



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation et dépôt par électrophorèse de nanodiamants pour l'étude de leurs propriétés en optique non linéaire et l'élaboration de capteurs

Loïc Schmidlin

► **To cite this version:**

Loïc Schmidlin. Fonctionnalisation et dépôt par électrophorèse de nanodiamants pour l'étude de leurs propriétés en optique non linéaire et l'élaboration de capteurs. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAE038 . tel-00864909

**HAL Id: tel-00864909**

**<https://theses.hal.science/tel-00864909>**

Submitted on 23 Sep 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.



**UNIVERSITE DE STRASBOURG**

**THESE DE DOCTORAT**

**Présentée par :**

**Loïc SCHMIDLIN**

***Fonctionnalisation et dépôt par électrophorèse de nanodiamants pour l'étude de leurs propriétés en optique non linéaire et l'élaboration de capteurs***

*Discipline : Chimie-Physique*

Directeurs de thèse : Pierre RABU, Directeur de recherches, CNRS  
Denis SPITZER, Directeur de recherches, ISL-CNRS

*Unité de recherche : UMR 7504 – Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg*

**Jury de thèse :**

Roger GADIOU	Directeur de recherches, IS2M, Mulhouse	<i>Rapporteur</i>
Thierry GACOIN	Directeur de recherches, Polytech, Palaiseau	<i>Rapporteur</i>
Cuong PHAM-HUU	Directeur de recherches, LMSPC, Strasbourg	<i>Examineur</i>
Frédéric SOURGEN	Ingénieur de recherches, ONERA, Toulouse	<i>Examineur</i>
Pierre RABU	Directeur de recherches, IPCMS, Strasbourg	<i>Examineur</i>
Denis SPITZER	Directeur de recherches, ISL, Saint-Louis	<i>Examineur</i>







# Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier les Docteurs Roger GADIOU, Thierry GACOIN, Cuong PHAM-HUU et Monsieur Frédéric SOURGEN, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier les Directeurs de l'ISL, Messieurs Alain PICQ, Michael WEIHAND, Christian DE VILLEMAGNE et Wolfgang FÖRSTER de m'avoir permis de passer ces trois années au sein de leur institut.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, le Docteur Denis SPITZER et le Docteur Pierre RABU, plus particulièrement Denis pour son soutien, sa disponibilité et ses compétences autant scientifiques que managériales, tout au long de ces années.

Mes plus profonds remerciements vont au Docteur Vincent PICHOT qui a été un encadrant exceptionnel. Ces trois années passées en sa compagnie ont été un réel plaisir, car j'ai découvert et appris à connaître une personne formidable tant sur le plan humain que scientifique.

Dans la même lignée, merci au Docteur Sébastien JOSSET et à Fabien SCHNELL, à la fois pour vos expertises dans vos domaines de prédilection, mais également pour tous ces bons moments passés ensemble autour d'un café. Merci à Sébastien pour son dynamisme, sa présence, ses encouragements et ses nombreux conseils les uns plus précieux que les autres. Merci à Fabien dont certaines de ses illustrations et images MEB apparaissent dans ce manuscrit, merci également de m'avoir permis d'ouvrir mon esprit et de prendre du recul sur ce qui nous entoure...

De manière plus générale, merci à tous les membres du groupe NS3E pour leur accueil chaleureux, leur dynamisme et leurs conseils. Un merci particulier adressé au Docteur Marc COMET pour ses connaissances intarissables et à Dominique HASSLER pour son ingéniosité. Merci aux collègues doctorants : Docteur Benny SIEGERT, Docteur Nelly PIAZZON, Benedikt RISSE, Arnaut BACH, David DOBLAS.

Merci aux différentes personnes avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler. Au sein de l'ISL, plus particulièrement le Docteur Olivier MULLER, Thibaut GAUTHIER, Claudia MAURER, plus généralement, les groupes OAL, AES, EHI et ATC. Merci à Christine DIETLIN de m'avoir permis d'achever ma rédaction, grâce au remplacement de mon

ordinateur, qui a rendu l'âme à moins d'une semaine de la date d'envoi de mon manuscrit... Merci aux Docteurs Roger GADIOU, Camelia GIMBEU et Dominique SCHWARTZ de l'IS2M pour la spectroscopie infrarouge en température et les mesures TPD.

Merci aux Docteurs Rémi PAWLAK et Thilo GLATZEL de l'université de Bâle pour les images STM.

Merci au Docteur Loïc VIDAL de l'IS2M pour les images TEM.

Merci à Jakob HEES de l'institut Fraunhofer IAF d'avoir pris de son temps, malgré la rédaction de son manuscrit de thèse, pour procéder à la croissance CVD.

Merci également à mon amie Millène pour son soutien et pour avoir accepté d'être partagée avec ma thèse et ce, plus particulièrement durant la période de rédaction.

Pour terminer, je souhaite adresser un remerciement tout particulier à ma famille, mes parents et mes grands-parents. Un grand merci pour votre soutien et vos encouragements. En l'honneur de tout ce que vous avez fait pour moi et afin de vous prouver ma reconnaissance la plus sincère, je vous dédie ce manuscrit.

*A mes parents et mes grands-parents...*





# Résumé

Les premières synthèses de nanodiamants par détonation ont été réalisées dans les années 1960 en URSS. Ces nanodiamants sont synthétisés lors de la détonation d'une charge explosive permettant de générer pendant un temps très court, des hautes pressions et hautes températures. Le mélange d'explosifs couramment utilisé pour cette synthèse est constitué d'hexogène (RDX) et de trinitrotoluène (TNT). Après détonation, les suies sont récupérées et un traitement de purification permettant l'élimination des impuretés métalliques et carbonées est appliqué afin d'obtenir des nanodiamants.

Cette thèse s'articule autour de trois thématiques principales qui représentent chacune un chapitre du manuscrit. Le premier chapitre traite de l'étude de la chimie de surface des nanodiamants. Cette étude est réalisée par l'utilisation de techniques spectroscopiques classiques, mais également avec la mise en place de titrations chimiques permettant de doser les sites oxygénés présents. Le second thème s'articule autour de la modification de cette chimie de surface et la fonctionnalisation des nanodiamants. Le troisième axe traite de la mise en place d'une technique permettant l'obtention de dépôts contrôlés de nanoparticules de diamant. Afin de valoriser les matériaux synthétisés, des applications dans le domaine des capteurs et de l'optique non linéaire ont été envisagées et étudiées. Ce dernier point fait l'objet du dernier chapitre du manuscrit.

La technique de caractérisation la plus communément utilisée pour la détermination et l'identification des groupements chimiques présents en surface des nanodiamants est la spectroscopie infrarouge. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence de groupements oxygénés. Afin de confirmer ces résultats et permettre la quantification des sites présents à la surface des nanodiamants, des méthodes de titration par voie chimique ont été mises au point. Ces titrations permettent de doser la quantité d'acides carboxyliques et de lactones présents en surface de ces nanoparticules. Les résultats qui découlent de cette étude ont permis de mettre en évidence la présence d'une surface exclusivement recouverte de sites oxygénés. Des expériences de Désorption à

Température Programmée (TPD) confirment également la présence de fonctions oxygénées de type alcool, cétone, éther.

L'origine de la formation de ces sites oxygénés a alors été étudiée, en comparant des nanodiamants commerciaux à ceux synthétisés à l'ISL. Selon la provenance des échantillons, la chimie de surface est différente. La technique de synthèse (détonation) est la même pour les différents laboratoires de production, seule l'étape de purification diffère. Les études menées au courant de cette thèse, montrent que la composition chimique de la surface est liée à l'étape d'oxydation du traitement de purification, qui vise à éliminer les impuretés carbonées. Ainsi, il a été démontré que l'application du traitement d'oxydation effectué à l'ISL (400°C sous air), permet d'augmenter la proportion de sites oxygénés dans des échantillons qui en contiennent initialement très peu. La modélisation des nanoparticules de diamant par l'utilisation de modèles géométriques simples tels que l'octaèdre tronqué ou le cuboctaèdre formées des plans (111) et (100), a permis de proposer un mode de répartition des sites oxygénés à la surface.

Une fois la composition de la surface des nanodiamants déterminée, des stratégies de modification et de fonctionnalisation ont pu être envisagées. La fonctionnalisation des nanodiamants a pour but d'utiliser ces nanoparticules pour différentes applications, que ce soit dans le domaine médical (utilisation de ces matériaux en tant que vecteur de médicaments) ou des nanotechnologies (labs-on-chips, capteurs), etc. La fonctionnalisation des nanodiamants s'effectue par le biais des groupements oxygénés identifiés et quantifiés dans l'étude précédente. Les sites principalement utilisés dans cette étude sont les sites acides carboxyliques du fait de leur forte réactivité et du nombre important de possibilités de greffage qu'ils offrent. Ces groupements peuvent servir de points d'accroche pour les molécules que l'on souhaite greffer en surface des nanodiamants. Les fonctionnalisations et modifications effectuées utilisent des mécanismes réactionnels ayant fait leur preuve dans la biochimie, notamment pour la synthèse peptidique. Différents modes de liaison sont possibles entre molécules et nanodiamants : la liaison covalente, la liaison ionique et la liaison métal-ligand. Selon le type de molécules que l'on souhaite greffer, il faut ou non passer par un intermédiaire de liaison. Les molécules intermédiaires choisies permettront d'obtenir des nanodiamants présentant des groupements amine, thiol ou pyridine.

Le greffage de luminophores à la surface des nanodiamants a été étudié. Ainsi, le luminophore a pu être greffé soit directement sur les sites oxygénés du diamant ou sur une molécule intermédiaire, préalablement greffée sur le nanodiamant. Ces molécules fonctionnelles ont un intérêt particulier dans les domaines des capteurs et de l'optique non linéaire.

Les nanodiamants modifiés et fonctionnalisés ont été principalement étudiés par spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire et par titration. La titration a permis de déterminer un rendement de réaction et l'ensemble des techniques de caractérisation a confirmé l'efficacité des greffages.

Le troisième thème de recherche concerne l'obtention de suspensions stables de nanoparticules unitaires et leur dépôt afin d'obtenir une monocouche de nanodiamants à très forte densité. La densité maximale théorique pour un dépôt de particules de taille 5 nm est de  $4 \times 10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>. Ce type de dépôts a un intérêt pour des applications telles que la croissance par CVD (Chemical Vapor Deposition) de diamants polycristallins, les capteurs ou encore les lab-on-chip. L'ultracentrifugation permet, en fonction de la durée et de la force de centrifugation, d'obtenir des suspensions contenant des nanodiamants unitaires. L'obtention de telles suspensions est primordial pour la maîtrise de la topographie du dépôt.

Concernant les dépôts, plusieurs techniques ont été étudiées : le dépôt par goutte, le spin coating et le dépôt électrophorétique. Les suspensions utilisées pour ces dépôts, ont été préparées par ultracentrifugation. Les dépôts sont caractérisés par microscopie à force atomique (AFM). La plupart des techniques énoncées ci-dessus n'ont pas permis l'obtention de dépôts de forte densité tout en maintenant une épaisseur d'une monocouche. En revanche, les dépôts électrophorétiques ont donné d'excellents résultats. Ce type de dépôts a pu être envisagé, en raison de la charge négative de surface des nanodiamants (-47 mV), induite par les groupements oxygénés. L'intérêt de la technique développée est qu'elle utilise le couplage entre l'ultracentrifugation et les dépôts par électrophorèse. Les dépôts ont été effectués sur des substrats HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) utilisés en tant qu'électrode positive du système électrophorétique. L'étude des dépôts obtenus par cette technique a montré une dépendance linéaire de la densité du dépôt avec la durée d'application du potentiel électrique. L'optimisation des paramètres a permis d'obtenir une monocouche de nanodiamants avec une très forte densité estimée à plus de  $3 \times 10^{12}$  particules par

centimètre carré. Les dépôts à forte densité ont été imagés par STM (Scanning Tunneling Microscopy), et le résultat de ces mesures montre des particules déposées de manière adjacentes. De plus, la très haute résolution qui a pu être obtenue grâce à la disposition particulière des nanoparticules, a permis d'approcher la résolution atomique et de déterminer le band-gap des nanodiamants.

Les dépôts de nanodiamants ont été valorisés pour la croissance de films CVD. Ces dépôts ont servi de germes pour faire croître des diamants polycristallins. Grâce à la technique électrophorétique, il a été possible de préparer des dépôts structurés par lithographie et de procéder à des dépôts sélectifs de nanodiamants sur des zones spécifiques. Ainsi, il est possible de contrôler l'architecture de films de diamants polycristallins.

Les matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone, les fullerènes ou le graphène sont des matériaux très étudiés en optique non linéaire, ainsi, la réponse optique de nanodiamants fonctionnalisés ou non a été étudiée. Les nanodiamants offrent l'avantage d'être transparents dans une grande partie du spectre de la lumière (visible et infrarouge). Cette caractéristique, associée à leur forte conductance thermique, leur aptitude à former des suspensions stables et leur chimie de surface modifiable à façon, ont permis leur utilisation comme filtres pour la protection contre les attaques laser. Les premiers travaux réalisés montrent déjà des résultats très prometteurs et permettent d'envisager les nanodiamants en tant que nouvelle référence de limiteur optique.

# Liste des abréviations du manuscrit

AFM : Microscope à Force Atomique

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

XPS : Spectrométrie Photoélectronique X

DRX : Diffraction de Rayons X

ISL : Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis

STS : (Scanning Tunneling Spectroscopy) Spectroscopie Tunnel à Balayage

STM : (Scanning Tunneling Microscope) Microscope à effet tunnel

TPD : (Thermal Programmed Desorption) désorption thermique programmée

RMN : (Resonant Magnetic Nuclear) Résonance Magnétique Nucléaire

NDisl : Nanodiamants synthétisés à l'ISL

NDr : Nanodiamants commerciaux

FWHM : (Full Width at Half Maximum) largeur à mi-hauteur

DDL : Diffusion Dynamique de la Lumière

TEM : (Transmission Electron Microscopy) Microscope Electronique à Transmission

MEB : Microscope Electronique à Balayage



# Table des matières

Chapitre I : Bibliographie .....	1
A. Du carbone au diamant.....	1
1. Le carbone .....	1
a. Généralités.....	1
b. La famille du graphite : le graphène.....	3
c. La famille des fullerènes .....	4
d. La famille du diamant.....	5
2. Le diamant .....	5
B. Synthèse du diamant.....	8
1. Historique .....	8
2. Synthèse par compression de précurseurs carbonés .....	9
3. Croissance par dépôt en phase vapeur .....	9
4. Synthèse par détonation de charges explosives .....	12
C. Etat de l'art.....	14
1. Description et composition des nanodiamants.....	14
2. Structure cristalline des nanodiamants .....	15
3. Traitement.....	17
4. Surface du diamant .....	18
5. Fonctionnalisation.....	24
6. Les dépôts.....	29
D. Plan et motivations de la thèse .....	30
E. Références .....	34
Chapitre II : La chimie de surface des nanodiamants .....	43
A. La purification des nanodiamants .....	43
1. La synthèse.....	43
2. Nanodiamants ISL (NDisl).....	44
3. Nanodiamants du Diamond centre (St-Petersburg, Russie).....	46
B. Chimie de surface des nanodiamants.....	47
1. Caractérisation et comparaison des fonctions de surface .....	47
a. Spectroscopie infrarouge.....	47
b. Titration : la technique de Boehm.....	48



c.	Analyses élémentaires .....	55
d.	Désorption thermique programmée et infrarouge chauffant .....	56
2.	Discussion des résultats.....	60
C.	Modification de la chimie de surface .....	63
D.	Occupation de la surface du nanodiamant.....	66
1.	Modèles.....	66
2.	Recouvrement et implantation des sites oxygénés .....	68
E.	Conclusions .....	69
F.	Références .....	71
Chapitre III : Fonctionnalisation des nanodiamants par des molécules fonctionnelles .....		75
A.	Adaptation de la chimie de surface des nanodiamants .....	75
1.	Greffage de 4-aminopyridine .....	75
2.	Greffage de cystéamine .....	78
3.	Greffage de mélamine .....	80
B.	Fonctionnalisation par des porphyrines.....	82
1.	Formation de liaisons peptidiques .....	82
a.	4,4',4'',4'''-(Porphyrine-5,10,15,20-tétrayle)tétrakis(acide benzoïque).....	82
b.	5-(4-aminophényle)-10,15,20 triphényleporphyrine .....	83
2.	Fonctionnalisation par formation d'un complexe métal-ligand.....	85
C.	Conclusions .....	90
D.	Références .....	93
Chapitre IV : Dépôt de nanodiamants .....		97
A.	Etude de nanodiamants en suspension.....	97
1.	Etude de la stabilité des suspensions de nanodiamants .....	97
2.	Effet de la force centrifuge .....	99
a.	Etude des paramètres de centrifugation par DDL.....	99
b.	Séparation de nanodiamants unitaires.....	102
3.	Détermination de la concentration des suspensions.....	104
c.	Conductimétrie .....	104
d.	Absorbance.....	106
e.	Titration conductimétrique d'eau de chaux.....	109
B.	Dépôt de nanoparticules de diamant .....	112
1.	Généralités.....	112
2.	Dépôt par goutte .....	113
3.	Dépôt par spin coating.....	114

4.	Dépôt par électrophorèse.....	115
a.	Généralités.....	115
b.	Système expérimental.....	119
5.	Dépôt sur support conducteur.....	120
a.	HOPG.....	120
b.	Etude galvanostatique.....	120
c.	Etude de la tension.....	127
d.	Etude de la proximité des particules.....	131
e.	Mesures de la valeur de la bande interdite.....	135
f.	Dépôt de densité très élevée.....	136
6.	Dépôt sur semi-conducteur.....	138
a.	Silicium.....	138
b.	Levier AFM.....	139
C.	Conclusions.....	141
D.	Références.....	144
Chapitre V : Elaboration de capteurs et étude des propriétés des nanodiamants en optique non linéaire.....		
		149
A.	Croissance CVD.....	149
1.	Introduction.....	149
2.	Dépôt sur silicium métallisé.....	150
3.	Dépôt sur support lithographié.....	153
a.	Préparation du support et dépôt électrophorétique.....	153
b.	Croissance CVD.....	155
B.	Optique non linéaire.....	159
1.	Introduction sur l'optique non-linéaire.....	159
2.	Limitation optique.....	160
3.	Mesures de limitation optique.....	162
a.	Généralités.....	162
b.	Mesures de transmission non linéaire.....	163
c.	Mesures de diffusion.....	164
4.	Etude des propriétés des nanodiamants en limitation optique.....	165
a.	Nanodiamants.....	165
b.	Nanodiamants fonctionnalisés.....	167
C.	Conclusions.....	173
D.	Références.....	175

Chapitre VI : Conclusion générale .....	181
Chapitre VII : Annexes .....	193
A. Détermination de la masse d'un nanodiamant .....	193
B. Détermination de la surface occupée par les plans (111) et (100) .....	194
C. Microscope à effet tunnel (STM) .....	196
D. Microscope à force atomique (AFM) .....	199
E. Spectroscopie tunnel à balayage .....	200
F. Références .....	201

---

# CHAPITRE I

Bibliographie



# Chapitre I : Bibliographie

## A. Du carbone au diamant...

### 1. Le carbone

#### a. Généralités

Le carbone est l'élément le plus abondant dans l'univers, après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. Il appartient à la famille des cristallogènes, tels que le silicium, le germanium, l'étain ou le plomb. La configuration électronique du carbone est  $1s^2 2s^2 2p^2$  et sa masse atomique est de 12,0107 g/mol. Il possède 4 électrons sur la couche de valence, ce qui lui permet de former 4 liaisons covalentes de type  $\sigma$  ou  $\pi$ . Ces liaisons donnent lieu à du carbone de différentes hybridations. La formation de 4 liaisons  $\sigma$  autour du carbone, résulte en une hybridation  $sp^3$  et une géométrie tétraédrique (figure I-1a). L'association d'une liaison  $\pi$  avec deux liaisons  $\sigma$  est appelé hybridation  $sp^2$  et correspond à une géométrie trigonale (figure I-1b). Enfin, l'hybridation  $sp$  consiste en la formation entre deux atomes, dont au moins un carbone, d'une liaison  $\pi$  et d'une liaison  $\sigma$ . Cette dernière hybridation donne lieu à une géométrie de type linéaire (figure I-1c).

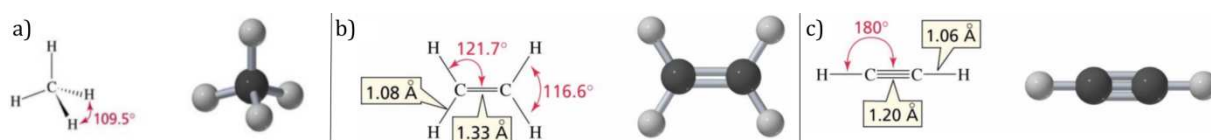


Figure I-1 : Géométries des états d'hybridation a)  $sp^3$ , b)  $sp^2$  et c)  $sp$  du carbone

Le carbone est présent sur terre sous forme de sédiments tels que le charbon ou le pétrole, mais également sous forme pure telle que le graphite ou le diamant. Le carbone possède deux isotopes stables, dont le plus abondant  $^{12}\text{C}$  présent à 98,89% et  $^{13}\text{C}$  ne représentant que 1,11%. Le carbone est couramment utilisé en archéologie pour la datation d'objet, par l'étude du radio-isotope  $^{14}\text{C}$ . Cet isotope a une période de 5730 ans, considérablement plus élevée que le second radio-isotope le  $^{11}\text{C}$  possédant une période de 20 min.

Jusque dans les années 1960, il était convenu que les allotropes du carbone formaient des structures bi- ou tridimensionnelles (graphite et diamant respectivement), construites à partir des liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$ . Cependant, l'étude dans les années 1970-1980 de produits de combustion de braies et de noirs de carbones après une combustion incomplète, a révélé une grande variété de structures de type  $sp^2$ , différant de l'état cristallin présent dans le graphite<sup>[1]</sup>. C'est à cette même époque qu'il a été démontré qu'on pouvait obtenir par traitement thermique et mécanique (filage) une grande variété de structures carbonées, telles que les fibres de carbones. Parallèlement, la découverte des carbynes par des chercheurs Russes, a bouleversé les réflexions scientifiques. Par la suite, dans les années 1980-1990, apparurent les structures fullerène, les microdiamants et les nanotubes de carbones. Il fallu donc imaginer une nouvelle façon de classer ces matériaux, en s'intéressant au mode de liaison des atomes de carbone se basant sur l'hybridation et la valence des orbitales<sup>[2]</sup>. L'atome de carbone lié présente trois hybridations possibles des orbitales de valence :  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ . La figure I-2 ci-dessous illustre les différents modes d'hybridation, ainsi que les structures auxquelles ils se rapportent.

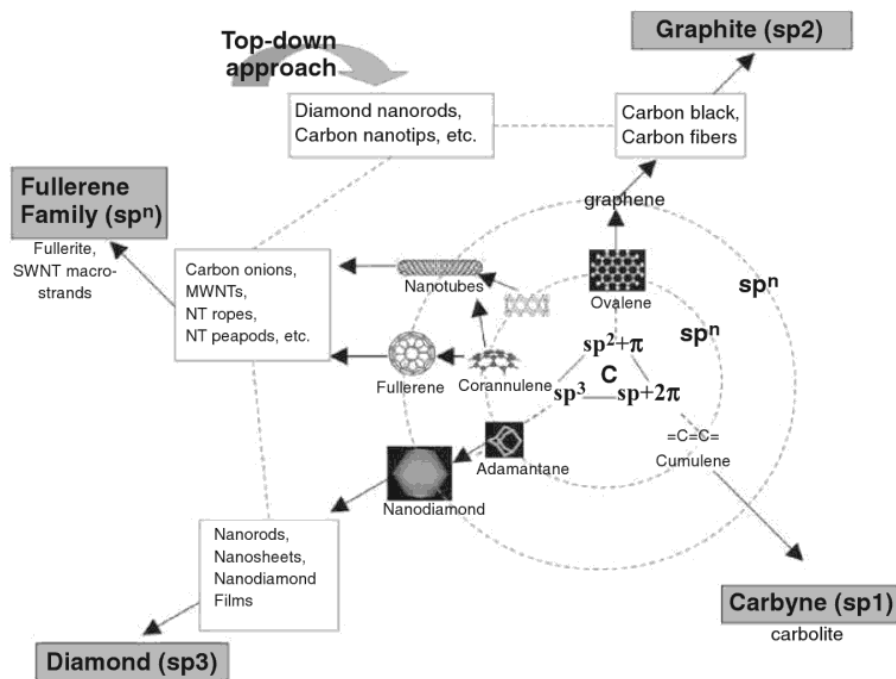


Figure I-2 : Modes d'hybridation du carbone et structures induites<sup>[3]</sup>

Chaque hybridation correspond à un type structural. Le carbone d'hybridation  $sp^3$  forme un réseau de structure tridimensionnelle : le diamant. L'hybridation  $sp^2$  résulte en une

structure plane de type bidimensionnelle : le graphite (empilement de feuillets de graphène), et enfin l'hybridation  $sp$  donne lieu à une chaîne linéaire (unidimensionnelle) : les carbynes.

Un autre groupe comprend des carbones possédant un degré d'hybridation formel  $sp^n$  avec «  $n$  » étant un nombre qui n'est pas entier. Pour  $2 < n < 3$ , l'intermédiaire carboné est constitué d'une structure close, telle que les fullerènes, les nano-onions, les nanotubes, ...

Certains de ces composés, les plus connus, vont être brièvement présentés dans les lignes suivantes.

#### *b. La famille du graphite : le graphène*

Le graphène a été isolé pour la première fois en 2004 par les professeurs André Geim et Konstantin Novoselov de l'université de Manchester en Angleterre, ce qui leur valu le prix Nobel de physique en 2010<sup>[4]</sup>. La structure du graphène est cependant connue depuis 1962, lorsqu'elle a été décrite par Hanns-Peter Boehm<sup>[5]</sup>. Il s'agit d'un cristal bidimensionnel composé d'un enchaînement de cycles aromatiques, constituant une feuille plane de carbones hybridés  $sp^2$  et dont l'empilement forme le graphite (figure I-3).

La longueur de liaison C=C dans le graphène est de 0,142 nm et l'espace entre les différents feuillets empilés donnant lieu à la structure graphitique est de 0,335 nm. Le graphène est particulièrement convoité pour ses caractéristiques uniques, particulièrement appréciées dans le domaine de l'électronique, avec une très bonne conduction électrique et thermique. Il semblerait que le graphène possède également des propriétés mécaniques très intéressantes, avec une résistance mécanique 200 fois supérieure à celle de l'acier<sup>[6]</sup>.



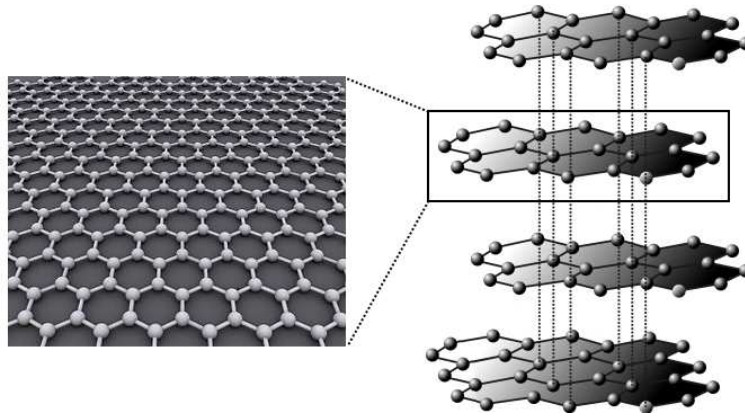


Figure I-3 : Feuille de graphène et leur empilement dans le graphite

c. La famille des fullerènes

La dénomination fullerène est liée à l'architecte Richard Buckminster Fuller, qui a rendu populaire le dôme géodésique (figure I-4a). Cette structure originale du carbone a été découverte en 1985 par Kroto & al.<sup>[7]</sup> à l'université de Rice au Texas. Cette découverte leur valu le prix Nobel de chimie en 1996. Des fullerènes de différentes tailles peuvent être obtenus, mais le plus connu reste le  $C_{60}$  (figure I-4b), constitué comme son nom l'indique de 60 atomes de carbone. Ces atomes sont organisés de manière à former une alternance de pentagones et d'hexagones et menant à une structure close sphérique. Selon le nombre d'atomes de carbone présents, différentes structures peuvent apparaître, telles que des ellipsoïdes ( $C_{70}$ ...), des tubes (appelés nanotubes) ou des anneaux. Ces structures sont obtenues par l'association de motifs élémentaires composés d'hexagones, de pentagones et même d'heptagones.

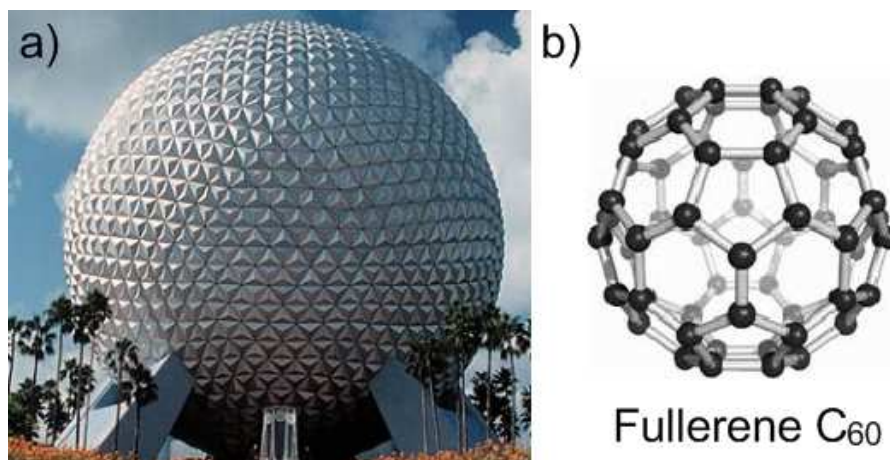


Figure I-4 : a) Architecture en dôme géodésique ; b) Fullerène  $C_{60}$

Les nanotubes de carbone sont également apparentés aux fullerènes, avec une structure cylindrique. Les premières mentions des nanotubes remontent à 1952 dans une publication de Radushkevich et Lukyanovich<sup>[8]</sup>, mais leur identification précise date de 1991<sup>[9]</sup>. Les atomes de carbone qui constituent les nanotubes s'arrangent en succession d'hexagones composés de carbones  $sp^2$ , tel un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Ils peuvent comprendre une ou plusieurs parois. Dans ce second cas, les nanotubes sont concentriques et la distance entre les différents tubes est de l'ordre de 0,34 nm, ce qui est très proche de la distance entre les plans graphitiques (figure I-5). La longueur des tubes est très variable, allant de quelques Ångströms (cycloparaphénylène) à plusieurs centimètres. Le diamètre est couramment de l'ordre du nanomètre. Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques intéressantes, car ils sont 100 fois plus résistants que l'acier et six fois plus légers. Il s'agit également de conducteurs électriques et thermiques très performants.

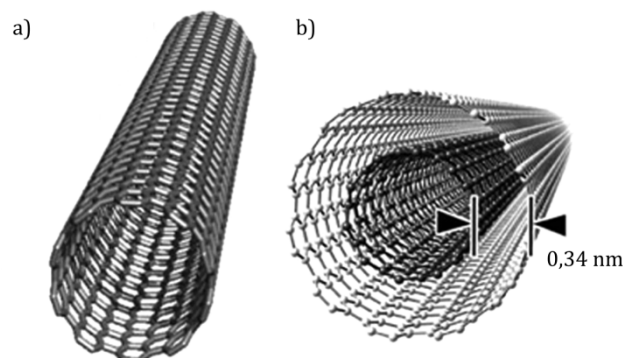


Figure I-5 : Représentation de nanotubes de carbone a) monoparoi b) multiparoi

#### d. La famille du diamant

Les diamants sont constitués de carbones d'hybridation  $sp^3$ . Les détails concernant leurs propriétés uniques, seront exposés dans le paragraphe suivant.

## 2. Le diamant

Le diamant est constitué d'atomes de carbone à orbitales hybride  $sp^3$ , où les liaisons chimiques s'étendent dans les trois dimensions et sont exclusivement de nature covalentes. Cette conformation lui confère sa dureté ainsi que ses propriétés d'isolant

électrique. Les diamants cristallisent dans une structure cubique, quelques fois hexagonale. Dans le cas d'une conservation de la structure  $sp^3$  et en l'absence de périodicité à longue distance, on forme du Diamond-Like Carbon (DLC) au travers de l'introduction de défauts ou d'atomes d'hydrogène.

Le diamant possède des propriétés uniques :

- Une conductivité thermique très élevée (1000 à 2600  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).
- C'est l'un des matériaux naturels les plus durs (dureté Mohs de 10).
- La vitesse du son est corrélée à la dureté du matériau qu'il traverse. Plus le matériau est dur, plus sa vitesse sera élevée. La dureté extrême du diamant conduit à une vitesse du son de 19600 m/s (5800 m/s dans l'acier)
- Le diamant est inerte chimiquement et donc biocompatible<sup>[10, 11]</sup>
- Il fait partie des semi-conducteurs possédant la bande interdite la plus élevée de l'ordre de 5,5 eV.
- Un module d'élasticité isostatique est de  $4,4.10^{11}$  N/m<sup>2</sup>, soit environ quatre fois supérieur à celui du silicium ( $0,98.10^{11}$  N/m<sup>2</sup>)<sup>[12]</sup>.

La maille élémentaire du diamant (figure 6) de paramètre  $a=0,3567$  nm contient 8 atomes de carbone. Le volume de la maille est de  $45,37 \text{ \AA}^3$  et la densité théorique est de  $3,517.10^3$  kg/m<sup>3</sup>. La structure du diamant appartient au groupe d'espace  $Fd3m$ <sup>[13, 14]</sup>. Ce groupe contient un total de 48 opérateurs de symétrie. La structure du diamant peut être représentée par deux structures cubiques faces centrées (CFC), décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart par rapport à la diagonale du cube. Les nœuds sont identifiés comme étant les atomes placés en  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

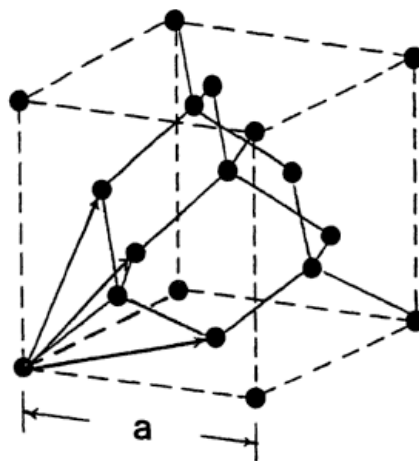


Figure I-6 : Structure cristallographique du diamant et représentation des vecteurs primitifs de translation.

La superposition des couches peut se faire selon deux séquences différentes, comme pour le graphite. Un empilement ABAB mène à la géométrie de type hexagonale typique du graphite et au diamant hexagonal ou lonsdaléite. Un empilement suivant la séquence ABCABC mène à la structure rhomboédrique du graphite ou au diamant cubique tel qu'il est représenté figure I-7.

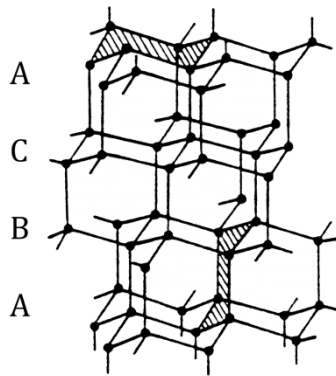


Figure I-7: Empilement ABCABC correspondant au diamant cubique

La zone de Brillouin de la structure diamant présentée sur la figure I-8 correspond à la maille élémentaire cubique face centrée.

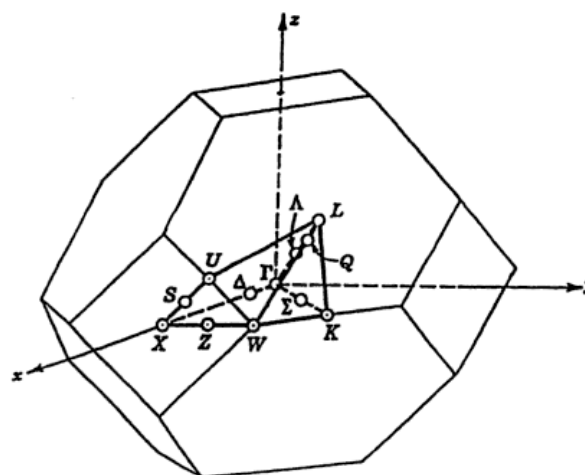


Figure I-8 : Zone de Brillouin de la structure cubique face centrée

Le centre de la zone de Brillouin possède les mêmes propriétés de symétrie que le cristal. L'ampleur de la bande interdite (gap) dépend des propriétés de liaison du semi-conducteur correspondant, car le gap résulte de la différence entre les états liants et anti-liants. Dans les semi-conducteurs et les isolants, plus le gap est important, plus le cristal est ionique. Pour le silicium et le germanium, le gap est de 1,1 et de 0,76 eV respectivement<sup>[15]</sup>. Le diamant possède un gap de 5,5 eV<sup>[16]</sup>, il est donc plus ionique que le silicium ou le germanium. Des études portant sur la structure électronique des nanodiamants ont montré que la structure de bandes et la largeur de la bande interdite est dépendante de la taille des cristaux de diamant<sup>[17]</sup> (figure I-9).

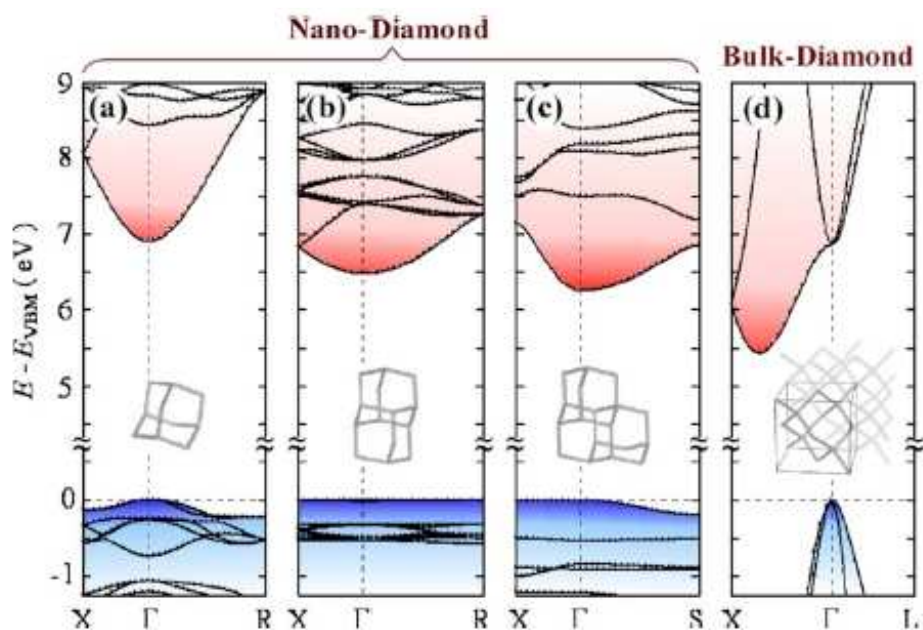


Figure I-9 : Modification de la structure de bande électronique en fonction de la taille des diamants : a) adamantane, b) diadamantane, c) triadamantane et d) diamant massif<sup>[17]</sup>

## B. La synthèse du diamant

### 1. Historique

Le diamant peut se trouver à l'état naturel ou synthétique. Il peut être d'origine terrestre ou extra-terrestre. En effet, des nanodiamants ont été découverts dans des météorites primitives formées avant le système solaire<sup>[18]</sup>. Les premiers diamants synthétiques ont été fabriqués en 1955 (Bundy, nature 176, 51 (1955)). La synthèse utilise la voie

statique qui associe de hautes pressions à de hautes températures pour former du diamant à partir de graphite. Plus tôt, dans les années 1911<sup>[19]</sup>, puis 1917<sup>[20]</sup> des films de diamants polycristallins ont été réalisés, par l'utilisation du principe de dépôt chimique à basse pression (CVD). Cette découverte a cependant été oubliée au courant des années qui suivirent, jusqu'à un regain d'intérêt dans les années 1960<sup>[21-23]</sup>. La production de diamant par cette technique se généralise à partir des années 1980<sup>[24-26]</sup>.

Les nanodiamants synthétisés par voie dynamique (détonation de charges explosives) ont été découverts en juillet 1963<sup>[27-30]</sup>. Cette découverte a fait suite à de nombreuses recherches sur les phénomènes de condensation du carbone dans les ondes de détonation. Ce n'est cependant qu'à partir de 1982 que les recherches sur ce principe de synthèse dynamique ont repris dans différents laboratoires à travers l'URSS. Parallèlement à ces recherches, des nanodiamants ont été produits de manière intensive. Dans les années 1986-1988, Danilenko *et al.*, ont synthétisé des diamants par la détonation de quantités importantes d'explosifs (jusqu'à 20kg). Leur objectif était de mettre en place une production de nanodiamants de haute qualité à faible coût et ceci, pour des applications industrielles. La production russe de nanodiamants alla jusqu'à excéder le potentiel d'utilisation de ces nanoparticules. De ce fait, à partir de 1993, de nombreux centres de recherches et de production de nanodiamants à travers la Russie ont fermé leurs portes. La Russie reste le principal producteur de nanodiamants par le procédé de détonation, mais les installations y sont surdimensionnées au regard de l'utilisation, actuellement non industrielle de ces nanomatériaux.

## **2. Synthèse par compression de précurseurs carbonés**

Les diamants synthétiques peuvent aussi être obtenus par un principe directement inspiré du mécanisme de formation du diamant naturel, faisant intervenir l'association de Hautes Pressions avec de Hautes Températures (HPHT). En effet, les températures et les pressions exercées à 150-200 km sous la croûte terrestre où se forme le diamant naturel, sont de l'ordre de 1100-1400 °C pour une pression de 4,5-6 GPa. Ce principe de synthèse a pris forme à partir de 1955 et utilise un précurseur carboné pour générer une poudre ou des monocristaux. Par cette technique, il a été possible d'obtenir des diamants pouvant atteindre plusieurs carats (bundy nature 1955).

Les précurseurs carbonés utilisés lors de cette synthèse, sont des nanocristaux de  $C_{60}$ , des noirs de carbone ou encore des suies. Ces précurseurs sont traités avec des pressions très élevées, de l'ordre de 15 MPa. La transition entre la forme amorphe (noirs de carbone ou suies) ou cristalline ( $C_{60}$ ) du précurseur, à la forme cristalline du diamant s'opère à des températures situées entre 1200 et 1900 °C. Lors de l'utilisation du  $C_{60}$  en tant que précurseur, la transition sous HPHT se fait en passant par une phase intermédiaire, formée de graphite turbostatique dotée d'une microstructure en empreinte digitale<sup>[31]</sup>. Dans le cas des noirs de carbone, constitués d'une structure en pelures d'oignons, qui est en fait une microstructure concentrique composée d'une structure turbostatique, lors de l'application du traitement HPHT, des nanocristaux de diamant se forment au cœur des noirs de carbone, alors que la partie externe se polyédrique<sup>[32]</sup>. L'utilisation de suies quasi amorphes permet une transformation rapide du carbone en diamant, qui apparaît souvent sous une forme maclée<sup>[33]</sup> (linéaire ou en étoiles) (figure I-10). Cette particularité permet entre autre d'étudier les mécanismes de formation des nanodiamants contenus dans certaines météorites, à partir de la morphologie de ces macles.

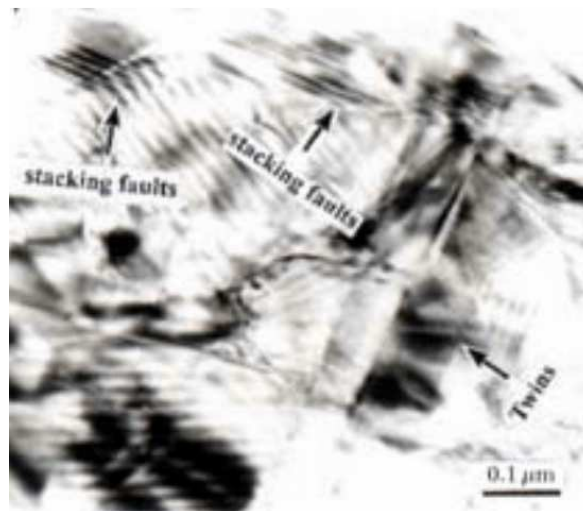


Figure I-10 : Image de Moiré montrant les macles et les défauts d'empilement dans un diamant HPHT<sup>[34]</sup>

### 3. Croissance par dépôt en phase vapeur

Une seconde technique de synthèse de diamant consiste à utiliser un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à basse pression. Ce procédé a été breveté par une

équipe russe en 1956<sup>[35]</sup>. Il est très employé depuis les années 1980, suite aux travaux d'une équipe américaine qui a permis de mettre en évidence l'élimination du carbone graphitique grâce à l'utilisation d'hydrogène atomique lors du dépôt de diamant. Le principe de CVD utilise donc un mélange d'hydrogène et de différents hydrocarbures qui, après activation, permet d'obtenir du carbone réactif et de l'hydrogène atomique. Le substrat est activé par chauffage et conduit à l'initiation du processus chimique de surface, engendrant la condensation des espèces carbonées, stabilisées en hybridation  $sp^3$  par l'hydrogène atomique.

L'activation du mélange gazeux se fait dans une torche à plasma, avec un filament chaud (Hot Filament CVD (HFCVD)) ou encore par plasma micro-ondes (Microwave Plasma CVD (MPCVD)). Cette technique est généralement employée pour l'élaboration de films et de dépôts polycristallins. Les conditions de température et de pression nécessaires sont de 500-1000 °C et de 20-40 hPa. Les films de diamants obtenus par cette technique ont une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres, jusqu'à plusieurs microns. Ils sont obtenus par coalescence de diamants qui, après leur formation par germination, croissent jusqu'à leur jonction (figure I-11). La croissance est de l'ordre de 0,5 mm par jour. Ce type de synthèse a pour avantage d'être peu onéreux avec un prix du carat de diamant CVD estimé à moins de 5 dollars.

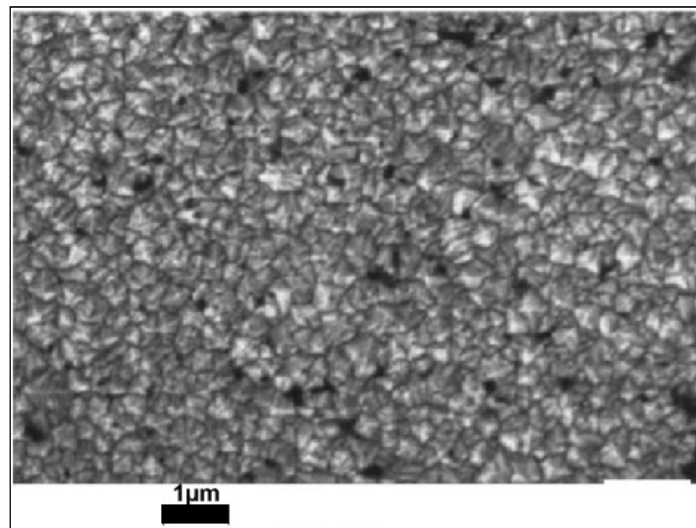


Figure I-11 : Image en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un dépôt CVD de diamants<sup>[36]</sup>



#### 4. Synthèse par détonation de charges explosives

Depuis 1963, du carbone solide contenant des nanodiamants a été obtenu à partir de la détonation d'explosifs secondaires riches en carbone<sup>[27]</sup>.

Le diamant est généré dans une onde de détonation, à des pressions de l'ordre de 20-30 GPa et des températures de 2700 à 3700°C pour des durées de synthèse voisines de la microseconde. Les explosifs utilisés ont habituellement une formule générale du type  $C_xH_yO_zN_q$ <sup>[18]</sup>.

Plusieurs études ont été menées sur la synthèse de diamants par détonation et plus particulièrement sur la composition des charges explosives et sur le milieu dans lequel ces charges sont tirées<sup>[18, 19, 27, 37]</sup>. Dans la plupart des cas, on utilise des mélanges de trinitrotoluène (TNT) et d'hexogène (RDX). Le meilleur rapport, masse de diamants/masse d'explosif, est obtenu pour des compositions TNT/RDX 70/30<sup>[20, 21]</sup>(activité), mais le mélange pour lequel les suies sont les plus riches en diamants (~81%) est constitué de TNT/RDX 40/60 (sélectivité) [4].

En 1989, Titov *et al.* ont étudié les mécanismes de formation des nanodiamants et ont établi que les nanoparticules se formaient directement à l'intérieur de la zone de réaction, c'est-à-dire juste avant le plan de Chapman-Jouguet (III sur figure I-13). Plus tard, des études effectuées par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) sur la cinétique de formation des nanodiamants<sup>[38, 39]</sup>, les amenèrent à conclure que les diamants se formaient en dehors de la zone de réaction, soit après le plan de Chapman-Jouguet.

En 2005, Danilenko a établi un diagramme de phase du nanocarbone qui permet de mieux comprendre les mécanismes de formation des nanodiamants<sup>[40]</sup>. Ce diagramme a été simplifié par Mochalin *et al.* par souci de vulgarisation<sup>[41]</sup> (figure I-12).

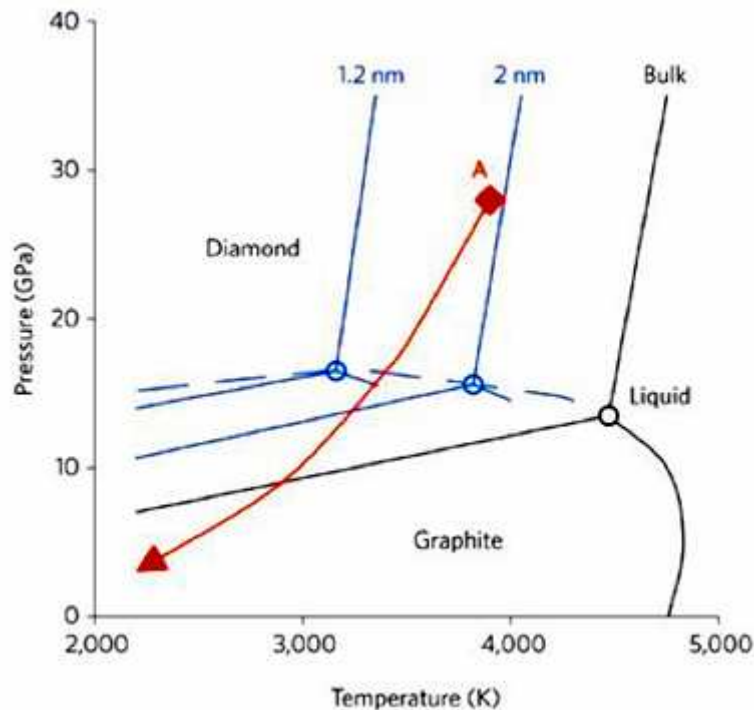


Figure I-12 : Diagramme de phase du nanocarbone<sup>[41]</sup>

Dans ce diagramme de phase, on peut voir que le domaine du carbone liquide est décalé vers des températures plus basses lorsque les tailles des particules carbonées diminuent.

Danilenko explique le mécanisme de synthèse de la manière suivante : dans la zone de réaction, ce sont les explosifs qui se décomposent sous forme gazeuse ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et des atomes de carbone commencent à coalescer en petites gouttelettes de carbone liquide. Au-delà du plan de Chapman-Jouguet (III), la coalescence continue, puis la cristallisation des nanogouttelettes en diamant se produit très rapidement d'après le diagramme de phase (Point A, puis ligne rouge) suivie de la croissance et de l'agglomération des nanodiamants. Une fois que les conditions thermodynamiques tombent en dessous de la courbe de transition diamant-graphite, la croissance s'arrête. La figure I-13 donnée par Mochalin *et al.* décrit de manière très complète les observations de Danilenko.

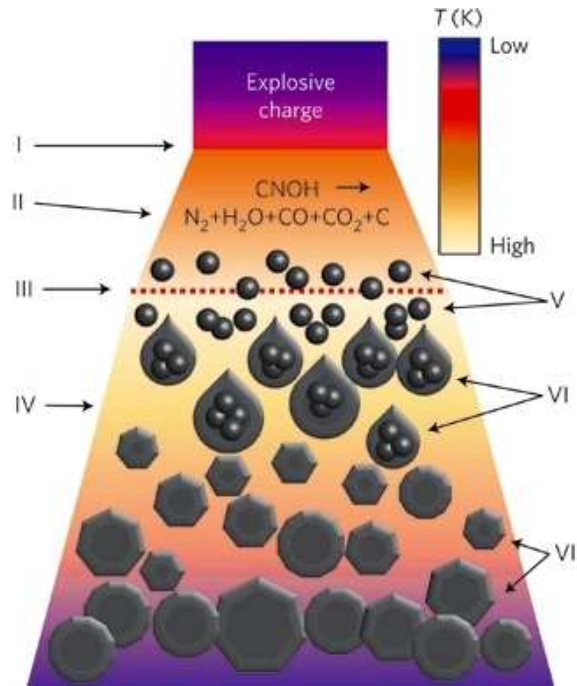


Figure I-13 : Schéma de la propagation d'une onde de détonation montrant (I) Le front de détonation, (II) La zone de réaction chimique, (III) Le plan de Chapman-Jouguet, (IV) L'expansion des produits de détonation, (V) La formation des nano-agrégats d'atomes de carbone, (VI) La coagulation sous forme de nanogouttelettes, (VII) La cristallisation, croissance et agglomération des nanodiamants<sup>[41]</sup>.

Au sein de l'ISL, deux thèses ont été effectuées sur l'étude des conditions de la synthèse de nanodiamants par voie dynamique (détonation, compression sous chocs)<sup>[42, 43]</sup>. Ces travaux ont permis de doter la France et l'Europe de cette technique de synthèse.

## C. Etat de l'art

### 1. Description et composition des nanodiamants

Les nanodiamants possèdent un cœur mécaniquement stable et chimiquement inerte. En revanche, leur surface est très réactive. Les nanodiamants obtenus par détonation sont généralement décrits de la manière suivante<sup>[44]</sup> :

Le nanodiamant est composé de trois couches :

- le cœur du diamant, composé de carbone d'hybridation  $sp^3$  organisé en structure cristalline de type cubique face centrée. La proportion de carbone constituant cette couche est de l'ordre de 70 à 90% et son diamètre est de 3 à 5 nm.

- une couche intermédiaire d'une épaisseur de 0,4 à 1 nm, correspondant à du carbone amorphe et représentant entre 10 et 30 % du carbone du nanodiamant. Cette couche est composée d'une couche non homogène de carbone d'hybridation  $sp^2$ .

- une couche de surface contenant d'autres hétéroatomes et formant une grande variété de groupements de surface. Le nombre de groupements peut être important et représente environ 10% de la masse du nanodiamant. La plupart des hétéroatomes présents sont de l'oxygène, formant des groupes fonctionnels de type alcool, carboxyle, cétone, lactone, etc (figure I-14).

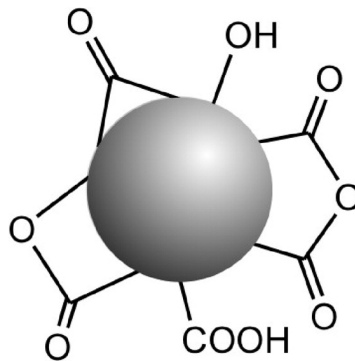


Figure I-14 : Représentation des groupes fonctionnels présents à la surface des nanodiamants

Dans les échantillons de nanodiamants, de l'azote a également été identifié. Des études<sup>[45-47]</sup> ont montré que l'azote des nanodiamants provient directement de la composition des molécules explosives et cet élément est principalement contenu dans le cœur cristallin de la nanoparticule de diamant. La proportion massique d'azote est de l'ordre de 2 à 3%. Il est possible d'augmenter cette teneur, notamment par l'ajout, dans la charge explosive, de molécules riches en azote<sup>[46]</sup>.

## 2. Structure cristalline des nanodiamants

La particularité du diamant et de ses propriétés intrinsèques, résulte de l'arrangement particulièrement dense de ses atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . La caractérisation de cette structure cristalline particulière peut-être réalisée grâce à différentes techniques. Ici, seules les plus fréquemment utilisées seront citées (Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique en Transmission (MET), spectroscopie Raman).

La diffraction des rayons X sur poudre permet de mettre en évidence la structure cubique face centrée (CFC) du diamant et permet, grâce à l'étude des intensités

diffractées, de déterminer les plans cristallographiques qui le composent. Les pics de diffraction correspondants aux réflexions des plans (111), (220) et (311), sont situés, pour la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), à des valeurs de  $2\theta = 43,9^\circ$  ;  $75,3^\circ$  et  $91,5^\circ$  [48-50]. D'après la littérature, le paramètre de maille du réseau cubique du nanodiamant est généralement plus grand que la valeur théorique du fait de la présence de défauts[49, 51].

Outre l'étude de la cristallographie des matériaux, l'analyse des profils des raies de diffraction permet d'évaluer les tailles des cristallites et ce, par l'utilisation de la formule de Scherrer[49, 51] :

$$d = \frac{\lambda}{FWHM \times \cos \theta_B}$$

, où  $d$  est le diamètre de la particule (en Ångström),  $\lambda$  la longueur d'onde d'émission de l'anode ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ),  $FWHM$  la largeur à mi-hauteur (en radians) et  $\theta_B$  l'angle de Bragg ( $\theta_B = 22^\circ$ ).

C'est ainsi qu'une taille moyenne proche de 4 ou 5 nm a été déterminée pour les nanodiamants.

Il est également possible de déterminer la structure cristallographique et la taille des particules grâce aux observations par Microscopie Electronique en Transmission (MET) (figure I-15).

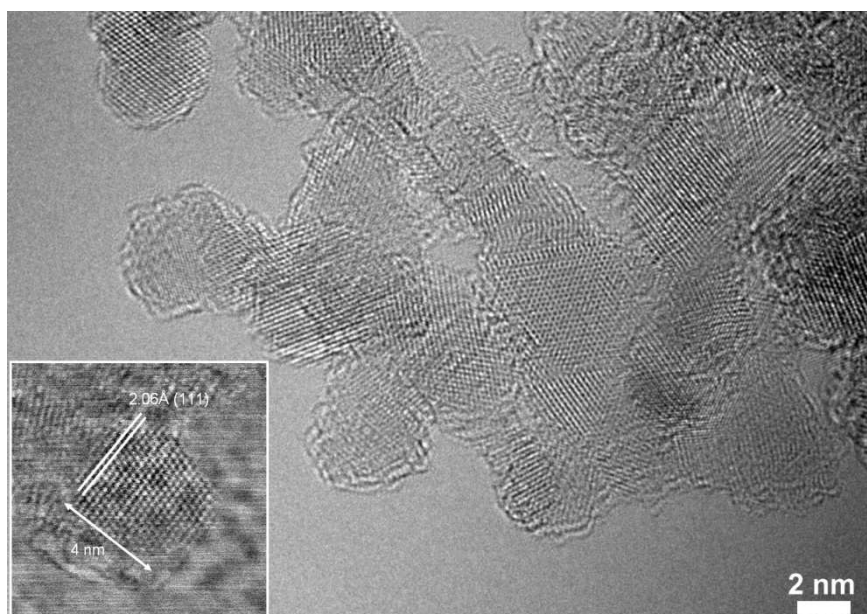


Figure I-15 : Image MET Haute Résolution (L. Vidal IS2M)

L'analyse des clichés de diffraction électronique obtenus sur des nanodiamants permet, tout comme dans le cas de la DRX, de mesurer les distances interréticulaires de la particule et ainsi de déterminer sa structure. Les tailles des particules peuvent être mesurées directement sur l'image. Des études récentes ont montré que le diamètre observé par la technique de microscopie est généralement surestimé de l'ordre de 30% par rapport aux résultats obtenus par la méthode de Scherrer<sup>[49]</sup>. Cette différence serait due à la présence d'une couche amorphe à la surface des nanoparticules, la DRX ne rendant compte que de la taille des cristallites, c'est à dire des domaines cristallisés correspondant au cœur de la particule.

La spectroscopie Raman est une technique qui permet également d'obtenir des informations sur la structure des nanodiamants. Elle est très utilisée dans le domaine des matériaux carbonés et permet notamment de distinguer les bandes D et G du graphite, situées à  $1340\text{ cm}^{-1}$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la bande à  $1330\text{ cm}^{-1}$  correspondant au diamant <sup>[52-58]</sup>. Pour les nanodiamants, cette dernière est très difficile à observer dans le cas d'excitations à des longueurs d'onde de 514 nm ou 633 nm, car elle est trop faible voir inexistante. Ceci est dû aux fortes vibrations des liaisons  $sp^2$  du carbone provenant des interfaces entre les grains qui masquent le signal<sup>[57]</sup>. Les analyses avec un spectromètre Raman UV, permettent d'obtenir un signal plus intense du diamant, ceci en raison de l'excitation induite par un phénomène de résonance lorsque l'énergie d'excitation augmente<sup>[59]</sup>. Il est alors possible de remonter à la taille des cristallites de diamant grâce à la position du pic du diamant <sup>[57]</sup>. Osswald *et al.* ont ainsi étudié l'évolution de la taille des nanodiamants, grâce aux trois techniques précédemment citées et ce, en fonction de la durée d'application du traitement d'oxydation<sup>[54]</sup>.

### 3. Traitements de purification

De manière générale, la suie de détonation obtenue à l'issue d'un tir est purifiée des impuretés minérales grâce à des traitements acides. Les impuretés carbonées sont éliminées par un traitement d'oxydation. Ces traitements peuvent être effectués en une ou plusieurs étapes.

Il est admis qu'une couche de carbone recouvre les particules de diamant à l'issue de la synthèse. La structure de cette couche est encore mal connue, il peut s'agir de carbone

amorphe, de plans de graphène ou encore de fragments de cages de fullerènes. Néanmoins, de nombreuses études se sont attachées à tenter de l'éliminer par différents traitements.

Cette couche peut être éliminée par traitement à l'aide d'un mélange KOH/KNO<sub>3</sub><sup>[60]</sup>. Eric Fousson a expérimenté différents types de traitement d'oxydation au cours de sa thèse, avec l'utilisation de KOH/KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et du mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> sous pression, c'est ce dernier qui s'est révélé être le plus efficace<sup>[43]</sup>. Ce traitement est réalisé selon une technique mise au point en Russie par Gubarevich *et al.*<sup>[61]</sup>. La technique utilise un mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> en proportions 10 : 1 dans un autoclave, permettant d'obtenir des conditions de hautes températures (150-260°C) et de hautes pressions (3-10 MPa). Ce traitement est appliqué durant environ 3h.

