



**HAL**  
open science

# Développement d'un procédé de synthèse par plasma CVD de particules coeur-coquille en diamant dopé bore et caractérisations avancées

Kamilia Henni

► **To cite this version:**

Kamilia Henni. Développement d'un procédé de synthèse par plasma CVD de particules coeur-coquille en diamant dopé bore et caractérisations avancées. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF065 . tel-04526069

**HAL Id: tel-04526069**

**<https://theses.hal.science/tel-04526069>**

Submitted on 29 Mar 2024

**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.

# Développement d'un procédé de synthèse par plasma CVD de particules cœur-coquille en diamant dopé bore et caractérisations avancées

*Development of a CVD plasma assisted process for the synthesis of spherical boron  
doped diamond core-shells and advanced characterizations*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 Science chimique : molécules, matériaux, instrumentation et  
biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Chimie  
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)**  
sous la direction de **Hugues GIRARD**, Chercheur,  
la co-direction de **Jean-Charles Arnault**, Directeur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 16 octobre 2023, par

**Kamilia HENNI**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Samuel SAADA</b> Directeur de Recherche, CEA, Université Paris Saclay	Président
<b>Fabien BENEDIC</b> Professeur, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord	Rapporteur & Examineur
<b>Jean-François HOICHEPIED</b> Enseignant-chercheur, HDR, ENSTA, Institut polytechnique de Paris	Rapporteur & Examineur
<b>Catherine DEBIEMME-CHOUVY</b> Directrice de Recherche, LISE, Sorbonne Université	Examinatrice
<b>Ileana FLOREA</b> Ingénieure de Recherche, CRHEA, Université Côte d'Azur	Examinatrice



**Titre** : Développement d'un procédé de synthèse par plasma CVD de particules cœur-coquille en diamant dopé bore et caractérisations avancées

**Mots clés** : Procédé CVD, Diamant, Particules cœur-coquilles, Diamant dopé au bore

**Résumé** : Dans cette étude, nous rapportons une approche innovante qui vise à développer un revêtement de diamant dopé au bore (BDD) sur des cœurs de silice monodisperses afin d'obtenir des particules cœur-coquilles de  $\text{SiO}_2\text{@BDD}$  par dépôt chimique en phase vapeur (MPCVD). Après dissolution de la silice, les coquilles de BDD pourraient être utilisées dans le développement de nouvelles architectures d'électrodes qui pour un gain significatif en surface électro/photo-active. Actuellement, les particules de BDD sont obtenues par broyage de films de BDD massifs, un processus coûteux qui produit des particules hautement polydisperses. Ce travail de thèse est structuré selon trois axes. Le premier axe est dédié à l'amélioration de la qualité cristalline des coquilles de diamant intrinsèque  $\text{SiO}_2\text{@C}^*$ . L'impact de divers paramètres opératoires ont été étudiés (la concentration en méthane, le flux, la densité de germes et la géométrie du tube). Le second axe est dédié à la croissance de particules cœur-coquilles de diamant dopé au bore (BDD) par MPCVD et l'impact de la concentration en bore  $[\text{B}]/[\text{C}]$  dans la phase gaz sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des revêtements de diamant. Ces particules cœur-coquilles ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation notamment par MEB, RAMAN, XPS, HRMET et EELS. Le troisième axe s'intéresse à l'optimisation du procédé de synthèse afin d'en améliorer l'homogénéité.

**Title** : Development of a CVD plasma assisted process for the synthesis of spherical boron-doped diamond core-shells and advanced characterizations

**Keywords** : CVD process, Diamond, Core-shell particles, Boron-doped diamond

**Abstract**: In this study, we report an innovative approach that aims to develop a boron-doped diamond coating (BDD) on monodispersed silica core to obtain  $\text{SiO}_2\text{@BDD}$  shell-core particles by chemical vapor deposition (MPCVD). After silica dissolution, BDD shells could be used in the development of new electrode architectures that allow a significant gain in electroactive/photoactive surface. Currently, BDD particles are obtained by grinding massive BDD films, an expensive process that produces highly polydispersed particles. This thesis work is structured according to 3 axes. The first axis is dedicated to improving the crystal quality of  $\text{SiO}_2\text{@C}^*$  intrinsic diamond shells. The impact of different parameters was studied (methane concentration, flux, seeding density and tube geometry). The second axis is dedicated to the growth of boron-doped diamond core-shell (BDD) particles by MPCVD and the impact of boron  $[\text{B}]/[\text{C}]$  concentration in the gas phase on the morphology and chemical-physical properties of diamond coatings. These particles were studied by different characterization techniques (SEM, RAMAN, XPS, HRTEM and EELS). The third axis focuses on the optimization of the synthesis process to enhance its homogeneity.



