



**HAL**  
open science

**Matrices de microélectrodes tout diamant et composite  
diamant / nanotubes de carbone pour la  
neurophysiologie : du matériau aux composants  
d'interface**

Clément Hébert

► **To cite this version:**

Clément Hébert. Matrices de microélectrodes tout diamant et composite diamant / nanotubes de carbone pour la neurophysiologie : du matériau aux composants d'interface. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI053 . tel-00805627

**HAL Id: tel-00805627**

**<https://theses.hal.science/tel-00805627>**

Submitted on 28 Mar 2013

**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

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie-Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Clément Hébert**

Thèse dirigée par **Franck Omnès et Pascal Mailley**

préparée au sein **Institut Néel CNRS**  
et de **IMEP2**

**Matrice de microélectrodes tout  
diamant et composites dia-  
mant/nanotubes de carbone pour  
la neurophysiologie : du matériau  
aux composants d'interface**

Thèse soutenue publiquement le **7 novembre 2012**,  
devant le jury composé de :

**M. Jacques FOULETIER**

Professeur de l'Université de Grenoble, Président

**M. Emmanuel FLAHAUT**

Directeur de recherche, CNRS CIRIMAT, Toulouse, Rapporteur

**M, Samuel SAADA**

Ingénieur Chercheur, CEA DRT/LIST, Gif sur Yvette , Rapporteur

**M. Philippe RENAUD**

Professeur de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, LIMS4, Lausanne ,  
Examineur

**M. Antoine DEPAULIS**

Directeur de recherche INSERM, Grenoble Institut des Neurosciences, Grenoble,  
Examineur

**M. Franck OMNES**

Chargé de recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble, Directeur de thèse

**M. Pascal MAILLEY**

Ingénieur Chercheur, CEA DRT-LITEN-INES-LSE, Le Bourget du Lac, Invité

**M. Fabien SAUTER-STARACE**

Ingénieur Chercheur, CEA DRT/LETI/CLIMATEC, Grenoble, Invité





*à Louis, Camille et Pimprenelle*



## Remerciements

Vous tenez entre vos mains le résumé condensé de trois années de travaux scientifiques chargés en émotions. Ces années et ces travaux n'auraient certainement pas eu la même saveur sans le soutien et la participation de bon nombre de personnes qu'il est maintenant temps de remercier.

Tout d'abord merci à mes deux directeurs Franck Omnès et Pascal Mailley qui ont cru en moi et qui m'ont permis de pouvoir mettre un pied dans le domaine de la recherche.

J'ai été fortement touché par les réponses positives de Messieurs Emmanuel Flahaut, Samuel Saada, Philippe Renaud, Jacques Fouletier, Antoine Depaulis et Fabien Sauter-Satarace pour la participation à mon jury de thèse. Leur regard d'expert sur mes travaux ainsi que leurs conseils et commentaires sont pour moi un honneur et ajoute à ma thèse une valeur certaine. Je tiens donc à tous les remercier chaleureusement.

J'aimerais ensuite faire un petit tour de l'équipe SC2G. En dehors du cadre scientifique inéluctable de nos relations quotidiennes marquées, bien évidemment, par de nombreux échanges d'une qualité que je souhaite retrouver tout au long de mon parcours, cette équipe a un niveau humain défiant toute concurrence.

Etienne Gheeraert le chef Machintosh et sa révolution du système universitaire. Julien Pernot, roi de l'électronique de puissance, source inépuisable d'anecdotes de conférence, instigateur des déjeuners tête de veau au comptoir d'Hyppolite. Le quotidien aurait certainement été moins agréable sans Gauthier Chicot et les discussions moto, les bons jeux de mots (du moins de notre point de vue), les perles du net, les sorties Callaghan, les bonnes bouffes. Merci à toi collègue et ami ! Alexandre Fiori, le martien toujours le coeur sur la main pour ses collègues, ses blagues décalées et ses réflexions internes extériorisées (comprenez qui pourra). Abou, futur grand dirigeant. Le "petit" ou Aurélien Maréchal, addicte à l'escalade, maintenant sur la voie des grands du D423. Pierre Giroux (le super technicien) et ses T-Shirts humoristiques. Logi (qui n'est pas de l'équipe mais presque) et son enseignement des bases de l'islandais... Un grand merci à David Eon mon grand frère scientifique. D'abord tuteur de stage puis précieux collègue durant ces trois années, il a suivi mes travaux de près, soulevant toujours les bonnes questions et fournissant des conseils judicieux. Un remerciement spécial à Etienne Bustarret dont l'ensemble des compétences et la qualité scientifique mais aussi la sincérité et l'écoute m'ont guidées durant ces trois années.

Un grand merci aussi à Seb (Sébastien Ruffinatto) pour sa formation à l'électrochimie, aux dépôts de nanotubes, pour les nombreuses discussions passionnantes et sa contribution au développement de notre nouveau compo-

site. Sans lui, cette thèse aurait été un peu bancale et surtout plus difficile à appréhender.

Merci à Michel Mermoux pour la qualité de ses analyses Raman et de son aide dans la lutte acharnée pour la parution mon premier article!

Merci à toute l'équipe de Nanofab, en particulier Thierry Crozes, Bruno Fernandez et Sébastien Dufresnes qui font un boulot formidable et fournissent une grande expertise de micro et nanofabrication nécessaire à l'aboutissement des projets.

Merci à toute l'équipe du CREAB, en particulier Loïc et Sébastien. J'aurais aimé passer plus de temps avec vous au labo mais malheureusement la thèse se termine trop tôt.

Merci à Catherine Villard qui m'a formé aux techniques de salle blanche en me prodiguant de nombreux conseils mais aussi de nous avoir fait partager la technologie qu'elle a développée. Merci à Ghislain Bugnicourt et Caterina Tomba d'avoir pris du temps sur leur agenda déjà bien chargés pour réaliser les cultures de neurones.

Merci à Jan Warnking, Antoine Depaulis et Colin Derensart pour leur accueil chaleureux au GIN. Grâce à vous j'ai pu appréhender le quotidien des biologistes et ainsi donner d'autres couleurs à ma thèse.

Merci à toute la team grenobloise : Valery, Oriane, Nicolas, Hélène, Léo, Archie et aux lyonnais Tib, Pauline, Hugo, Sophie et à l'aixoïis P.A pour toutes les soirées de folie, les virées en Ski, les formations planche à voile... Finalement on aura rarement brossé des poneys.

Merci à mes parents dont les sacrifices quotidiens pour le financement des études de leurs enfants et le soutien pour leur réussite ainsi que la chaleur de leur foyer sont à mes yeux exemplaires.

Merci aussi à mes deux frères, les deux guides de mon enfance et de mon adolescence.

Enfin merci à toi Jessica, pétillante apprentie inventrice pleine de joie et de bonne humeur, qui me soutient et partage ma folie.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Sélection des matériaux pour les microélectrodes</b>	<b>1</b>
1.1	Les matrices de microélectrodes pour l'interface neuronale . . .	2
1.1.1	Historique de l'interface électrode-cellules excitables . . .	2
1.1.2	Principe de l'excitation neuronale . . . . .	3
1.1.3	Echange d'information avec la microélectrode . . . . .	5
1.1.4	Application des MEAs . . . . .	6
1.1.5	Cahier des charges des microélectrodes . . . . .	7
1.1.6	Etat de l'art des MEAs . . . . .	8
1.1.7	Structuration de la surface des électrodes . . . . .	10
1.1.8	Positionnement de l'étude . . . . .	10
1.2	Le diamant dans ses différentes formes et méthodes de synthèse	11
1.2.1	Généralité sur le diamant . . . . .	11
1.2.2	Synthèse du diamant . . . . .	13
1.2.3	Dopage du diamant par CVD . . . . .	15
1.2.4	Propriétés du diamant . . . . .	15
1.2.5	Applications du diamant . . . . .	17
1.2.6	Le diamant comme interface neuronale . . . . .	17
1.3	Les nanotubes de carbone . . . . .	18
1.3.1	Présentation des nanotubes de carbone . . . . .	19
1.3.2	Les méthodes de croissance des nanotubes de carbone .	21
1.3.3	Les nanotubes de carbone en biologie . . . . .	22
1.4	Conclusion . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Expérience et méthode</b>	<b>25</b>
2.1	Le diamant et les réacteurs de croissance à l'Institut Néel . . .	25
2.1.1	Le bâti SEKI . . . . .	26
2.1.2	Le bâti NIRIM . . . . .	27
2.2	Les nanotubes dans l'équipe SC2G . . . . .	28
2.2.1	Les réacteurs de dépôt HFCVD (Hot Filament CVD) .	28
2.3	Les méthodes de caractérisation . . . . .	29
2.3.1	Le microscope électronique à balayage . . . . .	29
2.3.2	La spectroscopie Raman . . . . .	30
2.3.3	Le microscope à force atomique . . . . .	31
2.3.4	Mesure in situ de l'épaisseur du dépôt par pyrométrie .	33
2.3.5	Les techniques électrochimiques . . . . .	36
2.3.6	L'interface électrode-solution . . . . .	36
2.4	Conclusion . . . . .	43

<b>3</b>	<b>Etude du diamant</b>	<b>45</b>
3.1	Enjeux de la maîtrise de la croissance du diamant . . . . .	45
3.2	Etude de la nucléation de germes de diamant sur un substrat de silicium . . . . .	46
3.2.1	Choix du substrat . . . . .	46
3.2.2	La nucléation par polarisation . . . . .	47
3.2.3	Les autres types de nucléation . . . . .	53
3.3	La croissance du diamant . . . . .	54
3.3.1	Le diamant intrinsèque . . . . .	56
3.3.2	Le diamant dopé . . . . .	69
3.4	Détermination du dopage optimum . . . . .	76
3.4.1	Evolution de la réactivité électrochimique du diamant avec le dopage . . . . .	76
3.4.2	Choix des conditions de dépôt et évaluation . . . . .	77
3.5	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Le composite diamant-nanotubes de carbone</b>	<b>81</b>
4.1	Croissance des nanotubes de carbone . . . . .	82
4.1.1	Procédure de dépôt des nanotubes de carbone . . . . .	82
4.1.2	Rôle et choix du catalyseur . . . . .	83
4.2	Courbes de forces sur les nanotubes de carbone . . . . .	90
4.3	Croissance des nanotubes de carbone à partir de catalyseurs implantés . . . . .	93
4.3.1	Gravure catalytique du diamant par le palladium et le nickel . . . . .	93
4.4	Croissance des nanotubes de carbone dans les pores de diamant	101
4.4.1	Qualité cristalline du dépôt de nanotubes . . . . .	107
4.5	Etude de l'accroche mécanique par Ultrasons . . . . .	108
4.6	Test de l'accroche mécanique par LFM . . . . .	109
4.6.1	Procédure de l'étude . . . . .	109
4.6.2	Principe de la mesure . . . . .	109
4.6.3	Résultats . . . . .	111
4.7	Evaluation des performances électrochimiques . . . . .	112
4.7.1	Evaluation de la tenue mécanique . . . . .	112
4.7.2	Evaluation des performances électriques . . . . .	113
4.8	Quelques résultats intéressants en marge de l'étude . . . . .	115
4.8.1	Croissance de nanotubes de carbone monoparoi entre des plots de diamant . . . . .	115
4.8.2	Croissance de diamant sur des nanotubes de carbone .	116
4.9	Conclusion . . . . .	118

---

<b>5</b>	<b>Développement de Matrices de Micro-Electrodes</b>	<b>121</b>
5.1	Réalisation des premières couches intrinsèques et dopées . . .	122
5.2	Définition du masque métallique . . . . .	123
5.2.1	Lithographie UV . . . . .	124
5.2.2	Lithographie laser . . . . .	124
5.2.3	Dépôt métallique . . . . .	124
5.3	Gravure des motifs . . . . .	125
5.4	Isolation des pistes . . . . .	127
5.4.1	Méthode par Croissance puis Gravure . . . . .	127
5.4.2	Croissance sélective . . . . .	127
5.4.3	Isolation par la Silice . . . . .	131
5.5	Test de la conductivité et mesure d'impédance sur les matrices	132
5.6	Dépôt des contacts métalliques . . . . .	134
5.7	Structuration de la surface . . . . .	135
5.7.1	Croissance de nanotubes de carbone sur la surface des électrodes . . . . .	135
5.7.2	Nanotubes à base encastrée . . . . .	136
5.7.3	Définition de nanopointes de diamant . . . . .	140
5.8	Présentation du système de mesure . . . . .	140
5.8.1	Présentation du support d'étude des MEAs . . . . .	140
5.9	Voltammétrie cyclique . . . . .	141
5.9.1	Fenêtres de potentiel et courant de fond . . . . .	143
5.9.2	Isolation et adressage . . . . .	145
5.10	Caractérisation en spectroscopie d'impédance électrochimique	148
5.10.1	Impédance dans le $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . . . . .	149
5.10.2	Etude de l'impédance dans le $\text{LiClO}_4$ . . . . .	151
5.11	Conclusion . . . . .	153
<b>6</b>	<b>Compatibilité avec les études du vivant</b>	<b>155</b>
6.1	L'interface avec le vivant . . . . .	155
6.2	Protocole de culture des neurones . . . . .	156
6.2.1	Préparation des échantillons . . . . .	156
6.2.2	Culture des neurones d'hippocampe . . . . .	157
6.3	Croissance de neurones sur diamant . . . . .	157
6.4	Croissance de neurones sur nanotubes de carbone . . . . .	158
6.5	Implantation de diamant dans le rat . . . . .	159
6.5.1	Préparation de l'implant . . . . .	159
6.5.2	Implantation . . . . .	161
6.5.3	Etude IRM . . . . .	162
6.5.4	Comportement des tissus . . . . .	162
6.6	Conclusion . . . . .	164

A Annexe1	169
Bibliographie	175

# Introduction générale

Ces 30 dernières années ont vu un accroissement fabuleux de la compréhension du cerveau et du système nerveux grâce aux nouvelles interfaces homme/machine. Les soins palliatifs des symptômes de la maladie de parkinson à l'aide de la stimulation cérébrale profonde ainsi que le développement croissant de neuroprothèses montrent les grandes avancées que les neurosciences ont connues avec le développement des micro et nanotechnologies. Les récentes publications de l'équipe de Grégoire Courtine de l'EPFL [1], [2] sur le regain de mobilité d'un rat paraplégique soulignent l'ensemble des perspectives attendues par la communauté scientifique. Ces résultats demandent la mise en commun de bon nombre de branches de la science comprenant la chimie, la biologie, la physique des matériaux et la robotique. L'étude que nous présentons ici s'inscrit à la jonction de la physique des matériaux, de la chimie et de la biologie pour la réalisation de matrices de microélectrodes. Issus des avancées des micro et nanotechnologies ces dispositifs servent de transducteurs entre les signaux du systèmes nerveux et les circuits électroniques. Ils doivent répondre à des contraintes géométriques, de biocompatibilité et de conductivité électrique.

Les matériaux choisis par l'équipe des Semi-Conducteurs à Grand Gap de l'institut Néel sont le diamant et les nanotubes de carbone. Ces derniers dont la croissance et la maîtrise des propriétés font partie des compétences de l'équipe suscitent en effet l'intérêt des neurobiologistes pour l'interfaçage neuronal. Le but de ce travail est donc la fabrication des matrices de microélectrodes en diamant et de composite diamant nanotubes ainsi que l'évaluation des performances de ces dernières. Les résultats présentés ici sont le fruit d'études réalisées au sein de plusieurs équipes de diverses laboratoires.

- L'équipe SC2G de l'institut Néel : cette équipe a une grande expertise dans la croissance CVD assistée par plasma microondes (MPCDV) de diamant monocristallin et de ses propriétés électroniques. Les activités à l'interface avec la biologie y sont récentes et la croissance de diamant nanocristallin a été développée dans le cadre de ces travaux de thèse. Historiquement, elle possède aussi une grande connaissance dans la croissance de nanotubes de carbone par CVD assistée par filament chaud (HFCVD). Ainsi l'ensemble des matériaux servant à la fabrication des microélectrodes a pu être développé au sein de cette équipe.

- Le CREAB du CEA : cette équipe maîtrise les techniques de fonctionnalisation de surface ainsi que les techniques de caractérisations électrochimiques. Les expériences de voltammétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées au sein de ce laboratoire.
- L'équipe de thermodynamique des petits systèmes de Catherine Villard. Cette équipe a déjà développé des matrices de microélectrodes de platine sur substrat de silicium. Dans ces travaux nous reprenons le design de ces matrices.
- L'équipe de Dynamique des réseaux synchrones épileptiques du Grenoble Institut des Neurosciences : Cette équipe étudie le rôle de certains facteurs dans la synchronisation des réseaux neuronaux à l'origine de crises d'épilepsie. Les études de comptabilité IRM ont été menées dans cette équipe et réalisées par Jan Warnking. L'implantation des puces pilotes a été réalisée par Antoine Depaulis.

Notre étude se divise en 6 chapitres que nous présentons rapidement.

Le premier chapitre décrit l'état de l'art des matrices de microélectrodes, du diamant et des nanotubes de carbone dans le cadre de l'interfaçage neuronal. Nous montrerons l'intérêt que représente ces deux matériaux pour la neurophysiologie.

Le deuxième chapitre se focalise sur les procédés de croissance de diamant et de nanotubes de carbone utilisés à l'institut Néel ainsi que les différentes techniques de caractérisations nécessaires à la maîtrise des propriétés de ces matériaux. L'intérêt est de donner au lecteur l'ensemble des notions dont il aura besoin pour suivre les interprétations fournies dans les chapitres suivants.

Le troisième chapitre s'attache à l'étude de la maîtrise des propriétés du diamant pour la réalisation de matrices de microélectrodes. La finalité de ce chapitre est de donner et de justifier les caractéristiques des différents films de diamant nanocristallin que nous utiliserons au cours de la fabrication des matrices de microélectrodes.

Le quatrième chapitre concerne la croissance des nanotubes de carbone sur diamant nanocristallin. Une nouvelle technique d'ancrage des nanotubes de carbone sur le diamant est étudiée afin d'augmenter la stabilité mécanique du composite. Le choix du catalyseur de nanotubes sera aussi déterminé au regard de la croissance de ces derniers ainsi que pour la mise en oeuvre de la technique d'ancrage.

Le chapitre cinq donne l'ensemble des procédés utilisés pour la fabrication de matrices de microélectrodes en tenant compte des propriétés du diamant et des nanotubes de carbone établies dans les chapitres 3 et 4. Les performances des matrices sont évaluées par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance.

Le chapitre six regroupe l'ensemble des résultats préliminaires obtenus lors des études de la biocompatibilité du diamant et des nanotubes de carbone ainsi que la compatibilité du diamant avec les analyses IRM. Les protocoles associés à ces études sont fournis par la même occasion.



# Sélection des matériaux pour les microélectrodes

---

## Sommaire

---

<b>1.1 Les matrices de microélectrodes pour l'interface neuronale</b> . . . . .	<b>2</b>
1.1.1 Historique de l'interface électrode-cellules excitables . . . . .	2
1.1.2 Principe de l'excitation neuronale . . . . .	3
1.1.3 Echange d'information avec la microélectrode . . . . .	5
1.1.4 Application des MEAs . . . . .	6
1.1.5 Cahier des charges des microélectrodes . . . . .	7
1.1.6 Etat de l'art des MEAs . . . . .	8
1.1.7 Structuration de la surface des électrodes . . . . .	10
1.1.8 Positionnement de l'étude . . . . .	10
<b>1.2 Le diamant dans ses différentes formes et méthodes de synthèse</b> . . . . .	<b>11</b>
1.2.1 Généralité sur le diamant . . . . .	11
1.2.2 Synthèse du diamant . . . . .	13
1.2.3 Dopage du diamant par CVD . . . . .	15
1.2.4 Propriétés du diamant . . . . .	15
1.2.5 Applications du diamant . . . . .	17
1.2.6 Le diamant comme interface neuronale . . . . .	17
<b>1.3 Les nanotubes de carbone</b> . . . . .	<b>18</b>
1.3.1 Présentation des nanotubes de carbone . . . . .	19
1.3.2 Les méthodes de croissance des nanotubes de carbone . . . . .	21
1.3.3 Les nanotubes de carbone en biologie . . . . .	22
<b>1.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>24</b>

---

## 1.1 Les matrices de microélectrodes pour l'interface neuronale

### 1.1.1 Historique de l'interface électrode-cellules excitables

La stimulation du système nerveux par un dispositif électrique remonte à l'Égypte ancienne où l'organe électrique du poisson chat était utilisé à des fins thérapeutiques. Au XVIII<sup>me</sup> siècle, la possibilité de provoquer la contraction musculaire à l'aide de stimulations électriques fut découverte grâce aux travaux de Luigi Galvani et Alessandro Volta[3]. L'enregistrement des signaux neuronaux à l'aide d'électrodes arrive bien plus tard en 1928 avec les travaux d'Edgar Adrian[4]. Les premières analyses des systèmes nerveux et neuronaux se faisaient alors sur des tissus entiers. Plus tard les biologistes portèrent leur intérêt sur les cellules unitaires constituant les fibres nerveuses. Avec les avancées des microscopes, il devenait possible de localiser précisément ces dernières. Il était facile d'en mesurer les courants grâce à la technique du patch clamp qui consiste à introduire une pipette de verre d' $1\mu\text{m}$  de diamètre dans une cellule. La pipette était remplie d'un liquide ionique dans lequel baigne une électrode [5]. La stimulation quant à elle demandait de mettre directement en contact les électrodes avec le tissu. Il fallu alors diminuer la taille des électrodes et réaliser des microélectrodes. Jusqu'aux années 70, elles consistaient en des fils métalliques recouverts d'isolant dont seule la pointe restait découverte.

L'essor des microprocesseurs fut bénéfique à la communauté des neurosciences car il permit le développement des techniques de microfabrication pour la réalisation de matrices de microélectrodes. Elles se révélèrent très utiles pour la stimulation et l'enregistrement de signaux. Elles sont à l'heure actuelle utilisées dans des applications *in-vivo* pour les soins palliatifs de la maladie de Parkinson, la réalisation de prothèses neuronales pour ne citer que les principales, mais aussi dans des applications *in-vitro* où elles représentent de puissantes plateformes pour l'étude de réseaux issus de cultures et de tranches de tissus (appelée aussi études *ex-vivo*). Par la suite des matrices de transistors à effet de champs vinrent compléter les matrices de micro-électrodes dans le domaine de la détection de signaux bioléctriques. A l'heure actuelle de nombreux types de matrices existent pour répondre à différents besoins : stimulation, détection, *in-vivo*, *in-vitro*... Cependant de nouveaux matériaux restent à sélectionner pour améliorer leurs performances et la biocompatibilité. La compréhension des phénomènes neurophysiologiques ainsi que la maîtrise des propriétés des matériaux constituant les matrices de microélectrodes sont donc essentielles pour l'optimisation de ces dernières.

## 1.1.2 Principe de l'excitation neuronale

### 1.1.2.1 Le neurone et son environnement

Le neurone est la cellule constitutive de base du système nerveux. Il est le vecteur de l'influx nerveux. Tout comme les cellules cardiaques et musculaires, le neurone est une cellule excitable. Il en existe plusieurs sortes suivant la zone du cerveau étudiée. Cependant leur composition est identique et peut être dissociée en trois parties principales.

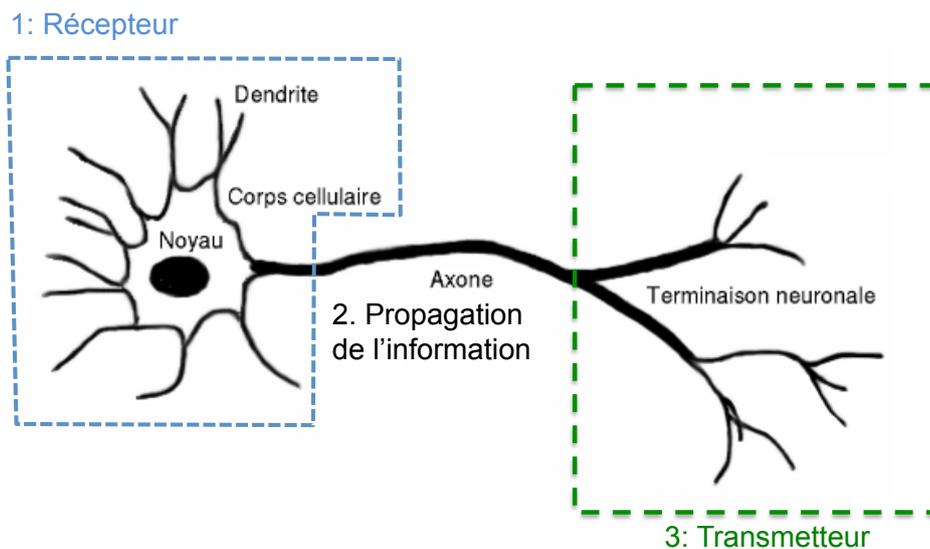


FIGURE 1.1 – Schéma d'un neurone.

- La partie réceptrice : soma(corps) + dendrites
- La partie chargée de la propagation de l'information : l'axone
- La partie qui transmet l'information : l'arborisation terminale

L'excitabilité du neurone est assurée par sa capacité à échanger localement, par effets diffusifs ou par pompage, des ions avec son environnement et de propager cet échange le long de l'axone pour générer un courant. En effet la membrane du neurone est constituée d'une couche bilipidique d'environ 5nm d'épaisseur parsemée de canaux ioniques dont la fermeture et l'ouverture assurent la propagation de l'influx nerveux. Le modèle ionique de la membrane est donné sur la figure 1.2. On peut y voir les canaux ioniques qui permettent la diffusion des ions suivant le gradient de concentration intracellulaire/extracellulaire et créent une perméabilité sélective pour certains ions. Les pompes ioniques permettent d'établir les gradients de concentrations des

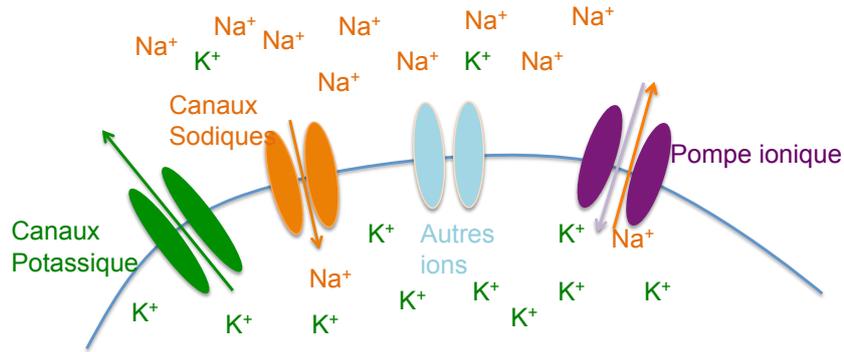


FIGURE 1.2 – Schéma de la membrane d'un neurone.

ions (les pompes instaurent des flux ioniques contraires à leur gradient de concentration pour établir le potentiel membranaire de repos). Il existe aussi quelques fuites ioniques à travers la membrane. Chez l'être humain les différences de concentrations de part et d'autre de la couche bilipidique induisent une différence de potentiel de l'ordre de  $-70$  mV.

A partir de ce modèle on peut définir le schéma électrique équivalent de la membrane neuronale :

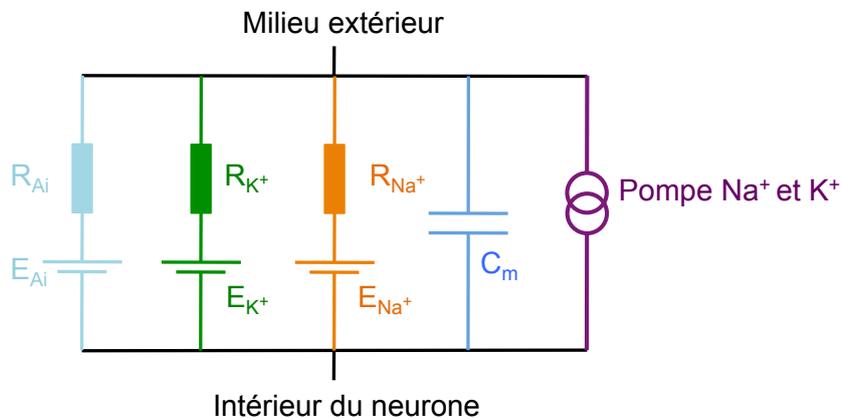


FIGURE 1.3 – Schéma électrique équivalent de la membrane neuronale

La couche bilipidique peut être assimilée à un condensateur. Les canaux ioniques sont assimilables à des résistances variables. Les gradients ioniques sont à l'origine de potentiels décrits par l'équation de Nernst-Donnan, elle-même dérivée de l'équation de Gibbs-Donnan, traduisant la différence de potentiel chimique entre deux constituants. Les pompes ioniques sont quant à elles semblables à des générateurs de courant.

## 1.1.2.2 Le potentiel d'action

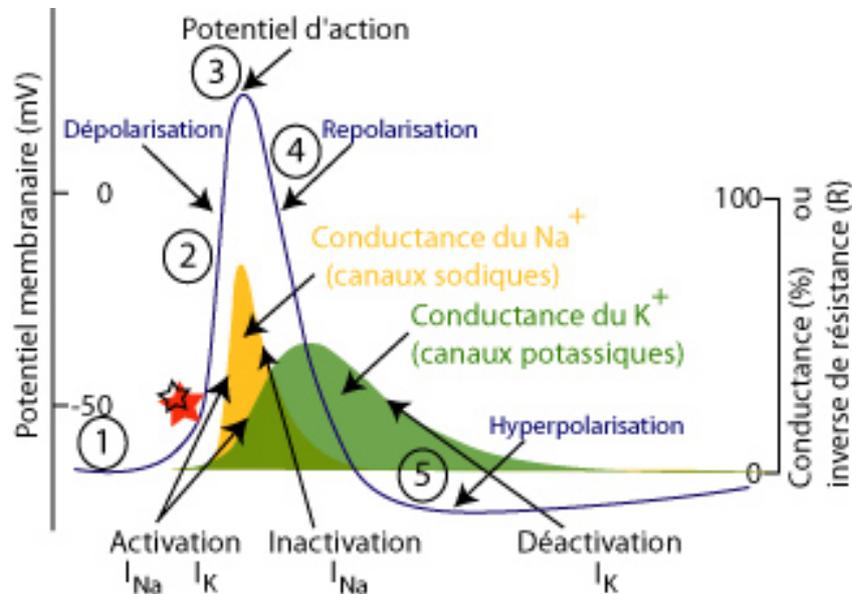


FIGURE 1.4 – Aspect générique d'un potentiel d'action et des différentes phases qui le constituent.

Le potentiel d'action est le vecteur de l'information au sein d'un neurone. Il est généré au niveau des canaux ioniques présents à la surface de la membrane cellulaire. Les potentiels d'action ont une forme bien définie donnée sur la figure 1.4. Une dépolarisation de la membrane atteignant  $-55\text{mV}$  (1) entraîne l'ouverture des canaux sodiques qui font entrer des ions  $\text{Na}^+$  (2) dans la cellule jusqu'à atteindre le potentiel d'équilibre du sodium (3). En réaction, les canaux potassiques s'ouvrent et les canaux sodiques se ferment pour repolariser la membrane (4). Une fois le potentiel d'équilibre du potassium établi, les canaux  $\text{K}^+$  se ferment à leur tour (5). Le retour au potentiel de repos est ensuite assuré par les pompes ioniques.

## 1.1.3 Echange d'information avec la microélectrode

La stimulation et l'enregistrement des informations par la microélectrode sont rendus possible grâce à des variations de champs locaux dues à la diffusion ionique auxquelles sont sensibles les électrodes. Ainsi la mesure donne la variation de potentiel dans le milieu extracellulaire provoquée par les courants ioniques membranaires. Les études ont montré que les potentiels extracellulaires de l'ordre de la dizaine de microvolts, sont bien inférieurs aux potentiels

intracellulaires ce qui demande une grande sensibilité des électrodes aux variations de flux ioniques. On notera que les ions intervenant dans la propagation des potentiels d'action présentent des potentiels standards d'oxydoréduction trop élevés pour permettre un transfert de charge avec l'électrode sans détériorer le milieu biologique ( $E_0(K^+) = -2,931V$ ,  $E_0(Na^+) = -2,714V$  [6]).

### 1.1.4 Application des MEAs

Les matrices de microélectrodes sont utilisées comme transducteurs à plusieurs niveaux d'étude du système nerveux que nous distinguons en quatre catégories

- Compréhension des phénomènes fondamentaux : elle consiste principalement en des études *in-vitro* ou *ex-vivo*. Elle permet d'essayer de comprendre les phénomènes allant de la transmission de l'influx nerveux au sein d'un réseau de neurone.
- Détections des biomolécules : les MEAs sont intéressantes pour paralléliser les biocapteurs. Ainsi des nez et des langues électroniques ont pu être développés. Grâce à ce type de technologie, un seul dispositif est nécessaire pour détecter en même temps plusieurs types de molécules dans un milieu complexe.
- La stimulation cérébrale profonde : mise au point à la fin des années 80 par le Professeur Benabid [7], [8], la stimulation cérébrale profonde permet de pallier plusieurs troubles neurologiques comme la maladie de Parkinson [9], les troubles obsessionnels compulsifs [10] et les dépressions [11] pour citer les plus marquants. Elle consiste à stimuler une ou plusieurs zones proches du cerveau profond à l'aide de microélectrodes alignées. On estime à 80000 le nombre de personnes implantées avec ce type de technologie (source Medtronic <http://professional.medtronic.com>).
- Les neuroprothèses : C'est certainement l'un des champs les plus prometteurs pour les matrices de microélectrodes. Ce nouveau type de prothèses qui consiste soit à établir la connexion entre le système nerveux et un système robotique (bras artificiel [12], exosquelette) soit à mettre en place un circuit neural artificiel, fait appel aux matrices de microélectrodes pour prélever les signaux nerveux. Selon le type de prothèse la résolution des matrices doit être plus ou moins grande. Ainsi dans le cadre des prothèses rétiniennes l'étude de Angelica Perez Fornos montre que la résolution doit être au minimum de 1000 électrodes sur une surface de  $3 \times 2 \text{ mm}^2$  pour offrir au patient une vision correcte [13]. Dans d'autres cas le nombre peut être nettement moindre comme le montre

l'expérience de Keefer [12] qui utilise un réseau comportant uniquement 64 électrodes pour permettre à un singe de bouger un bras artificiel.

### 1.1.5 Cahier des charges des microélectrodes

Les caractéristiques des électrodes varient en fonction des applications visées. Elles dépendent de la durée de l'expérience, du caractère *in-vivo* ou *in-vitro* de l'étude ainsi que du type de tissus à analyser. Toutefois certaines de ces caractéristiques sont communes quelle que soit l'application visée :

- La biocompatibilité : les électrodes ne doivent pas induire de modifications ou de perturbations notable du milieu biologique lorsqu'elles sont mises en contact avec ce dernier.
- Résistance aux milieux biologiques : l'électrode ne doit pas être dégradée par le milieu dans lequel elle est insérée pour assurer la longévité et la fiabilité des expériences.
- Une faible impédance : il existe de nombreuses sources de bruit (bruit thermique de l'électrode, bruit de mesure...) lors des mesures alors que les variations de potentiels extracellulaires sont faibles. En effet, le bruit total ( $V_{tot}$ ) qui apparaît lors de la mesure correspond à la somme quadratique du bruit thermique ( $V_{th}$ ), du bruit en tension de l'électronique ( $V_n$ ) et de la tension équivalente du bruit en courant ( $V_i$ ) [14]. Ces bruits sont donnés par les expressions suivantes :

$$V_{th} = \sqrt{4KTR_s} \quad (1.1)$$

Où  $R_s = f |Z| \cos(\theta)$  avec  $|Z|$  et  $\cos(\theta)$  module et la phase de l'impédance électrochimique de l'interface électrode-solution.

$$V_i = I_n R_s \quad (1.2)$$

$$V_{tot} = \sqrt{V_{th}^2 + V_i^2 + V_n^2} \quad (1.3)$$

Ainsi, afin d'avoir un fort rapport signal sur bruit, il est intéressant d'avoir une impédance d'interface entre l'électrode et la milieu cellulaire la plus faible possible.

- La polarisabilité sur la gamme de tension d'étude : deux types de cou-

rant existent à la surface d'une électrode. Les courants faradiques correspondant à un échange de charge entre l'électrode et la solution et un courant dit capacitif induit par des variations de champ à la surface de l'électrode sans transfert de charge. Une électrode est dite polarisable lorsqu'aucun courant faradique n'est échangé avec la solution lors de l'application d'un potentiel. L'apparition d'un courant faradique à la surface d'un électrode dans un milieu biologique est souvent le reflet d'une oxydation qui est néfaste à ce dernier.

Dans les cas des applications *in-vivo* d'autres contraintes s'ajoutent. Pour avoir de bonnes performances, il est préférable que le réseau d'électrodes épouse parfaitement les lignes du tissu biologique sans générer de dommages mécaniques. Par conséquent les supports doivent être les plus souples possibles. Les études *in-vivo* posent aussi les problèmes d'inflammation. Les électrodes doivent pouvoir interfacer les tissus nerveux sur la plus grande période de temps possible. Or toute intrusion d'un corps étranger dans le cerveau engendre la formation d'un film de cellules de protection appelé glie. Si la formation est trop importante, elle empêche toute transmission de l'information et l'électrode devient inutilisable. Il faut donc un matériau générant le moins de réactions inflammatoires possible.

Enfin, la compatibilité avec les études IRM est à considérer. Cet outil peut se révéler très pratique durant l'implantation pour localiser en direct la zone hôte de l'implant mais aussi pour le suivi du comportement de l'implant (déplacement, interaction avec les tissus...). Or en cette technique d'imagerie et de caractérisation n'est pas utilisable pour des dispositifs contenant des parties métalliques, ce pour deux raisons. La première est due aux artefacts de mesure engendrés par l'interaction entre le métal et le champ magnétique. La deuxième est due à l'endommagement des tissus qui peut être induit à cause d'un chauffage local dû à un effet d'antenne du métal.

### 1.1.6 Etat de l'art des MEAs

De nombreux types de microélectrodes ont été développés. Le tableau de l'annexe reporté par Blau[15] donne une vue d'ensemble assez exhaustive. Nous donnons ici quelques exemples génériques qui nous semblent discernables.

- Les planaires rigides : ce sont les premières à avoir été mises au point. Elles conviennent principalement pour les applications *ex-vivo* et *in-vitro*. Le motif des matrices est réalisé sur des supports rigides (verre,

## 1.1. Les matrices de microélectrodes pour l'interface neuronale 9

silicium,...). La surface et le choix du matériau varient selon les applications mais répondent toujours au cahier des charges des électrodes. Des électrodes en forme de pointes développées par Ayanda permettent un meilleur accès aux tissus sains dans le cas des études *ex-vivo*. Bien qu'étant les premières à avoir été implantées pour des applications *in-vivo* elles sont moins adaptées que les matrices déposées sur support souples pour ce type d'étude. Un exemple est donné sur la figure 1.5.

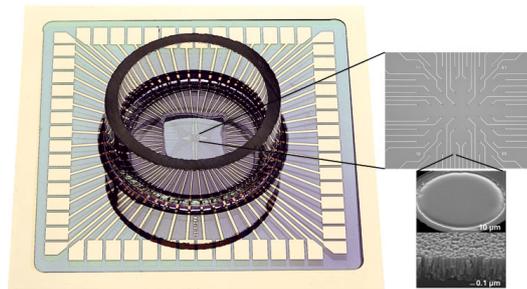


FIGURE 1.5 – Exemple de MEA plantaires rigides de chez Multichannel Système.

- Les planaires souples : cousines des MEAs planaires rigides, elles consistent en des motifs de microélectrodes déposées sur support souple (PDMS, Parylène, soie,...) Elles sont particulièrement adaptées aux études *in-vivo* car elles épousent parfaitement les courbes des tissus organiques (voir figure 1.6) et ne génèrent pas de contraintes mécaniques.



FIGURE 1.6 – Matrice sur support ultrasouple permettant une très bonne conformabilité.

- Les tapis de fakir : Ce sont des matrices 3D sous forme de pointes qui permettent de pénétrer profondément dans les tissus biologiques. Les premières furent développées par l'université d'Utah. Une photo de ces matrices est donnée sur le figure 1.7

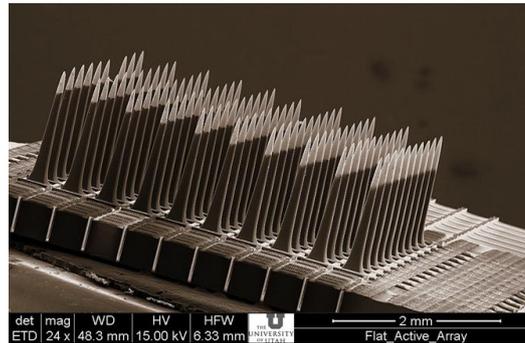


FIGURE 1.7 – Matrice 3D développée par l’université d’Utah.

- Les MEAs intégrées sur pointe rigides pour l’*in-vivo* : ce type de matrices est utilisé pour pénétrer dans des zones les plus profondes du cerveau. Elles sont particulièrement intéressantes pour la stimulation cérébrale profonde (voir 1.8)



FIGURE 1.8 – Electrode sur pointe (ou axiale) de la FHC inc du Canada.

### 1.1.7 Structuration de la surface des électrodes

La réduction de la surface des microélectrodes s’est accompagnée de l’augmentation de leur impédance. L’une des façons de pallier ce problème est de les structurer pour avoir une surface développée plus grande. En effet, la résistance de transfert de charge est inversement proportionnelle à la surface de l’électrode. De même, la capacité de double couche est proportionnelle à la surface de l’électrode. On trouve ainsi, dans la littérature, plusieurs texturations comme les nanotubes [16] ou bien les pores [17].

### 1.1.8 Positionnement de l’étude

L’étude que nous proposons ici consiste en la réalisation de dispositifs répondant à l’ensemble du cahier des charges de microélectrodes. Pour ce faire

nous utilisons un nouvel hybride constitué de nanotubes de carbone et de diamant nanocristallin. En effet, les nanotubes de carbones sont décrits comme très prometteurs pour l'interfacage neuronal mais pose des problèmes éventuels de toxicité s'ils se présentent sous forme dispersée dans l'organisme. Nous montrerons au cours de cette étude que le diamant présente non seulement de très bonnes caractéristiques pour l'interface neuronal mais qu'il est aussi un très bon support pour l'utilisation d'un revêtement constitué de nanotubes de carbone en permettant, entre autre, de fixer les nanotubes de carbone sur les électrodes évitant ainsi leur dispersion dans l'organisme.

## 1.2 Le diamant dans ses différentes formes et méthodes de synthèse

### 1.2.1 Généralité sur le diamant

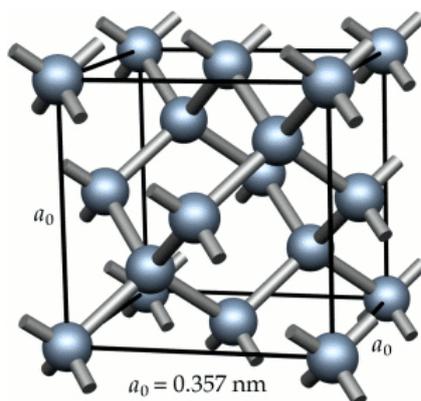


FIGURE 1.9 – Maille cristallographique du diamant.

Le diamant est l'un de ces matériaux qui fait rêver et trembler les peuples depuis plusieurs millénaires. Il fascine tout autant que l'or et les autres pierres de joaillerie. A une époque il fut associé aux croyances religieuses et à la médecine (c'est un objet de culte pour les Hindous et les grecs l'utilisaient comme anti-poison). Ces croyances furent peu à peu oubliées pour faire du diamant un signe de richesse et de pureté dans l'imaginaire collectif. Ce n'est que très récemment, avec la possibilité de fabriquer du diamant synthétique, que ce dernier perdit son caractère de symbole de richesse pour une nébuleuse de scientifiques. Le diamant présente en effet, des propriétés physiques et chimiques de premier rang qui poussèrent la communauté scientifique à déve-

## 12 Chapitre 1. Sélection des matériaux pour les microélectrodes

lopper des techniques de fabrication artificielles de ce matériau, créant ainsi une zoologie du diamant plus fournie que dans la nature mais surtout aux propriétés maîtrisées.

Le diamant est un allotrope du carbone d'hybridation  $sp^3$  dont la formation se fait à hautes températures et hautes pressions, conditions dans lesquelles le diamant est stable thermodynamiquement. Ces dernières sont réunies dans les chambres magmatiques de l'écorce terrestre. Dans les conditions standard de température et de pression le diamant est instable mais l'énergie d'activation pour la transformation du diamant vers le graphite étant très grande (de l'ordre de  $728\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [18]), il reste présent sous une forme métastable.

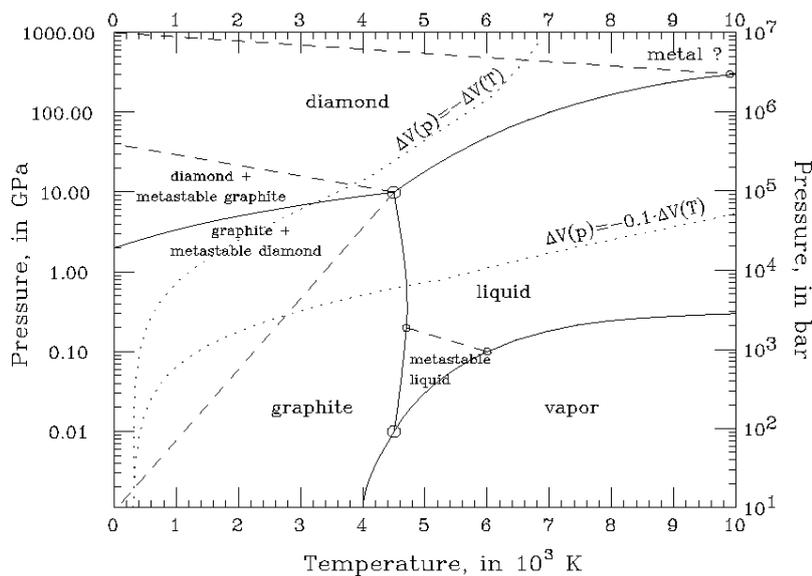


FIGURE 1.10 – Diagramme de phase du carbone.

A l'heure actuelle nous pouvons distinguer quatre types de diamant synthétique classés en fonction de l'échelle de leur taille de cristaux. Le diamant monocristallin lui-même classé par type d'impuretés et de défauts incorporés [19], ainsi que trois types de diamant polycristallins ; le microcristallin (taille des grains entre  $1\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$ ), le nanocristallin (taille des grains entre 10 nm et 200 nm) et l'ultranancristallin (taille des grains de 1 à 10 nm).

## 1.2.2 Synthèse du diamant

### 1.2.2.1 Le diamant Hautes Pressions Hautes Températures

Historiquement, le premier diamant synthétique est monocristallin et fabriqué par hautes pressions et hautes températures [20]. Cette technique vise à reproduire les conditions de formation du diamant dans les chambres magmatiques de l'écorce terrestre. Elle consiste à injecter du carbone dans des presses chauffées à hautes températures. L'adjonction de catalyseurs métalliques permet de réduire la température et la pression requises pour la formation du diamant. Cette technique fournit des échantillons de petites tailles, avec un fort taux d'impuretés (majoritairement de l'azote) limitant leurs applications. Une image des presses pour la croissance de diamant HPHT est fournie sur la figure 1.11.



FIGURE 1.11 – Image des presses d'un réacteur HPHT.

### 1.2.2.2 Le diamant CVD (Chemical Vapor Deposition)

La croissance de diamant par CVD est plus récente. Ce type de croissance a besoin d'un germe de diamant dont on augmente la taille en le mettant en présence d'espèces carbonées réactives dans un milieu hydrogéné [21]. Une source carbonée (généralement le méthane ;  $\text{CH}_4$ ) est craquée pour former des espèces actives carbonées. Lors de la croissance, ces dernières se déposent sur la surface du germe en s'hybridant aussi bien en  $\text{sp}^2$  qu'en  $\text{sp}^3$ . L'hydrogène est alors la clé de la croissance du diamant basse pression puisqu'il vient graver les liaisons  $\text{sp}^2$  plus rapidement que les liaisons  $\text{sp}^3$  favorisant ainsi la formation d'amas de diamant. Cette technique a permis d'accroître la taille des substrats monocristallins mais aussi le dépôt de diamant en couche mince

sur un grand nombre de matériaux. C'est par cette méthode que sont déposés les films de diamant micro, nano et ultrananocristallin. Les dépôts en couche mince peuvent être réalisés sur des surfaces allant jusqu'à  $1\text{m}^2$ . Les méthodes de craquage du gaz carboné et d'activation de l'hydrogène les plus répandues sont le filament chaud et l'assistance par plasma.

Le filament chaud consiste à porter à hautes températures un filament qui, de par la chaleur dégagée, craque les molécules de méthane et active l'hydrogène sous forme de radicaux libres. Les gammes de températures de filament sont entre  $2000$  et  $2500^\circ\text{C}$ . C'est une méthode très délicate et peu reproductible du fait de la variation de paramètres non maîtrisables comme la distance du filament par rapport au substrat qui peut fluctuer suivant les contraintes emmagasinées dans ce dernier avant de le porter à hautes températures.

L'assistance par plasma consiste à ioniser le mélange méthane-hydrogène en le mettant sous la forme de plasma. Les collisions au sein du plasma permettent de créer un ensemble d'espèces équivalent à celui obtenu par filament chaud. Le modèle le plus simple est celui de Harris et Goodwin [22] qui propose les mécanismes de dissociation suivants :



Cependant, une étude de spectroscopie de masse réalisée par Fujii [23] récapitulée dans le tableau 1.1 montre que la chimie du plasma est bien plus riche que celle proposée par le mécanisme simple de Harris et Goodwin

Le mécanisme de dépôt est le suivant :

La surface du diamant se trouve hydrogénée avec une grande proportion de liaisons pendantes obtenues grâce à l'importante quantité d'hydrogène atomique présent dans le plasma. Arrivés à la surface les groupes  $\text{CH}_3$  se greffent sur les liaisons pendantes disponibles. Une fois insérés sur la surface, les groupements  $\text{CH}_3$  subissent aussi les attaques du plasma qui casse les liaisons hydrogène pour générer de nouvelles liaisons pendantes [22].

La variation du nombre d'espèces ionisées dépend des pressions partielles au sein du réacteur ainsi que de la puissance fournie pour entretenir le plasma. Ces deux derniers paramètres influent aussi sur la température du dépôt comprise entre  $500^\circ\text{C}$  pour les dépôts sur des substrats sensibles et  $1000^\circ\text{C}$  dans les conditions standard.

Neutral species (rel. int.)	Ionic species (rel. int.)
C (100)	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (23), CH <sub>5</sub> <sup>+</sup> (28)
C <sub>2</sub> (23), C <sub>2</sub> H <sup>b</sup> (9), C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (8), C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>b</sup> (17), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (6), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup> (9)	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> (13), C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (20), C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> (14), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> (53), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (27), C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (32), C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> (8)
C <sub>3</sub> (14)	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup> (8), C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7), C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> (8), C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> (13), C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (19), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (20), C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> (5), C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> (6)

<sup>a</sup>Peaks with  $\geq 5\%$  relative intensity are reported.

<sup>b</sup>Species with an unpaired electron, that is, open-shell species.

TABLEAU 1.1 – Tableau récapitulatif des espèces présentes dans un plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> détectées par spectrométrie de masse [23].

### 1.2.3 Dopage du diamant par CVD

Le diamant étant un semi-conducteur, il est possible de le doper chimiquement en incorporant des donneurs ou des accepteurs dans la couche induisant respectivement un dopage de type n et un dopage de type p. Si la gamme de dopage pour le type n est pour l'instant peu étendue, celle du type p recouvre à l'heure actuelle des concentrations de dopant dans la maille allant de 10<sup>15</sup> à 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup> [24]. Le dopant utilisé est le bore qui est introduit dans la phase gazeuse à l'aide du diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) à l'Institut Néel mais il peut être introduit aussi à l'aide du triméthyle bore. Il s'insère en substitution dans la maille diamant grâce à son rayon de Bohr de 0,88Å proche de celui du carbone à 0,77Å.

### 1.2.4 Propriétés du diamant

Grâce à la forte énergie de liaison des atomes de carbone hybridés sp<sup>3</sup> au sein de sa maille, le diamant se distingue des autres matériaux par un nombre important de propriétés résumées dans le tableau 1.2.

A ces valeurs remarquables il faut ajouter la biocompatibilité et la possibilité de fonctionnaliser facilement grâce à la chimie du carbone. L'hybridation sp<sup>3</sup> lui permet aussi d'être inerte chimiquement. Il peut être mis dans les milieux les plus acides et les plus basiques comme dans tous les solvants sans être attaqué. Cependant, il peut brûler s'il est soumis à une température supérieure à 700°C dans une atmosphère oxygénée. Le diamant possède la plus

	Valeur du modèle
Module d'Young	100GPa
Conductivité thermique	$2.10^3 W.m^{-1}.K^{-1}$
Resistivité	16 $\Omega$ cm
Largeur de bande interdite	5,47eV
Champ de claquage	$2.10^7 V.cm$
Mobilité des trous	2300 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

TABLEAU 1.2 – Tableau des propriétés du diamant adaptée de [21].

large fenêtre électrochimique dans l'eau (entre 2,5V et 3,5V) et un très faible courant de fond (environ dix fois moindre que sur les électrodes métalliques conventionnelles comme le montre la figure 1.12 ) [25].

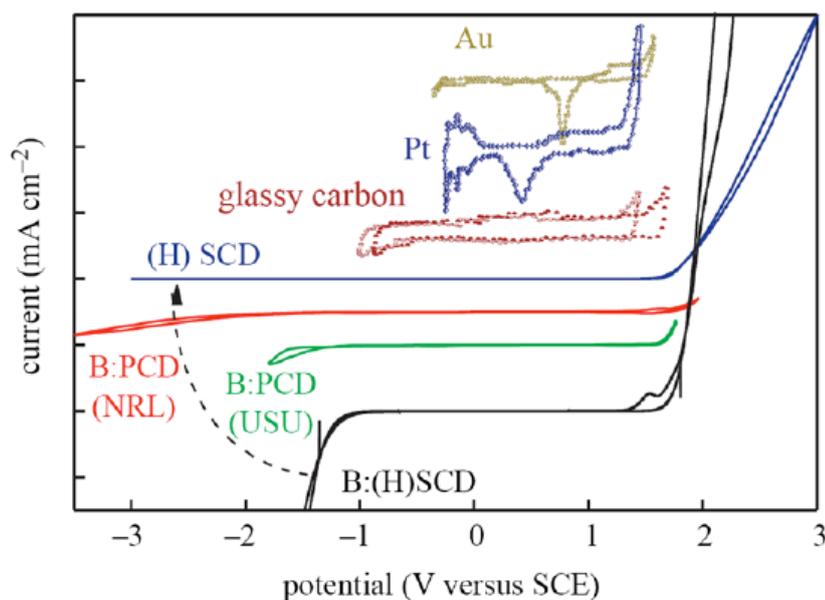


FIGURE 1.12 – Evolution de la fenêtre de potentiel de différents types d'électrodes diamant. En bleu : film monocristallin intrinsèque hydrogéné. En rouge : film polycristallin dopé,  $[B] = 5.10^{19} B.cm^{-3}$ . En vert : film polycristallin dopé,  $[B] = 5.10^{20} B.cm^{-3}$  et en noir : film monocristallin dopé,  $[B] = 3.10^{20} B.cm^{-3}$ . Les domaines électroactifs des électrodes usuelles (or, platine, carbone vitreux) sont présentés à titre de comparaison. Figure adaptée de [25].

Les propriétés du diamant peuvent varier entre les différentes formes que nous avons évoquées. Elles sont le plus souvent diminuées quand on passe d'un diamant monocristallin à un diamant polycristallin à cause de la présence des

jointes de grain qui créent des inhomogénéités dans la structure. L'interface avec le vivant qui est le but de notre étude demande principalement trois propriétés : la biocompatibilité, le caractère conducteur et une large fenêtre électrochimique. Ces propriétés sont peu altérées entre les différentes formes de diamant.

### 1.2.5 Applications du diamant

Grâce à l'ensemble de ses propriétés physiques remarquables, le diamant trouve des applications dans de nombreux domaines. Les propriétés mécaniques furent les premières à être exploitées pour la fabrication d'outils de découpe et de polissage. On trouve ainsi le diamant comme revêtement pour les outils soumis à de grandes forces de friction (découpe de béton, perceuse...). Cette propriété mécanique est renforcé par la grande conductivité thermique qui permet d'utiliser le diamant dans des technologies ne permettant pas l'utilisation de liquide de refroidissement.

La forte mobilité des porteurs ainsi que le grand champ de claquage en font un matériau très intéressant pour la fabrication de composants électroniques de hautes puissances et hautes fréquences. L'équipe des semi-conducteurs à large bande interdite de l'institut Néel a notamment développé des diodes Schottky avec un fort champ de claquage et met au point actuellement des transistors pour les applications haute puissance [26].

De par sa grande fenêtre de potentiel électrochimique dans l'eau, le diamant lourdement dopé intéresse les électrochimistes. Il est reconnu pour être l'une des meilleures électrodes disponibles à l'heure actuelle [25]. Elles sont déjà utilisées industriellement pour les traitements de purification de l'eau. Dans le domaine académique, les électrodes de diamant sont intéressantes pour la détection de nombreuses molécules (glucose, acide ascorbique, dopamine ...) grâce à leur faible courant résiduel qui améliore la sensibilité des électrodes en augmentant le rapport signal sur bruit. Au cours de sa thèse, Sébastien Ruffinatto a montré la possibilité de réaliser un biocapteur électronique de troisième génération à l'aide d'électrode de diamant (un capteur de troisième génération est un dispositif dans lequel la molécule échange directement des électrons avec l'électrode sans étape intermédiaire) [27].

### 1.2.6 Le diamant comme interface neuronale

Depuis quelques années, le diamant est utilisé pour l'interfaçage neuronal. En effet, il répond à tous les critères du cahier des charges défini pour les élec-

trodes d'interfaces avec le vivant. Il est biocompatible et présente un très faible courant de fond sur une large fenêtre ce qui améliore la détection (rapport signal sur bruit plus faible) et permet l'application de potentiel sans détériorer le milieu biologique. Les premières microélectrodes de diamant consistaient en des fils de tungstène ou de plomb recouvert de diamant.

A l'heure actuelle, les dispositifs se présentent sous forme de matrices de microélectrodes. La diversité de ces dernières est pour l'instant limitée mais devrait se développer aux cours des prochaines années. En particulier, les équipes de Philippe Bergonzo du CEA de Saclay et Heidi B Martin de l'Université de Cleveland ont développé des techniques de report de diamant sur PDMS (PolyDiméthyleSiloXane) [28] ou PI (PolyImide) [29] pour la réalisation de MEAs sur support souple. Ces électrodes ont déjà été utilisées pour des implants rétiniens. Des technologies entièrement diamant ont déjà été intégrées par Varney *et al.* [30] sur des pointes pour des applications *in-vivo* (voir figure 1.13). Le diamant intéresse fortement les équipes car il semble ne pas déclencher une formation de glie trop importante.

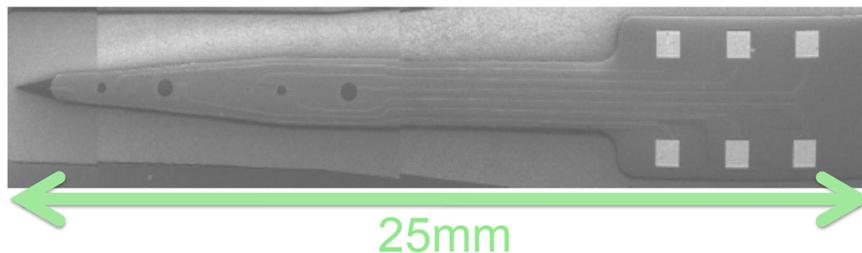


FIGURE 1.13 – Matrice d'électrodes implantable entièrement constituée de diamant développée par Varney et al [30].

### 1.3 Les nanotubes de carbone

Découverts en 1952 par Radushkevich [31] puis remis à l'ordre du jour il y a une vingtaine d'années par Iijima [32], les nanotubes de carbone sont un des symboles phares des nanotechnologies. Avant l'avènement du graphène, ils étaient les matériaux les plus simples à modéliser ce qui suscita un fort intérêt de la part de la communauté scientifique. Cet engouement permit à la communauté scientifique d'avoir une bonne maîtrise des procédés de fabrication des nanotubes de carbone pour des visées applicatives. Dans cette section, nous proposons de passer en revue les méthodes de fabrication ainsi

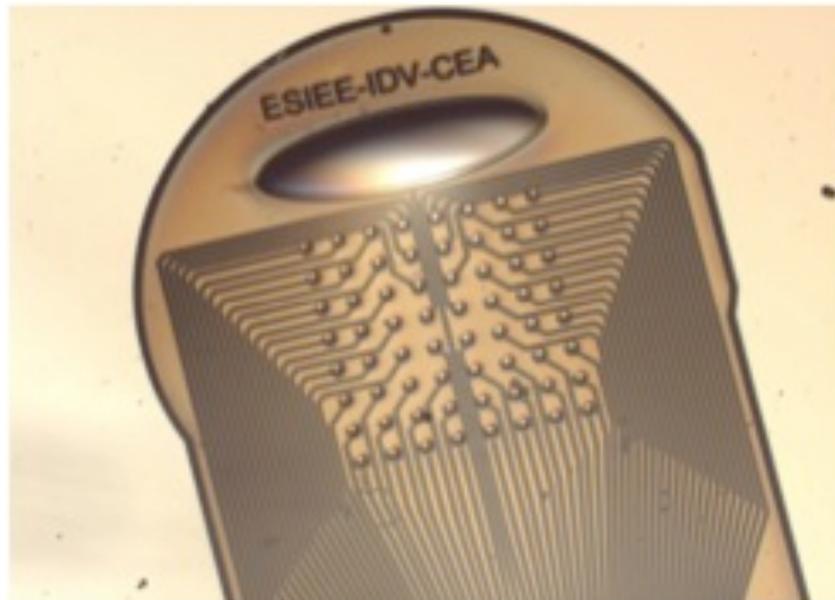


FIGURE 1.14 – Matrice d’électrodes implantable souple développée par Bergonzo et al.

que les propriétés des nanotubes justifiaient leur choix dans les applications pour la biologie. Nous distinguerons celles que nous devons atteindre pour la réalisation d’interface avec le vivant.

### 1.3.1 Présentation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone monoparoî sont assimilables à des feuillets de graphène roulés sur eux mêmes. Leurs propriétés électroniques s’expliquent à partir du diagramme de bandes du graphène en appliquant des conditions aux limites périodiques. Ils peuvent ainsi être métalliques ou semi-conducteurs en fonction de l’enroulement de la feuille de graphène qui fait varier la relation de dispersion. Celui-ci est caractérisé par le vecteur de Chiralité,  $C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$  avec  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  les vecteurs unitaires de la maille hexagonale représentés sur la figure 1.16 :

Lorsque  $n=m$  les nanotubes sont dits en fauteuil (ou armchair en anglais). Ce type de nanotubes est toujours métallique. Lorsque  $m=0$  les nanotubes sont dits zigzag. Ces derniers sont métalliques si  $n$  est un multiple de 3. Enfin dans le cas général, les nanotubes de carbone sont métalliques si  $n-m$  est un multiple de 3. Dans toutes les autres configurations les nanotubes monoparoîs sont semi-conducteurs.

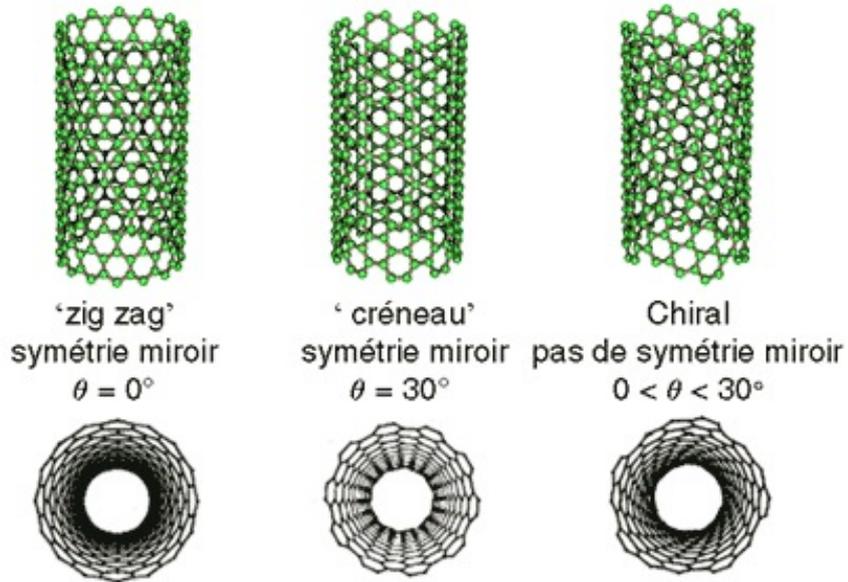


FIGURE 1.15 – Les différents types de mailles cristallographiques des nanotubes de carbone (image tirée du site de l’ONERA <http://www.onera.fr/coupdezoom/19-nanotubes.php>).

