



HAL
open science

Élaboration, caractérisation et étude des propriétés de particules cœur-coquilles de diamant

Amélie Venerosy

► **To cite this version:**

Amélie Venerosy. Élaboration, caractérisation et étude des propriétés de particules cœur-coquilles de diamant. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS514 . tel-02043960

HAL Id: tel-02043960

<https://theses.hal.science/tel-02043960>

Submitted on 21 Feb 2019

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.

Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de particules cœur-coquilles de diamant

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°575 :
Electrical, optical, bio-physics and engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat: Science des matériaux

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 04 décembre 2018, par
Amélie VENEROSY

Composition du Jury :

Mme Nathalie Steunou Professeur, UVSQ, CNRS-MIM	Présidente
M. François Le Normand Directeur de recherche, CNRS-ICube	Rapporteur
M. Fabien Bénédic Maître de Conférences, CNRS-LSPM	Rapporteur
M. Stéphane Mornet Chargé de recherche, CNRS-ICMCB	Examineur
M. Hugues Girard Ingénieur de recherche, CEA-LCD	Examineur
M. Jean-Charles Arnault Directeur de recherche, CEA-LCD	Directeur de thèse

*A ma famille, mes proches,
Pour leur soutien et leur amour.*

« Qui pense peu, se trompe beaucoup »

« Plus on connaît, plus on aime »

Léonard de Vinci

Remerciements

Ce travail que vous vous apprêtez à lire, voir feuilleter... n'a été possible qu'avec le concours de nombreuses personnes. Elles ont eu un impact de près ou de loin sur ce travail de thèse. C'est donc avec un grand plaisir que je prends le temps d'écrire ces quelques lignes pour les remercier.

Tout d'abord, je tiens à remercier tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce manuscrit. Merci à Madame la Présidente, Nathalie Steunou de m'avoir fait l'honneur de présider cette session. Puis, je remercie les rapporteurs, François Le Normand et Fabien Bénédic d'avoir analysé scrupuleusement ces travaux. De la même façon, je remercie Stéphane Mornet d'avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant qu'examineur.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Capteur Diamant (LCD) du CEA Tech à Saclay et sous la direction de Jean-Charles Arnault. Je le remercie dans un premier temps d'avoir supervisé ce sujet et surtout de m'avoir fait confiance pendant ces trois années. Je le remercie également pour sa grande disponibilité que ce soit pour des explications scientifiques ou pour réaliser des transferts à l'XPS ou même pour les astuces de jardinier. Enfin, je suis également extrêmement reconnaissant pour ses relectures très efficaces.

Je remercie aussi mon encadrant de thèse, Hugues Girard pour sa patience, son ingéniosité et son savoir-faire. Lui seul est capable de combattre au côté de Yoda le côté obscur de la force. Je le remercie également d'avoir sacrifié son temps pour la relecture de ce manuscrit pour en délaissier le sien. Sa bonne humeur au laboratoire n'a aucune égale et celle-ci ne cessera jamais de nous surprendre. Ce fût un honneur d'être sa dernière thésarde avant la validation de son habilitation à diriger des recherches.

Je remercie évidemment Samuel Saada pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ses compétences et son positivisme ont été plus que nourricier à certains moments. Bien évidemment, je remercie le projet européen DIACAT d'avoir financé cette thèse et tous les collaborateurs associés à ce projet. Je remercie humblement tous les collaborateurs, hors projets DIACAT qui m'ont permis de faire évoluer ce sujet de thèse tels que: Sabine Szunerits et Alexandre Baras de IEMN pour avoir réalisé des tests en biologie. Michel Mermoux de LEPMI pour sa super réactivité à caractériser mes échantillons au Raman et parfois de manière urgente. Ingrid Stenger du GEMAC pour avoir compléter ces études Raman. Mohammed Sennour de m'avoir permis de réaliser une belle étude TEM à Mines ParisTech. Merci également à Jean-Michel Siauge et Emilie Secret de Sorbonne Université pour la fourniture de particules magnétiques. Xavier Checoury et Leonard Monniello du C2N pour leurs implications dans les études de photoluminescences. Puis Gabriel Hetet et Tom Delord de l'ENS de m'avoir permis de voir des cœurs coquilles en lévitation.

Egalement, sans eux, cette thèse n'aurait pas été si agréable. Je remercie Julien Delchevalvrie avec son humour toujours aussi surprenant au fil des jours ☺. Un petit farceur sensible avec qui j'ai bien ri notamment lors de notre séjour à Sommières où je me suis retrouvée avec une paupière gonflée. La prochaine fois, tu fermes la fenêtre et tu ne cacheras pas la télécommande ! Tu nous as bien fait rire avec ton arrivé en bonnet. Maintenant que tu es en 3ème année, tu te mets

à porter des serre-têtes (je n'ai pas compris ~)! Et un grand merci à Cyrille Barbay, le meilleur des co-bureaux. On a commencé nos thèses le même jour, tu as dû supporter mes angoisses quotidiennes et mes fous rires incontrôlables (et surtout mon rire !). Tu m'auras fait découvrir le côté obscur du mauvais Rap français ... Par contre, je t'en veux encore de m'avoir abandonné sur la piste rouge verglacée des Alpes et pour l'araignée jetée sur la paillasse (nan je déconne !). Merci aussi Cecilia Colleta, pour tes encouragements indéfectibles, quelque soit la situation. On a également bien ri lors de pauses gâteaux à la boulangerie bio, notamment quand j'ai dû y abandonner ma voiture. Je garde également en mémoire toutes les soirées Cafards que l'on a faites et même avec le dernier arrivé Valentin Cassan et son sacré pas de danse. Merci à vous. J'ai passé de superbes moments au labo et en dehors!

Et puis, pour terminer avec les membres du laboratoire LCD, je remercie Nicolas Tranchant pour son implication pour l'OES et ses discussions scientifiques. Merci à Christine Mer, Michal Pomorski, Emmanuel Scorsone, Céline Gesset, Thibault Vinchon. Sans oublier ceux du LCAE, Vesna Simic pour sa disponibilité à faire des évaporations, Dominique Tromson pour m'avoir prêté son Zaitsev qui est resté au LCD (oups..), Camille Frangville avec qui j'ai fait pas mal de covoiturage jusqu'à faire du co-jardinage (à nous les belles tomates !).

Ce paragraphe pour remercier mes collègues du CEA de l'association badminton et également membres des pigeons avec lesquels j'ai fait quelques compétitions, Benoit Martelat (meilleur co-équipier), Axel Vansteene et Elodie Fromentin.

Mes remerciements se tournent à présent vers mes amis avec qui j'ai passé de superbes moments et qui m'ont vu évoluer, tels que les copains de l'UVSQ : Sébastien L., Julien P., Clotilde M., Adeline L., Christophe K. Pierre-Antoine O., ou les seine-et-marnais qui m'ont accueilli chaleureusement depuis 5 ans et avec qui les voyages et les soirées jeux sont toujours une partie de plaisir : Pauline C., Jean-Philippe M, Héloïse D. Thomas D. Un grand merci également à mes anciens collègues de l'IRDEP qui m'ont toujours épaulé : Pierre Rale, Thibault Hildebrandt, Nicolas Loones, Fabien Tsin, Sebastien Jutteau, Samuel Rives, Mireille Owona, Benoit Roman...

Ce dernier paragraphe est dédié bien évidemment à ma famille, je les remercie énormément, ma mère, mon père, ma sœur, mon frère, mes cousines, au petit nouveau de la famille Imran où j'ai découvert la joie d'être tata. Egalement, un merci à ma belle-famille pour leur soutien, leur écoute notamment pendant ces trois années de ma vie. Et je finirais ces dernières lignes pour remercier tout particulièrement Jean, la personne qui partage mon quotidien. Je le remercie mille fois d'avoir été là à mes côtés pendant les moments difficiles du doctorat qu'il connaît si bien. Ses mots, ses encouragements, sa patience m'ont toujours motivé. Il a toute ma reconnaissance et mon amour.

Table des matières

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs	20
1.1. Introduction	20
1.2. Le diamant massif	20
1.2.1. Les méthodes de synthèse	20
1.2.1.1. Le diamant HPHT.....	20
1.2.1.2. Le diamant CVD	22
1.2.1.3. Les différentes structures cristallines du diamant CVD.....	23
1.2.2. Les propriétés du diamant et ses applications	26
1.2.2.1. Propriétés structurales	26
1.2.2.2. Propriétés électroniques	27
1.2.2.3. Propriétés chimiques et surfaciques.....	27
1.2.2.4. Propriétés optiques.....	30
1.3. Le diamant à l'échelle nanométrique	32
1.3.1. Méthodes de synthèse des particules de diamant	32
1.3.1.1. Les nanodiamants de détonation	33
1.3.1.2. Les nanodiamants issus de broyage.....	35
1.3.2. La chimie de surface des nanoparticules de diamant	35
1.3.2.1. La chimie de surface initiale des NDs	36
1.3.2.2. Modifications de surface des NDs	36
1.3.3. Les propriétés des nanoparticules de diamant et leurs applications	37
1.3.3.1. Propriétés colloïdales.....	37
1.3.3.2. Propriétés en biologie.....	38
1.3.3.3. Propriétés catalytiques.....	39
1.3.3.4. Nanodiamants dans les composites.....	39
1.3.3.5. Nanodiamants utilisés comme germes de croissance.....	41
1.4. Objectifs de la thèse	44
1.5. L'état de l'art des matériaux diamant sphériques et leurs applications	45
1.5.1. Synthèse sans template.....	45
1.5.2. Synthèse avec « soft template »	46

1.5.3.	Synthèse avec « hard template »	47
1.6.	Conclusion	52
	Références:	53
	Chapitre 2 -Techniques expérimentales et méthodes d'analyses	63
2.1.	Introduction	63
2.2.	Elaboration d'un revêtement de diamant sur des billes de silice	63
2.2.1.	Choix du cœur sphérique.....	63
2.2.2.	Choix de la méthode d'ensemencement	64
2.2.3.	Description du réacteur MPCVD Yoda.....	65
2.3.	Modifications de surface des billes de diamant	66
2.3.1.	Traitement UV/Ozone.....	67
2.3.2.	Dissolution du cœur de silice.....	67
2.4.	Méthodes d'analyse	68
2.4.1.	Spectroscopie Raman	68
2.4.2.	Spectroscopie d'émission optique.....	70
2.4.2.1.	Principe et montage	70
2.4.2.2.	Analyse des profils.....	71
2.4.3.	Microscopie électronique en transmission à haute résolution.....	73
2.4.4.	Diffusion dynamique de la lumière.....	73
2.4.4.1.	Le diamètre hydrodynamique.....	73
2.4.4.2.	Le potentiel Zeta.....	74
2.5.	Conclusion	76
	Références:	77
	Chapitre 3 - Synthèse et caractérisation de cœur coquilles en diamant	81
3.1.	Introduction	81
3.2.	Ensemencement du cœur de silice par des nanodiamants	81
3.2.1	Caractérisations initiales des billes de silice.....	82
3.2.2	Ensemencement de nanoparticules de diamant sur le cœur de silice.....	84
3.2.2.1.	Optimisation du rapport de concentration NDs/SiO ₂	85
3.2.2.2.	Contrôle de l'adhérence des nanodiamants sur les particules de silice.....	87
3.3.	Elaboration et caractérisation de revêtements de diamant nanocristallin sur les cœurs de silice	88

3.3.1	Croissance dans le réacteur MPCVD	89
3.3.1.1.	Analyse des espèces présentes dans le plasma par spectroscopie d'émission optique	89
3.3.1.2.	Analyse morphologique des revêtements.....	91
3.3.1.3.	Détermination de l'état d'hybridation du carbone	93
3.3.1.4.	Bilan.....	94
3.3.2	Cœur-coquilles de silice revêtue de diamant nanocristallin pour des suspensions colloïdales.....	95
3.3.2.1	Modification de la chimie de surface des particules.....	95
3.3.2.2	Propriétés colloïdales des cœur-coquilles.....	96
3.3.2.3	Bilan.....	97
3.3.3	Sphères de diamant nanocristallines colloïdales.....	98
3.3.3.1.	Dissolution du cœur de silice.....	98
3.3.3.2.	Caractérisations des sphères de diamant nanocristallin par spectroscopie Raman et HR-TEM.....	100
3.3.3.3.	Caractérisation de la chimie de surface par XPS.....	103
3.3.3.4.	Propriétés colloïdales des sphères de diamant nanocristallin en milieu aqueux	104
3.3.3.5.	Bilan.....	105
3.4.	Effet de la concentration de méthane sur la microstructure des revêtements en carbone.....	106
3.4.1	Analyse morphologique.....	106
3.4.2	Vitesse de croissance des revêtements.....	109
3.4.3	Etat d'hybridation du carbone des revêtements.....	110
3.4.4	Structure cristalline des revêtements.....	114
3.4.5	Propriétés colloïdales des matériaux hybrides synthétisés à 30 % de méthane	117
3.4.6	Bilan.....	121
3.5.	Conclusion	122
	Références:.....	123
	Chapitre 4 - Cœur-coquilles en diamant : exemples d'applications.....	128
4.1.	Introduction	128
4.2.	Un photocatalyseur pour la réduction de CO ₂ ?.....	128

4.2.1.	Le contexte du projet DIACAT.....	128
4.2.2.	Greffage de complexes de ruthénium sur les sphères creuses	129
4.2.3.	Caractérisations électrochimiques des Ru-sphères	134
4.2.4.	Mesures photo-électrocatalytiques pour la réduction du CO ₂	135
4.2.5.	Bilan.....	137
4.3.	Des sphères de diamants non toxiques pour la biologie ?	138
4.3.1.	Stabilité colloïdale des sphères de diamant en milieu NaCl.....	139
4.3.2.	Viabilité cellulaire.....	142
4.3.2.1.	Lignée cellulaire humaine cancéreuse du col de l'utérus : HeLa	142
4.3.2.2.	Lignée cellulaire humaine cancéreuse de glioblastome : U-87 MG.....	143
4.3.3.	Etude des espèces réactives de l'oxygène dans les cellules.....	144
4.3.3.1.	La sonde DCFH-DA.....	144
4.3.3.2.	La sonde Mito-SOX.....	146
4.3.4.	Bilan et discussion	148
4.4.	Un revêtement diamant sur des nanocomposites magnétiques ?.....	149
4.4.1.	Caractérisations et ensemencement de nanocomposites de maghémite par des nanodiamants.....	149
4.4.1.1.	Caractérisations initiales des nanocomposites.....	150
4.4.1.2.	Ensemencement des nanocomposites par des nanoparticules de diamant.....	152
4.4.2.	Croissance de films de diamant nanocristallin sur les nanocomposites .	153
4.4.3.	Discussion et perspectives d'applications	156
4.5.	Conclusion	157
	Références :.....	159
	Conclusion générale.....	162
	Annexe A	165
	Annexe B –.....	166
	Communications personnelles.....	167

Introduction générale

Le diamant de synthèse est actuellement considéré dans de nombreux domaines d'applications. Ainsi, les films de diamant sont étudiés pour l'électronique de puissance mais aussi comme revêtements tribologiques ou encore pour l'électrochimie. Récemment, le groupe de R. Hamers a ouvert un nouveau champ d'applications en démontrant que le diamant possédait des propriétés photo-catalytiques intimement liées à sa chimie de surface, en devenant une source solide d'électrons solvatés sous UV ^[1]. Ainsi, des surfaces de diamant hydrogénées ont été utilisées pour réaliser la réduction du diazote en ammoniac ^[2] ou encore du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone ^[3]. Dans un autre domaine, les propriétés de transparence et l'indice optique élevé du diamant permettent de l'exploiter dans le domaine de la photonique que ce soit pour la réalisation de capteurs optiques ^[4] ou le développement de dispositifs utilisant la luminescence de centres colorés propres au diamant ^[5]. Grâce à leur biocompatibilité, des films de diamant sont également utilisés comme interfaces biologiques ou comme implants rétiniens ^[6]. Sous forme de particules micrométriques ou nanométriques, le diamant conserve de nombreuses propriétés du matériau massif et accède ainsi aux mêmes champs d'applications. Ainsi, la biocompatibilité et certaines propriétés optiques étant conservées à l'échelle nanométrique, les nanodiamants sont aujourd'hui très étudiés pour des applications biomédicales soit comme biomarqueurs grâce aux centres photoluminescents NV ou SiV générés dans la maille cristalline du diamant ^[7] ou comme vecteurs de médicament grâce à leur surface carbonée fonctionnalisable ^[8]. Des particules de diamant ont également été étudiées pour la réduction photo-catalytique ^[3] ou comme couche sensible sur des capteurs chimiques ou biochimiques ^[9].

Les matériaux diamant disponibles actuellement se présentent sous forme de films de différentes microstructures (monocristallins ou polycristallins) ou sous forme de particules. Ces particules sont généralement produites par détonation (≈ 5 nm) ou par broyage de diamant massif (naturel, HPHT, CVD). Chaque type de synthèse possède des atouts, comme la sphéricité pour les particules de détonation mais limitée à une taille inférieure à 10 nm ou la qualité cristalline pour les particules issues de broyage mais associée à une grande polydispersité. Ainsi, à l'heure actuelle, il n'existe pas sur le marché de particules alliant à la fois sphéricité, monodispersité, taille et qualité cristalline contrôlées. La combinaison de ces caractéristiques est pourtant essentielle en biologie par exemple, où la taille, la forme, la monodispersité sont des facteurs qui conditionnent la toxicité des particules et leur internalisation dans les cellules pour la délivrance de médicaments. De telles particules mieux contrôlées sur ces aspects permettraient aussi de réaliser des architectures diamant à porosité contrôlée ou des systèmes auto-assemblés.

Dans le cadre de cette thèse, mon travail a donc consisté à développer une nouvelle méthode d'élaboration de particules de diamant sphériques et monodisperses à partir de billes de silice micrométriques. Le premier défi consistait à ensemercer de façon homogène ces billes de silice avec des nanoparticules de diamant en suspension colloïdale dans l'eau. Ensuite, un mode

de synthèse d'un revêtement de diamant a dû être développé sur ces cœurs à partir des nanoparticules de diamant qui agissent comme des germes de croissance. La croissance des cœur-coquilles de diamant/silice a ainsi été réalisée dans un réacteur MPCVD spécifique développé au laboratoire pour le traitement de poudres par voie plasma. L'étude de la nature et de la microstructure du revêtement carboné en fonction de la composition du mélange gazeux composé essentiellement de méthane et d'hydrogène a pu être menée, notamment en combinant la spectroscopie Raman, le MEB et le HR-TEM. J'ai pu montrer qu'en faisant varier la concentration de méthane dans le mélange gazeux il était possible d'obtenir des revêtements de diamant nanocristallin ou hybrides sp^2 - sp^3 contenant des nanoparticules de diamant enrobées d'une matrice graphitique cristalline. La chimie de surface de ces cœur-coquilles a ensuite dû être modifiée par une oxydation UV/ozone afin d'obtenir une suspension colloïdale dans l'eau. Enfin, la dissolution du cœur sacrificiel de silice par une solution de Murakami a permis d'obtenir des sphères de diamant nanocristallin ou hybrides sp^2 - sp^3 en poudre ou en solution aqueuse.

La valorisation de ces nouvelles particules sphériques et monodisperses a pu également être abordée durant cette thèse. Ainsi, les des sphères creuses ont pu être étudiées en vue de deux types d'applications : en photo-catalyse par l'étude des sphères creuses fonctionnalisées pour la réduction du CO_2 et en biologie pour déterminer leur toxicité. Autre axe de valorisation potentielle, le protocole de synthèse détaillé précédemment a été appliqué à des cœur-coquilles de silice/maghémite afin de conférer une propriété magnétique supplémentaire aux sphères de diamant nanocristallin.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre aborde l'état de l'art des matériaux diamant notamment des films et des nanoparticules. Leurs techniques de synthèse et quelques-unes de leurs applications seront décrites. Après avoir exposé les problématiques liées aux méthodes de synthèse, un état de l'art des matériaux diamant sphériques est également proposé. Les objectifs de ce travail de thèse qui vise à l'élaboration de matériaux diamant sphériques et monodisperses sont ensuite argumentés.

Le deuxième chapitre portera sur les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, les conditions expérimentales du protocole mis en œuvre pour obtenir des cœur-coquilles seront détaillées, notamment la méthode l'ensemencement des nanodiamants sur les cœurs sacrificiels de silice et la description du réacteur qui fait l'originalité de ce travail. Dans un second temps, une partie sera dédiée aux modifications et aux traitements de surface utilisés pour obtenir des cœur-coquilles ou des sphères creuses. Enfin, les techniques de caractérisation les plus originales et les plus utiles à l'étude des objets sphériques seront présentées.

Le chapitre trois constitue le cœur de ce travail de thèse puisqu'il concerne l'élaboration et les caractérisations morphologiques et structurales des revêtements obtenus sur les cœurs de silice après la croissance MPCVD. Tout d'abord, l'optimisation de l'ensemencement des billes de silice par des nanoparticules de diamant sera présentée. La synthèse des revêtements carbonés à la surface des billes de siliceensemencées dans un réacteur MPCVD spécifiquement dédié aux poudres sera ensuite exposée en fonction de la concentration de méthane présente dans le mélange

gazeux. Il sera montré qu'en modifiant la chimie du plasma CVD, il est possible de faire varier la nature des revêtements carbonés sur les billes de silice, du diamant nanocristallin à des cœur-coquilles ayant un revêtement hydride (graphite contenant des nanodiamants). La microstructure et la morphologie de ces revêtements sera caractérisée par MEB, HR-TEM et Raman. Après la dissolution du cœur de silice, les sphères creuses obtenues seront dispersées dans l'eau après avoir oxydé leur surface. Enfin, les propriétés colloïdales des objets sphériques obtenus seront déterminées par DLS.

Dans le chapitre quatre, ces matériaux seront valorisés pour deux domaines d'application. Dans un premier temps, les propriétés photo-catalytiques des sphères creuses hybrides sp^2 - sp^3 seront étudiées dans le contexte du projet européen DIACAT (« Diamond materials for the photocatalytic conversion of CO_2 to fine chemicals and fuels using visible light ») dont le laboratoire est partenaire. Dans un second temps, l'étude *in vitro* de la cytotoxicité des sphères de diamant nanocristallin sur deux lignées cellulaires cancéreuses sera menée en collaboration avec l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN). Enfin, une troisième partie sera consacrée à l'utilisation de notre protocole de synthèse sur des cœur-coquilles magnétiques en collaboration avec le laboratoire Phenix.

En parallèle de ce travail de thèse focalisé sur la synthèse de cœur-coquilles de diamant micrométriques, je souhaiterais souligner ici que j'ai participé très fortement aux activités de recherches collaboratives du projet européen DIACAT qui vise à développer le diamant pour la réduction photo-catalytique du CO_2 . Notamment, j'ai mis en place les protocoles d'hydrogénation par voie plasma sur le même montage MPCVD pour les différents types de nanodiamants (issus de détonation et de broyage) fournis par le consortium. Ces nanodiamants pouvaient posséder des chimies de surfaces différentes et être dopés (bore, phosphore). En parallèle, j'ai caractérisé en spectroscopie des photo-électrons (XPS) une grande partie des échantillons de diamant ou nanodiamants fonctionnalisés du projet. Pour cela, j'ai mis au point un protocole robuste pour déposer les échantillons de nanodiamants en solution sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'or. Ce protocole a permis de limiter les effets de charge qui peuvent se produire lors des acquisitions XPS. Ces études XPS qui concernent la fluorination des nanodiamants ou leur greffage avec des complexes de ruthénium sont intégrées à deux articles en cours de rédaction. Ces travaux parallèles qui ont représenté au moins un tiers de mon temps au laboratoire ne sont pas présentés dans ce manuscrit par souci de clarté.

Références :

- [1] R. J. Hamers, D. Zhu, L. Zhang, R. E. Ruther, *Nature Materials* **2013**, *12*, 836.
- [2] J. R. Christianson, D. Zhu, R. J. Hamers, J. R. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 195.
- [3] L. Zhang, R. J. Hamers, *Diamond and Related Materials* **2017**, *78*, 24.
- [4] I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver, *Nature Photonics* **2011**, *5*, 397.
- [5] P. E. Barclay, K.-M. Fu, C. Santori, R. G. Beausoleil, *Optics Express* **2009**, *17*, 9588.

- [6] A. Bendali, L. Rousseau, G. Lissorgues, E. Scorsone, M. Djilas, J. Dégardin, E. Dubus, S. Fouquet, R. Benosman, P. Bergonzo, J.-A. Sahel, S. Picaud, *Biomaterials* **2015**, *67*, 73.
- [7] I. P. Chang, K. C. Hwang, C.-S. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15476.
- [8] Y. Zhu, J. Li, W. Li, Y. Zhang, X. Yang, N. Chen, Y. Sun, Y. Zhao, C. Fan, Q. Huang, *Theranostics* **2012**, *2*, 302.
- [9] E. Chevallier, E. Scorsone, H. A. Girard, V. Pichot, D. Spitzer, P. Bergonzo, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *151*, 191.

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs

Sommaire

1.1.	Introduction	20
1.2.	Le diamant massif	20
1.2.1.	Les méthodes de synthèse	20
1.2.1.1.	Le diamant HPHT.....	20
1.2.1.2.	Le diamant CVD	22
1.2.1.3.	Les différentes structures cristallines du diamant CVD.....	23
1.2.2.	Les propriétés du diamant et ses applications	26
1.2.2.1.	Propriétés structurales	26
1.2.2.2.	Propriétés électroniques	27
1.2.2.3.	Propriétés chimiques et surfaciques.....	27
1.2.2.4.	Propriétés optiques.....	30
1.3.	Le diamant à l'échelle nanométrique	32
1.3.1.	Méthodes de synthèse des particules de diamant	32
1.3.1.1.	Les nanodiamants de détonation	33
1.3.1.2.	Les nanodiamants issus de broyage.....	35
1.3.2.	La chimie de surface des nanoparticules de diamant	35
1.3.2.1.	La chimie de surface initiale des NDs	36
1.3.2.2.	Modifications de surface des NDs	36
1.3.3.	Les propriétés des nanoparticules de diamant et leurs applications	37
1.3.3.1.	Propriétés colloïdales.....	37
1.3.3.2.	Propriétés en biologie.....	38
1.3.3.3.	Propriétés catalytiques.....	39
1.3.3.4.	Nanodiamants dans les composites.....	39
1.3.3.5.	Nanodiamants utilisés comme germes de croissance.....	41
1.4.	Objectifs de la thèse	44

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs

1.5. L'état de l'art des matériaux diamant sphériques et leurs applications.....	45
1.5.1. Synthèse sans template.....	45
1.5.2. Synthèse avec « soft template »	46
1.5.3. Synthèse avec « hard template ».....	47
1.6. Conclusion	52
Références:.....	53

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs

1.1. Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est tout d'abord de présenter de manière générale les méthodes de synthèse du diamant afin de situer mon travail de recherche dans un contexte plus large. Nous commencerons par un bref aperçu des principales techniques de fabrication du diamant massif, ainsi que ses différentes propriétés qui en font un matériau unique. Puis, nous détaillerons les procédures de fabrication des particules de diamant. Leurs propriétés et applications les plus intéressantes pour notre étude, seront ensuite présentées. Enfin, nous nous intéressons davantage au diamant sous la forme sphérique par une étude bibliographique pour mettre à en évidence les défis que nous aimerions relever à propos de ce matériau.

1.2. Le diamant massif

1.2.1. Les méthodes de synthèse

Le diamant à l'état naturel se forme selon des conditions très élevées en température et en pression, entre 900 °C et 1300 °C et entre 45 et 60 kbar, respectivement ^[1]. Ces conditions de pression et de température sont atteintes dans les couches profondes du manteau terrestre entre 150 et 200 kilomètres ^[2]. Cependant, il existe des techniques pour synthétiser du diamant massif. La première consiste à recréer les conditions géophysiques naturelles, à l'aide de la technique dite HPHT (Haute Pression et Haute Température), correspondant à des pressions comprises entre 130 et 160 kbar et des température supérieures à 1700 °C ^[3]. La deuxième technique est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette technique permet de former le diamant dans des conditions moins extrêmes que la précédente, i.e. dans des conditions hors équilibre thermodynamique, dites métastables (entre 20 et 100 mbar pour les pressions et 500 et 900 °C pour les températures).

1.2.1.1. Le diamant HPHT

Dans les années 1950, Bundy *et al.* furent les premiers à publier une étude montrant la possibilité de transformer le graphite en diamant dans les conditions de pression et de température s'approchant de la formation du diamant naturel dans la croûte terrestre ^[3]. Cela nécessite des fortes conditions de température (supérieures à 1700 °C) et de pression (comprise entre 130 et 160 kbar) pour convertir le graphite en diamant comme le montre le diagramme thermodynamique du carbone présenté sur la Figure 1.1 (zone marron). Cependant, ces conditions de synthèse sont difficiles à atteindre expérimentalement, rendant le coût du procédé onéreux.

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs

Classiquement, la synthèse HPHT se déroule aux alentours de 2500-3000 °C et 150-200 kbar par chauffage ou par excitation laser dans une presse, où le graphite sous forme solide est converti en diamant. Afin de diminuer les conditions de la synthèse HPHT, des catalyseurs de type solvants métalliques (tels que le nickel, le cobalt ou le fer) sont utilisés (voir zone verte de la Figure 1.1), permettant de séparer une source de carbone de haute pureté (contenant du graphite et du diamant) [4]. Le métal joue le rôle de catalyseur favorisant la migration du graphite de la source vers les germes de diamant déjà présents dans la cavité de la presse. Dans ce cas, les conditions de synthèse permettent d'atteindre des pressions de moins de 100 kbar et des températures proches de 1300 °C. Cette technique repose également sur un gradient de température dans la cavité entre la source de graphite et le germe de diamant [5], qui favorise la croissance cristalline de diamant sans défauts et avec peu d'impuretés.

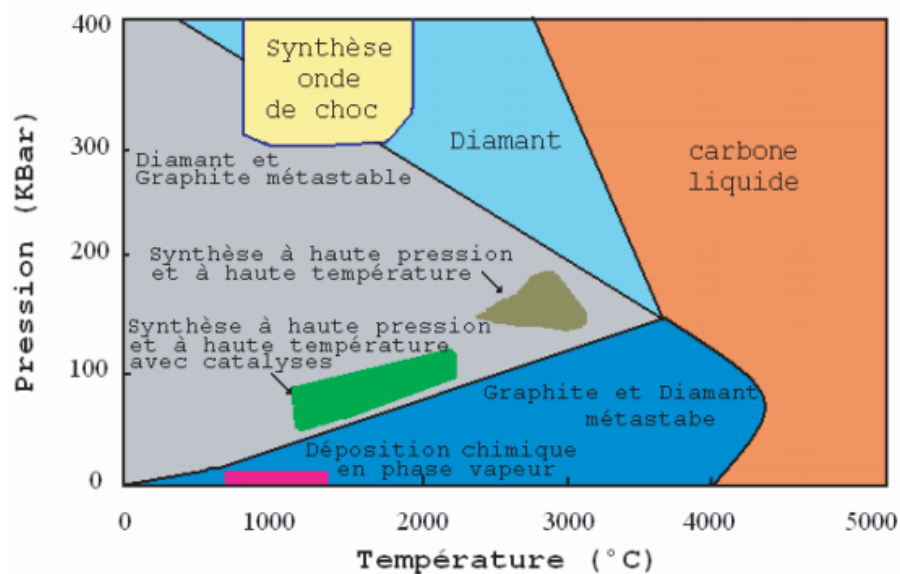


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du carbone et domaines de stabilité du graphite et du diamant [6].

Cette méthode HPHT permet également de contrôler la concentration de dopants, tels que l'azote ou le bore. Pour des concentrations en azote supérieures à 10 ppm, on obtient des cristaux de diamant de couleur jaune. Les atomes de bore (entre 1 et 10 ppm [7]) contribuent eux à la couleur bleue des diamants comme le montre la photographie des microcristaux obtenus par HPHT (Figure 1.2). Ensuite, ces cristaux peuvent être découpés puis polis pour être utilisés en tant que substrats de croissance CVD de diamant par homoépitaxie [8].



Figure 1.2 : Différents diamants synthétisés par la méthode HPHT ^[4].

1.2.1.2. Le diamant CVD

Une méthode alternative de l'approche HPHT est la synthèse de diamant par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition en anglais, CVD). Cette méthode a été mise au point dans les années 80 dans les laboratoires russes ^[9] puis japonais ^[10]. Contrairement à la méthode HPHT, celle-ci permet de faire croître le diamant dans des conditions plus basses en température et pression. En effet, les conditions de la synthèse CVD sont métastables, c'est-à-dire hors équilibre, comme le montre le diagramme de phase du carbone (voir la zone rose de la Figure 1.1).

Classiquement, la synthèse de diamant CVD se fait en activant des précurseurs gazeux, composés majoritairement de dihydrogène (H_2) et de méthane (CH_4). L'activation des molécules de gaz nécessite une source d'énergie extérieure pour ioniser ces molécules par un filament chaud (HFCVD, Hot Filament CVD) ^[11], par un champ micro-ondes (MPCVD, Microwave Plasma assisted CVD) ^[12], par radiofréquence (Radio Frequency CVD) ^[13] ou électriquement (DC plasma CVD) ^[14].

Parmi ces techniques, les plus utilisées sont certainement la MPCVD et la HFCVD. La méthode par HFCVD est relativement peu chère et facile d'utilisation. Cependant, elle souffre d'un certain nombre d'inconvénients. Le filament chaud composé de tungstène est particulièrement sensible aux gaz oxydants ou corrosifs, limitant l'utilisation de certains mélanges gazeux. De plus, l'utilisation d'un filament de tungstène chauffé à plus de 2000 °C peut entraîner la pollution du diamant par des inclusions métalliques ^[15]. Pour ces raisons, la technique MPCVD est la méthode la plus adaptée pour réaliser des films de diamant de haute qualité cristalline.

La technique MPCVD repose sur l'activation des gaz composés principalement de méthane et de dihydrogène par micro-ondes à 2.45 GHz. L'énergie délivrée permet d'accélérer les électrons produisant des collisions inélastiques ionisantes sur les molécules gazeuses formant un plasma. Le plasma est alors constitué d'espèces ionisées, de radicaux et de molécules non dissociées. Toutes les espèces produites dans le plasma ne participent pas au processus de synthèse du diamant. L'hydrogène atomique et les radicaux méthyles sont les espèces les plus actives.

L'hydrogène atomique favorise l'élimination des phases non diamant (sp^2) [16], alors que les radicaux méthyles provenant du méthane participent à la croissance du diamant (schéma explicatif sur la Figure 1.3).

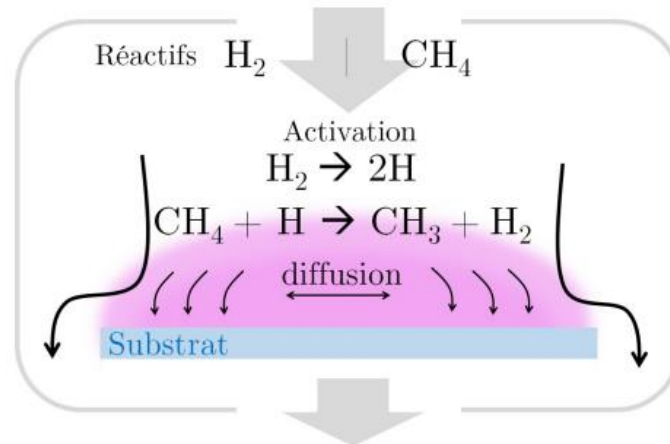


Figure 1.3 : Schéma représentant les réactions se produisant dans le plasma lors d'une croissance de diamant par CVD. La dissociation des espèces H_2 et CH_4 produit des radicaux comme l'hydrogène atomique et les radicaux méthyles.

Les paramètres de croissance, tels que la pression, la puissance micro-ondes ou encore le rapport méthane/hydrogène sont des facteurs essentiels influant sur les vitesses de croissance et la qualité cristalline du diamant [8]. Par exemple, un rapport de méthane/hydrogène élevé permettra d'obtenir des croissances rapides mais au détriment de la qualité cristalline du diamant [17,18].

1.2.1.3. Les différentes structures cristallines du diamant CVD

Un des atouts de la méthode CVD est de pouvoir synthétiser différentes microstructures cristallines du diamant en fonction de la nature du substrat utilisé, du mélange gazeux, de la température, du taux d'impuretés, de la densité du plasma ou encore de la géométrie du réacteur [8]. Le diamant CVD peut être utilisé pour différents domaines d'applications, sa structure cristalline lui confère des propriétés mécaniques, électroniques, thermiques ou optiques spécifiques. On distingue trois grandes classes cristallines du diamant: le monocristallin, le polycristallin et l'ultra-nanocristallin (UNCD). Ces matériaux se différencient par leur qualité cristalline, la taille moyenne des cristaux de diamant, la densité de joints de grains et le taux d'impuretés chimiques.

- Diamant monocristallin

Il est tout à fait possible de faire une reprise de croissance par CVD à partir de substrats monocristallins de diamant naturel ou synthétique. Il s'agit alors de la synthèse par homoépitaxie. Ceci permet d'atteindre des niveaux de densités de défauts (dislocations) très bas ($\sim 400 /cm^2$) [19] à comparer à une densité de défauts d'environ $10^5/cm^2$ [20] pour des substrats HPHT. Par ailleurs, par croissance CVD, il est également possible d'améliorer fortement la pureté chimique du

matériau par rapport au substrat. Ces matériaux de très haute qualité cristalline et de très haute pureté chimique réunissent alors toutes les propriétés extrêmes du diamant, alliant à la fois performance thermique, électronique, optique et mécanique (voir Tableau 1.1).

Tableau 1.1: Liste non exhaustive des propriétés du diamant en fonction de sa microstructure.

Microstructures	Monocristallin CVD	Polycristallin sur Si	UNCD sur Si
Propriétés mécaniques			
Dureté (GPa)	80-150 ^[21]	50-150 ^[21]	25-28 ^[22]
Module de Young (GPa)	~1050 ^[21]	500-1000 ^[21]	262-271 ^[22]
Propriétés électroniques à 300 K			
Mobilité des trous (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	2000-4500 ^[23]	165 ^[24]	5-10 ^[25]
Mobilité des électrons (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	500-3400 ^[23]	10-30 ^[26]	1-2 ^[27]
Propriétés thermiques à 300 K			
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	2000-2500 ^[23]	500-2200 ^[28]	8.6-16.6 ^[29]

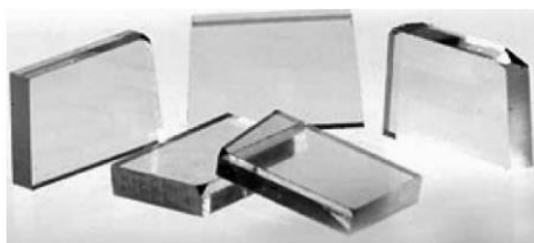


Figure 1.4 : Monocristaux de diamant de synthèse obtenus par la technique CVD ^[30].

Toutefois, l'inconvénient majeur de cette approche CVD par homoépitaxie est la limitation en taille liée aux substrats monocristallins disponibles. Une alternative consiste à synthétiser un diamant de très grande qualité cristalline, proche du monocristallin, sur un substrat de nature chimique différente. Il s'agit de la croissance par hétéroépitaxie. Les substrats les plus utilisés dans ce cas sont l'iridium ^[31], le carbure de silicium ^[32], les nitrures de bore ^[33] mais également le silicium ^[34]. Aujourd'hui, les plus grandes surfaces de diamant obtenues par hétéroépitaxie sont de 15 x 15 mm² ^[35].

- Diamant polycristallin

Un film de diamant polycristallin est un assemblage coalescé de cristaux de diamant, déposé à la surface d'un hétérosubstrat. Le substrat le plus largement utilisé est le silicium car c'est un

matériau peu coûteux et compatible avec les conditions de croissance CVD (tenue en température, dilation thermique, etc.). Les techniques actuelles permettent d'aller jusqu'à 6 pouces en taille de substrat (voir Figure 1.5). La croissance du diamant est toujours sélective et colonnaire suivant l'axe décrit par le modèle de Van der Drift ^[36]. La croissance étant réalisée sur un hétérosubstrat, il est nécessaire de former les premiers cristaux de diamant. Il existe deux méthodes différentes, soit par nucléation à l'aide du BEN (Bias Enhanced Nucleation, en français : nucléation assistée par polarisation) ^[37] soit par dépôt de nanoparticules de diamant ^[38]. Si la densité des cristaux est suffisamment élevée, les cristallites croissent jusqu'à coalescence et forment un film.

Les films de diamant polycristallin sont alors constitués d'un assemblage de cristallites de diamant entrelacées d'un réseau de joints de grains constitués de carbone amorphe et/ou de graphite. Le diamètre de ces cristallites de diamant peut varier de quelques micromètres à quelques centaines ou dizaines de nanomètres. Les microstructures correspondantes sont appelées respectivement, diamant microcristallin (MCD) et nanocristallin (NCD) (voir la Figure 1.6). La rugosité de surface de ces films est généralement estimée à environ 10 % de leur épaisseur.

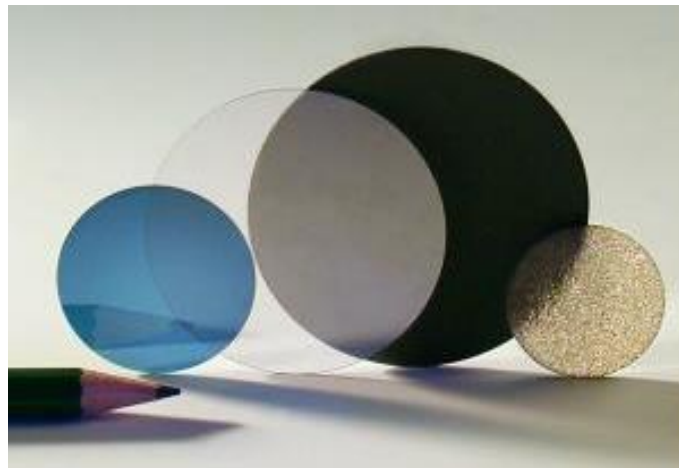


Figure 1.5: Wafers de diamant polycristallin de différentes tailles obtenus par CVD ^[39].

- Le diamant ultra-nanocristallin

Il existe aussi le diamant ultra-nanocristallin (UNCD) dont la taille des grains de diamant est inférieure à 10 nm. Il contient beaucoup de joints de grains de 1 à 2 nm de large (exemple sur la Figure 1.6c). La différence de morphologie par rapport au diamant NCD provient du processus de croissance. En effet, l'UNCD ne croît pas selon le régime standard de Van der Drift. Pour le diamant polycristallin, la composition classique en phase gaz, riche en hydrogène, favorise la croissance d'un diamant facetté avec une faible teneur en sp^2 . L'UNCD est typiquement favorisé dans un milieu pauvre en hydrogène (1-4 %) et méthane (1-2 %) mais riche en argon (99-95 %)^[40]. La structure cristalline obtenue est réalisée dans des conditions de synthèse où le taux de nucléation secondaire est privilégié par rapport à la croissance de cristaux déjà existants.

Cette structure entraîne une augmentation de plus de 60 % de joints de grains et donc du rapport sp^2/sp^3 [40].

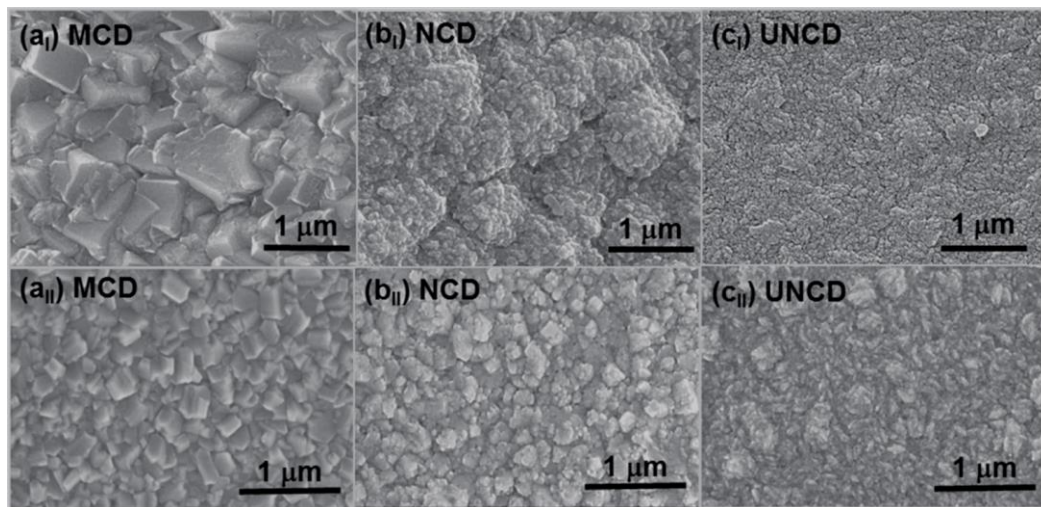


Figure 1.6: Images MEB de (a_I et a_{II}) microcristaux de diamant (MCD), (b_I et b_{II}) nanocristaux de diamant (NCD) et (c_I et c_{II}) films ultra-nanocristallin (UNCD) obtenus par la technique CVD [41].

1.2.2. Les propriétés du diamant et ses applications

Le diamant possède des propriétés exceptionnelles qui lui permettent d'être utilisé dans des domaines d'applications très divers. Comme vu précédemment, le diamant peut exister sous différentes formes cristallines : monocristalline, polycristalline ou ultra-nanocristalline. Ses propriétés peuvent varier considérablement en fonction de sa microstructure. Plusieurs ouvrages et publications ont dressé un état de l'art exhaustif sur les propriétés et applications du diamant [21,40,42-46]. Afin d'éviter la redondance par rapport à ces ouvrages, je ne présenterai ici que quelques propriétés essentielles du diamant. Nous développerons les propriétés structurales, électroniques, chimiques et optiques.

1.2.2.1. Propriétés structurales

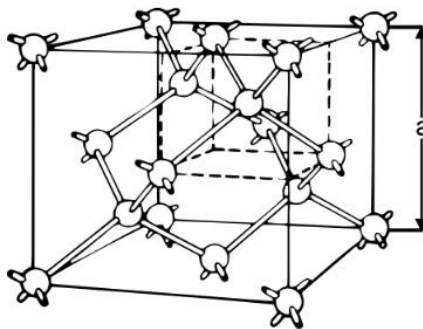


Figure 1.7: Structure cristalline du diamant.

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs

Le diamant est connu à l'état naturel par les minéralogistes sous une forme allotropique du carbone, composée d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes de type sp^3 . Il adopte une structure cristalline de type diamant (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$)^[44] : c'est-à-dire une structure cubique face centrées (CFC) représentée à la Figure 1.7, dans laquelle en plus des atomes de carbone situés au sommet du cube et au centre de chaque face, quatre atomes des huit sites octaédriques définissent cette structure. Ceci donne finalement huit atomes par maille. Le paramètre de maille de cette structure est $a = 0,3567$ nm.

1.2.2.2. Propriétés électroniques

Le diamant est un matériau à large bande interdite (5,45 eV). Il peut être dopé au phosphore ou à l'azote pour être un semi-conducteur de type n. Cependant, ces dopages sont difficiles à maîtriser. En effet, l'azote est un donneur profond (Energie d'activation = 1,7 eV) par conséquent le diamant dopé à l'azote reste un matériau isolant à température ambiante. Le dopage au phosphore a donné de meilleurs résultats en tant que donneur (Energie d'activation = 0,6 eV) montrant une meilleure conductivité électrique^[47].

Contrairement au phosphore, l'insertion du bore est bien mieux contrôlée à cause de sa taille atomique proche de celle du diamant. Son énergie d'activation est plus faible (0,38 eV). Le bore joue le rôle d'accepteur menant à un dopage de type p. Une large gamme de concentration est actuellement maîtrisée (10^{15} - 10^{22} atomes. cm^{-3}). Par conséquent, le dopage de type p est mieux exploité. Lorsque le diamant est dopé au bore, il peut se comporter de façon quasi-métallique (pour des concentrations en bore supérieures à 5×10^{20} atomes. cm^{-3}) ce qui le rend intéressant pour l'électrochimie^[48,49] ou pour l'électronique^[50].

Les propriétés électroniques du diamant dépendent également fortement de sa cristallinité. Par exemple, les composants électroniques de puissance seront réalisés exclusivement sur des structures monocristallines afin de profiter des valeurs les plus élevées en termes de tension de claquage, mobilité des porteurs, etc. (Tableau 1.1). Le diamant polycristallin sera quant à lui plutôt utilisé pour l'électrochimie. Le diamant possède une large fenêtre de potentiel et un faible courant résiduel, lui permettant de détecter un grand nombre d'espèces inorganiques (par exemple, l'histamine et la sérotonine^[51] ou l'acide urique^[52]) et organiques (tels que les nitrites^[53], les ions sulfates^[49]). Il peut également détecter quelques métaux à l'état de trace, comme le plomb^[54], l'argent et l'étain^[55], etc.

1.2.2.3. Propriétés chimiques et surfaciques

Le diamant est un matériau très robuste et n'est pas enclin à la corrosion. Cette caractéristique le rend extrêmement résistant aux attaques chimiques qu'elles soient acides, basiques ou oxydantes^[56]. Cependant, la surface du diamant peut présenter diverses terminaisons, comme le montre la Figure 1.8. De nombreux traitements permettent d'obtenir ces surfaces. Par exemple, les surfaces oxydées sont principalement obtenues par traitement physico-chimique. La surface de diamant peut être fonctionnalisée par des groupes hydroxyles (C-OH) par diverses techniques, les plus utilisées sont certainement par électrochimie^[57], par photochimie sous UV et

ozone ^[58]. Il est également possible de favoriser les fonctions carbonyles (C=O) par des procédés thermiques ^[59], par anodisation ^[60] ou encore par plasma oxygène (radio fréquence) ^[61].

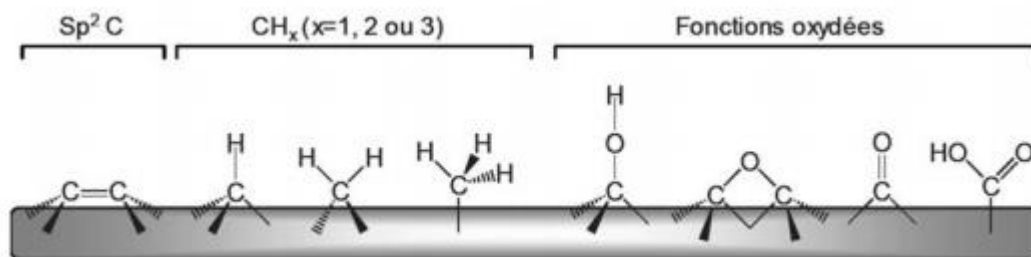


Figure 1.8 : Terminaisons de surface du diamant ^[62].

La présence d'oxygène à la surface du diamant lui permet d'avoir une forte hydrophilicité ^[63], une affinité électronique positive (PEA) et rend la surface isolante électriquement ^[64].

Comme représentées sur la Figure 1.8, des surfaces hydrogénées de type (C-H) peuvent être également obtenues. Généralement, l'hydrogénation est réalisée soit thermiquement sous H₂ ou par plasma, cette dernière étant la plus simple et la plus utilisée. La surface du diamant hydrogénée lui confère une forte hydrophobicité ^[63]. De plus, elle a la particularité d'avoir une affinité électronique négative (NEA), propriété unique du diamant hydrogéné, qui lui permet d'avoir sa bande de conduction située à 1,3 eV au-dessus du niveau du vide ^[65] (voir les diagrammes énergétiques de quelques semi-conducteurs dont celui du diamant hydrogéné (HD) et du diamant oxygéné en surface (OD) de la Figure 1.9). Cela conduit à l'éjection d'électrons de la surface du diamant lorsqu'il est irradié avec une source lumineuse de haute énergie (> 4,3 eV). Par excitation, des électrons de la bande de conduction peuvent diffuser à la surface où ils sont émis dans le milieu entourant le matériau diamant (que ce soit en phase liquide ou phase gazeuse) ^[66]. Les électrons transférés de la bande de valence à la bande de conduction peuvent ensuite plus facilement diffuser vers la surface sans barrière énergétique.

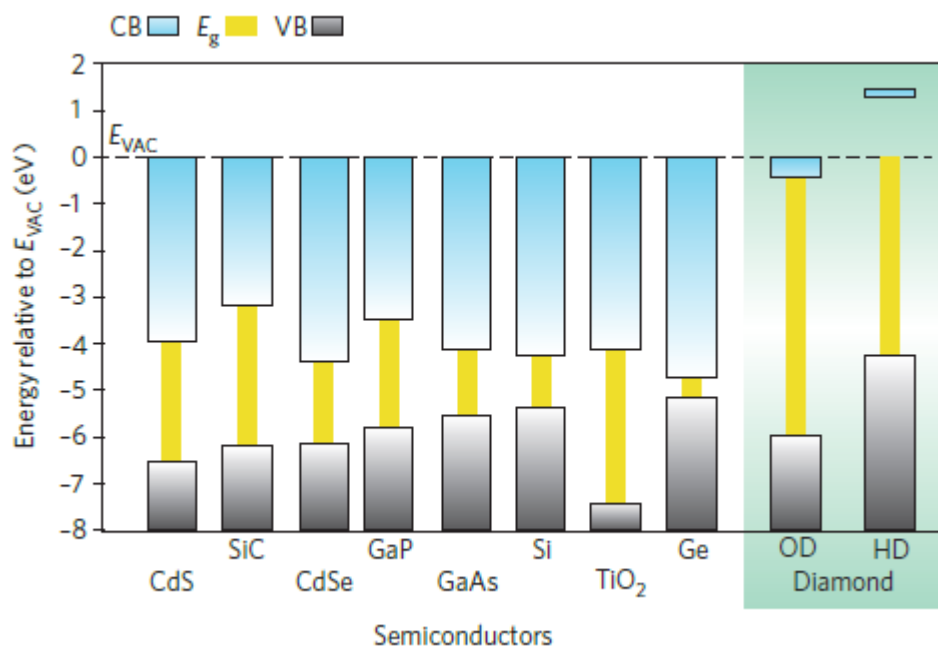


Figure 1.9: Diagrammes d'énergie de plusieurs semi-conducteurs comparés au diamant oxygéné (OD) et au diamant hydrogéné (HD) [67].

Lorsque ces électrons sont éjectés en phase liquide, ils sont appelés électrons solvatés. Ils possèdent une forte énergie ($E^0 = -2,9$ V vs NHE [66,68]), ils sont donc de puissants agents réducteurs [69], capables d'initier des réactions chimiques, qui ne pourraient pas être obtenues avec d'autres semi-conducteurs photo-catalyseurs en raison de leurs bandes de conduction basses en énergie.

Enfin, notons que le diamant hydrogéné possède également une conductivité de surface lorsqu'il est exposé à l'air. En effet, une courbure des bandes de valence et de conduction en surface du diamant liée à un équilibre électrochimique avec des adsorbats de l'air mène à l'apparition d'une conductivité de surface de type p, comme le décrit la Figure 1.10. Ce modèle appelé « dopage par transfert de charge », a été démontré par Maier *et al.* [70].

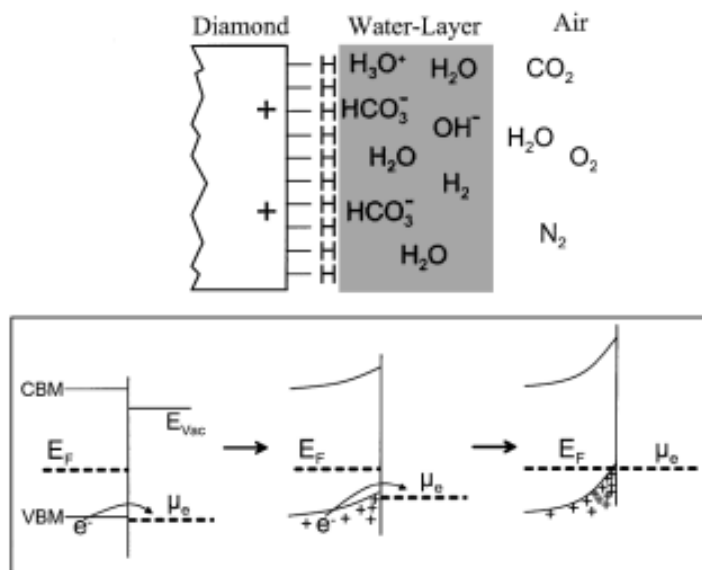


Figure 1.10: Dopage par transfert de charge sur le diamant hydrogéné [70].

Grâce à ces résultats, le diamant peut être utilisé comme photo-catalyseur. En effet, ce matériau a déjà fait ses preuves en solution aqueuse. L'équipe de R. Hamers *et al.* de l'Université du Wisconsin a démontré la possibilité d'utiliser les films de diamant hydrogéné comme sources solides d'électrons solvatés dans des milieux liquides sous irradiation UV. Cette propriété leur a permis de réduire de l'azote en ammoniaque en utilisant le diamant comme photo-catalyseur sous la lumière UV [66,71], ainsi que la réduction du CO₂ en CO à partir du diamant [72].

1.2.2.4. Propriétés optiques

Le diamant est transparent optiquement à partir de l'UV (10 - 225 nm) jusqu'à l'infrarouge quelle que soit sa microstructure. Comme pour les propriétés électroniques, les meilleures performances optiques sont obtenues pour le diamant monocristallin (Tableau 1.2). Cependant, les indices optiques du diamant polycristallin et UNCD sont légèrement inférieurs à celui du monocristallin à cause de la plus forte densité de défauts au sein du matériau [42].

Tableau 1.2: Propriétés optiques du diamant monocristallin, polycristallin et ultra-nanocristallin.

Microstructures	Monocristallin	Polycristallin	UNCD
Propriété optiques			
Indice optique (visible)	2.4-2.7 [42]	1.9-2.3 [42]	~ 2.3 [73]
Gamme de transparence (nm)	500-2500 [74]	500-2500 [74]	500-2500 [75,76]

Un avantage supplémentaire du diamant est l'existence de centres colorés présents dans le réseau cristallin qui émettent dans le visible. De nombreux centres colorés ont été identifiés dans le diamant ^[42]. Certains d'entre eux font l'objet de recherches intensives depuis quelques années, comme les SiV (Silicon-Vacancy) et les NV (Nitrogen-Vacancy). Le plus étudié de ces centres colorés photoluminescents est sans doute celui induit par la présence d'un atome d'azote (N) comme impureté en substitution et d'une lacune (V) voisine dans le site adjacent de la maille cristalline, comme illustré sur la Figure 1.11.

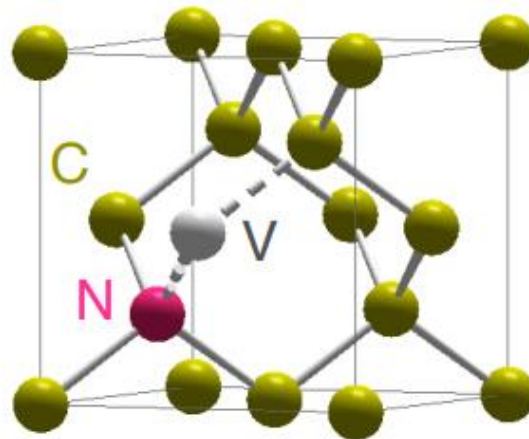


Figure 1.11: Structure cristalline d'un centre NV dans le diamant ^[77].

Afin d'obtenir des propriétés de photoluminescence, le centre NV est généralement excité dans le vert (532 nm). La désexcitation se fera alors dans le visible en fonction de l'état de charge du centre NV. Ces états de charge sont illustrés sur les spectres d'absorption optique de la Figure 1.12 :

- NV° qui laisse trois liaisons insaturées et donne une raie à zéro phonon à 575 nm
- NV^{-} qui laisse deux liaisons insaturées et qui donne une raie à 637 nm.

Le centre coloré NV du diamant offre l'avantage d'une émission sans fluctuation et surtout une stabilité dans le temps. En effet, il ne se dégrade pas et continue d'émettre de la lumière indéfiniment dans les conditions ambiantes. Cette propriété peut servir dans de nombreuses applications où la stabilité de l'émission est nécessaire tel que le domaine de la photonique ou l'opto-mécanique ^[78,79].