## TABLE DES MATIERES

---

<b>Table des matières</b> .....	5
<b>Remerciements</b> .....	13
<b>Liste d'abréviations</b> .....	17
<b>Introduction générale</b> .....	19
<b>CHAPITRE I. Contexte bibliographique et objectifs de la thèse</b> .....	23
I.1 Introduction.....	23
I.2 Le matériau diamant .....	23
I.3 Synthèse de diamant massif.....	24
I.3.1 Haute pression haute température « HPHT » .....	25
I.3.2 Synthèse de diamant par dépôt chimique en phase vapeur.....	26
I.4 Les différentes microstructures du diamant.....	29
I.4.1 Diamant monocristallin .....	29
I.4.2 Diamant polycristallin.....	30
I.4.3 Diamant ultra-nanocristallin (UNCD).....	31
I.4 Propriétés physico-chimiques du diamant et applications .....	32
I.4.4 Propriétés mécaniques.....	32
I.4.5 Propriétés thermiques.....	32
I.4.6 Propriétés électroniques .....	33
I.5 Le diamant dopé au bore .....	34
I.5.1 Synthèse de films de diamant dopé au bore.....	34
I.5.2 Effet du taux de dopage sur la réactivité électrochimique .....	35
I.5.3 Le rapport de carbone $sp^2/sp^3$ .....	36
I.5.4 La chimie de surface des films de de BDD.....	38
I.6 Vers de nouvelles architectures d'électrodes de diamant dopées au bore.....	40
I.6.1 Croissance de BDD sur les substrats 3D .....	40

I.6.2	Electrode à partir de nanoparticules de BDD .....	42
I.6.2.1	Synthèse de particules de diamant dopé au bore et assemblage de particules...	42
I.6.2.2	Synthèse de particules de BDD sur des DNDs via MPCVD .....	43
I.6.2.3	Fabrication d'électrode à partir d'assemblage de particules diamant dopé au bore.	43
I.7	Etudes préalables à ce travail de thèse .....	44
I.8	Objectifs de la thèse .....	45
<b>CHAPITRE II. Synthèse et caractérisation des particules cœur-coquilles de diamant</b>		
<b>intrinsèque.....</b>		
II.1	Introduction.....	49
II.2	Ensemencement des particules de silice par des nanodiamants.....	50
II.2.1	Contexte .....	50
II.2.2	L'ensemencement par simple adhésion électrostatique .....	51
II.2.3	L'ensemencement Layer -by- layer .....	53
II.2.4	Caractérisations initiales des particules de silice et des Nanodiamants.....	54
II.2.4.1	Nanodiamants .....	54
II.2.4.1.1	Stabilité colloïdale.....	54
II.2.4.1.2	Chimie de surface .....	57
II.2.4.1.3	Qualité cristalline .....	59
II.2.4.1.4	Distribution en taille des MNDs et DNDs.....	60
II.2.4.2	La silice.....	61
II.2.4.2.1	Distribution en taille et stabilité colloïdale.....	61
II.2.4.2.2	Chimie de surface .....	62
II.2.5	Caractérisation post-ensemencement .....	62
II.2.5.1	Protocole d'ensemencement .....	62
II.2.5.2	Contrôle de l'adhérence des NDs à la surface de la silice .....	66
II.2.6	Estimation du taux de couverture des NDs à la surface de la silice .....	66
II.2.6.1	Microscopie électronique à balayage.....	66