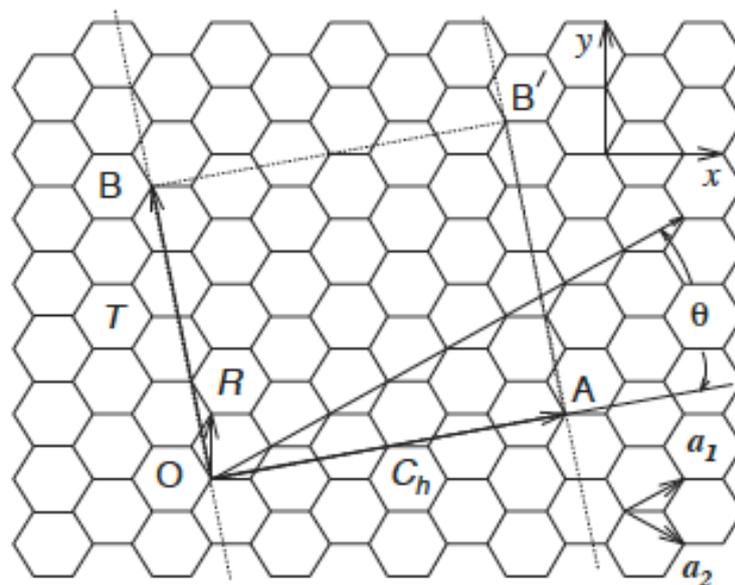


FIGURE 1.16 – Présentation des paramètres d’enroulement de la feuille de graphène. Ici la paire d’indices  $(n,m)$  est  $(4,2)$ . Figure adaptée de [33].

Les nanotubes de carbones multiparois sont des emboitements concentriques de nanotubes de carbone monoparoi. Ils sont tous métalliques (pour un nombre de parois supérieur à deux).

### 1.3.2 Les méthodes de croissance des nanotubes de carbone

#### 1.3.2.1 Les méthodes Hautes Températures

Les méthodes de synthèse hautes températures consistent à évaporer du carbone graphitique à une température supérieure à 3200°C (température de sublimation du graphite). Il est ensuite condensé dans une enceinte mise sous pression à l'aide d'un gaz inerte où règne un fort gradient de température. Les méthodes se différencient par la façon dont le graphite est vaporisé

Le premier type de vaporisation fût celui de l'arc électrique utilisé par Iijima [32]. Elle consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite placées dans une enceinte. Un plasma chaud (environ 6000°C) se forme sur l'anode et une phase carbonée dans laquelle se trouve des nanotubes de carbone se dépose sur la cathode. Dans le même esprit, l'équipe de R. Smalley développa la technique de l'ablation laser qui consiste à bombarder une cible graphitique avec un laser de forte énergie [34]. Dans les deux cas, il est possible de former des nanotubes monoparoi et multiparois. Cependant, l'obtention des nanotubes monoparoi ne peut se faire uniquement que si des métaux de transitions sont ajoutés dans la cible graphitique.

Les méthodes de synthèses à hautes températures permettent de former des nanotubes de très bonne qualité mais nécessitent à posteriori des traitements chimiques pour séparer les nanotubes des autres phases carbonées. En outre ces méthodes ne sont pas facilement adaptables avec des techniques de dépôts localisés nécessaires à la microfabrication des électrodes.

#### 1.3.2.2 Les méthodes de croissance par CVD

Comme pour le diamant, la technique CVD consiste à craquer un gaz précurseur carboné à l'aide d'un four, d'un filament chaud ou d'un plasma. Pour former des nanotubes de carbone, un catalyseur doit être déposé sur le substrat utilisé pour la croissance. Le catalyseur peut être un métal de transition, une terre rare ou même des nanocristaux de diamant [35].

Aujourd'hui encore, les processus de croissance font débat. Nous donnons les mécanismes reconnus comme les plus probables [36]. Les espèces carbonées viennent en contact avec la particule de catalyseur qui dissout le carbone

jusqu'à atteindre une valeur de saturation. Lorsque celle-ci est atteinte, le carbone précipite et cristallise sous une forme graphitique cylindrique ne possédant aucune liaison pendante. Par la suite, si l'interaction entre la surface et le catalyseur est faible, le métal est soulevé par la croissance du nanotube, c'est le modèle tip-growth (voir figure 1.17a). Ce type de croissance s'arrête lorsque la particule est sursaturée par un excès de carbone à la surface. Si l'interaction est forte, la particule est retenue par le substrat et contraint la cristallisation à se faire au-dessus du métal. On parle alors de base growth (voir figure 1.17b). Les méthodes CVD permettent un dépôt direct et localisé de nanotubes sur le substrat. Elles sont donc très intéressantes pour les techniques de microfabrication que nous souhaitons mettre en oeuvre

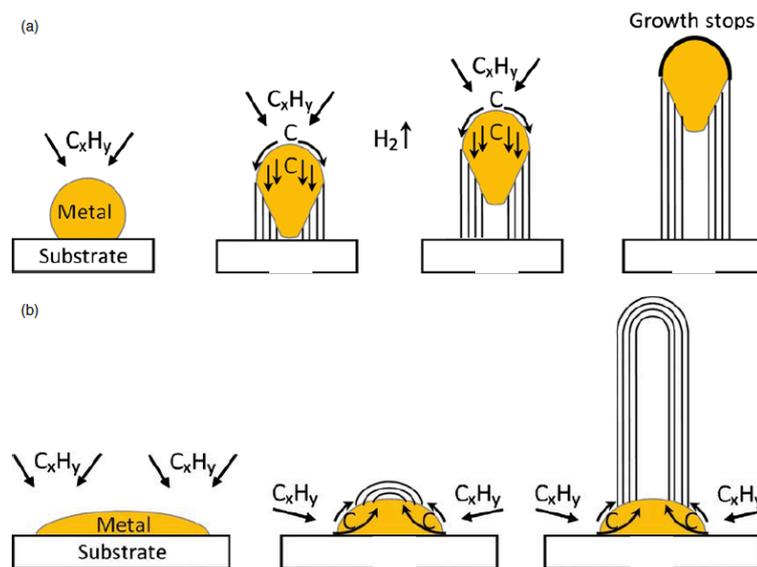


FIGURE 1.17 – Schéma des mécanismes Tip growth en (a) et Base growth en (b). Figure adaptée de [36].

### 1.3.3 Les nanotubes de carbone en biologie

Les vingt années d'études intensives des nanotubes de carbone ont permis leur implémentation dans de nombreuses applications dans le génie civil (notamment dans la réalisation de composites), l'électronique, le stockage de l'énergie et l'interface avec le vivant. Compte tenu de cette grande diversité de domaines nous avons choisi de nous focaliser principalement sur les applications pour la biologie.

Dans un premier temps, les nanotubes de carbone étaient considérés comme des nanomatériaux très prometteurs pour la vectorisation de médicament [37]. En effet, sa nature carbonée permet d'utiliser toute la chimie du carbone pour des greffages potentiels. On peut alors greffer des molécules ainsi que des marqueurs spécifiques des cellules à traiter. Cette méthode intéresse particulièrement les oncologues pour cibler sélectivement les cellules cancéreuses pour les traitements de chimiothérapie [38].

La très grande surface développée des nanotubes de carbone les rend particulièrement adaptés pour la réalisation de biocapteurs dotés d'une très grande sensibilité. Ils multiplient la surface active des électrodes permettant de collecter plus efficacement le signal [39].

Aux cours des dernières années, les nanotubes connurent un formidable essor dans le domaine des neurosciences. Mattson [40] a montré en premier la possibilité de faire croître des neurones sur des nanotubes de carbone. Les études qui suivirent ont mis en évidence que la flexibilité des nanotubes ainsi que leur morphologie et leur taille sont favorables à la croissance des cellules nerveuses [41],[42],[43], [44]. Ils améliorent drastiquement les relevés des potentiels d'action par rapport à des électrodes conventionnelles en augmentant le rapport signal sur bruit [12], [45] mais aussi la transmission du signal [46] neuronal. En effet, la grande conductivité des substrats de nanotubes de carbone semble stimuler l'activité des réseaux de neurones en modifiant leur potentiel membranaire [47], [48].

Au vu de ces propriétés remarquables, plusieurs équipes ont utilisé les nanotubes de carbone comme revêtement des matrices de microélectrodes pour les études de la propagation des potentiels d'action au sein d'un réseau de neurones [49], pour la collection de signaux neuronaux ainsi que la stimulation sur de grandes surfaces [12]. Ils sont maintenant intégrés sur des substrats souples [50],[51] pour améliorer le contact avec le tissu *in-vivo* et diminuer le nombre de lésions dues aux contraintes mécaniques.

En marge de ces avancées dans le domaine des biotechnologies, de nombreuses études de toxicité des nanotubes de carbone évaluent leur impact sur l'environnement et la santé [52],[53],[54],[55]. Elles montrent que plusieurs paramètres sont à prendre en compte. En effet la toxicité des nanotubes semble dépendre de leur longueur [54], de leur terminaison de surface [56] et de leur diamètre [57].

Cependant, l'ensemble de ces études sont menées sur des échantillons de nanotubes de carbone dispersés dans l'organisme. La possibilité de faire croître des cellules sur des substrats couverts de nanotubes et même d'améliorer leur développement indique que, lorsqu'ils ne sont pas dispersés dans l'organisme,

ces derniers ne présentent pas de risques toxicologiques. Dans le cadre des électrodes implantables, les nanotubes de carbone sont déposés sur un substrat et non sous forme dispersée. Certains articles supposent donc que les problèmes de toxicité pourraient être palliés si les nanotubes étaient fortement accrochés sur leur substrat évitant ainsi leur dispersion [58]. Ainsi, plusieurs techniques existent. Les plus anciennes consistent à coller les nanotubes sur le substrat à l'aide de polymères ou bien en utilisant des couches d'accroches enterrées par plasma [59], [60], [61], [62], [63].

### 1.4 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de donner une vue globale sur les microélectrodes et leur intérêt dans le cadre de l'interface neuronale. Nous avons défini les différents critères auxquels doivent répondre les matériaux qui les constituent. Le diamant et les nanotubes de carbone semblent satisfaire la majeure partie d'entre eux. Nous avons donc décrit les différentes façons de produire ces matériaux et aussi montré que des équipes se sont déjà intéressées à ces derniers pour la fabrication de dispositifs pour l'interface neuronale. Notre choix se porte sur du diamant nanocristallin déposé par MPCVD qui peut être déposé sur bon nombre de substrats de différentes géométries. Le dépôt de nanotubes sera fait par HFCVD afin de pouvoir localiser précisément les nanotubes sur les électrodes.

# Expérience et méthode

---

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Le diamant et les réacteurs de croissance à l'Institut Néel</b>	<b>25</b>
2.1.1	Le bâti SEKI	26
2.1.2	Le bâti NIRIM	27
<b>2.2</b>	<b>Les nanotubes dans l'équipe SC2G</b>	<b>28</b>
2.2.1	Les réacteurs de dépôt HFCVD (Hot Filament CVD)	28
<b>2.3</b>	<b>Les méthodes de caractérisation</b>	<b>29</b>
2.3.1	Le microscope électronique à balayage	29
2.3.2	La spectroscopie Raman	30
2.3.3	Le microscope à force atomique	31
2.3.4	Mesure in situ de l'épaisseur du dépôt par pyrométrie	33
2.3.5	Les techniques électrochimiques	36
2.3.6	L'interface électrode-solution	36
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>43</b>

---

## 2.1 Le diamant et les réacteurs de croissance à l'Institut Néel

L'équipe des semi-conducteurs à large bande interdite (SC2G) de l'Institut Néel accumule depuis une vingtaine d'années une grande expérience sur la croissance du diamant et se positionne parmi les leaders dans le dopage au Bore du diamant. Elle couvre actuellement les activités de biocapteurs, de matrices de microélectrodes, de membranes pour les centres NV ainsi que les applications de haute puissance et de supraconductivité.

Quatre bâtis de croissance sont actuellement disponibles. Un bâti de HFCVD, deux bâtis de dopage MPCVD de type NIRIM (du nom du laboratoire japonais qui l'a mis au point) et un bâti MPCVD de la société SEKI TECHNO-TRON. Les travaux que nous présentons ici ont été réalisés sur le bâti SEKI

et l'un des bâtis NIRIM. Dans cette partie nous donnerons la description de ces réacteurs ainsi que les paramètres de croissance qu'ils offrent.

### 2.1.1 Le bâti SEKI



FIGURE 2.1 – Photo du bâti de croissance SEKI.

Le bâti SEKI est un bâti industriel utilisé jusqu'à présent pour la croissance de diamant intrinsèque uniquement. Il est doté d'un générateur micro-onde à 2,45 Ghz capable de générer une puissance pouvant atteindre 1500W. L'onde électromagnétique est envoyée dans un guide d'onde accordable afin d'adapter l'impédance de sortie. Ce dispositif est essentiel car il évite toute détérioration du générateur due à un rayonnement réfléchi. L'onde est transmise au travers d'un quartz dans une cavité résonnante en inox permettant la création du plasma. Le porte substrat sur lequel est placé l'échantillon au sein du réacteur peut être polarisé en continu ainsi que chauffé par induction. Le système de chauffage est un circuit LC flottant couplé à une bobine de chauffage refroidie par une circulation d'eau pour assurer la stabilité en température. Ce montage est très délicat et représente un point faible du réacteur qui a conduit à deux arrêts complets de longue durée dus à une fuite d'eau. Ce réacteur peut accepter des échantillons allant jusqu'à quatre pouces. Il est doté d'un pyromètre bichromatique pour le relevé de température de l'échantillon. Les flux de gaz sont réglés par des contrôleurs de débit massique.

### 2.1.2 Le bâti NIRIM

Le bâti NIRIM est un bâti original optimisé à l'Institut Néel. Il est utilisé pour réaliser des dépôts de diamant couvrant toute la gamme de dopage (allant d'isolant à fortement dopé). Un dispositif de dilution à étage du diborane permet la préparation des mélanges dopants très homogènes et de haute reproductibilité. Il est aussi doté de trois mélangeurs permettant de préparer en parallèle des mélanges pour le dépôt de diamant intrinsèque, dopé et pour hydrogéner la surface de l'échantillon. Cette technique est très utile notamment pour la réalisation d'échantillons multicouches à alternance entre diamant dopé et diamant intrinsèque avec des fronts de transition entre couches très étroits. La chambre de réaction est un tube de quartz amovible ce qui permet l'utilisation de tubes différents pour chaque type de croissance. Ceci évite la contamination d'échantillon au Bore résiduel lors des croissances de diamant intrinsèque ou faiblement dopé. Le porte substrat est aussi un tube de quartz amovible évasé à son extrémité. La taille maximum des échantillons pouvant être placés dans le réacteur est de  $1,6 \times 1,6 \text{ cm}^2$ . La position de l'échantillon est réglable dans les trois dimensions de l'espace. Le générateur micro-ondes est capable de fournir une puissance allant jusqu'à 2kW. L'onde est directement envoyée sur le quartz au travers d'un guide d'onde accordable. Les flux de gaz sont réglés par des contrôleurs de débit massique.

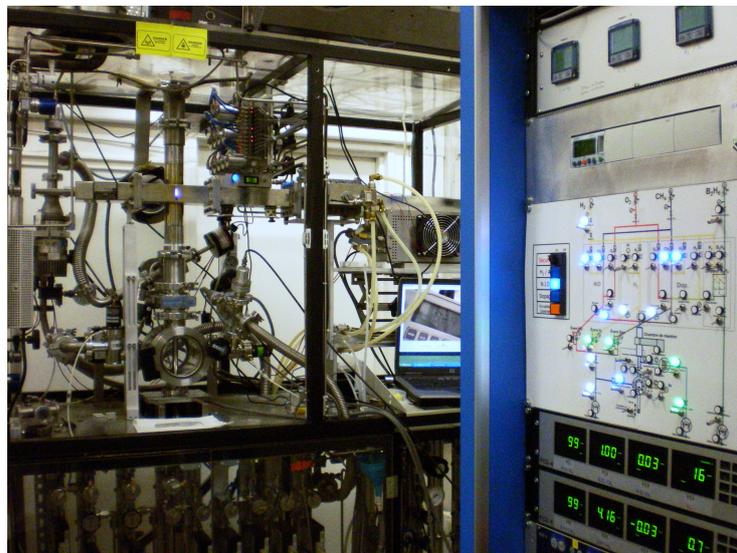


FIGURE 2.2 – Photo du bâti de croissance NIRIM.

## 2.2 Les nanotubes dans l'équipe SC2G

### 2.2.1 Les réacteurs de dépôt HFCVD (Hot Filament CVD)

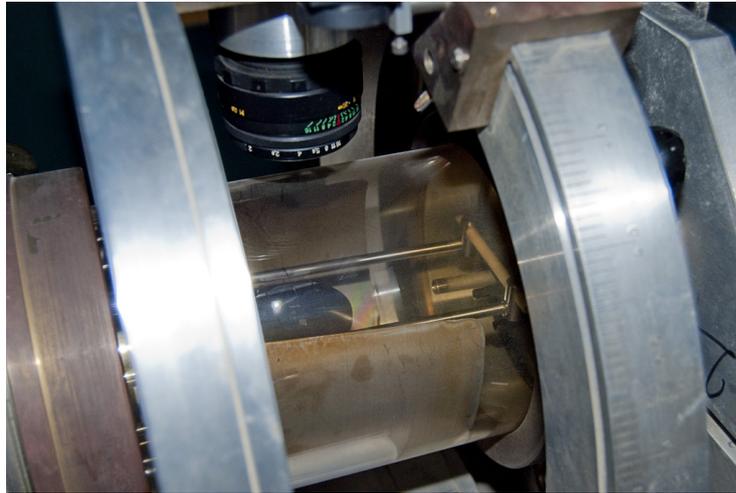


FIGURE 2.3 – Photo du bâti de croissance HFCVD.

L'équipe SG2G dispose de deux bâtis CVD assistés par filament chaud (HFCVD). Ils sont utilisés pour la production de nanotubes mono et multi-parois. Ils consistent en une enceinte de quartz fermée par un joints torique. Deux électrodes sur lesquelles est posé le filament de tungstène à chauffer sont disposées au dessus du porte substrat en molybdène qu'il est aussi possible de chauffer. Sa température est relevée par un thermocouple. La température du filament est mesurée quant à elle par un pyromètre monochromatique. Ces deux températures sont régulées par un système d'asservissement piloté par un ordinateur. Les températures maximales pouvant être atteintes à l'aide des alimentations reliées aux électrodes sont de 900°C pour le substrat et 2300°C pour le filament. La hauteur entre le filament de tungstène et le porte substrat est modulable grâce à la flexibilité des fixations des supports du porte substrats et des électrodes. Ceci est important car la hauteur est un paramètre critique du dépôt des nanotubes de carbone. Les flux de gaz sont réglés par des contrôleurs de débit massique.

Le système est aussi doté d'un laser pointé sur l'échantillon dont l'intensité réfléchie est analysée par un capteur de réflectivité. Cette mesure permet d'évaluer la cinétique de formation des nanotubes de carbone. En effet, les forêts de nanotubes diffusent la lumière. Leur formation s'accompagne donc d'une diminution de l'intensité réfléchie dans la direction du capteur [64].

## 2.3 Les méthodes de caractérisation

La maîtrise des propriétés du diamant et des nanotubes de carbone est essentielle pour la réalisation de dispositifs. Elle demande un étude rigoureuse de toutes les caractéristiques des dépôts ainsi que la connaissance des procédés. Ceci est rendu possible grâce à un large panel de techniques de caractérisation allant de la morphologie des films à leur nature chimique et cristalline. Cette partie décrit les techniques majeures de caractérisation de films utilisées aux cours de ces travaux de thèses.

### 2.3.1 Le microscope électronique à balayage

La fonction de base du microscope électronique est d'imager la surface d'un matériau en le sondant avec un faisceau d'électrons. Les électrons incidents provoquent la génération d'électrons secondaires en percutant la surface. Les variations de topographie vont donc engendrer des variations d'intensité dues au changement de direction des électrons réémis.

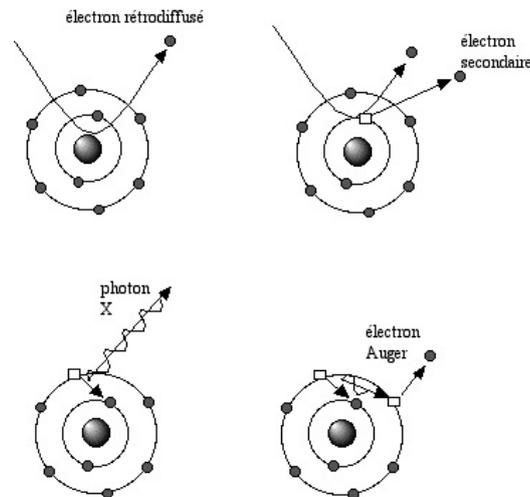


FIGURE 2.4 – Schéma des interactions électrons-matières.

D'autres informations sont disponibles grâce à l'interaction du faisceau avec la surface. Ainsi, en utilisant les électrons rétrodiffusés avec le mode EBSD (electron backscatter diffraction), c'est à dire les électrons primaires qui sous l'influence d'un atome, au passage près du noyau, sont réémis de façon élastique, il est possible de remonter à la fois à un contraste chimique entre les éléments constituant le matériau ainsi qu'à l'orientation cristalline

des différents composés. En effet, le taux d'électrons rétrodiffusés est plus important lorsque les électrons primaires pénètrent dans une matrice constituée d'éléments lourds car l'attraction induite par le noyau est forte. De même, ces électrons forment des cônes de diffraction interprétables grâce aux lignes de Kikuchi donnant une information sur l'orientation cristalline.

Enfin l'interaction du faisceau peut aussi induire l'émission de photons X ou d'électron Auger permettant de remonter à la nature chimique du matériau. Le flux d'électrons primaires percute et éjecte un électron de cœur de l'atome qui se retrouve dans un état excité. Lors de la désexcitation, un électron des couches périphérique vient combler la lacune créée. L'énergie qu'il perd durant cette transition peut être soit émise sous forme de photon X soit être fournie à un électron des couches périphériques qui est éjecté à son tour (électron Auger).

Ainsi le microscope électronique à la balayage est un puissant outil d'étude pour les couches minces.

### 2.3.2 La spectroscopie Raman

Tout comme les électrons, les photons peuvent fournir des informations sur un matériau ou une molécule lorsqu'ils interagissent avec ce dernier. Nous abordons ici le Raman sous son aspect quantique. Le principe est de considérer l'ensemble des modes vibrations de la molécule ou du réseau. Ce nombre de mode est quantifié et chacun définit un état de la molécule. A un instant donné la molécule est dans un état, lors de l'impact d'un photon, les vibrations de la molécule (ou phonon dans le cadre d'un matériau) sont plongées dans un nouvel état. Le passage d'un état à un autre est limité par des règles de sélections. Elles sont données par la figure 2.5

- a) absorption IR : le rayonnement incident possède une énergie permettant de plonger la molécule dans un de ses états excités. Il est donc absorbé.
- b) émission stimulée : le rayonnement incident engendre la désexcitation provoquant l'émission de plusieurs photons de même énergie (c'est la base du laser).
- c) diffusion Rayleigh : Le photon incident à une énergie plus grande que l'ensemble des énergies disponibles. Le système est plongé dans un état virtuel qui se désexcite en un photon de même énergie que le photon incident. Cette diffusion est dite élastique.
- d) diffusion Raman Stokes : le photon incident à une énergie plus grande

que l'ensemble des énergies disponibles. Le système est plongé dans un état virtuel qui se désexcite sur le niveau  $v+1$  en émettant un photon. Cette diffusion est dite inélastique.

- e) diffusion Raman Anti-Stokes : le photon incident à une énergie plus grande que l'ensemble des énergies disponibles. Le système est plongé dans un état virtuel qui se désexcite sur le niveau  $v-1$  en absorbant un photon. Cette diffusion est dite inélastique.

Les énergies de vibrations du réseau dépendent de la nature, de la longueur et de l'orientation des liaisons atomiques. Ainsi la spectroscopie Raman nous renseigne sur la nature du réseau et la présence de défauts ou de changement de paramètres de mailles. Ces valeurs peuvent être calculées ou données par des échantillons de références caractérisés par une autre technique. Il est donc possible d'établir des tables de référence pour connaître la composition d'un matériau. La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation intéressante car rapide et non destructive. A température ambiante, la probabilité de la diffusion de Stokes est plus importante que l'anti-Stokes. Par conséquent l'ensemble des spectres donnés dans ces travaux seront des spectres de diffusion de Stokes.

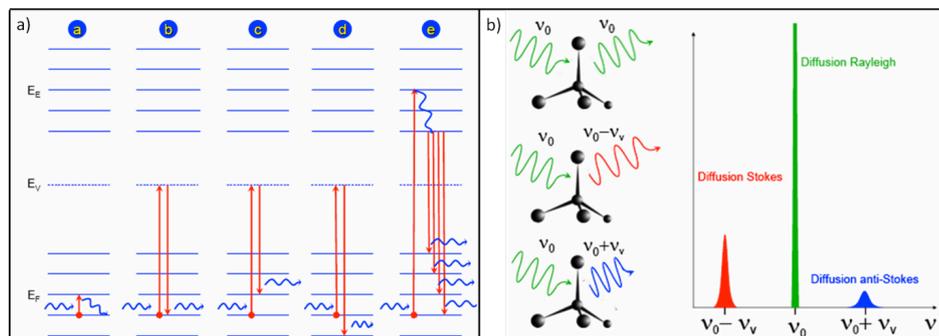


FIGURE 2.5 – a) Règles de sélection entre niveaux d'énergies d'une molécule donnée, b) représentation schématique de la diffusion d'un photon avec le réseau d'un matériau.

### 2.3.3 Le microscope à force atomique

Le microscope à force atomique, plus communément appelé AFM pour Atomic Force Microscopy, est un excellent outil pour l'accès aux propriétés de surface (mécanique, magnétique, électriques...) d'un matériau. Le principe de base est d'étudier les interactions à très courtes distances entre une

pointe positionnée sur un levier et la surface du matériau. La pointe aura des propriétés différentes selon le type d'information que l'on souhaite collecter (pointes conductrices pour les études électriques...). Dans notre étude nous nous sommes principalement intéressés aux propriétés mécaniques et à la topographie des substrats de diamant. Par conséquent nous choisissons de décrire uniquement les modes de fonctionnement nécessaires pour collecter et comprendre les données qui leur sont liées. La mesure se fait à l'aide d'un laser réfléchi sur le levier et dont la position du spot réfléchi est relevée sur un quadrant de quatre photodiodes. Les mouvements sur ce dernier permettent de remonter aux informations concernant la déflexion du levier. Un schéma récapitulatif est fourni sur la figure 2.6.

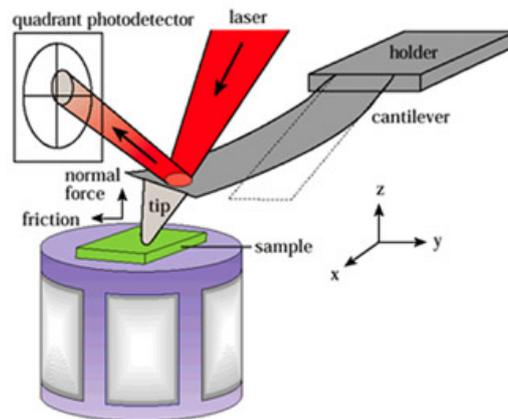


FIGURE 2.6 – Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM. La réflexion du laser sur le levier est relevée sur quatre photodiodes afin de suivre les déflexions du levier.

### 2.3.3.1 Topographie en Tapping

Ce mode utilise des pointes de fort coefficient de raideur afin d'avoir de grandes fréquences de résonance. La sonde est soumise à une force sinusoïdale proche de la fréquence de résonance du levier. Le principe est de relever les variations de la fréquence de vibration du levier lorsque que celui-ci approche de la surface. Ces dernières sont dues aux interactions avec la surface (force de Van Der Waals...) qui attirent la sonde.

### 2.3.3.2 Topographie en Contact

Dans ce mode, la pointe est directement en contact avec la surface. Les variations de hauteur de la surface de l'échantillon sont données par la déflexion de la pointe qui induit un changement de positionnement du laser sur les quadrants.

### 2.3.4 Mesure in situ de l'épaisseur du dépôt par pyrométrie

Le pyromètre est utilisé à la base pour mesurer la température à la surface du substrat durant la croissance. Il existe plusieurs types de pyromètres qui diffèrent par leur système de mesure. Le dispositif présent sur le réacteur de dépôt SEKI est un pyromètre bichromatique relevant l'émissivité du matériau sur deux longueurs d'onde pour en faire un rapport. Ce dernier permet de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité pour la détermination de la température d'un corps. Ce principe n'est valable que si l'émissivité est constante en fonction de la longueur d'onde. Pour les cas où l'émissivité varie en fonction de la longueur d'onde mais avec un écart linéaire au cours du dépôt il est possible d'appliquer un facteur de correction qui sera pris en compte par la calibration.

Si l'évolution n'est pas constante, il est alors possible de mesurer des oscillations de la température apparente à la surface de l'échantillons. Des informations sur l'épaisseur de la couche dans le réacteur peuvent être déduites de ces variations. Plusieurs articles ont modélisé ce phénomène [65]. Sur cette base nous avons développé un programme Matlab pour les confronter à nos données expérimentales.

La température apparente relevée par le pyromètre est donnée par la formule :

$$T_{app} = \frac{T_0}{\ln\left(\frac{\varepsilon_{\lambda_2}^{sys}(d)}{\varepsilon_{\lambda_2}^{sys}}\right) + \frac{T_0}{T_{real}}} \quad (2.1)$$

avec

- $T_{real}$  : la température réel de la surface
- $\varepsilon_{\lambda_2}^{sys}(d)$  : émissivité pour la longueur d'onde  $\lambda_i$
- $d$  : l'épaisseur de la couche
- $T_0 = \frac{ch}{k_B} \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)$

Pour le calcul de l'émissivité nous choisissons une méthode dite indirecte. Elle consiste à utiliser la conservation de l'énergie incidente sur un matériau :

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (2.2)$$

avec

- $\alpha$  : coefficient d'absorption
- $\rho$  : coefficient de réflexion
- $\tau$  : coefficient de transmission

et la seconde loi de Kirchoff stipulant que l'émissivité est égale à l'absorbance dans le cas de diélectrique

$$\varepsilon = \alpha \quad (2.3)$$

Le coefficient de transmission peut être considéré comme nul lorsque le substrat sur lequel s'effectue le dépôt a un indice de réfraction nettement supérieur à celui du diamant (ce qui est le cas pour le silicium).

Ainsi, en combinant ces conditions, il est possible de changer l'étude de l'émissivité en une étude de la réflectivité :

$$\varepsilon = 1 - \rho \quad (2.4)$$

Ainsi le comportement de Fabry Perrot des couches minces se répercute sur l'émissivité du dépôt.

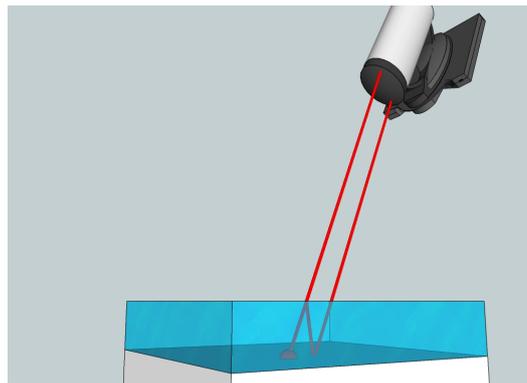


FIGURE 2.7 – Schéma de mesure du rayonnement par pyromètre.

Pour notre modélisation nous avons suivi l'article de Bénédic *et al* [65] qui suppose la superposition de plusieurs couches de diamant avec des propriétés optiques variant au cours du dépôt. Notre but étant de pouvoir suivre in-situ

l'épaisseur du dépôt, nous ne nous sommes intéressés qu'à la partie oscillante de l'onde. Nous n'avons donc considéré que la partie réelle de l'indice dont nous supposons que la variation est linéaire en fonction de l'épaisseur jusqu'à ce que la couche atteigne environ  $1,2\mu\text{m}$ . Cette restriction a pour conséquence de ne pas prédire les variations d'amplitude de la température apparente. Nous avons aussi considéré que la couche totale est un empilement de couche de  $1\text{nm}$  possédant chacune son propre indice de réfraction.

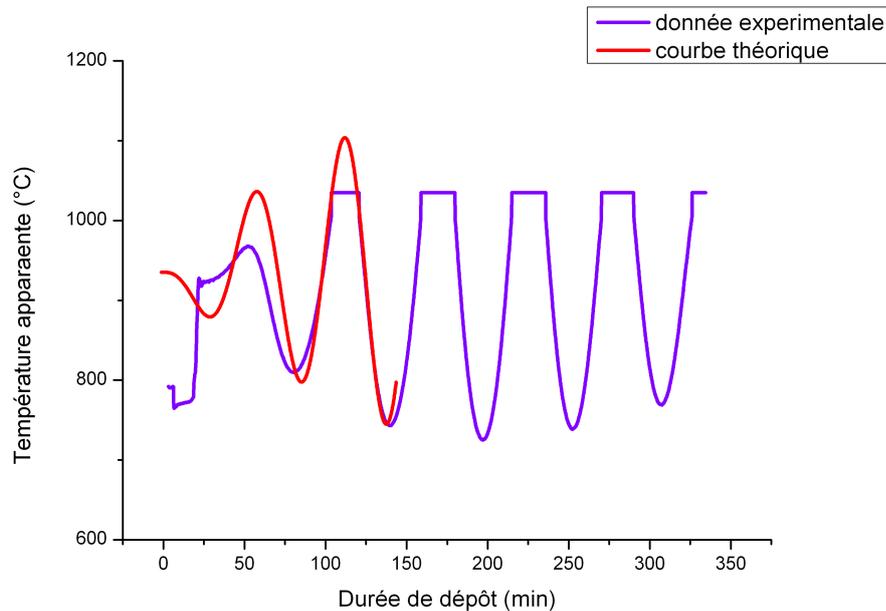


FIGURE 2.8 – Mesure et simulation de la température apparente relevé par pyromètre lors de la croissance d'un film de diamant nanocristallin par MPCVD.

La figure 2.8 montre en violet le relevé des variations de la température apparente par le pyromètre et en rouge le résultat de la simulation (les données expérimentales sont écrêtées à cause de la saturation du pyromètre). Les amplitudes ont été ajustées pour pouvoir les comparer. Le modèle et les hypothèses simples que nous avons émis évaluent de façon assez proche les variations temporelles. La décorrélation entre le modèle et les données expérimentales durant les premières minutes vient certainement du fait que nous passons de la phase de nucléation à la phase croissance mais aussi du fait que la contribution de l'émissivité du silicium disparaît. Durant cette transition la densité du plasma change induisant aussi des variations de températures.

Cette simulation fournit la preuve que les variations de température sont

liées à la variation d'épaisseur du dépôt. Par conséquent le relevé de la température apparente peut être utilisé comme méthode de mesure in-situ de l'épaisseur pour les premières heures de croissance. Les résultats de la modélisation reste à confirmer par les études d'élipsométrie actuellement réalisées in-situ pour la croissance.

### 2.3.5 Les techniques électrochimiques

#### 2.3.6 L'interface électrode-solution

Lorsqu'un matériau est plongé dans une solution, un interface s'établit entre la surface du matériau de l'électrode et les espèces présentes dans le fluide. Si le matériau est polarisé il apparait une double couche ionique. Celle-ci écranct localement le potentiel de l'électrode (voir figure 2.9). L'interface entre l'électrode et l'électrolyte est donc semblable à un condensateur appelé capacité de double couche.

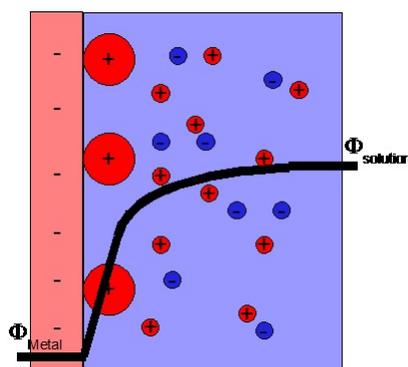


FIGURE 2.9 – Schéma de la double couche ionique à la surface d'un matériau polarisé.

##### 2.3.6.1 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie est une méthode classique d'étude des propriétés électrochimiques d'une électrode. Le principe est de balayer en tension et de relever les courants échangés entre l'électrode et la solution au cours du balayage. Le courant dépend de la vitesse de balayage, de la vitesse de la réaction des espèces chimiques en solution avec l'électrode ainsi que de la réactivité des électrodes. Les propriétés de surface du matériau influencent la vitesse de transfert de charge et la capacité d'interface.

Le montage utilisé pour la voltammétrie cyclique est un montage à 3 électrodes (voir figure 2.10). Une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode. La tension est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que le courant est relevé entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le tout est commandé par un potentiostat BioLogic relié à un ordinateur piloté par le logiciel EC-LAB.

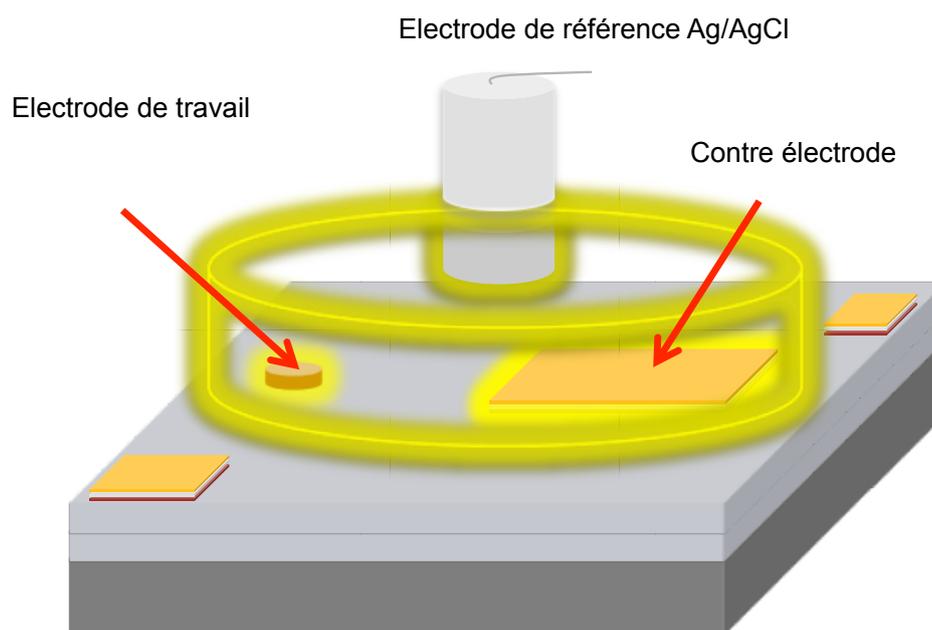


FIGURE 2.10 – Schéma du montage à trois électrodes.

Les voltammogrammes (courbes représentant l'intensité relevée par une électrode en fonction de la tension de balayage) en présence d'une sonde rédox sur des électrodes de grande surface se présentent comme sur la figure 2.11.

Les pics d'intensité sont observés aux potentiels de demi-vague. Dans le cas d'électrodes à larges surfaces, l'intensité des pics dépend de la vitesse de balayage. En effet plus la rampe en tension est grande plus les espèces réactives sont attirées rapidement à la surface. Ceci augmente donc le nombre d'électrons fournis ou reçus par l'électrode de travail. L'intensité décroît par la suite car la concentration d'espèces proches de la surface diminue à cause des effets de diffusion. Le déficit en espèces réactives proches de la surface crée un gradient de diffusion sur une longueur de plus en plus grande qui permet d'aller chercher les espèces disponibles dans la solution [67]. La différence de potentiel entre les pics dépend de la rapidité des couples mais aussi de la propension de la surface de l'électrode à échanger des charges avec les espèces réactives.

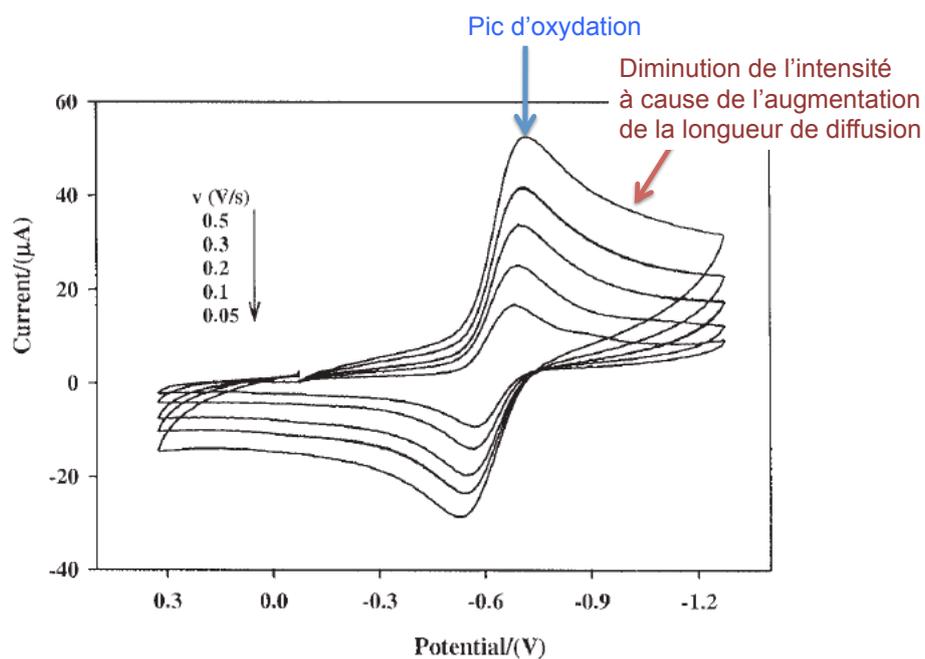


FIGURE 2.11 – Exemple de voltamogramme de  $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans du DMF présentant la variation de l'intensité des pics d'oxydoréduction en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. On voit que l'intensité des pics diminue avec la vitesse de balayage du potentiel. Figure tirée de [66].

Dans le cas d'une électrode très réactive (transfert de charge idéal) et d'un couple rapide et réversible, la différence de potentiel est de 60mV. Ceci peut donc constituer un critère qualité de l'électrode. Si, pour un couple rapide, la différence de potentiel de demi-vague est supérieure à 60mV, on peut déduire que l'électrode limite le transfert de charge. Les voltamogrammes pour une seule espèce réactive en solution est présentée sur la figure 2.12. La variation

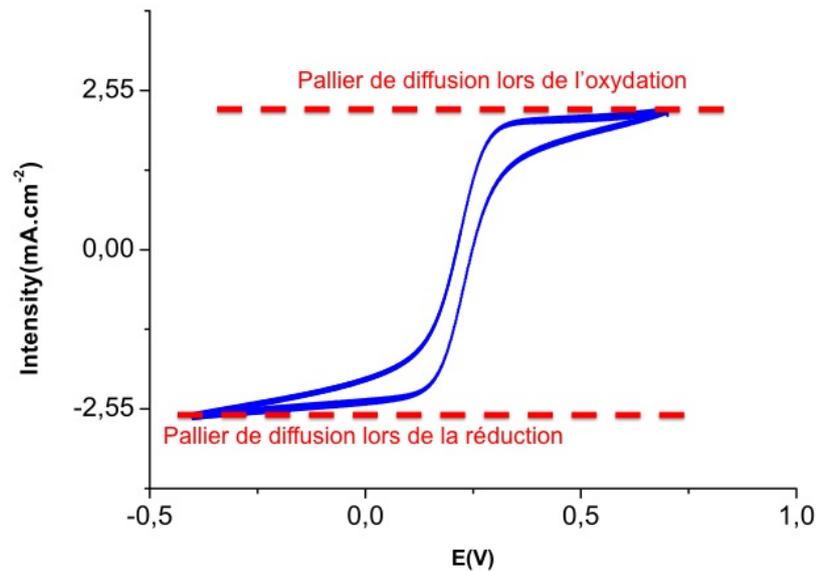


FIGURE 2.12 – Exemple de voltammogramme sur une microélectrode de diamant dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . On distingue clairement le palier d'intensité dû à la diffusion hémisphérique.

de l'intensité des pics d'oxydoréduction est très faible voir inexistante dans le cas des électrodes de très faible diamètre ( $<50\mu\text{m}$ ). La diminution de l'intensité due à l'augmentation de la longueur de diffusion fait place à un transfert de matière limité par le coefficient de diffusion de l'espèce réactive. Ce dernier induit les paliers d'intensité représentés sur la figure 2.12. Le courant limite associé est donné par la formule 2.5 tirée de [68] :

$$I_{lim} = 4nrFDC \quad (2.5)$$

- $I_{lim}$  = courant limite
- $n$  = nombre d'électrons transférés dans la réaction
- $r$  = rayon de l'électrode

- $F$  = constante de Faraday ( $96485,34 \text{ s.A.mol}^{-1}$ )
- $D$  = coefficient de diffusion (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $C$  en  $\text{mol.cm}^{-3}$

Ces phénomènes sont dus à des variations du type de diffusion des espèces réactives vers la microélectrode. La petite taille de ces dernières engendre une diffusion hémisphérique qui a pour conséquence de fournir une quantité d'espèces réactives quasi constante à la surface de l'électrode pour des vitesses de balayage en potentiel modérées [67]. Le voltamogramme prend alors une allure de sigmoïde.

La présence et la valeur du courant limite est une très bonne méthode de vérification du comportement type d'une électrode et de la bonne isolation de la connectique immergée dans la solution. Nous l'utiliserons donc comme critère d'évaluation de la qualité des microélectrodes.

### 2.3.6.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique des électrodes est un critère majeur de qualité. Dans le domaine de l'interfaçage biologique elle doit être la plus faible possible pour ne pas engendrer un bruit thermique trop important qui tendrait à rendre toutes mesures difficiles. De plus, il est intéressant pour des systèmes implantés autonomes de ne pas avoir à fournir trop d'énergie électrique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi de remonter aux propriétés de la surface de l'électrode lorsque celle-ci est mise en présence d'un couple oxydo-réducteur rapide. Ceci se fait par la modélisation de l'interface électrode-solution, à l'aide d'un circuit électrique équivalent. Le schéma électrique équivalent le plus courant pour modéliser l'interface électrode-électrolyte est celui de Randles [69] :

Les composants élémentaires du circuit sont listés ci-dessous

- $R_s$  : cette partie représente la résistance de l'électrolyte.
- $R_T$  : c'est la résistance de transfert de charge entre l'électrode et la solution. Ce composant permet de déduire la réactivité des électrodes grâce aux coefficient de transfert de charges donné par la formule tirée de [70] :

$$R_T = \frac{RT}{n^2 F^2 k_0 C} \quad (2.6)$$

- $R$  : constante des gaz parfaits
- $F$  : constante de Faraday
- $k_0$  : constante de vitesse de transfert de charge. Dans le cas de couple réversible, cette constante permet d'évaluer la réactivité de l'électrode.

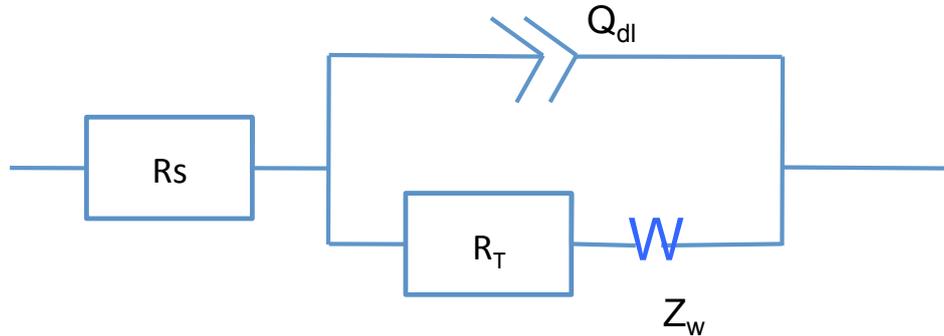


FIGURE 2.13 – Schéma du circuit équivalent de l'interface électrode-solution : circuit de Randles.

Plus elle est faible plus le transfert de charge l'est aussi (on dit alors que l'électrode est peu réactive).

- T : température du milieu ambiant
- n : le nombre d'électrons échangés
- C : concentration des espèces oxydoréductrices
- $Q_{dl}$  : ce composant représente la capacité de double couche entre l'électrode et l'électrolyte. Dans le cas réel, on doit tenir compte de la porosité et de la rugosité des électrodes (on prend donc en compte en particulier la surface spécifique).

Pour prendre en compte ces données physiques la double couche est modélisée par une pseudo-capacité d'impédance :  $Z = \frac{1}{Q_{dl}j\omega^a}$ , où "a" contient les informations relatives à la rugosité et  $Q_{dl}$  représente la capacité de la double couche.

- $Z_W$  : c'est l'impédance de Warburg. Elle correspond aux variations de concentration d'espèces réactives présentes à la surface de l'électrode due à l'augmentation de la couche de diffusion aux basses fréquences. En effet pour les très basses fréquences la concentration d'espèces disponibles à l'interface devient faible car le renouvellement de ces dernières n'est pas assurée par la réaction inverse.

Les expressions de  $Z_W$  dépendent du type de diffusion à la surface des électrodes. Si la diffusion à la surface de l'électrode est linéaire semi-infinie l'impédance a pour expression :

$$Z(\omega) = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.7)$$

Où  $\sigma = \frac{RT}{n^2FC\sqrt{2D}}$ . Avec C la concentration en espèces réactives, D le coeffi-

cient de diffusion des espèces réactives. Ce type de diffusion apparait pour les électrodes ayant une large surface.

Si la diffusion est limitée permettant un apport d'espèces réactives constant à la surface de l'électrode l'expression de l'impédance est :

$$Z(\omega) = R_d \cdot \frac{th(\sqrt{\tau_d j \omega})}{\sqrt{\tau_d j \omega}} \quad (2.8)$$

Où  $\tau = \frac{\delta^2}{D}$ . Avec  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion des espèces réactives.  $R_d$  représente la résistance de la couche de diffusion. C'est cette expression de l'impédance qui sera utilisée pour la modélisation de l'interface électrode-solution.

Dans cette étude, deux types de diagrammes ont été utilisés pour la représentation de l'impédance du circuit de Randles. Le diagramme de Nyquist (2.14.a) et le diagramme de Bode (2.14.b).

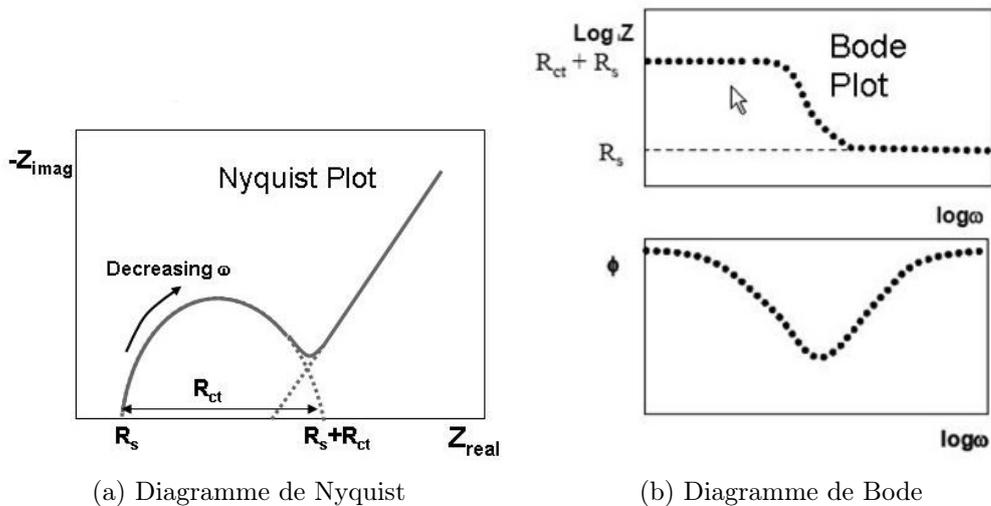


FIGURE 2.14 – Représentation de l'impédance du circuit de Randles avec le diagramme de Nyquist a. et le diagramme de Bode b.

Le diagramme de Nyquist représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Cette représentation est pratique car elle donne accès rapidement à l'ordre de grandeur de la résistance série et de la résistance de transfert de charge. Ces derniers se déduisent de l'intersection du cercle et de l'axe des réels (la résistance étant une impédance réelle). Le diagramme de Bode représente quant à lui le module et la phase de l'impédance

---

en fonction de la fréquence. Il permet une analyse fréquentielle plus aisée que le diagramme de Nyquist où celle-ci n'apparaît pas. Il est aussi plus pratique pour la comparaison des modules et des phases sur deux électrodes différentes.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit dans un premier temps les bâtis de croissance de diamant et de nanotubes de carbone avec lesquels nous avons travaillé. Par la suite nous avons décrit les différentes méthodes d'évaluation des caractéristiques physiques des dépôts (morphologie, rugosité, épaisseur, qualité cristalline). En particulier nous avons mis au point une méthode in-situ de suivi en temps réel de l'épaisseur des dépôts de diamant à l'aide d'un pyromètre bichromatique. Nous avons également donné dans ce chapitre une description des principales caractérisations de propriétés électriques et électrochimiques des électrodes.



# Etude du diamant

## Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Enjeux de la maîtrise de la croissance du diamant . .</b>	<b>45</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude de la nucléation de germes de diamant sur un substrat de silicium . . . . .</b>	<b>46</b>
3.2.1	Choix du substrat . . . . .	46
3.2.2	La nucléation par polarisation . . . . .	47
3.2.3	Les autres types de nucléation . . . . .	53
<b>3.3</b>	<b>La croissance du diamant . . . . .</b>	<b>54</b>
3.3.1	Le diamant intrinsèque . . . . .	56
3.3.2	Le diamant dopé . . . . .	69
<b>3.4</b>	<b>Détermination du dopage optimum . . . . .</b>	<b>76</b>
3.4.1	Evolution de la réactivité électrochimique du diamant avec le dopage . . . . .	76
3.4.2	Choix des conditions de dépôt et évaluation . . . . .	77
<b>3.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>78</b>

## 3.1 Enjeux de la maîtrise de la croissance du diamant

Dans cette étude focalisée sur l'élaboration des microélectrodes composites diamant/nanotube de carbone, la maîtrise des dépôts de diamant en termes d'homogénéité, de résistivité et de coalescence sur le substrat de silicium représente un enjeu majeur. En effet comme nous le verrons par la suite, les électrodes de diamant doivent être dopées au Bore d'une manière à présenter la meilleure réponse électronique possible. De même, l'utilisation exclusive envisagée du diamant comme matériau constituant des matrices de microélectrode impose la réalisation de pistes diamant très conductrices. Le caractère intrinsèque du diamant doit aussi être optimisé et ce à deux titres. Premièrement, la couche de support en diamant des matrices doit apporter une forte

isolation électrique de l'ensemble du dispositif par rapport au substrat, surtout lorsque ce dernier est un bon conducteur, afin d'éviter les court-circuits entre les électrodes. Deuxièmement, un film de diamant intrinsèque doit être déposé afin d'isoler les pistes une fois la matrice immergée dans un milieu liquide.

## 3.2 Etude de la nucléation de germes de diamant sur un substrat de silicium

La croissance du diamant par CVD sur un substrat de silicium ne peut se faire qu'à partir de germes de diamant sur la surface desquels les espèces carbonées s'accrochent. L'étape de germination est couramment appelée nucléation. Celle-ci est d'une importance capitale car elle gère l'homogénéité et la taille des grains constituant les films de diamant. Plusieurs types de germination peuvent être distingués pouvant conduire à des morphologies ou des qualités de film différentes. Nous détaillerons principalement la germination par polarisation du substrat (rencontrée sous le nom de Bias Enhanced Nucleation ou BEN dans la littérature) qui est celle que nous avons utilisée. Nous évoquerons également deux autres méthodes à titre de comparaison : la germination par dépôt de poudre de diamant et par abrasion.

La littérature distingue deux niveaux de nucléation [71]. Une nucléation dite principale qui est distinguée d'une nucléation secondaire. La nucléation principale correspond à la germination du diamant sur un substrat non diamanté. La nucléation secondaire quant à elle correspond à l'apparition sur un substrat de diamant d'un nouvel amas diamanté de taille plus faible. Ici l'étude porte sur la nucléation principale.

### 3.2.1 Choix du substrat

Plusieurs substrats sont disponibles pour la croissance du diamant. La littérature mentionne surtout le platine[72], l'iridium[73], le tungstène [74] et le silicium[75] [76] [77]. Dans notre cas nous avons choisi le silicium.

Deux types de substrats différents par leur conductivité ont été utilisés. Des wafers de 2" orientés (100) de résistivité comprise entre 0.001 et 0.005 $\Omega.cm$  et de wafer de 2" orientés (100) de résistivité comprise entre 10 et 15 $\Omega.cm$ . Il pourrait être préférable de travailler avec le silicium présentant une grande résistivité de façon à assurer une bonne isolation entre les futures électrodes. Nous nous sommes aperçu au fil de l'étude que ce type de substrat était

utilisable.

### 3.2.2 La nucléation par polarisation

La technique BEN pour la germination par MPCVD est connue depuis une vingtaine d'années [78] mais ce n'est que récemment qu'elle a été utilisée à l'institut Néel. Cette technique ne demande aucun traitement préalable du substrat avant son insertion dans le réacteur de dépôt. Elle s'utilise principalement sur des substrats conducteurs (certaines exceptions comme des substrats isolants de silice ont cependant pu être constatées) et demande l'utilisation au préalable d'un plasma micro-onde  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Le principe est d'appliquer une polarisation continue électrique négative entre la surface du substrat et les parois du réacteur. Les cations carbonés générés dans le plasma sont alors attirés à la surface de l'échantillon. Avec l'application de la polarisation il se forme un plasma secondaire qui conditionne l'homogénéité de la nucléation [79]. L'une des hypothèses de la germination du diamant se base sur la formation d'un film de carbone amorphe et de carbure de silicium dans lequel les atomes de carbone s'organisent sous forme de cristaux de diamant. [80],[78].

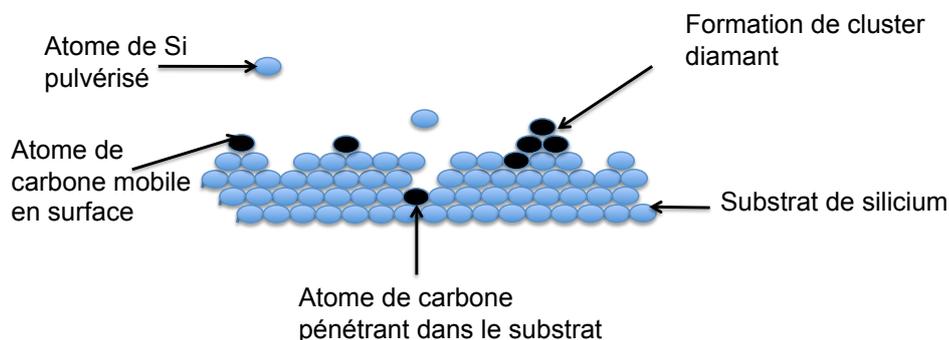


FIGURE 3.1 – Schéma de processus de nucléation par polarisation.

#### 3.2.2.1 Procédure de nucléation par BEN

Un substrat de 2" de silicium 100 non traité est placé dans le porte échantillon de molybdène dans le réacteur. Il est dans un premier temps porté à une température de 700°C sur le porte échantillon essentiellement chauffé par induction pendant 3 minutes dans un plasma de méthane à 3% dans de l'hydrogène généré par une source micro-onde de 1400W. Ceci est réalisé à la pression de 16 Torr. Cette première phase a pour but de former la couche carburée à la surface du substrat. Par la suite une polarisation continue (entre

-200V et -300V) est appliquée pour chauffer d'avantage la surface en la bombardant par des espèces carbonées ionisées. La durée de nucléation pour une tension de polarisation donnée dépend de la densité et la taille de germes que nous souhaitons obtenir.

### 3.2.2.2 Thermodynamique de la nucléation : justification de la nucléation du diamant.

Plusieurs études réalisées par microscopie électronique à transmission montrent clairement que des cristaux de diamant de tailles inférieures à 5 nm se forment dans le mélange carboné présent à la surface de l'échantillon [81]. Cela peut paraître surprenant dans un premier temps au vu des températures et pressions au sein du réacteur qui, selon le diagramme de phase, favoriseraient plutôt la formation de graphite. Cependant, l'article de C.X. Wang [82] fournit une explication élégante pour l'apparition des germes de diamant. En effet, l'équation de Young-Laplace révèle que la tension de surface des cristaux est inversement proportionnelle au rayon des ces derniers (respectivement  $r$  et  $(\gamma)$  dans l'équation 3.1).

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.1)$$

Ce qui donne, pour des systèmes de tailles nanométriques, des tensions atteignant le GigaPascal. Ainsi le diamant est la phase stable des cristallites carbonées pour les conditions de températures et de pressions du réacteur lors de la phase de nucléation. La figure 3.2 montre que le rayon critique (valeur du rayon des cristallites en dessous de laquelle le diamant est la forme stable du carbone) est compris entre 4 et 5 nm pour les conditions de nucléation. Ce résultat est en accord avec les valeurs observées dans la littérature [81]. Par conséquent, même à l'équilibre thermodynamique qui représente le cas le plus défavorable, la formation de germes de diamant est justifiée par l'augmentation de la tension de surface.

### 3.2.2.3 Etude de la densité de nucléation

La densité de nucléation des germes de diamant est un point critique. Elle gère la taille des grains ainsi que l'épaisseur minimale de coalescence. Ainsi pour avoir un film continu très fin, homogène, avec des cristaux de petites tailles, il faut que la densité de nucléation soit homogène et très forte pour produire rapidement la coalescence des grains. Ce principe est illustré sur la figure 3.3.

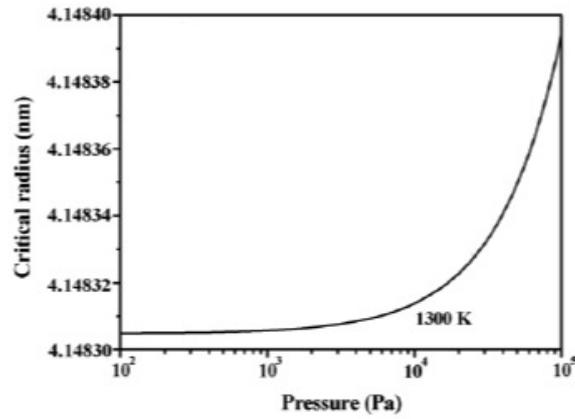


FIGURE 3.2 – Evolution du rayon critique en fonction de la pression pour une température de 1300K. [82].

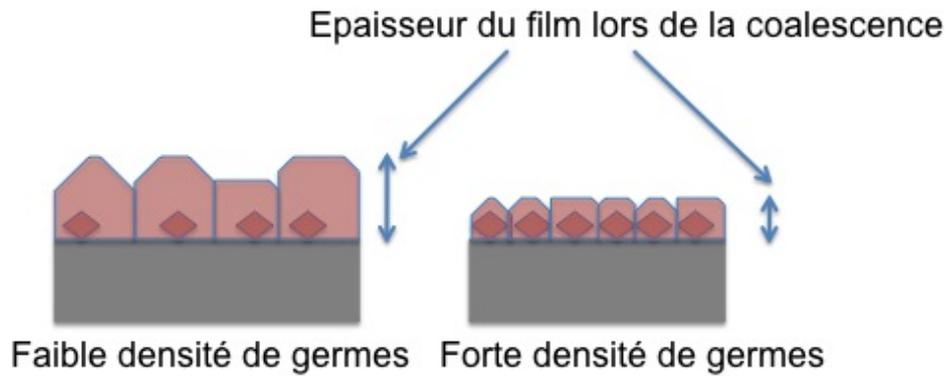


FIGURE 3.3 – Schéma explicatif de l'influence de la densité sur les caractéristiques du film. Plus les germes sont proches (forte densité) plus l'épaisseur du film lors de la coalescence est faible.