D'autres techniques mettant en œuvre de l'ozone ou un traitement d'oxydation thermique à l'air en utilisant de l'anhydride borique permettent également de supprimer sélectivement le carbone sp<sup>2</sup><sup>[62]</sup>.

Des expériences réalisées sous air montrent une oxydation des nanoparticules dès 400°C. Ce traitement est particulièrement apprécié pour l'élimination du carbone sp<sup>2</sup> résiduel en surface des nanodiamants<sup>[54, 63, 64]</sup>.

Un traitement en température sous air, permet de conserver la structure cristalline du diamant, tout en brisant les liaisons C-C plus faibles constituant la couche de carbone de surface. La spectroscopie Raman permet de déterminer les conditions optimales pour ce traitement <sup>[54, Pichot DRM]</sup>. Cette technique est toutefois très délicate à mettre en œuvre. En effet, des températures supérieures à 460°C déclenchent la combustion de tous les éléments carbonés <sup>[45]</sup>.

D'autres procédés d'oxydation, tels que : le traitement piranha, des mélanges d'acides fortement oxydants (acide nitrique et acide perchlorique ou acide chlorhydrique, acide nitrique et acide sulfurique), sont également utilisés<sup>[65-67]</sup>.

De ces différents traitements de purification va dépendre la composition chimique de la surface des nanodiamants.

#### **4. Surface du diamant**

Un des principaux intérêts de l'utilisation de nanoparticules est, entre autres, de disposer de matériaux avec une surface spécifique beaucoup plus importante que celle

de leurs homologues micrométriques. Pour des nanodiamants de 2 à 10 nm de diamètre, la proportion d'atomes de carbone de surface par rapport à ceux de cœur représente de 4 à 25% (figure I-16). Les atomes d'oxygène présents dans les nanodiamants sont exclusivement situés à la surface. Ainsi, une quantité importante de cet élément témoigne d'un rapport important d'atomes de carbone de surface par rapport aux atomes de cœur<sup>[48, 68, 69]</sup>.

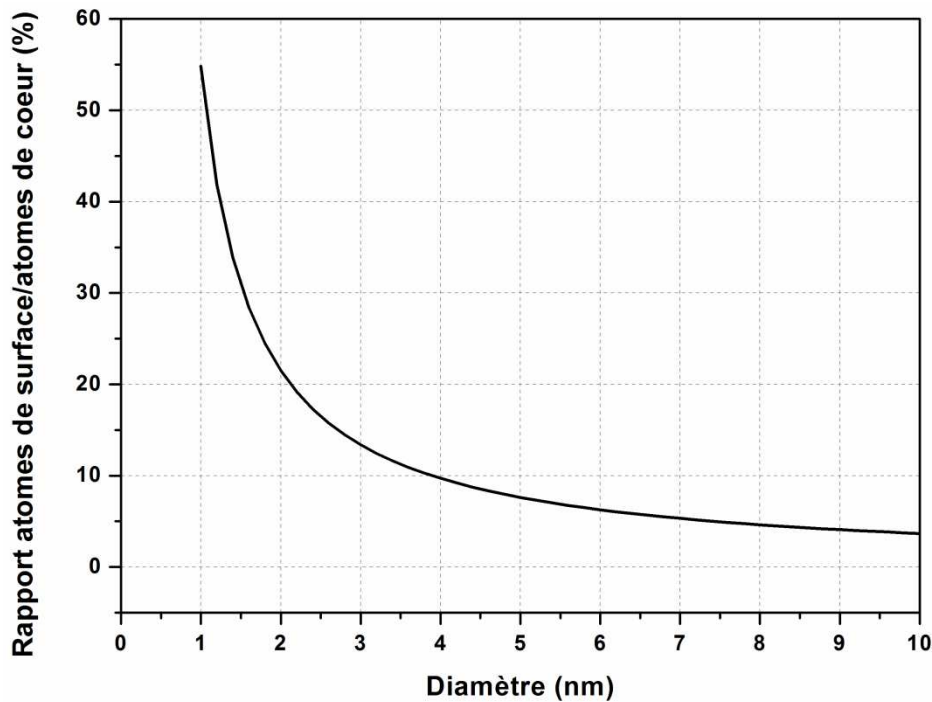


Figure I-16 : Rapport du nombre d'atomes de surface sur le nombre d'atome de cœur, en fonction du diamètre du nanodiamant.

Suivant le degré d'hybridation ( $sp^2$  ou  $sp^3$ ) des atomes de carbone de surface du diamant, ceux-ci peuvent former une ou deux liaisons avec des atomes issus des groupes chimiques de surface. En effet, selon la configuration (100) ou (111) des plans cristallographiques du diamant, l'atome de carbone de surface est lié respectivement à deux ou trois atomes de carbone de cœur<sup>[70]</sup> (figure I-17).

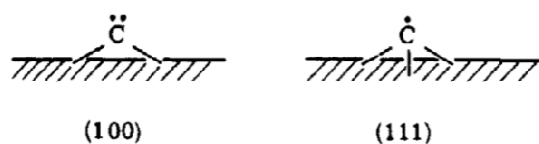


Figure I-17 : Mode de liaison des carbones de surface selon la configuration (100) ou (111) <sup>[70]</sup>



Les techniques de caractérisation les plus utilisées pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des nanodiamants sont les techniques spectroscopiques (infrarouge, raman, photoélectronique X), la désorption thermique à température contrôlée (TPD) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

La forte proportion d'atomes de surface –et donc d'atomes participant aux groupes fonctionnels du nanodiamant– par rapport aux atomes de cœur, ainsi que la grande surface spécifique de ces matériaux, permettent d'envisager la spectroscopie infrarouge comme une méthode efficace de caractérisation de la chimie de surface des nanodiamants [48]. De manière générale, les bandes d'absorption suivantes sont les plus fréquemment observées dans les spectres infrarouges obtenus sur des échantillons de nanodiamants :

- Des bandes correspondant aux vibrations symétriques et asymétriques de C-H se situent respectivement à  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$ [50].
- La bande d'absorption à  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation O-H des fonctions hydroxyles et à l'eau d'adsorption[50].
- La bande d'absorption de l'élongation de la liaison C=O du groupement carbonyle, apparaît vers  $1730\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande peut présenter un « *blueshift* » (décalage vers le bleu), attribué à la rupture des liaisons hydrogène et à l'oxydation des groupes hydroxyles alcalins[50]. La position et l'intensité de cette bande peut varier selon les conditions de traitement des nanodiamants. De ce fait, un traitement à  $670^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'azote, induit l'élimination de cette bande et donc la suppression des groupements lactones et acides carboxyliques à la surface des nanodiamants. L'utilisation d'un gaz oxydant à une température de traitement de  $400^\circ\text{C}$ , conduit systématiquement à un « *redshift* » (ou décalage vers le rouge) du maximum de la bande correspondante à l'élongation de la liaison C=O, ce qui permet de supposer la formation d'anhydrides d'acide  $\text{-C(O)-O-C(O)-}$ [48].
- La bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'eau d'adsorption[45, 48, 49].
- Une large bande à  $1270\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration C–O–C. Cette bande s'allonge si une liaison éther se crée entre deux particules de nanodiamant adjacentes (figure I-18).

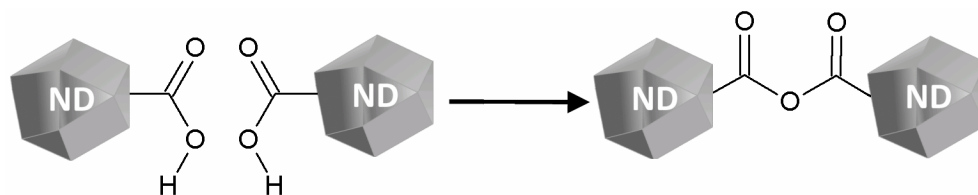


Figure I-18 : Formation d'un pont éther entre deux particules adjacentes

Ceci peut apparaître durant les étapes de séchage et de réagglomération<sup>[49, 50]</sup>. Il en est de même pour les liaisons C-N-C qui absorbent dans le même domaine en spectroscopie infrarouge.

La nature des autres bandes apparaissant en spectroscopie infrarouge n'est pas clairement définie par la littérature. Il est supposé que certaines de ces bandes proviennent de l'azote et de l'eau adsorbés.

La chimie de surface reste peu renseignée par la technique de la spectroscopie Raman. On trouve cependant quelques indications sur la composition de la surface des nanodiamants. Outre l'élimination du carbone  $sp^2$  de surface, la spectroscopie Raman permet d'observer ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ), grâce à la formation d'un épaulement à environ  $1740 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[58, 71]</sup>, l'augmentation de la proportion de groupements carbonyles lors d'un traitement d'oxydation des nanodiamants à l'air. De même, un second épaulement a été observé à  $1140\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  et a également été attribué à l'apparition de liaisons du type carbonyle (cétone, acide carboxylique)<sup>[54]</sup>. Les vibrations O-H sont observables dans la zone de  $3000 \text{ à } 3700 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[58]</sup>.

La spectroscopie de photo-électrons X (XPS) permet également d'obtenir des informations sur les groupements de surface et sur les différentes phases de carbone présentes. Des études réalisées par XPS ont montré un pic symétrique du carbone C1s ( $\Delta E(1/2) = 3,3 \text{ eV}$ ) et une charge de surface de  $+3,3 \text{ eV}$ <sup>[48]</sup>. Un bombardement à l'argon, dont le but est de décaper la surface du matériau afin de s'affranchir des groupes fonctionnels de surface, montre que la forme du pic du carbone reste inchangée, alors que la charge de surface augmente à  $+6,2 \text{ eV}$ . Il a été déduit de cette étude, que les atomes de carbone situés en surface sont exclusivement des atomes de la phase diamant. Selon la nature des groupements chimiques se trouvant à la surface des nanodiamants, le pic du carbone C1s peut être décalé. C'est ainsi que pour des diamants hydrogénés, le pic C1s est situé à  $284 \text{ eV}$ , contre  $284,5 \text{ eV}$  pour les non-hydrogénés<sup>[72]</sup>. Les groupements oxygénés de surface peuvent être identifiés par XPS, avec des pics à

~386 eV pour les hydroxyles (-OH) ou pour les éthers (O-C-O), des pics de plus haute énergie (~287-288 eV) correspondants aux carbonyles, aux acides carboxyliques ou aux esters<sup>[72]</sup>. L'étude du spectre de l'oxygène O1s montre un pic à 532,3 eV, attribué aux groupes C-O-C, C-OH ou C=O<sup>[73, 74]</sup>. Sur le spectre de l'azote N1s, on retrouve généralement deux pics à 399,3 eV et à 402,5 eV<sup>[73, 74]</sup>. Le pic de plus haute énergie disparaît avec un traitement d'hydrogénation et correspond à la liaison N-O du NO<sub>2</sub> qui s'adsorbe en surface des nanodiamants. Le pic de plus basse énergie est attribué aux atomes d'azote situés dans le cœur de la matrice de diamant<sup>[75]</sup>.

La désorption thermique à température contrôlée (TPD) permet de déterminer les groupements chimiques présents à la surface des nanodiamants. L'augmentation contrôlée de la température permet la désorption des groupements sous forme de gaz (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ...) et leur détection à l'aide d'un spectromètre de masse. Les travaux de Dandekar *et al.* ont montré que les sites acide carboxylique, anhydrides et lactones se désorbent en formant du CO<sub>2</sub>, alors que les alcools tertiaires et les cétones forment plutôt du CO<sup>[76]</sup>. La désorption des groupements de surface des nanodiamants s'opère généralement dans la gamme de température de 200 à 1000°C. Entre 200 et 650°C, deux phénomènes semblent intervenir : la libération d'eau provenant de la condensation des différents groupements oxygénés et la désorption des sites acides (acide carboxylique, lactone, anhydride) sous forme de CO et de CO<sub>2</sub> <sup>[77-79]</sup>. La désorption des anhydrides conduit à la formation à la fois de CO<sub>2</sub> et de CO<sup>[78, 80, 81]</sup>. La désorption de CO est attribuée aux hydroxyles pour des températures de 600 à 700°C et aux cétones entre 700 et 1000°C<sup>[78, 80, 81]</sup>. Les dégagements de dihydrogène sont dus au recuit du matériau ou, pour des températures supérieures à 700°C, à l'eau présente sous forme gazeuse qui réagit avec le carbone pour former du dihydrogène et du monoxyde de carbone<sup>[77]</sup>.

La résonance magnétique nucléaire permet également de fournir des informations sur la composition chimique de surface des nanodiamants. L'observation des spectres CP-MAS du <sup>13</sup>C montre la présence de trois pics localisés à des déplacements de  $\delta = 38$  ; 45 et 71 ppm<sup>[82, 83]</sup>. Le pic à 38 ppm correspond au carbone de structure sp<sup>3</sup> diamant et situé proche de la surface. L'épaule à 45 ppm correspond au signal des CH et des CH<sub>2</sub><sup>[83-85]</sup>. Le pic à 71 ppm est attribué au groupement C-OH<sup>[83, 85, 86]</sup>. L'étude des spectres RMN du proton <sup>1</sup>H, permet de distinguer jusqu'à trois pics superposés<sup>[48, 87]</sup>. Le premier, situé à  $\delta = 2,2$  ppm, correspond aux hydroxyles C-OH non liés, alors que celui situé à  $\delta = 3,8$  ppm, correspond aux hydroxyles liés. Selon l'étape de purification employée, un

dernier pic, qui se situe à un déplacement  $\delta = 6,7$  ppm, peut être observé et est attribué à la présence de groupes S-OH. Il était admis que les diamants oxydés sont composés exclusivement d'alcools tertiaires en surface des plans cristallographique (111). Cependant, la détermination d'atomes d'hydrogène actifs, par la méthode de Zerewitinoff ou par échange avec le deutérium, a permis d'exclure l'hypothèse de la présence exclusive d'alcools tertiaires et de mettre en évidence la présence de carboxyles<sup>[70]</sup>. La formation de ponts éther est une hypothèse mieux acceptée pour expliquer la quantité importante d'atomes d'oxygène en surface des diamants. La quantité d'atomes d'oxygène pontés n'est pas connue, mais d'après Shergold *et al.*, moins de 10% des atomes de carbone situés à la surface des diamants, sont liés à un groupement du type acide ou carboxyle<sup>[88]</sup>.

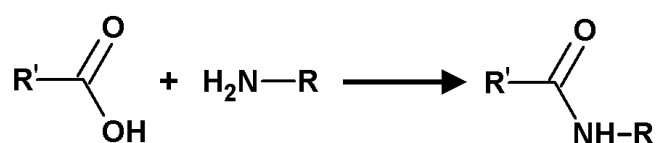
Parallèlement à ces caractérisations, il est possible d'estimer le nombre de groupements de type acide carboxylique, en utilisant le procédé mis au point par Marshall & al., utilisant la dodécylamine <sup>[89, 90]</sup>. La liaison de cette molécule avec les groupements acide carboxylique des nanodiamants se fait par un procédé ionique. L'augmentation de la masse, par la formation du complexe, permet de déduire le nombre de sites carboxyliques.

## 5. Fonctionnalisation

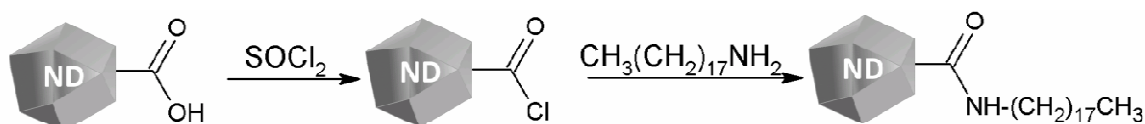
Le comportement et les propriétés chimiques des nanodiamants (tenue en suspension, solubilité, agglomération, *etc...*) sont définis par leur chimie de surface. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, les groupements chimiques présents à la surface des nanodiamants peuvent être très variés. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées dans le but de modifier cette surface et de l'adapter à chaque besoin.

Pour ce faire, on retrouve deux méthodologies distinctes. En effet, il est possible selon la force de la liaison souhaitée, de procéder à un greffage mettant en jeu une liaison covalente ou bien des liaisons de type ionique ou dipôle-dipôle. Quelle que soit la liaison envisagée, un contrôle de la surface est nécessaire. Celle-ci peut être modifiée par différents traitements (thermiques, photochimiques...) ou réactions chimiques faisant intervenir une liaison covalente entre le cœur  $sp^3$  du diamant et la fonction de surface désirée.

Parmi les liaisons covalentes qu'il est possible d'envisager pour greffer des molécules sur les nanodiamants, une des liaisons les plus couramment employées est celle faisant intervenir un pont amide entre la surface du diamant et la molécule ou particule à greffer. Cette liaison est le résultat de l'association d'un groupement amine (-NH<sub>2</sub>) avec un acide carboxylique (-COOH).



Le traitement d'oxydation appliqué lors de la purification des nanodiamants permet généralement d'obtenir une surface composée de groupements oxygénés, parmi lesquels des acides carboxyliques, indispensables à la formation d'une liaison amide. Une fois la surface du nanodiamant décorée avec ces groupements acides carboxyliques, il est possible de greffer différentes molécules comportant au moins un groupement amine. C'est ainsi que Mochalin *et al.* ont greffé de l'octadécylamine (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub>), qui a permis de modifier les propriétés hydrophiles des nanodiamants et de les rendre hydrophobes et fluorescents<sup>[91]</sup>.

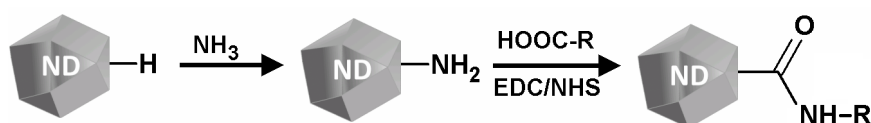


Ce greffage est rendu possible grâce à la modification des acides carboxyliques en chlorures d'acides (-COCl), qui activent les nanodiamants comme réactifs de Vilsmeier permettant la réaction avec les amines<sup>[91, 92]</sup>. Les mêmes auteurs ont greffé par la même technique de l'éthylènediamine, afin d'obtenir une surface des nanodiamants couverte de groupements de type amine<sup>[93]</sup>. Par le biais de cette molécule, il a été possible d'incorporer les nanodiamants dans une résine époxy. La molécule de diamine a donc servi d'intermédiaire à la liaison du diamant dans le polymère.

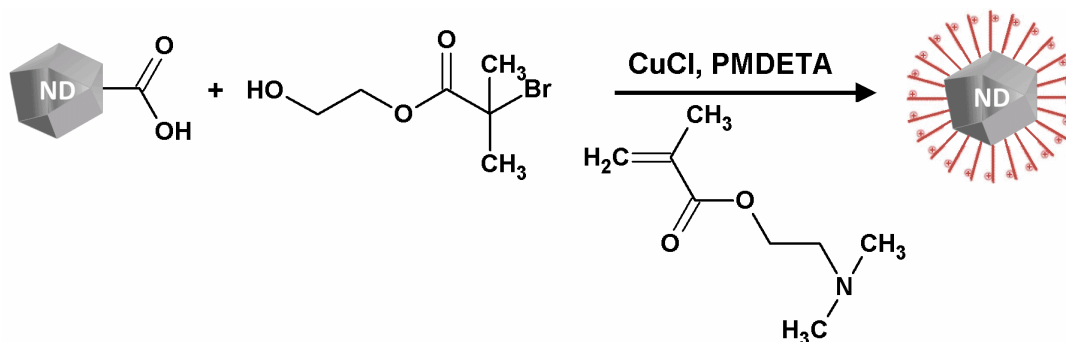
La liaison amide intervient fréquemment en biologie et notamment en biochimie. Les ponts amides permettent entre autres de lier les acides aminés entre eux, afin de former des chaînes peptidiques. Il est donc tout à fait naturel de s'inspirer de ces mécanismes et

de les adapter aux nanodiamants. C'est pourquoi, de nombreuses fonctionnalisations utilisent des molécules issues de la biochimie, telles que le N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthyl-carbodiimide (EDC) ou le N-Ethoxycarbonyl-2-éthoxy-1,2-Dihydroquinoline (EEDQ). L'efficacité de ce mécanisme de fonctionnalisation a été confirmé par le greffage de molécules biologiques telles que la carboxyméthyl chitosane ou des dérivées d'acides aminés, tels que la poly-L-lysine ou la polyarginine<sup>[94-96]</sup>. Plus récemment la doxorubicine, qui est un principe actif utilisé dans les traitements de chimiothérapie, a été greffée sur les nanodiamants avec l'utilisation de l'EDC pour la formation de la liaison amide avec les amines de la doxorubicine<sup>[97, 98]</sup>.

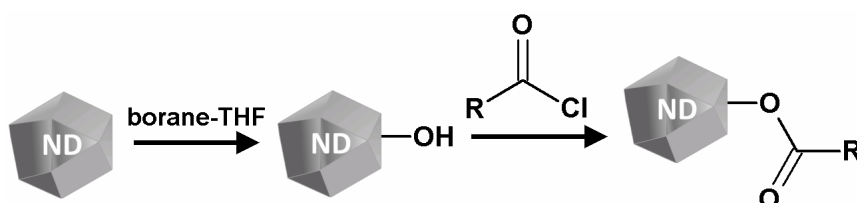
Une seconde méthodologie envisageable pour la formation de liaison amide est de modifier la surface des nanodiamants afin qu'elle soit recouverte de groupements amine, puis de greffer une molécule contenant des sites acide carboxylique. L'amination des nanodiamants peut se faire soit directement à partir de nanodiamants possédant des groupements halogénés en surface, avec chauffage en présence d'ammoniaque<sup>[99]</sup>, soit par l'utilisation d'une molécule intermédiaire qui comprend à l'une des extrémités un site permettant la liaison avec le diamant et à l'autre un groupement aminé<sup>[100, 101]</sup>. Wang *et al.* ont pu greffer à la surface de nanodiamants issus de la croissance CVD et recouverts essentiellement de groupements  $-NH_2$ , une enzyme, la *peroxydase*<sup>[102]</sup>. Par le même principe, Barras *et al.* ont greffé un groupement azide qui est ensuite utilisé pour le greffage de groupement contenant des alcynes via l'EDC<sup>[103]</sup>.



La littérature rapporte également la formation de liaisons esters, moins fortes que les liaisons amides, mettant en relation un groupement acide carboxylique avec un alcool. Cette voie de fonctionnalisation a été employée par Zhang *et al.* afin de greffer des chaînes de polymère sur des nanodiamants initialement recouverts de groupements acide carboxylique<sup>[104]</sup>.

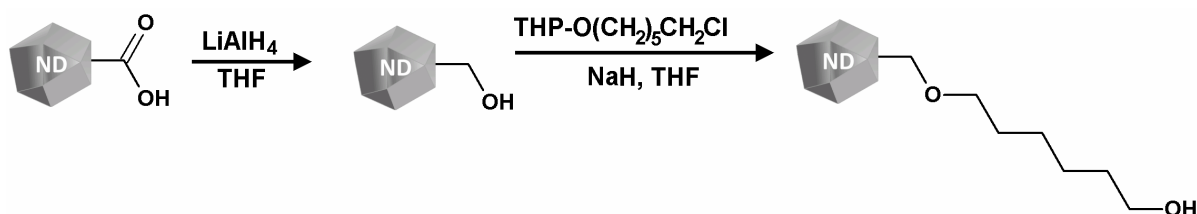


La démarche employée par Krueger *et al.* consiste à utiliser des nanodiamants modifiés pour disposer de sites alcools en surface, puis d'y greffer l'halogénure d'acide souhaité<sup>[105]</sup>.

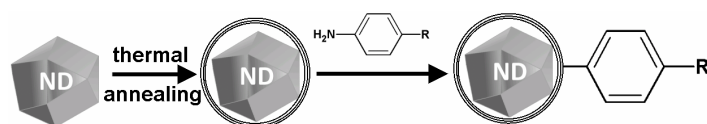


Les nanodiamants hydroxylés sont obtenus soit par réduction des acides carboxyliques à l'aide d'acides tels que  $\text{BH}_3$  ou  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[101]</sup>, soit par l'oxydation à l'aide du réactif de Fenton qui permet la génération d'un radical  $\text{OH}\cdot$  extrêmement oxydant<sup>[106]</sup>.

Les nanodiamants hydroxylés sont également intéressants pour la formation d'une liaison de type éther avec la molécule que l'on souhaite greffer. Krueger *et al.* ont réalisé la fonctionnalisation des nanodiamants par des silanes<sup>[100, 107, 108]</sup>. Ce type de liaison a d'ailleurs permis de lier des molécules biologiques telles que des peptides, des acides aminés (L-proline) ou des vitamines (biotine)<sup>[94, 109, 110]</sup>. La même liaison éther a été exploitée par Liu & al. pour greffer un halogénoalcane sur un nanodiamant hydroxylé<sup>[111]</sup>.



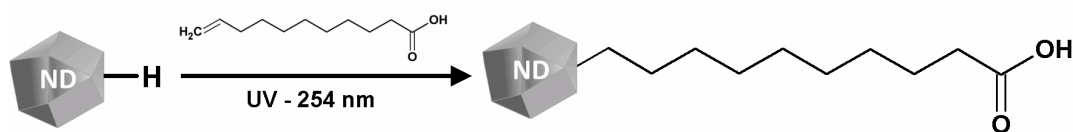
La formation de chaînes alcanes a aussi été envisagée pour le greffage de molécules en surface des nanodiamants. La formation d'une telle liaison C-C met en œuvre des mécanismes complexes, rendant la modification chimique de la surface des nanodiamants indispensable. La modification de surface la plus utilisée pour former cette liaison consiste à graphitiser la surface des nanodiamants afin de disposer de carbones hybridés  $sp^2$ . Cette graphitisation est un phénomène mal contrôlé, qui s'opère dans des conditions de hautes températures (environ  $950^\circ\text{C}$ ) sous vide ou sous Argon<sup>[112]</sup>. La formation de la liaison carbone-carbone par différentes réactions de chimie organique, telles que l'arylation ou la cyclo-addition<sup>[113-115]</sup> (réaction de Prato ou de Diels-Alder).



Le second procédé de fonctionnalisation utilise la substitution nucléophile soit par une base forte (R-Li) soit par un organomagnésien<sup>[116, 117]</sup> (R-MgBr). Afin que cette réaction soit possible, il faut modifier les nanodiamants de manière à ce qu'ils possèdent des halogènes en surface. Cette halogénéation est rendue possible par la réaction des diamants avec du tétrafluorure de carbone sous plasma, avec une atmosphère de fluor et de l'hydrogène<sup>[117-120]</sup>.

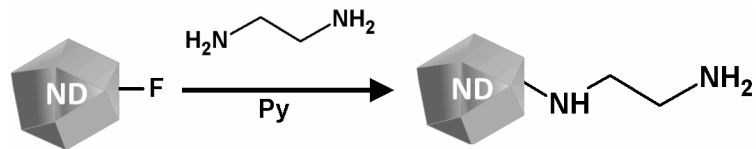


Une autre voie de fonctionnalisation est basée sur l'utilisation de nanodiamants hydrogénés, qui sont synthétisés en température ou sous plasma dans des atmosphères d'hydrogène<sup>[121]</sup>. Ces nanodiamants sont liés via un procédé photochimique à l'acide undécénoïque ( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ )<sup>[122-124]</sup>.

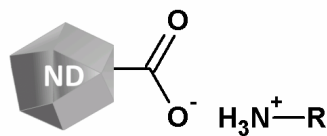




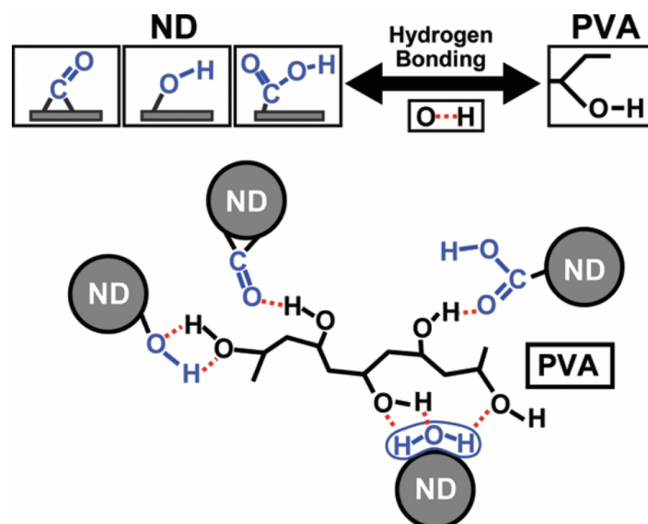
D'autres liaisons sont rencontrées plus rarement, telles que des ponts amines ou imines<sup>[116, 125, 126]</sup>.



D'autres mécanismes de fonctionnalisation sont basés sur des mécanismes de liaisons autres que par la voie covalente. En biochimie, ces liaisons non-covalentes sont appréciées, notamment pour greffer des protéines ou peptides à la surface de nanodiamants<sup>[127-129]</sup>. Ces biomolécules sont liées à la surface des nanodiamants par des interactions électrostatiques entre les nanoparticules chargées négativement et la biomolécule chargée positivement.



La fonctionnalisation des nanodiamants avec des polymères peut également être réalisée en l'absence de formation de liaisons covalentes. Les interactions entre les chaînes polymère et les nanoparticules se font par la formation de liaisons hydrogène<sup>[95, 130-134]</sup>. Ces liaisons se forment entre les groupements acides carboxyliques, cétones, alcools, amines ou amides, présents à la fois en surface des nanodiamants et sur la chaîne polymère.



## 6. Les Dépôts

Certaines applications nécessitent l'utilisation de nanodiamants déposés sur un substrat. Par exemple, pour l'obtention de films polycristallins de nanodiamants par CVD (Chemical Vapor Deposition), un substrat est recouvert de particules de nanodiamants qui servent de germes pour la croissance du film. Afin de contrôler les paramètres de croissance et d'homogénéité du film polycristallin, la couche formée par les nanodiamants doit idéalement être constituée de particules unitaires disposées de manière à recouvrir la surface la plus importante possible du support. Les nanodiamants issus de la synthèse par détonation sont généralement employés pour servir de germes de nucléation<sup>[135]</sup>. Pour être déposées, ces nanoparticules doivent préalablement être placées en suspension. Or celles-ci se trouvent principalement sous forme d'agrégats lorsqu'ils sont placés en suspension<sup>[136]</sup>. Cependant, plusieurs techniques existent pour les désagréger. Il a récemment été montré que l'application d'un traitement thermique sous hydrogène ou sous air permettait d'obtenir des suspensions de nanoparticules monodisperses<sup>[54, 137]</sup>. De même, des nanoparticules unitaires peuvent être obtenues en brisant les agrégats, par un broyage avec des billes de Zirconium<sup>[138-140]</sup>. D'après l'auteur, les principaux inconvénients de cette technique sont la contamination de l'échantillon avec des résidus issus de l'érosion des billes de Zirconium, ainsi que la graphitisation de la surface des nanodiamants. Des traitements pour désagréger les nanodiamants doivent être entrepris avant de déposer les diamants sur un substrat afin d'éviter des topographies et rugosités trop importantes.

La qualité du dépôt (densité, homogénéité) est également dépendante de la technique de dépôt employée. Ainsi, de nombreuses recherches ont été réalisées sur la technique la plus efficace pour s'approcher du taux de couverture maximal qui est, pour des particules sphériques de diamètre 5 nm, de l'ordre de  $4 \times 10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>.

Parmi ces techniques, le dépôt par impression jet d'encre est particulièrement intéressant<sup>[141, 142]</sup>. Cette technique a permis le dépôt structuré d'une surface de  $220 \times 220$  μm, mais les épaisseurs déposées correspondaient à plusieurs couches de nanodiamants.

Pichot *et al.* ont montré la possibilité d'utiliser la technique de Langmuir-Blodgett pour déposer des nanoparticules de diamant fonctionnalisés<sup>[143]</sup>. Les dépôts obtenus sont constitués de nanoparticules déposés en monocouche, mais la densité du dépôt reste très faible et la technique nécessite de modifier la surface des nanodiamants.

Un autre moyen consiste à plonger un substrat dans une suspension et à utiliser les forces électrostatiques pour fixer les nanodiamants à une surface<sup>[144-146]</sup>. Ces techniques de dépôt sont basées sur la différence de charge entre le support et les nanoparticules de diamant. Dans le cas des dépôts sur silicium, la différence des charges de surface peut se faire soit par modification de la surface des nanodiamants (hydrogénation), ou du support (greffage de polymère cationique). Les dépôts effectués par cette technique ont permis l'obtention de densités supérieures à  $10^{11}$  particules/cm<sup>2</sup> et disposant d'une bonne homogénéité. La même densité a été obtenue par Williams & al. par l'utilisation d'un traitement ultrasonique appliqué sur un support immergé dans une suspension de nanodiamants<sup>[147]</sup>.

La technique de spin coating a également été utilisée pour le dépôt de nanodiamants placés dans une matrice polymère<sup>[148]</sup> ou issus d'un procédé sol-gel<sup>[149, 150]</sup>. Le dépôt à partir du polymère permet d'obtenir un dépôt de nanoparticules monocouche de densité d'environ  $10^{11}$  particules/cm<sup>2</sup>, tandis que ceux obtenus par la technique sol-gel, bien que disposant d'un taux de couverture élevé, sont constitués de multicouches.

Une technique utilisant des liaisons covalentes pour fixer les nanodiamants sur le support a été présentée par Liu *et al.*<sup>[151]</sup>. Dans ce procédé, les nanodiamants sont modifiés avec du fluor et le substrat est silanisé. Le principal inconvénient de cette technique repose sur la quantité importante de modifications à apporter aux matériaux pour procéder à un dépôt. De plus, la topographie du dépôt est de l'ordre de 10 à 40 nm (multicouches ou agrégats) et la couverture du support n'est pas totale.

## D. Plan et motivations de la thèse

Des nanodiamants sont synthétisés à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), par le procédé de détonation de charges explosives. Après détonation, les nanodiamants synthétisés sont purifiés afin d'éliminer les résidus métalliques ou carbonés issus du procédé de synthèse.

L'étude de la chimie de surface des nanodiamants est un sujet très important et indispensable, afin de pouvoir contrôler les propriétés chimiques de ce matériau. Elle permet notamment d'établir des stratégies de fonctionnalisation pour contrôler les interactions des nanodiamants avec son environnement. Ceci s'avère très utile en vue de réaliser des matériaux fonctionnels à partir des nanodiamants.

Il est possible de contrôler leur tenue en suspension en fonction du solvant utilisé, de modifier leur affinité avec différents substrats afin de réaliser des dépôts, ou encore de leur adjoindre de nouvelles propriétés (biologique, optique...) en greffant les molécules désirées (ADN, médicament, luminophores...) à leur surface.

Le premier objectif de la thèse est de définir la nature des groupes fonctionnels présents en surface des nanodiamants synthétisés et purifiés par différentes méthodes à l'ISL. Pour cela, une étude préliminaire par spectroscopie infrarouge a permis d'identifier la présence de liaisons correspondantes à des groupements oxygénés, tels que des acides carboxyliques. A partir de ces résultats, une étude mettant en œuvre une technique couramment utilisée sur des charbons actifs, a été adaptée aux nanodiamants : la technique de Boehm. Cette technique permet d'identifier et de quantifier des sites oxygénés acides, tels que les acides carboxyliques et les lactones<sup>[152]</sup>. De plus, ces titrations permettent de quantifier précisément le nombre de sites dosés en surface des nanodiamants. Ces informations se révèlent être d'un intérêt crucial, notamment pour étudier l'influence du traitement de purification sur la chimie de surface. La quantification des fonctions de surface permet également de déterminer un rendement de fonctionnalisation, dans le cas où les sites dosés sont utilisés comme points d'accroches de nouvelles molécules.

Le second objectif de ces travaux est de coupler les propriétés intrinsèques du nanodiamant avec des propriétés issues de molécules que l'on greffe à sa surface. Les

molécules sélectionnées pour cette étude sont des luminophores (porphyrines). Les applications variées de ces molécules permettent d'ouvrir de nouveaux champs d'applications pour les nanodiamants, ils sont notamment envisagés pour agir au sein de systèmes optiques et optroniques, pour de la limitation optique. Les molécules de luminophore pourraient également servir de traceur par émission de photons fluorescents.

L'étude préalable de la composition chimique de la surface des nanodiamants permet d'établir des stratégies de fonctionnalisation de ces nanoparticules, par diverses molécules. Les sites réactifs de surface ayant été identifiés et quantifiés, ils ont ensuite été utilisés afin de servir de points d'accroche pour les molécules fonctionnelles ou des molécules intermédiaires que l'on souhaite greffer sur les nanodiamants.

A partir des groupements de surface ou des molécules intermédiaires, il est possible d'envisager différents modes de liaison et particulièrement deux : la liaison covalente et la liaison métal-ligand. Outre le greffage spécifique des luminophores, les nanodiamants sont par ce biais modifiables à façon, selon le besoin et les propriétés que l'on souhaite leurs conférer.

Le troisième sujet d'étude abordé au courant de cette thèse, concerne la sélection et le dépôt de nanoparticules de diamant. Les nanodiamants obtenus après synthèse et purification, sont hydrophiles et leur tenue en suspension aqueuse est bonne. Des études menées au laboratoire ont montré que les nanodiamants restent en suspension colloïdale durant plusieurs années. Cependant, malgré le traitement ultrasonique qui est appliqué aux nanodiamants, après leur mise en suspension en milieu aqueux, les particules restent pour la plupart sous forme agrégée. L'ultracentrifugation, souvent utilisée en biologie pour séparer des molécules, a été utilisée pour tenter de séparer les nanodiamants en fonction de la taille des agrégats.

La maîtrise des dépôts de nanodiamants est un sujet important car il est indispensable, selon les applications, de pouvoir ajuster à souhait la densité du dépôt. En effet, des études sur les propriétés fluorescentes des nanodiamants requièrent des dépôts de particules isolées, alors que l'utilisation de germes de nanodiamants pour de la croissance CVD, impose l'utilisation d'un dépôt aussi dense et homogène que possible.

La technique de dépôt électrophorétique est particulièrement intéressante, car, couplée à des suspensions dont les particules sont triées en taille, elle permettrait à la fois d'ajuster l'épaisseur et la densité des dépôts.

La dernière partie de cette thèse s'intéresse particulièrement à certaines applications des nanodiamants. Les dépôts par électrophorèse ont été envisagés pour procéder à des dépôts sélectifs sur des surfaces structurées. Les germes déposés vont ensuite être utilisés pour une croissance par CVD. Les propriétés des nanodiamants fonctionnalisés ou non ont été étudiées, pour leur utilisation en tant que limiteur optique.

## E. Références

- 1 Donnet, J.B., Les allotropes du carbone : une grande famille. *Actualite Chimique* 295-296,  
115 (2006).
- 2 . *Proc. 5th London Int. Carbon Graphite Conf. 1978* 3, 104 (1979).
- 3 Shenderova, O. & Gruen, D., *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and*  
*Applications*. (2005).
- 4 Novoselov, K.S. *et al.*, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306  
(5696), 666-669 (2004).
- 5 Boehm, H.P., Thinnest carbon films. *Z. Natuforschg* 17, 150 (1962).
- 6 Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., & Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic  
Strength of Monolayer Graphene. *Science* 321 (5887), 385-388 (2008).
- 7 Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., & Smalley, R.E., C60:  
Buckminsterfullerene. *Nature* 318 (6042), 162-163 (1985).
- 8 Radushkevich, L.V.L., V. M., O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom  
razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn. Fisic. Chim.* 26, 88 (1952).
- 9 Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354 (6348), 56-58 (1991).
- 10 Faklaris, O. *et al.*, Detection of Single Photoluminescent Diamond Nanoparticles in Cells  
and Study of the Internalization Pathway. *Small* 4 (12), 2236-2239 (2008).
- 11 Field, J.E., Mechanical and physical properties of diamond. *Science of Hard Materials* 181  
(1986).
- 12 Burns, G.G., A.M., Space groups for solid state scientists. *Academic Press, New-York*  
(1978).
- 13 Donohue, J., The structures of elements. *Wiley, New-York* 251 (1974).
- 14 Chelikowsky, J.R.C., M.L., Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic  
structures of eleven diamond and zinc - blende semiconductor. *physical review B* 14, 556  
(1976).
- 15 Clark, C.D.D., P.J. ; Harris, P.V., Intrinsic edge absorption in diamond. *proceeding of the*  
*Royal Society* 277, 312 (1964).
- 16 Sasagawa, T. & Shen, Z.X., A route to tunable direct band-gap diamond devices: Electronic  
structures of nanodiamond crystals. *Journal of Applied Physics* 104 (7) (2008).
- 17 Lewis, R.S.T., M. ; Wacker, J.F. ; Anders, E. ; Steel, A., Interstellar diamonds in meteorites.  
*Nature* 326, 160 (1987).
- 18 Bolton, W., Uber die Ausscheidung von Kohlenstoff in. Forme von Diamant.  
*Electrochemistry* 17, 971 (1911).
- 19 Ruff, O., the production of diamonds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*  
99, 73 (1917).
- 20 Rocco, A. *General Electric Memo No. MA-36* (1957).
- 21 Eversole, W.G., (1958).
- 22 Angus, J.C.W., H.A. ; Stanko, W.S., Growth of diamond seed crystal by vapor deposition.  
*Journal of Applied Physics* 39 (29), 15 (1968).
- 23 Spitsyn, B.V.B., L.L. ; Derjaguin, B.V., Diamond and diamond like films-deposition from the  
vapour phase, structure and properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization*  
*of Materials* 17, 79 (1988).
- 24 Kamo, M.S., Y. ; Matsumoto, S. ; Setaka, N., Diamond synthesis from gas phase in  
microwawe plasma. *Journal of Crystal Growth* 62, 642 (1983).
- 25 Matumoto, S.S., Y. ; Tsutsumi, M. ; Setaka, N., Growth of diamond particles from methane-  
hydrogen gas. *Journal of Materials Science* 17, 3106 (1982).
- 26 Volkov, K.V.D., V.V. ; Elin, V.I. *Explosion shock, protection* 17 (1987).
- 27 Volkov, K.V.D., V.V. ; Elin, V.I. *Fiz Goreniya Vzryva* 3, 123 (1990).
- 28 Danilenko, V.V., *Synthesis and Sintering of Diamonds by Explosion* (2003).

- 29 Danilenko, V.V., On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State* 46 (4), 595-599 (2004).
- 30 Rouzaud, J.N.C., Diamond formation from C60 crystals heated Under High pressure. *Extended abstracts carbon 2003 conference* (2003).
- 31 Rouzaud, J.N. *et al.*, Graphite and nanodiamond formation by pyrolysis under pressure. Applications in Earth and Universe sciences. *Actualite Chimique*, 11-14 (2006).
- 32 Daulton, T.L., Eisenhour, D.D., Bernatowicz, T.J., Lewis, R.S., & Buseck, P.R., Genesis of presolar diamonds: Comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (23), 4853-4872 (1996).
- 33 Yin, D.F. & Yuang, Twin Diamond crystals grown at high temperature and high pressure from the Fe-Ni-C system. *Chinese Physics Letters* 19 (9), 1371 (2002).
- 34 Danilenko, V.V., URSS (1956).
- 35 Butler, J.E. & Sumant, A.V., The CVD of nanodiamond materials. *Chemical Vapor Deposition* 14 (7-8), 145-160 (2008).
- 36 Roy Greiner, N.P., P.S. ; Johnson, J.D., Diamonds in detonation soot. *Nature* 333, 440 (1988).
- 37 Titov, V.M., Tolochko, B.P., Ten, K.A., Lukyanchikov, L.A., & Zubkov, P.I., The formation kinetics of detonation nanodiamonds in *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, edited by D. M. Gruen, O. A. Shenderova, & A. Vul (2005), Vol. 192, pp. 169-180.
- 38 Titova, V.M., Tolochko, B.P., Tena, K.A., Lukyanchikova, L.A., & Pruel, E.R., Where and when are nanodiamonds formed under explosion? *Diamond & Related Materials* 16, 2009 (2007).
- 39 Danilenko, V.V., Specific features of synthesis of detonation nanodiamonds. *Combustion Explosion and Shock Waves* 41 (5), 577-588 (2005).
- 40 Mochalin, V.N., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y., The properties and applications of nanodiamonds. *Nat Nano* 7 (1), 11-23 (2012).
- 41 Le Moigne, C., Mulhouse, 1996.
- 42 Fousson, E., Mulhouse, 2000.
- 43 Gruen, D.M., Shenderova, O., & Vul, A.Y., *Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond*. (Springer, 2004).
- 44 Dolmatov, V.Y., Detonation synthesis ultradispersed diamonds: Properties and applications. *Uspekhi Khimii* 70 (7), 607-626 (2001).
- 45 Pichot, V. *et al.*, High Nitrogen Doping of Detonation Nanodiamonds. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (22), 10082-10087 (2010).
- 46 Turner, S. *et al.*, Determination of Size, Morphology, and Nitrogen Impurity Location in Treated Detonation Nanodiamond by Transmission Electron Microscopy. *Advanced Functional Materials* 19 (13), 2116-2124 (2009).
- 47 Dolmatov, V.Y., Detonation synthesis ultradispersed diamonds: Properties and applications. *Uspekhi Khimii* 70 (7), 687-708 (2001).
- 48 Zou, Q., Li, Y.G., Zou, L.H., & Wang, M.Z., Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation. *Materials Characterization* 60 (11), 1257-1262 (2009).
- 49 Xu, X.Y., Yu, Z.M., Zhu, Y.W., & Wang, B.C., Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (3), 688-693 (2005).
- 50 Langford, J.I. & Wilson, A.J.C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* 11 (2), 102-113 (1978).
- 51 Praver, S. *et al.*, The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters* 332 (1-2), 93-97 (2000).
- 52 Reich, S. & Thomsen, C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 362, 2271-2288 (2004).



- 53 Osswald, S., Yushin, G., Mochalin, V., Kucheyev, S.O., & Gogotsi, Y., Control of sp(2)/sp(3) carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *Journal of the American Chemical Society* 128 (35), 11635-11642 (2006).
- 54 Ferrari, A.C. & Robertson, J., Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362 (1824), 2477-2512 (2004).
- 55 Praver, S. & Nemanich, R.J., Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362 (1824), 2537-2565 (2004).
- 56 Yushin, G.N., Osswald, S., Padalko, V.I., Bogatyreva, G.P., & Gogotsi, Y., Effect of sintering on structure of nanodiamond. *Diamond and Related Materials* 14 (10), 1721-1729 (2005).
- 57 Mochalin, V., Osswald, S., & Gogotsi, Y., Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders. *Chemistry of Materials* 21 (2), 273-279 (2008).
- 58 Ferrari, A.C.R.J., Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* 64, 075414-075411 (2001).
- 59 Donnet, J.B. *et al.*, Detonation and shock synthesis of nanodiamonds. *Bulletin De La Societe Chimique De France* 134 (10-11), 875-890 (1997).
- 60 Gubarevich, A.V. *et al.*, Onion-like carbon deposition by plasma spraying of nanodiamonds. *Carbon* 41 (13), 2601-2606 (2003).
- 61 Petrov, I.L., Synthesis and processing of the Chelyabinsk detonation nanodiamonds in *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, edited by D. M. Gruen, O. A. Shenderova, & A. Vul (2005), Vol. 192, pp. 333-336.
- 62 Pichot, V., An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diamond and related materials* 17 (1), 13-22 (2007).
- 63 Shenderova, O. *et al.*, Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air. *Diamond and Related Materials* 15 (11-12), 1799-1803 (2006).
- 64 Butenko, Y.V. *et al.*, The thermal stability of nanodiamond surface groups and onset of nanodiamond graphitization. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 14 (2-3), 557-564 (2006).
- 65 Mitev, D., Dimitrova, R., Spassova, M., Minchev, C., & Stavrev, S., Surface peculiarities of detonation nanodiamonds in dependence of fabrication and purification methods. *Diamond and Related Materials* 16 (4-7), 776-780 (2007).
- 66 Tyurina, A.V., Apolonskaya, I.A., Kulakova, I., Kopylova, P.G., & Obratztov, A.N. *poverkhnost*, 106-112 (2010).
- 67 Speranza, G. *et al.*, XPS and UPS in situ study of oxygen thermal desorption from nanocrystalline diamond surface oxidized by different process. *Diamond and Related Materials* 20 (4), 560-563 (2011).
- 68 Rudenko, A.P., Kulakova, I., & Skvortsova, The chemical synthesis of diamond. Aspects of the general theory. *Russian chemical review* 62 (2), 87-104 (1993).
- 69 Boehm, H.P., Chemical identification of surface groups. *Advances in catalysis* 16, 179-274 (1966).
- 70 Speight, J.G., *Lange's Handbook of Chemistry*. (2005).
- 71 Wang, M. *et al.*, Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes. *Electrochimica Acta* 54 (24), 5818-5824 (2009).
- 72 Beamson, G. & Briggs, D., *High resolution XPS of organic polymers*. (1992).
- 73 Dementjev, A., Maslakov, K., Kulakova, I., Korolkov, V., & Dolmatov, V., State of C-atoms on the modified nanodiamond surface. *Diamond and Related Materials* 16 (12), 2083-2086 (2007).
- 74 Jiang, T.L. & Xu, K., FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation. *carbon* 33 (12), 1663-1671 (1995).

- 75 Dandekar, A., Baker, R.T.K., & Vannice, M.A., Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. *Carbon* 36 (12), 1821 (1998).
- 76 Brender, P. *et al.*, Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ X-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis. *Analytical Chemistry* 84 (5), 2147 (2012).
- 77 Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., & Orfao, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379 (1999).
- 78 Zielke, U., Huttinger, K.J., & Hoffman, W.P., Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 34 (8), 983-998 (1996).
- 79 Shenderova, O. *et al.*, Surface Chemistry and Properties of Ozone-Purified Detonation Nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (20), 9827-9837 (2011).
- 80 Calo, J.M., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Roman-Martinez, M.C., & Salinas-Martines De Lecea, C., *The effects of hydrogen on thermal desorption of oxygen surface complexes*. (Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI, 1997).
- 81 Donnet, J.B. *et al.*, C-13 NMR characterization of nanodiamonds. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* 3 (11-12), 831-838 (2000).
- 82 Shenderova, O. *et al.*, Hydroxylated Detonation Nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR Studies. *Journal of Physical Chemistry C* 115 (39), 19005-19011 (2011).
- 83 Duncan, T.M., 13 chemical Shielding in solid. *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* 16 (1), 125-150 (1987).
- 84 Donnet, J.B. & Fousson, E. RMN 13C ND (2000), pp. 1-8.
- 85 Mermoux, M., FTIR and 13C NMR study of graphite oxide. *Carbon* 29 (3), 469-474 (1991).
- 86 Vereshchagin, A.L. *et al.* *Dokl. V Vsesoyuz. Sovesh. po Detonatsii, Krasnoyarsk* 1, 99 (1991).
- 87 Shergold & Hartley, The surface chemistry of diamond. *International Journal of Mineral Processing* 9, 219-233 (1982).
- 88 Marshall, M.W., Popa-Nita, S., & Shapter, J.G., Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process. *carbon* 44 (7), 1137-1141 (2006).
- 89 Cheng, J., He, J., Li, C., & Yang, Y., Facile approach to functionalize nanodiamond particles with V-shaped polymer brushes. *Chemistry of Materials* 20 (13), 4224-4230 (2008).
- 90 Mochalin, V.N. & Gogotsi, Y., Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond. *Journal of the American Chemical Society* 131 (13), 4594-+ (2009).
- 91 Zhang, Q. *et al.* Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering in *Biomaterials* (2011), Vol. 32, pp. 87-94.
- 92 Mochalin, V.N. *et al.*, Covalent Incorporation of Aminated Nanodiamond into an Epoxy Polymer Network. *Acs Nano* 5 (9), 7494-7502.
- 93 Wang, H.D., Yang, Q.Q., & Niu, C.H., Functionalization of nanodiamond particles with N,O-carboxymethyl chitosan. *Diamond and Related Materials* 19 (5-6), 441-444 (2010).
- 94 Chang, C.K., Wu, C.C., Wang, Y.S., & Chang, H.C., Selective extraction and enrichment of multiphosphorylated peptides using polyarginine-coated diamond nanoparticles. *Analytical Chemistry* 80 (10), 3791-3797 (2008).
- 95 Vaijayanthimala, V., Tzeng, Y.K., Chang, H.C., & Chang, H.C., The biocompatibility of fluorescent nanodiamonds and their mechanism of cellular uptake. *Nanotechnology* 20, 425103 (2009).
- 96 Li, X. *et al.*, TAT-conjugated nanodiamond for the enhanced delivery of doxorubicin. *Journal of Materials Chemistry* 21 (22), 7966-7973.
- 97 Huang, H., Pierstorff, E., Osawa, E., & Ho, D., Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery. *Nano Letters* 7 (11), 3305-3314 (2007).
- 98 Sotowa, K.I., Amamoto, T., Sobana, A., Kusakabe, K., & Imato, T., Effect of treatment temperature on the amination of chlorinated diamond. *Diamond and Related Materials* 13 (1), 145-150 (2004).

- 99 Yeap, W.S., Tan, Y.Y., & Loh, K.P., Using Detonation Nanodiamond for the Specific Capture  
of Glycoproteins. *Analytical Chemistry* 80 (12), 4659-4665 (2008).
- 100 Kruger, A., Liang, Y., Jarre, G., & Stegk, J., Surface functionalisation of detonation diamond  
suitable for biological applications. *Journal of Materials Chemistry* 16 (24), 2322-2328  
(2006).
- 101 Wang, Q. *et al.*, Nanomolar Hydrogen Peroxide Detection Using Horseradish Peroxidase  
Covalently Linked to Undoped Nanocrystalline Diamond Surfaces. *Langmuir* 28 (1), 587-  
592 (2012).
- 102 Barras, A., Szunerits, S., Marcon, L., Monfilliette-Dupont, N., & Boukherroub, R.,  
Functionalization of Diamond Nanoparticles Using "Click" Chemistry. *Langmuir* 26 (16),  
13168-13172.
- 103 Zhang, P. *et al.*, Cationic polymer brush grafted-nanodiamond via atom transfer radical  
polymerization for enhanced gene delivery and bioimaging. *Journal of Materials  
Chemistry* 21 (21), 7755-7764 (2011).
- 104 Krueger, A. & Boedeker, T., Deagglomeration and functionalisation of detonation  
nanodiamond with long alkyl chains. *Diamond and Related Materials* 17 (7-10), 1367-  
1370 (2008).
- 105 Martin, R., Heydorn, P.C., Alvaro, M., & Garcia, H., General Strategy for High-Density  
Covalent Functionalization of Diamond Nanoparticles Using Fenton Chemistry. *Chemistry  
of Materials* 21 (19), 4505-4514 (2009).
- 106 Krueger, A. *et al.*, Deagglomeration and functionalisation of detonation diamond. *Physica  
Status Solidi a-Applications and Materials Science* 204 (9), 2881-2887 (2007).
- 107 Krueger, A., Liang, Y., & Jarre, G., surface functionalisation of detonation nanodiamond  
suitable for biological applications-kruger. *Journal of Materials Chemistry*, 1-7 (2006).
- 108 Krueger, A., Stegk, J., Liang, Y.J., Lu, L., & Jarre, G., Biotinylated nanodiamond: Simple and  
efficient functionalization of detonation diamond. *Langmuir* 24 (8), 4200-4204 (2008).
- 109 Zheng, W.-W. *et al.*, Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: synthesis  
and applications. *Journal of Materials Chemistry* 19 (44), 8432-8441 (2009).
- 110 Liu, K.K. *et al.*, Covalent linkage of nanodiamond-paclitaxel for drug delivery and cancer  
therapy. *Nanotechnology* 21 (31) (2010).
- 111 Butenko, Y.V. *et al.* *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 14, 557 (2006).
- 112 Jarre, G., Liang, Y., Betz, P., Lang, D., & Krueger, A., Playing the surface game-Diels-Alder  
reactions on diamond nanoparticles. *Chemical Communications* 47 (1), 544-546.
- 113 Liang, Y.M., T. ; Jarre, G. ; Ozawa, M. ; Krueger, A., Deagglomeration and surface  
modification of thermally annealed nanoscale diamond. *Journal of Colloid and Interface  
Science* 354 (1), 23 (2011).
- 114 Lang, D. & Krueger, A. *Diamond and Related Materials* 20, 101 (2011).
- 115 Girard, H.A. *et al.*, Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD: A new route toward  
organic functionalization. *Diamond and Related Materials* 19 (7-9), 1117-1123 (2010).
- 116 Wenmackers, S. *et al.*, DNA attachment to nanocrystalline diamond films. *Physica Status  
Solidi a-Applications and Materials Science* 202 (11), 2212-2216 (2005).
- 117 Vermeeren, V. *et al.*, Topographical and functional characterization of the ssDNA probe  
layer generated through EDC-mediated covalent attachment to nanocrystalline diamond  
using fluorescence microscopy. *Langmuir* 24 (16), 9125-9134 (2008).
- 118 Christiaens, P. *et al.*, EDC-mediated DNA attachment to nanocrystalline CVD diamond  
films. *Biosensors & Bioelectronics* 22 (2), 170-177 (2006).
- 119 Huang, L.C.L. & Chang, H.-C., Adsorption and Immobilization of Cytochrome c on  
Nanodiamonds. *Langmuir* 20 (14), 5879-5884 (2004).
- 120 Chao, J.I. *et al.*, Nanometer-sized diamond particle as a probe for biolabeling. *Biophysical  
Journal* 93 (6), 2199-2208 (2007).
- 121 Shimkunas, R.A. *et al.*, Nanodiamond-insulin complexes as pH-dependent protein  
delivery vehicles. *Biomaterials* 30 (29), 5720-5728 (2009).
- 122 Vaijayanthimala, V. & Chang, H.C., Functionalized fluorescent nanodiamonds for  
biomedical applications. *Nanomedicine* 4 (1), 47-55 (2009).

- 123 Zhang, X.-Q. *et al.*, Polymer-Functionalized Nanodiamond Platforms as Vehicles for Gene  
Delivery. *Acs Nano* 3 (9), 2609-2616 (2009).
- 124 Kovalenko, I., Bucknall, D.G., & Yushin, G., Detonation Nanodiamond and Onion-Like-  
Carbon-Embedded Polyaniline for Supercapacitors. *Advanced Functional Materials* 20  
(22), 3979-3986 (2010).
- 125 Gomez, H., Ram, M.K., Alvi, F., Stefanakos, E., & Kumar, A., Novel Synthesis,  
Characterization, and Corrosion Inhibition Properties of Nanodiamond-Polyaniline  
Films. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (44), 18797-18804 (2010).
- 126 Morimune, S.K., M. ; Nishino, T. ; Goto, K. ; Hata, K., Poly(vinyl alcohol) nanocomposites  
with Nanodiamond. *Macromolecules* 44, 4415 (2011).
- 127 Ralchenko, V. *et al.*, Nanodiamond seeding for nucleation and growth of CVD diamond  
films in *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, edited by  
D. M. Gruen, O. A. Shenderova, & A. Vul (2005), Vol. 192, pp. 109-124.
- 128 Krüger, A. *et al.*, Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification  
and disintegration. *Carbon* 43 (8), 1722-1730 (2005).
- 129 Williams, O.A. *et al.*, Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles. *Acs Nano* 4 (8),  
4824-4830 (2010).
- 130 Osawa, E., Disintegration and purification of crude aggregates of detonation  
nanodiamond - A few remarks on nano methodology in *Synthesis, Properties and  
Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, edited by D. M. Gruen, O. A. Shenderova, &  
A. Vul (2005), Vol. 192, pp. 231-240.
- 131 Osawa, E., Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. *Diamond and  
Related Materials* 16 (12), 2018-2022 (2007).
- 132 Osawa, E., Monodisperse single nanodiamond particulates. *Pure and Applied Chemistry*  
80 (7), 1365-1379 (2008).
- 133 Pichot, V. *et al.*, Deposition of detonation nanodiamonds by Langmuir-Blodgett  
technique. *Diamond and Related Materials* 19 (5-6), 479-483 (2010).
- 134 Girard, H.A. *et al.*, Electrostatic Grafting of Diamond Nanoparticles: A Versatile Route to  
Nanocrystalline Diamond Thin Films. *Acs Applied Materials & Interfaces* 1 (12), 2738-  
2746 (2009).
- 135 Hees, J., Kriele, A., & Williams, O.A. Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles  
in *Chemical Physics Letters* (2011), Vol. 509, pp. 12-15.
- 136 Liu, X., Yu, T., Wei, Q., Yu, Z., & Xu, X., Enhanced diamond nucleation on copper substrates  
by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond  
particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (0) (2012).
- 137 Williams, O.A. *et al.*, Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline  
diamond. *Chemical Physics Letters* 445 (4-6), 255-258 (2007).
- 138 Scorsone, E., Saada, S., Arnault, J.C., & Bergonzo, P., Enhanced control of diamond  
nanoparticle seeding using a polymer matrix. *Journal of Applied Physics* 106 (1) (2009).
- 139 Hanada, K., Matsuzaki, K., & Sano, T., Nanocrystalline diamond films fabricated by sol-gel  
technique. *Surface Science* 601 (18), 4502-4505 (2007).
- 140 Daenen, M. *et al.*, Diamond Nucleation by Carbon Transport from Buried Nanodiamond  
TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Composites. *Advanced Materials* 21 (6), 670-+ (2009).
- 141 Liu, Y., Khabashesku, V.N., & Halas, N.J., Fluorinated nanodiamond as a wet chemistry  
precursor for diamond coatings covalently bonded to glass surface. *Journal of the  
American Chemical Society* 127 (11), 3712-3713 (2005).
- 142 Boehm Surface Oxide of Carbon in *Angew. Chem. Internat. Edit.* (1964), Vol. 3, pp. 669-  
677.



# CHAPITRE II

La chimie de surface des  
nanodiamants



# Chapitre II : La chimie de surface des nanodiamants

## A. La purification des nanodiamants

### 1. La synthèse

Les nanodiamants sont obtenus par détonation d'hexolite (RDX/TNT 30/70), la charge explosive est introduite dans une cuve de détonation et initiée à l'aide d'un détonateur (figure II-1). La charge est placée dans une poche remplie d'eau afin d'éviter l'oxydation du carbone<sup>[1, 2]</sup>.