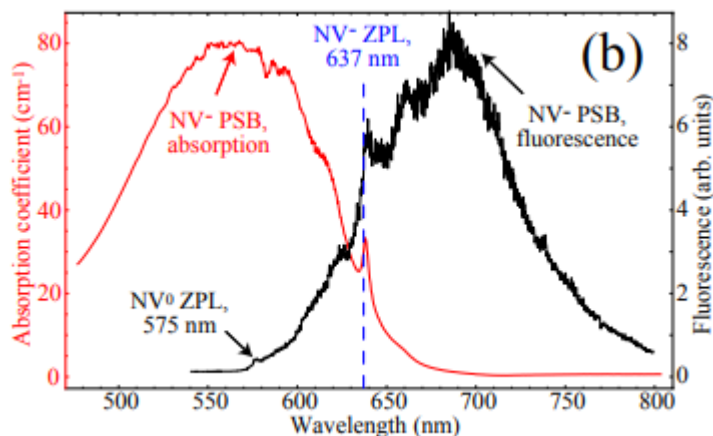


Figure 1.12: Spectres d'absorption optique et de fluorescence à 300 K (excitation à 532nm d'un diamant HPHT contenant des centres NV. PSB : Phonon Side Band ; ZPL : Zero Phonon Line [80].

Le centre coloré NV du diamant n'est pas limité à ses propriétés de photoluminescence. En effet, il possède des propriétés de spin qui le rendent sensible à un champ magnétique extérieur. Cette propriété permet d'utiliser le centre coloré NV comme capteur optique de champ magnétique [81,82][83].

1.3. Le diamant à l'échelle nanométrique

Après avoir présenté le diamant massif, ses méthodes de synthèses et quelques-unes de ses propriétés, nous pouvons maintenant étudier les nanoparticules de diamant (NDs). Les NDs attirent depuis plusieurs années grâce à leurs propriétés uniques. Ils ont l'avantage d'avoir une grande surface spécifique (350 m²/g pour les NDs de détonation de 5 nm de diamètre [84,85]). Ils sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications dans la biologie [86], l'énergie, l'électronique ou encore l'information quantique. Ils peuvent également contribuer à l'élaboration de matériaux hydrides par l'auto-assemblage [87] ou dans la fabrication de composites [88].

Les deux principales techniques de synthèse seront présentées. Nous verrons les limitations que peuvent engendrer ces deux techniques comme l'agrégation ou la contamination des particules. La chimie de surface initiale des NDs sera ensuite décrite et nous verrons comment cette chimie peut être modifiée pour apporter des avantages supplémentaires à ces particules. Ces propriétés et applications intéressantes pour notre étude seront décrites de manière non exhaustive dans une troisième partie.

1.3.1. Méthodes de synthèse des particules de diamant

Différentes méthodes de production de nanoparticules de diamant ont été développées, telles que la technique par détonation [89], le broyage de diamant (HPHT, naturel ou CVD) [90][3], l'ablation laser [91], etc. Il existe d'autres méthodes résumées et présentées dans plusieurs ouvrages

[43,92]. Les méthodes de synthèse des NDs disponibles commercialement sont principalement la synthèse par détonation et par broyage de films de diamant massif. Ces deux méthodes sont décrites ci-dessous.

1.3.1.1. Les nanodiamants de détonation

La synthèse par détonation fut créée dans les années 1960 en URSS [89,93,94]. Cette méthode consiste à créer une onde de choc à partir d'un mélange de matériaux hautement explosifs (60 % massique de trinitrotoluène, 40 % massique d'hexogène) dans une cuve.

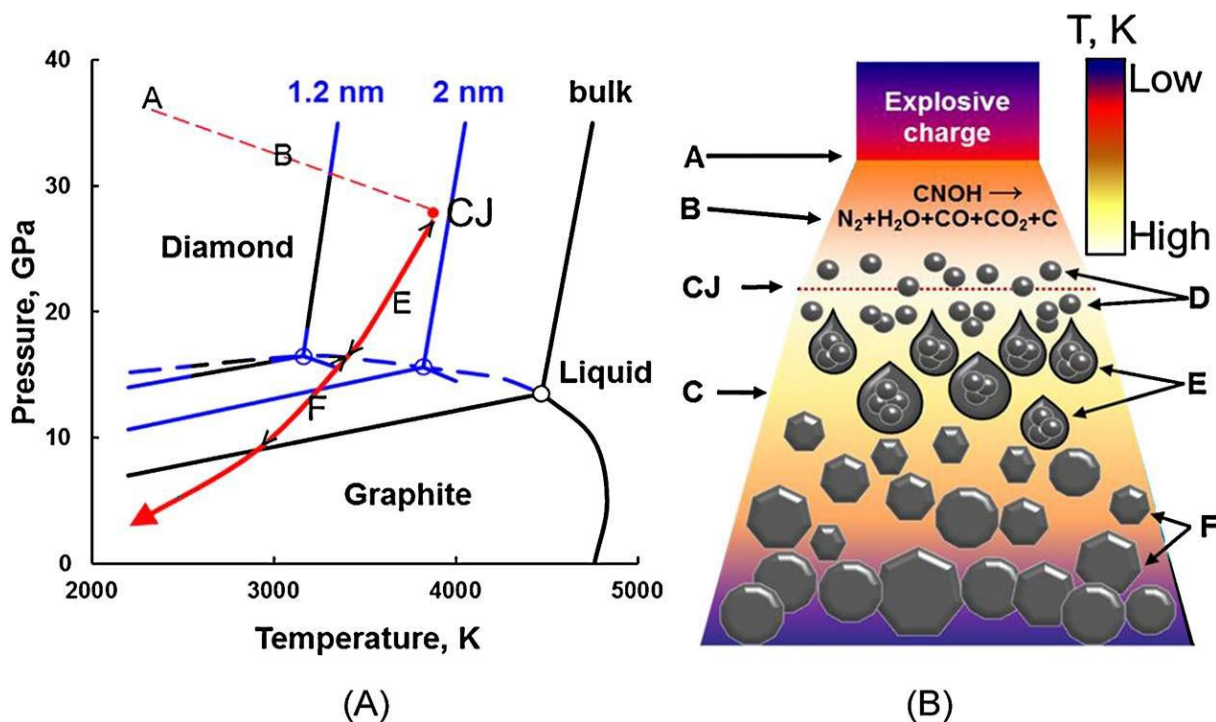


Figure 1.13: a) Diagramme de phase du carbone. Aux conditions de température et de pression atteintes lors d'une détonation, les atomes de carbone sont au point de Chapman-Jouguet (CJ). L'évolution de la pression et de la température lors du refroidissement est représentée par la courbe en rouge. b) Résumé des différents stades de croissance des NDs de détonation [94].

Pendant la détonation, la pression et la température augmentent instantanément et provoquent une décomposition chimique libérant d'énormes quantités d'énergie pendant un temps très court, de l'ordre de la microseconde (phase A, sur le diagramme de phase des Figure 1.13a-b) [94]. Lorsque la température et la pression diminuent (la phase B), les conditions de Chapman-Jouguet (CJ) sont atteintes. Les conditions de température et de pression sont alors favorables à la réaction et à la libération d'énergie pour la formation de diamant (Figure 1.13). Les atomes de carbone se condensent en nano-agrégats puis coagulent en plus grosses gouttelettes de liquide (phase E) et se cristallisent (phase F). Puis, lorsque ces conditions chutent en dessous de la ligne d'équilibre diamant-graphite, la croissance du diamant est remplacée par la formation de graphite. Ces particules sphériques sont appelées NDs de détonation.

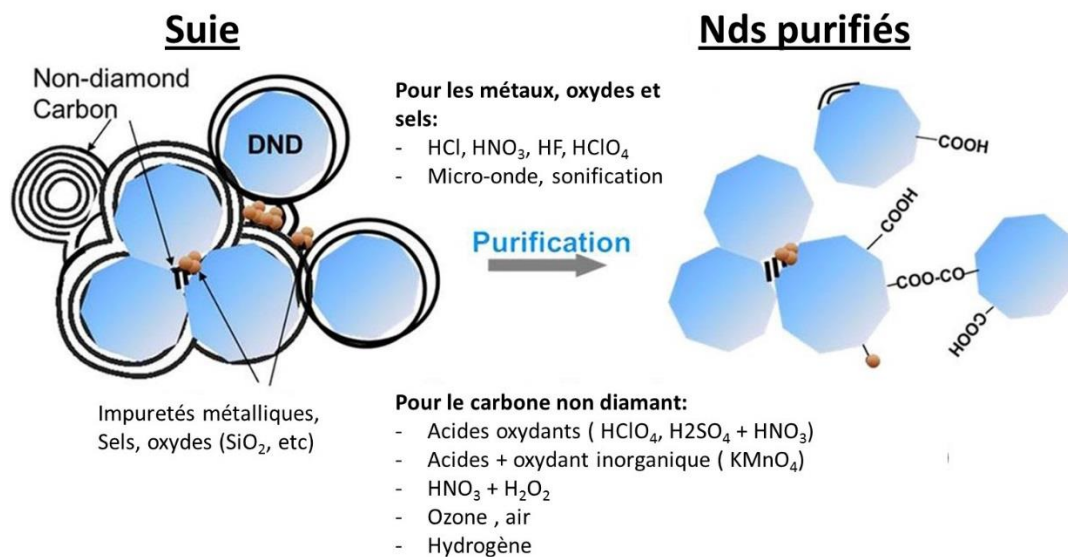


Figure 1.14: Schéma des NDs de détonation avant traitement entourés de suie et contenant des impuretés, puis après différents traitements de purification (pour éliminer les métaux, les oxydes, les sels et le carbone non diamant) [43].

Les NDs de détonation sont collectés sur les parois de la cuve sous la forme d'agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres avec une taille primaire comprise entre 2 et 8 nm. Cependant, la détonation provoque la présence de suie autour de particules de diamant, de coquilles de carbone graphitique [92] mais également d'impuretés métalliques (métaux et oxydes). Ces impuretés proviennent de l'allumeur utilisé pour déclencher la détonation (plomb, argent ou cuivre) et des parois de la cuve (fer et autres métaux) [84] (voir Figure 1.14). Des traitements de purification sont donc nécessaires. L'utilisation d'oxydants est généralement utilisée pour éliminer les formes de carbone non diamant tandis que les impuretés métalliques sont traitées à l'acide (exemples sur la Figure 1.14) [93].

Outre la purification des particules, le principal challenge de la synthèse par détonation réside dans leur désagglomération. En effet, durant la synthèse ou après les traitements post-synthèse, des agrégats très robustes atteignant plusieurs micromètres se forment. Au sein de ces agrégats, les particules sont généralement liées par des couches de graphite (gangue externe ou entre les particules) mais aussi par des liaisons électrostatiques ou covalentes fortes inter-particules. Parmi les techniques de désagglomération, la méthode la plus utilisée est le broyage à l'aide de billes (appelée ball milling, en anglais). C'est une méthode facile à mettre en œuvre à moindre coût qui permet d'obtenir de bons rendements. Elle consiste à mélanger des billes (de zirconium, de carbure de tungstène ou d'acier inoxydable, par exemple) avec les NDs en rotation dans un contenant scellé. Une des autres techniques est la méthode de dispersion par ultrasons. Elle consiste à immerger une sonde dans une solution (d'eau distillée [95], par exemple) contenant des NDs afin de séparer les agrégats. Il a été montré qu'elle pouvait réduire des agrégats de 5 μm à des particules de 100 nm de diamètre [95]. Une autre technique plus récente a démontré le broyage de NDs à sec en présence de sel ou de saccharose pouvant réduire les agrégats à la taille primaire des particules (~ 5 nm de diamètre) en seulement 1 - 1,5 heure de broyage [96,97].

L'inconvénient majeur de cette méthode est la forte chaleur qui peut être générée à partir du broyage pouvant modifier la chimie de surface des NDs, nécessitant un refroidissement efficace du système.

1.3.1.2. Les nanodiamants issus de broyage

La production de particules de diamant peut être aussi réalisée par broyage à partir de diamant naturel ou de synthèse (HPHT ou CVD). Elle comprend des étapes de broyage et de traitements de purification. En effet, classiquement, les procédures de broyage utilisent des étapes de sonification en présence de billes (en zirconium ou en carbure de tungstène) qui concassent les particules de diamant. Il existe d'autres techniques de broyage résumées dans certains ouvrages [43,92]. Ces étapes induisent l'introduction d'impuretés chimiques et la formation de carbone graphitique à la surface des particules de diamant. D'où la nécessité de faire des traitements de purification sur les NDs de broyage. Les traitements acides sont les plus souvent employés (HCl, HF, etc.).

Après les différents traitements, des étapes de centrifugation sont réalisées pour trier les particules en fonction de leur taille. Cela permet d'accéder à des particules dont le diamètre maximum peut être de quelques microns [98] à quelques nanomètres (>10 nm [99]) pour les diamants provenant de la méthode HPHT. Du fait de leur production par broyage, les NDs sont facettés et fortement polydispersés comme le montre la Figure 1.15.

Cette technique permet l'obtention de particules issues de films de diamant polycristallin synthétisés par CVD. La littérature rapporte des diamètres de 70 à 80 nm [100] pour des particules issues de couches minces non dopées et de 10 à 60 nm pour des particules issues de diamant dopé au bore [101] ($[B] = 10^{21}$ atomes.cm⁻³).

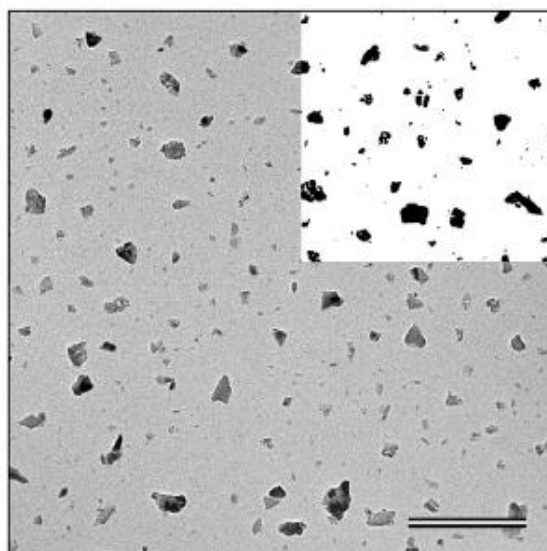


Figure 1.15 : Microscopie électronique à transmission haute résolution de nanodiamants broyés de type HPHT (taille ~ 11 nm). La barre d'échelle correspond à 200 nm [102].

1.3.2. La chimie de surface des nanoparticules de diamant

Chapitre 1 - Synthèses, propriétés du diamant et objectifs

La chimie de surface des NDs peut être un avantage si elle est correctement maîtrisée. La surface carbonée peut être fonctionnalisée à l'aide des protocoles classiques de la chimie du carbone.

1.3.2.1. La chimie de surface initiale des NDs

La chimie initiale des NDs est très inhomogène, il est donc nécessaire de développer des traitements. Certains de ces traitements ont été exposés dans la partie précédente 1.3.1. Comme expliqué, les NDs de détonation peuvent être enrobés d'une couche amorphe ou graphitique contenant des impuretés métalliques. Après les nombreux traitements de purification, les NDs sont constitués de trois couches ^[93] :

- (i) Le cœur de diamant faisant environ 5 nm de diamètre
- (ii) Une couche intermédiaire de carbone amorphe ayant une épaisseur comprise entre 0,4 et 1,0 nm. Cette couche résultant d'une transformation non aboutie du carbone en diamant lors du processus de détonation peut contenir des structures graphitiques telles que les fragments de mono-feuillets de graphite ^[103] ou des couches graphitiques continues ^[104].
- (iii) Une couche de surface comprenant de multiples groupes fonctionnels (composés majoritairement carbonés, oxygénés, hydrogénés et azotés).

La présence d'azote dans l'ensemble des trois couches est principalement liée à l'utilisation d'explosifs azotés (TNT). Les groupements oxydés et hydrogénés peuvent provenir de l'eau servant à refroidir les NDs pendant ou après la détonation et/ou des traitements de purification ^[105]. Les composés carbonés sont généralement des liaisons sp^2 ou des chaînes hydrocarbonées insaturées.

1.3.2.2. Modifications de surface des NDs

Les traitements de modification de surface des NDs peuvent se distinguer en deux grandes familles : les traitements chimiques et les traitements physico-chimiques.

Pour les traitements chimiques, les NDs sont généralement exposés à des acides ou à des réducteurs chimiques en solution. Les traitements acides tels que les bains d'acide nitrique (HNO_3), sulfurique, (H_2SO_4) ou chlorhydrique (HCl) ou des mélanges de ces acides ^[93] visent à saturer la surface majoritairement avec des fonctions carboxyliques (ND-COOH). Ces ND-COOH peuvent aussi être obtenus avec des traitements à base de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) tels que le « piranha » (peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique) et le « fenton » (peroxyde d'hydrogène et le sulfate de fer) ^[106,107]. Après l'addition d'un groupe fonctionnel carboxyle, il est envisageable de réaliser une réduction chimique en utilisant le borane (BH_3) ou les hydrures ($LiAlH_4$) pour obtenir des NDs majoritairement hydroxylés (ND-OH) ^[108].

Les modifications physico-chimiques peuvent être réalisées par traitements thermiques ou par des plasmas. Ces deux traitements ont l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de solutions de rinçage contrairement aux traitements chimiques. Cela évite d'éventuelles contaminations par les réactifs chimiques présents en solution. Un des traitements thermiques le plus utilisé est le recuit sous air à des températures comprises entre 450 et 550 °C permettant de produire des fonctions carboxyliques à la surface des NDs. Cette méthode aide sélectivement à la gravure des carbones non-diamant [84,109]. D'autres recuits sont possibles pour l'hydrogénation [110], la fluorination [111], la chloration [112] ou l'amination [113] permettant de créer respectivement des fonctions hydrogénées, fluorées, chlorées ou aminées. Toutefois, la température des recuits (>500°C) doit être maîtrisée afin de ne pas graphitiser la surface des NDs (ND-sp²) [114]. Quant aux traitements par plasma, seules l'hydrogénation [115] et la fluorination [116] peuvent être effectuées.

En fonction des modifications de la surface des NDs, il est alors possible de réaliser des greffages covalents ou non covalents afin d'apporter de nouvelles propriétés. On peut retrouver toutes ces voies de greffage qui ont été récemment référencées par A. Krueger (chapitre 8 de cette référence [43]), telles que les greffages de peptides, de protéines, de saccharides, de biomolécules, de polymères.

1.3.3. Les propriétés des nanoparticules de diamant et leurs applications

Les NDs sont des nanomatériaux dont de nombreuses propriétés sont aujourd'hui exploitées en vue d'une application dans l'industrie. Plusieurs ouvrages et publications ont dressé un état de l'art exhaustif sur les propriétés et les applications des nanodiamants [43,93,94]. Nous rappellerons ici les propriétés et applications les plus importantes pour ce sujet de thèse.

1.3.3.1. Propriétés colloïdales

Les particules de diamant possèdent d'excellentes propriétés colloïdales en milieu aqueux qui sont intimement liées à leur chimie de surface. La préparation d'une suspension stable dans l'eau nécessite des étapes de prétraitement telles que la sonification et la centrifugation afin de limiter les agrégations en solution [117]. Cette stabilité en solution est très intéressante pour l'utilisation des NDs en nanomédecine, mais aussi comme germes de croissance de films minces par CVD [38,118] (voir paragraphe 1.3.3.5).

La stabilité colloïdale des NDs en solution provient de la charge électrostatique présente à leur surface. Ces charges permettent de créer des répulsions électrostatiques entre particules qui les maintiennent en suspension. Elles peuvent être positives ou négatives suivant la chimie de surface. Un des moyens de caractériser cette charge de surface est la mesure du potentiel Zeta (PZ). Selon l'origine des NDs, des traitements de surface, le PZ et la taille des agrégats peuvent varier fortement [119].

Le PZ est l'équivalent de la charge électrostatique effective des NDs en solution. Le PZ n'est pas la charge de surface du matériau car en milieu liquide il faut prendre en compte l'adsorption des contres-ions en surface. La valeur de charge permet de prédire les interactions entre les particules en suspension. Plus le PZ est élevé, plus la suspension sera stable. Typiquement, une valeur absolue du PZ supérieure à 30 mV permet d'assurer une stabilité colloïdale. Les valeurs maximales reportées du PZ des NDs varient généralement entre -50 mV à +50 mV, en fonction du pH de la suspension, de la chimie de surface et des procédures de désagrégation appliquées [105]. Quelques exemples de valeurs de PZ sont présentés en fonction de la chimie de surface des NDs dans le Tableau 1.3. Le potentiel Zeta négatif des NDs carboxylés est associé à la déprotonation des groupes acides carboxyliques (COOH) de surface dans l'eau à pH=7. A l'inverse, des PZ positifs sont obtenus sur des NDs hydroxylés (C-OH), graphitisés (C-sp²) et hydrogénés (H-NDs).

Tableau 1.3 : Valeurs du potentiel Zeta en fonction de la chimie de surface de certains nanodiamants.

Chimie de surface	Potentiel Zeta dans l'eau à pH neutre	Références
NDs-COOH	- 30 à - 50 mV	[105]
NDs-OH	~ + 40 mV	[108]
NDs-sp ²	+ 50 mV	[120]
H-NDs	~ + 40 mV	[121,122]

1.3.3.2. Propriétés en biologie

Le diamant est un matériau biocompatible du fait de son inertie chimique. Plusieurs études ont démontré son caractère biocompatible [62,123]. Sa tenue aux rayonnements permet de l'utiliser même sous forte irradiation sans aucune dégradation. Cette biocompatibilité est aussi valable pour les nanodiamants et plusieurs études ont déjà montré leur faible caractère toxique dans des cultures cellulaires *in vitro* [124,125].

Ainsi, les NDs sont très étudiés dans le domaine de la nanomédecine et notamment dans le traitement des cancers. En effet, leur surface carbonée permet d'y réaliser des greffages chimiques qui peuvent être utiles pour les fonctionnaliser avec des molécules actives pour la délivrance de médicaments. Couplée à des systèmes d'adressage, cette technique sert à cibler de manière spécifique et efficace les cellules cancéreuses [126]. Des études ont montré que les NDs pouvaient se complexer avec des molécules telles que la doxorubicine [127] ou le dexaméthasone [128], par exemple. Ces molécules peuvent ensuite être libérées à l'aide de la force ionique [127] ou du pH [129] qui varient dans les cellules tumorales. On peut également les trouver dans le domaine

du diagnostic, comme traceurs dans les systèmes biologiques. Tout comme le diamant massif, les NDs peuvent posséder des propriétés de fluorescence (centres colorés) et peuvent ainsi jouer un rôle de marqueur dans les cellules [130]. Enfin, les NDs peuvent être utilisés dans la radiothérapie. Il a été démontré récemment que les NDs pouvaient agir comme des nanoparticules actives sous irradiation avec un effet thérapeutique adaptable. En effet, T. Petit *et al.* ont breveté [131] et mis en évidence une activité radiosensibilisante des NDs ayant une surface hydrogénée (H-NDs) [132]. Cette étude a dévoilé que les H-NDs pouvaient ainsi produire des radicaux libres dans les cellules cancéreuses radiorésistantes sous une exposition gamma, favorisant le vieillissement des cellules [133].

1.3.3.3. Propriétés catalytiques

Les NDs sont utilisés pour diverses transformations catalytiques que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide. Ils peuvent être employés comme catalyseurs avec ou sans dépôt de métaux selon la description très complète du chapitre de revue de Gupta *et al.* sur les catalyseurs à base de nanodiamants [134]. Une représentation générale des différents types de réactions catalytiques est montrée à la Figure 1.16. Les propriétés catalytiques des NDs peuvent être adaptées pour des applications car ils offrent des performances inédites. Par exemple, Martin *et al.* ont montré que des NDs couplés avec des nanoparticules métalliques, telles que l'or ou le platine, pouvaient avoir des propriétés anti-oxydantes intéressantes [135]. Certains éléments comme le fer [136] ou le gadolinium [137], peuvent apporter des propriétés magnétiques. Ces catalyseurs sont alors intéressants comme agents de contraste [136] pour l'imagerie à résonance magnétique [137].

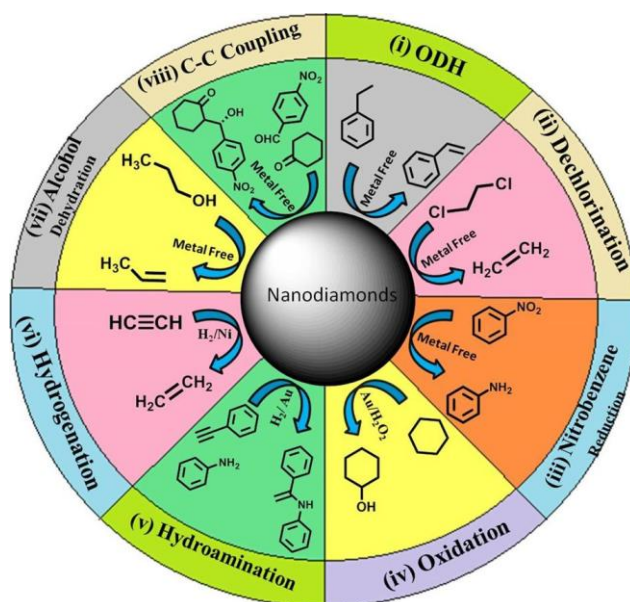


Figure 1.16: Représentation générale des différents types de réactions effectuées à la surface des nanodiamants [134]. ODH correspond à la réaction de déshydrogénation oxydante.

1.3.3.4. Nanodiamants dans les composites

Les nanocomposites sont largement utilisés comme composants structurels en raison de leur haute résistance mécanique et leur faible poids. A titre d'exemple, la nanosilice a été ajoutée à des systèmes polymériques pour leur renforcement mécanique ^[138], tout comme les nanotubes de carbone pour l'amélioration de leur conductivité électrique ^[139]. Le diamant dans les nanocomposites est utilisé pour ses avantages multiples, tels que sa dureté (10 sur l'échelle de Mohs pour le diamant massif) et son module de Young élevé (1050 GPa pour le diamant massif) ^[21], mais également pour sa conductivité thermique (2000 W.cm⁻¹.K⁻¹ pour le diamant massif) ^[23], sa stabilité chimique, sa biocompatibilité ^[62], etc. Voici quelques exemples de polymères dans lesquels des NDs peuvent être trouvés :

- Dans le domaine des thermoplastiques, l'ajout de NDs a été étudié en fonction de leur chimie de surface dans deux types de polymères, le polycarbonate (PC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ^[140]. Les modules d'Young de ces nanocomposites ont été améliorés de manière conséquente avec une fonctionnalisation appropriée à la surface des NDs. En effet, le module de Young du PC est passé de 3,5 GPa à 7,5 GPa avec des NDs fonctionnalisés par des amines pour le polycarbonate et par des amides pour le polyméthacrylate de méthyle comme le montre la Figure 1.17.

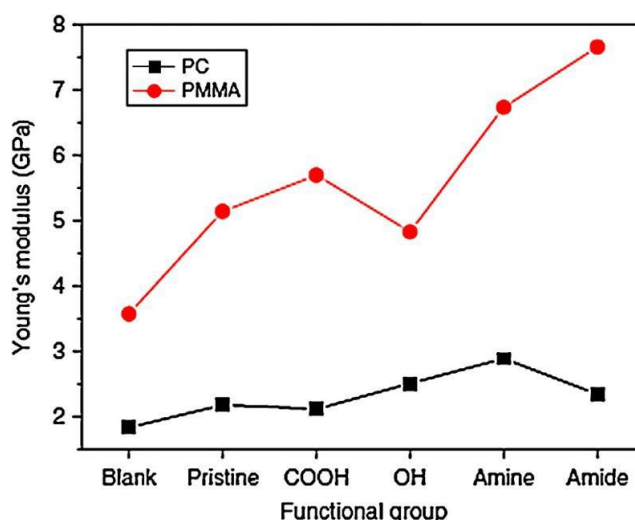


Figure 1.17: Module de Young du polycarbonate (PC) et du polyméthacrylate (PMMA) en fonction des groupements chimiques présents à la surface des nanodiamants ^[140].

- Les élastomères présentent des propriétés « élastiques » et supportent de grandes déformations avant rupture. Ils sont définis comme étant des polymères amorphes réticulés au-dessus de leur température de transition vitreuse. Des études ont montré que l'ajout de NDs graphitisés dans un polymère à base de caoutchouc a permis d'augmenter sa température d'emploi de -80 °C à 150 °C. Les expériences de nanoindentation ont révélé des augmentations de la dureté et un module de Young de 100 % et ~140 %, respectivement ^[141].

- Les thermodurcissables se rigidifient sous l'action de la chaleur vers un état solide irréversible. Les NDs peuvent y être incorporés pour améliorer leurs propriétés mécaniques, tribologiques et thermiques. L'époxy Epon828 a été mélangé à des NDs avec des teneurs en NDs allant jusqu'à 35 % en volume. La dureté et le module de Young ont été mesurés par

nanoidentation avec une augmentation de 300 % (0,06 GPa à 0,2 GPa) et 470 % (3,4 GPa à 16,2 GPa), respectivement ^[142].

Les NDs ont prouvé qu'ils sont d'excellents candidats pour améliorer les propriétés mécaniques, tribologiques et thermiques des polymères. Cependant, des progrès restent à faire pour obtenir des dispersions homogènes des NDs dans ces polymères.

1.3.3.5. Nanodiamants utilisés comme germes de croissance

Les nanodiamants peuvent être utilisés comme germes de croissance sur un hétérosubstrat. Cette technique nommée ensemencement (seeding) consiste à recouvrir la surface d'un substrat de NDs pour les faire croître par une synthèse CVD afin de former un film de diamant. Il existe différentes techniques afin de procéder à un ensemencement de NDs.

- L'évaporation de NDs en suspension consiste à déposer une goutte de suspension de NDs sur un substrat et de la faire évaporer. Cependant, cette méthode conduit à une mauvaise homogénéité spatiale des particules sur la surface due aux phénomènes de convection se produisant lors du processus de séchage comme l'ont montré O. Shenderova *et al.* ^[143]. Le séchage à l'aide d'une tournette (spin coating) peut limiter ces effets. Une technique consiste en la dispersion de nanoparticules de diamant dans une solution de PVA (Poly Vinyl Alcohol). Le PVA aide à la formation d'une couche polymère homogène sur le substrat due à ses propriétés de tensioactif pour stabiliser les nanoparticules ^[144]. Cette technique s'est avérée très efficace pour réaliser un ensemencement dense (10^{11} cm⁻²) ^[145]. Cependant, cette méthode ne s'applique pas à des substrats de forme complexe.

- L'ensemencement par transfert d'adhésion est une méthode alternative à l'évaporation du solvant sur des substrats. Comme détaillé précédemment (1.3.3.1), la chimie de surface des nanodiamants peut être modulée pour contrôler leur charge de surface (Tableau 1.3). Ceci peut être exploité pour contrôler les interactions électrostatiques des NDs avec la surface des substrats. Par exemple, un substrat de silicium possède une charge de surface négative liée à la présence d'un oxyde natif (SiO₂) sur lequel des NDs chargés positivement et dispersés en suspension colloïdale viendront s'adsorber spontanément par simple trempage. Une autre approche consiste à déposer sur un substrat une couche nanométrique de polyélectrolyte afin de contrôler sa charge, permettant le dépôt électrostatique de nanodiamants de charge opposée. Cette technique est également appelée « layer by layer ». En pratique, un polymère cationique possédant une charge positive (comme le poly(diallyldiméthylammonium) chloride – PDDAC) est déposé sur un substrat par simple trempage/rinçage à l'eau. Le substrat recouvert de PDDAC est à son tour trempé dans une suspension colloïdale de NDs chargés négativement ^[38,115], comme présenté à la Figure 1.18. Ces techniques permettent la réalisation d'une monocouche de NDs comme le présente la Figure 1.19.

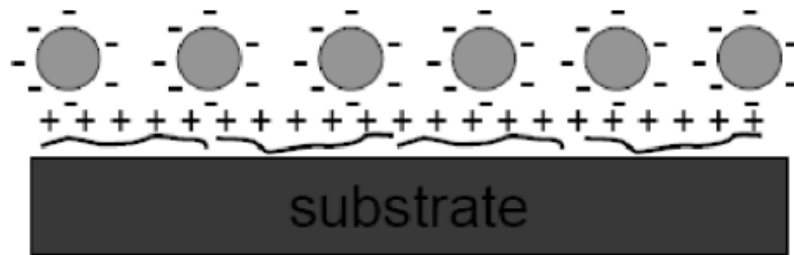


Figure 1.18 : Principe du greffage électrostatique sur une surface négative, à l'aide d'un polymère chargé positivement ensemencé de nanoparticules de diamant chargées négativement [38].

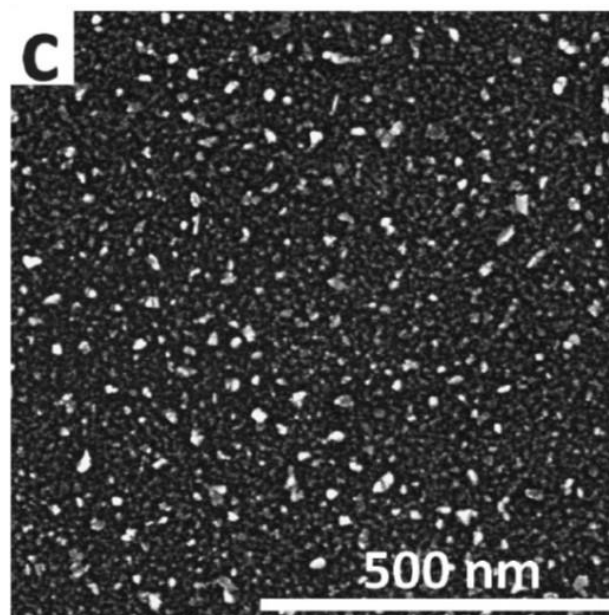


Figure 1.19 : Image MEB d'un ensemencement de NDs chargés négativement sur un wafer de silicium par greffage électrostatique à l'aide du polymère cationique PDDAC [115].

La réalisation de films de diamant présentant des structures 3D représente également un enjeu important pour des applications en électronique, tribologie, photonique, catalyse, etc. La première approche, dite « top down » consiste à graver la surface de diamant par différentes techniques comme la gravure par plasma [146-148], la gravure catalytique [149,150] ou encore la gravure thermique [151]. Le principal avantage de ces méthodes repose sur leur simplicité. Par exemple, la gravure ICP (Inductively Coupled Plasma) est appliquée de manière conventionnelle en utilisant un gaz enrichi en radicaux libres (F, O, Cl selon les gaz disponibles) comme agent de gravure et des matériaux métalliques ou oxydés comme masques [146,152] (voir l'exemple de gravure par plasma d'oxygène sur la Figure 1.20). Une alternative réside dans la gravure ionique réactive RIE (Reactive Ion Etching) qui permet d'obtenir des pores étroits entre 10 et 50 nm et longs de plus de 300 nm [148,150].

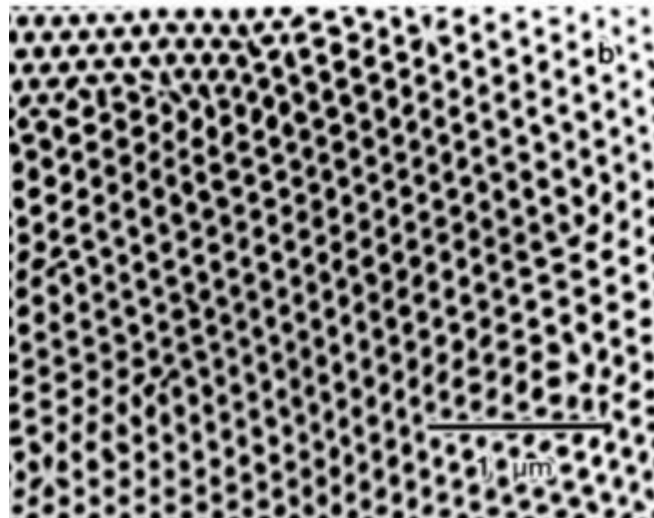


Figure 1.20: Image MEB d'un film de diamant obtenu après une gravure ICP d'oxygène ^[152].

Les limitations de ces techniques proviennent essentiellement de l'adaptation au diamant des techniques classiques de nanostructuration de salle blanche. Une approche alternative, dite « bottom up », consiste à revêtir des systèmes micro- ou nanostructurés déjà existants ^[148,153]. Les techniques d'ensemencement par transfert d'adhésion sont alors utilisées. Par exemple comme le montrent les Figure 1.21a) et b), une réalisation périodique nano-structurée de diamant est fabriquée sur un échantillon de silice (SiO₂) ayant un motif qui sert de modèle. La croissance localisée ou sélective a été obtenue par MPCVD à partir de particules de diamant orientées sur des surfaces structurées.

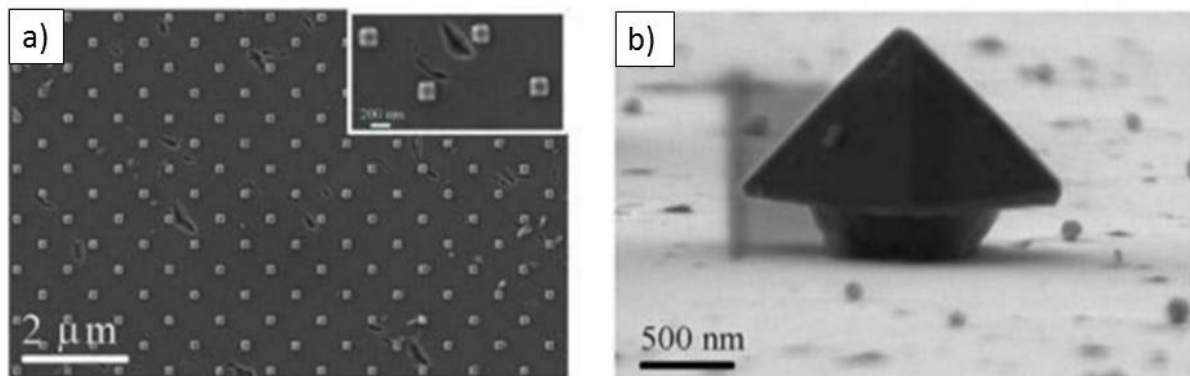


Figure 1.21 : a) Exemple d'un système nanostructuré de diamant déposé avant l'élimination d'un masque SiO₂ et b) agrandissement des diamants du système nanostructuré ^[153].

Par cette approche, des revêtements de diamant peuvent aussi être réalisés sur des matériaux à forte surface développée tels que des billes de silice ^[154], des fibres ^[48,155,156], voire des polymères ^[157]. Ces revêtements obtenus uniquement par CVD permettent d'atteindre des surfaces spécifiques élevées, par exemple 539 m²/g pour des revêtements diamant obtenus sur des fibres de silice ^[156]. Cependant, ces processus sont souvent longs et fastidieux.

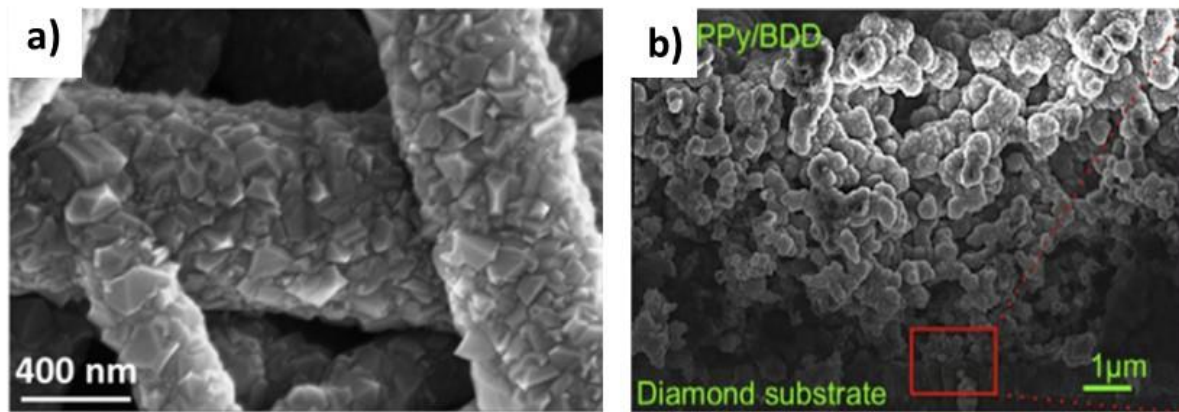


Figure 1.22 : a) Fibre revêtue de diamant dopé bore synthétisée par CVD ^[155]. b) Polymère de polypyrrole revêtu de diamant par CVD ^[157].

D'autres techniques plus élaborées sont décrites dans la littérature ^[43,158] permettant de réaliser un ensemencement de motifs sur les substrats.

1.4. Objectifs de la thèse

En vue d'exploiter au mieux le diamant dans différents domaines comme la catalyse, la biologie, l'énergie, l'objectif principal de ma thèse est de mettre au point un matériau diamant alternatif aux couches minces et aux NDs.

Nous avons vu précédemment que le diamant profite de ses propriétés exceptionnelles que ce soit sous forme de particules ou de couche mince. Ainsi, nous souhaiterions proposer un système diamant flexible qui permettrait une exploitation soit en tant que particule isolée soit en tant qu'assemblage de particules. Ce système diamant reposerait sur une brique élémentaire qui consisterait en un cœur-coquille diamant.

Il permettrait ainsi d'accéder :

- Sous la forme de particules à des objets sphériques, monodisperses, dispersables en solution et de diamètre contrôlable ce qui aujourd'hui est difficilement atteignable avec les particules de détonation ou de broyage ^{[95],[102]}.
- Sous la forme d'un assemblage contrôlé ou spontané à un matériau 3D présentant une surface spécifique élevée de porosité contrôlable, telle un opale.

1.5. L'état de l'art des matériaux diamant sphériques et leurs applications

Après avoir déterminé l'objectif de ce travail de thèse, il est important de faire un état de l'art des objets diamants sphériques déjà étudiés dans la littérature. Une liste non exhaustive des matériaux diamant sphériques sera présentée selon les trois approches suivantes:

- des matériaux diamant « sans template » synthétisés directement sous une forme sphérique ou dont la forme est modifiée pour obtenir une sphéricité
- des matériaux « soft template » réalisés à partir de supports souples
- des matériaux « hard template » réalisés à partir de supports rigides

1.5.1. Synthèse sans template

Z. Chu *et al.* ont réalisé des particules arrondies à partir de nanoparticules HPHT issues de broyage par une courte corrosion au nitrate de potassium réalisée à haute température (530°C) (voir Figure 1.23). Leur étude a permis de mettre en évidence que la forme des particules HPHT (initiales ou arrondies) avait un rôle important dans les mécanismes d'internalisation dans les cellules [105].

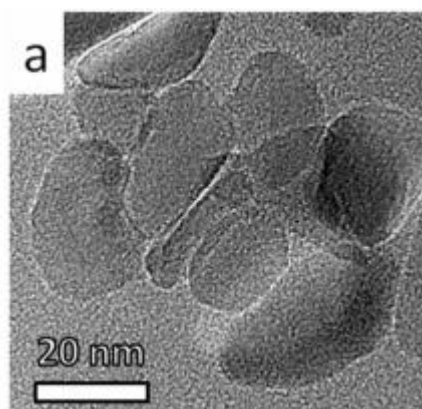


Figure 1.23: Image TEM de nanoparticules HPHT arrondies après exposition au nitrate de potassium à 530 °C [159].

Lee *et al.* ont développé une méthode pour synthétiser de la poudre de diamant dans un réacteur PACVD (Plasma assisted CVD) [160]. En effet, lors de la croissance de films de diamant réalisée sur un substrat de tungstène, ils ont observé la formation de particules sphériques de diamant sur le disque de cuivre supportant le substrat (Figure 1.24a). En adaptant le réacteur (Figure 1.24), les auteurs ont pu promouvoir cette synthèse de particules sphériques. Au sein du plasma, une formation de particules de graphite et de diamant a lieu. Hors des zones de plasma, les conditions de nucléation de ces particules de diamant ont pu être recréées sur le disque de cuivre selon la température idéale (< 750 K) comme montre la Figure 1.24 c). Toutefois, une

forte inhomogénéité des particules de diamant sphériques est constatée. Les tailles de particules varient de 600 nm au centre du substrat du cuivre à 150 nm à sa circonférence.

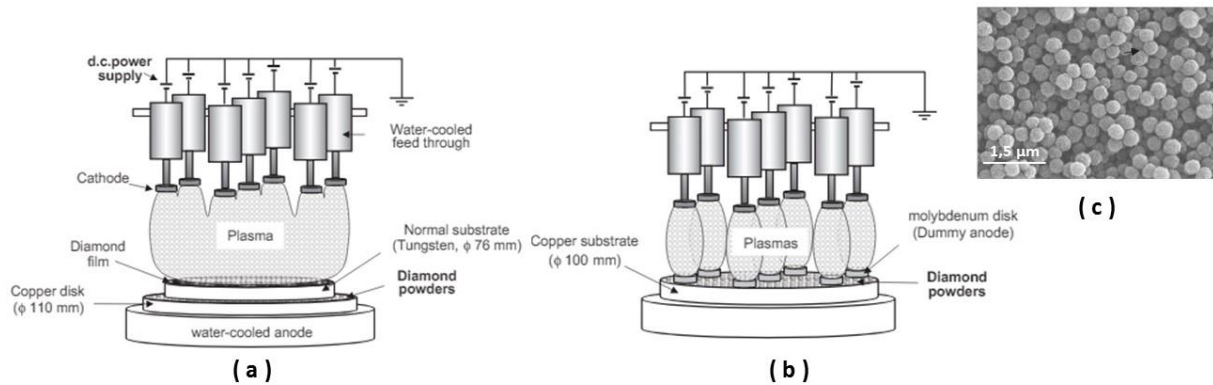


Figure 1.24: a) Configuration du réacteur PACVD pour la synthèse des films de diamant; b) configuration à 7 plasmas pour la synthèse de poudre de diamant; c) image MEB des particules de diamant obtenues sur un substrat de cuivre hors de la localisation du plasma ^[160].

1.5.2.Synthèse avec « soft template »

La technique réalisée à partir de supports souples « soft template » aussi appelée méthode par auto-assemblage consiste à synthétiser des nanostructures auto-organisées en employant des agents organiques qui peuvent être à base de tensioactifs, de micelles, de virus, etc. Ils sont généralement utilisés pour diriger la formation d'une coquille de nanoparticules.

Dans le cas de la synthèse de diamant par l'approche « soft template », on peut citer les diamondosomes synthétisés par l'équipe de M. Mass ^[106] à partir de NDs de détonation. Les auteurs ont étudié les auto-assemblages obtenus à partir de deux types de nanodiamants de détonation i.e. oxydés et hydrogénés. Une émulsion est réalisée à l'aide de l'acide stéarique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) pour les NDs oxydés menant à des diamondosomes chargés négativement. A l'inverse, le lipide d'ammine stéarylamine a été utilisé avec les NDs hydrogénés pour former des particules positives (Figure 1.25) ^[161]. Les auteurs ont ainsi pu réaliser des structures auto-organisées sphériques de NDs comme le montre la Figure 1.26a). Cependant, ces assemblages demeurent très polydisperses. La tenue mécanique de ces diamondosomes est également limitée comme le montre la Figure 1.26b).

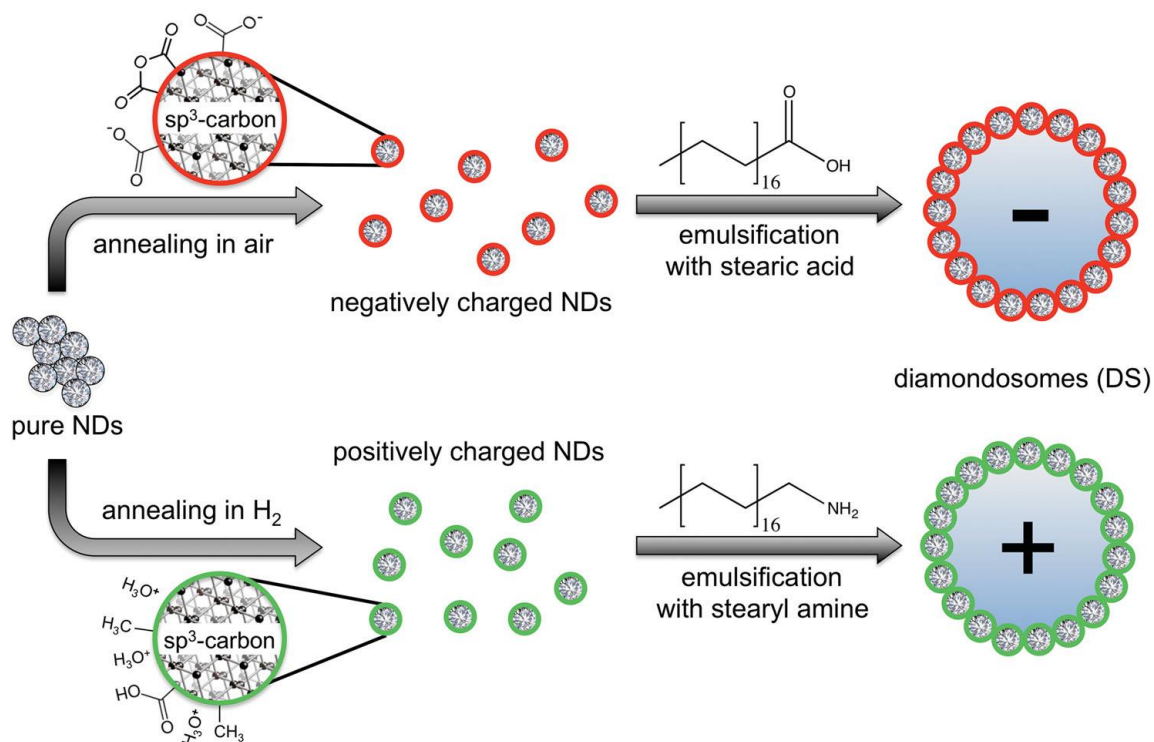


Figure 1.25: Schéma de formation par émulsion des diamondosomes négatifs et positifs [161].

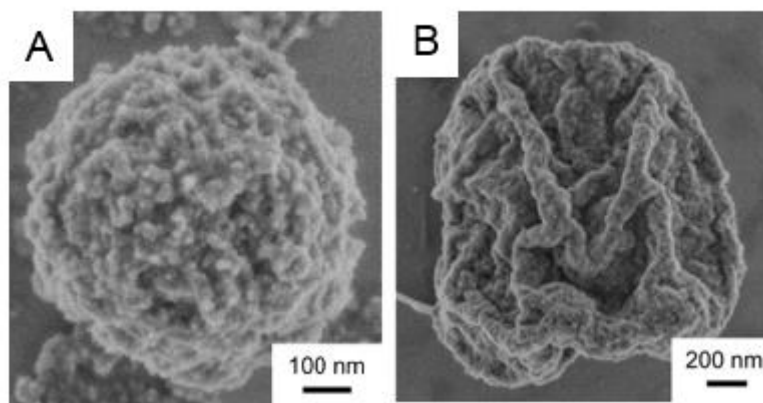


Figure 1.26: Images MEB de diamondosomes positifs a) stable b) instable [161].

1.5.3. Synthèse avec « hard template »

La technique basée sur des supports solides appelée « hard template » consiste à utiliser une particule rigide comme moule sacrificiel en tant que cœur. Celui-ci peut être supprimé a posteriori après la formation du matériau coquille voulu à sa surface. Les moules sacrificiels les plus utilisés pour cette méthode sont la silice, les polymères et les métaux. Cette approche « hard template » permet de mieux contrôler la taille des structures finales si les particules « cœur » sont monodisperses initialement et également de bénéficier d'un matériau « cœur » sacrificiel. Cette approche a été choisie par quelques équipes pour réaliser des objets en diamant.

Par exemple, en 2015, T. Cai *et al.* ont greffé de manière covalente des NDs de détonation oxydés sur des microparticules de silice (Figure 1.27). Ces particules ont ensuite été utilisées en chromatographie HPLC (High Performance Liquid Chromatography) en tant que phase stationnaire (partie où les solutés sont sélectionnés selon leur affinité en fonction du greffage de la colonne) [162].

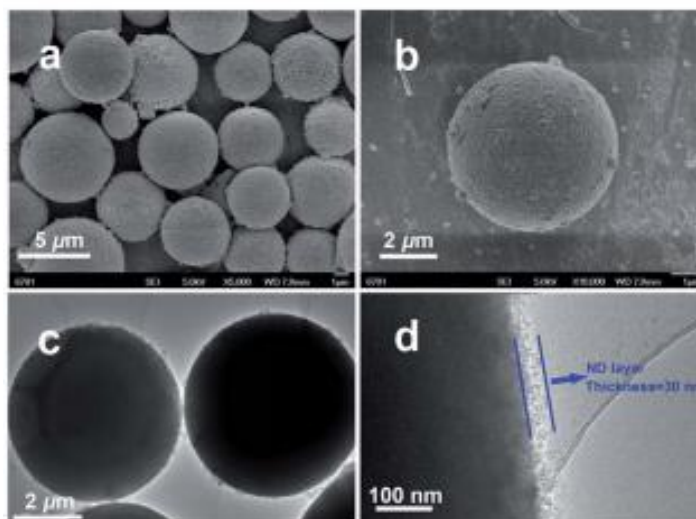


Figure 1.27: a) et b) Images MEB des particules de silice décorées par des NDs de détonation oxydés. c) et d) Images TEM de ces mêmes particules [162].

Dans le même registre, l'équipe de L. A. Colon a développé des stratégies pour déposer des NDs de détonation hydrogénés et oxydés à la surface de billes de silice. Ces méthodes consistent à utiliser une irradiation par UV (254 nm) ou un greffage chimique (ici le benzoyl peroxide, BPO) qui se sont avérés des initiateurs efficaces pour déposer les NDs à la surface de la silice [163] (voir Figure 1.28). Ces matériaux ont également été utilisés dans des colonnes chromatographiques HPLC [163]. En ajoutant les NDs à la surface de la silice, une séparation des molécules s'opère selon la chimie de surface des NDs. Les NDs hydrogénés favorisent les interactions hydrophobes alors que les NDs oxydés favorisent les interactions hydrophiles avec les molécules.

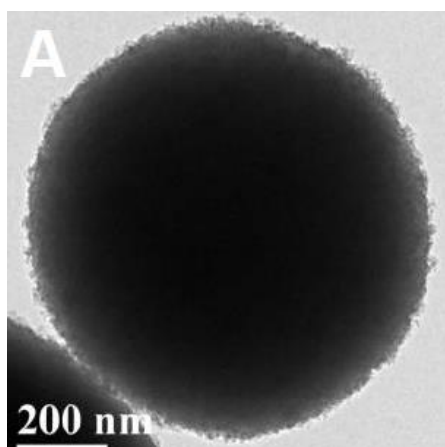


Figure 1.28: Image TEM des NDs-allyl-silica obtenus par irradiation UV ^[163].

H. Li *et al.* ont développé une méthode de synthèse pour obtenir des particules de silice magnétiques ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) greffées par des NDs de détonation (Figure 1.29). Ce matériau a été utilisé pour étudier le signal des sécrétomes qui sont des protéines secrétées par les cellules ou les tissus. Il a été démontré que la détermination du profil de sécrétomes d'une lignée cellulaire cancéreuse est une stratégie prometteuse pour détecter des cancers potentiels ^[164,165]. Cette équipe a montré que ce matériau magnétique ensemencé de NDs permet d'absorber les protéines efficacement et rapidement. Cette étude leur a permis d'augmenter le signal d'analyse par spectrométrie de masse lors des analyses biologiques ^[166]. Cependant, ces particules sont agglomérées entre elles. On trouve des nanodiamants non accrochés à la surface des billes magnétiques (Figure 1.29d).

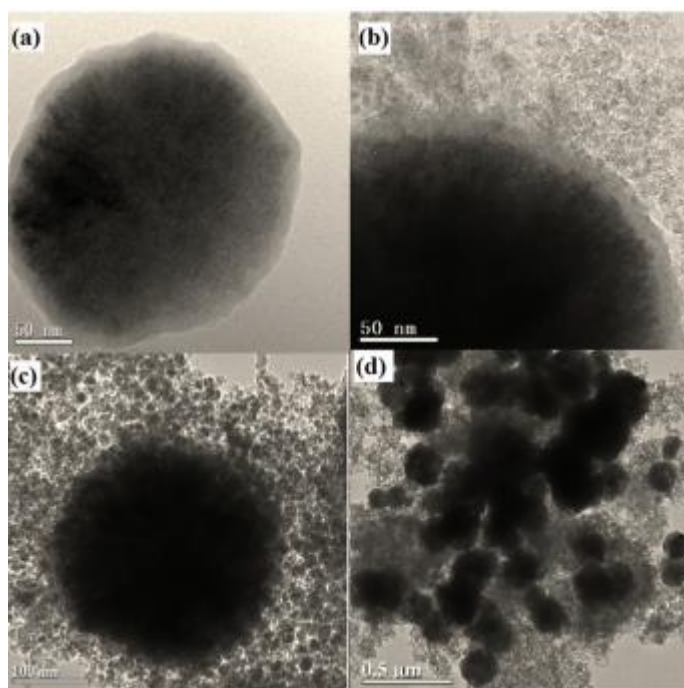


Figure 1.29: Images TEM des particules magnétiques de silice a) avant et b), c), d) après le greffage de NDs de détonation ^[166].

Dans la littérature, on ne trouve pas uniquement des études faites sur des cœurs de silice. En effet, d'autres équipes ont tenté d'utiliser des cœurs à base de polymère. Par exemple, Takafuji *et al.* ont développé une approche simple de dépôt de NDs de type HPHT de 200 nm de diamètre sur différents cœurs de polymères ^[167]. Dans leur étude, ils présentent trois types de polymères avec des tailles variées comme des cœurs de polystyrène de 5 μm et 300 μm , des cœurs de poly(styrene-co-divinylbenzen) de 20 μm et 100 μm et des cœurs de Polymethyl-methacrylate de 5 μm (Figure 1.30).

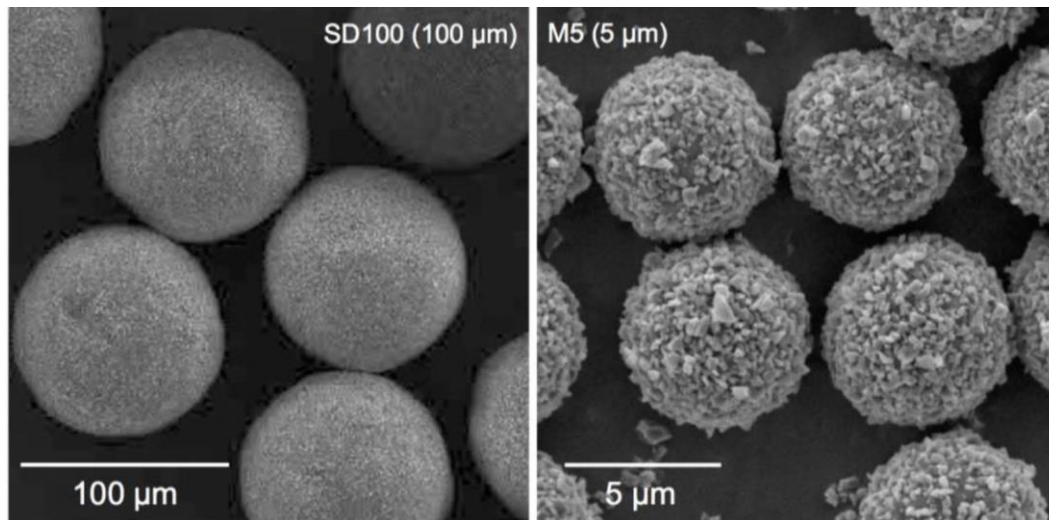


Figure 1.30: Images MEB des cœur-coquilles de polymères couverts de NDs HPHT. a) cœurs de poly(styrene-co-divinylbenzen) de 100 µm, b) cœurs de polyméthyl-méthacrylate de 5 µm ^[167].