II.2.6.2	Analyse thermogravimétrique.....	68
II.3	Amélioration de la morphologie et de la cristallinité des revêtements de diamant .....	72
II.3.1	Dispositif expérimental .....	72
II.3.1.1	Réacteur CVD assisté par plasma micro-onde (MPCVD) ou « YODA ».....	72
II.3.1.2	Paramètres opératoires.....	73
II.3.1.3	Résultats antérieurs.....	74
II.3.2	Effet de la nature des germes de croissance (DNDs vs MNDs) sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements de diamant.....	76
II.3.2.1	Analyse morphologique des revêtements de diamant .....	76
II.3.2.2	Analyse de l'état d'hybridation des revêtements de diamant .....	77
II.3.3	Réactivité des particules de silice.....	79
II.3.3.1	Effet du flux du mélange gazeux sur croissance du diamant. ....	79
II.3.4	Effet de la géométrie du tube en quartz sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements de diamant.....	81
II.3.5	Bilan .....	82
II.4	Effet de la densité de germes sur la microstructure des revêtements.....	83
II.4.1	Analyse morphologique de revêtements de diamant obtenus à partir de mono, double et triple couches de MNDs .....	83
II.4.2	Effet de la densité de germes sur la vitesse de croissance des revêtements .....	85
II.4.3	Effet de la densité des germes sur l'état d'hybridation du carbone dans les revêtements .....	86
II.4.4	Effet de la concentration en méthane sur la microstructure des revêtements.....	87
II.4.4.1	Effet de la concentration en méthane sur la morphologie .....	88
II.4.4.2	Effet de la concentration en méthane sur la vitesse de croissance .....	89
1.1.1.1	Effet de la concentration en méthane sur l'état d'hybridation du carbone dans les revêtements	90
II.4.5	Effet du flux sur la morphologie des revêtements de diamant.....	93
II.4.6	Bilan .....	95



II.5	Investigation de la microstructure des revêtements des cœurs-coquilles en coupe transversale .....	96
II.5.1	Principe de la sonde ionique localisée (FIB) .....	96
II.5.1.1	Préparation de la lame FIB .....	96
II.5.2	Microscopie électronique à transmission .....	99
II.5.3	La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) .....	99
II.5.4	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons .....	100
II.5.5	Microscopie électronique à transmission Haute Résolution (MET-HR) .....	103
II.5.6	Diffraction électronique .....	103
II.6	Conclusion .....	105
 <b>CHAPITRE III. Synthèse de particules cœur-coquilles de diamant dopé au bore et les caractérisations associées.....</b>		
		109
III.1	Introduction .....	109
III.2	effet de la concentration de « TMB » dans la phase gaz sur la microstructure des revêtements de diamant .....	109
III.2.1	Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	109
III.2.2	La vitesse de croissance .....	115
III.2.3	Effet de la concentration en TMB sur la taille des grains des revêtements de diamant 116	
III.2.4	Bilan .....	117
III.3	Effet de la concentration en bore sur l'état d'hybridation du carbone des revêtements de diamant .....	117
III.3.1	Rappels bibliographiques .....	117
III.3.2	Repérage de zones pour les analyse RAMAN .....	119
III.3.3	Statistiques sur le déplacement du pic du diamant 1 <sup>er</sup> ordre .....	123
III.3.4	Effet de l'épaisseur sur l'état d'hybridation du carbone .....	124
III.3.4.1	Concentration de TMB de 150 ppm .....	124
III.3.4.2	Concentration de TMB de 225 ppm .....	127
III.3.5	Bilan .....	129