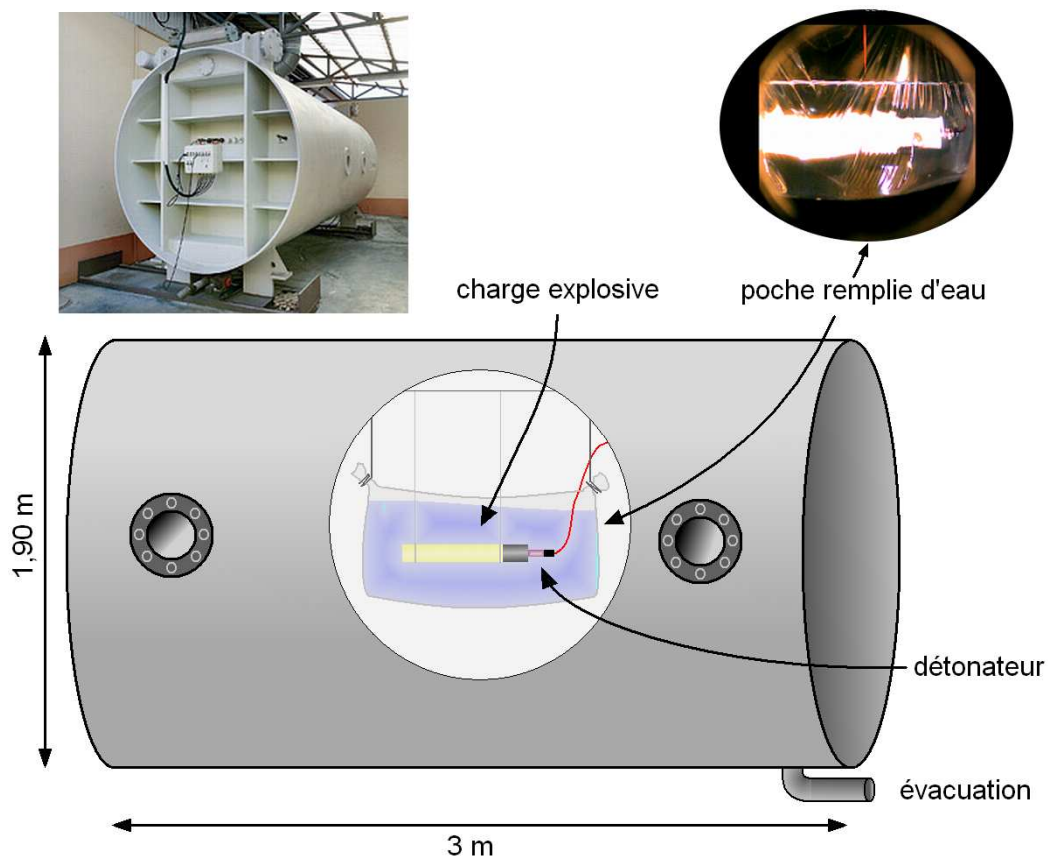


Figure II-1 : Cuve de détonation et dispositif expérimental utilisé.



Après la détonation de la composition explosive, les suies résiduelles sont collectées pour être purifiées. Ces suies contiennent des impuretés de différentes natures, tels que des métaux (cuivre, fer, titane...), provenant de l'érosion de la cuve de détonation et du détonateur. Différentes méthodes sont utilisées pour purifier les suies de détonation comme cela a déjà été évoqué au chapitre I (C-3). Dans cette partie, nous nous attacherons particulièrement à décrire les techniques que nous avons utilisées pour purifier les nanodiamants synthétisés à l'ISL et celles utilisées pour les nanodiamants commerciaux.

## 2. Nanodiamants ISL (NDisl)

La purification mise en œuvre à l'ISL est réalisée en plusieurs étapes :

La première étape consiste à filtrer les impuretés de taille supérieure à quelques dizaines de microns, par l'utilisation successive de deux tamis ayant des mailles de 800  $\mu\text{m}$  et de 80  $\mu\text{m}$  de diamètre.

L'élimination des impuretés minérales se fait ensuite par un traitement acide à l'eau régale (*aqua regia*), constitué d'un mélange d'acide nitrique fumant ( $\text{HNO}_3$ ) et d'acide fluorhydrique (HF) dans les proportions 1:3. L'acide est ensuite éliminé par des étapes successives de dilutions et de sédimentations, jusqu'à neutralisation à  $\text{pH}=5$ . Le produit obtenu consiste en une poudre noire, contenant une quantité importante de carbone d'hybridation  $\text{sp}^2$  qui entoure la surface des nanodiamants (Figure II-2).

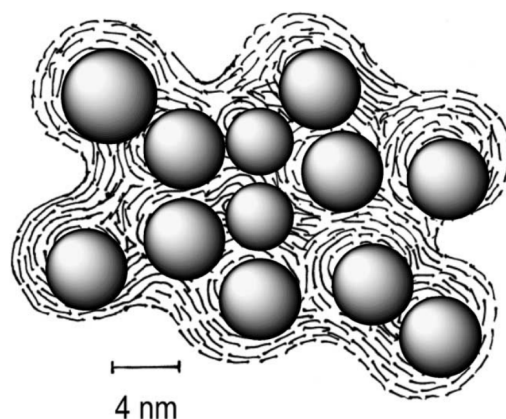


Figure II-2 : Nanodiamants agrégés dans une matrice de carbone graphitique<sup>[3, 4]</sup>

L'élimination de la couche graphitique se fait par un traitement d'oxydation à 400°C sous air. Pour déterminer les conditions optimales notamment en matière de température d'oxydation, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur le matériau afin de suivre l'évolution de la perte de masse au cours du temps<sup>[5]</sup>. Au cours du traitement d'oxydation, la couleur de la poudre s'éclaircie, signe de l'élimination du carbone d'hybridation sp<sup>2</sup>. Le suivi de la purification peut être effectué grâce à l'étude des signaux du carbone sp<sup>2</sup> par diffraction des rayons X (diminution de la raie (002) du graphite et du signal du carbone amorphe) et par spectroscopie Raman (diminution des bandes D et G du graphite)<sup>[5]</sup>.

Les analyses effectuées par diffraction des rayons X (D8 advance serie 2 – Bruker) révèlent la présence de nanodiamants, avec des pics de diffraction (pour la longueur d'onde du cuivre  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) situés à  $2\theta = 43,9^\circ$  ;  $75,3^\circ$  et  $91,5^\circ$  et correspondant aux réflexions des plans (111), (220) et (311), ainsi que la présence de dioxyde de titane (figure II-3a). Le taux d'impuretés, déterminé par ATG (SDT Q600 – TA instrument), obtenu dans l'échantillon est de 3,4% massique (figure II-3b). Ces impuretés résiduelles sont très difficiles à éliminer.

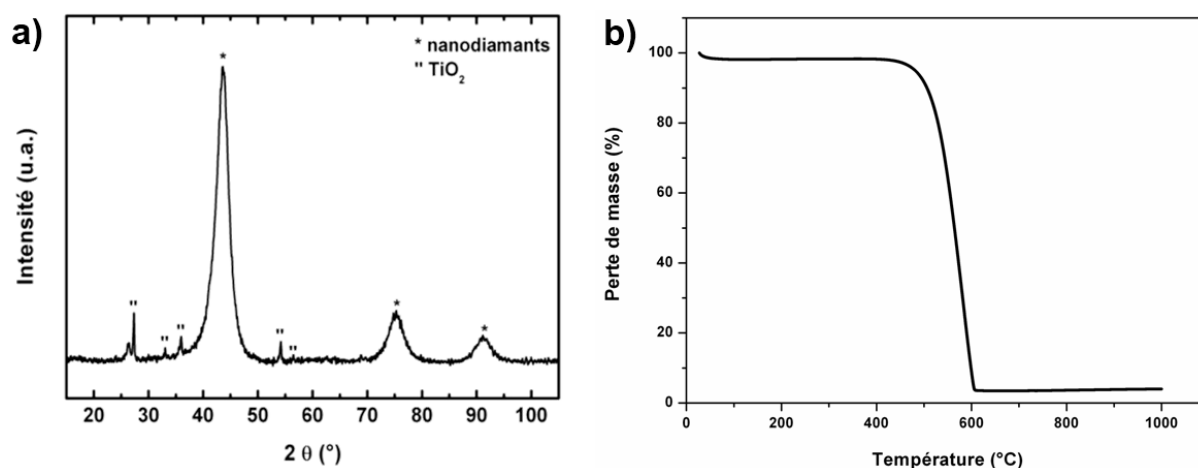


Figure II-3 : a) Courbe de diffraction des rayons X et b) Profil de perte de masse par analyse thermogravimétrique pour les nanodiamants synthétisés et purifiés à l'ISL

La taille moyenne des cristallites ( $d = 3,7 \text{ nm}$ ) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur ( $\text{FWHM} = 2,6^\circ$ ) du pic de diffraction (111) situé à  $2\theta_B = 44^\circ$  grâce à la formule de Scherrer :

$$d = \frac{\lambda}{FWHM \times \cos \theta_B}$$

Avec :

$d$  : diamètre de la particule (Å)

$\lambda$  : longueur d'onde d'émission de la cathode ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )

$FWHM$  : largeur à mi-hauteur (rad)

$\theta_B$  : angle de Bragg ( $\theta_B = 22^\circ$ )

### 3. Nanodiamants du Diamond Centre (St-Petersburg, Russie)

Le procédé de purification qui est employé pour les nanodiamants commerciaux (NDR) provenant du Diamond Centre à St Petersburg (Russie), consiste à éliminer des impuretés minérales et graphitiques, par l'utilisation d'un traitement unique. En effet, le traitement utilise l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à une température de 240-260°C et à une pression de 8-10 MPa. Ce traitement réalisé en autoclave est parfaitement adapté à des échelles industrielles avec en plus de faibles rejets pouvant limiter l'impact écologique. L'acide nitrique permet l'oxydation de 99% du carbone qui n'est pas hybridé  $\text{sp}^3$  ainsi que la solubilisation de 90% des produits non carbonés<sup>[6]</sup>.

Les analyses effectuées par diffraction des rayons X révèlent la présence de diamant (figure II-4a). Le taux d'impuretés non carbonées, déterminé par ATG sous atmosphère oxydante, est de 3-4% massique (figure II-4b).

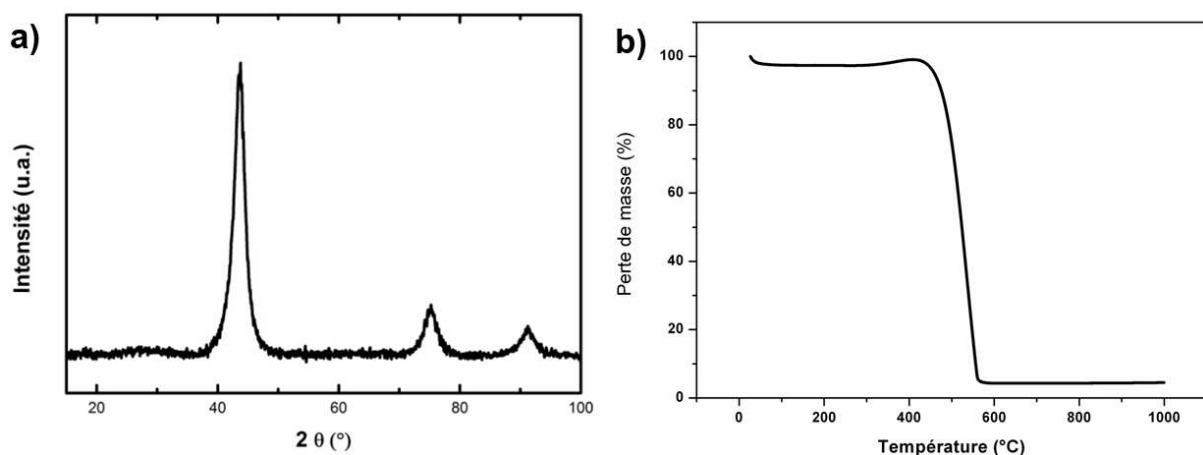


Figure II-4 : a) Courbe de diffraction des rayons X et b) Profil de perte de masse par analyse thermogravimétrique pour les nanodiamants commerciaux

Dans ce cas-ci, la taille moyenne des cristallites déterminée par la formule de Scherrer est de 4,5 nm.

## B. Chimie de surface des nanodiamants

La chimie de surface des nanodiamants est affectée par les traitements appliqués durant l'étape de purification. Afin de comprendre leur influence, nous avons étudié, de manière détaillée, la chimie de surface des différents nanodiamants présentés ci-dessus<sup>[7]</sup>. La caractérisation des groupes fonctionnels de ces derniers est réalisée par spectroscopie infrarouge, par titrations des groupements oxygénés, par analyses élémentaires et par désorption à température programmée (TPD).

### 1. Caractérisation et comparaison des fonctions de surface

#### a. Spectroscopie infrarouge

Les groupements fonctionnels communément reportés dans la littérature sont les amines, les amides, les alcools, les carbonyles, les acides carboxyliques, etc. Ceux-ci peuvent être identifiés par des techniques spectroscopiques, telles que la spectroscopie infrarouge (Tensor 27 – Bruker).

Les spectres infrarouges (figure II-5) des nanodiamants NDis1 et NDr montrent la présence de bandes caractéristiques similaires.

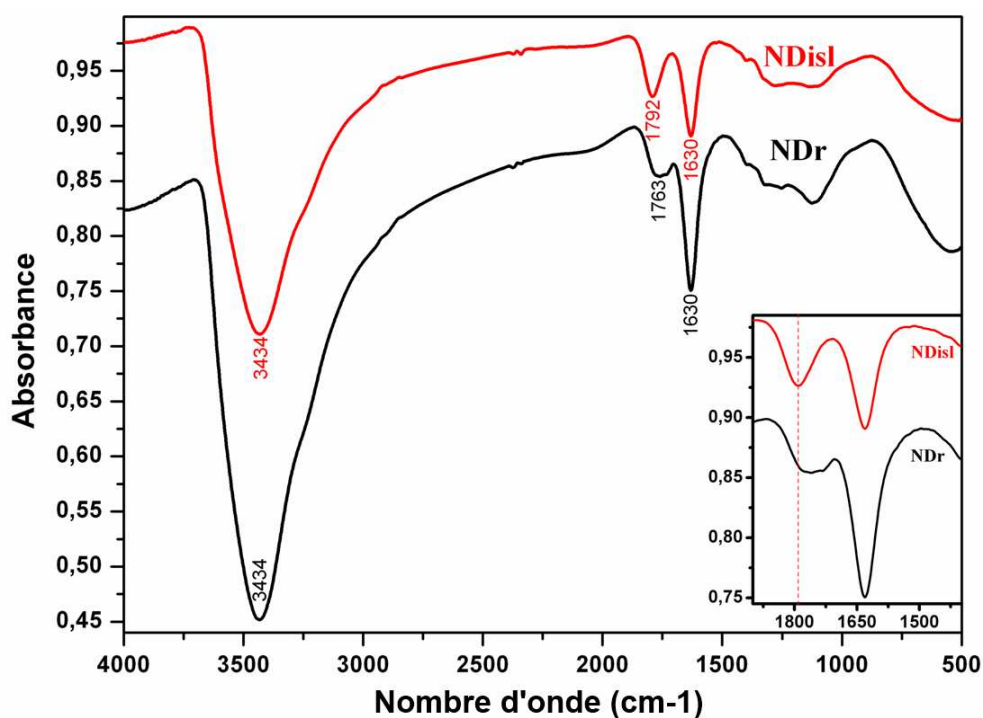


Figure II-5 : Spectre infrarouge de NDr et NDisl

La bande d'absorption intense située à  $3430\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la liaison O-H provenant de groupements alcools et de l'eau adsorbée sur la surface des nanodiamants. La bande intense située à  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspond également à de l'eau adsorbée. La bande caractéristique de la liaison C=O des acides carboxyliques et des lactones apparaît à  $1760\text{ cm}^{-1}$ . La région en dessous de  $1500\text{ cm}^{-1}$  est appelée la région « *fingerprint* » et contient de nombreuses bandes et épaulements, dont la nature exacte est peu renseignée dans la littérature. Elles sont généralement attribuées aux liaisons C-H ou C-O-C<sup>[8]</sup>.

#### b. Titration : la technique de Boehm

En complément de la spectroscopie infrarouge, l'identification des groupements oxygénés acides a été réalisée par l'utilisation de la titration mise au point par H.P. Boehm<sup>[9]</sup>. Cette technique est communément utilisée pour identifier la présence de groupements oxygénés - tels que les acides carboxyliques, les lactones ou les phénols - sur des solides et principalement les charbons actifs. Elle a ici été adaptée aux nanodiamants afin de confirmer et de quantifier la présence de sites oxygénés à leur

surface<sup>[10, 11]</sup>. La variation de la composition chimique de surface des nanodiamants a été étudiée en fonction du procédé de purification appliqué<sup>[11]</sup>.

La technique de Boehm consiste en une réaction acido-basique entre les groupes fonctionnels d'acidités différentes, présents à la surface des nanodiamants, avec une base choisie en fonction de l'acidité du groupement oxygéné à identifier. L'identification des sites carboxyliques ( $pK_a = 4,2$ ) nécessite l'utilisation d'une base faible telle que le bicarbonate de sodium  $NaHCO_3$  ( $pK_a = 6,3$ ).

Les nanodiamants (250 mg) sont mis en suspension dans une solution aqueuse de bicarbonate de sodium (25 mL à 0,05 M) pendant 24h sous atmosphère inerte d'azote. À l'issue de la réaction, la suspension est filtrée et le filtrat est recueilli pour titration. Les concentrations de la solution mère de  $NaHCO_3$  et du filtrat sont déterminées précisément par dosage conductimétrique à l'acide chlorhydrique dilué (0,1 mol/L). La figure II-6 présente l'évolution de la conductivité de la solution mère de bicarbonate de sodium en fonction de l'ajout en acide chlorhydrique :

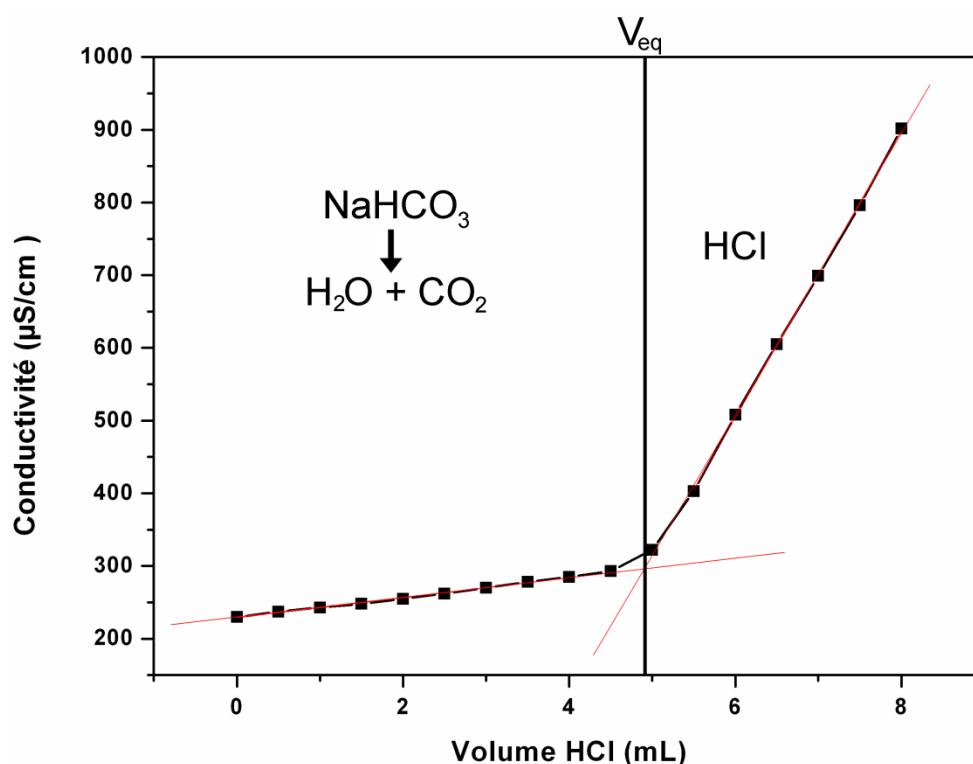
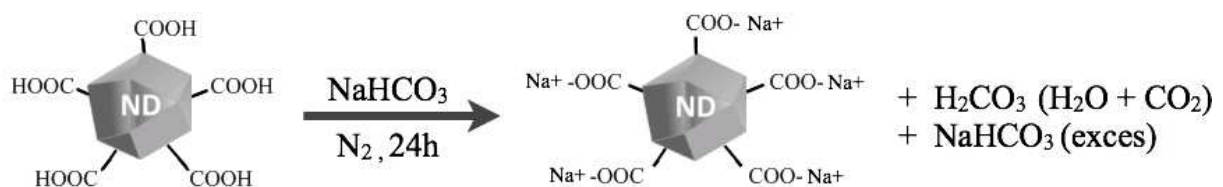


Figure II-6 : Courbe représentant les réactions intervenant lors de la titration de la solution mère de  $NaHCO_3$  par  $HCl$  (0,1 M)

La courbe de dosage conductimétrique de la solution présente deux pentes. Le point d'intersection des tangentes à ces pentes, correspond au volume équivalent ( $V_{eq}$ ) d'acide chlorhydrique ajouté. La légère augmentation de la conductivité au début de la titration correspond à la réaction de  $\text{NaHCO}_3$  avec  $\text{HCl}$ , entraînant la formation de dioxyde de carbone dissous ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ). Cette réaction acido-basique est traduite par une augmentation progressive de la conductivité, en raison du remplacement des ions  $\text{HCO}_3^-$  par des ions  $\text{Cl}^-$ . Les conductivités molaires ioniques de ces ions sont respectivement de 44,5 et 76,3  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ [12]. Lorsque le volume équivalent est atteint, tout le bicarbonate de sodium est réduit en  $\text{CO}_2$  dissous. De plus, l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique dans la solution induit une augmentation du nombre de protons ( $349.8 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ), qui se traduit par un changement important de la conductivité. Le volume équivalent correspond donc au volume d'acide chlorhydrique nécessaire à réduire la totalité de la base faible ( $\text{NaHCO}_3$ ) présente en solution. Il est alors possible d'en déduire le nombre de moles de base présente en solution.

Dans le cas de la titration du filtrat, le but est de déterminer le nombre de moles de base ( $\text{NaHCO}_3$ ) introduit en excès. Le produit de la réaction acido-basique entre les acides carboxyliques présents en surface des nanodiamants et le bicarbonate de sodium, est du dioxyde de carbone dissous :



*Figure II-7 : Description de la réaction acide-base entre les sites acide carboxylique des nanodiamants et le bicarbonate de sodium*

Le bicarbonate de sodium n'ayant pas réagi avec la surface des nanodiamants est recueilli dans le filtrat et il est de ce fait possible de le doser par titration. La différence entre le nombre de moles de base introduite dans la suspension de nanodiamants et le nombre de moles de base résiduelle après réaction avec les acides carboxyliques permet de déduire le nombre de moles de groupements  $-\text{COOH}$  présent à la surface des nanodiamants.

A partir de cette valeur et en appliquant la formule ci-dessous, il est possible de déterminer la densité de sites carboxyliques présents en surface :

$$\text{Sites-COOH} = \frac{n_{\text{COOH}} \times N_A}{m_{\text{ND}} \times S_{\text{BET}} \times 10^{18}}$$

Avec :

$n_{\text{COOH}}$  : nombre de moles d'acide carboxylique (mol/L)

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

$m_{\text{ND}}$  : masse de nanodiamants introduits dans la suspension (g)

$S_{\text{BET}}$  : surface spécifique des nanodiamants (m<sup>2</sup>/g)

Les résultats obtenus grâce à la technique de Boehm montrent que les nanodiamants NDisl possèdent davantage de sites carboxyliques que l'échantillon NDr avec respectivement des densités de 0,98 et 0,18 groupements carboxyles par nm<sup>2</sup>.

L'identification et la quantification des lactones nécessite l'emploi d'une base plus forte, le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pKa = 10,35). Le principe est le même que pour NaHCO<sub>3</sub> et la courbe obtenue lors de la phase de titration est présentée figure II-8 :



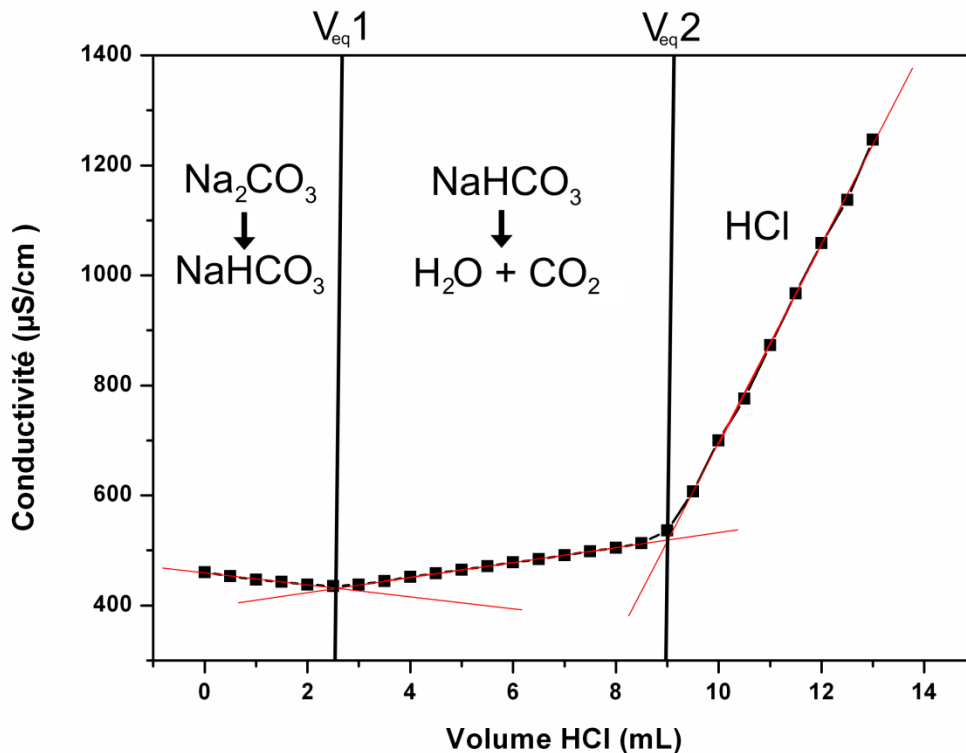


Figure II-8 : Courbe représentant les réactions intervenant lors de la titration conductimétrique du filtrat avec HCl

La réaction acido-basique avec le carbonate de sodium fait interagir à la fois les acides carboxyliques et les lactones. En effet, les groupements carboxyles sont plus acides que les lactones, ils réagissent donc en premier pour former le bicarbonate de sodium. Une fois que tous les groupements carboxyles ont réagi, la réaction acido-basique se produit avec le carbonate de sodium.

Lors de la titration du filtrat, on observe trois changements de pente dans la mesure de conductivité de la solution, signe de l'existence de deux volumes équivalents. Le premier volume équivalent correspond au volume d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter, pour que la réaction produisant du bicarbonate de sodium à partir du carbonate de calcium présent en solution soit complète. Dans le cas de la titration du filtrat il s'agit de la quantité de carbonate de calcium introduit en excès et n'ayant pas réagi avec la surface des nanodiamants, selon le schéma réactionnel suivant :

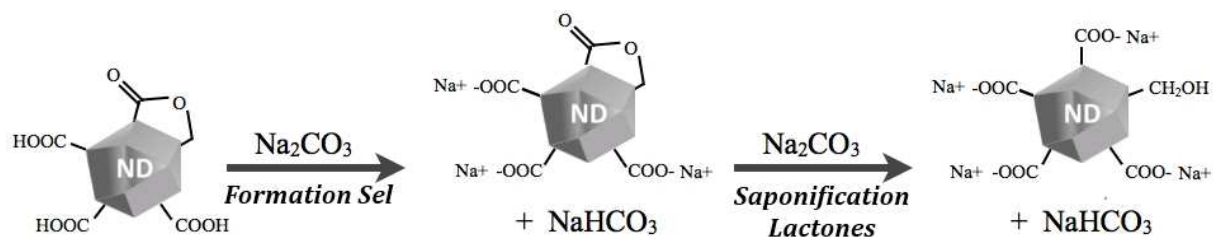


Figure II-9 : Description de la réaction entre le carbonate de sodium et les sites acide carboxylique et lactone

La diminution de la conductivité est due au remplacement au cours de la réaction, des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  possédant une conductivité molaire ionique de  $138,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  par  $\text{HCO}_3^-$  ( $44,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $\text{Cl}^-$  ( $76,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [12].

Le second volume équivalent correspond au volume d'acide chlorhydrique qu'il faut introduire pour transformer le bicarbonate de sodium en dioxyde de carbone dissous :



Lors de la titration de la solution mère de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , on s'aperçoit que le volume d'acide chlorhydrique ajouté pour atteindre le premier volume équivalent ne correspond pas exactement à  $\frac{1}{2} V_{\text{eq}2}$  :

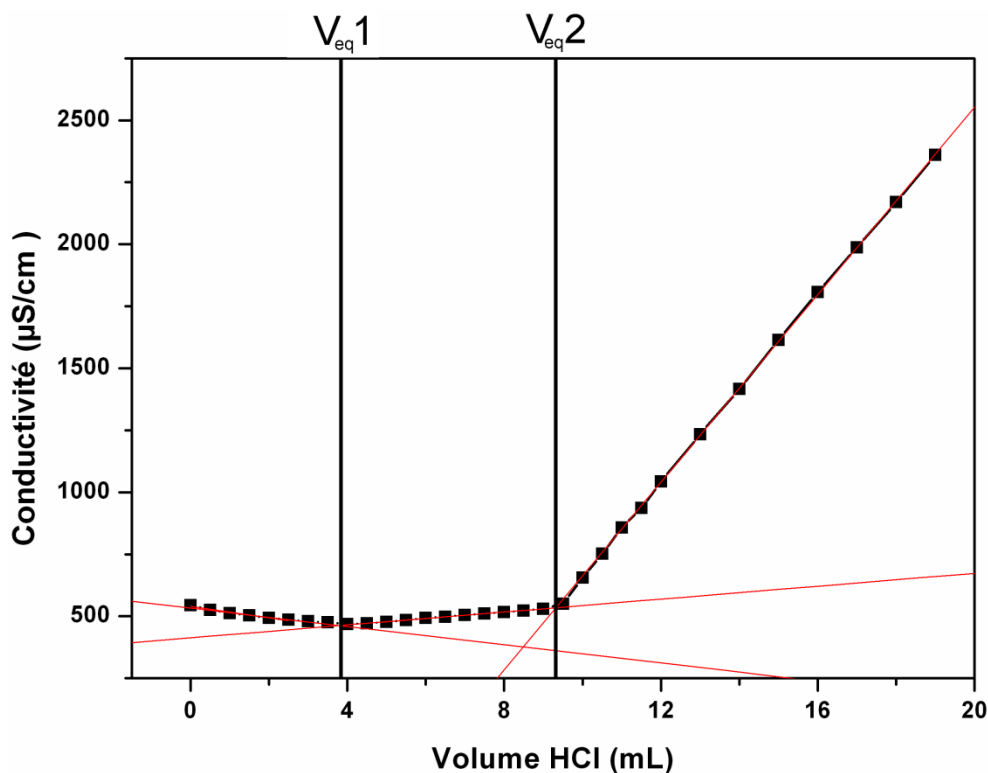
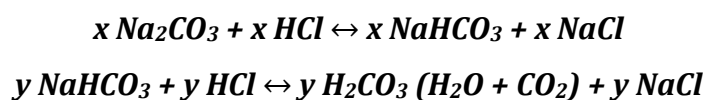


Figure II-10 : Courbe de titration conductimétrique de la solution mère de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec  $\text{HCl}$

La réaction acido-basique entre le carbonate de sodium et l'acide chlorhydrique devrait s'opérer en proportions équimolaires. En effet, le même volume d'acide est nécessaire à la formation de  $\text{HCO}_3^-$  à partir de  $\text{CO}_3^{2-}$  que pour la formation de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à partir de  $\text{HCO}_3^-$  :



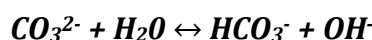
Dans le cas idéal,  $x=y$  et lorsque le volume équivalent est atteint :

$$x=V_{eq1} \text{ et } y=V_{eq2}-V_{eq1}, \text{ soit } V_{eq2} = 2 \times V_{eq1}$$

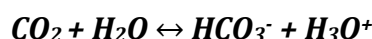
Cependant, lorsque l'on calcule les valeurs des volumes équivalents de la solution mère, à partir des intersections des tangentes à la courbe, on obtient :

$$V_{eq2} > 2 \times V_{eq1}$$

Cette différence est due à la réaction d'équilibre du carbonate dans l'eau selon l'équation suivante :



De plus, le dioxyde de carbone contenu dans l'air en contact avec la solution peut se dissoudre dans la solution basique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , selon l'équation :



La réaction du dioxyde de carbone avec la solution basique conduit également à la formation de bicarbonate de sodium. Ce bicarbonate est ensuite dosé par l'acide chlorhydrique entre la valeur du premier et du deuxième volume équivalent. Il apparaît donc qu'il faut doser une quantité plus importante de carbonate de sodium.

Le nombre de mole de base introduit en excès et n'ayant de ce fait pas réagi avec les sites carboxyliques ou les sites lactones est déduit de  $V_{\text{eq}1}$ . Il est alors possible de déterminer le nombre de mole de sites acides carboxyliques et de sites lactones présents en surface des nanodiamants. De la même manière que pour les sites acides carboxyliques, le nombre de mole de lactones et leur densité surfacique a été déterminé. Les valeurs obtenues sont de 2,23 lactones/nm<sup>2</sup> pour NDisl et de 0,47 pour NDr.

### *c. Analyses élémentaires*

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur ces nanodiamants, afin de définir la proportion massique en C, H, N, O. Les résultats sont présentés ci-après (tableau II-1) :

Elément	NDr	NDisl
C	89,5 %	82,4 %
H	1,6 %	1,2 %
N	2,1 %	2,4 %
O	4,3 %	11,6 %
	$\Sigma = 97,5 \%$	$\Sigma = 97,6 \%$

Tableau II-1 : Proportions massiques en C, H, N, O déterminées par analyse élémentaire des différents échantillons de nanodiamants

La somme des proportions des éléments dosés n'est pas égale à 100%, car l'échantillon contient des impuretés métalliques, n'ayant pas été éliminées par les différents traitements de purification.

*d. Désorption thermique programmée et infrarouge chauffant*

Afin de confirmer les résultats obtenus par les techniques présentées précédemment, la composition de la surface a été étudiée par désorption thermique programmée (TPD). Cette technique permet de suivre la décomposition des sites présents en surface, lors de la montée en température du matériau. Cette expérience a été réalisée sur les nanodiamants avec un suivi de désorption sur une gamme de température de 20 à 950°C. L'étude par spectroscopie de masse des gaz désorbés en fonction de la température permet de déduire la nature des groupements en surface des nanodiamants (figure II-11).

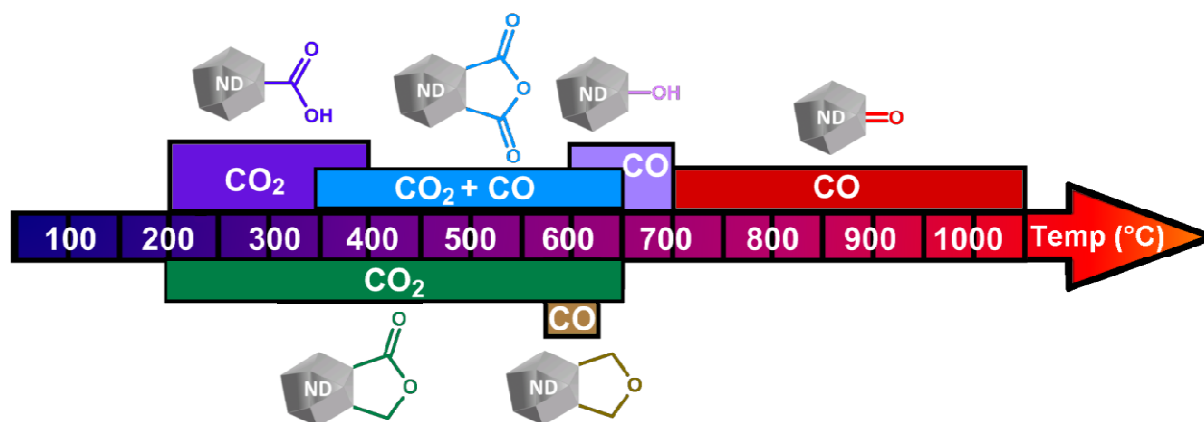


Figure II-11 : Correspondance des sites oxygénés avec les températures de désorption et les gaz générés [13, 14].

D'après les résultats précédents, les nanodiamants NDisl sont principalement décorés par des groupements carboxyles, lactones et hydroxyles. D'après la figure II-11, une désorption de dioxyde de carbone vers 200-650°C est attendue, ainsi qu'une désorption de monoxyde de carbone dans la gamme de 400-700°C. Les résultats de TPD sont présentés sur la figure II-12 :

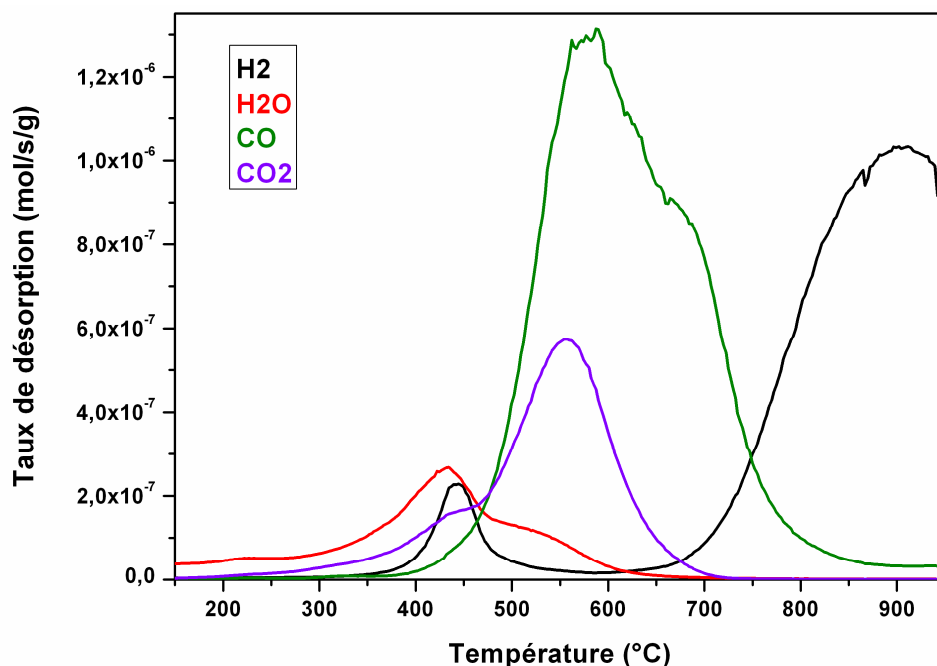


Figure II-12 : Profil de désorption thermique programmée pour NDisl

La figure II-12 ci-dessus montre la désorption d'une quantité importante de dioxyde de carbone et encore davantage de monoxyde de carbone. Le dioxyde de carbone émis est attribué à la désorption des sites carboxyliques, puis à celle des lactones et anhydrides d'acide. Ces derniers se décomposent en formant à la fois du dioxyde et du monoxyde de carbone et participent donc au pic de désorption du CO entre 400 et 600°C. Au delà, pour des températures situées entre 600 et 800°C, la désorption de monoxyde de carbone est attribuée aux groupements hydroxyles<sup>[13]</sup>.

Afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant lors de la désorption des groupements chimiques de la surface des nanodiamants, une étude des nanodiamants par spectroscopie infrarouge à cellule chauffante a été effectuée. Le suivi de l'évolution des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels cités précédemment, permet de

confirmer les observations réalisées par TPD. L'étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée entre 20 et 650°C sous vide (figure II-13).

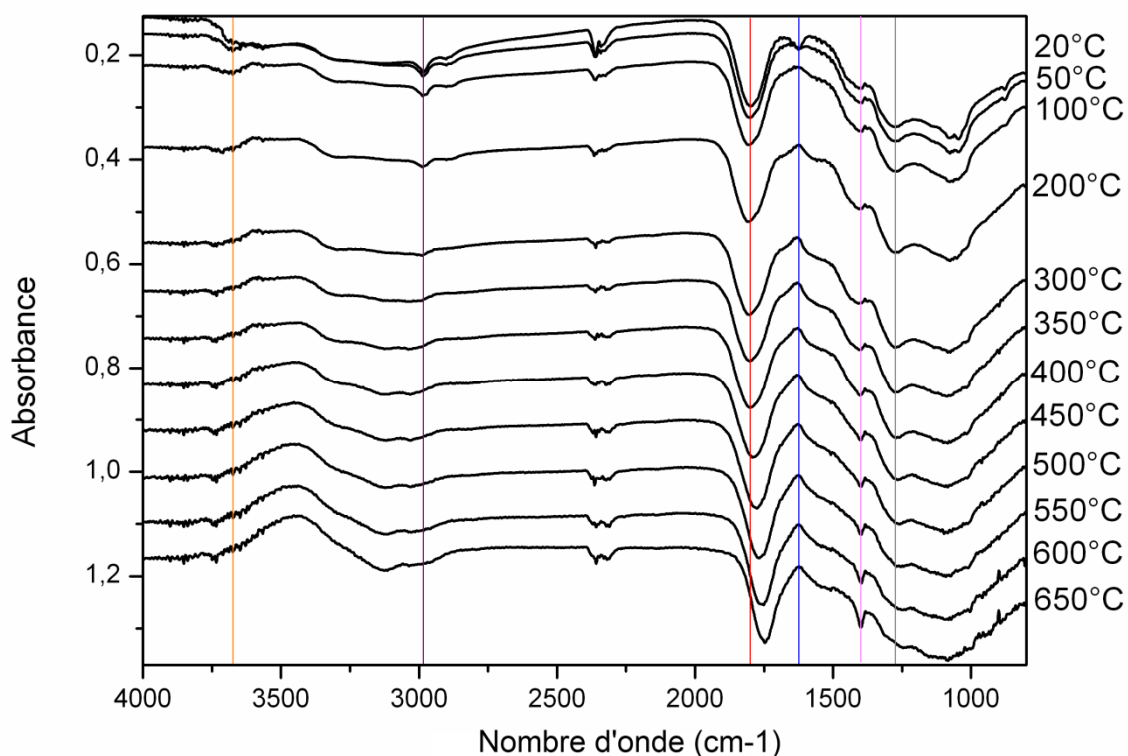


Figure II-13 : Spectre infrarouge de NDisl en fonction de la température (sous vide)

Les spectres infrarouge présentés ci-dessus permettent de confirmer que la bande située à  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspond à de l'eau absorbée. En effet, cette dernière disparaît rapidement lorsque l'échantillon de nanodiamant est chauffé sous un vide primaire (dès  $50^\circ\text{C}$ ). De plus, on observe un décalage important de la bande attribuée à la liaison C=O des acides carboxyliques et située à  $1800\text{ cm}^{-1}$ , pour atteindre une valeur de  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Ce décalage est attribué à la désorption des acides carboxyliques et au maintien de sites cétone. Afin de confirmer cette dernière hypothèse, une calcination des nanodiamants à  $850^\circ\text{C}$  sous vide a été réalisée et le spectre correspondant au matériau obtenu est présenté ci-après (figure II-14).

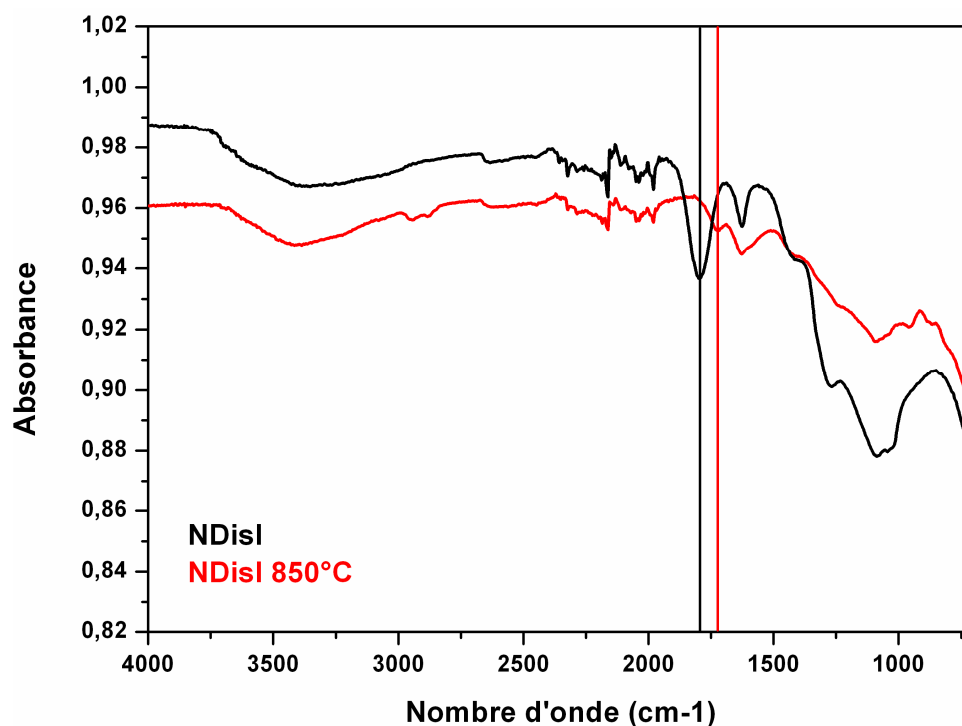


Figure II-14 : Spectre infrarouge de NDisl et NDisl calciné à 850°C (sous vide)

La spectroscopie infrarouge du matériau (figure II-14) présente la même bande d'absorption à  $1745\text{ cm}^{-1}$  que celle observée figure II-13. Les liaisons absorbant à cette valeur, sont soit des doubles liaisons carbonées C=C ou des doubles liaisons carbone-oxygène C=O. Après analyse de la composition chimique du matériau par EDS, une quantité non négligeable d'oxygène a été détectée. La bande située à  $1745\text{ cm}^{-1}$  a donc été attribuée aux groupements cétone<sup>[8]</sup>.

D'après les caractérisations précédentes, la surface des nanodiamants commerciaux (NDr) contient une quantité plus faible de sites oxygénés que NDisl. Le profil de désorption de cet échantillon est présenté figure II-15.



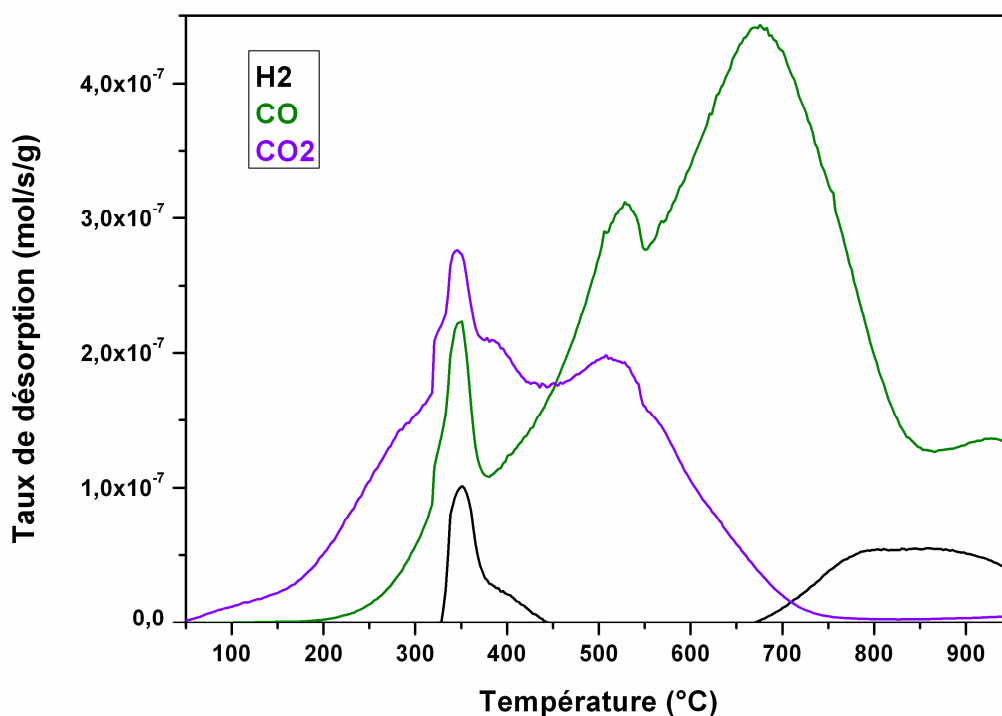


Figure II-15 : Profil de désorption thermique programmée pour NDr

Les désorptions de dioxyde et de monoxyde de carbone sont associées aux mêmes groupements chimiques que pour NDisl. La concentration des espèces gazeuses désorbées est inférieure à celle obtenue pour NDisl, ce qui confirme une proportion plus faible de site oxygénés sur NDr.

## 2. Discussion des résultats

Les résultats présentés pour les différentes techniques de caractérisation, permettent d'affirmer que la surface des nanodiamants synthétisés et purifiés au laboratoire (NDisl) possède davantage de groupements chimiques oxygénés que les nanodiamants commerciaux NDr.

La technique de Boehm a été préférée à la technique mise au point par Marshall *et al.* utilisant la dodecylamine<sup>[15, 16]</sup>, car elle permet de différencier les sites acides de surface (acide carboxylique ou lactone) en fonction de leur pKa. De plus, la dodecylamine est constituée d'une longue chaîne carbonée, qui augmente la probabilité d'encombrements stériques et ne permet donc pas de certifier que tous les sites carboxyliques aient été fonctionnalisés.

Le mode opératoire de titration qui a été utilisé, diffère de la titration utilisée par Nguyen *et al.*<sup>[17]</sup>. En effet, ces derniers ont procédé au dosage avec l'utilisation d'une base

forte : la soude (NaOH). Cette méthode ne permet pas de différencier les acides carboxyliques des lactones et peut potentiellement réduire d'autres sites tels que des phénols<sup>[9]</sup>. De plus, la titration a été réalisée à partir de la suspension de nanodiamants et non du filtrat. Une fois toute la soude en excès dosée, l'acide chlorhydrique utilisé pour la titration va reprotoner les sites acides, ce qui se traduit par un changement progressif de la pente de la courbe et donc une détermination inexacte du volume équivalent.

Les résultats obtenus par la titration de Boehm pour quantifier le nombre de sites acides sont rappelés ci-dessous (tableau II-2) :

	Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Densité d'acides carboxyliques (/nm <sup>2</sup> )	Densité de lactones (/nm <sup>2</sup> )
<b>NDisl</b>	355	0,98	2,23
<b>NDr</b>	330	0,18	0,47

Tableau II-2 : Nombre de sites acide carboxylique ou lactone sur une particule de NDr ou NDisl, déterminé par la technique de Boehm

Les sites dosés par la titration de Boehm témoignent d'une différence importante de la chimie de surface des deux matériaux caractérisés. La densité de sites acides par unité de surface (nm<sup>2</sup>) est cinq fois plus importante pour NDisl que pour l'échantillon commercial. La proportion de lactones par rapport aux acides carboxyliques est approximativement identique dans les deux échantillons. La différence dans la proportion de sites acides en surface, permet de confirmer les observations réalisées à partir de l'analyse des spectres infrarouges. En effet, un « blueshift » (augmentation de la fréquence) est observé pour la bande caractéristique de la liaison C=O dans le cas des NDr par rapport aux NDisl. Ceci peut être expliqué par la forte différence de densité de sites lactone entre ces deux matériaux. En effet, l'énergie de cette liaison dans les lactones est supérieure aux acides carboxyliques, en raison d'une stabilisation par l'oxygène voisin par un effet inductif donneur<sup>[18]</sup>. La présence de lactones à la surface du matériau décale la bande d'absorption de la liaison carbonyle vers les valeurs de nombre d'ondes plus élevées.

L'étude des matériaux par analyse élémentaire permet également de constater une différence importante du taux d'oxygène. En effet, le rapport oxygène sur carbone est de l'ordre de 14% pour NDisl, contre 5% pour NDr. Ces proportions ne sont pas identiques à celles obtenues à partir de la titration des sites acides, ce qui indique que d'autres sites oxygénés participent à la chimie de surface. Cette hypothèse est en accord avec les observations faites en spectroscopie infrarouge, qui ont permis d'identifier la présence d'alcools et de cétones. En effet, la bande d'absorption à  $3430\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison O-H des alcools et la bande observée à  $1745\text{ cm}^{-1}$  sur un échantillon calciné à  $850^\circ\text{C}$  sous vide a pu être attribuée à la liaison C=O des cétones.

Les résultats de TPD ont permis de confirmer la présence de nombreux sites oxygénés et les gaz désorbés correspondent bien aux groupements oxygénés identifiés précédemment. La désorption de  $\text{CO}_2$  aux températures comprises entre  $400$  et  $700^\circ\text{C}$  correspond aux lactones et aux acides carboxyliques. Pour ces derniers, la différence entre les valeurs de températures de désorption mentionnées dans la littérature et celles obtenues, correspond d'après les observations de Shenderova *et al.* à leur recombinaison en anhydrides d'acide<sup>[13]</sup>. Cette recombinaison peut apparaître lors de la montée en température, avec la réaction de déshydratation de deux acides carboxyliques proches et peut, dans notre cas, être justifiée par l'apparition d'un pic de désorption d'eau entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$ . Le pic de désorption de CO entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$  est très important par rapport à la quantité de CO provenant des acides carboxyliques recombines. Ce constat a déjà été reporté dans la littérature<sup>[13]</sup> et peut être attribué à la décomposition de composés moléculaires oxygénés plus complexes que les molécules présentées sur la figure II-11, ou d'après la même figure à des composés du type éther cyclique<sup>[19]</sup>. Ces sites n'ont pas pu être explicitement identifiés, car la bande d'absorption infrarouge de la liaison C-O des éthers se situe en plein dans la région « *fingerprint* » entre  $1070$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

La TPD a permis de confirmer la présence d'alcools, précédemment identifiés à l'aide de la spectroscopie infrarouge et ce, dans les deux matériaux. Les groupements de type cétone n'ont cependant pas pu être identifiés de manière incontestable, car ceux-ci désorbent à des températures plus élevées<sup>[13]</sup>. Le profil de désorption de NDr semble montrer la présence d'un élément qui désorbe au-delà de  $800^\circ\text{C}$ , ceci correspondrait aux cétones, mais ce pic n'a pas pu être caractérisé entièrement

## C. Modification de la chimie de surface

Le contrôle de la chimie de surface est particulièrement intéressant pour la fonctionnalisation des nanoparticules et les groupements oxygénés font des nanodiamants de très bons candidats pour des utilisations biologiques, via une fonctionnalisation ad-hoc de ces nano-objets biocompatibles. Afin de maîtriser la composition de surface des nanodiamants et de disposer de davantage de groupements de types acide carboxylique, les nanodiamants commerciaux ont été soumis au traitement de recuit sous air couramment appliqué au laboratoire sur les nanodiamants synthétisés à l'ISL.

Afin de reproduire le traitement d'oxydation, les nanodiamants commerciaux NDr ont été placés dans un four à 400°C durant 24h. Cet échantillon est nommé NDr oxydé.

L'étude du spectre infrarouge (Figure II-16) montre un décalage de la bande C=O des groupes carbonyle de 1763 cm<sup>-1</sup> à 1796 cm<sup>-1</sup>. Le reste du spectre reste inchangé après le traitement oxydatif. Les bandes caractéristiques attribuées aux différents sites de surface sont identiques dans les échantillons NDisl et NDr oxydé.

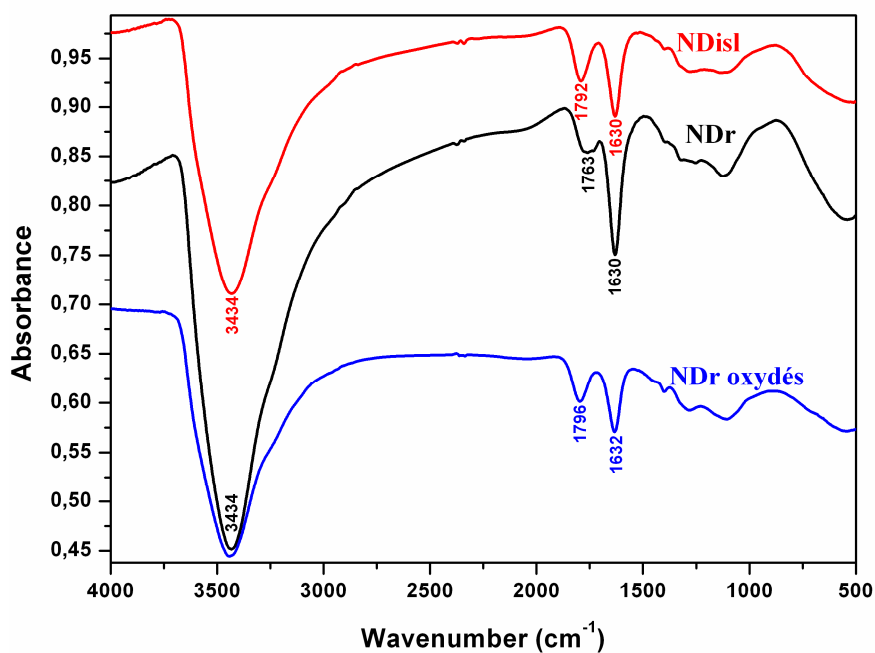


Figure II-16 : Spectre infrarouge représentant les nanodiamants synthétisés à l'ISL, commerciaux et commerciaux oxydés

Dans l'échantillon NDisl, le décalage de la bande de la liaison C=O à  $1796\text{ cm}^{-1}$  a été associé à la présence d'une quantité importante de lactones. L'échantillon commercial oxydé (NDr oxydé) présente ce même décalage. Il semblerait donc que la surface de ces nanodiamants ait été enrichie en sites lactone. Cette hypothèse est vérifiée par la titration de Boehm. La quantification des groupements oxygénés acides de surface est présentée dans le tableau II-3 :

	Aire spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Sites $-\text{COOH}$ / $\text{nm}^2$	Sites lactones / $\text{nm}^2$
<b>NDisl</b>	355	0,98	2,23
<b>Ndr</b>	330	0,18	0,47
<b>NDr oxydés</b>	370	0,80	1,97

Tableau II-3 : Résultats de la titration des sites oxygénés sur NDr et NDisl par la technique de Boehm

Le traitement d'oxydation à  $400^\circ\text{C}$  sous air a permis d'augmenter considérablement la quantité de sites oxygénés acides à la surface des nanodiamants commerciaux. La densité de sites lactones et acides carboxyliques entre NDisl et NDr oxydé est très proche.

Afin de déterminer l'évolution du taux d'oxygène dans l'échantillon NDr oxydé, celui-ci est caractérisé par analyse élémentaire. Les proportions des différents éléments sont présentées ci-après (tableau II-4).

Elément	NDisl	NDr	NDr oxydés
<b>C</b>	82,4 %	89,5 %	80,3 %
<b>H</b>	1,2 %	1,6 %	1,3 %
<b>N</b>	2,4 %	2,1 %	2,1 %
<b>O</b>	11,6 %	4,3 %	11,9 %
	$\Sigma = 97,6 \%$	$\Sigma = 97,5 \%$	$\Sigma = 95,6 \%$

Tableau II-4 : Proportions massiques en C, H, N, O déterminées par analyse élémentaire des différents échantillons de nanodiamants.

Les modifications de la composition chimique de la surface liées au traitement d'oxydation appliqué à NDr, se traduisent également par une augmentation importante du nombre d'atomes d'oxygène déterminée par analyses élémentaires. Ainsi, le rapport oxygène sur carbone est de 15% pour NDr oxydé. L'augmentation du nombre de sites acides constatée par la titration de Boehm, correspond à une augmentation de la proportion d'atomes d'oxygène de l'ordre de 4-5%. La différence dans la proportion d'atomes d'oxygène est plus importante, ce qui indique que d'autres sites oxygénés ont également été implantés sur les nanodiamants. Comme pour NDisl, la présence de ces sites a pu être déterminée par TPD (figure II-17).

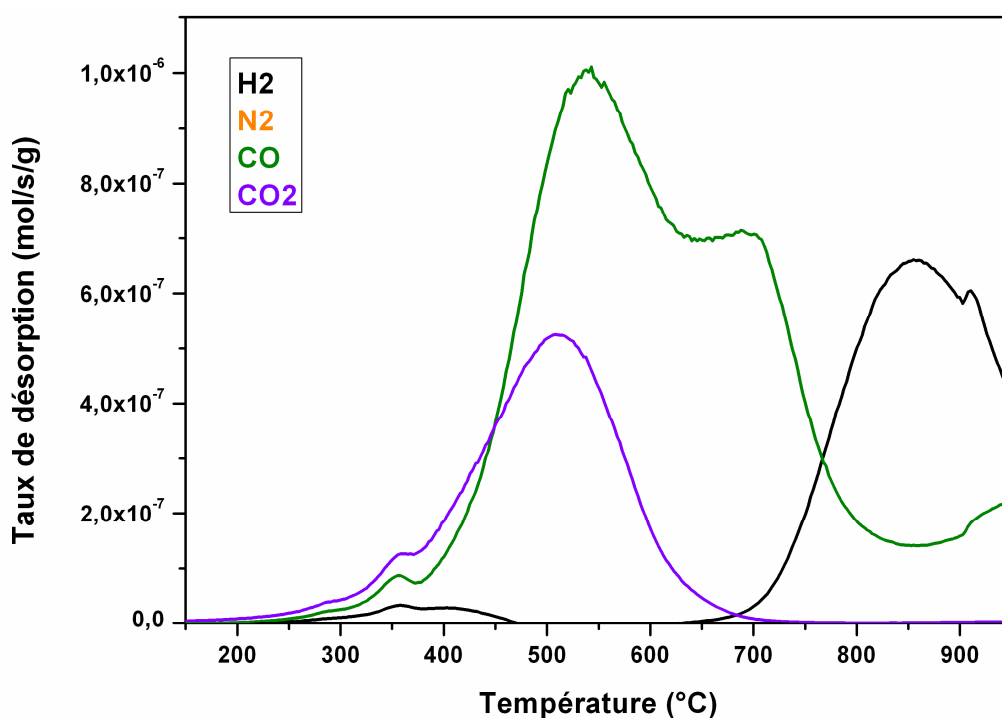


Figure II-17 : Profil de désorption thermique programmée pour NDr oxydés

Les résultats de TPD présentés sur la figure II-17, confirment une analogie entre la chimie de surface de NDisl et de NDr oxydé, avec des profils de désorption semblables. En effet, l'aire des pics de CO<sub>2</sub> et de CO entre 400 et 800°C a été mesurée et a permis de montrer que les quantités de gaz désorbées sont identiques quel que soit l'échantillon. Ces observations permettent de déterminer une quantité équivalente de sites qui se dégradent par la formation de monoxyde de carbone (alcool, éther cyclique, anhydride, autre). La proportion de ces sites selon l'échantillon considéré, ne peut cependant pas être déterminée avec précision.