Au-delà des cœur-coquilles présentés jusqu'ici, certaines équipes de recherche ont développé des méthodes pour obtenir des sphères creuses en diamant par croissance CVD.

Par exemple, P. John *et al.* ont synthétisé des micro-coquilles de diamant par CVD (Figure 1.31). Des NDs de type HPHT ont été déposés à la surface de billes de silice de plusieurs µm à des dizaines de µm. Ces billes ensemencées ont été disposées sur une plaque de cuivre de façon à former une monocouche sur le substrat. A partir de la monocouche obtenue, une croissance diamant a été réalisée dans un réacteur conventionnel CVD. La zone de contact entre la bille de silice et le substrat de cuivre ne contient alors pas de revêtement diamant. Cette zone non couverte permet d'obtenir une ouverture vers la silice qui sera dissoute par l'acide fluorhydrique. Des coquilles de diamant sont alors obtenues comme le montre la spectroscopie Raman ^[168,169]. Ces études permettent d'obtenir des objets très sphériques et de bonne qualité en diamant. Cette même équipe a développé une technique permettant d'obtenir une coquille hydride de diamant et de graphite. Le graphite s'est formé sur la demi-sphère en contact avec le substrat de cuivre ^[170].

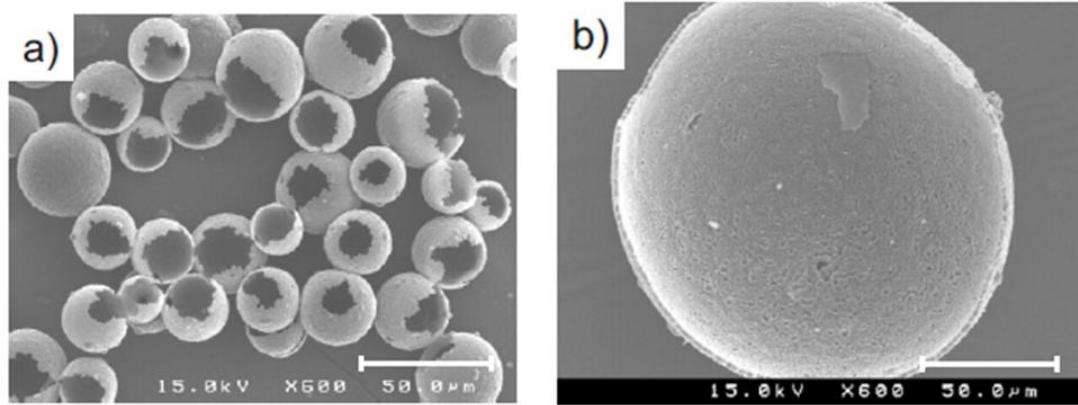


Figure 1.31: Images SEM de microsphères de diamant après dissolution du template de silice [168].

Selon une stratégie assez proche, F. Gao *et al.* ont développé une méthode pour obtenir une mousse de diamant. Des billes de silice de 1µm de diamètre sont déposées sur un substrat de silicium par spin-coating. Ce substrat est ensuite trempé dans une solution de NDs cationiques afin de réaliser un ensemencement des sphères de silice. Une croissance de diamant dopé au bore est ensuite réalisée dans un réacteur MPCVD. Les étapes décrites précédemment sont alors répétées plusieurs fois afin d'obtenir par multicouche l'épaisseur désirée. L'échantillon est ensuite nettoyé dans une solution acide pour retirer l'éventuel graphite formé lors de la croissance et obtenir une surface oxydée, soit hydrophile. Dans un second temps, ce même échantillon est trempé dans l'acide fluorhydrique pour retirer le template de silice (Figure 1.32) libérant une mousse de diamant dopé au bore aux pores réguliers [154]. Cette mousse est ensuite utilisée comme électrode pour des applications de supercondensateur. Très efficace pour la réalisation de structures poreuses régulières en diamant, cette technique est cependant très fastidieuse à réaliser à grande échelle.

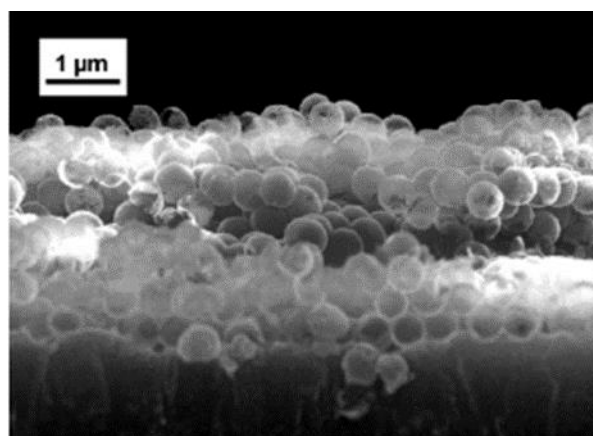


Figure 1.32: Image MEB en tranche des coquilles de diamant dopé au bore déposées sur silicium [154].

1.6. Conclusion

Ce chapitre a d'abord permis d'aborder les principales méthodes de synthèse du diamant massif. Selon le processus de fabrication, différentes microstructures peuvent être obtenues (monocristalline, polycristalline et ultrananocristalline). Les propriétés associées à chacune de ces microstructures ont ensuite été détaillées, en même temps que les spécificités amenées par les différentes chimies superficielles du diamant. Dans un second temps, la synthèse, les propriétés et les applications des NDs ont été présentées. Des exemples d'utilisation ont été donnés en nanomédecine ou dans le domaine des nanocomposites.

Le but de cette thèse étant de synthétiser des objets sphériques et monodisperses en diamant, un état des lieux des matériaux sphériques de la littérature a été fait présentant les différentes techniques déjà décrites. Ces méthodes sont toutes très intéressantes mais présentent une limite commune, elles sont toutes dépendantes d'un substrat, limitant la quantité d'objets pour la croissance diamant. En fonction de ces méthodes, nous avons décidé de synthétiser du diamant sur des billes de silice monodisperses qui serviront de supports sphériques et sacrificiels. Afin de pallier à la limitation de la croissance sur substrat, nous travaillerons dans un réacteur CVD dédié aux croissances sur poudres développé au laboratoire afin de préparer une quantité de matière suffisante pour élaborer des suspensions colloïdales. Dans le chapitre suivant, les différentes techniques qui ont été utilisées pour la synthèse de ces particules sphériques en diamant et les moyens de caractérisations employés durant cette thèse sont détaillés.

Références:

- [1] P. Gillet, V. Sautter, J. Harris, B. Reynard, B. Harte, M. Kunz, *American Mineralogist* **2002**, *87*, 312.
- [2] J. E. Field, *Crystal Research and Technology* **1993**, *28*, 602.
- [3] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **1955**, 51.
- [4] R. C. Burns, J. O. Hansen, R. A. Spits, M. Sibanda, C. M. Welbourn, D. L. Welch, *Diamond and Related Materials* **1999**, *8*, 1433.
- [5] H. Kanda, *Brazilian Journal of Physics* **2000**, *30*, 482.
- [6] J.-B. Donnet, *L'actualité chimique* **2006**, 4.
- [7] R. Tappert, M. C. Tappert, *Diamonds in Nature: A Guide to Rough Diamonds*, Springer Science & Business Media, **2011**.
- [8] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 249.
- [9] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, *Journal of Crystal Growth* **1981**, *52*, 219.
- [10] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *Journal of Crystal Growth* **1983**, *62*, 642.
- [11] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Japanese Journal of Applied Physics* **1982**, *21*, L183.
- [12] P. W. May, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2000**, *358*, 473.
- [13] D. E. Meyer, R. O. Dillon, J. A. Woollam, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1989**, *7*, 2325.
- [14] L. Duosheng, Z. Dunwen, C. Ronghua, X. Bingkun, L. Wenzhuang, W. Min, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2008**, *38*, 325.
- [15] P. Mehta Menon, A. Edwards, C. S. Feigerle, R. W. Shaw, D. W. Coffey, L. Heatherly, R. E. Clausing, L. Robinson, D. C. Glasgow, *Diamond and Related Materials* **1999**, *8*, 101.
- [16] W. Piekarczyk, R. Messier, R. Roy, C. Engdahl, *Journal of Crystal Growth* **1990**, *106*, 279.
- [17] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *Journal of Materials Science* **1982**, *17*, 3106.
- [18] I.-D. Jeon, C. J. Park, D.-Y. Kim, N. M. Hwang, *Journal of Crystal Growth* **2001**, *223*, 6.

- [19] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. G. Addison, R. Burns, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 364205.
- [20] M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, A. Gicquel, *physica status solidi (a)*, *209*, 1715.
- [21] J. E. Field, *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 126505.
- [22] C. Popov, G. Favaro, W. Kulisch, J. P. Reithmaier, *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 151.
- [23] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, *Science* **2002**, *297*, 1670.
- [24] B. R. Stoner, C. Kao, D. M. Malta, R. C. Glass, *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 2347.
- [25] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, P. Zapol, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1441.
- [26] B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R. F. Davis, J. T. Glass, *Diamond and Related Materials* **1993**, *2*, 142.
- [27] O. A. Williams, *Semiconductor Science and Technology* **2006**, *21*, R49.
- [28] M. W. Geis, *Proceedings of the IEEE* **1991**, *79*, 669.
- [29] M. Shamsa, S. Ghosh, I. Calizo, V. Ralchenko, A. Popovich, A. A. Balandin, *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 083538.
- [30] R. Balmer, I. Friel, S. Woollard, C. J. Wort, G. Scarsbrook, S. Coe, H. El-Hajj, A. Kaiser, A. Denisenko, E. Kohn, J. Isberg, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2008**, *366*, 251.
- [31] K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe, T. Inuzuka, *Japanese Journal of Applied Physics* **1996**, *35*, L1072.
- [32] B. R. Stoner, J. T. Glass, *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 698.
- [33] S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka, K. Suzuki, *Applied Physics Letters* **1990**, *57*, 563.
- [34] X. Jiang, C. -P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H. -J. Füsser, *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 3438.
- [35] M. Schreck, J. Asmussen, S. Shikata, J.-C. Arnault, N. Fujimori, *MRS Bulletin* **2014**, *39*, 504.
- [36] A. Van Der Drift, *Philips Research Reports* **1967**, *22*, 267.
- [37] S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 1870.
- [38] H. A. Girard, S. Perruchas, C. Gesset, M. Chaigneau, L. Vieille, J.-C. Arnault, P. Bergonzo, J.-P. Boilot, T. Gacoin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 2738.

- [39] “Diamond Materials - Diamond Disks and Wafers,” can be found under http://www.diamond-materials.com/EN/products/disks_films_membranes/disks.htm,
- [40] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*, William Andrew, **2012**.
- [41] S. Kunuku, Y.-C. Chen, C.-J. Yeh, W.-H. Chang, D. Manoharan, K.-C. Leou, I.-N. Lin, *Materials Research Express* **2016**, *3*, 106205.
- [42] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [43] J.-C. Arnault, *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications*, William Andrew, **2017**.
- [44] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications*, William Andrew, **2012**.
- [45] Y. V. Pleskov, **2002**, *38*, 17.
- [46] C. J. H. Wort, R. S. Balmer, *Materials Today* **2008**, *11*, 22.
- [47] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 222111.
- [48] F. Gao, C. E. Nebel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18640.
- [49] C. Provent, W. Haenni, E. Santoli, P. Rychen, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3737.
- [50] T. H. Borst, O. Weis, *Physica Status Solidi (a)* **1996**, *154*, 423.
- [51] B. V. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 1632.
- [52] R. Kiran, E. Scorsone, P. Mailley, P. Bergonzo, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 10207.
- [53] C. M. Welch, M. E. Hyde, C. E. Banks, R. G. Compton, *Analytical Sciences* **2005**, *21*, 1421.
- [54] P. Sonthalia, E. McGaw, Y. Show, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta* **2004**, *522*, 35.
- [55] A. Chatterjee, R. Wiltshire, K. B. Holt, R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken, *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 646.
- [56] G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3382.
- [57] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 522.
- [58] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, M. Mermoux, *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 937.
- [59] P. John, N. Polwart, C. E. Troupe, J. I. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6600.
- [60] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *492*, 31.

- [61] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutiérrez-Sosa, R. G. Compton, J. S. Foord, *Diamond and Related Materials* **2000**, *9*, 390.
- [62] C. Agnes, Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique: Biocompatibilité et Fonctionnalisation, phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, **2009**.
- [63] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, O. Loginova, *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 845.
- [64] J. Ristein, *Surface Science* **2006**, *600*, 3677.
- [65] L. Diederich, P. Aebi, O. M. Küttel, L. Schlapbach, *Surface science* **1999**, *424*, L314.
- [66] R. J. Hamers, D. Zhu, L. Zhang, R. E. Ruther, *Nature Materials* **2013**, *12*, 836.
- [67] C. E. Nebel, *Nat Mater* **2013**, *12*, 780.
- [68] N. M. Alpatova, L. I. Krishtalik, Y. V. Pleskov, in *Organolithium Compounds/Solvated Electrons*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1987**, pp. 149–219.
- [69] K. R. Siefertmann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter, B. Abel, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 274.
- [70] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 3472.
- [71] J. R. Christianson, D. Zhu, R. J. Hamers, J. R. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 195.
- [72] H. Hamers, D. Zhu, G. M. Nathanson, L. Zhang, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 9904.
- [73] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel, *Chemical Vapor Deposition*, *16*, 127.
- [74] A. J. Neves, M. H. Nazaré, *Properties, Growth and Applications of Diamond*, IET, **2001**.
- [75] P. T. Joseph, N.-H. Tai, Y.-C. Chen, H.-F. Cheng, I.-N. Lin, *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 476.
- [76] W.-H. Liao, D.-H. Wei, C.-R. Lin, *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7*, 82.
- [77] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *physica status solidi (a)* **2006**, *203*, 3207.
- [78] I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver, *Nature Photonics* **2011**, *5*, 397.
- [79] A. D. Greentree, B. A. Fairchild, F. M. Hossain, S. Praver, *Materials Today* **2008**, *11*, 22.
- [80] V. M. Acosta, D. Budker, P. R. Hemmer, J. R. Maze, R. L. Walsworth, in *Optical Magnetometry* (Eds.: D. Budker, D.F. Jackson Kimball), Cambridge University Press, Cambridge, **2013**, pp. 142–166.
- [81] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature* **2008**, *455*, 648.

- [82] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature Physics* **2011**, *7*, 459.
- [83] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques, *Reports on Progress in Physics* **2014**, *77*, 056503.
- [84] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11635.
- [85] “Plasmachem // ADDO, Galvanoadditive, DLC, TRIO, Nanoluminograph, Sedimentation Gauge, BET, Carbon Analysis, Custom Synthesis,” can be found under <http://www.plasmachem.com/>.
- [86] D. Ho, Ed. , *Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine*, Springer, New York, **2010**.
- [87] A. S. Barnard, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4038.
- [88] H. S. Khare, D. L. Burris, *Polymer* **2010**, *51*, 719.
- [89] V. V. Danilenko, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 595.
- [90] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K. E. Spear, R. Koba, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 546.
- [91] G.-W. Yang, J.-B. Wang, Q.-X. Liu, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 7923.
- [92] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2002**, *27*, 227.
- [93] V. Y. Dolmatov, *Russian Chemical Reviews* **2007**, *76*, 339.
- [94] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nature Nanotechnology* **2011**, *7*, 11.
- [95] T. Uchida, A. Hamano, N. Kawashima, S. Takeuchi, *Electronics and Communications in Japan (Part III: Fundamental Electronic Science)* **n.d.**, *90*, 10.
- [96] A. Pentecost, S. Gour, V. Mochalin, I. Knoke, Y. Gogotsi, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 3289.
- [97] K. Turcheniuk, C. Trecazzi, C. Deeleepojananan, V. N. Mochalin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 25461.
- [98] “Materials and products,” can be found under <https://www.e6.com/en/home/materials+and+products/materials+and+products>.
- [99] J.-P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 235602.
- [100] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krüger, E. Ōsawa, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1201.
- [101] S. Heyer, W. Janssen, S. Turner, Y.-G. Lu, W. S. Yeap, J. Verbeeck, K. Haenen, A. Krueger, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5757.

- [102] I. Rehor, P. Cigler, *Diamond and Related Materials* **2014**, *46*, 21.
- [103] J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T. W. van Buuren, L. J. Terminello, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 037401.
- [104] V. L. Kuznetsov, I. L. Zilberberg, Y. V. Butenko, A. L. Chuvilin, B. Segall, *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 863.
- [105] A. Krueger, D. Lang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 890.
- [106] R. Martín, P. C. Heydorn, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4505.
- [107] R. Martín, M. Álvaro, J. R. Herance, H. García, *ACS Nano* **2010**, *4*, 65.
- [108] O. Shenderova, A. M. Panich, S. Moseenkov, S. C. Hens, V. Kuznetsov, H.-M. Vieth, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19005.
- [109] D. Mitev, R. Dimitrova, M. Spassova, C. Minchev, S. Stavrev, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 776.
- [110] O. A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C. E. Nebel, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4824.
- [111] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924.
- [112] B. V. Spitsyn, S. A. Denisov, N. A. Skorik, A. G. Chopurova, S. A. Parkaeva, L. D. Belyakova, O. G. Larionov, *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 123.
- [113] V. N. Mochalin, I. Neitzel, B. J. M. Etzold, A. Peterson, G. Palmese, Y. Gogotsi, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7494.
- [114] T. Petit, Modifications de Surface Des Nanodiamants: Compréhension Des Mécanismes d'échanges Électroniques et Mise En Évidence d'un Effet Thérapeutique, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, **2013**.
- [115] H. A. Girard, J. C. Arnault, S. Perruchas, S. Saada, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P. Bergonzo, *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 1117.
- [116] M. A. Ray, O. Shenderova, W. Hook, A. Martin, V. Grishko, T. Tyler, G. B. Cunningham, G. McGuire, *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 1809.
- [117] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Y. Vul', E. Ōsawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722.
- [118] M. Ali, M. Ürgen, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 8420.
- [119] A. M. Schrand, S. A. C. Hens, O. A. Shenderova, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2009**, *34*, 18.
- [120] J.-C. Arnault, T. Petit, H. A. Girard, C. Gesset, M. Combis-Schlumberger, M. Sennour, A. Koscheev, A. A. Khomich, I. Vlasov, O. Shenderova, *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211*, 2739.
- [121] J.-C. Arnault, T. Petit, H. Girard, A. Chavanne, C. Gesset, M. Sennour, M. Chaigneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11481.
- [122] J. C. Arnault, H. A. Girard, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **10-16**, *21*.

- [123] O. Auciello, *Current Trends in Biomedical Engineering & Biosciences* **2017**, *8*.
- [124] A. M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Ōsawa, S. M. Hussain, L. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2.
- [125] X. Zhang, W. Hu, J. Li, L. Tao, Y. Wei, *Toxicology Research* **2012**, *1*, 62.
- [126] Y. Zhu, J. Li, W. Li, Y. Zhang, X. Yang, N. Chen, Y. Sun, Y. Zhao, C. Fan, Q. Huang, *Theranostics* **2012**, *2*, 302.
- [127] H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, D. Ho, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3305.
- [128] M. Chen, E. D. Pierstorff, R. Lam, S.-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, D. Ho, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2016.
- [129] R. A. Shimkunas, E. Robinson, R. Lam, S. Lu, X. Xu, X.-Q. Zhang, H. Huang, E. Osawa, D. Ho, *Biomaterials* **2009**, *30*, 5720.
- [130] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, W. Fann, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104*, 727.
- [131] J.-C. Arnault, H. Girard, T. Petit, *Nanomateriaux graphitiques sous forme d'oignons de carbone, leur procede de preparation et leur utilisation*, **2014**, WO2014199084A1.
- [132] T. Petit, J.-C. Arnault, H. A. Girard, M. Sennour, T.-Y. Kang, C.-L. Cheng, P. Bergonzo, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6792.
- [133] R. Grall, H. Girard, L. Saad, T. Petit, C. Gesset, M. Combis-Schlumberger, V. Paget, J. Delic, J.-C. Arnault, S. Chevillard, *Biomaterials* **2015**, *61*, 290.
- [134] N. Gupta, Q. Wang, G. Wen, D. Su, in *Nanodiamonds* (Ed.: J.-C. Arnault), Elsevier, **2017**, pp. 439–463.
- [135] R. Martín, C. Menchón, N. Apostolova, V. M. Victor, M. Álvaro, J. R. Herance, H. García, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6957.
- [136] I. P. Chang, K. C. Hwang, C.-S. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15476.
- [137] L. M. Manus, D. J. Mastarone, E. A. Waters, X.-Q. Zhang, E. A. Schultz-Sikma, K. W. MacRenaris, D. Ho, T. J. Meade, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 484.
- [138] C. Chen, R. S. Justice, D. W. Schaefer, J. W. Baur, *Polymer* **2008**, *49*, 3805.
- [139] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1486.
- [140] A.-Y. Jee, M. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *11*, 533.
- [141] F. H. Jahromi, A. A. Katbab, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 1942.
- [142] I. Neitzel, V. Mochalin, I. Knoke, G. R. Palmese, Y. Gogotsi, *Composites Science and Technology* **2011**, *71*, 710.
- [143] O. Shenderova, S. Hens, G. McGuire, *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 260.

- [144] A. Kromka, O. Babchenko, H. Kozak, K. Hruska, B. Rezek, M. Ledinsky, J. Potmesil, M. Michalka, M. Vanecek, *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 734.
- [145] E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, P. Bergonzo, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 014908.
- [146] N. Yang, H. Uetsuka, E. Osawa, C. E. Nebel, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3572.
- [147] W. Smirnov, A. Kriele, N. Yang, C. E. Nebel, *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 186.
- [148] W. Janssen, S. Faby, E. Gheeraert, *Diamond and Related Materials* **2011**, *20*, 779.
- [149] W. Smirnov, J. J. Hees, D. Brink, W. Müller-Sebert, A. Kriele, O. A. Williams, C. E. Nebel, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 073117.
- [150] H. Mehedi, J.-C. Arnault, D. Eon, C. Hébert, D. Carole, F. Omnes, E. Gheeraert, *Carbon* **2013**, *59*, 448.
- [151] T. Kondo, Y. Kodama, S. Ikezoe, K. Yajima, T. Aikawa, M. Yuasa, *Carbon* **2014**, *77*, 783.
- [152] H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, A. Fujishima, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 444.
- [153] I. Aharonovich, J. C. Lee, A. P. Magyar, D. O. Bracher, E. L. Hu, *Laser & Photonics Reviews* **2013**, *7*, L61.
- [154] F. Gao, M. T. Wolfer, C. E. Nebel, *Carbon* **2014**, *80*, 833.
- [155] S. Ruffinatto, H. A. Girard, F. Becher, J.-C. Arnault, D. Tromson, P. Bergonzo, *Diamond and Related Materials* **2015**, *55*, 123.
- [156] V. Petrák, Z. Vlčková Živcová, H. Krýsová, O. Frank, A. Zukal, L. Klimša, J. Kopeček, A. Taylor, L. Kavan, V. Mortet, *Carbon* **2017**, *114*, 457.
- [157] C. Hébert, E. Scorsone, M. Mermoux, P. Bergonzo, *Carbon* **2015**, *90*, 102.
- [158] J. C. Arnault, H. A. Girard, in *Nanodiamond*, **2014**, pp. 221–252.
- [159] Z. Chu, S. Zhang, B. Zhang, C. Zhang, C.-Y. Fang, I. Rehor, P. Cigler, H.-C. Chang, G. Lin, R. Liu, Q. Li, *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4495.
- [160] J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K. y. Eun, J.-Y. Lee, J.-W. Park, P. John, *Chem. Vap. Deposition* **2004**, *10*, 133.
- [161] M. Maas, T. Bollhorst, R. N. Zare, K. Rezwan, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31*, 1067.
- [162] T. Cai, H. Zhang, Z. Li, A. F. M. M. Rahman, H. Qiu, *RSC Advances* **2016**, *6*, 32757.
- [163] Z. Xue, J. C. Vinci, L. A. Colon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**.
- [164] Stastna Miroslava, Van Eyk Jennifer E., *PROTEOMICS* **2012**, *12*, 722.
- [165] L. Tarassishin, J. Lim, D. B. Weatherly, R. H. Angeletti, S. C. Lee, *Journal of Proteomics* **2014**, *99*, 152.

- [166] H. Li, Y. Wang, L. Zhang, H. Lu, Z. Zhou, L. Wei, P. Yang, *The Analyst* **2015**, *140*, 7886.
- [167] M. Takafuji, N. Hano, H. Yamamoto, N. Ryu, M. Horikawa, S. Nagaoka, H. Ihara, *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, *127*, 217.
- [168] P. John, J.-K. Lee, M. Anderson, F. Gray, J. Wilson, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 714.
- [169] J.-K. Lee, M. W. Anderson, F. A. Gray, P. John, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 701.
- [170] J.-K. Lee, P. John, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 625.

Chapitre 2 - Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

Sommaire

2.1.	Introduction	63
2.2.	Elaboration d'un revêtement de diamant sur des billes de silice	63
2.2.1.	Choix du cœur sphérique.....	63
2.2.2.	Choix de la méthode d'ensemencement	64
2.2.3.	Description du réacteur MPCVD Yoda.....	65
2.3.	Modifications de surface des billes de diamant	66
2.3.1.	Traitement UV/Ozone.....	67
2.3.2.	Dissolution du cœur de silice.....	67
2.4.	Méthodes d'analyse	68
2.4.1.	Spectroscopie Raman	68
2.4.2.	Spectroscopie d'émission optique.....	70
2.4.2.1.	Principe et montage	70
2.4.2.2.	Analyse des profils.....	71
2.4.3.	Microscopie électronique en transmission à haute résolution.....	73
2.4.4.	Diffusion dynamique de la lumière.....	73
2.4.4.1.	Le diamètre hydrodynamique.....	73
2.4.4.2.	Le potentiel Zeta.....	74
2.5.	Conclusion	76
	Références:	77

Chapitre 2 -Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

2.1. Introduction

Avant de présenter et de discuter des résultats de ce travail de thèse, il convient de décrire les différentes techniques expérimentales utilisées. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les techniques qui font l'originalité de ce travail : le protocole de synthèse des sphères de diamant, les traitements de surface appliqués à ces matériaux et les caractérisations de leur microstructure et de leurs propriétés colloïdales.

2.2. Elaboration d'un revêtement de diamant sur des billes de silice

Dans le chapitre 1, l'état de l'art que nous avons dressé montre qu'il existe peu de méthodes pour la synthèse de billes de diamant. Nous avons développé un procédé original qui repose sur une étape d'ensemencement de billes de silice par des nanodiamants et la croissance d'un revêtement par MPCVD sur les billes de siliceensemencées dans un réacteur dédié aux poudres développé au laboratoire. Dans cette partie, nous détaillons les conditions expérimentales de chacune de ces étapes.

2.2.1. Choix du cœur sphérique

Comme je l'ai expliqué dans le chapitre précédent, la méthode basée sur un « hard template » est la plus adaptée pour synthétiser un système cœur-coquille en diamant (Chapitre 1 partie 1.5). En effet, l'utilisation d'un cœur rigide et sphérique facilite la conservation de la sphéricité pour des billes revêtues. Si ce cœur est sacrificiel, il est ensuite possible de le retirer en conservant la taille et la morphologie sphérique du revêtement. Il existe une variété de cœurs possibles tels que des billes de silice, de polymères, de métaux ^[1].

La température de dégradation (carbonisation pour les composés organiques, ramollissement voire fusion pour les composés inorganiques ou métalliques) du cœur doit être plus élevée que la température maximale atteinte pendant une croissance CVD de diamant (comprise entre 500 et 800 °C). Le matériau utilisé doit aussi posséder un coefficient de dilatation thermique proche de celui du diamant pour limiter sa déformation lors du refroidissement. Le coefficient de dilatation thermique du diamant est de $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[2].

Dans ce travail de recherche, nous avons fait le choix de travailler sur des billes de silice (SiO_2) car ce matériau répond aux critères exposés précédemment. Son coefficient de dilatation thermique compris entre 0.5 et $0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[3] est proche de celui du diamant. La silice est également très résistante à haute température (température de fusion ~ 1700 °C) et peut donc être stable sous plasma MPCVD. Sous forme de billes, la silice a aussi l'avantage d'être un

matériau abondant commercialement et facilement synthétisable. Enfin, elle est utilisée dans des applications biologiques car elle est biocompatible [4,5]. Nous avons opté pour des billes de silice ayant un diamètre de 1 μm provenant de la société Sigma Aldrich. La morphologie, la chimie de surface et les propriétés colloïdales de ces billes seront exposées dans le chapitre 3 (partie 3.1).

2.2.2. Choix de la méthode d'ensemencement

La croissance du diamant par CVD se réalise soit par homoépitaxie à partir d'un substrat de diamant, soit sur un hétérosubstrat (silicium [6], iridium [7], etc). Dans ce dernier cas, une étape de nucléation doit être appliquée au substrat afin de former les *nuclei* de diamant qui pourront ensuite croître dans les conditions MPCVD. Sans cette étape de nucléation, la densité de nanocristaux de diamant formés spontanément à la surface du substrat pendant l'exposition au plasma MPCVD est trop faible ($<10^6 \text{ cm}^{-2}$) [8] pour obtenir un film de diamant homogène. Les méthodes les plus utilisées pour générer ces *nuclei* sont : l'abrasion mécanique (scratching) et la nucléation assistée par polarisation (BEN, Bias Enhanced Nucleation). L'abrasion mécanique est historiquement la première méthode à avoir été utilisée. Elle consiste à gratter le substrat avec de la poudre de diamant pour générer des défauts à sa surface et favoriser la formation de *nuclei*. La densité de nanocristaux de diamant obtenue après le scratching est comprise entre 10^6 et 10^{10} cm^{-2} [9]. La nucléation assistée par polarisation (BEN) consiste à polariser négativement un substrat conducteur par rapport au plasma. Une décharge est créée, les espèces carbonées et hydrogénées du plasma chargées positivement sont accélérées vers le substrat. Ce bombardement ionique modifie la chimie de surface du substrat et permet la nucléation du diamant. Une densité de nanocristaux de 10^{11} cm^{-2} peut être obtenue [10]. Cependant, cette technique est difficilement applicable à des objets sphériques.

Une méthode alternative consiste à ensemercer la surface du substrat avec des nanodiamants en utilisant une suspension colloïdale (nanoseeding). Ces nanodiamants serviront de germes de croissance. Elle peut être appliquée sur des substrats plans ou tridimensionnels. Parmi les techniques utilisées, le dépôt par transfert d'adhésion paraît le plus adapté à notre cas (voir Chapitre 1 partie 1.5). D'une part, il peut être utilisé sur tous types d'objets, notamment tridimensionnels (par exemple sur des fibres [13,14] ou des billes [15]). En utilisant l'approche électrostatique, le dépôt de nanodiamants sur les billes de silice peut être réalisé directement en suspension. D'autre part, cette technique permet d'atteindre de fortes densités de NDs ($> 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) et ce de manière homogène [8]. Ce greffage est par ailleurs limité à la formation d'une monocouche [12].

Les billes de SiO_2 de 1 μm de diamètre possèdent une chimie de surface qui leur confère une charge négative dans l'eau comme le montre le spectre de DLS (Chapitre 3, paragraphe 3.2). Des NDs de détonation de 5 nm de la société Adamas Nanotechnology ayant une chimie de surface hydroxylée ont été utilisés. Leur charge de surface positive permet de réaliser le greffage électrostatique dans l'eau. Différents rapports de concentration entre les billes de SiO_2 et les NDs

en suspension ont été comparés (voir partie 3.2 du chapitre 3). Les solutions aqueuses sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique pendant quelques minutes. Cette étape favorise les interactions électrostatiques entre les NDs et les billes de SiO₂. Le principe du greffage électrostatique permettant l'ensemencement est résumé sur la Figure 2.1.

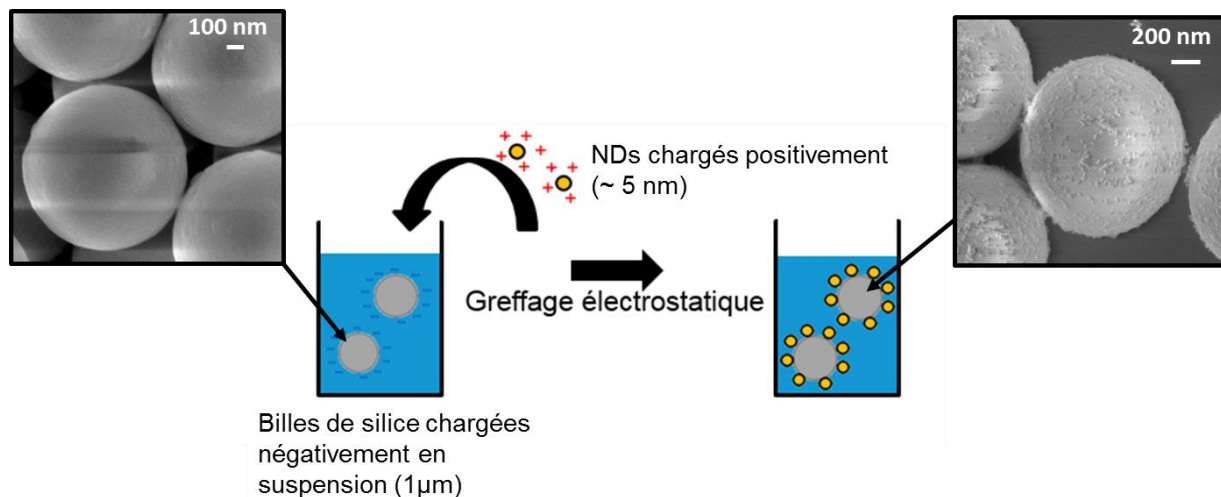


Figure 2.1 : Illustration du greffage électrostatique des nanodiamants sur les billes de silice.

Les solutions sont ensuite séchées à l'étuve à 60°C jusqu'à l'obtention d'une poudre avant de réaliser la croissance par MPCVD sous cette forme dans un réacteur dédié.

2.2.3. Description du réacteur MPCVD Yoda

Le laboratoire dispose de 8 réacteurs de croissance de diamant MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition). La plupart de ces réacteurs permettent de synthétiser des films de diamant sur des substrats plans. Dans le cadre de ma thèse, un réacteur « home-made » a été utilisé pour la synthèse d'un revêtement diamant sur les billes de silice ensemencées. Ce réacteur MPCVD, nommé Yoda, est schématisé à la Figure 2.2.

Initialement, ce réacteur a été développé au laboratoire pour réaliser des traitements de surface par voie plasma sur des nanodiamants afin de modifier leur chimie de surface. Ainsi, des nanodiamants hydrogénés ont pu être préparés après exposition à un plasma MPCVD de dihydrogène. Ces nanodiamants possèdent des propriétés spécifiques comme la radiosensibilisation [16].

Dans cette thèse, un plasma de dihydrogène et de méthane a été utilisé dans le même réacteur MPCVD afin de permettre la croissance de diamant à partir des nanodiamants ensemencés sur les billes de silice. Les micro-ondes sont générées par un magnétron de type SAIREM de fréquence 2.45 GHz et de puissance maximale 2 kW. L'interaction du champ micro-ondes avec le mélange gazeux H₂/CH₄ conduit à la dissociation des espèces et à l'initiation d'un

plasma. Des billes de SiO_2 ensemencées par des NDs de 5 nm de diamètre (comme décrit ci-dessus 2.2.2) ont été introduites dans un tube en quartz résistant aux hautes températures (Figure 2.3). La masse de poudre traitée est comprise entre 10 et 30 mg. Le tube est introduit dans le guide d'ondes et est relié à un système de pompage et d'approvisionnement des gaz. Les billes ensemencées sont localisées dans le plasma. Le système est refroidi par une circulation d'eau et de l'air comprimé refroidit le tube en quartz.

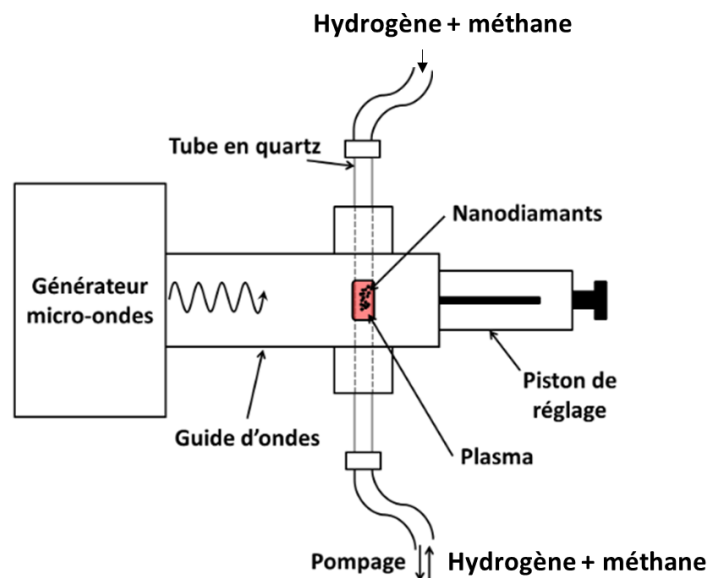


Figure 2.2: Schéma du réacteur MPCVD Yoda permettant la croissance de diamant sur les billes de silice ensemencées disposées dans un tube en quartz.

Le mélange de méthane et de dihydrogène est injecté dans le tube, le flux des gaz est mesuré à l'aide de débitmètres massiques. Dans cette étude, la composition du mélange gazeux a été un paramètre important, faisant évoluer la microstructure du revêtement formée de diamant nanocristallin à une matrice graphitique. La pression des gaz est fixée à 12.5 mbar et la puissance micro-onde ajustée à 180 W. Quand la pression est atteinte, l'approvisionnement en gaz est continu et le plasma est allumé. La durée du plasma a été optimisée pour obtenir un revêtement de diamant couvrant et peu rugueux comme je le montrerai dans le Chapitre 3.

2.3. Modifications de surface des billes de diamant

Un des objectifs de ce travail de thèse consiste à obtenir des billes de diamant stables en suspension en milieu aqueux. En sortie de réacteur, après l'exposition au plasma H_2/CH_4 , la surface des poudres est majoritairement hydrogénée. Cette terminaison de surface rend le diamant hydrophobe ^[17]. Des modifications de surface des billes sont donc indispensables pour les mettre en suspension.

2.3.1. Traitement UV/Ozone

L'oxydation de surface de particules de diamant est souvent utilisée pour leur assurer une bonne stabilité colloïdale en leur donnant une charge négative par la formation de groupements carboxyles (COOH) sur leur surface. Ce traitement de surface permet aussi d'éliminer la majorité des terminaisons hydrogène. Le traitement d'oxydation sous irradiation UV en atmosphère d'ozone est particulièrement efficace ^[17].

Après la croissance MPCVD, les cœur-coquilles en diamant ont été exposés à une irradiation par une lampe UV (longueur d'onde 172 nm) pendant 2 heures et sous une atmosphère d'oxygène à une pression de 300 mbar. Pour cela, un creuset en alumine contenant entre 10 et 30 mg de cœur-coquilles a été inséré dans le système UV (Figure 2.3). Ce procédé est basé sur la réactivité de l'ozone (produit par l'interaction de l'oxygène avec l'illumination UV) vis-à-vis de la surface de diamant mais aussi sur l'activation de la surface du diamant par une énergie supérieure à la bande interdite. Il présente l'avantage d'être rapide et de travailler dans des conditions sèches. Les caractérisations de ces cœur-coquilles oxydés seront présentées ultérieurement (voir chapitre 3 partie 3.3.2).

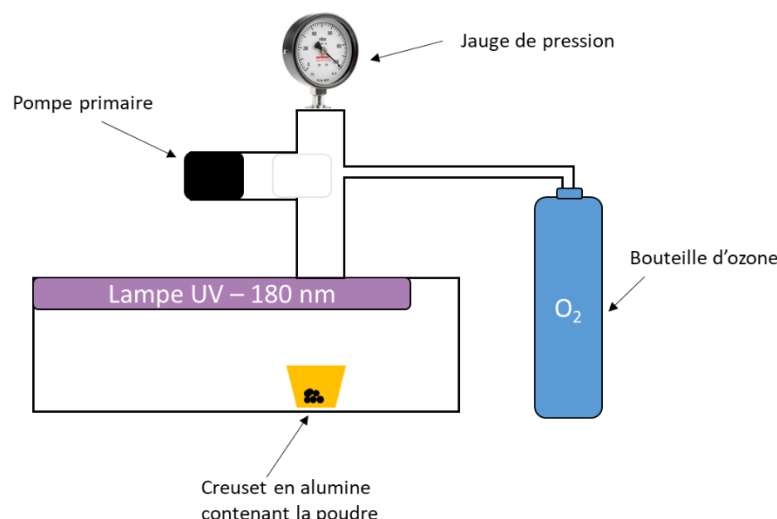


Figure 2.3 : Schéma du montage lampe UV/ ozone permettant les traitements d'oxydation des cœur-coquilles.

2.3.2. Dissolution du cœur de silice

La méthode la plus utilisée pour dissoudre la silice est le traitement par l'acide fluorhydrique (HF). Cette procédure est très efficace (moins de 5 min). Cependant, cette solution est très corrosive et toxique. Elle nécessite la mise en place d'un protocole très contraignant de sécurité.

Une technique chimique alternative a été choisie pour dissoudre la silice. Nous avons utilisé une solution basique, appelée solution Murakami par certains ^[18,19], composée d'hydroxyde de sodium (KOH) à 8.9 mol/L et d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1.2 mol/L. Les cœurs de

silice sont dissous dans ce mélange basique sous ébullition pendant 15 min. Plusieurs rinçages à l'eau millipore sont effectués afin de ramener le pH de la solution contenant les sphères à une valeur proche de 7 et pour se débarrasser de la silice dissoute. Cette solution a été utilisée pour obtenir des coquilles de revêtements carbonés, en diamant nanocristallin ou en matériau carboné hybride sp^2 - sp^3 comme le montre le chapitre 3 (partie 3.3.3).

2.4. Méthodes d'analyse

Afin de caractériser la microstructure de la coquille carbonée déposée sur les cœurs de silice après les différents traitements présentés, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission à haute résolution ont été effectuées. Dans cette partie, je les présenterai plus particulièrement. Le principe de la diffusion dynamique de la lumière qui permet d'évaluer les propriétés colloïdales sera également décrit. Enfin, la chimie du plasma générée dans Yoda ayant été caractérisée par spectroscopie d'émission optique (OES), cette dernière technique sera détaillée.

2.4.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation optique non destructive très utilisée pour l'analyse des matériaux carbonés. Elle est basée sur l'interaction de photons incidents avec un matériau et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines. Fondamentalement, l'effet Raman est un type de diffusion inélastique des photons par les phonons (vibrations des liaisons atomiques). L'interaction photon-matière peut être divisée en trois catégories comme le représente la Figure 2.4:

- Le mécanisme de diffusion majoritaire est la diffusion Rayleigh. Le photon incident est diffusé élastiquement sans perte d'énergie et à la même fréquence ν_0 .
- Une partie des photons incidents est diffusée avec un changement de fréquence, ce type de diffusion inélastique est la diffusion Raman. La Figure 2.4 illustre pour les deux mécanismes de diffusion Raman pour une énergie $h\nu$:
 - Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ν_0 , alors il y a une perte d'énergie du photon. Ce mécanisme s'appelle la diffusion Stokes.
 - Si la fréquence $\nu_0 + \nu$ du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident ν_0 , alors il y a un gain d'énergie du photon. Ce phénomène est appelé diffusion anti-Stokes. La probabilité des déplacements anti-Stokes est plus faible que celle des déplacements Stokes. Elle est définie par la population de phonons thermiques [20].

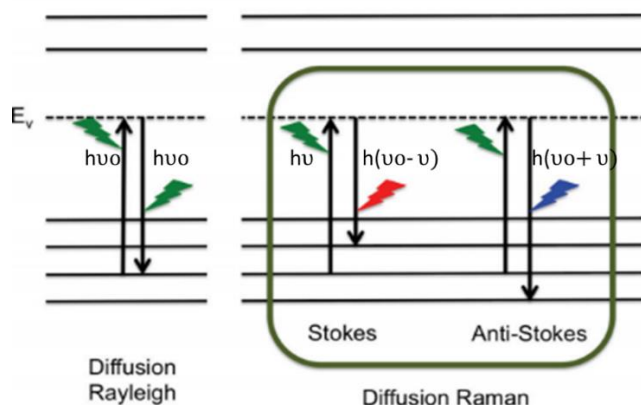


Figure 2.4 : Les différents modes de diffusion Raman.

Dans cette thèse, les spectres Raman ont été effectués par Michel Mermoux au laboratoire LEPMI de l'université de Grenoble Alpes. Ces mesures ont été réalisées en utilisant deux instruments. Le premier est un spectromètre à triple monochromateur de Jobin-Yvon T64000 qui permet de mesurer les échantillons dans les gammes spectrales visible et Ultra-Violet (UV). Il est équipé d'un détecteur CCD refroidi pour l'UV à l'azote liquide, d'un microscope, de deux optiques confocales différentes et de réseaux interchangeable (2400, 1800, 1200 et 600 rainures/mm). Le second instrument est un spectromètre Renishaw InVia qui permet d'analyser les échantillons dans la gamme spectrale visible, proche UV et Infrarouge (IR). Il est également équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'air et d'un microscope. Trois longueurs d'onde d'excitation différentes ont été utilisées : la ligne à 514 nm provenant d'un laser Argon, le laser YAG à double fréquence à 532 nm et un laser HeCd à 325 nm. L'instrument T64000 a été utilisé pour l'acquisition de données préliminaires de photoluminescence. Les puissances incidentes sont de quelques mW, afin de limiter l'échauffement des échantillons qui pourrait provoquer la formation de graphite ou de carbone amorphe ^[21].

Le Raman est une technique de référence pour l'analyse des matériaux carbonés. Pour les films de diamant, il permet de caractériser la cristallinité et les contraintes. Le pic du diamant du premier ordre est situé à 1332 cm^{-1} ^[22]. La Figure 2.5 compare les spectres Raman de deux films de diamant ayant une structure microcristalline et nanocristalline. Un pic Raman du premier ordre du diamant intense est observé pour la structure microcristalline. Le spectre Raman de la structure nanocristalline présente un pic du premier ordre du diamant plus large situé à 1332 cm^{-1} . D'autres pics sont présents pour cette microstructure, une bande à 1542 cm^{-1} qui correspond au carbone hybridé sp^2 cristallin, on la nomme bande G. Pour un matériau HOPG parfait, la bande G se trouve à 1580 cm^{-1} . Tuinstra et Koeing ont montré que la perte de symétrie cristalline du graphite conduit à l'apparition d'une autre bande se situant vers 1355 cm^{-1} , appelée bande D ^[23] correspondant au carbone désordonné ou amorphe. Vidano et al ont observé un décalage linéaire de la position de la bande D en fonction de la longueur d'onde du laser ^[24].

Les autres pics observés pour la structure nanocristalline de diamant (Figure 2.5) sont situés à 1150 et 1480 cm^{-1} . Ils sont attribués au transpolyacétylène (TPA) présent aux joints de grains du matériau ^[25,26].

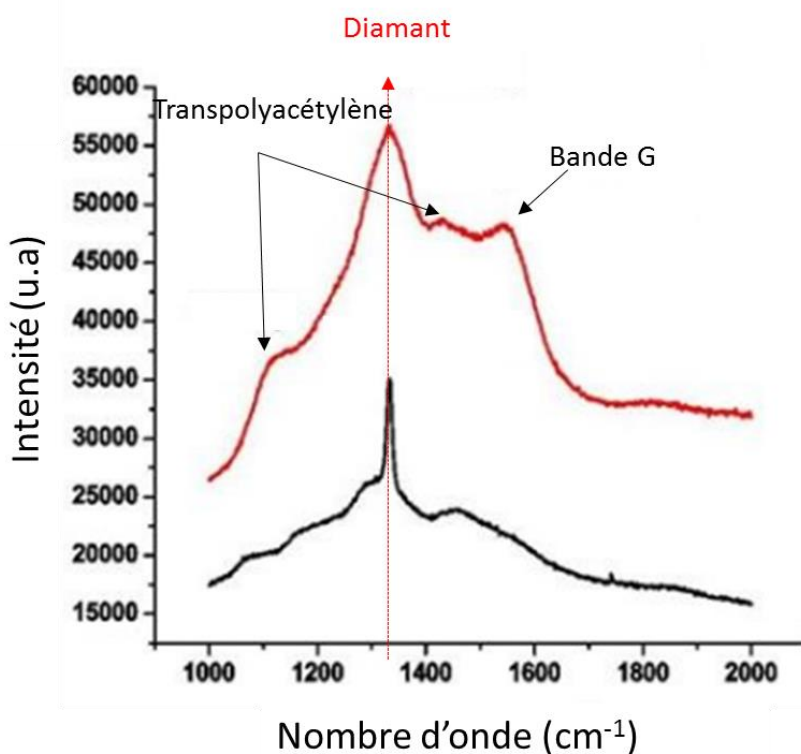


Figure 2.5 : Spectres Raman de films de diamant nanocristallin (en rouge) et microcristallin (en noir). La longueur d'onde d'excitation du laser est de 448 nm ^[27].

Une étude Raman combinant plusieurs longueurs d'onde peut donner des informations structurales supplémentaires. En effet, il est connu dans littérature que les spectres Raman dépendent fortement de la longueur d'onde utilisée. Les excitations proches infrarouge et/ou visible sont sensibles au carbone sp^2 . Ferrari et Robertson ont montré que la section efficace des liaisons du carbone sp^2 était 500 à 50 fois supérieure à celle des liaisons sp^3 en Raman dans les matériaux carbonés ^[28]. Une signature claire du diamant est observée avec une excitation UV qui correspond à la largeur de bande interdite du diamant. Plusieurs articles ont montré cet effet sur différentes microstructures du diamant dont le diamant nanocristallin ^[29].

2.4.2. Spectroscopie d'émission optique

2.4.2.1. Principe et montage

La spectroscopie d'émission optique (OES) est une technique qui permet d'analyser l'intensité émise par un plasma et de caractériser les espèces radiatives présentes. Cependant, elle est limitée à l'analyse d'espèces à l'état excité et aux radicaux diatomiques. Cette méthode qui ne perturbe pas le plasma sert essentiellement à identifier les espèces et à étudier leur évolution

dans un mélange gazeux en fonction de différents paramètres (temps, composition du mélange). Dans notre cas, l'étude OES est réalisée à l'aide d'un spectromètre commercial USB2000⁺ de Oceanoptics possédant une bande passante de 200 à 1100 nm et une résolution optique de ~ 0.1 nm (voir chapitre 3 partie 3.3.1).

Lorsqu'un atome ou une molécule se trouve dans un état d'excitation E_j , celui-ci peut se désexciter vers un niveau d'énergie inférieur E_i en émettant un photon dont l'énergie est donnée par:

$$h\nu_{ji} = E_j - E_i$$

où ν_{ji} est la fréquence de la transition $j \rightarrow i$ et h la constante de Planck.

L'intensité I_{ji} de lumière émise lors de la désexcitation radiative du niveau d'énergie E_j à E_i s'écrit :

$$I_{ji} = C_{ji} \cdot n_j \cdot h\nu \cdot A_{ji}$$

où n_j est la densité d'états électroniques du niveau j , C_{ji} est une constante dépendante du volume émissif et de la réponse spectrale de l'appareil et A_{ji} est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

La température du gaz peut être calculée à partir des intensités relatives.

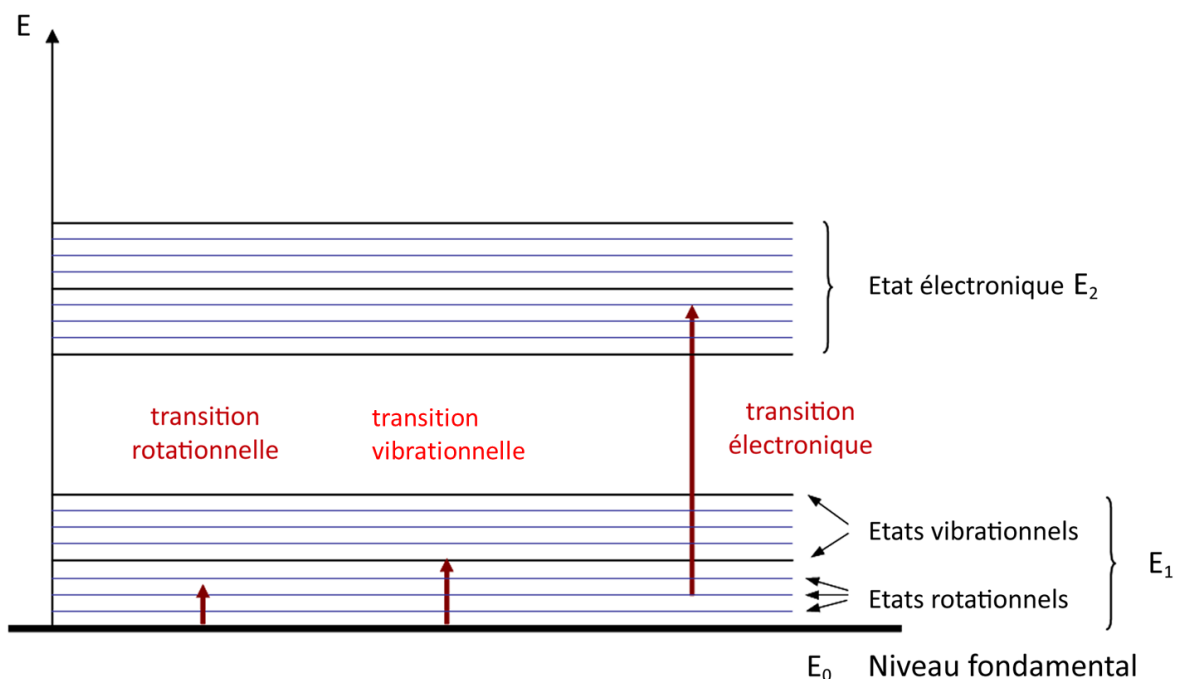


Figure 2.6 : Structure des niveaux d'énergie moléculaires.

2.4.2.2. Analyse des profils

Un spectre OES d'un plasma CVD pour la croissance de diamant est donné sur la Figure 2.7.

Les principales espèces d'un plasma utilisé pour la croissance du diamant par CVD sont composées de carbone, d'hydrogène et éventuellement d'oxygène ou d'azote. Ces deux derniers éléments peuvent être introduits volontairement durant la croissance pour réaliser des dopages ou des gravures. Ils peuvent aussi être présents sous forme de traces dans le cas de fuites ou à la suite de la désorption de matériaux présents dans le réacteur. Le Tableau 2.4 présente les principaux pics enregistrés sur un spectre OES lors d'une croissance diamant. Les principales raies d'émission optique sont énumérées et répertoriées dans plusieurs études [30-32][33].

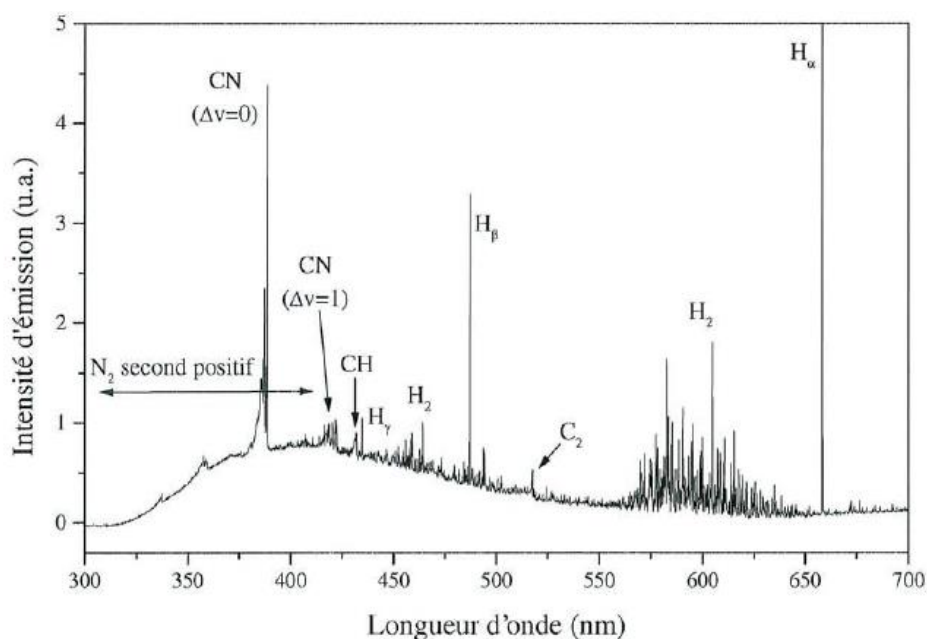


Figure 2.7 : Spectre d'émission optique d'un plasma MPCVD lors d'une croissance diamant, Conditions du plasma : 3 % CH₄, 96.3 % H₂, 0.7 % N₂, puissance micro-onde 1300 W, pression 80 mbar, flux des gaz 100 sccm [34].

Espèces dissociées	Position du pic (nm)
H	656.2 (H α)
	486.1 (H β)
	434.1 (H γ)
H ₂	602.0 (Fulcher α)
	462.9
CH	431.4
C ₂	516.5 (bande de Swan)
CN	388.3
	421.6
N ₂	337
	357.7

Tableau 2.4 : Principales raies d'émission présentes dans un plasma MPCVD CH₄/H₂/N₂.

2.4.3. Microscopie électronique en transmission à haute résolution

La microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) est une technique d'imagerie qui permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau à l'échelle atomique. Cette méthode consiste à irradier un échantillon avec des électrons énergétiques. Le faisceau d'électrons provient d'un filament de tungstène chauffé à haute température et est accéléré à l'aide d'anodes polarisées. Le microscope électronique est équipé d'un système de lentilles électromagnétiques qui permettent la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons transmis à travers l'échantillon est alors imagé par une caméra CCD ou un écran phosphorescent. Ceci explique pourquoi l'échantillon doit être mince, typiquement d'épaisseur inférieure à 100 nm. La technique HRTEM est très complémentaire à la spectroscopie Raman puisqu'elle permet de visualiser la microstructure et d'évaluer par exemple la taille des cristaux d'un film polycristallin. Afin d'obtenir une image représentative de l'échantillon, il est nécessaire d'imager plusieurs zones pour déterminer si différentes structures carbonées sont présentes (sp^3 , sp^2 , amorphe) et de caractériser les défauts cristallins.

Dans ce travail de thèse, toutes les caractérisations HRTEM ont été effectuées en collaboration avec Mohamed Sennour au Centre des Matériaux à Évry. Un microscope FEI Tecnai F20 avec un canon à émission de champ opérant à 200 kV équipé d'un filtre d'imagerie Gatan a été utilisé. La résolution spatiale du microscope est de 2.3 Ångströms. Des diffractogrammes de transformée de Fourier rapides ont été réalisés sur des zones locales afin de déterminer les paramètres cristallographiques des échantillons. En pratique, les sphères carbonées sont préalablement déposées sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un dépôt de carbone amorphe par simple trempage dans une suspension aqueuse contenant les sphères. Cette membrane de carbone amorphe présente des trous qui permettent donc de caractériser les billes en transmission en s'affranchissant du carbone amorphe.

2.4.4. Diffusion dynamique de la lumière

La technique de diffusion dynamique de la lumière permet de déterminer les propriétés colloïdales de particules en suspension. Cette technique nous donne deux informations : le diamètre hydrodynamique des particules en solution et leur potentiel Zeta (PZ) qui est l'équivalent du potentiel électrostatique en solution.

2.4.4.1. Le diamètre hydrodynamique

Le diamètre de l'objet analysé en DLS est le diamètre hydrodynamique qui inclue la présence d'une couche de solvatation à la surface de l'objet (Figure 2.8). Il est donc plus grand que le diamètre de la particule mesuré par une technique de microscopie comme le MEB ou le HRTEM. Il peut également varier en fonction du solvant ou de la force ionique de la solution.

