre}}$$



**Figure A.3 :** Principe de l'analyse XPS

Le travail de sortie  $\Phi_{\text{spectromètre}}$  est déterminé en utilisant des solides de référence comme le cuivre avec le niveau Cu  $2p_{3/2}$  (932,8 eV), l'argent avec Ag  $3d_{5/2}$  (367,9 eV) ou encore l'or avec le niveau Au  $4f_{7/2}$ . Dans notre cas, on détermine  $\Phi_{\text{spectromètre}} \approx 4,5$  eV.

L'utilisation expérimentale de l'analyse XPS consiste alors à mesurer les énergies de liaison des photoélectrons. De prime abord, ces dernières augmentent avec le degré d'oxydation. Ce déplacement chimique permet de déterminer l'état chimique des éléments (degré d'oxydation et état de valence). Mais la quantification des espèces nécessite un traitement approfondi des spectres XPS, selon le modèle qui représente le mieux la répartition des espèces en surface.

## 2. Exploitation des spectres

Les informations contenues dans un spectre XPS sont nombreuses et variées et nécessitent différents traitements. Tout d'abord, il faut savoir que les électrons détectés ont plusieurs origines. Ainsi, mis à part les électrons principaux, on peut en distinguer quatre autres types :

### *i. les électrons Auger*

Ces électrons présentent la particularité de posséder une énergie cinétique dépendante du faisceau excitateur  $h\nu$  lorsque les spectres sont exprimés en énergie de liaison, ce qui permet de les distinguer facilement par un changement de source X. Le déplacement en énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux sources X utilisées.

### *ii. les satellites*

Ces satellites sont dus à la non monochromaticité des rayonnements X. Ils apparaissent à des énergies de liaison inférieures à celles des pics des photoélectrons principaux et ne posent pas de problème d'identification.

### *iii. les électrons subissant des pertes inélastiques d'énergie*

Ils donnent lieu au fond continu (ou en anglais background) et à la présence de "shake-up". Les satellites "shake-up" ou "shake off" correspondent à différents états finaux de l'élément.

### *iv. Les électrons issus de la décélération des électrons incidents dans l'anode de rayon-X*

Ce phénomène est appelé radiation de Bremsstrahlung. Ces derniers contribuent également au fond continu.

Nous nous intéresserons uniquement ici aux électrons principaux et à ceux mentionnés dans les paragraphes 1 et 2.

Avant analyse, le fond continu doit être soustrait. Cette opération est basée sur la méthode proposée par Shirley [2] et Bishop [3] qui corrélient l'aire contenue sous le pic à l'intensité du fond continu. Quelle que soit la méthode utilisée, il faut se montrer prudent vis-à-vis du résultat obtenu, celui-ci étant encore soumis aux hypothèses de l'utilisation des modèles appliqués. Néanmoins, nous appliquerons à tous les spectres la soustraction du fond continu en choisissant toujours la même méthode de traitement afin de pouvoir les comparer entre eux, à savoir celle de Shirley [2]. Pour chaque échantillon, nous analyserons séparément chaque pic élémentaire correspondant aux différents éléments

présents dans l'échantillon. Dans certains cas, l'état chimique de l'élément est caractérisé par la présence de deux pics correspondant à deux composés, l'intensité caractéristique est alors égale à la somme des intensités des pics. Cette méthode est notamment appliquée pour la quantification des éléments.

### 3. Intensité du signal

L'intensité  $I$  du signal XPS, qui est reliée à l'aire du pic, est une fonction de la concentration  $N$  en éléments ainsi que d'un certain nombre d'autres paramètres instrumentaux et expérimentaux comme montré dans l'équation :

$$dI = FSN\sigma T \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) dz$$

avec  $F$  le flux de photon ( $s^{-1} \cdot cm^{-2}$ )

$N$  le nombre d'atomes ( $cm^{-3}$ )

$S$  l'aire analysée ( $cm^2$ )

$\sigma$  la section de capture du niveau de cœur relatif à l'élément étudié (ou section efficace en  $cm^2$ )

$T$  la fonction de transmission de l'analyseur, dépendant de l'énergie cinétique de l'électron

$z$  la position de l'atome émetteur sous l'interface vide/solide

$\lambda$  le libre parcours moyen

$\theta$  l'angle entre l'analyseur et la surface de l'échantillon.