La maîtrise du nombre de sites de nucléation est donc déterminante pour contrôler les caractéristiques d'une couche mince de diamant polycristallin. Chaque paramètre, à savoir les proportions relatives de méthane sur hydrogène, la tension de polarisation, la température du substrat, la puissance micro-onde, la pression de l'enceinte, influent sur la densité de sites formés ainsi que sur leur cinétique de formation. Nous en proposons ici une étude principalement fondée sur la tension de polarisation. Elle se base sur deux outils d'observation in-situ ainsi que sur les images MEB pour évaluer la densité de nucléation. L'évaluation de la densité de germes se fait par traitement d'image à l'aide d'un programme Matlab.

### **Suivi de la nucléation par pyrométrie**

La pyrométrie utilisée pour la mesure de température est aussi un indicateur pour le suivi de la nucléation. En effet, avec l'apparition des germes, l'émissivité du substrat varie, induisant un changement dans la température apparente. De plus la nucléation par BEN se fait en même temps que la croissance. Ainsi, les germes coalescent pour former progressivement un film. Cette coalescence marque la fin de l'étape de la nucléation principale. La première baisse apparente de la température est due à un changement de conformation du plasma qui devient moins dense en énergie en s'aplatissant sur toute la surface du substrat.

### **Suivi de la nucléation par mesure du courant électrique échangé avec le plasma.**

Le fait d'appliquer une tension négative de polarisation électrique continue entre le plasma et le substrat induit l'établissement d'un courant électrique qu'il est possible de mesurer [83]. Ce courant varie selon l'émission électronique du substrat. Ainsi, le diamant ayant une plus grande émission électronique que le silicium, l'apparition des germes et leur coalescence peuvent être identifiées.

### **Les paramètres influant la germination par polarisation**

La tension de polarisation : comme le montre les figures 3.6, 3.4 et 3.5, plus la tension de polarisation est grande plus la cinétique de formation des germes de diamant est rapide et plus la densité des sites de nucléation est importante. La densité de nucléation est plus grande pour les fortes polarisations et l'apparition du premier pic correspondant à la première frange d'interfé-

rence survient plus tôt.

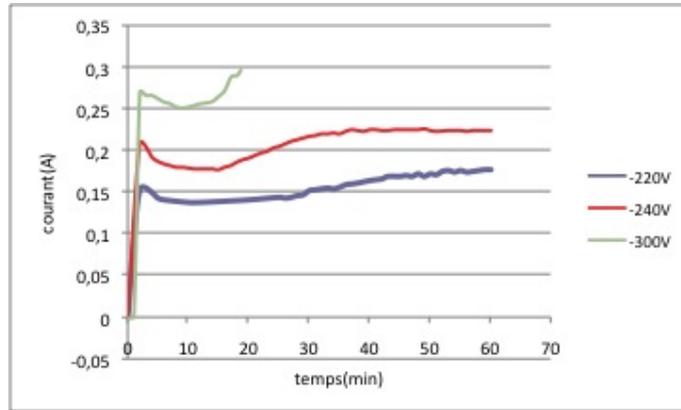


FIGURE 3.4 – courant en fonction du temps.

La remontée en courant est décalée par rapport au premier pic en température. Sur la figure 3.5, la durée de l'expérience est bien supérieure à celle qui est strictement nécessaire pour une nucléation principale de forte densité, de manière à montrer que la coalescence se produit plus tôt pour les fortes polarisations électriques.

L'augmentation de la vitesse de nucléation en fonction de la polarisation peut s'expliquer par un apport plus grand d'espèces réactives à la surface du silicium ainsi que par l'augmentation de la génération de site d'adsorption grâce à un bombardement plus intense [84].

Ces résultats suggèrent donc d'appliquer la tension de polarisation la plus forte possible afin d'obtenir une très forte densité de nucléation. Cependant une polarisation trop forte peut conduire à la fois à une détérioration du réacteur (apparition d'une pigmentation sur les parois du réacteur) et du substrat [79]. De plus certains articles ont montré l'existence d'une polarisation électrique optimale modérée montrant qu'il est inutile d'appliquer de trop fortes tensions [85].

L'un des problèmes du BEN provient de la non-homogénéité du champ électrique et du plasma lors de la nucléation [79]. Cet effet peut-être plus ou moins pallié en augmentant la tension de polarisation. En effet, les figures 3.7 et 3.8 montrent l'évolution de l'homogénéité en fonction de la tension de polarisation électrique. Nous pouvons voir qu'elle est meilleure pour une polarisation de -330V que pour une polarisation de -220V. Ce phénomène est dû une nouvelle fois à des problèmes de cinétique de dépôt mais aussi aux interactions entre le plasma et le substrat. Lors de l'apparition des germes, le plasma secondaire est modifié à cause d'une variation de l'émission électronique de la

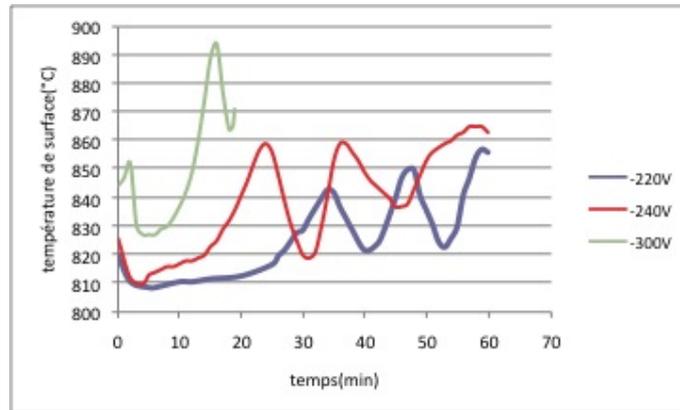


FIGURE 3.5 – température en fonction du temps

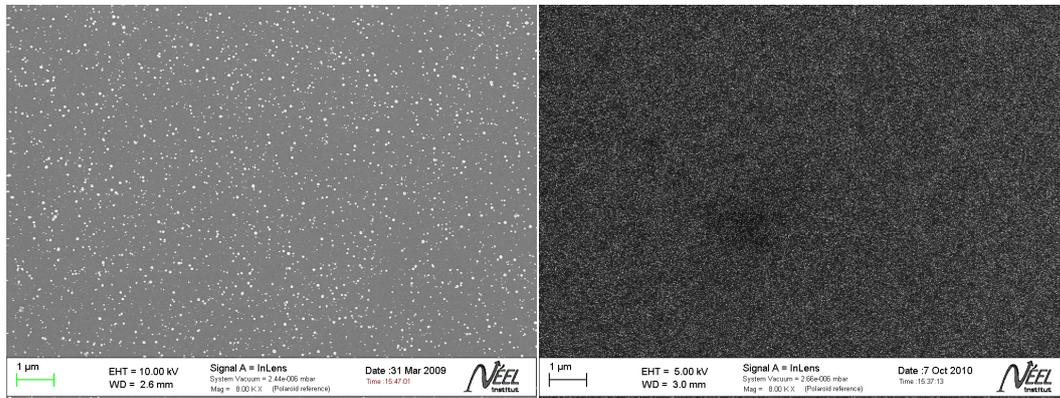
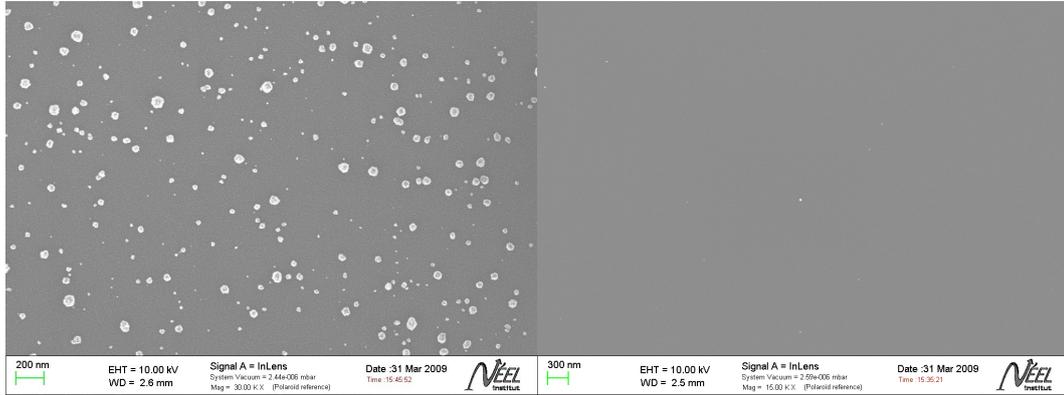
(a) -220V. Densité  $2,5^9 \text{cm}^{-2}$ (b) -300V. Densité :  $3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 

FIGURE 3.6 – Observations par MEB de la densité de cristaux en fonction de la polarisation.

surface, induite par la surface ces derniers. Ainsi, les zones où les germes sont déjà existants deviennent des zones préférentielles de dépôt. L'homogénéité de la couche de diamant se joue donc dans les premiers instants de la nucléation. Avec une forte polarisation, il est possible d'attirer rapidement et de façon plus homogène les espèces carbonées ionisées sur tout le substrat grâce à une meilleure répartition des lignes de champ électrique [79].

Influence des autres paramètres intervenant lors de la nucléation :

- Proportions relatives de méthane et d'hydrogène : elles définissent l'apport en espèces carbonées. Plus elles sont grandes plus la densité de sites potentiels de nucléation sera forte. Cependant, au delà d'une certaine limite il sera noyé dans une matrice de graphite ou de carbone amorphe que l'attaque hydrogène ne pourra pas éliminer [86].



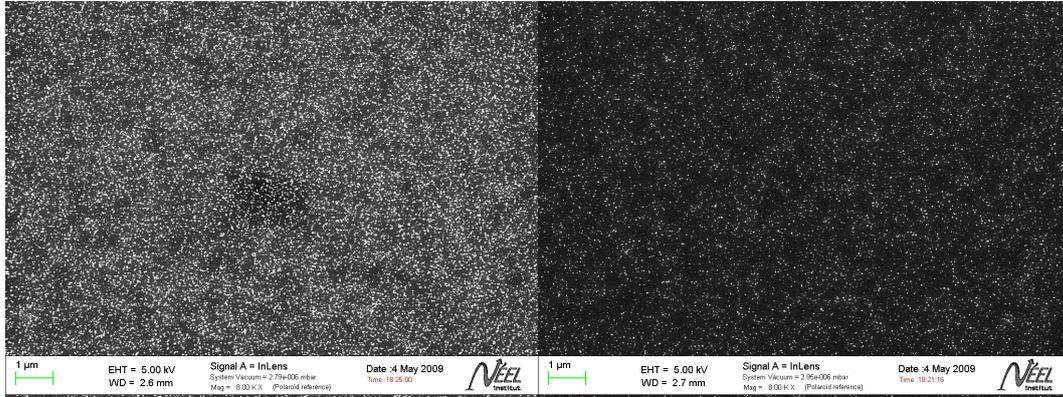
(a) Centre de l'échantillon. Densité  $2,5^9 \text{cm}^{-2}$  (b) Bord de l'échantillon. Densité  $10^5 \text{cm}^{-2}$

FIGURE 3.7 – images MEB de l'homogénéité pour une nucléation à -220V.

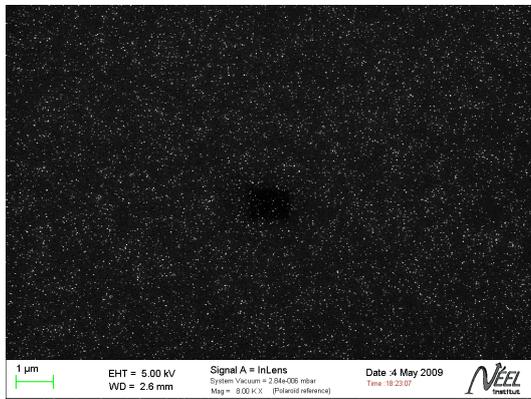
- Pression de l'enceinte : elle règle la densité des espèces réactives présentes dans l'enceinte déterminant la concentration d'espèces disponibles pour l'ionisation.
- La puissance plasma : son choix est étroitement couplé à la pression dans l'enceinte de réacteur. Elle permet de fixer la concentration des espèces ionisées dans le plasma. Lors de la nucléation par polarisation, cette concentration doit être la plus grande possible pour qu'une concentration suffisante d'espèces réactives puisse impacter la surface lorsqu'elle est polarisée négativement.
- La température du porte échantillon : elle exerce une grande influence sur la densité des germes de diamant. Elle doit être suffisamment grande pour permettre une formation rapide des sites de nucléation. Les images MEB de la figure 3.9 montrent respectivement deux surfaces nucléées à des température de  $400^\circ\text{C}$  durant 40 min et  $700^\circ\text{C}$  pendant 10 min, tous les autres paramètres restant identiques sinon. La nucléation faite à  $700^\circ\text{C}$  montre une densité de nucléation de deux décades plus élevée. Ceci montre que la densité de sites favorables à la nucléation augmente avec la température.

### 3.2.3 Les autres types de nucléation

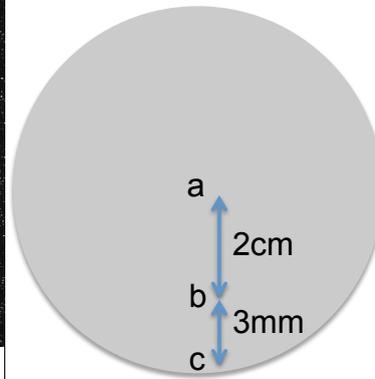
- La première est l'abrasion avec une pâte diamantée. La nucléation dans ce cas s'explique par l'abrasion du silicium qui laisse des aspérités sur la surface, sur lesquels s'accroche par effet de pointe les germes de diamant lors de la croissance dans le plasma. Cette méthode ne peut être utilisée



(a) Centre de l'échantillon. Densité :  $10^{11} \text{cm}^{-2}$  (b) Coté de l'échantillon. Densité :  $3.10^{10} \text{cm}^{-2}$



(c) Bord de l'échantillon. Densité :  $6.10^9 \text{cm}^{-2}$



(d) Schéma des positions

FIGURE 3.8 – Evolution de la densité de germes en fonction à la surface d'un substrat de silicium de 2" pour une polarisation de -300V.

que sur des substrats suffisamment solides et, du fait de la densité non maîtrisée et souvent faible [87].

- Le dépôt de nanopoudre de diamant (ou seeding) est une deuxième méthode très intéressante. Elle consiste à déposer des nanoparticules de diamant sur un substrat selon des techniques de spin coating [88], [89]. Le seeding est non agressif et peut être fait sur tout type de matériaux et de surfaces. L'obtention d'un film de germes homogène et de densité contrôlée reste toutefois difficile car les poudres peuvent s'agglomérer.

### 3.3 La croissance du diamant

La croissance du diamant polycristallin peut être effectuée par reprise de croissance sur film de diamant existant ou succéder à la nucléation dont les

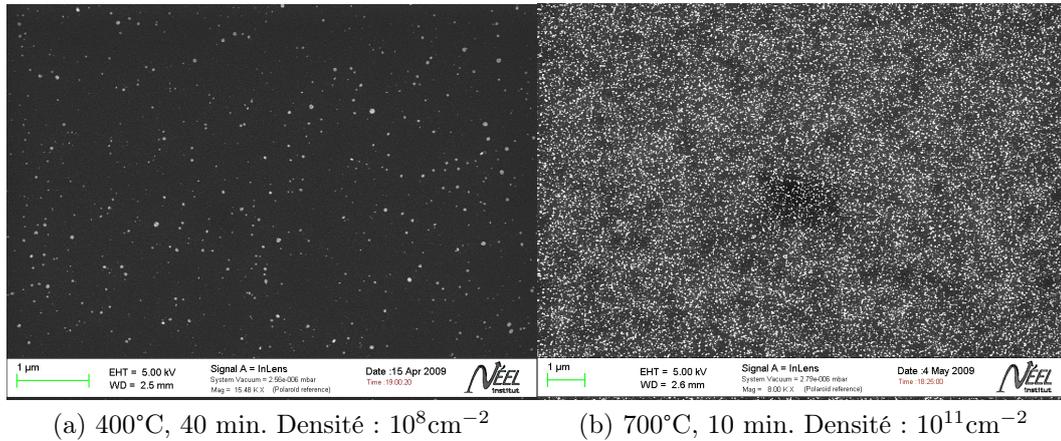
(a) 400°C, 40 min. Densité :  $10^8 \text{cm}^{-2}$ (b) 700°C, 10 min. Densité :  $10^{11} \text{cm}^{-2}$ 

FIGURE 3.9 – Images MEB pour une germination de diamant opérée à des températures de chauffage du porte échantillon de 400°C a) et 700°C b) respectivement. On observe une nette diminution de la densité de germination pour la plus faible température.

caractéristiques ont étudiées dans la section précédente.

Deux types de croissance sont observés pour les dépôts de diamant nanocristallin. La première est appelée croissance colonnaire. Elle se caractérise par l'accroissement de la taille des germes de diamant. Lors de la coalescence les grains de diamant issus des germes se présentent sous la forme de colonne (voir figure 3.10(a)). La deuxième est la croissance avec une cinétique de nucléation secondaire importante. Les films diamant synthétisés selon ce mode, se présentent sous la forme d'un empilement de nanocristaux. Cette morphologie est due soit à une forte concentration de méthane dans la phase gazeuse soit à une génération de défauts propice à la nucléation lorsque qu'une polarisation électrique négative est appliquée durant la croissance entre le porte substrat et les parois du réacteur.

La figure 3.10(b) montre une image MEB de la croissance d'un film de diamant durant laquelle la polarisation a été maintenue. Nous voyons la superposition de nombreux grains d'une trentaine de nanomètres ne présentant pas de phase cristalline distincte. Ceci est certainement dû à la génération permanente de défauts à la surface du diamant par les ions accélérés sous l'influence de la polarisation. Ce type de croissance est donc marquée par une nucléation secondaire forte. La forte proportion de joints de grains contenus dans ces films augmente fortement la teneur en phase  $sp^2$  diminuant ainsi la qualité du film. Pour cette raison les croissances que nous étudierons dans cette section seront systématiquement réalisées sans polarisation.

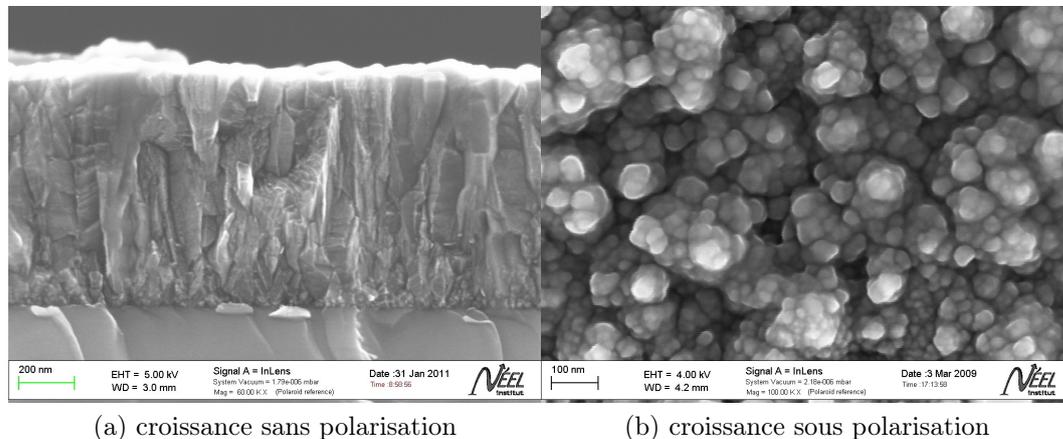


FIGURE 3.10 – Image MEB d’une couche de diamant élaboré sans polarisation (a) et d’un croissance sous polarisation (b) électrique maintenu continûment. On observe sur la figure a) une croissance définie par des colonnes de diamant (croissance colonnaire). La figure b) met en évidence la seconde nucléation. On y voit de nombreux cristaux peu facettés.

### 3.3.1 Le diamant intrinsèque

Le diamant intrinsèque servira à isoler électriquement le réseau d’électrodes par rapport au substrat ainsi qu’à isoler l’ensemble des pistes permettant de relier les électrodes à leurs plots de contact respectifs lorsque le dispositif sera immergé dans un fluide. Nous proposons ici d’étudier l’évolution de la morphologie et de la qualité des films de diamant en fonction de l’épaisseur du dépôt sur un substrat de silicium.

#### 3.3.1.1 Procédé de croissance du diamant intrinsèque

Le diamant intrinsèque croît à partir des germes issus de la nucléation dans les bâtis SEKI et NIRIM que nous avons utilisés. Cette étape est moins délicate que la nucléation mais la qualité de l’isolation doit être maximisée. Ceci demande une maîtrise du taux d’incorporation des impuretés, notamment l’azote [90]. De très faibles taux d’incorporations de  $N_2$  sont obtenus par purges sous vide secondaire lors du prè-vidage du réacteur aux très basses pressions ( $10^{-7}$  mBar).

Pour réaliser la croissance de diamant nanocristallin sur substrat de silicium dans le bâti SEKI, le substrat est chauffé à  $700^\circ\text{C}$ . La pression totale

des gaz dans l'enceinte est réglée à 30 Torr avec un mélange  $H_2/CH_4$  à 0,33%(V/V) de méthane (299sccm/1sccm). La puissance micro-onde injectée est de 1300W. La température de croissance mesurée par pyrométrie infrarouge est de l'ordre de 950°C. Elle est déduite de la valeur moyenne de la température apparente.

### 3.3.1.2 Etude morphologique en fonction du temps

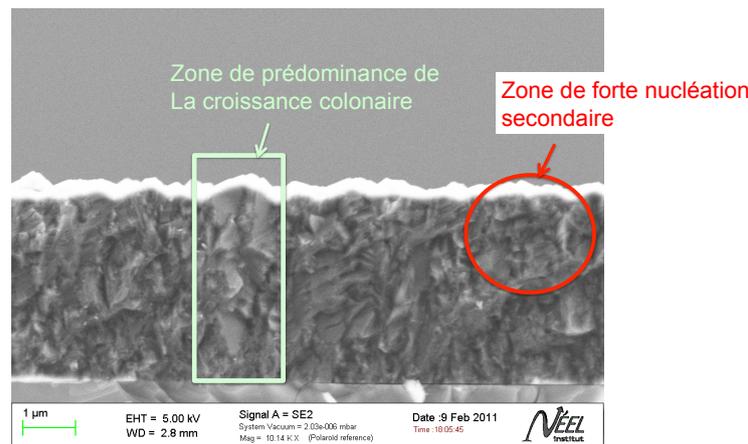


FIGURE 3.11 – Croissance de diamant intrinsèque dans le bâti SEKI. On peut voir l'apparition de colonne ainsi que celle de nucléation secondaire.

Le diamant intrinsèque développé dans le bâti SEKI à l'institut Néel peut être décrit comme un mélange provenant de croissance colonnaire et de seconde nucléation. En effet la figure 3.11 représente une vue en coupe d'un film d'une épaisseur de  $3,5\mu\text{m}$  de diamant polycristallin. La présence de colonne de diamant mais aussi de nanocristaux superposés y est mis en évidence. Une étude temporelle du dépôt nous permet de suivre l'évolution respective de ces deux modes de croissance.

La figure 3.12(a) présente le film de diamant après 10 minutes de croissance. Des faces cristallines orientées commencent à apparaître. En b, la taille des grains a augmenté mais la présence de trous entre les grains montre qu'à ce moment, le film n'est toujours pas continu. En c, les grains ont encore augmenté de volume, formant à présent un film de diamant continu. Enfin pour les durées de croissance très longues, les grains ont atteint une taille micrométrique. Cette évolution de la taille des grains en fonction du temps variant d'une trentaine de nanomètres au micromètre montre que le mode de croissance colonnaire prédomine. Ce résultat est confirmé par une étude de

spectroscopie Raman.

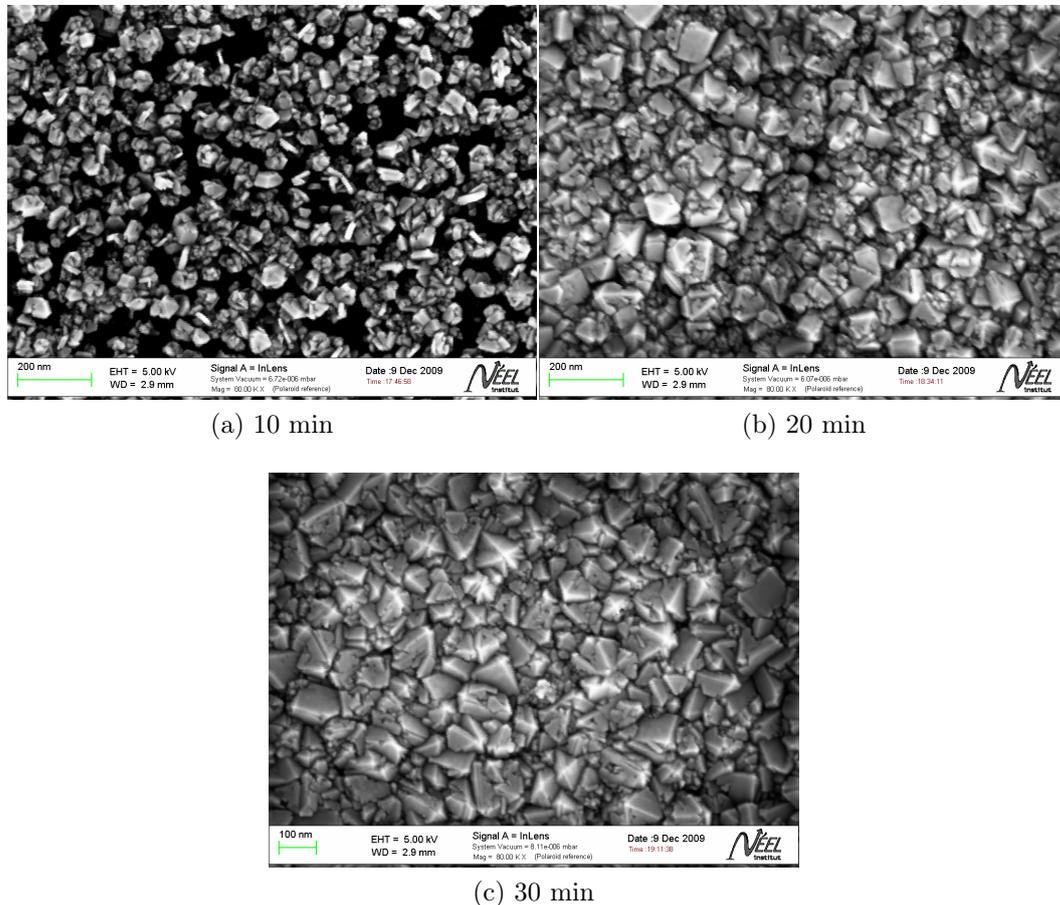


FIGURE 3.12 – Variation de la morphologie du film de diamant en fonction du temps

Le MEB montre aussi les différences d'homogénéité des films diamant de 2", aussi bien en épaisseur qu'en orientation et qualité cristalline 3.13. En effet on peut voir que les cristaux du centre présentent des facettes bien dessinées et de plus grande taille que sur le bord. Le film n'est pas encore coalescé sur le bord et le côté alors qu'il l'est tout à fait dans la zone centrale.

Ces variations de morphologies sont à mettre en relation avec les différences d'homogénéité de la nucléation mais aussi avec les variations des propriétés physico-chimiques de la boule de plasma. En effet les simulations réalisées par Silva *et al* [91] données sur la figure 3.14 montrent une répartition inhomogène des espèces et des températures au sein d'une phase plasma micro-onde telle qu'elle est utilisée pour le dépôt de diamant.

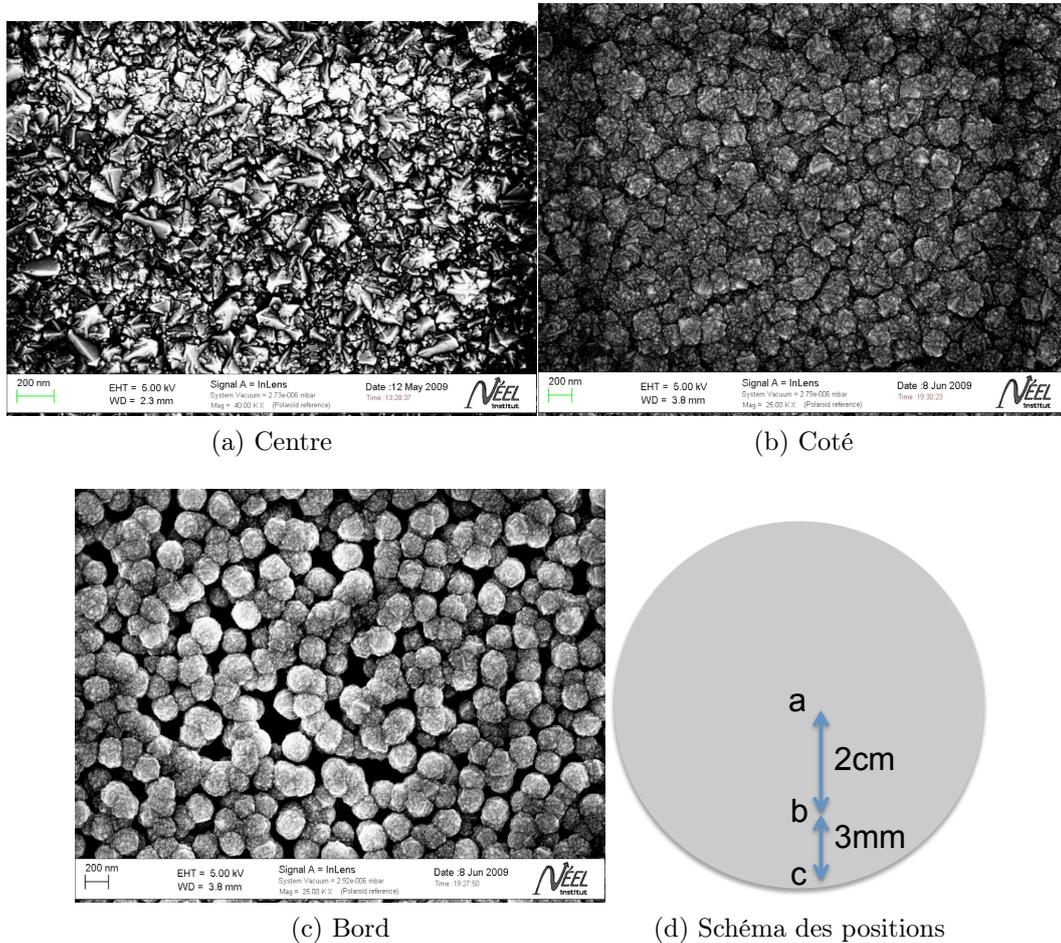


FIGURE 3.13 – Cliché MEB de la variation de la morphologie sur un même échantillon.

### 3.3.1.3 Etude de la qualité cristalline en fonction du temps

La spectroscopie Raman est une très bonne technique pour analyser la qualité cristalline du dépôt. En effet nous pouvons mettre en évidence par cette technique, les transitions optiques liées aux modes propres de vibrations de réseaux en lien avec la présence des phases amorphes et graphitiques, et celles dues au diamant.

La figure 3.15 présente le spectre typique d'un film diamant nanocristallin excité à une longueur de 325 nm. Plusieurs pics et bandes peuvent être distingués [92], [93]. Nous avons choisi l'excitation UV car elle met plus clairement en évidence les vibrations des liaisons  $sp^3$ .

- Le pic à  $517\text{ cm}^{-1}$  : c'est le pic de premier ordre Raman du silicium.

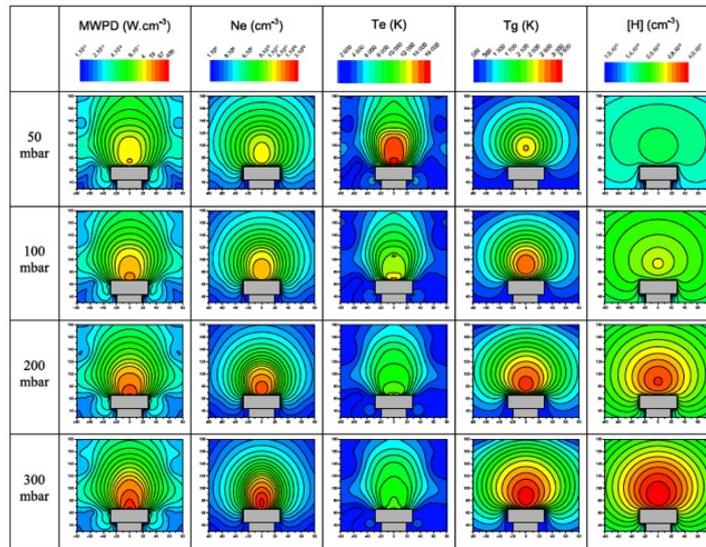


FIGURE 3.14 – Répartitions des caractéristiques au sein d'un plasma micro-onde pour le dépôt de diamant [91].

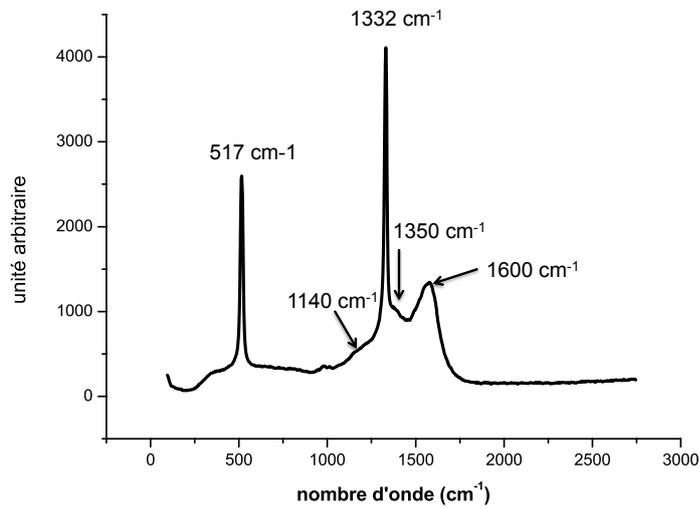


FIGURE 3.15 – Spectre Raman type d'un film de diamant nanocristallin pour une excitation à 325 nm.

Pour les couches les plus minces, le faisceau de photon traverse le film de diamant et atteint le substrat de silicium.

- Le pic à  $1140\text{ cm}^{-1}$  : ce pic a été au coeur d'un long débat. A l'heure actuelle, il est attribué au transpolyacétylène certainement présent dans les joints de grains [94].
- Le pic à  $1332\text{ cm}^{-1}$  : c'est le premier ordre Raman du diamant. Il est attribuable vibrations du réseau de liaisons  $\text{sp}^3$  du diamant. La largeur à mi-hauteur peut être plus ou moins large selon la qualité des cristaux. Pour le diamant monocristallin pur sans défaut elle est de  $2\text{ cm}^{-1}$  et elle est de 5 à  $20\text{ cm}^{-1}$  pour les films polycristallins non dopés.
- L'épaule à  $1350\text{ cm}^{-1}$  : cette bande, connue sous le nom de bande D est caractéristique des phases  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$  amorphes du diamant. Dans le cas du diamant nanocristallin elle est très présente à cause du nombre important de joints de grains propices à la formation de ces phases.
- La bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  : c'est la bande G caractéristique du graphite. Elle montre l'inclusion de graphite dans les joints de grains mais aussi dans les défauts du diamant.

Nous avons réalisé une étude de l'évolution de la qualité et de la composition de la couche de diamant en fonction du temps (i.e. en fonction de l'épaisseur). Pour cela nous avons comparé les spectres Raman pour plusieurs temps de dépôt. Les contributions des phases  $\text{sp}^3$  et  $\text{sp}^2$  sont évaluées respectivement par les pics à  $1332\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

La figure 3.16 montre l'évolution du spectre Raman (excitation à 325 nm) d'un dépôt de diamant en fonction du temps de croissance. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bosse graphitique. Un agrandissement de la zone spectrale du pic correspondant à la vibration du diamant à  $1332\text{ cm}^{-1}$  montre que l'intensité mesurée augmente en fonction du temps de croissance. Ceci signifie que la zone sondée contient une proportion de plus en plus grande de diamant au détriment des joints de grains lorsque le temps de croissance augmente. Cette augmentation de l'intensité relative du signal du diamant se justifie par l'accroissement de la taille caractéristique des grains de diamant. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande graphitique pour les fortes épaisseurs de film peut être attribuée à une plus grande variété de phases amorphes. On constate également la disparition progressive du pic correspondant au silicium lorsque l'épaisseur du film de diamant augmente.

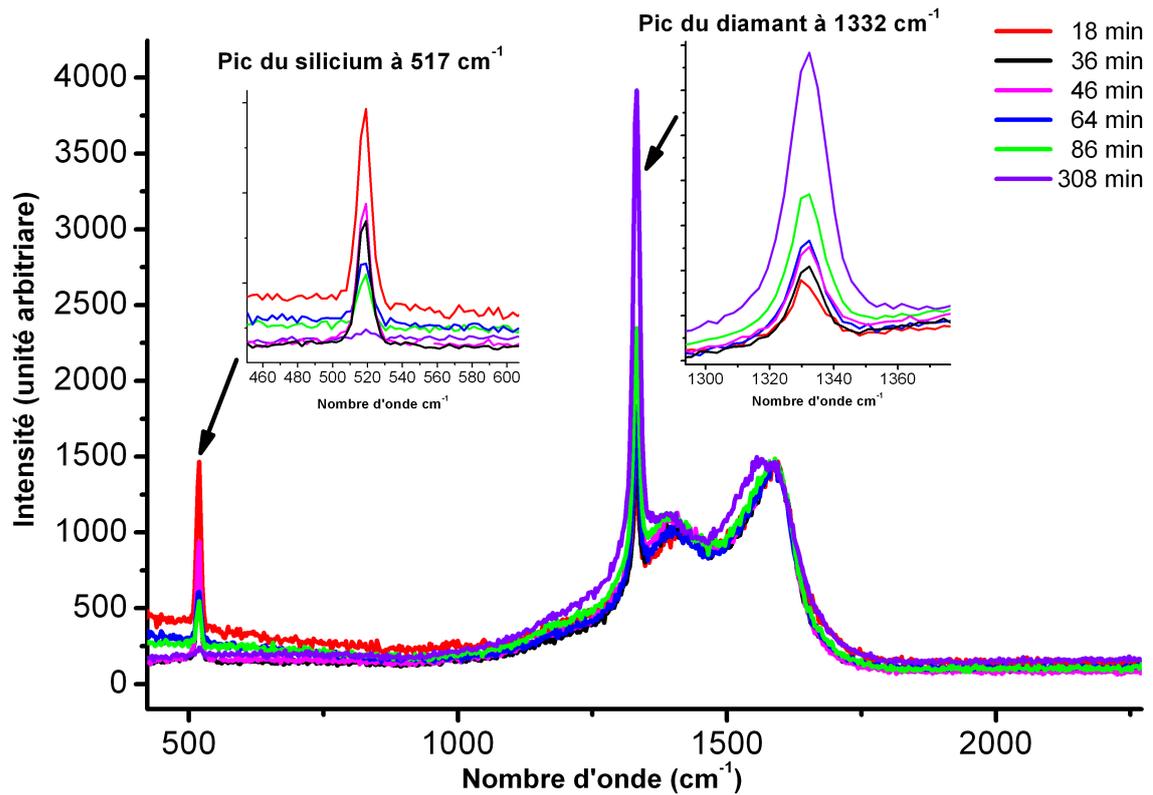


FIGURE 3.16 – Evolution du spectre Raman (excitation à 325 nm) d'un dépôt de diamant en fonction du temps. Les encarts montrent la diminution de l'intensité du pic de silicium ainsi que l'augmentation de celle du diamant. L'augmentation de l'écart entre l'intensité du pic à 1332cm<sup>-1</sup> et celui à 1600cm<sup>-1</sup> montre l'augmentation de la phase sp<sup>3</sup> par à la phase sp<sup>2</sup>.

### 3.3.1.4 Relevé de la température apparente

Nous avons voulu analyser la reproductibilité des dépôts à l'aide des mesures de température apparente en fonction du temps. La figure 3.17 montre la bonne reproductibilité entre plusieurs dépôts effectués dans les mêmes conditions. Différentes croissances ont été suivies en temps réel par pyrométrie pour des temps de croissance situés dans la gamme 18 min-308 min. Nous avons ainsi démontré la bonne reproductibilité de la vitesse de croissance du diamant nanocristallin.

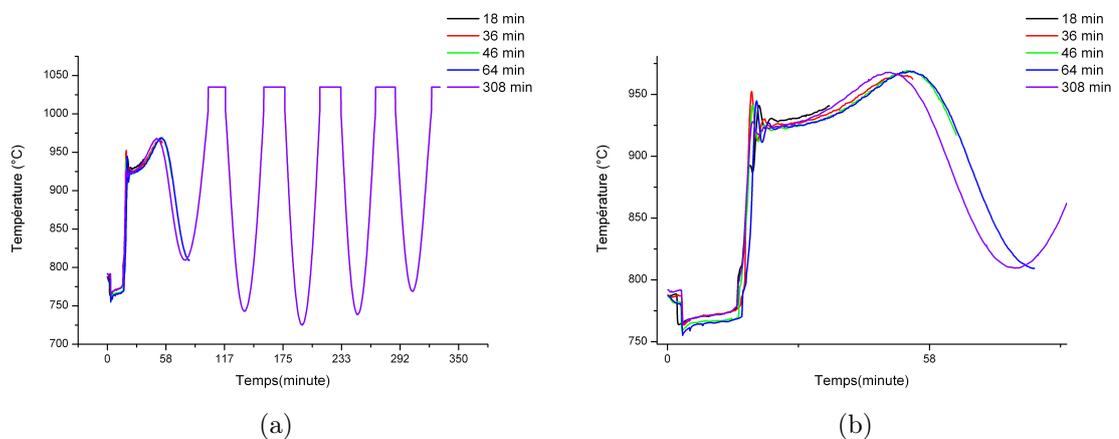


FIGURE 3.17 – Mesure de la température apparente montrant la bonne reproductibilité des dépôts pour des films synthétisés pendant des durées allant de 18 min à 308 min.

### 3.3.1.5 Contribution de l'AFM pour l'étude des couche de diamant

Les caractérisations AFM ont été faites avec des pointes à forte constante de raideur  $k=0,1\text{N.m}$  en mode non contact. Le mode contact est à éviter avec le diamant car les pointes de levier s'érodent très rapidement. Ainsi même en mode "tapping" il faut veiller à changer souvent de pointe pour éviter les artefacts de mesure. Tout comme les images MEB, les images AFM rendent compte de l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de croissance. La figure 3.18 montre en effet une augmentation très nette de la taille des grains de 30 à 500 nm.

Cependant l'intérêt se porte principalement sur l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur du film déposé. Cette donnée est importante pour les futures croissances cellulaires [95]. En effet, la topologie du substrat, et donc

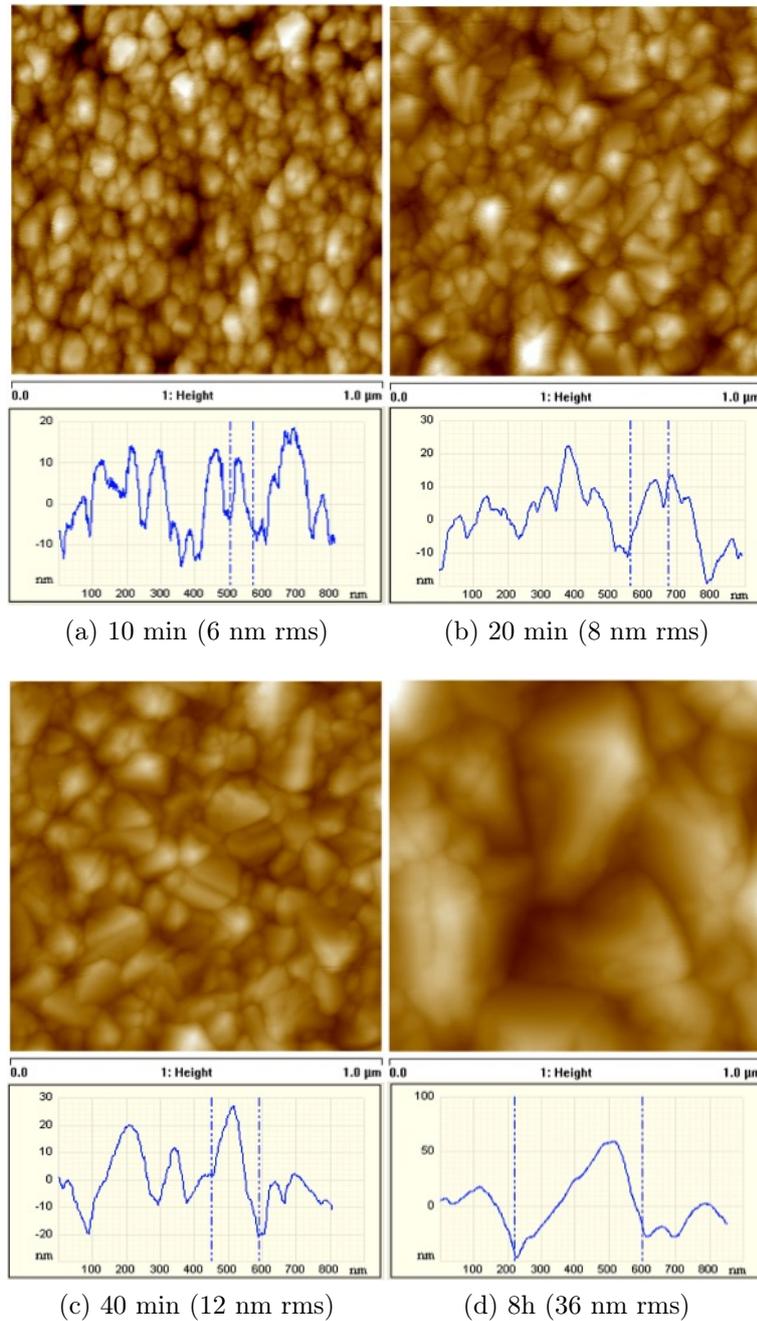


FIGURE 3.18 – Evolution de la taille des grains en fonction du temps. On observe une augmentation de la taille des grains de 30 nm à 500 nm pour des croissances variant de 10 min à 8h.

sa rugosité influe sur la viabilité et le bon développement d'une croissance de neurones. La figure 3.19 montre l'évolution de la rugosité de la surface du

film de diamant nanocristallin en fonction du temps de croissance. Malgré le faible nombre de points de mesure entre 10 min et 300 min, la figure montre une augmentation qui semble linéaire de la rugosité avec le temps de synthèse, qui passe de 5 nm à 35 nm (rms). Ainsi la rugosité de surface augmente d'un facteur 6 pour des temps de synthèse allant de 10 min à 300 min. Ce rapport de 6 est toutefois insuffisant pour engendrer des modifications de croissance des neurones car la rugosité reste négligeable à l'échelle du neurone. Les méthodes envisageables pour changer drastiquement la rugosité sont la structuration du diamant par gravure ou bien la diminution de la densité de nucléation qui devrait engendrer la formation de cristaux de plus grandes tailles.

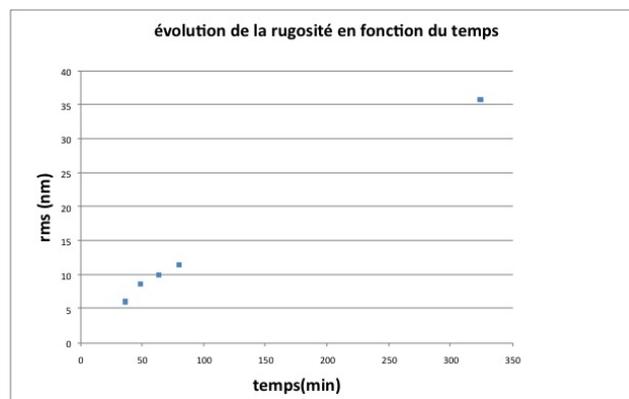


FIGURE 3.19 – Evolution de la rugosité rms des films de diamant nanocristallin en fonction du temps. On observe une augmentation linéaire de la rugosité.

### 3.3.1.6 Caractérisation I-V et impédance

Le diamant intrinsèque que nous développons est destiné à former, dans nos technologies d'électrodes diamant, une couche mince d'isolation électrique. Cependant, réaliser des couches électriquement très isolantes avec du diamant nanocristallin peut poser des problèmes d'ordre technologiques. Les études de Ye *et al* de 2003 ont par exemple donné des films de diamant de très faible résistivité [96]. Celle-ci semblait être associée à une participation importante des joints de grains à la conduction électrique. L'augmentation de la densité de nucléation et la qualité des cristaux a permis de pallier ce problème. En effet, la littérature récente nous montre que les couches de diamant nanocristallin peuvent être électriquement très isolantes avec des résistivités de l'ordre de  $10 \text{ T}\Omega.cm$  [97]. Pour tester l'isolation et le comportement de la couche isolante nous avons effectué des mesures tension-courant et d'impédances sur

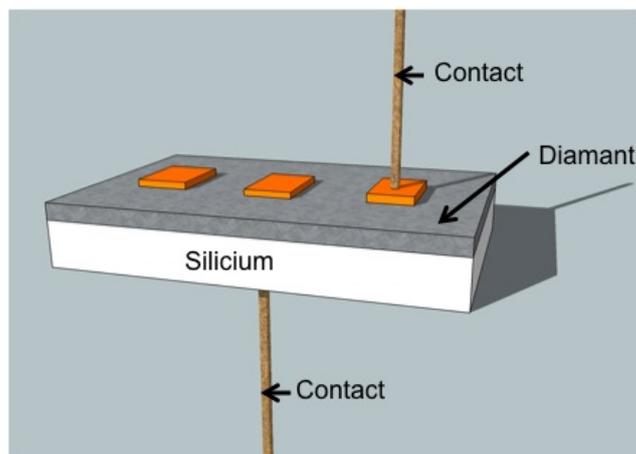


FIGURE 3.20 – Schéma du dispositif de mesure

les couches.

Les échantillons mesurés sont des couches de diamant nanocristallin déposés par BEN sur du silicium fortement dopés au Bore. Nous avons réalisé des contacts carrés de  $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$  en titane-platine-or recuit pour assurer un contact ohmique (voir figure 3.20). La plage de mesures des tensions électriques est de -2 à +2 V. Celle-ci correspond largement au domaine d'étude des électrodes diamant. La figure 3.21 montre plusieurs relevés de résistance effectués sur un échantillon dont l'épaisseur de diamant est d'environ 350nm. La résistivité moyenne sur les plots est de  $7,9.10^9\Omega.cm$ . Ceci est déjà suffisant pour isoler les matrices

Cependant, les relevés montrent que 66% des plots ne sont pas électriquement isolés du substrats par la couche buffer de diamant intrinsèque (figure 3.22). Ceci peut être dû aussi bien à la présence de défauts localisés de coalescence dans la couche qu'à une trop faible résistivité du film. Cette dernière hypothèse est écartée au vu des autres plots présentant une résistivité électrique élevée. Ces défauts de coalescence localisés sont certainement dus à une non-uniformité de la nucléation sur l'ensemble du substrat ou à la présence de poussières lors de la nucléation. Dans ce cas la continuité du film de diamant n'est pas assurée (voir figure 3.22). Ce type de couches n'est donc pas bien adapté en tant que film électriquement isolant pour des applications électrochimiques.

Les couches plus épaisses (à partir de  $1\mu\text{m}$ ) montrent quant à elles de bonnes propriétés d'isolation électrique. Pour ces épaisseurs, 80% des plots sont électriquement isolés du substrat de silicium.

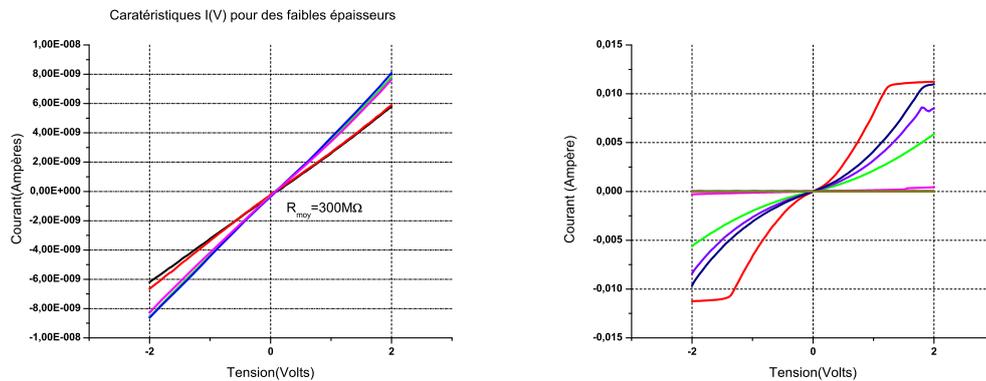


FIGURE 3.21 – Mesures I-V sur du diamant nanocristallin isolant d'une épaisseur de 350nm effectuées sur différents plots. a) Les plots sont isolés du substrat b) Les courbes I-V indiquent un certain volume de court-circuit avec le substrat de silicium.

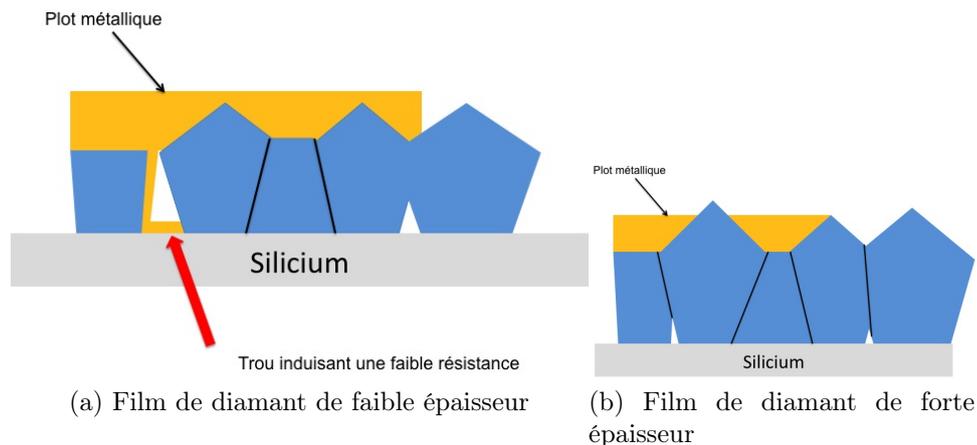


FIGURE 3.22 – Schéma de l'origine des faibles résistances d'isolation. Les films de diamant intrinsèque de faible épaisseur peuvent présenter des zones non coalescées constituant des court-circuits électriques après un dépôt métallique.

En augmentant l'épaisseur on augmente aussi la taille des grains (en diminuant l'importance structural relative des joints de grains) ce qui a pour effet d'éliminer les possibilités de coalescence incomplète mais aussi d'accroître la résistance électrique intrinsèque de la couche de diamant (la résistance étant proportionnelle à l'épaisseur du dépôt). Les courbes I-V correspondantes sont présentées sur la figure 3.23. Les résistances mesurées sont de l'ordre de  $30G\Omega$  soit une résistivité de  $1,6.10^{11}\Omega.cm$ .

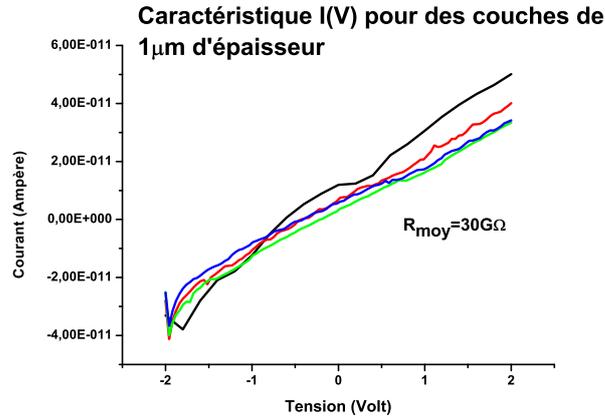


FIGURE 3.23 – Mesure I-V sur du diamant nanocristallin isolant d'une épaisseur de  $1,2\mu\text{m}$ .

Des mesures électriques de spectrométrie d'impédance ont été réalisées sur les plots ayant servi au relevé des caractéristiques courant-tension. Elles permettent d'évaluer le comportement du matériau en fonction de la fréquence. Elles peuvent également donner une information sur la contribution des joints de grains à la conduction électrique comme le montrent Bevilacqua *et.al* [98].

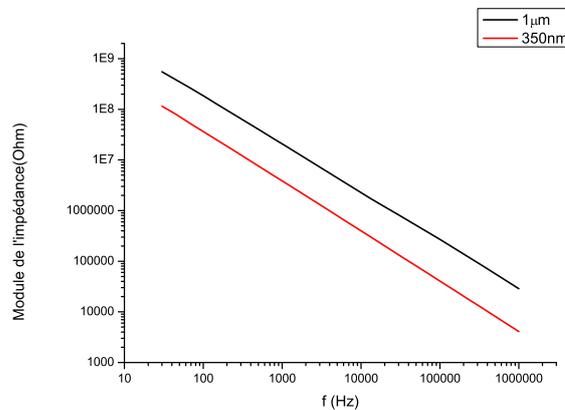


FIGURE 3.24 – Evolution du module de l'impédance en fonction de la fréquence pour des films de diamant nanocristallins intrinsèque d'épaisseurs comprises entre  $350\text{nm}$  et  $1\mu\text{m}$ .

La figure 3.24 donne l'évolution du module de l'impédance en fonction de la fréquence une plage variant de  $30\text{Hz}$  à  $1\text{MHz}$  des films nanocristallins d'épaisseur de  $350\text{nm}$  et  $1\mu\text{m}$ . Elle montre que le module de l'impédance de la

couche de diamant d'une épaisseur  $1\mu\text{m}$  est d'environ une décade supérieure à celle mesurée la couche d'une épaisseur de 350 nm pour un plot isolant sur l'ensemble de la plage de fréquence. A 1kHz, le module de l'impédance de la couche la plus épaisse est de  $20\text{M}\Omega$ . Le caractère isolant de nos couches peut donc être considéré comme suffisant pour la réalisation de dispositifs de stimulation neuronale où la gamme de fréquence typique s'étend typiquement du mHz au kHz.

### 3.3.2 Le diamant dopé

Le diamant dopé sert d'électrode de support pour le revêtement des nanotubes de carbone mais aussi de connecteur entre les électrodes et leur plot de contact vers les dispositifs de traitement du signal. A ce titre la réactivité électrochimique du diamant et sa conductivité électrique doivent être optimisées pour assurer la meilleure transmission possible du signal.

La croissance du diamant dopé au bore a déjà été étudiée à l'Institut Néel pour des couches monocristallines et polycristallines dans le cadre de la réalisation de composants de puissance [26] ou d'électrodes pour l'électrochimie [27]. Ces travaux ont établi des méthodes de caractérisations adaptées à l'étude des propriétés du diamant ainsi que ses principales évolutions caractéristiques. Nous nous proposons ici de les compléter en y ajoutant l'étude du comportement électrique du diamant nanocristallin métallique lourdement dopé au Bore(  $[\text{B}]=1,5.10^{21}\text{cm}^{-3}$ ).

#### 3.3.2.1 Procédure de dépôt

Les substrats de silicium portant une nucléation de germes de diamant ou une couche mince isolante de diamant sont placés sur le porte échantillon en quartz du réacteur NIRIM. Le ratio méthane/hydrogène est toujours fixé à 0,5%. Les rapports bore/carbone dans la phase gazeuse utilisés durant l'étude s'échelonnent entre 0 et 6000ppm. Le plasma est initié par la stimulation d'une source micro-onde couplée à la cavité à la puissance de 400W. Elle est rapidement diminuée vers 280W pour atteindre une température apparente de l'échantillon de  $870^\circ\text{C}$ . Contrairement au bâti SEKI, aucun chauffage n'est appliqué à l'échantillon durant la croissance. Le chauffage de l'échantillon est uniquement induit par le plasma.

### 3.3.2.2 Qualité des couches cristallines en fonctions du dopage

Le Raman est une technique rapide d'estimation du dopage des couches de diamant. Le dopage peut être repéré sur les spectres grâce à l'effet Fano [99]. Celui-ci résulte de l'interférence quantique entre les phonons optiques et le continuum d'états électroniques qui deviennent disponibles avec l'incorporation de dopant dans la couche. L'effet Fano est visible pour des excitations dans l'UV et dans le rouge. Chacune des longueurs d'ondes fournit des informations complémentaires. L'excitation dans le rouge permet d'accéder clairement à l'évolution des phases  $sp^2$  tandis que l'excitation dans l'UV permet de remonter à celle des phases  $sp^3$ . La figure 3.25 montre clairement le pic diamant pour les basse longueur d'onde d'excitation.

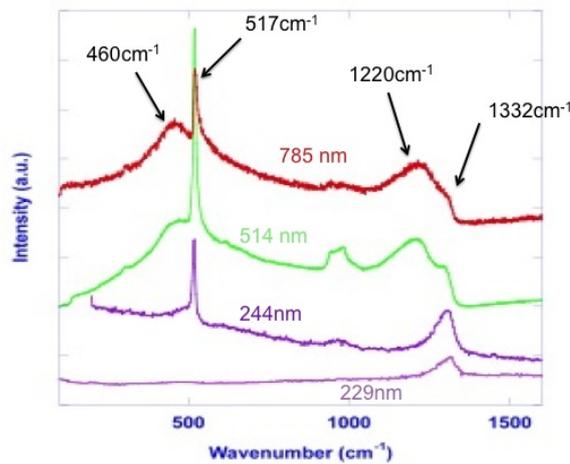


FIGURE 3.25 – Evolution du spectre Raman du diamant nanocristallin dopé en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux spectres Raman réalisés dans le rouge ce qui permet de mieux faire ressortir l'effet Fano. L'étude s'inscrit dans une phase d'optimisation des dépôts de diamant nanocristallin dopé utilisant l'hélium comme gaz diluant. Ceci implique des décalages par rapport aux valeurs fournis par les travaux précédents. Notamment, les concentrations en phase gazeuse de bore sont divisées par deux pour atteindre les même incorporations dans les couches. Nous montrerons qu'il est possible de transposer ces résultats à des dépôts n'utilisant pas l'hélium comme gaz diluant.

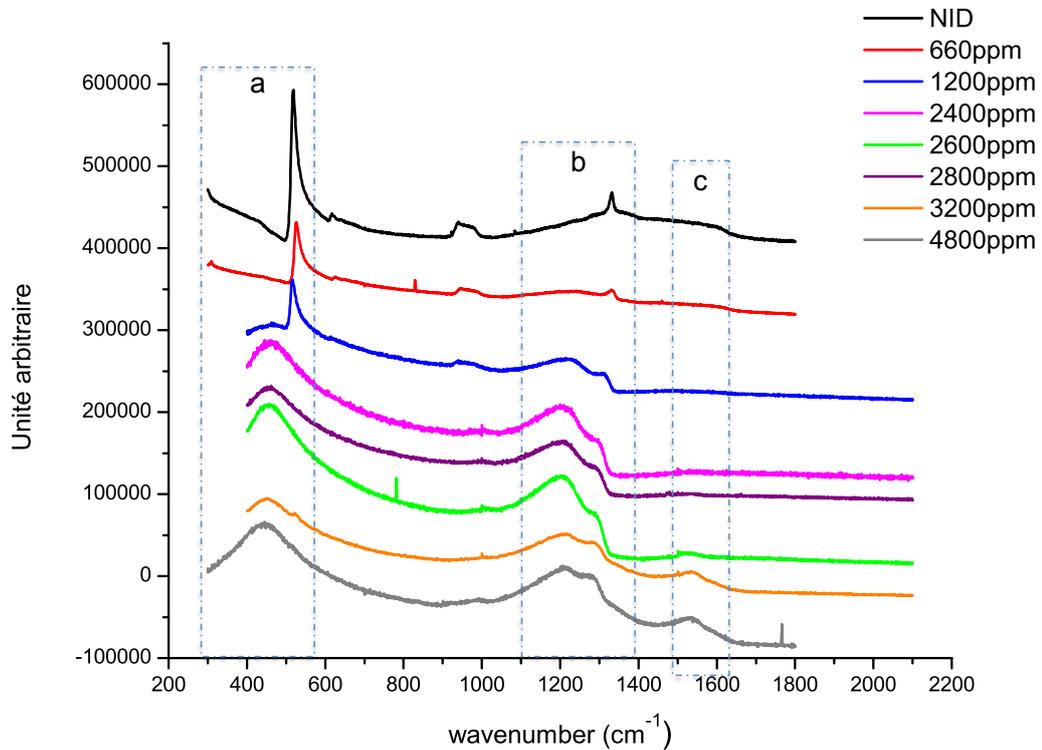


FIGURE 3.26 – Evolution des spectres Raman en fonction du dopage pour une excitation à 632,8 nm.