Pour des températures supérieures à 800°C, le profil de désorption de CO présente également un début de pic attribué aux cétones qui n'a pas pu être caractérisé.

L'application de ce traitement thermique d'oxydation permet d'augmenter de manière considérable la quantité de sites de type acide carboxylique à la surface des nanodiamants. Cette augmentation est d'autant plus intéressante, que ces sites fournissent de nombreuses possibilités de réactions chimiques, ce qui en fait de très bons points d'accroche pour des molécules que l'on souhaite greffer de manière covalente, ionique ou par des liaisons de type hydrogène, à la surface des nanodiamants. A titre indicatif, le nombre de sites acide carboxylique ou lactone par nanodiamant peut être estimé pour les différents échantillons caractérisés (tableau II-5) :

	Surface ND (nm <sup>2</sup> )	Acides carboxyliques	Lactones
<b>NDisl</b>	43	42	96
<b>NDr</b>	64	10	25
<b>NDr oxydés</b>	<b>64</b>	<b>40</b>	99

Tableau II-5 : Nombre de sites acide carboxylique ou lactone sur une particule de NDr, NDr oxydé ou NDisl, déterminé par la technique de Boehm

## D. Occupation de la surface du nanodiamant

### 1. Modèles

Les nanodiamants obtenus par détonation sont communément associés à une particule possédant une morphologie sphérique et un diamètre d'environ 5 nm. D'après des modèles théoriques réalisés par Barnard *et al.*, la surface des nanodiamants peut être modélisée simplement par des figures géométriques formées de deux plans cristallographiques distincts, les plans (111) et (100)<sup>[20]</sup>

Selon le modèle géométrique étudié, les proportions des différents plans varient. Les géométries étudiées sont l'octaèdre tronqué et le cuboctaèdre (Figure II-18).

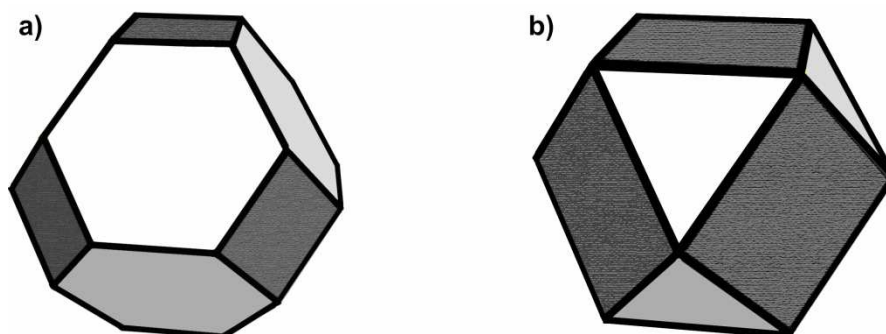


Figure II-18 : Représentation d'un octaèdre tronqué (a) et d'un cuboctaèdre (b)

La proportion des plans à la surface des octaèdres tronqués et des cuboctaèdres est respectivement de 76% et 36% pour les plans (111) et de 24% et 64% pour les plans (100). Il est alors possible de déterminer la surface correspondante à chaque plan cristallographique (Annexe). La connaissance de la distance interatomique et de l'agencement des atomes de carbone à la surface de chaque plan a permis d'estimer l'aire disponible pour chaque atome de surface selon qu'il se trouve dans le plan (111) ou dans le plan (100). Ces valeurs ont permis de calculer le nombre d'atomes de carbone sur chaque plan. Pour chacun des modèles géométriques, les atomes de surface sont répartis dans des figures géométriques simples, telles que des carrés, des triangles ou des hexagones, dans les proportions reportées dans le tableau II-6 ci-dessous :

	Octaèdre tronqué	Cuboctaèdre
<b>Nombre d'arêtes</b>	36	24
<b>Nombre de carrés</b>	6	6
<b>Atomes / carré</b>	34	90
<b>Nombre de triangles</b>	0	8
<b>Atomes / triangle</b>	0	44
<b>Nombre d'hexagones</b>	8	0
<b>Atomes / hexagone</b>	92	0

Tableau II-6 : Détail du nombre d'atomes de carbone présents en surface des nanodiamants selon qu'ils se trouvent dans la configuration octaèdre tronqué ou cuboctaèdre

Sur une particule, les arêtes sont les positions les plus réactives. Le nombre d'atomes de carbone situés sur les arêtes a été calculé pour chaque modèle géométrique. Après avoir



établi les formules ci-dessous, il a été possible de calculer le nombre d'atomes de carbone présents sur une arête ( $a$ ), à partir du nombre d'atomes contenus dans chacune des figures géométriques de base :

$$a = \sqrt{S_C} - 1 \quad \text{Equation 1}$$

$$a = 3\sqrt{\left(\frac{1}{4} - \frac{2}{9}(1 - S_T)\right)} - \frac{1}{2} \quad \text{Equation 2}$$

$$a = \sqrt{\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3}(1 - S_H)\right)} - \frac{1}{2} \quad \text{Equation 3}$$

Où  $S_C$ ,  $S_T$  et  $S_H$  sont les nombres d'atomes de carbone constituant respectivement des plans carrés, triangulaires et hexagonaux.

Ainsi, les atomes de surface situés sur les arêtes dans une géométrie de type octaèdre tronqué sont de 150 atomes sur les 863 présents en surface et pour le cuboctaèdre de 180 sur 721 atomes de surface.

## 2. Recouvrement et implantation des sites oxygénés

D'après les titrations effectuées par la technique de Boehm, la densité des fonctions carboxyles à la surface des nanodiamants semble atteindre un maximum d'environ 1 fonction COOH / nm<sup>2</sup>. Dans cette partie, nous avons tenté de décrire l'emplacement de certaines fonctions à la surface des nanodiamants. Du fait de la forte réactivité des arêtes et des acides carboxyliques, nous avons fait l'hypothèse que les acides carboxyliques sont situés préférentiellement sur les arêtes des nanodiamants. Si tel est le cas, ceux-ci peuvent être liés à un seul atome de carbone d'arête sur trois, en raison de la gêne stérique engendrée par ces groupements. Dans chacun des modèles présentés, il est alors possible de greffer au maximum 50 sites sur l'octaèdre tronqué et 60 sur le cuboctaèdre. D'après les résultats de quantification des groupements oxygénés, obtenus par la technique de Boehm, le nombre de sites acide carboxylique présents par nanodiamant correspond à environ 40 sites pour NDisl et NDr oxydés. La quantité de sites carboxyliques déterminés par la technique de Boehm est proche de la quantité maximale de sites pouvant être localisés sur les arêtes, ce qui permet d'envisager cette

hypothèse comme plausible. Les autres sites oxygénés pourraient ainsi être situés sur les plans (111) et (100). Les différents sites recensés précédemment établissent une liaison unique avec un atome de carbone, exception faite des cétones qui se lient via la formation d'une liaison hybride  $sp^2$ . Ce mode de liaison limite donc la fixation de ces sites exclusivement sur les plans (100). Les autres sites oxygénés peuvent se lier indifféremment sur les plans (111) ou (100).

## E. Conclusions

La chimie de surface des nanodiamants synthétisés à l'ISL (NDisl) a été comparée à celle de nanodiamants commerciaux (NDr). Ces deux échantillons sont issus de la synthèse par détonation, mais le traitement de purification qui leur est appliqué diffère.

Les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la nature de la chimie de surface de ces deux matériaux, ont permis de mettre en évidence la présence majoritaire de sites oxygénés. La spectroscopie infrarouge, a permis de déterminer la présence d'acides carboxyliques, de lactones, d'alcools, grâce aux bandes situées à  $1792\text{ cm}^{-1}$  et  $1763\text{ cm}^{-1}$  et celle située à  $1630\text{ cm}^{-1}$ . La présence de sites oxygénés lorsque les nanodiamants sont chauffés sous vide au-delà de  $850^\circ\text{C}$ , a permis d'identifier des sites cétone.

Les densités de sites de type acide carboxylique et lactone ont pu être déterminées avec l'utilisation de la technique de Boehm. La densité des sites acide carboxylique et lactone à la surface de NDisl est cinq fois plus importante que sur NDr. Des analyses élémentaires du taux d'oxygène des différents échantillons ont permis de confirmer ces résultats et de mettre en évidence la présence d'autres sites, non dosés par la technique de Boehm. La désorption thermique programmée (TPD) a permis de confirmer la présence de sites alcool, de lactones et d'acides carboxyliques grâce à l'identification de pics CO et CO<sub>2</sub>. Le pic CO<sub>2</sub> a été principalement attribué aux sites lactones et à une partie des acides carboxyliques, alors que le pic de CO provient de fonctions alcool, mais aussi des acides carboxyliques et éventuellement de fonctions éthers.

Les sites oxygénés de surface apparaissent durant l'étape d'oxydation, mais selon le procédé employé, il a été montré que la densité de ces sites diffère.

Le traitement d'oxydation de NDisl a été appliqué à NDr (NDr oxydé) modifiant de façon importante sa chimie de surface.

La densité de sites acides, déterminée par la technique de Boehm, a été multipliée par quatre. Ceci se traduit également dans l'étude du spectre infrarouge, par un décalage de la bande C=O des acides carboxyliques et des lactones de  $1763\text{ cm}^{-1}$  à  $1796\text{ cm}^{-1}$ . Les résultats de désorption, mesurée par TPD, montrent également une augmentation notable des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone désorbés. L'analyse élémentaire montre également une forte augmentation du taux d'oxygène. Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus témoignent d'une grande similitude de la chimie de surface des échantillons NDr oxydés et NDisl.

Le tableau ci-après permet de récapituler les résultats de la titration des sites acides de surface des nanodiamants NDisl, NDr et NDr oxydé :

	Sites -COOH/nm <sup>2</sup>	Sites lactone/nm <sup>2</sup>
NDisl	0,98	2,23
NDr	0,18	0,47
NDr oxydé	0,80	1,97

La fonctionnalisation des nanodiamants utilise couramment les sites acide carboxylique, en raison de leur réactivité importante. La quantification de ceux-ci par la technique de Boehm est importante à la fois pour déterminer le nombre de sites accessibles, ainsi que pour déterminer, après fonctionnalisation, le rendement de la réaction.

## F. Références

- 1 Donnet, J.B. *et al.*, Detonation and shock synthesis of nanodiamonds. *Bulletin De La Societe Chimique De France* 134 (10-11), 875-890 (1997).
- 2 Donnet, J.B. *et al.*, Dynamic synthesis of diamonds. *Diamond and Related Materials* 9 (3-6), 887-892 (2000).
- 3 Krüger, A. *et al.*, Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. *Carbon* 43 (8), 1722-1730 (2005).
- 4 Osawa, E., Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. *Diamond and Related Materials* 16 (12), 2018-2022 (2007).
- 5 Pichot, V., An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diamond and related materials* 17 (1), 13-22 (2007).
- 6 Dolmatov, V.Y., Veretennikova, M.V., Marchukov, V.A., & Sushchev, V.G., Currently available methods of industrial nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State* 46 (4), 611-615 (2004).
- 7 Schmidlin, L. *et al.*, Identification, quantification and modification of nanodiamond functional groups. *Diamond and Related Materials* 22, 113-117 (2012).
- 8 Shenderova, O. & Gruen, D., *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications*. (2005).
- 9 Boehm Surface Oxide of Carbon in *Angew. Chem. Internat. Edit.* (1964), Vol. 3, pp. 669-677.
- 10 Comet, M., Pichot, V., & Spitzer, D. Detonation nanodiamond for doping Kevlar (2009), pp. 1-12.
- 11 Schmidlin, L. *et al.*, Identification, quantification and modification of nanodiamond functional groups. *Diamond and Related Materials* 22, 113 (2012).
- 12 Vogel, P. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* (1940), pp. 1-906.
- 13 Shenderova, O. *et al.*, Surface Chemistry and Properties of Ozone-Purified Detonation Nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (20), 9827-9837 (2011).
- 14 Brender, P. *et al.*, Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ X-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis. *Analytical Chemistry* 84 (5), 2147 (2012).
- 15 Marshall, M.W., Popa-Nita, S., & Shapter, J.G., Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process. *carbon* 44 (7), 1137-1141 (2006).
- 16 Cheng, J., He, J., Li, C., & Yang, Y., Facile approach to functionalize nanodiamond particles with V-shaped polymer brushes. *Chemistry of Materials* 20 (13), 4224-4230 (2008).
- 17 Nguyen, T.T.B.C., H.C ; Wu, V.W.K., Adsorption and hydrolytic activity of lysozyme on diamond nanocrystallites. *Diamond and Related Materials* 16 (4) (2007).
- 18 Silverstein, R.M., Webster, F.X., & Kiemle, D., *Spectrometric identification of organic compounds*. (1963).
- 19 Boehm, H.P., Chemical identification of surface groups. *Advances in catalysis* 16, 179-274 (1966).
- 20 Barnard, A.S. & Sternberg, M., Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* 17 (45), 4811-4819 (2007).



# CHAPITRE III

Fonctionnalisation des nanodiamants  
par des molécules fonctionnelles



# Chapitre III : Fonctionnalisation des nanodiamants par des molécules fonctionnelles

---

## A. Adaptation de la chimie de surface des nanodiamants

Le greffage de molécules à la surface des nanodiamants nécessite parfois la modification des sites réactifs présents. Les groupements réactifs acides carboxyliques identifiés précédemment permettent d'envisager le greffage de molécules par la formation de ponts amides ou esters, dans la mesure où la molécule à greffer possède le groupe réactif complémentaire amine ou alcool. Dans le cas contraire, deux démarches peuvent être considérées : un traitement modifiant les sites d'attache présents en surface, ou le greffage d'un groupe réactif adapté sur les molécules que l'on souhaite greffer. Dans un premier temps, nous verrons comment, par l'utilisation d'une molécule intermédiaire, il est possible de modifier les propriétés de réactivité de surface des nanodiamants, puis nous présenterons un exemple de modification du site réactif de la molécule que l'on souhaite greffer.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au greffage de porphyrines, métallées ou non, à la surface des nanodiamants. Ces molécules sont intéressantes pour diverses applications, notamment en raison de leur fluorescence.

Différents modes de greffage ont été étudiés, par formation de liaisons covalentes entre la surface et le pourtour du macrocycle ou par la formation d'une liaison métal-ligand entre la surface et le métal de la porphyrine.

### 1. Greffage de 4-aminopyridine

Un premier traitement de surface a consisté à modifier les groupements acides carboxyliques, afin d'obtenir des composés hétérocycliques de type pyridine. Ceci a pu



être obtenu en greffant la 4-aminopyridine par formation d'un pont amine avec les acides carboxyliques des nanodiamants. La formation de la liaison amide est assurée par l'EDC (1-ethyl-3-(3-(diméthylamino)propyl)carbodiimidehydrochloride). L'EDC est une molécule couramment utilisée en biochimie, notamment pour la formation de liaisons amides entre un acide carboxylique et une amine pour la synthèse de peptides ou le cross-link des protéines avec les acides nucléiques<sup>[1]</sup>Le mécanisme utilisé à la surface des nanodiamants avec la 4-aminopyridine et l'EDC est présenté ci-dessous (figure III-1).

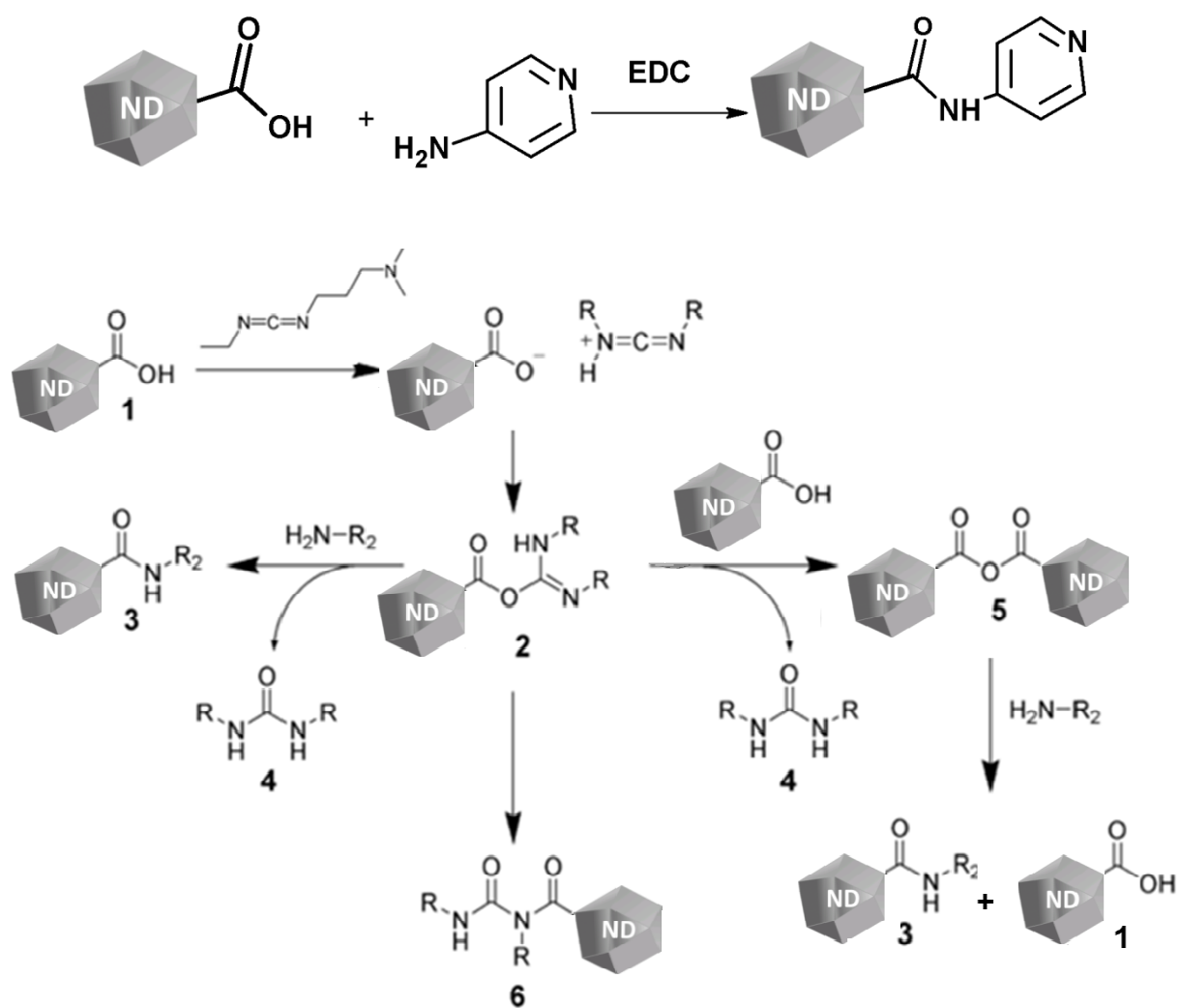


Figure III-1 : Principe de catalyse de la formation d'une liaison amide via l'EDC

500 mg de NDisl ( $n_{\text{COOH}}=0,3$  mmol, déterminé par la technique de Boehm) sont prélevés, puis placés dans un ballon de 250 mL. Une masse  $m=450$  mg d'EDC ( $n_{\text{EDC}}=2,6$  mmol) est ajoutée, ainsi que 250 mg de 4-aminopyridine ( $n_{\text{aminopyridine}}=2,7$  mmol). Un volume

V~10 mL d'eau UHQ est ensuite ajouté et le ballon est introduit environ 30 secondes dans le bac à ultrasons pour briser les agrégats de nanodiamants, avant de laisser le tout sous agitation pendant 24h. Passé ce délai, le contenu du ballon est filtré sur un filtre Millipore® de taille de pores 1 µm et rincé abondamment avec de l'eau UHQ. L'EDC et la 4-aminopyridine étant solubles dans l'eau, le rinçage permet de conserver uniquement les nanodiamants à la surface du filtre.

Le spectre infrarouge du composé recueilli est présenté ci-dessous (figure III-2) :

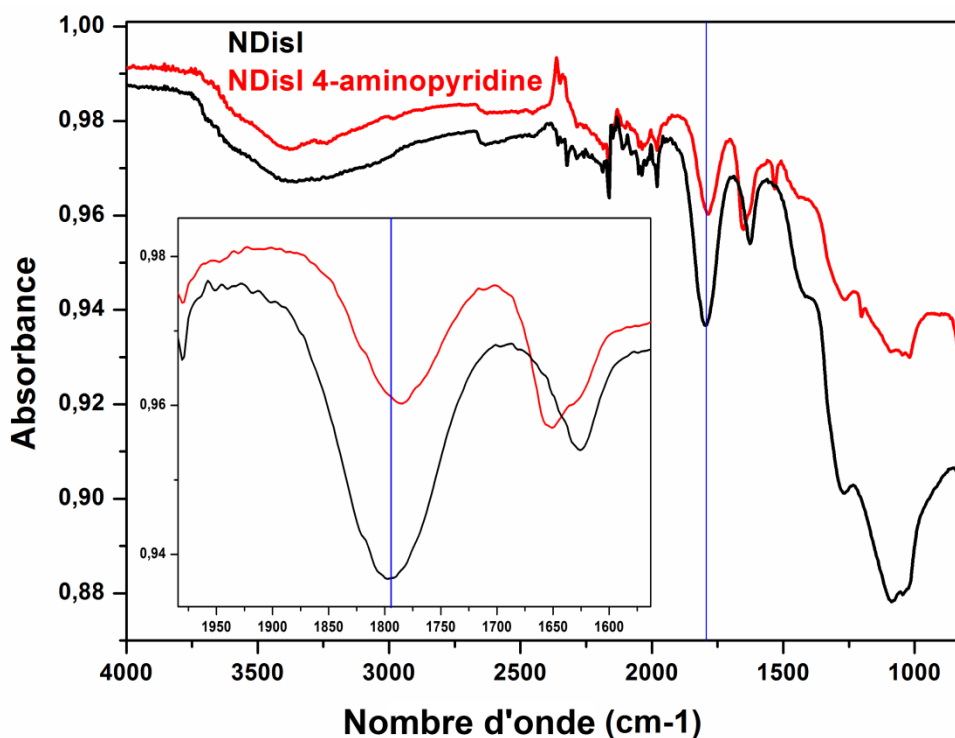


Figure III-2 : Spectre infrarouge de nanodiamants fonctionnalisés ou non avec la 4-aminopyridine

Le spectre infrarouge des nanodiamants modifiés avec la 4-aminopyridine présente un déplacement ( $10\text{ cm}^{-1}$ ) de la bande caractéristique de la liaison C=O des acides carboxyliques de l'échantillon NDisl. Ce déplacement est dû à la formation de liaisons amide, qui stabilise la liaison C=O par effet mésomère<sup>[2]</sup>. On note également l'apparition d'une bande à  $1530\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribuée à des atomes d'azote compris dans un système conjugué. Il s'agit ici de la bande caractéristique de l'azote situé dans le cycle pyridinique.

Les acides carboxyliques de surface des nanodiamants ont précédemment été dosés à l'aide de la titration de Boehm. Cette titration est répétée sur l'échantillon de NDisl modifié avec la 4-aminopyridine. L'intérêt est de doser le nombre de site carboxyliques résiduels après la modification et n'ayant donc pas réagi avec la 4-aminopyridine. Il est alors possible, par cette technique, de déterminer un rendement pour la réaction de modification des sites carboxyliques de surface des nanodiamants. Le dosage indique la présence de 0,22 site acide carboxylique par  $\text{nm}^2$  ( $n_{\text{COOH}} = 0,032$  mmol dans 250 mg) après modification, contre 0,98 ( $n_{\text{COOH}} = 0,15$  mmol dans 250 mg) avant la réaction. Ces densités ont permis de déterminer le nombre de sites acide carboxylique présents à la surface de chaque nanodiamant (tableau III-1).

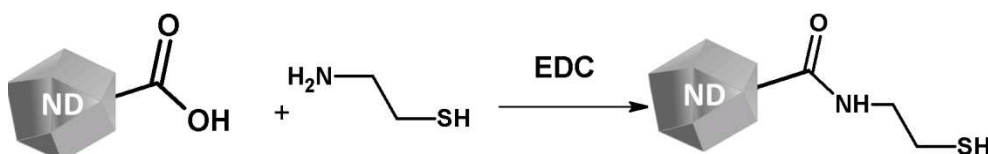
	NDisl	NDisl + 4-aminopyridine
<b>Sites -COOH par nanodiamant</b>	42	9

Tableau III-1 : Nombre de sites acide carboxylique déterminé par la technique de Boehm sur NDisl et les NDisl modifiés avec la 4-aminopyridine

La différence entre le nombre de sites acide avant et après greffage, a permis de démontrer la formation de 33 liaisons amide. Ainsi, le rendement de la réaction de modification des acides carboxyliques avec la 4-aminopyridine, est estimé à 79%.

## 2. Greffage de cystéamine

Par le même principe que pour la 4-aminopyridine, la cystéamine a été utilisée pour modifier la surface des nanodiamants, afin de disposer de terminaisons thiol. La liaison avec la surface des nanodiamants se fait également par la formation d'une liaison amide entre les acides carboxyliques et l'amine de la cystéamine :



500 mg de NDisl ( $n_{\text{COOH}}=0,3$  mmol) sont prélevés et introduits dans un ballon de 250 mL. Une masse  $m=200$  mg d'EDC ( $n_{\text{EDC}}=1,3$  mmol) est ajoutée, ainsi que 200 mg de



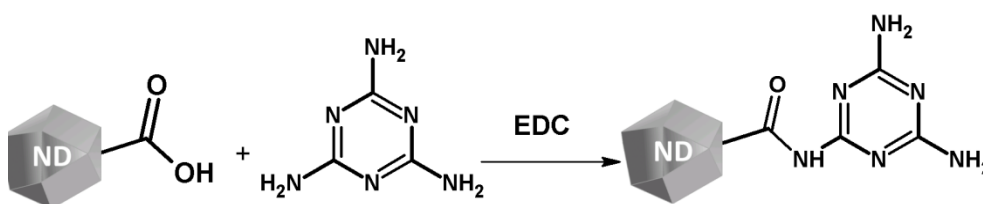
	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>S (%)</i>
<i>NDisl</i>	83,6	1	2,5	0
<i>NDisl cystéamine</i>	80,5	1,4	3,2	0,5

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des pourcentages massiques en C, H, N, S, déterminés par analyse élémentaire, sur les nanodiamants bruts et modifiés avec la cystéamine

Les résultats des analyses élémentaires permettent de montrer une augmentation du taux d'azote dans l'échantillon modifié, ainsi que l'apparition de soufre. Ces deux éléments proviennent de la cystéamine et ces observations permettent de confirmer le succès de la modification de la surface des nanodiamants.

### 3. Greffage de mélamine

La surface des nanodiamants après oxydation étant naturellement couverte de groupements oxygénés, il peut être intéressant de disposer de groupements azotés, comme des amines, pour former des liaisons entre la molécule que l'on souhaite greffer et le nanodiamant. De la mélamine a ainsi été utilisée afin d'introduire des sites aminés en surface des nanodiamants. Le mécanisme de liaison de la mélamine est le même que celui utilisé précédemment, entraînant la formation d'une liaison de type amide entre l'amine de la mélamine et les acides carboxyliques des nanodiamants, le tout étant catalysé par l'EDC.



500 mg de NDisl ( $n_{\text{COOH}}=0,3$  mmol) sont prélevés et introduits dans un ballon de 250 mL. Une masse  $m=200$  mg d'EDC ( $n_{\text{EDC}}=1,3$  mmol) est ajoutée, ainsi que 260 mg de mélamine ( $n_{\text{mélamine}}=2,6$  mmol). La suite de la procédure est similaire à celle utilisée pour la modification des nanodiamants avec la 4-aminopyridine.

Le spectre infrarouge représentant les nanodiamants bruts et modifiés est présenté ci-après :

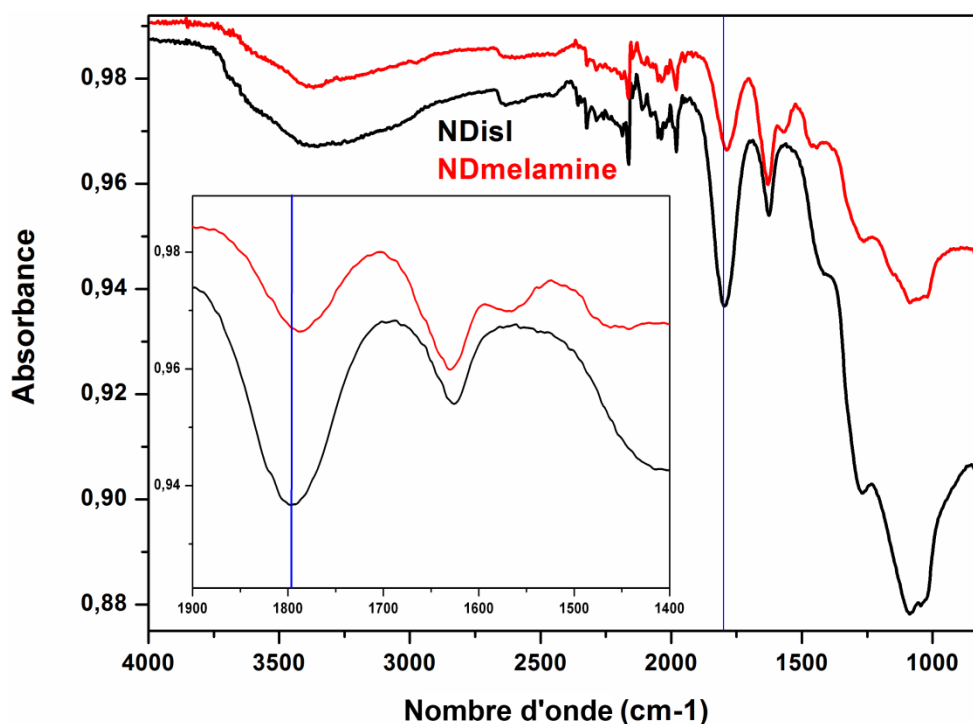


Figure III-4 : Spectre infrarouge des nanodiamants bruts et modifiés avec la mélamine

Le spectre infrarouge présente, comme dans les nanodiamants modifiés avec la 4-aminopyridine ou la cystéamine, un décalage de la bande C=O vers les plus faibles énergies, à cause de la transformation des acides carboxyliques en amides. De plus, sur le spectre des nanodiamants modifiés, apparaît une bande à  $1560\text{ cm}^{-1}$  et correspondant à des azotes conjugués, présents dans le cycle de la mélamine.

Afin de confirmer le succès de la modification et de déterminer son rendement, les sites carboxyles ont été quantifiés par la titration de Boehm. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III-3 ci-dessous :

	NDisl	NDisl + mélamine
<b>Sites -COOH par nanodiamant</b>	42	6

Tableau III-3 : Nombre de sites acide carboxylique déterminé par la technique de Boehm sur NDisl et les NDisl modifiés avec la mélamine

Les résultats obtenus, montrent une modification importante des sites carboxyliques, avec 36 sites modifiés. Le rendement de la réaction de modification par la mélamine est donc de 87%.

## B. Fonctionnalisation par des porphyrines

### 1. Formation de liaisons peptidiques

#### a. 4,4',4'',4'''-(Porphyrine-5,10,15,20-tétrayle)tétrakis(acide benzoïque)

La porphyrine que l'on souhaite greffer à la surface des nanodiamants dispose de quatre groupements carboxyles sur son pourtour. Ces sites vont être mis à profit pour effectuer une liaison covalente avec les sites de surface des nanodiamants.

Afin de greffer la porphyrine à la surface des nanodiamants, on utilise des nanodiamants modifiés, disposant de groupements amine à leur surface : ND-mélamine. En effet, la liaison amide nécessite un couple amine/carboxyle. Le carboxyle étant déjà apporté par la porphyrine, les nanodiamants modifiés avec la mélamine et disposant de sites aminés en surface sont les candidats idéaux pour l'établissement de la liaison amide entre les nanodiamants et la porphyrine (Figure III-5).

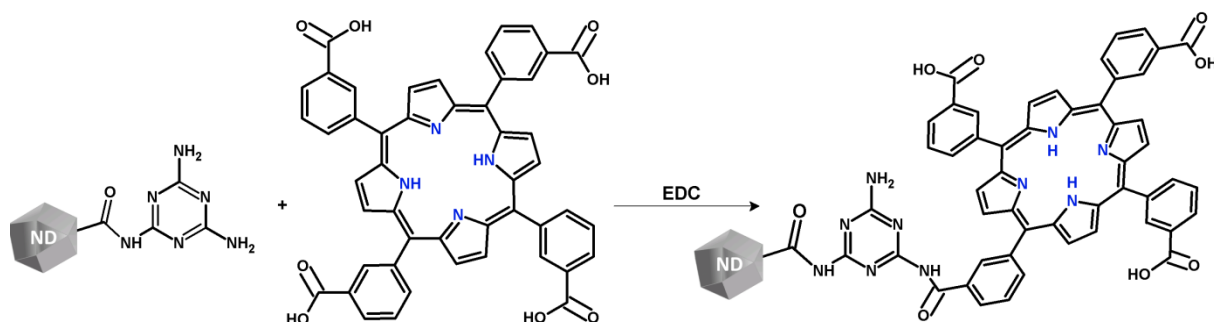


Figure III-5 : Mécanisme de fonctionnalisation de nanodiamants modifiés par la mélamine avec la 4,4',4'',4'''-(Porphyrine-5,10,15,20-tétrayle)tétrakis(acide benzoïque)

La caractérisation de cette fonctionnalisation n'est pas aisée, mais le spectre infrarouge du composé présente une signature intéressante (Figure III-6) :

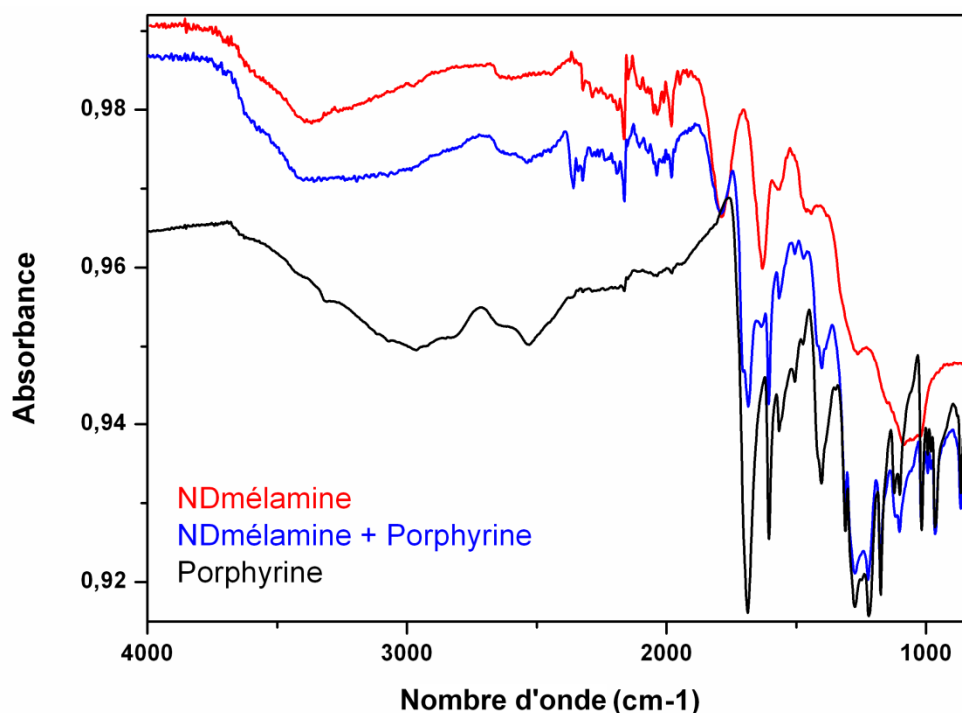


Figure III-6 : Spectre infrarouge des composés de nanodiamant et de porphyrine initiaux, ainsi que le composé de nanodiamants fonctionnalisés

Le spectre infrarouge des nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine présente les bandes caractéristiques du nanodiamant et en particulier celle correspondant à la liaison C=O des carboxyles et celle des amides située à  $1785\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques de la porphyrine sont également fortement représentées. On note en particulier la bande initialement située à  $1688\text{ cm}^{-1}$  qui se dédouble pour former une deuxième bande à  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Ce dédoublement est attribué à la formation de liaison amides à partir des acides carboxyliques de la porphyrine. Malgré le caractère stabilisé de la liaison C=O dans les amides par rapport aux acides carboxyliques, une contrainte est induite par la transition entre un état « libre » du carboxyle à un état lié de l'amide<sup>[2]</sup>. Cette contrainte induit une augmentation de l'énergie de la liaison et donc un déplacement vers les nombres d'ondes plus élevé.

#### b. 5-(4-aminophényle)-10,15,20 triphénylporphyrine

Dans le paragraphe précédent, une liaison de type peptidique entre le carboxyle porté par une porphyrine et l'amine présente à la surface de nanodiamants fonctionnalisés a



été formée. Une approche différente consiste à modifier la porphyrine, afin qu'elle comporte des sites aminés en surface, ce qui permet de maintenir le nanodiamant brut. La porphyrine nécessaire a été synthétisée d'après la procédure de modification de la porphyrine et inspirée des travaux de Kruper & al.<sup>[3]</sup> et permettant, après une étape de nitration puis de réduction, d'obtenir une porphyrine avec un site amine à partir de la porphyrine de base H<sub>2</sub>TPP (5,10,15,20 tétraphénylporphyrine) (Figure III-7).

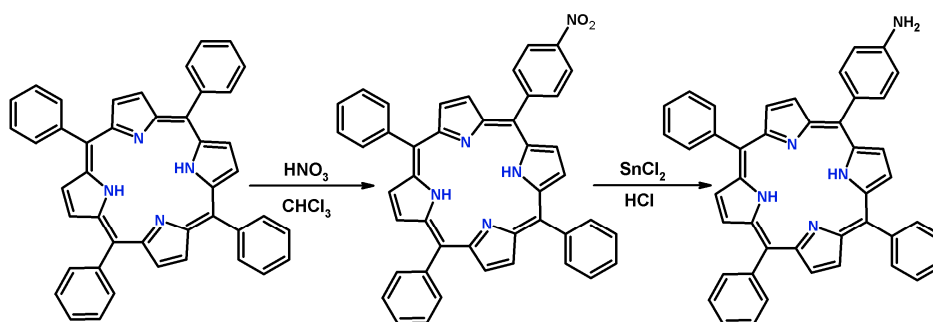


Figure III-7 : Nitration de H<sub>2</sub>TPP puis réduction du site nitré pour l'obtention d'une porphyrine possédant un groupement amine

Une fois synthétisée, la porphyrine ( $n=0,6$  mmol) a été mise en solution dans une suspension de nanodiamants ( $n_{\text{COOH}}=0,03$  mmol) dans du chloroforme (10 mL). L'EDC ( $n=0,4$  mmol) est ensuite ajouté et le tout est laissé sous agitation afin de former la liaison amide entre les porphyrines et les nanoparticules de diamant (figure III-8).

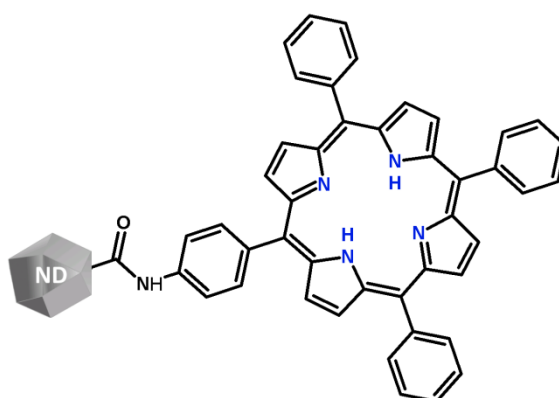


Figure III-8 : Nanodiamant fonctionnalisé avec la molécule de porphyrine modifiée

Le produit de la réaction est alors recueilli pour filtration et rincé abondamment avec du chloroforme (4 x 50 mL). Il est caractérisé par spectroscopie infrarouge :

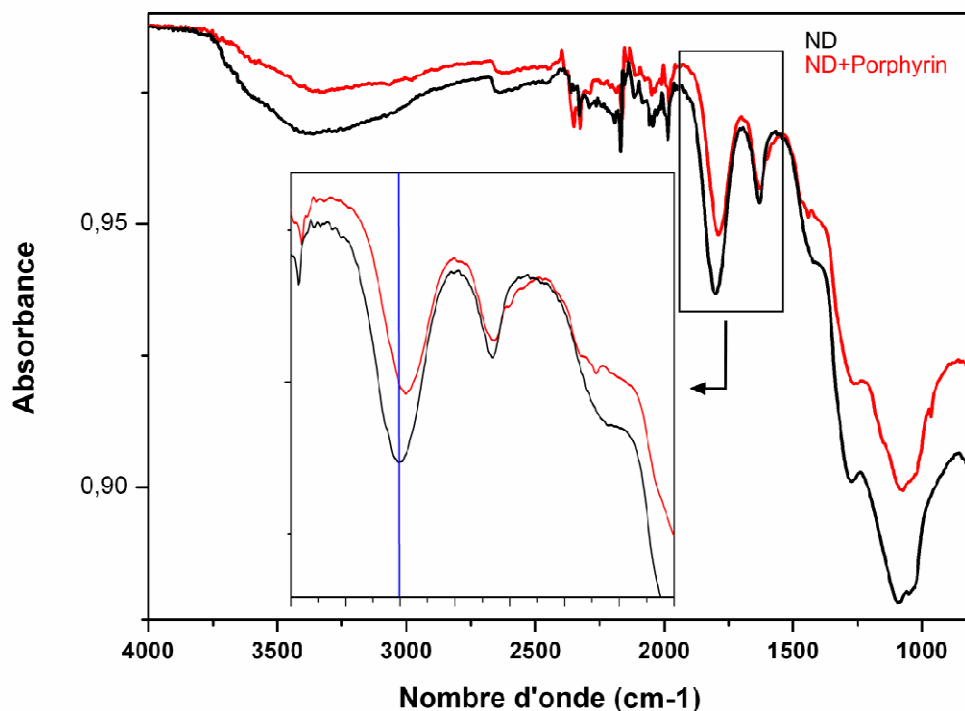


Figure III-9 : Spectre infrarouge des nanodiamants bruts et modifiés avec la porphyrine

L'efficacité de la réaction est déterminée par le décalage de la bande caractéristique de la liaison C=O des acides carboxyliques des nanodiamants, vers les énergies les plus faibles dans le spectre du composé final. Ce dernier possède des groupements amides et, comme dans les mécanismes de modification de la surface des nanodiamants, le décalage observé est lié à la stabilisation du carbonyle par effet de résonance (ou de mésomérie).

De plus, une différence a pu être observée dans la solubilité des réactifs de la réaction. La porphyrine greffée sur les nanodiamants et comportant un site amine est soluble dans le chloroforme. Une fois lié aux nanodiamants, le matériau synthétisé est insoluble dans ce même solvant, mais garde sa solubilité dans le DMSO.

## 2. Fonctionnalisation par formation d'un complexe métal-ligand

Une autre manière d'envisager la liaison entre la surface et une molécule présentant un centre métallique accessible telle qu'une porphyrine ou une phthalocyanine, est par le biais d'une liaison de type métal-ligand. R. Wilson & al. ont utilisé ce type de liaison pour lier une porphyrine, la ZnTPP (tétraphényle porphyrine de zinc), avec un fullerène C<sub>60</sub><sup>[4]</sup>. Pour ce faire, le fullerène a été modifié de manière à disposer d'un site

pyridinique en surface. C'est l'azote du cycle pyridinique qui va établir la liaison avec l'atome de zinc situé au centre de la molécule de porphyrine. Cette liaison forme un complexe organométallique, avec un métal de transition dont les orbitales moléculaires ne sont pas pleines. Dans le cas présent, l'atome d'azote de la pyridine possède un doublet libre, dont les orbitales sont perpendiculaires aux orbitales des liaisons  $\pi$  du cycle carboné. Cette caractéristique ne permet pas aux électrons du doublet libre de l'azote, de se délocaliser au sein de l'hétérocycle. La pyridine agit tel un ligand fortement  $\sigma$ -donneur ou  $\pi$ -accepteur<sup>[5, 6]</sup>, elle aura donc tendance à repousser la densité électronique sur le métal et ainsi à augmenter la rétrodonation<sup>[7]</sup>.

Cette molécule a été utilisée afin de permettre la liaison avec la porphyrine PtTFPP qui possède en son centre un atome de Platine, avec des nanodiamants modifiés avec la 4-aminopyridine (Chapitre 3 A.1.) :

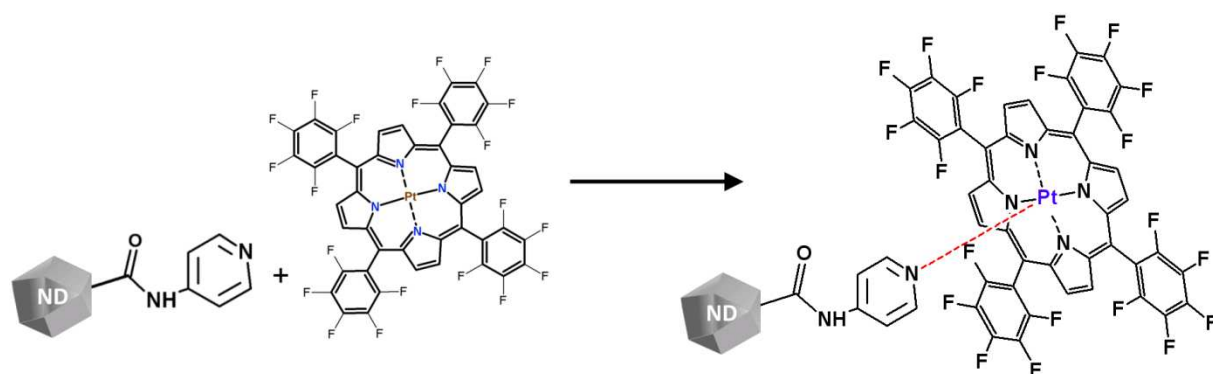


Figure III-10 : Schéma réactionnel des nanodiamants fonctionnalisés par la formation d'une liaison métal ligand

50 mg de nanodiamants modifiés avec la 4-aminopyridine sont placés en suspension avec 50 mg de porphyrine PtTFPP dans 2 mL de DMSO. Le tout est maintenu sous agitation pendant 24h, puis filtré sur filtre OMNIPORE® de taille de pores 0,45  $\mu\text{m}$  et rincé avec du DMSO. Le solide obtenu est broyé et à nouveau placé en suspension dans du DMSO pour une nouvelle filtration, afin de bien rincer le complexe. Ce dernier est analysé par spectroscopie infrarouge (Figure III-11) :

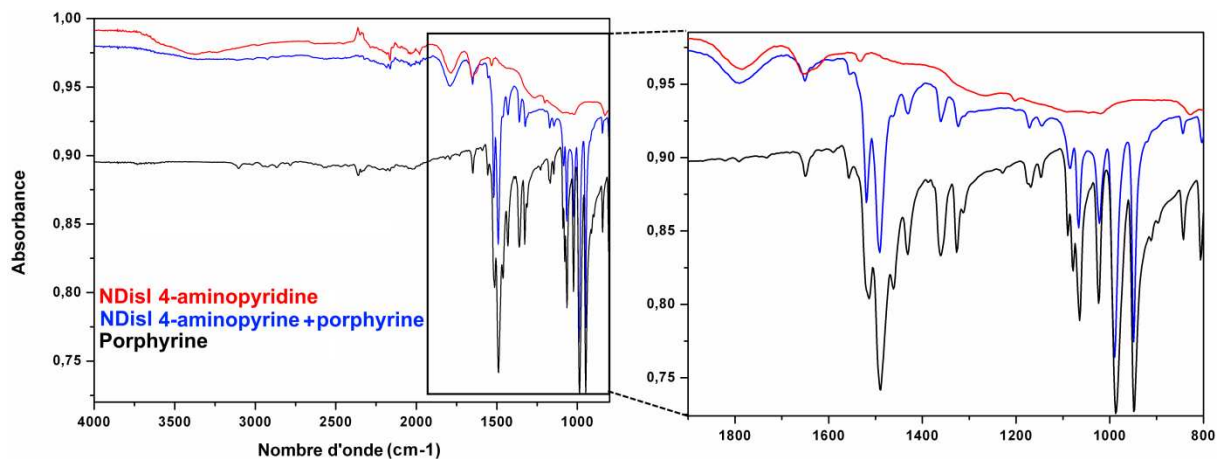


Figure III-11 : Spectres infrarouge de PtTFPP (noir), nanodiamants modifiés avec la 4-aminopyridine (rouge) et nanodiamants fonctionnalisés avec PtTFPP (bleu)

Le spectre infrarouge des nanodiamants fonctionnalisés avec la PtTFPP montre de nombreuses corrélations avec les bandes caractéristiques de la porphyrine seule. Ces bandes apparaissent principalement dans le domaine de 1900 à 800  $\text{cm}^{-1}$ . La porphyrine n'étant pas liée au nanodiamant par une liaison covalente, il n'est pas possible d'observer un décalage de la bande carboxyle. La présence de bandes caractéristiques de la porphyrine sur les nanodiamants fonctionnalisés est en accord avec la formation de la liaison métal-ligand entre la pyridine et le centre métallique de la porphyrine.

Afin de confirmer ces résultats, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont également été réalisées. Nous avons procédé à l'analyse sous atmosphère oxydante (3%  $\text{O}_2$  - 97%  $\text{N}_2$ ) de la porphyrine seule (PtTFPP), des nanodiamants modifiés (ND - 4-aminopyridine) et du complexe nanodiamant-porphyrine (ND - 4-aminopyridine - PtTFPP) :

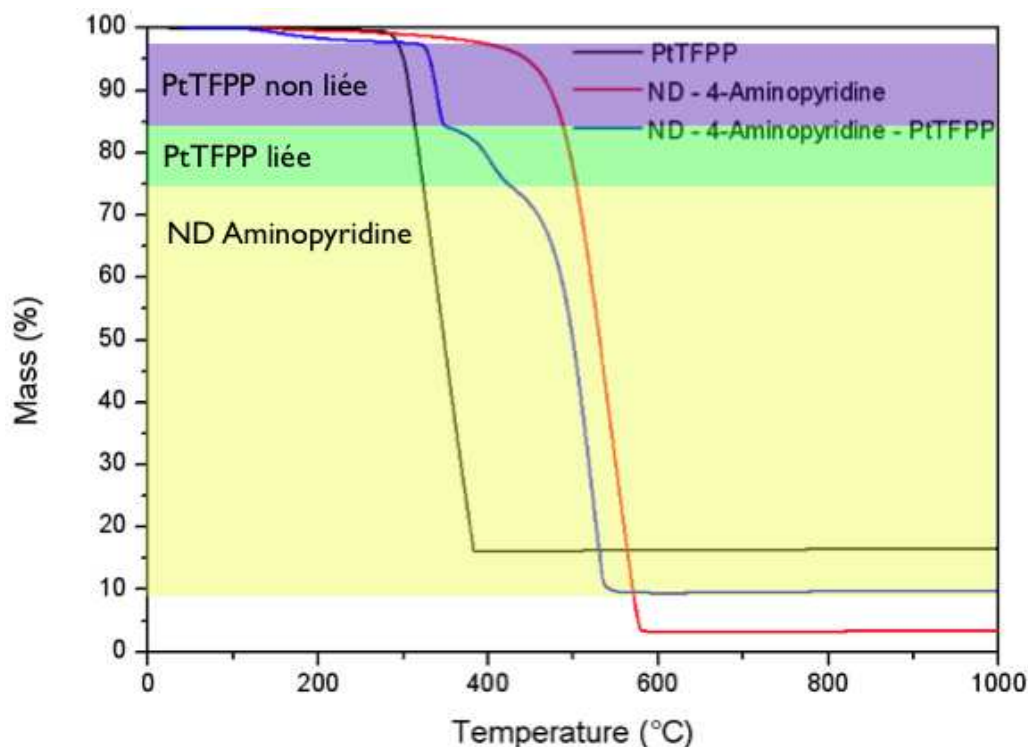


Figure III-12: Courbe ATG de PtTFPP, nanodiamants modifiés avec la 4-aminopyridine et nanodiamants fonctionnalisés avec PtTFPP

La perte de masse observée vers 280°C pour la porphyrine seule, correspond au début de la décomposition de celle-ci. Une perte de masse similaire est observée sur le composé ND-porphyrine, mais à partir de 320°C. Il peut s'agir de molécules de porphyrines n'effectuant pas de liaison avec la surface des nanodiamants, mais en empilement au dessus d'autres molécules de porphyrine<sup>[8]</sup>. Dans le cas du composé ND-porphyrine, une seconde perte de masse est identifiée à partir de 350°C, ce qui correspondrait aux molécules de porphyrine liées à la surface des nanodiamants via la liaison métal-ligand avec l'azote de la pyridine. Au delà de 420°C, la perte de masse est typique des nanodiamants. A partir de ces données, il est possible d'estimer le nombre de molécules de porphyrine participant aux nanodiamants fonctionnalisés. En effet, les 20,5% de perte de masse entre 320 et 420°C correspondent à la décomposition du cycle organique de la porphyrine, le platine étant résiduel en fin de réaction à 100°C. La masse molaire de la molécule décomposée correspond à :

$$M_{\text{cycle porphyrine}} = M_{\text{PtTFPP}} - M_{\text{Pt}} = 1167,61 - 195 = 972,61 \text{ g/mol}$$

Si l'on considère l'analyse thermique sur 1 gramme de complexe, la quantité désorbée correspond à :

$$n_{PtTFPP} = 0,205 / 972,61 = 2,11 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La perte de masse des nanodiamants représente 66,5% de la masse totale. La masse molaire d'une particule de nanodiamant de diamètre 3,7 nm est estimée à environ 56000 g.mol<sup>-1</sup> (d'après l'annexe X, 4680 atomes pour un nanodiamant de 3,7 nm). Il est alors possible de déterminer le nombre de moles de nanodiamants présents dans le produit après fonctionnalisation :

$$n_{ND\text{-aminopyridine}} = 0,665 / 56000 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le résultat du rapport du nombre de mole de PtTFPP sur le nombre de mole de nanodiamants correspond au nombre de molécules de porphyrine par particule de diamant :

$$\text{Nombre de molécules de porphyrine par nanodiamant} : 2,1 \times 10^{-4} / 1,2 \times 10^{-5} = 18$$

Si l'on considère que seulement 8% des 20,5% de molécules de porphyrine sont directement liées aux nanodiamants, soit 39% de la totalité des molécules de porphyrines présentes, on a :

$$18 \times 39\% = 7 \text{ molécules de porphyrine participant à la liaison métal-ligand}$$

On peut alors en déduire que 23% des sites fonctionnalisés avec la 4-aminopyridine ont permis l'élaboration de liaisons métal-ligand avec la porphyrine PtTFPP.

Afin de confirmer ces résultats, des mesures par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été effectuées. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer la proportion atomique des différents éléments présents dans le produit et particulièrement le platine et le fluor. Les proportions sont recensées dans le tableau III-4 :

<b>Rapport</b>	<b>Pourcentage</b>
<b>N/C</b>	2,3%
<b>O/C</b>	12,8%
<b>Pt/C</b>	0,3%
<b>F/C</b>	5%

*Tableau III-4 : Rapports atomiques obtenus pour le complexe de nanodiamants fonctionnalisés avec PtTFPP par XPS*

En se basant sur les données concernant le fluor et à partir de l'estimation du nombre d'atomes de carbone par nanoparticule de diamant de diamètre 3,7 nm, il est possible d'évaluer le nombre de molécules de porphyrine participant au complexe :

Nombre d'atomes de carbone : 4680 atomes

On en déduit :  $4680 \times 0.05 = 234$  atomes de fluor, or une molécule de PtTFPP est composée de 10 atomes de fluor, on dispose donc de 23 molécules de porphyrine par particule de nanodiamant.

Les résultats obtenus par analyses élémentaires et par XPS concordent, l'ATG permettant en plus de discriminer la proportion de molécules liées ou non. La proportion d'atome de platine étant très faible (<1%), il est difficile de conclure sur des valeurs calculées à partir de cette proportion. Il reste que les différentes données présentées aboutissent à une description chimique cohérente du système ND-PtTFPP.

Les applications envisagées pour les complexes nanodiamant-luminophore élaborés dans ce chapitre seront présentées dans le chapitre 5 du présent manuscrit.

## **C. Conclusions**

Les nanodiamants NDisl ont été fonctionnalisés en utilisant les sites de type acide carboxylique présents à leur surface comme points d'accroche pour diverses molécules.

Trois molécules différentes ont été greffées sur ces sites : la 4-aminopyridine, la cystéamine et la mélamine. Chacune de ces molécules possède un groupement amine, qui va permettre de former la liaison amide avec la surface des nanodiamants. La formation de cette liaison est catalysée par l'utilisation de l'EDC (1-éthyl-3-(3-(diméthylamino)propyl)carbodiimide hydrochloride). La modification de la surface des nanodiamants par ces molécules permet de disposer de surfaces présentant des groupements pyridine, amine ou thiol. Ceci est intéressant pour fonctionnaliser le nanodiamant avec diverses molécules, nécessitant l'établissement de liaisons autres que par la formation d'un amide. Les nanodiamants fonctionnalisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire. Les spectres infrarouges montrent, dans chacun des trois cas, un décalage de la bande C=O située à  $1792\text{ cm}^{-1}$  ce qui confirme la formation de la liaison amide. Après greffage de la cystéamine, un taux de soufre plus important a été observé par analyse élémentaire démontrant ainsi la présence de groupement thiol dans cet échantillon. De plus, la titration des sites acides par la technique de Boehm a permis de déterminer le succès du greffage des molécules d'aminopyridine et de mélamine et a permis de déterminer un rendement pour ces réactions : respectivement de 79 et de 87%.

Une fois synthétisés et caractérisés, les nanodiamants modifiés ont été fonctionnalisés avec des molécules de porphyrine. Deux modes de liaison différents ont été privilégiés : la liaison covalente et la liaison métal ligand.

La liaison covalente a été utilisée afin de greffer une molécule de porphyrine disposant de sites carboxyliques sur le pourtour de son macrocycle, sur les sites amine du nanodiamant modifié avec la mélamine. Le même principe a été employé avec des nanodiamants non modifiés et une molécule de porphyrine disposant de sites amine sur le pourtour de son macrocycle. Pour ce faire la molécule de porphyrine a préalablement été modifiée pour disposer de ce site amine. Dans le premier cas, le spectre infrarouge montre la double contribution de la bande initialement située à  $1688\text{ cm}^{-1}$  qui se dédouble pour former une deuxième bande à  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement est attribué à la formation de liaison amides à partir des acides carboxyliques de la porphyrine.

Dans le deuxième cas, le spectre infrarouge montre un décalage de la bande C=O située à  $1800\text{ cm}^{-1}$  ce qui prouve que la réaction a bien eu lieu.



Le second mode de liaison nécessite l'utilisation d'une porphyrine dotée d'un centre métallique. Celui-ci va permettre la formation d'une liaison de type métal-ligand avec l'azote de la pyridine, situé sur le nanodiamant modifié avec la 4-aminopyridine.

Les caractérisations par spectroscopie infrarouge, analyse thermique (ATG) et XPS, permettent de déduire qu'environ 7 molécules ont été greffées par nanodiamant et que les autres se retrouvent liées par effet de d'empilement.

## D. Références

- 1 Hermanson, G.T., *Bioconjugate Techniques*. (2008).
- 2 Silverstein, R.M., Webster, F.X., & Kiemle, D., *Spectrometric identification of organic compounds*. (1963).
- 3 Kruper, W.J., Chamberlin, T.A., & Kochanny, M., Regiospecific aryl nitration of meso-substituted tetraarylporphyrins: a simple route to bifunctional porphyrins. *The Journal of Organic Chemistry* 54 (11), 2753-2756 (1989).
- 4 Wilson, S.R., MacMahon, S., Tat, F.T., Jarowski, P.D., & Schuster, D.I., Synthesis and photophysics of a linear non-covalently linked porphyrin-fullerene dyad. *Chemical Communications* (2), 226-227 (2003).
- 5 Etienne, S., Synthèse de nouveaux ligands tridentates. (2005).
- 6 Canty, A.J. & Lee, C.V., Interaction of Methylmercury(II) with N-Substituted Pyrazoles. Sigma-Donor Ability of pyridines, Imidazoles, and Pyrazoles. *Organometallics* 1 (8), 0276 (1982).
- 7 Soulié-Ziakovic, C. & Dossin, M., Cours de Chimie Organométallique et Catalyse Homogène.
- 8 Hunter, C.A. & Sanders, J.K.M., The nature of .pi.-.pi. interactions. *Journal of the American Chemical Society* 112 (14), 5525-5534 (1990).



# CHAPITRE IV

Dépôt de nanodiamants



# Chapitre IV : Dépôt de nanodiamants

---

## A. Etude de nanodiamants en suspension

Les nanodiamants ont un caractère hydrophile, ils sont donc solubles dans des solvants polaires. Un solvant adapté aux nanodiamants est un solvant qui permet un bon maintien des particules en suspension et donc une faible sédimentation. Une fois placés en suspension les nanodiamants sont divisés en deux populations, soit sous forme de particules individuelles, soit sous forme d'agrégats. Plus la suspension contient des particules individuelles et des petits agrégats ( $\sim 100$  nm), plus faible sera la sédimentation. Il est donc important de maîtriser les paramètres de taille des agrégats. D'après Krueger & al., les nanodiamants agrégés sont liés par du carbone graphitique  $sp^2$  provenant de la synthèse<sup>[1]</sup>. On parle d'agrégats, lorsque la liaison entre les particules élémentaires est très forte. Lorsque la cohésion des particules se fait par des liaisons faibles telles que les forces de Van der Waals, ou les forces électrostatiques, on parle<sup>[2]</sup>. Selon les applications visées, il est nécessaire d'être capable de préparer des suspensions stables de concentration et de taille de particules connues. Lorsque certains traitements mécaniques sont employés pour la préparation d'une suspension ou que l'on procède au prélèvement du surnageant d'une suspension sédimentée, la concentration n'est pas connue. Il est donc important d'être capable de déterminer la quantité de particules présentes dans un liquide.