Chapitre 2 -Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

Cette technique permet aussi d'estimer une distribution de taille et de mettre en évidence des phénomènes d'agrégation.

Le diamètre hydrodynamique des particules est estimé à partir de l'analyse de leur mouvement brownien. Un laser traverse la suspension de particules, la lumière est diffusée dans différentes directions. Cette lumière diffusée est enregistrée à l'aide d'un détecteur placé dans une direction angulaire particulière. Plus les particules sont grosses, plus leur déplacement dans la solution est lent. A l'inverse, plus les particules sont petites, plus leur mouvement Brownien sera rapide, induisant une fluctuation de la lumière diffusée. L'intensité de la lumière diffusée dépend de la taille des particules. Le mouvement brownien dépend également de la viscosité du milieu et de la température.

Durant cette thèse, nous avons utilisé une NanoSizer ZS de chez Malvern. Cet équipement permet de mesurer des tailles de 0,3 nm à 10 µm de diamètre.

Afin d'étudier la taille des particules, une mesure dynamique est effectuée. Les fluctuations de lumière sont enregistrées par un corrélateur qui permet de calculer le temps de décalage entre la détection de chaque particule. Le diamètre est calculé en tenant compte du coefficient de diffusion dans l'équation de Stokes-Einstein pour des particules sphériques :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

avec :

$d(H)$ = le diamètre hydrodynamique

k = la constante de Boltzmann $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

T = la température en valeur absolue

η = la viscosité du milieu

D = le coefficient de diffusion

2.4.4.2. Le potentiel Zeta

Le potentiel Zeta (PZ) est défini à partir du modèle de Stern Gouy Chapman (Figure 2.8) valable pour des solutions aqueuses.

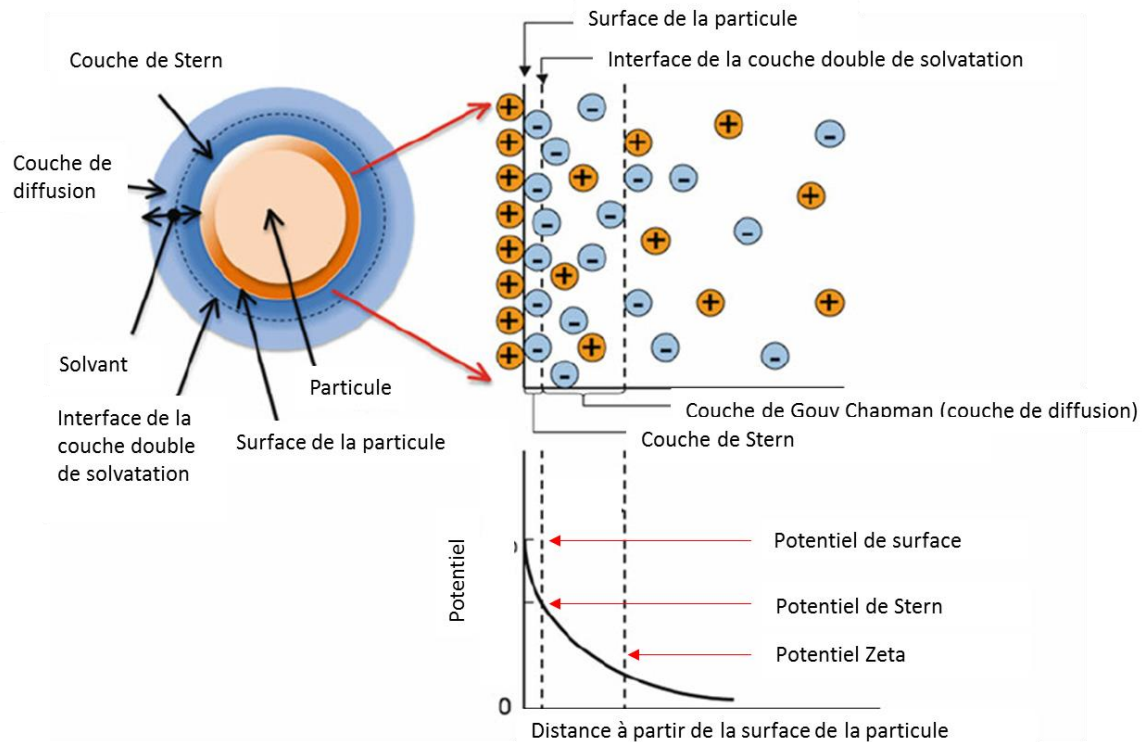


Figure 2.8: Modèle classique de Stern Gouy Chapman de la double couche de solvatation.

Le modèle est basé sur la double couche de solvatation formée à la surface de particules en milieu aqueux. Le paramètre essentiel qui assure la stabilité des particules en solution est le potentiel Zeta (PZ). Sa valeur est une indication de l'attraction ou de la répulsion électrostatique entre particules qui conditionne la stabilité colloïdale. Le PZ est défini comme le potentiel cinétique au niveau du plan de cisaillement dans la double couche de solvatation (Figure 2.8). Le PZ dépend de la charge de surface des particules mais aussi de la nature du solvant et de la concentration de contre-ions en solution. La valeur du PZ est directement liée à la mobilité électrophorétique μ_e où ϵ est la constante diélectrique du milieu :

$$\zeta = \frac{4\pi\mu_e}{\epsilon}$$

D'après la littérature, la valeur du PZ doit être supérieure à 30 mV (en valeur absolue) pour garantir une bonne stabilité des particules en suspension.

Pour mesurer la mobilité électrophorétique des particules et déterminer le PZ, l'instrument est toujours le Nanosizer ZS de Malvern mais en utilisant une cellule équipée d'un capillaire avec deux électrodes. En générant une différence de potentiel entre les deux électrodes, les particules se mettent en mouvement si elles sont chargées. Ce mouvement est converti en fréquence de la lumière diffusée par les objets présents dans la solution (effet Doppler). La mesure de cette fréquence permet de remonter à la mobilité électrophorétique. Une concentration de 0.1 mg/mL de particules dans l'eau a été utilisée pour les mesures de diamètre et de ZP.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les techniques expérimentales les plus représentatives de mon travail de thèse ont été décrites.

Tout d'abord, le fonctionnement du réacteur MPCVD Yoda mis au point au laboratoire et dédié au traitement des poudres a été décrit. Le traitement d'oxydation des billes revêtues par une exposition UV/ozone a été ensuite détaillé.

La spectroscopie plasma nous a permis d'identifier les espèces présentes dans le plasma initié dans le tube. La spectroscopie Raman et le HRTEM dont l'étude combinée nous a permis de déterminer la cristallinité et la microstructure des revêtements formés à la surface des billes de silice en fonction des paramètres de croissance CVD. Enfin, le principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) utilisée pour caractériser le comportement colloïdal en solution des sphères a été expliqué.

Références:

- [1] A. M. El-Toni, M. A. Habila, J. P. Labis, Z. A. ALOthman, M. Alhoshan, A. A. Elzatahry, F. Zhang, *Nanoscale* **2016**, *8*, 2510.
- [2] “Propriétés du diamant,” can be found under <http://www.diamants-infos.com/taille/proprietes-diamant.html>, -.
- [3] “Silice - catalogue en-ligne - fournisseur de materiaux en petites quantites pour la recherche - Goodfellow,” can be found under <http://www.goodfellow.com/F/Silice.html>, -.
- [4] F. Tang, L. Li, D. Chen, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1504.
- [5] D. Tarn, C. E. Ashley, M. Xue, E. C. Carnes, J. I. Zink, C. J. Brinker, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 792.
- [6] X. Jiang, C. -P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H. -J. Füsser, *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 3438.
- [7] K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe, T. Inuzuka, *Japanese Journal of Applied Physics* **1996**, *35*, L1072.
- [8] R. A. Bauer, N. M. Sbrockey, W. E. Brower, *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 2858.
- [9] J. Asmussen, D. Reinhard, *Diamond Films Handbook*, CRC Press, **2002**.
- [10] M. Lions, S. Saada, J.-P. Mazellier, F. Andrieu, O. Faynot, P. Bergonzo, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2009**, *3*, 205.
- [11] H. A. Girard, S. Perruchas, C. Gesset, M. Chaigneau, L. Vieille, J.-C. Arnault, P. Bergonzo, J.-P. Boilot, T. Gacoin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 2738.
- [12] J.-C. Arnault, *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications*, William Andrew, **2017**.
- [13] S. Ruffinatto, H. A. Girard, F. Becher, J.-C. Arnault, D. Tromson, P. Bergonzo, *Diamond and Related Materials* **2015**, *55*, 123.
- [14] F. Gao, C. E. Nebel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18640.
- [15] F. Gao, M. T. Wolfer, C. E. Nebel, *Carbon* **2014**, *80*, 833.
- [16] R. Grall, H. Girard, L. Saad, T. Petit, C. Gesset, M. Combis-Schlumberger, V. Paget, J. Delic, J.-C. Arnault, S. Chevillard, *Biomaterials* **2015**, *61*, 290.
- [17] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, M. Mermoux, *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 937.
- [18] J.-K. Lee, M. W. Anderson, F. A. Gray, P. John, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 701.
- [19] J.-K. Lee, P. John, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 625.
- [20] J. R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, **2003**.
- [21] M. Mermoux, A. Crisci, T. Petit, H. A. Girard, J.-C. Arnault, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 23415.
- [22] R. Tubino, L. Piseri, G. Zerbi, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 1022.
- [23] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 1126.

- [24] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, T. M. Loehr, *Solid State Communications* **1981**, *39*, 341.
- [25] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **2001**, *63*.
- [26] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, *Diamond and Related Materials* **2003**, *12*, 268.
- [27] K. A. Najar, N. A. Sheikh, S. Din, M. A. Shah, **2016**, 17.
- [28] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.
- [29] P. W. May, W. J. Ludlow, M. Hannaway, P. J. Heard, J. A. Smith, K. N. Rosser, *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 105.
- [30] T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeyhaegens, L. Stals, *Thin Solid Films* **1996**, *290–291*, 143.
- [31] T. Vandeveld, T. D. Wu, C. Quaeyhaegens, J. Vlekken, M. D'Olieslaeger, L. Stals, *Thin Solid Films* **1999**, *340*, 159.
- [32] J. Ma, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 043302.
- [33] A. R. Striganov, N. S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, Springer US, **1968**.
- [34] F. Benedic, Contribution à l'étude Du Procédé de Croissance de Diamant Par Dépôt Chimique En Phase Vapeur Assisté Par Plasma Micro-Onde: Contrôles Optiques in Situ et Caractérisation Des Films Elaborés, Université de Lorraine, **2000**.
- [35] P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, N. D. Denkov, K. D. Danov, N. D. Denkov, "Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces," can be found under <https://www.taylorfrancis.com/>, **2008**.

Chapitre 3 - Synthèse et caractérisation de cœur coquilles en diamant

Sommaire

3.1. Introduction	81
3.2. Ensemencement du cœur de silice par des nanodiamants	81
3.2.1 Caractérisations initiales des billes de silice	82
3.2.2 Ensemencement de nanoparticules de diamant sur le cœur de silice	84
3.2.2.1. Optimisation du rapport de concentration NDs/SiO ₂	85
3.2.2.2. Contrôle de l'adhérence des nanodiamants sur les particules de silice.....	87
3.3. Elaboration et caractérisation de revêtements de diamant nanocristallin sur les cœurs de silice	88
3.3.1 Croissance dans le réacteur MPCVD	89
3.3.1.1. Analyse des espèces présentes dans le plasma par spectroscopie d'émission optique	89
3.3.1.2. Analyse morphologique des revêtements.....	91
3.3.1.3. Détermination de l'état d'hybridation du carbone.....	93
3.3.1.4. Bilan.....	94
3.3.2 Cœur-coquilles de silice revêtue de diamant nanocristallin pour des suspensions colloïdales	95
3.3.2.1 Modification de la chimie de surface des particules.....	95
3.3.2.2 Propriétés colloïdales des cœur-coquilles.....	96
3.3.2.3 Bilan.....	97
3.3.3 Sphères de diamant nanocristallines colloïdales	98
3.3.3.1. Dissolution du cœur de silice.....	98
3.3.3.2. Caractérisations des sphères de diamant nanocristallin par spectroscopie Raman et HR-TEM.....	100
3.3.3.3. Caractérisation de la chimie de surface par XPS.....	103
3.3.3.4. Propriétés colloïdales des sphères de diamant nanocristallin en milieu aqueux	104
3.3.3.5. Bilan.....	105

3.4. Effet de la concentration de méthane sur la microstructure des revêtements en carbone.....	106
3.4.1 Analyse morphologique.....	106
3.4.2 Vitesse de croissance des revêtements.....	109
3.4.3 Etat d'hybridation du carbone des revêtements.....	110
3.4.4 Structure cristalline des revêtements.....	114
3.4.5 Propriétés colloïdales des matériaux hybrides synthétisés à 30 % de méthane.....	117
3.4.6 Bilan.....	121
3.5. Conclusion	122
Références:.....	123

Chapitre 3 - Synthèse et caractérisation de cœur coquilles en diamant

3.1. Introduction

La synthèse du matériau diamant par CVD est influencée par de nombreuses variables, qu'elles soient paramétriques comme la puissance micro-onde, la pression ou le flux de gaz ou bien chimiques comme la composition du gaz dans le plasma. Il a été vu dans le Chapitre 1 que les synthèses du diamant massif ou de particules peuvent se faire selon différentes voies, conférant dans chaque cas des propriétés spécifiques au matériau. Ainsi, le diamant massif peut être utilisé dans des applications variées allant de l'électronique à la dosimétrie en passant par l'électrochimie ou la photonique. Cependant, les tailles de substrats sont limitées à quelques mm² pour les monocristallins et à quelques pouces pour les matériaux polycristallins. Concernant les particules de diamant, si leur quantité n'est pas limitée, elles présentent tout de même quelques limites comme les phénomènes d'agrégations de la part des NDs de détonation ou encore la polydispersité pour les particules issues de broyage. Afin de palier à ces problématiques, différentes techniques de synthèse pour obtenir des matériaux sphériques ont été étudiées. Nous prenons le parti de proposer une nouvelle voie de synthèse dans ce chapitre, la synthèse de diamant sphérique sur des billes de silice par voie sèche (poudre).

Dans ce chapitre, une partie sera dédiée à l'optimisation de l'ensemencement de nanoparticules de diamant sur les billes de silice. Cette étude servira par la suite à élaborer les films nanocristallins de diamant à leur surface dans le réacteur MPCVD dédié aux poudres. La qualité cristalline du revêtement sera caractérisée ainsi que les propriétés colloïdales des systèmes obtenus. Nous verrons également qu'en modifiant la chimie du plasma CVD, il sera possible de faire varier la nature des revêtements carbonés, allant du diamant nanocristallin à un matériau hybride sp²-sp³.

3.2. Ensemencement du cœur de silice par des nanodiamants

Comme évoqué dans le Chapitre 1, les films de diamant CVD sont synthétisés à partir d'un substrat. Ce substrat n'est habituellement pas du diamant à l'exception de la croissance diamant par homoépitaxie. Dans le cas contraire, une étape de prétraitement doit être appliquée au substrat avant la croissance CVD car le diamant possède une énergie de surface intrinsèquement élevée^[1], ce qui empêche la nucléation directe. En effet, une nucléation spontanée donne lieu à une densité de nanocristaux de diamant insuffisante, par exemple sur silicium, celle-ci est inférieure à 10⁶ cm⁻²^[2]. Généralement, les méthodes de prétraitement les plus couramment utilisées sont la nucléation assistée par polarisation (BEN), l'abrasion mécanique et l'ensemencement à base de nanodiamants en colloïdes. Parmi ces différentes méthodes, j'ai

montré dans le Chapitre 2 que la technique par l'ensemencement (nanoseeding) qui consiste à déposer sur le substrat des nanoparticules de diamant semble être la plus pratique dans notre cas, pour plusieurs raisons. D'une part, elle est compatible avec la taille et la morphologie des substrats, c'est-à-dire qu'elle peut être utilisée sur des surfaces planes ^[3] comme des surfaces en trois dimensions ^[4,5] comme les objets sphériques ^[6,7]. Et d'autre part, l'ensemencement permet d'atteindre de fortes densités de nanoparticules ($> 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Dans cette partie, la chimie de surface des billes de silice commerciales utilisées sera étudiée avant d'initier l'étape d'ensemencement.

3.2.1 Caractérisations initiales des billes de silice

Les cœurs les plus utilisés comme modèles sacrificiels sphériques et rigides sont sans doute les cœurs de silice dans la catégorie des matériaux inorganiques ^[8,9]. La silice est très résistante à haute température (température de fusion $\sim 1650^\circ\text{C}$), elle peut donc supporter ces expositions sous plasma MPCVD. C'est pourquoi nous avons fait le choix de travailler sur des microsphères de silice de 1 μm de diamètre en solution aqueuse distribuées par la société Sigma Aldrich.

- Taille et morphologie des billes initiales

Des billes de silice ayant une forme sphérique sont utilisées dans ce travail de thèse. Elles présentent une morphologie homogène et surtout une distribution de taille étroite d'environ 1 μm de diamètre. Une goutte de la suspension commerciale a été déposée puis séchée sur un morceau de silicium pour être observée par microscopie électronique à balayage (Figure 3.1).

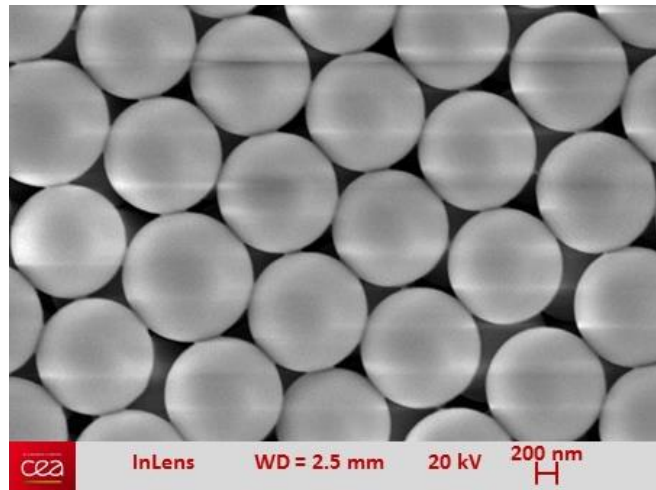


Figure 3.1 : Image MEB des billes de silice de 1 μm de diamètre déposées sur un morceau de silicium.

- Propriétés colloïdales

Les billes de silice en suspension ont également été analysées par DLS afin de faire des mesures de distribution du diamètre hydrodynamique et du potentiel Zeta (PZ). Le diamètre hydrodynamique en solution aqueuse est estimé à $\sim 1243 \text{ nm}$ (Figure 3.2). Le pic fin indique une

faible polydispersité des objets. Les mesures ont été faites avec une suspension ayant un PZ négatif de -84 mV qui garantit une stabilité colloïdale. Cette valeur négative correspond à une chimie de surface oxydée comme nous allons le montrer. Toutefois, la suspension n'est stable que pendant quelques heures avant de sédimenter.

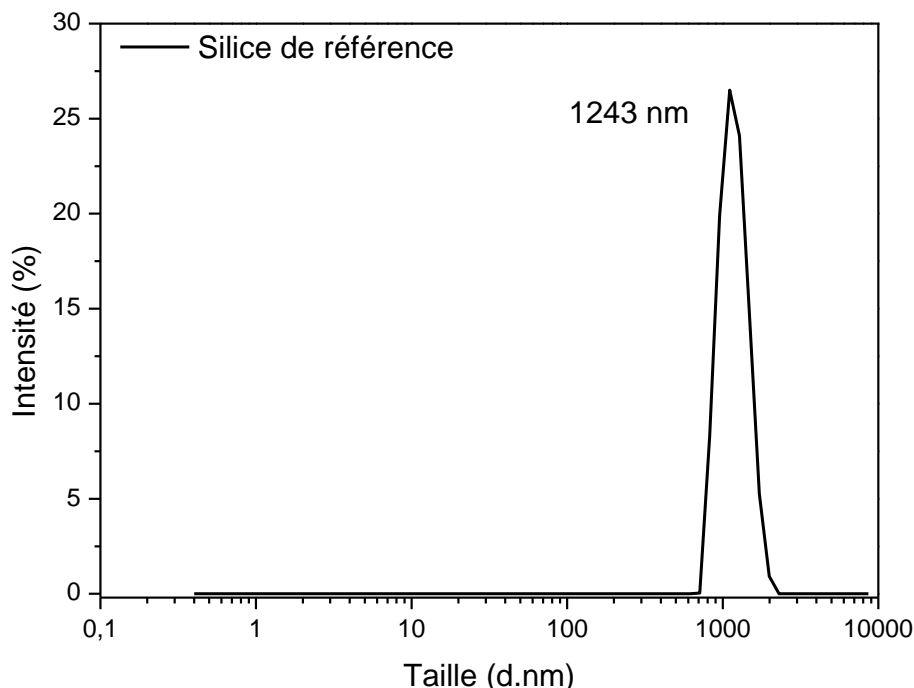


Figure 3.2 : Distribution en taille des billes de silice dans l'eau à une concentration de 0.1 mg/ml, le potentiel Zeta (PZ) est de -84 mV, pH~7.

- Chimie de surface

Les billes de silice ont été préalablement séchées pendant 4 h sous azote pour éviter toutes traces d'eau et pour être caractérisées ensuite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre FTIR présenté à la Figure 3.3 révèle les vibrations caractéristiques liées à la silice observées entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Une bande centrée à 3450 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirements (stretching) des OH provenant des groupes silanols. La bande localisée à 1632 cm^{-1} est liée à l'eau adsorbée et est générée par des vibrations d'étirements symétriques des atomes d'hydrogène avec l'atome d'oxygène. Le pic très intense situé à $\sim 1092\text{ cm}^{-1}$ accompagné d'un épaulement à 1210 cm^{-1} est lié aux vibrations d'étirements asymétriques des Si-O-Si. La bande à 956 cm^{-1} est due aux groupes silanols. Une autre bande présente est située à 805 cm^{-1} , celle-ci est caractéristique des flexions asymétriques des liaisons Si-O. Enfin, la dernière bande à 566 cm^{-1} apparaît à cause des vibrations de flexions (bending) de liaisons de O-Si-O ^[10].

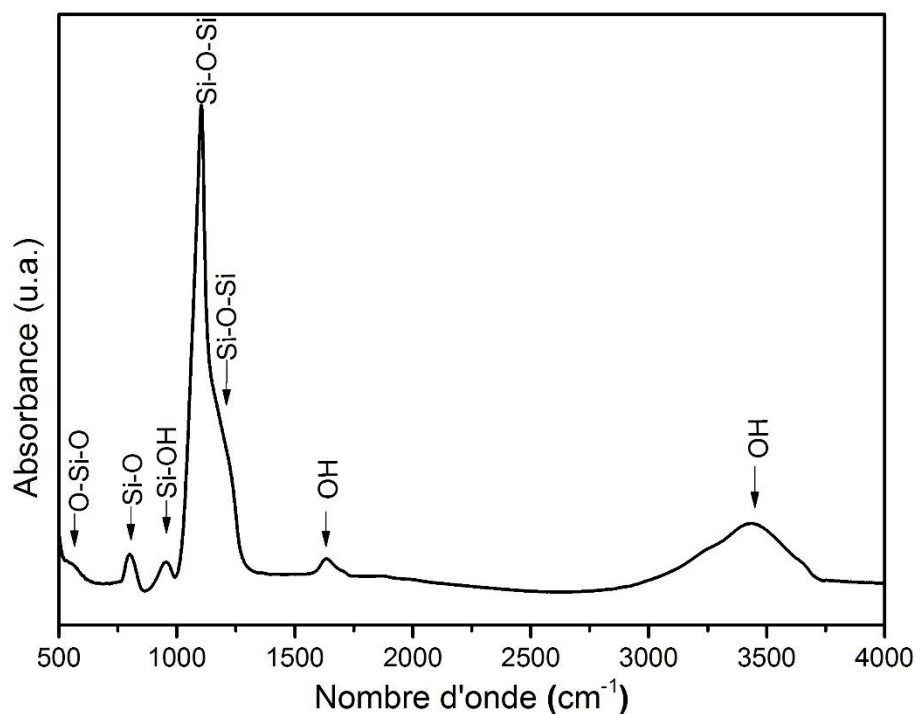


Figure 3.3 : Spectre FTIR des billes de silice initiales enregistré à température ambiante.

- Bilan

L'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses complémentaires telles que le MEB, le FTIR et la DLS permettent de montrer que les billes de silice commerciales sont des objets sphériques très monodisperses ayant un diamètre moyen de 1 μm . La chimie de surface est en accord avec la littérature, les vibrations moléculaires analysées par FTIR correspondent uniquement à celle de la silice et à des silanols de surface. Dans le cas de la silice, la charge négative est due à la déprotonation des groupes silanols (Si-OH) ^[11].

3.2.2 Ensemencement de nanoparticules de diamant sur le cœur de silice

Après avoir caractérisé le matériau qui servira de cœur sacrificiel, nous pouvons étudier la technique de l'ensemencement (nanoseeding). Elle consiste à déposer des nanodiamants sur des objets plans mais aussi tridimensionnels qui serviront de germes de croissance (voir Chapitre 2). Cette technique d'ensemencement a été choisie parce qu'elle permet d'être utilisée sur tous types d'objets et notamment les objets tridimensionnels ^[4,12,13]. De fortes densités de NDs ($> 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) sont obtenues et ce de manière homogène ^[2].

Dans notre cas, peu d'études sur l'optimisation de l'ensemencement sur des objets sphériques en suspension ont été réalisées (voir exemples dans le chapitre 1- 1.5). En revanche, l'optimisation de l'ensemencement de substrats plans par des NDs est beaucoup mieux référencée. Une densité de nanoparticules proche de $10^{12} \text{ part/cm}^2$ permet d'obtenir une répartition de germes homogène et presque entièrement couvrante sur des surfaces planes ^[14-16]. En utilisant cette

densité de NDs (5 nm de diamètre), des films de diamant coalescés de l'ordre de 50 nm d'épaisseur ont été synthétisés ^[17].

Précédemment, nous avons montré que la charge des billes de silice est négative. Afin de réaliser l'ensemencement des NDs par greffage électrostatique en suspension colloïdale, il est donc primordial d'utiliser des germes ayant des charges opposées à celle de la silice. Pour cela, des NDs de détonation hydroxylés de 5 nm de diamètre ayant un potentiel Zeta positif (+ 35 mV) provenant de chez Adamasnano® ont été utilisés (voir Figure 3.4). Cette chimie de surface est obtenue par réduction chimique après une carboxylation en utilisant des agents réducteurs comme les hydrures (LiAlH_4) pour obtenir une surface majoritairement hydroxylée ^[18].

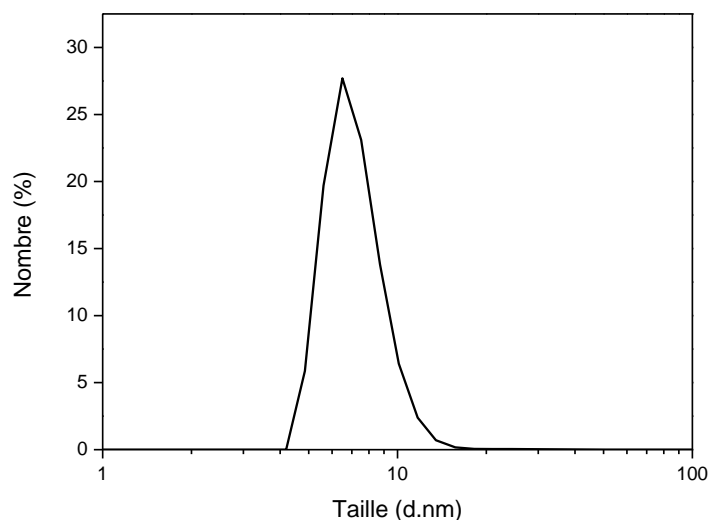


Figure 3.4: Dispersion des NDs hydroxylés provenant de chez Adamasnano® mesurée par DLS.

3.2.2.1. Optimisation du rapport de concentration NDs/SiO₂

Pour mener à bien l'ensemencement des particules de silice avec les NDs, des solutions initiales à 10 mg/mL pour la silice et 1 mg/mL pour les NDs ont été préparées (voir Tableau 3.5). Différents rapports de concentration NDs/SiO₂ ont été utilisés pour être théoriquement proche de la densité idéale de 10^{12} part/cm² ^[19]. Les calculs ont été basés sur un modèle simple, en supposant que les particules de silice et les NDs sont des sphères de 1 μm et de 5 nm de diamètre, respectivement. Ces rapports de concentration ont dû être contrôlés avec précision pour éviter :

- (i) que la densité de nanodiamants sur la silice soit insuffisante, ce qui empêcherait l'obtention d'un film couvrant pour un film ultramince (<100 nm).
- (ii) d'obtenir un excès de NDs en solution. En effet, si des NDs se trouvent non greffés sur la silice, alors au moment du séchage de la poudre ils resteront « libres » au milieu des particules de silice ensemencées. En effet, il ne sera pas possible techniquement de les séparer des billes ensemencées. Ainsi, cela ajouterait une population d'agrégats de diamant à notre système ou risquerait de former des liens entre plusieurs sphères créant de la polydispersité.

Tableau 3.5: Solutions avec différents rapports de concentration des particules de silice et de NDs.

Solution	Ratio de concentrations NDs/SiO ₂ (%)
A	0.1
B	1.4
C	13.8

L'ensemencement des particules de silice est ensuite contrôlé par des observations au MEB équipé d'un FEG. Pour cela, une goutte des différentes solutions a été prélevée pour être déposée sur un morceau de silicium (Figure 3.5). Les particules de SiO₂ ensemencées avec un faible rapport NDs/SiO₂ (solution A) présentent une couverture de surface incomplète qui peut être considérablement améliorée (Figure 3.5a). La Figure 3.5b montre des particules ensemencées avec une quantité dix fois supérieure de NDs (solution B) révélant un revêtement plus régulier. Pour un rapport de concentration plus élevé (Figure 3.5c), l'image MEB montre un revêtement complet des NDs sur les billes de silice. Cependant, il est clairement visible que les NDs sont en excès et forment des ponts entre les particules de silice (encart de la Figure 3.5c). Ceci risque de favoriser la coalescence des particules pendant la croissance dans le réacteur MPCVD ainsi que la formation d'agrégats. D'après ces résultats, le rapport correspondant à la solution B est un bon compromis pour réaliser par la suite des revêtements homogènes de diamant sur les particules de silice ensemencées.

Le comportement isolant des billes de silice qui induit un effet de charge lors de l'acquisition d'images MEB rend difficile le calcul de la densité de NDs greffés par traitement des images MEB.

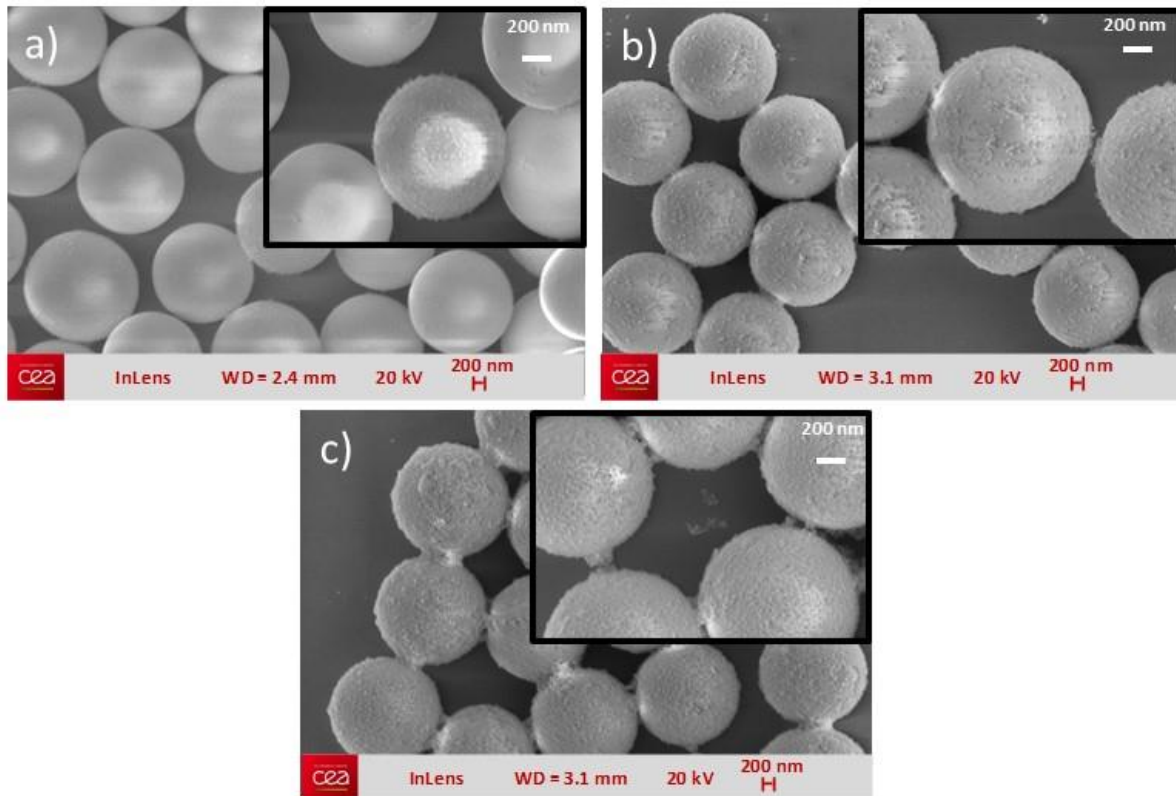


Figure 3.5: Images MEB des particules de siliceensemencées par des NDs avec différents rapports de concentration SiO_2/NDs a) solution A, b) solution B), c) solution C.

3.2.2.2. Contrôle de l'adhérence des nanodiamants sur les particules de silice

Avant de réaliser la croissance MPCVD sur ces billes de siliceensemencées de NDs, il est impératif de sécher la suspension contenant les particules de silice greffées pour obtenir une poudre. Pour ce faire, la suspension est séchée dans une étuve à 60 °C pendant une nuit (voir Figure 3.6).

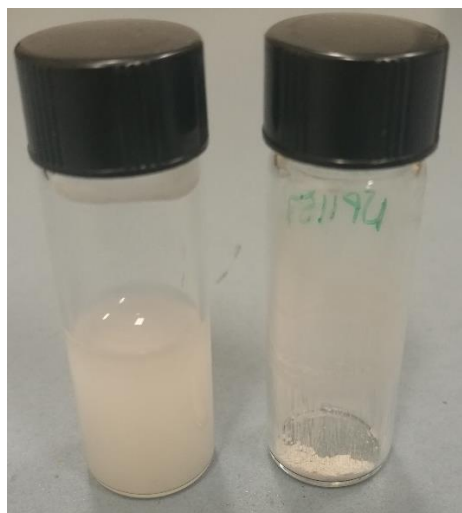


Figure 3.6: Billes de silice greffées avec des nanodiamants dans les conditions de la solution B en suspension dans l'eau (à gauche) et après déshydratation à l'étuve à 60 °C (à droite).

Il est nécessaire de vérifier que le greffage entre les NDs et les billes de SiO₂ est maintenu après séchage. Après le séchage, la poudre a été dispersée à nouveau dans l'eau. Une goutte de cette suspension a été déposée sur un morceau de silicium pour une observation au MEB (Figure 3.7b). Les nanodiamants sont toujours présents à la surface de la silice après un second séchage. Si l'on compare avec les particules ensemencées avant séchage (Figure 3.7a), la densité de nanodiamants est du même ordre de grandeur. On ne remarque pas d'agrégats de NDs isolés, non greffés à la surface de la silice.

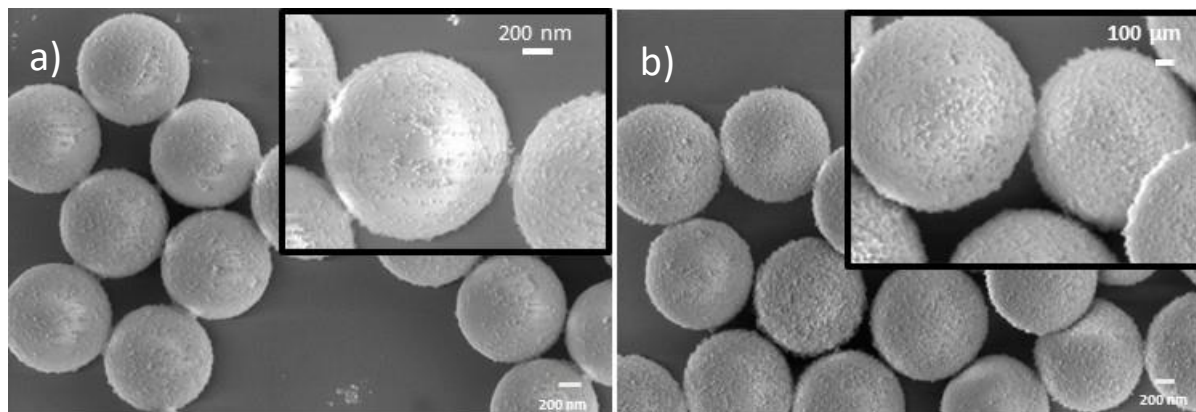


Figure 3.7: Images MEB des particules de silice ensemencées de nanodiamants a) avant et b) après l'étape du séchage à 60°C.

En conclusion, ces résultats confirment une très forte adhérence des nanodiamants greffés par interaction électrostatique sur la surface des cœurs de silice, même après une déshydratation de la suspension. Couty et al. avaient présenté une étude de l'adhérence de la couche de nanodiamants déposée lors de l'ensemencement de surfaces planes (silicium) [20]. Dans certains cas, une mobilité surprenante des NDs lors de l'évaporation de microgouttelettes sur ces surfaces avait été observée (soit à l'échelle micrométrique). En effet, les NDs se déplaçaient du centre vers les bords de la gouttelette. Cet effet appelé coffee ring (anneau de café), n'a pas été remarqué lors d'un séchage contrôlé sous flux d'azote, par exemple. Dans notre cas, lors de l'évaporation sur les billes micrométriques, nous n'observons pas ce phénomène. Le séchage n'affecte donc pas le greffage des NDs.

3.3. Elaboration et caractérisation de revêtements de diamant nanocristallin sur les cœurs de silice

Dans cette partie, toutes les croissances MPCVD sont réalisées sur 10 mg de poudre de silice ensemencée avec la solution B (Tableau 3.5). Les paramètres de croissance utilisés sont les suivants : 2 % de méthane dans du dihydrogène à une pression de 12.5 mbar, un flux gazeux à 10 sccm, une puissance micro-onde de 180 W (à une fréquence de 2.45 GHz) pour des temps de croissance variant entre 10 et 60 min. Cette concentration de méthane a été choisie en considérant la littérature car la croissance de films de diamant nanocristallin est réalisée avec quelques pourcents de méthane [14]. Afin d'effectuer les synthèses dans le réacteur MPCVD dédié aux

poudres, une dizaine de milligrammes de poudre de siliceensemencée est utilisée pour chaque croissance.

3.3.1 Croissance dans le réacteur MPCVD

3.3.1.1. Analyse des espèces présentes dans le plasma par spectroscopie d'émission optique

Dans ce travail de recherche, les croissances sont effectuées en flux continu dans un réacteur MPCVD contenant un tube en quartz (voir Chapitre 2). C'est une technique MPCVD non conventionnelle. Effectivement, les croissances sont généralement réalisées dans des enceintes métalliques avec des parois refroidies à l'eau. Dans notre cas, celles-ci sont réalisées sur des quantités de poudre de quelques milligrammes alors que les croissances de diamant conventionnelles sont faites sur des substrats plans. Nous avons donc étudié la chimie du plasma dans le réacteur contenant un tube en quartz, afin d'avoir une connaissance des espèces ionisées présentes lors de la synthèse du diamant sur les billes de silice. Pour cela, un spectromètre optique commercial (USB2000+ de Oceanoptics) possédant une bande passante de 350 nm à 1000 nm a été utilisé.

Un spectre d'émission optique (OES) a été enregistré (voir Figure 3.8). Il met en évidence les espèces ionisées lors de la décharge du plasma de croissance de diamant. Sur le spectre, seules les raies d'émissions principales sont attribuées :

- Les raies d'émissions de l'espèce H atomiques sont émises à 656 nm, 486 nm et 434 nm, correspondant aux raies H_{α} , H_{γ} et H_{β} , respectivement.
- La bande moléculaire Fulcher (H_2) émise entre 462 nm et le massif à 602 nm ^[21,22].
- La raie Swann (C_2) à 516 nm correspond à l'espèce C dissociée provenant du méthane présent dans le plasma ^[23].
- La présence d'espèces CN à 388 nm est aussi détectée ^[24]. Ce dernier pic n'est clairement pas attendu. En effet, le mélange gazeux injecté dans le réacteur contient du méthane et du dihydrogène. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la présence du composé CN dans le plasma. D'abord, des espèces liées à l'azote peuvent provenir des NDs, car l'azote peut être présent dans des composés adsorbés à la surface des NDs de détonation (les précurseurs (hexogène et trinitrotoluène) utilisés lors de la synthèse des NDs de détonation contiennent de l'azote ^[25]). La deuxième hypothèse est que l'azote provienne de l'extérieur. En effet, le réacteur est mis sous vide par l'intermédiaire d'une pompe primaire ne permettant pas d'atteindre un vide poussé (la précision du manomètre est de l'ordre du dixième de mbar). Cette hypothèse a été validée par l'enregistrement d'un spectre OES sans la présence de poudres dans le réacteur (voir Annexe A).

A partir de ce spectre OES, on remarque qu'aucune espèce excitée liée à la silice n'est présente. Si cela avait été le cas, un de ces pics notamment le pic majoritaire de SiO_2 à 288.3 nm aurait été détecté [26]. Ce résultat révèle que les billes de silice n'émettent pas d'espèces ionisées dans le plasma. On peut donc supposer qu'elles ne sont pas ou très peu dégradées dans les conditions CVD employées.

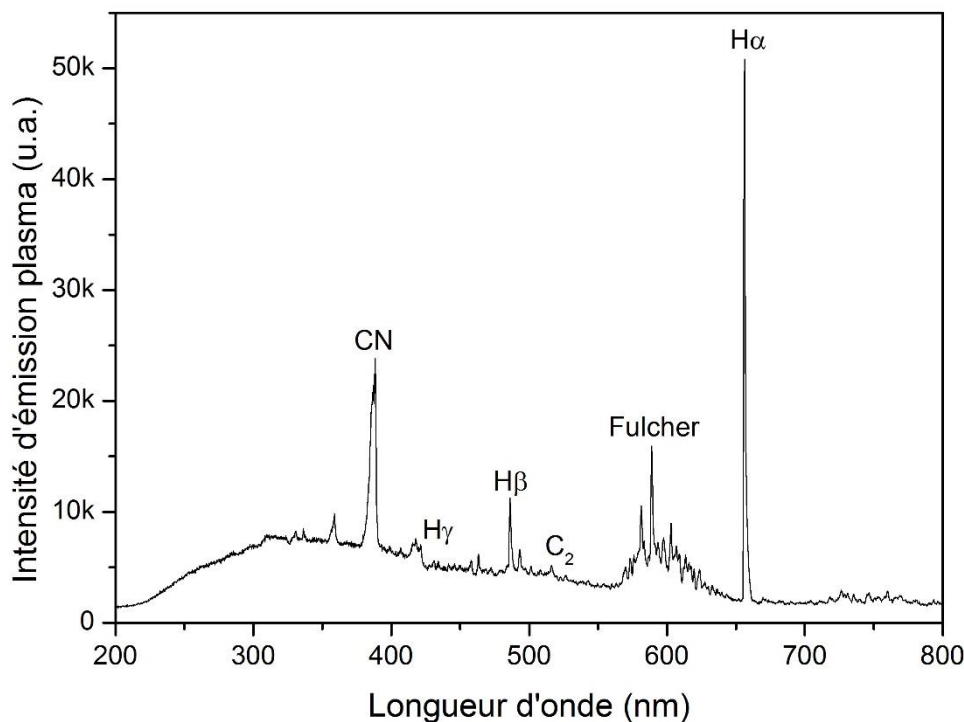


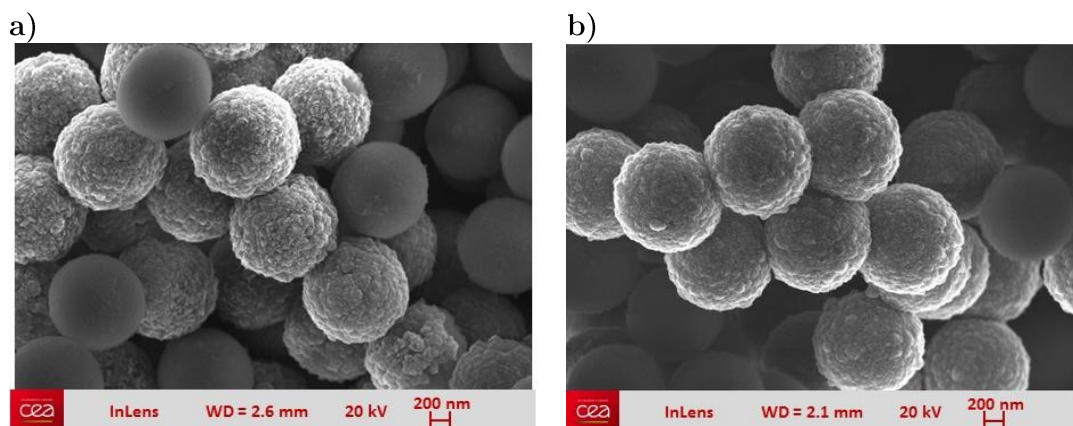
Figure 3.8 : Spectre d'émission optique du plasma généré dans le réacteur MPCVD utilisant un tube en quartz contenant des billes de silice ; Conditions: 2% de méthane dans le dihydrogène, puissance micro-onde 180W, pression 12.5 mbar, flux 10 sccm.

Bien que la spectroscopie d'émission optique (OES) ne soit pas une technique quantitative, Williams et al ont tenté de montrer, dans leurs conditions particulières de croissance, qu'en fonction de l'intensité des pics $\text{H}\alpha$ et C_2 , il était possible de définir les conditions conduisant à la formation de la structure nanocristalline de diamant (NCD) et celles conduisant à la croissance de diamant ultra-nanocristallin (UNCD)^[27]. Dans leur cas, l'UNCD a été synthétisé avec une très faible concentration en dihydrogène avec 99 % d'argon et 1% de méthane (puissance micro-onde 1500 W, pression 200 mbar). La croissance NCD a été faite dans un réacteur avec une concentration de méthane inférieure à 5% (puissance micro-onde 2500 W, pression 40 mbar). Dans leurs conditions, ils ont montré par OES que le pic majoritaire est celui correspondant au C_2 pour la microstructure UNCD alors que le $\text{H}\alpha$ est le plus intense pour la microstructure NCD. Ces résultats peuvent être sujets à controverses dans la mesure où l'intensité d'émission des espèces dépend de nombreux facteurs et pas seulement de leur densité qui dépend des conditions expérimentales. En effet, d'autres études affirment que d'autres espèces hormis le C_2 sont susceptibles de jouer un rôle important dans la croissance de UNCD telles que CH_3 , CH_x ($x=0,1,2$), etc [23,28,29]. Dans notre cas, la raie $\text{H}\alpha$ est 10 fois plus intense que la raie C_2 , ce qui laisse penser que le diamant synthétisé lors de la croissance possède plutôt une structure non

ultrananocristalline. Néanmoins, il convient d'être prudent sur l'interprétation de ces résultats car les intensités peuvent dépendre de nombreux paramètres (réponse du système optique, forces de raies, coefficients d'émission spontanée,...). Des caractérisations de la structure cristalline de notre matériau seront réalisées plus tard par HR-TEM (paragraphe 3.3) afin de confirmer ces résultats.

3.3.1.2. Analyse morphologique des revêtements

Une fois les poudres exposées au plasma H_2/CH_4 avec différents temps de croissance, celles-ci sont introduites dans l'eau. Une goutte est prélevée et déposée sur un substrat de silicium. Après séchage de cette goutte, les matériaux déposés sont observés au microscope à balayage (MEB). Les différents revêtements obtenus avec des temps de croissance compris entre 10 et 60 min sont présentés sur les Figure 3.9a-e. De manière générale, deux populations de particules sont observées : des billes de silice non revêtues et des billes de silice possédant un revêtement. En sortie de croissance, l'observation des poudres contenues dans le tube en quartz montre effectivement une disparité de couleur entre les particules les plus proches de la surface et celles collées aux parois du tube qui pourrait correspondre à ces deux populations ^[4,30]. Si nous nous concentrons uniquement sur les particules présentant un revêtement, d'après les images MEB, la morphologie du revêtement semble être la même quel que soit le temps de croissance. On peut voir qu'il s'agit d'un film polycristallin, voir nanocristallin car la taille des cristaux est estimée à la dizaine de nanomètres (Figure 3.9a-e). On remarque également que le revêtement devient trop épais en augmentant le temps de croissance et que les particules ont tendance à fusionner. De manière générale, le diamètre du revêtement augmente avec le temps de croissance par MPCVD. Celui-ci est obtenu à partir des images MEB après soustraction du diamètre initial de la silice. L'évolution de l'épaisseur de ces revêtements en fonction du temps de croissance est présentée à la Figure 3.10. A 10 min de croissance, la morphologie du revêtement permet de conserver des particules isolées et sphériques.



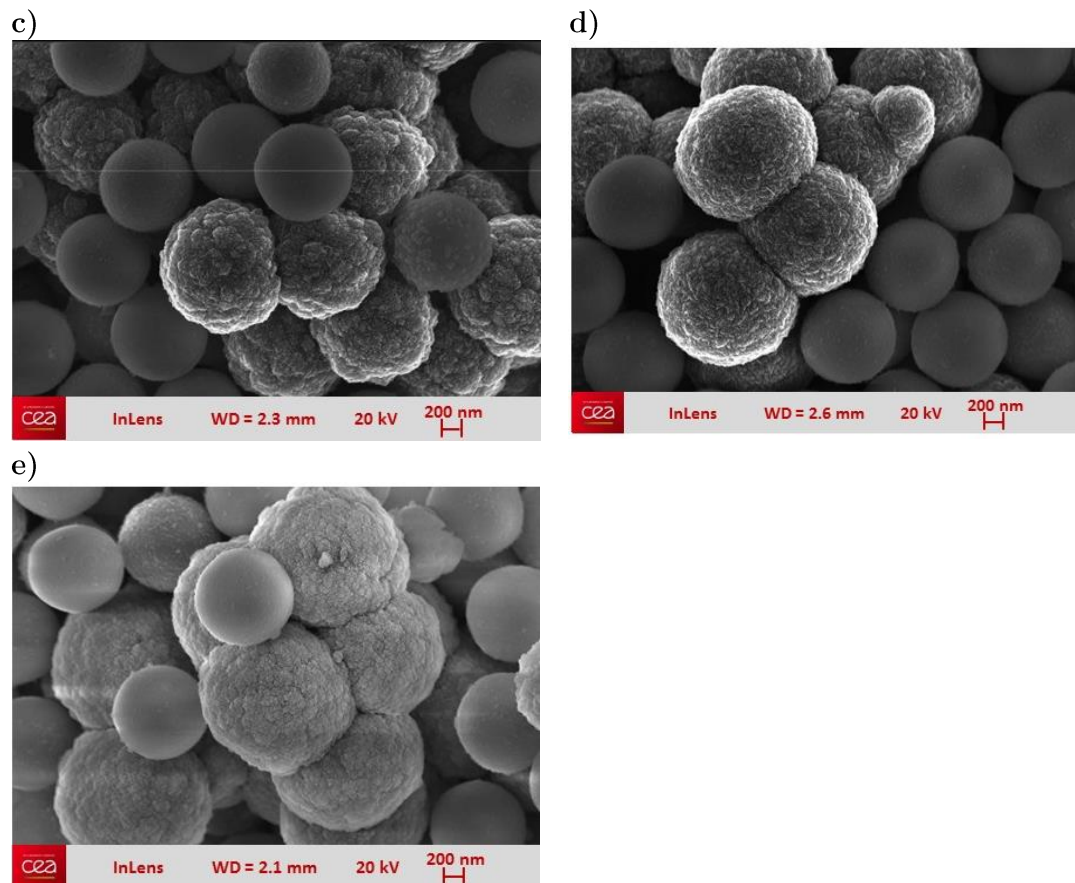


Figure 3.9 : Billes de silice après une croissance MPCVD à 2 % de méthane observées au MEB pour différents temps de croissance a) 10 min, b) 20 min, c) 30 min, d) 50 min et e) 60 min.

D'après la Figure 3.10 a, l'épaisseur du revêtement augmente en fonction du temps de croissance puis semble saturer à partir de 50 min. Ce phénomène peut être lié à l'aspect sphérique des particules de silice. En effet, si la croissance avait été faite sur un substrat plan dont la surface reste inchangée pendant la synthèse, on pourrait obtenir une vitesse de croissance constante (en nm/min). Ici, la surface spécifique de la sphère diminuant en fonction de l'épaisseur de la couche de diamant, il faut considérer l'évolution du volume des sphères après croissance (Figure 3.10b). Le volume augmente donc à une vitesse de $3 \times 10^7 \text{ nm}^3/\text{min}$.

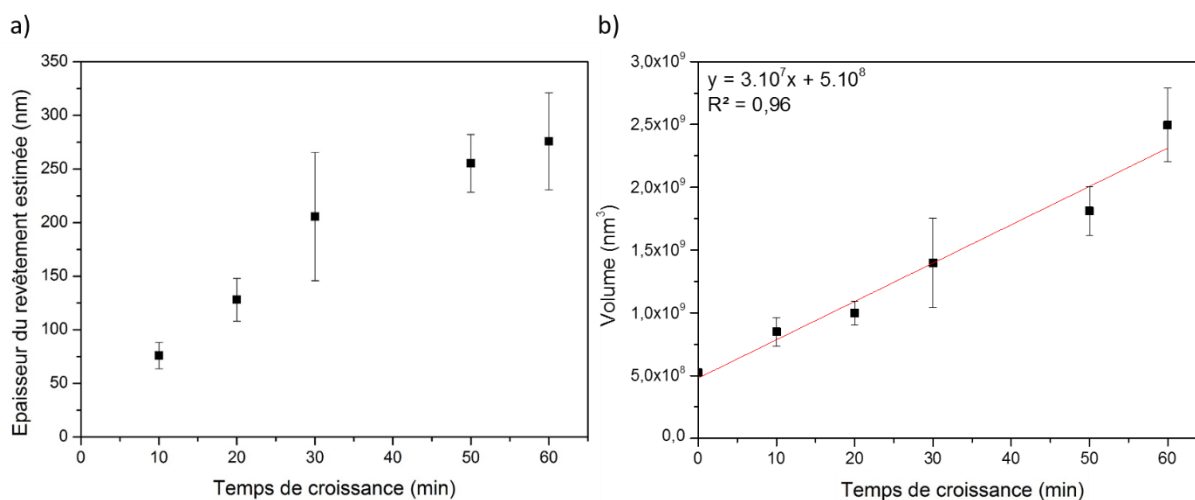


Figure 3.10 : a) Evolution de l'épaisseur moyenne du revêtement obtenue après la soustraction du diamètre de la silice en fonction du temps de croissance, soit entre 10 et 60 min. b) Evolution du volume moyens des cœur-coquilles lors des différents temps de croissance. Paramètres de croissance MPCVD: 2 % de méthane dans le dihydrogène, 180W, 12.5 mbar, 10 sccm. Les barres d'erreurs représentent les écarts types obtenus sur les épaisseurs.

3.3.1.3. Détermination de l'état d'hybridation du carbone

Afin d'identifier la nature du revêtement de carbone obtenu après une heure de croissance, une caractérisation par spectroscopie Raman a été effectuée au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à Grenoble par Michel Mermoux. Pour cette analyse, les revêtements ont été caractérisés avec un laser UV ayant une longueur d'onde de 325 nm. Le premier spectre Raman obtenu, très bruité, met en évidence plusieurs contributions avec les bandes appelées « D » et « G » localisées à 1350 et 1580 cm⁻¹ respectivement, correspondant à la présence de graphite désordonné (Figure 3.11). Un petit épaulement situé à 1332 cm⁻¹ est aussi détecté qui peut être attribué au pic Raman du premier ordre du diamant. La très mauvaise qualité du spectre obtenu est attribuée au faible rapport diamant/silice dans l'échantillon analysé. Des caractérisations en Raman effectuées sur des revêtements optimisés permettant de venir confirmer cette observation seront discutées par la suite (paragraphe 3.3.3).

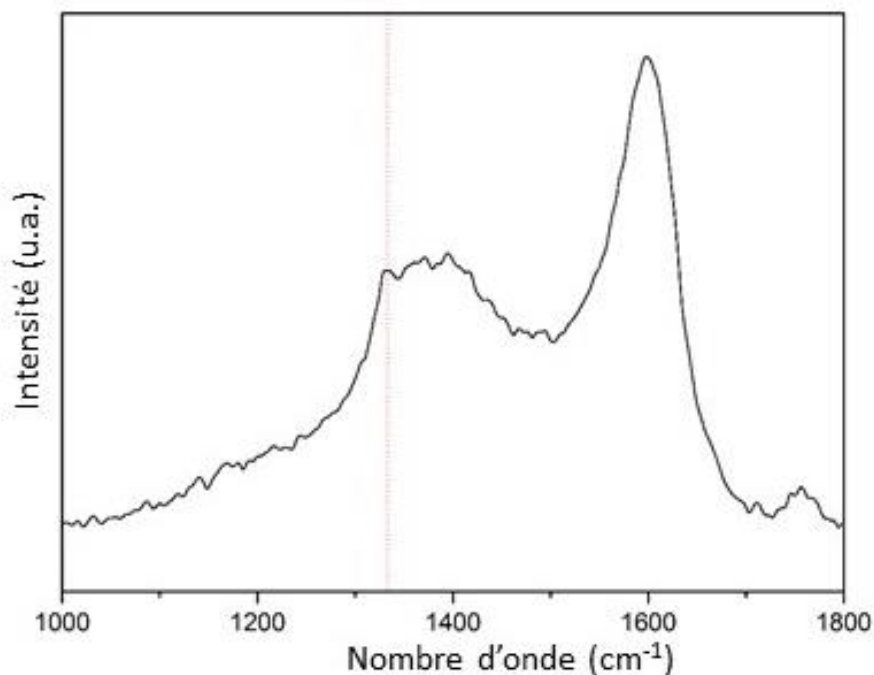


Figure 3.11: Spectre Raman des revêtements obtenus sur les billes de silice après une croissance d'une heure à 2% de méthane (puissance micro-onde 180W, pression 12.5 mbar, flux 10 sccm) (longueur d'onde d'excitation 325 nm).

3.3.1.4. Bilan

Le réacteur MPCVD utilisé permet de réaliser un revêtement en diamant épousant la forme sphérique des objets servant de modèles (billes de silice de 1 μm). La signature de diamant a été confirmée par les analyses Raman effectuées dans l'UV, malgré le spectre très bruité.

L'analyse morphologique du revêtement par MEB nous permet de mettre en évidence une structure nanocristalline, la taille de cristaux semble être proche de la dizaine de nanomètres. Cette analyse est en accord avec l'analyse d'émission optique réalisée par OES dans le plasma MPCVD en présence des poudres. En effet, le rapport d'intensité des pics H_α et C_2 ne correspond pas à une structure ultrananocristalline. Une caractérisation supplémentaire comme le HR-TEM permettrait de conforter cette analyse de la structure cristalline et de déterminer la taille des grains de diamant.

L'analyse de la décharge plasma montre que des espèces azotées s'introduisent dans le réacteur conduisant à la présence de raies CN sur les spectres OES. Ces espèces proviennent vraisemblablement d'une contamination à l'air du système CVD utilisé ici. Une des stratégies pour éviter la présence de cette fuite serait d'améliorer la qualité du vide en intégrant une pompe permettant d'atteindre un vide secondaire (10^{-3} à 10^{-7} mbar). Néanmoins, la présence d'azote est particulièrement intéressante car en présence de lacunes, des centres colorés de type NV pourraient être formés. En perspective, il faudrait réaliser des caractérisations en photoluminescence afin d'observer si cet azote peut engendrer des centres colorés NV. Ceci sera effectué dans la partie 3.4.