La figure 3.26 montre l'évolution du spectre Raman du diamant nano-cristallin en fonction du dopage au bore pour une excitation dans le rouge (632,8nm et 785nm) et pour des dopages allant du NID aux dopages lourds. Ces spectres montrent des raies qui évoluent avec la concentration en bore.

- La raie principale à  $1332\text{ cm}^{-1}$  : on retrouve la raie principale à  $1332\text{ cm}^{-1}$  vu dans le cas de la croissance intrinsèque. Avec l'augmentation du taux de diborane dans le mélange gazeux, l'intensité du pic diminue et la raie se décale vers le bleu. Le décalage s'accroît avec l'augmentation du dopage sans remonter vers le rouge. Ceci est en désaccord avec les résultats obtenus par Ghodbane [100] mais peut-être lié à la différence de la taille des grains qui dans ce cas était typiquement micronique. En revanche on observe que l'intensité du pic augmente à nouveau pour les

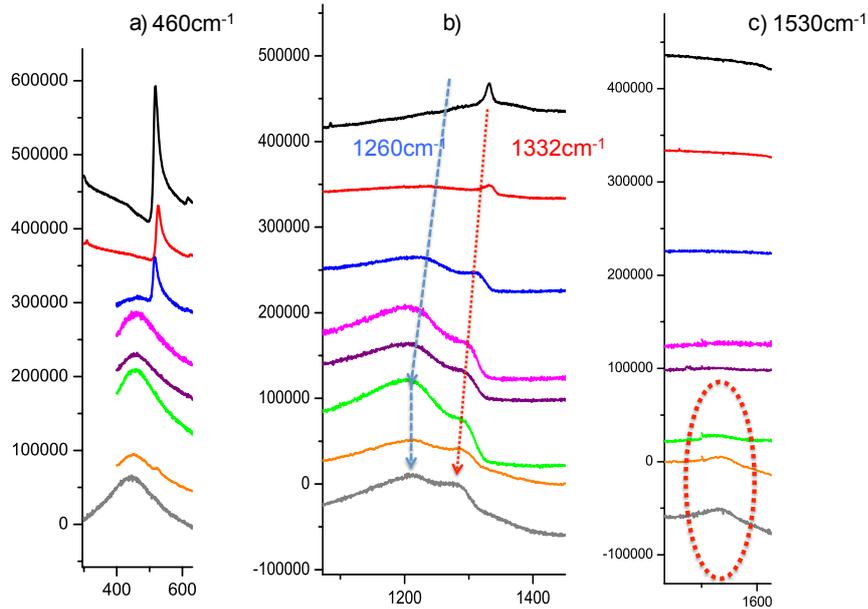


FIGURE 3.27 – Zoom sur les pics principaux du spectre Raman du diamant dopé. a) pic à  $460\text{cm}^{-1}$  b) pic à  $1230\text{ cm}^{-1}$  et  $1332\text{ cm}^{-1}$  c) pic à  $1530\text{ cm}^{-1}$ .

lourds dopages.

- La raie à  $1220\text{ cm}^{-1}$  : cette raie qui est attribuée à la présence de bore dans la couche. Elle apparait pour la première fois dans notre étude pour une concentration en bore dans de la phase gazeuse de  $1200\text{ ppm}$ . Elle se décale en fonction du dopage vers le bleu de  $30\text{ cm}^{-1}$  et remonte vers le rouge pour la gamme des lourds dopages (voir figure 3.27(b)). Ce comportement est en accord avec celui des couches de diamant polycristallin dopé au bore observées dans la littérature [100].
- La raie à  $460\text{ cm}^{-1}$  : cette raie est attribuée aux transitions entre les bandes électroniques. On observe un très faible décalage vers le bleu en fonction du dopage (voir figure 3.27(a)). Tout comme la raie à  $1220\text{ cm}^{-1}$ , elle apparait pour une concentration de B/C de  $1200\text{ ppm}$  dans la phase gazeuse. Dans la littérature, cette raie se trouve plutôt décalée vers les  $500\text{ cm}^{-1}$  [100].
- La raie à  $1530\text{ cm}^{-1}$  : cette raie fait partie de la large bande G correspondant aux phase  $\text{sp}^2$  [101]. Elle commence à apparaitre pour un dopage de  $2600\text{ ppm}$  ( $6000\text{ ppm}$  dans le cas de de films déposés sans hélium)(voir figure 3.27(c)). Elle est clairement distincte pour les dopages

les plus lourds. Nous verrons avec les images MEB qu'elle correspond à la détérioration de la qualité cristalline du film déposé.

- La raie à  $517\text{ cm}^{-1}$  : c'est la raie du silicium. Elle disparaît pour les lourds dopages. En effet la présence de bore rend la couche plus opaque à la lumière rouge incidente qui ne parvient plus à atteindre le substrat de silicium.

La spectroscopie Raman nous indique une évolution de la cristallinité en fonction du dopage avec une détérioration de la qualité cristalline pour les très lourds dopages. Afin de voir les éventuelles différences morphologiques induites par le dopage chaque couche est observée par MEB.

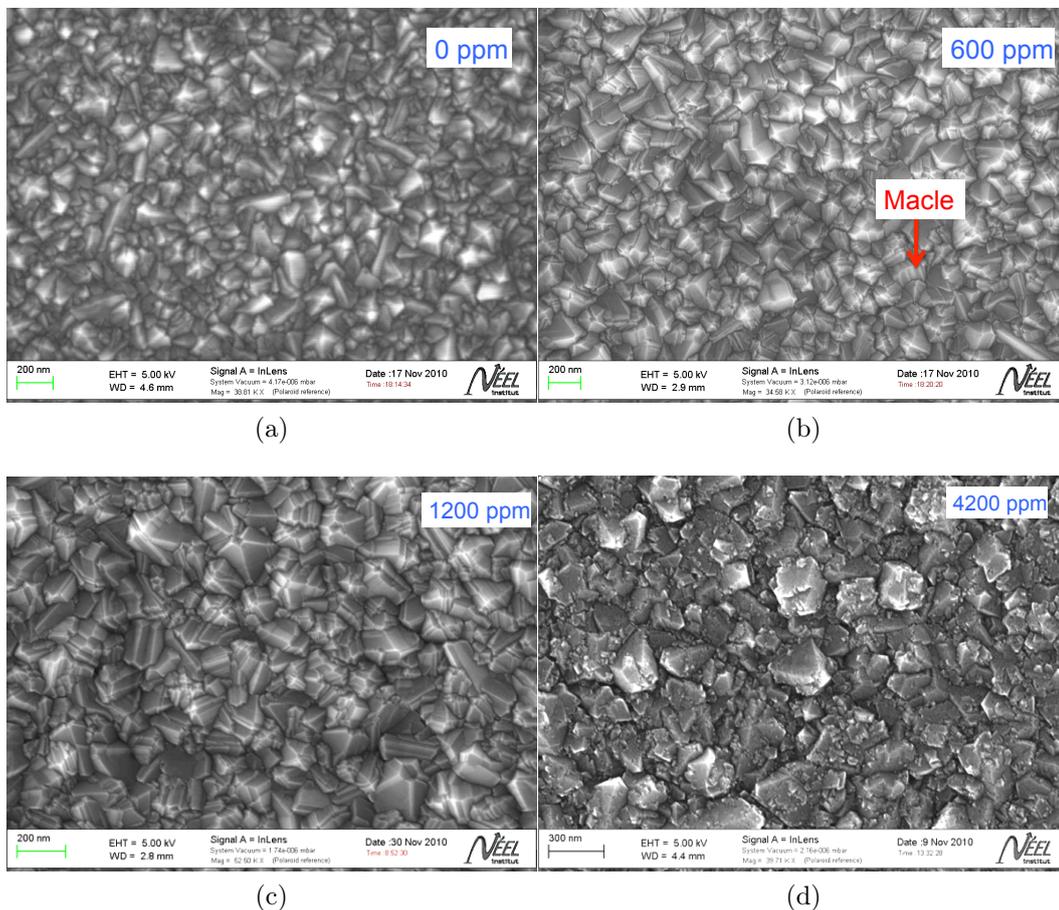


FIGURE 3.28 – Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la proportion relative B/C dans la phase gazeuse pour une croissance où le gaz porteur est de l'hélium. On distingue une nette augmentation du nombre de macles lors de l'incorporation de bore (b). Les dopages au bore trop lourds engendrent une détérioration de la qualité des cristaux (d).

Avec le dopage, nous voyons très nettement l'apparition de macles sur les cristaux de diamant. Pour les très lourds dépôts, les cristaux ne sont plus bien facettés et semblent s'effriter. En augmentant davantage la concentration de bore dans le volume le film est majoritairement constitué de cristaux mal facettés avec un accroissement de l'effet de nucléation secondaire.

En conclusion le MEB est la spectroscopie Raman mettent en évidence la variation de la qualité cristalline en fonction du dopage. Ils montrent qu'au delà d'une certaine concentration de bore dans la phase gazeuse, la nucléation secondaire devient prépondérante et qu'elle s'accompagne d'une quantité de joints de grains de plus en plus importante. La littérature attribue cette limite l'apparition d'une ségrégation du bore dans les films [102].

### 3.3.2.3 Homogénéité des films de $1,6 \times 1,6 \text{ cm}^{-2}$

Tout comme dans le cas du réacteur SEKI, les dépôts de diamant dopés dans le bâti de dopage présentent des problèmes d'homogénéité qu'il convient de minimiser ou du moins à prendre en compte pour la réalisation de matrice de microélectrodes. Les résultats que nous présentons ici sont valable dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium comme gaz porteur. La figure 3.29 montre les différences d'orientation et de qualité cristalline sur des substrats de  $1,6 \times 1,6 \text{ cm}^{-2}$ . On peut voir une baisse de la qualité et un changement d'orientation lorsque l'on s'éloigne du centre.

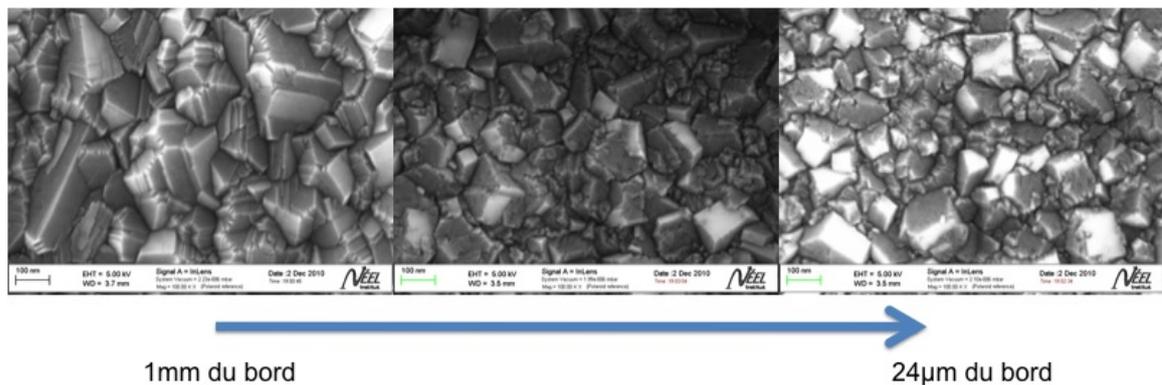


FIGURE 3.29 – Cliché MEB montrant l'évolution de la qualité cristalline sur un même échantillon.

Cette inhomogénéité peut-être encore plus grande lorsque les conditions de dépôt ne sont pas optimisées. Ainsi la figure 3.30 montre sur les bords de

l'échantillon une structure en forme cristaux de diamant d'une taille caractéristique de 50 nm environ marquant un fort dopage en bore ainsi qu'une nucléation trop faible aux frontières de l'échantillon. La différence entre les deux

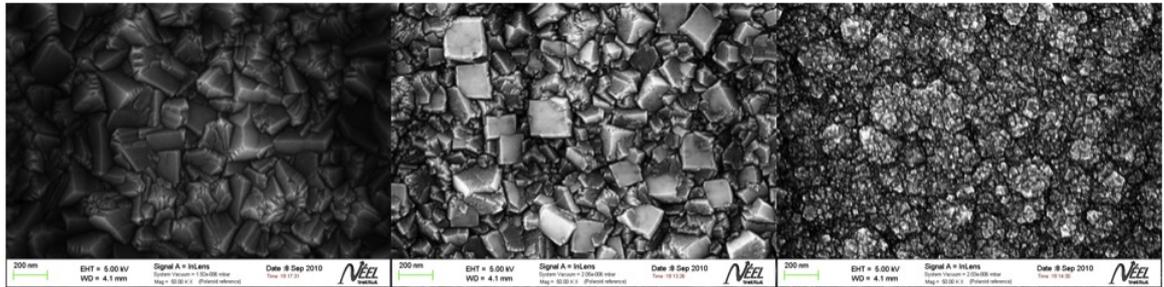


FIGURE 3.30 – Cliché MEB montrant l'évolution de la qualité cristalline sur un même échantillon dans des conditions non optimisées.

échantillons est liée à une diminution de la pression dans le cas de couches optimisées. En effet plus la pression de croissance est faible plus le diamètre de la boule de plasma augmente. Ceci a pour conséquence de rendre le plasma homogène sur une plus grande surface (voir figure 3.31).

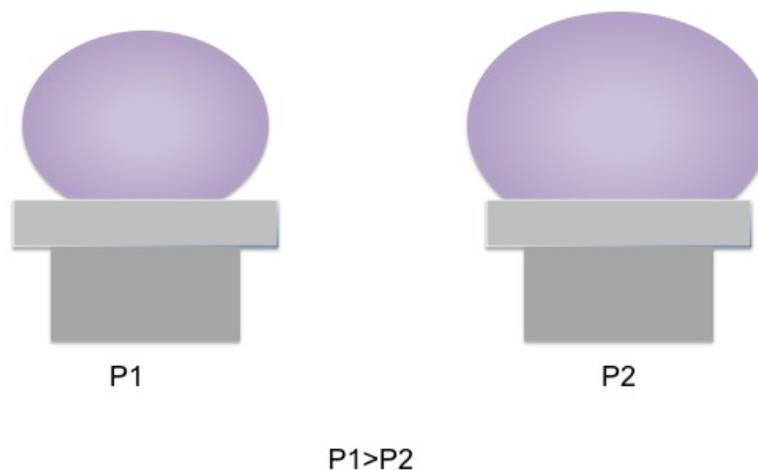


FIGURE 3.31 – Changement du diamètre de la boule plasma en fonction de la pression.

Ces changements sont liés à l'inhomogénéité de la répartition des espèces au sein de la boule plasma comme le montre Silva *et al* induisant des variations de morphologies [103]. Elles soulignent une incorporation de bore plus importante sur les bords de l'échantillon. Ces différences d'orientation et de

qualité cristalline auront des répercussions lors des étapes de gravures pour la réalisation des dispositifs en diamant.

### 3.4 Détermination du dopage optimum

#### 3.4.1 Evolution de la réactivité électrochimique du diamant avec le dopage

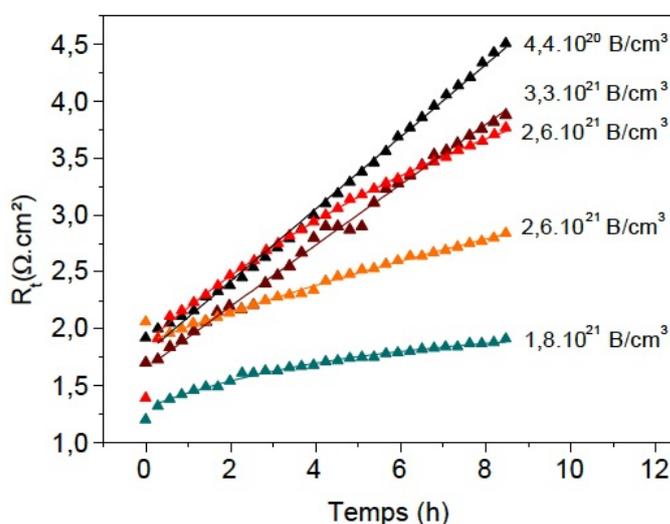


FIGURE 3.32 – Courbe d'évolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps pour différentes concentrations de dopage. Figure tirée de [70].

Les études menées par Emilie Vanhove dans le cadre de sa thèse de doctorat montrent qu'il existe une concentration en dopant pour laquelle la réactivité électrochimique du diamant est optimale [70]. Les conditions de dépôt que nous souhaitons réaliser doivent donc correspondre à cet optimum afin d'obtenir les meilleures électrodes possibles. En effet la figure 3.32 montre l'évolution de la résistance de transfert de charge en fonction du dopage. Nous voyons, dans le cas de cette étude, que la résistance de transfert de charge diminue jusqu'à une concentration comprise entre  $1,8 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $2,6 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Au delà de cette plage, la résistance de transfert de charge augmente ce qui signifie que les électrodes réalisées à partir de tels matériaux présentent une réactivité qui se détériore.

L'étude morphologique quant à elle, a mis en évidence que la limite de dopage à ne pas dépasser correspond au taux pour lequel la ségrégation du bore apparait. Ceci s'explique par l'augmentation des joints de grains et la discontinuité des zones quasi-métalliques à la surface. En effet les joints de grains étant constitués par des phases  $sp^2$  plus susceptibles d'échanger des électrons avec le milieu liquide, la fenêtre de potentiel des électrodes se trouve réduite. De plus la ségrégation du bore engendre des cristaux de diamant non dopés ce qui induit une conduction quasi-exclusive par les joints de grains.

### 3.4.2 Choix des conditions de dépôt et évaluation

Au vu des spectres Raman et des études de la réactivité électrochimiques, mais aussi des études antérieures d'électrodes pour la fonctionalisation par voie électrochimique [27], [104], nous avons choisi un dopage de 6000ppm dans le cas de la dilution hydrogène et de 2600ppm dans le cas de la dilution à l'hélium. Les conditions de croissance sont récapitulées dans le tableau 3.1. Nous avons caractérisé les couches en Raman, en MEB et d'un point de vue électrochimique pour confirmer la qualité de notre matériau.

	Pression(Torr)	T(°C)	C/H(%)	Puissance(W)	B/C
Hydrogène	33	870	0,5	285	6000
Hélium	30	1100	0,5	285	2600

TABLEAU 3.1 – Tableau des conditions expérimentales de dépôts de diamant dopé dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium comme gaz porteur.

La figure 3.33 montre la géométrie utilisée pour l'étude de la conductivité du diamant dopé. Les contacts sont de nouveau en titane-platine-or de façon à assurer un contact ohmique. Le caractère isolant du diamant intrinsèque a été mesuré et confirme les résultats obtenus dans la section diamant intrinsèque. On observe entre les plots une résistance de 2,4 k $\Omega$  soit une résistivité de 4,3.10<sup>-2</sup> $\Omega$ .cm. Au vu du chapitre de Claude Levy-Clément [105] dans le livre Diamond Electrochemistry, il est possible de déduire une plage de concentration de bore dans le film de l'ordre de 2.10<sup>21</sup>.cm<sup>-3</sup> et 5.10<sup>21</sup>.cm<sup>-3</sup>

La figure 3.34 montre les spectres Raman pour des couches à 6000 ppm (dans H<sub>2</sub>) et 2600 ppm (dans He). On peut voir l'apparition de la bosse graphitique correspondant au début de la ségrégation. D'après les études précédentes ces concentration dans la phase gazeuse font partie de la fenêtre des conditions optimales. Cette figure montre aussi que ces deux conditions sont équivalentes du point de vue du Raman. En comparaison avec les études de

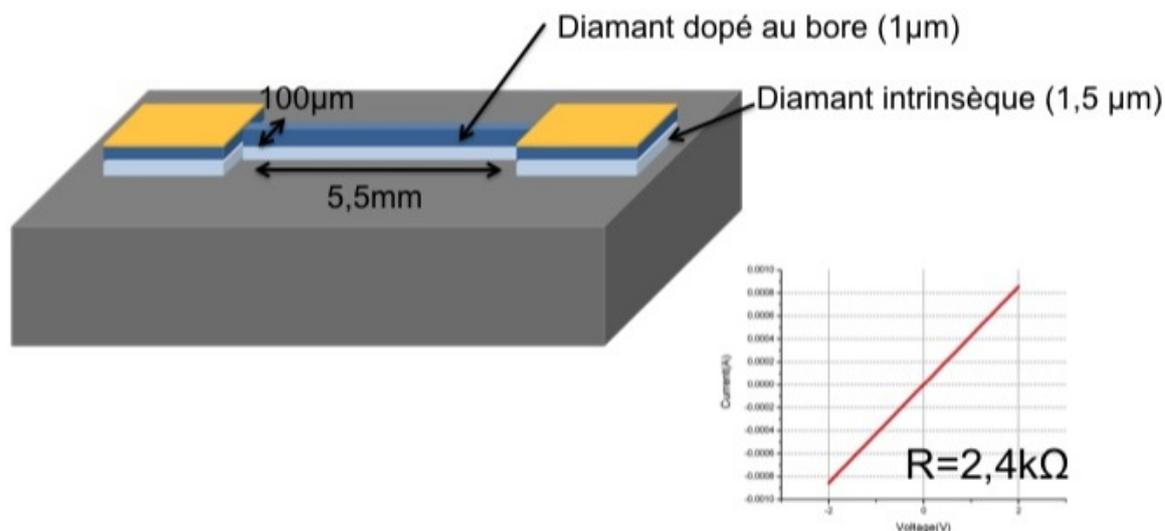


FIGURE 3.33 – Schéma du dispositif de mesure de la conductivité des échantillons de diamant dopé.

Ghodbane nous pouvons déduire une plage de concentrations de dopage comprise entre  $1,5 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$  qui se rapproche des valeurs trouvées pour l'étude de conductivité.

Les propriétés électrochimiques des électrodes de diamant nanocristallin que nous avons réalisées ont été évaluées au cours de la thèse de Sébastien Ruffinatto [27] avec le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  à 3 mM. Elles donnent une résistance de transfert de charge de  $48 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  soit un  $k_0$  de  $0,17 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ceci montre une excellente réactivité des électrodes en considérant les résultats de la littérature [70]

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les conditions de croissance des films de diamant nanocristallin intrinsèque et conducteur sur silicium adaptées pour les besoins de la réalisation de nos dispositifs en diamant. Les couches intrinsèques ont une épaisseur de  $1,5 \mu\text{m}$  et une résistivité aux basses fréquences de  $0,16 \text{ T}\Omega \cdot \text{cm}$ . A l'aide des données Raman et MEB nous avons pu déterminer que cette limite est atteinte pour 6000 ppm dans le cas de la dilution hydrogène et de 2600 ppm dans le cas de la dilution hélium.

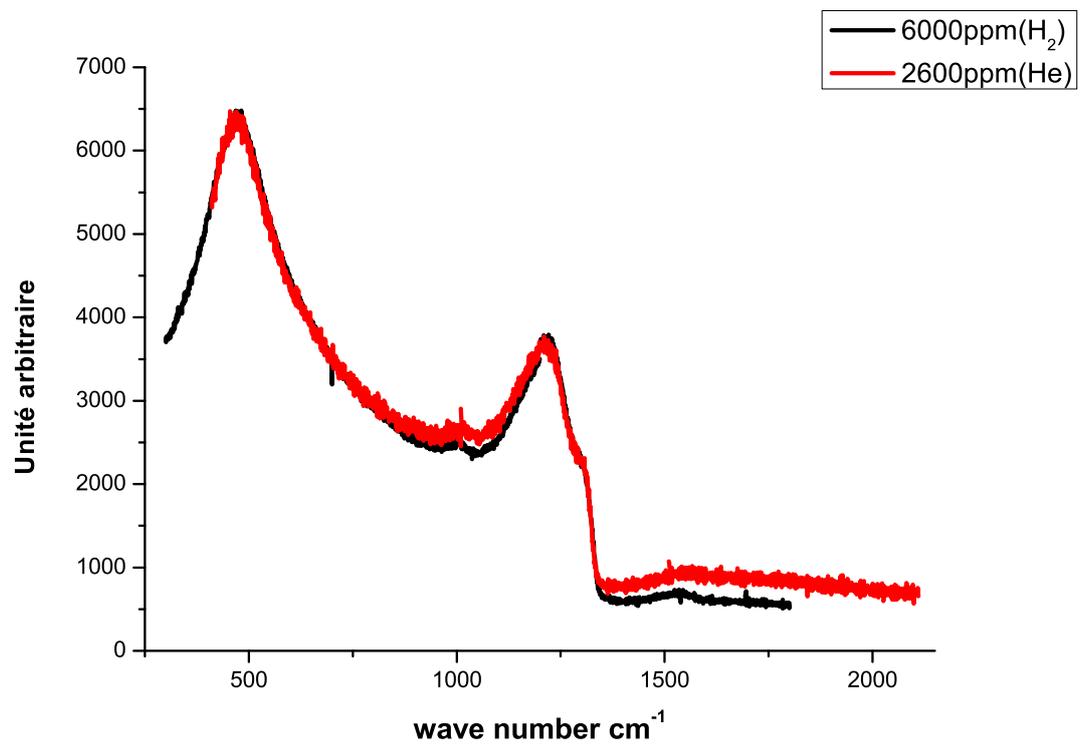


FIGURE 3.34 – Spectres Raman pour les couches de diamant dopés dans les conditions de croissances retenues.



# Le composite diamant-nanotubes de carbone

---

## Sommaire

---

<b>4.1 Croissance des nanotubes de carbone . . . . .</b>	<b>82</b>
4.1.1 Procédure de dépôt des nanotubes de carbone . . . . .	82
4.1.2 Rôle et choix du catalyseur . . . . .	83
<b>4.2 Courbes de forces sur les nanotubes de carbone . . .</b>	<b>90</b>
<b>4.3 Croissance des nanotubes de carbone à partir de ca- talyseurs implantés . . . . .</b>	<b>93</b>
4.3.1 Gravure catalytique du diamant par le palladium et le nickel . . . . .	93
<b>4.4 Croissance des nanotubes de carbone dans les pores de diamant . . . . .</b>	<b>101</b>
4.4.1 Qualité cristalline du dépôt de nanotubes . . . . .	107
<b>4.5 Etude de l'accroche mécanique par Ultrasons . . . .</b>	<b>108</b>
<b>4.6 Test de l'accroche mécanique par LFM . . . . .</b>	<b>109</b>
4.6.1 Procédure de l'étude . . . . .	109
4.6.2 Principe de la mesure . . . . .	109
4.6.3 Résultats . . . . .	111
<b>4.7 Evaluation des performances électrochimiques . . . .</b>	<b>112</b>
4.7.1 Evaluation de la tenue mécanique . . . . .	112
4.7.2 Evaluation des performances électriques . . . . .	113
<b>4.8 Quelques résultats intéressants en marge de l'étude</b>	<b>115</b>
4.8.1 Croissance de nanotubes de carbone monoparoi entre des plots de diamant . . . . .	115
4.8.2 Croissance de diamant sur des nanotubes de carbone .	116
<b>4.9 Conclusion . . . . .</b>	<b>118</b>

---

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, les nanotubes de carbone sont très intéressants pour l'interfaçage neuronal. Nous souhaitons donc les utiliser comme revêtement des électrodes de diamant afin de bénéficier

de leurs excellentes propriétés. Le composite diamant recouvert par des nanotubes de carbone a déjà été montré dans la littérature [106]. Cependant aucune de ces études ne s'est intéressée à l'accroche de nanotubes de carbone sur le diamant ni de leur potentiel en tant qu'électrode pour l'électrochimie. Dans ce chapitre nous exposons les conditions de croissance de nanotubes de carbone que nous avons utilisées ainsi que l'évaluation de leur qualité. Nous nous focalisons ensuite sur le développement d'une nouvelle technique d'ancrage de ces nanotubes sur du diamant nanocristallin. Les améliorations mécaniques et électriques fournies par ce procédé sont déterminées par microscopie à force latérale ainsi que par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

## 4.1 Croissance des nanotubes de carbone

Dans cette étude les nanotubes de carbone sont synthétisés par une méthode CVD. Celle-ci utilise un catalyseur dont la nature et la taille influent grandement sur les propriétés des nanotubes, notamment en ce qui concerne leur morphologie. Dans un premier temps nous avons sélectionné le meilleur catalyseur, ou mélange de catalyseurs, pour la croissance de nanotubes de carbone sur du diamant nanocristallin. C'est l'objet de cette première section.

### 4.1.1 Procédure de dépôt des nanotubes de carbone

L'échantillon est placé sur le porte substrat sous un filament de tungstène de 0,3 mm de diamètre. Ce dernier est centré au-dessus de l'échantillon pour assurer une répartition homogène de la température sur la surface. Une fois l'échantillon chargé, le réacteur est mis sous vide jusqu'à atteindre une pression résiduelle de  $10^{-6}$  mBar. Le réacteur est ensuite mis sous atmosphère d'hydrogène à 60 Torr. Le porte substrat est progressivement chauffé de 0 à 400°C en dix minutes de façon à désorber l'oxygène présent à la surface de l'échantillon. Le filament est chauffé par paliers de températures jusqu'à 1300°C (800°C-1100°C-1300°C) pour ne pas induire de contrainte thermique qui pourrait le tordre. Puis le méthane est introduit dans la phase gazeuse. Le réacteur est laissé dans cet état pendant une heure pour carburer le filament. Cette étape permet d'éviter une absorption massive de carbone du filament dans les premiers instants de la croissance car cela pourrait fausser les concentrations d'espèces carbonées disponibles à la surface de l'échantillon pour la catalyse des nanotubes. Enfin le filament et le porte substrat sont portés à leur température de dépôt.

### 4.1.2 Rôle et choix du catalyseur

La littérature référence un nombre important de catalyseurs pour la croissance de nanotubes par CVD [107], [108],[109],[110]. Selon la nature et l'épaisseur du dépôt, ils engendrent des nanotubes de qualité et de caractéristiques différentes. Nous avons testé la croissance de nanotubes de carbone avec du palladium, du nickel, du cobalt de l'aluminium et un mélange de titane et de cobalt dans des proportions variables. Ces catalyseurs sont déposés sous forme de film par évaporation sous vide puis mis sous forme de nanoparticules par démouillage du film en chauffant le substrat. Nous souhaitons faire croître des nanotubes multiparois avec une forte densité pour obtenir un revêtement bien conducteur recouvrant tout le substrat. Les études précédentes ont montré que la densité et le nombre de paroies des nanotubes dépendent de la densité et du diamètres des catalyseurs [111]. Ces derniers sont déterminés par l'épaisseur de métal déposée et par les conditions de formation des nanoparticules lors du démouillage [112].

Dans notre procédé, l'étape de démouillage n'est pas volontairement décorrélée de la croissance. Nous savons cependant que ces étapes interviennent successivement. Ainsi aucune étude relative à la détermination précise des paramètres du démouillage n'a été réalisée. Dans notre étude, le diamètre des particules de catalyseurs ainsi que leur densité sont fonction de la nature chimique du catalyseur ainsi que de l'épaisseur de film métallique déposé.

Le choix du catalyseur ne s'arrête pas ici aux critères de qualité et de densité. En effet, il doit aussi être compatible avec le procédé de gravure du diamant nanocristallin permettant l'adhésion des nanotubes tel qu'il sera détaillé par la suite.

#### 4.1.2.1 Morphologie des nanotubes de carbone en fonction du catalyseur

La figure 4.2 montre des dépôts de nanotubes obtenus avec plusieurs catalyseurs déposés avec une épaisseur de 3 nm. On peut facilement remarquer les différences de morphologies et de densités entre les dépôts. Le tableau 4.1 donne les conditions de dépôt, "d" représente la distance entre l'échantillon et le filament, "e" est l'épaisseur de catalyseur, "P" est la pression dans le réacteur. Les mesures d'épaisseur des tapis se font à l'aide d'images MEB en coupe qui ne sont pas montrées ici.

- Les nanotubes formés à partir du palladium (figure 4.2 (a)) sont en forte densité et se présentent sous forme ramifiée. Des défauts de structure marqués par les courbes des nanotube sont clairement distincts sur les

	P(Torr)	e(nm)	$T_{filament}(^{\circ}\text{C})$	$T_{substrat}(^{\circ}\text{C})$	$\text{CH}_4/\text{H}_2(\%)$	d (cm)
Palladium	60	3	1850	800	9	1,2
Nickel	60	3	1850	800	9	1,2
Cobalt	60	3	1850	800	9	1,2
Aluminium	60	4	1850	800	9	1,2

TABLEAU 4.1 – Tableau des conditions expérimentales de dépôts de nanotubes de carbone pour les différents catalyseurs. "d" = distance entre l'échantillon et le filament, "e" = épaisseur de catalyseur, "P" = la pression dans le réacteur.

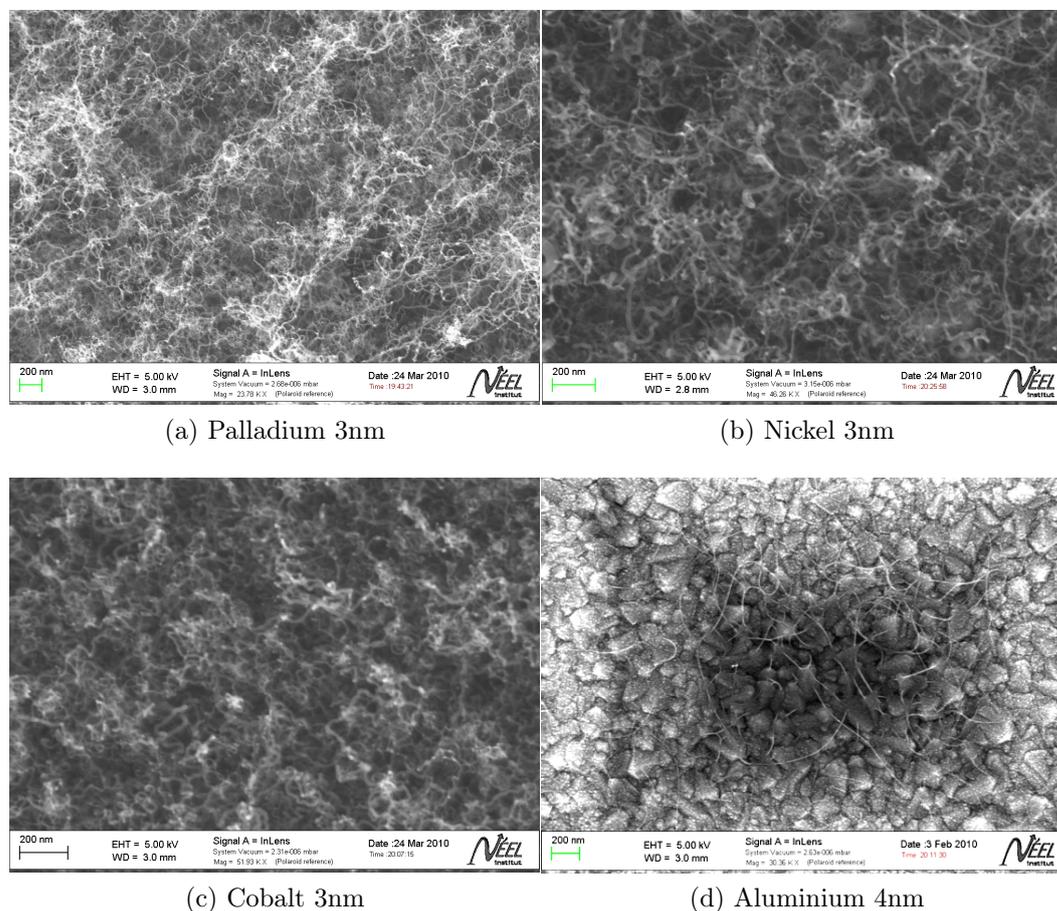


FIGURE 4.1 – Images MEB de dépôts de nanotubes de carbone en fonction des différents catalyseurs dans des conditions de croissances identiques ( $T^{\circ}_{filament}=1850^{\circ}\text{C}$ ,  $T^{\circ}_{substrat}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2=9\%$ ,  $P=60$  Torr).

images. Le dépôt est très épais (entre 6 et 13  $\mu\text{m}$ ) et les nanotubes ont

un large diamètre (30 nm à 40 nm) indiquant que ce sont des nanotubes de type multiparois.

- Les nanotubes de carbone formés à partir du nickel (figure 4.2 (b)) sont aussi en forte densité. Ils présentent de nombreux défauts de structure. Cependant, peu de phase amorphes peuvent être distinguées. Le dépôt est de faible épaisseur (environ 700 nm) et les nanotubes ont un large diamètre (30 nm à 40 nm) ce qui laisse supposer que ce sont des nanotubes multiparois.
- Les nanotubes formés à partir du cobalt (figure 4.2 (c)) sont très proches dans leur forme de ceux formés par le nickel. Leur densité de défauts de structure est grande. Le dépôt est de faible épaisseur et les nanotubes ont un large diamètre laissant supposer que ce sont des nanotubes multiparois.
- L'aluminium démouille très mal (figure 4.2 (d)). Les particules ne sont pas vraiment distinctes les unes des autres. La densité est très faible, seuls quelques nanotubes ont poussé formant une toile sur le diamant. Ils ont un faible diamètre (5 nm-10 nm) et semble être de très bonne qualité car ils ne présentent pas de forme coudée.

Des dépôts de plus faibles épaisseurs ont aussi été réalisés avec le mélange Ti-Co et Co. Cette étude montre que les films de cobalt de très faible épaisseur (inférieure à 5Å) ne démouillent pas correctement. Il faut utiliser un co-catalyseur de façon à permettre le démouillage. Les images MEB montrent des dépôts de nanotubes très fins avec peu de défauts. Le titane permet d'augmenter la densité de catalyseur sur la couche mais aussi de carburer la surface du diamant. Nous supposons que le titane diminue l'interaction avec le catalyseur diminuant ainsi le regroupement du cobalt sous forme de particules de grands diamètres (10 nm-30 nm).

Au vu de ces images, le catalyseur aluminium n'est pas retenu car les densités de nanotubes de carbone qu'il permet de réaliser sont trop faibles. De ce fait, il n'apparaîtra plus dans la suite de l'étude. Toutefois la morphologie des nanotubes qui résulte de ce type de croissance peut se révéler intéressante pour d'autres types d'applications.

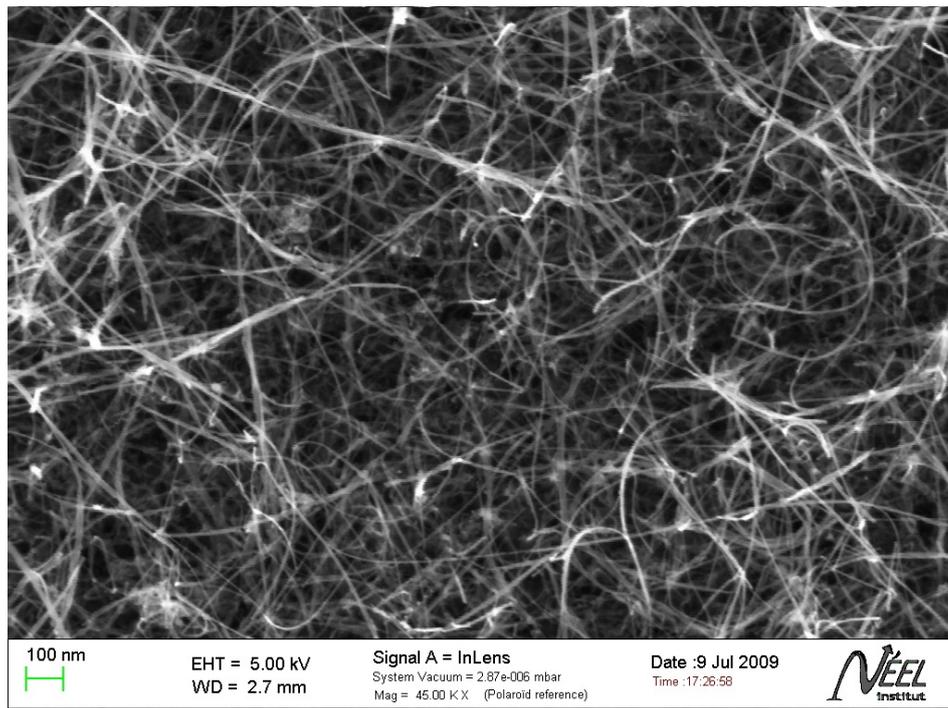


FIGURE 4.2 – Image MEB des dépôts de nanotubes de carbone avec  $\text{TiCo}(3/3)$  comme catalyseur.

#### 4.1.2.2 Etude de la qualité cristalline des nanotubes en fonction du catalyseur

L'un des moyens rapide de l'étude de la qualité des nanotubes est la spectrométrie Raman[113]. La figure 4.3 donne le spectre Raman typique pour un dépôt de nanotubes multiparois. On distingue deux bandes à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

- Bande D à  $1350\text{ cm}^{-1}$  : cette bande représente la bande des défauts. Elle est caractéristique des phases amorphes ainsi que des défauts dans la structure des nanotubes.
- Bande G à  $1600\text{ cm}^{-1}$  : c'est la bande qui représente la dilatation des cycles carbonés dans la maille du graphène.

Les spectres Raman obtenus pour les nanotubes monoparois fait apparaitre des modes dits de respiration des nanotubes (RBM). Ces modes visibles pour les faibles nombres d'ondes ont été étudiés de façon intensive [33]. Il est maintenant possible de déduire les propriétés semi-conductrices, métalliques d'un nanotubes monofeuillet ainsi que le diamètre moyen grâce à la position de ces

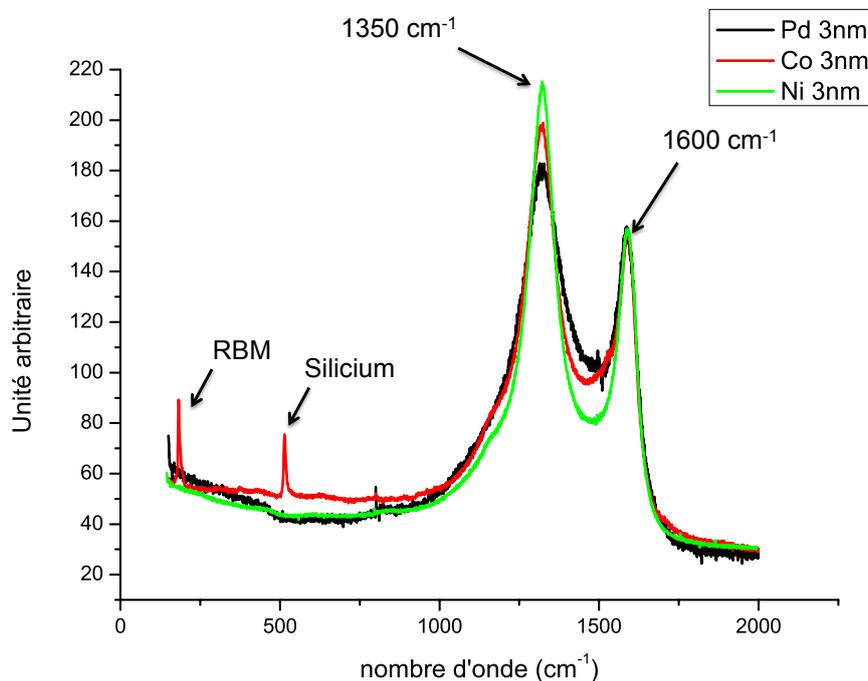


FIGURE 4.3 – Spectre Raman pour les différents catalyseurs avec une épaisseur de 3nm (excitation à 632nm).

pics.

La littérature utilise souvent le rapport des intensités entre la bande D et la bande G ( $I_D/I_G$ ) comme critère d'évaluation de la qualité des dépôts de nanotubes de carbone [113]. Ce critère n'est pas toujours satisfaisant pour comparer deux dépôts de nanotubes sur diamant nanocristallin à cause de la contribution en phases amorphes que le diamant nanocristallin apporte aux spectres. Nous préférons utiliser la comparaison de largeur à mi-hauteur des bandes qui donne une indication sur la proportion relative de la phase amorphe et des défauts dans le dépôt.

Les résultats du Raman confirment les études réalisées par imagerie MEB. La figure 4.3 donne les spectres Raman pour des dépôts de nanotubes de carbone formés à partir du cobalt, nickel et palladium d'épaisseur 3 nm. Le spectre relatif au catalyseur cobalt révèle la présence de mode de respiration des nanotubes monoparoi. Le spectre relatif au catalyseur palladium présente des bandes plus larges et un rapport  $I_D/I_G$  plus faible ainsi qu'une largeur à

mi-hauteur de la bande G la plus grande. Ces observations vont dans le sens d'une qualité moindre des nanotubes synthétisés à partir d'un catalyseur de palladium.

La figure 4.4 montre le spectre Raman pour un dépôt de mélange TiCo avec des épaisseur de 3Å/3Å. On met en évidence des faibles largeurs à mi-hauteur ainsi que les modes de respiration typiques des nanotubes monoparois pour les faibles nombres d'onde. On y produit donc des nanotubes de très bonne qualité avec certainement peu de défauts comme nous le verrons par la suite.

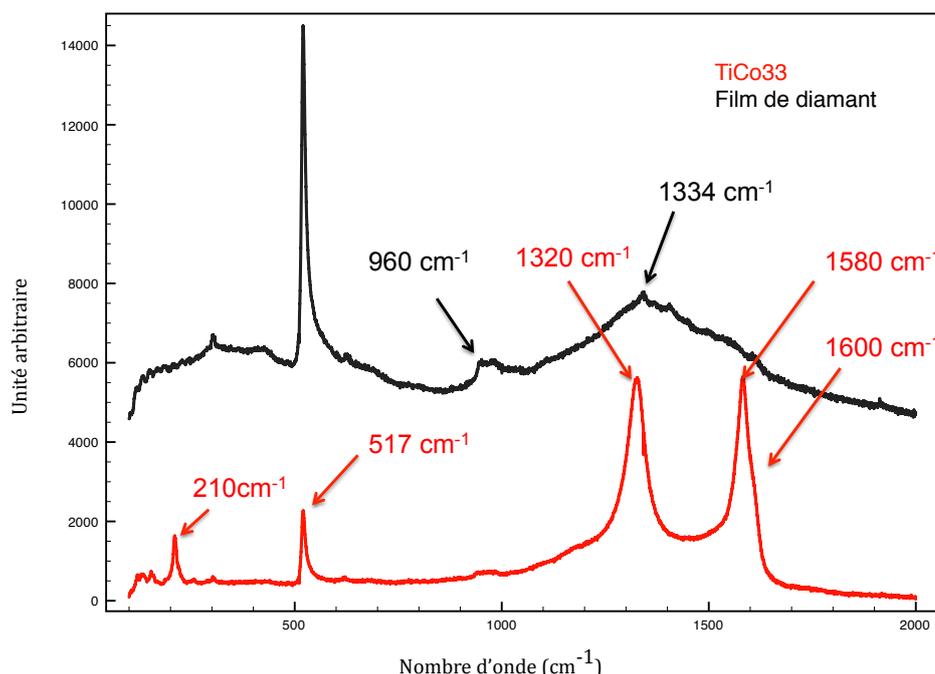


FIGURE 4.4 – Spectre Raman pour un dépôt de nanotubes de carbone catalysé par du TiCo (3Å/3Å) (excitation à 632nm).

Les spectres Raman de nanotubes de carbone sur diamant semblent révéler des nanotubes avec un grand nombre de défauts. Les bandes D et G sont en effet très larges et intenses. Cependant, il faut noter que dans le cas du dépôt de nanotubes sur des substrats de diamant nanocristallin, il est difficile de décorréler la contribution du diamant de celle des nanotubes. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude sur plusieurs longueurs d'ondes d'excitation. Ainsi dans le rouge nous pouvons voir la contribution spectrale des nanotubes alors que dans l'UV la contribution spectrale du diamant est privilégiée. La figure 4.5 montre l'évolution des spectres Raman en fonction de la longueur d'onde

d'excitation. Dans le rouge, la contribution spectrale des nanotubes est bien visible de même que dans le vert. Le spectre de second ordre des nanotubes n'est d'ailleurs visible que pour ces excitations. La contribution spectrale du diamant est plus distincte dans l'UV. Cependant, la bande G des nanotubes est aussi bien visible et s'amincit lorsque la qualité des nanotubes augmente.

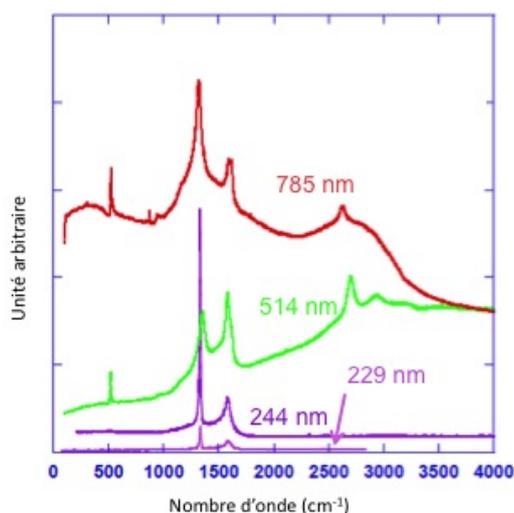


FIGURE 4.5 – Spectres Raman pour différentes longueurs d'onde d'excitation obtenus sur un dépôt de nanotubes catalysés par du palladium.

Nous avons aussi utilisé des substrats avec une très faible densité de grains de diamant nanocristallin d'une centaine de nanomètres pour diminuer l'influence de ce dernier. Les résultats de ces analyses sont fournis dans la section 4.8.

#### 4.1.2.3 Comparaison des conditions de croissance du palladium et du nickel

Considérant les sections précédentes, le choix des catalyseurs métalliques se limite au nickel et au palladium. Nous avons donc fait une comparaison plus approfondie des conditions de croissance de nanotubes à partir de ces catalyseurs. Les paramètres les plus difficiles à contrôler durant un dépôt par HFCVD sont la température du filament et la position de ce dernier par rapport au substrat. Ceci engendre des incertitudes sur la température de surface des échantillons. Il est par conséquent agréable de pouvoir travailler avec des catalyseurs permettant la formation des nanotubes de carbone sur une large gamme de températures. La croissance des nanotubes a été réalisée pour des températures de filament s'échelonnant entre 1690°C et 2000°C.

Le tableau 4.2 récapitule les températures de filament utilisées ainsi que la présence corrélée de nanotubes de carbone sur la surface. Les autres conditions sont fixes (Pression=60Torr, épaisseur de catalyseur=3nm, Température du substrat=800°C, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=9%, distance entre le filament et l'échantillon=1,2cm).

	T <sub>filament</sub> (°C)	NTC(Pd,Ni)
E1	1690	Pd
E2	1720	Pd
E3	1790	Pd, Ni
E4	1850	Pd, Ni
E5	1900	Pd
E6	1950	Pd
E7	2000	Pd

TABLEAU 4.2 – Tableau des conditions expérimentales de dépôts de nanotubes de carbone pour les différents catalyseurs. NTC(Pd, Ni) = présence de nanotubes dans le cas du palladium ou du nickel.

La formation de nanotubes de carbone à l'aide palladium est possible sur toute la gamme de températures de filament étudiée. Celle du nickel se trouve dans une fenêtre plus restreinte située entre 1800 et 1850°C. Le palladium est donc le catalyseur qui offre le plus flexibilité dans l'espace des paramètres de croissance et les tapis les plus épais. Le nickel donne les nanotubes avec la meilleure qualité mais avec des tapis moins épais comme l'a montré la section précédente.

## 4.2 Courbes de forces sur les nanotubes de carbone

Afin d'estimer l'adhésion des nanotubes déposés sur le diamant nous avons fait des expériences d'approche-retrait sur les forêts de nanotubes. Ces expériences prennent appui sur les travaux de Sébastien Decossas [114], [115]. Nous rappelons la théorie des courbes de forces. Les différentes étapes sont reportées sur la figure 4.6.

La pointe de l'AFM est approchée du substrat (1). Lorsque la pointe est suffisamment proche, elle est attirée par les forces de Van Der Waals sur le substrat, ce qui engendre un saut au contact (2). Le levier continue de

descendre alors que la pointe est en contact (3). Lors du retrait, les forces de Van Der Waals (dans l'air il faut ajouter les forces de capillarité) maintiennent la pointe en contact avec le substrat (4) jusqu'à ce que la force exercée par le levier soit suffisante pour les contrebalancer. A cet instant la partie du levier en contact avec le substrat est à une hauteur inférieure à celle de la partie reliée à l'AFM ce qui engendre un saut de la pointe (5). Ce dernier permet de déduire la force d'accroche de la pointe sur le substrat. Enfin la sonde s'éloigne du substrat (6)<sup>1</sup>.

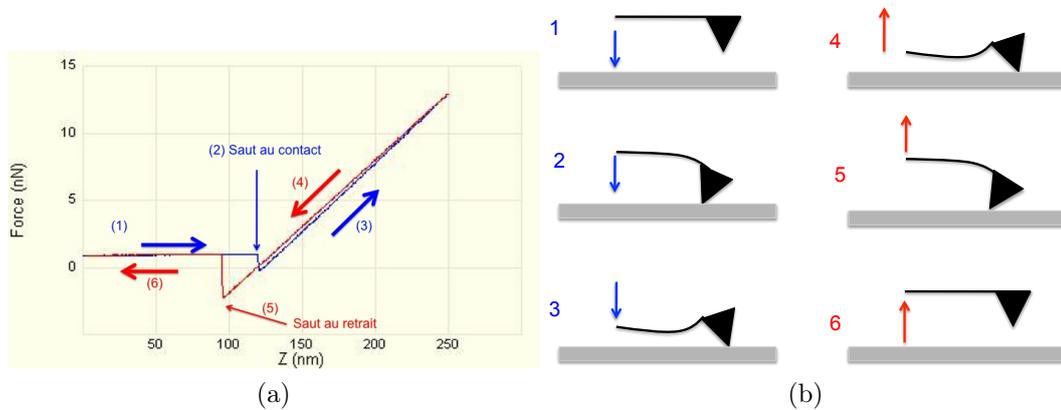


FIGURE 4.6 – Courbe d’approche-retrait d’une pointe de silicium sur un substrat de diamant.

Cette courbe peut être utilisée sur des tapis de nanotubes pour estimer leurs forces d’adhésion sur le substrat. En effet, lors du retrait, les nanotubes de carbone liés à la pointe par les forces de Van Der Waals sont tirés. Sur la figure 4.7(a) plusieurs sauts au retrait sont visibles. Ils correspondent à des paquets de nanotubes, ou à des nanotubes uniques, qui se détachent de la pointe ou du substrat. Les mécanismes associés sont décrits sur la figure 4.7(b). La sonde est à l’origine plongée dans la forêt de nanotubes. Lors du retrait certains nanotubes adhèrent à la sonde (ils sont représentés en vert et en rouge) (1). Un premier saut au retrait apparaît à cause du détachement du nanotube rouge certainement plus court que le vert. La sonde continue de s’éloigner du substrat et commence à se courber lorsque le nanotube vert s’est complètement étiré (3). Enfin le nanotube vert se détache à son tour (4) annulant la déflexion de la pointe.

1. Remarque : la calibration de la force se fait à partir d’une courbe de force d’approche-retrait réalisée sur le diamant nu. Lors du contact, il est possible de remonter à la variation de tension en fonction de la hauteur grâce à la pente de la partie linéaire.

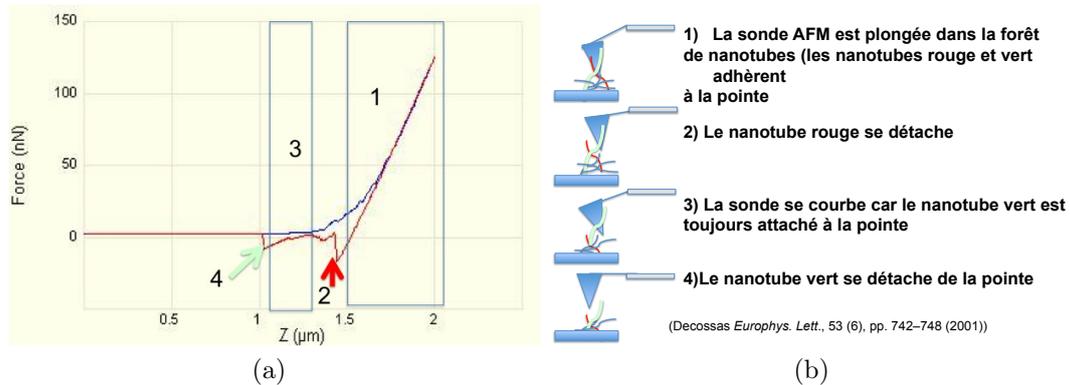


FIGURE 4.7 – Courbe d’approche retrait d’une pointe de silicium sur un tapis de nanotubes.

Il est difficile de distinguer si les sauts au retrait sont dus au décrochage des nanotubes de la surface du diamant, à leur rupture ou, comme nous l’avons illustré, au décrochage des nanotubes par rapport à la sonde. Ce qui est certain, c’est que les signaux que nous observons sont un mélange de ces trois composantes. Toutefois certaines informations concernant l’adhésion des nanotubes peuvent être déduites. En effet, la figure 4.8 montre la présence de nanotubes à la surface de la sonde utilisée lors de l’expérience d’approche retrait décrite sur la figure 4.7(a). Ceci signifie qu’une infime partie des nanotubes a été décrochée. La valeur maximale des sauts au retrait représente la plus grande force à laquelle les nanotubes présents sur la sonde ont résisté. Sur la figure 4.7(a) on peut lire que cette valeur est de 15nN. Cette valeur est bien supérieure aux forces d’adhésion des neurones sur un substrat qui sont de l’ordre de 150 pN [116] mais il n’est pas certain qu’elle suffise pour éviter l’arrachage des nanotubes de carbone dû aux contraintes mécaniques une fois implantés *in-vivo*.

Une idée, qui n’a pas pu être mise en place dans le temps imparti de la thèse, pour améliorer considérablement les résultats de cette technique d’analyse est de fonctionnaliser la sonde ainsi que les nanotubes de façon à établir une liaison covalente entre la pointe et les nanotubes de carbone. Ainsi lors du retrait, les forces relevés seraient spécifiquement celles liées au décrochage des nanotubes du substrat de diamant.

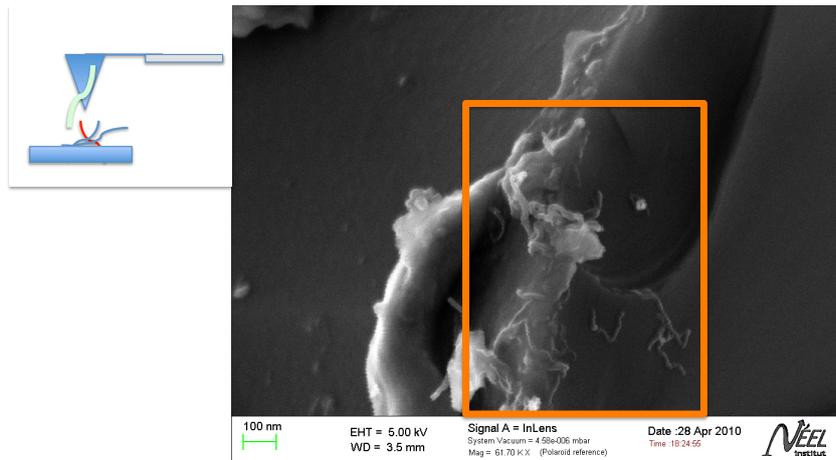


FIGURE 4.8 – Image d’une pointe AFM après l’expérience d’approche retrait effectuée sur un tapis de nanotubes de carbone déposés sur du diamant nanocristallin montrée sur la figure 4.7(a). On peut voir la présence de nanotubes dans l’encart orange.

### 4.3 Croissance des nanotubes de carbone à partir de catalyseurs implantés

Afin assurer une bonne tenue mécanique d’accrochage entre le diamant et les nanotubes de carbone, nous avons mis au point une méthode de perforation du diamant à l’aide de particules métalliques. Lesquelles peuvent ensuite servir comme catalyseurs pour la croissance de nanotubes ancrés dans du diamant. La première partie de cette section présente la perforation du diamant à l’aide de nanoparticules de palladium et de nickel sous forme d’une étude comparative des performances de ces deux catalyseurs en termes de gravure. La seconde présente la croissance et la caractérisation des nanotubes de carbone dont la base est ancrée dans du diamant nanocristallin.

#### 4.3.1 Gravure catalytique du diamant par le palladium et le nickel

Les premières études de gravure catalytique du diamant à l’aide de nanoparticules métalliques avaient pour but de nanostructurer la surface diamant[117], [118]. Plus récemment, ce procédé intéressait les équipes pour former des pores au travers de membranes en diamant. Les techniques utilisées consistaient à démouler des films métalliques sous forme de nanoparticules sous atmosphère

réductrice dans un four. Toutefois cette technique est lente et pas suffisamment efficace pour traverser entièrement une membrane de plusieurs centaines de nanomètres [119]. Les études supposent que le carbone du diamant est dissous dans la nanoparticule de catalyseur avant d'être évacué dans la phase gazeuse à l'aide de l'hydrogène. Dans notre étude, les principes de base de la méthode ont été repris. Nous avons utilisé le bâti de dépôt par HFCVD pour utiliser le filament chaud comme source de chaleur complémentaire et comme craqueur de dihydrogène pour former de l'hydrogène atomique. L'augmentation de la chaleur fournie à l'aide du filament facilite la dissolution du diamant. L'hydrogène atomique est quant à lui supposé augmenter la vitesse d'évacuation du carbone de la particule. L'étude est faite sur du diamant nanocristallin dopé et sur du diamant nanocristallin intrinsèque. Ces échantillons ne présentent aucune orientation cristalline préférentielle. Le tableau 4.3 présente les conditions de gravure optimales pour la palladium et le nickel.

	P(Torr)	e(nm)	$T_{filament}(^{\circ}\text{C})$	$T_{substrat}(^{\circ}\text{C})$	$\text{H}_2(\text{sccm})$	d (cm)
Palladium	60	3	1950	850	100	0,7
Nickel	60	2	1820	850	100	0,7

TABLEAU 4.3 – Tableau des conditions expérimentales de dépôts de nanotubes de carbone pour les différents catalyseurs. "d" = distance entre l'échantillon et le filament, "e" = épaisseur de catalyseur, "P" = la pression dans le réacteur.

La figure 4.9 montre la surface d'un film de diamant nanocristallin intrinsèque après une gravure catalytique avec du palladium. On peut voir que la gravure révèle les plans (100) ainsi que les plans (111). Celle-ci semble homogène en dépit de quelques particules qui restent en surface sur des cristaux vraisemblablement orientés (100). Ceci suggère une vitesse de gravure moins rapide suivant ces plans. Cette constatation a déjà été vue sur des échantillons microcristallin [119]. L'homogénéité apparente est due à la taille nanométrique des cristaux donnant une répartition homogène des orientations cristallines. Ceci représente un avantage certain par rapport au diamant microcristallin dont les faces de l'ordre du micron voir de la centaine de micromètres induisent une inhomogénéité de la perforation avec l'orientation cristalline.