Pour s'affranchir des facteurs  $F$  et  $T$ , on effectue le rapport des intensités de deux photopics caractéristiques de deux éléments  $A$  et  $B$  du même échantillon :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \lambda_A T_A \sigma_A}{N_B \lambda_B T_B \sigma_B}$$

La fonction  $T$  varie en fonction de l'énergie cinétique  $E_C$ , pour notre analyseur hémisphérique, selon la relation suivante [4]:

$$T \sim E_C^{-0,54} \quad (3)$$

Le libre parcours moyen inélastique des électrons  $\lambda$  est également proportionnel à l'énergie cinétique [5]. On peut utiliser la relation suivante qui est une bonne approximation pour cette énergie de photon :

$$\lambda \sim E_C^{0,5} \quad (4)$$

Des relations (2), (3) et (4), on peut exprimer le rapport atomique ou stoechiométrique de A et B :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_{A\sigma B}}{I_{B\sigma A}} \left[ \frac{E_{CA}}{E_{CB}} \right]^{-0,04}$$

A partir de la relation (1), il est également possible d'obtenir l'épaisseur  $z$  d'une couche d'un matériau recouvrant un matériau massif d'épaisseur infinie. Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer deux mesures, avant et après le dépôt de la couche, puis de suivre l'atténuation du signal d'un même élément dans le même état chimique. La relation suivante est alors applicable :

$$I(z) = I_\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right)$$

#### 4. Quantification : calcul de la composition atomique

Dans le cadre de nos études, nous nous sommes également intéressés aux aspects plus quantitatifs avec la détermination de la composition de surface d'un matériau. Si l'on considère l'hypothèse d'un échantillon infiniment homogène, il est possible de calculer la concentration atomique en chaque élément d'après les relations :

$$I_A \propto N_A \cdot \sigma_A \cdot \lambda T(E_C)$$

$$\lambda T \propto (E_C)^{-0,04}$$

$$C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B + \dots}$$

Des équations précédentes, on tire la relation suivante qui nous permet de déterminer la concentration atomique en chaque élément à la surface d'un matériau :

$$C_A = \frac{I_{A,i} / \sigma_{A,i}(E_C)_i^{-0,04}}{\sum_k I_{A,k} / \sigma_{A,k}(E_C)_k^{-0,04}}$$



La composition d'un échantillon peut être déterminée en utilisant les sections efficaces de chaque élément [6], publiées dans la littérature.

Le tableau A.4 donne un exemple de valeurs des sections efficaces de photoionisation des orbitales atomiques excitées par Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Elles ont été calculées par J. H. Scofield [7] en utilisant un modèle atomique basé sur le potentiel de Hartree-Slater. Toutes les valeurs sont normalisées par rapport à celle de l'orbitale 1s du carbone fixée à 1,00.

	Al K $\alpha$
C1s	1
O1s	2,93
Si2p	0,817
S2p	1,67
N1s	1,8

**Tableau A.4** : Sections efficaces de photoionisation de différentes orbitales atomiques en fonction de la source de rayons-X utilisée, d'après J. H. Scofield [7].

#### Références :

- [1] Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. D. Briggs et M.P. Seah, J. Wiley & sons, (1990).
- [2] D.A. Shirley, *Physical Review B*, 135, (1972), p. 4709.
- [3] B.H.E. Bishop, *Surface Interface Anal.*, 3, (1981), p. 272.
- [4] G. Deroubaix et P. Marcus, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 8, (1992), p. 39-46.
- [5] M.P. Seah et W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1, (1979), p. 2.
- [6] P. W. Palmberg, G. E. Raich, R. E. Weber et N. C. MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, MN), (1975), p. 1-16.
- [7] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, 8, (1976), p. 129-137.

# RAPPELS THÉORIQUES SUR LES SEMICONDUCTEURS

## 1. Etats énergétiques des semiconducteurs

Un semiconducteur (SC) est caractérisé par des propriétés physiques et chimiques, telles que l'affinité électronique, le travail de sortie, la position des bandes énergétiques : de conduction ( $B_C$ ), de valence ( $B_V$ ) et le niveau de Fermi ( $E_F$ ). La différence entre la  $B_C$  et la  $B_V$  est appelée bande interdite ( $E_G$ ). Le niveau de Fermi dans un semiconducteur est une énergie de référence (pour laquelle la probabilité d'occupation par un électron est 1/2) qui se trouve dans la bande interdite et proche de la  $B_V$  pour un type p et de la  $B_C$  pour un type n. Il en est d'autant plus proche que le dopage est important.