3.3.2 Cœur-coquilles de silice revêtue de diamant nanocristallin pour des suspensions colloïdales

Les mesures Raman et d'OES précédemment effectuées sur les particules crûes à 2 % de méthane pendant 1 h montrent que le revêtement est constitué de diamant nanocristallin. Cependant, afin de conserver la sphéricité des cœurs de silice ainsi que leur monodispersité, il a été nécessaire de réduire le temps de croissance à 10 min pour la production de systèmes cœur-coquilles diamant/silice destinés à être mis en suspension colloïdale (Figure 3.9).

3.3.2.1 Modification de la chimie de surface des particules

La première étape pour étudier les propriétés colloïdales des particules dans l'eau est le contrôle de leurs terminaisons de surface afin d'obtenir une suspension stable. Après la croissance MPCVD de 10 min, toute la poudre traitée est introduite dans l'eau dé-ionisée. A ce stade, environ 80 % de la masse initiale de particules est collectée, le reste étant perdu dans le système de pompage du réacteur. Au contact de l'eau, les particules revêtues de diamant nanocristallin flottent à la surface comme le montre la Figure 3.12a. Le comportement hydrophobe des particules de diamant est en accord avec la littérature. A la suite de la croissance réalisée dans un milieu majoritairement hydrogéné, le diamant nanocristallin a une terminaison hydrogène qui lui confère des propriétés de surfaces hydrophobes^[31]. Des particules tombent au fond du pilulier qui sont des particules de silice ou des agglomérats de particules ayant un revêtement carboné différent du diamant.

Par conséquent, seulement 40 % des particules sont extraites (les hydrophobes) puis séchées afin de ne conserver que les particules de silice enrobées d'un revêtement diamant et non agrégées. Pour pouvoir les mettre en suspension dans l'eau, une modification de surface du diamant est alors nécessaire. Les particules hydrophobes sont oxydées sous le rayonnement d'une lampe UV ($\lambda=172$ nm) et sous 300 mbar d'oxygène pendant 2 heures, pour leur conférer un comportement hydrophile^[31]. L'ozone est produit par l'interaction de l'oxygène avec le rayonnement UV. L'oxydation de surface des particules de diamant est souvent utilisée pour assurer une bonne stabilité colloïdale. Les groupements formés sont généralement des fonctions hydroxyles (-OH), carbonyles (-CO) mais également des groupements carboxyles (-COOH)^[32]. La présence des groupes (-COOH) mène à un potentiel Zeta négatif^[33]. L'origine de ces charges négatives sur ces particules a déjà été discutée dans la littérature^[34], elles sont induites par la déprotonation des groupements carboxyliques (COOH) sous forme de groupement carboxylates (-COO⁻) à pH neutre (pK_a (COOH/COO⁻) \approx 4).

Après le traitement d'oxydation, les particules sont de nouveau introduites dans l'eau. Une sonification de deux minutes permet de séparer les particules encore fusionnées entre elles afin d'obtenir uniquement des particules isolées. La sonification est réalisée grâce à une sonde à ultrasons de type Hielscher (UP400S, 300 W, 24 kHz) utilisée de manière très douce, pour ne pas

modifier la chimie de surface des particules ni briser le revêtement en diamant. En utilisant ce procédé, une suspension contenant des particules hydrophiles est obtenue comme le montre la Figure 3.12b. Typiquement, les suspensions de cœur-coquilles obtenues ont une coloration brune et opaque.

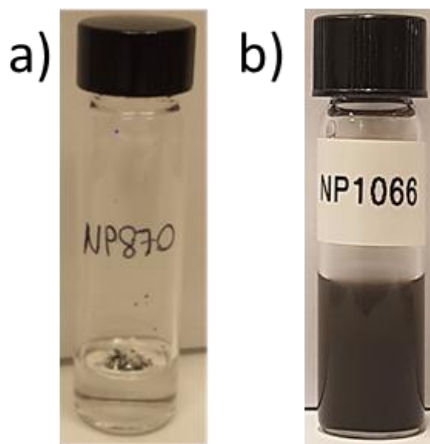


Figure 3.12: Suspensions colloïdales de particules synthétisées à 2 % de CH_4 dans H_2 (180W, 12.5 mbar et 10 sccm de flux) a) avant traitement et b) après traitement UV/ozone pendant 2 heures.

3.3.2.2 Propriétés colloïdales des cœur-coquilles

Les propriétés colloïdales de cette suspension ont été analysées par DLS (Dynamic Light Scattering). Le diamètre hydrodynamique en milieu aqueux des billes de silice avec un revêtement de diamant nanocristallin est comparé à celui des billes de silice initiales sur la Figure 3.13. Pour les cœur-coquilles oxydés, deux populations sont détectées. Le pic principal est à ~ 1250 nm et le second à 5300 nm. Ce dernier pic correspond à une population de particules agrégées, en quantité très limitée au vue de la faible intensité de leur lumière diffusée. Concernant le pic le plus intense, il correspond à une distribution en taille assez étroite, légèrement plus large que celle de la référence centrée également autour de 1250 nm, reflétant une polydispersité légèrement plus importante que les particules de silice. Ce résultat confirme par caractérisation en DLS que les objets revêtus de diamant nanocristallin conservent globalement la monodispersité initiale des cœurs de silice.

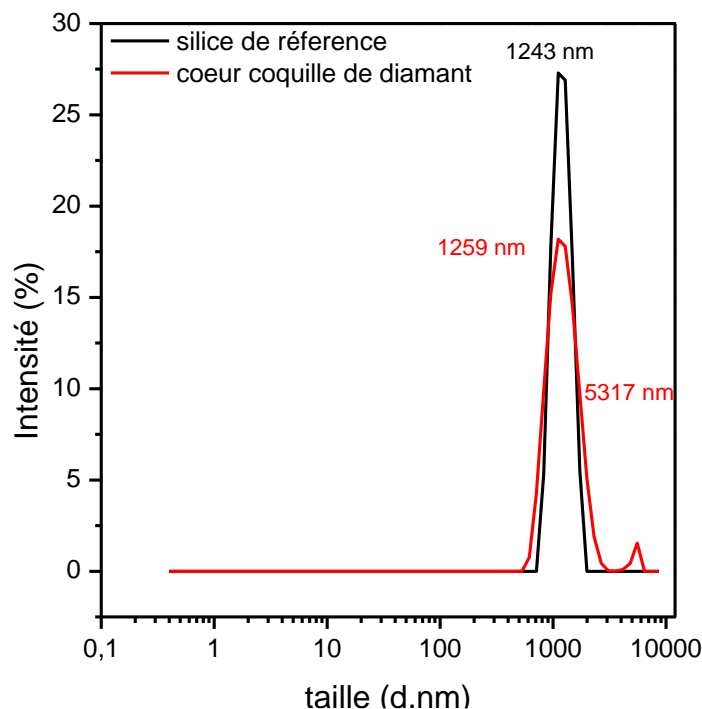


Figure 3.13: Distribution du diamètre hydrodynamique de particules de silice de référence (en noir) et de particules de silice revêtues de diamant nanocristallin dont le potentiel Zeta (PZ) est de -44 mV après le traitement UV/O₃ (en rouge), pH=7.

Le PZ de cette suspension de cœur-coquilles est de -44 mV. Cette valeur négative est en accord avec le traitement d'oxydation de surface appliqué aux particules revêtues de diamant. La stabilité colloïdale est assurée par la répulsion électrostatique entre les cœur-coquilles, car le PZ est supérieur à 30 mV [35,36]. Dans notre cas, la stabilisation colloïdale est conservée pendant quelques heures.

3.3.2.3 Bilan

Le traitement d'oxydation réalisé sous UV en présence d'ozone a permis de rendre hydrophiles les particules revêtues de diamant nanocristallin. Ceci est confirmé par la bonne stabilité colloïdale pendant quelques heures des suspensions, ainsi que par la valeur négative du potentiel Zeta mesuré par DLS. Le signe négatif du PZ est en accord avec la littérature, c'est-à-dire avec les traitements de surface par UV/ozone qui mènent à la formation de groupements $-COOH$. Toutefois, celle-ci pourrait être améliorée en modifiant le pH de la solution (ici, pH=7) [37]. En effet, des études ont montré que les nanoparticules de diamant carboxylées possèdent un PZ négatif et que celui-ci augmente en valeur absolue lorsque les milieux tendent vers les pH basiques, leur conférant une meilleure stabilité colloïdale [37,38]. Cependant, seulement 40 % de la masse des particules est utilisée pour réaliser le traitement d'oxydation par rapport aux particules initialement introduites dans le réacteur MPCVD. Afin d'améliorer le rendement un brassage des poudres lors de croissance pourrait être réalisé.

3.3.3 Sphères de diamant nanocristallines colloïdales

3.3.3.1. Dissolution du cœur de silice

Après le traitement d'oxydation sous UV/ozone, le cœur de silice peut être dissout par traitement chimique. La dissolution complète du cœur est réalisée dans une solution de pH très basique contenant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1.2 mol/L et de l'hydroxyde de potassium (KOH) à 8.9 mol/L, appelée solution de Murakami. Les cœur-coquilles de diamant nanocristallin sont introduits dans la solution de Murakami pendant 15 minutes sous ébullition. Ensuite, les objets sont rincés plusieurs fois à l'eau jusqu'à obtenir un pH proche de 7-8 dans les effluents de rinçage. Les sphères résultantes sont observées au MEB (Figure 3.14). On peut remarquer que la sphéricité des particules est conservée malgré le traitement utilisé. De plus, la coquille n'est pas totalement fermée. On peut même apercevoir des demi-sphères qui peuvent être des morceaux de coquilles détachés lors des différents traitements ou provenir de coquilles n'ayant pas été entièrement couvertes lors de la croissance MPCVD. Ces images permettent d'estimer l'épaisseur du revêtement diamant qui est comprise entre 50 et 100 nm.

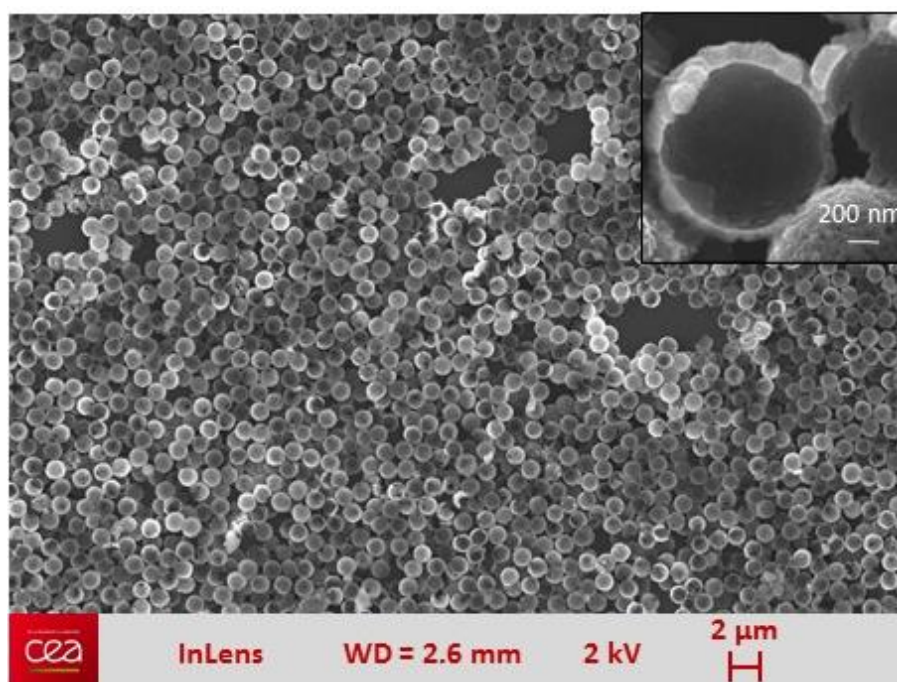


Figure 3.14: Sphères de diamant nanocristallin obtenues après le traitement basique sous ébullition pendant 15 minutes.

Afin de valider l'élimination de la silice lors du traitement, les sphères ont été séchées et analysées par FTIR (après broyage). Ce spectre FTIR est comparé sur la Figure 3.15 avec les billes de silice de référence et les cœur-coquilles obtenus après la croissance pendant 10 min de diamant nanocristallin (à 2 % de méthane).

Concernant le spectre des cœur-coquilles de diamant analysés juste après la croissance MPCVD (en rouge), les pics liés à Si-OH et à l'eau ont disparu, confirmant une modification de

surface de la silice induite par le plasma MPCVD et la croissance de diamant à leur surface. Les pics liés au cœur de la silice de type Si-O-Si sont toujours présents (visible par les marqueurs jaunes).

Après la dissolution du cœur de silice (en bleu), le spectre FTIR est très bruité signifiant qu'une faible quantité a été introduite dans la pastille de KBr. Une disparition complète des pics caractéristiques de la silice est observée, confirmant leur élimination après le traitement basique. Les bandes comprises entre 2916 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} et près de 1400 cm^{-1} correspondent à l'étirement et à la flexion des liaisons CH_x , respectivement [39]. Ces liaisons CH_x peuvent être attribuées aux terminaisons C-H de la surface de diamant, mais également associées à la présence d'hydrocarbures [40] et/ou à des liaisons C-H impliquant le carbone présent aux joints de grains dans la structure du diamant nanocristallin. Ces dernières hypothèses sont vraisemblables compte-tenu de la microstructure cristalline analysée dans le paragraphe 3.3.1. L'épaule située entre 1630 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} peut être attribuée à la présence de C=O dans des acides carboxyliques. Les deux larges bandes entre à 3500 cm^{-1} et à 1100 cm^{-1} sont lié aux groupements hydroxyles. Ces résultats sont en accord avec l'oxydation superficielle du revêtement diamant réalisée par UV/ozone [41] (paragraphe 3.3.1).

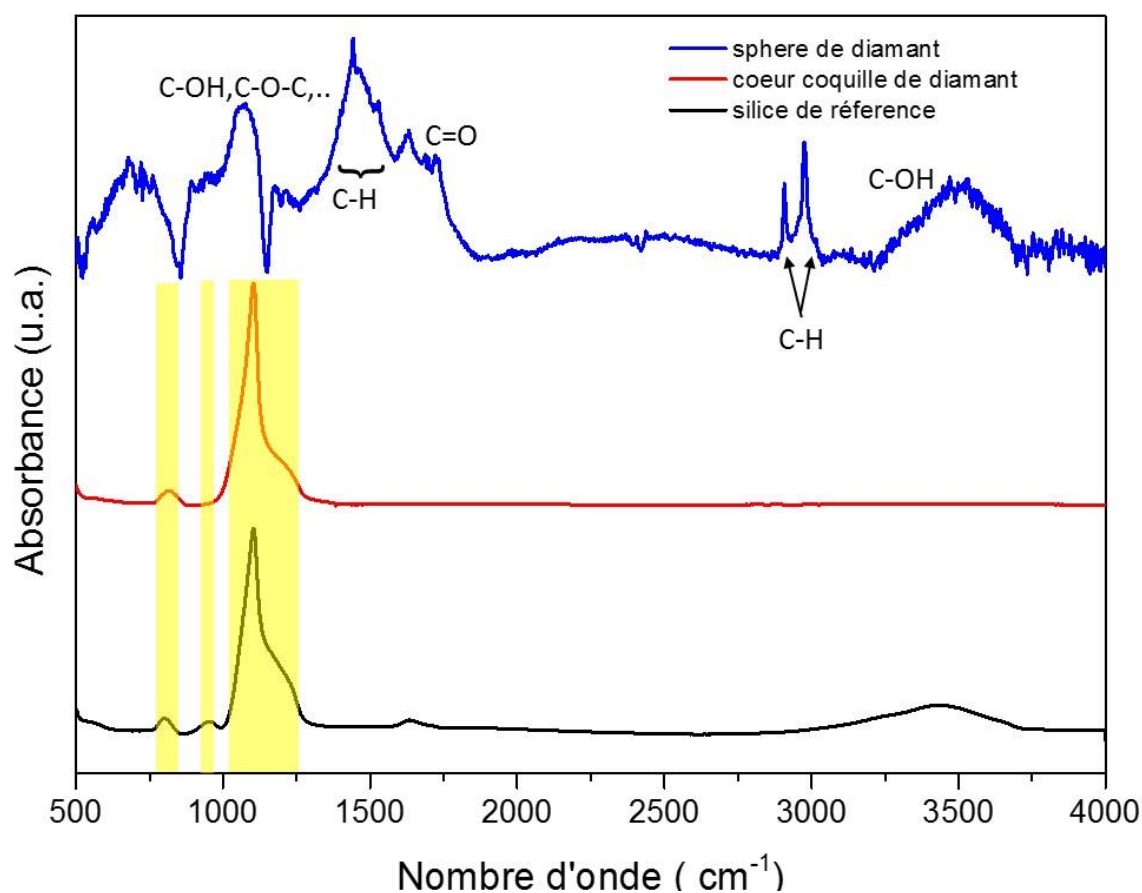


Figure 3.15: Spectres FTIR des particules de silice de référence (en noir), des particules cœur-coquilles avec un revêtement diamant nanocristallin après la croissance MPCVD (en rouge) et les coquilles de diamant après le traitement basique (en bleu).

Lors de la synthèse CVD de diamant entre le carbone et la silice, une couche intermédiaire telle que le carbure de silicium (SiC) pourrait se former à l'interface ^[42,43]. Cependant, les spectres FTIR ne montrent pas la signature du SiC qui correspondrait à la présence d'un pic intense à 790 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongations de Si-C (stretching).

3.3.3.2. Caractérisations des sphères de diamant nanocristallin par spectroscopie Raman et HR-TEM

L'état d'hybridation du carbone des sphères synthétisées à 2 % de méthane pendant 10 min a été caractérisé en spectroscopie Raman par Michel Mermoux (LEPMI). Les spectres Raman ont été enregistrés avec des longueurs d'ondes dans le visible à 514 nm (laser Argon) et dans l'Ultra-Violet à 325 nm (laser He-Cd). Le choix de la longueur d'onde d'excitation est important pour la caractérisation du diamant par Raman. L'intérêt d'utiliser l'UV ici permet de mieux isoler le pic du diamant en diminuant l'intensité de la bande D du carbone alors que les caractérisations Raman effectuées dans le rouge l'exaltent ^[44] (voir Chapitre 2 paragraphe 2.4.3). L'UV permet également de sonder plus superficiellement le matériau et ainsi d'exalter le signal du diamant. Dans les deux cas, une faible densité de puissance (<200 μW) est employée afin d'éviter de chauffer localement les revêtements et de les modifier in-situ.

Le spectre Raman obtenu à 514 nm est présenté la Figure 3.16a, la raie à 1332 cm⁻¹ est observée, correspondant au pic du premier ordre du diamant. La présence des bandes D et G à ~1360 cm⁻¹ et ~1552 cm⁻¹, peut correspondre respectivement, au carbone désordonné et à un carbone amorphe ou graphitique (sp²). Ce spectre révèle aussi la présence de deux raies à environ 1120 cm⁻¹ et 1480 cm⁻¹ correspondant respectivement aux modes de vibrations C-H (bending) et C-C (stretching) du trans-polyacétylène (t-PA) ^[45]. Ce t-PA est associé à la présence de joints de grains dans la couche de diamant synthétisée, le pourcentage de joints de grains étant inévitablement élevé dans une structure nanocristalline ^[46]. Ce spectre Raman visible correspond exactement à ceux obtenus classiquement sur les films nanocristallins de diamant obtenus par CVD ^[47].

Ces bandes liées au t-PA s'amenuisent lors de l'acquisition du spectre Raman dans l'UV (Figure 3.16), ce qui est une signature caractéristique des films ayant un fort taux de joints de grains, tels que les films de diamant nanocristallin ^[45] et ultrananocristallin ^[48]. De plus, le spectre UV met encore mieux en évidence la raie du diamant à 1332 cm⁻¹.

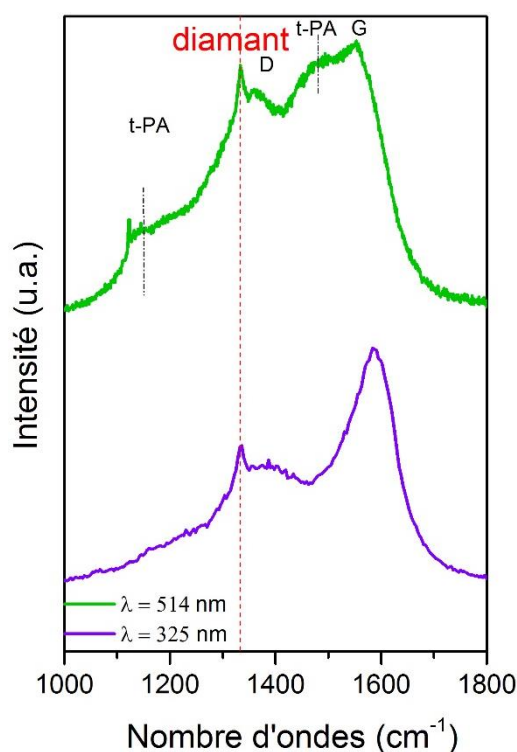


Figure 3.16 : Spectres Raman des sphères de diamant synthétisées à 2% de méthane pendant 10 min après la dissolution du cœur de silice. Longueurs d'ondes d'excitation utilisées 514 nm (en vert) et 325 nm (en violet).

Afin de compléter la caractérisation Raman, des images de HR-TEM ont été réalisées sur ces sphères afin d'observer la microstructure du diamant nanocristallin. Ces images présentées sur les Figure 3.17 et Figure 3.18, ont été obtenues par Mohammed Sennour au Centre des Matériaux de l'École des Mines à Evry.

La Figure 3.17 montre une image TEM obtenue sur une sphère de diamant. Cette image présente des hétérogénéités en termes de contraste et de netteté. Les hétérogénéités de contraste proviennent en majorité de l'épaisseur et celles de netteté proviennent de la profondeur de champ de l'appareil (~ 100 nm). Ce dernier est dû à la sphéricité de l'objet observé qui engendre une netteté qui décroît avec le rayon. Si on s'intéresse à la zone centrale, on observe des cristallites dont les tailles peuvent atteindre 30 nm, permettant de valider la croissance de diamant sur les germes (particules de 5 nm). Pour rappel, le revêtement de la coquille avait été estimé entre 50 nm à 100 nm (voir partie 3.3.1) signifiant que les revêtements peuvent être constitués de plusieurs cristallites de 30 nm. Les zones les plus sombres de cette image peuvent correspondre à cette superposition de cristallites. On notera également une densité de joints de grain assez importante, ce qui est en accord avec la présence des raies t-PA sur les spectres Raman.

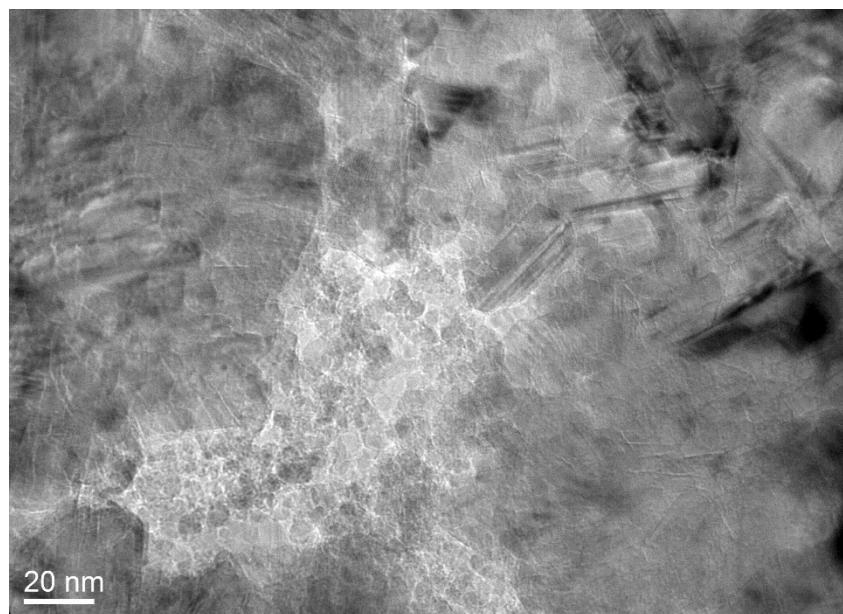


Figure 3.17: Image TEM des sphères de diamant après dissolution du cœur de silice (synthétisées à 2 % de CH_4 dans H_2 , puissance MW 180W, pression 12.5 mbar, flux 10 sccm).

Sur la Figure 3.18a est représentée une image TEM réalisée à haute résolution (HR-TEM). Ici les plans cristallins sont observés. La transformée de Fourier inverse de cette image permet de révéler qu'à l'intérieur des cristallites, la distance inter-plans est de 0.2 nm ce qui correspond aux plans (111) du diamant ^[49] (Figure 3.18b). Ici, aucune structure de type graphitique organisée n'est clairement observée. Effectivement, leurs plans atomiques ont une distance inter-réticulaire de 0.3 nm. Cependant, la structure nanocristalline de diamant coexiste avec des zones de carbone amorphe, celles-ci sont visibles par leurs lignes onduleuses pointées par des flèches bleues sur la Figure 3.18a.

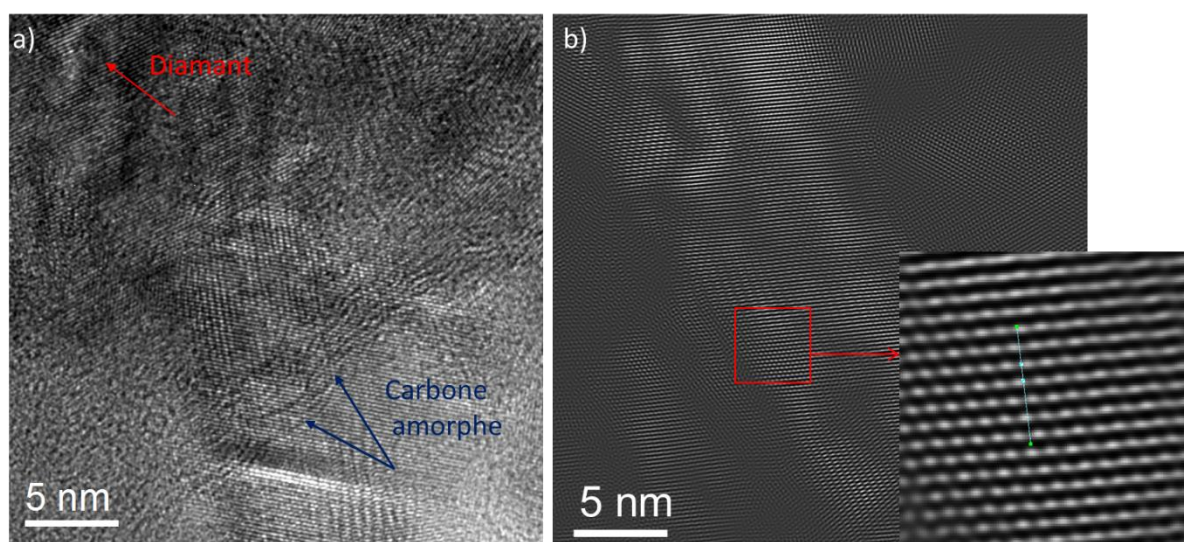


Figure 3.18 : a) Agrandissement du cliché HR-TEM d'une sphère de diamant synthétisée à 2 % de CH_4 pendant 10 min. b) Transformée de Fourier inverse de la même zone révélant la distance inter-réticulaire (111) des plans du diamant, $d_{111} \sim 0.2$ nm.

3.3.3.3. Caractérisation de la chimie de surface par XPS

Après avoir déterminé la structure cristallographique des sphères de diamant par HR-TEM, leur chimie de surface a été étudiée par XPS qui est une technique d'analyse surfacique basée sur la détection des électrons de cœur des atomes du matériau, émis par effet photoélectrique. Avant les caractérisations XPS, les sphères de diamant ont été préalablement rincées à l'eau millipore pour obtenir un pH proche de 7-8. Puis, une goutte de sphères de diamant dispersées dans l'eau a été déposée puis séchée sur un substrat d'or (voir image MEB de l'encart de la Figure 3.19). Le substrat d'or sert au recalage des spectres à l'énergie de référence du pic $Au4f_{7/2}$ à 84.00 eV ^[50].

Le spectre XPS global des sphères de diamant est présenté sur la Figure 3.19. Cette analyse montre la présence du carbone et de l'oxygène dont la concentration atomique est de 61.8 et 38.2 % atomique, respectivement. La forte concentration en oxygène est liée au traitement d'oxydation UV/ozone réalisé sur ces échantillons. Notons également que le pic $Au4f_{7/2}$ est particulièrement intense par rapport à ceux du carbone et de l'oxygène car peu de matière a été déposée sur le substrat (voir l'encart de la Figure 3.19).

D'après le spectre global obtenu, on ne détecte pas la présence éventuelle de SiC qui pourrait être présent à l'interface de la silice et du diamant. En effet, celui-ci conduirait à la présence de deux pics caractéristiques. L'un serait observé au niveau de cœur du Si2p proche de 100 eV ^[51,52]. L'autre lié au C1s devrait être présente à une énergie de liaison de 283 eV (Figure 3.20a) ^[53]. Cette observation permet d'affirmer que le carbure de silicium n'a pas été formé lors de la synthèse du diamant, ce qui est cohérent avec les observations faites au FTIR.

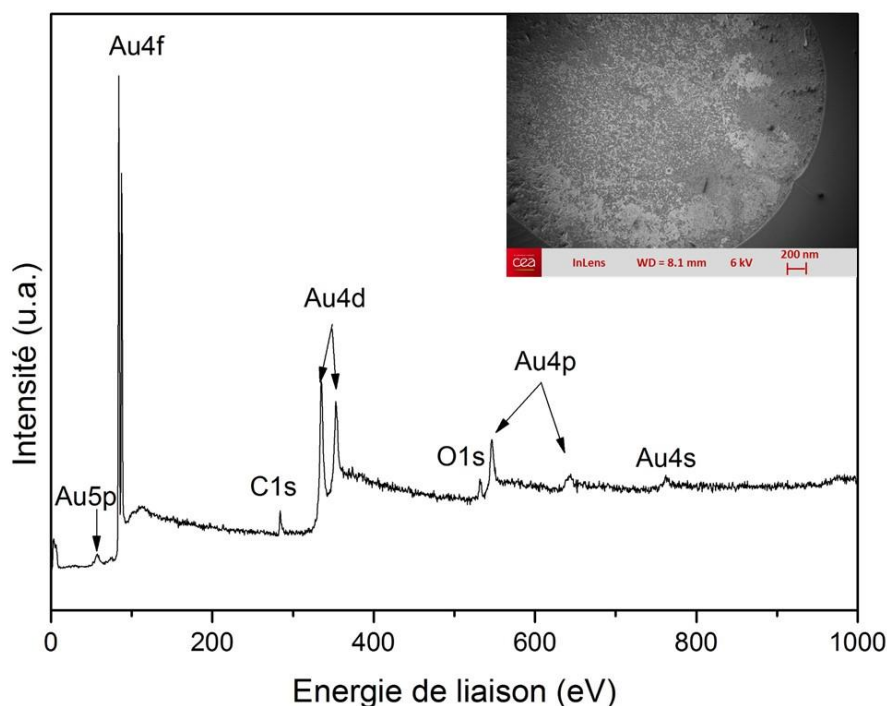


Figure 3.19: Spectre XPS global des sphères de diamant après le traitement basique déposées sur un substrat d'or, une image MEB de l'échantillon est présentée dans l'encart.

Le pic de photoémission lié au carbone C1s est situé à l'énergie de liaison de 284.3 eV. On observe un pic large avec des épaulements situés à plus haute énergie de liaison entre 286 et 289 eV (Figure 3.20 a)). Ces déplacements chimiques peuvent correspondre à différents groupes fonctionnels oxydés mettant en jeu des simples et doubles liaisons carbone/oxygène [54,55]. Le niveau de cœur de l'oxygène O1s comprend deux composantes à 530 et 533 eV liées à plusieurs états de liaison pour l'oxygène à la surface des sphères. Cette analyse confirme l'efficacité du traitement UV/ozone appliqué aux billes revêtues. La microstructure nanocristalline du diamant composant les sphères contient beaucoup de joints de grains comme l'a montré l'étude HR-TEM. Il est cependant difficile de séparer les composantes liées aux carbones sp^3 et sp^2 qui sont très proches en énergie de liaison.

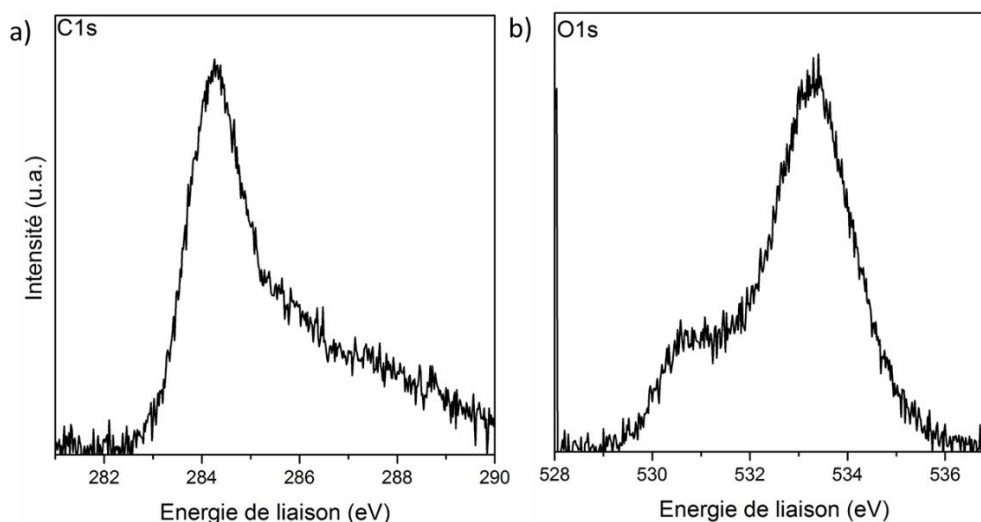


Figure 3.20: Niveaux de cœur a) du carbone et b) de l'oxygène des sphères de diamant obtenues après le traitement basique déposées sur des substrats d'or.

3.3.3.4. Propriétés colloïdales des sphères de diamant nanocristallin en milieu aqueux

Le traitement très basique et le rinçage des sphères de diamant nanocristallin peuvent modifier la chimie de surface des sphères. Afin de lever cette hypothèse, les propriétés colloïdales des sphères de diamant sont étudiées par DLS. La caractérisation par DLS des sphères dispersées dans l'eau est présentée sur la Figure 3.21 (courbe en bleue), elle est comparée avec celle des cœur-coquilles avant la dissolution obtenus après le traitement UV/ozone (courbe rouge) et les billes de silice de référence (courbe noire) déjà montrée sur la Figure 3.13 (voir paragraphe 3.3.2).

La distribution mesurée en DLS présente trois pics distincts. Le pic principal présent à 1200 nm est attribué aux sphères de diamant creuses isolées. Cependant, la largeur du pic est plus large indiquant une polydispersité liée notamment à la présence de particules ne formant

pas une sphère complète, des demi-sphères, par exemple. Un second pic est observé au-delà de 5200 nm correspondant à des sphères agglomérées dans la suspension. Ce pic était déjà présent dans la suspension des cœur-coquilles de diamant, il a donc été conservé après le traitement basique. Un troisième pic apparaît vers 120 nm, représentant certainement des fragments de sphères brisées par le processus de sonification et/ou des morceaux de diamant crû partiellement sur le cœur de silice.

Le potentiel Zeta des sphères de diamant est estimé à -47 mV, une valeur similaire à celle obtenue après le traitement d'oxydation. Ce résultat permet de confirmer que le traitement basique n'a pas ou peu engendré de modification significative sur les propriétés colloïdales donc sur la chimie de surface des revêtements diamant. A ce stade expérimental, des sphères monodisperses de diamant nanocristallin en milieu aqueux sont obtenues dans une suspension colloïdale stable.

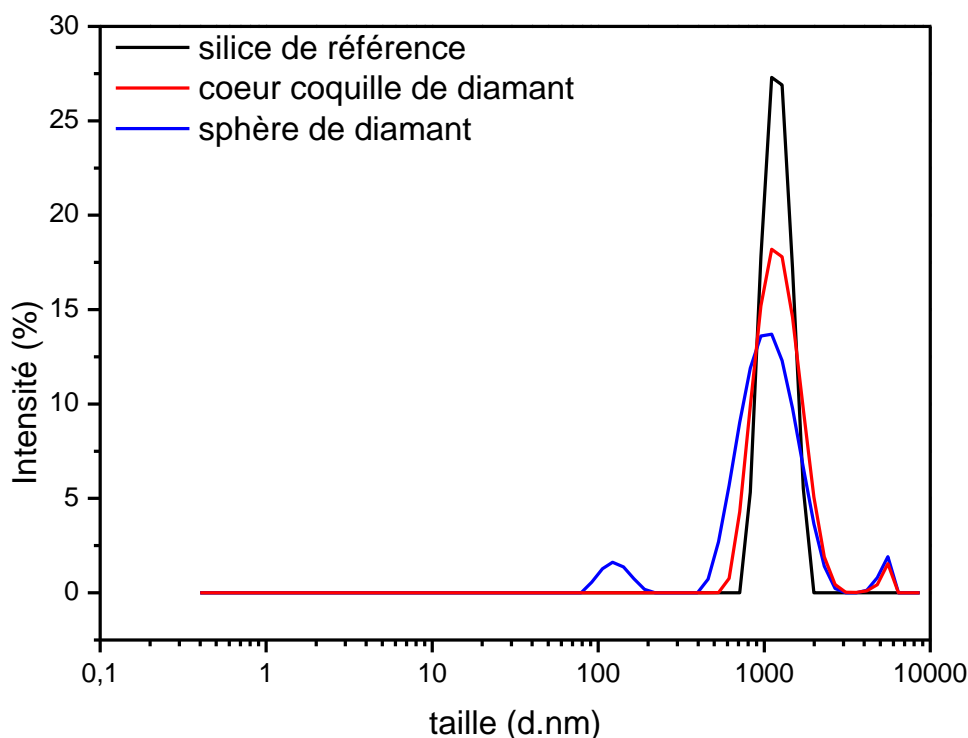


Figure 3.21: Distribution du diamètre hydrodynamique des particules de silice de référence (en noir), des particules de silice revêtues de diamant nanocristallin dont le potentiel Zeta est de -44 mV après le traitement UV/O₃ (en rouge) et les coquilles de diamant avec un potentiel Zeta de -47 mV (en bleu) (pH=7).

3.3.3.5. Bilan

L'objectif de ce paragraphe était de pouvoir mettre en suspension colloïdale des sphères de diamant nanocristallin en solution aqueuse en dissolvant le cœur de silice qui servait de matrice sacrificielle et ainsi de caractériser le revêtement obtenu par MPCVD pour obtenir des informations sur sa microstructure.

Dans un premier temps, les caractérisations XPS et FTIR ont démontré que la dissolution de la silice était complète. En effet, aucune de trace de silices a été détectée. Le processus de dissolution n'a pas altéré la nature chimique du diamant nanocristallin.

Les caractérisations HR-TEM et Raman ont permis de confirmer les premières études sur la microstructure du matériau synthétisé. La technique HR-TEM n'a pu être que utilisée sur les sphères puisque ces échantillons sont minces à contrario des cœur-coquilles. Les observations HR-TEM révèlent des tailles de cristallites de diamant hétérogènes comprises entre 5 nm et 30 nm de large. Cela étant, la dissolution a révélé une certaine fragilité de la structure des sphères crûes par la perte de fragments caractérisée en MEB et DLS. Les stratégies pour éviter ce phénomène seraient d'augmenter l'épaisseur du revêtement, par exemple via le temps de croissance. Cela étant, il a été montré que les billes avaient tendance à fusionner entre elles rendant difficile leur séparation. Il y a donc un compromis à trouver entre séparation et fragmentation.

Les propriétés de surface du diamant nanocristallin n'ont pas été altérées par la dissolution. En effet, d'une part les caractérisations FTIR et XPS montrent la présence de terminaisons oxygène. D'autre part la qualité de la suspension liée au potentiel Zeta reste inchangée.

Enfin, les caractérisations par FTIR et Raman ont mis en évidence la présence d'autres espèces carbonées non diamant telles que le carbone amorphe. L'amélioration de la pureté chimique du diamant aurait pu être favorisée par des recuits des cœur-coquilles ^[45].

3.4. Effet de la concentration de méthane sur la microstructure des revêtements en carbone

Le rapport du mélange gazeux CH_4/H_2 est un paramètre essentiel de la croissance diamant par MPCVD, il peut fortement modifier la qualité cristalline d'après les études déjà réalisées ^[56-59]. En effet, à partir de 10% de CH_4 et au-delà, il apparaît une phase de nucléation non diamantée (carbone amorphe ou graphite) et une dégradation de la qualité du film ^[57]. C'est pourquoi dans cette partie, nous avons fait le choix d'observer l'influence de la composition du mélange gazeux sur les revêtements obtenus sur les billes de silice. Il sera montré qu'en augmentant le taux de méthane il est possible de tendre vers une microstructure graphitique sur des objets sphériques. La morphologie de ces revêtements, leur vitesse de croissance et leurs propriétés cristallines et optiques seront comparées.

3.4.1 Analyse morphologique

L'ensemencement des NDs sur les billes de silice a été optimisé (paragraphe 3.2). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un rapport NDs/billes de silice correspondant à la solution B (Tableau 3.5) alors tous les ensemencements de cette partie ont été réalisés dans ces conditions.

Chapitre 3 - Synthèse et caractérisation de cœur coquilles en diamant

Afin d'observer l'influence du mélange gazeux, quatre pourcentages de CH_4 dans H_2 ont été utilisés : 2 %, 5 %, 10 % et 30 %. Dans chaque cas, la puissance micro-ondes est fixée à 180 W, le débit gazeux à 10 sccm et la pression à 12.5 mbar. Un résumé des paramètres de croissance est présenté dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse du film de diamant sur les cœurs de silice par MPCVD.

Rapport [CH_4]/[H_2]	Puissance MW (W)	Temps (min)	Débit _{total} (sccm)	Pression (mbar)
2 %/98% vol.	180	60	10	12.5
5 %/95% vol.	180	60	10	12.5
10 %/90% vol.	180	60	10	12.5
30 %/70% vol.	180	45	10	12.5

Les échantillons sont introduits sous forme de poudre (une dizaine de milligrammes) dans un tube en quartz puis exposés au plasma MPCVD (voir Chapitre 2). Après les croissances, toutes les poudres sont collectées puis immergées dans l'eau, ce qui permet de déposer une goutte de cette solution sur un morceau de silicium pour observer les objets séchés au MEB.

Les images MEB de la Figure 3.22 permettent une première évaluation de l'influence de la concentration de méthane sur la morphologie du revêtement obtenu sur des billes de silice. Dans un premier temps, cette figure permet de mettre en évidence que le revêtement a une morphologie constituée de nanocristaux quelle que soit la concentration de CH_4 utilisée. De plus, le diamètre des grains est du même ordre de grandeur. Malgré la résolution du MEB-FEG employé, il est clairement difficile de mesurer très précisément le diamètre des cristaux constituant ces films. Cependant nous pouvons affirmer que la taille des grains est de quelques dizaines de nanomètres.

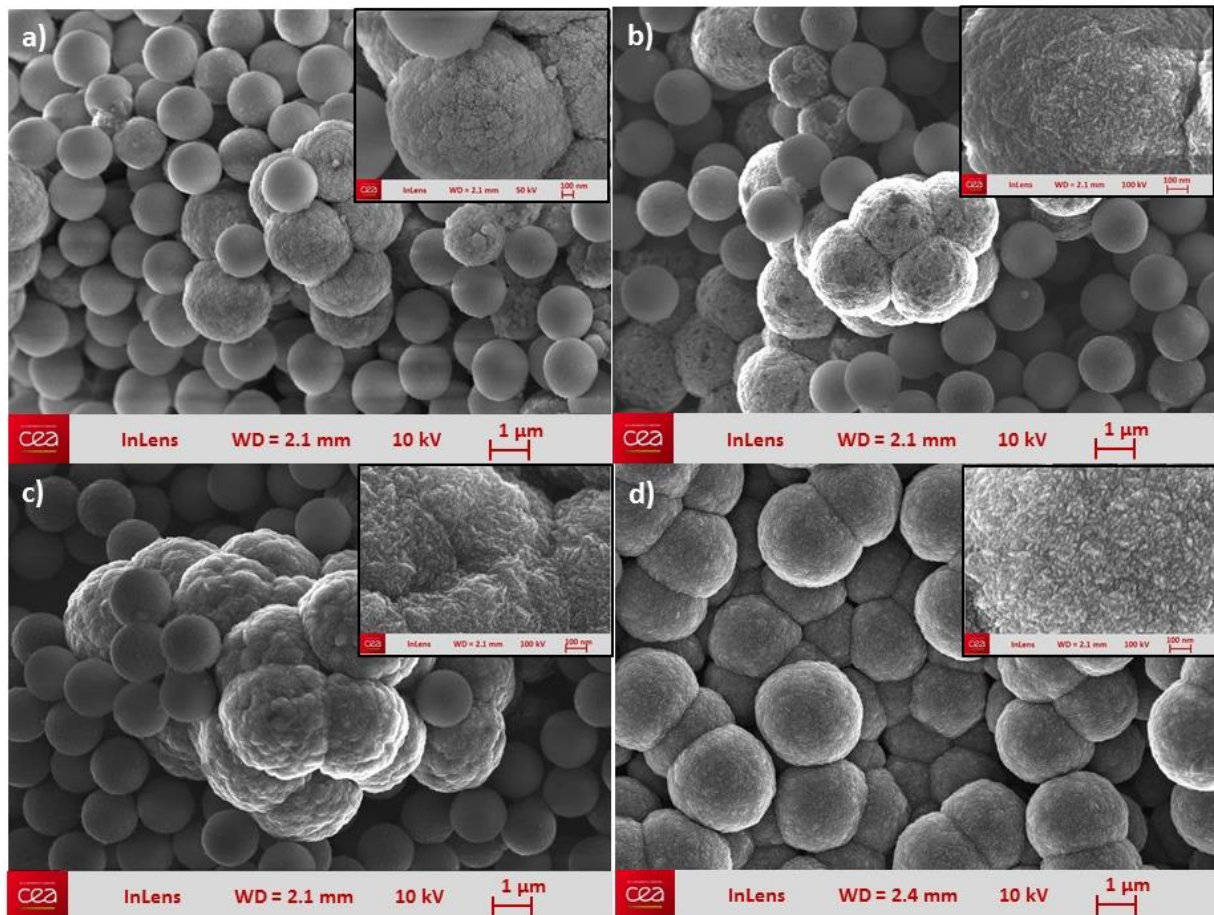


Figure 3.22: Images MEB des revêtements obtenus sur les billes de silice en fonction de la concentration de méthane utilisée lors de la synthèse a) 2 %, b) 5 %, c) 10 % et d) 30 % dans H_2 .

Les images MEB de la Figure 3.22 montrent que certaines des billes de silice ne présentent pas de revêtement pour les croissances à 2 %, 5 % et 10 % de méthane. Ce phénomène de billes de silice nues a déjà été observé, comme le décrit le paragraphe 3.3.1 précédent. Cependant, dans les conditions de croissance à 30 % de CH_4 , on ne les observe pas. En compétition avec le revêtement décrit à la Figure 3.22 que l'on retrouve essentiellement à la surface du tas de poudre c'est-à-dire la partie qui est le plus en contact avec le plasma, une morphologie particulière a été observée (Figure 3.23) sur le reste des poudres. Cette morphologie est similaire à celle rapportée dans les études de P. John et al. et correspond à des « nanoflocons de graphite » (graphite nanoflakes) ^[60].

Afin de confirmer cette hypothèse morphologique, l'état d'hybridation et la microstructure de ces feuillets seront étudiés dans la suite par Raman et HR-TEM (paragraphe 3.4.3 et 3.43.4.4).

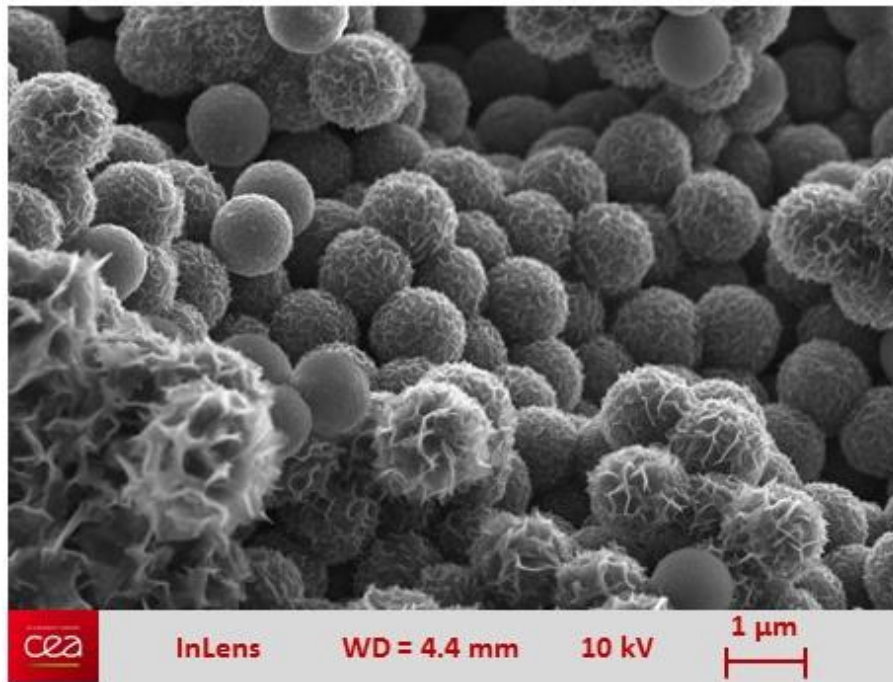


Figure 3.23: Image MEB obtenue sur les revêtements à 30 % de méthane dans le dihydrogène (autres paramètres : 45 min, 180 W, 10 sccm, 12.5 mbar).

3.4.2 Vitesse de croissance des revêtements

A partir des images MEB présentées à la Figure 3.22, l'épaisseur du film a été mesurée en soustrayant le diamètre initial de la silice (1 μm). Les vitesses de croissance moyenne ont été calculées pour différentes concentrations de méthane et sont présentées sur la Figure 3.24. Ces vitesses de croissance adoptent une tendance linéaire pour la gamme étudiée.

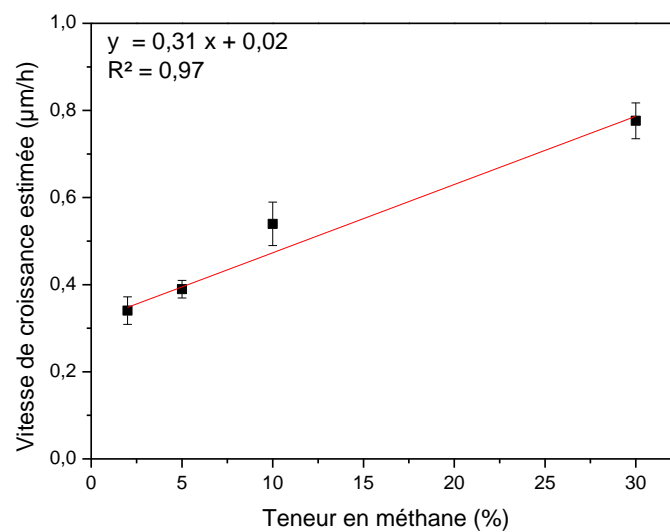


Figure 3.24 : Evolution de la vitesse de croissance estimée en fonction du taux de méthane utilisé lors des synthèses. Un modèle linéaire est utilisé pour modéliser l'évolution.

L'épaisseur du revêtement synthétisé sur les cœurs de silice augmente avec le taux de CH_4 . Cette tendance a déjà été observée sur des films de diamant synthétisés sur des wafers de silicium [56]. A 2 % de CH_4 , la vitesse de croissance moyenne estimée est de $0.34 \mu\text{m/h}$. Cette vitesse ne cesse d'augmenter avec la teneur en méthane. Effectivement, la vitesse moyenne estimée est de $0.39 \mu\text{m/h}$, $0.54 \mu\text{m/h}$ et de $0.78 \mu\text{m/h}$ pour les taux de méthane correspondant à 5 %, 10 % et 30 %, respectivement.

Afin de caractériser les revêtements obtenus en fonction du taux de méthane, le cœur de silice a été dissous par le traitement basique sous ébullition (paragraphe 3.4.4). Dans un premier temps, les échantillons seront analysés par spectroscopie Raman. Puis, la structure cristalline des deux revêtements synthétisés à 2 % et 30 % de méthane sera comparée par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (HR-TEM).

3.4.3 Etat d'hybridation du carbone des revêtements

La caractérisation par Raman a été effectuée dans le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à Grenoble par Michel Mermoux. L'analyse Raman a été menée avec un laser Argon et He-Cd émettant respectivement à une longueur d'onde de 514 nm et 325 nm. Les spectres sont représentés aux Figure 3.25 et Figure 3.26. Comme nous l'avons vu, certains pics dépendent fortement de la longueur d'onde de la source excitatrice et certaines bandes ne sont visibles que pour une gamme d'énergie incidente particulière. Notamment, les longueurs d'onde dans le visible sont résonantes sur les matériaux carbonés aromatiques. Les longueurs d'onde plus faibles permettent d'être plus sensible au carbone sp^3 et moins au carbone amorphe. Pour cette raison, deux sources lasers ont été utilisées. Les spectres Raman montrent des différences en fonction de la concentration de méthane.

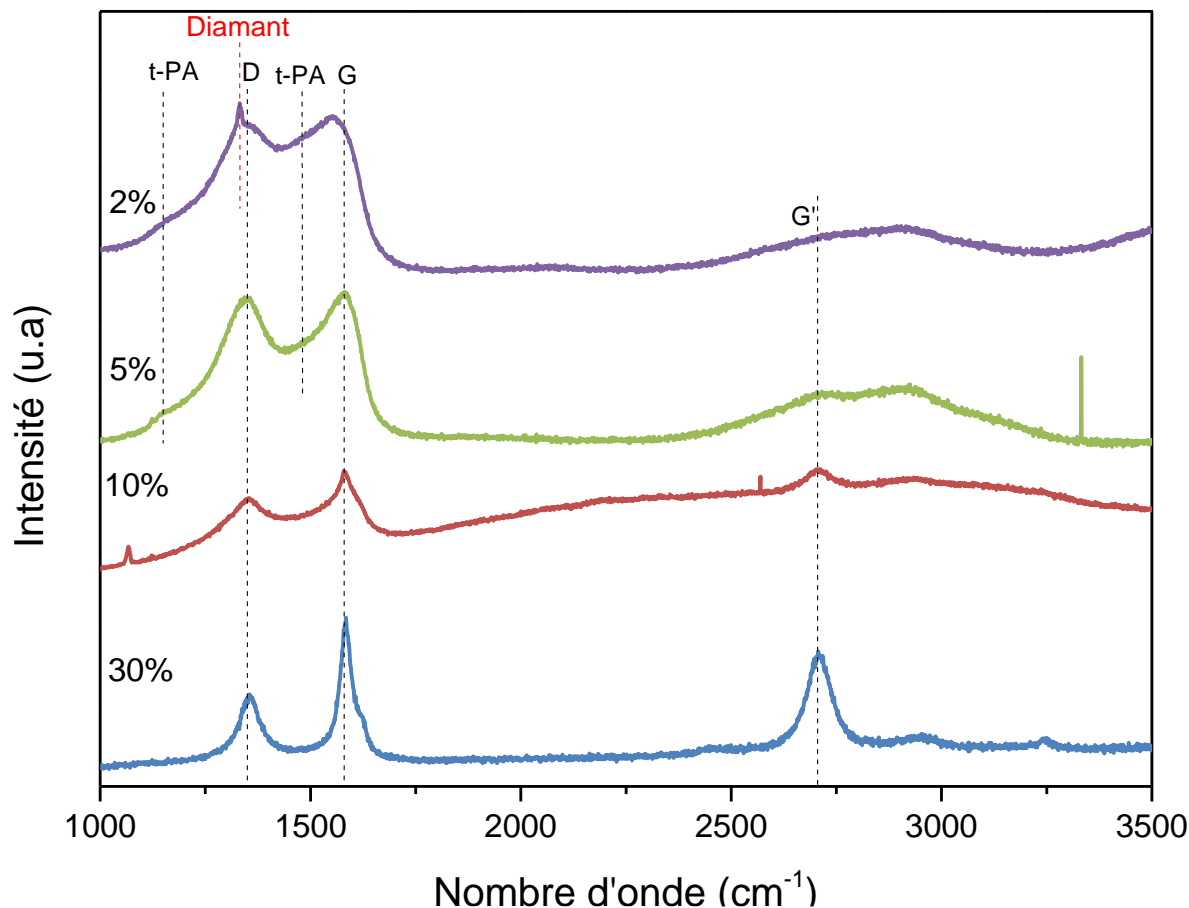


Figure 3.25 : Spectres Raman des revêtements synthétisés entre 2 % et 30 % de méthane dans le dihydrogène obtenus après dissolution du cœur de silice (autres paramètres de croissance : 180 W, 12.5 mbar, 10 sccm, pendant 1 h excepté à 30 % synthétisé en 45 min). Les spectres sont obtenus avec une excitation UV à 514 nm.

Le spectre enregistré dans le visible associé à la faible teneur en CH_4 (2 %) correspond à ceux déjà publiés pour des films de diamant nanocristallin ^[47]. En effet, il est observé sur le spectre un pic Raman du premier ordre situé à 1332 cm^{-1} , accompagné de plusieurs pics, la bande G à $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, la bande D à $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ correspondant, respectivement au carbone désordonné et à un carbone amorphe ou graphitique (sp^2). Il est également constaté, deux pics associés aux trans-polyacéthylènes (t-PA) à 1150 and 1480 cm^{-1} . Ces dernières espèces sont présentes dans les joints de grains du revêtement nanocristallin de diamant. Remarquons que ces observations sont en accord avec les spectres Raman obtenus dans les mêmes conditions mais pendant un temps plus court, soit 10 min de croissance (voir paragraphe 3.3.33.3.2. On peut donc penser qu'en augmentant le temps de croissance, la microstructure n'a pas été modifiée.

Pour des concentrations de méthane plus élevées, les bandes D, G et G' sont les pics principalement observables en Raman, sans preuve évidente de la présence de diamant dans les revêtements synthétisés. Les pics G autour de 1580 cm^{-1} et G' vers 2700 cm^{-1} vont donner des informations sur la nature du matériau et le pic D vers 1350 cm^{-1} est utilisé pour juger la qualité cristalline.

- La bande G correspond à l'état d'hybridation des atomes de carbone sp^2 qu'ils soient cristallins ou amorphes. Sa position est toujours proche de $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$. Lorsque le taux de CH_4 augmente, la bande G s'affine de plus en plus. Ceci signifie que nous favorisons une formation de carbone sp^2 avec des concentrations de CH_4 élevées, ce qui est en corrélation avec les particules observées à la Figure 3.23.

- La bande D est proche de 1350 cm^{-1} , sa présence peut être liée au carbone amorphe ou à la présence de défauts cristallins qui modifient la périodicité du réseau sur de grandes distances, par exemple par la présence de joints de grains. Cette remarque est en cohérence avec les observations faites sur les images MEB de la Figure 3.22. En effet, le taux de joints de grains est important étant donnée la taille des grains (dizaine de nanomètres).

Lorsque la teneur en CH_4 est augmentée jusqu'à 30 %, les spectres indiquent une forte cristallinité du graphite, à en juger par le plus faible rapport d'intensité « D/G » (0.98 à 2% et 0.54 à 30 %). Le pic G devient de plus en plus fin. En revanche, le pic G' est de plus en plus marqué et intense avec le taux de CH_4 , ce qui confirme que la croissance d'un matériau graphitique est favorisée [61].