La figure 4.10 montre que la taille médiane des pores est de 40 nm pour le palladium et de 30 nm pour le nickel. On peut noter un plus faible rendement de gravure du nickel par rapport à celui du palladium dans les conditions optimales définies dans le tableau 4.3. Ce phénomène peut s'expliquer à la fois par la plus grande réactivité du palladium vis à vis de l'hydrogène par rapport

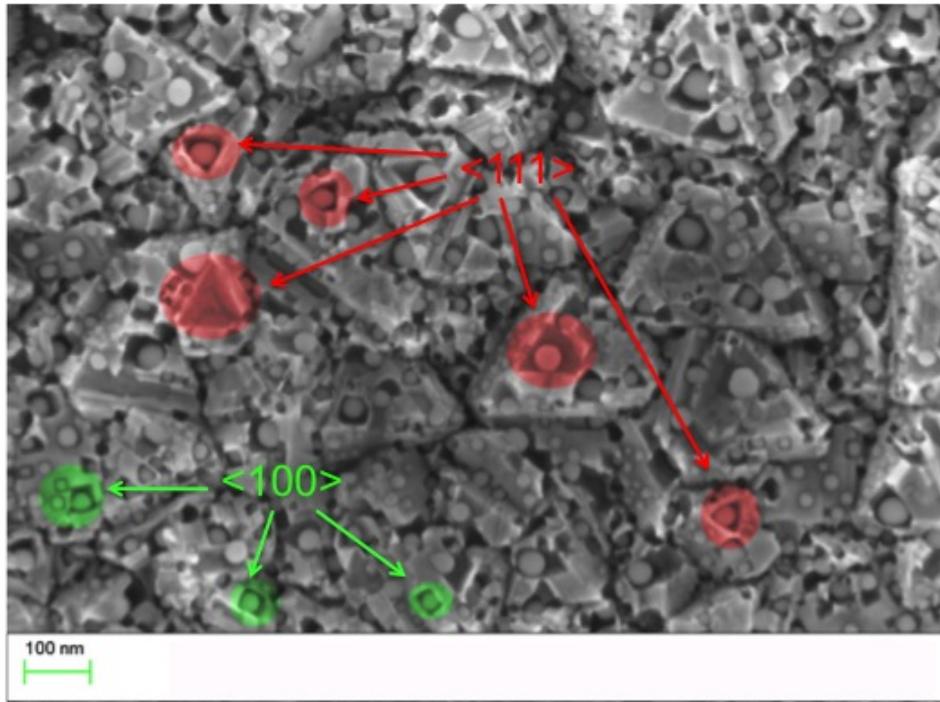


FIGURE 4.9 – Image MEB d'un film de diamant ayant subi une gravure catalytique avec du palladium (vue de dessus) dans les conditions optimales données dans le tableau 4.3.

au nickel mais aussi par la plus grande capacité de diffusion du carbone au sein de la particule de palladium. En effet le diagramme de phase C-Ni[120] et C-Pd [121] montrent une plus faible absorption de carbone par le nickel. Ces différences de propriétés induisent aussi des vitesses de gravures plus faibles dans le cas du nickel.

La figure 4.11 a. est une vue en coupe d'un film de diamant nanocristallin après une gravure catalytique avec du palladium. La durée de l'expérience est de 2h30. On peut voir un pore d'une profondeur de 510nm et d'un diamètre de 50 nm. Cette profondeur donne la possibilité de former des membranes de diamant poreuses auto-supportées. Il est intéressant de remarquer la morphologie en dents de scie des parois du pore. L'angle que forme les dents est compris entre 105 et 110° ce qui correspond à l'angle formé par les plans (110) et (111). Les dents de scie seraient donc dues à une vitesse de gravure plus faible des nanoparticules lorsqu'elles atteignent des plans (111). La figure 4.11 b. est une image prise avec des électrons rétrodiffusés. On y distingue clairement les particules de palladium au fond des pores.

Manifestement, la vitesse de gravure n'est pas identique sur tout l'échan-

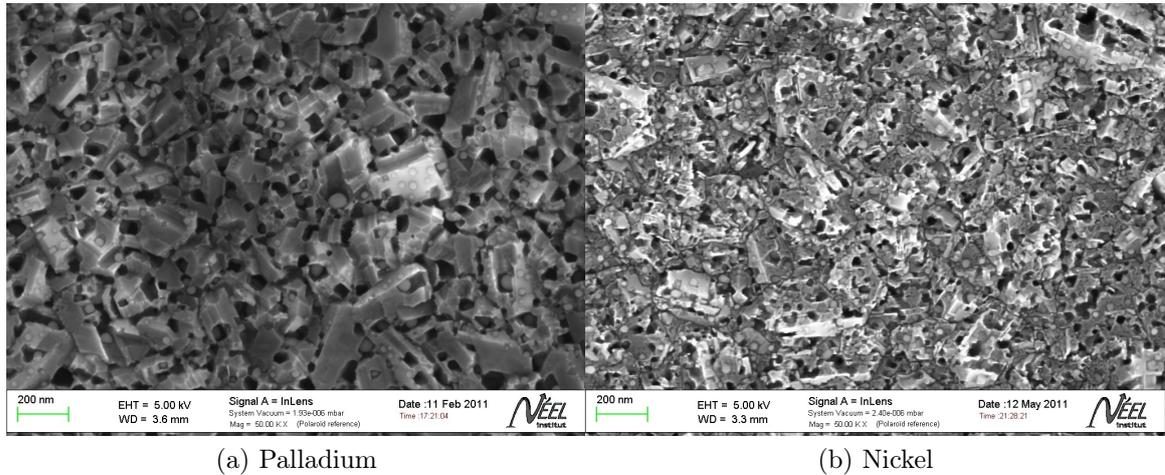


FIGURE 4.10 – Images MEB de films de diamant nanocristallin dopé ayant subi une gravure catalytique avec du nickel ou du palladium.

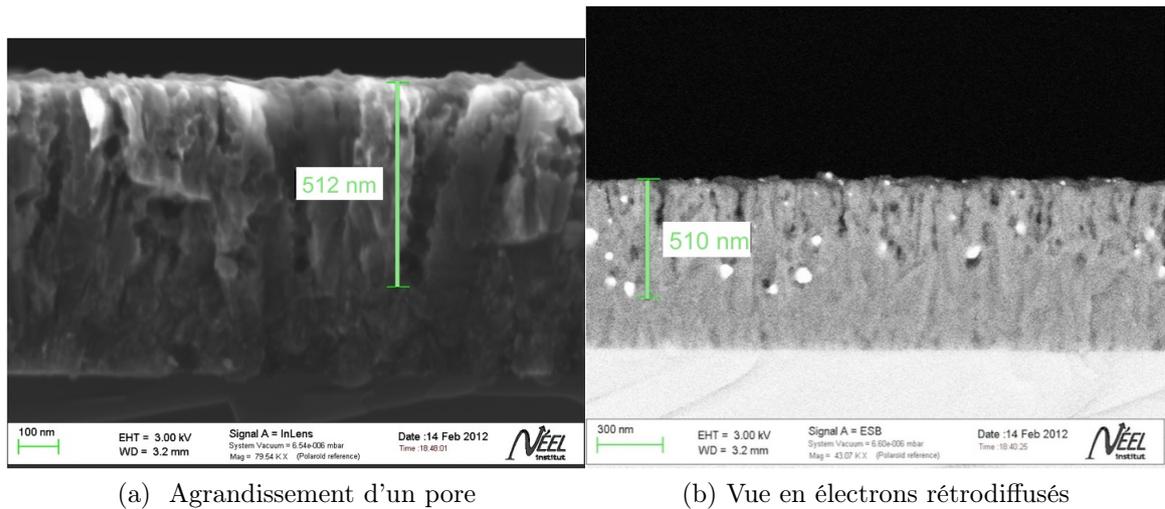


FIGURE 4.11 – Vue en coupe d'un film après une gravure catalytique avec du palladium.

tillon. La distribution en profondeur est très étendue entre la surface et les particules se trouvant environ à 510 nm dans le diamant. Il est donc difficile de donner la vitesse de gravure comme une caractéristique d'ensemble de l'échantillon. Pour donner un ordre de grandeur de l'évolution de la gravure en fonction du temps nous avons choisis de prendre les plus grandes profondeurs atteintes par les particules. On peut alors observer sur la figure 4.12 que la gravure est très rapide dans les 6 premières minutes puis qu'elle ralentit par

la suite. Ce phénomène est certainement dû aux différences de conditions de gravure qui apparaissent une fois que la particule commence à être loin sous la surface.

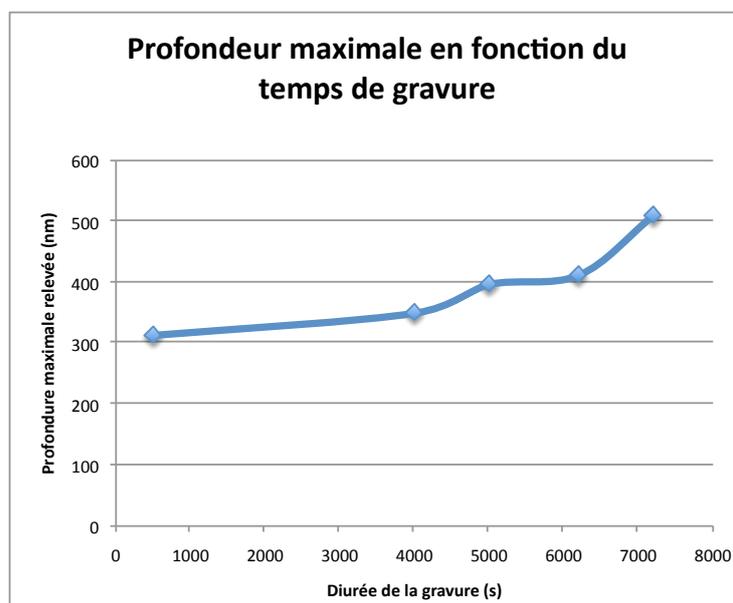


FIGURE 4.12 – Evolution en fonction du temps de la profondeur maximale de gravure relevée pour des gravures catalytiques avec des nanoparticules de palladium.

La figure 4.13 présente une vue en coupe en imagerie MEB d'électrons rétrodiffusés d'un film de diamant nanocristallin non dopé gravé par des nanoparticules de nickel. Ces dernières sont plus difficiles à imager car le contraste entre la matrice de diamant et le nickel est faible. On peut cependant voir que malgré une gravure de 20 min, la particule de nickel n'a pénétré qu'à une profondeur de 152 nm. Ce qui est bien en dessous des 315 nm obtenus pour une gravure avec une nanoparticule de palladium pour la même durée d'expérience. Ceci s'explique à nouveau par les différences de réactivité des deux catalyseurs vis à vis de l'hydrogène et leur capacité à absorber le carbone.

La gravure catalytique à l'aide du palladium peut-être effectuée sur une gamme de températures de filament variant entre 1800°C et 2000°C. Nous n'avons pas exploré au delà de ces limites mais il est probable que le domaine de gravure potentiel s'étende au delà. En effet avec une température de 1800°C la vitesse de gravure est encore supposée élevée car la plupart des particules ne sont plus visibles à la surface après une durée de 500s. Cette large gamme favorise à nouveau le choix du palladium comme catalyseur privilégié.

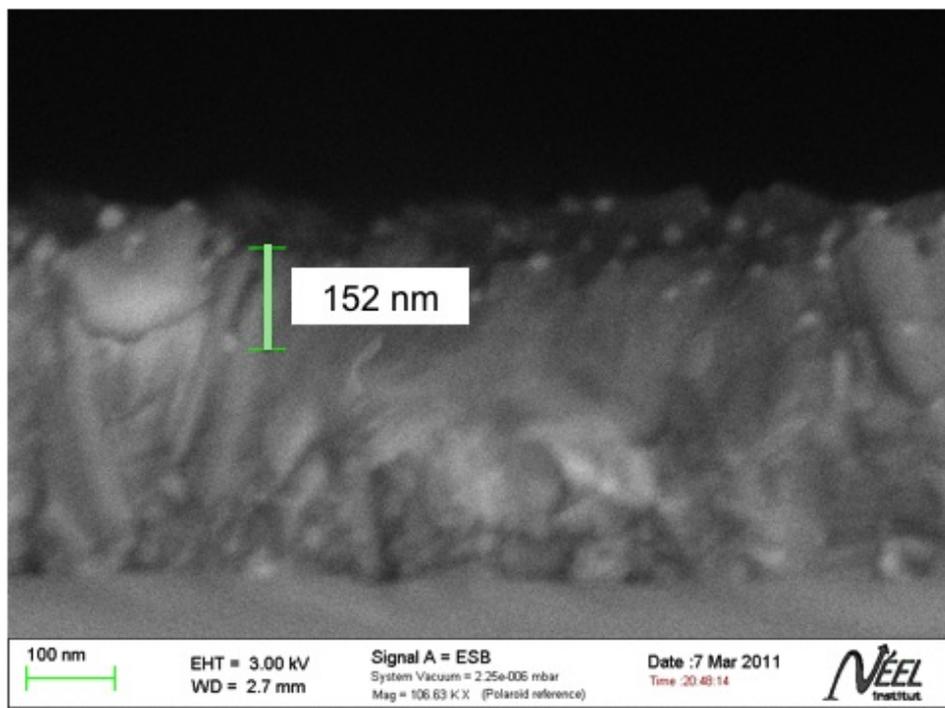


FIGURE 4.13 – Vue en coupe d’un film de diamant nanocristallin après une gravure catalytique avec des particules de nickel.

Tout comme pour la croissance des nanotubes, la gravure avec le catalyseur nickel demande une maîtrise plus fine des paramètres. La fenêtre de températures du filament pour la gravure se situe entre 1800 et 1850°C. Au delà de 1850°C le catalyseur ne grave plus et l'on commence à voir des structures semblables à des nanotubes de carbone émerger des particules (voir figure 4.14). Ces dernières sont peut-être dues à une sursaturation de la particule de nickel en carbone. Les travaux de la thèse d'Hasan-Al Mehedi (thèse en cours) supposent que ce sont des fils de SiC dus à la présence du substrat en silicium. De plus amples investigations sont à poursuivre pour connaître la nature de ces fils. De plus la reproductibilité de la gravure avec les dépôts de nickel de 3 nm est très faible. Lorsqu'elle est réduite à deux nanomètres, la gravure est plus reproductible et plus performante. Toutefois la gamme de température du filament favorable à la gravure, reste identique à celle d'un dépôt de 3 nm.

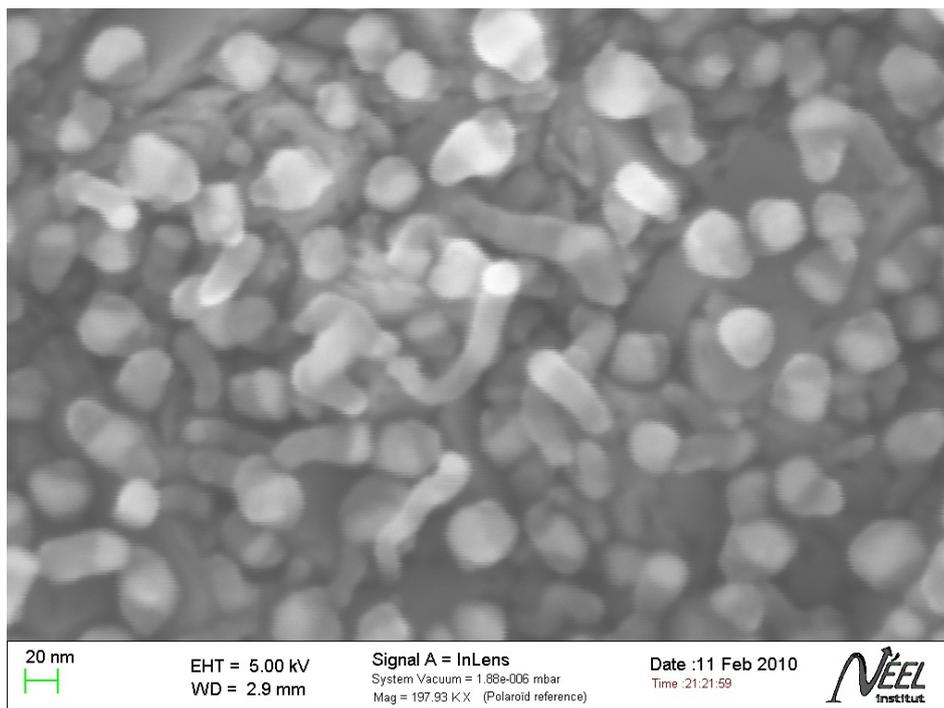


FIGURE 4.14 – Structures carbonées apparaissant lors d'un chauffage trop fort du substrat de diamant lors de la gravure catalytique.

### 4.3.1.1 Influence de la gravure catalytique sur la qualité du film diamant

Il est probable que des phases amorphes ou graphitiques apparaissent sur le film de diamant nanocristallin à cause de la dissolution de la maille de diamant. A l'aide de la spectroscopie Raman, il est possible de voir l'apparition éventuelle de ces phases. Cette étude est complémentaire de l'analyse XPS effectuée dans le cadre de la thèse de Sébastien Ruffinatto [27].

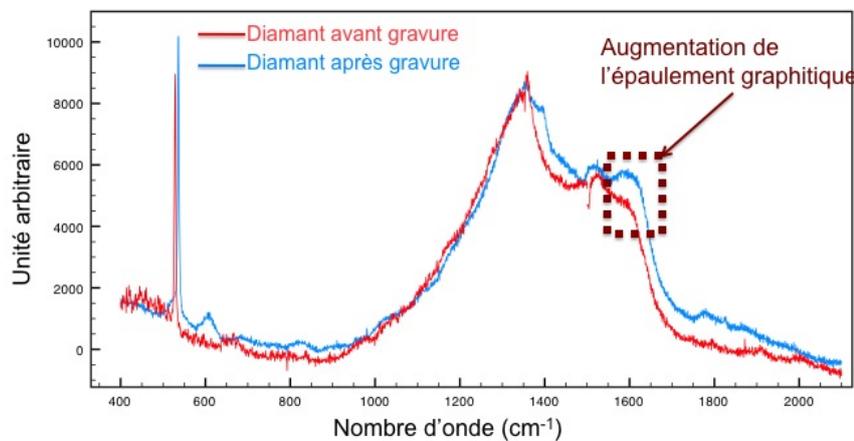


FIGURE 4.15 – Comparaison des spectres Raman d'une surface de diamant nanocristallin avant et après gravure. Excitation à 632nm.

La figure 4.15 donne la comparaison des spectres Raman d'une surface de diamant nanocristallin avant et après gravure catalytique. L'excitation à 632 nm a été choisie car elle est plus adaptée à l'étude des phases  $sp^2$ . Le spectre Raman du diamant gravé montre une légère augmentation du pic graphitique à  $1600\text{ cm}^{-1}$  par rapport au spectre de référence de diamant non gravé. Celle-ci apparaît après chaque gravure catalytique. Ainsi les spectres Raman nous indiquent une légère détérioration du diamant à l'intérieur des pores. L'apparition de nouvelles phases graphitiques n'a pas été détectée lors de l'analyse XPS menée au cours de la thèse de Sébastien Ruffinatto. Ceci s'explique peut-être par le fait que l'XPS est une méthode d'analyse de surface et qu'elle ne peut pas détecter les défauts provenant de l'intérieur des pores. Une meilleure évaluation de l'influence de la gravure catalytique sur la qualité du diamant pourrait être donnée en effectuant la même étude avec du diamant monocristallin. En effet, la lecture des spectres Raman pourrait être facilitée

car le diamant monocristallin ne contient pas initialement de phase  $sp^2$ .

## 4.4 Croissance des nanotubes de carbone dans les pores de diamant

Les nanoparticules de catalyseurs se trouvent au fond des pores de diamant à la suite de la gravure catalytique. Nous avons tenté de les réutiliser pour la croissance de nanotubes de carbone à base encastrée dans le substrat de diamant nanocristallin. Dans un premier temps nous avons repris les conditions utilisées pour la synthèse de nanotubes à la surface du diamant. L'image MEB de la figure 4.16 montre, dans ces conditions, la formation de nanotubes en faible densité.

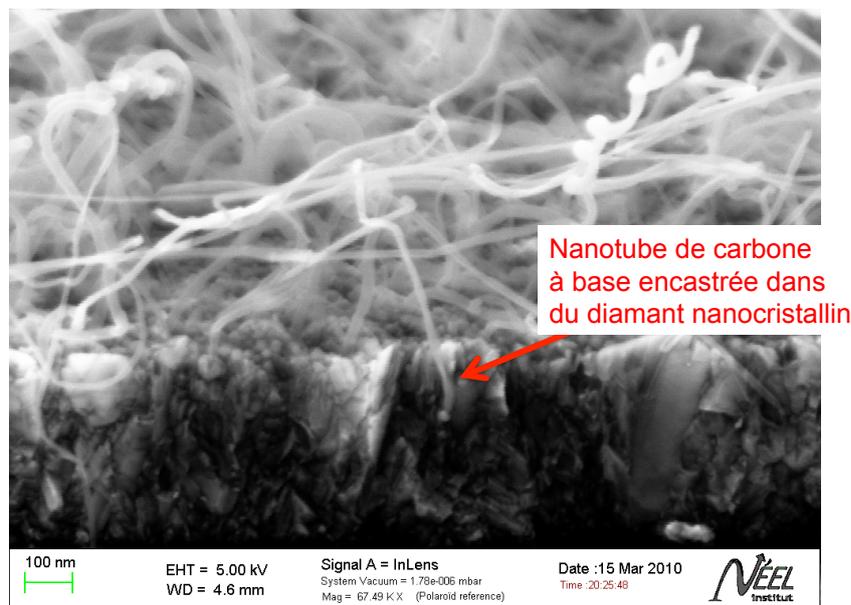


FIGURE 4.16 – Vue en coupe d’un dépôt de nanotubes de carbone formé à partir de nickel enterré dans les conditions de dépôts de nanotubes sur la surface du diamant. On observe la formation de nanotubes de carbone en faible densité.

La croissance de nanotubes dans des pores se heurte au problème de diffusion des espèces carbonées réactives vers le catalyseur. Si le pore est trop profond, ces dernières risquent de se recombiner sur les parois avant d’atteindre la particule métallique. Nous pensons que c’est ce phénomène qui explique la faible densité observée. Par la suite nous avons utilisé les conditions de

croissance présentées dans le tableau 4.4. La température du substrat et du filament sont augmentées et la distance entre le substrat et le filament a été diminuée pour augmenter la densité d'espèces carbonées réactives au sein des pores. Les substrats sélectionnés présentent des profondeurs de gravure de 250 nm. Cette valeur a été choisie car aucune croissance de nanotube n'a pu être observé pour des profondeurs supérieures dans les conditions du tableau 4.4. Compte tenu des résultats intéressants obtenus avec ces paramètres aucune études visant à obtenir des croissances pour des profondeurs supérieures n'a été menée. Néanmoins ces travaux restent à mener pour optimiser d'avantage l'ancrage des nanotubes de carbone dans le diamant.

	P(Torr)	e(nm)	T <sub>filament</sub> (°C)	T <sub>substrat</sub> (°C)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	d (cm)
Palladium	60	3	1950	850	9	1,2
Nickel	60	2	1820	850	9	1,2

TABLEAU 4.4 – Tableau des conditions expérimentales de synthèse de nanotubes de carbone par des nanoparticules de nickel et palladium. "d" = distance entre l'échantillon et le filament, "e" = épaisseur de catalyseur, "P" = la pression dans le réacteur.

La figure 4.17 montre les résultats de la synthèse des nanotubes de carbone pour les nouvelles conditions de croissance avec le nickel et le palladium comme catalyseurs. Elle révèle des forêts denses de nanotubes de carbone multiparois. Comme dans le cas des nanotubes déposés sur le diamant, on peut observer des nanotubes enchevêtrés. Le diamètre moyen des nanotubes est compris entre 20 nm et 40 nm ce qui correspond à la distribution des diamètres des nanoparticules. Pour les nanotubes de carbone formés à l'aide du palladium, l'épaisseur du dépôt est comprise entre 5 et 8  $\mu\text{m}$  (voir figure 4.25). Ceci est inférieur à l'épaisseur des tapis de nanotubes obtenus lorsque le catalyseur reste à la surface de l'échantillon. Cette différence peut être attribuée aux changements des conditions de croissance à l'intérieure du pore mais aussi à la difficulté pour les espèces carbonées réactives de diffuser vers le catalyseur lorsque le pore est comblé par un nanotube de carbone. Dans le cas de film de nickel l'épaisseur du dépôt ne dépasse pas les 700 nm (voir figure 4.19). On retrouve ici la même différence de hauteur que pour les dépôts directement effectués sur la surface du diamant nanocristallin.

Avec un plus fort grandissement on peut voir que la base des nanotubes est implantée dans le diamant à une profondeur de 250 nm environ. La particule de catalyseur enterrée est clairement visible. Elle semble être entourée d'une gangue carbonée qui doit encore être analysée. Cependant on peut émettre

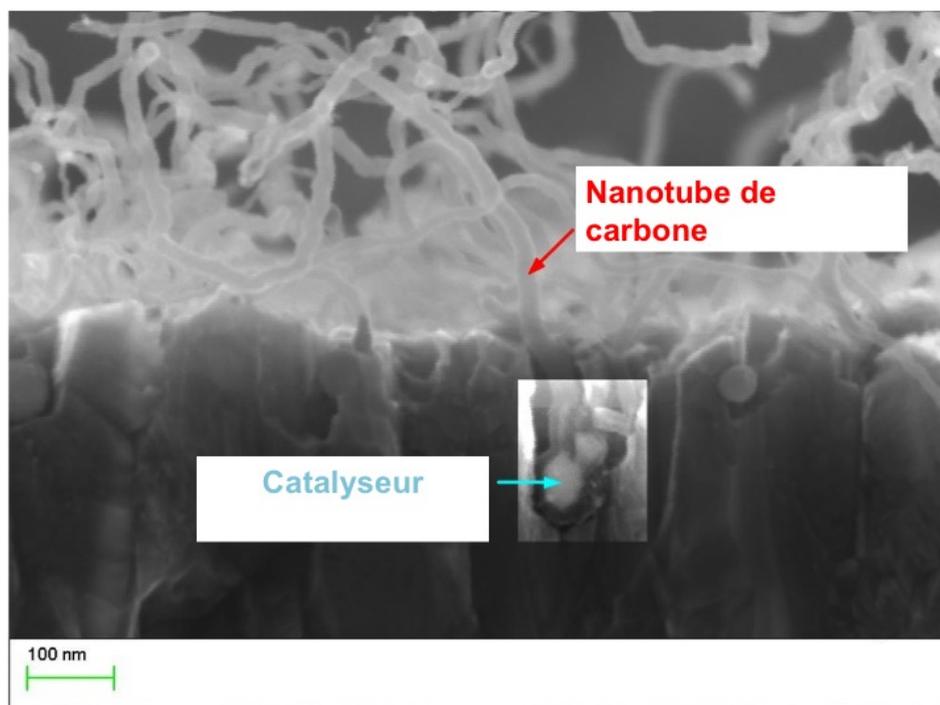


FIGURE 4.17 – Vue de coupe d'un nanotube de carbone dont la base est ancrée dans du diamant.

l'hypothèse qu'elle correspond à la gangue graphitique qui se forme sur les catalyseurs lors des premières phases de la croissance des nanotubes.

Il est intéressant de remarquer que la partie enterrée du nanotube épouse la forme des dents de scie des pores (voir figure 4.20). Ce phénomène montre une certaine flexibilité de la croissance qui s'adapte aux contraintes géométriques des parois. Cette grande flexibilité structurale des nanotubes de carbone a déjà été reportée par Iijima et al [122]. Il est aussi à noter que ce type d'interface est favorable au renfort mécanique car il augmente le contact est donc les zones possibles de frottement entre le nanotube et le diamant.

Deux types de croissances sont distinguées dans la littérature [123]. Ce sont les régimes de croissance par la pointe dite "tip growth" où le catalyseur reste au bout du nanotube générant ainsi une croissance par le haut du nanotube, et les régimes de croissance par le bas dite "base growth" où le catalyseur reste à la base du nanotube à cause de la forte interaction de ce dernier avec la surface [124]. Dans le cas des croissances dans les pores avec un catalyseur de palladium, la croissance semble être quasi-exclusivement par le bas. En effet comme le montre la figure 4.21 l'ensemble des catalyseurs reste à l'intérieur du film diamant. Ceci s'explique par le fait que la particule se

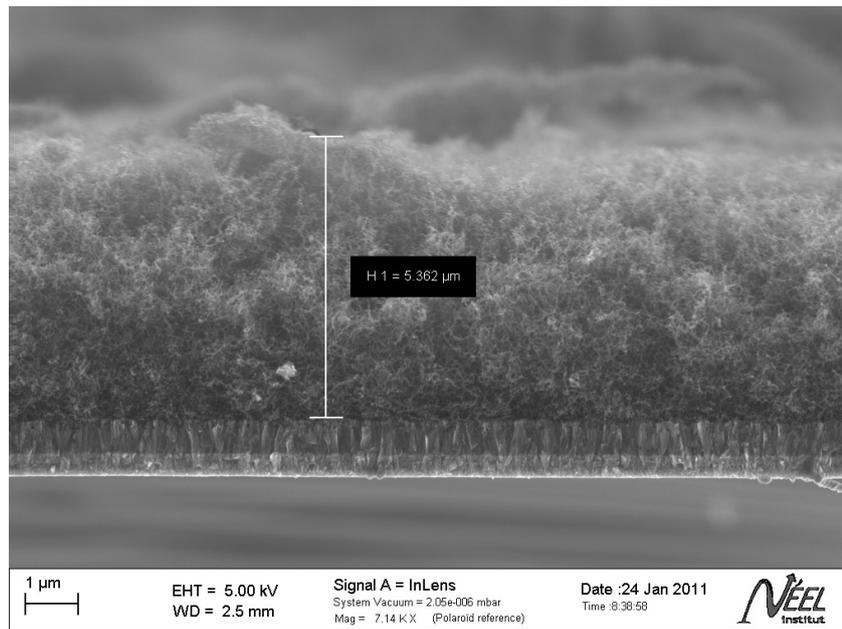


FIGURE 4.18 – Vue en coupe d’un dépôt de nanotubes de carbone formé à partir de palladium enterré.

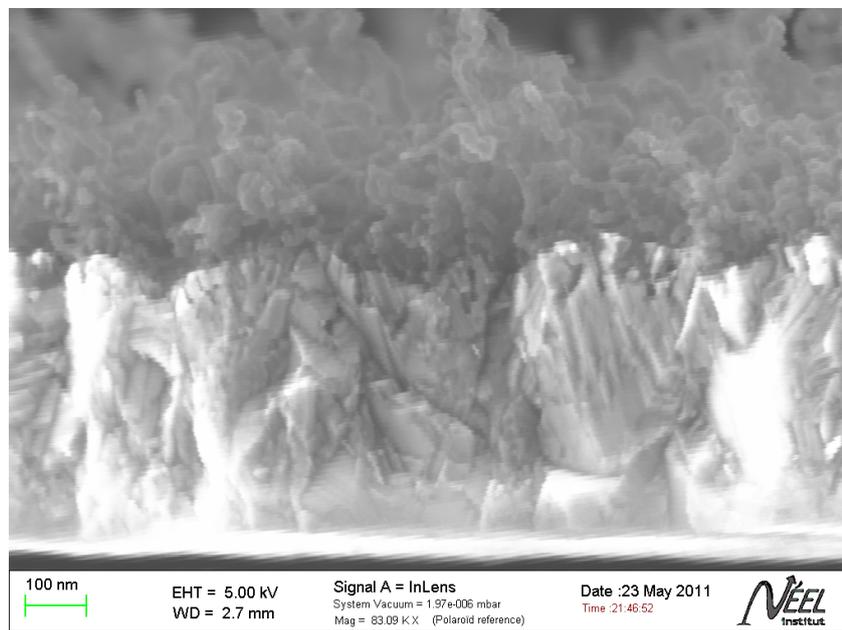


FIGURE 4.19 – Vue en coupe d’un dépôt de nanotubes de carbone formé à partir de nickel enterré.

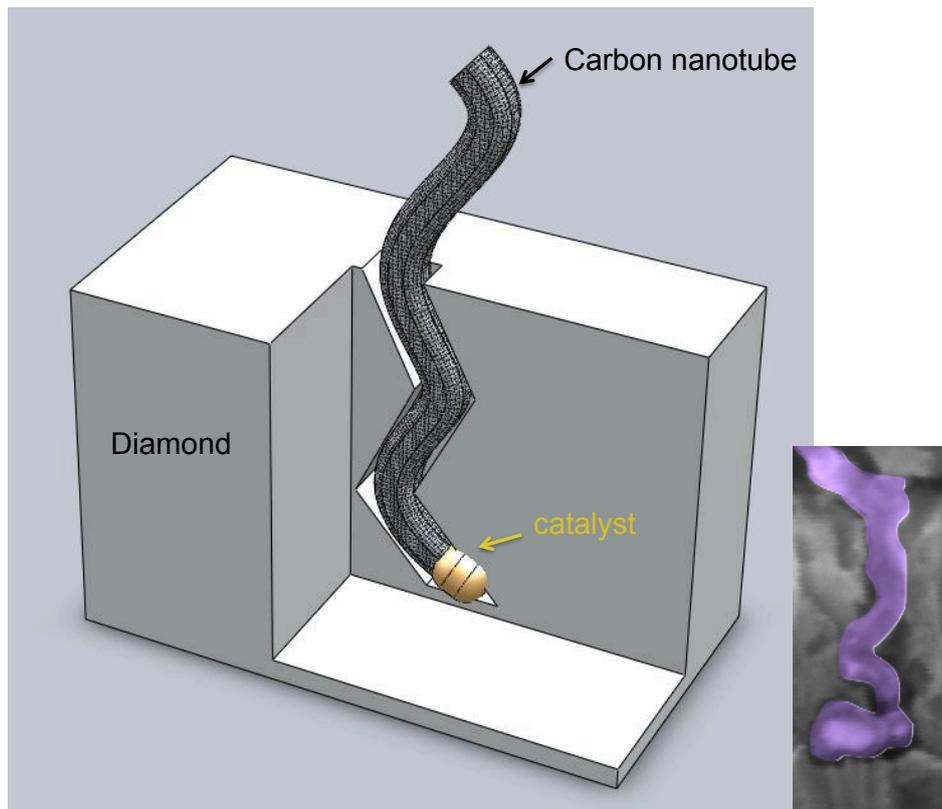


FIGURE 4.20 – Schéma représentant la conformation d'un nanotube à la géométrie du pore.

trouve piégée dans le diamant et ne peut pas monter. Ce type de croissance est particulièrement intéressant pour les applications à l'interface du vivant car il n'y a pas de contact direct entre la particule métallique et la cellule. Les seules interactions envisageables seraient dues à la diffusion du métal dans le milieu. Cette diffusion est rendue difficile grâce au fait que la particule soit enterrée ainsi que la forte densité de nanotubes.

Dans le cas du nickel, cette croissance exclusive par le bas n'est pas vérifiée. Ceci semble dû au fait que les particules de nickel ne pénètrent pas suffisamment dans le diamant (voir figure 4.22).

Une première approximation de la densité de nanotubes peut-être établie grâce aux images prises en coupe des films perforés. On peut en effet voir que les nanotubes ont un diamètre compris entre 10 et 30 nm et qu'ils sont espacés d'une distance moyenne de 20 nm. Ceci représente une moyenne de 25 nanotubes pour une ligne de 1  $\mu\text{m}$  soit  $6,25 \cdot 10^{10}$  nanotubes par  $\text{cm}^2$ .

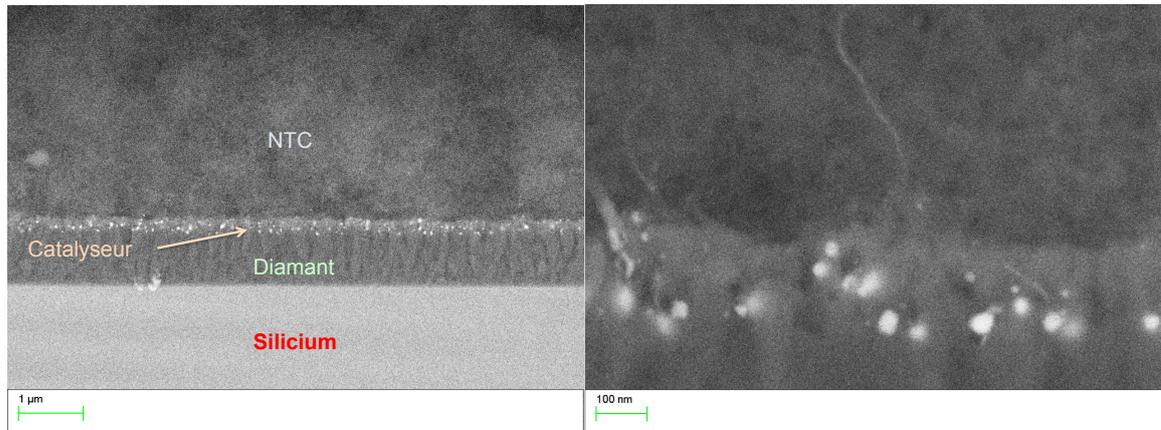


FIGURE 4.21 – Clichés EBSD de la croissance de nanotubes de carbone catalysés par des nanoparticules de palladium insérées dans du diamant. Les catalyseurs sont piégés dans le diamant induisant une croissance de type "base growth".



FIGURE 4.22 – Clichés EBSD de la croissance de nanotubes de carbone catalysée par des nanoparticules de nickel ancrées dans du diamant. Les catalyseurs ne sont pas suffisamment ancrées pour empêcher la croissance de type tip growth.

## 4.4.1 Qualité cristalline du dépôt de nanotubes

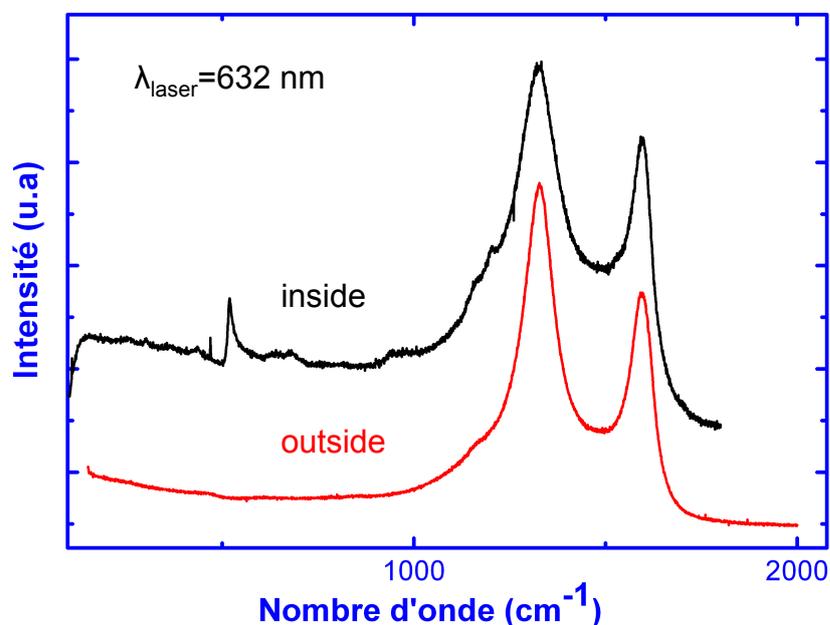


FIGURE 4.23 – Spectres Raman obtenus sur des dépôts de nanotubes à base ancrée dans le diamant (en noir) et sur des dépôts de nanotubes à la surface du diamant. On observe une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande D dans le cas des nanotubes à base encastrée.

Pour regarder si la croissance des nanotubes de carbone dans les pores modifie la qualité du dépôt nous avons comparé les spectres des nanotubes de carbone à base enterrée à ceux directement synthétisés à la surface (figure 4.23, excitation à 632 nm). On peut observer une très faible augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande de défauts. Celle-ci est très certainement induite par les contraintes géométriques des pores qui perturbent la progression du nanotube vers l'extérieur.

La possibilité de pouvoir faire croître des nanotubes de carbone à partir des nanoparticules enterrées montre que la gravure n'altère pas leurs propriétés de catalyseur. L'obtention de nanotubes de carbone dont la base est enterrée dans le diamant est donc établie. Il reste maintenant à caractériser cette nouvelle interface afin d'évaluer le renforcement de l'adhésion des nanotubes de carbone sur le diamant nanocristallin. La connexion électrique entre les deux matériaux est aussi caractérisée.

## 4.5 Etude de l'accroche mécanique par Ultrasons

Afin de vérifier la bonne accroche des nanotubes de carbone enterrés sur le diamant nanocristallin nous avons procédé à une simple expérience de sonication. Les nanotubes ont été plongés pour cela dans une solution de Diméthyleformamide (DMF) soumise à une forte agitation par ultrasons pendant 30 min (0,74W/ml, 37kHz). L'intérêt particulier du DMF est qu'il mouille complètement les nanotubes. En observant les échantillons au MEB (figure 4.24), on voit que les nanotubes ont été coupés mais que leur base est restée ancrée dans le film diamant. Ce premier résultat montre que l'accroche mécanique au sein du pore est forte. La rupture des nanotubes provient du grand nombre de parois qui les rend plus cassant [125].

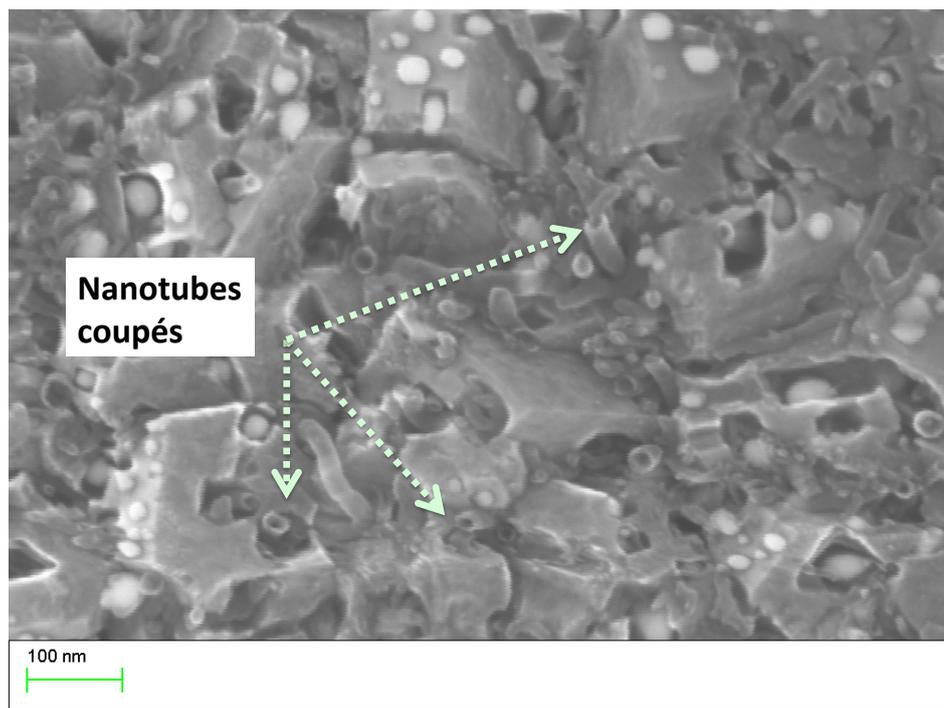


FIGURE 4.24 – Image MEB de la surface d'une forêt de nanotubes à base encastrée après passage aux ultrasons. On peut voir que les nanotubes sont coupés au niveau de la surface du diamant.

## 4.6 Test de l'accroche mécanique par LFM

Un test intéressant pour caractériser l'accroche mécanique est de réaliser une étude des frottements sur la surface du dépôt de nanotubes de carbone[126],[127]. Pour ce faire nous avons utilisé la technique de microscopie à force latérale. Celle-ci consiste à approcher une pointe AFM de la surface de l'échantillon et de relever les déflexions induites par les interactions entre la pointe et le substrat. Cette mesure n'est toutefois pas évidente à interpréter quantitativement et ne permet pas encore de conclure d'une manière certaine sur les forces d'adhésion des nanotubes. Nous avons donc procédé à des mesures de comparaison entre des nanotubes à base ancrée dans le diamant et des nanotubes directement formés sur du diamant. Une méthode de détermination exacte de la force d'adhésion des nanotubes est proposée à la fin de cette section.

### 4.6.1 Procédure de l'étude

Cette étude n'a de sens que si les tapis de nanotubes sont quasi identiques du point de vue de la qualité cristalline et de la densité de nanotubes. En effet, un échantillon présentant une grande quantité de défauts résiste moins aux forces de friction. De même une densité faible induit une réduction du nombre de nanotubes pouvant s'attacher à la pointe et, par conséquent, diminue la force nécessaire pour les arracher. Les mesures se font sur des contrastes entre le diamant et le dépôt de nanotubes de façon à vérifier que les forces de friction ne sont pas induites par des effets de différence de rugosité. Les mesures se font sur des tapis de  $70\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$ .

Nous avons aussi comparé des résultats uniquement obtenus avec la même pointe AFM. En effet, puisqu'il n'est pas possible de calibrer la pointe nous n'avons pu travailler que de manière comparative.

### 4.6.2 Principe de la mesure

Le dispositif est utilisé pour enregistrer les variations de forces latérales. La mesure de la déflexion de la pointe due à l'interaction avec un ou plusieurs nanotubes se traduit par un pic de force. Plus l'interaction est forte plus la déflexion sera importante car plus la pointe se vrille à cause de l'adhésion des nanotubes. Lorsque le pic atteint son maximum, deux événements peuvent se produire. Le premier correspond à la rupture du contact entre le nanotube et le diamant. Le deuxième est la rupture entre la pointe et le nanotube. Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de trouver une méthode discriminant d'une

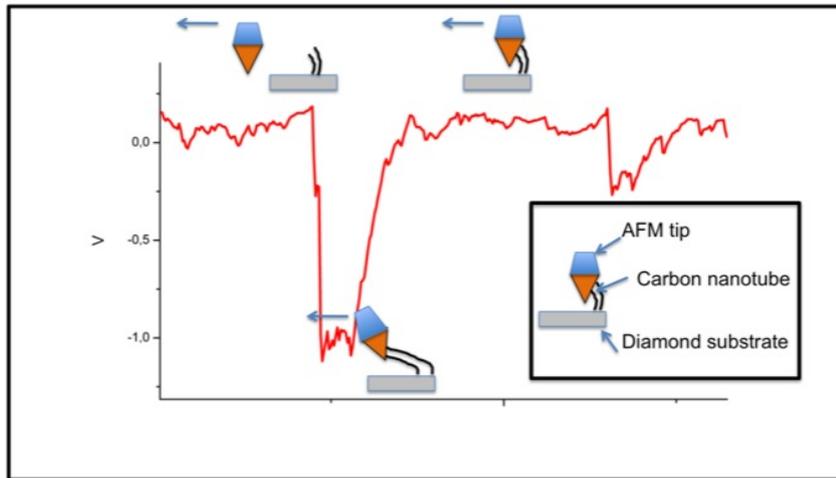


FIGURE 4.25 – Schéma descriptif des interactions entre la sonde et les nanotubes de carbone expliquant les courbes obtenues en LFM.

manière certaine ces deux cas de figure. Cependant, les images MEB semblent montrer une cassure entre la base du nanotube et le diamant (figure 4.26). Les tapis étant très denses, il est possible que les nanotubes arrachés restent sous la pointe et glissent. Ces images montrent aussi que les tapis de nanotubes multiparois ne résistent pas à l'attaque d'une pointe AFM.

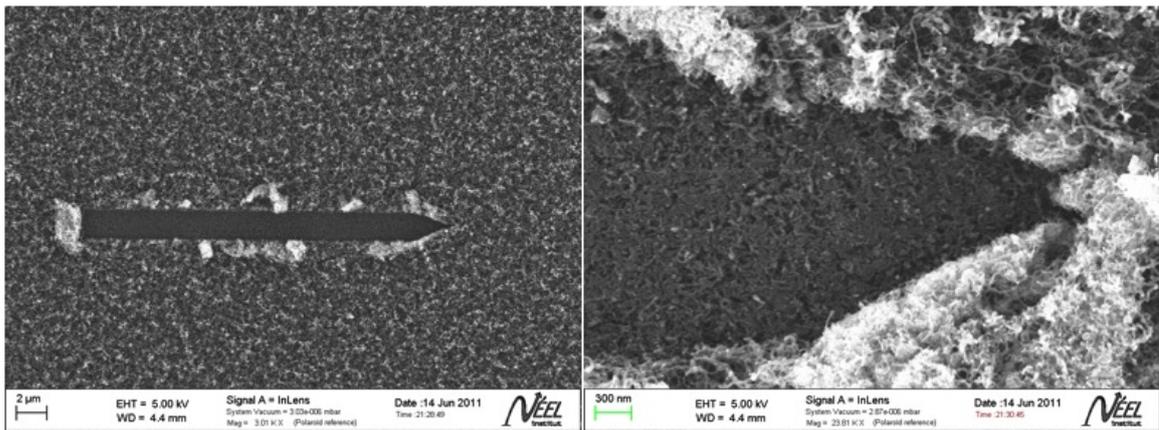


FIGURE 4.26 – Clichés MEB de nanotubes de carbone arrachés par le passage d'une pointe AFM. On peut voir que la surface est encore couverte de nanotubes de carbone après le passage de la pointe.

### 4.6.3 Résultats

La figure 4.27 donne les relevés de forces de friction sur des tapis de nanotubes dont la base est encastrée dans le diamant et sur des tapis déposés sur la surface diamant. La force moyenne nécessaire pour tirer un paquet de nanotubes dans le cas de nanotubes à base encastrée est deux à trois fois supérieure. Ceci suggère ainsi l'existence de propriétés d'adhésion renforcées des nanotubes. Cependant ces résultats restent à confirmer à l'aide d'autres techniques car l'origine des pics dans les relevés des frictions ne peut pas être distinguée. De même, une mesure de la force nécessaire à l'arrachage des nanotubes reste encore à mettre en place. Un greffage covalent entre la pointe et les tubes serait une façon élégante de la réaliser

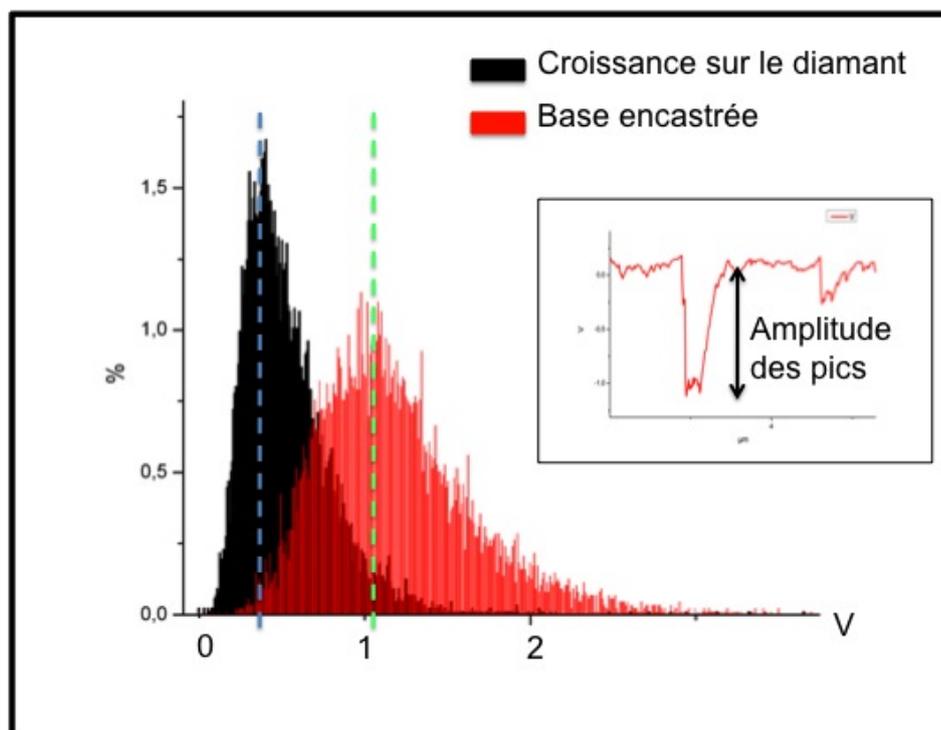


FIGURE 4.27 – Répartition des pics d'amplitude relevés par LFM sur des dépôts de nanotubes à base encastrée et des dépôts directement réalisés à la surface du diamant. Les amplitudes sur les nanotubes à bases encastrées sont 3 fois supérieures à celles relevées pour des croissances sur diamant.

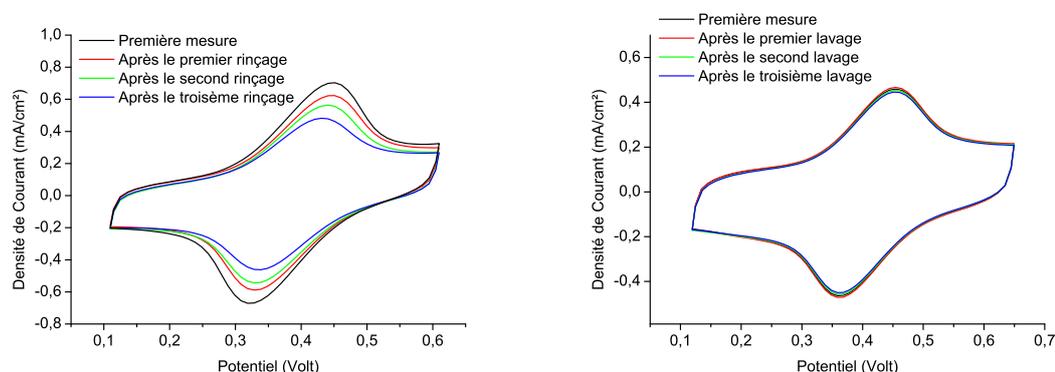
## 4.7 Evaluation des performances électrochimiques

L'objectif du matériau composite est de réaliser des électrodes à l'interface avec un réseau de neurones. L'évaluation de ses performances du point de vue électrochimique est donc importante pour le qualifier. Cette étude permet de remonter à deux informations. D'une part, la tenue mécanique des NTC sur le diamant, d'autre part nous pouvons remonter à la qualité de l'interface entre les deux matériaux. L'ensemble du travail représente à nouveau une étude comparative entre des nanotubes dont la base est encastrée dans du diamant et des nanotubes déposés directement par CVD sur du diamant. Le ferrocène a été utilisé comme sonde pour les mesures de voltammétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance. Il a été greffé de façon covalente sur les nanotubes de carbone. Les conditions ainsi que les caractérisations du greffage sont données dans la thèse de Sébastien Ruffinatto [27].

### 4.7.1 Evaluation de la tenue mécanique

Afin d'évaluer l'adhésion des nanotubes de carbone à base enterrée dans le diamant, nous avons réalisé des cycles de voltammétrie séparés par des rinçages à l'eau déionisée. Le principe est d'étudier l'évolution de l'intensité relevée par l'électrode au fur et à mesure des rinçages. L'intensité est liée à la densité de molécules de ferrocènes greffées sur les nanotubes. La liaison permettant le greffage étant covalente, l'intensité est donc proportionnelle à la quantité de nanotubes présents à la surface de l'électrode. Par conséquent, notre mesure se base sur le principe suivant : si l'intensité diminue c'est que la densité de nanotubes présents à la surface a lui aussi diminué.

La densité de courant est évaluée par rapport à la surface de l'électrode et non la surface déployée par les nanotubes. La figure, 4.28 compare les voltammogrammes relevés sur des nanotubes à base encastrée et des nanotubes déposés sur la surface. Il faut tout d'abord noter la différence d'intensité initiale des pics d'oxydation et de réduction. Celle-ci est très certainement due à la différence d'épaisseur des forêts entre les deux types de dépôts. Dans le cas des nanotubes déposés sur la surface, nous pouvons voir que l'intensité décroît avec les cycles de rinçage. Cela signifie, selon le principe établi précédemment, que la densité de nanotubes présents sur l'électrode diminue. Dans le cas des nanotubes à bases encastrées, cette diminution de l'intensité n'apparaît pas. Nous observons de plus, que la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et celui de réduction diminue au fil des rinçages. Ceci signifie qu'il y a une amélioration du transfert de charge (voir partie 2 Voltammétrie cyclique).



(a) Nanotubes de carbone déposés sur la surface du diamant

(b) Nanotubes à bases encastrées

FIGURE 4.28 – Voltammogrammes enregistrés après plusieurs rinçages à l'eau distillée sur des électrodes de diamant recouvertes de nanotubes déposés sur diamant (a) et à bases encastrées (b). Une baisse de l'intensité est observée pour les nanotubes déposés sur la surface.

Nous expliquons ce phénomène par le fait que les nanotubes qui ne sont pas bien connectés électriquement au diamant se détachent en premier. Par conséquent, il est possible de déduire que la tenue mécanique est meilleure lorsque les nanotubes sont à base encastrée. Ces résultats confirment ceux établis lors de l'étude LFM.

#### 4.7.2 Evaluation des performances électriques

Nous avons modélisé les interfaces nanotubes-diamant pour voir l'apport de l'ancrage des nanotubes sur les caractéristiques électriques à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure 4.29 donne les spectres d'impédance obtenus pour les deux types de croissance. Les valeurs des composants du modèle sont fournies dans le tableau 4.5. Avec des  $\chi^2$  de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  les modèles sont très proches des courbes expérimentales. On constate alors que la composante capacitive de l'interface entre les nanotubes et le diamant disparaît dans le cas de nanotubes à base encastrée. Ceci signifie que le transfert électronique est de meilleure qualité puisque les électrons n'ont pas à traverser une composante de type diélectrique. Ceci est confirmé par la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction plus faible dans le cas des nanotubes à base encastrée observée lors des études de voltammétrie cyclique. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène. La surface de contact entre le nanotube et le diamant est augmentée, facilitant le transfert

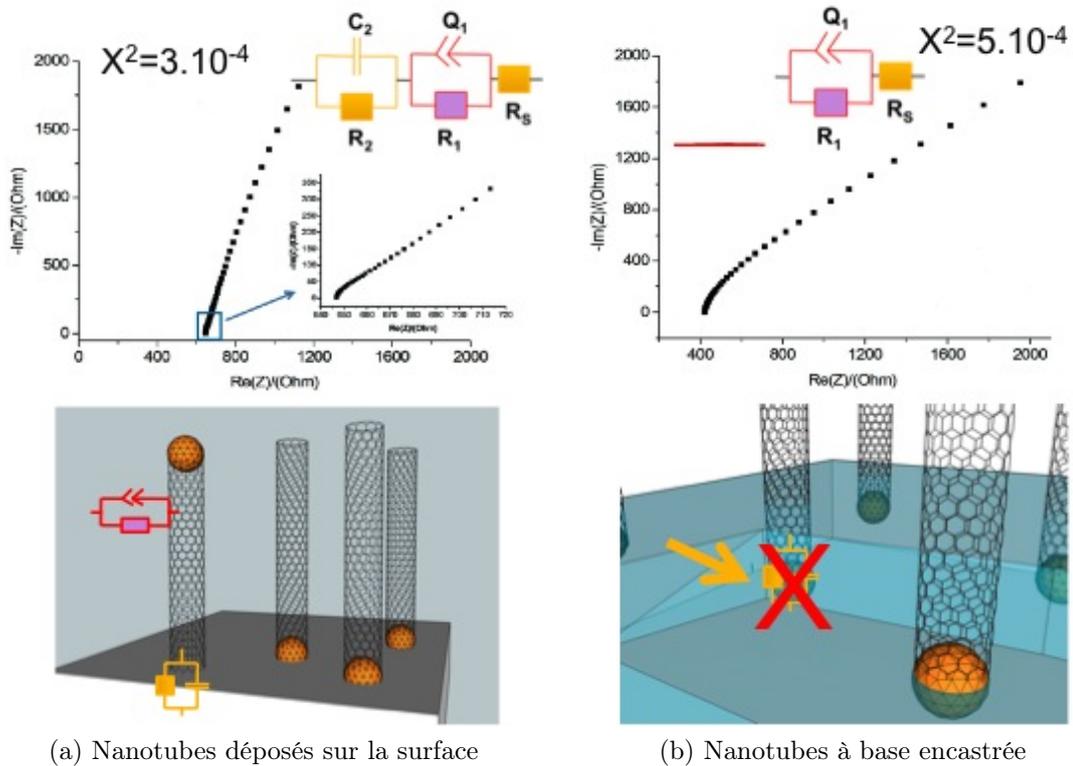


FIGURE 4.29 – Spectroscopie d'impédance (en représentation de Nyquist) et schéma équivalent de nanotubes de carbone déposés sur la surface du diamant (a) et à bases encastrée dans du diamant (b). On observe un meilleur transfert de charge une fois les nanotubes ancrés sur le diamant.

électronique. Une amélioration du transfert électrique par la particule est aussi possible, mais moins probable pour expliquer un tel changement. En effet, si le transfert électronique se fait uniquement par la particule de catalyseur il devrait être identique pour une particule déposée à la surface du diamant ou bien dans le diamant. Toutefois, la gangue de carbure entourant la particule de catalyseur contribue peut-être à un meilleur passage des électrons.

Ainsi l'encastrement de la base des nanotubes dans le diamant nanocristallin augmente la tenue mécanique et améliore la connectivité électrique. Cette dernière propriété est intéressante car elle permet de diminuer l'impédance des électrodes.

	CNT "classique"	CNT à base enterrées
$R_s$ ( $\Omega$ )	660	420
$R_1$ ( $\Omega$ )	28800	22000
$Q_1$ (F)	$9.10^{-4}$	$8.10^{-4}$
$R_2$ ( $\Omega$ )	1100	×
$C_2$ (F)	$6.10^{-3}$	×
$\chi^2$	$3.10^{-4}$	$5.10^{-4}$

TABLEAU 4.5 – Valeur des composants des modèles de la jonction nanotubes de carbone/ diamant obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

## 4.8 Quelques résultats intéressants en marge de l'étude

Durant l'étude de la croissance des nanotubes de carbone ainsi que des techniques d'accrochage de ces derniers, deux résultats intéressants pouvant contribuer à la valorisation du matériau composite ont été obtenus.

### 4.8.1 Croissance de nanotubes de carbone monoparoi entre des plots de diamant

Comme nous l'avons signalé plus haut, nous avons réalisé des croissances de nanotubes de carbone sur des substrats de silicium avec une faible densité de diamant. Il suffit pour cela d'accroître la taille des germes de diamant sans atteindre la coalescence. On obtient alors des îlots de diamant d'une centaine de nanomètres. Un film mince de catalyseur (ici TiCo) est ensuite déposé. La croissance résulte en un réseau auto-organisé de nanotubes de carbone reliant les plots de diamant (voir figure 4.30). Ceci est comparable aux croissances obtenues par Marty et al [128] pour la réalisation de transistors à nanotubes de carbone. Une étude similaire peut donc être envisagée avec des plots de diamant.

Concernant l'étude Raman, les spectres révèlent des nanotubes de carbone avec très peu de défauts (voir figure 4.31). Ceci montre que la contribution de la bande D dans le cas de croissances sur des films continus de diamant provient majoritairement des joints de grains du diamant nanocristallin. Le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est aussi très fin. Par conséquent, nous pensons que la qualité cristalline des nanotubes monoparoi développés sur le diamant est très bonne.

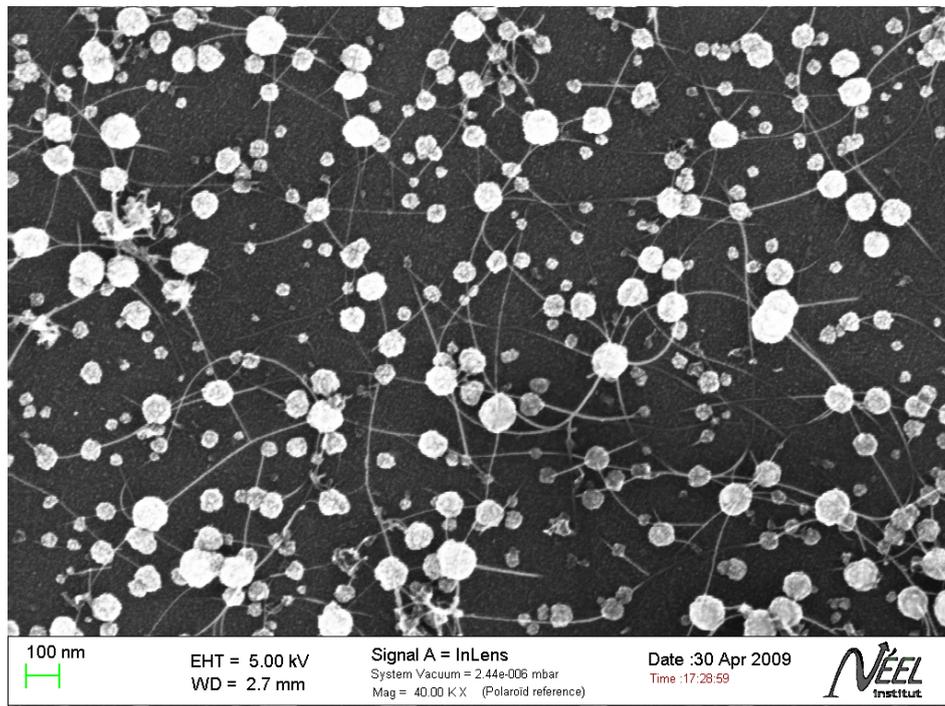


FIGURE 4.30 – Tapis de nanotubes de carbone formés à partir de catalyseurs TiCo(3/3) sur des amas de diamant. On observe la formation d'un réseau auto-organisé de nanotubes sur les amas de diamant.