A partir du nombre d'électrons ( $n$ ) ou de trous ( $p$ ), il est possible de déterminer la position du niveau de Fermi :

$$n = N_C \times e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \Rightarrow E_F = \left( E_C - kT \ln \frac{N_C}{n} \right)$$

$$p = N_V \times e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \Rightarrow E_F = \left( E_V + kT \ln \frac{N_V}{p} \right)$$

où  $N_C$  est la densité effective d'états de la bande de valence et  $N_V$  est la densité effective de trous de la bande de conduction. Aux températures habituelles de travail (290-300 K), il est possible de considérer que tous les donneurs ou accepteurs sont ionisés, c'est à dire  $n = N_D$  ou  $p = N_A$ .

Au delà d'une certaine valeur de dopage, le niveau de Fermi peut se situer dans une des bandes. Le semiconducteur est alors dit «dégénéré».

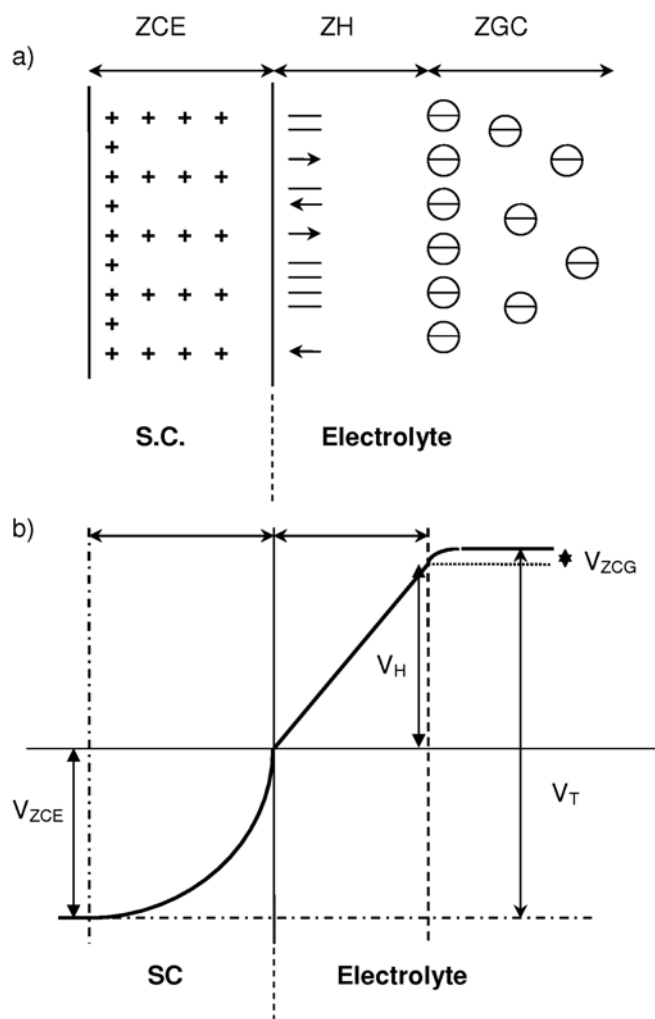
### a. L'interface semiconducteur/électrolyte

#### i. Distribution du potentiel

Lors de la mise en contact d'un semiconducteur et d'un électrolyte, le système tend vers une situation d'équilibre qui est atteinte quand les niveaux de Fermi s'égalisent. La position des bandes en surface étant fixe, cette égalisation induit une courbure des bandes du semiconducteur.

Entre l'intérieur du SC et la solution, il y a alors une différence de potentiel électrostatique qui s'écrit :

$$V_T = \Psi_{SC} - \Psi_{sol} = V_{redox} - \frac{\Phi_{SC}}{q}$$



**Figure A.5 :** (a) Interface semiconducteur/électrolyte (b) Répartition de la chute de potentiel

Cette différence de potentiel se répartit entre les trois zones caractéristiques de l'interface:

- la zone de charge d'espace du SC (ZCE): elle est constituée d'impuretés ionisés fixes et de charges mobiles (électrons ( $e^-$ ) et trous ( $h^+$ )). Elle peut s'étendre vers l'intérieur du SC à partir de la surface de plusieurs microns
- la zone de Helmholtz (ZH): elle sépare la surface du SC et la couche d'ions solvatés les plus proches (la couche externe de Helmholtz, CEH). Elle s'étend à partir de la surface du SC et vers l'intérieur de la solution sur plusieurs angströms. Dans cette zone, on définit aussi la couche interne de Helmholtz (CIH) où se fixent des charges dues à l'adsorption spécifique d'ions de la solution, à des espèces chimiques superficielles ionisées, à des états de surface ou à des dipôles du solvant. Les deux premiers cas dépendent surtout du pH et donc peu de la polarisation (c'est à dire, peu de la position du niveau de Fermi), tandis que le troisième cas en dépend totalement.
- la zone de Gouy-Chapman (ZGC): cette zone commence à la CEH et s'étend vers l'intérieur de la solution. Elle est chargée à cause d'un excès d'ions de la solution, ce qui assure la condition d'électroneutralité. Lorsque l'électrolyte est suffisamment concentrée (par exemple  $10^{-2}$  M) l'épaisseur de cette couche est très faible et elle se confond avec la CEH, ce qui permet en général de la négliger.

Ainsi, les deux équations qui tiennent compte de la répartition de la différence de potentiel et des charges se présentent sous la forme:

$$V_T = V_{SC} + V_H + V_G \approx V_{SC} + V_H$$

$$Q_{SC} + Q_{CIH} + Q_{CEH} = 0$$

La zone de charge d'espace et la double couche de Helmholtz se comportent toutes les deux comme des condensateurs auxquels il est possible d'attribuer une capacité.

On peut assimiler le système semiconducteur / électrolyte à des capacités en série.

Ainsi :

$$\frac{1}{C_{TOT}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$$

$C_{TOT}$  : capacité totale de l'interface semiconducteur/électrolyte

$C_{SC}$  : capacité du semiconducteur

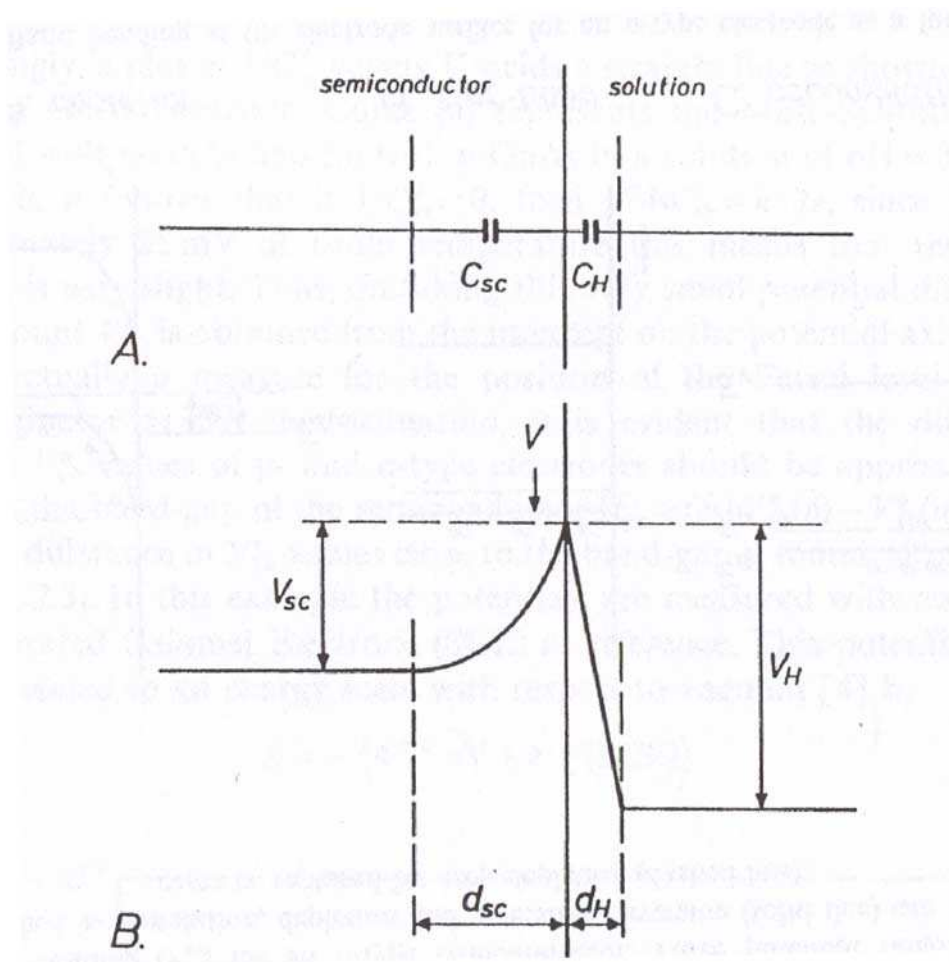
$C_H$  : capacité de la couche de Helmholtz