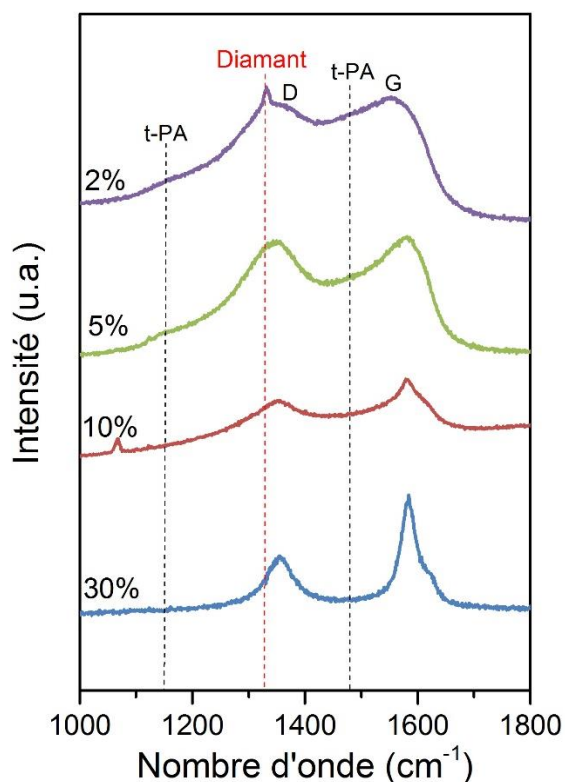


Figure 3.26 : Spectres Raman des revêtements synthétisés entre 2 % et 30 % de méthane dans le dihydrogène obtenus après dissolution du cœur de silice (autres paramètres de croissance : 180 W, 12.5 mbar, 10 sccm, pendant 1 h excepté à 30 % qui a été synthétisé pendant 45 min). La longueur d'onde du laser est de 325 nm.

Les revêtements ont aussi été caractérisés sous excitation UV, les spectres sont présentés sur la Figure 3.26 ^[44,62]. A 2 % de méthane, le pic Raman du premier ordre du diamant est observé de manière plus visible à 1332 cm^{-1} . Ce pic associé au diamant n'est pas observable sur les autres spectres à 5, 10 et 30 % de CH_4 . A l'inverse, le pic G correspondant au carbone sp^2 devient de plus en plus marqué et fin, celui-ci provient de matériaux graphitiques. Cette même tendance est remarquée dans d'autres études ^[57]. Cependant, cela ne signifie pas que le revêtement ne comporte pas de diamant car Ferrari et Robertson ont montré que les sections efficaces des liaisons du carbone sp^2 étaient 500 à 50 fois celle des carbone sp^3 en Raman dans les matériaux désordonnés ou amorphes ^[63]. Le signal Raman correspondant au diamant est certainement masqué par la forte section efficace du carbone sp^2 .

Ces deux spectres acquis à deux longueurs d'ondes différentes permettent de confirmer la croissance de films de diamant nanocristallin pour une faible concentration de méthane (2%). L'utilisation d'une teneur en méthane plus élevée (5 % et plus) semblerait conduire à la formation d'un revêtement graphitique. A ce stade, les résultats sont similaires à ceux de J-K Lee et P. John obtenus sur des cœurs de silice ^[60].

En parallèle des études faites sur l'état d'hybridation des objets par Raman quelques propriétés de photoluminescence ont été observées sur les revêtements synthétisés à 2 % de CH_4 . Lors des croissances réalisées à 2 %, les mesures de spectroscopie optique du plasma (OES) montrent la présence d'espèces CN (section 3.3). La présence d'azote dans le mélange gazeux peut induire la formation d'un centre coloré de type NV, celui-ci est composé d'un atome d'azote proche d'une lacune dans la matrice de diamant. Le centre NV peut émettre dans le rouge sous l'excitation d'un laser vert. C'est pourquoi une mesure de photoluminescence (PL) du revêtement synthétisé à 2% a été réalisée par Michel Mermoux afin de vérifier si ces matériaux de diamant nanocristallin possèdent des centres colorés NV grâce aux espèces azotées présentes dans le plasma.

La PL de l'échantillon synthétisé à 2 % de méthane est réalisée avec un laser ayant une longueur d'onde de 532 nm, son spectre de PL est présenté à la Figure 3.27. L'analyse du fond de PL est effectuée à température ambiante dans une gamme spectrale de 515 nm – 800 nm. Celle-ci montre les signatures claires des centres NV° et NV^- dans le diamant nanocristallin, à 575 nm et à 637 nm, respectivement. Notons également, la présence des raies Raman de la bande D et G du diamant à 552 et 558 nm, respectivement ^[64].

La présence des centres NV° et NV^- est associée à un défaut de substitution du diamant, associant un atome d'azote et une lacune sur un site adjacent de la maille cristalline (voir la configuration d'un centre NV dans le chapitre 1 partie 1.2.2). Aucun post-traitement intentionnel n'a été appliqué ici, il est toutefois possible d'exalter leur nombre en les irradiants par le biais de faisceaux He^+ (40 keV) ou d'électrons à forte énergie (13.9 MeV) pour créer des lacunes dans la matrice. Des traitements thermiques peuvent ensuite être réalisés pour favoriser la migration de lacunes proches des atomes d'azote ^[65].

De manière plus surprenante, les spectres de PL n'ont pas mis en évidence la présence de Si-V, dont la luminescence se situe à 738 nm. En effet, ces centres sont souvent observés lorsque de la silice ou du silicium est introduit dans le réacteur de croissance ^[66].

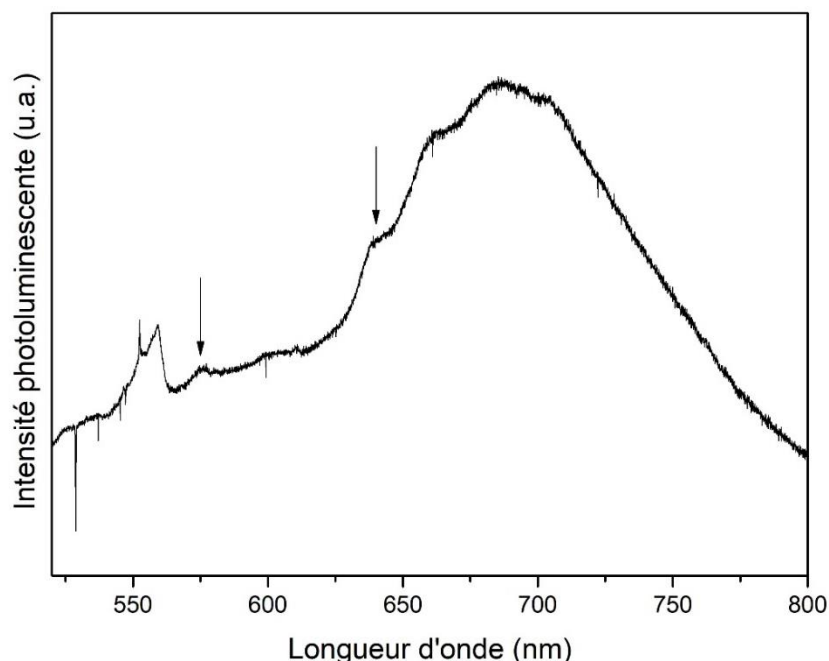


Figure 3.27: Spectre de photoluminescence de sphères de diamant nanocristallin synthétisées à 2 % de CH₄ obtenu avec une longueur d'onde de 532 nm (puissance ~ 4 mW).

Cette signature de photoluminescence des centres NV n'est pas homogène dans l'échantillon. Cependant ce résultat est très intéressant. En effet, en contrôlant mieux l'injection d'azote et le recuit ultérieur des poudres, des sphères de diamant nanocristallin photoluminescentes pourraient être obtenues. Ces objets pourraient être exploités en imagerie biophysique comme marqueur fluorescent ^[65,67], par exemple.

3.4.4 Structure cristalline des revêtements

La microstructure des revêtements synthétisés à 2 % et 30 % a été observée par HR-TEM par Mohamed Sennour au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines à Evry. Les Figure 3.28 et Figure 3.29 présentent les images HR-TEM obtenues sur des sphères après dissolution du cœur de silice. Dans ce cas, seul le matériau synthétisé est analysé en transmission.

A 2 % de méthane (Figure 3.28a), la taille des cristaux de diamant est comprise entre 20 et 40 nm. Ceci confirme que la croissance a bien eu lieu à partir des nanodiamants de 5 nm ensemencés sur les sphères de silice. Cette gamme de taille est caractéristique du diamant de type nanocristallin ^[16]. Il semblerait que le temps de croissance n'ait pas d'influence sur le diamètre des cristaux de diamant. En effet, la taille des grains de diamant crûe pendant 10 min est du même ordre de grandeur d'après les caractérisations HR-TEM présentées dans le paragraphe 3.3.3.2.

A partir de l'agrandissement de la Figure 3.28b, il est possible de réaliser une Transformée de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform) puis d'extraire la contribution correspondant au réseau hexagonal. La transformée de Fourier Inverse qui en résulte est présentée sur Figure 3.28c. Sur cette image, les plans inter-réticulaires correspondent aux plans cristallins du diamant (111) espacés d'une distance de 0.2 nm. Aucune structure graphitique n'est visible sur cette zone.

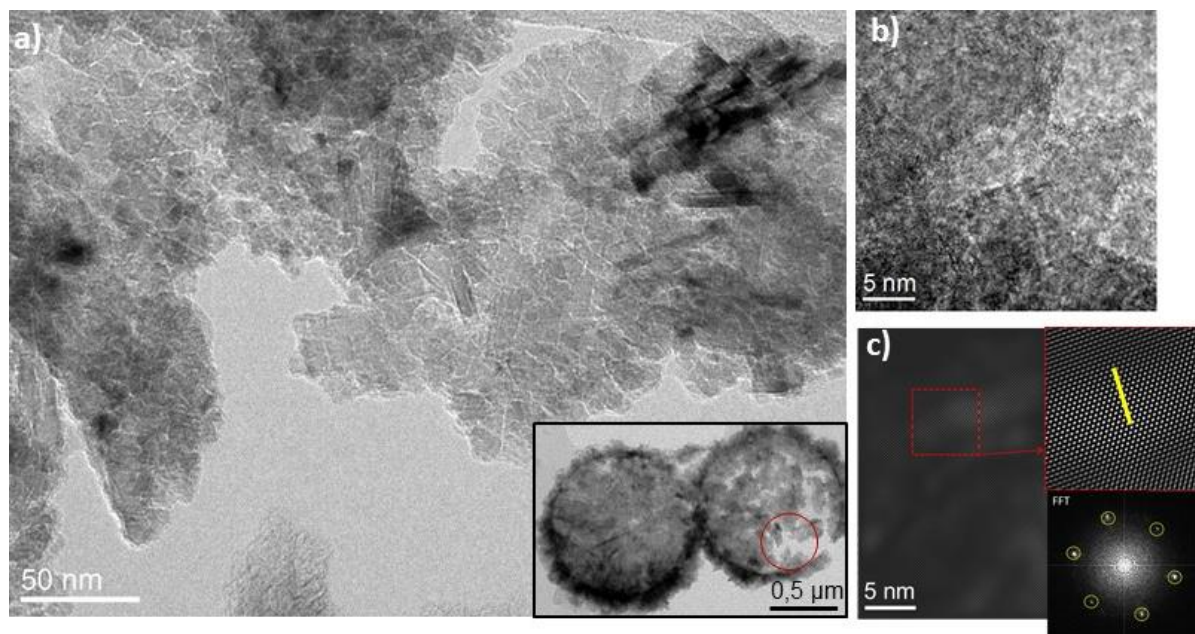


Figure 3.28: a) Agrandissement du cliché HR-TEM de la zone indiquée par un cercle rouge sur des sphères de diamant synthétisées à 2 % de CH_4 ; b) Un autre agrandissement du cliché HRTEM présenté en a) permettant d'observer la résolution des plans inter-réticulaires; c) image de la zone présentée en b) après une transformée de Fourier inverse révélant la distance inter-réticulaire caractéristique des plans (111) du diamant, $d_{111} \sim 0.2$ nm.

Les revêtements synthétisés à 30 % de méthane ont été également observés au HR-TEM (voir Figure 3.29a). Pour ces sphères, deux zones différentes ont été analysées, présentées sur les Figure 3.29a et b. Dans la première zone, la présence de diamant n'est pas visible (Figure 3.29a). L'image de FFT inversée de la Figure 3.29b permet de révéler les plans inter-réticulaires. La présence de plans de carbone graphitique aléatoirement orientés induit l'existence d'anneaux sur la FFT. L'un d'eux correspond aux plans inter-réticulaires (002) du graphite avec une distance inter-plans de 0.37 nm. Ce résultat confirme l'observation d'un pic G plus fin sur les spectres Raman à 30 % de CH_4 .

Dans la seconde zone (Figure 3.29d), des plans inter-réticulaires graphitiques ont aussi été observés avec une distance inter-plans de 0.37 nm. Néanmoins, l'image FFT inverse révèle également la présence de cristaux de diamant de quelques nanomètres avec une distance inter-réticulaire de 0,2 nm en accord avec les plans du diamant (111). La taille de ces cristaux est de l'ordre de 5 nm qui correspond aux nanodiamants utilisés lors de l'ensemencement des sphères de silice. Ces NDs sont donc enrobés dans une structure graphitique. Ce revêtement correspond à une structure hybride nanodiamant/graphite. Dans la littérature, il est connu que le graphite

est gravé par l'hydrogène atomique pendant la croissance diamant [68]. Cependant, ici l'apport en hydrogène est moindre (30 % de méthane), celui-ci ne peut donc pas réagir aussi efficacement sur le graphite. Dans ce cas, les résultats montrent que le graphite a été formé indépendamment des NDs car ils sont conservés.

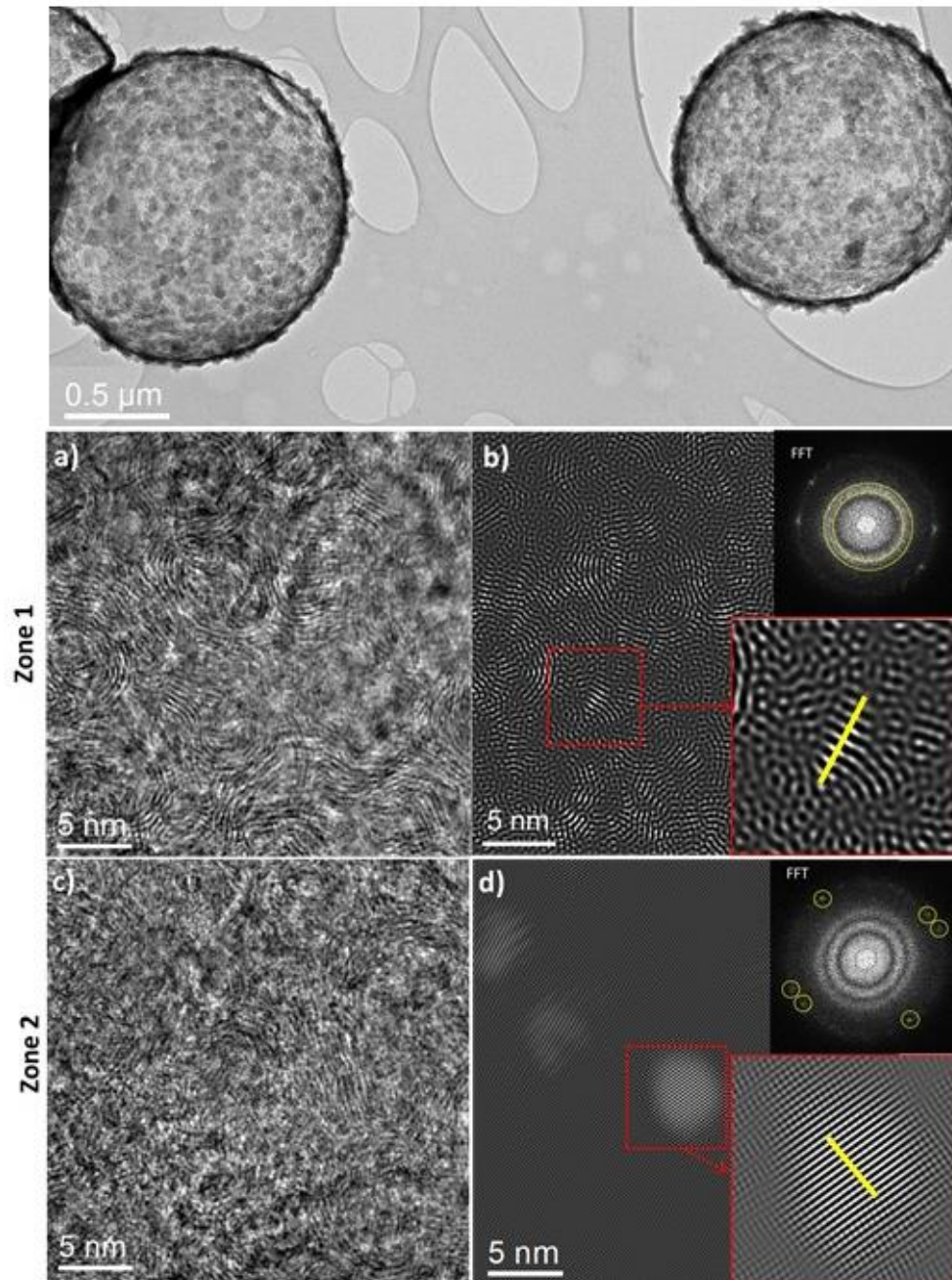


Figure 3.29: Images HR-TEM des sphères obtenues à 30 % de méthane pendant 45 min après dissolution des cœurs de silice. Clichés HR-TEM sur deux zones. Dans la zone 1 : a) agrandissement du cliché HR-TEM et b) son image FFT inversée révélant la distance inter-réticulaire (002) du graphite selon le spectre FFT donné en haut à droite, $d_{002} \sim 0.37$ nm. Dans la zone 2 : c) agrandissement du cliché HR-TEM et d) image FFT inversée révélant la présence de nanocristaux de diamant avec la distance inter-réticulaire des plans (111) du diamant selon le spectre FFT donné en haut à droite, $d_{111} \sim 0.2$ nm.

Cette différence de nature de revêtement peut s'expliquer par le fait que la concentration en méthane influe sur la température électronique du plasma ^[69] car la forte teneur en méthane favorise la formation d'hydrocarbures qui ont une conductivité thermique inférieure à celle de l'hydrogène ^[70]. Une température élevée du plasma pourrait justifier la formation de graphite. En effet, la synthèse de graphite peut s'effectuer par chauffage par effet de Joule de certains carbones ^[61].

3.4.5 Propriétés colloïdales des matériaux hybrides synthétisés à 30 % de méthane

Des particules cœur-coquilles obtenues après une croissance de 15 min à 30% de méthane selon les conditions MPCVD déjà utilisées ont été caractérisées au MEB (Figure 3.30). La présence de nanoflocons est moins prononcée comparée à la croissance de 45 min (paragraphe 3.4.1). Cela peut signifier que le temps d'exposition joue un rôle sur la morphologie du revêtement hydride. On peut supposer qu'en augmentant le temps de croissance, on favorise la superposition de monocouches de graphène, cette hypothèse reste à vérifier. Compte-tenu du temps de croissance court, le revêtement obtenu conserve la forme de la sphère de silice et sa monodispersité.

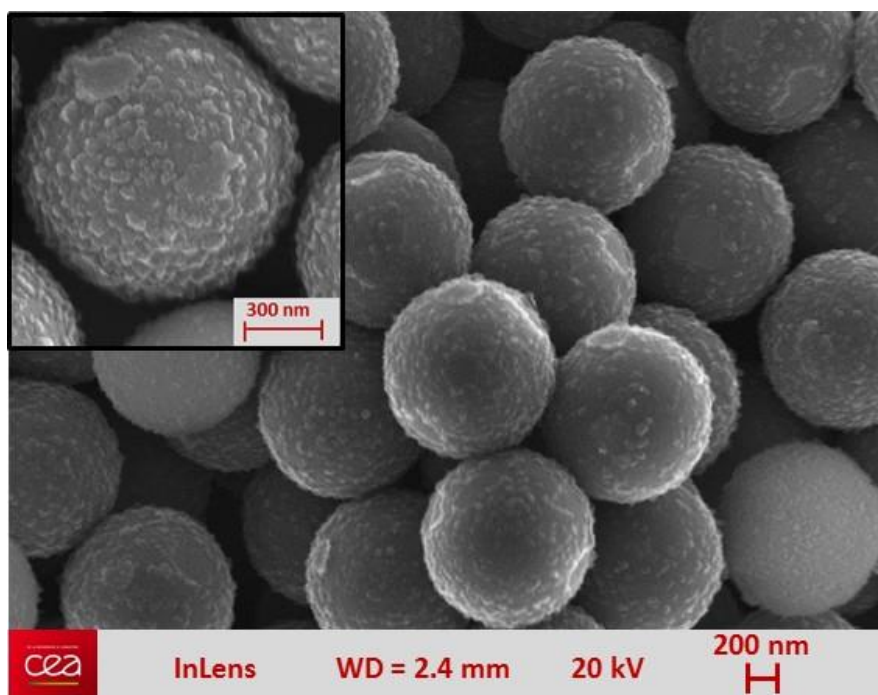


Figure 3.30 : Image MEB des particules obtenues après une croissance dans le réacteur MPCVD dans les conditions suivantes : 30 % de CH₄ dans H₂, 180 W, 12.5 mbar, 10 sccm pendant 15 min.

Après la croissance MPCVD, les particules sont introduites dans l'eau. La majorité de ces particules sont hydrophobes. En effet, l'étude HR-TEM a montré que ce revêtement est un hybride $sp^3 - sp^2$. Des nanocristaux de diamant coexistent avec une matrice graphitique. Les surfaces graphitiques sont généralement hydrophobes [71]. Par conséquent, il est difficile de les mettre en suspension.

Une modification de surface est effectuée sur ces particules hydrophobes. Une oxydation par excitation UV et sous atmosphère d'ozone à 300 mbar est réalisée pendant 2h. La matrice du revêtement est majoritairement composée de carbone sp^2 . Lors du traitement d'oxydation, les doubles liaisons Π sont rompues conduisant à la formation de liaisons carbone / oxygène à la surface, ce qui rend ce revêtement hydrophile. L'utilisation d'un traitement UV permet de rendre les structures graphitiques hydrophiles sans modifier significativement leur qualité cristalline [72]. Les particules peuvent alors être dispersées dans l'eau.

Une sonification est réalisée pendant 2 min afin de bien séparer les particules encore fusionnées entre elles lors de l'étape de croissance. Les propriétés colloïdales de la suspension obtenue sont ensuite caractérisées par DLS. La Figure 3.31 montre une distribution du diamètre hydrodynamique bien définie et conservée après la croissance MPCVD, dont la largeur à mi-hauteur de 1242 nm est supérieure à celle de la silice (514 nm). Ce résultat montre une augmentation de la polydispersité par rapport à la silice. Le potentiel Zeta est de -57 mV, ce qui assure la stabilité colloïdale de la suspension.

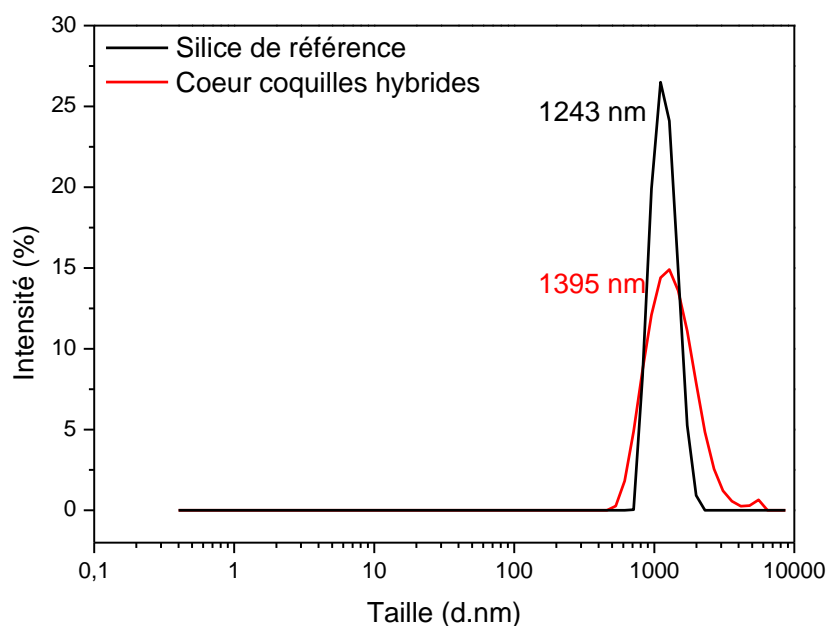


Figure 3.31: Distribution du diamètre hydrodynamique en solution aqueuse à pH=7. En noir, des particules de silice de référence. En rouge, des cœur-coquilles hybrides synthétisés à 30 % pendant 15 min après le traitement UV/O₃ avec un PZ = -57 mV.

Une goutte de cette suspension contenant les cœur-coquilles hybrides oxydés est déposée sur un morceau de silicium et observée au MEB (Figure 3.32). Une propriété d'auto-assemblage des cœur-coquilles est mise en évidence avec la formation d'une structure hexagonale sur des

domaines allant jusqu'à des tailles de 50 μm . La distribution en taille étroite et la forme sphérique des particules permettent la formation de ces blocs auto-assemblés. Nous pouvons noter ici que des structures auto-organisées de qualité équivalente n'ont pas pu être obtenues avec des sphères à 2% de méthane. On peut supposer que la plus faible rugosité du revêtement $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ permet cette parfaite auto-organisation. Cette propriété pourrait être exploitée dans le domaine de la photonique par exemple.

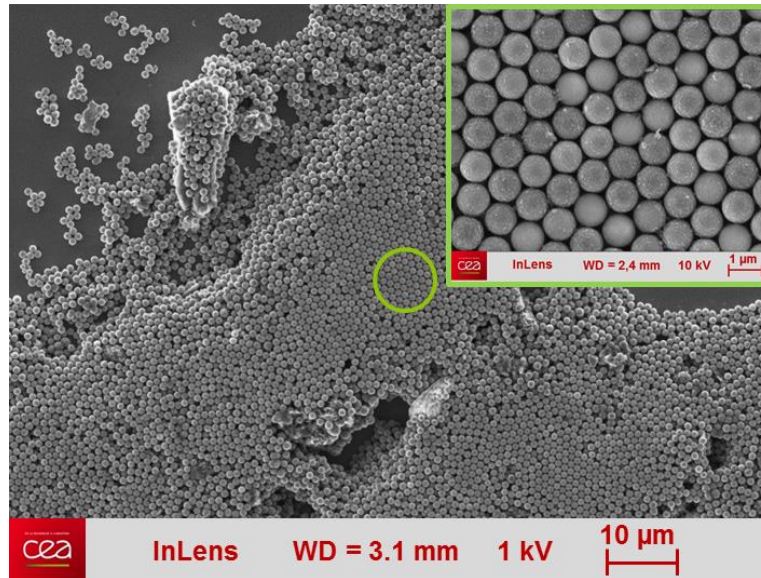


Figure 3.32: Image MEB des particules cœur-coquilles hybrides oxydées auto-assemblées sur un substrat de silicium selon un arrangement hexagonal. Paramètres de croissance MPCVD : 12.5 mbar, 10 sccm, 180 W à 30 % de méthane dans le dihydrogène pendant 15 minutes.

Le cœur de silice peut également être retiré de ces cœur-coquilles hybrides par une dissolution dans une solution basique sous ébullition pendant 15 min (traitement de Murakami). Après rinçage de la solution, une goutte est déposée puis séchée pour être observée au MEB (Figure 3.33). A partir de ces images, l'épaisseur du revêtement peut être estimée entre 20 et 50 nm.

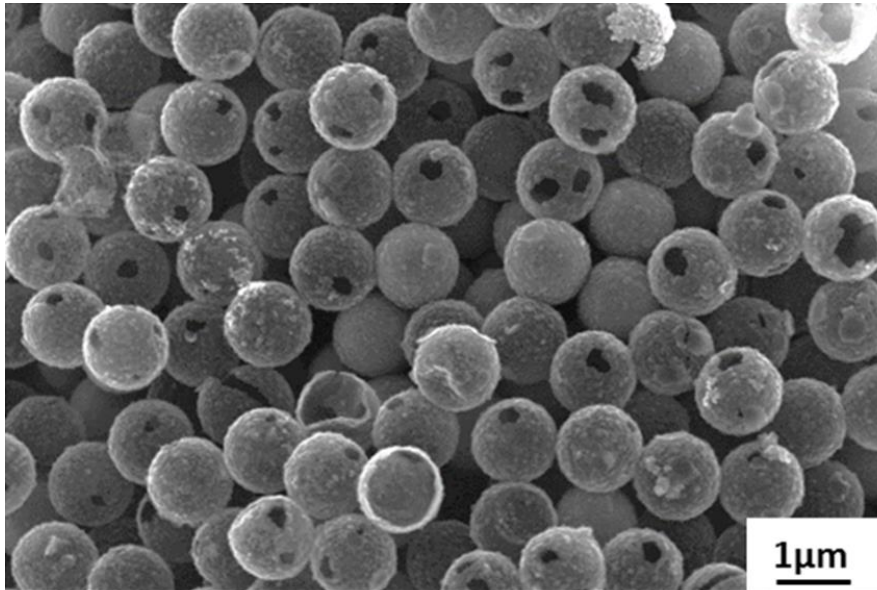


Figure 3.33: Images MEB des sphères hybrides obtenues après dissolution du cœur de silice dans une solution basique.

Ces sphères hybrides peuvent être aussi étudiées par DLS pour déterminer leurs propriétés colloïdales dans l'eau. La Figure 3.34 compare la distribution du diamètre hydrodynamique de ces sphères avec les particules de référence et les cœur-coquilles hybrides avant dissolution du cœur. La distribution des diamètres hydrodynamiques des sphères hybrides coïncide avec celle des cœur-coquilles. La largeur à mi-hauteur de 1241 nm est très proche de celle mesurée précédemment. Nous pouvons en déduire que le traitement basique ne dégrade pas les matériaux hybrides. De plus, le PZ ne subit pas de variation significative, - 50 mV au lieu de - 57 mV, confirmant que la chimie de surface est peu modifiée au cours du traitement de dissolution du cœur de silice. Cette forte valeur absolue du PZ confirme l'obtention d'une suspension colloïdale stable pendant plusieurs heures.

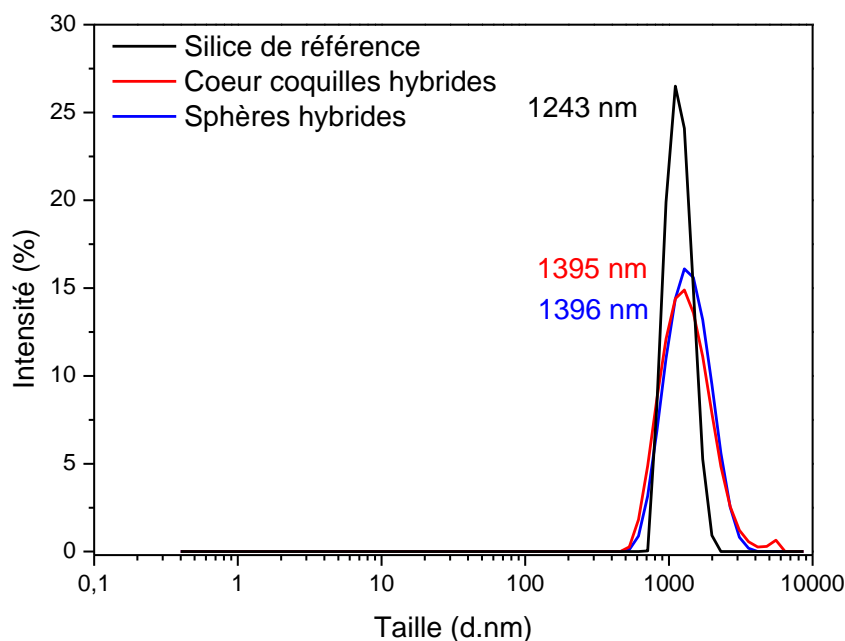


Figure 3.34: Distribution du diamètre hydrodynamique en solution aqueuse à pH=7. En noir, les particules de silice de référence ; en rouge, les cœur-coquilles hybrides synthétisés à 30 % pendant 15 min après le traitement UV/O₃ ayant un PZ de -57 mV ; en bleu, des sphères hybrides obtenues après dissolution des cœurs de silice ayant un PZ de - 50 mV.

3.4.6 Bilan

Dans cette partie, j'ai montré que la teneur en méthane joue un rôle sur la nature du revêtement carboné obtenu sur les billes de silice dans notre réacteur MPCVD (dans des conditions de croissance identiques). Ces observations sont plus marquées entre les revêtements synthétisés à 2 % et 30 % de méthane dans l'hydrogène. D'une part, les caractérisations MEB-FEG ont montré une différence de morphologie significative entre ces deux matériaux. Ces morphologies correspondent à des natures différentes du matériau carboné synthétisé comme le montrent le Raman et le HR-TEM.

A 2 % de méthane, la microstructure du diamant nanocristallin est conservée quel que soit le temps de croissance, plusieurs couches de nanocristaux ont été obtenues avec des épaisseurs plus importantes.

A 30 % de méthane, les caractérisations HR-TEM révèlent que le revêtement obtenu est un matériau hybride sp³ - sp² graphitique contenant des NDs initiaux. Ces résultats montrent que le graphite a été formé indépendamment des nanodiamants avec un apport principal du méthane. Ces particules se sont révélées stables en suspension aqueuse, même après la dissolution du cœur de silice. Leur forme parfaitement sphérique a permis le dépôt de couches auto-assemblées sur des substrats de silicium. Ces matériaux peuvent être intéressants dans des applications telles que l'adsorption de gaz toxiques, de supercondensateurs. Certaines de ces applications sont listées dans plusieurs revues scientifiques [8,9].

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre de thèse, la densité de nanodiamants a été optimisée lors de l'ensemencement pour obtenir une couverture complète des billes de silices avec une forte adhérence électrostatique.

L'un des objectifs était de réaliser un revêtement diamant sphérique sur ces particules de silice en poudre dans un réacteur MPCVD dédié. La microstructure du diamant est de type nanocristalline. L'intérêt de cette technique par rapport aux techniques présentées dans le chapitre 1, est de réaliser des synthèses indépendamment des substrats plans en travaillant sur une poudre.

Un autre objectif était de pouvoir mettre ces objets diamant sphériques sans cœur en suspension colloïdale. Un processus d'oxydation sous UV/ozone a été réalisé permettant d'obtenir des objets diamant sphérique et quasi-monodisperses en suspension colloïdale stable.

Cette approche s'est avérée être modulable en modifiant la teneur en CH_4 lors des croissances MPCVD. En effet, à 30 % de méthane, les caractérisations ont révélé un revêtement hydride sp^3 - sp^2 composé d'une matrice graphitique intégrant les NDs de l'ensemencement. Cette étude a permis de comprendre que le méthane a un rôle sur la nature du revêtement. Ces particules ont montré un comportement très stable dans l'eau après le traitement UV/ozone réalisé, même après la dissolution du cœur de silice. Leur forme sphérique a permis le dépôt de couches auto-assemblées sur des substrats de silicium présentant une symétrie de type hexagonale pouvant être prometteur pour la synthèse de cristaux photoniques.

La teneur en méthane est donc un facteur clé conditionnant la qualité cristalline du diamant. Cette technique mériterait quelques améliorations afin d'améliorer la quantité de coquilles revêtues. Des pistes sont envisagées comme le brassage des particules et l'amélioration du vide dans le tube.

En perspective, les objets diamants sphériques sont nouveaux dans la catégorie des matériaux diamant. Ils méritent d'être utilisés dans des applications comme la catalyse, l'auto-assemblage, la biologie ou encore l'absorption de matériaux. Certaines de ces applications seront explorées dans le Chapitre 4.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un brevet^[73] et d'une publication^[74].

Références:

- [1] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Physical Review B* **2002**, *65*.
- [2] R. A. Bauer, N. M. Sbrockey, W. E. Brower, *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 2858.
- [3] E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, P. Bergonzo, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 014908.
- [4] F. Gao, M. T. Wolfer, C. E. Nebel, *Carbon* **2014**, *80*, 833.
- [5] V. Petrák, Z. Vlčková Živcová, H. Krýsová, O. Frank, A. Zukal, L. Klimša, J. Kopeček, A. Taylor, L. Kavan, V. Mortet, *Carbon* **2017**, *114*, 457.
- [6] Z. Xue, J. C. Vinci, L. A. Colon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, DOI 10.1021/acsami.5b11871.
- [7] M. Takafuji, N. Hano, H. Yamamoto, N. Ryu, M. Horikawa, S. Nagaoka, H. Ihara, *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, *127*, 217.
- [8] S. Li, A. Pasc, V. Fierro, A. Celzard, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12686.
- [9] X. W. (David) Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987.
- [10] T. López, J. L. Bata-García, D. Esquivel, E. Ortiz-Islas, R. Gonzalez, J. Ascencio, P. Quintana, G. Oskam, F. J. Álvarez-Cervera, F. J. Heredia-López, J. L. Góngora-Alfaro, *Int J Nanomedicine* **2011**, *6*, 19.
- [11] J. Antonio Alves Júnior, J. Baptista Baldo, *New Journal of Glass and Ceramics* **2014**, *04*, 29.
- [12] S. Ruffinatto, H. A. Girard, F. Becher, J.-C. Arnault, D. Tromson, P. Bergonzo, *Diamond and Related Materials* **2015**, *55*, 123.
- [13] F. Gao, C. E. Nebel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18640.
- [14] O. A. Williams, *Diamond and Related Materials* **2011**, *20*, 621.
- [15] J. E. Butler, A. V. Sumant, *Chemical Vapor Deposition* **2008**, *14*, 145.
- [16] O. A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, *Chemical Physics Letters* **2007**, *445*, 255.
- [17] H. A. Girard, S. Perruchas, C. Gesset, M. Chaigneau, L. Vieille, J.-C. Arnault, P. Bergonzo, J.-P. Boilot, T. Gacoin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 2738.
- [18] O. Shenderova, A. M. Panich, S. Moseenkov, S. C. Hens, V. Kuznetsov, H.-M. Vieth, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19005.
- [19] J.-C. Arnault, *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications*, William Andrew, **2017**.
- [20] M. Couty, H. A. Girard, S. Saada, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 15752.
- [21] B. Heinemann, U. Fantz, W. Kraus, L. Schiesko, C. Wimmer, D. Wunderlich, F. Bonomo, M. Fröschle, R. Nocentini, R. Riedl, *New Journal of Physics* **2017**, *19*, 015001.
- [22] M. Aoukar, P. D. Szkutnik, D. Jourde, B. Pelissier, P. Michallon, P. Noé, C. Vallée, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2015**, *48*, 265203.
- [23] M. Heintze, M. Magureanu, M. Kettlitz, *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 7022.

- [24] T. Vandeveld, T. D. Wu, C. Quaeys, J. Vlekkens, M. D'Olieslaeger, L. Stals, *Thin Solid Films* **1999**, *340*, 159.
- [25] V. Pichot, O. Stephan, M. Comet, E. Fousson, J. Mory, K. March, D. Spitzer, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 10082.
- [26] F. J. Kampas, R. W. Griffith, *Solar Cells* **1980**, *2*, 385.
- [27] O. A. Williams, M. Daenen, J. D'Haen, K. Haenen, J. Maes, V. V. Moshchalkov, M. Nésledék, D. M. Gruen, *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 654.
- [28] O. Auciello, *Current Trends in Biomedical Engineering & Biosciences* **2017**, *8*.
- [29] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*, William Andrew, **2012**.
- [30] J.-K. Lee, M. W. Anderson, F. A. Gray, P. John, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 701.
- [31] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, M. Mermoux, *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 937.
- [32] A. Krueger, D. Lang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 890.
- [33] X. F. Wang, M. Hasegawa, K. Tsugawa, A. R. Ruslinda, H. Kawarada, *Diamond and Related Materials* **2012**, *24*, 146.
- [34] A. I. Shames, A. M. Panich, V. Y. Osipov, A. E. Aleksenskiy, A. Y. Vul', T. Enoki, K. Takai, *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 014318.
- [35] T. M. Riddick, **1968**.
- [36] N. Gibson, O. Shenderova, T. J. M. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, A. Puzyr, K. Purtov, Z. Fitzgerald, D. W. Brenner, *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 620.
- [37] S. Stehlik, T. Petit, H. A. Girard, J.-C. Arnault, A. Kromka, B. Rezek, *Langmuir* **2013**, *29*, 1634.
- [38] T. Petit, Modifications de Surface Des Nanodiamants: Compréhension Des Mécanismes d'échanges Électroniques et Mise En Évidence d'un Effet Thérapeutique, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, **2013**.
- [39] H. A. Girard, J. C. Arnault, S. Perruchas, S. Saada, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P. Bergonzo, *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 1117.
- [40] C.-L. Cheng, C.-F. Chen, W.-C. Shiao, D.-S. Tsai, K.-H. Chen, *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 1455.
- [41] T. Petit, L. Puskar, T. Dolenko, S. Choudhury, E. Ritter, S. Burikov, K. Laptinskiy, Q. Brzustowski, U. Schade, H. Yuzawa, M. Nagasaka, N. Kosugi, M. Kurzyp, A. Venerosy, H. Girard, J.-C. Arnault, E. Osawa, N. Nunn, O. Shenderova, E. F. Aziz, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5185.
- [42] J.-C. Arnault, S. Saada, S. Delclos, L. Rocha, L. Intiso, R. Polini, A. Hoffman, S. Michaelson, P. Bergonzo, *Chemical Vapor Deposition* **2008**, *14*, 187.
- [43] S. Saada, J. C. Arnault, N. Tranchant, M. Bonnauron, P. Bergonzo, *physica status solidi (a)* **2007**, *204*, 2854.
- [44] R. Haubner, M. Rudigier, *Physics Procedia* **2013**, *46*, 71.

- [45] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, *Diamond and Related Materials* **2003**, *12*, 268.
- [46] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **2001**, *63*.
- [47] J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, J. Johnson, J. A. Carlisle, *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 86.
- [48] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel, *Chemical Vapor Deposition n.d.*, *16*, 127.
- [49] A. Badzian, T. Badzian, *Diamond and Related Materials* **1993**, *2*, 147.
- [50] M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis* **1993**, *20*, 865.
- [51] S. Contarini, S. P. Howlett, C. Rizzo, B. A. De Angelis, *Applied Surface Science* **1991**, *51*, 177.
- [52] M. Veres, M. Koós, S. Tóth, M. Füle, I. Pócsik, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 1051.
- [53] J. C. Arnault, S. Saada, M. Nesladek, O. A. Williams, K. Haenen, P. Bergonzo, E. Osawa, *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 1143.
- [54] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *492*, 31.
- [55] M. Wang, N. Simon, C. Decorse-Pascanut, M. Bouttemy, A. Etcheberry, M. Li, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5818.
- [56] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *Journal of Materials Science* **1982**, *17*, 3106.
- [57] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, *Current Applied Physics* **2001**, *1*, 479.
- [58] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *Journal of Crystal Growth* **1983**, *62*, 642.
- [59] S. A. Catledge, Y. K. Vohra, *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 698.
- [60] J.-K. Lee, P. John, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 625.
- [61] O. A. Maslova, Spectroscopie et Imagerie Raman de Matériaux Inhomogènes, Université d'Orléans, **2015**.
- [62] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [63] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.
- [64] Y. L. Liu, K. W. Sun, Y. J. Lin, S.-C. Fong, I. N. Lin, N. H. Tai, *AIP Advances* **2012**, *2*, 022145.
- [65] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann, *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 284.
- [66] T. Y. Ko, Y. L. Liu, K. W. Sun, Y. J. Lin, S.-C. Fong, I. N. Lin, N. H. Tai, *Diamond and Related Materials* **2013**, *35*, 36.
- [67] N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, H.-C. Chang, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3692.
- [68] H. Kong, *Materials Science and Engineering* **1999**, *32*.
- [69] N. Tranchant, *Synthèse et Caractérisation de Diamants Monocristallins Pour Applications de Détecteur de Rayonnements*, Rennes, INSA, **2008**.

Chapitre 3 - Synthèse et caractérisation de cœur coquilles en diamant

- [70] A. Ricard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1997**, *30*, 2261.
- [71] A. Kozbial, F. Zhou, Z. Li, H. Liu, L. Li, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2765.
- [72] J.-C. Arnault, H. Girard, T. Petit, *Nanomateriaux graphitiques sous forme d'oignons de carbone, leur procédé de préparation et leur utilisation*, **2014**, WO2014199084A1.
- [73] A. Venerosy, J.-C. Arnault, H. Girard, *Procede de fabrication d'éléments sphériques submicrométriques ou micrométriques, a cœur en materiau inorganique et revêtement en diamant*, **2018**, FR3057179A1.
- [74] A. Venerosy, H. A. Girard, S. Saada, M. Sennour, I. Stenger, M. Mermoux, J. C. Arnault, *Diamond and Related Materials* **2018**, DOI 10.1016/j.diamond.2018.08.004.

Chapitre 4 - Cœur-coquilles en diamant : exemples d'applications

Sommaire

4.1. Introduction	128
4.2. Un photocatalyseur pour la réduction de CO ₂ ?.....	128
4.2.1. Le contexte du projet DIACAT.....	128
4.2.2. Greffage de complexes de ruthénium sur les sphères creuses	129
4.2.3. Caractérisations électrochimiques des Ru-sphères	134
4.2.4. Mesures photo-électrocatalytiques pour la réduction du CO ₂	135
4.2.5. Bilan.....	137
4.3. Des sphères de diamants non toxiques pour la biologie ?	138
4.3.1. Stabilité colloïdale des sphères de diamant en milieu NaCl.....	139
4.3.2. Viabilité cellulaire.....	142
4.3.2.1. Lignée cellulaire humaine cancéreuse du col de l'utérus : HeLa	142
4.3.2.2. Lignée cellulaire humaine cancéreuse de glioblastome : U-87 MG.....	143
4.3.3. Etude des espèces réactives de l'oxygène dans les cellules.....	144
4.3.3.1. La sonde DCFH-DA.....	144
4.3.3.2. La sonde Mito-SOX.....	146
4.3.4. Bilan et discussion	148
4.4. Un revêtement diamant sur des nanocomposites magnétiques ?.....	149
4.4.1. Caractérisations et ensemencement de nanocomposites de maghémite par des nanodiamants.....	149
4.4.1.1. Caractérisations initiales des nanocomposites.....	150
4.4.1.2. Ensemencement des nanocomposites par des nanoparticules de diamant.....	152
4.4.2. Croissance de films de diamant nanocristallin sur les nanocomposites .	153
4.4.3. Discussion et perspectives d'applications	156
4.5. Conclusion	157
Références :.....	159

Chapitre 4 - Cœur-coquilles en diamant : exemples d'applications

4.1. Introduction

La synthèse de cœur-coquilles et de sphères creuses en diamant nanocristallin ou en composé hydride sp^2 - sp^3 a été réalisée en utilisant un réacteur CVD dédié à la croissance sur particules (Chapitre 3). Ces particules possèdent une forme sphérique et une bonne monodispersité.

Dans ce chapitre, nous présentons 3 axes de valorisation que nous pensons possibles pour ces nouveaux objets diamant. Tout d'abord, nous aborderons les propriétés photo-catalytiques de ces sphères creuses qui ont été étudiées dans le contexte du projet européen DIACAT (4.2). Dans une seconde partie, nous explorerons les applications pour la biologie et la nanomédecine de ces objets, en étudiant tout d'abord la cytotoxicité *in vitro* des sphères creuses sur deux lignées cellulaires cancéreuses en collaboration avec l'IEMN (4.3). Enfin, dans une troisième partie, nous verrons comment le procédé de synthèse appliqué aux billes de silice a pu être étendu à des cœurs magnétiques de maghémite enrobés de silice synthétisés par le laboratoire Phenix (4.4). Ces premières études permettront de mieux définir les applications de ces matériaux dans le domaine biomédical ou de l'environnement.

4.2. Un photocatalyseur pour la réduction de CO_2 ?

La surface du diamant hydrogéné possède des propriétés électroniques particulières qui lui confèrent une affinité électronique négative (NEA) (Chapitre 1 - 1.2.2.3). Il y a quelques années, cette propriété a été exploitée en milieu liquide par le groupe de R. Hamers pour réaliser la réduction du CO_2 sous illumination UV en utilisant le diamant hydrogéné comme source solide d'électrons solvatés ^[1]. Notre laboratoire est partenaire du projet européen FET OPEN DIACAT (2015-2019) qui vise à développer une nouvelle technologie pour la conversion photo-catalytique directe du CO_2 en produits chimiques et en combustibles en utilisant la lumière visible. Dans le cadre de ce projet, des matériaux diamant à forte surface développée sont produits et c'est pourquoi les propriétés photo-catalytiques des sphères de diamant synthétisées ont été mesurées. Afin de favoriser le transfert de charge vers le diamant sous illumination visible, la surface de diamant a été fonctionnalisée par une molécule active en photo-catalyse. Cette molécule est un complexe de ruthénium qui est synthétisé et greffé à l'Université de Würzburg.

Après avoir resitué le contexte du projet DIACAT (4.2.1), la fonctionnalisation des sphères par le complexe de Ruthénium sera décrite (4.2.2). Ensuite, la réponse photo-catalytique d'électrodes constituées des sphères fonctionnalisées sera présentée, obtenue par des mesures électrochimiques sous simulateur solaire à l'Université d'Oxford (4.2.3).

4.2.1. Le contexte du projet DIACAT

Le diamant synthétique a déjà été utilisé avec succès pour convertir le dioxyde de carbone, soit par voie électrochimique ^[2,3], soit par voie photocatalytique ^[1]:

- **Par voie électrochimique**^[4,5]. Par exemple, K. Nakata *et al.* ont converti le CO₂ en formaldéhyde en utilisant une électrode de diamant dopé au bore (BDD) dans différents électrolytes : le méthanol, l'hydroxyde de sodium et le sel de mer à température ambiante et à pression atmosphérique^[2]. Ils ont montré que le BDD peut être activé pour la production de formaldéhyde, d'hydrogène et d'acide formique. De même que M. S. Saha *et al.* ont converti le CO₂ en peroxyarbonate à partir du BDD dans un milieu NaOH ^[6].
- **Par voie photocatalytique**, l'équipe de R. Hamers de l'Université du Wisconsin a démontré la possibilité d'utiliser les films BDD hydrogénés comme sources solides d'électrons solvatés dans le sulfate de sodium (Na₂SO₄) sous irradiation UV ^[7]. La réduction de l'azote en ammoniac et du CO₂ en CO a ainsi été démontrée ^[8,9].

Le projet H2020 DIACAT (« Diamond materials for the photocatalytic conversion of CO₂ to fine chemicals and fuels using visible light ») a été sélectionné par l'Europe en 2015 et financé pour une durée de quatre ans. L'objectif est de mettre au point une nouvelle technologie basée sur le diamant hydrogéné pour la conversion du CO₂ en utilisant la lumière visible (<https://www.diacat.eu/>). Le consortium européen est constitué de 8 partenaires, la coordination est assurée par l'Université de Würzburg. Notre laboratoire est impliqué dans la synthèse des matériaux diamant nanostructurés et dans le traitement d'hydrogénation des surfaces des matériaux produits par le consortium.

4.2.2. Greffage de complexes de ruthénium sur les sphères creuses

Pour optimiser les propriétés de photo-catalyse et la génération d'électrons solvatés, il est nécessaire de favoriser le transfert de charge à la surface du diamant en lui fournissant des électrons. Dans cet objectif, la surface de diamant a été fonctionnalisée avec des complexes à base de métaux de transition. Ces complexes absorbent la lumière dans la région visible du spectre électromagnétique, ceci génère des états photo-excités stables de longue durée ^[10,11]. C'est le cas des complexes de ruthénium pour lesquels la durée de vie de ces états est de 1100 nanosecondes, ce qui permet d'engager des réactions de transfert d'électrons ^[12]. Ces complexes ont déjà fait leur preuve sur des films de diamant dopés au bore ^[4,13].

Ces complexes de ruthénium ont été synthétisés, caractérisés et greffés sur des sphères creuses par Benjamin Kiendl de l'Université de Würzburg. Les différentes étapes de greffage du complexe de Ruthénium sur les sphères (Ru-sphères) sont résumées par le schéma réactionnel présenté sur la Figure 4.1.

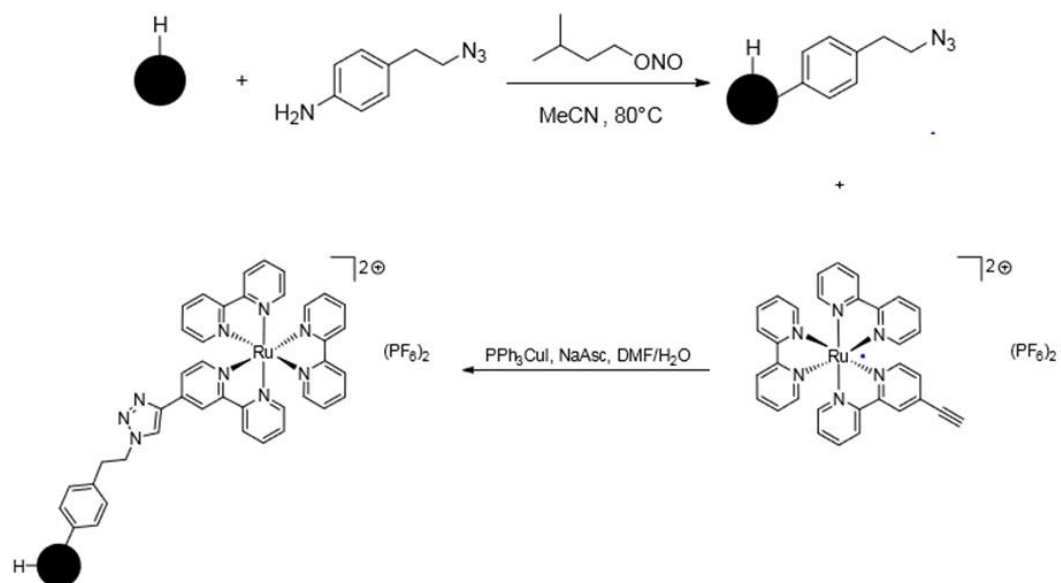


Figure 4.1: Schéma réactionnel de greffage du complexe de ruthénium sur les sphères.

La fonctionnalisation par les complexes de Ru et les tests photo-catalytiques ont été réalisés sur des sphères hybrides (sp^2 - sp^3) synthétisées à 30% de méthane (Chapitre 3, partie 3.4). En effet, au moment où différents matériaux diamant ont été comparés dans le projet DIACAT, nous ne maîtrisons que la synthèse de ces sphères hybrides. C'est dans la suite de mes travaux qu'une étude détaillée de l'effet de la concentration du méthane sur la microstructure des revêtements obtenus a été menée, notamment par Raman et HRTEM (voir Chapitre 3).

La première étape a consisté à effectuer une hydrogénation sur les sphères vidées de leur cœur de silice, selon le protocole détaillé dans le chapitre précédent. En effet, suite au traitement par UV mais aussi durant la dissolution de la silice dans un milieu très fortement basique à chaud, la surface des sphères, même hybrides, est partiellement oxydée. Ainsi, une hydrogénation par plasma effectuée dans le réacteur CVD dédié aux particules a permis de redonner aux sphères un caractère hydrophobe et une affinité électronique négative, nécessaire pour la génération d'électrons solvatés. Techniquement, 4 mg de sphères ont été exposées à un plasma d'hydrogène pendant 20 min (12.5 mbar, 200 W et 10 sccm de flux) dans le réacteur utilisé pour la synthèse des sphères (voir Chapitre 2). Une partie de ces sphères hydrogénées (1.5 mg) a été alors envoyée à Benjamin Kiendl pour leur fonctionnalisation. Nous pouvons noter ici que pour produire ces 4 mg de sphères hybrides, 30 mg de particules de siliceensemencées ont dû être traitées (croissance, oxydation, dissolution, etc.).

A partir de ces sphères hybrides hydrogénées, l'équipe de Würzburg a procédé au greffage du complexe de ruthénium à leur surface (Figure 4.1). Pour cela, ils ont utilisé une fonctionnalisation en deux étapes faisant intervenir tout d'abord (i) le greffage sur les sphères via un sel d'aryldiazonium d'un composé présentant une fonction azide (Figure 4.2), puis (ii) le couplage par chimie click (ou click chemistry) de cette fonction azide avec une fonction alcyne déjà présente sur le complexe de ruthénium (Figure 4.3). Cette approche de fonctionnalisation

par chimie click a déjà été utilisée avec succès pour la fonctionnalisation du diamant ou du nanodiamant^[14,15]. Concernant la première étape, le greffage d'une molécule d'intérêt à la surface du diamant par un sel d'aryl diazonium a également été largement étudié dans la littérature que ce soit sur des couches minces^[16] ou des particules^[17]. Il a notamment été souligné une réactivité spontanée de ces sels d'aryl diazonium sur des nanoparticules hydrogénées ou graphitisées en surface, ce qui est évidemment très favorable pour un couplage sur nos sphères hybride sp^2 - sp^3 hydrogénées.

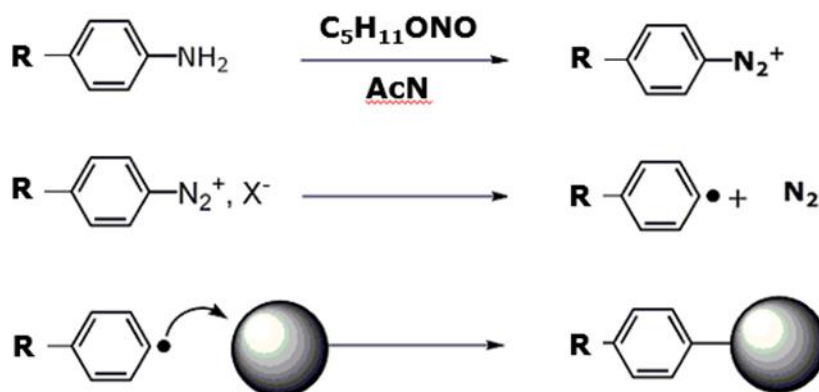


Figure 4.2 : Schéma réactionnel typique de la formation d'un sel de diazonium et de son couplage sur une particule de diamant hydrogéné.

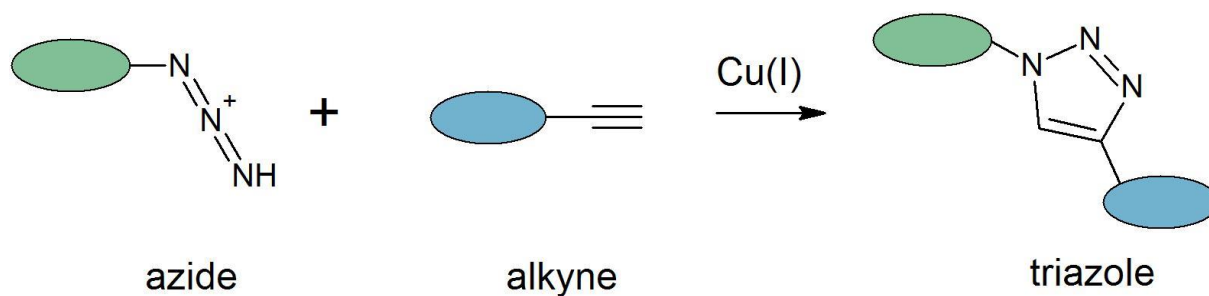


Figure 4.3 : Vue schématique d'un couplage par chimie click.

Les caractérisations en spectroscopie Raman (longueur d'onde 445 nm) et par FTIR sont effectuées afin de mettre en évidence la fixation du complexe de ruthénium sur les sphères hybrides (sp^2 - sp^3). Ces caractérisations ont été effectuées à l'Université de Würzburg.