### 1. Etude de la stabilité des suspensions de nanodiamants

L'étude de la stabilité en suspension des nanodiamants, consiste à déterminer les paramètres nécessaires à l'obtention d'une suspension stable au cours du temps. Pour cette étude, une suspension de concentration égale à 1 g/L a été préparée, puis introduite pendant 1h dans un bac à ultrasons. La phase surnageante a ensuite été prélevée après différents temps de sédimentation, afin de procéder à des mesures de taille de particules par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL ou DLS (Dynamic Light

Scattering) (NanoZS - Malvern Instruments). Les résultats sont présentés sur la figure IV-1.

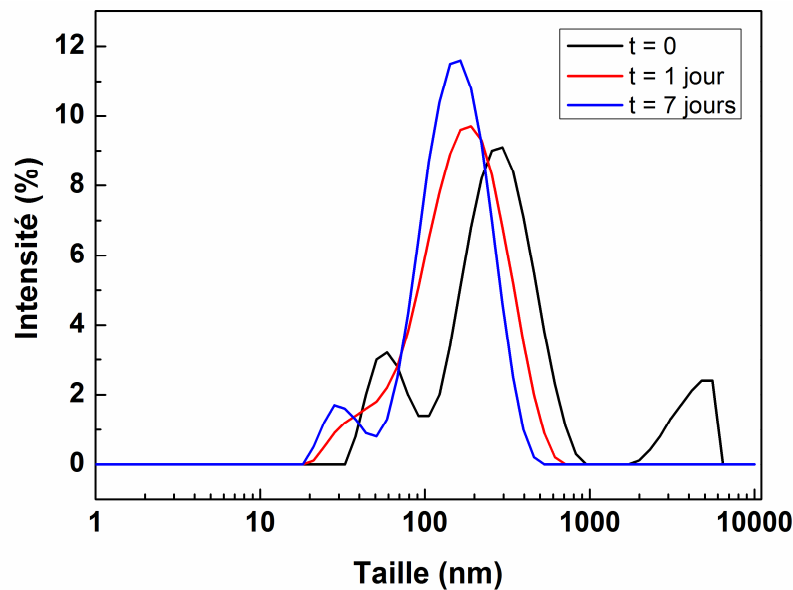


Figure IV-1 : Mesure DDL de taille des particules contenues dans le surnageant d'une suspension de nanodiamants de concentration égale à 1g/L, après différents temps de sédimentation

Avant sédimentation de la suspension, le surnageant possède une distribution de tailles de particules indiquant la présence d'agrégats allant jusqu'à plusieurs microns. Après 24h, les agrégats de plus grande taille (supérieure à 1  $\mu\text{m}$ ) ont sédimentés. Entre le premier et le septième jour de sédimentation, la distribution des tailles de particules dans le surnageant est similaire. Les particules en suspension atteignent des tailles trop faibles pour être soumises aux lois classiques de sédimentation, telle que la loi de Stokes. Ceci est confirmé par le calcul du nombre de Peclet ( $Pe$ ), qui permet de déterminer si des particules en suspensions dépendent ( $Pe \leq 1$ ) ou non ( $Pe > 1$ ) du mouvement<sup>[3]</sup>. Dans l'eau, les particules de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  sont uniquement soumises au mouvement Brownien :

$$Pe = \frac{6\Pi\varepsilon r^3}{k_B T}$$

Avec :

$r$  = rayon de la particule (m)

$\varepsilon$  = viscosité dynamique du fluide ( $10^{-3}$  Pa/s pour l'eau à 20°C)

$k_B = \text{constante de Boltzmann (1,381 J/K)}$

$T = \text{température (K)}$

Les suspensions obtenues par sédimentation après sonication sont intéressantes du fait de leur stabilité dans le temps. Cependant, les tailles de particules mesurées sont importantes ( $\sim 100$  nm), ce qui peut être interprété par la présence d'une quantité importante de nanodiamants agrégés. Afin de limiter ce phénomène d'agrégation, différents traitements ont été expérimentés, tels que l'augmentation de la durée d'application des ultrasons, l'utilisation d'une sonotrode (solicitations ultrasonores plus intenses) ou le broyage à billes. L'augmentation de la durée du traitement au bain à ultrasons se traduit par la « floculation » des particules. L'utilisation de la sonotrode ou du broyage à bille introduisent des impuretés dans la suspension. Ces impuretés sont dues à l'érosion par le diamant, des billes ou de la sonde de la sonotrode. De plus, d'après les études faites par Williams & al.<sup>[4]</sup>, le broyage à bille peut conduire à la graphitisation de la surface des nanodiamants.

## 2. Effet de la force centrifuge

### a. Etude des paramètres de centrifugation par DDL

Afin d'obtenir des suspensions de particules individuelles de nanodiamants, nous avons soumis des suspensions de nanodiamants à l'ultracentrifugation. Cette technique est couramment utilisée en biologie pour séparer différentes entités (ADN, virus...)<sup>[5]</sup>.

L'étude de l'influence des conditions expérimentales de l'ultracentrifugation (force centrifuge et durée) sur la taille des agrégats et des particules toujours en suspension après traitement, a été effectuée. Les distributions en taille des entités présentes dans le surnageant après sollicitation ont été analysées par DDL pour des forces centrifuges et des durées allant respectivement jusqu'à 100 000 g et 3h. La figure IV-2 montre les résultats expérimentaux pour des durées de centrifugation et des forces centrifuges variables.



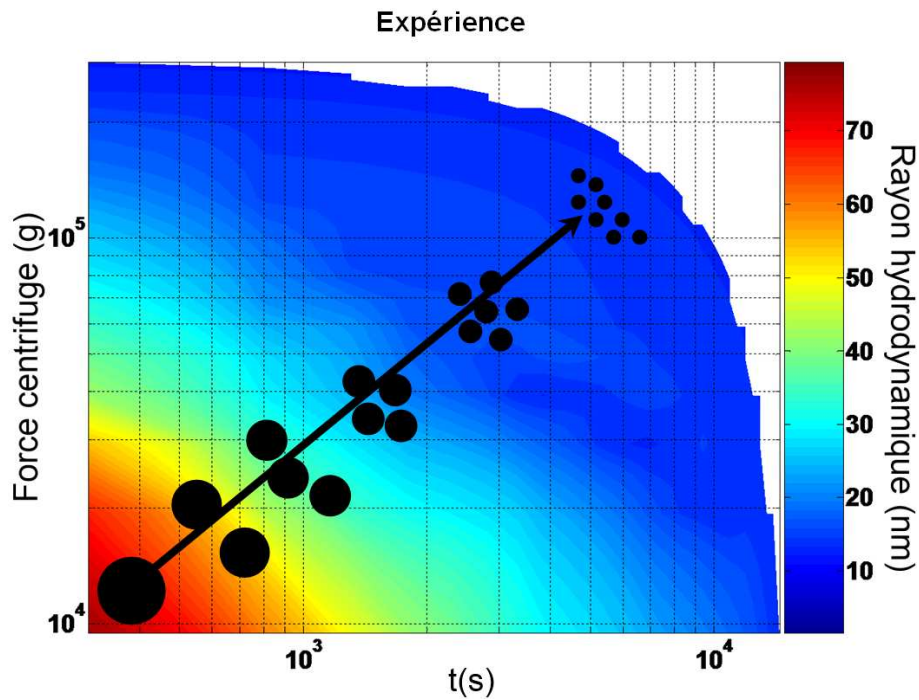


Figure IV-2 : Evolution de la distribution de diamètre des particules toujours présentes en suspension en fonction de la durée d'ultracentrifugation et de la force centrifuge (courbe expérimentale)

A partir de ces données expérimentales, il a été possible de déterminer l'équation empirique ci-dessous :

$$\log(\varnothing) = 11 - 0,03(\log(t))^2 - 0,62 \log(f) - \frac{2,4 \times 10^7}{f^2}$$

Avec,

$\varnothing$  : diamètre hydrodynamique (nm)

$t$  : durée de centrifugation (s)

$f$  : force entrifuge (g)

Le modèle tracé à partir de cette équation (figure IV-3) est en parfaite adéquation avec les résultats expérimentaux.

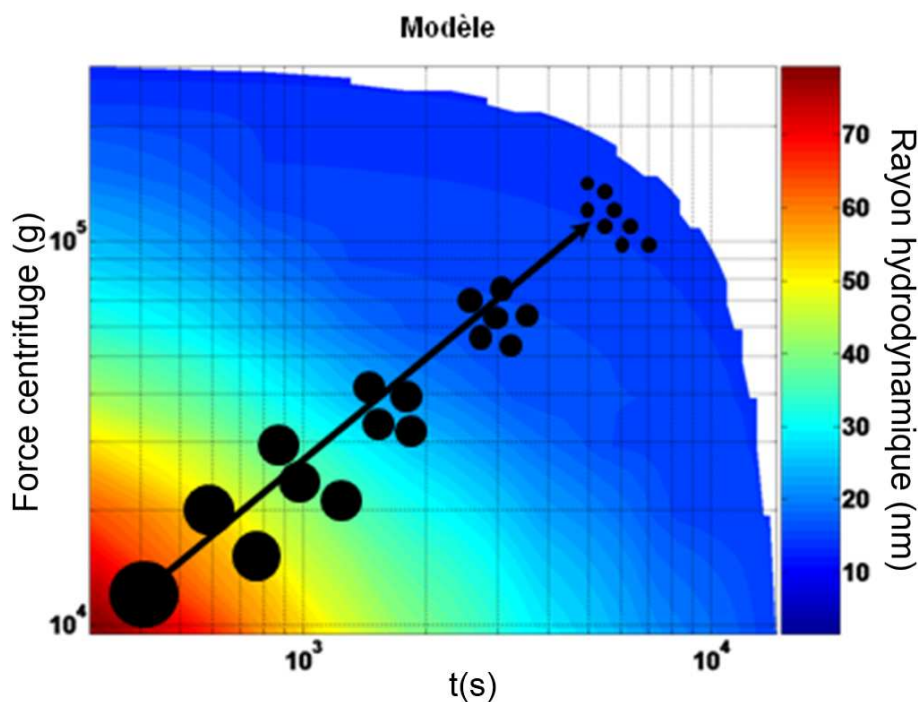


Figure IV-3 : Evolution de la distribution de diamètre des particules toujours présentes en suspension lorsque la durée d'ultracentrifugation et la force centrifuge varient (modèle théorique)

Au vu de ces courbes, l'augmentation des paramètres de durée et/ou de force centrifuge, permet bien de diminuer la taille des particules dans le surnageant et donc de procéder à une sélection de particules en fonction de leur taille. Un choix judicieux des paramètres de centrifugation permet d'obtenir des particules avec des tailles élémentaires inférieures à 10 nm.

Des photographies du surnageant ont été prises après chaque expérience et permettent de montrer que la concentration diminue très fortement lorsque l'on augmente la vitesse de rotation et le temps de centrifugation. Ceci provient de la quantité de matériau plus importante qui va sédimenter lorsque ces deux paramètres augmentent (figure IV-4).

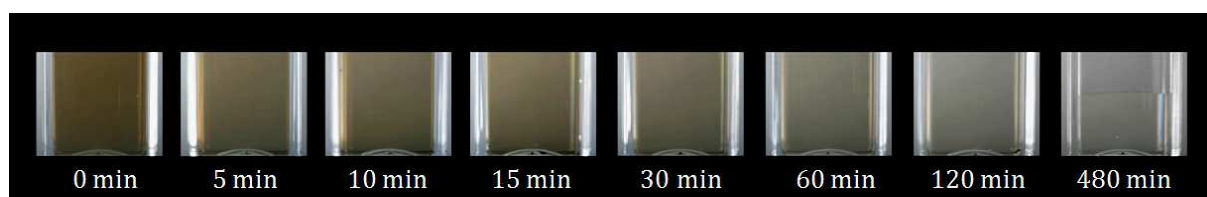
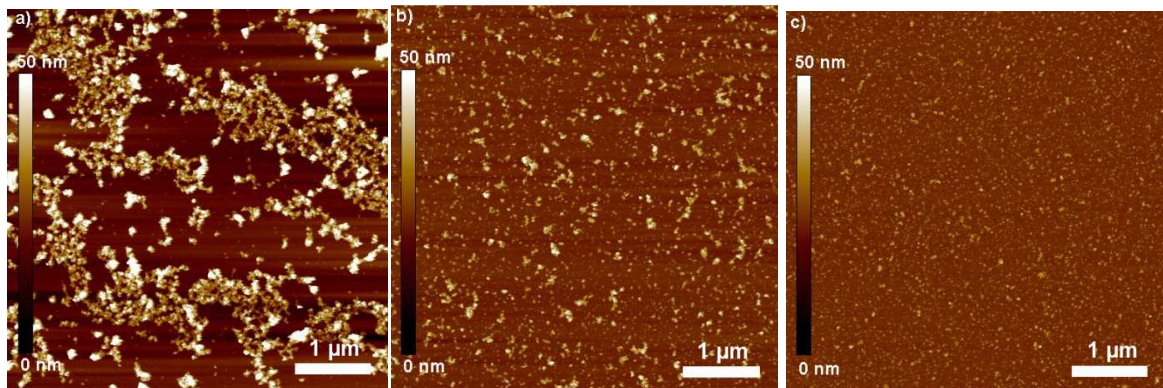


Figure IV-4 : Evolution de la couleur (i.e. concentration) en fonction du temps d'ultracentrifugation pour une force centrifuge de 10 000 g.

Pour des durées plus élevées de centrifugation, les concentrations des surnageants obtenus ne permettaient plus de procéder à une analyse par DDL, il a donc fallu déterminer la composition du surnageant par étude par microscopie à force atomique (AFM) (Nanoscope VI – Digital Instrument). Les tailles de particules du surnageant sont déterminées par dépôt d'une goutte de 10  $\mu\text{L}$  du surnageant sur un mica, puis analyse du dépôt par AFM. Des surnageants centrifugés pendant 5 minutes à 150 000 et 350 000 g ont été étudiés (Figure IV-5). Afin de corréler les résultats obtenus par DDL à ceux déduits de la microscopie à champ proche, un dépôt de référence d'un surnageant centrifugé pendant 5 minutes à 10 000 g est observé.



*Figure IV-5 : Images AFM de dépôts obtenus à partir de suspensions soumises à différentes forces centrifuges a) 10 000 g, b) 150 000 g, c) 350 000 g, pendant 5 minutes*

Les différentes morphologies et topographies des dépôts ainsi obtenus montrent que pour l'application d'une force centrifuge de 10 000 g pendant 5 minutes, des agrégats de 60 à 80 nm sont observés. Pour une force centrifuge de 150 000 g, les tailles des agrégats toujours présents dans le surnageant ne sont plus que de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Pour une force centrifuge de 350 000 g, un dépôt ayant une topographie de 2 à 12 nm est obtenu, ce dépôt est principalement composé de particules individuelles.

#### *b. Séparation de nanodiamants unitaires*

Afin de sélectionner les particules et obtenir des suspensions constituées uniquement de particules individuelles, la durée de la centrifugation (pour une force centrifuge de

350 000 g) a été prolongée de 5 à 30 minutes. Le contenu du surnageant est analysé par AFM (figure IV-6).

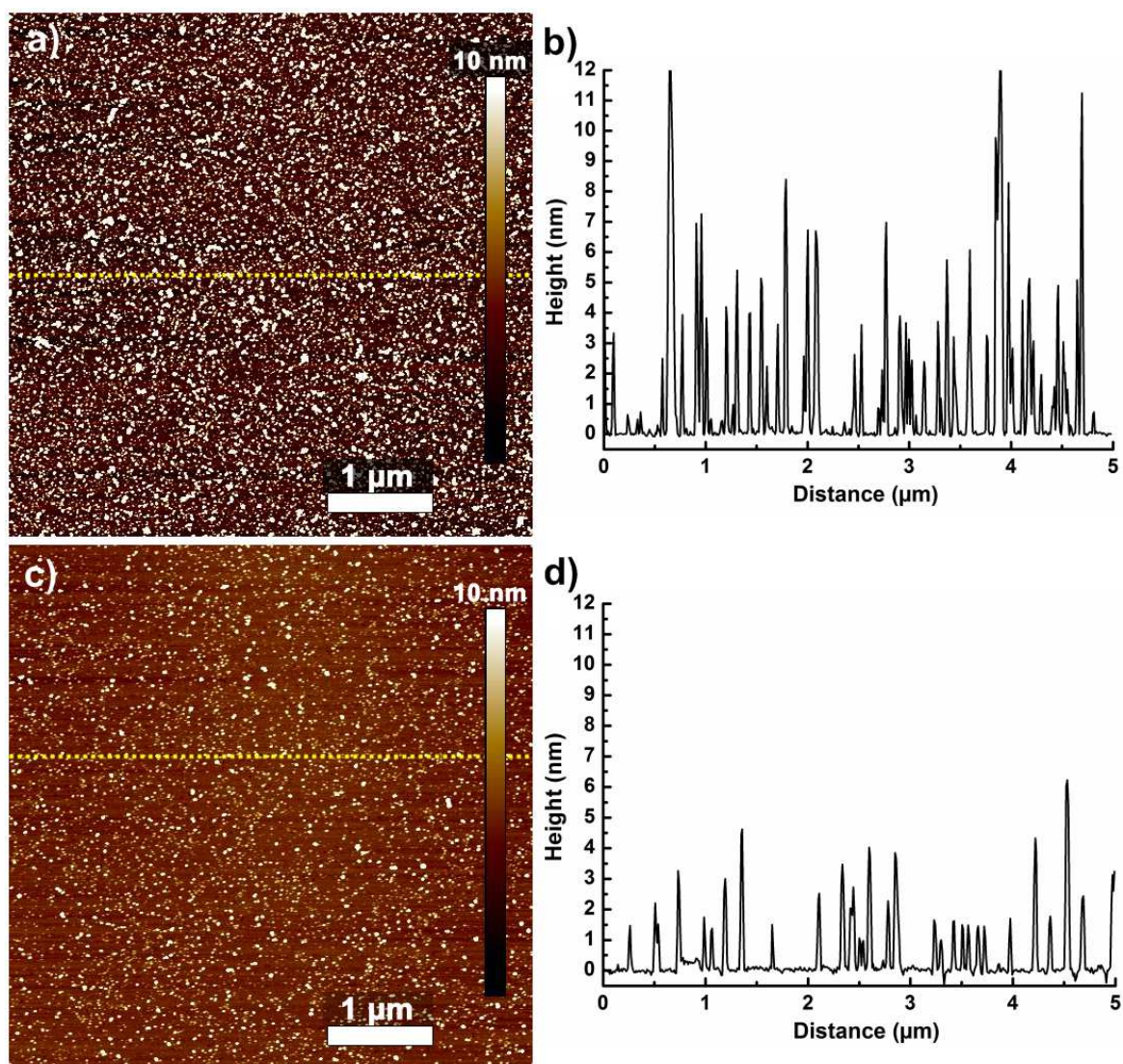


Figure IV-6 : Images AFM et topographie correspondante de dépôts obtenus à partir de suspensions soumises à une force centrifuge de 350 000g durant a) et b) 5 minutes, c) et d) 30 minutes.

La topographie de ces dépôts indique une épaisseur de l'ordre de celle d'une particule de nanodiamant unitaire. Pour des durées de centrifugation de 30 minutes, la topographie montre la présence de particules ayant des tailles comprises entre 2 et 4 nm. Il est même possible d'observer des nanoparticules isolées de 1 à 2 nm.

Ces observations ouvrent des champs d'études variés pour ces particules : les dépôts ultrafins de nanodiamants, l'utilisation des nanodiamants dans les domaines de la biologie et des traitements thérapeutiques ou encore l'étude de leur comportement quantique<sup>[6]</sup>.

Le dépôt étant composé de particules individuelles, il est possible d'estimer la concentration de la suspension ultracentrifugée à partir de l'image AFM. En effet, sur une surface connue, le décompte du nombre de particules permet de déterminer la densité du dépôt. Ainsi, sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$ , environ 300 nanodiamants sont recensés. A partir de cette valeur, de la taille totale du support ( $0,8 \text{ cm}^2$ ) et du volume de la goutte de suspension déposée ( $10 \mu\text{L}$ ), il est possible de déterminer le nombre de particules par unité de volume. La masse d'un nanodiamant étant estimé à  $1,1 \times 10^{-19} \text{ g}$ , (annexe), une concentration  $3 \times 10^{-4} \text{ g/L}$  a été calculée pour la suspension de nanodiamants ultracentrifugés à  $350\,000 \text{ g}$  durant 30 minutes.

### 3. Détermination de la concentration des suspensions

L'estimation de la concentration des surnageants des suspensions, qu'elles aient été soumises à un traitement de centrifugation ou non, est d'un intérêt essentiel en vue de leur utilisation pour des applications diverses. Pour des suspensions à forte concentration, la concentration peut être déterminée par la pesée du résidu de nanodiamants provenant d'une quantité connue de suspension. Pour des masses résiduelles inférieures à  $5 \text{ mg}$ , la pesée devient cependant trop imprécise.

Le résultat présenté au paragraphe précédent a besoin d'être confirmé, car il s'agit d'une estimation qui est faite sur un très petit échantillonnage (plusieurs images de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  obtenues à partir d'une goutte de suspension de  $10 \mu\text{L}$ ).

Il était donc important de mettre au point de nouvelles techniques permettant de mesurer cette grandeur.

#### a. Conductimétrie

Une mesure du potentiel zêta des nanodiamants NDisl montre qu'ils possèdent une charge négative de surface en milieu aqueux ( $\zeta = -47 \text{ mV}$ ). La mise en suspension de nanoparticules de diamant augmente la valeur de la conductivité de la suspension. La conductivité électrique d'une suspension est déterminée selon la loi de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{DZ^2e^2C}{TK_B}$$

Avec :

$\sigma$  : conductivité de la suspension (S/m)

$D$  : coefficient de diffusion ( $m^2/s$ )

$Z$  : nombre de charges portées par l'espèce

$e$  : charge élémentaire (C)

$C$  : concentration (g/mol)

$K_B$  : constante de Boltzmann (8,31 J/mol/K)

$T$  : température (K)

Ainsi, la conductivité varie proportionnellement à la concentration de la suspension. Afin de vérifier que cette loi peut bien être appliquée aux suspensions de nanodiamants, un suivi de la conductivité a été effectué pour la dilution d'une suspension de nanodiamants de concentration initiale connue. Pour ce faire, une suspension de nanodiamants a été préparée dans de l'eau ultra pure ( $\rho = 18 M\Omega$ ), puis soumise à un traitement au bac à ultrasons pendant 1 heure. Après sédimentation pendant 24h, deux volumes identiques du surnageant ont été prélevés, un premier pour en déterminer la concentration par pesée et un second pour mesurer la conductivité. Les valeurs de conductivité mesurées pour les différentes dilutions sont présentées sur la figure IV-7 :

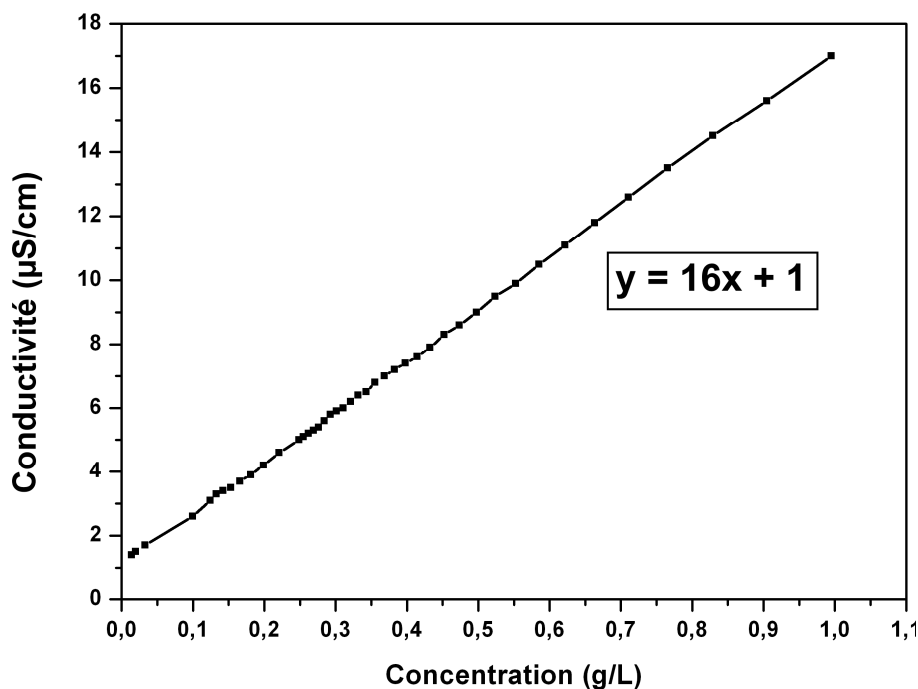


Figure IV-7 : Evolution de la conductivité d'une suspension de nanodiamants en fonction de la concentration

La conductivité de la suspension de nanodiamants varie linéairement avec la concentration. Il est donc possible de déterminer à partir de l'équation linéaire de la courbe, la valeur de la concentration d'une suspension, en fonction de la conductivité mesurée.

La principale limitation de cette technique, dans le cas de dilution de suspensions, réside dans sa sensibilité, qui ne permet pas de mesurer de variation significative de la conductivité pour des concentrations inférieures à 0,1 g/L. Cette technique n'est efficace que pour la détermination de la concentration d'une suspension, dont la distribution de taille de particule reste constante. En effet, les charges de surface des nanoparticules ne sont pas les mêmes s'il s'agit d'une particule unitaire ou d'agrégats. Il est alors impossible d'extrapoler la courbe d'étalonnage à des suspensions ultracentrifugées ayant une concentration très faible et des distributions de tailles de particules différentes.

#### *b. Absorbance*

Le principe de la seconde technique envisagée est d'utiliser l'absorbance des nanoparticules de diamant en suspension pour en déduire la concentration. Pour ce faire, une suspension de nanodiamants de concentration connue ( $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a été diluée jusqu'à 36 fois. L'absorbance des solutions a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Cary 5E - Varian) dans la gamme de longueur d'onde allant de 400 à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (figure IV-8).

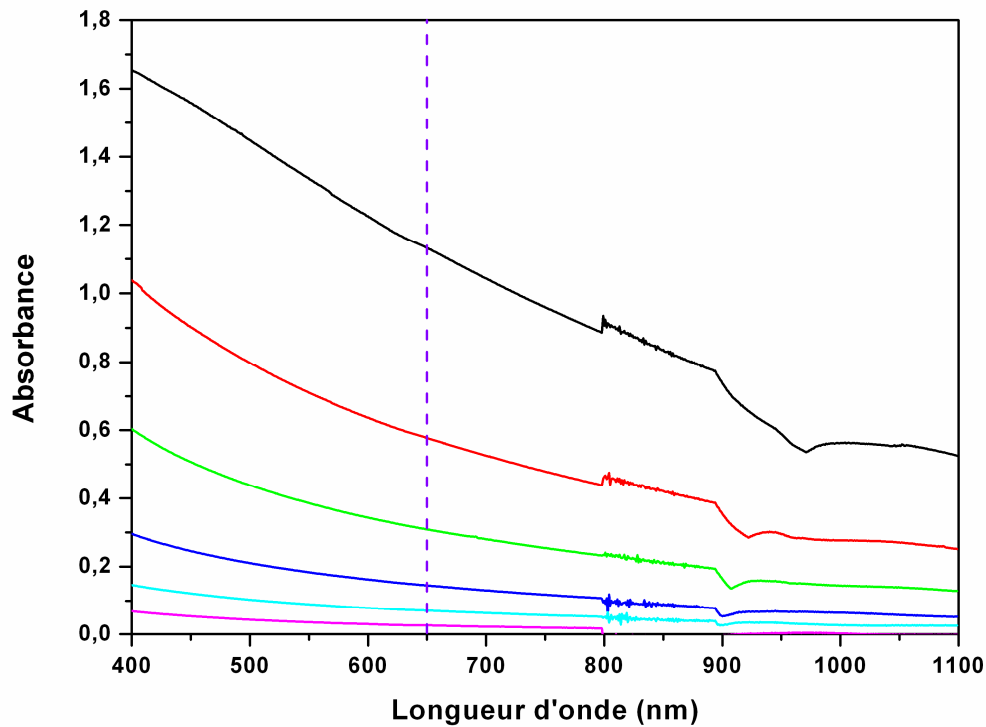


Figure IV-8 : Spectre d'absorption UV-visible de suspensions diluées de NDisl

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration :

$$A(\lambda) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Avec :

$A(\lambda)$  : absorbance de la solution pour une longueur d'onde

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L/(mol×cm))

$l$  : longueur de la cuve (cm)

$c$  : concentration de la solution (mol/L)

La suspension initiale est de concentration connue  $c = 1$  g/L. La valeur du coefficient d'extinction molaire est déterminée par la valeur de l'absorbance à une longueur d'onde donnée. Ainsi :

$$A(650 \text{ nm}) = \varepsilon \times l \times c \Leftrightarrow \varepsilon = \frac{A(650 \text{ nm})}{l \times c} = \frac{1,13}{1 \times 1} = 1,13 \text{ L}/(\text{mol} \times \text{cm})$$

La valeur du coefficient d'extinction molaire dépend de la longueur d'onde, de la température et de la nature de l'espèce chimique. Si l'on se place à une même longueur



d'onde (650 nm) pour les différentes mesures d'absorbance, ce coefficient sera constant. Il est alors possible de déterminer la valeur de la concentration de la suspension en fonction de l'absorbance de celle-ci. La figure IV-9 ci-dessous représente la valeur de la concentration de la suspension à partir des mesures d'absorbance et de la loi de Beer-Lambert (courbe noire). De même, la courbe rouge représente la valeur de la concentration à partir des dilutions connues.

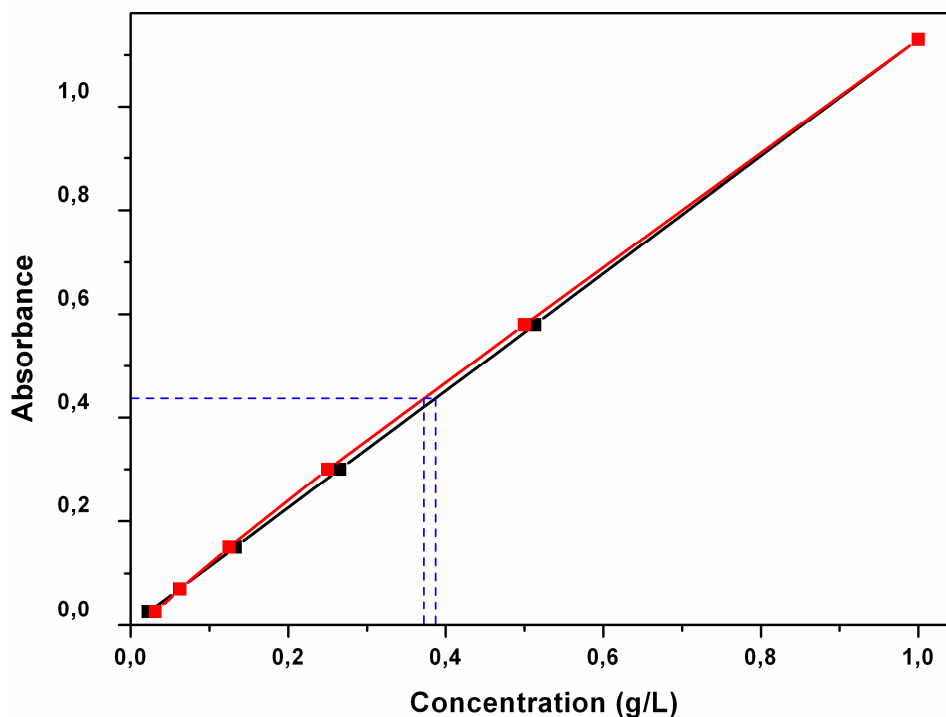


Figure IV-9 : Comparaison de la valeur de concentration d'une suspension de nanodiamants déterminée expérimentalement (rouge) à celle obtenue par la loi de Beer-Lambert (noir)

La comparaison de la concentration déterminée par la loi de Beer-Lambert à la concentration obtenue expérimentalement, permet de confirmer l'intérêt de l'emploi de cette technique pour la détermination de concentrations inconnues. La limite de sensibilité semble être atteinte ici pour un taux de dilution de 36 fois par rapport à la concentration initiale. Cette technique permet donc de mesurer des concentrations faibles, jusqu'à  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  environ. L'incertitude sur la mesure est relativement faible, de l'ordre de  $\pm 3\%$  (voir figure IV-9).

Une suspension de concentration  $0,09 \text{ g/L}$  obtenue après plusieurs jours de sédimentation et possédant une distribution de taille de particules de l'ordre de  $140 \text{ nm}$  a été diluée jusqu'à 256 fois. La courbe ci-dessous (figure IV-10) représente la variation

de l'absorbance en fonction de la concentration pour des concentrations estimées suivant la loi de Beer-Lambert ou suivant l'expérience.

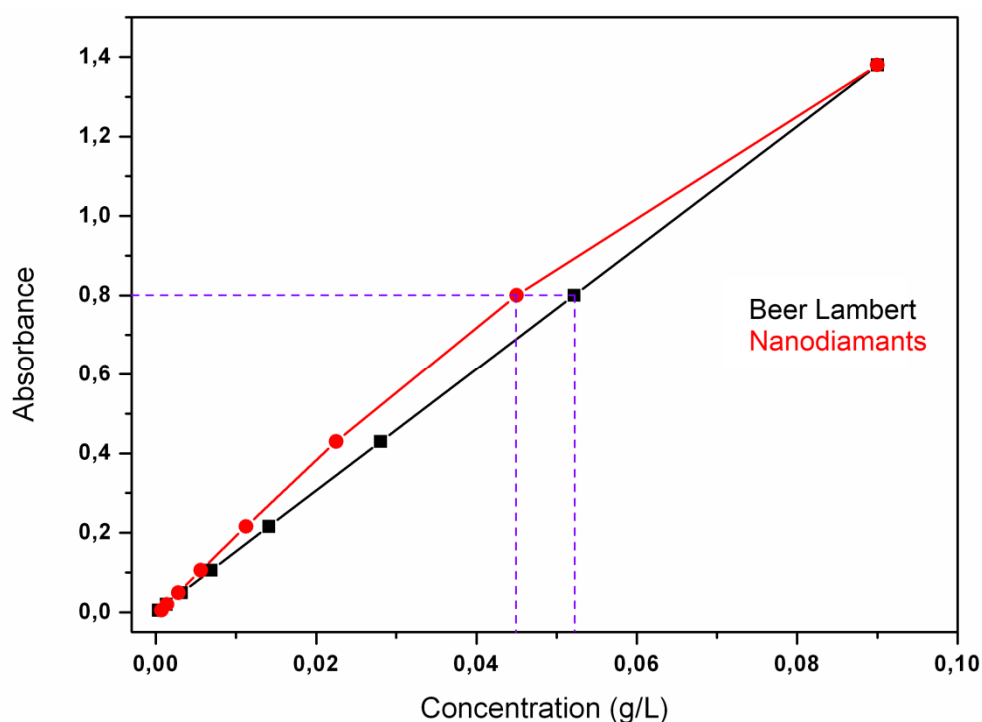


Figure IV-10 : Comparaison de la valeur de concentration d'une suspension de nanodiamants déterminée expérimentalement (rouge) ou d'après la loi de Beer-Lambert (noir)

Lorsque l'on compare la valeur d'absorbance pour une même absorbance de 0,8 sur chacune des courbes présentées figure IV-9 et IV-10, les valeurs de concentration associées sont respectivement de 0,72 et 0,045. Ainsi, de même que pour les mesures de conductivité, l'absorbance est extrêmement dépendante de la taille des particules présentes en suspension. Il n'est donc pas possible, à moins de posséder une suspension de particules unitaires ayant une concentration suffisamment importante pour être mesurée par une autre technique, d'étalonner les concentrations pour des suspensions de particules unitaires de concentrations aussi faibles que celles déterminées par AFM.

### c. Titration conductimétrique d'eau de chaux

Le principe de la troisième technique est de mesurer la variation conductimétrique d'une solution d'eau de chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) dans laquelle on fait buller les résidus de combustion de nanodiamants. La calcination de nanodiamants sous atmosphère

oxydante conduit à la formation de dioxyde de carbone qui, au contact d'eau de chaux, précipite sous forme de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) :



La formation du carbonate de calcium s'accompagne de la diminution de la concentration en ions en solution ce qui se traduit par une diminution de conductivité. Le suivi de la conductivité de la solution d'eau de chaux peut ainsi permettre de déterminer la quantité de dioxyde de carbone qui a réagi. Afin de limiter les interactions avec le  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant, les résidus de combustion sont dirigés vers la solution d'eau de chaux par de l'air industriel (figure IV-11).

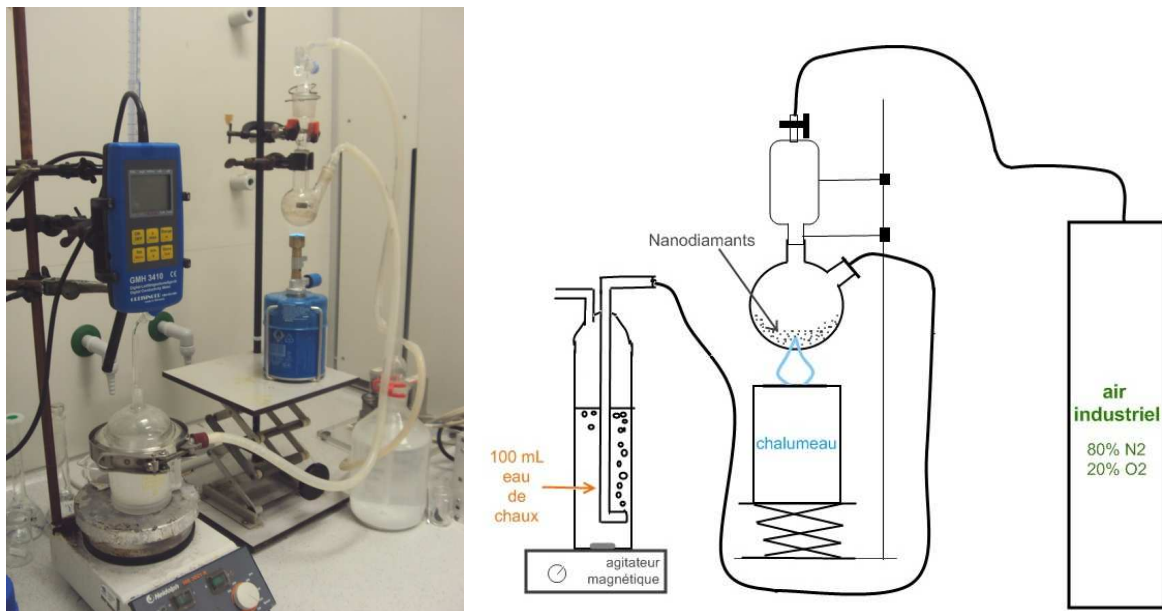


Figure IV-11 : Montage expérimental pour la mesure du taux de dioxyde de carbone produit par décomposition de nanodiamants

La mesure de la conductivité initiale et finale de l'eau de chaux, permet de calculer la concentration en nanodiamants de la suspension.

D'après la formule de conductivité suivante :

$$\chi = \sum \alpha_i [A]_i = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] + \alpha_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]$$

$$\text{Avec : } \alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 11,9 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$$

$$\alpha_{\text{HO}^-} = 19,9 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$$

Dans notre cas :  $[\text{HO}^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}]$

Donc :  $\chi = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] + 2 \alpha_{\text{HO}^-} [\text{Ca}^{2+}] = (\alpha_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \alpha_{\text{HO}^-}) [\text{Ca}^{2+}] = K [\text{Ca}^{2+}]$

Avant le dosage, la conductivité de l'eau de chaux est :  $\chi^0 = K [\text{Ca}^{2+}]^0$

Après combustion des nanodiamants, on a :  $\chi^f = K [\text{Ca}^{2+}]^f$

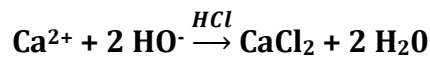
Un atome de carbone de la structure du diamant génère une molécule de  $\text{CO}_2$ . Le nombre de mole de diamants est égal à :

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = V_{\text{eau de chaux}} \times \Delta([\text{Ca}^{2+}])$$

$$\text{Or : } \Delta([\text{Ca}^{2+}]) = [\text{Ca}^{2+}]^0 - [\text{Ca}^{2+}]^f = \frac{1}{K} (\chi^0 - \chi^f) = [\text{Ca}^{2+}]^0 \left(1 - \frac{\chi^f}{\chi^0}\right)$$

$$\text{Donc : } n(\text{C}) = V_{\text{eau de chaux}} \times [\text{Ca}^{2+}]^0 \left(1 - \frac{\chi^f}{\chi^0}\right) \text{ f ne ressort pas}$$

La concentration initiale de l'eau de chaux en ions calcium est déterminée par titration acido-basique :



D'après l'équation bilan ci-dessus, une mole d'hydroxyde de calcium réagit avec 2 moles d'acide chlorhydrique et la concentration de la solution est :

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} [\text{HCl}] \times V_{eq}$$

A partir du nombre d'atomes de carbone, il est possible de calculer la masse de diamants calcinés et ainsi de remonter à la concentration de diamants présents dans la suspension analysée.

La principale limitation de cette méthode provient du mauvais contact entre la phase gazeuse (dioxyde de carbone) et l'eau de chaux. Le temps de contact entre les bulles de  $\text{CO}_2$  et l'eau de chaux est trop court pour des bulles contenant un volume de gaz trop élevé.

Cette technique est cependant d'un intérêt certain pour de très faibles concentrations, qu'il n'est pas possible de déterminer par les méthodes précédemment présentées.

Pour une suspension ultracentrifugée à 350 000 g pendant 30 min,  $\chi^f = 8,65 \text{ mS/cm}$ ,  $\chi^0 = 8,68 \text{ mS/cm}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]^0 = 0.023 \text{ mol/L}$ ,  $V_{\text{eau de chaux}} = 100 \text{ mL}$ , ainsi, pour les 100 mL dosés par cette technique, on retrouve une concentration (1 mg/L) du même ordre de grandeur que celle évaluée par microscopie à champ proche (0,3 mg/L).

## B. Dépôt de nanoparticules de diamant

### 1. Généralités

L'objectif de cette étude est d'obtenir des dépôts très homogènes avec un taux de couverture très important et une épaisseur minimum formant idéalement une couche monoparticulaire. D'après Osawa, la densité maximale pouvant être obtenue avec des particules de diamant de 5 nm de diamètre est de  $4 \times 10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>[7]. A ce jour, la densité de dépôt la plus forte obtenue est de  $2,4 \times 10^{11}$  particules/cm<sup>2</sup> par l'utilisation d'une imprimante à jet d'encre. Afin de conserver les propriétés du matériau brut, ce dépôt doit être obtenu à partir de nanodiamants non fonctionnalisés. Plusieurs techniques ont été expérimentées dans le but de densifier et de diminuer la topographie des dépôts obtenus. Parmi ces techniques, on trouve le dépôt par goutte, par vaporisation de microgouttelettes de suspensions, par spin coating ou par électrophorèse.

Afin de déterminer les conditions optimales nécessaires à l'obtention d'un dépôt contrôlé de nanodiamants, il était primordial de disposer d'une suspension constituée de nanoparticules de taille homogène. De plus, le but de l'étude étant de d'obtenir une monocouche de nanodiamants, il fallait disposer d'une suspension de particules unitaires et non d'agrégats. Ainsi, en se rapportant à l'étude présentée dans la première partie de ce chapitre, des suspensions ultracentrifugées ont été préparées pour être utilisées avec les différentes techniques énoncées précédemment. Les différents dépôts réalisés ont été caractérisés par microscopie à force atomique (AFM).

## 2. Dépôt par goutte

La suspension de nanodiamants utilisée pour cette étude est issue d'un surnageant d'une suspension de  $1\text{g/L}^{-1}$  dans de l'eau UHQ (Ultra High Quality), qui a ensuite été centrifugé à  $350\,000\text{ g}$  durant 5 minutes. Le support sélectionné est du mica, qui a l'avantage d'être hydrophile et « atomiquement » plan, ce qui facilite l'imagerie AFM. Le dépôt est réalisé à partir d'une goutte de  $10\ \mu\text{L}$  prélevée à l'aide d'une micropipette, sur un support de mica de diamètre  $10\text{ mm}$ . Les images présentées sur la figure IV-12 montrent la taille et la densité des particules déposées et l'effet de l'ajout successif de deux gouttes de  $10\ \mu\text{L}$ .

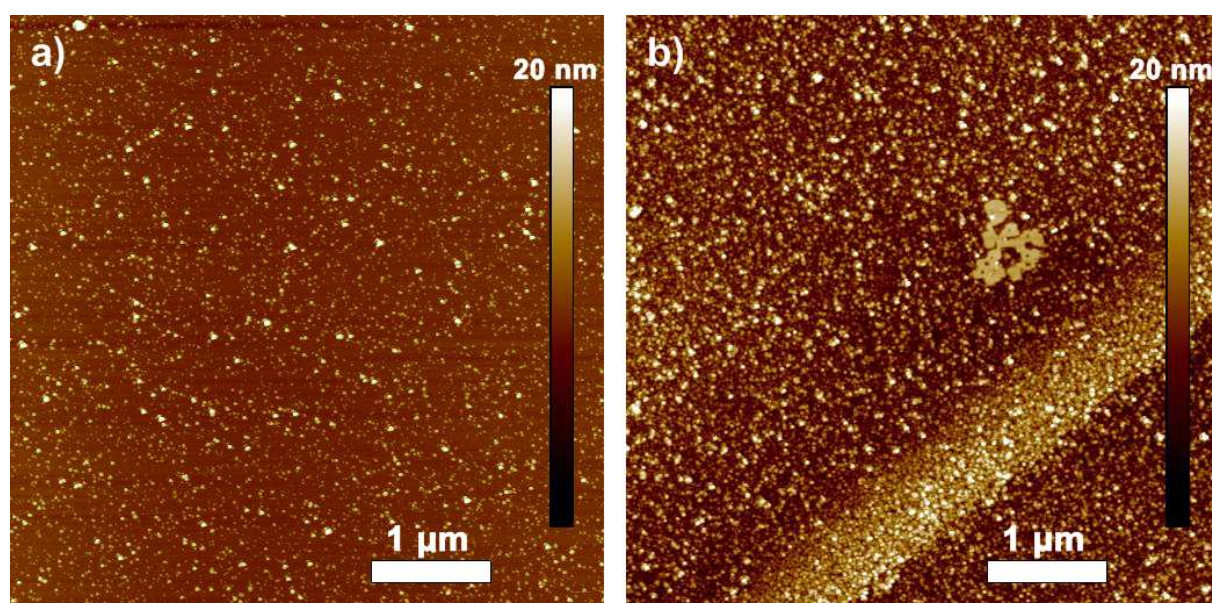


Figure IV-12 : Image AFM a) d'une et b) de deux gouttes de  $10\ \mu\text{L}$  d'une suspension de nanodiamants ultracentrifugée à  $350\,000\text{ g}$  pendant 30 min

Le dépôt d'une goutte de suspension ultracentrifugée présente une topographie de l'ordre de 5 à 10 nm, avec une majorité de particules unitaires (figure IV-12a). Le dépôt est quasiment d'épaisseur monoparticulaire, mais la densité reste très faible.

Afin d'augmenter la densité du dépôt, une seconde goutte de  $10\ \mu\text{L}$  de cette suspension a été ajoutée. Le dépôt obtenu présente une densité plus élevée, cependant les particules commencent à s'agréger (Figure IV-12b). La proximité des particules et donc la densité du dépôt a été étudiée à l'aide d'une pointe ultrafine dotée d'un rayon de courbure de

1 nm (MikroMash, Data Probe DP18). L'image AFM ainsi que le profil topographique correspondant sont présentés figure IV-13 :

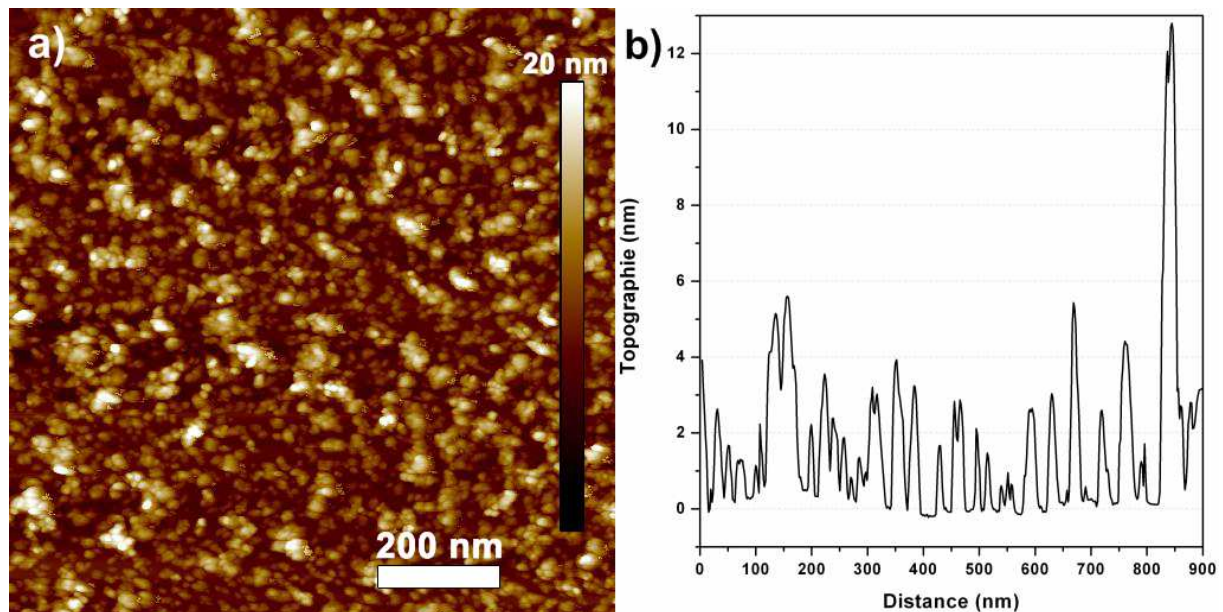


Figure IV-13 : a) Image et b) profil topographique obtenus par AFM avec une pointe ayant un rayon de courbure de 1 nm.

L'image du dépôt, ainsi que le profil topographique confirment que les nanodiamants forment deux populations, des particules unitaires et des agrégats. Les particules unitaires ont un diamètre moyen de l'ordre de 4 nm et les agrégats constitués de plusieurs nanodiamants, ont une taille de 10 à 20 nm. Il semblerait que les particules déposées par la seconde goutte s'agrègent autour des nanodiamants déjà déposés. Le dépôt d'une troisième goutte se traduit par la formation d'un plus grand nombre d'agrégats, ce qui va à l'encontre de l'obtention d'un dépôt de type monocouche.

La concentration de la goutte déposée a également été modifiée, mais les critères de fortes densités associés à une topographie de type monoparticulaire n'ont pas pu être obtenus.

### 3. Dépôt par spin coating

La technique du spin coating consiste à déposer une goutte sur un support, lequel est ensuite soumis à des rotations, avec des paramètres de durée, d'accélération et de vitesse contrôlés. La suspension utilisée pour cette étude est la même que pour le dépôt

par goutte présenté précédemment. Le volume déposé sur le mica est de 50  $\mu\text{L}$  et les paramètres de spin coating sont les suivants : accélération 5 000 rpm/s ; vitesse de rotation : 2 000 rpm ; durée : 300 s. L'image et la topographie du dépôt obtenu sont présentées dans la figure IV-14.

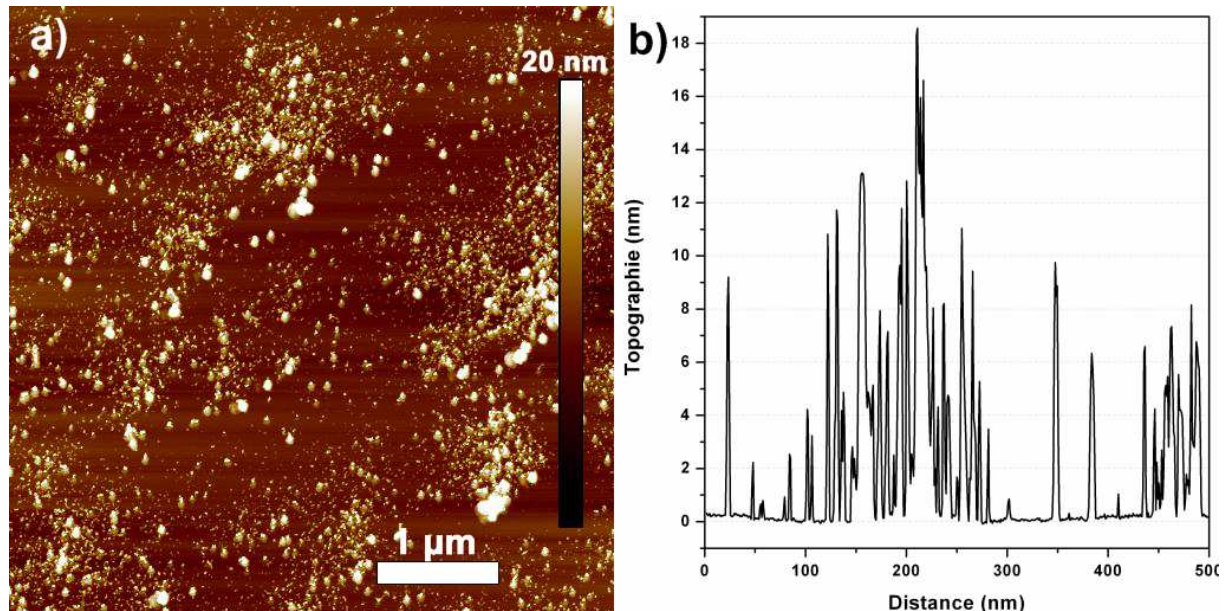


Figure IV-14 : a) Image AFM et b) profil topographique d'un dépôt d'une suspension ultracentrifugée par spin coating.

La technique du spin coating ne constitue pas, au vu des images AFM, une technique adaptée au dépôt de nanoparticules de diamant. En effet, une forte agrégation est constatée, malgré la subsistance de quelques particules unitaires. La densité du dépôt est relativement faible. Les dépôts obtenus étant de trop faible densité et surtout constitués d'une population de particules trop variée, l'étude de cette technique n'a pas été poursuivie.

#### 4. Dépôts par électrophorèse

##### a. Généralités

Le dépôt par électrophorèse consiste à faire migrer les particules chargées contenues dans une suspension, vers une électrode lorsqu'un champ électrique est appliqué. Les particules chargées vont se déposer sur l'électrode chargée du signe opposé. Le principe d'électrophorèse a été décrit pour la première fois par le scientifique russe Reuss en



1808, qui observa la migration de particules lors de l'application d'un champ électrique. La technique de dépôt électrophorétique a été utilisée pour la première fois en 1927 par Harsanyi pour le dépôt de tungstène et de thorine sur une électrode de platine<sup>[8]</sup>.

L'avantage de cette technique de dépôt est de pouvoir être appliquée à des objets aux formes diverses et plus ou moins compliquées. Bien que connu depuis près de deux siècles, le mécanisme de dépôt n'est pas encore pleinement maîtrisé. Ce mécanisme de dépôt a été étudié pour la première fois par Hamaker et Verwey en 1940<sup>[9]</sup>. Le mécanisme proposé est basé sur l'accumulation de particules sur l'électrode. Toujours d'après Hamaker et Verwey, pour effectuer un dépôt électrophorétique contrôlé, il est primordial que la suspension utilisée soit stable. Cette condition a également été confirmée par Sarkar & al., qui ont étudié des suspensions contenant des particules de faible potentiel zéta (proche de zéro) et qui de ce fait ont une mauvaise tenue en suspension<sup>[10]</sup>. Les observations d'Hamaker ont montré que la masse et le rendement du dépôt varient linéairement par rapport à la charge appliquée. Lorsque la tension appliquée reste constante, une chute du courant est observée. De ces différentes observations, découle l'équation de Hamaker pour des conditions de dépôt à tension constante, qui rend compte de la dépendance linéaire de la quantité de particules déposées vis-à-vis de la concentration de la suspension, du champ électrique, de la surface du support et du temps :

$$\frac{dm}{dt} = c \times \mu_e \times S \times E$$

Avec :

*m* : masse déposée (g)

*c* : concentration de la suspension (g/cm<sup>3</sup>)

*μ<sub>e</sub>* : mobilité électrophorétique (cm<sup>2</sup>/(V.s))

*S* : surface du support (cm<sup>2</sup>)

*E* : champ électrique (V/cm)

*t* : durée du dépôt (s)

Lorsqu'une suspension est homogène et stable (absence de sédimentation), la seule modification de concentration est celle due aux particules déposées par le procédé électrophorétique. On peut alors écrire :

Au temps  $t = 0$  :

$$c(0) = \frac{m_0}{V}$$

Au temps  $t$  :

$$c(t) = \frac{m_0 - m_t}{V} = c(0) \times \left(1 - \frac{m_t}{m_0}\right)$$

Avec :

$m_0$  : masse initiale de particules (g)

$m_t$  : masse de particules déposées au temps  $t$  (g)

$V$  : volume de la suspension (L)

Pour une durée de dépôt suffisamment faible, la variation de concentration peut être négligée et l'équation de Hamaker ci-dessus est applicable. Pour des temps plus longs, la suspension est appauvrie en particules. Zhang & al. proposent en 1994, une modification de l'équation de Hamaker qui prend cette fois-ci en compte la variation de la concentration au cours du temps<sup>[11]</sup> :

$$\frac{dm}{dt} = c(0) \times \left(1 - \frac{m_t}{m_0}\right) \times \mu e \times S \times E$$

Que l'on peut écrire :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m}{m_0} \right) = \frac{1}{\tau} \left( 1 - \frac{m}{m_0} \right), \text{ avec } \tau = \frac{V}{\mu e \times S \times E}$$

Lorsque l'on intègre cette équation on obtient :

$$m(t) = m_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

La courbe décrite par cette équation montre une dérive de la linéarité, lorsque la durée du dépôt est importante (figure IV-15).

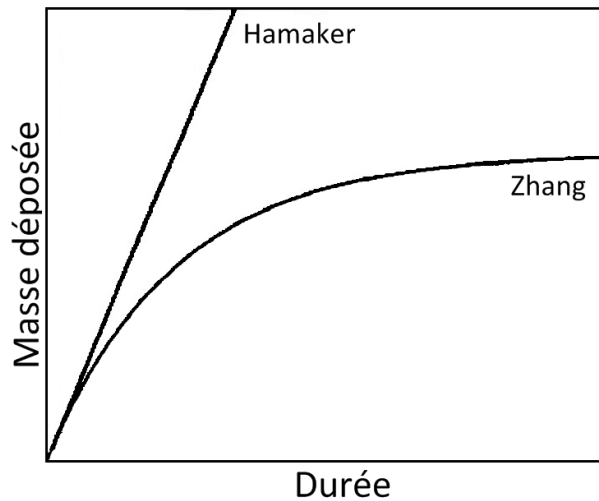


Figure IV-15 : Courbes représentant la masse déposée par électrophorèse en fonction du temps, lorsque la concentration est constante (Hamaker) ou lorsqu'elle diminue avec le temps (Zhang)<sup>[12]</sup>

Il a été possible d'adapter les équations de Hamaker et Zhang pour les dépôts effectués à tension constante, à des dépôts réalisés à courant constant. Celles-ci découlent de la définition du champ électrique :

$$E = \frac{I}{\sigma \times S}$$

Avec :

$E$  : champ électrique (V/cm)

$\sigma$  : conductivité électrique de la suspension (S/cm)

$S$  : surface (cm<sup>2</sup>)

L'équation linéaire de Hamaker s'écrit alors :

$$m = C \times \mu_e \times \frac{I}{\sigma} \times t$$

De même l'équation de Zhang prenant en compte l'appauvrissement de la suspension en particules s'écrit :

$$m(t) = m_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \text{ avec } \tau = \frac{V}{\mu_e \times \sigma \times I}$$

Dans les équations précédentes, la masse déposée peut être reliée au taux de couverture, à partir de la masse d'un nanodiamant ( $1,1 \times 10^{-19}$  g (annexe)) et du taux de couverture maximum théorique ( $4 \times 10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>).

### b. Système expérimental

D'après Sarkar & al.<sup>[10]</sup>, le dépôt électrophorétique est de meilleure qualité lorsque la suspension utilisée est stable. De plus, d'après les équations présentées précédemment, la concentration de la suspension est un facteur déterminant de la cinétique de dépôt. Ainsi, la suspension de nanodiamants utilisée pour les dépôts électrophorétiques est composée de 10 mL d'une suspension ultracentrifugée à 350 000g durant 30 min diluée une fois avec 10 mL d'eau UHQ (Ultra High Quality). Cette suspension a l'avantage d'être de concentration relativement faible et de contenir des particules unitaires. L'influence des paramètres de dépôt est de ce fait plus facilement contrôlée et l'évolution du dépôt se fait de manière plus progressive.

Lorsqu'ils sont placés en suspension dans un milieu aqueux, les nanodiamants sont chargés négativement (potentiel zêta de -47 mV). L'application d'un champ électrique entre les électrodes du système électrophorétique, permet la migration des nanoparticules chargées négativement vers l'électrode reliée à la borne positive du générateur. Le système expérimental utilisé relie la borne négative du générateur à une électrode de cuivre et la borne positive au support conducteur ou semi-conducteur (graphite HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*), silicium, ...) sur lequel on souhaite réaliser le dépôt.