#### 4.8.2 Croissance de diamant sur des nanotubes de carbone

Une idée naturelle pour ancrer des nanotubes de carbone dans du diamant est de faire croître un film de diamant sur les tubes. Nous avons donc testé ce type de croissance. Les conditions de dépôt doivent être plus douces que celles que nous utilisons normalement. La proportion de carbone doit être augmentée et la puissance micro-onde diminuée (2% et 1000W).

Les images MEB mettent en évidence des nanotubes encastrés dans du diamant nanocristallin. La figure 4.32 donne l'évolution de la taille des germes et du dépôt de nanotubes au fur et à mesure du process. Nous partons avec un dépôt de nanoclusters de diamant d'une centaine de nanomètres de diamètre sur lequel sont déposés des nanotubes de carbone. Puis nous faisons croître un film mince de diamant. Le zoom de la figure 4.33 montre que le diamant à recouvert les nanotubes lorsque ceux-ci sont en contact avec le diamant. Il semblerait aussi que des nanocristaux de diamant commencent à se former sur les nanotubes. Une étude approfondie en TEM serait cependant nécessaire

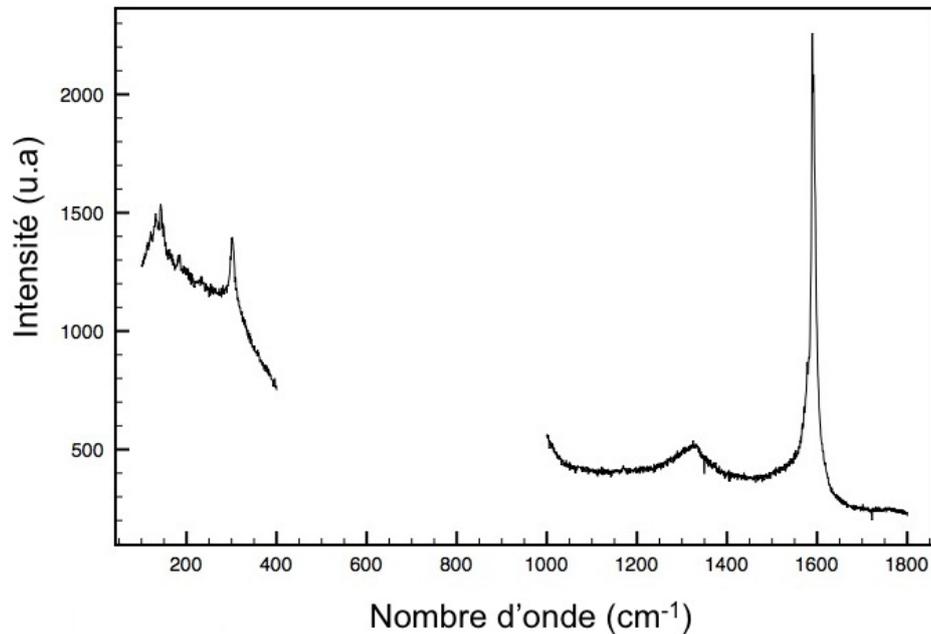
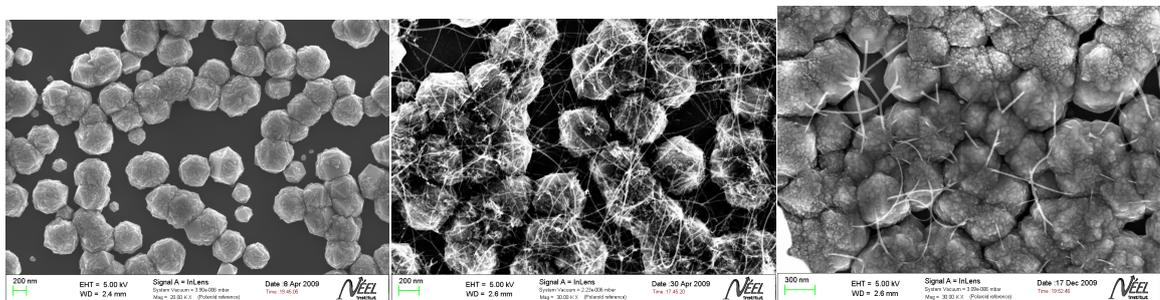


FIGURE 4.31 – Spectre Raman des réseaux de nanotubes de carbone auto-organisés sur des plots de diamant. Le pic fin à  $1600\text{ cm}^{-1}$  montre la bonne qualité des nanotubes.



(a) Plots isolés de diamant déposés sur du silicium (b) Réseau de nanotubes de carbone déposé sur des plots de diamant (c) Croissance de diamant sur le réseau de nanotubes de carbone déposé sur des plots de diamant

FIGURE 4.32 – Les différentes étapes de la formation de nanotubes de carbone recouvert par du diamant.

pour vérifier cette hypothèse. Il est possible de voir un grand nombre de petits cristaux dus à la seconde nucléation à cause du fort taux de méthane dans la phase gazeuse. Il faut toutefois noter que ce type de croissance ne peut s'effectuer que sur des dépôts de nanotubes en très faible densité. Les tests

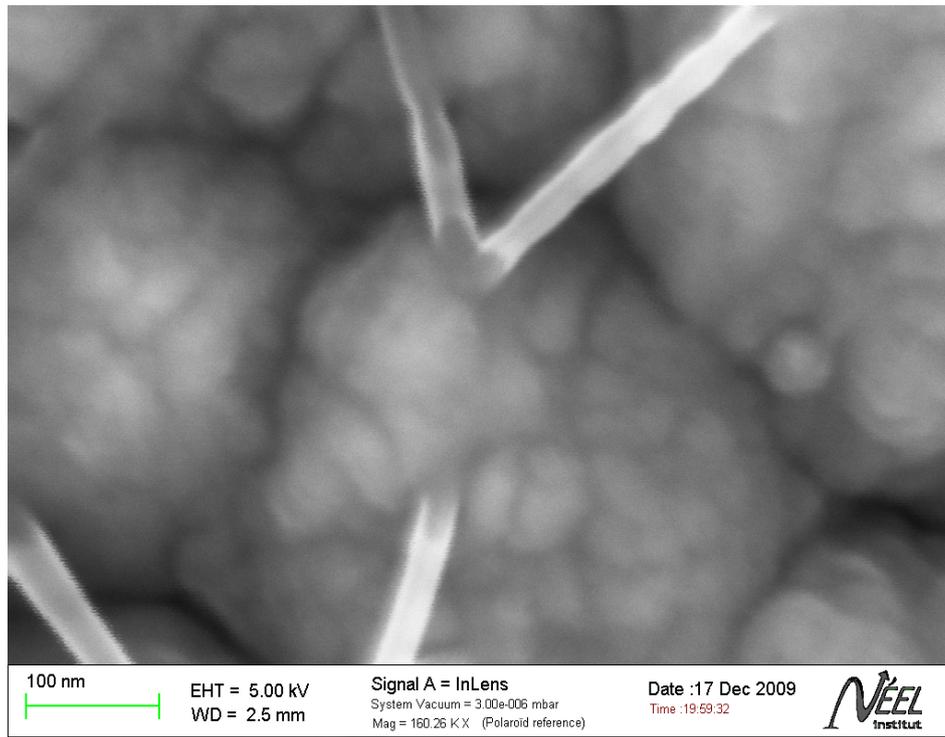


FIGURE 4.33 – Image MEB de haute résolution montrant un nanotube de carbone recouvert par du diamant.

sur des forêts très denses n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Le tapis de nanotubes n'offrent pas la possibilité de faire pénétrer les espèces carbonées pour permettre une nouvelle croissance de diamant.

Afin de vérifier que les nanotubes n'ont pas été trop endommagés par le procédé, nous avons réalisé des spectres Raman sur le composite. La signature des nanotubes monoparoi (mode RBM) est toujours visible (voir figure 4.34). Ceci signifie que ces nanotubes n'ont pas été altérés par le procédé. Cette technologie est intéressante pour contacter des nanotubes de carbone en faible densité sur du diamant pour des applications de capteur à base de nanotubes de carbone.

## 4.9 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la croissance des nanotubes de carbone réalisée à l'institut Néel dans l'équipe des semi-conducteurs à large bande interdite. Nous avons établi une nouvelle méthode d'accrochage des forêts de

Nanotubes de carbone déposé sur des grains de diamant  
Croissance de diamant nanocristallin sur des nanotubes de carbone

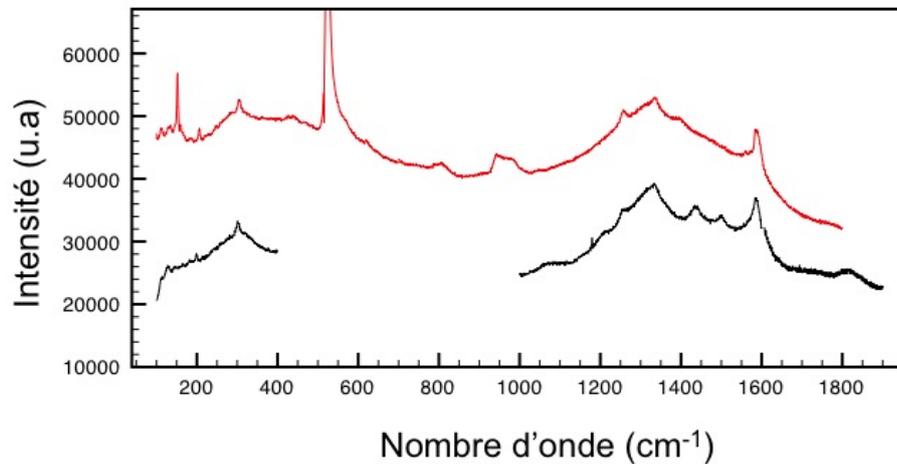


FIGURE 4.34 – Spectre Raman de réseau de nanotubes de carbone sur des plots de diamant isolés en forte densité (en noir) et de réseau de nanotubes de carbone recouvert de diamant. On observe la signature des RBM dans les deux cas, ce qui signifie que les nanotubes ne sont pas dégradés par la nouvelle croissance de diamant.

nanotubes de carbone sur du diamant en enterrant des catalyseurs métalliques à 250 nm dans le film de diamant. Le palladium est le métal qui semble le plus intéressant pour la croissance de nanotubes ainsi que la gravure du diamant. Il offre en effet une large gamme de températures pour la croissance des nanotubes et permet d'effectuer des gravures profondes et rapides. Nous avons comparé les propriétés mécaniques et électriques des forêts de NTCs déposées à la surface du diamant et celles dont la base est enterrée. Cette analyse montre une meilleure tenue mécanique et un meilleur contact électrique des nanotubes de carbone lorsque leur base est ancrée dans du diamant nanocristallin. Il est maintenant intéressant d'essayer d'implémenter cette technique pour le revêtement de matrices de microélectrodes.



# Développement de Matrices de Micro-Electrodes

## Sommaire

<b>5.1</b>	<b>Réalisation des premières couches intrinsèques et dopées . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>5.2</b>	<b>Définition du masque métallique . . . . .</b>	<b>123</b>
5.2.1	Lithographie UV . . . . .	124
5.2.2	Lithographie laser . . . . .	124
5.2.3	Dépôt métallique . . . . .	124
<b>5.3</b>	<b>Gravure des motifs . . . . .</b>	<b>125</b>
<b>5.4</b>	<b>Isolation des pistes . . . . .</b>	<b>127</b>
5.4.1	Méthode par Croissance puis Gravure . . . . .	127
5.4.2	Croissance sélective . . . . .	127
5.4.3	Isolation par la Silice . . . . .	131
<b>5.5</b>	<b>Test de la conductivité et mesure d'impédance sur les matrices . . . . .</b>	<b>132</b>
<b>5.6</b>	<b>Dépôt des contacts métalliques . . . . .</b>	<b>134</b>
<b>5.7</b>	<b>Structuration de la surface . . . . .</b>	<b>135</b>
5.7.1	Croissance de nanotubes de carbone sur la surface des électrodes . . . . .	135
5.7.2	Nanotubes à base encastrée . . . . .	136
5.7.3	Définition de nanopointes de diamant . . . . .	140
<b>5.8</b>	<b>Présentation du système de mesure . . . . .</b>	<b>140</b>
5.8.1	Présentation du support d'étude des MEAs . . . . .	140
<b>5.9</b>	<b>Voltammétrie cyclique . . . . .</b>	<b>141</b>
5.9.1	Fenêtres de potentiel et courant de fond . . . . .	143
5.9.2	Isolation et adressage . . . . .	145
<b>5.10</b>	<b>Caractérisation en spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .</b>	<b>148</b>
5.10.1	Impédance dans le $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . . . . .	149
5.10.2	Etude de l'impédance dans le $\text{LiClO}_4$ . . . . .	151
<b>5.11</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>153</b>

Les deux chapitres précédents donnent les caractéristiques du diamant nanocristallin et du composite diamant nanocristallin/nanotubes de carbone dont nous avons besoin pour la réalisation des matrices de microélectrodes. Le but est de réaliser des dispositifs entièrement constitués de diamant avec une texturation de surface en nanotubes de carbone pour améliorer l'interfaçage neuronal. Ce chapitre donne l'ensemble des procédés de micro et nanofabrication développés aux cours de ma thèse pour le développement des matrices de microélectrodes. Nous donnerons aussi les techniques de caractérisation permettant de tester leur propriétés.

## 5.1 Réalisation des premières couches intrinsèques et dopées

La première étape du procédé de fabrication des MEA est de faire croître la couche isolante de diamant nanocristallin d'une épaisseur de  $2\ \mu\text{m}$  sur un substrat de silicium dans le bâti SEKI. Par la suite, une couche de diamant nanocristallin lourdement dopée au bore de  $1,5\ \mu\text{m}$  est déposée dans le bâti de dopage. Le schéma des dépôts est donné sur la figure 5.1. Il faut faire attention aux épaisseurs de diamant déposées. Si celles-ci sont trop importantes (typiquement au delà de  $7\ \mu\text{m}$ ) elles contraignent le silicium et les échantillons ne sont plus plats. Ceci est certainement dû à un gradient des épaisseurs, qui induit un gradient des contraintes de force dirigé vers l'intérieur de l'échantillon [129] ainsi qu'à la différence des coefficients de dilatation thermique du silicium et du diamant. Cette variation de planéité n'est pas favorable pour la photolithographie par contact. Les conditions de nucléation et de croissance sont répertoriées dans le tableau 5.1.

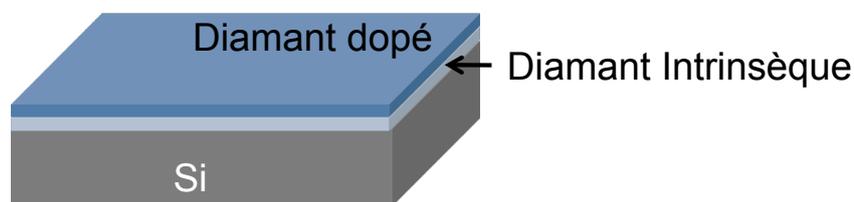


FIGURE 5.1 – Schéma des empilements des couches de diamant nanocristallin intrinsèque et dopé sur silicium.

	P(Torr)	T(°C)	B/C(ppm)	C/H(%)	P(W)	D(min)	DC(V)
BEN	16	700	×	5	1400	7	-260
SEKI	30	1100	×	0,5	1300	480	×
NIRIM	33	870	6000	0,5	270	180	×

TABLEAU 5.1 – Tableau des conditions expérimentales de dépôt de diamant nanocristallin dans les différents bâtis suivant les phases de croissance.

## 5.2 Définition du masque métallique

Le motif des électrodes doit être compatible avec le connecteur électronique qui sera utilisé pour faire l'acquisition des potentiels d'actions. Dans notre cas nous avons repris le design défini par Catherine Villard. Le motif est un réseau de 11x11 électrodes circulaires d'un diamètre de  $60\mu\text{m}$  espacées de  $150\mu\text{m}$ . Il est accompagné de 4 contre-électrodes de  $200\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$  qui serviront à établir la différence de potentiel dans la solution (voir figure 5.2). Pour définir le masque de gravure nous déposons une centaine de nanomètres de nickel sur la bicouche de diamant par la technique du lift-off. Cette épaisseur est jugée suffisante pour protéger les surfaces tout au long de la gravure.

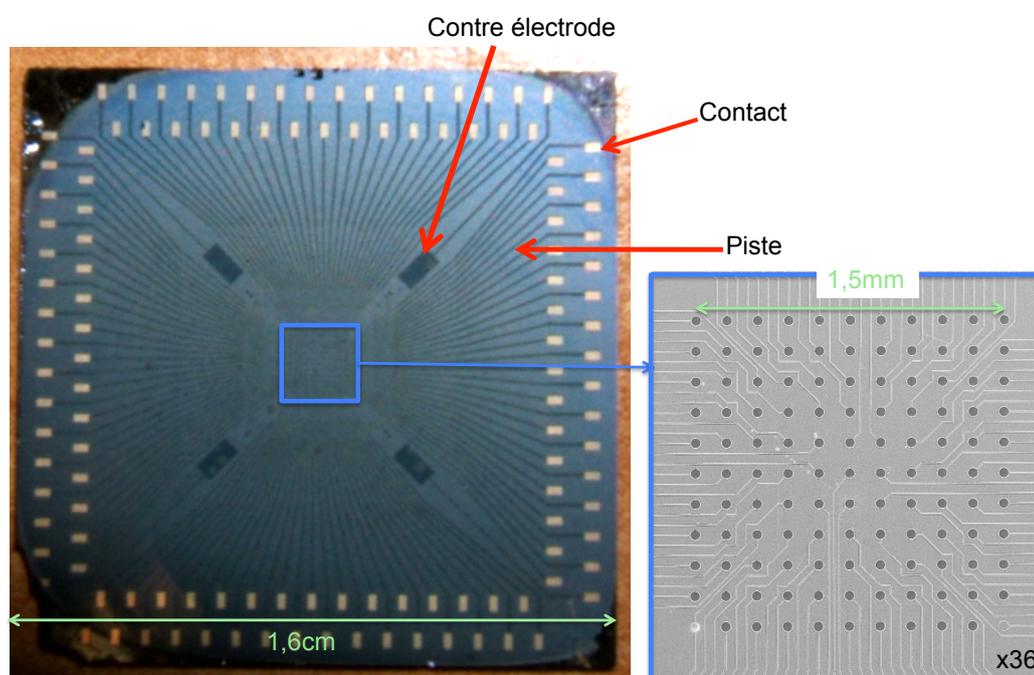


FIGURE 5.2 – Photographies des matrices de microélectrodes tout diamant.

### 5.2.1 Lithographie UV

Les motifs ayant tous une taille supérieure à  $10\mu\text{m}$ , la lithographie UV, qui offre une résolution de  $1\mu\text{m}$ , peut être utilisée. Cette étape du procédé est réalisée dans la plate-forme technologique PTA (CEA Grenoble) sous un aligneur UV MJB4 avec une technique de masquage par contact. Cette technique consiste à illuminer un échantillon recouvert d'une résine photosensible au travers d'un masque de chrome qui est mis en contact avec la surface de l'échantillon.

Les masques dont nous disposons sont des masques de verre négatifs. Nous avons donc utilisé une résine négative. Nous avons opté pour la AZ5214 qui est une résine réversible épaisse de  $2\mu\text{m}$  dans les conditions standard d'utilisation données dans la salle blanche. Elle donne de bons résultats sans avoir besoin de prendre de précautions particulières. Il faut toutefois être très vigilant dans l'entretien du masque qui s'érode peu à peu à cause des défauts de planéité des échantillons. En effet, lors de la mise en contact, les coins des substrats frottent sur le masque générant des éclats qui engendrent l'érosion de ce dernier ainsi que des défauts dans le motif des électrodes.

### 5.2.2 Lithographie laser

La lithographie laser est une technique très souple et rapide d'utilisation une fois les paramètres d'illumination établis. Deux grands intérêts d'utilisation peuvent être distingués. Le premier est de pouvoir définir rapidement le motif à insoler sur les échantillons. Il est alors possible de tester plusieurs dessins différents sans avoir besoin de fabriquer de nouveaux masques. Le deuxième est qu'il n'y a plus de contact entre l'échantillon et le substrat. Le laser utilisé à l'institut Néel est un DWL66FS fabriqué par Heidelberg. Sa longueur d'onde est de  $405\text{ nm}$  et il offre une résolution de  $1\mu\text{m}$  pour les fortes densités de motifs et de  $0,6\mu\text{m}$  pour les motifs isolés.

Après développement, les échantillons sont soumis à un plasma RF d'oxygène à  $50\text{W}$  durant  $15\text{s}$  afin de retirer les traces de résine résiduelles sur la surface du diamant.

### 5.2.3 Dépôt métallique

Les dépôts métalliques se font par évaporation d'une cible de nickel chauffée par un canon à électrons. L'échantillon est ensuite baigné dans de l'acétone pour enlever la résine. Afin de bien enlever la résine, nous avons projeté un jet d'acétone sur l'échantillon avant de le passer dans l'eau pour le rincer. Il est

parfois nécessaire de le mettre quelques secondes dans un bain d'ultrason doux pour décoller certaines parties. La figure 5.3 montre le motif d'une électrode avec le masque de nickel.

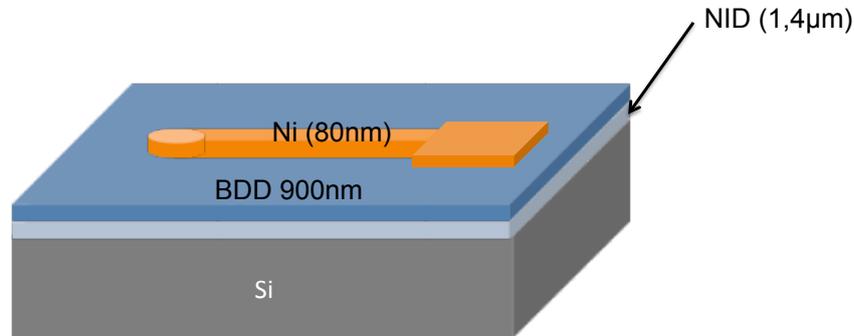


FIGURE 5.3 – Schéma de la bicouche diamant et du masque de nickel avant la gravure.

### 5.3 Gravure des motifs

La gravure des motifs a pour but d'éliminer le diamant dopé en dehors des zones masquées par le nickel et de révéler la couche isolante. Il faut donc pouvoir contrôler la profondeur de gravure de façon à ce qu'elle soit suffisamment importante pour éviter les court-circuits entre électrodes. Il faut aussi veiller à ce que le masque de nickel ne soit pas trop endommagé au cours de la gravure.

Dans notre étude, avons utilisé la gravure ICP (Inductive Coupled Plasma) avec un plasma d'oxygène. Ce type de gravure permet de contrôler la tension de polarisation entre le plasma et l'échantillon afin de maîtriser le degré d'agressivité de l'attaque. En effet, si la tension de polarisation est trop forte, le masque de nickel peut être fortement attaqué par le plasma dans lequel il est érodé par phénomène de pulvérisation. La figure 5.4 montre la surface après gravure pour 3 tensions de polarisation différentes. On peut voir que des tranchées apparaissent sur le diamant pour les fortes polarisations électriques. Elles sont dues à la combinaison de la pulvérisation de la surface du diamant par les ions oxygène du plasma et de la gravure chimique combinée du carbone par l'oxygène. La diminution de la tension de polarisation influe sur le temps de gravure qui passe de 20 min à 1h pour des profondeurs se situant autour de  $1,7\mu\text{m}$ . Le tableau 5.2 donne les conditions de gravure d'une couche de diamant nanocristallin d'une épaisseur de  $1,7\mu\text{m}$  par gravure ICP avec un

plasma d'oxygène. Les motifs typiques de gravure sont donnés sur la figure 5.5. On peut ainsi voir des structures mesas d'électrodes bien dessinées.

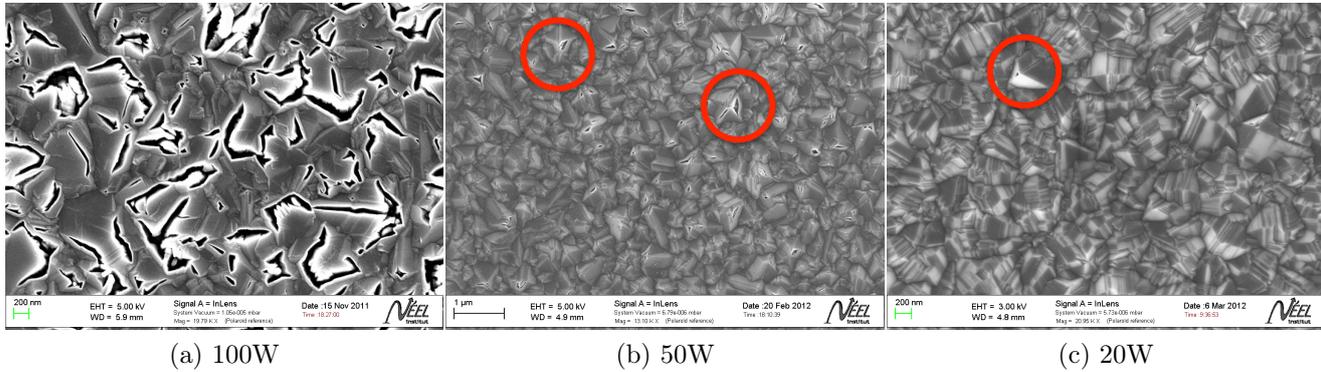


FIGURE 5.4 – Image MEB de l'état de surface du diamant après gravure ICP pour différentes puissances de polarisation.

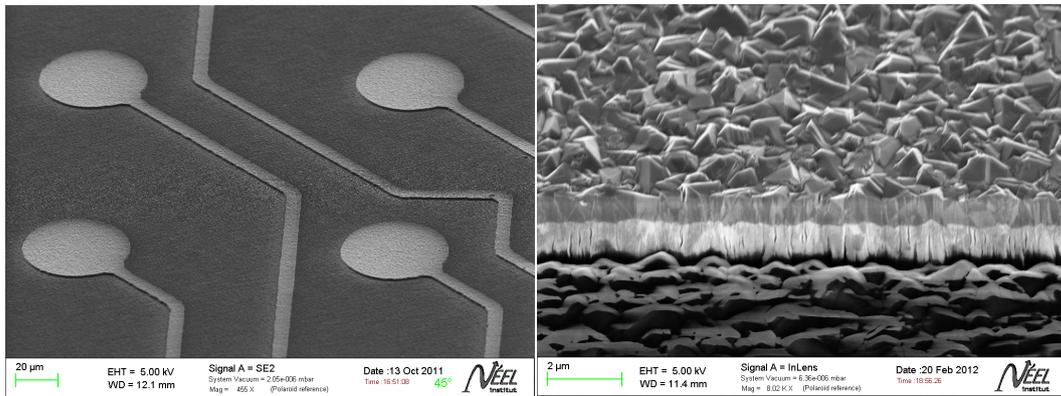


FIGURE 5.5 – Images MEB des électrodes après gravure. On peut voir des motifs bien dessinés (a) ainsi que la bicouche intrinsèque/dopé (b).

Après chaque opération de gravure, il est essentiel de vérifier que les électrodes sont bien électriquement isolées les unes des autres. L'imagerie MEB en électrons secondaires est utilisée dans un premier temps pour vérifier que la gravure a atteint un niveau situé en dessous de la couche de diamant isolant, (typiquement 500 nm). Par la suite, l'isolation des électrodes est vérifiée de manière systématique sur l'ensemble des plots.

	Pression(mbar)	O <sub>2</sub> (sscm)	Puissance DC	Puissance(W)	Durée(min)
Condition 1	10	50	<b>100</b>	1000	<b>20</b>
Condition 2	10	50	<b>50</b>	1000	<b>35</b>
Condition 3	10	50	<b>20</b>	1000	<b>60</b>

TABLEAU 5.2 – Tableau des conditions expérimentales de gravure ICP pour l'étude de l'état de surface du diamant nanocristallin après une gravure ICP avec un plasma d'oxygène. (nb : La tension de polarisation n'est pas directement ajustable à l'aide du logiciel. Seule la valeur de la puissance DC est ajustable)

## 5.4 Isolation des pistes

Les pistes doivent être parfaitement isolées électriquement pour localiser la fonctionnalité électrique et électrochimique sur les seuls plots d'électrodes. Nous avons mis en oeuvre trois procédés pour réaliser cette isolation, que nous allons maintenant décrire.

### 5.4.1 Méthode par Croissance puis Gravure

Un film de diamant nanocristallin intrinsèque d'une épaisseur de  $1\mu\text{m}$  est déposé sur l'ensemble de la microélectrode. Celui-ci est ensuite gravé par gravure ICP avec un plasma d'oxygène au niveau des contacts électriques et des électrodes pour dégager localement une zone de diamant dopé.

Ce type de procédé pose le problème de l'homogénéité des dépôts de diamant et de la gravure sur l'ensemble du substrat. Il demande un contrôle précis de la vitesse de gravure. En effet, certaines électrodes ne peuvent plus être connectées après la gravure car tout le diamant dopé au niveau des contacts a été retiré alors que la gravure au centre de l'échantillon a à peine permis de dégager correctement l'électrode. La figure 5.6 a) montre la gravure au niveau du contact. La couche de diamant isolant (NID) apparaît très clairement en dessous de la couche dopée (BDD). La figure 5.6 b) montre un cliché de l'électrode. Il est possible de voir que la couche dopée affleure à la surface.

### 5.4.2 Croissance sélective

Une alternative à la gravure est de réaliser une croissance de diamant dite sélective. Celle-ci consiste à déposer un film de diamant nanocristallin isolant sur l'ensemble de la MEA en protégeant les électrodes et les plots de contact. Cette protection se fait à l'aide d'un dépôt de silice d'une épaisseur  $2\mu\text{m}$  suivi

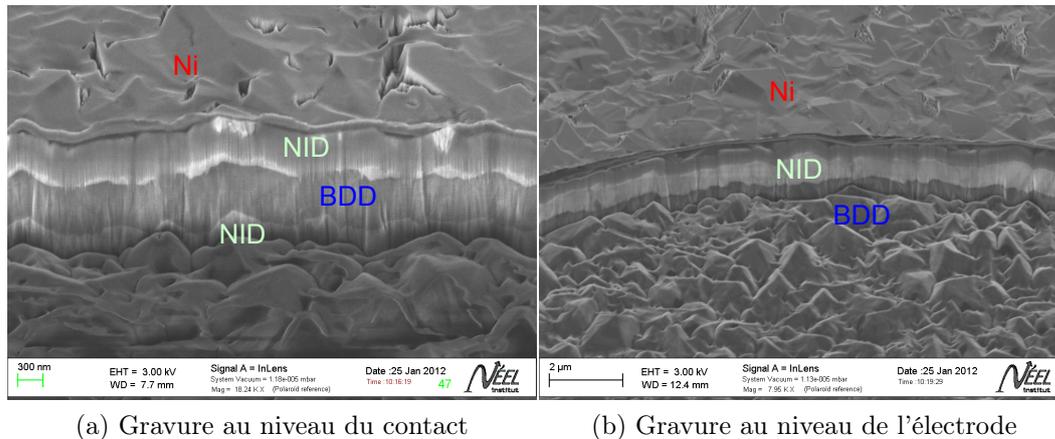


FIGURE 5.6 – Images MEB de la gravure ICP avec un plasma d’oxygène des électrodes et de plots de contacts révélant l’inhomogénéité de l’épaisseur des couches.

par un dépôt de chrome d’une épaisseur 200 nm dans un réacteur de dépôt par pulvérisation cathodique. La couche de silice est une couche sacrificielle qui pourra facilement être enlevée en plongeant la matrice dans un bain d’acide fluorhydrique (HF) fortement concentré. La couche de chrome sert d’inhibiteur de la croissance de diamant, sachant que la nucléation est rendue difficile sur ce dernier [130]. La combinaison des deux est essentielle pour assurer une bonne sélectivité. La couche de silice seule peut être recouverte d’un mince film de diamant nanocristallin qu’il sera alors difficile de retirer. De plus elle peut être attaquée par le plasma utilisé pour le dépôt de diamant isolant. Le chrome seul ne résiste pas suffisamment longtemps aux attaques et à la température du plasma pour laisser le temps nécessaire à la formation d’une couche de diamant isolant d’une épaisseur de  $1\mu\text{m}$ . En effet, au bout de la deuxième heure sur les trois de la croissance, des trous commencent à apparaître sur le film métallique. Par ailleurs, le chrome peut former un carbure sur le diamant à hautes températures qui est alors difficile à supprimer, détériorant ainsi la surface des électrodes. La couche de silice évite la formation de ce carbure.

Le dépôt de diamant est effectué suivant les conditions décrites dans le chapitre relatif à la croissance du diamant nanocristallin intrinsèque. Seule la puissance du générateur micro-onde est réduite de 275W à 240W pour abaisser la température du plasma. En effet, nous avons constaté que les trop fortes puissances micro-ondes induisent une attaque très rapide de la couche protectrice de chrome et de silice. La figure 5.7 montre l’aspect d’un dépôt

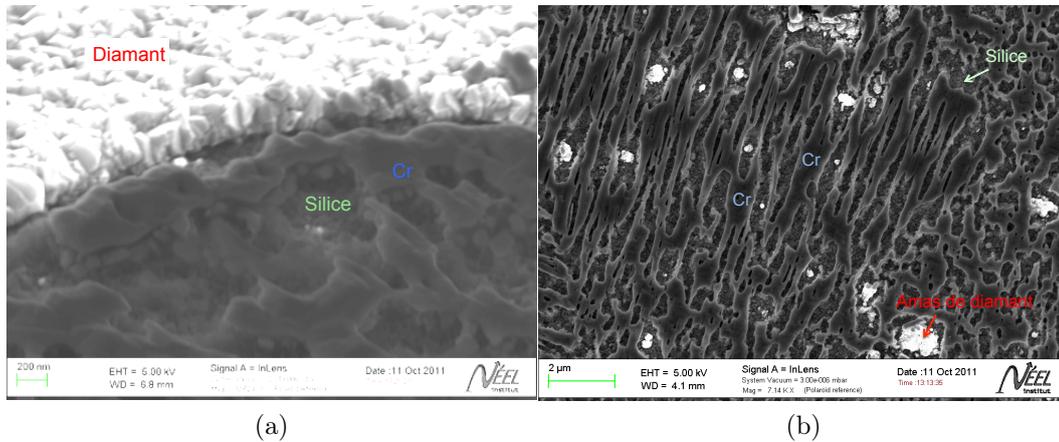


FIGURE 5.7 – Images MEB de la bicouche de silice et de chrome après une croissance sélective.

silice-chrome après la croissance d'un film diamant nanocristallin intrinsèque. Le chrome a fondu et ainsi des amas de diamant commencent à apparaître sur la surface de la silice.

Après le dépôt, les matrices subissent plusieurs étapes de nettoyage pour assurer une bonne propreté chimique de la surface de l'électrode. Le travail avec le diamant facilite cette étape car tous les traitements acides peuvent lui être appliqués. Dans un premier temps, la matrice est baignée dans une solution de "chrome etch" commerciale afin de retirer la totalité du chrome présent sur la silice. Ensuite, la silice est dissoute en totalité en plongeant la matrice durant 3h dans une solution de HF concentré. La gravure progresse dans ces conditions à une vitesse de  $110 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  [131]. La figure 5.8 montre l'aspect d'une matrice de micro-électrodes après la dissolution de la silice. On peut voir la présence de taches noires sur certaines électrodes. Il semblerait qu'un dépôt carboné se forme sur la surface de la silice empêchant sa dissolution dans le HF pour les zones qui ont été les plus exposées au plasma de croissance. Après un nettoyage dans un mélange d'acide  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$  (3 : 4 : 1) ces taches disparaissent.

La figure 5.9 montre l'aspect des électrodes après nettoyage. On peut constater que l'ensemble des dépôts carbonés résiduels a disparu.

L'une des matrices a été clivée de façon à vérifier l'encapsulation du diamant dopé dans le diamant intrinsèque. Ainsi la figure 5.10 montre la coupe d'une piste. On peut clairement distinguer la zone foncée qui correspond à

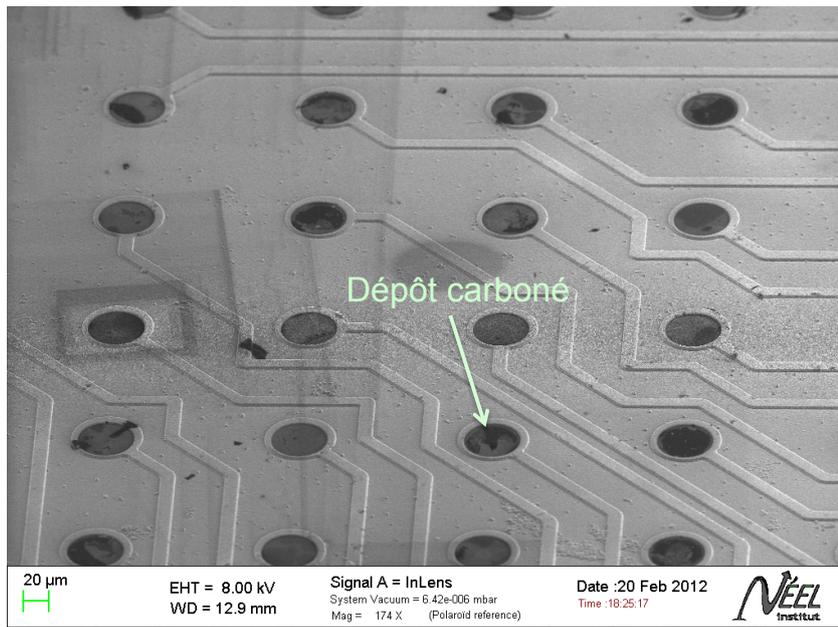


FIGURE 5.8 – Image MEB de la surface des matrices de microélectrodes après retrait de la silice à l'acide fluorhydrique.

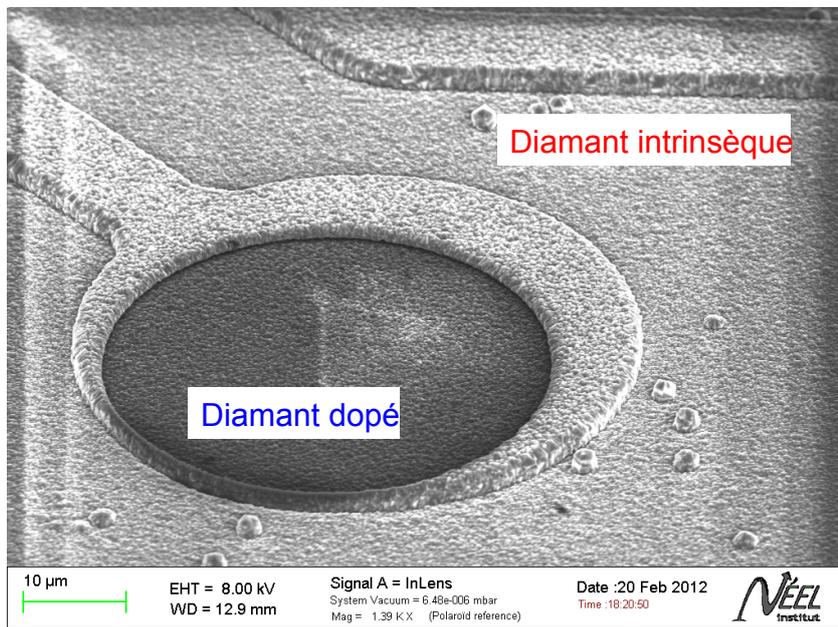


FIGURE 5.9 – Image MEB de la surface d'une électrode après nettoyage aux acides.

la partie dopée. Elle est parfaitement enrobée par une couche de diamant intrinsèque d'une épaisseur de  $1\mu\text{m}$ .

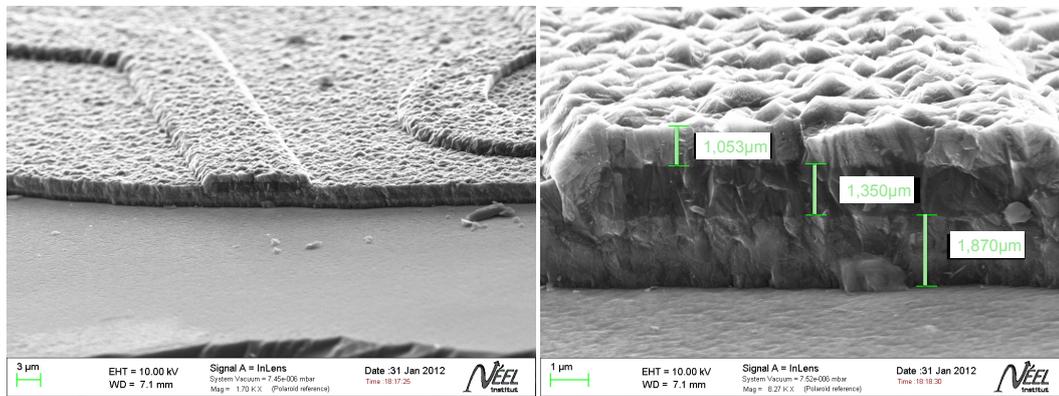


FIGURE 5.10 – Vue en coupe des pistes de diamant dopé isolées par du diamant intrinsèque.

Ce type d'isolation par épitaxie sélective de diamant est certainement l'une des meilleures. L'isolant épouse parfaitement les formes de la zone métallique évitant la possibilité de trouver des défauts de coalescence qui provoqueraient des fuites de courant. De plus, elle ne pose pas les problèmes d'homogénéité de dépôts ou de gravure comme dans le cas de la méthode par croissance puis gravure.

### 5.4.3 Isolation par la Silice

En marge de l'isolation des pistes par le diamant intrinsèque nous avons utilisé de la silice. En effet, ce dépôt présente moins de contraintes et d'étapes technologiques quant à sa réalisation. C'est un moyen rapide pour tester les propriétés électrochimiques des microélectrodes de diamant. De même que pour la croissance sélective, le dépôt de silice est réalisé dans le bâti de pulvérisation cathodique avec les mêmes conditions opératoires que celles déjà évoquées plus haut. L'image MEB de la figure 5.11 montre une microélectrode de diamant isolée par une couche de silice d'une épaisseur de  $2\mu\text{m}$ . Une épaisseur si importante n'est pas forcément nécessaire, elle peut même être néfaste dans le cas de la croissance de nanotubes de carbone car elle ne résiste pas à la contrainte thermique induite par la haute température. Les tests d'isolation électrique montrent qu'une épaisseur de 500nm de silice est tout à fait suffisante.

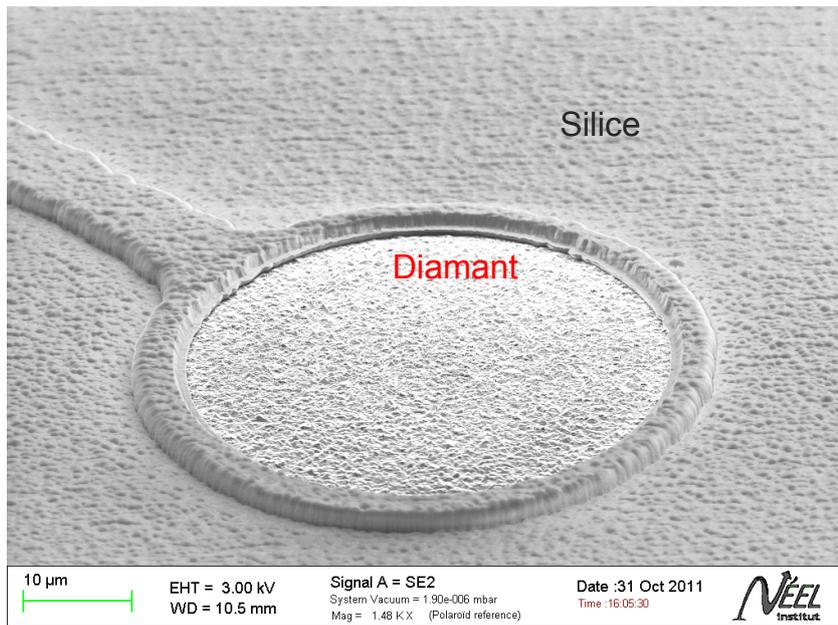
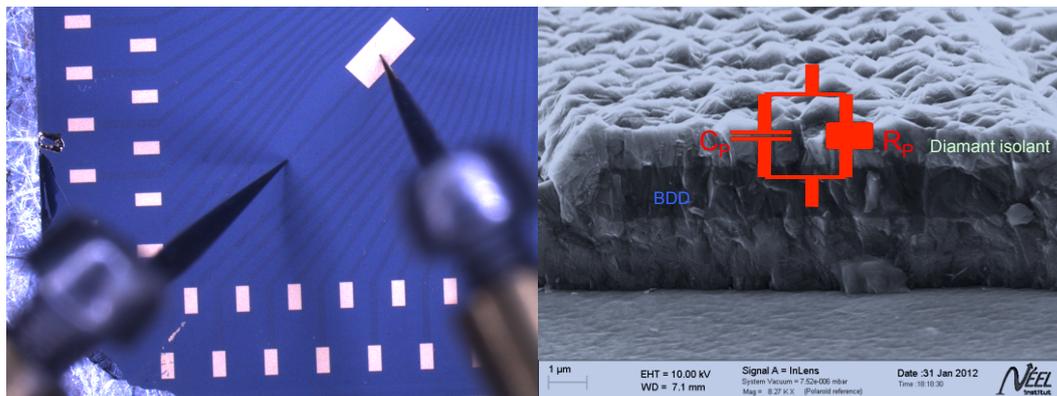


FIGURE 5.11 – Image MEB d’une matrice de diamant isolée par de la silice.

## 5.5 Test de la conductivité et mesure d’impédance sur les matrices



(a) Photographie des pointes du banc de caractérisation électrique (b) Schéma électrique équivalent de la couche intrinsèque

FIGURE 5.12 – Photo montrant la prise de contact pour la mesure des caractéristiques électriques de la couche intrinsèque et son schéma équivalent.

Des tests électriques d’isolation et de conductivité des électrodes sont réalisés après chaque dépôt d’isolant de façon à vérifier l’isolation électrique des

pistes mais aussi la conductivité de la surface des électrodes. Des mesures d'impédance ont ainsi été effectuées pour observer le comportement électrique fréquentielle de l'isolant et des pistes. La figure 5.12 illustre la prise de contact des tests sous pointes (une pointe sur la contre électrode de diamant dopé recouverte de Ti-Pt-Au et une pointe sur la piste de diamant dopé recouverte de diamant isolant).

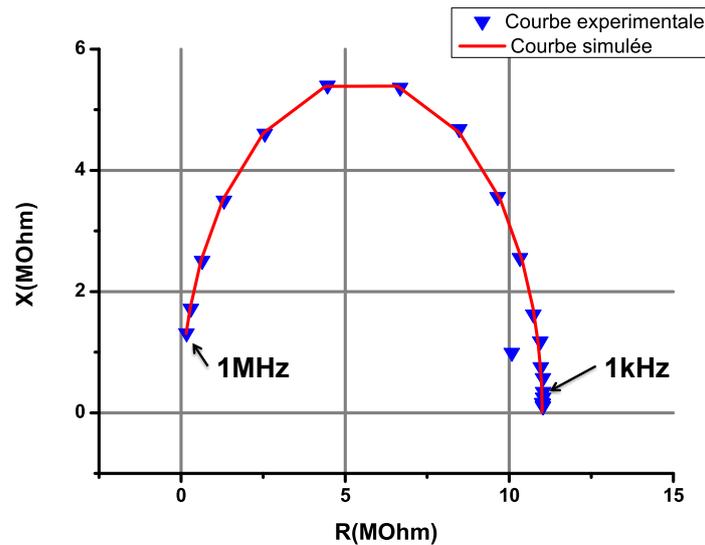


FIGURE 5.13 – Spectroscopie d'impédance réalisée sur la couche d'isolation en diamant des MEAs (en représentation de Nyquist).

La figure 5.13 montre les mesures d'impédance électrique en représentation de Nyquist. La courbe bleue représente la courbe expérimentale, la courbe rouge donne les valeurs simulées avec un modèle R-C parallèle (voir figure 5.12(b)). La résistance électrique de la piste ne figure pas sur le schéma car elle est supposée négligeable par rapport à la valeur de la résistance de l'isolant. On peut voir que les courbes se superposent parfaitement. Les valeurs fournies par le modèle sont données dans le tableau 5.3.

Pour faciliter la lecture du comportement en fréquence, nous avons utilisé la représentation de Bode. On peut ainsi voir sur la figure 5.14 que l'isolant présente une résistance de  $10\text{M}\Omega$  pour la gamme de fréquence 20Hz-100kHz. Le module de l'impédance  $y$  est en effet de  $10\text{M}\Omega$  et la phase est égale à 0 ce qui signifie que l'impédance est purement résistive. Concernant les pistes, on peut constater sur la figure 5.15 que leur comportement électrique est purement résistif jusqu'à la fréquence de 10 kHz. La valeur de cette résistance est

	Valeur	incertitude
$R_p$	$1,1 \cdot 10^7 \Omega$	$1,8 \cdot 10^5$
$C_p$	$1,2 \cdot 10^{-13} \text{F}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$

TABLEAU 5.3 – Tableau des valeurs  $R_p$  et  $C_p$  obtenues pour la couche intrinsèque

évaluée à  $3,8 \text{k}\Omega$  soit 3 ordres de grandeur inférieurs à celle de l'isolant. Ainsi, si l'on suppose que la couche d'isolation est homogène sur toute la matrice, les courants de fuite pourront être négligés lors de l'étude des enregistrements de signaux neuronaux.

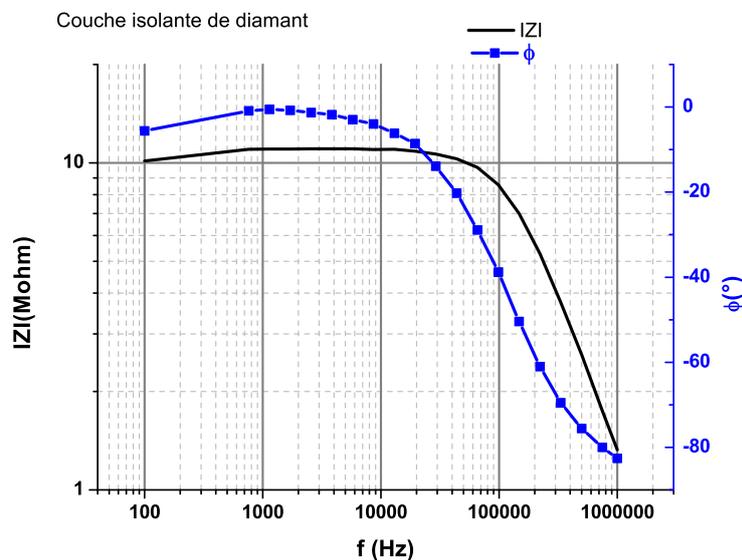


FIGURE 5.14 – Spectroscopie d'impédance réalisée sur la couche d'isolation en diamant des MEAs (en représentation de Bode).

## 5.6 Dépôt des contacts métalliques

Une fois les pistes isolées, il est possible de déposer les contacts métalliques. Ceux-ci sont formés par une couche de titane-platine-or. Le titane sert de couche d'accroche sur le diamant et le platine sert de barrière de diffusion entre l'or et le titane. Les contacts en or sont privilégiés car c'est un matériau qui s'oxyde peu à l'air ambiant et sur lequel il est facile de micro-souder.

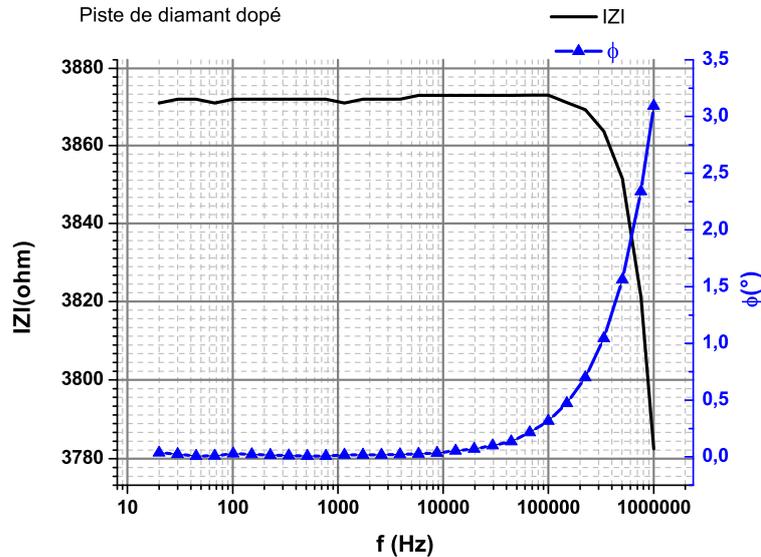


FIGURE 5.15 – Spectroscopie d'impédance réalisée sur une piste de diamant dopé (en représentation de Bode).

## 5.7 Structuration de la surface

La réduction de la surface des électrodes peut augmenter fortement leur impédance. C'est pourquoi, il est intéressant de les structurer pour augmenter la surface d'échange. Nous donnons ici les différentes techniques de structuration que nous avons développées.

### 5.7.1 Croissance de nanotubes de carbone sur la surface des électrodes

Nous avons dans un premier temps fait une croissance localisée de nanotubes de carbone sur les électrodes. Dans le cadre de cette étude, la silice est utilisée comme isolant. Le dessin des motifs a été fait par lithographie laser. Les catalyseurs utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone sont le nickel et le palladium déposés sous forme d'un film de 3 nm d'épaisseur sur les électrodes dans le bâti d'évaporation. Nous avons mis sur une même matrice des électrodes de diamant et des électrodes avec un revêtement de nanotubes. L'objectif d'un tel dispositif est de pouvoir comparer avec une même culture le comportement des neurones tant du point de vue de la biocompatibilité que du monitoring .

La figure 5.16 montre une image MEB d'une matrice où sont réalisées

côte à côte des microélectrodes diamant et des microélectrodes nanotubes. La figure 5.17 est une image MEB à plus haute résolution sur laquelle on peut voir un tapis de nanotubes de carbone déposé sur une microélectrode de diamant. Il présente une forte densité de nanotubes d'une longueur de  $1\mu\text{m}$  à  $2\mu\text{m}$ .

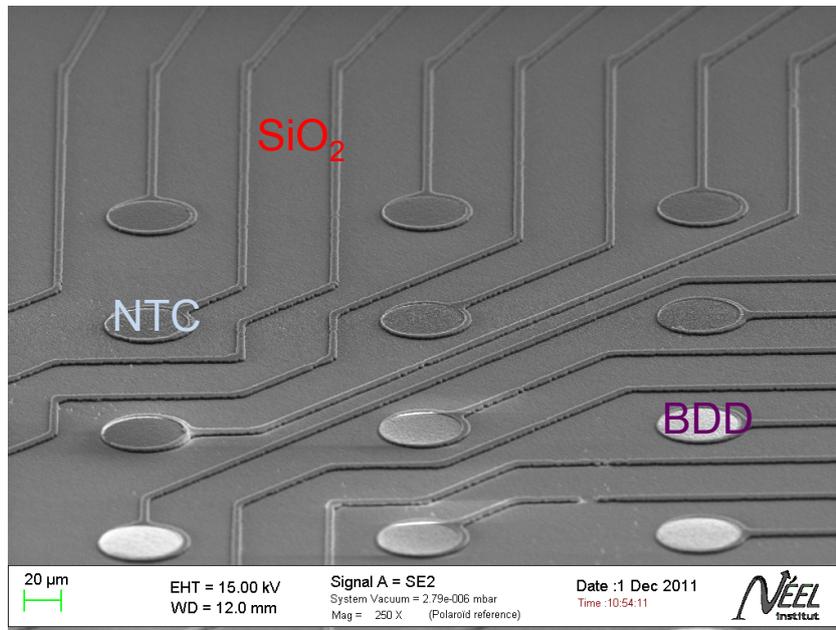


FIGURE 5.16 – Image MEB d'une matrice de micro électrode combinant des électrodes de nanotubes de carbone et des électrodes de diamant.

### 5.7.2 Nanotubes à base encastrée

Nous avons essayé d'enterrer localement les catalyseurs métalliques afin d'implémenter la technologie des nanotubes à base encastrée sur les matrices de microélectrodes. Les premiers tests ont montré qu'il n'était pas possible d'appliquer les mêmes conditions de gravure que celles utilisées pour les grandes surfaces. En effet, elles conduisaient à la formation de nanostructures carbonées de nature mal définie sur les électrodes. La figure 5.18 montre les images MEB prises sur les électrodes et sur les contacts. Nous pouvons remarquer la formation de structures carbonées sur l'électrode en (a) ainsi que le début de la gravure sur les contacts. Ces problèmes surviennent aussi bien dans le cas du nickel que dans celui du palladium. Nous avons réussi en partie à les résoudre grâce aux travaux de la thèse d'Hasan Al Mehedi portant plus spécifiquement sur l'étude détaillée des conditions de gravure catalytique du diamant.

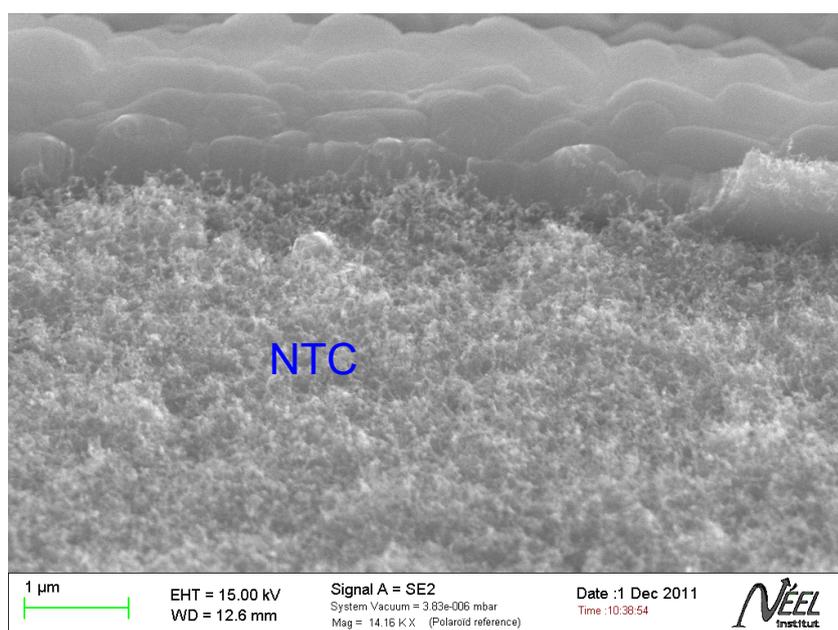


FIGURE 5.17 – Cliché MEB du tapis de nanotubes de carbone déposé sur une électrode

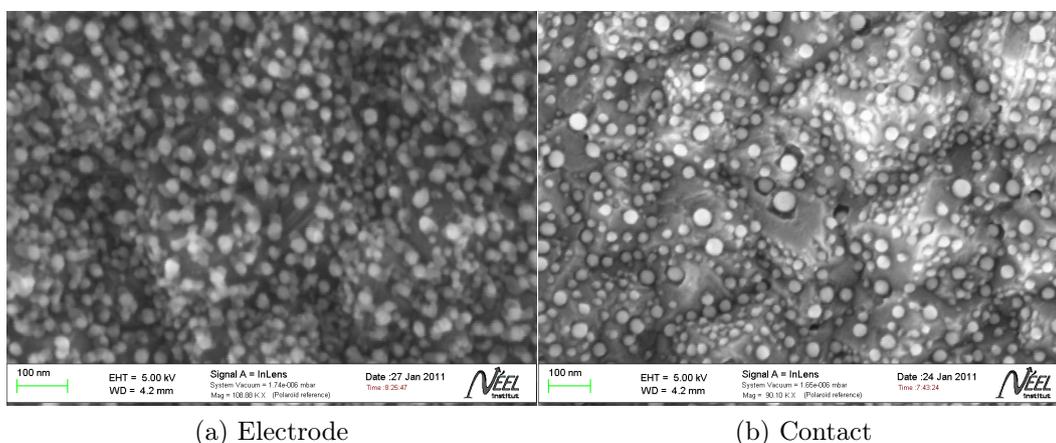


FIGURE 5.18 – Image MEB montrant les conséquences de la gravure catalytique du diamant sur une microélectrode et sur les contacts électriques pour les mêmes conditions de gravure utilisées sur les échantillons de grande surface.

La formation des nanostructures carbonées est certainement due à une trop grande quantité de carbone dans l'enceinte du réacteur. Ce carbone provient de la gravure du diamant par l'hydrogène atomique qui se forme pour les très hautes températures de filament (supérieures à 1800°C). Ainsi, en diminuant la

température du filament on diminue la quantité de diamant gravé ce qui réduit le nombre d'espèces carbonées susceptibles de sursaturer la nanoparticule de catalyseur. Les résultats obtenus avec un dépôt de palladium d'une épaisseur de 3 nm sont fournis sur la figure 5.19. On peut voir une gravure uniforme, les particules ont pénétré dans le volume du diamant d'une profondeur située entre 50 et 100 nm sous la surface.

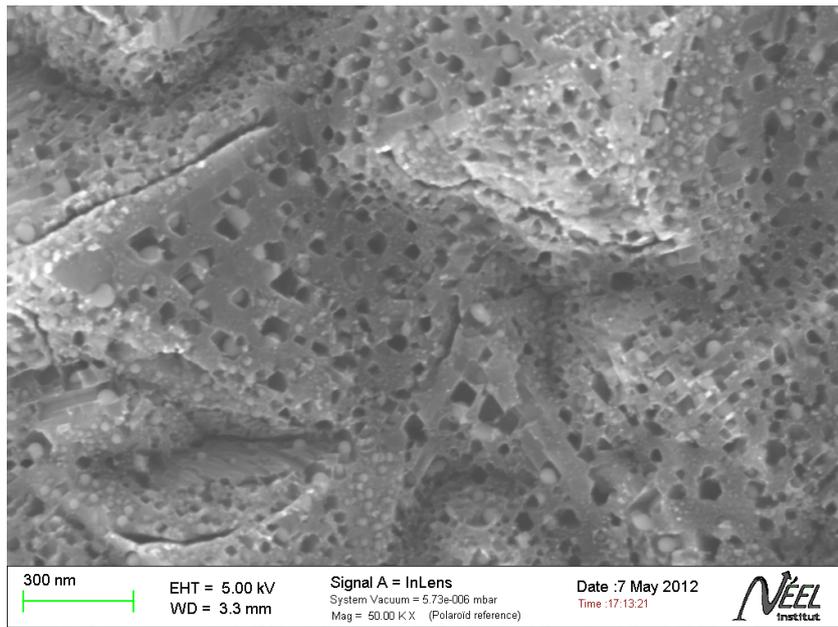


FIGURE 5.19 – Images MEB des résultats de la gravure catalytique sur une microélectrode de diamant pour des températures de filament de l'ordre de 1200°C.

Plusieurs tentatives de croissance de nanotubes ont été faites à partir de ce type de gravure mais les densités de nanotubes obtenues jusqu'à présent sont très faibles. La figure 5.20 montre le résultat obtenu sur une microélectrode. Les nanotubes ne recouvrent pas toute l'électrode et leur densité surfacique est faible.

Il n'est pas encore possible de déterminer la proportion de nanotubes de carbone encastrés dans le diamant. Cependant, on peut voir sur la figure 5.21 qu'une partie des nanotubes a quitté l'électrode lors des études électrochimiques. Certains nanotubes sont restés sur la surface mais la conclusion quant à la nature de leur accroche n'est pas claire car les images ne permettent pas de distinguer de façon certaine leur base. Dans les études futures, une matrice devra être sacrifiée pour observer les échantillons selon une coupe transversale.