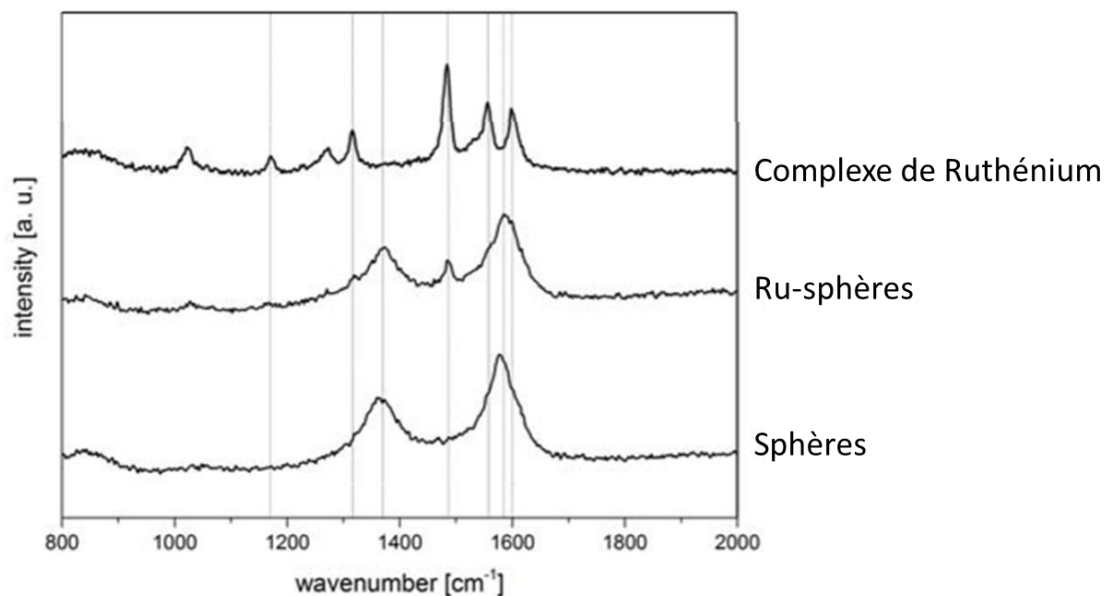


Figure 4.4: Spectres Raman des sphères fonctionnalisées (Ru-sphères) comparé aux références du complexe seul et des sphères seules (laser 445 nm) réalisés par l'Université de Würzburg.

Après la fonctionnalisation et après plusieurs séries de rinçage dans des solvants adaptés pour retirer les réactifs en excès, des analyses Raman ont été effectuées sur les objets. Le spectre Raman des sphères indique la présence de deux pics principaux, les bandes D et G situées respectivement à 1373 cm^{-1} et 1582 cm^{-1} et pas de pic du premier ordre lié au diamant. Ce spectre qui montre la présence majoritaire de carbone de type graphitique est en bon accord avec la caractérisation Raman présentée dans le Chapitre 3 pour une concentration de méthane de 30% (partie 3.4). Pour rappel, l'étude HR-TEM réalisée sur ces sphères avait néanmoins montré la présence de nanoparticules de diamant dans cette matrice graphitique. En observant le spectre Raman des sphères greffées avec le complexe de ruthénium, on retrouve bien les bandes D et G caractéristiques de nos objets. On observe aussi la présence d'un pic attribué à la vibration C=N à 1484 cm^{-1} qui est la signature la plus intense de la référence Raman du complexe de ruthénium seul. Les signaux liés au complexe compris entre 1550 et 1630 cm^{-1} sont superposés à la bande G, l'un d'eux formant un épaulement de la bande G à bas nombre d'onde. Cette caractérisation Raman suggère que le complexe de ruthénium est présent sur les sphères.

En complément de ce résultat, une caractérisation par absorption UV/visible a également été effectuée sur les sphères greffées (Figure 4.5). Tout d'abord, nous pouvons noter que le spectre des sphères avant fonctionnalisation montre l'absence de pic caractéristique (la remontée d'absorption vers les UV étant liée à un phénomène diffusif). La signature du complexe de ruthénium seul est composée d'un pic large à 455 nm , un pic intense à 287 nm et un autre à 214 nm . Ces maxima sont également observés sur le spectre des sphères greffées, mais sont significativement décalés vers le rouge par rapport à la référence du complexe et apparaissent avec des intensités différentes. Cette évolution par rapport au spectre du complexe seul est également observée lorsque le greffage est réalisé sur nanoparticule. Elle s'explique par une modification énergétique du complexe du fait des interactions avec la surface du diamant.

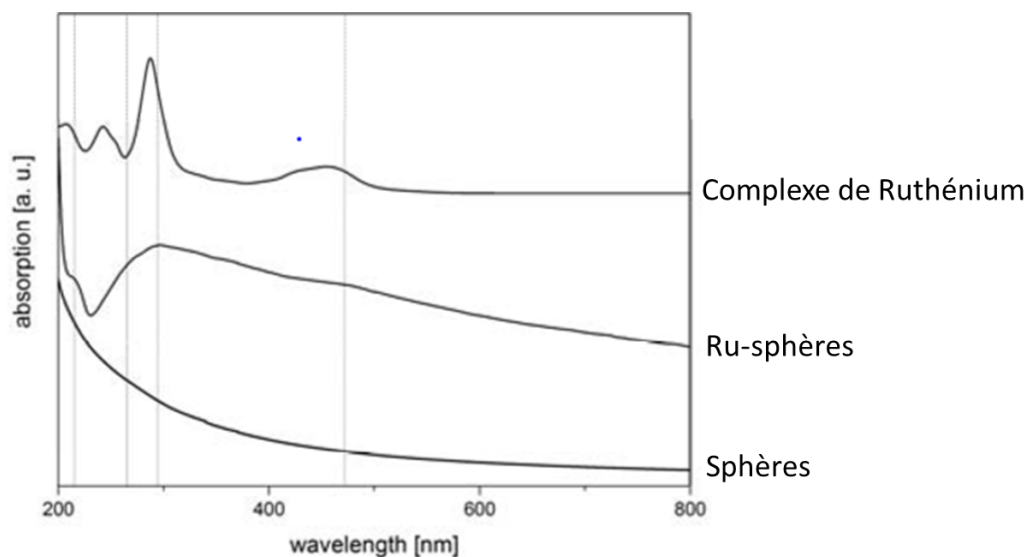


Figure 4.5: Spectres UV/visible du complexe de ruthénium seul, des sphères seules et de ces mêmes sphères fonctionnalisées par le complexe ruthénium réalisés par l'Université de Würzburg.

Ces caractérisations en Raman et en absorption UV/visible permettent de mettre en évidence la présence des complexes de ruthénium sur les sphères hybrides. En complément, les sphères greffées ont également été observées par MEB et comparées aux sphères avant greffage. Il est très intéressant de voir sur ces images le matériau diamant à très grande surface développée et porosité contrôlée qu'il est possible de réaliser par l'assemblage de ces sphères. Ici, il n'y a pas de contrainte de taille liée aux limitations de la croissance CVD de diamant en couche mince. Après fonctionnalisation, si le matériau a été partiellement endommagé comme il sera discuté juste après, ce principe d'assemblage de sphères diamant fonctionnalisées pour construire un édifice 3D fortement poreux persiste. Et à la différence d'un assemblage de particules de diamant fonctionnalisées, il est possible ici de contrôler finement la porosité de l'ensemble en jouant sur la taille des sphères (très monodisperses) ainsi que sur les propriétés du diamant (dopé ou non, hybridation sp^2 - sp^3 du carbone, etc...).

Les images révèlent également les dommages subis par les sphères au cours du processus de greffage. En effet, après les étapes de fonctionnalisation et de rinçage qui impliquent des cycles successifs d'agitation et de centrifugation, de nombreuses sphères ont été brisées et des fragments sont présents (voir Figure 4.6). Ce résultat souligne que les sphères hydrides sp^2 - sp^3 restent des objets fragiles et que leur manipulation en chimie nécessite une réflexion sur les techniques utilisées. Par ailleurs, comme il a été montré précédemment, le revêtement est majoritairement constitué d'une matrice graphitique. Le graphite présente une faible dureté, soit 1.5 sur l'échelle de Mohs^[18] à cause des liaisons faibles de types van der Waals entre les feuillets. On peut espérer une meilleure résistance des sphères dont la proportion de diamant sera plus importante.

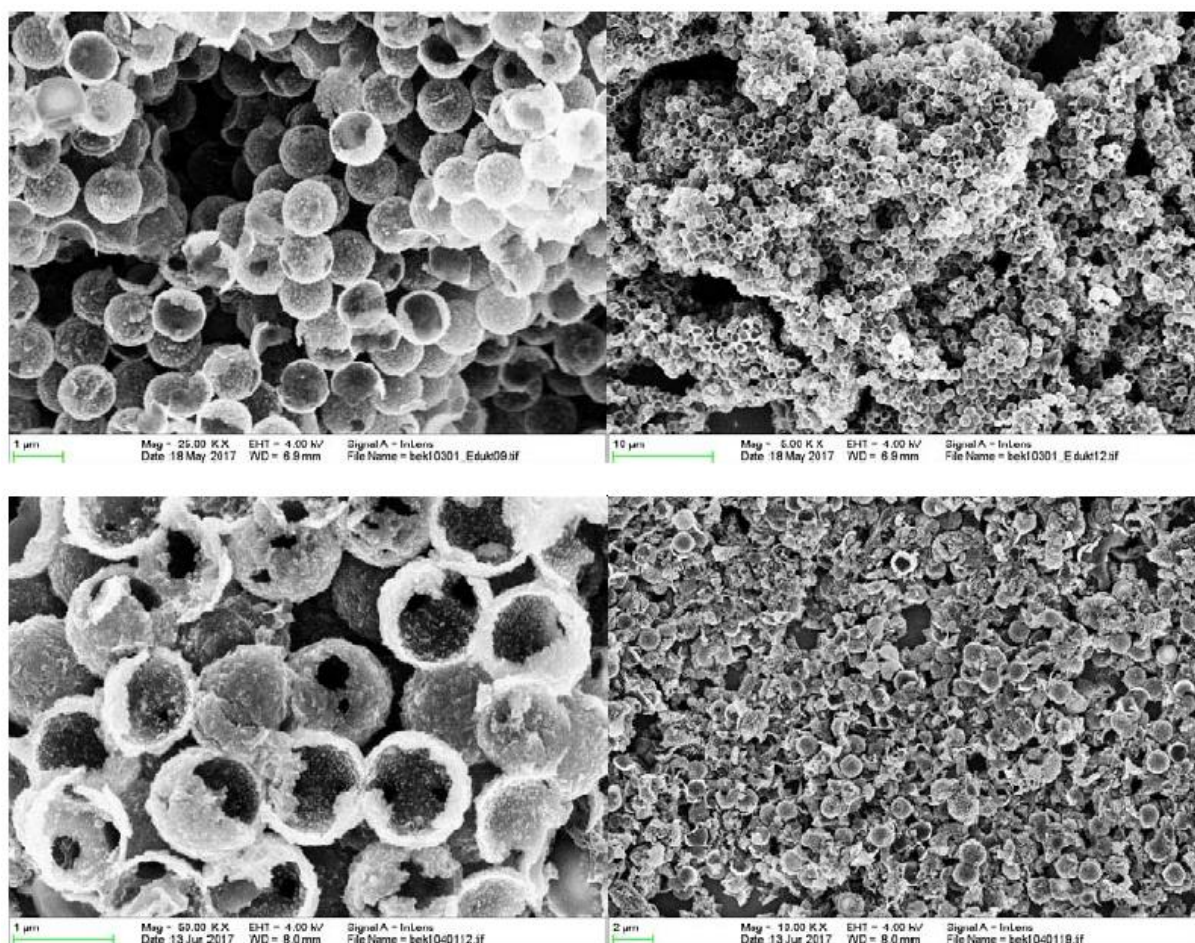


Figure 4.6: Images MEB des Ru-sphères avant (en haut) et après (en bas) les étapes de fonctionnalisation réalisé par l'Université de Würzburg.

4.2.3. Caractérisations électrochimiques des Ru-sphères

A l'instar d'autres matériaux utilisés dans le projet DIACAT, les propriétés électrochimiques des Ru-sphères ont été étudiées par Emina Hadzifejzovic et John Foord à l'Université d'Oxford. Les électrodes ont été préparées en déposant une goutte de 50 μL de ces Ru-sphères mises en solution préalablement à 1,5 mg/ml dans l'eau sur une électrode de référence de BDD de 1x1 cm² et en laissant évaporer le solvant à l'air. La quantité de Ru-sphères étudiée électrochimiquement correspond donc à 75 μg. Il est à noter ici que pour ces premiers tests, le matériau utilisé pour réaliser les Ru-sphères n'a pas été dopé au bore durant la croissance, et n'est donc pas intentionnellement électrochimiquement actif. Cependant, étant constitué d'un mélange de carbone sp²-sp³, il est probable qu'il soit partiellement conducteur.

Ces électrodes de Ru-Sphères hybrides sp²-sp³ ont été caractérisées par voltamétrie cyclique (CV) avec une électrode de référence de Ag/AgCl et une contre électrode de platine (Pt). La Figure 4.7 montre les CV des électrodes de BDD avec et sans Ru-Sphères, ces courbes

CV sont réalisées dans une solution de KHCO_3 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en saturant l'électrolyte soit par du N_2 soit par du CO_2 .

La réponse électrochimique de l'électrode BDD dans l'électrolyte saturée en N_2 nous sert ici de référence, et montre que la réduction du solvant intervient pour des potentiels inférieurs à $-1.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$. En présence de Ru-sphères à la surface de l'électrode, la réduction du solvant intervient plus prématurément, vers $-1.4 \text{ V vs Ag/AgCl}$ avec un courant plus élevé, confirmant une modification de la réactivité de l'électrode. Lorsque l'électrolyte est saturé en CO_2 , un faible courant de réduction additionnel est mesuré sur une plage allant de $-0,6$ à $-1.4 \text{ V vs Ag/AgCl}$, révélant une réactivité électrochimique des Ru-sphères en présence de CO_2 .

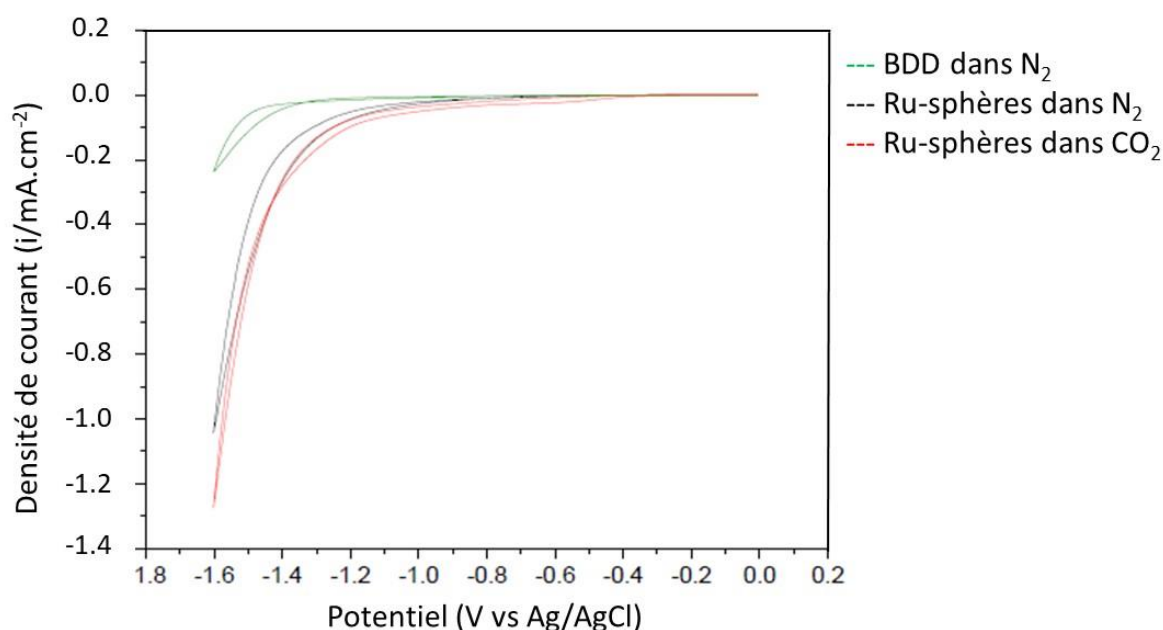


Figure 4.7: Voltammogrammes cycliques d'une électrode de diamant dopé au bore (BDD) recouverte de Ru-sphères hybrides sous barbotage N_2 (noir) ou de CO_2 (rouge) dans l'eau à 0.5 M KHCO_3 . Le voltammogramme cyclique de l'électrode BDD nue est donné par la courbe verte. Voltammogrammes réalisés par l'Université d'Oxford.

4.2.4. Mesures photo-électrocatalytiques pour la réduction du CO_2

La performance photo-électrocatalytique des électrodes BDD avec et sans revêtement de Ru-Sphères hybrides $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ a été mesurée dans une solution aqueuse de KHCO_3 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. La chrono-ampérométrie a été réalisée à un potentiel de $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ pendant 1 heure sous CO_2 et sous simulateur solaire à l'aide d'une lampe HgXe avec une puissance de 500W (voir la Figure 4.8). Le potentiel de réduction a été défini en accord avec la CV réalisée ci-dessus. Cette méthode permet de suivre l'évolution du courant dans la solution en fonction du temps. Deux revêtement de Ru-sphères sur BDD ont été étudiés, le premier réalisé à partir d'une solution concentrée à $0,75 \text{ mg/mL}$ et le second à $1,5 \text{ mg/mL}$ (goutte de $50 \text{ }\mu\text{L}$ comme précédemment),

soit 37,5 μ g et 75 μ g de Ru-sphères, respectivement. Pour des raisons pratiques, on appellera les deux électrodes, électrode 1 et électrode 2, respectivement.

La densité de courant de l'électrode BDD nue mesurée par chrono-ampérométrie au potentiel de -1,2 V vs Ag/AgCl sous illumination est pratiquement nulle (Figure 4.8). En revanche, l'effet de l'irradiation solaire est bien visible pour les électrodes ayant un dépôt de Ru-Sphères hybrides sp^2-sp^3 à leur surface. Pour l'électrode 1 (courbe rouge), la lampe solaire est allumée après 250 secondes environ, on mesure alors une augmentation d'un facteur 5 de la densité de courant (photo-courant) de 0,05 mA.cm⁻² à 0,25 mA.cm⁻² après une durée de 3500 secondes. Pour l'électrode 2 (courbe bleue), cette densité de courant atteint 0,5 mA.cm⁻² après la même durée. La densité de courant est doublée pour une concentration double de Ru-Sphères hybrides sp^2-sp^3 dans la suspension utilisée pour faire le dépôt sur l'électrode BDD. La quantité de Ru-sphères déposée sur l'électrode BDD semble donc influencer sur la densité de courant et donc la réduction du CO₂.

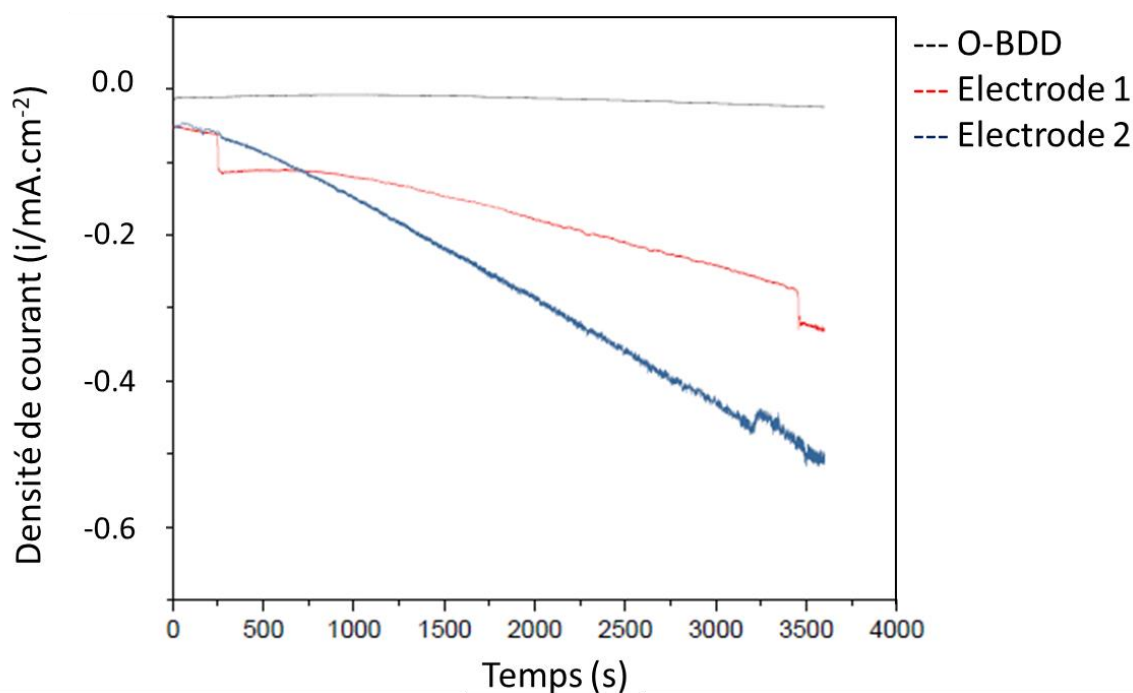


Figure 4.8: Densités de courant de l'électrode 1 (rouge) et de l'électrode 2 (bleu) sous simulateur solaire et barbotage de CO₂ pendant 1h. L'électrode BDD nue oxydée (noir) est mesurée comme référence. Mesures réalisées par l'Université d'Oxford.

Les produits issus de la réduction photo-électrochimique du CO₂ sont alors analysés par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹H). Cette technique permet de déduire une partie de l'information structurale de certaines molécules solides ou liquides. Dans notre cas, un prélèvement des solutions électrolytiques a été analysé après 1 heure d'irradiation sous simulateur solaire par RMN ¹H. Les spectres de RMN ¹H des solutés prélevés après l'irradiation des électrodes 1 et 2 sur lesquelles ont été déposés des Ru-Sphères hybrides sp^2-sp^3 sont comparés aux spectres RMN ¹H des molécules de référence telles que l'acétate (CH₃COO⁻), le méthanol (CH₃OH), le

méthanoate (HCOO^-) et l'acétone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) à la Figure 4.9. Les déplacements principaux des molécules évoquées sont référencés dans la légende de la Figure 4.9. Malheureusement, aucun de ces déplacements caractéristiques n'est détecté sur les spectres de RMN ^1H de nos échantillons, quelle que soit la concentration initiale des Ru-sphères utilisée pour le dépôt sur l'électrode BDD. Cependant, ce résultat reste à être reproduit dans des conditions plus favorables, les tests ayant été réalisés avec une quantité très faible de Ru-sphères.

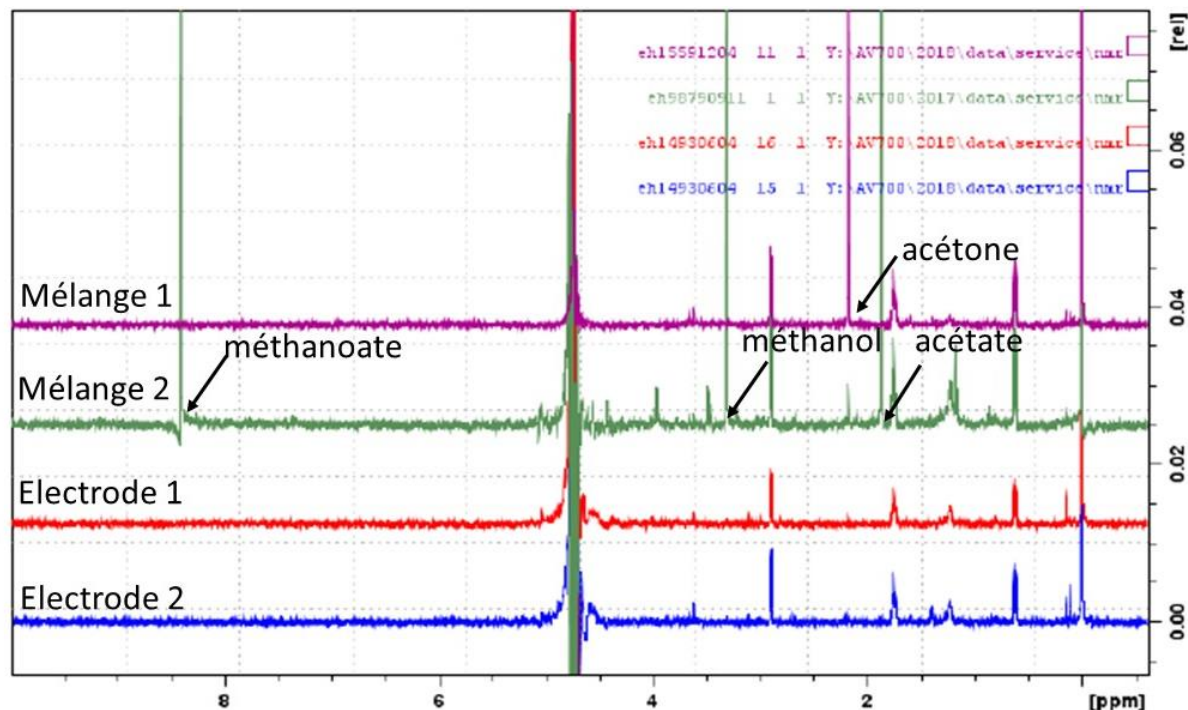


Figure 4.9: Spectres RMN ^1H des solutions des électrodes 1 et 2, en rouge et bleu, respectivement. La courbe violette est le spectre du mélange 1 contenant de l'acétone à 2,2 ppm. La courbe verte représente le spectre RMN ^1H du mélange 1 composé d'acétate à 1,98 ppm, de méthanol à 3,2 ppm et de méthanoate à 8,4 ppm. Spectres réalisés par l'Université d'Oxford

4.2.5. Bilan

L'objectif de cette étude menée dans le cadre du projet européen DIACAT était de déterminer les propriétés photo-catalytiques des sphères creuses synthétisées dans cette thèse pour la réduction du CO_2 . Du fait du phasage de cette étude dans la chronologie de ces travaux de thèse, cette caractérisation a été menée sur les matériaux dit « hybrides », avec une très forte proportion de graphite, ce qui évidemment n'est pas le plus favorable pour exploiter les propriétés spécifiques du diamant hydrogéné. Cependant, une fonctionnalisation de ces sphères par des complexes de ruthénium actifs en photo-catalyse a pu être réalisée. Ce greffage a été validé par spectroscopie Raman et par des mesures d'absorption en UV/visible. Des points d'améliorations du procédé de greffage ont été identifiés, notamment afin de limiter les dommages sur la morphologie des objets. L'utilisation d'un matériau contenant plus de diamant permettrait également d'améliorer ce point.

Les premiers résultats électrochimiques sont encourageants. En effet, les électrodes BDD sur lesquelles ont été déposées des Ru-Sphères hybrides sp^2 - sp^3 ont réagi sous l'effet de l'irradiation solaire en produisant un photo-courant. Cependant, aucun produit du soluté n'a pu être détecté, la production n'étant peut-être pas suffisante au bout d'une heure pour la détecter en RMN du proton. La quantité de Ru-Sphères hybrides sp^2 - sp^3 déposée sur l'électrode BDD joue un rôle important. La densité de courant mesurée a doublé avec la concentration initiale de Ru-Sphères hybrides sp^2 - sp^3 utilisée pour le dépôt. L'une des stratégies pour augmenter le photo-courant de ces électrodes serait de déposer plus de matière pour obtenir une plus grande surface spécifique.

Compte-tenu de ces mesures, les sphères creuses hybrides sp^2 - sp^3 fonctionnalisées avec des complexes de ruthénium possèdent des propriétés en photo-catalyse. Cependant, leur efficacité reste limitée. D'après les mesures, une densité maximale de densité de courant de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ a été obtenue par rapport à l'électrode BDD de référence. Dans la littérature, dans les mêmes conditions les densités de courant supérieures à nos expérimentations ont été atteintes soit $\sim 10 \text{ mA.cm}^{-1}$ sur des films BDD où des nanoparticules d'argent ont préalablement été déposées [19].

Les sphères hydrides sp^2 - sp^3 sont composées d'une matrice de graphite contenant des nanodiamants comme le révèle l'étude HR-TEM (Chapitre 3, partie 3.4). Dans cette microstructure, seul le carbone diamant est supposé jouer un rôle dans la réaction photo-catalytique. Ceci peut expliquer la limitation observée. L'équipe de R. Hamers a montré très récemment des résultats sur la réduction photo-catalytique du CO_2 en CO avec des NDs hydrogénés par recuit sous H_2 ayant une bonne qualité cristalline (diamètre 125 nm)^[20]. Cependant, les résultats de réduction du CO_2 sont meilleurs avec une électrode de diamant dopé au bore hydrogéné [1] ($>10^{20}$ atomes. cm^{-3}). En effet, après une calibration de leur dispositif pour obtenir le rendement absolu en CO ils ont obtenu $\sim 300 \mu\text{g}$ sur une électrode BDD hydrogénée ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) alors que seulement $\sim 120 \mu\text{g}$ en CO pour une électrode de nanodiamants hydrogénés (0.8 mg/mL). En parallèle, cette équipe a utilisé des NDs de détonation ($\sim 5 \text{ nm}$) sur des expériences similaires qui n'ont pas abouti. La taille des grains peut également influencer le rendement de conversion. Ces mesures démontrent que la qualité cristalline du diamant joue un rôle primordial sur l'effet photo-catalytique. Au vu de ces résultats de la littérature, les résultats obtenus avec nos Ru-Sphères hybrides sp^2 - sp^3 qui ne contiennent qu'une faible fraction de diamant et limité à des particules de 5 nm, sont donc déjà encourageants. Il serait alors judicieux de comparer ces résultats avec ceux obtenus avec des sphères de diamant nanocristallin synthétisées avec 2 % de méthane (voir Chapitre 3).

4.3. Des sphères de diamants non toxiques pour la biologie ?

Un des principaux avantages du matériau diamant est sa biocompatibilité due à sa surface carbonée inerte et sa résilience à la dégradation. Du point de vue *in vitro*, plusieurs études ont

déjà établi que la prolifération des cellules est favorisée sur des surfaces de diamant ^[21,22], laissant penser que le diamant peut être un matériau de choix comme interface biologique. La biocompatibilité *in vivo* a également été validée et jugée similaire voire meilleure que pour de la silicone, utilisée pourtant comme référence négative de toxicité ^[23]. Sous la forme de particule, le caractère biocompatible des nanodiamants a déjà fait l'objet de plusieurs études démontrant une faible toxicité, notamment dans les conditions *in vitro* ^[24-26].

A partir de cette biocompatibilité du matériau diamant, il est alors possible d'envisager différentes applications dans le biomédical. Sous la forme de revêtement, le diamant CVD peut être utilisé pour réaliser des interfaces bio-inertes sur des implants. Dopé au bore, il peut également devenir « actif » et permettre ainsi de stimuler ou d'enregistrer une activité neuronale, comme dans le cas d'implants rétiniens ^[27]. Sous la forme de nanoparticules, il est actuellement à l'étude à la fois pour le diagnostic grâce aux centres fluorescents photostables qu'il peut héberger, et/ou comme nanovecteur de médicament grâce à sa surface fonctionnalisable.

Ainsi, les cœur-coquilles de diamant développés aux cours de cette thèse pourraient trouver un champ d'applications dans le domaine biomédical. D'une taille évidemment bien plus élevée que celle des nanoparticules, les cœur-coquilles de diamant présentent cependant l'avantage d'une « parfaite » monodispersité, d'une forme sphérique, et de la possibilité de les rendre creux (sphères) pour la délivrance. Il serait également possible d'inclure volontairement des centres NV (déjà présents naturellement comme vu dans le chapitre 3) ou SiV dans le revêtement diamant afin de conférer des propriétés de photo-luminescence aux objets.

Cependant, avant tout développement dans ce domaine, il est d'abord indispensable de définir leur biocompatibilité. Des études *in vitro* ont été entreprises en collaboration avec l'équipe de Sabine Szunerits et d'Alexandre Barras de l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) de l'Université de Lille.

Le matériau étudié ici correspond à celui dont la croissance est réalisée avec 2% de méthane, c'est-à-dire celui pour lequel le revêtement diamant est de meilleure qualité. Le cœur de silice a été complètement retiré, comme décrit dans le Chapitre 3, ce sont donc des sphères de diamant nanocristallin qui sont évaluées.

Dans un premier temps, la stabilité colloïdale du matériau a été mesurée dans un milieu physiologique afin d'étudier le comportement des sphères en présence de sels qui sont présents dans le milieu biologique. La cytotoxicité des sphères a ensuite été caractérisée avec deux lignées cellulaires cancéreuses humaines afin de répondre à la question de la biocompatibilité *in vitro*. La première est une lignée cellulaire HeLa provenant du cancer du col de l'utérus. La deuxième est la lignée cellulaire cancéreuse humaine U-87 MG de glioblastome, qui est une tumeur primitive du cerveau. Nous observerons également l'influence des sphères de diamant sur la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS, reactive oxygen species) dans les cellules, qui peuvent être une des causes de mortalité de ces dernières.

4.3.1. Stabilité colloïdale des sphères de diamant en milieu NaCl

Le développement des applications biomédicales de particules est conditionné par leur stabilité colloïdale en milieu biologique. Dans les conditions *in vitro*, la présence de sels ou de protéines a une influence sur la stabilité colloïdale en augmentant la force ionique. Ce phénomène a déjà été montré sur les nanoparticules de diamant [28,29]. Il est possible que les sphères de diamant n'aient pas la même stabilité en présence de sels. Les propriétés colloïdales des sphères de diamant dans l'eau ultra-pure ont été étudiées dans l'eau au Chapitre 3. Leur stabilité colloïdale est ici mesurée en présence de chlorure de sodium (NaCl).

Des mesures physico-chimiques par DLS ont été effectuées avec une concentration de NaCl à 10 mM (voir la Figure 4.10), à un pH de 6.7-6.8 (le pH influe également sur la stabilité colloïdale des particules de diamant [28,30]). La surface des sphères a été préalablement oxydée par un traitement UV/Ozone permettant de former préférentiellement des fonctions carboxyliques avant de dissoudre le cœur de silice (voir chapitre 3 partie 3.3.2). Pour des raisons pratiques, dans cette partie, les sphères seront appelées DNS (Diamond Nano Spheres).

Les propriétés colloïdales des sphères de diamant sont comparées à deux types de nanodiamants de détonation provenant de la société ITC, qui nous fournit également les nanodiamants utilisés pour l'ensemencement. L'un est fonctionnalisé avec des acides carboxyliques (ND-COOH, potentiel Zeta négatif), l'autre avec des fonctions aminées (ND-NH₂, potentiel Zeta positif). Ces nanodiamants ont une taille primaire de 4-5 nm de diamètre [31]. Des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) de 25 nm de diamètre de la société Sigma Aldrich (TiO₂ NP) ont aussi été mesurées. Ces nanoparticules de TiO₂ induisent la mort cellulaire programmée en augmentant la production intracellulaire d'espèces réactives oxygénées (ROS) [32,33]. Elles serviront à la fois de référence non-diamant, mais aussi de référence de générateur de ROS.

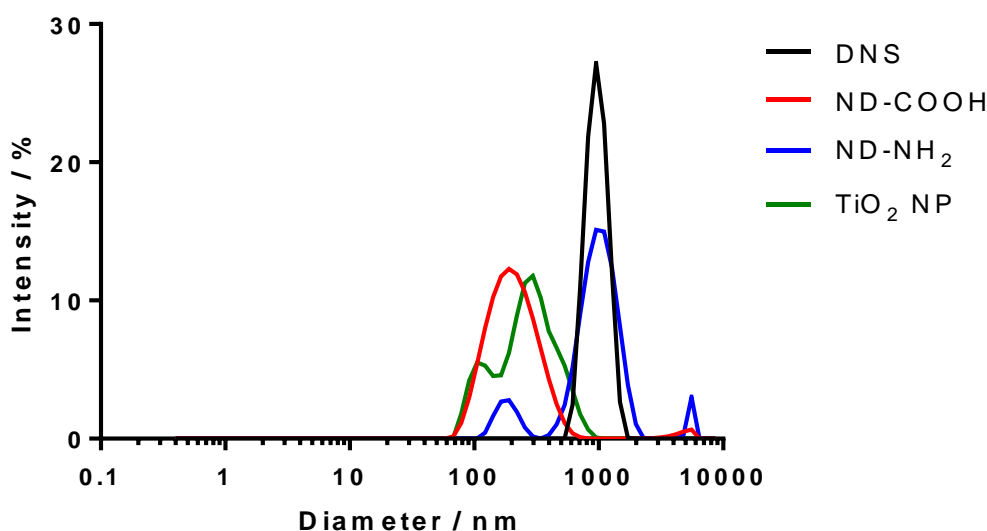


Figure 4.10: Distribution des diamètres hydrodynamiques des sphères DNS (noir), des ND-COOH (rouge), des ND-NH₂ (bleu) et des nanoparticules de TiO₂ (vert). La concentration des suspensions est de 10 µg/mL dans NaCl à 10 mM.

Pour les TiO₂ NP, les mesures de diamètre hydrodynamique montrent la présence de plusieurs populations, l'une à 112 nm, l'autre à 328 nm. Ces particules de taille primaire 25 nm s'agrègent donc dans le milieu NaCl, mais de façon limitée.

Dans le cas des ND-NH₂, trois populations sont observées, la principale à 1041 nm, les deux moins intenses à 185 nm et 5492 nm. Compte-tenu de la taille initiale de ces particules (5 nm), on constate donc une forte agrégation dans ce milieu.

Pour les ND-COOH, on observe une seule population donc le pic principal est centré sur 200 nm. Il s'agit d'une population contenant des particules légèrement agrégées car la taille initiale des ND-COOH est de 5 nm.

Dans le cas des DNS dispersées en milieu NaCl, on observe un unique pic fin à 980 nm. Ce résultat correspond à la taille des sphères creuses obtenues à partir de billes de silice de 1 µm de diamètre. Il est en accord avec les mesures réalisées dans l'eau (Chapitre 3). Ces mesures montrent que les DNS sont peu affectés par le changement de milieu, aucun phénomène d'agrégation n'est observé en DLS.

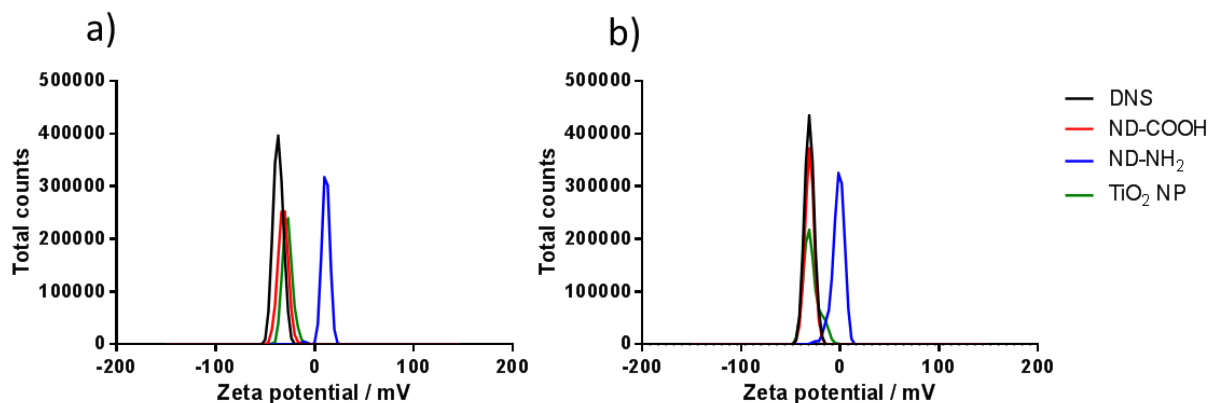


Figure 4.11 : Distribution du potentiel Zeta (mV) des particules DNS (noir), des ND-COOH (rouge), des ND-NH₂ (bleu) et des TiO₂ NP (vert). La concentration des suspensions est 10 µg/mL a) dans l'eau et b) dans NaCl à 10 mM.

Tableau 4.1: Potentiels Zeta mesurés dans l'eau (pH = 7) et dans NaCl à 10 mM (pH = 6.7-6.8).

	Potentiel Zeta dans l'eau (mV)	Potentiel Zeta dans NaCl (mV)
DNS	-36.7	-31.2
ND-COOH	-31.8	-31.1
ND-NH ₂	+11.0	-1.8
TiO ₂ NP	-28.7	-27.4

Ces observations sont cohérentes avec les mesures de potentiel zeta effectuées sur ces objets en présence de NaCl. En effet, les nanodiamants carboxylés, les nanoparticules de TiO₂ et

les sphères conservent tous les trois un potentiel élevé en valeur absolue (proche ou supérieur à 30 mV, voir Tableau 4.1). A contrario, les nanodiamants aminés présentent un potentiel proche de 0, ce qui explique leur agrégation. Il est à noter que ces nanodiamants aminés présentaient déjà un potentiel Zeta faible en valeur absolue (11 mV) dans l'eau pure. Les autres particules n'ont été finalement que faiblement impactées sur leur valeur de potentiel lors du passage en milieu salin.

Ces résultats de DLS obtenus en présence de sel permettent donc d'assurer que les DNS restent stables. Evidemment, dans les conditions réelles telles que dans un milieu de culture, des protéines et d'autres sels viendront également s'adsorber à la surface des particules. Le PZ mesuré dans ces conditions ne sera pas forcément le même mais ces mesures ont permis d'observer une tendance montrant la faible sensibilité des sphères à l'agrégation. Il faut noter que le milieu physiologique correspond au pH du sang à 7.4 alors que nous mesurons un pH compris entre 6.7 - 6.8 dans NaCl.

4.3.2. Viabilité cellulaire

Tous les tests de viabilité sont réalisés dans un milieu de culture cellulaire nécessaire au maintien et à la prolifération des cellules. Le DMEM est composé de 110 mM de NaCl et 44 mM de NaHCO₃, il contient 10% FBS (Fetal Bovin Serum) et 1% de Penicillin/ Streptomycin à pH 7.4. Les caractérisations par DLS dans ce milieu auraient été délicates à réaliser à cause de la présence de ces différentes espèces.

Afin d'évaluer la cytotoxicité des sphères de diamant, deux lignées cellulaires humaines cancéreuses sont utilisées : HeLa et U-87 MG. Les effets cellulaires observés après incubation en présence des sphères de diamant sont comparés avec ceux d'autres particules : ND-COOH, ND-NH₂ et TiO₂ NP.

4.3.2.1. Lignée cellulaire humaine cancéreuse du col de l'utérus : HeLa

Les effets cytotoxiques ont été évalués *in vitro* sur une première lignée de cellules humaines cancéreuses HeLa. Ces cellules ont été exposées aux particules DNS, ND-COOH, ND-NH₂ et TiO₂ NP à différentes concentrations (entre 0 et 40 µg/mL). La mesure réalisée sans la présence de particules sert de référence. Les tests de viabilité cellulaire évalués pendant 48 h sont reportés sur la Figure 4.12.

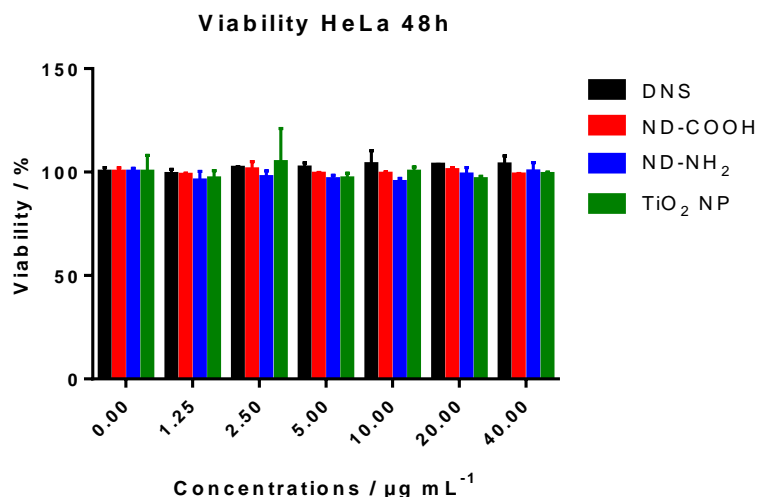


Figure 4.12: Comparaison de la viabilité cellulaire relative des cellules HeLa après une incubation de 48h avec des particules DNS (noir), ND-COOH (rouge), ND-NH₂ (bleu) et des TiO₂ NP (vert) à différentes concentrations.

Comme le montre la Figure 4.12, une excellente viabilité des cellules ($\sim 100\%$) est détectée pour les DNS à différentes concentrations après une incubation de 48 h. Les autres matériaux (ND-COOH, ND-NH et TiO₂ NP) présentent une très légère toxicité mais avec des valeurs restant toutes très proches de 100 %. Ces résultats montrent la très bonne biocompatibilité des matériaux DNS avec les cellules HeLa. Cependant, la chimie de surface, la forme, la taille ou la nature des particules ne semble pas avoir d'effet significatif sur cette lignée cellulaire. Celle-ci se montre très robuste vis-à-vis de tous les matériaux utilisés.

4.3.2.2. Lignée cellulaire humaine cancéreuse de glioblastome : U-87 MG

Les effets cytotoxiques des matériaux sont observés avec la lignée tumorale U-87 MG (Figure 4.13). Aucune toxicité significative des DNS n'est observée jusqu'à une concentration de 10 $\mu\text{g/mL}$. A partir de 20 $\mu\text{g/mL}$, la viabilité diminue mais reste très élevée (supérieure à 85 %) après 48 h d'incubation. Pour les nanodiamants de détonation (ND-COOH et ND-NH₂), la viabilité est inférieure à 85 % dès 10 $\mu\text{g/mL}$. Ceci peut être dû à l'effet nano des particules de diamant. En effet, un simple calcul montre un facteur 100 entre les surfaces développées par unité de masse de ces deux types de particules. Or, il a déjà été mis en évidence le rôle de la surface développée sur la toxicité des nanocarbones [26]. Les TiO₂ NP ne présentent une toxicité qu'à partir de 20 $\mu\text{g/mL}$ qui est moins élevée que celles des ND-COOH et des ND-NH₂ et du même ordre de grandeur que les DNS.

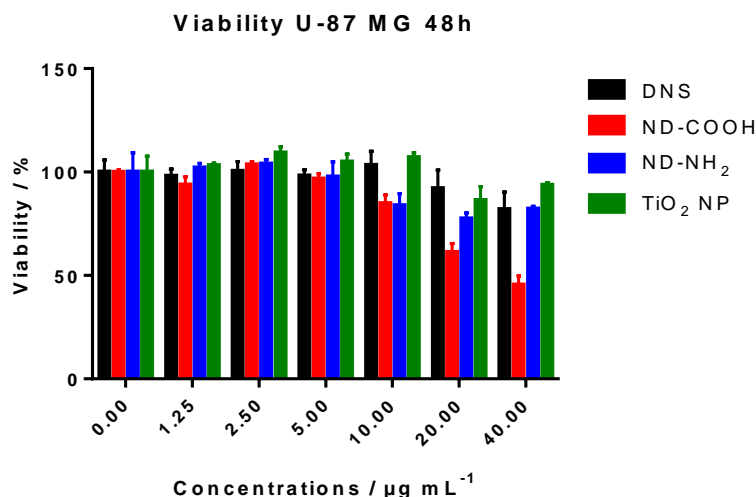


Figure 4.13 : Comparaison de la viabilité cellulaire relative des cellules U-87 MG après une incubation de 48h avec des particules DNS (noir), ND-COOH (rouge), ND-NH₂ (bleu) et des TiO₂ NP (vert) à différentes concentrations.

En résumé, les premiers résultats de viabilité cellulaire réalisés sur la lignée HeLa sont encourageants. Les DNS ne montrent pas de toxicité significative après 48h en fonction de la concentration. Cependant, la viabilité cellulaire sur la lignée U-87, plus sensible, montre des signes modérés de cytotoxicité. Une perte de 20 % des cellules est constatée à forte concentration de DNS, ce qui reste à relativiser au regard de la toxicité des nanodiamants (jusqu'à 50% de perte de viabilité à forte concentration). Afin de comprendre d'où peut provenir cette mortalité cellulaire, des mesures des espèces réactives de l'oxygène (ROS) ont été entreprises. En effet, la génération de ROS est un des facteurs du stress oxydant pouvant créer des phénomènes irréversibles dans les cellules ^[34].

4.3.3. Étude des espèces réactives de l'oxygène dans les cellules

Les ROS sont des espèces chimiques oxygénées comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'anion superoxyde (O₂⁻) ou encore le radical hydroxyle (HO•). La présence de ces espèces en grande quantité provoque des dommages cellulaires qu'on appelle le stress oxydant. Ce stress peut être une cause de la toxicité des matériaux ^[34]. Dans cette sous partie, nous étudierons la génération de ROS par deux sondes dans les cellules HeLa et U-87 MG, le DCFH-DA (2,7-dichlorodihydrofluorescein diacetate) et le Mito-Sox. La première sonde permet de déterminer la production générale de ROS et d'estimer le stress oxydant et la deuxième est plus spécifique à l'anion superoxyde.

4.3.3.1. La sonde DCFH-DA

La DCFH-DA est la sonde la plus utilisée pour mesurer la génération intracellulaire de ROS. Elle permet de surveiller les changements d'oxydo-réduction dans les cellules en réponse à une activation intra ou extracellulaire avec un stimulus oxydant. La molécule DCFH-DA est non fluorescente et a tendance à pénétrer dans la membrane cellulaire ^[35]. Une fois dans la cellule, par

un processus chimique (désacétylation intracellulaire par les estérases), la molécule est modifiée en DCFH. Suivant l'oxydation dans les cellules par les ROS, la molécule devient du DCF. Cette molécule est fluorescente ($\sim 520 \text{ nm}^{[36]}$) et permet ainsi de quantifier la production de ROS, notamment celle de H_2O_2 .

La génération de ROS a été étudiée pour la lignée cellulaire HeLa, 24 h après exposition aux différentes particules (DNS, ND-COOH, ND-NH₂, TiO₂ NP) pour trois concentrations (Figure 4.14). La fluorescence augmente avec la concentration quel que soit le matériau utilisé. Cependant, l'augmentation de la fluorescence en présence des DNS est bien plus élevée que pour les autres matériaux, elle atteint presque 1500 % en intensité à 40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. On peut souligner que les DNS génèrent donc ici plus de ROS que les TiO₂, pourtant utilisés comme référence de génération de ROS. A l'inverse, les nanodiamants, et particulièrement les particules oxydées, n'induisent presque aucun stress oxydant à la cellule.

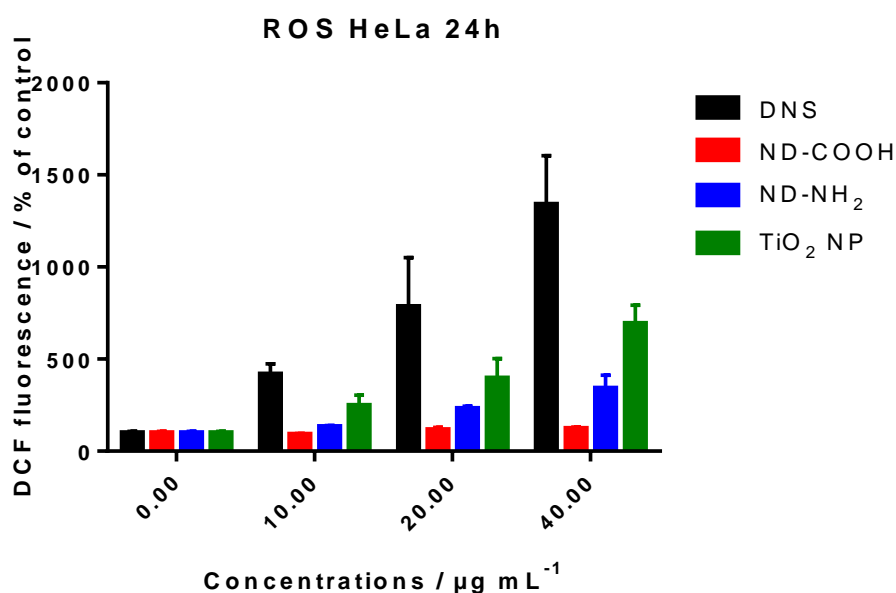


Figure 4.14 : Mesures par la sonde DCFH-DA de la génération de ROS dans des cellules HeLa, 24 h après incubation avec les DNS, les ND-COOH, les ND-NH₂ et les TiO₂ NP pour trois concentrations (10, 20 et 40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$).

Des mesures similaires ont été réalisées pour la lignée cellulaire U-87 MG (Figure 4.15). La production de ROS est toujours bien plus élevée pour les DNS comparées aux autres particules avec un maximum de 500 % à 40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Les nanodiamants sont à nouveau peu enclin à générer des ROS dans la cellule, notamment par rapport au TiO₂ significativement plus important.

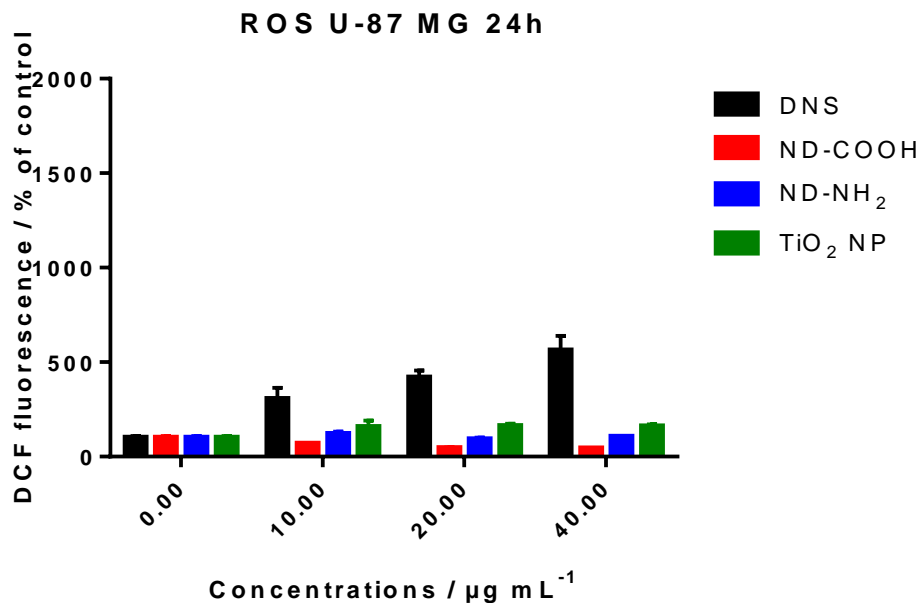


Figure 4.15: Mesures par la sonde DCFH-DA de la génération de ROS dans des cellules U-87 MG 24 h après incubation avec les DNS, les ND-COOH, les ND-NH₂ et les TiO₂ NP pour trois concentrations (10, 20 et 40 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Ces résultats montrent que les DNS peuvent générer du stress oxydant par production de ROS, et dans des proportions très élevées si l'on compare aux autres matériaux testés ici. La surface des DNS ayant été oxydée comme la surface des nanodiamants dit « COOH », il ne semble pas que la terminaison de surface soit à l'origine de ce phénomène. Cependant, il faut également tenir compte du caractère nanocristallin du diamant constituant les sphères, comprenant un rapport important de carbone non-diamant dans les joints de grain. La taille des particules peut évidemment également influencer sur la génération de ROS, au travers de différents mécanismes d'internalisation.

4.3.3.2. La sonde Mito-SOX

Afin de compléter cette étude sur le ROS généré dans les cellules par la présence des DNS, une autre sonde a été utilisée. La sonde Mito-SOX est une sonde largement utilisée pour détecter la présence de l'anion superoxyde O_2^- qui cible particulièrement les mitochondries dans les cellules [37]. En effet, cette sonde est le triphénylphosphonium qui porte un groupement cationique. Cette sonde chargée positivement s'accumule dans les mitochondries et réagit en présence d' O_2^- , cette réaction favorise sa fluorescence dans le rouge ($\sim 580 \text{ nm}$)^[37].

La génération d' O_2^- a été étudiée sur les deux lignées HeLa et U-87 MG 24h après incubation avec les particules à trois concentrations (Figure 4.16 et Figure 4.17, respectivement).

Concernant l'étude de la lignée HeLa, la génération d' O_2^- des DNS n'évolue pas en fonction de la concentration. Le taux de fluorescence est le même que celui du témoin (100% fluorescence). Pour les autres types de particules (ND-COOH, ND-NH₂ et TiO₂ NP), la fluorescence mesurée

est légèrement plus élevée avec la concentration des particules. Ces résultats montrent que les DNS génèrent très peu de ROS de type O_2^- dans cette lignée cellulaire.

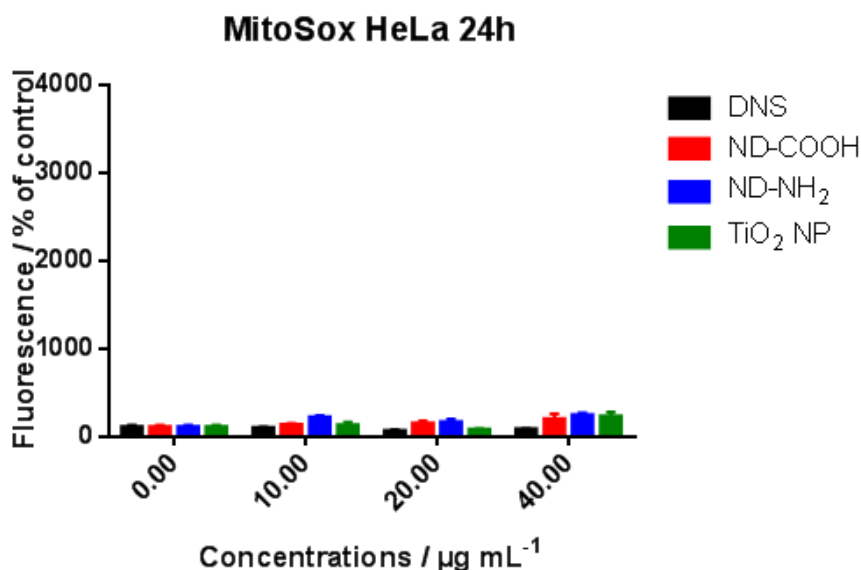


Figure 4.16: Mesures par la sonde Mito-Sox de la génération d' O_2^- dans des cellules HeLa, 24 h après incubation avec les DNS, les ND-COOH, les ND-NH₂, les TiO₂ NP pour trois concentrations (10, 20 et 40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$).

La fluorescence des Mito-sox a également été mesurée pour la lignée cellulaire U-87 MG (Figure 4.15). Toutes les lignées U-87 MG exposées aux particules génèrent des espèces O_2^- . L'intensité de la fluorescence est bien plus importante que celle mesurée pour la lignée HeLa, comprise entre 1000 % et 2500 % par rapport à la référence. Cependant, les DNS sont les particules qui génèrent le moins d'espèces O_2^- (fluorescence mesurée comprise entre 1000 et 1500%).