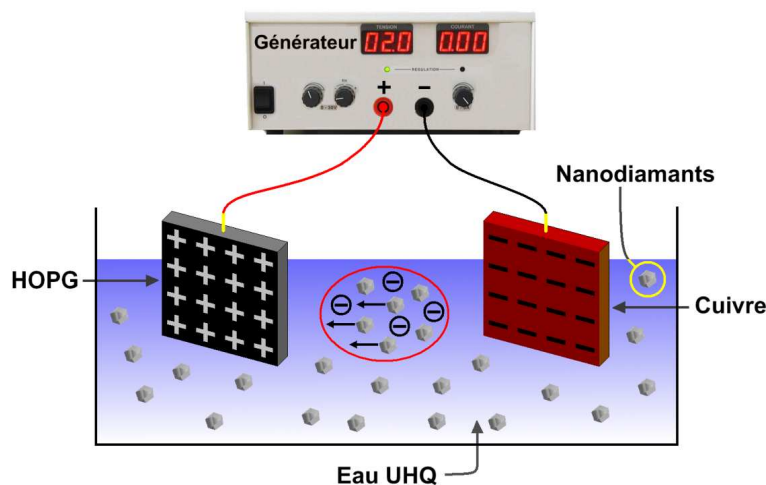


Figure IV-16 : Schéma de la cellule de dépôt électrophorétique

A la fin du dépôt, les bornes sont retirées de la suspension et le dépôt est rincé avec un filet d'eau UHQ. Comme pour les dépôts réalisés par les autres techniques, la caractérisation se fera au moyen de la microscopie AFM.

## **5. Dépôt sur support conducteur**

### *a. HOPG*

Afin de procéder aux études de l'évolution du dépôt électrophorétique en fonction de la modification des différents paramètres (tension, intensité, durée), du graphite HOPG est utilisé comme électrode positive et donc comme support du dépôt des nanodiamants. Le graphite HOPG est intéressant car il est un bon conducteur électrique ; sa surface une fois clivée est atomiquement plane, ce qui permet d'interpréter au mieux les images obtenues par microscopie AFM ; et sa nature hydrophobe ne permet pas, aux nanodiamants d'adhérer à sa surface par simple trempage. Un HOPG clivé a été trempé dans une suspension de nanodiamants, puis imagé par AFM, mais aucune particule n'a été déposée. Dans la description du dépôt par électrophorèse, deux manières différentes de procéder au dépôt de nanodiamants sont possibles, soit en maintenant la tension entre les bornes du générateur constante, soit à intensité de courant constant.

### *b. Etude galvanostatique*

La première étude a été réalisée en maintenant l'intensité du courant constante. Afin de déterminer l'influence de la valeur du courant sur l'évolution du dépôt, nous avons fait varier l'intensité du courant pour des durées de dépôts constantes (figure IV-17).

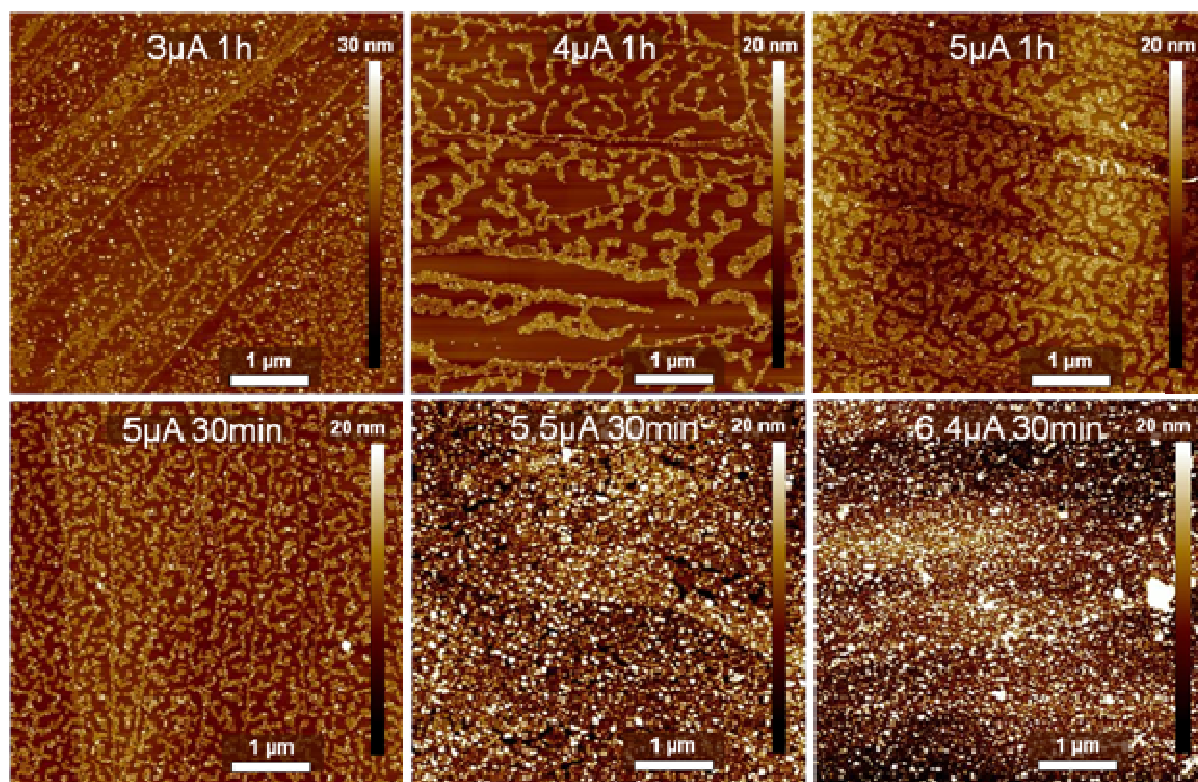


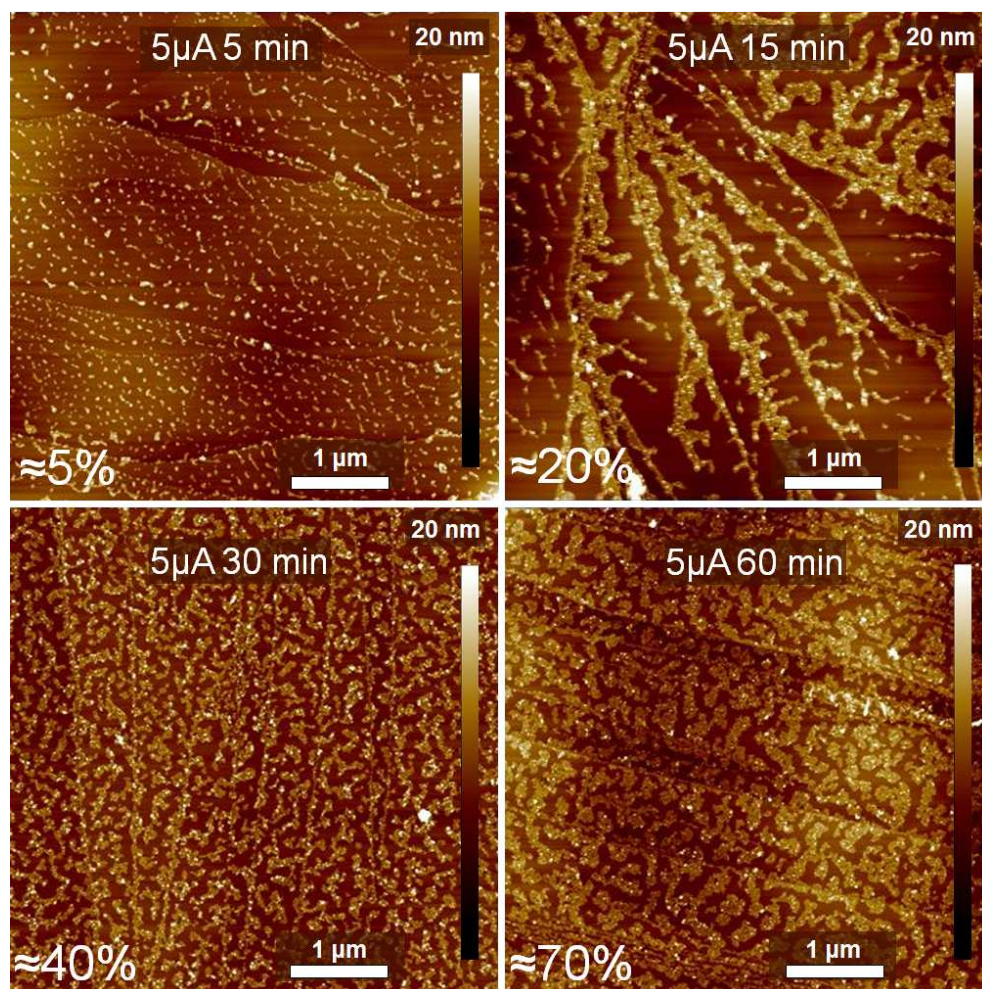
Figure IV-17 : Evolution de la couverture du dépôt électrophorétique en fonction de la valeur du courant, pour des durées de dépôt de 30 ou 60 min

Les dépôts obtenus par l'application d'un champ électrique durant une heure, montrent une augmentation progressive du taux de couverture en fonction de l'augmentation de l'intensité du courant appliqué. Les dépôts obtenus entre 3 et 5  $\mu\text{A}$  pour des durées de dépôt d'une heure sont de type monocouche, c'est-à-dire que l'épaisseur du dépôt correspond au diamètre d'une particule de nanodiamant, soit 5 nm. L'évolution se fait par expansion bidimensionnelle à la surface du support et non par la superposition de particules. Le taux de couverture du dépôt obtenu pour une intensité de 5  $\mu\text{A}$  appliquée pendant une heure est relativement élevé (70 %). Cependant, les valeurs de taux de couverture sont à prendre avec précaution, car l'AFM ne permet pas de déterminer les dimensions latérales exactes, en raison du rayon de courbure de la pointe. La surestimation du taux de couverture est de l'ordre de 10%, les valeurs du taux de couverture données dans la suite du manuscrit tiennent compte de cette correction.

La durée des dépôts réalisés pour les intensités supérieures à 5  $\mu\text{A}$  a été réduite à 30 min. D'après les images (figure IV-17), l'augmentation de l'intensité du courant ( $I > 5\mu\text{A}$ ), augmente considérablement la quantité de nanodiamants déposés sur le graphite. Ceci se traduit par la superposition de particules, formant ainsi des multicouches. La

superposition des particules pourrait être évitée par la diminution de la durée du dépôt, cependant il est préférable d'appliquer une intensité de courant moindre pendant une durée plus importante pour permettre aux particules de s'agencer en surface de manière à former la monocouche recherchée. C'est pourquoi, dans la poursuite de l'étude, le paramètre d'intensité du courant a été fixé à une valeur de  $5 \mu\text{A}$ .

L'évolution bidimensionnelle du dépôt a été étudiée en fixant l'intensité du courant à une valeur de  $5 \mu\text{A}$  et en faisant varier la durée de dépôt. Les images AFM présentées sur la figure IV-18, montrent l'évolution du dépôt lorsqu'un champ électrique est appliqué pendant des durées allant de quelques secondes à une heure.



*Figure IV-18 : Evolution de la densité du dépôt électrophorétique à courant constant de  $5 \mu\text{A}$  et pour des durées de 30 secondes à une heure*

Les nanoparticules de diamant se fixent préférentiellement le long des marches du graphite, puis l'expansion du dépôt se fait autour des particules déjà déposées. La

distance entre deux particules semble très proche, car la pointe AFM ne permet pas de résoudre les particules unitaires. On peut noter la présence de grappes continues de particules. De plus la proportion de nanodiamants déposés en multicouche est très faible, les particules se déposant de manière privilégiée sur la surface du graphite, plutôt que sur les nanodiamants déjà déposés. L'utilisation du procédé électrophorétique semble donc particulièrement intéressante pour procéder au dépôt des nanodiamants sous forme de monocouche. De plus, les densités de dépôt obtenues sont très élevées avec des taux de couverture de la monocouche allant jusqu'à 70%. Au-delà d'une heure de dépôt, c'est la formation de la couche supérieure qui est privilégiée. Une augmentation du taux de couverture de la monocouche proche de 100% a pu être observée, mais ceci est accompagné par la perte du caractère de monocouche du dépôt, condition recherchée dans le cadre de cette étude. Le taux de couverture atteint pour les différentes durées de dépôt a été comparé au taux théorique selon la loi d'Hamaker ou de Zhang pour des intensités constantes (figure IV-19). Les équations de Hamaker ou de Zhang sont en bon accord avec les données expérimentales, pour une concentration de la suspension de  $3,8 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ , soit une concentration de la suspension ultracentrifugée à 350 000g durant 30 minutes de  $7,5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ . Cette concentration confirme les valeurs précédemment trouvées par le dosage de l'eau de chaux ou par l'estimation du nombre de particules sur des images AFM. Les paramètres expérimentaux utilisés dans les équations de Hamaker et de Zhang sont les suivants :

*Mobilité électrophorétique des nanodiamants :  $3,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (V \times s)$*

*Surface du support graphitique :  $1 \text{ cm}^2$*

*Courant électrique :  $5 \times 10^{-6} \text{ A}$*

*Conductivité électrique de la suspension :  $8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$*

*Volume de la suspension :  $20 \text{ cm}^3$*



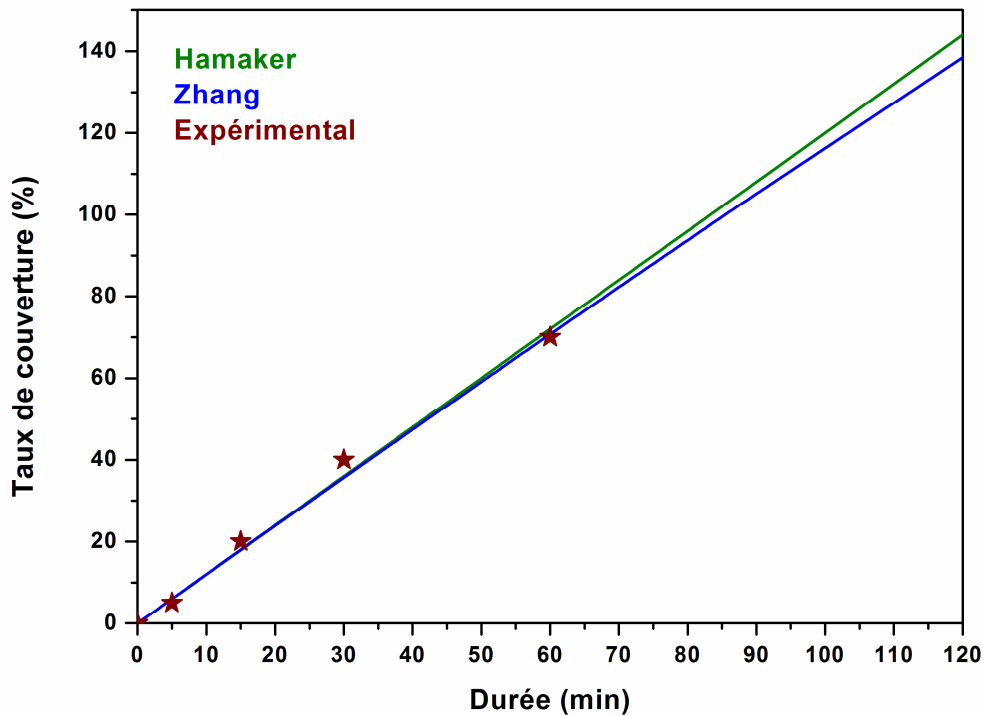


Figure IV-19 : Comparaison de l'évolution du taux de couverture lors du dépôt électrophorétique, suivant les lois de Hamaker (vert) et de Zhang (bleu) et valeurs obtenues par l'expérience (étoiles bordeaux) pour une tension constante de 2V

Pour rappel, les modèles de Zhang et d'Hamaker correspondent respectivement à la prise en compte ou non de l'appauvrissement de la suspension en particules, au cours du dépôt. L'évolution du taux de couverture du dépôt et donc de l'expansion de la monocouche, suit bien une tendance linéaire. D'après la courbe ci-dessus, l'appauvrissement de la suspension en nanodiamants au cours du dépôt ne semble pas avoir de grande influence dans les conditions nécessaires à l'obtention d'une monocouche. La suspension de nanodiamants utilisée pour les dépôts contient  $7,5 \mu\text{g}$  de nanodiamants, soit  $7 \times 10^{13}$  particules. La couverture de la totalité du support de  $1 \text{ cm}^2$  nécessite  $4 \times 10^{12}$  particules. Après une heure de dépôt, la suspension est donc appauvrie de moins de 5% de ses nanodiamants. L'application d'une faible valeur de courant ( $5 \mu\text{A}$ ) permet à la fois de contrôler la topographie du dépôt (monocouche) et sa densité. En conservant les paramètres précédents, la différence entre les lois d'Hamaker et de Zhang se fait ressentir pour des durées plus importantes, de plusieurs heures (figure IV-20).

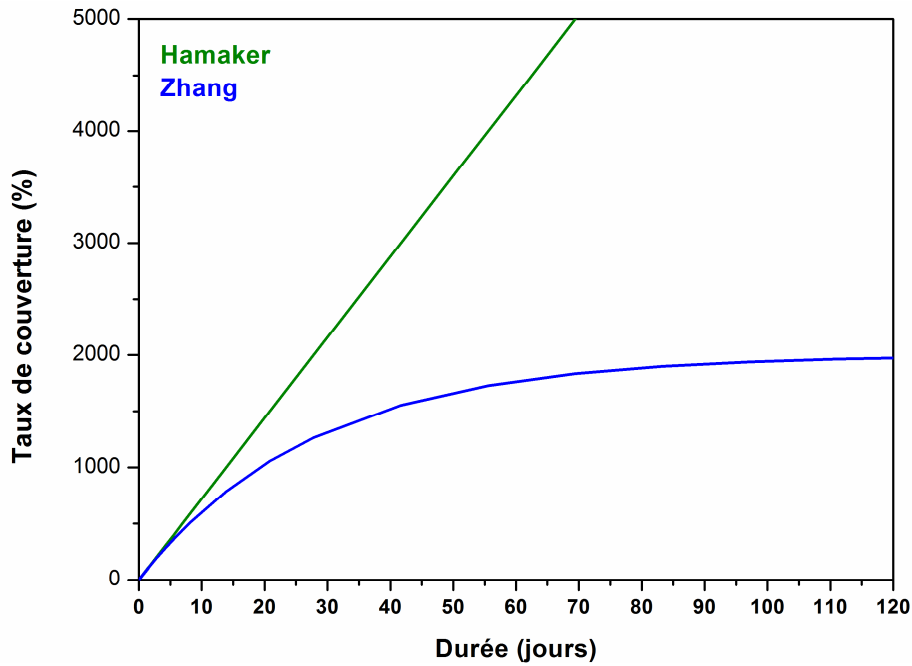
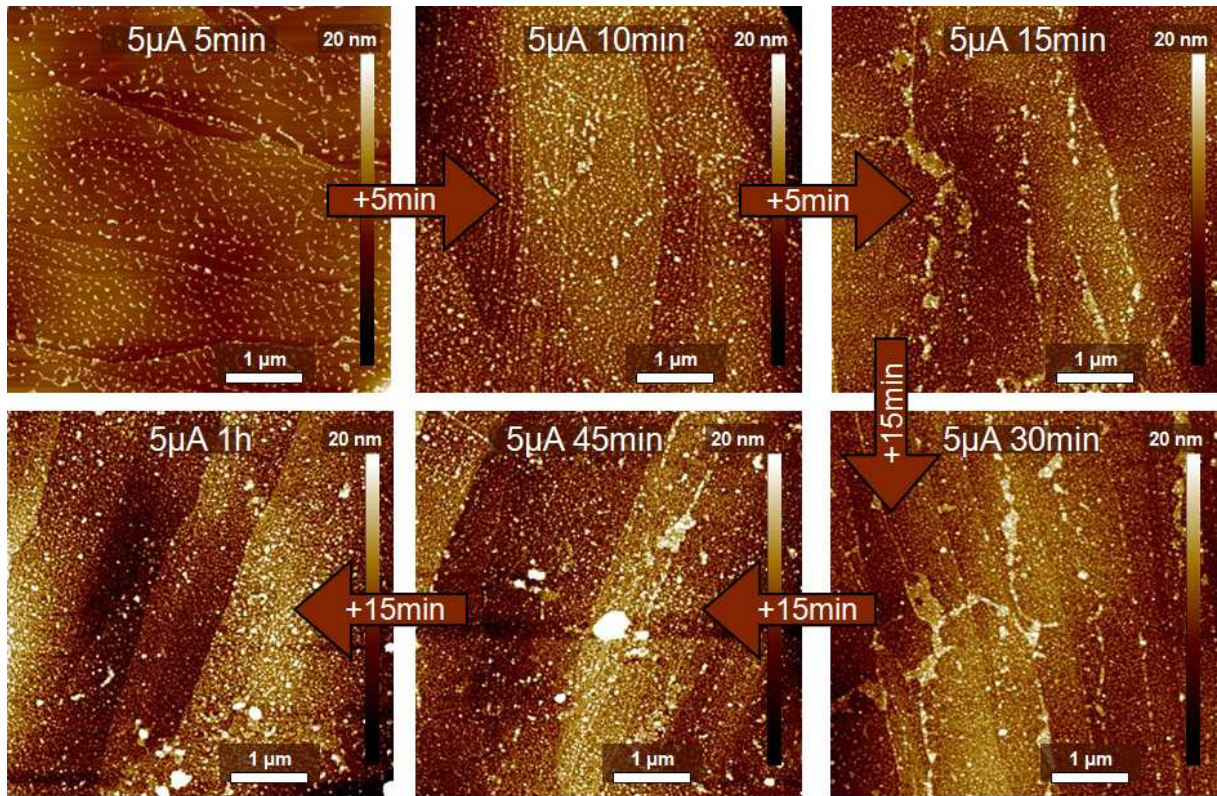


Figure IV-20 : Comparaison de l'évolution du taux de couverture lors du dépôt électrophorétique, suivant les lois de Hamaker (vert) et de Zhang (bleu)

Au vu de ces courbes, la loi de Zhang s'applique principalement aux dépôts de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, composées d'un empilement de nanoparticules.

Toujours dans le but de suivre l'évolution du dépôt électrophorétique au cours du temps avec une intensité constante du courant appliqué, nous avons également étudié l'accumulation de dépôts. Pour ce faire, un même graphite HOPG et une même suspension sont utilisés et le dépôt est réalisé par étapes. Après chaque étape, le support est retiré de la suspension de nanodiamants, rincé, puis imagé par AFM avant d'être réintroduit dans la suspension pour la poursuite du dépôt (figure IV-21). Ainsi, le cumul des dépôts des différentes étapes conduit à une durée totale du dépôt d'une heure.



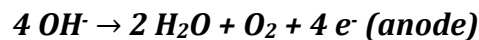
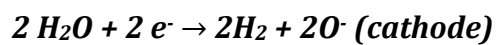
*Figure IV-21 : Evolution du taux de couverture lors de l'accumulation de dépôts dans une même suspension et sur un même graphite*

Le principe de dépôt par accumulation ne semble pas avoir d'intérêt pour l'obtention d'une monocouche de nanodiamants. En effet, la formation de la seconde couche par superposition des nanoparticules, apparaît dès cinq minutes de dépôt. La succession des dépôts ne fait qu'accroître ce phénomène. Lors d'un dépôt électrophorétique classique la suspension est au repos, alors que dans ce cas précis, elle subit une succession de perturbations. L'introduction et le retrait du support est probablement à l'origine de la formation de la seconde couche, augmentant la probabilité de former des liaisons électrostatiques entre les nanoparticules déposées et celles en suspension.

### *c. Etude de la tension*

Comme décrit par Sarkar & al., le dépôt électrophorétique peut être réalisé sous courant constant ou sous tension constante<sup>[10]</sup>. L'étude de l'évolution du dépôt lorsque la tension est maintenue constante a été effectuée.

La valeur de consigne pour la tension a été appliquée en se basant sur la tension initiale nécessaire à l'obtention d'un courant de 5  $\mu\text{A}$  (valeur de consigne du courant dans l'étude précédente). Lors de l'application du champ électrique, alors que les premières particules commencent à se déposer à la surface du graphite, une tension de 2 V est nécessaire à l'obtention d'un courant de 5  $\mu\text{A}$ . L'étude de l'évolution de la couverture du dépôt en fonction du temps pour une tension appliquée de 2 V a donc été réalisée (figure IV-22). De plus, afin d'éviter la formation de bulles à la surface des électrodes, il est indispensable d'appliquer une tension assez faible, qui ne permet pas l'hydrolyse de l'eau. Cette réaction se produit lorsqu'une tension supérieure à 5 V est appliquée et les équations mises en jeu sont les suivantes<sup>[12, 13]</sup> :



Ce phénomène est défavorable à l'obtention de dépôts réguliers et contrôlés, car la formation de dihydrogène ou d'oxygène gazeux conduit à la formation de bulles en surface des électrodes. Le dépôt ne peut dès lors pas se faire de manière homogène et les particules faiblement liées à la surface peuvent se détacher.

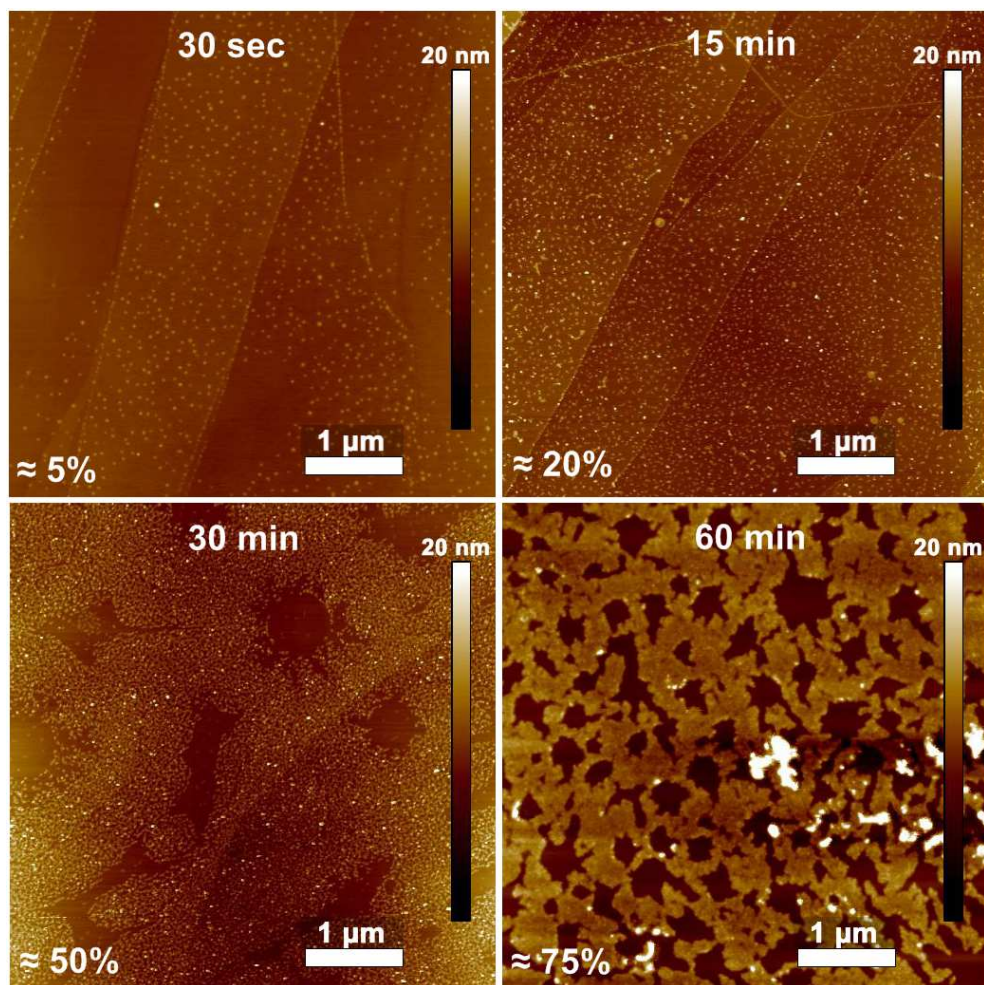


Figure IV-22 : Evolution de la couverture du dépôt électrophorétique pour une tension de 2 V appliquée durant 30 secondes à 60 minutes

Comme dans le cas du dépôt avec un courant constant, l'application d'un champ électrique durant un temps faible permet de se rendre compte du dépôt préférentiel des nanodiamants sur les marches du graphite. L'application d'une tension constante permet également d'observer une croissance bidimensionnelle du dépôt, avec des nanoparticules qui recouvrent en priorité la surface du graphite, puis se superposent. L'évolution du taux de couverture du dépôt semble être linéaire avec le temps de dépôt. L'évolution théorique de la couverture du dépôt par les lois de Hamaker et de Zhang est représentée sur la courbe ci-dessous (figure IV-23), pour la valeur de concentration de la suspension ultracentrifugée déterminée précédemment et les paramètres expérimentaux suivants :

Mobilité électrophorétique des nanodiamants :  $3,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$

Surface du support graphitique :  $1 \text{ cm}^2$

Champ électrique :  $0,667 \text{ V/cm}$

Volume de la suspension :  $20 \text{ cm}^3$

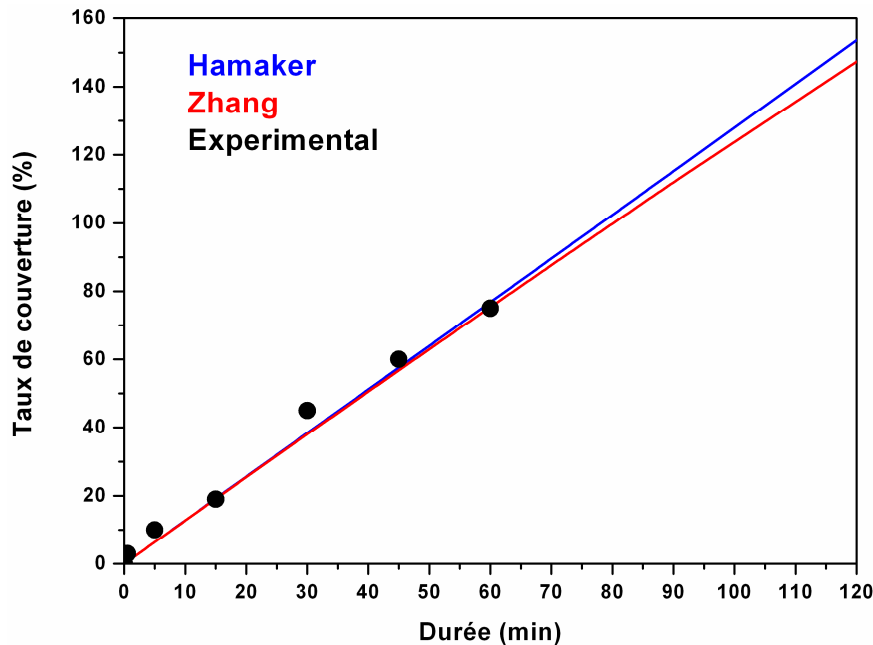


Figure IV-23 : Comparaison de l'évolution du taux de couverture lors du dépôt électrophorétique, suivant les lois de Hamaker (bleu) et de Zhang (rouge) et valeurs obtenues par l'expérience (points noirs) pour une tension constante de 2V

Comme pour le dépôt à courant constant, les conditions de dépôt utilisées, n'ont pas d'influence sur la concentration de la suspension, ce qui se traduit par des évolutions du taux de couverture identique selon les lois de Zhang ou de Hamaker. Le dépôt observé pour l'application d'une tension constante durant 60 minutes, possède un fort taux de couverture et les particules semblent adjacentes au point que la pointe AFM représente les particules déposées comme si elles constituaient un plateau continu (figure IV-24).

Il a cependant été constaté au cours des différentes expériences, que la reproductibilité du dépôt, en terme de densité, est meilleure dans le cas de l'utilisation d'une tension constante qu'avec un courant constant. Les études sur la densité du dépôt et donc la proximité des particules, ont de ce fait été réalisées sur les dépôts obtenus à tension constante.

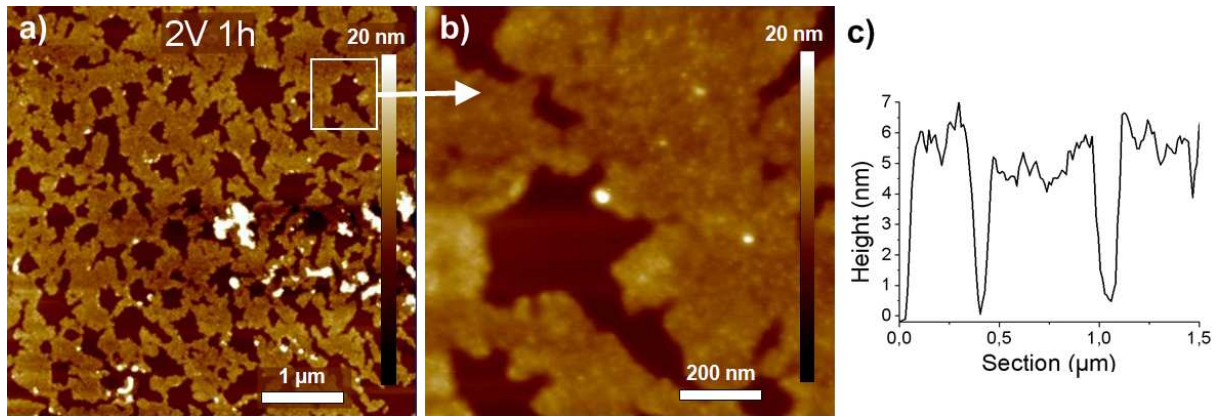
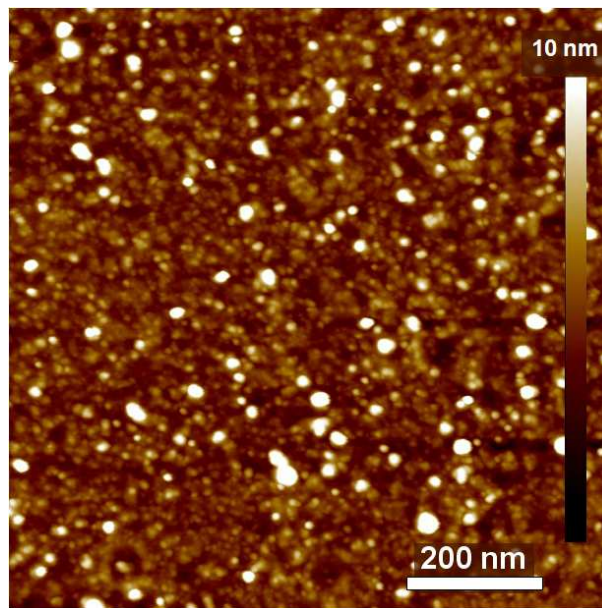


Figure IV-24 : Image AFM du dépôt réalisé à 2V pendant une heure sur a)  $5 \mu\text{m}^2$ , b)  $1 \mu\text{m}^2$  et c) le profil topographique

Le dépôt présenté figure IV-24 est composé de particules arrangées de manière très compacte. L'agrandissement par AFM sur les zones considérées comme des plateaux, ne permet pas de différencier les particules individuelles. De plus, la topographie entre le fond (graphite HOPG) et les plateaux correspond à 5 nm, le dépôt est donc bien de type monocouche. La pointe AFM utilisée pour l'imagerie des dépôts est dotée d'un rayon de courbure de  $\approx 10$  nm (FESP – Brucker).

*d. Etude de la proximité des particules*

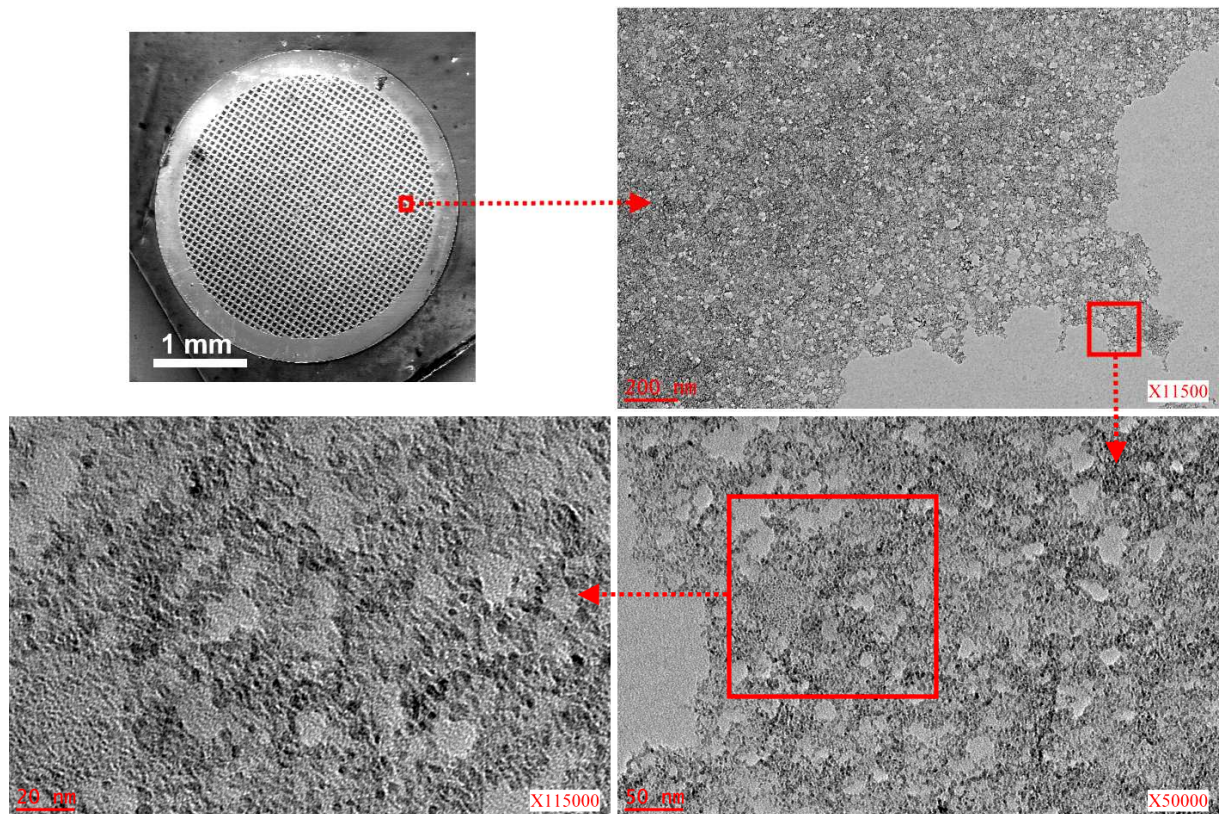
Afin de pouvoir déterminer la densité exacte des dépôts, il a préalablement fallu procéder à l'étude de la proximité des particules. Ainsi, un dépôt réalisé dans les mêmes conditions que celui de la figure IV-24 a été imagé à l'aide d'une pointe AFM hautement résolutive possédant un rayon de courbure de 1 nm (MikroMash, DataProbe DP18) (figure IV-25).



*Figure IV-25 : Image AFM d'un dépôt électrophorétique réalisé à 2 V durant 1 h, obtenue avec une pointe de rayon de courbure 1 nm*

L'image ci-dessus permet de constater une très forte proximité des particules, mais malgré la finesse de la pointe, il n'est pas possible de déterminer l'espace entre deux nanodiamants. La Microscopie Electronique à Transmission (MET) a ensuite été envisagée pour la détermination de la proximité des particules. Les nanodiamants ont été déposés sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe très fine (usuellement utilisées pour les observations MET) par le même procédé que précédemment, avec une tension constante de 2 V, mais durant un temps plus long (90 min) en raison de la petite taille du support ( $\varnothing = 3$  mm). Les conditions de dépôt n'ont pas été optimisées, le but de l'étude étant de montrer la proximité des particules, une fois déposées sur un support.





*Figure IV-26 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'un dépôt de nanodiamants par électrophorèse sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone, par l'application d'une tension de 2 V durant 90 min*

Le dépôt imagé n'a pas été réalisé dans les conditions optimales permettant de maximiser le taux de couverture, le but de l'étude étant principalement de déterminer la distance entre deux nanodiamants lorsqu'ils s'arrangent en monocouche. Les clichés obtenus par MET nous permettent de confirmer l'expansion du dépôt autour des particules déjà fixées sur le support et sous forme d'une couche unique et non d'agglomérats.

Des mesures de diffraction ont été effectuées afin de confirmer que le dépôt imagé correspond bien à du diamant (figure IV-27).

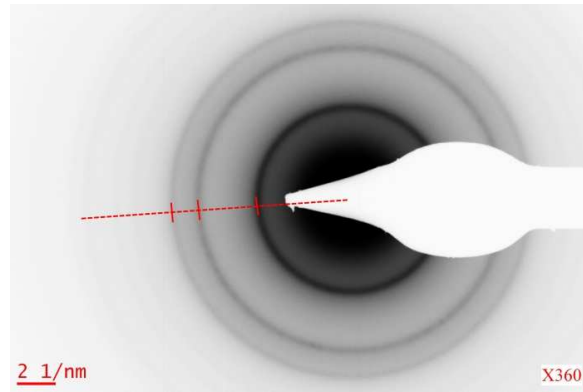


Figure IV-27 : Diffraction électronique du dépôt par électrophorèse de nanodiamants

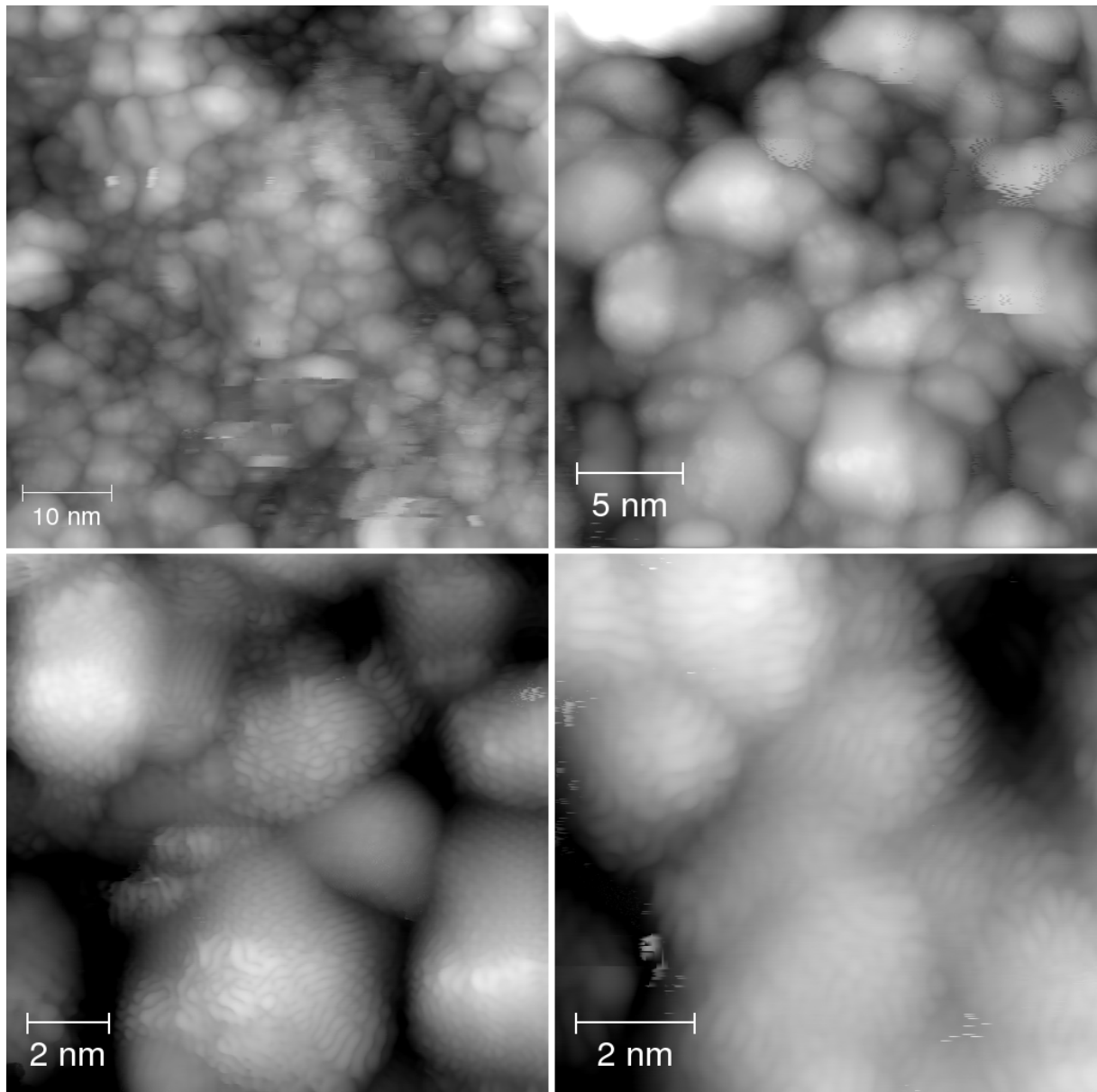
Les distances interréticulaires obtenues par diffraction électronique sur le dépôt observé par MET sont comparées à celles du diamant :

<i>(hkl)</i>	<i>Film de nanodiamant (d/nm)</i>	<i>Diamant (ASTM 6-0675) (d/nm)</i>
<b>(111)</b>	0,200	0,206
<b>(220)</b>	0,124	0,126
<b>(311)</b>	0.107	0,108

Tableau IV-1 : Distances interréticulaires obtenues par diffraction électronique

La diffraction électronique permet de confirmer que les particules imagées correspondent bien à des nanodiamants.

La dernière technique qui a été envisagée pour déterminer la proximité des nanodiamants est la microscopie à effet tunnel (STM-Scanning Tunneling Microscope). Cette technique, contrairement à l'AFM, a l'avantage d'avoir une résolution latérale fiable. Sa principale limitation est qu'elle s'applique principalement à l'imagerie de matériaux ou de supports conducteurs, alors que les nanodiamants ont des propriétés isolantes. Comme pour les dépôts imagés par AFM, les nanodiamants étudiés par STM ont été déposés sur un support en graphite. Une fois introduit dans le microscope, l'échantillon est chauffé à 725°K durant 3h sous un vide de  $10^{-11}$  mbar, afin d'éliminer d'éventuelles impuretés. Les images ci-dessous (figure IV-28) ont été obtenues à l'aide d'un LT-STM (Low Temperature Scanning Tunneling Microscope) à la température de l'hélium liquide (4°K).



*Figure IV-28 : Images du LT-STM d'un dépôt électrophorétique de nanodiamants obtenues sous une tension constante de 2 V pendant une durée de 1 h*

Les images obtenues avec le LT-STM sur le dépôt électrophorétique de nanodiamants révèlent un dépôt extrêmement dense de nanoparticules adjacentes. Ces images permettent de prouver que le taux de couverture déterminé par AFM correspond bien à l'espace occupé par les nanodiamants et qu'il ne s'agit pas d'une aberration due au rayon de courbure de la pointe. A partir du taux de couverture, il a été possible d'estimer la densité du dépôt. Ainsi, pour le dépôt présenté figure IV-24a, la couverture est de 75%, la densité du dépôt est de l'ordre de  $3 \times 10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>. Une telle densité de dépôt ( $>10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>) n'a à ce jour jamais été atteinte.

e. Mesures de la valeur de la bande interdite

Disposer d'un dépôt d'une telle régularité topographique constitué de nanodiamants individuels et directement en contact avec le support (graphite HOPG), permet d'envisager des études plus fondamentales sur le matériau comme par exemple l'étude des propriétés électroniques du diamant (figure IV-29).

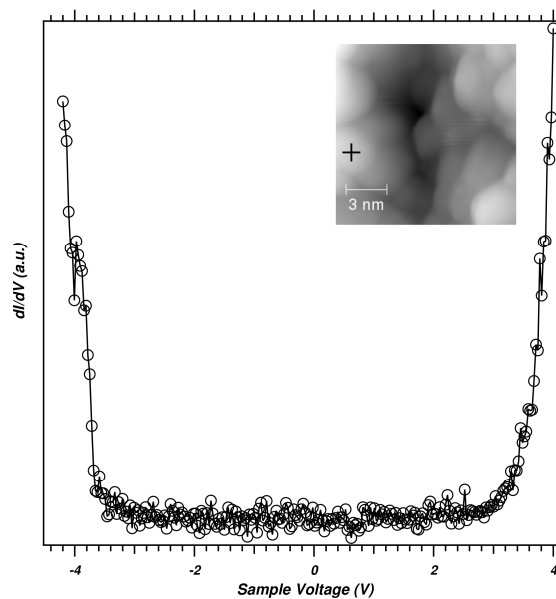
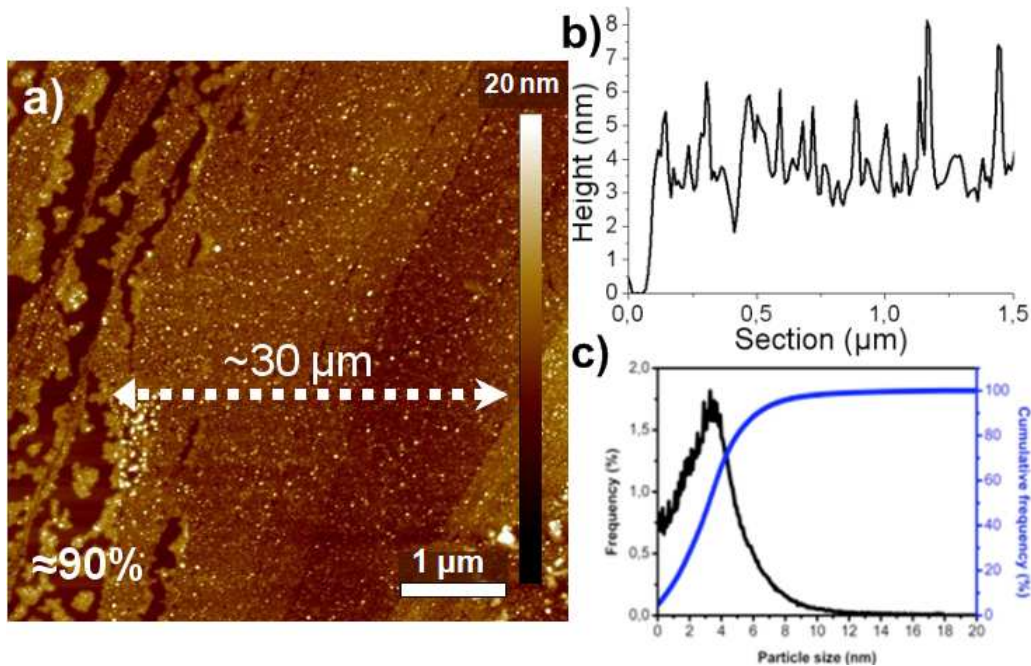


Figure IV-29 : Spectre  $dI/dV$  sur un nanodiamant, représentant la bande interdite

D'après le spectre ci-dessus obtenu par spectroscopie à effet tunnel STS (Scanning Tunneling Spectroscopy), la bande interdite d'un nanodiamant est de l'ordre de 6 eV. Ces mesures ont été répétées des dizaines de fois à des endroits différents du dépôt, afin de valider la justesse du résultat obtenu. La largeur de la bande interdite mesurée est en accord avec les calculs théoriques<sup>[14]</sup>. Outre la confirmation expérimentale de la valeur de la largeur de la bande interdite des nanodiamants, cette mesure a permis de démontrer une fois de plus que le dépôt observé est bien un dépôt de nanoparticules de diamant.

*f. Dépôt de densité très élevée*

D'autres dépôts réalisés dans les mêmes conditions de tension et de durée, ont permis d'obtenir des surfaces avec un taux de couverture plus important (figure IV-30).



*Figure IV-30 : a) Dépôt par électrophorèse sous 2 V pendant 1 h sur graphite HOPG, b) profil topographique du dépôt et c) distribution de la taille des particules sur le dépôt*

Le dépôt présenté ci-dessus (figure IV-30a) possède un fort taux de couverture de l'ordre de 90%. De plus, la monocouche de nanodiamants de topographie 5 nm (figure IV-30b) a été scannée sur plusieurs microns, ce qui a permis de déterminer la continuité de celle-ci sur environ 30  $\mu\text{m}$ . La difficulté lorsque l'on obtient des dépôts avec un très fort taux de couverture, est de localiser des zones qui permettent d'imager le support (graphite), afin de mesurer l'épaisseur du dépôt et de déterminer s'il s'agit d'une monocouche. La courbe de la distribution de la taille de particules sur ce dépôt (figure IV-30c), indique que la majorité des particules ont une taille d'environ 4 nm. De plus, sur la totalité des nanodiamants déposés, environ 80% sont déposés en monocouche stricte (diamètre <5 nm), les 20% restant contribuant pour moitié à la première et l'autre moitié à la seconde couche superposée à la première. Il en résulte donc que 90% des particules contribuent à la formation d'une monocouche.

La différence entre le taux de couverture du dépôt observé ci-dessus (figure IV-30a) et celui obtenu dans les mêmes conditions (figure IV-30a) est lié à la différence dans le taux d'immersion du support de graphite. En effet, les électrodes ont été partiellement plongées dans la suspension, afin que la pince métallique qui permet de faire le lien entre le générateur et le graphite n'entre pas en contact avec le milieu. Ainsi, de faibles variations de la surface immergée peuvent intervenir et provoquer une légère modification du taux de couverture. La courbe ci-dessous (figure IV-31) donne le taux de recouvrement d'après les lois d'Hamaker et de Zhang, pour des variations de la surface du support immergé de  $\pm 20\%$  (surface initiale  $1 \text{ cm}^2$ ).

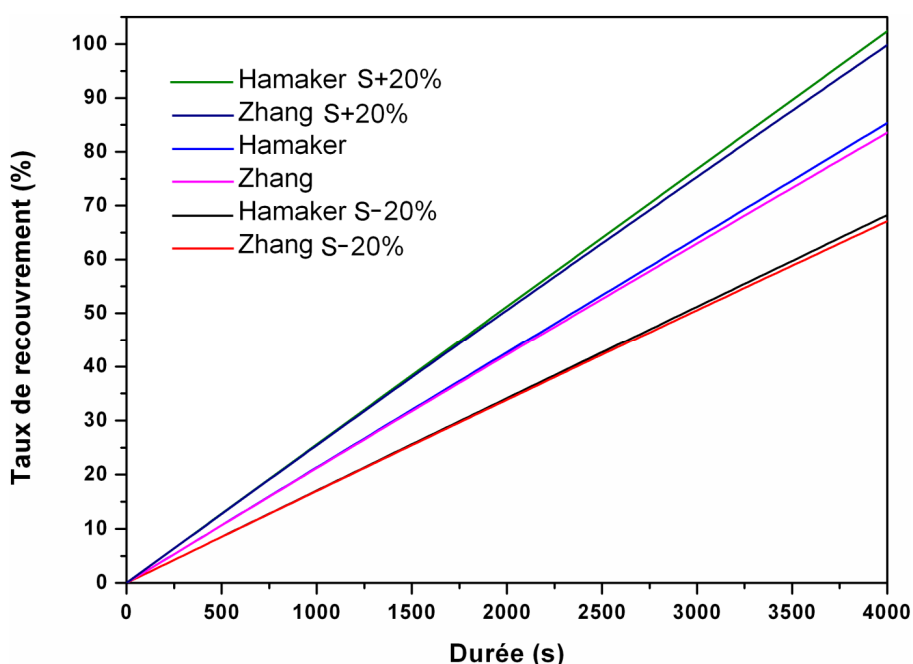


Figure IV-31 : Evolution du taux de couverture en fonction d'une variation de  $\pm 20\%$  de la surface immergée suivant les lois d'Hamaker ou de Zhang

La variation de 20% de la surface immergée ( $0,2 \text{ cm}^2$ ), conduit à une modification du taux de couverture théorique de l'ordre de 15%. Ainsi, pour l'immersion d'une surface de  $1,2 \text{ cm}^2$ , le taux de couverture atteint 90%, contre 75% pour  $1 \text{ cm}^2$ . La reproductibilité des dépôts est donc fortement influencée par la surface immergée.

L'utilisation de la technique de dépôt électrophorétique est donc très intéressante pour l'obtention de couches de nanodiamants d'épaisseur monoparticulaire ( $\approx 5 \text{ nm}$ ). L'optimisation des conditions de dépôt a permis d'obtenir des structures extrêmement

denses composées de nanoparticules adjacentes. La densité obtenue pour ce type de dépôt est très proche de la densité maximale théorique ( $4 \times 10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>).

## 6. Dépôt sur supports semi-conducteurs

Afin d'élargir les dépôts électrophorétiques à d'autre type de supports, des essais ont été réalisés sur du silicium. Le silicium est un semi-conducteur hydrophobe qui ne fixe pas les nanodiamants chargés négativement, lorsqu'il est simplement plongé dans une suspension. Afin de permettre le dépôt par simple trempage, Hees *et al.* ont procédé à l'hydrogénation des nanodiamants, afin d'obtenir une charge de surface positive<sup>[15]</sup>. Les nanodiamants adhèrent alors par formation de liaisons électrostatiques.

### a. Silicium

Le dépôt sur silicium a été réalisé sur une surface de 0,5 cm<sup>2</sup> avec des conditions identiques au dépôt sur graphite, qui consiste à utiliser une tension constante de 2 V appliquée pendant une durée d'une heure. Le dépôt obtenu est imagé par AFM (figure IV-32).

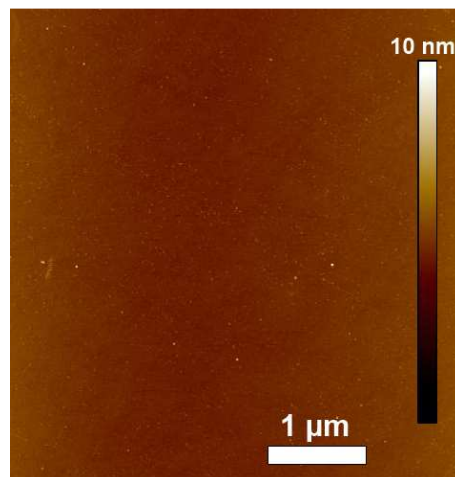


Figure IV-32 : Image AFM du dépôt électrophorétique de nanodiamants sous 2 V durant 1 h sur du silicium

L'observation à plusieurs endroits de la surface du silicium a permis de conclure que celui-ci ne comportait pas ou très peu de (1 ou 2 particules sur 25 µm<sup>2</sup>) nanodiamants à

sa surface. Différentes conditions de dépôt ont été expérimentées, mais aucune d'entre elles n'a été concluante. L'application d'une tension dans la suspension permet aux nanodiamants de se mouvoir vers l'électrode de silicium, mais il semblerait que l'absence de liaisons électrostatiques avec les nanodiamants limite la formation du dépôt.

*b. Levier AFM*

La polyvalence de la technique de dépôt électrophorétique a ensuite été mise à l'épreuve en miniaturisant la surface du support. Le dépôt de nanodiamants par électrophorèse a été expérimenté sur un levier AFM. Celui-ci est composé de silicium dopé à l'antimoine, ce qui le rend conducteur.

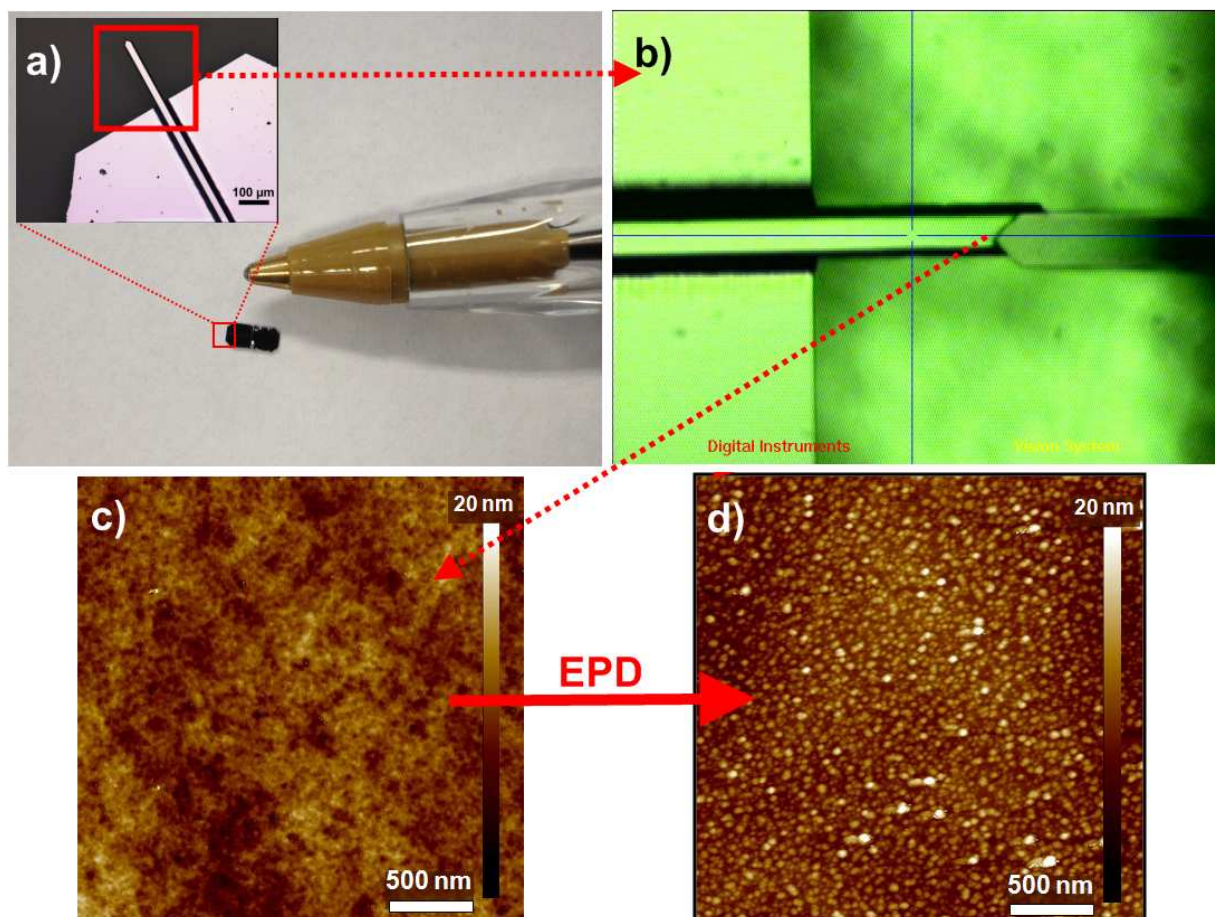


Figure IV-33 : a) photographies du levier AFM ; b) photographie du levier AFM durant le scan par une autre pointe AFM (à droite sur l'image) ; images de la surface du levier c) avant et d) après le dépôt électrophorétique de nanodiamants



Les images obtenues par AFM de la surface du levier avant et après dépôt électrophorétique (figure IV-33c et IV-33d) permettent de confirmer la présence de nanodiamants. Ce résultat montre une fois de plus l'avantage indéniable de cette technique de dépôt pour recouvrir des surfaces de natures et de morphologies variées. Le dépôt sur levier a également un intérêt pour la détermination de la masse de particules déposée. En effet, lorsque la masse d'un levier AFM est modifiée (dans le cas présent en raison du dépôt de nanodiamants), la fréquence de vibration de celui-ci varie. Il est alors possible, avec l'utilisation d'une variante de l'équation de Sauerbrey, de déterminer la variation de masse de levier et ainsi la quantité de nanodiamants<sup>[16]</sup>. Pour ce faire, il faut connaître la constante de raideur du levier et les fréquences de résonance avant et après le dépôt. L'équation s'écrit comme suit :

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2} \left( \frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right)$$

Avec :

$\Delta m$  : variation de masse (kg)

$k$  : constante de raideur du levier (N/m)

$f_0$  : fréquence de résonance du levier nu (Hz)

$f_1$  : fréquence de résonance du levier avec nanodiamants (Hz)

Les valeurs pour le levier présenté figure IV-33 sont les suivantes :

<b><math>k</math> (N/m)</b>	<b>2,8 (<math>\pm 1</math>)</b>
<b><math>f_0</math> (Hz)</b>	80800
<b><math>f_1</math> (Hz)</b>	80711 ( $\pm 5$ )
<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	$2,4 \times 10^{-11}$

Les dimensions du levier sont présentées ci-après :

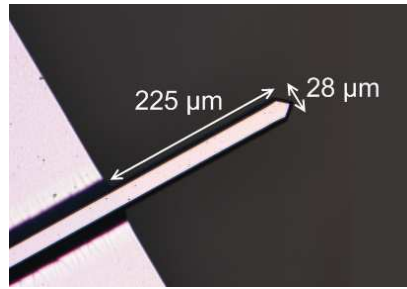


Figure IV-34 : Dimensions d'un levier AFM

La surface couverte par les nanodiamants est de  $1,26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ , ce qui correspond aux deux faces du levier. On peut alors déterminer la densité du dépôt obtenu, qui est de  $1,7 \times 10^{12} \text{ particules/cm}^2$  ( $\pm 7 \times 10^{11} \text{ particules/cm}^2$ ). La masse de diamant déposée est d'environ  $24 \text{ pg}$  ( $\pm 7 \text{ pg}$ ).