Cependant, la valeur de  $C_{SC}$  est en général très inférieur à celle de  $C_{DCH}$ , par conséquent:

$$\frac{1}{C_{DCH}} \ll \frac{1}{C_{SC}}$$

ce qui implique

$$\frac{1}{C_{TOT}} \approx \frac{1}{C_{SC}}$$



**Figure A.6 :** Représentation schématique de l'interface semiconducteur/électrolyte - (A) Circuit équivalent de l'interface caractérisé par 2 capacités en série  $C_{SC}$  et  $C_H$ , (B) Distribution du potentiel à l'interface.

ii. Comportement d'un semiconducteur dans l'électrolyte sous polarisation

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre l'électrode semiconductrice et l'électrode de référence (ER) (en jonction avec la solution), le niveau de Fermi du semiconducteur se déplace par rapport à celui de l'électrode de référence. Il se traduit par une modification du niveau de Fermi au sein du matériau, par rapport au niveau de Fermi de référence, de la quantité :  $-e.V$ .

La polarisation est la différence entre le potentiel imposé  $V$  et le potentiel d'équilibre du semiconducteur (égal au potentiel  $E^0$  de la solution) :

$$\eta = V - E^0$$

Suivant la position du potentiel appliqué par rapport à l'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence, on distingue 4 situations de courbure des bandes possibles dans la zone de charge d'espace.

Cas d'un type p :

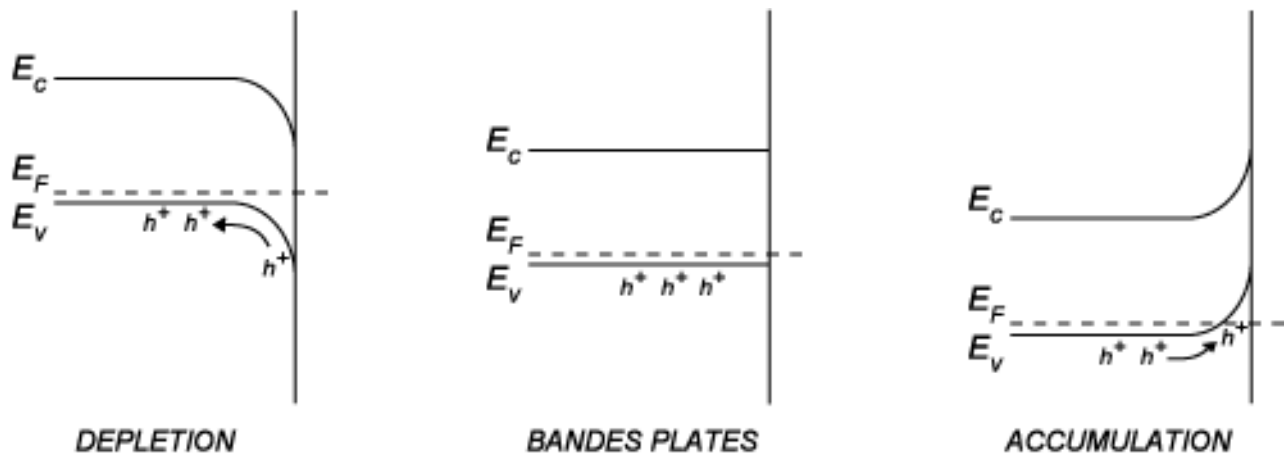


Figure A.7 : Courbure de bandes à la surface d'un semiconducteur de type p en fonction du potentiel appliqué.

**Régime d'accumulation** : Dans le cas d'un semiconducteur de type p, le niveau de Fermi en surface est inférieur à celui de la bande de valence.

En raison de la position de  $E_F$  en surface, il y a accumulation des porteurs majoritaires à la surface du semiconducteur ( $e^-$  pour le type n).

**Régime d'appauvrissement** : Dans le cas d'un semiconducteur de type p, le niveau de Fermi en surface est supérieur à celui de l'énergie de la bande de valence.

En raison de la position de  $E_F$  en surface, il y a appauvrissement des porteurs majoritaires.