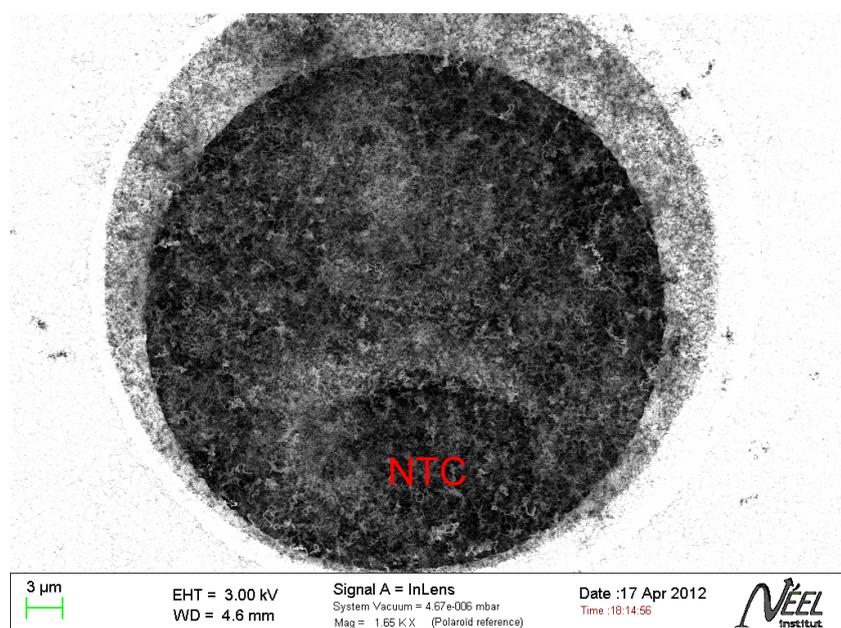


FIGURE 5.20 – Image MEB d’un électrode de diamant recouverte de nanotubes de carbone synthétisés à partir de nanoparticules catalytiques partiellement enterrées.

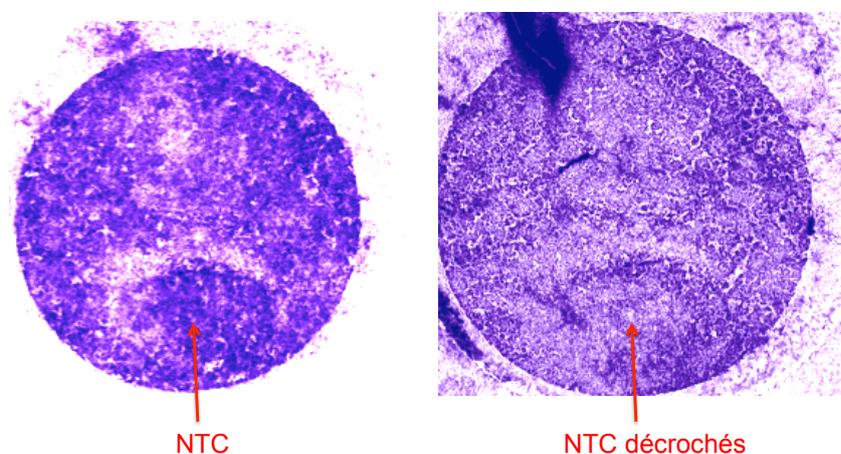


FIGURE 5.21 – Images MEB montrant l’évolution du tapis de nanotubes après les mesures électrochimiques sur des électrodes de 60 μm de diamètre.

Hasan-al Mehedi a cependant montré qu’il est possible de réaliser des croisances enterrées localisées comme le montre la figure 5.22. On peut voir des plots de nanotubes enterrés de forte densité. Les coupes transversales montrent que, comme attendu, les nanotubes sont encastrés dans le diamant. L’origine

des difficultés de gravure et de croissance localisées sur les électrodes n'a pas encore été élucidée, elle est certainement liée à un problème lors de la gravure catalytique qui désactive les catalyseurs.

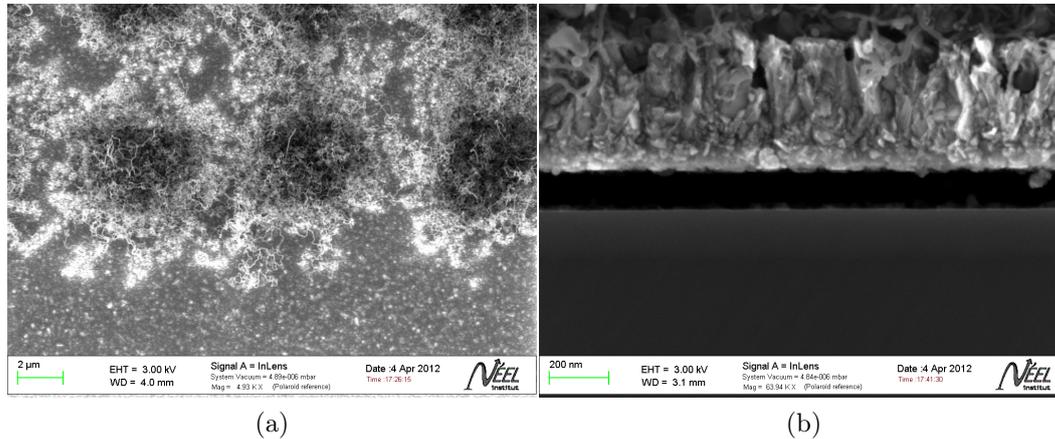


FIGURE 5.22 – Images MEB d'une croissance localisée de nanotubes de carbone à base enterrée. a) vue de dessus b) vue en coupe.

### 5.7.3 Définition de nanopointes de diamant

Dans un souci d'augmenter la surface active des microélectrodes, nous avons texturé la surface de diamant en y gravant des nanopiliers. Cette structuration est effectuée par démouillage d'un film de nickel suivi d'une gravure par ICP avec un plasma d'oxygène. Aucune optimisation ni mesure électrochimique n'ont été menées sur ces échantillons. Cependant, nous fournissons ici la preuve qu'il est possible de réaliser des surfaces de nanopointes sur le diamant (figure 5.23). Ce type de texturation, peut également présenter des intérêts pour la culture de neurones [124].

## 5.8 Présentation du système de mesure

### 5.8.1 Présentation du support d'étude des MEAs

Les matrices de microélectrodes doivent être reliées à un dispositif qui permettra de les connecter aux systèmes de mesure. Après assemblage des matrices de microélectrodes par collage sur un circuit imprimé, les liaisons entre les contacts des matrices et ceux du circuit imprimé sont réalisées à

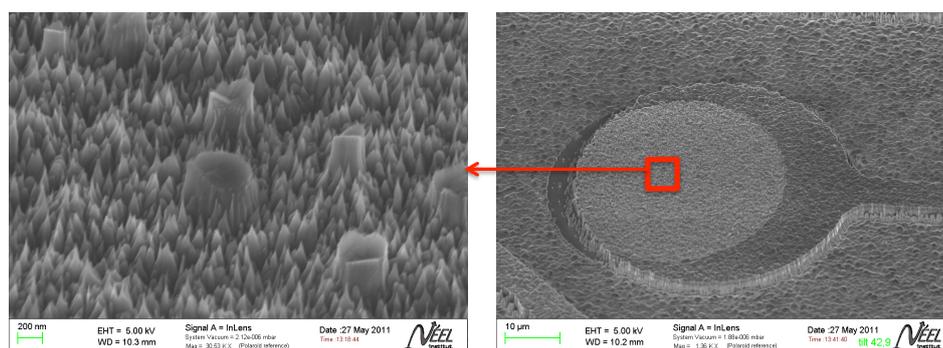


FIGURE 5.23 – Images MEB de la structuration en forme de pointe de la surface de microélectrodes de diamant.

l'aide d'un fil d'aluminium micro-soudé. Au cours de notre étude, nous avons utilisé deux types de circuits imprimés ainsi que deux connecteurs différents. Le premier est présenté sur la figure 5.24. Il a été conçu par Catherine Villard pour l'étude de l'interface neuronale avec des microélectrodes de platine. Il est relié à une carte d'acquisition pilotée par LabView. Le circuit imprimé qui lui est lié, possède 125 plots pour connecter les 121 électrodes et les 4 contre-électrodes. Le contact avec le connecteur se fait par pression. Ce dispositif n'est pas adapté à la connectique des fiches "bananes" du potentiostat que nous utilisons pour la caractérisation électrochimique des électrodes. Pour cette raison nous avons développé un deuxième dispositif compatible avec ce type de fiches (voir figure 5.25). Nous avons réduit à 40, le nombre de plots du circuit imprimé. Ce dernier est relié au connecteur par des fiches.

Nous avons aussi développé avec Loïc Leroy, une cellule en PDMS amovible dont l'étanchéité est assurée par pression d'une lame de verre maintenue par des vis. Ceci permet un nettoyage complet de la matrice. Elle peut aussi être utilisée comme chambre de culture de neurones.

## 5.9 Voltammétrie cyclique

Au cours de la caractérisation électrochimique des électrodes nous avons utilisé la voltammétrie cyclique à deux fins distinctes. Nous voulions contrôler le courant de fond de nos électrodes mais aussi la bonne isolation et adressage du réseau d'électrodes. En effet, il est possible de détecter les fuites ou les court-circuits grâce à l'intensité des pics de courant relevés (celle-ci étant proportionnelle à la surface électroactive disponible).

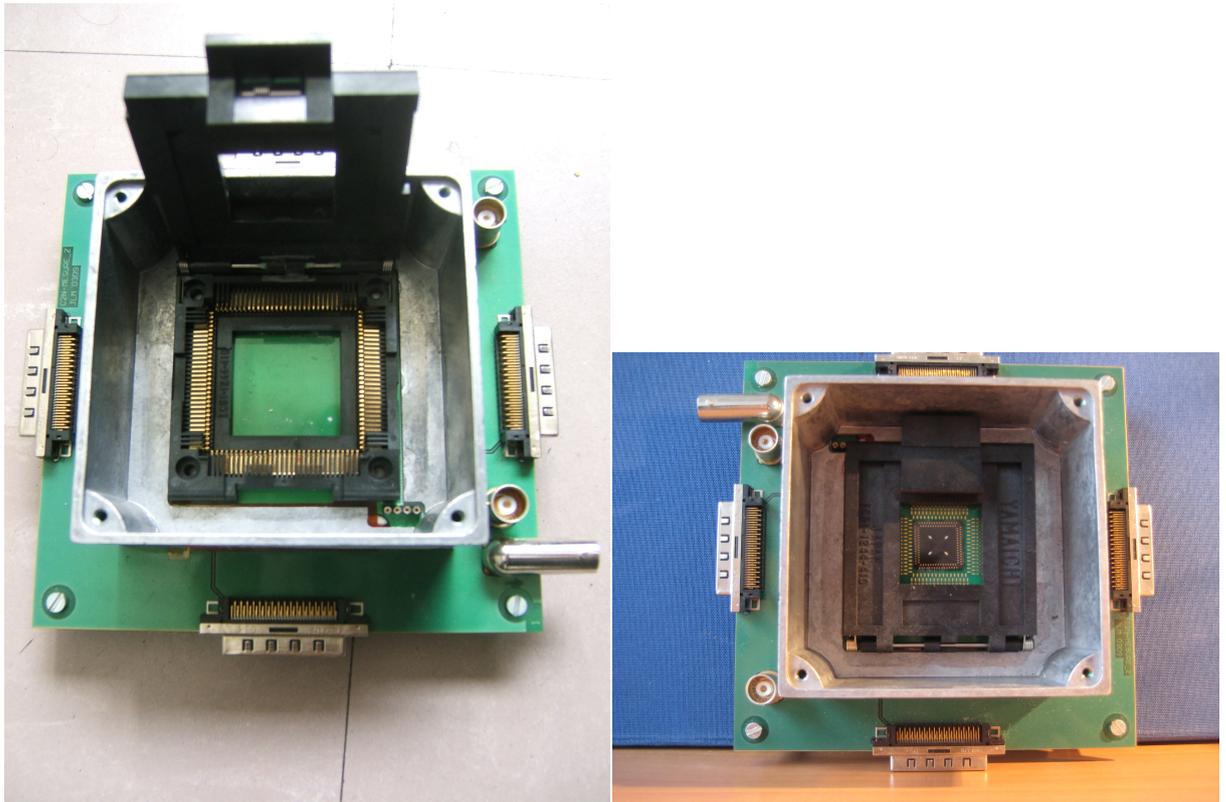


FIGURE 5.24 – Photographie du premier dispositif électronique de connexion développé pour l'étude des réseaux microélectrodes.

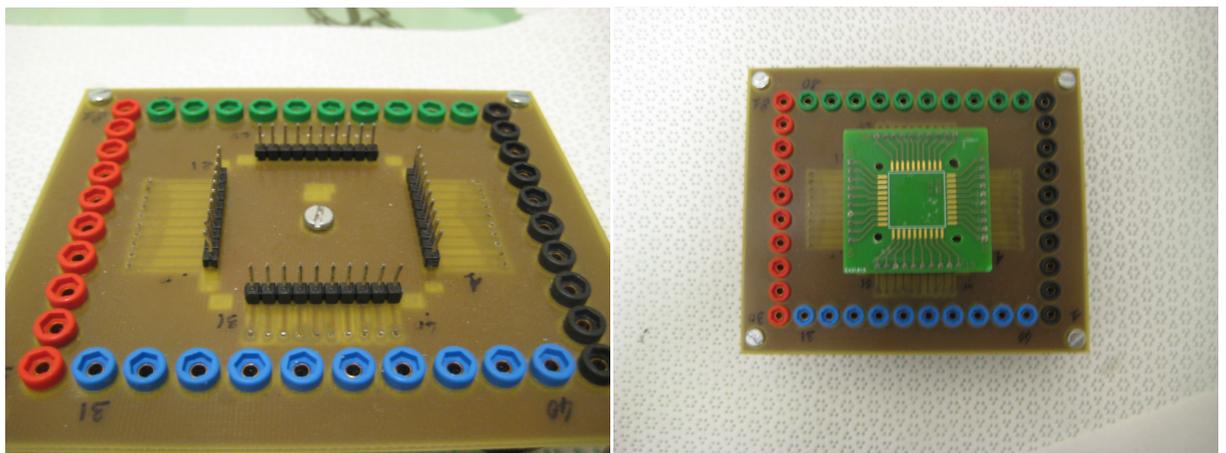


FIGURE 5.25 – Photographie du second dispositif électronique de connexion développé pour l'étude des réseaux microélectrodes.

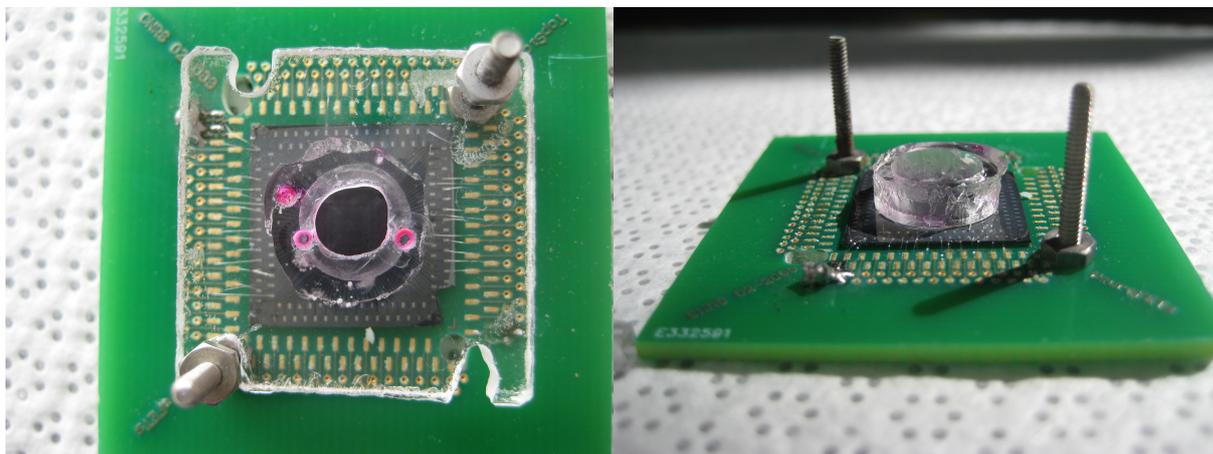


FIGURE 5.26 – Photographie de la plaquette de connectique des matrices de microélectrodes et de la chambre de culture constituée de PDMS recouvert d'une plaque de verre pour la maintenir maintenue contre la MEA.

### 5.9.1 Fenêtres de potentiel et courant de fond

La fenêtre électrochimique et le courant de fond sont déterminés dans du perchlorate de lithium à 0,2M. La figure 5.27 montre la fenêtre de potentiel obtenue sur une microélectrode de diamant de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre. On observe un courant de fond d'origine capacitive de 15nA sur 1V. Ce courant est assez élevé comparativement à d'autres électrodes de diamant [132] mais est nettement plus faible que celui obtenu pour des électrodes de platine [133]. La fenêtre de potentiel de 3V est dans la gamme de celles rapportées dans la littérature [132] [25]. Ces caractéristiques sont très bonnes et permettent la détection d'espèces oxydo-réductrices sur une large gamme de potentiel sans interagir avec le solvant

La figure 5.28 montre la fenêtre de potentiel obtenue sur une microélectrode de diamant de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre recouverte d'un tapis de faible densité de nanotubes de carbone à base encastrée. On observe un courant de fond de 2 $\mu\text{A}$  sur 0,4V. A première vue, la fenêtre électrochimique d'une microélectrode composite nanotubes de carbone/diamant est plus faible (environ 2V) que pour les électrodes de diamant car les feuillets  $\text{sp}^2$  demandent un plus faible travail de sortie que la surface du diamant hybridée  $\text{sp}^3$ . De plus, les défauts existant à la surface des nanotubes présentent des terminaisons oxygène qui réagissent pour des potentiels plus faibles. Une observation plus fine du voltammogramme de la figure 5.28 fait apparaître un croisement entre les réponses en courant des balayages anodique et cathodique. Ce compor-

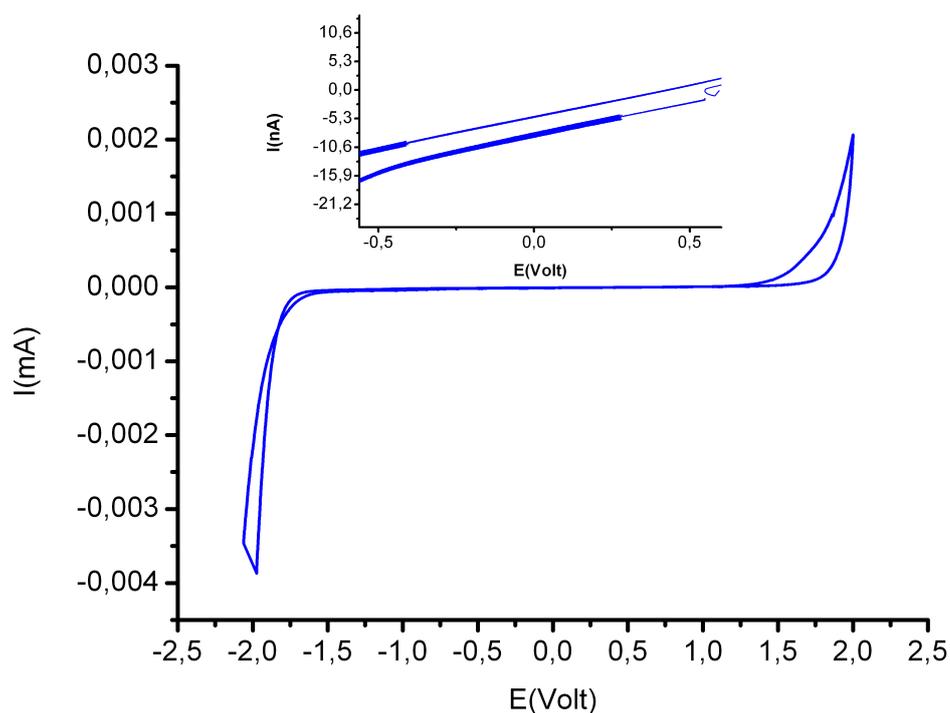


FIGURE 5.27 – Fenêtre de potentiel type des microélectrodes de diamant plongées dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à 0,2M. Vitesse de balayage  $130\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

tement atypique est généralement observé pour une évolution de la surface électrochimique au cours du balayage. Il peut être attribué à une oxydation partielle de la surface des nanotubes et/ou à un phénomène d'électromouillage qui génèrent une augmentation de l'hydratation du tapis de nanotubes lors du balayage anodique. En effet, il est clairement établi que ceux-ci présentent un comportement superhydrophobe (effet "Fakir" lié aux effets combinés du caractère hydrophobe des feuillets de graphène et de la nanoporosité du tapis). De fait, au cours du cyclage retour, la surface d'échange électrochimique augmente substantiellement.

L'étude des courants de fond doit être complétée pour connaître leur origine, capacitive ou faradique. Ceci peut être fait par l'application de créneaux de potentiel (étude de chronoampérométrie). Cette étude est d'autant plus cruciale qu'elle donne accès à l'injection de charges permises par les électrodes (c'est à dire sans génération interfaciale par effet faradique d'espèces nocives pour les cellules vivantes). Ce paramètre est important pour la stimulation du réseau de neurones.

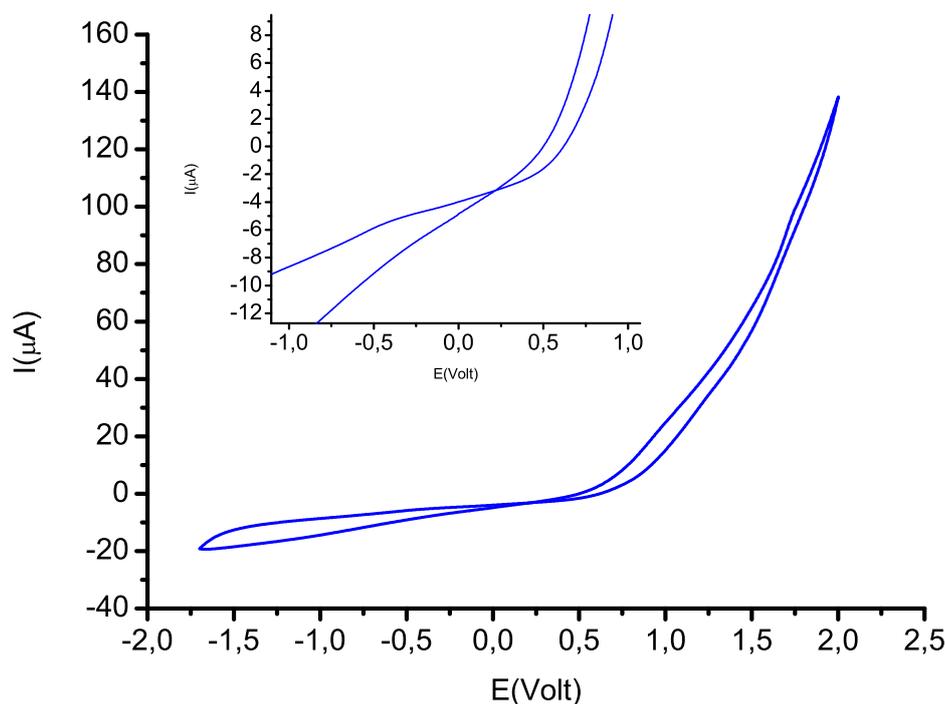


FIGURE 5.28 – Fenêtre de potentiel des microélectrodes de nanotubes de carbone plongées dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à 0,2M. Vitesse de balayage  $130\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 5.9.2 Isolation et adressage

L'adressage ainsi que l'isolation ont été testés dans le couple ferri/ferrocyanure (6mM dans  $\text{LiClO}_4$ ). Il a été choisi car c'est un couple nernstien dont la réaction d'oxydoréduction est rapide et réversible, ce qui permet de caractériser uniquement la réactivité de l'électrode. La figure 5.29 montre les voltammogrammes obtenus avec une microélectrode de diamant nanocristallin. On peut observer comme attendu un comportement stationnaire avec un courant limite de 40nA en oxydation et de 50nA en réduction. Ces courants sont en adéquation avec la valeur théorique qui prévoit un courant limite de 39nA. On peut alors déduire que la piste est bien isolée car la présence de fuite aurait conduit à une variation importante du plateau voire l'apparition d'un comportement transitoire. La différence de potentiel entre les plateaux anodique et cathodique est de 140mV. Ce résultat est en parfait accord avec la théorie et démontre le bon transfert électronique à la surface de l'électrode et donc de sa bonne réactivité.

De plus la présence d'un palier de diffusion atteste du caractère micro-

électrode de notre dispositif. En effet, celui-ci correspond à une diffusion hémisphérique due à la petite taille de l'électrode.

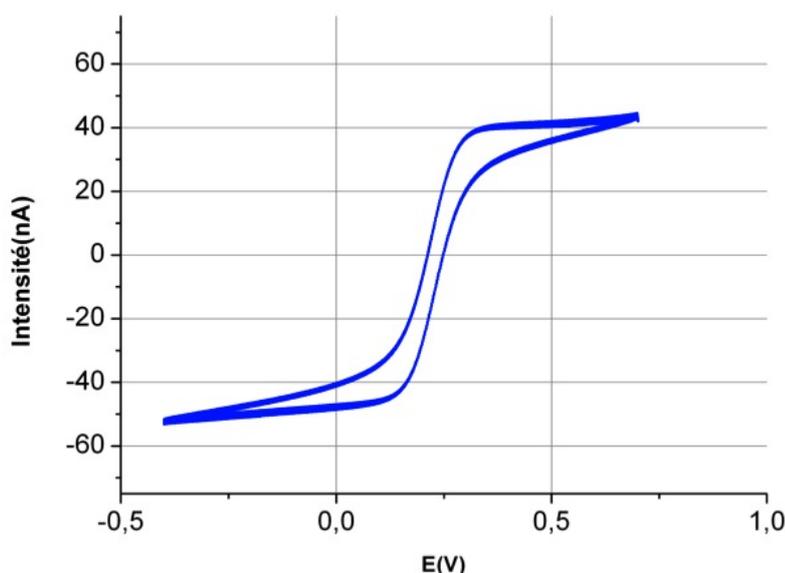


FIGURE 5.29 – Voltammogramme obtenu sur une microélectrode de diamant plongée dans une solution de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  à 6mM et  $\text{LiClO}_4$  à 0,2M. Vitesse de balayage  $130\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les voltammogrammes réalisés sur les électrodes de diamant recouvertes de nanotubes de carbone montrent aussi une forme caractéristique de microélectrodes (voir figure 5.30). Cependant on observe une pente importante des plateaux de diffusion. Ceci est probablement dû à une grande résistance de contact émanant de l'interface nanotubes-diamant.

Les intensités relevées pour les électrodes de diamant recouvertes de nanotubes de carbone pour des cyclages du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  sont particulièrement remarquables. Elles sont comprises entre 50 et  $100\mu\text{A}$  soit 1000 à 2000 fois supérieures à celles collectées par les microélectrodes de diamant nues. Ceci démontre que la surface d'échange est essentiellement associée aux nanotubes de carbone et prouve donc l'augmentation de la surface active d'un facteur 1000 à 2000 par rapport à une microélectrodes de diamant. De fait, si la majeure partie du courant est absorbée par les nanotubes il devient primordial d'affiner la connectivité nanotube/diamant. Par ailleurs, la différence de potentiel entre les plateaux anodique et cathodique a doublé prenant alors une valeur de 250mV. Ce phénomène peut être attribué d'une part à une plus

faible réactivité de la surface des nanotubes (ce qui est avéré compte tenu du transfert faradique intervenant essentiellement aux défauts oxydés) par rapport à celle du diamant nu, mais aussi, d'autre part, à l'augmentation de la résistance de contact relatée précédemment. Ainsi, les électrodes de diamant recouvertes de nanotubes de carbone présentent une fenêtre de potentiel plus faible mais offrent une plus grande sensibilité de détection grâce à leur grande surface réactive.

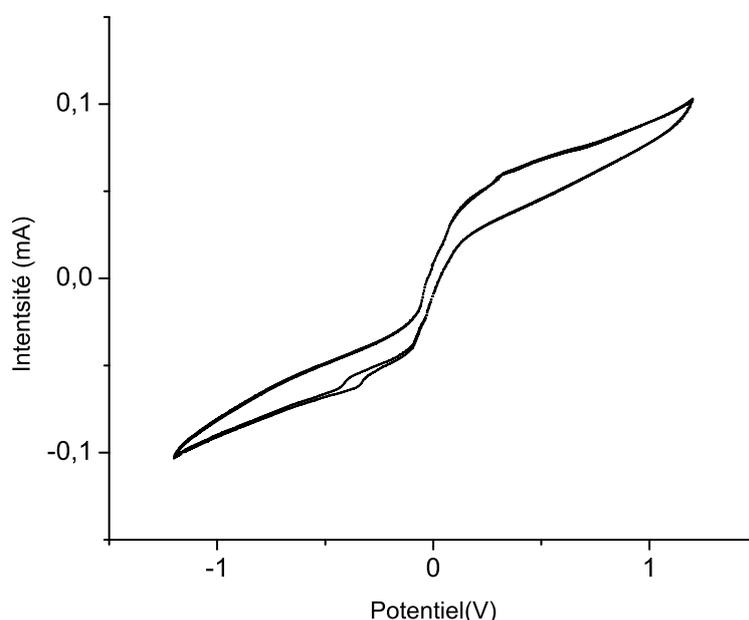


FIGURE 5.30 – Voltammogramme obtenu sur une microélectrode de diamant recouverte de nanotube de carbone plongée dans une solution de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  à 6mM et  $\text{LiClO}_4$  à 0,2M. Vitesse de balayage  $150\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les mêmes expériences ont été faites avec les électrodes sur lesquelles nous avons tenté d'enterrer la base des nanotubes. Nous pouvons aussi voir l'apparition d'un courant limite lors de la réduction indiquant qu'il n'y a pas de fuite de l'isolant. L'intensité des courants limites est de l'ordre de  $9\mu\text{A}$  soit 5 fois inférieure à celle obtenue sur les nanotubes déposés à la surface du diamant sans procédé de gravure. Cette diminution peut s'expliquer par la plus faible densité des forêts de nanotubes de carbone dans le cas des dépôts avec les catalyseurs enterrés. Le palier lors de l'oxydation ne peut pas être vu à cause de la fenêtre électrochimique trop faible de l'électrode.

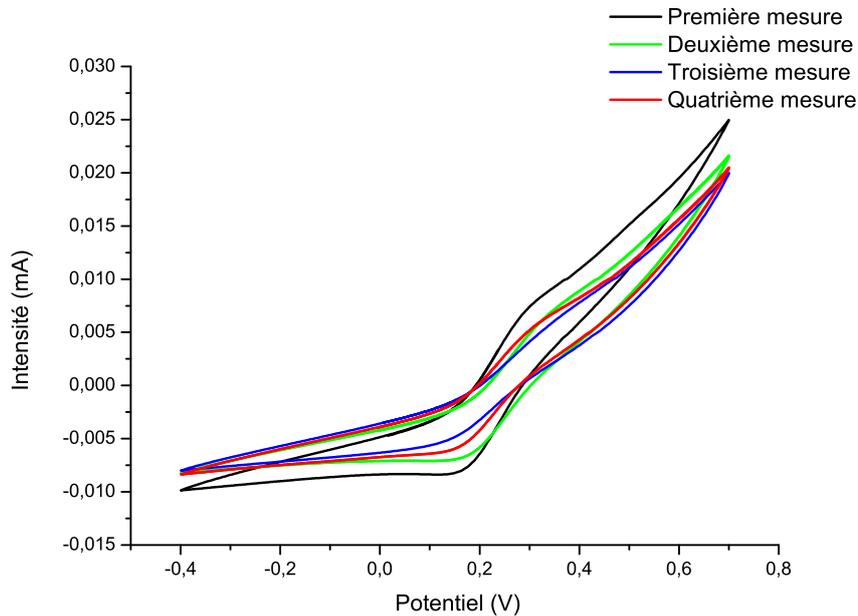


FIGURE 5.31 – Evolution des voltammogrammes en fonction de nombre de cycles.

Nous avons observé l'évolution de l'intensité du courant limite en fonction du nombre de voltamétries. La figure 5.31 donne les voltammogrammes résultant de cette étude. Nous voyons dans un premier temps que l'intensité du courant limite est passée de  $9\mu\text{A}$  à  $7\mu\text{A}$  puis qu'elle stagne. La première diminution correspond certainement au détachement des nanotubes dont la base n'était pas ou peu enterrée. Ce résultat confirme l'amélioration de la tenue mécanique des nanotubes à bases enterrées. Ceci augmente la fiabilité et la longévité des électrodes composites nanotubes de carbone/ diamant nanocristallin.

## 5.10 Caractérisation en spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans notre étude, nous utilisons la caractérisation de l'interface électrode-électrolyte par spectroscopie d'impédance électrochimique pour deux raisons :

- Pour étudier les propriétés de surface de l'électrode (résistance de transfert de charge, hétérogénéité de surface, capacité de double couche) dans le cadre de la détection de biomolécules (biocapteur). Nous utilisons

	$R_S(k\Omega)$	$Q_{dl}(nF.s^{a-1})$	a	$R_T(k\Omega)$	$R_d(\Omega)$	$\tau_d(s)$	$\chi^2$
D	582,5	1,5	0,87	710	1000	0,47	$10^{-3}$
D/NTCe	1423	52	0,8	5	4	0,17	$8,6.10^{-3}$
D/NTC	218	3800	0,74	2	6	1,09	0,02

TABLEAU 5.4 – Tableau de valeurs des éléments fournies par le modèle de Randles modifié.

alors le couple rapide  $FeCN_6^{3-/4-}$  ce qui permet d'évaluer les limitations de transfert de charge dues uniquement à l'électrode (cf chapitre 2).

- Pour déterminer l'impédance d'interface des électrodes dans un milieu contenant des espèces dont le potentiel d'oxydoréduction est très élevé pour simuler le milieu biologique (la quantité d'espèces réactives y est très faible). Celle-ci doit être la plus faible possible pour diminuer le bruit thermique ainsi que le bruit électronique afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Une faible impédance est aussi très intéressante pour la rationalisation de la consommation énergétique des dispositifs implantés. Ceci permet de diminuer le nombre d'interventions chirurgicales pour changer les batteries.

Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées avec un potentiostat Bio-Logic entre 200mHz et 200kHz SP300 avec un module bas courant. Le schéma du dispositif de mesure est donné dans le chapitre 2. Les spectres ont été analysés avec le logiciel EClab fourni avec le potentiostat. Le schéma équivalent pour modéliser l'interface est celui de Randles présenté dans l'introduction. Les fréquences considérées sont celles comprises entre 3Hz et 200kHz. Le but de notre étude n'est pas d'établir un modèle précis des microélectrodes mais de réaliser une première comparaison entre les électrodes de diamant nu et celles recouvertes de nanotubes de carbone.

### 5.10.1 Impédance dans le $FeCN_6^{3-/4-}$

Les spectres d'impédance électrochimique d'une microélectrode de diamant (D), d'une microélectrode de nanotubes de carbone à base enterrée dans du diamant (D+NTCe) et de nanotubes de carbone déposés sur du diamant sont donnés sur la figure 5.32 et les valeurs des composants sont fournies par le modèle dans le tableau 5.4. La représentation de Nyquist est utilisée car elle permet une lecture rapide des résistances de transfert de charge.

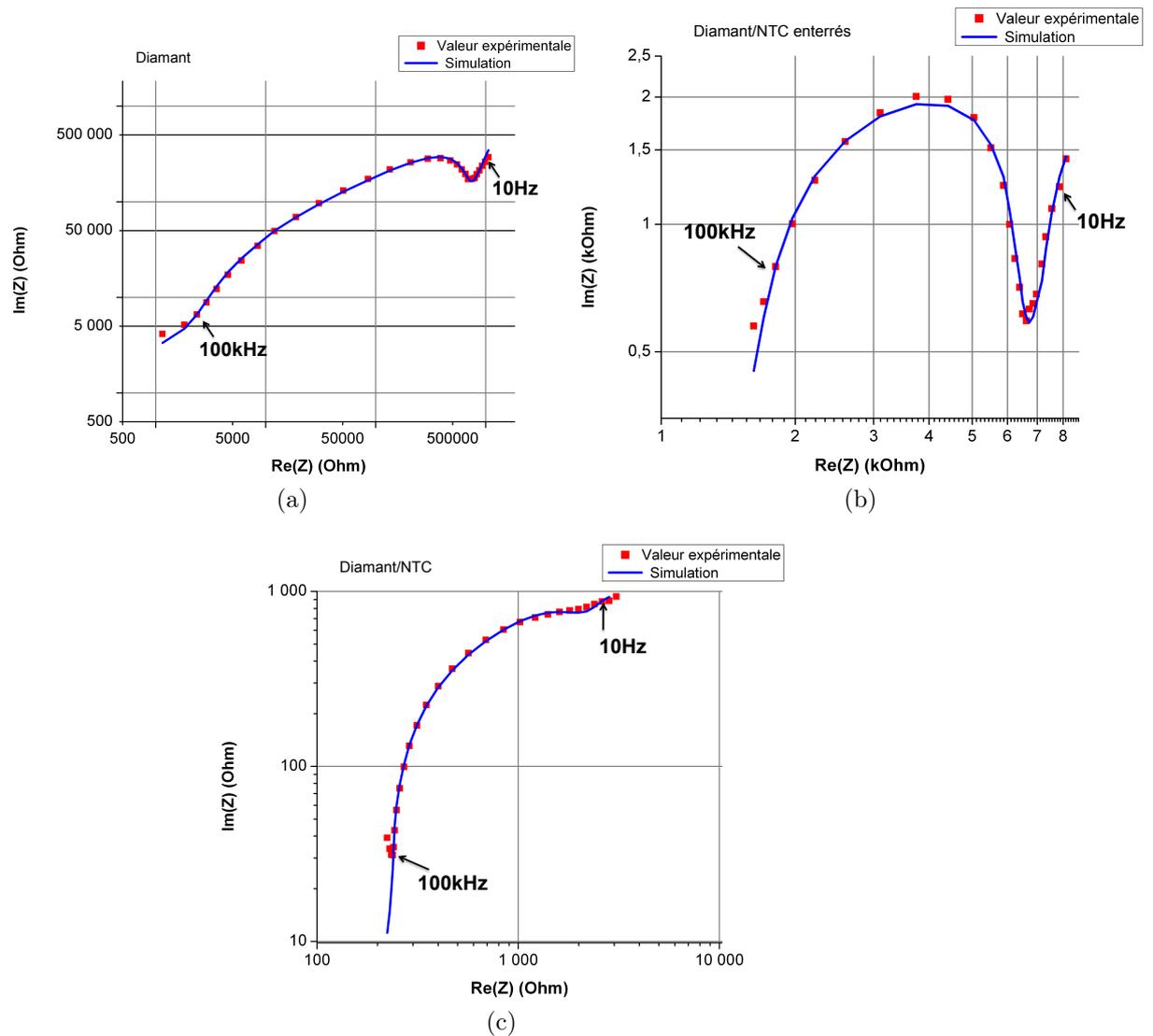


FIGURE 5.32 – Spectres d’impédance relevés sur a) une électrode de diamant b) une électrode de diamant recouverte de nanotubes à bases enterrées c) une électrode de diamant recouverte de nanotubes ainsi que leur modèle équivalent (représentation de Nyquist).

Pour les électrodes de diamant (figure 5.32.a), on obtient une résistance de transfert de charge de  $710 \text{ k}\Omega$  et une capacité apparente de double couche de  $1,5 \text{ nF}$ . Le coefficient correctif (a) de  $0,87$  souligne que la surface du diamant nanocristallin est un peu rugueuse.

Le spectre d’impédance des nanotubes à base enterrée est donné sur la figure 5.32 b). Le premier point remarquable est la diminution globale de d’im-

pédance des électrodes qui s'explique principalement par une diminution de la résistance de transfert de charge mais aussi par l'augmentation de la capacité de double couche. La faible résistance est attribuable à un grand nombre de défauts sur les nanotubes favorisant le transfert électronique [134]. Ceci explique les fortes valeurs d'intensité relevées sur les microélectrodes recouvertes de nanotubes de carbone à base enterrée dans du diamant nanocristallin. La capacité est environ 30 fois plus grande que celle relevée sur les microélectrodes de diamant grâce à l'augmentation de la surface active. La diminution de la résistance de transfert de charge s'explique par l'augmentation de la surface active grâce aux nanotubes de carbone mais aussi au nombre important de défauts présents à la surface de ces derniers. Le coefficient correctif est de 0,87 à 0,8 ce qui souligne à nouveau une augmentation de la rugosité et de la porosité.

La figure 5.32 c) montre le spectre d'impédance ainsi que le spectre simulé obtenus pour des tapis de nanotubes de forte densité directement déposés sur les microélectrodes de diamant. Nous pouvons constater à nouveau une diminution de l'impédance. La capacité de la double couche est de l'ordre du microfarad, ce qui est bien plus élevé que dans les deux cas précédents. Ceci s'explique par la grande surface d'interface qu'offre le tapis de nanotubes de forte densité. On constate aussi une diminution de la résistance de transfert de charge due encore une fois à la grande surface active des nanotubes de carbone mais aussi au nombre de défauts présent à leur surface. Le coefficient correctif, de 0,7, dénote une structure tridimensionnelle de la surface.

### 5.10.2 Etude de l'impédance dans le $\text{LiClO}_4$

Après avoir déterminé l'impédance des électrodes dans un milieu artificiel contenant une sonde rédox, il est important d'étudier leur comportement dans un milieu simulant l'environnement biologique. Nous ne cherchons pas ici à modéliser l'interface électrode-neurone mais seulement à observer l'évolution du spectre d'impédance entre les électrodes recouvertes de diamant et celles recouvertes de nanotubes. Les expériences relatives aux fortes densités de nanotubes sur le substrat restent à réaliser. Nous ne donnons ici qu'une comparaison entre les microélectrodes de diamant et les microélectrodes de diamant recouvertes par une faible densité de nanotubes de carbone à base enterrée.

Nous choisissons la représentation de Bode sur laquelle il est plus aisé de suivre les variations du module et de la phase des impédances en fonction de

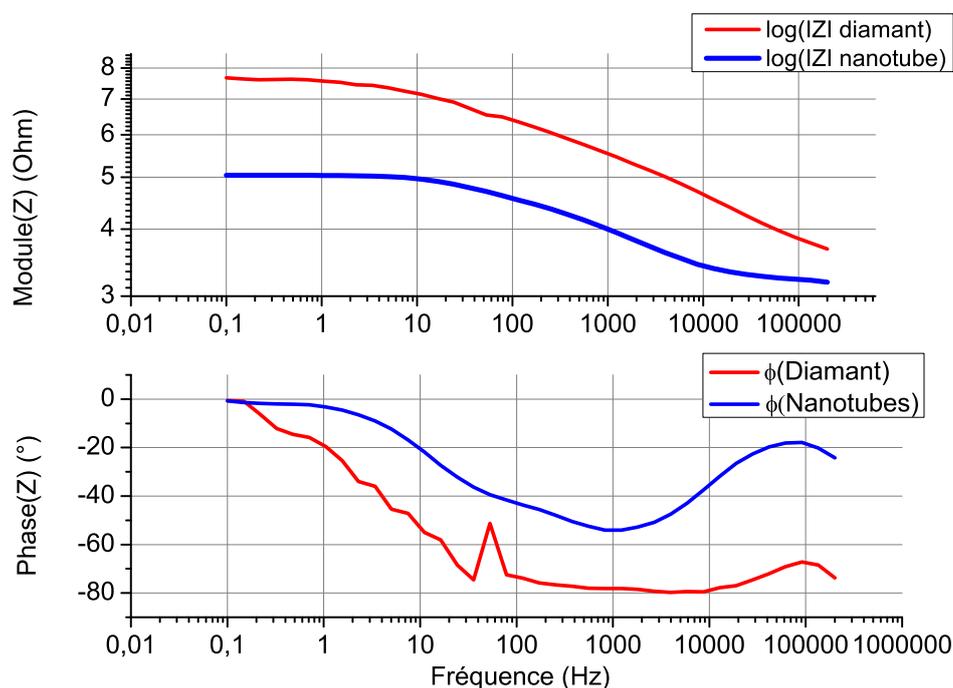


FIGURE 5.33 – Spectres d'impédances électrochimiques dans du  $\text{LiClO}_4$  à 0,2M relevés sur une microélectrode diamant recouverte de nanotubes à base enterrée en faible densité (en bleu) et sur une électrode de diamant nu (en rouge).

la fréquence<sup>1</sup>. Nous pouvons constater que le module des électrodes recouvertes de nanotubes est 1,5 ordre de grandeur inférieur à celui des électrodes de diamant sur l'ensemble de la gamme de fréquences. L'électrode de diamant donne un module  $500\text{k}\Omega$  à 1kHz alors que celui des électrodes recouvertes de nanotubes est de  $10\text{k}\Omega$  à 1kHz. On constate aussi une plus faible fréquence de coupure pour électrodes en nanotubes de carbone à base enterrée. Ces diminutions de l'impédance et de la fréquence de coupure des électrodes permettent en théorie d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les tests de mesure sur des réseaux neuronaux restent néanmoins à mener pour le vérifier et comparer les électrodes de diamant à celles recouvertes de nanotubes.

1. elle facilite aussi la mise en regard des résultats par rapport aux fréquences d'étude des réseaux neuronaux

## 5.11 Conclusion

Ce chapitre résume les procédés technologiques utilisés pour la réalisation de matrices de microélectrodes en diamant nanocristallin dopé et recouvertes de nanotubes de carbone. L'adressage des électrodes doit être constamment vérifié au cours des étapes. Ainsi, après avoir réalisé des motifs de diamant dopé sur le diamant isolant, nous avons mesuré la résistivité entre chaque électrode pour s'assurer de l'absence de court-circuit sur les matrices. De même les expériences de voltammétrie cyclique nous permettent de vérifier la bonne isolation des pistes de connexion grâce à l'aspect de sigmoïde qui caractérise les microélectrodes. L'implémentation de la technologie d'ancrage des nanotubes sur les matrices a demandé de modifier les paramètres de la gravure catalytique du diamant à cause de la trop grande proportion de carbone que celle-ci apporte dans la phase gazeuse. Enfin, les études de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que l'impédance des microélectrodes recouvertes de nanotubes de carbone est bien inférieure à celle mesurée sur des microélectrodes en diamant nu. Elles sont donc prometteuses pour l'interface neuronale.



# Compatibilité avec les études du vivant

## Sommaire

<b>6.1</b>	<b>L'interface avec le vivant</b>	<b>155</b>
<b>6.2</b>	<b>Protocole de culture des neurones</b>	<b>156</b>
6.2.1	Préparation des échantillons	156
6.2.2	Culture des neurones d'hippocampe	157
<b>6.3</b>	<b>Croissance de neurones sur diamant</b>	<b>157</b>
<b>6.4</b>	<b>Croissance de neurones sur nanotubes de carbone</b>	<b>158</b>
<b>6.5</b>	<b>Implantation de diamant dans le rat</b>	<b>159</b>
6.5.1	Préparation de l'implant	159
6.5.2	Implantation	161
6.5.3	Etude IRM	162
6.5.4	Comportement des tissus	162
<b>6.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>164</b>

## 6.1 L'interface avec le vivant

La compatibilité des matériaux avec les études du vivant est une caractéristique essentielle des microélectrodes. Si le matériau se révèle trop toxique ou inapproprié pour la culture cellulaire son développement pour l'interface avec le vivant est caduque. La possibilité de faire des cultures cellulaires sur les nanotubes de carbone et le diamant a été avancée dans la littérature. Toutefois, les protocoles de culture et de préparation des matériaux ne sont pas toujours bien indiqués conduisant parfois les équipes à développer un nouveau protocole. De plus, les différents systèmes de production des nanotubes de carbone n'engendrent pas les mêmes propriétés. Il est possible que des cultures cellulaires puissent être faites sur un type de nanotubes mais qu'elles ne soient pas réalisables sur un autre. Ainsi, en parallèle de la fabrication des matrices nous avons réalisé des cultures de neurones d'hippocampe de souris.

Dans le cadre des implants *in-vivo* et tout particulièrement des implants cérébraux, un nouveau type de compatibilité semble émerger. Il s'agit de la compatibilité avec les études IRM. Plusieurs intérêts sont en jeu. D'une part, les matériaux implantés ne doivent pas engendrer de chauffage local dû à l'apparition de courant de Foucault à cause de la présence du champ magnétique. A ce titre, tous les matériaux paramagnétiques doivent être évités. D'autre part, l'ensemble des métaux induisent des artefacts de mesure à cause de leur susceptibilité magnétique trop différente de celle de l'eau ( $9,7 \cdot 10^{-6}$  [135]) qui empêchent l'imagerie autour de la zone d'étude (voir figure 6.1). L'utilisation de matériaux ne produisant pas d'artefact de mesure pourrait s'avérer très utile lors de l'implantation du dispositif mais aussi pour réaliser de l'imagerie fonctionnelle. Les matériaux carbonés sont donc de très bons candidats vis-à-vis de la compatibilité IRM. Nous avons effectué les premiers tests d'implants sur les rats.

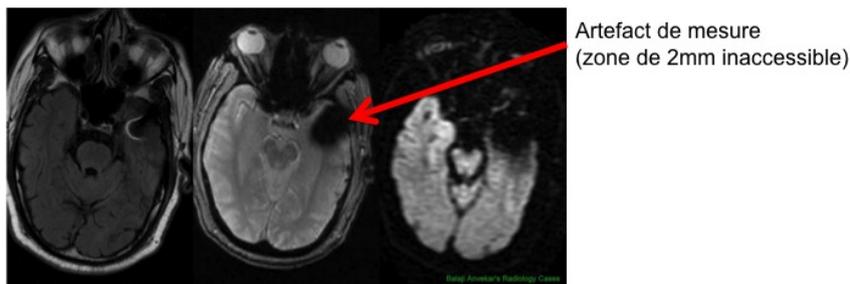


FIGURE 6.1 – Artefact de mesure dû à la différence de susceptibilité magnétique de l'électrode par rapport à celle de l'eau.

Dans cette partie nous montrons donc les différentes cultures de neurones ainsi que les études IRM.

## 6.2 Protocole de culture des neurones

### 6.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préalablement lavés aux ultrasons dans un bain d'acétone. Des tests ont aussi été réalisés avec un revêtement propice à la culture de neurone. Dans ce cas, les échantillons sont mis une nuit dans une solution de poly-L-lysine diluée dans  $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  de tampon borate 0,1M à pH 8,5.

### 6.2.2 Culture des neurones d'hippocampe

Les cellules sélectionnées pour la culture de neurones proviennent d'hippocampe de souris. Cette région est choisie car elle contient peu de cellules gliales. Les neurones d'hippocampe de souris font partie des cultures cellulaires des plus sensibles. Le protocole utilisé dans notre étude a été choisi par Ghislain Bugnicourt qui a réalisé l'ensemble des croissances neuronales. Il suit celui de Banker et Goslin [136].

Des hippocampes d'embryons de souris de 18 jours sont prélevés puis dissociés chimiquement par de la trypsine, puis mécaniquement par pipetage. La suspension de cellules est ensuite disposée sur le substrat. La culture est maintenue dans une étuve à 37°C sous atmosphère humide à 5% de CO<sub>2</sub>.

## 6.3 Croissance de neurones sur diamant

Nous avons réalisé des neurones sur des substrats de diamant nanocristallin fortement dopés au bore. La figure 6.2 montre une culture de neurones *in-vitro* de 13 jours sur du diamant dopé de rugosité de 8 nm rms. L'aspect de la surface du substrat est donné sur la figure 6.2.a. Un revêtement de poly-L-lysine (PLL) a été déposé sur le diamant. On peut voir la formation d'un réseau de neurones attestant de l'adhérence des cellules sur le diamant. La croissance de neurones est donc possible sur diamant avec PLL. Cependant, certains corps cellulaires se présentent sous forme de boule ce qui n'est pas un signe de très bonne adhérence.

Des croissances ont aussi été tentées sur du diamant sorti du réacteur puis laissé à l'air libre durant un mois. La surface d'un tel diamant est encore assez hydrophobe ce qui est dû aux nombreuses terminaisons hydrogène présentes à la surface du diamant en sortie de réacteur. Aucun réseau de neurones ne s'est développé. Nous avons pensé que le caractère hydrophobe du diamant repoussait la cellule.

A la suite, le diamant a été oxygéné par plasma et par traitement ozone afin de rendre la surface hydrophile. Malgré cette modification, aucun réseau de neurones ne s'est formé sur les substrats. L'origine de ce problème n'a pas encore été attribuée. Il faudrait aussi faire un nombre de tests plus grand afin de mener une étude statistique.

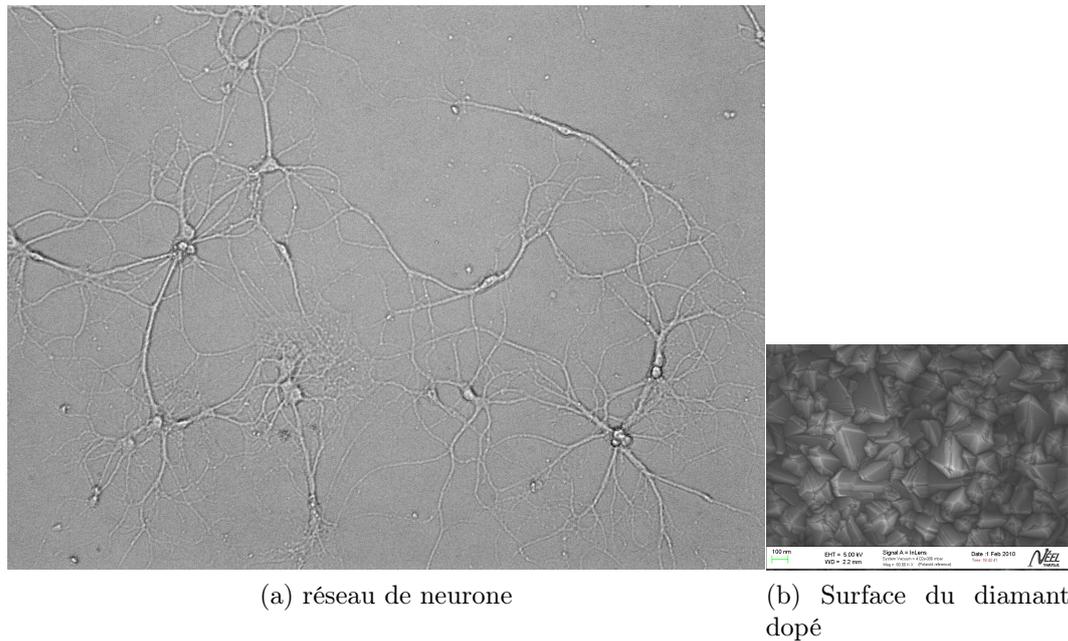


FIGURE 6.2 – Culture de neurones sur substrat de diamant recouvert de Poly-L-lisine.

## 6.4 Croissance de neurones sur nanotubes de carbone

Des croissances de neurones sur nanotubes de carbone ont aussi été réalisées. Plusieurs types de modifications du tapis de nanotubes ont été comparées.

Les cultures de neurones sur des tapis de nanotubes non-modifiés n'ont pas conduit à la croissance de réseau de neurones. Seules quelques neurones isolés se sont développés.

La figure 6.3 montre un substrat utilisé pour réaliser un contraste d'adhésion sur des nanotubes et des nanotubes recouvert de PLL. On peut clairement voir la différence du diamètre des nanotubes une fois enrobés.

Les résultats de la culture sont présentés sur les figures 6.4 et 6.5. On voit qu'un réseau de neurones s'est formés sur la partie PLL alors qu'aucune cellule n'est présente sur la partie nue. La marque sombre est une zone masquée lors du dépôt de catalyseur pour la croissance des nanotubes de carbone. Ceci permet de réaliser un contraste de culture entre le diamant et les nanotubes. Aucune différence de densité et de morphologie des neurones n'a été constaté entre les deux substrats.

On peut aussi voir (figure 6.5) que les neurones suivent la ligne de démar-

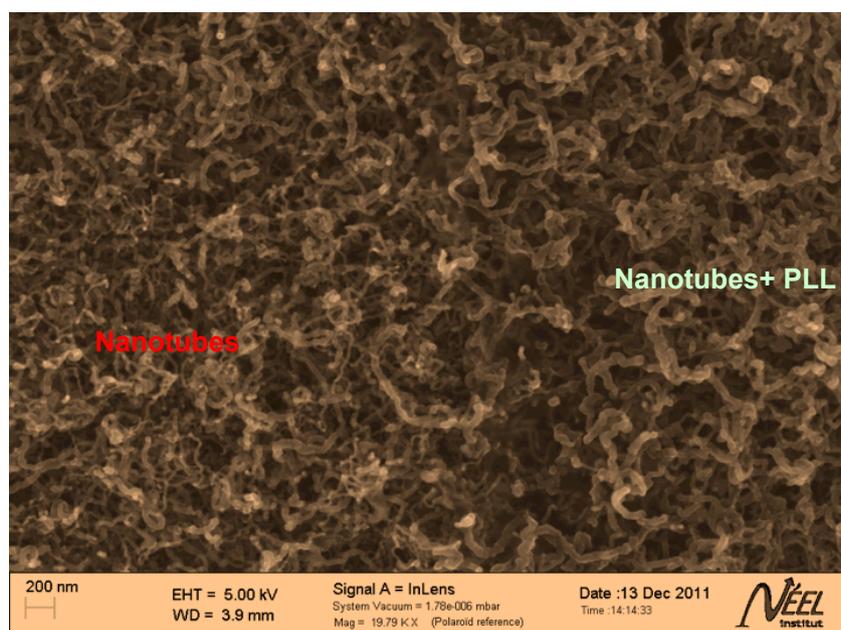


FIGURE 6.3 – Ligne de démarcation entre des nanotubes recouverts de PLL et des nanotubes non modifiés.

cation de façon à ne pas aller sur la partie nue. Cette image MEB montre donc que pour les tapis de nanotubes de carbone que nous produisons, la croissance de neurones d'hippocampe peut se faire sur PLL alors qu'elle ne peut pas avoir lieu sur des nanotubes non modifiés.

Les mêmes contrastes ont été faits avec des échantillons oxygénés et non oxygénés. Quelques croissances localisées ont été observées mais aucune culture n'a conduit jusqu'à présent à la formation de réseaux. Ces premières études de culture de neurones sur diamant et nanotubes de carbone demandent à être complétées.

## 6.5 Implantation de diamant dans le rat

### 6.5.1 Préparation de l'implant

Pour les test de compatibilité IRM et de biocompatibilité *in-vivo* nous avons réalisé des échantillons de diamant nanocristallin dopé ( $10^{21} \text{cm}^{-3}$ ) de  $1 \times 1 \text{mm}^2$  et  $3 \times 3 \text{mm}^2$  déposés sur du silicium. Le substrat de silicium a une épaisseur de  $350 \mu\text{m}$ . Pour l'implanter, nous l'amincissons par gravure chimique dans une solution de KOH (35% massique) chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant

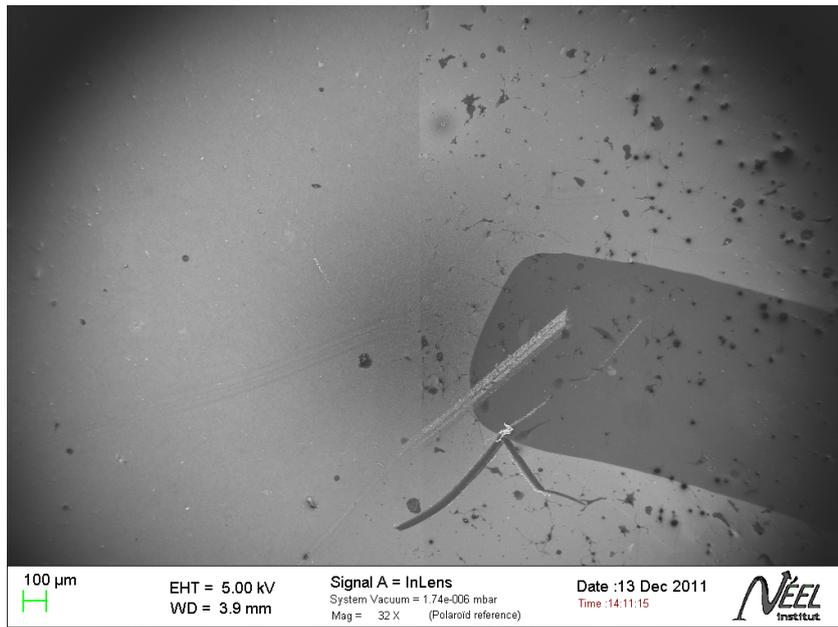


FIGURE 6.4 – Clichés MEB montrant l'adhésion de neurones uniquement sur la partie de l'échantillon recouverte de PLL.

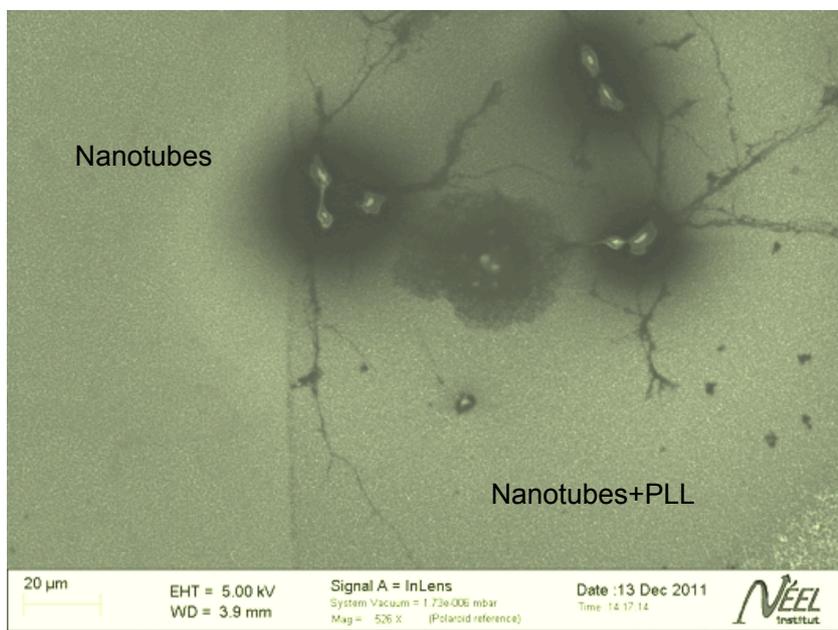


FIGURE 6.5 – Culture de neurones sur un substrat préparé pour le contraste d'adhésion.

environ 4h afin d'obtenir une épaisseur comprise entre 150  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'échantillon sort du réacteur de dépôt, un film carboné est présent sur la face arrière. Ce dernier augmente considérablement le temps de gravure car il protège le silicium. Ainsi, les échantillons ont été soumis à un plasma d'oxygène de 10 min pour graver le film carboné (figure 6.6). A l'issue de la gravure, les échantillons sont ainsi nettoyés à l'eau régale et avec un mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$  afin d'enlever toutes traces de contamination.

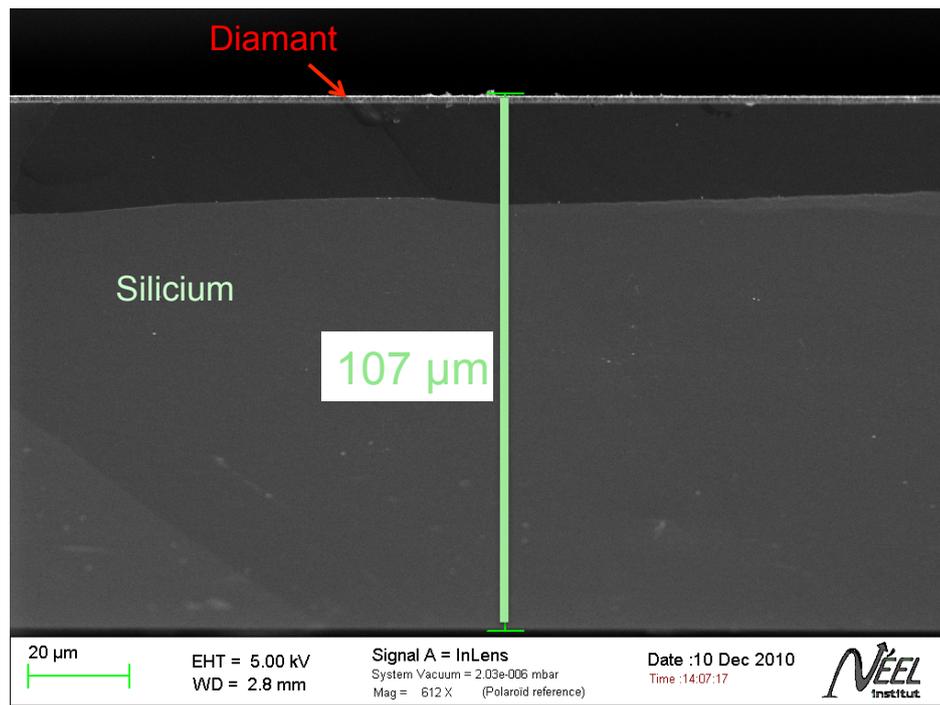


FIGURE 6.6 – Vue en coupe de l'échantillon aminci pour la réalisation d'implant.