Ces différents résultats et observations ont permis d'affirmer l'efficacité de la technique de dépôt électrophorétique pour obtenir des dépôts de forte densité sur des surfaces diverses, que ce soit en termes de dimensions ou de nature du support.

### C. Conclusions

Afin de procéder à des dépôts denses de nanodiamants, des suspensions de particules unitaires ont été préparées. Après avoir étudié la tenue en suspension des nanodiamants, les suspensions ont été soumises à ultracentrifugation. Les forces centrifuges appliquées sont de 10000 à 350000g pour des durées comprises entre 10 minutes et 4 heures. La distribution de tailles de particules a été étudiée par DDL (Diffusion Dynamique de la Lumière) et par AFM. Les paramètres d'ultracentrifugation de 350000g appliqués pendant 30 minutes ont permis d'obtenir une suspension de nanoparticules unitaires. Un modèle semi-empirique permet de décrire l'évolution de la taille des nanoparticules en suspension en fonction des différents paramètres appliqués. Différentes techniques ont été expérimentées pour procéder à la détermination de la concentration des suspensions de faible concentration. L'évaluation du nombre de particules par unité de surface à partir d'images AFM obtenues d'un dépôt d'une suspension ultracentrifugée, a permis de déterminer un ordre de grandeur de sa concentration. L'évolution de la conductimétrie et de l'absorption UV-visible de la

suspension de nanodiamants pendant la dilution a été étudiée. Ces techniques permettent, à partir d'une courbe de référence, de déterminer la concentration d'une suspension diluée. Il n'est cependant pas possible de déterminer la concentration d'une suspension ultracentrifugée, car les propriétés de la suspension sont modifiées en fonction de la distribution de taille des nanodiamants en suspension. Une technique utilisant la titration d'eau de chaux dans laquelle on a fait buller les résidus carbonés de nanodiamants calcinés, a permis de déterminer avec précision la concentration de suspensions ultracentrifugées. Cette technique a permis de déterminer des concentrations inférieures à 1 mg/L. Les valeurs obtenues par cette dernière technique (1 mg/L) et par l'observation AFM (0,3 mg/L) pour une suspension ultracentrifugée à 350 000g pendant 30 minutes sont en bon accord.

Des dépôts ont ensuite été effectués, à partir de la suspension de particules unitaires obtenue par ultracentrifugation. Les techniques expérimentées sont les dépôts par goutte, par spin coating ou par électrophorèse. Cette dernière technique a montré des résultats particulièrement intéressants dans l'obtention de dépôts d'épaisseur monocouche et à forte densité de nanodiamants sur une surface d'HOPG. Les paramètres d'intensité ou de champ électrique constants ont été étudiés, ainsi que l'évolution théorique du taux de couverture en fonction des paramètres appliqués, selon les lois de Hamaker ou de Zhang. Celles-ci ont permis de confirmer les résultats précédents concernant la détermination de la concentration de la suspension ultracentrifugée. Les dépôts réalisés par cette technique ont permis l'obtention de monocouches d'épaisseur 4-5 nm et de très forte densité (supérieure à  $10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>).

La proximité des particules déposées a été étudiée à l'aide de pointes AFM hautement résolutives, de la microscopie à transmission et de la microscopie à effet tunnel. Ces différentes techniques, et particulièrement la dernière, ont permis de montrer que les dépôts électrophorétiques de nanodiamant sont constitués de particules jointives. L'étude de la valeur de la bande interdite des particules déposées (6 eV), ainsi que la diffraction électronique, ont permis de démontrer qu'il s'agit bien d'un dépôt de nanodiamants.

Des dépôts sur des supports de différentes natures et de différentes morphologies ont été expérimentés. Ainsi, les essais réalisés sur silicium ont montré l'absence de dépôt lors de l'application de la technique électrophorétique. En revanche, un dépôt sur un levier AFM en silicium dopé à l'antimoine a été obtenu par cette technique. Ce dépôt a

été caractérisé par AFM et par mesure de la variation de la fréquence de résonance du levier avant et après dépôt. Ainsi, une densité supérieure à  $10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup> a pu être déterminée, correspondant à une masse d'environ 24 pg déposée.

## D. Références

- 1 Krüger, A. *et al.*, Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. *Carbon* 43 (8), 1722-1730 (2005).
- 2 Shin, H.-S. & Lee, B.-K., Agglomeration parameter, aggregation number, and aggregate porosity. *Journal of Materials Science* 32 (18), 4803-4806 (1997).
- 3 Jiang, Q., Microstructure de suspensions hors du régime de Stokes. (2010).
- 4 Williams, O.A. *et al.*, Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles. *ACS Nano* 4 (8), 4824-4830 (2010).
- 5 BOYER, R., *Modern experimental biochemistry, 3rd ed.* (2000).
- 6 Wrachtrup, J. & Jelezko, F., Processing quantum information in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (21), S807 (2006).
- 7 Ho, D., Nanodiamonds Applications in Biology and Nanoscale Medicine. (2012).
- 8 Harsanyi, (1933).
- 9 Hamaker, H.C. & Verwey, E.J.W., Part II.-(C) Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Transactions of the Faraday Society* 35, 180-185 (1940).
- 10 Sarkar, P. & Nicholson, P.S., Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 79 (8), 1987-2002 (1996).
- 11 Zhang, Z., Huang, Y., & Jiang, Z., Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media. *Journal of the American Ceramic Society* 77 (7), 1946-1949 (1994).
- 12 Dusoulier, L., 2007.
- 13 Van der Biest, O.O. & Vandeperre, L.J., ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF MATERIALS. *Annual Review of Materials Science* 29 (1), 327-352 (1999).
- 14 Sasagawa, T. & Shen, Z.X., A route to tunable direct band-gap diamond devices: Electronic structures of nanodiamond crystals. *Journal of Applied Physics* 104 (7) (2008).
- 15 Hees, J., Kriele, A., & Williams, O.A. Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles in *Chemical Physics Letters* (2011), Vol. 509, pp. 12-15.
- 16 Sone, H., Fujinuma, Y., & Hosaka, S., Picogram Mass Sensor Using Resonance Frequency Shift of Cantilever. *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (6A), 3648 (2004).

# CHAPITRE V

Elaboration de capteurs et étude des propriétés des nanodiamants en optique non linéaire



# Chapitre V : Elaboration de capteurs et étude des propriétés des nanodiamants en optique non linéaire

---

## A. Croissance CVD

### 1. Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD-Chemical Vapor Deposition), est basé sur la dissociation de réactifs chimiques, par l'action de la chaleur, de la lumière ou d'un plasma, suivi par la formation d'un composé solide stable<sup>[1]</sup>. Le principe a été découvert par Lodyguine en 1893<sup>[2]</sup>, qui a déposé du tungstène sur des filaments en carbone, par la réduction de  $WCl_6$  par le dihydrogène. Au cours des 50 dernières années, les nombreux progrès sur la compréhension du procédé ont permis d'élargir son champ d'application. Ce principe est par exemple utilisé pour la production de films semi-conducteurs fonctionnels ou de revêtements pour la protection contre la corrosion, les réactions chimiques, les chocs thermiques ou l'absorption de neutrons. De nos jours, cette technique est principalement employée pour la préparation de matériaux de pointe. Ces avantages sont :

- Une forte capacité de production de matériaux denses et purs
- Une bonne reproductibilité avec la possibilité de varier la cinétique du dépôt
- La possibilité d'obtenir des dépôts réguliers sur diverses géométries
- La possibilité de contrôler la structure du cristal, sa morphologie, son orientation en modifiant les paramètres du procédé CVD.

Le principal inconvénient de cette technique est la formation de composés toxiques, corrosifs, inflammables et/ou explosifs. Les nombreux avantages de la CVD en ont fait une des principales techniques pour le dépôt d'amorphes ou de films mono et polycristallins.



La croissance de diamants polycristallins par CVD a été découverte en 1911<sup>[3]</sup>, mais ce n'est que dans les années 1960 que les recherches se sont intensifiées<sup>[4-6]</sup>. Les applications pour les films de diamant datent des années 1980, pour des revêtements optiques<sup>[7, 8]</sup>, des membranes pour fenêtres de rayons-X<sup>[9]</sup>, des masques de lithographie par rayons-X<sup>[10-13]</sup> ou encore pour des applications en tribologie<sup>[14]</sup>.

Les croissances de film de nanodiamants cristallins sont exclusivement réalisées sur des substrats tels que le silicium, des métaux ou d'autres matériaux réfractaires<sup>[15]</sup>. La première étape consiste à déposer des germes à la surface du substrat, sous forme de nanoparticules de diamants. Pour ce faire, de nombreuses techniques sont employées, conduisant à des germes de densité et de régularité variée<sup>[16-18]</sup>. Ces germes vont alors croître dans les trois directions de l'espace, jusqu'à ce qu'ils coalescent pour former un film continu. Les films de nanodiamants sont obtenus dans une atmosphère riche en hydrogène et appauvrie en carbone. Généralement, la croissance est réalisée à partir d'un mélange de méthane (CH<sub>4</sub>) et de dihydrogène, avec une proportion de méthane variant de 5 à 20%. Les meilleurs dépôts réalisés, sont ceux qui ont été obtenus avec des faibles concentrations en méthane (env. 0,3%). Les pressions appliquées sont de l'ordre de 5 Torr et la température à la surface du substrat est comprise entre 250 et 1000°C.

Afin d'obtenir des dépôts de haute qualité, la stratégie est d'utiliser des monocouches des nanodiamants les plus petits possibles : les nanodiamants obtenus par détonation. Leur croissance est réalisée dans les conditions d'obtention de film de meilleure qualité (faible teneur en méthane)<sup>[19]</sup>, dans un système de plasma micro-onde. Les conditions de pression et de température appliquées sont de 5-30 Torr et 400 à 900°C. Dans ces conditions, il est alors possible d'obtenir des membranes d'une épaisseur de l'ordre de 30 nm<sup>[15, 20]</sup>.

## **2. Dépôt sur silicium métallisé**

Le but de cette étude est de réaliser un dépôt de nanodiamants de très forte densité, afin d'obtenir une coalescence du film le plus rapidement possible. L'utilisation de monocouches de nanodiamants composées de particules adjacentes permettrait d'obtenir des films continus d'une épaisseur inférieure à 10 nm. Des essais de dépôts

électrophorétiques sur silicium ont été réalisés et présentés dans le chapitre 4. Les nanodiamants ne semblent cependant pas avoir une bonne tenue sur le silicium, car ils peuvent être décollés par simple rinçage avec un filet d'eau. Ainsi, un dépôt de tungstène par PVD (dépôt physique par phase vapeur) est réalisé à la surface du substrat de silicium. Ce dépôt a une épaisseur d'environ 80 nm. L'avantage d'une surface recouverte d'un composé métallique est de la rendre conductrice, ce qui facilite le dépôt électrophorétique. Le choix du tungstène a été fait, car il forme du carbure, qui est un composé stable et résiste au plasma d'hydrogène durant la croissance CVD (contrairement à l'or, au nickel ou à l'aluminium). Le dépôt électrophorétique réalisé sur ce support a été obtenu sous une tension constante de 2 V appliquée pendant une durée de 60 minutes (figure V-1).

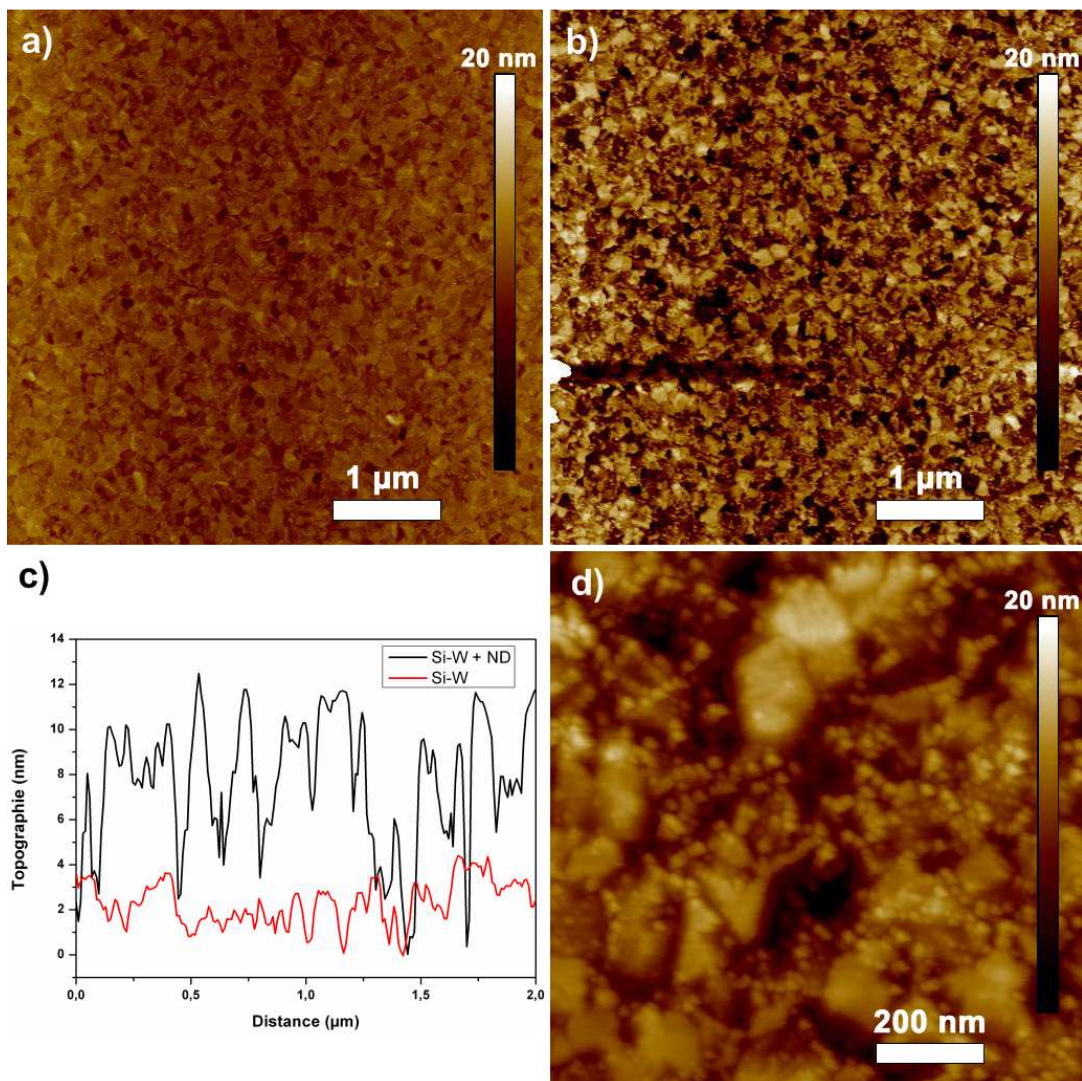


Figure V-1 : Images AFM du silicium recouvert de tungstène a) avant, b)+d) après dépôt électrophorétique, c) profil topographique avant (rouge) et après (noir) le dépôt

Après le dépôt physique en phase vapeur du tungstène, une légère structure de faible topographie (<3 nm) est observée à la surface du silicium (figure V-1a, V-1c). Lorsque le dépôt électrophorétique est appliqué, la structure inhérente au dépôt de tungstène est conservée (figure V-1b). Les nanodiamants ont donc été déposés en suivant la morphologie du substrat. L'image V-1d permet de distinguer les particules individuelles, ce qui indique que la densité du dépôt est relativement faible, les nanoparticules n'étant pas adjacentes. La tenue des nanoparticules de diamant à la surface du tungstène est meilleure que dans le cas du silicium, car le dépôt est maintenu malgré un rinçage avec un filet d'eau.

La croissance du dépôt obtenu et présenté figure V-1 a été réalisée à l'institut Fraunhofer IAF (*Institut für Angewandte Festkörperphysik*, Freiburg, Allemagne) dans le cadre d'une collaboration. Le dépôt obtenu est présenté ci-après (figure V-2).

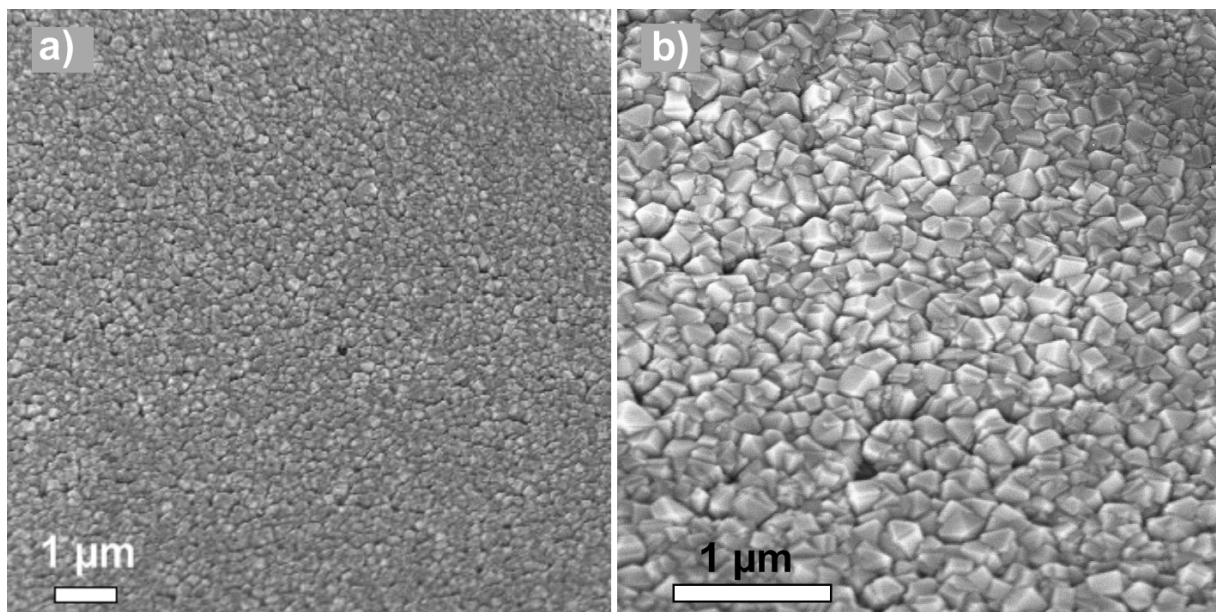


Figure V-2 : Images MEB de la croissance CVD sur des germes de nanodiamants déposés par électrophorèse sur un substrat de silicium recouvert de tungstène

Les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont permis de montrer le succès de la croissance par CVD à partir de germes de nanodiamants issus du dépôt électrophorétique. La taille des cristaux composant le film est de l'ordre de 100 nm. Cette taille peut être diminuée par l'optimisation des conditions d'électrodéposition et de croissance CVD.

### 3. Dépôt sur support lithographié

#### a. Préparation du support et dépôt électrophorétique

La croissance de nanodiamants polycristallins à partir de germes déposés par électrophorèse a été réalisée avec succès. Pour des applications en électronique, il peut être nécessaire de disposer de dépôts composés d'une structuration particulière. Il a été précédemment montré que les nanodiamants ont une meilleure affinité avec le tungstène qu'avec le silicium. Des substrats possédant une alternance de zones couvertes ou non de tungstène ont été préparés par lithographie. Le but est d'utiliser la différence d'affinité des nanodiamants, déposés par électrophorèse, sur le tungstène et sur le silicium. Par ce principe, un dépôt sélectif sur la partie recouverte de tungstène est attendu.

Le support de silicium a été recouvert, grâce à la technique de spin coating, d'un dépôt uniforme d'une composition commerciale (AZ 5214 E) comprenant une résine et un composé photo-actif. Cette composition peut être soit positive ou négative, la transition se faisant par un traitement thermique<sup>[21]</sup>. Une résine négative devient soluble dans un solvant révélateur, une fois qu'elle a été exposée à une source ultraviolette. Pour la résine négative, la partie exposée devient insoluble dans le solvant révélateur. La plaque de silicium a donc été recouverte d'une résine négative, puis a été placée sous un masque, sur lequel se trouve le motif que l'on souhaite transférer sur le silicium (figure V-3).

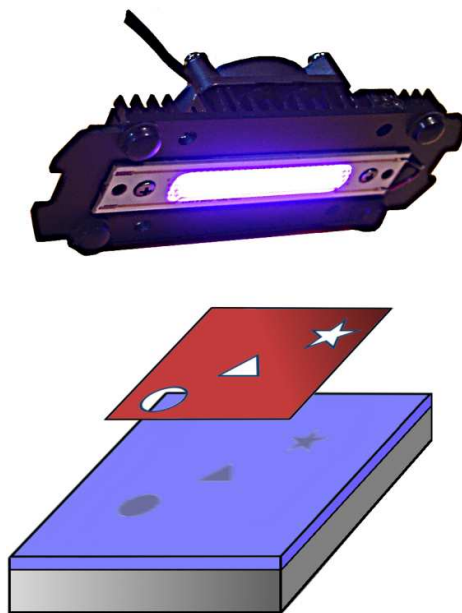


Figure V-3 : Principe de réticulation d'une résine par lithographie optique

Le masque sert à délimiter les zones qui vont ou non être exposées à l'illumination. La résine non exposée est alors dissoute dans un solvant révélateur (AZ 726 MIF) composé d'hydroxyde de tétraméthylammonium. Le silicium est alors recouvert d'un motif qui permet de « protéger » sa surface durant le dépôt PVD du tungstène, qui sera réalisé sur la totalité de la surface du support. Ainsi, une fois le tungstène déposé, la résine est dissoute à l'aide d'un traitement piranha ( $H_2O_2/H_2SO_4$  en proportion 1:3). Il en résulte une surface structurée recouverte exclusivement de silicium et de tungstène (figure V-4).

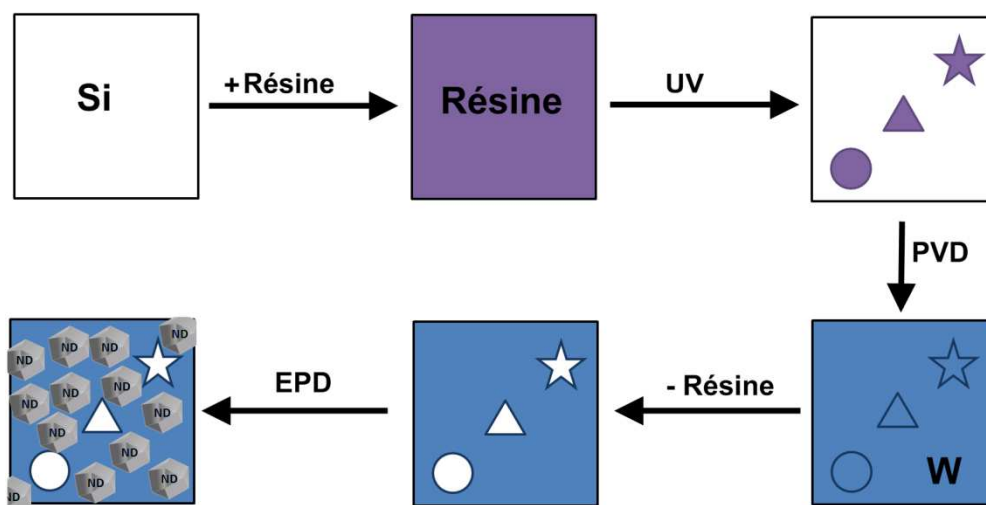


Figure V-4 : Description des différentes étapes pour la structuration par procédé lithographique d'un support de silicium par le tungstène, suivi d'un dépôt électrophorétique de nanodiamants

Le dépôt électrophorétique de nanodiamants est réalisé sous une tension constante de 2 V durant 120 minutes afin d'augmenter la densité de nanodiamants déposés. La partie du substrat recouverte de tungstène, ainsi que celle en silicium sont imagées par AFM (figure V-5).

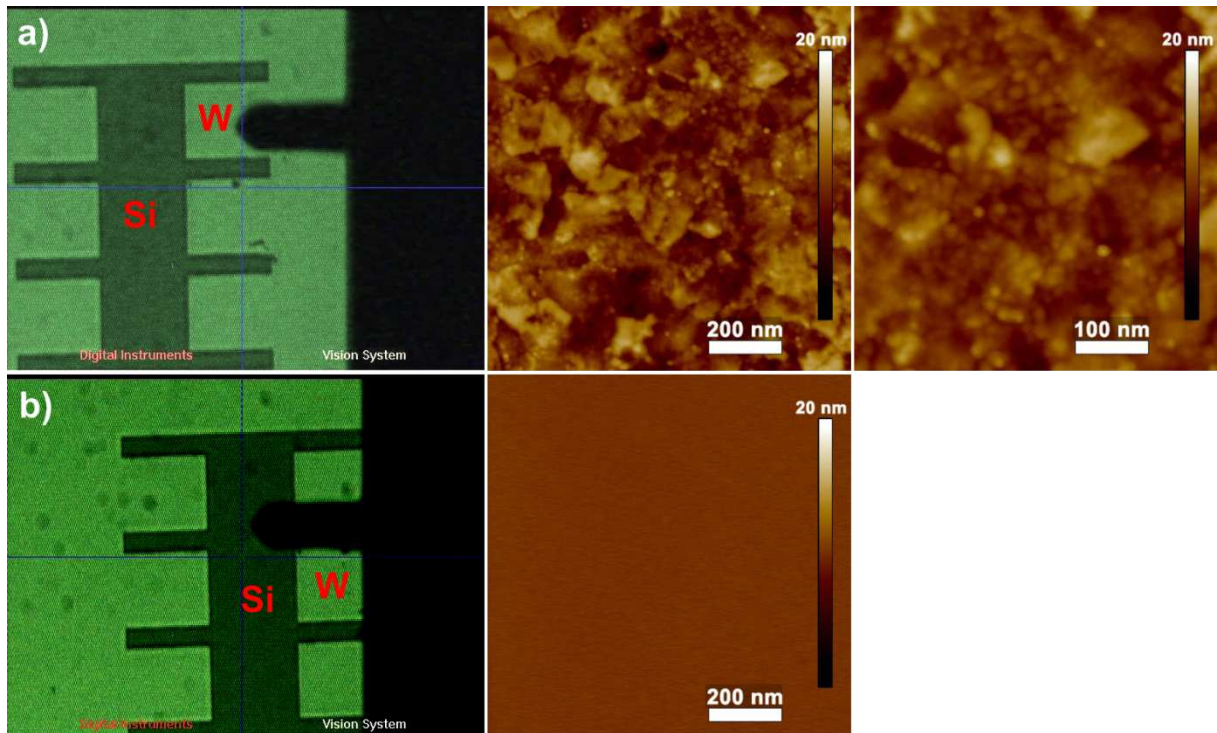


Figure V-5 : Images de la zone scannée par le levier et images AFM a) de la partie recouverte de tungstène et b) de la partie silicium, après dépôt électrophorétique de nanodiamants.

Les images AFM permettent de confirmer la présence d'un dépôt de nanoparticules de diamant sur le tungstène, tandis que la partie en silicium semble être inchangée à l'échelle des images AFM. L'hypothèse d'une meilleure affinité des nanodiamants pour le tungstène par rapport au silicium est donc confirmée.

#### b. Croissance CVD

Une croissance CVD a ensuite été réalisée à l'IAF, à partir des germes de nanodiamants obtenus par dépôt électrophorétique sur support lithographié.

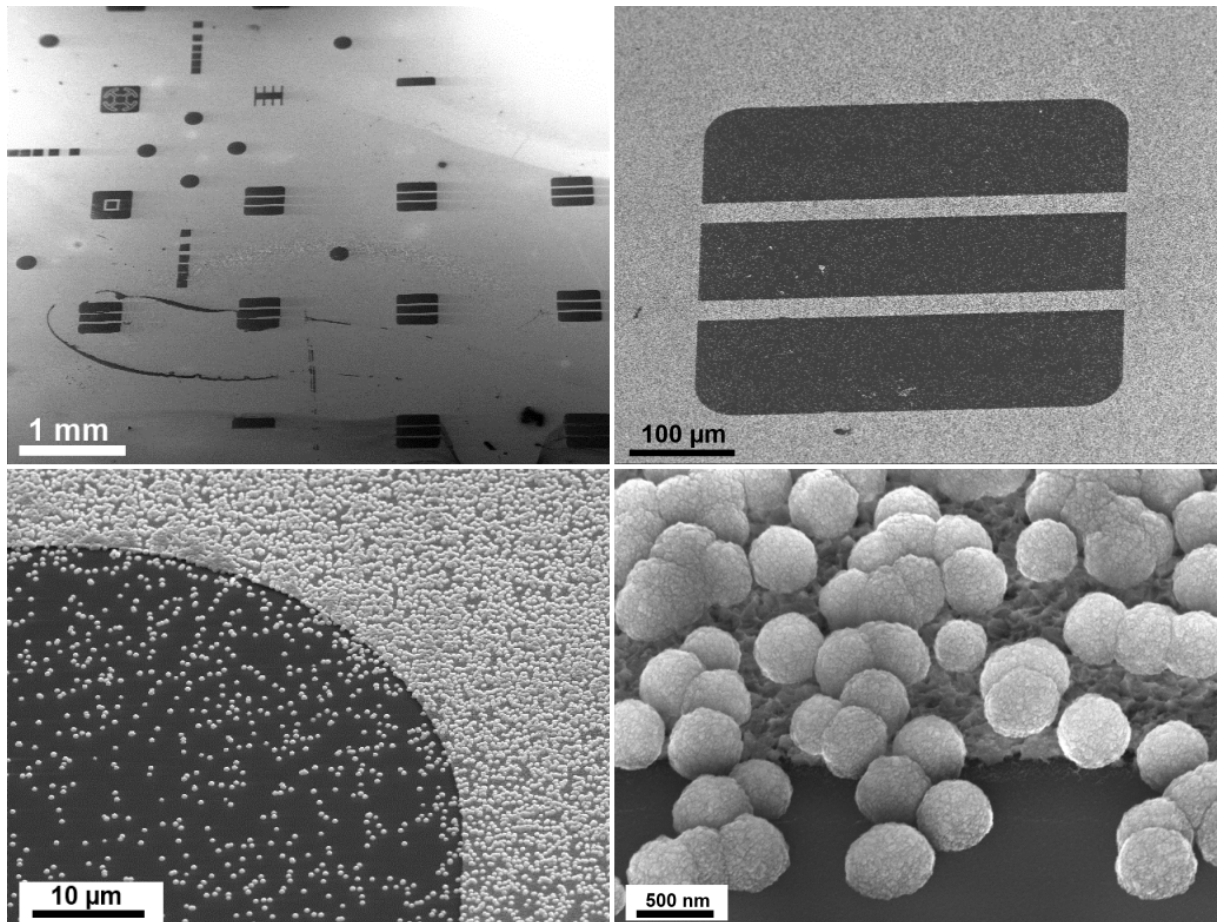
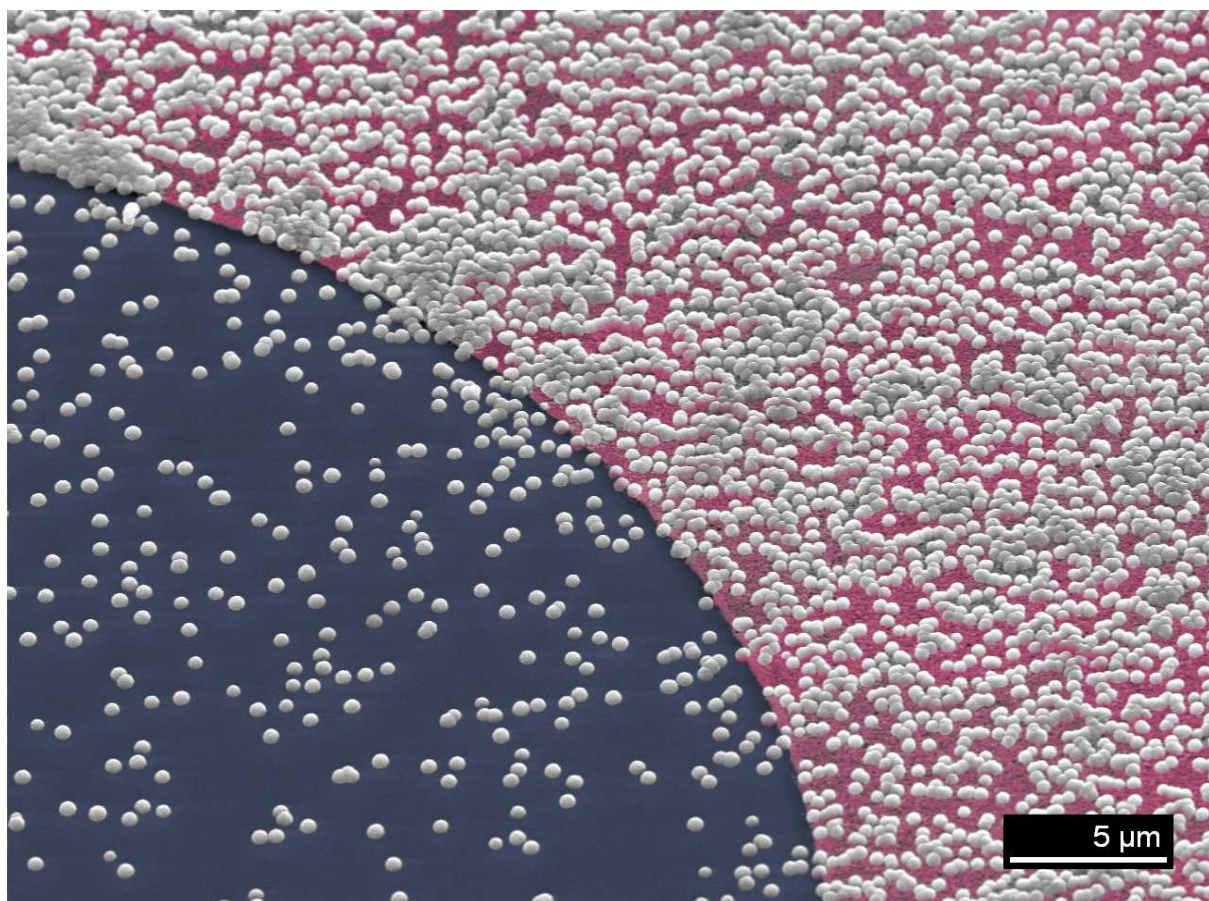


Figure V-6 : Images MEB du support de silicium lithographié après dépôt électrophorétique et croissance CVD.

Les nanodiamants après croissance CVD ont une taille régulière d'environ 500 nm. Des nanoparticules de diamants ont été déposées sur la totalité de la surface du support, malgré la faible affinité de celles-ci avec le silicium. Cependant, une différence de densité du dépôt apparaît clairement entre les zones initialement recouvertes ou non de tungstène. La forte croissance nécessaire à l'obtention d'un début de coalescence des nanoparticules, témoigne du faible taux de couverture des germes de nanodiamants. La figure V-7 permet de bien distinguer les zones recouvertes de silicium (bleu), de celles recouvertes de tungstène (rose).



*Figure V-7 : Image MEB colorisée permettant de différencier le silicium (bleu), le tungstène (rose) et les nanodiamants (blanc)*

Les conditions de dépôt électrophorétique doivent être optimisées à ce support, afin d'augmenter la densité de nanodiamants déposés.

Au vu de la figure V-8 ci-dessous, la conduction de la surface ne semble pas être le facteur exclusif pour l'obtention d'un dépôt sélectif.



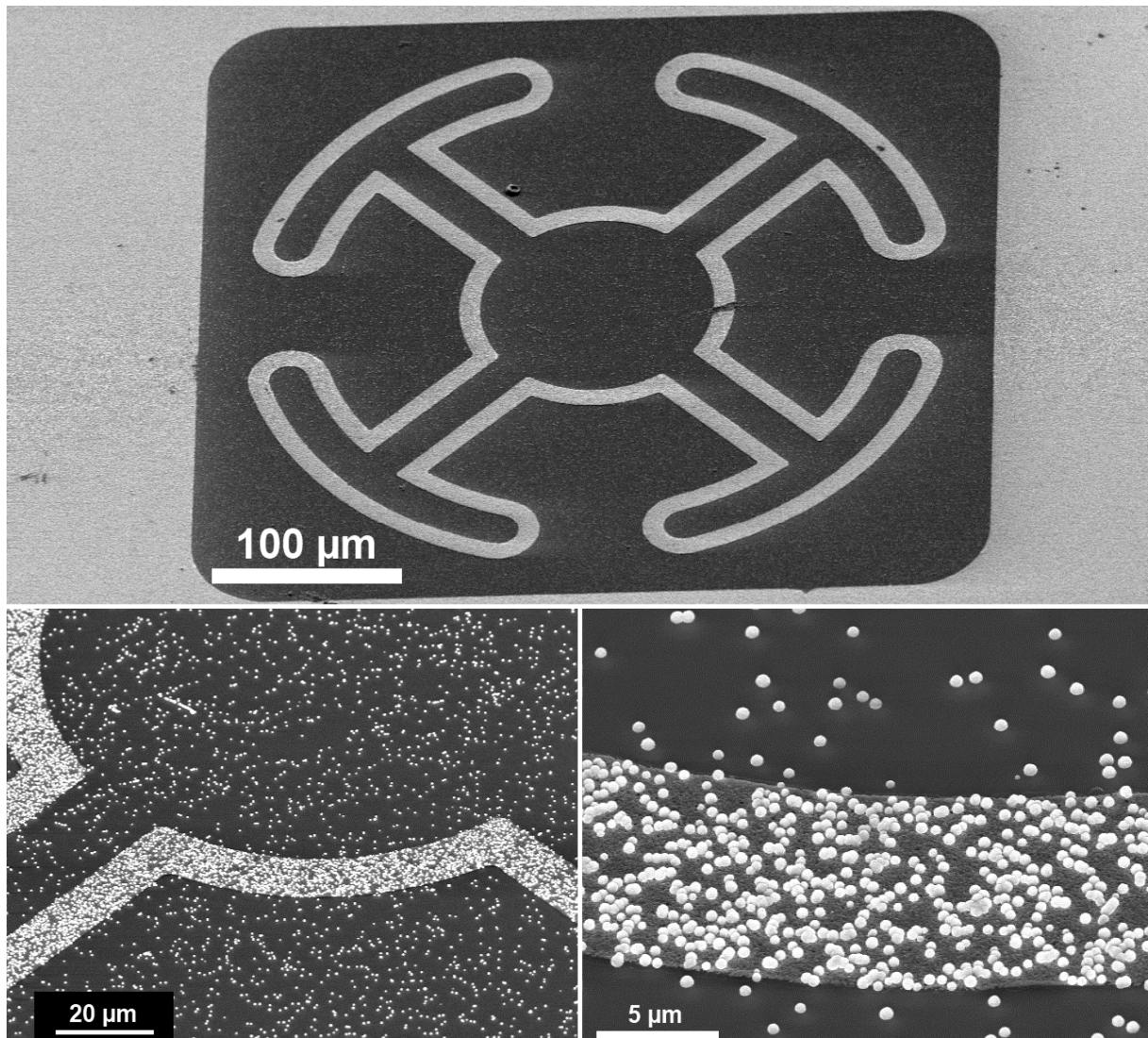


Figure V-8 : Images MEB d'une zone recouverte de tungstène et isolée du reste du dépôt

Le support de silicium est recouvert d'une couche continue de tungstène, dans laquelle se trouvent des motifs en silicium. Cette configuration a été choisie afin de permettre une circulation du courant sur toute la surface du dépôt lithographié. Ainsi, la différence de densité de courant attendue entre le silicium et le tungstène permettrait d'attirer sélectivement les nanodiamants sur le tungstène. Cependant, la figure V-8 montre une partie recouverte de tungstène mais isolée du reste du dépôt, ce qui ne lui permet pas d'avoir la même densité de courant que le reste du dépôt de tungstène. Néanmoins, la densité du dépôt de nanoparticules sur le tungstène est tout de même différente de celle sur le silicium voisin. Cette observation semble confirmer une meilleure affinité des nanodiamants pour le tungstène, l'application d'une tension servant uniquement à

approcher les nanoparticules du support, dont l'adhésion se fera sélectivement en fonction du matériau avec lequel il entre en contact.

Au travers de ces observations, il ressort que le rôle principal de l'application d'un potentiel entre le substrat et une électrode est de permettre l'approche contrôlée des nanodiamants vers le support. Le taux de couverture est régi par les conditions de dépôt, cependant celui-ci peut être sous évalué dans le cas d'une mauvaise adhésion des particules sur la surface. L'adhésion des particules au support semble être déterminée par l'affinité électrostatique entre la surface des nanodiamants et celle du support.

## B. Optique non linéaire

### 1. Introduction sur l'optique non-linéaire

L'invention du laser en 1960 par Maiman *et al.*<sup>[22]</sup> constitue le point de départ pour l'étude de matériaux aux propriétés non linéaires. Les lasers sont en effet les seules sources lumineuses disposant d'une énergie suffisante pour provoquer une réponse non linéaire dans certains milieux.

Une onde lumineuse est une onde électromagnétique, composée d'une onde électrique ( $\vec{E}$ ) et d'une onde magnétique ( $\vec{B}$ ), toutes deux oscillant à la même fréquence<sup>[23]</sup>. Lorsqu'une onde lumineuse rencontre ou traverse un matériau, celui-ci peut modifier l'onde électrique en formant un champ de polarisation ( $\vec{P}$ ). Les sources lumineuses conventionnelles possèdent un champ électromagnétique faible, l'amplitude de la polarisation est alors proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué. Ceci constitue l'optique linéaire classique, dépendante des phénomènes d'absorption et de réfraction. Lorsqu'une onde lumineuse de grande intensité comme celle délivrée par un laser impulsif traverse un milieu, la polarisation induite n'est plus directement proportionnelle au champ appliqué. On parle alors de phénomène d'optique non linéaire (*Cours « Optique non linéaire », extrait de « Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, EDP Sciences », J-Y. Courtois, 2002*). Ce phénomène peut être exploité afin de diminuer la transmission d'une onde à une certaine longueur d'onde, on parle alors de limitation optique. La limitation optique a pour intérêt la protection, que ce soit pour des systèmes optronique ou pour l'œil.

## 2. La limitation optique

Actuellement, il existe quatre différentes techniques pour la protection de systèmes optiques<sup>[23]</sup> :

- Le volet mécanique : ce système est basé sur l'obstruction du trajet optique par une pièce mécanique ou un filtre. Le principal inconvénient de ce système est le temps nécessaire (supérieur à la milliseconde) au déplacement de la pièce ou du filtre. Ce système, de par son délai de réponse, est inefficace contre les lasers impulsionnels.

- Les filtres interférentiels : les propriétés de réflexion, de modulation de l'indice de réfraction et d'absorption de ces filtres sont limitées à une valeur fixe de la longueur d'onde. Ces filtres ont un intérêt contre les lasers impulsionnels ou continus, dans la limite de la compatibilité entre les longueurs d'onde du laser et du filtre.

- Les limiteurs optiques actifs : ces dispositifs composés de cristaux liquides, se servent de l'application d'une tension pour activer l'orientation des cristaux liquides, afin de permettre le blocage de la source lumineuse incidente. Le temps de réponse nécessaire à l'orientation des molécules est de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Selon le type de laser employé, ce délai peut à nouveau constituer une limitation pour ce système.

- Les limiteurs passifs ou « auto-activés » : ce système utilise l'impulsion laser, pour initier l'activation. Le déclenchement est instantané et dépend de la puissance de l'onde lumineuse incidente et donc de celle du laser.

L'utilisation de matériaux tels que les nanodiamants s'inscrit dans ce principe de limiteurs passifs.

Les différents phénomènes qui peuvent être à l'origine de la limitation non linéaire sont l'absorption, la réfraction ou la diffusion non linéaire (figure V-9).

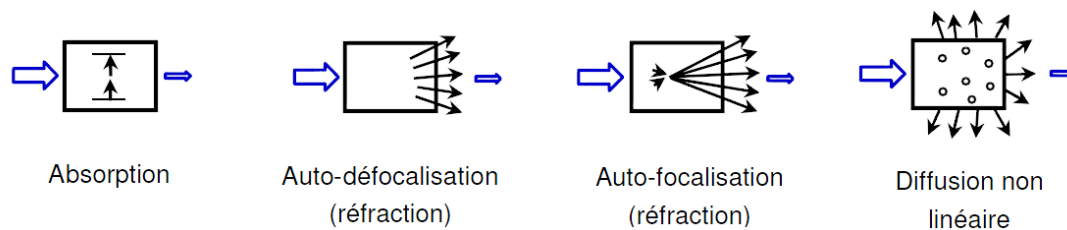


Figure V-9 : mécanismes de limitation optique<sup>[23]</sup>

L'absorption multiphotonique correspond à l'excitation d'une molécule par l'accumulation de l'énergie fournie par plusieurs photons et plus généralement de deux. Ainsi, dans le cas d'une absorption à deux photons, l'absorption d'un photon permet la promotion d'un atome de l'état fondamental à un premier état d'excitation (dit état virtuel), puis l'absorption du second photon permet la promotion instantanée à un deuxième état d'excitation (état final). Ce phénomène étant instantané, son utilisation pour la limitation optique a un très fort intérêt, surtout dans le cas des lasers impulsionsnels. Les matériaux permettant ce type d'absorption à deux photons sont des molécules planes, conjuguées et aromatiques, dont les porphyrines.

La réfraction est liée à une modification de l'indice de réfraction du matériau. Ainsi, il peut se comporter comme une lentille convergente ou divergente. La propriété de certains matériaux à disposer d'un indice de réfraction qui varie de manière linéaire avec la fluence du laser est appelé l'effet Kerr. Ce phénomène de « biréfringence artificielle » est instantané et lié à l'action d'un champ électrique sur des matériaux initialement non biréfringents. L'indice de réfraction peut également être modifié par l'échauffement local généré par le laser, qui induit une modification de la viscosité du milieu et de fait, de l'indice de réfraction<sup>[24]</sup>. La formation de cette lentille est directement liée au temps de relaxation moléculaire (picoseconde) et au changement de densité acoustique du fluide (nanoseconde). Ce phénomène de lentille thermique est cumulatif et disparaît par dissipation thermique.

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la diffusion. Le passage d'un faisceau laser dans une solution peut induire un changement de phase, avec la formation de microbulles qui peuvent ou non coalescer pour en former une plus grande<sup>[25]</sup>. Ces bulles vont être à l'origine de la diffusion du rayonnement incident. Dans le cas de suspension de nanoparticules, les microbulles peuvent être générées par transfert thermique des particules vers le solvant. Dans le cas des lasers impulsionsnels générant des impulsions

inférieures à 20 ns, le mécanisme de diffusion est le plus souvent associé à la sublimation des nanoparticules sous faisceau laser<sup>[26-28]</sup>.

### 3. Mesures de limitation optique

#### a. Généralités

Un matériau possédant des propriétés optiques non-linéaires, est efficace en limitation optique lorsqu'il permet l'atténuation non-linéaire de la transmission d'un faisceau laser incident. Ceci peut être réalisé par des mécanismes d'absorption et/ou de diffusion de l'onde incidente. Ainsi, on peut écrire la relation suivante en termes de sections efficaces:

$$\sigma_{EXTINCTION} = \sigma_{ABSORPTION} + \sigma_{DIFFUSION}$$

La valeur de la transmission et celle de la diffusion peuvent être mesurées sur deux bancs optiques distincts : l'un constitué d'un récepteur fixe et situé dans le trajet du faisceau laser, l'autre disposant d'un récepteur mobile permettant la mesure des rayonnements diffusés sous différents angles. Les résultats expérimentaux en limitation optique sont fortement dépendants de la configuration du banc optique employé. Afin de permettre la comparaison des travaux de différentes équipes de recherche étudiant les mêmes objets, une norme, le protocole RSG19 définissant un banc expérimental spécifique, a été créée par l'OTAN. Ce dispositif expérimental est appelé *Banc RSG19*, ou *Banc OTAN*. Le banc *OTAN* simule les conditions d'une agression laser, ce qui permet de comparer les limiteurs testés aux valeurs des EMP (Exposition Maximale Permise) et de juger leur performance pour la protection de l'œil. A titre d'exemple, l'EMP pour l'œil humain est de 0,5  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ .

Quelle que soit la mesure effectuée, le laser utilisé est un laser impulsionnel Nd : YAG émettant en mode fondamental à 1064nm ainsi qu'en mode doublé en fréquence à 532nm. La largeur des impulsions (FWHM) est de l'ordre de 4ns à une fréquence de 1 Hz. L'énergie maximale par impulsion est de 600mJ à 1064nm et de 400mJ à 532nm.

b. Mesures de transmission non-linéaire

La mesure des propriétés non linéaires des suspensions de nanodiamants en transmission a été réalisée à l'aide d'un banc OTAN (figure V-10).

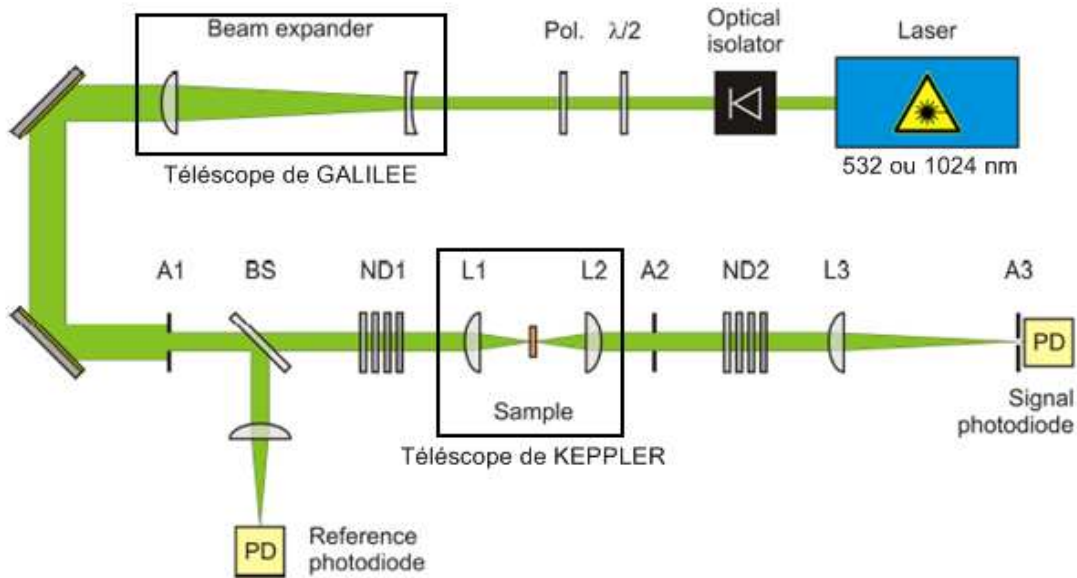


Figure V-10 : Banc OTAN pour l'étude des propriétés de limitation optique en transmission non-linéaire

L'onde électromagnétique, polarisée horizontalement, est initialement agrandie au moyen d'un télescope de Galilée, formé d'une lentille à focale négative et d'une lentille à focale positive. Il en résulte des ondes planes en conditions de champ lointain. Le faisceau est ensuite réduit à un diamètre de 12mm au moyen du diaphragme A1. En amont de la lentille L1, une partie du faisceau laser incident est prélevée par une lame séparatrice et envoyée sur la photodiode de référence. Ce prélèvement d'une partie de l'impulsion laser permet la mesure de l'énergie incidente. Le faisceau laser est ensuite focalisé dans l'échantillon par le doublet achromatique L1 de distance focale  $f=60$  mm. La suspension de nanodiamants est placée au point focal du télescope de Kepler constitué des lentilles L1 et L2 ( $f=100$ mm). Le rayon de la tache focale est de  $4\mu\text{m}$  à 532nm et  $8\mu\text{m}$  à 1064nm. Le doublet L2 ( $f=100$ mm) associé au diaphragme  $A2=20$ mm (ouverture  $f/5$ ) collimate le faisceau transmis par l'échantillon. La lentille L3 de focale  $f=400$  mm refocalise le faisceau laser sur la photodiode de détection au travers du diaphragme A3 de  $600\mu\text{m}$  de diamètre. L'ouverture du diaphragme de sortie A2 simule

la valeur maximale de l'ouverture de la pupille chez un observateur jeune, en vision nocturne. La lentille L3 et la photodiode constituent un "pseudo-oeil". La pupille est matérialisée par un diaphragme intermédiaire, coïncidant avec la pupille de sortie du système optique. La lentille L3 joue le rôle du cristallin, focalisant l'énergie laser sur la photodiode, assimilée à la rétine. Il est à souligner que ce système ne simule pas l'oeil, mais mesure l'énergie transmise dans un cône d'ouverture 1,5 mrad délimité par le diaphragme A3, qui correspond à l'énergie focalisable sur la rétine.

c. Mesures de diffusion

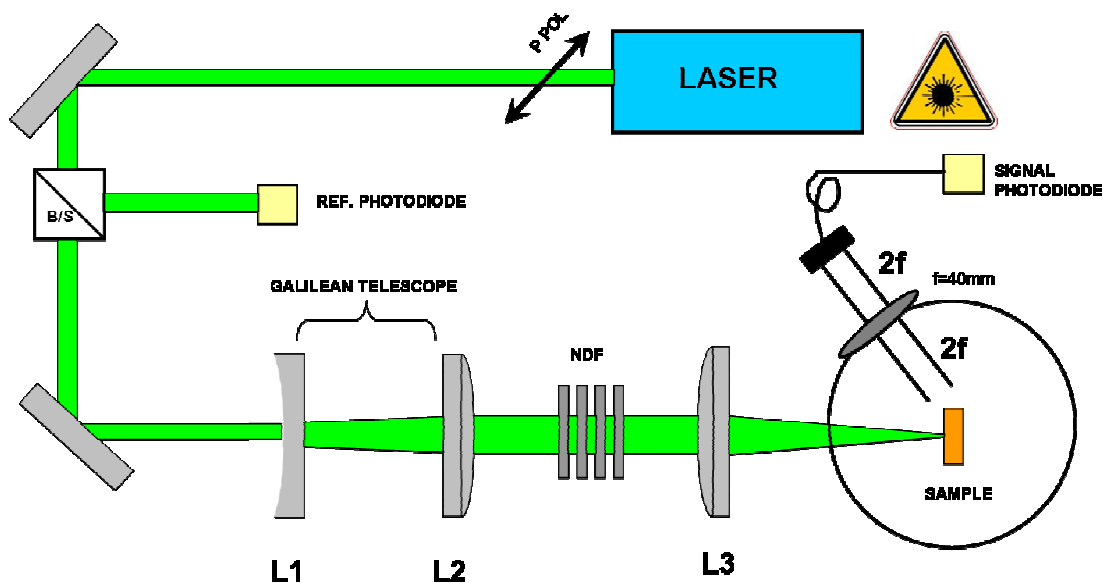


Figure V-11 : Banc pour l'étude des propriétés de limitation optique en diffusion

Le banc de diffusion est similaire à celui utilisé pour les mesures de transmission, mais il n'existe pas de norme OTAN pour les mesures en diffusion. Ce type de mesure est peu courant et la configuration du banc présenté ci-dessus (figure V-11) a été optimisée à l'ISL.

Comme dans le cas des mesures de transmission, l'onde électromagnétique émise par le laser, polarisée horizontalement, est agrandie d'un facteur 6,25 par un télescope de Galilée. Celui-ci est constitué d'une lentille à focale négative L1 de focale  $f=60$  mm et d'une lentille à focale positive L2 de focale  $f=375$  mm. Le faisceau agrandi est ensuite focalisé par une lentille plan-convexe L3 de focale  $f=200$  mm. L'échantillon est situé au

point focal de la lentille L3 et le rayon de la tache focale est de  $30\ \mu\text{m}$  à  $532\ \text{nm}$ . Le signal diffusé par l'échantillon est recueilli par une photodiode placée sur un système rotatif. Ce système permet la mesure de la distribution angulaire de la diffusion entre  $20^\circ$  et  $155^\circ$ . Les signaux enregistrés entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$  correspondent au « *forward-scattering* » (ou diffusion avant) et ceux dans la tranche de  $90^\circ$  à  $155^\circ$  au « *backscattering* » (ou rétrodiffusion).

#### 4. Etude des propriétés des nanodiamants en limitation optique

##### a. Nanodiamants

Une suspension à  $1\ \text{g/L}$  est placée durant  $1\ \text{h}$  dans un bac à ultrasons puis laissée pendant  $24\ \text{h}$  pour sédimentation. La concentration de la suspension résiduelle estimée par pesée, est de  $0,18\ \text{g/L}$ . Afin de juger de l'efficacité de la suspension de nanodiamants comme limiteur optique, les valeurs de transmission non-linéaire sont comparées à celles de références : les fullerènes  $\text{C}_{60}$  et les nanoparticules d'argent. Les fullerènes étaient longtemps considérés comme la meilleure référence de limiteur optique, ils sont actuellement remplacés par les nanoparticules d'argent<sup>[29, 30]</sup>. La courbe de transmission présentée sur la figure V-12 a été réalisée à une longueur d'onde d'émission du laser de  $1024\ \text{nm}$ .

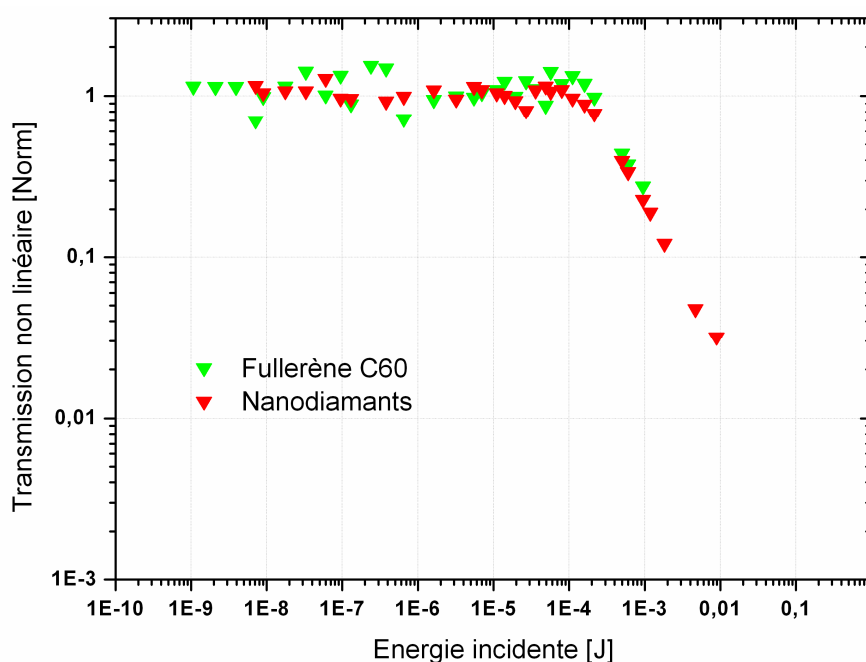


Figure V-12 : Transmission non linéaire en fonction de l'énergie incidente du laser à  $1064\ \text{nm}$  pour les nanodiamants et les fullerènes (matériau de référence)



La courbe de transmission non linéaire ci-dessus montre le potentiel intéressant des nanoparticules de diamant comme limiteur optique, avec une extinction du signal transmis lorsque l'intensité du laser augmente. La valeur de l'intensité du signal incident nécessaire à l'obtention d'une réponse non linéaire des nanodiamants est du même ordre de grandeur que pour le C<sub>60</sub> ( $\approx 100 \mu\text{J}$ ). Les nanoparticules d'argent répondent plus rapidement, mais la pente du signal d'extinction est plus faible que pour les nanodiamants, ce qui se traduit par une différence de seulement 1% du signal transmis à une énergie de 10 000  $\mu\text{J}$ . A cette valeur d'énergie du faisceau incident, les C<sub>60</sub> ne sont plus assez efficaces et les valeurs d'extinction n'ont pu être mesurées au-delà de 1 000  $\mu\text{J}$ , afin de ne pas endommager le détecteur. Ceci nous renseigne sur l'excellente stabilité des nanodiamants, malgré une forte sollicitation de l'onde électromagnétique.

L'étude comprend également des mesures de diffusion sur les différents échantillons (Figure V-13).