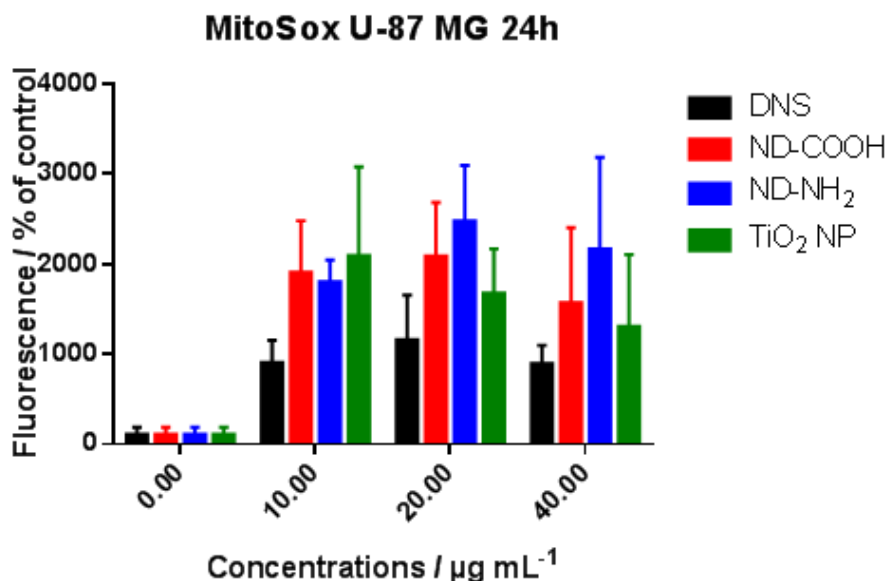


Figure 4.17 : Mesures par la sonde Mito-Sox de la génération d' O_2^- dans des cellules U-87 MG, 24 h après incubation avec les DNS, les ND-COOH, les ND-NH₂ et les TiO₂ NP pour trois concentrations (10, 20 et 40 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

4.3.4. Bilan et discussion

Les mesures de viabilité cellulaire ont montré que les sphères de diamant (DNS) ont une cytotoxicité négligeable pour la lignée HeLa et faible pour la lignée U-87 MG (Figure 4.12 et Figure 4.13). En comparant les deux types de nanodiamants, l'étude montre une plus forte cytotoxicité, particulièrement sur la lignée U-87 MG. En parallèle, l'étude des espèces réactives de l'oxygène (ROS) générées *in vitro* dans les deux lignées cellulaires démontre que la présence des sphères de diamant peut induire un fort stress oxydant (Figures 4.14, 4.15 et 4.17) dans des proportions bien plus élevées qu'en présence de nanodiamants ou de TiO₂.

Un premier point à souligner concerne la viabilité des cellules en présence des DNS, malgré un très important stress oxydant généré. Cette absence de cyto-toxicité est un résultat très important pour le développement des sphères diamant dans le domaine biomédical. Cependant, la production de ROS en présence des sphères semble particulièrement significative par rapport à l'impact des autres particules, pourtant de taille nanométrique. Ce point n'a aujourd'hui pas d'explication, mis à part une hypothèse sur la présence de carbone sp^2 dans les joints de grain comme expliqué plus haut. Il est évident qu'une étude plus poussée est nécessaire ici pour mieux comprendre ce phénomène et voir les limitations (ou atouts) que cela induit pour leur développement.

Le deuxième point marquant ici concerne la différence de comportement entre les DNS et les nanodiamants (oxydés ou aminés). Il apparaît clairement que l'impact biologique de ces

sphères de diamant de taille micrométrique ne peut être comparé directement au comportement des nanodiamants. Les sphères ne se comportent pas comme un assemblage sphérique de nanoparticules, malgré la taille des cristallites proches de celles d'un nanodiamant. La présence de joints de grain, la taille, la monodispersité et la forme sphérique modifie la réactivité du diamant dans un environnement biologique, même à chimie de surface comparable (oxydée).

4.4. Un revêtement diamant sur des nanocomposites magnétiques ?

Dans le Chapitre 3, la synthèse de cœur-coquilles en diamant constitués de cœurs de silice revêtus de diamant nanocristallin en utilisant un protocole original a été mise au point. L'objectif était de proposer un nouveau type de particules de diamant, de forme sphérique et monodisperse, pouvant être mis en suspension, gardant ou non le cœur de silice.

Afin d'étendre les propriétés de ces particules, nous proposons ici d'appliquer cette technique de synthèse à des particules de silice possédant un cœur magnétique. L'enjeu est d'ajouter une fonctionnalité supplémentaire aux cœur-coquilles en diamant. Ces nanocomposites de diamant à cœurs magnétiques pourraient être utilisés dans le domaine de la biologie, compte-tenu de la faible cytotoxicité observée pour le revêtement diamant nanocristallin (voir partie 4.3). Par exemple, il pourrait être envisagé que ces nanocomposites soient fonctionnalisés par une molécule biologique pour réaliser par exemple de la délivrance de médicaments, en envisageant de conduire le nanocomposite greffé magnétiquement. Dans le domaine de l'environnement, de tels nanocomposites de diamant à cœurs magnétiques pourraient jouer le rôle d'électrodes pour adsorber spécifiquement des molécules polluantes dans les eaux par une fonctionnalisation adaptée. Le cœur magnétique permettrait ensuite de collecter ces nanocomposites pour analyser les molécules piégées.

Si le transfert de la technique de synthèse des cœur-coquilles entre une particule de silice « classique » et une particule de silice « magnétique » paraît assez facile de prime abord, nous verrons que de nombreuses difficultés apparaissent. Notamment en ce qui concerne les gammes de taille disponibles, l'homogénéité des particules magnétiques, l'homogénéité de croissance sur ces objets.

Ces expériences seront menées à partir de nanoparticules d'oxyde de fer revêtues de silice produites par Emilie Secret et Jean-Michel Siaugue du laboratoire Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (Phenix, UPMC).

4.4.1. Caractérisations et ensemencement de nanocomposites de maghémite par des nanodiamants

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques dont les plus utilisés sont : la magnétite (Fe_3O_4), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Cette dernière est utilisée comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique [38] ou en délivrance de médicaments [39], en catalyse [40] ou encore pour la récupération d'ions [41]. Dans notre étude, des particules de maghémite de taille nanométrique ont été utilisées pour réaliser des nanocomposites. Dans cette gamme de taille, les particules ont des propriétés superparamagnétiques [42]. Un matériau ayant une propriété superparamagnétique est un matériau ferrimagnétique ou ferromagnétique dont la taille est identique à celle d'un monodomaine magnétique (~ 20 nm). Généralement, ce sont les nanomatériaux qui possèdent cet avantage. Dans notre cas, les maghémites sont ferrimagnétiques, c'est-à-dire que les spins de chaque sous réseaux (deux réseaux) sont alignés de manière anti-parallèle et que leur moment ne sont pas égaux. Les maghémites superparamagnétiques dont le diamètre est inférieur à 20 nm peuvent être appelés monodomaine ou nano-aimants

Des études ont montré que les nanocomposites contenant des nanoparticules magnétiques dispersées dans une matrice de polymère pouvaient être intéressants à cause de l'effet de taille ou de la fonctionnalisation des nanoparticules et des propriétés de la matrice [43,44]. Notamment, l'utilisation de polymères biocompatibles comme matrice pour l'encapsulation de médicaments sous forme de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées est très utilisé dans le domaine médical. Toutefois, l'inconvénient majeur de certains polymères est leur stabilité thermique limitée favorisant leur dégradation rapide (voir Chapitre 1). C'est pourquoi nous avons opté pour une matrice de silice, nous permettant également de nous rapprocher du modèle déjà utilisé pour les cœur-coquilles de diamant.

Il existe différentes techniques pour synthétiser des nanocomposites à base de maghémite dispersée dans une matrice de silice : par chauffage d'un mélange d'alcoxydes de silicium et de nitrate [45], par activation mécanique ou par sol-gel [46]. Dans notre cas, les nanocomposites ont été synthétisés par sol-gel, celle-ci a été effectuée par Emilie Secret dont le descriptif se trouve en Annexe B. Cependant, du fait des méthodes utilisées pour synthétiser ces particules magnétiques enrobées de silice, il n'a pas été possible à l'équipe du laboratoire PHENIX de nous fournir des particules de diamètre 1 micromètre sur lequel nous avons paramétré notre technique de synthèse. Par la suite, nous verrons que les particules magnétiques fournies ont un diamètre compris entre 100 et 200 nm, ce qui modifie particulièrement les étapes d'ensemencement, de croissance, etc.

4.4.1.1. Caractérisations initiales des nanocomposites

Les échantillons reçus ont été caractérisés par MET et par MEB (Figure 4.18 et Figure 4.19, respectivement).

La caractérisation au MET permet de contrôler la localisation des nanoparticules de maghémite dans la matrice de silice grâce à la différence de contraste liée au numéro atomique Z . En effet, on constate des zones plus sombres correspondant à la maghémite qui possède un Z ($Z_{\text{Fe}} = 26$) plus important que la silice ($Z_{\text{Si}}=14$) (Figure 4.18). Il est donc possible d'estimer le

diamètre des nanoparticules de maghémite à environ ~ 10 nm. On remarque que plusieurs nanoparticules de maghémite sont enrobées par la silice pour former des particules de diamètre moyen entre 100 et 200 nm.

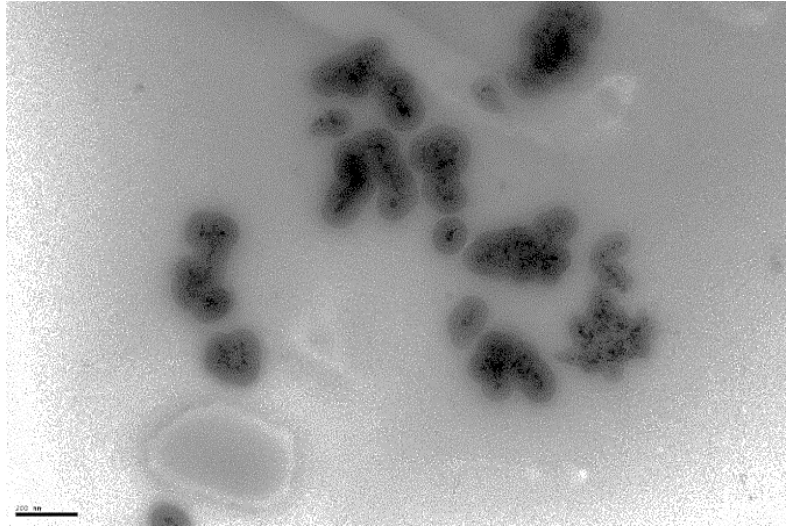


Figure 4.18 : Image MET de nanoparticules de maghémite enrobées d'une coquille de silice. L'échelle représente 200 nm.

A partir de l'image MEB des nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice (Figure 4.19), on constate que les particules ont une forme relativement sphérique et monodisperse ayant des tailles comprises entre 100 et 200 nm environ. De plus, il semblerait que l'on remarque la présence de maghémite à la surface de la silice dont quelqu'un sont marqué par des flèches. Sur les clichés pris au MEB, les particules sont regroupées en agrégats. Cependant, il est difficile de dire si ces derniers étaient déjà formés en solution, ou s'ils se sont formés lors du séchage des particules sur le substrat.

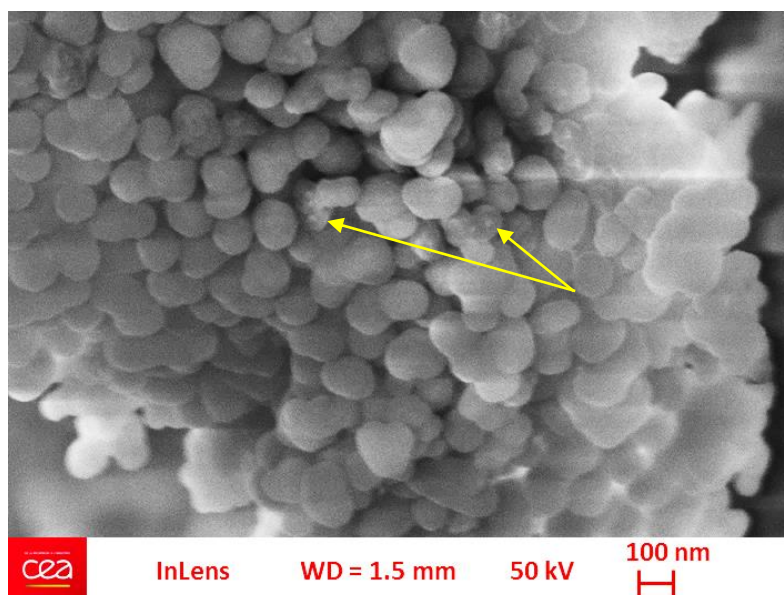


Figure 4.19 : Image MEB de nanoparticules de maghémite enrobées d'une coquille de silice.

Des mesures de DLS (Figure 4.20) ont également été réalisées sur les suspensions. Nous observons 3 pics, le principal est observé aux alentours de 800 nm, les deux autres situés respectivement à 250 et 120 nm. Le premier pic correspond à la présence d'agrégats dans la suspension. Cependant, les deux autres pics sont concordants avec les diamètres de particules observés par MET ou MEB. Nous avons donc une suspension polydisperse, avec des particules de taille primaire dispersées et la présence d'agrégats. Cette agglomération pourrait être due à la faible charge électrique de surface des particules dans l'eau. En effet, le potentiel Zeta est de -15 mV. Cette valeur est trop faible pour assurer la stabilité colloïdale (le PZ doit être supérieur à 30 mV en valeur absolue afin d'obtenir une bonne stabilisation colloïdale des particules ^[47,48]).

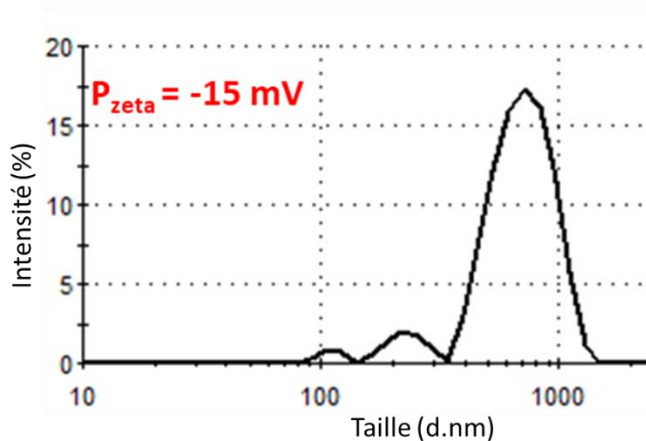


Figure 4.20: Distribution des diamètres hydrodynamiques des nanocomposites mesurée dans l'eau (concentration $0,1$ mg/ml), pH ~ 7 .

4.4.1.2. Ensemencement des nanocomposites par des nanoparticules de diamant

L'ensemencement est une étape clé pour garantir une densité de nanodiamants élevée permettant d'obtenir un revêtement homogène et couvrant après la croissance CVD (Chapitre 3, paragraphe 3.2). En utilisant la même approche que précédemment, nous avons calculé de façon approximative le rapport nanodiamants/silice nécessaire à l'obtention d'une monocouche de densité proche de 10^{12} part/cm² théoriquement. Ce rapport est ici de 7% entre la concentration de nanodiamants et la concentration de silice magnétique dans le mélange final (contre 1,4% dans le cas de l'ensemencement des billes de 1 μ m de diamètre).

L'imagerie MEB (Figure 4.21a) a permis de confirmer que les NDs sont greffés à la surface de la silice, mais de façon assez inhomogène. Cet ensemencement non homogène des NDs est probablement dû à la faible charge de surface des silices magnétiques (PZ = -15 mV).

Afin de modifier le PZ des silices magnétiques, une oxydation de leur surface a été réalisée. Ceux-ci ont été séchés puis exposés à une irradiation UV ($\lambda=172$ nm) et ozone (300 mbar) pendant 2 h. L'énergie fournie par les photons UV permet de rompre les liaisons organiques à la surface. L'ozone est utilisé comme agent réactif pour former des groupements hydroxyles (silanols)^[49]. Ce prétraitement a permis d'obtenir un PZ plus important de - 32 mV. Les répulsions électrostatiques étant plus importantes, la stabilité colloïdale des nanocomposites à base de maghémite en milieu aqueux est alors meilleure. Les interactions électrostatiques plus fortes avec les nanodiamants chargés positivement conduisent à une répartition plus homogène à la surface des nanocomposites après l'étape d'ensemencement (Figure 4.21b).

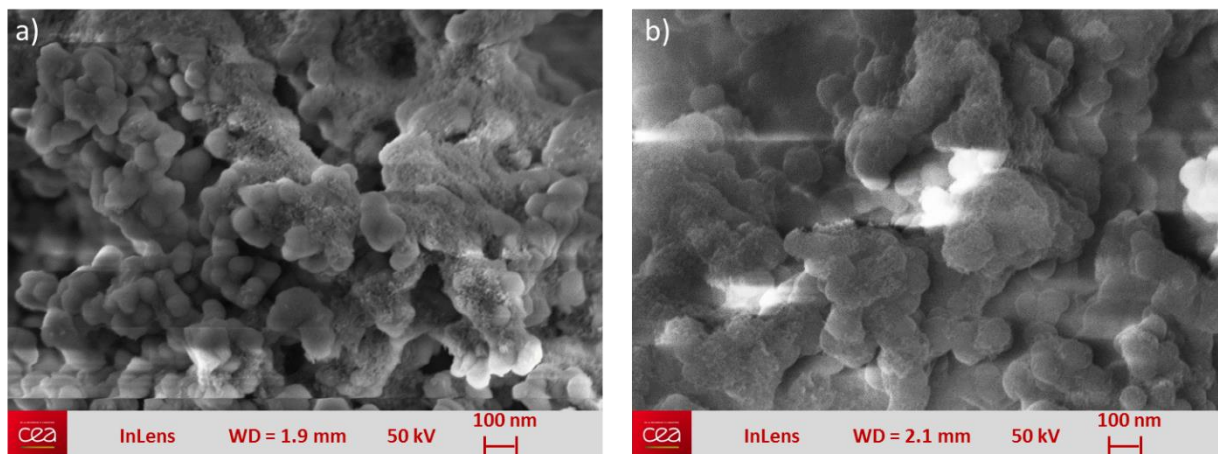


Figure 4.21: Images MEB des nanocomposites ensemencés de nanodiamants par greffage électrostatique a) sans traitement et b) avec un prétraitement UV/ozone (300 mbar) pendant 2h.

4.4.2. Croissance de films de diamant nanocristallin sur les nanocomposites

La croissance CVD a été réalisée à partir des nanoparticules de silice magnétiques ensemencées, dans les conditions permettant la formation du diamant nanocristallin sur les billes de silice de 1 μ m (voir Chapitre 3). La durée de synthèse a été raccourcie afin de limiter

l'agglomération des particules. Les conditions de croissance utilisées sont les suivantes : puissance micro-onde de 180 W, flux de 10 sccm, pression de 12.5 mbar, 2 % CH₄ dans H₂ pendant 10 min.

Les images MEB (Figure 4.22) montrent la morphologie des films obtenus après croissance sur les nanocomposites préalablement ensemencés et prétraités à l'UV/ozone.

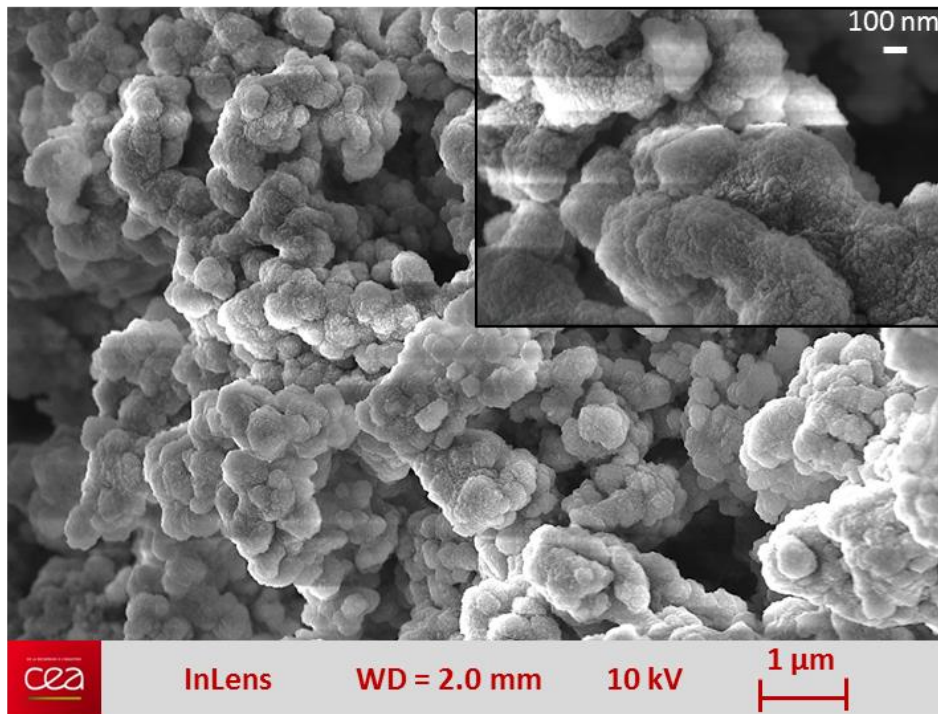


Figure 4.22 : Image MEB des nanocomposites obtenus après une croissance CVD (puissance micro-ondes 180 W, flux 10 sccm, pression 12.5 mbar, 2 % CH₄ dans H₂, t= 10 min).

La morphologie du film est constituée de cristaux ayant un diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La croissance du revêtement semble assez conforme à la forme de la particule « cœur ». Cependant, il est évident qu'à l'issue de la croissance, la poudre récupérée est constituée d'agrégats de silice magnétique revêtus d'un matériau nanocristallin. Il est ici difficile d'être sûr que ces agrégats existaient avant la croissance, mais au vu des images très similaires obtenues sur les particules ensemencées, on peut émettre l'hypothèse. Cependant, on ne peut pas complètement exclure la possibilité d'une agrégation intervenant au moment du plasma également.

Ce revêtement a été caractérisé en Raman UV (325 nm) par Michel Mermoux au LEPMI. La présence du pic du premier ordre du diamant est observée à 1332 cm⁻¹ même si le spectre est très bruité. Ceci peut être attribué au faible rapport diamant/silice sur les échantillons. De plus, ce spectre présente les bandes G et D à ~1580 cm⁻¹ et à ~1350 cm⁻¹, respectivement, correspondant au carbone désordonné et à un carbone amorphe ou graphitique (sp²).

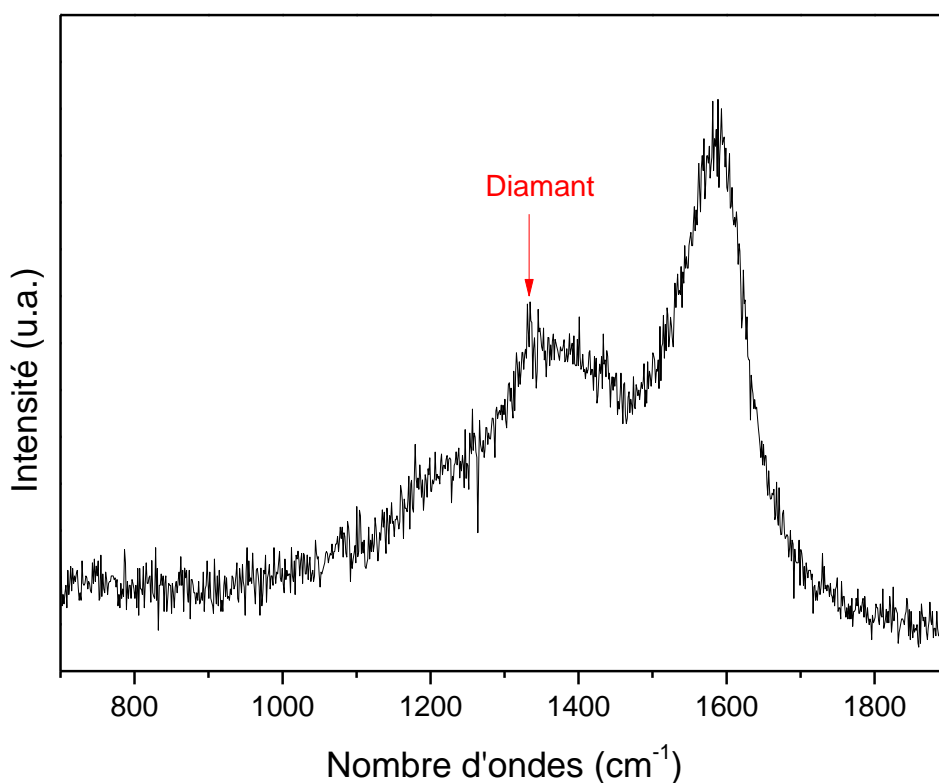


Figure 4.23: Spectre Raman des nanocomposites obtenus après une croissance CVD enregistré à une longueur d'onde de 325 nm. Paramètres de croissance : puissance micro-ondes 180 W, flux 10 sccm, pression 12.5 mbar, 2 % CH₄ dans H₂, t= 10 min.

Les images MEB mettent aussi en évidence la présence de nanotubes indiqués par les flèches en rouge (Figure 4.24a). La caractérisation Raman est réalisée à une longueur d'onde de 514 nm (Figure 4.24b). Une revue complète des différents pics Raman des NTC est résumé par Dresselhaus *et al* ^[50]. La Figure 4.24b montre une signature avec trois modes de vibrations principales et caractéristiques des nanotubes de carbone (NTC) :

- Le mode ordre de respiration radial (radial breathing mode, RBM) situé à des basses fréquences entre 100 et 300 cm⁻¹. Les pics sont propres au NTC et permettent de renseigner sur leur diamètre.
- La bande D de défauts située à ~ 1340 cm⁻¹, est liée au désordre, à la présence de défauts et de résidus graphitiques dans l'échantillon ou à la présence de contamination (carbone amorphe, etc). Cette bande peut également exister pour le graphite ayant une mauvaise cristallinité et est absente pour les NTC purifiés.
- La bande G située à ~ 1590 cm⁻¹. Cette bande est très intense et correspond aux vibrations des atomes de carbone dans un plan de graphène. Sa forme est caractéristique des NTC car elle est composée de plusieurs composantes, dont la principale correspond à la bande du graphène.

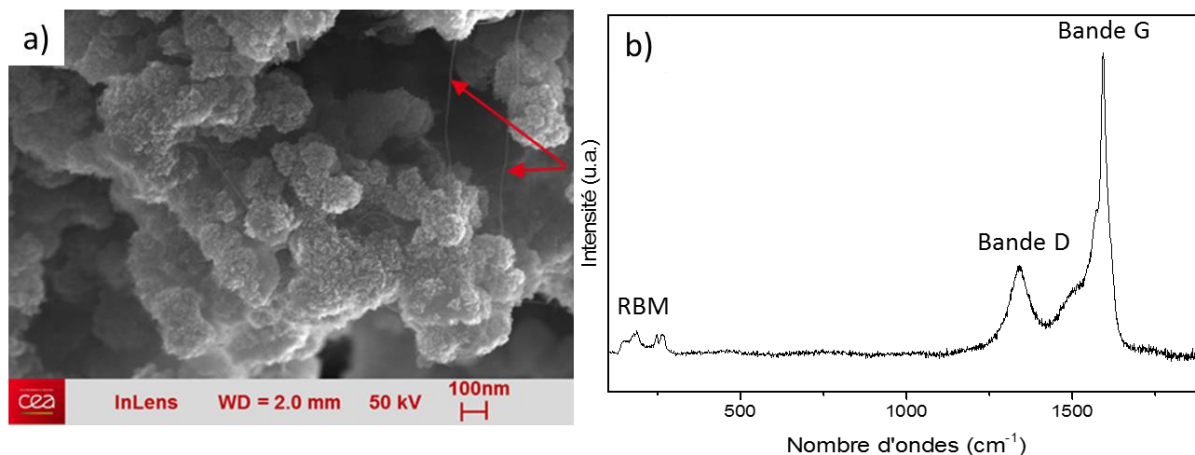


Figure 4.24: a) image MEB des nanocomposites obtenus après une croissance de diamant (conditions : 180 W, 10 sccm de flux, 12.5 mbar, 2 % CH₄ dans H₂, t= 10 min) et b) spectre Raman des NTC mesuré à 514 nm.

Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, la présence en surface d'atomes de fer provenant des cœurs de maghémite ou du citrate de fer mal rincés (voir Annexe B) qui favorisent la croissance de nanotubes de carbone. En effet, les propriétés catalytiques du fer ou des métaux de transition comme le cobalt et le nickel sont utilisés pour synthétiser par voie CVD des NTC à partir de nanoparticules métalliques ^[51].

4.4.3. Discussion et perspectives d'applications

Cette première étude démontre qu'il est possible de faire croître un film de diamant nanocristallin sur des nanocomposites combinant des nanoparticules magnétiques et une matrice de silice en utilisant le protocole mis au point sur les billes de silice. Si les cœurs magnétiques sont isolés de la surface des particules de silice, l'utilisation de ces particules silice/maghémite ne semble pas affecter la qualité du diamant nanocristallin formé. Une étude en HRTEM permettrait de comparer finement la microstructure avec celle des films nanocristallins élaborés à partir des billes de silice (Chapitre 3, paragraphe 3.3). En revanche, la présence d'atomes de fer en surface des nanocomposites favorise localement la formation de nanotubes de carbone lors de la croissance CVD comme le montre l'analyse MEB.

L'objectif initial était d'ajouter une fonction supplémentaire aux sphères de diamant avec la présence d'un cœur magnétique. Après la croissance CVD, la propriété magnétique du cœur est conservée comme le montre la Figure 4.25. Les nanocomposites recouverts de diamant possèdent toujours leur propriété d'aimantation. La température de Curie de la maghémite peut atteindre 622 °C ^[52]. Ceci montrerait que la silice protège la maghémite enrobée dans nos conditions du plasma.



Figure 4.25 : Photo avant (gauche) et après (droite) la mise en contact avec les nanocomposites magnétiques en diamant nanocristallin avec un aimant.

Dans l'optique de la synthèse de cœur-coquilles diamant/silice/maghémitte dispersables en suspension colloïdale, il serait pertinent d'utiliser des nanocomposites moins agrégés, par exemple des particules de 1 μm de diamètre. Un deuxième enjeu concerne l'encapsulation complète des particules magnétiques par la matrice de silice.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés de photo-catalyse et de viabilité cellulaire de sphères creuses ont été évaluées. De plus, le protocole mis au point sur les billes de silice a été étendu à des nanocomposites silice/maghémitte à cœur magnétique.

- Des sphères creuses hybrides $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ fonctionnalisées par un complexe de ruthénium ont été utilisées comme photo-catalyseurs pour convertir le CO_2 dans le contexte du projet européen DIACAT. Les résultats obtenus avec ces sphères sont encourageants. Il serait très intéressant de répéter ces mesures avec des sphères creuses de diamant nanocristallin synthétisées avec 2 % de méthane (voir Chapitre 3). En effet, la qualité cristalline du diamant joue un rôle primordial dans la production d'électrons pour la conversion du CO_2 .

- Une étude *in vitro* de la cytotoxicité a été menée sur les sphères creuses de diamant nanocristallin synthétisées à 2% de méthane. Pour cela, deux lignées de cellules tumorales (HeLa et U-87 MG) ont été exposées à ces sphères et à d'autres nanoparticules. Les sphères creuses induisent une toxicité faible, plus faible que des nanodiamants dont la chimie superficielle est proche. Ce résultat est donc très positif pour poursuivre des développements en biologie avec ces objets. En parallèle, des mesures de stress oxydant ont été réalisées. De façon surprenante, les sphères de diamant ont mis en évidence une génération de ROS très importante dans les cellules, bien plus forte que les nanodiamants ou les particules de TiO_2 . Ce point est d'autant plus surprenant que la toxicité reste très limitée. Ce point serait à étudier plus avant.

Ces résultats offrent des perspectives très intéressantes pour l'utilisation de sphères creuses de diamant nanocristallin dans le domaine biomédical : par exemple, pour la délivrance de médicament localisée après un greffage par des molécules spécifiques.

- La dernière étude visait à apporter une propriété additionnelle aux sphères de diamant en utilisant un nanocomposite magnétique de silice/maghémitite. Le transfert du procédé développé sur les billes de silice aux cœurs magnétiques dispersées dans une matrice de silice a été réalisé. Après la croissance CVD du diamant nanocristallin, l'aimantation est toujours présente et le cœur conserve ses propriétés magnétiques. Pour la prochaine étape, des nanocomposites de 1 μm présentant moins d'agrégation seront utilisés afin de synthétiser des cœur-coquilles avec une meilleure monodispersité et dispersables en suspension colloïdale. De tels matériaux pourront être utilisés pour la délivrance de médicaments avec un contrôle magnétique de leur position ou pour collecter des ions ou des molécules.

Un autre champ d'application n'a pas été développé dans ce manuscrit, malgré plusieurs séries d'expériences menées au cours de cette thèse. Il s'agit du domaine de l'optique. Grâce aux propriétés d'auto-assemblage de ces cœur-coquilles de diamant, l'idée de construire des cristaux photoniques 2D est venue. Des tentatives de dépôt en monocouches organisées de ces particules est en cours au C2N par l'équipe de Xavier Checoury, mais n'a pas pour le moment donné de résultats. Par ailleurs, l'analyse de la photoluminescence des coquilles de diamant épaisses avait également révélé la présence de centres colorés NV (Chapitre 3 partie 3.4.4). Des contacts ont alors été pris à l'ENS ULM avec Gabriel Hetet dont l'équipe s'est montrée intéressée pour réaliser la lévitation de sphères de diamant contenant des centres NV.

Références :

- [1] H. Hamers, D. Zhu, G. M. Nathanson, L. Zhang, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 9904.
- [2] K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 871.
- [3] Y. Liu, S. Chen, X. Quan, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11631.
- [4] N. Spataru, K. Tokuhiko, C. Terashima, T. N. Rao, A. Fujishima, *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, *33*, 1205.
- [5] P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 956.
- [6] M. S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 201.
- [7] R. Hamers, J. N. Bandy, L. Zhang, D. Zhu, *Faraday Discuss.* **2014**.
- [8] R. J. Hamers, D. Zhu, L. Zhang, R. E. Ruther, *Nature Materials* **2013**, *12*, 836.
- [9] J. R. Christianson, D. Zhu, R. J. Hamers, J. R. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 195.
- [10] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85.
- [11] K. Kalyanasundaram, *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, *46*, 159.
- [12] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5322.
- [13] C. Agnès, J.-C. Arnault, F. Omnès, B. Jousset, M. Billon, G. Bidan, P. Mailley, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 11647.
- [14] A. Krueger, D. Lang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 890.
- [15] A. Barras, J. Lyskawa, S. Szunerits, P. Woisel, R. Boukherroub, *Langmuir* **2011**, *27*, 12451.
- [16] S. Q. Lud, M. Steenackers, R. Jordan, P. Bruno, D. M. Gruen, P. Feulner, J. A. Garrido, M. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16884.
- [17] C. Mangeney, Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J.-P. Boudou, J. Pinson, M. M. Chehimi, *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 1881.
- [18] C. Klein, C. S. Hurlbut, J. D. Dana, *Manual of Mineralogy*, Wiley, **1993**.
- [19] N. S. Romero Cuellar, K. Wiesner-Fleischer, O. Hinrichsen, M. Fleischer, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 3591.
- [20] L. Zhang, R. J. Hamers, *Diamond and Related Materials* **2017**, *78*, 24.
- [21] M. Amaral, A. G. Dias, P. S. Gomes, M. A. Lopes, R. F. Silva, J. D. Santos, M. H. Fernandes, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2008**, *87A*, 91.
- [22] A. Thalhammer, R. J. Edgington, L. A. Cingolani, R. Schoepfer, R. B. Jackman, *Biomaterials* **2010**, *31*, 2097.
- [23] D. J. Garrett, A. L. Saunders, C. McGowan, J. Specks, K. Ganesan, H. Meffin, R. A. Williams, D. A. X. Nayagam, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2016**, *104*, 19.
- [24] H. Moche, V. Paget, D. Chevalier, E. Lorge, N. Claude, H. A. Girard, J. C. Arnault, S. Chevillard, F. Nessler, *Journal of Applied Toxicology* **2017**, *37*, 954.

- [25] X. Zhang, W. Hu, J. Li, L. Tao, Y. Wei, *Toxicology Research* **2012**, *1*, 62.
- [26] A. Mottier, F. Mouchet, C. Laplanche, S. Cadarsi, L. Lagier, J.-C. Arnault, H. A. Girard, V. León, E. Vázquez, C. Sarrieu, É. Pinelli, L. Gauthier, E. Flahaut, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3514.
- [27] A. Bendali, L. Rousseau, G. Lissorgues, E. Scorsone, M. Djilas, J. Dégardin, E. Dubus, S. Fouquet, R. Benosman, P. Bergonzo, J.-A. Sahel, S. Picaud, *Biomaterials* **2015**, *67*, 73.
- [28] T. Petit, Modifications de Surface Des Nanodiamants: Compréhension Des Mécanismes d'échanges Électroniques et Mise En Évidence d'un Effet Thérapeutique, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, **2013**.
- [29] H.-D. Wang, C. H. Niu, Q. Yang, I. Badea, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 145703.
- [30] T. Petit, H. A. Girard, A. Trouvé, I. Batonneau-Gener, P. Bergonzo, J.-C. Arnault, *Nanoscale* **2013**, *5*, 8958.
- [31] "Nanodiamond ITC," can be found under <http://www.itc-inc.org/functionalized.html>, -.
- [32] S. Hussain, S. Boland, A. Baeza-Squiban, R. Hamel, L. C. J. Thomassen, J. A. Martens, M. A. Billon-Galland, J. Fleury-Feith, F. Moisan, J.-C. Paireon, F. Marano, *Toxicology* **2009**, *260*, 142.
- [33] S. Hussain, L. C. Thomassen, I. Ferecatu, M.-C. Borot, K. Andreau, J. A. Martens, J. Fleury, A. Baeza-Squiban, F. Marano, S. Boland, **2010**, 17.
- [34] A. Nel, T. Xia, L. Mädler, N. Li, *Science* **2006**, *311*, 622.
- [35] B. Kalyanaraman, V. Darley-USmar, K. J. A. Davies, P. A. Dennery, H. J. Forman, M. B. Grisham, G. E. Mann, K. Moore, L. J. Roberts, H. Ischiropoulos, *Free Radic Biol Med* **2012**, *52*, 1.
- [36] "H2DCFDA (H2-DCF, DCF) - Thermo Fisher Scientific," can be found under <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/D399>, **n.d.**
- [37] M. E. Kauffman, M. K. Kauffman, K. Traore, H. Zhu, M. A. Trush, Z. Jia, Y. R. Li, *React Oxyg Species (Apex)* **2016**, *2*, 361.
- [38] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, *Progress in Solid State Chemistry* **2006**, *34*, 237.
- [39] I. Rabias, D. Tsitrouli, E. Karakosta, T. Kehagias, G. Diamantopoulos, M. Fardis, D. Stamopoulos, T. G. Maris, P. Falaras, N. Zouridakis, N. Diamantis, G. Panayotou, D. A. Verganelakis, G. I. Drossopoulou, E. C. Tsilibari, G. Papavassiliou, *Biomicrofluidics* **2010**, *4*.
- [40] M.-H. Liao, D.-H. Chen, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2002**, *18*, 81.
- [41] M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1977.
- [42] S.-J. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Shin, J.-C. Kim, J.-D. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *282*, 147.
- [43] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Ménager, R. Schweins, J. Oberdisse, F. Boué, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2533.
- [44] Z. Varga, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Polymer* **2006**, *47*, 227.
- [45] J. M. Xue, Z. H. Zhou, J. Wang, *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *75*, 81.
- [46] T. Georgelin, V. Maurice, B. Malezieux, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, *J Nanopart Res* **2010**, *12*, 675.

- [47] T. M. Riddick, **1968**.
- [48] N. Gibson, O. Shenderova, T. J. M. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, A. Puzyr, K. Purtov, Z. Fitzgerald, D. W. Brenner, *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 620.
- [49] C. L. Mirley, J. T. Koberstein, *Langmuir* **1995**, *11*, 1049.
- [50] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47.
- [51] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2003**, *12*, 205.
- [52] A. S. Teja, P.-Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2009**, *55*, 22.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif principal le développement d'un nouveau matériau diamant particulaire, sphérique et monodisperse. Nous avons développé un procédé de synthèse originale qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Cette méthode MPCVD s'est avérée être simple d'utilisation, facile à mettre en place, reproductible et elle permet d'obtenir des quantités suffisantes de particules à l'échelle du laboratoire. Des cœur-coquilles de diamant nanocristallin sur silice et des sphères creuses de diamant micrométriques ont pu être obtenus. Cette méthode de synthèse a pu être aussi utilisée pour réaliser des cœur-coquilles ou des sphères d'un matériau hybride graphite/diamant. Enfin, en utilisant un cœur de silice englobant des nanoparticules d'oxyde de fer, des objets cœur-coquilles diamant présentant des propriétés magnétiques ont pu être également synthétisés.

Afin de mener à bien ce travail, mon principal objectif a été de rechercher les conditions nécessaires à l'obtention des cœur-coquilles de diamant ou de graphite/diamant. Nous avons utilisé un réacteur MPCVD original et spécifique permettant de réaliser des croissances sur des poudres, qui avait été initialement développé pour réaliser des hydrogénations sur des nanodiamants. Les particules ont été caractérisées et contrôlées finement par HR-TEM et spectroscopie Raman afin de valider la microstructure des revêtements carbonés obtenues sur les billes de silice. Enfin, la DLS a été utilisée pour déterminer le comportement colloïdal en solution de ces objets car l'un de nos objectifs vise à obtenir des particules de diamant nanocristallin sous forme de poudre mais également en suspensions dans l'eau.

Durant ce développement de procédé, certaines étapes ont nécessité une attention toute particulière. Tout d'abord, il a fallu procéder à une optimisation de l'ensemencement en suspension des billes de silice par des nanodiamants. Bien connu sur des substrats plans ou même structurés, l'ensemencement de particules en suspension n'avait pas été à notre connaissance décrit particulièrement dans la littérature. Le rapport de concentration des deux matériaux a été finement optimisé pour obtenir une densité de nanodiamants suffisante pour la croissance d'un film couvrant et fin. Le choix du taux de méthane a ensuite été particulièrement étudié. En couplant des techniques de caractérisation complémentaires notamment la spectroscopie Raman et le HR-TEM, nous avons pu identifier une structure de diamant nanocristallin présentant une taille de grains située entre 20 et 30 nm de diamètre, pour des bas taux de méthane (2%). Le temps de croissance a également été optimisé pour obtenir des particules restant sphériques et monodisperses (10 min). En modifiant la composition du gaz dans le réacteur MPCVD lors des croissances, notamment à 30 % de méthane dans le dihydrogène, les caractérisations Raman et HR-TEM ont révélé un revêtement hydride de carbone sp^2 - sp^3 composé d'une matrice graphitique intégrant les nanodiamants de l'ensemencement initiale.

La mise en suspension de ces objets a également nécessité un développement expérimental particulier. En sortie d'un plasma composé majoritairement d'hydrogène, les cœur-coquilles

diamant ou graphite/diamant ont un comportement hydrophobe dans l'eau. Ceci est lié, à une chimie de surface constituée de liaisons carbone/hydrogène. Une modification de la chimie de surface est nécessaire pour changer ce comportement, un traitement d'oxydation sous UV/ozone a été entrepris permettant de rendre ces objets sphériques et monodisperses stables en suspension colloïdale dans l'eau. En effet, les cœur-coquilles oxydés ont révélé un potentiel Zeta dont la valeur absolue est supérieure à 30 mV favorisant cette stabilité. Des sphères creuses hydrides de diamant nanocristallin ou de graphite/diamant ont ensuite pu être obtenues après une modification de surface et un traitement dissolvant le cœur de silice. Ces sphères sont également stables en solution avec un potentiel Zeta dont la valeur absolue est proche de 30 mV.

A partir de ces nouveaux objets sphériques diamant ou graphite/diamant, nous avons initié une série de collaboration pour valoriser ce travail.

Des sphères creuses hybrides sp^2 - sp^3 ont été fonctionnalisées par un complexe de ruthénium afin de les utiliser comme photocatalyseurs pour convertir le CO_2 . Cette étude a été effectuée dans le cadre du projet Européen nommée DIACAT dans lequel le laboratoire est partenaire. Les caractérisations chimiques ont confirmé la présence de complexes de ruthénium greffés sur les sphères. Des mesures photo-catalytiques ont montré une activité vis-à-vis du CO_2 , qui reste néanmoins limitées. Il serait très intéressant d'exploiter ces mesures avec des sphères creuses de diamant nanocristallin synthétisées avec 2 % de méthane. Chronologiquement, ces mesures ont été menées sur ces matériaux hybrides alors que les sphères de diamant n'avaient pas encore été mises au point. Ce n'est évidemment pas le cas le plus favorable pour exploiter les propriétés photocatalytiques du diamant. En effet, la qualité cristalline du diamant joue un rôle primordial dans la production d'électrons pour la conversion du CO_2 . Ces matériaux hybrides sp^2 - sp^3 pourraient être intéressants dans des applications telles que les supercondensateurs. De plus, leur forme sphérique a permis le dépôt de couches auto-assemblées de type opale pouvant être avantageux pour la réalisation de batteries.

La nanomédecine constitue un autre axe de valorisation de nos nouveaux objets diamant. Des sphères creuses de diamant nanocristallines ont été exposées à des cellules humaines cancéreuses. Cela a permis d'évaluer leur cytotoxicité *in vitro*. Une très faible toxicité a été observée par rapport à d'autres des nanoparticules de diamant et notamment aux particules de diamant dont ayant une chimie superficielle est proche des sphères de diamant. En parallèle, des mesures ont mis en évidence la génération d'un important stress oxydant en présence des sphères diamant. Ces études ont été menées en collaboration avec Sabine Szunerits et d'Alexandre Barras de l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) de l'Université de Lille. Ces résultats préliminaires offrent des perspectives très intéressantes pour l'utilisation de sphères creuses de diamant nanocristallin dans le domaine biomédical : par exemple, pour la délivrance de médicaments localisée après un greffage par des molécules spécifiques, qui pourrait être combiné à un marquage par la fluorescence des centres NV relevée dans les sphères diamant.

Enfin, pour compléter les propriétés de nos cœur-coquilles diamant, nous avons étendu leur développement sur des particules de silice magnétiques d'environ de 200 nm de diamètre. Cette étude visait à apporter une propriété magnétique aux sphères de diamant et par la même occasion

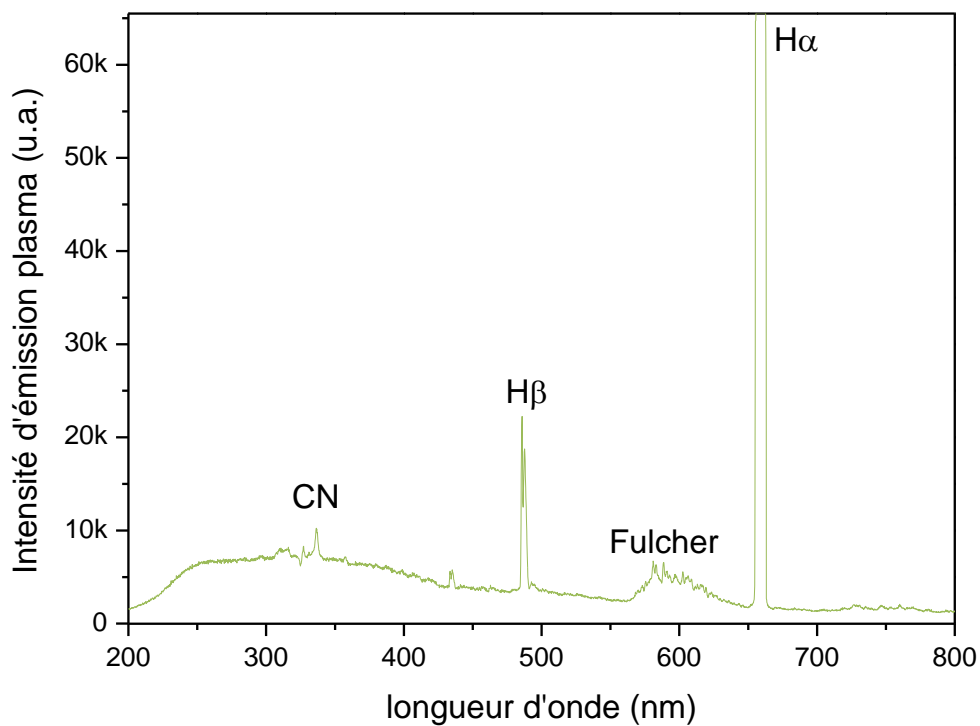
de transférer le protocole sur des particules ayant des diamètres plus petits que le micromètre. La synthèse de ces particules de silice magnétiques (oxydes de fer) a été produite par Emilie Secret et Jean-Michel Siaugue du laboratoire Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (Phenix, UPMC). Les résultats obtenus sont très prometteurs. En effet, la signature du diamant nanocristallin est présente après une croissance MPCVD et la propriété magnétique du cœur est conservée. Cependant, nous nous sommes heurtés à la difficulté de travailler sur des objets ayant dès le début une tendance à l'agrégation. Par ailleurs, la présence de particules métalliques (fer) en surface de la silice peut favoriser localement la formation de nanotubes de carbone lors de la synthèse. Des analyses Raman et MEB ont montré la présence de ces nanotubes. Une meilleure maîtrise de l'encapsulation pour éviter leur formation serait nécessaire, tout comme une meilleure dispersion initiale des objets. De tels matériaux pourront être utilisés pour la délivrance de médicaments avec un contrôle magnétique de leur position ou pour collecter des ions ou des molécules.

Les résultats de cette thèse ouvrent de très nombreuses perspectives pour les cœur-coquilles de diamant nanocristallin. En revanche, cette technique mériterait quelques améliorations. L'état actuel du réacteur ne permet pas d'obtenir de hauts rendements (~40 %). En effet, les études ont révélé que les revêtements en diamant sur les particules de silice sont majoritairement obtenus à la surface du tas de poudre. Selon mon point de vue, il pourrait être envisagé de revoir la configuration du réacteur : d'une part un brassage des particules peut améliorer le rendement et d'autre part un meilleur contrôle de la synthèse sera obtenu par une meilleure qualité du vide. La taille du réacteur pourrait également être augmentée afin de générer des quantités plus importantes. Ce facteur a été limitant dans le cadre des collaborations puisqu'il a fallu réaliser de nombreuses lots pour se conformer aux besoins des partenaires. Cela étant, de nombreux partenariats et perspectives d'applications ont été ouverts dans des domaines variés. L'augmentation de la taille du réacteur permettra de poursuivre ces projets plus aisément. Enfin, l'incorporation d'autres gaz dans le réacteur tels que le bore ou l'azote permettrait de réaliser des sphères de diamant dopées ou contenant des centres colorés afin de diversifier la nature chimique des sphères de diamant. L'ensemble de ces suggestions nécessite la rédaction d'un cahier des charges complet au préalable pour la redéfinition du réacteur.

Annexe A

Spectre d'émission optique lors d'une décharge plasma H_2 dans le réacteur

La figure suivante représente un spectre d'émission optique obtenu lors d'une décharge plasma de dihydrogène (180W, pression 12.5 mbar, flux 10 sccm) dans un tube en quartz ne contenant pas d'échantillon (poudre). Dans ce spectre, on remarque les pics liés à l'hydrogène mais également un pic CN. Ce spectre permet d'avoir une référence liée au réacteur et son environnement.



Annexe B

Synthèse des nanoparticules magnétiques cœur-coquille $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

- Synthèse des cœurs magnétiques de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ triés en taille :

Les nanoparticules de maghémite ont été obtenues par une synthèse par co-précipitation inverse. Pour cela une solution acide équimolaire en ions fer (II) et en fer (III) (124,25 g de FeCl_2 , 50 mL de HCl 37 %, 250 mL d'eau distillée, 293,5 mL de FeCl_3 à 27%) a été ajoutée goutte à goutte sur une période de 4 h dans 2 L d'une solution d'ammoniac à 5%, sous agitation. Les nanoparticules de Fe_3O_4 obtenues ont été rincées à l'eau déionisée et redispersées dans 360 mL d'acide nitrique à 52 %. Une solution de nitrate de fer (III) (323 g dans 800 mL d'eau déionisée) a été ajoutée aux nanoparticules, et la solution a été chauffée jusqu'à ébullition sous agitation pendant 30 min, afin d'oxyder les nanoparticules de Fe_3O_4 en nanoparticules de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Celles-ci sont alors rincées une fois à l'acide nitrique (360 mL à 52 %), trois fois à l'acétone, et deux fois au diéthyléther, puis redispersées dans l'eau déionisée. Après redispersion, les nanoparticules sont polydisperses en taille. Afin de diminuer cette polydispersité, un tri en taille est effectué. Pour cela 10 mL d'acide nitrique à 52 % ont été ajoutées à la solution. L'addition d'acide nitrique augmente la force ionique de la solution ce qui entraîne la floculation des plus grosses, donc moins stables, nanoparticules. Ces nanoparticules précipitées sont séparées du reste du ferrofluide, rincées à l'acétone et au diéthyléther, et finalement redispersées dans l'eau déionisée. Afin d'assurer leur stabilité et leur dispersion à pH neutre, les nanoparticules sont finalement citratées en les chauffant en présence de citrate de sodium pendant 30 min. Après rinçage à l'acétone et au diéthylether, les nanoparticules obtenues sont dispersées dans l'eau déionisée. Par caractérisation en microscopie électronique en transmission, le diamètre moyen des nanoparticules de maghémite a été mesuré à 8,8 nm.

- Synthèse des nanoparticules cœur-coquille :

La synthèse de la coquille de silice autour des cœurs de maghémite se fait en deux étapes selon un procédé de type Stöber, la première étape consistant en une condensation de TEOS et la seconde par une fonctionnalisation de la coquille de silice par des chaînes de PEG et des groupements amine. Pour la première étape, 300 μL de solution de nanoparticules de maghémite citratées ($c(\text{Fe}) = 1,25 \text{ M}$) ont été diluée dans 5 mL d'eau distillée et 10 mL d'éthanol. Puis 951,1 μL de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et 250 μL d'ammoniac à 30 % ont ensuite été ajoutés et le mélange est laissé à agiter pendant 2 h à température ambiante. La seconde étape consiste ensuite en l'addition de 332,9 μL de TEOS, de 347 μL de 3-[methoxy(polyethyleneoxy)propyl]triméthoxy silane (PEOS) et de 168 μL d'aminopropyltriéthoxysilane (APTS). Le tout est laissé sous agitation 24 h à température ambiante, puis les particules sont rincées 3 fois dans un mélange éthanol/diéthyléther à 1:15 et finalement redispersées dans de l'eau distillée à pH = 7.

Communications personnelles

Publications

- A. Venerosy, H. A. Girard, S. Saada, M. Sennour, I. Stenger, M. Mermoux, et J. C. Arnault. « Colloidal suspensions of monodisperse diamond core-shells ». *Diamond and Related Materials* 89 (1 octobre 2018): 122-31.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.004>.
- S. Choudhury, B. Kiendl, J. Ren, F. Gao, P. Knittel, C. Nebel, A. Venerosy, H. A. Girard, J. C. Arnault, A. Krueger, K. Larson, T. Petit. « Combining Nanostructuration with Boron Doping to Alter Sub Band Gap Acceptor States in Diamond Materials ». *Journal of Materials Chemistry A* 6, n° 34 (2018): 16645-54.
<https://doi.org/10.1039/C8TA05594G>.
- T. Petit, L. Puskar, T. Dolenko, S. Choudhury, E. Ritter, S. Burikov, K. Laptinskiy, Q. Brzustowski, U. Schade, H. Yuzawa, M. Nagasaka, N. Kosugi, M. Kurzyp, A. Venerosy, H. Girard, J. C. Arnault, E. Osawa, N. Nunn, O. Shenderova, E. Aziz. « Unusual Water Hydrogen Bond Network around Hydrogenated Nanodiamonds ». *The Journal of Physical Chemistry C* 121, n° 9 (9 mars 2017): 5185-94.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00721>.
- C. Frangville, G. Bertrand, A. Grabowski, E. Montbarbon, C. Lynde, J. Dumazert, A. Venerosy, H. A. Girard, M. Hamel. Synthesis and evaluation of nanoparticles-loaded plastic scintillators aiming at discriminating fast neutrons, thermal neutrons and gamma rays” 2018 - en redaction
- B. Kiendl et al. “Fluorinated diamond particles” 2018 - en rédaction
- B. Kiendl et al « Nanodiamond with ruthenium functionalization” 2018 – en rédaction

Brevet

- Venerosy, Amelie, Jean-Charles Arnault, et Hugues Girard. Procédé de fabrication d'éléments sphériques submicrométriques ou micrométriques, a cœur en matériaux inorganique et revêtement en diamant. FR3057179A1, 2018.
<https://patents.google.com/patent/FR3057179A1/en?inventor=venerosy&oq=venerosy>.

Communications orales internationales

- “Colloidal suspensions of monodispersed diamond beads” , SBDD XXII Hasselt Diamond Workshop , Mars 2017, Hasselt, Belgique
- “Synthesis of diamond core shell particles”, Materials Research Society Spring, Symposium NM06, Avril 2018, Phoenix, Etats-Unis
- “Synthesis of diamond core shell particles”, European Materials Research Society Spring, Symposium D, Mai 2018, Strasbourg, France.

Titre : Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de particules cœur-coquilles de diamant

Mots clés : Diamant nanocristallin, CVD, cœur-coquille, colloïde, modification de surface.

Résumé : Le diamant de synthèse présente un intérêt croissant pour des applications diverses dans les domaines de l'optique, la catalyse, la biologie ou encore l'électronique. Par dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) ou par Haute Pression/Haute Température (HPHT), il peut être synthétisé sous forme de films. Les particules de diamant sont généralement produites par détonation ou par broyage de diamant massif. Cependant, il n'existe pas actuellement de particules de diamant combinant à la fois sphéricité, monodispersité et qualité cristalline contrôlée. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer un matériau diamant répondant à ces critères. Pour cela, des cœur-coquilles de diamant nanocristallin sphériques et monodisperses de taille micrométrique ont été synthétisés à partir de billes de silice ensemencées par des nanodiamants. Le revêtement de diamant nanocristallin a été obtenu dans un réacteur CVD spécifique dédié au traitement de poudres. En faisant varier la composition du mélange gazeux, la nature du revêtement a pu être modifiée, du diamant nanocristallin à un matériau hybride composé de nanodiamants enrobés d'une matrice graphitique. Des méthodes de caractérisations complémentaires comme la spectroscopie Raman et le HR-TEM ont permis de déterminer la structure cristalline de ces différents revêtements. Un traitement d'oxydation des cœur-coquilles a permis de les disperser en suspension colloïdale dans l'eau. En utilisant un traitement basique, des sphères creuses ont pu être obtenues et mises en suspension. Des études préliminaires des performances de ces différents matériaux ont ensuite été menées : les propriétés photo-électrocatalytiques pour la réduction du CO₂ et la cytotoxicité *in vitro* pour des applications en biologie. La méthode d'élaboration des cœurs coquilles de diamant mise au point a été enfin étendue à des cœurs magnétiques de maghémite.

Title : Elaboration, characterization and study of diamond core-shells properties

Keywords : nanocrystalline diamond, CVD, core-shells, colloids, surface modification

Abstract :

Synthetic diamond is now considered in various fields of applications like optics, catalysis, biology or even electronic. Thin films can be synthesized by Chemical Vapor Deposition (CVD) or by High Pressure/High Temperature (HPHT), while particles are produced by detonation synthesis or milling of bulk diamond. Nevertheless, among all these diamond materials, there is no material available combining sphericity, monodispersity and crystalline quality. This is the purpose of this thesis work. Core-shell systems made of nanocrystalline diamond shell surrounding a silica core have been synthesized, starting from nanodiamond-seeded silica particles. These particles have been grown in a dedicated home-made CVD reactor, specifically developed to treat powders. Varying the gas composition, the nature of the coating has been tuned, from nanocrystalline diamond to a hybrid material made of nanodiamond particles surrounded by organized graphite. Complementary techniques such as Raman spectroscopy and HR-TEM have been used to characterize the crystalline structures. Colloidal suspensions were also realized with these new diamond core-shells, by oxidation of their surface. Dissolving the silica core, diamond shells were also synthesized, exhibiting stable colloidal properties. Preliminary studies on diamond core-shells performances are also presented in this manuscript: their photocatalytic properties toward CO₂ reduction and their *in vitro* cytotoxicity considering further biological applications. Finally, the manuscript also reports on the extension of the process to magnetic silica cores for the synthesis of magnetic diamond core-shells.