Potentiel de bandes plates : Le potentiel de bandes plates est le potentiel pour lequel il ne se crée pas de champ électrique dans le semiconducteur: la densité en porteurs majoritaires est la même à la surface et au cœur du matériau.

La relation de Mott-Schottky permet de déterminer la valeur du potentiel de bandes plates par une mesure de capacité totale en intégrant l'équation de Poisson dans la zone de charge d'espace dans des conditions d'appauvrissement :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = a \left( V_{APP} - V_{BP} - \frac{k_B T}{q} \right)$$

A température ambiante ( $T=298K$ )  $k_B T/q \approx 25$  mV et est donc négligeable devant les autres valeurs de potentiel.

$\epsilon$  Constante diélectrique du semiconducteur par rapport à  $\epsilon_0$  :  $5.7(C_{diam})$

$\epsilon_0$  Permittivité du vide =  $8.854 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>

$q$  Charge d'un électron =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C

$N_a$  Nombre d'accepteurs (porteurs de charge)

En traçant  $C_{ZCE}^{-2}$  en fonction du potentiel appliqué, que l'on appelle la représentation de Mott-Schottky, on a accès par extrapolation, à  $1/C_{SC}^2=0$ , au potentiel de bandes plates et au nombre de porteurs  $N_a$  *via* la pente.

### *iii. Approximation de l'ancrage des bords de bandes en surface*

Dans l'hypothèse où l'on néglige la densité de charges piégées à l'interface (états en surface, adsorption spécifique) par rapport aux charges  $Q_{CE}$  et  $Q_H$ , seules les couches de charge d'espace et de Helmholtz interviennent. Toute variation  $dV$  du potentiel imposé se répartit entre les deux couches :

$$dV = d(\Delta V_{CE}) + d(\Delta V_H)$$

Cette variation entraîne une variation des charges présentes  $dQ_{CE}$  et  $dQ_H$ . La condition de neutralité électrique de l'interface entraîne :

$$dQ_{CE} = dQ_H = dQ$$

En présence d'une couche d'appauvrissement en surface  $C_{CE} \ll C_H$ , il en résulte :

$$dV = \frac{dQ}{C_{CE}} = d(\Delta V_{CE})$$

$$dV = \frac{dq_{CE}}{C_{CE}} + \frac{dq_H}{C_H}$$

$$dV = dq \left( \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_H} \right)$$

La variation du potentiel apparaît donc essentiellement dans la couche de charge d'espace du semiconducteur.

La chute du potentiel dans la couche de Helmholtz est indépendante du potentiel imposé au semiconducteur. Il en résulte que la position des bords de bandes en surface reste fixe quand le potentiel varie. On dit qu'il y a ancrage des bords de bandes en surface.

*iv. La réponse capacitive*

La différence de potentiel imposée à l'interface semiconducteur/électrolyte peut s'écrire :

$$\Delta V_{app} = \Delta V_{ZCE} + \Delta V_H$$

Lorsque cette différence de potentiel est imposée à l'interface semiconducteur/électrolyte, il se produit une courbure des bandes de conduction et de valence (dans la zone de charge espace, ZCE) afin d'égaliser le niveau de Fermi du semiconducteur avec le potentiel imposé. Un champ électrique apparaît alors, ce qui a pour conséquence de déplacer les charges (trous pour un type p) à la surface (en régime d'accumulation) ou au contraire dans le cœur du matériau (en régime de déplétion). On peut alors modéliser cette zone de charge espace comme un condensateur. Les mesures de (C-V) permettent d'accéder à la capacité globale de l'interface qui peut être modélisée par deux condensateurs en série :  $C_{ZCE}$  et  $C_H$  d'où :

$$\frac{1}{C_{TOT}} = \frac{1}{C_{ZCE}} + \frac{1}{C_H}$$



Cependant la valeur de la capacité du semiconducteur étant, en général, très inférieure à celle de la couche de Helmholtz, on a :

$$\frac{1}{C_H} \ll \frac{1}{C_{ZCE}}$$

ce qui implique

$$\frac{1}{C_{TOT}} \approx \frac{1}{C_{ZCE}}$$

A partir de ces mesures de capacité, à l'aide de la relation de Mott-Schottky, on peut remonter à la valeur du potentiel de bandes plates:

$$C_{ZCE} = \frac{\left(\frac{\epsilon\epsilon_0 \cdot q_e \cdot N_A}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(V_{APP} - V_{BP} - \left(\frac{k_B T}{q_e}\right)\right)^{\frac{1}{2}}}$$