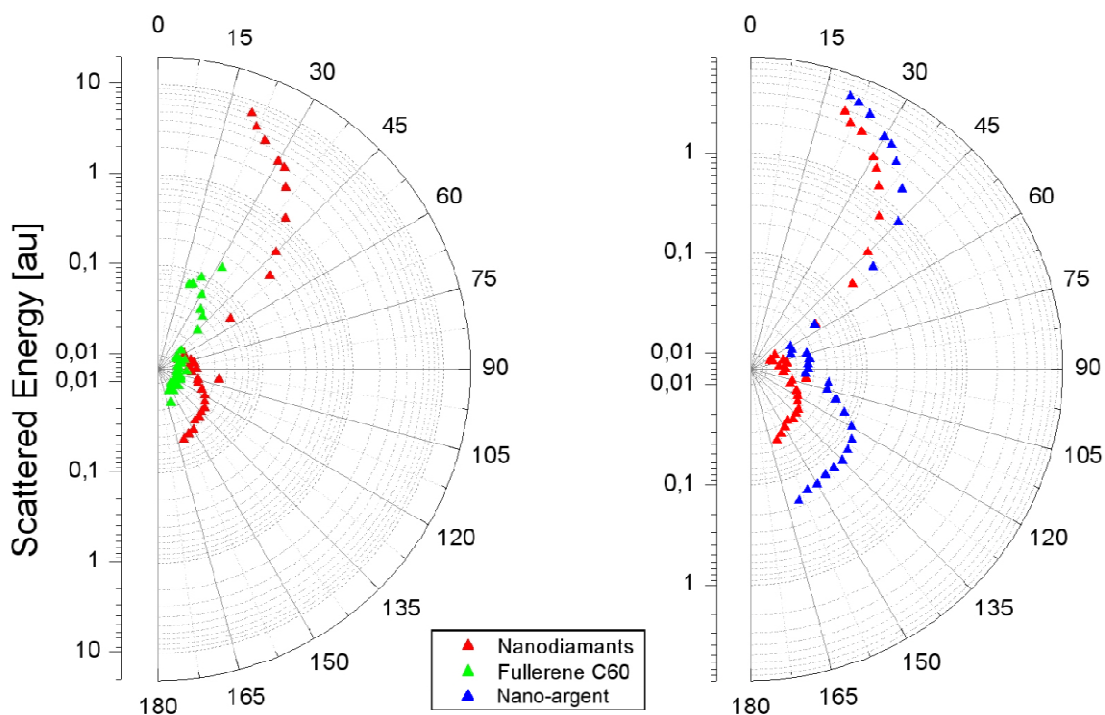


Figure V-13 : Distribution angulaire de la diffusion pour les nanodiamants et les matériaux de référence à 280  $\mu\text{J}$

Les nanodiamants, contrairement aux  $C_{60}$ , ont des propriétés intéressantes en diffusion. En effet, en plus de la diffusion avant, une partie du signal est également rétrodiffusée, propriété d'autant plus intéressante dans le cas de la protection et de la limitation optique. Les nanodiamants étant considérés comme de très bons dissipateurs thermiques, l'échauffement provoqué par le pulse laser est de ce fait rapidement transféré au solvant. La différence de température du solvant autour des « points chauds » générés par les nanoparticules de diamant, modifie l'indice de réfraction du milieu, ce qui conduit au phénomène de réfraction. Les nanoparticules d'argent montrent de meilleures performances de diffusion. Il n'est pas étonnant d'observer de meilleurs résultats avec des particules métalliques si l'on tient compte de leurs propriétés optiques et électroniques. En effet, ces dernières présentent un indice de réfraction complexe avec une partie réelle inférieure à 1 et une partie imaginaire (absorption) importante (typiquement 2,5 à 3). Par conséquent, les particules nanométriques se comportent comme des diffuseurs idéaux.

#### *b. Nanodiamants fonctionnalisés*

Les résultats obtenus pour les nanoparticules d'argent et de diamant pour les mesures de transmission non linéaire et de diffusion, montrent un intérêt certain du diamant en limitation optique. L'extinction du signal par l'argent semble être particulièrement influencée par le phénomène de diffusion, tandis que pour le diamant, il semble y avoir contribution des phénomènes d'absorption et de diffusion.

Les résultats encourageants obtenus pour les suspensions de nanodiamants permettent de penser que leurs propriétés peuvent être améliorées et que l'utilisation de suspensions de nanoparticules fonctionnalisées permettrait d'augmenter leur réponse non linéaire. Afin d'améliorer les propriétés de limitation optique de nanotubes de carbones, Mhuirheartaigh *et al.* ont procédé au greffage de porphyrines en surface. [31]. La porphyrine TPP (tétraphényle porphyrine), qui a également été greffée sur les nanodiamants, a montré une nette amélioration des propriétés de limitation optique des nanotubes. Les porphyrines sont connues pour être des molécules avec des propriétés d'absorption à deux photons<sup>[32-35]</sup>. L'absorption à deux photons, également appelée absorption saturable inverse ou absorption d'état excité<sup>[36, 37]</sup> est décrite par les

transitions  $\sigma_0$  et  $\sigma_{ex}$ , permettant d'atteindre respectivement l'état virtuel et l'état final d'excitation (figure V-14).

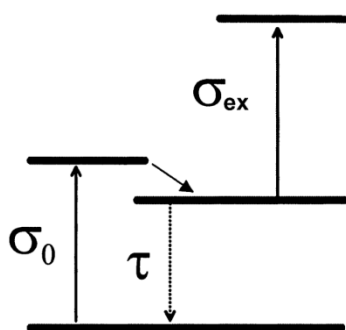


Figure V-14 : Schéma représentant l'absorption à deux photons

Afin d'avoir un effet d'absorption non linéaire maximum, il faut que la différence ( $\sigma_{ex}-\sigma_0$ ) soit la plus grande possible et que la durée de vie de l'état excité soit supérieure à la durée du pulse laser (4ns dans notre cas). Lorsque ces conditions sont réunies, le matériau permet une diminution de la fluence<sup>[38]</sup>.

Les propriétés des porphyrines cumulées à celles intrinsèques aux nanodiamants, permettent d'envisager une amélioration des propriétés en limitation optique, lorsque ceux-ci forment un seul et même complexe. De plus, le greffage des porphyrines en surface des nanodiamants permet d'éviter ou de limiter le phénomène d'empilement (stacking), qui joue en défaveur de leurs propriétés en optique non linéaire<sup>[38]</sup>.

Ainsi, des suspensions de nanodiamants fonctionnalisés avec des porphyrines ont été étudiées. Les matériaux sélectionnés sont les nanodiamants fonctionnalisés avec la 4,4',4'',4'''-(porphyrine-5,10,15,20-tétrayl)tétrakis acide benzoïque (porphyrine COOH) et la 5-(4-aminophényle)-10,15,20 triphénylporphyrine (porphyrine NH<sub>2</sub>) présentés dans le chapitre II (figure V-15). La porphyrine H<sub>2</sub>TPP qui a été modifiée en porphyrine NH<sub>2</sub> en vue de la fonctionnalisation des nanodiamants, a déjà été envisagée comme matériau intéressant en optique non linéaire<sup>[31]</sup>.

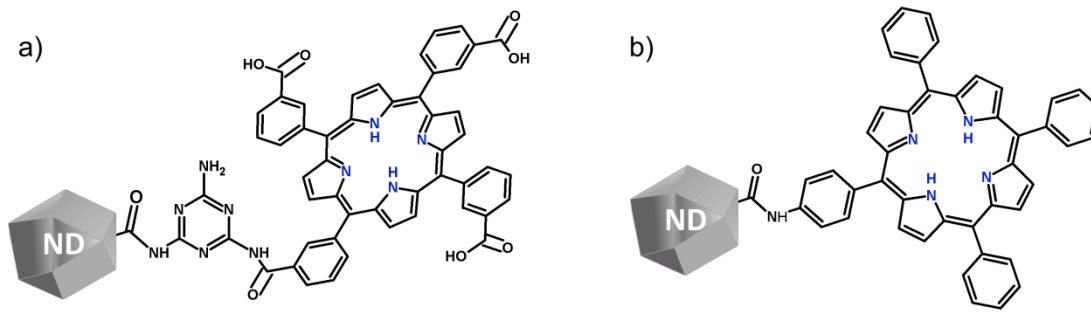


Figure V-15 : Nanodiamants fonctionnalisés avec a) Porphyrine COOH et b) Porphyrine NH<sub>2</sub>

Trois suspensions sont préparées dans du Diméthyl sulfoxyde (DMSO), l'une contenant les nanodiamants non fonctionnalisés et les deux autres avec les nanodiamants fonctionnalisés. Les quantités de nanodiamants fonctionnalisés étant faibles, la concentration n'est pas connue. Cependant, nous avons fixé le paramètre de transmission afin de pouvoir comparer les réponses non linéaires des différents échantillons. Pour ce faire, un spectre UV-Visible est réalisé entre 400 et 1100 nm et la concentration des différents échantillons est ajustée afin d'obtenir 70% de transmission moyenne sur l'étendue du spectre. Les spectres de transmission sont présentés sur la figure V-16.

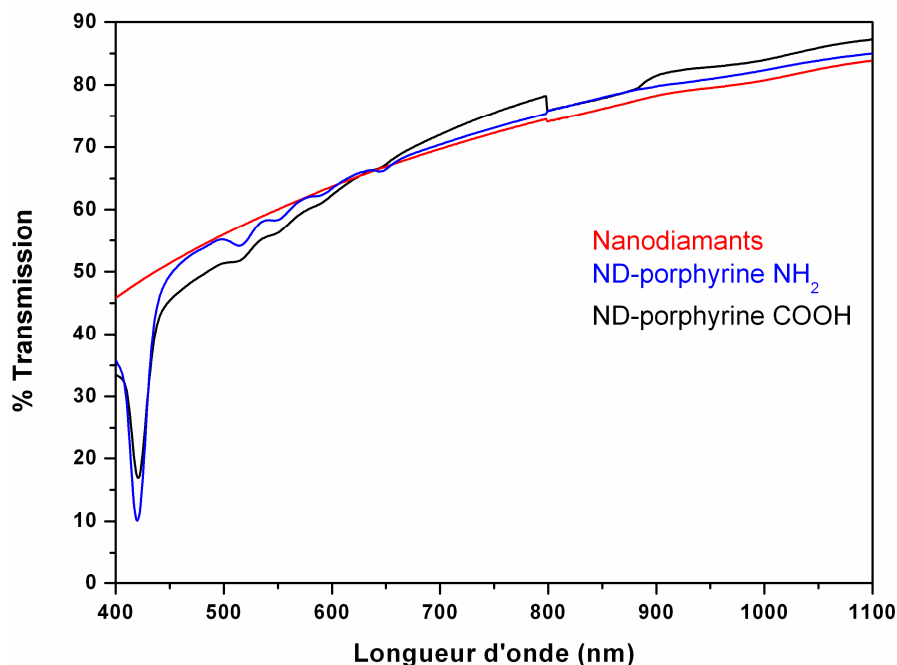


Figure V-16 : Spectre de transmission UV-visible de suspensions de nanodiamants fonctionnalisés avec des porphyrines

Le spectre UV-visible des nanodiamants montre une faible absorption sur la gamme de 400 à 1100 nm, ce qui permet d'envisager ces suspensions comme filtres transparents à la lumière, mais opaques aux agressions laser. Les nanodiamants modifiés présentent les bandes d'absorption caractéristiques des porphyrines greffées, dont une importante vers 420 nm correspondant à la bande de Soret.

La transmission non linéaire pour ces échantillons a été mesurée sur le banc OTAN (figure V-17).

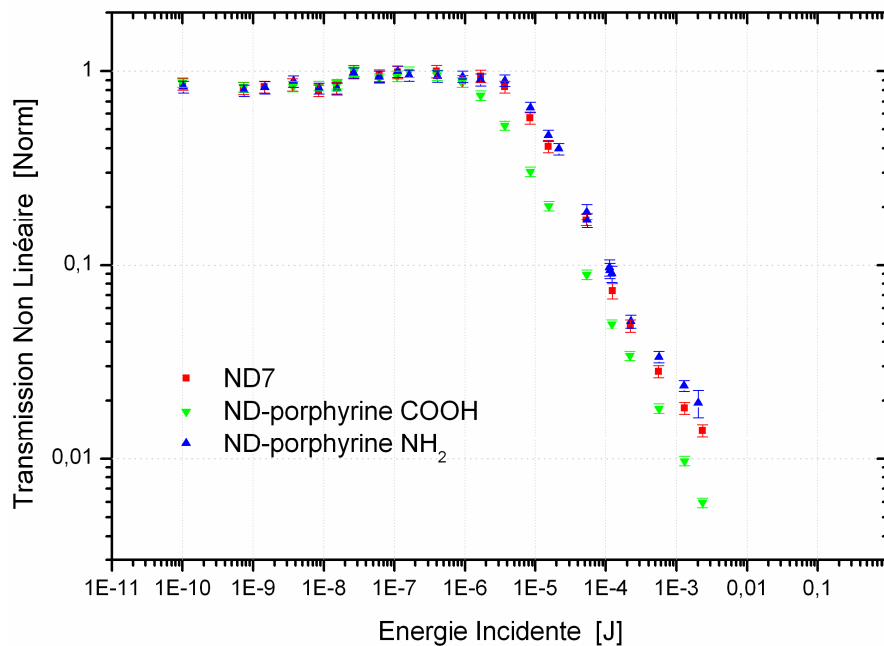


Figure V-17 : Transmission non linéaire en fonction de l'énergie incidente du laser à 532 nm pour les nanodiamants fonctionnalisés avec des porphyrines

La fonctionnalisation des nanodiamants par des porphyrines a un effet non négligeable en optique non linéaire. En effet, la courbe de transmission montre un comportement fortement amélioré des nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine COOH, par rapport aux nanodiamants seuls. Afin de pouvoir juger au mieux de l'efficacité de ces nanodiamants fonctionnalisés par rapport à la référence actuelle (nanoparticules d'argent), les valeurs de transmission en fonction de différentes énergies incidentes de ces matériaux ont été reportées dans le tableau V-1.

Energie incidente (J)	%T ND-porph COOH	%T nano-Argent [30]
$1 \times 10^{-5}$	27%	38%
$5 \times 10^{-5}$	9%	15%
$1 \times 10^{-4}$	6%	9%
$5 \times 10^{-4}$	2%	3%
$1 \times 10^{-3}$	1%	2%

Tableau V-1 : Valeurs de transmission pour les nanodiamants fonctionnalisés et les nanoparticules d'argent de référence

Les valeurs ci-dessus indiquent que l'effet de limiteur optique est atteint plus rapidement, c'est-à-dire à partir d'une sollicitation électromagnétique plus faible, avec les nanodiamants fonctionnalisés qu'avec les nanoparticules d'argent.

Les nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine  $\text{NH}_2$  ne présentent quand à eux pas de modification particulière du signal de transmission. Il semblerait même que l'effet limiteur optique des nanodiamants soit amoindri avec cette fonctionnalisation. Ces observations renseignent sur l'importance du choix de la molécule greffée à la surface des nanodiamants par rapport à la réponse non linéaire.

Afin de comprendre le phénomène agissant sur l'extinction du signal transmis, des mesures de diffusion ont été réalisées sur les différentes suspensions (figure V-18).

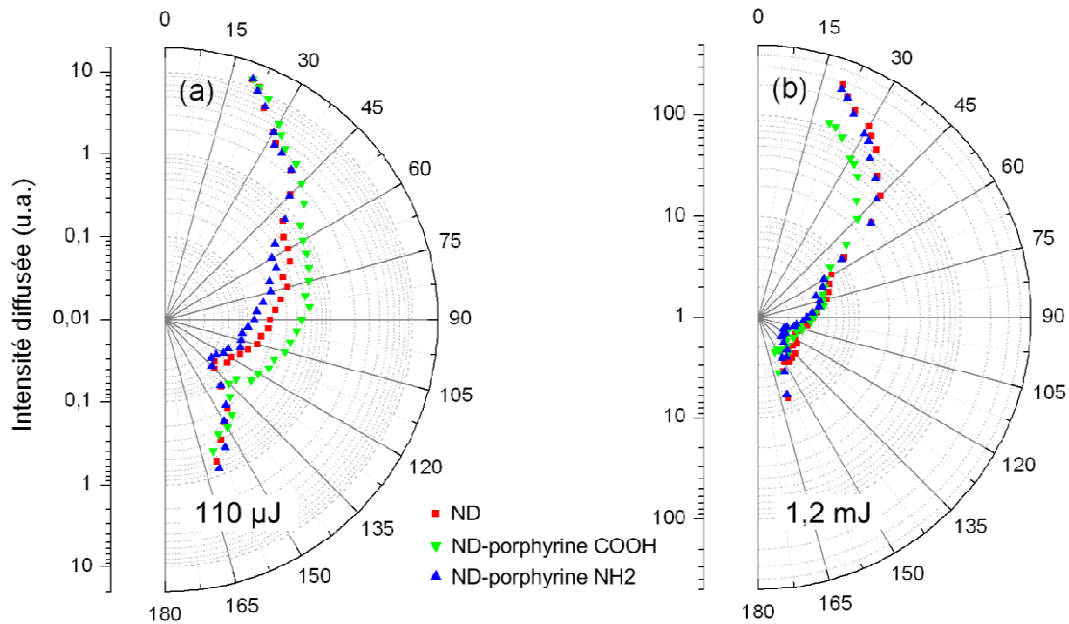


Figure V-18 : Distribution angulaire de la diffusion pour les nanodiamants fonctionnalisés pour des énergies incidentes de a) 110  $\mu\text{J}$  et b) 1,2 mJ

Pour les mesures réalisées à une énergie incidente de 110  $\mu\text{J}$ , la diffusion mesurée pour des angles de 20 à 45° est identique, quelque soit la suspension étudiée. Pour des angles supérieurs à 45°, il apparaît que les nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine COOH, diffusent davantage. Ces observations sont intéressantes, car ces matériaux ont une meilleure rétrodiffusion que les nanodiamants non fonctionnalisés, propriété très recherchée en limitation optique, car elle permet à une partie du faisceau d'être renvoyée vers l'émetteur. Les nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine NH<sub>2</sub> ont une diffusion proche de celle des nanodiamants, bien que moins importante entre 60 et 110°.

Les résultats de diffusion obtenus à 1,2 mJ montrent une tendance inverse, les nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine COOH étant moins efficaces, surtout entre 20 et 60°. Pour cette valeur d'énergie incidente, la rétrodiffusion est très faible, quel que soit l'échantillon considéré.

Les résultats de diffusion obtenus pour les différentes énergies incidentes semblent indiquer que ce phénomène est fortement dépendant de l'énergie du faisceau. En effet, la valeur de l'extinction du signal est la résultante de l'absorption non linéaire du matériau et de sa diffusion. Pour les valeurs élevées d'énergie incidente, la diffusion diminue, c'est donc une absorption non linéaire importante qui permet l'extinction du signal. Il semblerait que pour les nanodiamants, fonctionnalisés ou non, la propriété

prépondérante pour la limitation optique est l'absorption non linéaire du matériau. A partir de ces observations, on peut en déduire que la porphyrine COOH est plus active dans le mécanisme d'absorption non linéaire que la porphyrine NH<sub>2</sub>. La principale différence entre ces deux porphyrines réside au niveau des groupements acides carboxyliques situés sur le pourtour de la porphyrine COOH, ayant des propriétés d'accepteurs d'électrons. L'introduction de groupements électro-attracteurs ou électro-donneurs permet d'augmenter l'absorption à deux photons de molécules aux propriétés non linéaires<sup>[39, 40]</sup>. Les propriétés non linéaires des nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine COOH pourrait provenir de l'influence des groupements électro-attracteurs situés sur le pourtour du cycle porphyrinique.

Pour une même valeur d'énergie incidente (3 mJ), les résultats de transmission non linéaire montrent que les nanodiamants permettent une meilleure atténuation ( $6 \times 10^{-3}$ ), que les nanoparticules d'argent décrites par Dengler & al. ( $8 \times 10^{-3}$ )<sup>[30]</sup>. L'intérêt de ce résultat est d'autant plus important, que les nanoparticules d'argent sont actuellement considérées comme un des meilleurs matériaux pour la limitation optique.

De par leur procédé de synthèse et de fonctionnalisation très bien contrôlés et leur stabilité en suspension au cours du temps, les nanodiamants pourraient à l'avenir devenir une nouvelle référence en tant que limiteur optique passif. Ces premiers essais sont très encourageants et des optimisations, que ce soit au niveau des tailles de particules en suspension, de la concentration ou de la molécule liée aux nanodiamants, permettraient d'aller encore plus loin dans leur utilisation comme limiteur optique.

## C. Conclusions

Un dépôt sélectif de nanodiamants a été réalisé sur un support présentant une alternance de zones conductrices/semi-conductrices. Il s'agit d'un dépôt structuré de tungstène réalisé à la surface d'un substrat de silicium par l'utilisation de la lithographie. Ainsi, une résine a été déposée à la surface d'un support en silicium et structurée par photolithographie. Un dépôt PVD (dépôt physique par phase vapeur) de tungstène a permis de recouvrir la résine, qui a ensuite été retirée pour donner lieu à la structuration du dépôt de tungstène. Des nanodiamants ont ensuite été déposés par



dépôt électrophorétique. Les images AFM montrent la présence de nanodiamants à la surface du tungstène, mais pas sur le silicium. La croissance CVD réalisée à l'institut Fraunhofer IAF, a permis la croissance de nanoparticules de diamant. Une densité importante de nanodiamants est obtenue sur la surface recouverte de tungstène, mais quelques particules sont également observées sur le silicium. L'observation d'un dépôt de nanodiamants sur une partie de tungstène isolée par le silicium, a montré l'intérêt de l'affinité du support avec les nanodiamants, par rapport aux propriétés conductrices de celui-ci, pour l'obtention d'un dépôt. En effet, l'électrophorèse permet un mouvement contrôlé des particules dans la suspension en direction de l'électrode, tandis que l'accroche de celles-ci est régie par l'affinité matériau-support et des interactions à courte distance.

La densité des dépôts obtenus sur tungstène lithographié est à améliorer, en ajustant les paramètres de dépôt électrophorétique. Il serait intéressant de disposer d'une surface de tungstène totalement recouverte de germes de nanodiamants, afin de limiter la croissance par CVD pour obtenir des films cohérents ultrafins. La tenue des nanodiamants sur la partie en silicium devra être étudiée afin de limiter leur nombre sur cette partie du support, par l'utilisation d'une technique de rinçage appropriée par exemple.

Des suspensions de nanodiamants fonctionnalisés ou non, ont été utilisées comme filtres pour de la limitation optique. Ces suspensions ont été comparées à des références de la limitation optique : les  $C_{60}$  et les nanoparticules d'argent. Les performances de ces différents matériaux ont été déterminées sur des bancs permettant des mesures en transmission et ou en diffusion. Les nanodiamants se sont avérés être des limiteurs optiques à fort potentiel, car ils atteignent les performances des matériaux les plus efficaces, tels que les nanoparticules d'argent. Les nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine (4,4',4'',4'''-(Porphyrine-5,10,15,20-tétrayle)tétrakis (acide benzoïque)) ont montré les meilleures performances par rapport aux nanodiamants non fonctionnalisés et ceux fonctionnalisés avec la porphyrine modifiée  $H_2TPP$  (5,10,15,20 tétraphényleporphyrine). Ces performances sont probablement liées aux groupements acide carboxylique présents sur le pourtour du macrocycle de la molécule de porphyrine, permettant d'augmenter l'absorption à deux photons.

## D. Références

- [1] K. L. Choy, *Progress in Materials Science* **2003**, 48, 57.
- [2] J. De Lodyguine, *US patent 575002* **1893**.
- [3] W. von Bolton, *Z. Electrochem* **1911**, 17, 971.
- [4] W. G. Eversole, *Vol. US Patent 3,030,187*, **1958**.
- [5] A. Rocco, **1957**.
- [6] J. C. W. Angus, H.A. ; Stanko, W.S., *Journal of Applied Physics* **1968**, 39, 15.
- [7] T. P. Ong, R. P. H. Chang, *Applied Physics Letters* **1989**, 55, 2063.
- [8] T. P. Ong, W. A. Chiou, F. R. Chen, R. P. H. Chang, *Carbon* **1990**, 28, 799.
- [9] J. A. Herb, M. G. Peters, S. C. Terry, J. H. Jerman, *Sensors and Actuators A: Physical* **1990**, 23, 982.
- [10] B. S. Berry, W. C. Pritchett, J. J. Cuomo, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair, *Applied Physics Letters* **1990**, 57, 302.
- [11] H. Windischmann, G. F. Epps, G. P. Ceasar, *Carbon* **1990**, 28, 754.
- [12] H. Windischmann, G. F. Epps, *Journal of Applied Physics* **1990**, 68, 5665.
- [13] B. Lochel, H. L. Huber, C. P. Klages, L. Schafer, A. Bluhm, in *Proceedings of the 36th International Symposium on electron, iron, and photon beams, Vol. 10*, 6 ed., AVS, Orlando, Florida (USA), **1992**, pp. 3217.
- [14] M. S. Wong, R. Meilunas, T. P. Ong, R. P. H. Chang, *Applied Physics Letters* **1989**, 54, 2006.
- [15] J. E. Butler, A. V. Sumant, *Chemical Vapor Deposition* **2008**, 14, 145.
- [16] H. liu, **1997**.
- [17] R. F. Davis, **1993**.
- [18] J. Hees, A. Kriele, O. A. Williams, in *Chemical Physics Letters, Vol. 509*, **2011**, pp. 12.
- [19] J. Philip, P. Hess, T. Feygelson, J. E. Butler, S. Chattopadhyay, K. H. Chen, L. C. Chen, *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 2164.
- [20] L. Sekaric, J. M. Parpia, H. G. Craighead, T. Feygelson, B. H. Houston, J. E. Butler, *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 4455.
- [21] T. Brori, **2001**.
- [22] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493.
- [23] A. Teissier, **2009**.
- [24] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery, *Journal of Applied Physics* **1965**, 36, 3.
- [25] R. C. Hollins, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, 4, 189.
- [26] F. Fougéanet, D. Riehl, *Non linear Optics* **1999**, 21, 36.
- [27] KING, #160, S. M., CHAURE, Shweta, DOYLE, James, COLLI, Alan, FERRARI, A. C., BLAU, W. J., *Scattering induced optical limiting in Si/SiO<sub>2</sub> nanostructure dispersions, Vol. 276*, Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS, **2007**.
- [28] G. Salazar-Alvarez, E. Björkman, C. Lopes, A. Eriksson, S. Svensson, M. Muhammed, *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, 9, 647.
- [29] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, *Synthetic Metals* **2004**, 141, 231.
- [30] S. Dengler, C. Kübel, A. Schwenke, G. Ritt, B. Eberle, *Journal of Optics* **2012**, 14, 075203.
- [31] Mhuircheartaigh, Giordani, MacKerman, *Molecular Engineering of Nonplanar Porphyrin and Carbon Nanotube Assemblies: A Linear and Nonlinear Spectroscopic and Modeling Study, Vol. 2011*, **2011**.

- [32] D. V. G. L. N. Rao, F. J. Aranda, J. F. Roach, D. E. Remy, *Applied Physics Letters* **1991**, 58, 1241.
- [33] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis, J. M. Kelly, *Optics Communications* **1985**, 56, 25.
- [34] S. Guha, K. Kang, P. Porter, J. F. Roach, D. E. Remy, F. J. Aranda, D. V. G. L. N. Rao, *Opt. Lett.* **1992**, 17, 264.
- [35] G. L. Wood, M. J. Miller, A. G. Mott, *Opt. Lett.* **1995**, 20, 973.
- [36] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines, properties and application, vol4*, **1996**.
- [37] M. Pittman, P. Plaza, M. M. Martin, Y. H. Meyer, *Optics Communications* **1998**, 158, 201.
- [38] M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. S. Pong, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219–221, 235.
- [39] M. Drobizhev, A. Karotki, M. Kruk, N. Z. Mamardashvili, A. Rebane, *Chemical Physics Letters* **2002**, 361, 504.
- [40] W.-H. Lee, H. Lee, J.-A. Kim, J.-H. Choi, M. Cho, S.-J. Jeon, B. R. Cho, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 10658.

# CHAPITRE VI

Conclusion générale



## Chapitre VI : Conclusion générale

---

Au cours du premier chapitre, la chimie de surface des nanodiamants synthétisés à l'ISL (NDisl) a été comparée à celle de nanodiamants commerciaux (NDr). Ces deux échantillons sont issus de la synthèse par détonation, mais le traitement de purification qui leur est appliqué diffère.

Les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la nature de la chimie de surface de ces deux matériaux, ont permis de mettre en évidence la présence majoritaire de sites oxygénés. La spectroscopie infrarouge, a permis de déterminer la présence d'acides carboxyliques, de lactones, d'alcools, grâce aux bandes situées à  $1792\text{ cm}^{-1}$  et  $1763\text{ cm}^{-1}$  et celle située à  $1630\text{ cm}^{-1}$ . La présence de sites oxygénés lorsque les nanodiamants sont chauffés sous vide au-delà de  $850^\circ\text{C}$ , a permis d'identifier des sites cétone.

Les densités de sites de type acide carboxylique et lactone ont pu être déterminées avec l'utilisation de la technique de Boehm. La densité des sites acide carboxylique et lactone à la surface de NDisl est cinq fois plus importante que sur NDr. Des analyses élémentaires du taux d'oxygène des différents échantillons ont permis de confirmer ces résultats et de mettre en évidence la présence d'autres sites, non dosés par la technique de Boehm. La désorption thermique programmée (TPD) a permis de confirmer la présence de sites alcool, de lactones et d'acides carboxyliques grâce à l'identification de pics CO et CO<sub>2</sub>. Le pic CO<sub>2</sub> a été principalement attribué aux sites lactones et à une partie des acides carboxyliques, alors que le pic de CO provient de fonctions alcool, mais aussi des acides carboxyliques et éventuellement de fonctions éthers.

Les sites oxygénés de surface apparaissent durant l'étape d'oxydation, mais selon le procédé employé, il a été montré que la densité de ces sites diffère.

Le traitement d'oxydation de NDisl a été appliqué à NDr (NDr oxydé) modifiant de façon importante sa chimie de surface.

La densité de sites acides, déterminée par la technique de Boehm, a été multipliée par quatre. Ceci se traduit également dans l'étude du spectre infrarouge, par un décalage de la bande C=O des acides carboxyliques et des

lactones de  $1763\text{ cm}^{-1}$  à  $1796\text{ cm}^{-1}$ . Les résultats de désorption, mesurée par TPD, montrent également une augmentation notable des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone désorbés. L'analyse élémentaire montre également une forte augmentation du taux d'oxygène. Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus témoignent d'une grande similitude de la chimie de surface des échantillons NDr oxydés et NDisl.

Le tableau ci-après permet de récapituler les résultats de la titration des sites acides de surface des nanodiamants NDisl, NDr et NDr oxydé :

	Sites -COOH/nm <sup>2</sup>	Sites lactone/nm <sup>2</sup>
<b>NDisl</b>	0,98	2,23
<b>NDr</b>	0,18	0,47
<b>NDr oxydé</b>	0,80	1,97

La fonctionnalisation des nanodiamants utilise couramment les sites acide carboxylique, en raison de leur réactivité importante. La quantification de ceux-ci par la technique de Boehm est importante à la fois pour déterminer le nombre de sites accessibles, ainsi que pour déterminer, après fonctionnalisation, le rendement de la réaction.

D'après les résultats issus de la TPD, les alcools semblent jouer un rôle important dans la chimie de surface des nanodiamants. Leur quantification a été envisagée et expérimentée, mais la technique employée est à améliorer. La présence d'éther doit également être confirmée et des mesures en TPD à plus haute température ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) permettraient d'apporter davantage d'informations sur les sites cétone.

L'utilisation de la technique de Boehm permettrait de suivre l'évolution de la création des sites acide carboxylique au cours de la réaction d'oxydation. Ainsi, il serait envisageable de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention d'un seul site par nanodiamant (pour le greffage de molécules biologiques par exemple).

Par la suite, les nanodiamants NDisl ont été fonctionnalisés en utilisant les sites de type acide carboxylique présents à leur surface comme points d'accroche pour diverses molécules.

Trois molécules différentes ont été greffées sur ces sites : la 4-aminopyridine, la cystéamine et la mélamine. Chacune de ces molécules possède un groupement amine, qui va permettre de former la liaison amide avec la surface des nanodiamants. La formation de cette liaison est catalysée par l'utilisation de l'EDC (1-éthyl-3-(3-(diméthylamino)propyl)carbodiimide hydrochloride). La modification de la surface des nanodiamants par ces molécules permet de disposer de surfaces présentant des groupements pyridine, amine ou thiol. Ceci est intéressant pour fonctionnaliser le nanodiamant avec diverses molécules, nécessitant l'établissement de liaisons autres que par la formation d'un amide. Les nanodiamants fonctionnalisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire. Les spectres infrarouges montrent, dans chacun des trois cas, un décalage de la bande C=O située à  $1792\text{ cm}^{-1}$  ce qui confirme la formation de la liaison amide. Après greffage de la cystéamine, un taux de soufre plus important a été observé par analyse élémentaire démontrant ainsi la présence de groupement thiol dans cet échantillon. De plus, la titration des sites acides par la technique de Boehm a permis de déterminer le succès du greffage des molécules d'aminopyridine et de mélamine et a permis de déterminer un rendement pour ces réactions : respectivement de 79 et de 87%.

Une fois synthétisés et caractérisés, les nanodiamants modifiés ont été fonctionnalisés avec des molécules de porphyrine. Deux modes de liaison différents ont été privilégiés : la liaison covalente et la liaison métal ligand.

La liaison covalente a été utilisée afin de greffer une molécule de porphyrine disposant de sites carboxyliques sur le pourtour de son macrocycle, sur les sites amine du nanodiamant modifié avec la mélamine. Le même principe a été employé avec des nanodiamants non modifiés et une molécule de porphyrine disposant de sites amine sur le pourtour de son macrocycle. Pour ce faire la molécule de porphyrine a préalablement été modifiée pour disposer de ce site amine. Dans le premier cas, le spectre infrarouge montre la double contribution de la bande initialement située à  $1688\text{ cm}^{-1}$  qui se dédouble pour former une



deuxième bande à  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement est attribué à la formation de liaison amides à partir des acides carboxyliques de la porphyrine.

Dans le deuxième cas, le spectre infrarouge montre un décalage de la bande C=O située à  $1800\text{ cm}^{-1}$  ce qui prouve que la réaction a bien eu lieu.

Le second mode de liaison nécessite l'utilisation d'une porphyrine dotée d'un centre métallique. Celui-ci va permettre la formation d'une liaison de type métal-ligand avec l'azote de la pyridine, situé sur le nanodiamant modifié avec la 4-aminopyridine.

Les caractérisations par spectroscopie infrarouge, analyse thermique (ATG) et XPS, permettent de déduire qu'environ 7 molécules ont été greffées par nanodiamant et que les autres se retrouvent liées par effet de d'empilement.

La modification des sites actifs présents en surface des nanodiamants permet d'ouvrir leur fonctionnalisation à diverses molécules par l'établissement de liaisons de différentes natures, telles que les liaisons covalentes, ioniques ou de type métal-ligand. La fonctionnalisation des nanodiamants par des molécules telles que les porphyrines permet de coupler les propriétés de ces dernières à celles des nanodiamants. Ainsi, il est par exemple envisageable de se servir des propriétés de fluorescence des molécules de porphyrine, comme traceur pour les nanodiamants.

La présence de sites hydroxyles permet d'envisager leur utilisation comme sites d'accroche, pour la formation de liaison ester par exemple.

La fonctionnalisation avec diverses autres molécules peut être envisageable, afin de modifier les propriétés des nanodiamants (potentiel zêta, hydrophilie, etc) ou pour des applications biologiques.

Un autre aspect présenté concerne les dépôts denses de nanodiamants, à partir de suspensions de particules unitaires. Après avoir étudié la tenue en suspension des nanodiamants, les suspensions ont été soumises à ultracentrifugation. Les forces centrifuges appliquées sont de  $10000$  à  $350000g$  pour des durées comprises entre 10 minutes et 4 heures. La distribution de tailles de particules a été étudiée par DDL (Diffusion Dynamique de la Lumière) et par AFM. Les

paramètres d'ultracentrifugation de 350000g appliqués pendant 30 minutes ont permis d'obtenir une suspension de nanoparticules unitaires. Un modèle semi-empirique permet de décrire l'évolution de la taille des nanoparticules en suspension en fonction des différents paramètres appliqués.

Différentes techniques ont été expérimentées pour procéder à la détermination de la concentration des suspensions de faible concentration. L'évaluation du nombre de particules par unité de surface à partir d'images AFM obtenues d'un dépôt d'une suspension ultracentrifugée, a permis de déterminer un ordre de grandeur de sa concentration. L'évolution de la conductimétrie et de l'absorption UV-visible de la suspension de nanodiamants pendant la dilution a été étudiée. Ces techniques permettent, à partir d'une courbe de référence, de déterminer la concentration d'une suspension diluée. Il n'est cependant pas possible de déterminer la concentration d'une suspension ultracentrifugée, car les propriétés de la suspension sont modifiées en fonction de la distribution de taille des nanodiamants en suspension. Une technique utilisant la titration d'eau de chaux dans laquelle on a fait buller les résidus carbonés de nanodiamants calcinés, a permis de déterminer avec précision la concentration de suspensions ultracentrifugées. Cette technique a permis de déterminer des concentrations inférieures à 1 mg/L. Les valeurs obtenues par cette dernière technique (1 mg/L) et par l'observation AFM (0,3 mg/L) pour une suspension ultracentrifugée à 350 000g pendant 30 minutes sont en bon accord.

Des dépôts ont ensuite été effectués, à partir de la suspension de particules unitaires obtenue par ultracentrifugation. Les techniques expérimentées sont les dépôts par goutte, par spin coating ou par électrophorèse. Cette dernière technique a montré des résultats particulièrement intéressants dans l'obtention de dépôts d'épaisseur monocouche et à forte densité de nanodiamants sur une surface d'HOPG. Les paramètres d'intensité ou de champ électrique constants ont été étudiés, ainsi que l'évolution théorique du taux de couverture en fonction des paramètres appliqués, selon les lois de Hamaker ou de Zhang. Celles-ci ont permis de confirmer les résultats précédents concernant la détermination de la concentration de la suspension ultracentrifugée. Les dépôts réalisés par cette technique ont permis l'obtention de monocouches d'épaisseur 4-5 nm et de très forte densité (supérieure à  $10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>).

La proximité des particules déposées a été étudiée à l'aide de pointes AFM hautement résolutes, de la microscopie à transmission et de la microscopie à effet tunnel. Ces différentes techniques, et particulièrement la dernière, ont permis de montrer que les dépôts électrophorétiques de nanodiamant sont constitués de particules jointives. L'étude de la valeur de la bande interdite des particules déposées (6 eV), ainsi que la diffraction électronique, ont permis de démontrer qu'il s'agit bien d'un dépôt de nanodiamants.

Des dépôts sur des supports de différentes natures et de différentes morphologies ont été expérimentés. Ainsi, les essais réalisés sur silicium ont montré l'absence de dépôt lors de l'application de la technique électrophorétique. En revanche, un dépôt sur un levier AFM en silicium dopé à l'antimoine a été obtenu par cette technique. Ce dépôt a été caractérisé par AFM et par mesure de la variation de la fréquence de résonance du levier avant et après dépôt. Ainsi, une densité supérieure à  $10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup> a pu être déterminée, correspondant à une masse d'environ 24 pg déposée.

L'utilisation de la technique de dépôts électrophorétiques permet d'obtenir des surfaces couvertes d'une monocouche de nanodiamants, avec de très fortes densités. Cette technique est très importante pour la croissance de films de nanodiamants par CVD. L'avantage de cette technique est de pouvoir utiliser directement les nanodiamants sans avoir à effectuer une quelconque modification des particules. De plus, comme il a été montré par le dépôt sur levier AFM, cette technique permet de procéder à des dépôts sur des supports de taille variée.

Il serait de fait intéressant de procéder à ce type de dépôt sur des surfaces plus importantes, de plusieurs dizaines de cm<sup>2</sup>, ainsi que sur des supports métalliques (substrats en or par exemple).

Les dépôts de nanodiamants fonctionnalisés pourraient également représenter une voie d'étude intéressante, avec deux approches : le dépôt de nanodiamants préalablement fonctionnalisés ou la fonctionnalisation de dépôts de nanodiamants.

Un dépôt sélectif de nanodiamants a été réalisé sur un support présentant une alternance de zones conductrices/semi-conductrices. Il s'agit d'un dépôt structuré de tungstène réalisé à la surface d'un substrat de silicium par l'utilisation de la lithographie. Ainsi, une résine a été déposée à la surface d'un support en silicium et structurée par photolithographie. Un dépôt PVD (dépôt physique par phase vapeur) de tungstène a permis de recouvrir la résine, qui a ensuite été retirée pour donner lieu à la structuration du dépôt de tungstène. Des nanodiamants ont ensuite été déposés par dépôt électrophorétique. Les images AFM montrent la présence de nanodiamants à la surface du tungstène, mais pas sur le silicium. La croissance CVD réalisée à l'institut Fraunhofer IAF, a permis la croissance de nanoparticules de diamant. Une densité importante de nanodiamants est obtenue sur la surface recouverte de tungstène, mais quelques particules sont également observées sur le silicium. L'observation d'un dépôt de nanodiamants sur une partie de tungstène isolée par le silicium, a montré l'intérêt de l'affinité du support avec les nanodiamants, par rapport aux propriétés conductrices de celui-ci, pour l'obtention d'un dépôt. En effet, l'électrophorèse permet un mouvement contrôlé des particules dans la suspension en direction de l'électrode, tandis que l'accroche de celles-ci est régie par l'affinité matériau-support et des interactions à courte distance.

La densité des dépôts obtenus sur tungstène lithographié est à améliorer, en ajustant les paramètres de dépôt électrophorétique. Il serait intéressant de disposer d'une surface de tungstène totalement recouverte de germes de nanodiamants, afin de limiter la croissance par CVD pour obtenir des films cohérents ultrafins. La tenue des nanodiamants sur la partie en silicium devra être étudiée afin de limiter leur nombre sur cette partie du support, par l'utilisation d'une technique de rinçage appropriée par exemple.

Des suspensions de nanodiamants fonctionnalisés ou non, ont été utilisées comme filtres pour de la limitation optique. Ces suspensions ont été comparées à des références de la limitation optique : les  $C_{60}$  et les nanoparticules d'argent. Les performances de ces différents matériaux ont été déterminées sur des bancs

permettant des mesures en transmission et ou en diffusion. Les nanodiamants se sont avérés être des limiteurs optiques à fort potentiel, car ils atteignent les performances des matériaux les plus efficaces, tels que les nanoparticules d'argent. Les nanodiamants fonctionnalisés avec la porphyrine (4,4',4'',4'''-(Porphyrine-5,10,15,20-tétrayle)tétrakis (acide benzoïque)) ont montré les meilleures performances par rapport aux nanodiamants non fonctionnalisés et ceux fonctionnalisés avec la porphyrine modifiée H<sub>2</sub>TPP (5,10,15,20 tétraphénylporphyrine). Ces performances sont probablement liées aux groupements acide carboxylique présents sur le pourtour du macrocycle de la molécule de porphyrine, permettant d'augmenter l'absorption à deux photons.

Ces premiers travaux montrent déjà des résultats très prometteurs et permettent d'envisager les nanodiamants en tant que nouvelle référence, ceci ouvre également un champ d'étude très vaste. L'optimisation de la mise en suspension des nanodiamants fonctionnalisés doit être étudiée, afin d'améliorer les performances de ces matériaux en tant que limiteur optique. De même, l'utilisation de porphyrine disposant d'un centre métallique permettrait éventuellement d'observer une amélioration des propriétés. Il serait également envisageable d'étudier d'autres luminophores telles que les phthalocyanines ou les pyrènes par exemple.

# CHAPITRE VII

Annexes



# Chapitre VII : Annexes

---

## A. Détermination de la masse d'un nanodiamant

Le diamètre d'un nanodiamant (3,7 nm) a été déterminé à partir de la formule de Scherrer. Il est alors possible de déterminer le volume (26,5 nm<sup>3</sup>), ainsi que la surface (43 nm<sup>2</sup>) d'une nanodiamant simplifié à une sphère.

Le volume d'une maille élémentaire de nanodiamant est de 0,045 nm<sup>3</sup>, celle-ci comprend 8 atomes de carbone. Ainsi, un nanodiamant de diamètre 3,7 nm est constitué d'environ 4680 atomes de carbone.

La masse molaire correspondante est de :  $M = 56\ 160\ \text{g/mol}$

D'après les analyses élémentaires, le rapport O/C est de 14%.

On a donc :  $M_0 = 56\ 160 \times 0,14 = 7900\ \text{g/mol}$

On peut ainsi en déduire la masse molaire approximative d'un nanodiamant :

$$M_{\text{ND}} = 64\ 000\ \text{g/mol}$$

Enfin, la masse moyenne d'un nanodiamant est de :

$$m_{\text{ND}} = 64000/N_A = 1,1 \times 10^{-19}\ \text{g}$$

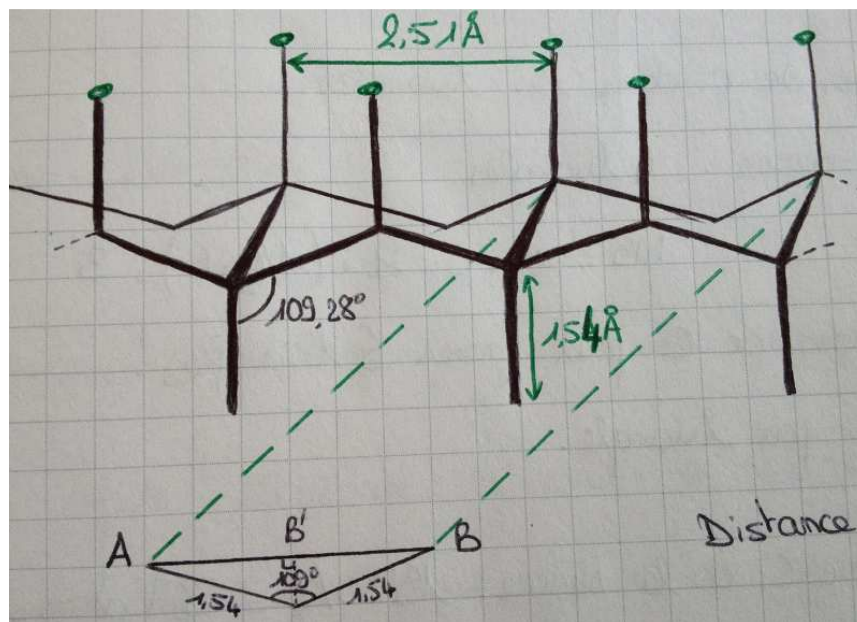


## B. Détermination de la surface occupée par les plans (111) et (100)

Occupation des plans (100) et (111)<sup>[1]</sup> :

	Octaèdre tronqué	Cuboctaèdre
<b>Proportion (100)</b>	24%	64%
<b>Proportion (111)</b>	76%	36%
<b>Surface occupée (100)</b>	10,3 nm <sup>2</sup>	27,5 nm <sup>2</sup>
<b>Surface occupée (111)</b>	32,7 nm <sup>2</sup>	15,5 nm <sup>2</sup>

La répartition des atomes du plan (111) dans un réseau cubique face centrée sont représentés par les points verts sur la figure ci-dessous :



La distance entre deux atomes de carbone est de 1,54 Å. L'angle défini entre A et A' est de 109,28°. La distance AB correspondant à la distance entre deux atomes de carbone à la surface du plan (111) est donc :

$$AB = 2 \times (\sin(109,28/2) \times 1,54) = 2,51 \text{ \AA}$$

Dans le plan (100) du diamant, les atomes de carbone sont disposés tels des triangles équilatéraux de côté 2,51 Å. Chaque atome de carbone est partagé entre six triangles. Surface occupée par un atome de carbone du plan (111) :

$$\text{Aire triangle équilatéral : } \frac{1}{2} \times 2,51 \times (\cos(30) \times 2,51) = 2,73 \text{ \AA}^2 = 0,0273 \text{ nm}^2$$

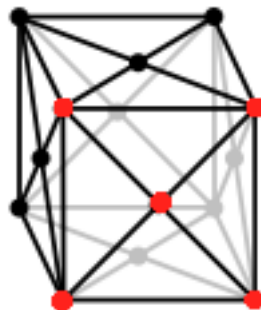
Or, 3 atomes de carbones constituent un triangle, mais chacun compte pour 1/6<sup>ème</sup>, donc :

$$\text{Surface occupée par 1 atome de carbone : } 0,0273 \times 2 = 0,0546 \text{ nm}^2.$$

Sur les plans (111) et selon la géométrie choisie, on dispose donc de :

- 32,7/0,0546=599 atomes de carbones pour la structure octaèdre tronqué
- 15,5/0,0546=284 atomes de carbones pour la structure cuboctaèdre

Le plan (100) correspond aux atomes situés sur les faces du cube dans la structure cubique face centrée :



Dans cette configuration, les atomes de carbones sont disposés selon des triangles équilatéraux. La base du triangle correspond au paramètre de maille  $a=3,5667 \text{ \AA}$ . La distance entre le carbone du centre et les deux atomes de la base correspond à la moitié de la diagonale du carré, défini selon Pythagore par la relation :  $\frac{1}{2} \times \sqrt{(3,57^2+3,57^2)} = 2,52 \text{ \AA}$

Deux des atomes de carbone constituant le triangle isocèle à la surface des plans (100) sont partagés entre 8 triangles isocèles. Le troisième n'est partagé qu'entre 4 triangles. L'aire occupée par un atome de carbone est donc de :

Aire du triangle /  $(2 \times (1/8) + 1 \times (1/4)) = \text{Aire du triangle} \times 2$

Avec : Aire du triangle =  $(3,5667 \times 1,766) / 2 = 3,15 \text{ \AA}^2$

D'où : Aire occupée par un atome de carbone du plan (100) =  $0,063 \text{ nm}^2$

Sur les plans (111) et selon la géométrie choisie, on dispose donc de :

- $10,3 / 0,063 = 164$  atomes de carbones pour la structure octaèdre tronqué
- $27,5 / 0,063 = 437$  atomes de carbones pour la structure cuboctaèdre

Finalement, pour une particule de surface  $43 \text{ nm}^2$  :

	Octaèdre tronqué	Cuboctaèdre
<b>Atomes de C sur (100)</b>	599	284
<b>Atomes de C sur (111)</b>	164	437
<b>Atomes de surface</b>	863	721

### C. Microscope à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel (STM-Scanning Tunneling Microscopy) a été mise au point en 1982 par Binnig & Rohrer<sup>[2]</sup>. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. Elle utilise l'effet tunnel pour caractériser la densité locale d'états électroniques de la surface d'un conducteur ou d'un semi-conducteur. En physique quantique, les électrons sont associés à une fonction d'onde  $\psi$ , dont le carré du module correspond à la probabilité de présence des électrons dans un volume. A l'interface entre un matériau et le vide, ces fonctions d'ondes ne s'annulent pas, mais forment des ondes évanescentes dont l'amplitude décroît de manière exponentielle lorsqu'on s'éloigne du matériau. De ce fait, lorsque les matériaux se retrouvent suffisamment proches (de l'ordre du nanomètre), leurs fonctions d'ondes se recouvrent et le transfert électronique d'un matériau à l'autre devient possible par effet tunnel.

Dans le microscope à effet tunnel, la pointe métallique est approchée de la surface à étudier jusqu'à ce qu'un courant tunnel soit établi (figure VII-1a). La pointe (ou la surface étudiée) se déplace dans les trois dimensions de l'espace x,

y et z grâce à des céramiques piézoélectriques. Les mouvements des piézoélectriques peuvent être contrôlés avec une grande précision ( $50 \text{ \AA}/V$ ). La distance entre la pointe et l'échantillon est maintenue constante grâce à une électronique d'asservissement. Celle-ci permet la régulation de la position en z de la pointe, afin que l'intensité du courant réceptionné par la pointe reste constante (figure VII-1b).

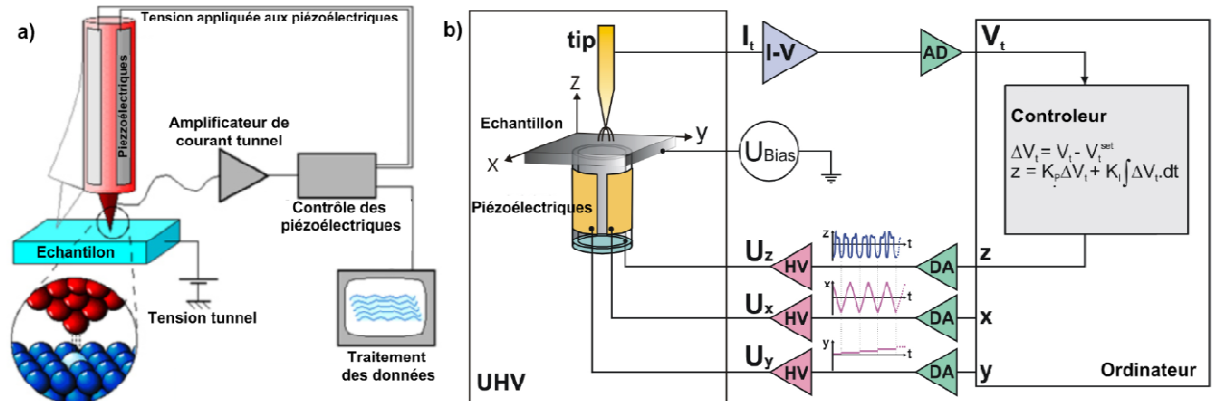
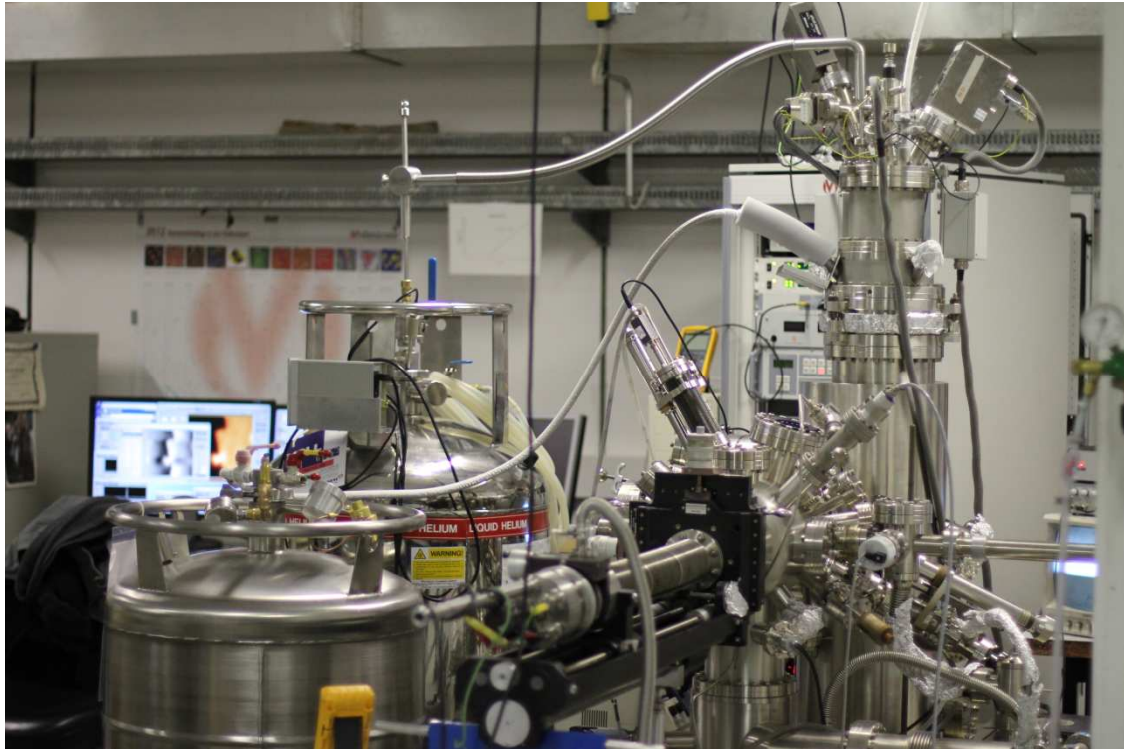


Figure VII-1 : Principe a) de fonctionnement du STM et b) de gestion de la position par les piézoélectriques

L'image obtenue lors du scan de l'échantillon, correspond aux variations du courant appliquées au piézoélectrique  $\Delta z(x,y)$  en fonction de la position en x et y. Le LT-STM (Low Temperature STM) situé à l'université de Bâle et utilisé dans cette étude (figure X), permet d'effectuer des mesures sous ultravide ( $10^{-11}$  mbar) à des températures de 77 ou 4,2K correspondants respectivement aux températures de l'azote et de l'hélium liquide.



*Figure VII-2 : Présentation du bâti expérimental (LT-STM) de l'université de Bâle*

## **D. Microscope à force atomique (AFM)**

Après l'invention du STM, en 1986, Binnig, Quate et Gerber mettent au point le microscope à force atomique (AFM)<sup>[3]</sup>. Cette technique fait également partie de la microscopie à champ proche et se base sur les forces de répulsion et d'attraction du levier par l'échantillon, dues aux forces de Van der Waals ( $>2$  nm) ou aux forces électrostatiques ( $>100$  nm). Trois modes distincts de mesure existent : le mode contact, tapping ou en modulation de fréquence. Le mode contact consiste à mesurer la déviation du levier qui est repoussé par la surface par le principe de Pauli. Le mode tapping consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance et donc avec une certaine amplitude, qui diminue lorsque la pointe s'approche de l'échantillon. C'est la mesure de la modulation de l'amplitude qui est prise en compte dans ce mode pour l'établissement de la topographie du dépôt. Le mode modulation de fréquence comme le mode tapping se base sur la fréquence de résonance du levier, mais c'est la variation de la fréquence qui est mesurée dans ce mode.

Les variations de déflexion du levier sont mesurées à l'aide d'un laser, qui est réfléchi sur celui-ci et les mouvements du levier (*i.e.* du faisceau du laser) sont mesurés à l'aide de photodiodes (figure VII-3).

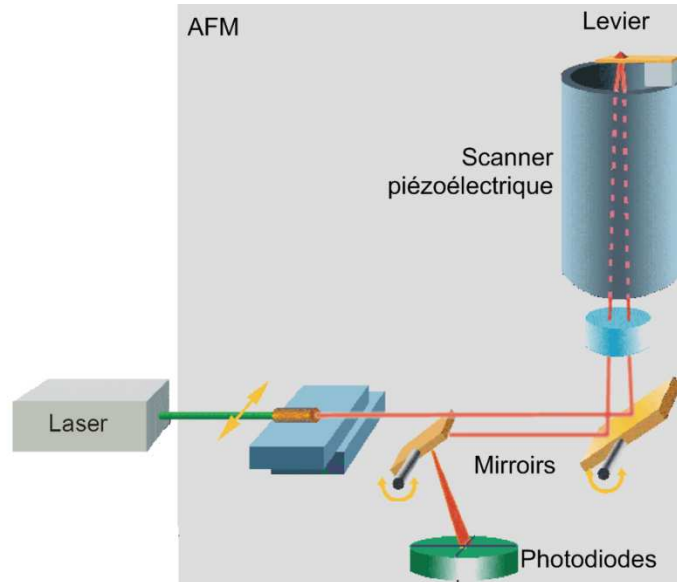


Figure VII-3 : Représentation du tracé optique du laser pour la mesure de déflexion du levier AFM

Le microscope utilisé dans cette étude est un Nanoscope Multimode IV de Veeco® en mode tapping (figure VII-4).

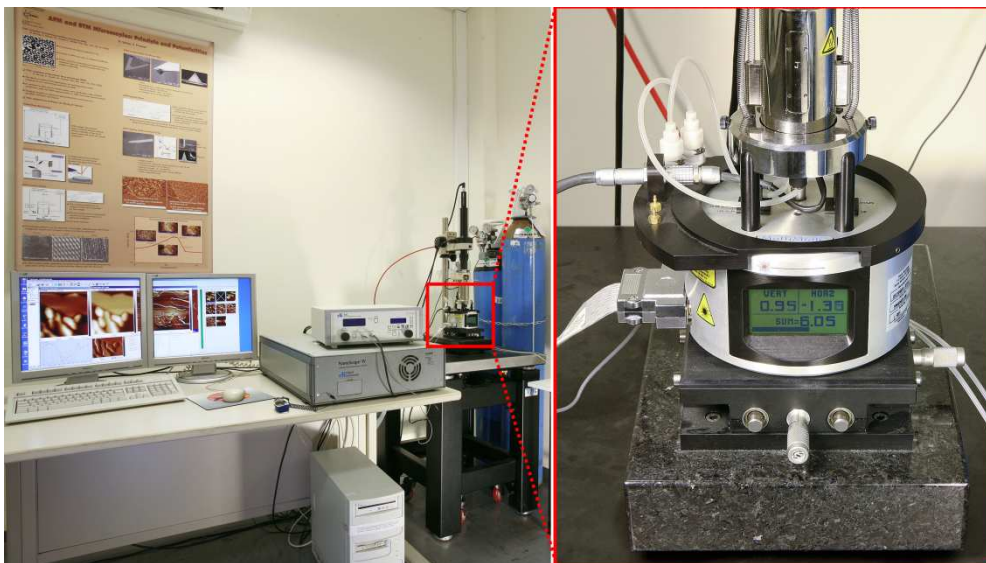


Figure VII-4 : Photo du Nanoscope Multimode IV de Veeco®

## **E. Spectroscopie tunnel à balayage**

La spectroscopie tunnel à balayage STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) est une extension du STM, qui permet de mesurer la densité d'état d'électronique locale (LDOS), ainsi que le bandgap de surfaces ou de matériaux déposés sur une surface. Les mesures locales de courant tunnel sont réalisées par la mesure de la modulation du courant lorsque l'on fait varier la tension entre le matériau et la pointe (courbes I/V).

## F. Références

- 1 Barnard, A.S. & Sternberg, M., Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* 17 (45), 4811-4819 (2007).
- 2 Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., & Weibel, E., Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* 49 (1), 57-61 (1982).
- 3 Binnig, G., Quate, C.F., & Gerber, C., Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 56 (9), 930-933 (1986).