### 6.5.2 Implantation

L'implantation a été effectuée au GIN par Antoine Depaulis que j'ai assisté durant l'opération. Les rats de 400g sont anesthésiés avec 180 $\mu\text{l}$  de Xylocaine et 350 $\mu\text{l}$  de ketamine puis placés sur une plateforme stéréotaxique afin de caler la tête. Celle-ci est fermement maintenue par deux pointes introduites dans les conduits auditifs ainsi qu'une lamelle métallique sur laquelle repose la mâchoire du rongeur. Un gel est appliqué sur les yeux du rat afin qu'ils ne se dessèchent pas durant l'opération. Une incision est pratiquée au centre du crâne à l'aide d'un scalpel de façon à faire apparaître la boîte crânienne.

L'ouverture est ensuite ruginée pour dégager la partie à trépaner. L'os est aminci à l'aide d'une fraiseuse jusqu'à atteindre la dure-mère. Des incisions sont faites avec une aiguille pour soulever et enlever la dure-mère. Les implants sont alors déposés sur le cortex du rat, la face diamantée en contact avec le tissu nerveux. L'ouverture est rebouchée avec de la cyanolite en gel. La peau est ensuite recousue par plusieurs points de suture. Les rats ont été implantés 6 mois avant d'être sacrifiés pour analyser les tissus qui ont été en contact avec la surface de diamant.

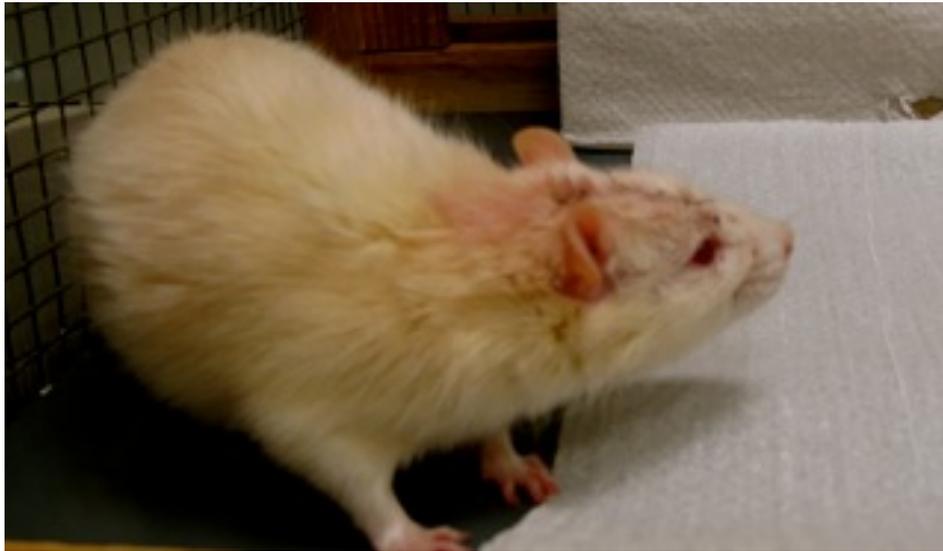


FIGURE 6.7 – Diamea quelques jours après l'implantation.

### 6.5.3 Etude IRM

La figure 6.8 montre les image IRM un mois après implantation du silicium recouvert de diamant. L'implant est visible sur le cortex qui s'est un peu enfoncé sous le poids de ce dernier. Nous pouvons constater néanmoins qu'aucun artefact ne perturbe l'image. Ceci confirme la compatibilité du diamant pour les étude IRM. D'autres résultats sont en cours d'analyse. Ils montrent notamment que l'inflammation due à l'opération chirurgical s'est complètement résorbée au cours des 6 mois d'implantation.

### 6.5.4 Comportement des tissus

Les analyses histologiques sont en cours. Les premiers résultats montrent une réaction modérée des tissus. L'os abimé par la trépanation s'est quant à

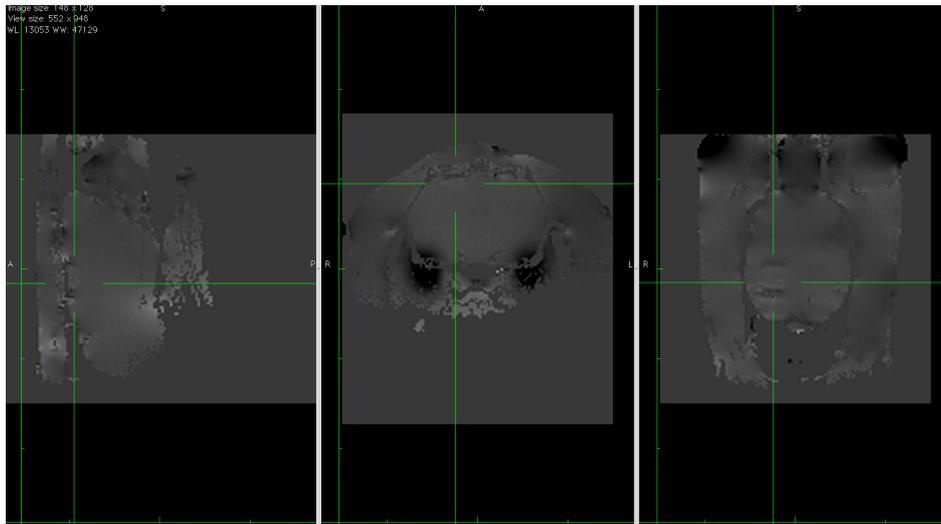


FIGURE 6.8 – Image IRM d’un implant un mois après implantation. La zone implantée est au centre des croix.

lui régénéré comme le montre la figure 6.9. Nous en déduisons que l’implant de diamant ne génère pas de réaction inflammatoire importante empêchant son utilisation dans l’interface neuronale.

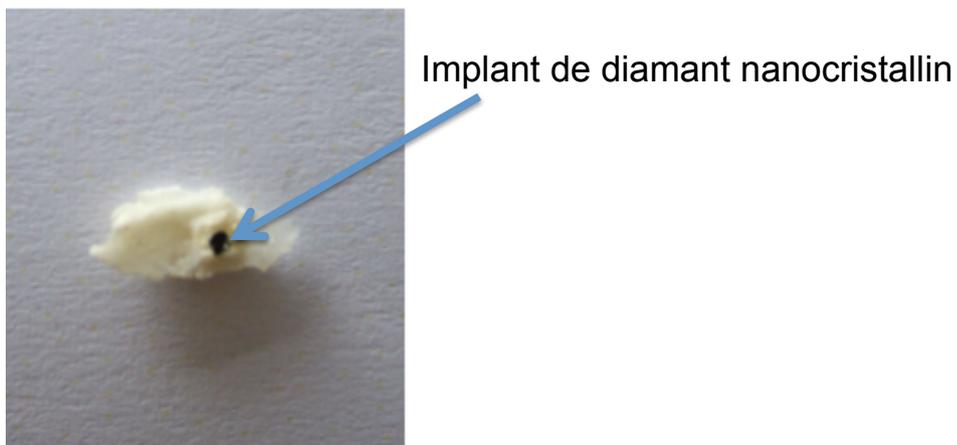


FIGURE 6.9 – Photographie de l’implant de diamant nanocristallin encastré après régénération du tissu osseux de la boîte crânienne.

## 6.6 Conclusion

Les premières cultures in-vitro de diamant et de nanotubes de carbone ont montré qu'il n'était pas possible de faire croître des neurones d'hippocampe de souris sans revêtement de Poly-L-lisine sur les substrats. Ces études sont préliminaires et demandent maintenant de faire l'objet d'analyses plus poussées pour comprendre l'adhésion des neurones sur le diamant et les nanotubes de carbone. Des échantillons ont été implantés sur le cortex de rat. Les études IRM ne décèlent aucun artéfact dû à ces derniers et il semble que la réaction inflammatoire engendrée par les substrats soit faible. Ces résultats sont très prometteurs pour la suite des études d'interface du diamant avec les tissus neuronaux.

# Conclusion et Perspectives

## Conclusion Générale

Ces travaux ont eu pour but la réalisation de matrices de microélectrodes tout diamant et en composites diamant nanocristallin/nanotubes de carbone pour l'interfaçage neuronale. Les premiers enjeux ont été de mettre au point les méthodes d'élaboration de ces deux matériaux. Le premier défi relevé a été la réalisation des couches de diamant isolantes sur substrat de silicium servant de support pour les motifs de diamant dopé. L'optimisation des conditions d'élaboration de ce matériau a tout d'abord permis l'obtention d'un film continu et homogène de résistivité élevée de l'ordre de  $0,2T\Omega.cm$ . Les plots de microélectrodes de diamant dopé devaient simultanément répondre quant à eux aux critères de bonne conductivité électrique et de bonnes propriétés électrochimiques. De bons résultats ont été atteints avec une conductivité électrique de  $100 S.cm^{-1}$  et une constante électrochimique de transfert de charge  $k_0$  de  $0,17cm.s^{-1}$ .

La croissance des nanotubes de carbone a été effectuée et étudiée en détail sur le diamant nanocristallin. Un nouveau type d'accroche des nanotubes sur la surface du diamant a été mis au point pour éviter la dispersion qui dans le cas de la problématique biologique peut conduire à des problèmes de toxicité. Cette technique se base sur la perforation du diamant par des nanoparticules de catalyseurs métalliques qui restent au fond du pore à la fin de la gravure. Ces dernières sont ensuite utilisées pour catalyser la croissance de nanotubes de carbone dont la base est enterrée dans le volume du diamant nanocristallin. Parmi l'ensemble des catalyseurs que nous avons testés, le palladium semble être le plus intéressant. Il offre, en effet, la possibilité d'effectuer des croissances de nanotubes de carbone sur une large gamme de températures mais aussi de graver rapidement le diamant. Cette nouvelle technique d'accrochage améliore simultanément la tenue mécanique des nanotubes de carbone ainsi que le contact électrique avec le diamant conducteur.

Des matrices constituées de 121 microélectrodes tout diamant ont été réalisées selon des procédés de microfabrication photolithographique. Les pistes conductrices en contact avec les plots d'électrodes en diamant dopé sont encapsulées dans du diamant électriquement isolant. L'isolation électrique des pistes a été vérifiée par voltammétrie cyclique. Des dépôts de nanotubes de carbone ont également été implantés à la surface des microélectrodes de diamant. Cette implémentation de la nouvelle technologie d'ancrage s'est traduite par

des modifications des conditions opératoires de la gravure des nanopores dans le diamant. Les études de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées sur ces matériaux, démontrent une forte réduction de l'impédance des plots de microélectrodes par rapport au diamant nu ce qui est certainement intéressant et prometteur pour la détection de signaux neuronaux.

En parallèle de ces études, la biocompatibilité *in-vitro* et *in-vivo* du diamant et des nanotubes de carbone ainsi que leur comptabilité avec l'imagerie IRM sur le petit animal ont été examinées sous l'angle expérimental. Les résultats collectés montrent la possibilité de réaliser la croissance de neurones d'hippocampe de souris sur du diamant ainsi que sur des tapis de nanotubes de carbone. Cette croissance nécessite néanmoins l'adjonction de Poly-L-lysine (PLL) à la surface du matériau. Des études complémentaires doivent maintenant être réalisées pour assurer une bonne reproductibilité des croissances mais aussi tenter de trouver d'autres types de fonctionnalisations de surface pour ne plus utiliser la PLL, susceptible, en effet, de réaliser des dépôts trop épais et donc électriquement isolants. Les analyses IRM préliminaires que nous avons pu réaliser ont montré quant à elle une bonne compatibilité IRM de l'électrode diamant qui, au contraire des métaux, n'interfère ni avec le champ magnétique ni avec les ondes de radiofréquence utilisées dans cette technique.

## Perspectives

Aucune étude statistique des performances électrochimiques des microélectrodes diamant n'a pu être réalisée durant cette thèse. Il serait, en effet, intéressant de connaître la variation des caractéristiques des électrodes sur une matrice de microélectrodes complète mais aussi la reproductibilité des résultats sur plusieurs matrices différentes.

Egalement, la qualité de la gravure localisée sur les électrodes doit être améliorée pour permettre la formation de forêts de nanotubes plus denses et mieux ancrées mécaniquement dans le volume du diamant.

Un travail conséquent reste encore à fournir pour optimiser la croissance de neurones sur le diamant et les tapis de nanotubes. Plusieurs cultures doivent être faites sur des échantillons oxygénés par plasma et non oxygénés afin d'étudier l'influence du caractère hydrophobe des nanotubes de carbone sur le développement de cellules. L'adjonction de poly-L-lysine doit être limitée car elle change certainement les propriétés électriques de l'interface entre les nanotubes (ou le diamant) et les neurones ce qui est de nature à rendre difficile le contact électrique direct.

Des mesures de potentiels d'action doivent être réalisées pour comparer

la sensibilité des microélectrodes de diamant à celles des microélectrodes de diamant recouvertes de nanotubes de carbone. Ceci demandera des analyses du rapport signal sur bruit ainsi que des comparaisons des potentiels seuils de détection. Une équipe de Newcastle est d'ailleurs intéressée pour étudier des tranches de rétines de rats sur les matrices de microélectrodes que nous avons développées.

Une fois ces études réalisées, il serait intéressant d'utiliser ces matrices pour effectuer des croissances de neurones, aussi bien embryonnaires qu'adultes, stimulées par des impulsions électriques. Ces expériences sont intéressantes pour les études de régénération de circuits neuronaux.

Le nouveau composite nanotubes de carbone / diamant doit aussi être implanté *in-vivo* de façon à vérifier que les nanotubes de carbone ne se dispersent pas dans l'organisme lorsqu'ils sont ancrés sur le diamant. Une comparaison entre des potentiels d'action relevés *in-vivo* à l'aide de matrices de microélectrodes de diamant et de microélectrodes recouvertes de nanotubes de carbone serait aussi intéressante pour valider l'adjonction des nanotubes de carbone.



ANNEXE A  
**Annexe1**

---

'Passive' MEAs (continued)	# of electr. R: recording S: stimulation	Device type and electrode materials
<i>L. Giovangrandi</i> <i>G.T.A. Kovacs et al.</i>	36 R,S	Ø 75 or 100 µm electroless Au-plated Ni/Cu electrodes on polyimide (Kapton <sup>®</sup> ) insulated by an acrylic adhesive and polyimide ( <i>Giovangrandi et al.</i> , 2006)
<i>S. Rajaraman</i> <i>M.G. Allen et al.</i>	12 – 13 R (3D) 25 R (spike, 3D) + 25 R (planar)	Laser scribed, electroplated Ni/Cu/Pt-black electrodes (Ø < 10 µm) on a SU-8 microtower (fluidic) structure (< 500 µm height) on perforated fused silica insulated by parylene ( <i>Rajaraman et al.</i> , 2007) 300 – 500 µm high, Ø 50 µm Au/Cr spike-tip or Ø 50 µm Au planar electrodes through metal transfer micromolding (MTM) in PDMS on SU-8, PMMA, or PU carrier with parylene insulator either selectively laser- and globally RIE- (CHF <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> plasma) deinsulated at the electrode sites, or applied during "capping protection" of the electrode sites. Pt-black plating ( <i>Rajaraman et al.</i> , 2011)
<i>J. Held</i> <i>O. Paul et al.</i>	64 S,R	Pt/TiW on < 10 µm high, µm Ø Ag or sub-µm Ø Si (electroporation) microneedles on Si insulated by Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( <i>Held et al.</i> , 2008; <i>Held, Gaspar, et al.</i> , 2010)
<i>S. Eick</i> <i>B. Hofmann</i> <i>A. Offenhäusser</i> <i>B. Wolfrum et al.</i>	64 R,(S) 30 R,(S)	Ø 10 – 100 µm Au/Ti electrodes on glass sputtered with IrO <sub>x</sub> with SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> insulation sandwich ( <i>Eick et al.</i> , 2009) Ø 3-5 µm apertures above Au/Ti electrodes on Si/SiO <sub>2</sub> with a SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> insulator stack ( <i>Hofmann et al.</i> , 2011)
<i>G. Gabriel</i> <i>M. Bongard</i> <i>E. Fernandez</i> <i>R. Villa et al.</i>	16 or 54 R,(S) + 2 GND	Drop cast CNT-decorated Ø 30 - 40 µm Pt/Ti recording and 2500 µm x 1000 µm GND electrodes (hexagonally arranged) on glass insulated by SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( <i>Gabriel et al.</i> , 2009; <i>Bongard et al.</i> , 2010)
<i>A. Hai</i> <i>J. Shappir</i> <i>M. Spira et al.</i>	62 R (3D)	Spine-shaped gold protrusions, electroplated on patterned Cu on glass, insulated by a SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> stack ( <i>Hai et al.</i> , 2009; <i>Hai et al.</i> , 2010)
<i>F.T. Jaber</i> <i>F.H. Labeeda</i> <i>M.P. Hughes</i>	16	40 x 40 µm <sup>2</sup> Au/Ti electrodes on glass and 20 x 20 µm <sup>2</sup> SU-8 microwells and interconnecting micro-trenches; SU-8 insulation layer ( <i>Jaber et al.</i> , 2009)
<i>P. Wei</i> <i>P. Ziaie et al.</i>	4 - 16 (R),S	Ø 250 µm Au-coated nail-head pins and liquid Ga/In (75.5/24.5) tracks in PDMS microchannels ( <i>Wei et al.</i> , 2009; <i>Ziaie</i> , 2009)
Axion BioSystems <i>J. Ross</i> <i>M.G. Allen</i> <i>B. Wheeler et al.</i>	64 R,S + 2 S (6 - 768 R,S)	Ø 30 µm Pt-black or Au/Ti electrodes on glass insulated by SU-8 or SiO <sub>2</sub> ( <i>Ross et al.</i> , 2010)
<i>P.J. Koester</i> <i>S.M. Buehler</i> <i>W. Baumann</i> <i>J. Gimsa et al.</i>	52 R + 2 GND	Ø 35 µm Pt electrodes with interdigitated electrodes and PT1000 T sensor on glass insulated by Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( <i>Koester et al.</i> , 2010)
<i>S.P. Lacour</i> <i>E. Tarte</i> <i>B. Morrison III et al.</i>	20 R,S	30-75 x 100 µm <sup>2</sup> Au/Cr electrodes on deformable polyimide or PDMS with photo-patternable polyimide or PDMS insulator ( <i>Lacour et al.</i> , 2010)
<i>T. Ryyänen</i> <i>J. Lekkala et al.</i>	60 R,(S)	Ø 30 µm Ti electrodes on glass insulated by polystyrene (PS) on hexamethyldisilazane (HMDS) ( <i>Ryyänen et al.</i> , 2010)
<i>W. Tonomura</i> <i>Y. Jimbo</i> <i>S. Konishi et al.</i>	64 R	Electroplated Pt-black on Ø 30 µm Pt/Ti electrodes with Ø 5 or 10 µm substrate through-holes on backside-thinned Si/SiO <sub>2</sub> carrier with microchannels insulated by parylene-C ( <i>Tonomura et al.</i> , 2010)
'Active' MEAs	# of electr. R: recording S: stimulation	Device type and electrode materials
<i>A. Offenhäusser</i> <i>W. Knoll et al.</i>	16 R 64 R	28 x 12 µm <sup>2</sup> and 10 x 4 µm <sup>2</sup> p-channel electrolyte oxide semiconductor FETs (EOSFETs) or Ø 30 - 60 µm extended gate electrode FETs (EGEFETs) insulated by Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( <i>Offenhäusser et al.</i> , 1997; <i>Offenhäusser &amp; Knoll</i> , 2001)

'Active' MEAs (continued)	# of electr. R: recording S: stimulation	Device type and electrode materials
<i>B.D. DeBusschere</i> <i>G.T.A. Kovacs</i>	128 R	2 x 4 arrays of 16 $\times$ 4 $\mu\text{m}$ Au/TiW/Al electrodes on CMOS IC, insulated by $\text{Si}_3\text{N}_4$ (DeBusschere & Kovacs, 2001)
<i>P. Bonifazi</i> <i>M. Hutzler</i> <i>A. Lambacher</i> <i>P. Fromherz et al.</i>	4 - 16,384 R	Electrolyte-oxide semiconductor field-effect transistors (EOSFETs) with $\text{O}$ 4.5 $\mu\text{m}$ charge-sensitive spots at a density of 16000/ $\text{mm}^2$ on silicon chips or multitransistor arrays (MTAs) based on metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET) technology (Bonifazi & Fromherz, 2002; Hutzler <i>et al.</i> , 2006; Lambacher <i>et al.</i> , 2011)
<i>F. Patolskiy</i> <i>B. Timko</i> <i>B. Tian</i> <i>T. Cohen-Karni</i> <i>C. Lieber et al.</i>	$\leq 150$ R,(S)	Straight or kinked, oriented p- and/or n-type $\text{O}$ 20 nm silicon nanowires (SiNW) spanning about 2-5 $\mu\text{m}$ between Ni (source and drain) or Cr/Pd/Cr metal interconnects insulated by $\text{Si}_3\text{N}_4$ or PMMA (Patolskiy <i>et al.</i> , 2006; Tian <i>et al.</i> , 2010)
3Brain <i>K. Imfeld</i> <i>A. Maccione</i> <i>L. Berdondini et al.</i>	4096 R	CMOS APS with 21 x 21 $\mu\text{m}^2$ Al electrodes with optional Au-coating (electroless deposition) (Imfeld <i>et al.</i> , 2007; Berdondini, Imfeld, <i>et al.</i> , 2009)
<i>F. Heer</i> <i>U. Frey</i> <i>A. Hierlemann et al.</i>	128 R,S  126 R,S out of 11,011	8 x 16 array in CMOS technology with shifted $\text{O}$ 10 - 40 (30) $\mu\text{m}$ Pt-black (electrodeposited) on Pt (sputtered) electrodes insulated by an alternating $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ stack (Heer <i>et al.</i> , 2007) 128 x 128 array of $\text{O}$ 7 $\mu\text{m}$ shifted Pt (sputtered) electrodes at a density of 3150/ $\text{mm}^2$ on switch-matrix array in CMOS technology insulated by an alternating $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ stack (Frey <i>et al.</i> , 2010)
<i>J.F. Eschermann</i> <i>S. Ingebrandt</i> <i>A. Offenhäusser et al.</i>	16 R	4 x 4 recording sites each with 6 parallel silicon nanowire (SiNW) FETs with widths of 500 nm and pitch of 200 $\mu\text{m}$ on metalized, doped Si source/drain contacts insulated by $\text{SiO}_2$ (Eschermann <i>et al.</i> , 2009)
<i>T. Pui</i> <i>P. Chen et al.</i>	100 R	100 $\mu\text{m}$ long silicon nanowires (SiNWs) with 30 x 40 $\text{nm}^2$ rectangular cross section attached to Al on Si contact pads insulated by $\text{Si}_3\text{N}_4$ (Pui <i>et al.</i> , 2009)
Z&L Creative Corp.	24 R	CMOS with Au-coated Al electrodes (Xin <i>et al.</i> , 2009)
<b>'Hybrid' MEAs</b>		
<i>J.J. Pancrazio</i> <i>G.T.A. Kovacs</i> <i>A. Stenger et al.</i>	32 R,S + 4 GND	Electrochemically platinized $\text{O}$ 14 $\mu\text{m}$ Au/Cr electrodes on Si/ $\text{SiO}_2$ carrier connected to a CMOS/VLSI amplifier chip, insulated by $\text{Si}_3\text{N}_4$ (Pancrazio <i>et al.</i> , 1998)
Bionas GmbH <i>W. Baumann</i> <i>R. Ehret</i> <i>M. Brischwein</i> <i>B. Wolf et al.</i>		Multiparametric sensor with 6 $\mu\text{m}^2$ CPFET and $\text{O}$ 10 $\mu\text{m}$ Pd or Pt electrodes, ISFET pH electrode, interdigitated impedance electrodes, photodiodes, oxygen and T sensor (Baumann <i>et al.</i> , 1999; Ehret <i>et al.</i> , 2001; Baumann <i>et al.</i> , 2002)
<i>W. Cunningham</i> <i>D. Gunning</i> <i>K. Mathieson</i> <i>A.M. Litke</i> <i>M. Rahman et al.</i>	61 R,S 512 R,S 519 R,S  61 R,S (3D)	$\text{O}$ 2 - 5 $\mu\text{m}$ electroplated Pt electrodes on ITO on glass, insulated by $\text{Si}_3\text{N}_4$ , wire-bonded to ASIC readout & stimulation circuitry (Cunningham <i>et al.</i> , 2001; Mathieson <i>et al.</i> , 2004) Hexagonally arranged, $\leq 200$ $\mu\text{m}$ high, partially hollow W needles with electroplated Pt-tips, insulated by $\text{SiO}_2$ and back-side connected to Al tracks, wire-bonded to ASIC readout & stimulation circuitry (Gunning <i>et al.</i> , 2010)

'Passive' MEAs (continued)	# of electr. R: recording S: stimulation	Device type and electrode materials
<i>L. Giovangrandi</i> <i>G.T.A. Kovacs et al.</i>	36 R,S	Ø 75 or 100 µm electroless Au-plated Ni/Cu electrodes on polyimide (Kapton <sup>®</sup> ) insulated by an acrylic adhesive and polyimide (Giovangrandi <i>et al.</i> , 2006)
<i>S. Rajaraman</i> <i>M.G. Allen et al.</i>	12 – 13 R (3D) 25 R (spike, 3D) + 25 R (planar)	Laser scribed, electroplated Ni/Cu/Pt-black electrodes (Ø < 10 µm) on a SU-8 microtower (fluidic) structure (< 500 µm height) on perforated fused silica insulated by parylene (Rajaraman <i>et al.</i> , 2007) 300 – 500 µm high, Ø 50 µm Au/Cr spike-tip or Ø 50 µm Au planar electrodes through metal transfer micromolding (MTM) in PDMS on SU-8, PMMA, or PU carrier with parylene insulator either selectively laser- and globally RIE- (CHF <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> plasma) deinsulated at the electrode sites, or applied during “capping protection” of the electrode sites. Pt-black plating (Rajaraman <i>et al.</i> , 2011)
<i>J. Held</i> <i>O. Paul et al.</i>	64 S,R	Pt/TiW on < 10 µm high, µm Ø Ag or sub-µm Ø Si (electroporation) microneedles on Si insulated by Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Held <i>et al.</i> , 2008; Held, Gaspar, <i>et al.</i> , 2010)
<i>S. Eick</i> <i>B. Hofmann</i> <i>A. Offenhäusser</i> <i>B. Wolftrum et al.</i>	64 R,(S) 30 R,(S)	Ø 10 – 100 µm Au/Ti electrodes on glass sputtered with IrO <sub>x</sub> with SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> insulation sandwich (Eick <i>et al.</i> , 2009) Ø 3-5 µm apertures above Au/Ti electrodes on Si/SiO <sub>2</sub> with a SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> insulator stack (Hofmann <i>et al.</i> , 2011)
<i>G. Gabriel</i> <i>M. Bongard</i> <i>E. Fernandez</i> <i>R. Villa et al.</i>	16 or 54 R,(S) + 2 GND	Drop cast CNT-decorated Ø 30 - 40 µm Pt/Ti recording and 2500 µm x 1000 µm GND electrodes (hexagonally arranged) on glass insulated by SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Gabriel <i>et al.</i> , 2009; Bongard <i>et al.</i> , 2010)
<i>A. Hai</i> <i>J. Shappir</i> <i>M. Spira et al.</i>	62 R (3D)	Spine-shaped gold protrusions, electroplated on patterned Cu on glass, insulated by a SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> stack (Hai <i>et al.</i> , 2009; Hai <i>et al.</i> , 2010)
<i>F.T. Jaber</i> <i>F.H. Labeeda</i> <i>M.P. Hughes</i>	16	40 x 40 µm <sup>2</sup> Au/Ti electrodes on glass and 20 x 20 µm <sup>2</sup> SU-8 microwells and interconnecting micro-trenches; SU-8 insulation layer (Jaber <i>et al.</i> , 2009)
<i>P. Wei</i> <i>P. Ziaie et al.</i>	4 - 16 (R),S	Ø 250 µm Au-coated nail-head pins and liquid Ga/In (75.5/24.5) tracks in PDMS microchannels (Wei <i>et al.</i> , 2009; Ziaie, 2009)
Axion BioSystems <i>J. Ross</i> <i>M.G. Allen</i> <i>B. Wheeler et al.</i>	64 R,S + 2 S (6 - 768 R,S)	Ø 30 µm Pt-black or Au/Ti electrodes on glass insulated by SU-8 or SiO <sub>2</sub> (Ross <i>et al.</i> , 2010)
<i>P.J. Koester</i> <i>S.M. Buehler</i> <i>W. Baumann</i> <i>J. Gimsa et al.</i>	52 R + 2 GND	Ø 35 µm Pt electrodes with interdigitated electrodes and PT1000 T sensor on glass insulated by Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Koester <i>et al.</i> , 2010)
<i>S.P. Lacour</i> <i>E. Tarte</i> <i>B. Morrison III et al.</i>	20 R,S	30-75 x 100 µm <sup>2</sup> Au/Cr electrodes on deformable polyimide or PDMS with photo-patternable polyimide or PDMS insulator (Lacour <i>et al.</i> , 2010)
<i>T. Ryyänänen</i> <i>J. Lekkala et al.</i>	60 R,(S)	Ø 30 µm Ti electrodes on glass insulated by polystyrene (PS) on hexamethyldisilazane (HMDS) (Ryyänänen <i>et al.</i> , 2010)
<i>W. Tonomura</i> <i>Y. Jimbo</i> <i>S. Konishi et al.</i>	64 R	Electroplated Pt-black on Ø 30 µm Pt/Ti electrodes with Ø 5 or 10 µm substrate through-holes on backside-thinned Si/SiO <sub>2</sub> carrier with microchannels insulated by parylene-C (Tonomura <i>et al.</i> , 2010)
'Active' MEAs	# of electr. R: recording S: stimulation	Device type and electrode materials
<i>A. Offenhäusser</i> <i>W. Knoll et al.</i>	16 R 64 R	28 x 12 µm <sup>2</sup> and 10 x 4 µm <sup>2</sup> p-channel electrolyte oxide semiconductor FETs (EOSFETs) or Ø 30 - 60 µm extended gate electrode FETs (EGEFETs) insulated by Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Offenhäusser <i>et al.</i> , 1997; Offenhäusser & Knoll, 2001)

'Passive' MEAs	# of electr. <i>R: recording</i> <i>S: stimulation</i>	Device type and electrode materials
<i>C.A. Thomas et al.</i>	30	Two rows of 7 $\mu\text{m}^2$ electroplated Pt on Au/Ni electrodes on glass, insulated by photoresist (Thomas <i>et al.</i> , 1972)
<i>G. Gross et al.</i>	36 R,S 64 R,S	$\text{O}$ 10 $\mu\text{m}$ Au-coated ITO tracks on glass, insulated with a thermosetting polymer (Gross <i>et al.</i> , 1977; Gross <i>et al.</i> , 1985)
<i>J. Pine</i>	32 R,S	Two rows of sixteen 10 $\mu\text{m}^2$ electrodeposited Pt electrodes on Au tracks on glass, insulated by $\text{SiO}_2$ (Pine, 1980)



# Bibliographie

- [1] Rubia van den Brand, Janine Heutschi, Quentin Barraud, Jack DiGiovanna, Kay Bartholdi, and Michèle Huerlimann et al. Restoring voluntary control of locomotion after paralyzing spinal cord injury. *Science*, 336 :1182–1185, 2012. (Cité en page ix.)
- [2] N. Dominici, U. Keller, H. Vallery, L. Friedli, and R. Van Den Brand et al. Versatile robotic interface to evaluate, enable and train locomotion and balance after neuromotor disorders. *Nature Medecine*, 2012. (Cité en page ix.)
- [3] A. Volta. *Schriften über die thierische elektrizität*. Johann Mayer, 1793. (Cité en page 2.)
- [4] E.D Adrian. The basis of sensation. *British Medical Journal*, 1954. (Cité en page 2.)
- [5] Hamill OP, Marty A, and Neher E et al. Improved patch-clamp techniques for highresolution current recording from cells and cell-free membrane patches. *Pflug. Arch.*, 391 :58–100, 1981. (Cité en page 2.)
- [6] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2007-2008. (Cité en page 6.)
- [7] Benabid AL, Pollak P, Gervason C, and et al. Long-term suppression of tremor by chronic stimulation of the ventral intermediate thalamic nucleus. *Lancet*, 337 :403–406, 1991. (Cité en page 6.)
- [8] Marwan I. Hariz, Patric Blomstedt, and Ludvic Zrinzo. Deep brain stimulation between 1947 and 1987 : the untold story. *Neurosurgical Focus*, 29(2) :E1, 2010. (Cité en page 6.)
- [9] M M Lanotte, M Rizzone, B Bergamasco, and et al. Deep brain stimulation of the subthalamic nucleus : anatomical, neurophysiological, and outcome correlations with the effects of stimulation. *J Neurol Neurosurg Psychiatry*, 72 :53–58, 2002. (Cité en page 6.)
- [10] Volker Sturm, Doris Lenartz, Athanasios Koulousakis, Harald Treuer, Karl Herholz c, Johannes Christian Klein, and Joachim Klosterkötter and. The nucleus accumbens : a target for deep brain stimulation in obsessive ?compulsive- and anxiety-disorders. *Journal of Chemical Neuroanatomy*, 26 :293–299, 2003. (Cité en page 6.)
- [11] Kennedy S, Giacobbe P, Rizvi S, Placenza F Nishikawa Y, Mayberg H, and Lozano A. Deep brain stimulation for treatment-resistant depression : Follow-up after 3 to 6 years. *American Journal of Psychiatry*, 168(5) :502–510, 2011. (Cité en page 6.)

- [12] Edward D. Keefer, Barry R. Botterman, Mario I. Romero, Andrew F. Rossi, and Guenter W. Gross. Carbon nanotube coating improves neuronal recordings. *Acta Neurochir Suppl*, 106 :337–341, 2010. (Cité en pages 6, 7 et 23.)
- [13] Angelica Perez Fornos. *Minimum requirements for a retinal prosthesis to restore useful vision*. PhD thesis, Université de Genève, 2006. (Cité en page 6.)
- [14] Céline Moulin. *Contribution à l'étude et à la réalisation d'un système électronique de mesure et excitation de tissu nerveux à matrice de microélectrodes*. PhD thesis, INSA lyon, 2006. (Cité en page 7.)
- [15] Axel Blau. *Applied Biomedical Engineering*. InTech, 2011. (Cité en page 8.)
- [16] G. Gabriel, R. Gómez-Martínez, and R. Villal. Interface impedance improvement with carbon nanotubes. *IFMBE Proceedings*, 17 :296–299, 2007. (Cité en page 10.)
- [17] Persson J, Danielsen N, and Wallman L. Porous silicon as a neural electrode material. *J Biomater Sci Polym*, 18 :1301–1308, 2007. (Cité en page 10.)
- [18] Davies G. and Evans T. Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure. *Proc.R.Soc.London*, 328(1574) :413–427, 1972. (Cité en page 12.)
- [19] Christopher M. Breeding and James E. Shigley. The type classification system of diamond its importance in gemology. *Gems and Gemology*, 45(2) :96–111, 2009. (Cité en page 12.)
- [20] Growth, characterization and device development in monocrystalline diamond films. Technical report, 1993. (Cité en page 13.)
- [21] J.J Gracio, Q.H Fan, and J C Madaleno. Diamond growth by chemical vapour deposition. *J. Phys. D : Appl. Phys*, 43, 2010. (Cité en pages 13 et 16.)
- [22] Stephen J. Harris and D. G. Goodwin. Growth on the reconstructed diamond (100) surface. *J. Phys. Chem.*, 97 :23–28, 1993. (Cité en page 14.)
- [23] Toshihiro Fujii and Michael Kareev. Mass spectrometric studies of a  $CH_4/H_2$  microwave plasma under diamond deposition conditions. *J. App. Phys*, 89(5) :2543–2546, 2001. (Cité en pages 14 et 15.)
- [24] P-N Volpe, J. Pernot, P. Muret, and F. Omnès. High hole mobility in boron doped diamond for power device applications. *Applied Physics Letters*, 94(9), 2009. (Cité en page 15.)

- [25] Christoph E Nebel, Bohuslav Rezek, Dongchan Shin, Hiroshi Uetsuka, and Nianjun Yang. Diamond for bio-sensor applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(20) :6443, 2007. (Cité en pages 16, 17 et 143.)
- [26] P-N Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnès, T. Teraji, and F. Jomard et al. High breakdown voltage schottky diodes synthesized on p-type cvd diamond layer. *Phys. stat.sol*, 207(9) :2088–2092, 2010. (Cité en pages 17 et 69.)
- [27] Sebastien Ruffinatto. *Le diamant pour la bioélectronique : De la fonctionnalisation chimique à la modification physique par des nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2012. (Cité en pages 17, 69, 77, 78, 100 et 112.)
- [28] P. Bergonzo, A. Bongrain, E. Scorsone, A. Bendali, L. Rousseau, and G. Lissorgues et al. 3d shaped mechanically flexible diamond microelectrode arrays for eye implant applications : The medinas project. *IRBM*, 45(32) :91–94, 2011. (Cité en page 18.)
- [29] P. Bergonzo, A. Bongrain, E. Scorsone, A. Bendali, L. Rousseau, and G. Lissorgues et al. Diamond-on-polymer microelectrode arrays fabricated using a chemical release transfer process. *Micromechanical Systems*, 20(4) :867–875, 2011. (Cité en page 18.)
- [30] Michael W. Varney, Dean M. Aslam, Abed Janoudi, Ho-Yin Chan, and Donna H. Wang. Polycrystalline-diamond mems biosensors including neural microelectrode-arrays. *Biosensors*, 1 :118–113, 2011. (Cité en page 18.)
- [31] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich. About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate. *Zurn. Fisic. Chim*, 26 :88–95, 1952. (Cité en page 18.)
- [32] S Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, 1991. (Cité en pages 18 et 21.)
- [33] M.S. Dresselhaus, R Saito G Dresselhaus, and A Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 :47–99, 2005. (Cité en pages 20 et 86.)
- [34] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, and Smalley RE. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett*, 249 :49–54, 1995. (Cité en page 21.)
- [35] Daisuke Takagi, Yoshihiro Kobayashi, and Yoshikazu Homma. Carbon nanotube growth from diamond. *J. Am. Chem. Soc*, 131(20), 2009. (Cité en page 21.)

- [36] Mukul Kumar and Yoshinori Ando. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes : A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 :3739–3758, 2010. (Cité en pages 21 et 22.)
- [37] C. Biale, V. Mussi, U. Valbusa, S. Visentin, G. Viscardi, N. Barbero, N. Pedemonte, and L. Galiotta. Carbon nanotubes for targeted drug delivery. In *Nanotechnology, 2009. IEEE-NANO 2009. 9th IEEE Conference on*, pages 644–646, july 2009. (Cité en page 23.)
- [38] Wuxu Zhang, Zhenzhong Zhang, and Yingge Zhang. The application of carbon nanotubes in target drug delivery systems for cancer therapies. *JNanoscale Research Letters 2011.*, 6, 2011. (Cité en page 23.)
- [39] Anurat Wisitsoraat, Chanpen Karuwan, Krongkamol Wong-ek, Ditsayut Phokharatkul, Pornpimol Sritongkham, and Adisorn Tuantranont. High sensitivity electrochemical cholesterol sensor utilizing a vertically aligned carbon nanotube electrode with electropolymerized enzyme immobilization. *Sensors.*, 9 :8658–8668, 2009. (Cité en page 23.)
- [40] Mattson M, Haddon R, and Rao A. Molecular fonctionnalization of carbon nanotubes and use as substrates for neuronla growth. *Journal of molecular neuroscience.*, 14(3) :175–182, 2000. (Cité en page 23.)
- [41] Hui Hu, Yingchun Ni, Robert C.Haddon Vedrana Montana, and Vladimir Prapura. Chemically functionalized carbon nanotubes as substrates for neural growth. *Nano Letters*, 4(3) :507–511, 2004. (Cité en page 23.)
- [42] B.S Harrison and A. Atala. Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials*, 28 :344–353, 2007. (Cité en page 23.)
- [43] M.Guiliano, M. Prato, and L. Ballerini. Nanomaterial/ neuronal hybrid system for functinal recovery of the cns. *Drug Discov. Today : Disease Models*, 2008. (Cité en page 23.)
- [44] Erik B. Malarkey and Vladimir Prapura. Carbon nanotubes in neuroscience. *Acta Neurochir Suppl*, 106 :337–341, 2010. (Cité en page 23.)
- [45] Gytis Baranauskas, Emma Maggiolini, Elisa Castagnola, Alberto Ansaldo, Alberto Mazzoni, Gian Nicola Angtozi, and Alessandro Vato et al. Carbon nanotube composite coating of neural microelectrodes preferebially improves the multiunit signal to noise ratio. *J. Neural Eng*, 8, 2011. (Cité en page 23.)
- [46] Andrea Mazzatenta, Michele Giugliano, Stephane Campidelli, Luca Gambazzi, Luca Businaro, Henry Makram, Maurizio Prato, and Laura Ballerini. Interfacing neurons with carbon nanotubes : Electrical signal transfer and synaptic stimulation in cultured brain circuits. *The Journal of Neuroscience*, 27 :6931–6936, 2007. (Cité en page 23.)

- [47] Viviana Lovat, Davide Pantarotto, Laura Lagostena, Baebara Cacciari, Micaela Grandolfo, and Massimo Righi et al. Carbon nanotube substrates boost neuronal electrical signaling. *Nano letters*, 5(6) :1107–1110, 2005. (Cité en page 23.)
- [48] Giada Cellot, Emanuele Cilia, Sara Cipollone, Vladimir Rancic, Antonella Sucapane, Silvia Giordani, Luca Gambazzi, Henry Markram, Micaela Grandolfo, Denis Scaini, Fabrizio Giordani, Loredana Casalis, Maurozio Prato, Michele Giugliano, and Laura Ballerini. Carbon nanotubes might improve neuronal performance by favouring electrical shortcuts. *Acta Neurochir Suppl*, 4 :126–133, 2009. (Cité en page 23.)
- [49] M.Shein, A. Greenbaum, T.Gabay, R. Sorokin, M.David-Pur, E. Ben-Jacob, and Y. Hanein. Engineered neuronal circuits shaped and interfaced with carbon nanotube microelectrode arrays. *Biomed Microdevices*, 8, 2008. (Cité en page 23.)
- [50] Yung-Chan Chen, Hui-Lin Hsu, Yu-Tao Lee, Huan-Chieh Su, Shiang-Jie Yen, and Chang-Hsiao Chen et al. An active, flexible carbon nanotube microelectrode array for recording electrocotrigrams. *J.Neural Eng*, 8, 2011. (Cité en page 23.)
- [51] F. Sauter-Starace, O. Bibari, F. Berger, P. Caillat, and A.L. Benabid. Ecog recordings of a non-human primate using carbon nanotubes electrodes on a flexible polyimide implant. In *Neural Engineering, 2009. NER '09. 4th International IEEE/EMBS Conference on*, pages 112 – 115, 29 2009-may 2 2009. (Cité en page 23.)
- [52] E. Flahaut, M.C. Durrieu, M. Remy-Zolghadri, R. Bareille, and Ch. Baquey. Investigation of the cytotoxicity of ccvd carbon nanotubes towards human umbilical vein endothelial cells. *Carbon*, 44(6) :1093 – 1099, 2006. (Cité en page 23.)
- [53] Chiu wing Lam, John T. James, Richard McCluskey, Sivaram Arepalli, and Robert L. Hunter. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. *Critical Reviews in Toxicology*, 36 :189–217, 2006. (Cité en page 23.)
- [54] Poland CA, Duffin R, Kinloch I, Maynard A, and Wallaceet WAH et al. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 3 :423–428, 2008. (Cité en page 23.)
- [55] Nagai H and Toyokuni S. Biopersistent fiber-induced inflammation and carcinogenesis : Lessons learned from asbestos toward safety of fibrous nanomaterials. *Arch Biochem Biophys*, 502 :1–7, 2010. (Cité en page 23.)

- [56] Yan L, Zhao F, Li S, Hu Z, and Zhao Y. Low-toxic and safe nanomaterials by surface-chemical design, carbon nanotubes, fullerenes, metallofullerenes, and graphenes. *Nanoscale*, 3(2) :362–382, 2010. (Cité en page 23.)
- [57] Fenoglio I, Aldieri E, Gazzano E, Cesano F, Colonna M, and Scarano D et al. Thickness of multiwalled carbon nanotubes affects their lung toxicity. *Chem Res Toxicol.*, 25(1) :74–82, 2012. (Cité en page 23.)
- [58] Minnikanti S and Peixoto N. *Carbon nanotube applications on electron devices*, pages 143–168. InTech, 2011. (Cité en page 24.)
- [59] Zhang J, Wang X, Yang W, Yu W, Feng T, and Li Q et al. Interaction between carbon nanotubes and substrate and its implication on field emission mechanism. *CARBON*, 44(3) :418–422, 2006. (Cité en page 24.)
- [60] Lim S, Choi H, Jeong H, Song Y and Kim G, Jung K, and Lee Y. A strategy for forming robust adhesion with the substrate in a carbon-nanotube field emission array. *CARBON*, 44(13) :2809–2815, 2006. (Cité en page 24.)
- [61] Sung W, Lee S, Kim W, Ok J, Lee H, and Kim Y et al. New approach to enhance adhesion between carbon nanotube emitters and substrate by the combination of electrophoresis and successive electroplating. *Diam and Relat Mater*, 17 :1003–1007, 2008. (Cité en page 24.)
- [62] Choi WB, Chung DS, Kang JH, Kim HY, Jin YW, and Han IT. Fully sealed, high brightness carbon nanotubes field emission display. *Appl Phys Lett*, 75 :3129–3131, 1999. (Cité en page 24.)
- [63] Su HC, Chen CH, Chen YC, Yao DJ, Chen H, and Chang YC et al. Improving the adhesion of carbon nanotubes to a substrate using microwave treatment. *CARBON*, 48 :805–812, 2010. (Cité en page 24.)
- [64] A. M. Bonnot, B. S. Mathis, and S. Moulin. Investigation of the growth kinetics of low pressure diamond films by in situ elastic scattering of light and reflectivity. *Appl. Phys. Lett*, 63 :1754–1756, 1993. (Cité en page 28.)
- [65] F. Bénédic, P. Bruno, and Ph. Pigeat. Real-time optical monitoring of thin film growth by in situ pyrometry through multiple layers and effective media approximation modeling. *App. Phys. Lett*, 90, 2007. (Cité en pages 33 et 34.)
- [66] Parajón-Costa B. S., Wagner C. C, and Baran E. J. Vibrational spectra and electrochemical behavior of bispicolate copper(ii). *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 92, 2004. (Cité en page 38.)
- [67] Stanley Pons and M. Fleischmann. *The Behavior of Microdisk and Microring Electrodes. Mass Transport to the Disk in the Unsteady State :*

- A.C. Electrochemistry*. Defense Technical Information Center, 1988. (Cité en pages 37 et 40.)
- [68] Stanley Bruckenstein and Jolanta Janiszewska. Diffusion currents to (ultra)microelectrodes of various geometries ellipsoids, spheroids and elliptical disks? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538-539 :3–12, 2002. (Cité en page 39.)
- [69] Fleischmann, Pons, Rolinson, and Schimdt. *Ultramicroelectrodes*. Datathec Systems, Inc, 1988. (Cité en page 40.)
- [70] Emilie Vanhove. *Electrode en diamant B-NCD; Optimisation du matériau pour la stabilisation d’une réactivité élevée*. PhD thesis, Ecole nationale des mines de Paris, 2010. (Cité en pages 40, 76 et 78.)
- [71] O.A. Willimas, M.Nesladek, M.Daenen, S.Michealson, A.Hoffman, E.Osawa, K.Haenen, and R.B.Jackman. Growth, electronic properties and application of nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, 103, 2008. (Cité en page 46.)
- [72] Takeshi Tachibana, Yoshihiro Yokota, Kazushi Hayashi, Koichi Miyata, Koji Kobashi, and Yoshihiro Shintani. Parametric study of bias-enhanced nucleation of diamond on platinum in microwave plasma. *Diamond and Related Materials*, 9 :251–255, 2000. (Cité en page 46.)
- [73] A. Chavanne, J. Barjon, B. Vilquin, J. Arabski, and J.C. Arnault. Surface investigations on different nucleation pathways for diamond heteroepitaxial growth on iridium. *Diamond and Related Materials*, 22 :52–58, 2012. (Cité en page 46.)
- [74] Whitfield MD, Savage JA, and Jackman RB. Nucleation and growth of diamond films on single crystal and polycrystalline tungsten substrates. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 9 :262 – 268, 2000. (Cité en page 46.)
- [75] Yoon-Kee Kim, Young-Soo Han, and Jai-Young Lee. The effects of a negative bias on the nucleation of oriented diamond. *Diamond and Related Materials*, 7, 1998. (Cité en page 46.)
- [76] Y.K. Kim, K.H Lee, M.J Lee, and J.Y. Lee. The nucleation of highly orientated diamond on silicon using a negative bias. *Thin Solid Films*, 341 :211–215, 1999. (Cité en page 46.)
- [77] S. Saada, J.C. Arnault, N.Tranchant, M. Bonnauron, and P. Bergonzo. Study of the CVD process sequences for an improved control of the bias enhanced nucleation step on silicon. *physica status solidi (a)*, 204 :2854–2859, 2007. (Cité en page 46.)
- [78] B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, and J.T. Glass. Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by in vacuo surface

- analysis and transmission electron microscopy. *Physical Review Letter B*, 45(19), 1992. (Cité en page 47.)
- [79] S. Barrat, S., I. Dieguez, and E. Nauer-Grosse. Diamond deposition by chemical vapor deposition process : Study of the bias enhanced nucleation step. *Journal of Applied Physics*, 84(4) :1870–1880, 1998. (Cité en pages 47, 51 et 52.)
- [80] Cyril Sarrieu, Elizabeth Bauer-Grosse, and S. Barrat. influence of silicon carbide interlayer evolution on diamond heteroepitaxy during bias enhanced nucleation on silicon substrates. *Diamond and Related Materials*, 20(8) :1246 – 1249, 2011. (Cité en page 47.)
- [81] S.T. Lee, H.Y. Peng, X.T. Zhou, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, and Y. Lifshitz. A nucleation site nad mechanism leating to epitaxial growth of diamond films. *Science*, 287 :104–106, 2000. (Cité en page 48.)
- [82] C.X Wang and GW. Yang. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanosale. *Material Science an Engineering*, R 49 :157–202, 2005. (Cité en pages 48 et 49.)
- [83] Y.K. Liu, P.L. Tso, I. N. Lin, and Y. Tzeng Y.C. Chen. Comparative study of nucleation processes for the growth of nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 15 :234–238, 2006. (Cité en page 50.)
- [84] Yuefei Ma, Tkaaki Tsurumi, Noriaki Shinoda, and Osamu Fukunaga. Effect of the bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma cvd. *Diamond and Related Materials*, 4 :1325–1330, 1995. (Cité en page 51.)
- [85] J. Gerber, S. Sattel, H. Ehrhardt and J. Robertson, and P. Wurzinger et al. Investigation of bias enhanced nucleation of diamond on silicon. *Journal of Applied Physic*, 79 :4388–4396, 1996. (Cité en page 51.)
- [86] Yuefei Ma, Takaaki Tsurumi, Noriaki Shinoda, and Osamu Fukunaga. Effect of bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma cvd. *Diamond and Related Materials*, 4, 1995. (Cité en page 52.)
- [87] J. C. Arnault, L. Demuynck, C. Speisser, and F. Le Normand. Mechanisms of cvd diamond nucleation and growth on mechanically scratched si(100) surfaces. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 11 :327–343, 1999. (Cité en page 54.)
- [88] E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, and P. Bergonzo. Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *J. App. Phys*, 106, 2009. (Cité en page 54.)
- [89] M. Daenen, O. A. Williams, J. D’Haen, K. Haenen, and M. Nesl dek. Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films

- on various substrates. *Phys Stat Sol*, 203 :3005–3010, 2006. (Cité en page 54.)
- [90] Y.D Chang, A.P Chiu, W.F. Pong, and M. H Tsia et al. Electronic properties of the diamond films with nitrogen impurities : An x-ray absorption and photoemission spectroscopy study. *App.Phys.Lett*, 77, 2000. (Cité en page 56.)
- [91] F.Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, and A. Giquel. Microwave engineering of plasma-assisted cvd reactors for diamond deposition. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21, 2009. (Cité en pages 58 et 60.)
- [92] S. Praver, K.W. Nugent, D.N Jamieson, J.O Orwa, L.A Bursill, and J.L Peng. The raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*, 332 :93–97, 2000. (Cité en page 59.)
- [93] A.C. Ferrari and J.Robertson. Origin of the  $1150\text{ cm}^{-1}$  raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review Letter B*, 63, 2001. (Cité en page 59.)
- [94] Armin Kriele, Oliver A. Williams, Marco Wolfer, Jakob J. Hees, Waldemar Smirnov, and Christoph E. Nebel. Formation of nano-pores in nano-crystalline diamond films. *chem phys lett*, 507, 2011. (Cité en page 61.)
- [95] Ghislain Bugnicourt. *Adhésion, croissance et polarisation de neurones sur substrats micro- et nano-structurés*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2011. (Cité en page 63.)
- [96] Haitao Ye and Richard B. Jackman. Spectroscopic impedance study of nanocrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 94(12) :7878–7882, 2003. (Cité en page 65.)
- [97] M. Lions, S. Saada, B. Bazin, M.A. Pinault, F. Jomard an F. A, O. Faynot, and P. Bergonzo. Extreme insulating ultrathin diamond films for sod applications : From coalescence modelling to synthesis. *Diamond and Related Materials*, 19 :413–417, 2010. (Cité en page 65.)
- [98] Mose Bevilacqua, Naili Tumilty, Chiranjib Mitra, Haitao Ye, Tatayana Fayfelson, James E. Butler, and Richard B. Jackman. Nanocrystalline diamond as an electronic material : An impedance spectroscopic and hall effect measurement study. *Journal of Applied Physics*, 107, 2010. (Cité en page 68.)
- [99] F. Pruvost and A. Deneuve. Analysis of the fano in diamond. *Diam Relat Mater*, 10 :531–535, 2001. (Cité en page 70.)
- [100] Slimane Ghodbane. *Réalisation, étude et optimisation de couches minces de diamant dopées au bore en vue de leur utilisation comme électrodes*

- pour la réduction des nitrates*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2007. (Cité en pages 71 et 72.)
- [101] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, and K.N. Rosser. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, 17 :105–117, 2008. (Cité en page 72.)
- [102] S. Ghodbane, F. Omnès, and C. Agnès. A cathodoluminescence study of (111)-homoépitaxial diamond films. *Diam Relat Mater*, 19 :273–278, 2010. (Cité en page 74.)
- [103] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl. Oriented cvd diamond films : twin formation, structure and morphology. *Diamond and Related Materials*, 3(4-6) :373–381, 1994. (Cité en page 75.)
- [104] Charles AGNES. *Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique : Bi-compatibilité et fonctionnalisation*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2009. (Cité en page 77.)
- [105] C. Levy Clement. *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, 2005. (Cité en page 77.)
- [106] Niall Tumilty, Lesya Kasharina, Tatiana Prokhoda, Boris Sinelnikov, and Richard B. Jackman. Synthesis of carbon nanotubes on single crystal diamond. *Carbon*, 48(11) :3027 – 3032, 2010. (Cité en page 82.)
- [107] Cheol Jin Lee, Jeunghye, and Jeong A Yu. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett*, 360 :250–255, 2002. (Cité en page 83.)
- [108] Daisuke Takagi, Yoshihiro Kobayashi, and Yoshikazu Homma. Carbon nanotube growth from diamond. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(20) :6922–6923, 2009. (Cité en page 83.)
- [109] Caroline M. Whelan Santiago Esconjauregui. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *Carbon*, (3) :659–669. (Cité en page 83.)
- [110] Wei-Qiao Deng, Xin Xu, and William A. Goddard. A two-stage mechanism of bimetallic catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 4(12). (Cité en page 83.)
- [111] Kukovitsy EF, L'vov SG, Sainov NA, Shustov VA, and Chernozatonskii LA. Correlation between metal catalyst particle and carbon nanotube growth. *Chem Phys Lett*, 355 :497–503, 2002. (Cité en page 83.)
- [112] Nasibulin AG, Pikhista PV, Jiang H, Kauppinen, and EI. Correlation between catalyst particle and single waled nanotube diameters. *CARBON*, 43 :2251–2257, 2005. (Cité en page 83.)

- [113] Heise HM, Kuckuk R, Ojha AK, Svrivastava A, Svrivastava V, and Asthana BP. Characterization of carbonaceous materials using raman spectroscopy : a comparison of carbon nanotube filters, single and multi-walled nanotubes, graphitized porous carbon and graphite. *J.Raman Spectroscopy*, 40 :344–353, 2009. (Cité en pages 86 et 87.)
- [114] S. Decossas, G. Cappello, G. Poignant, L. Patrone, A. M. Bonnot, F. Comin, and J. Chevrier. Interaction force between carbon nanotubes and an afm tip. *Europhys. Lett.*, 53, 2001. (Cité en page 90.)
- [115] Sébastien Decossas. *Nanotribologie par microscopie à force atomique sur les nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2001. (Cité en page 90.)
- [116] Aracely Rocha, Kuihuan Jian, Gladys Ko, and Hong Liang. Neuron adhesion and strengthening. *App.Phys.Lett*, 108, 2010. (Cité en page 92.)
- [117] Ohashi T, Sugimoto W, and Takasu Y. Catalytic etching of 100-oriented diamond coating with fe, co, ni and pt nanoparticles under hydrogen. *Diam Relat Mater*, 20 :1165–1170, 2001. (Cité en page 93.)
- [118] Konishi S, Ohashi T, Sugimoto W, and Takasu Y. Effect of the crystal plane on the catalytic etching behavior crystallites by cobalt nanoparticles. *Chem Lett*, 20 :1216–1217, 2006. (Cité en page 93.)
- [119] Smirnov W, Hess JJ, Brink D, Sebert WM, Kriele A, and Williams OA et al. Anisotropic etching of diamond by molten ni particles. *Appl Phys Lett*, 2010. (Cité en page 94.)
- [120] M.Singleton and P.Nash. The c-ni system. *Buletin of Alloy Phase Diagrams*, 10 :121–126, 1989. (Cité en page 95.)
- [121] G. L. Selman P. J. Ellison and A. s. Darling. Carbon in platinum and palladium. *Platinum metals review*, 14 :14–20, 1970. (Cité en page 95.)
- [122] S.Iijima, C.Barbec, A. Maiti, and J. Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J.Chem.Phys*, 104(5), 1996. (Cité en page 103.)
- [123] Mukul Kumar. *Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism*. InTech, 2011. (Cité en page 103.)
- [124] S.P. Chai, S.H.S. Zein, and A.R. Mohamed. *A Review on Carbon Nanotubes Production via Catalytic Methane Decomposition*. 2004. (Cité en pages 103 et 140.)
- [125] Yan Y Huang, Tuomas P. J. Knowles, and Eugene M. Terentjev. Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission. *Advanced Materials*, 21 :3945–3948, 2009. (Cité en page 108.)

- [126] Atsushi Hirata and Nobuaki Yoshioka. Sliding friction properties of carbon nanotube coatings deposited by microwave plasma chemical vapor deposition. *Tribology International*, 2004. (Cité en page 109.)
- [127] J.Lievonen and M. Ahlskog. Lateral force microscopy of multiwalled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, 2009. (Cité en page 109.)
- [128] L. Marty, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier, and A.M. Bonnot. Schottky barriers and coulomb blockade in self assembled single walled carbon nanotubes fetss. *Nano. Lett.*, 3 :1115, 2003. (Cité en page 115.)
- [129] D. Roy, Z. H. Barber, and T. W. Clyne. Strain gradients along the growth direction in thin diamond film deposited on silicon wafer. *Journal of Applied Physics*, 94(1) :136–139, July 2003. (Cité en page 122.)
- [130] R. Haubner, A. Lindlbauer, and B. Lux. Diamond deposition on chromium, cobalt and nickel substrates by microwave plasma chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 2(12) :1505 – 1515, 1993. (Cité en page 128.)
- [131] J.S Judge. A study of the dissolution of sio2 in acidic fluoride solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 118(11) :1772, 1971. (Cité en page 129.)
- [132] Raphael Kiran, Lionel Rousseau, Gaëlle Lissorgues, Emmanuel Scorsone, Alexandre Bongrain, Blaise Yvert, Serge Picaud, Pascal Mailley, and Philippe Bergonzo. Multichannel boron doped nanocrystalline diamond ultramicroelectrode arrays : Design, fabrication and characterization. *Sensors*, 12 :7669, 2012. (Cité en page 143.)
- [133] Erix Michael Hudak. *Electrochemical evaluation of platinum and diamond electrode for neural stimulation*. PhD thesis, Case Western reserve University, 2011. (Cité en page 143.)
- [134] J. M. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, and P. M. Ajayan. Fast electron transfer kinetics on multiwalled carbon nanotube microbundle electrodes. *Nanoletters*, 1(2) :87–91, 2001. (Cité en page 151.)
- [135] John F. Schenck. The role of magnetic susceptibility in magnetic resonance imaging : Mri magnetic compatibility of the first and second kinds. *Med Phys*, 23(6), 1996. (Cité en page 156.)
- [136] K. Goslin and G. Banker. Experimental observations on the development of polarity by hip- pocampal neurons in culture. *The Journal of cell biology*, 108(4) :1507, 1989. (Cité en page 157.)

---

### **Résumé :**

Les matrices de microélectrodes sont des puissants outils de recherche pour les neurosciences. Elles sont utilisées aussi bien pour les études fondamentales de la compréhension des échanges d'informations aux seins de réseaux neuronaux que pour la réalisation de neuroprothèses. L'optimisation de ces systèmes demande la mise au point de microélectrodes biocompatibles et de faible impédance. Les nanotubes de carbone et le diamant sont deux matériaux actuellement utilisés pour atteindre ces objectifs. Dans ces travaux de thèses ces derniers sont couplés pour bénéficier de leur excellentes propriétés respectives. Ce travail se divise en trois grands axes. Le premier consiste à développer une nouvelle méthode d'ancrage des nanotubes de carbone en enterrant leur base dans du diamant nanocristallin. Ce fort ancrage a pour but d'éviter toute dispersion des nanotubes pouvant conduire à des problèmes de toxicité et d'améliorer l'interface électronique entre les deux matériaux. Deuxièmement, des matrices de microélectrodes entièrement constituées de diamant ont été réalisées. Leurs propriétés électrochimiques ont été comparées à celle de microélectrodes recouvertes de nanotubes. Enfin des études préliminaires de la biocompatibilité du diamant nanocristallin et des nanotube de carbone ainsi que la compatibilité IRM du diamant ont été menées *in-vivo* et *in-vitro*.

### **Mots clés :**

Matrices de microélectrodes, diamant nanocristallin, nanotubes de carbone, croissance neuronale

---

---

**Abstract :**

Microelectrodes array are powerful tools for the research on neuroscience. They can be used both in basic research works to understand the flux of information within neural networks and for the creation of neural prostheses. Biocompatible microelectrode with low impedance are needed for the optimization of the devices. Carbon nanotubes (CNTs) and diamond are currently thought to be good candidates to reach these goals. Both are coupled in this work to take advantages of their respective outstanding properties. The study is divided into three main parts. In the first we describe a new anchoring method to strongly bind carbon nanotubes by burring their base into the nanocrystalline diamond. This new coupling is thought to avoid any dispersion of CNTs that could trigger some toxicity issues and also to enhance the electronic interface between the two materials. The second part is devoted to the development of an all-diamond microelectrode array. The electrochemical properties of the diamond electrodes and the carbon nanotube coated diamond electrodes are compared. Finally, some preliminary *in-vivo* and *in-vitro* studies were performed to evaluate nanocrystalline diamond and carbon nanotube biocompatibility, and the MRI compatibility of the nanocrystalline diamond.

**Keywords :** Microelectrode Array, nanocrystalline diamond, carbon nanotubes, neuronal growth

---