III.4	Analyse par xps de la composition chimique des revêtements en fonction de la concentration en tmb dans la phase gazeuse .....	130
III.4.1	Principe de l’XPS .....	130
III.4.2	Quantification du bore .....	130
III.5	Investigation de la microstructure des revêtements des cœurs-coquilles en coupe transversale .....	140
III.5.1	Préparation de la lame FIB .....	140
III.5.2	Microscopie électronique à transmission (MET).....	141
III.5.3	Analyse des éléments chimiques par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	142
III.5.4	Analyse de l’insertion du bore par spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS)	142
III.6	Conclusion.....	146
<b>CHAPITRE IV. Tri et optimisation du procédé de croissance.....</b>		<b>149</b>
IV.1	Introduction .....	149
IV.1.1	Travaux antérieurs.....	150
IV.2	Première Approche : Tri des particules.....	151
IV.2.1	Séparation par filtration .....	151
IV.2.1.1	Particules de silice .....	152
IV.2.1.2	Filtration des particules de siliceensemencées de MNDs .....	154
IV.2.2	Filtration des coquilles de diamant après dissolution des cœurs de silice .....	156
IV.2.3	Gravure des germes de croissance.....	158
IV.3	Optimisation du procédé de croissance .....	160
IV.3.1	Géométrie du tube .....	160
IV.3.2	Rotation du tube en quartz .....	161
IV.3.3	Agitation de la poudre par vibration.....	162
IV.3.4	Croissance de particules cœur-coquille fractionnée .....	163
IV.3.4.1	Quantification du nombre de particules cœur-coquilles .....	168
IV.3.5	Réacteur optimisé pour la croissance sur particule .....	170

IV.4 Conclusion.....	173
<b>Conclusion.....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe A : Spectre xps de particules de silice.....</b>	<b>183</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>185</b>





## REMERCIEMENTS

---

Cette thèse a été rendue possible grâce à l'implication de plusieurs personnes qui ont joué un rôle essentiel dans son élaboration, que ce soit de près ou de loin. C'est ainsi que, aujourd'hui, je souhaite les remercier.

Tout d'abord, Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon sujet de thèse. Un sincère remerciement à **Samuel SAADA**, pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également **Jean-François HOCHÉPIED** et **Fabien BENEDIC** pour avoir pris le temps d'examiner ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier **Ileana FLOREA** et **Catherine DEBIEMME-CHOUVY** d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examinatrices.

Je remercie **Jean-Charles ARNAULT** et **Hugues GIRARD** d'avoir dirigé ces travaux de thèse. Je tiens à vous remercier pour votre aide dans la réalisation de cette thèse. Je suis vraiment ravie que vous m'ayez choisie pour participer à cette thèse. Grâce à vous, j'ai eu la chance de travailler en étroite collaboration avec différentes personnes provenant de divers horizons. Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet ANR « COCONUT », au cours duquel j'ai eu la chance de travailler avec des collaborateurs qui ont contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit. Je remercie **Ingrid STENGER** de m'avoir donné la possibilité d'analyser les échantillons au spectromètre Raman au Gemac à L'UVSQ. Je remercie **Christian NJEL**, **Mathieu FREGNAUX** et **Aureau DAMIEN** à Institut Lavoisier de Versailles (ILV) de L'UVSQ pour les multiples analyses XPS. Je tiens aussi à remercier **Frédéric FOSSARD** et **Jean-Sébastien MEROT** de l'ONERA pour leur expertise et pour les moments partagés à analyser les particules cœur-coquilles par FIB, TEM-HR et EELS. Je remercie également **Anne marie GONCALVES** et **Nathalie SIMON** pour leur aide en électrochimie.

Je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères à **Lorris SAOUDI**, avec qui j'ai eu la chance de partager mon bureau lors de cette thèse. Je garde en mémoire ta présence en tant que collègue, mais surtout en tant qu'un ami remarquable. Je voulais te dire combien je suis reconnaissante pour tous nos échanges et l'entraide scientifique précieuse que tu m'as apportée. Je tiens à te remercier d'avoir été présent pour me soutenir, m'écouter et surtout me motiver à me dépasser lorsque je doutais de moi. L'expérience de thèse n'aurait pas été aussi plaisante sans toi. Il m'est impossible d'effacer de ma mémoire les innombrables pauses nommées « salade de fruits » à 16h, qui étaient animées de rires et de discussions d'une grande intensité. Il m'est aussi impossible d'oublier ce fameux voyage en bus de Benasque à Barcelone, sache que l'odeur restera ancrée à jamais dans mon

nez. Que le bonheur t'accompagne dans tous les domaines de ta vie, que ce soit professionnel ou personnel.

Je souhaite adresser mes remerciements à **Florent DUCROZET**, mon second co-thésard, qui m'a accompagnée tout au long de mes deux premières années de thèse. C'était un véritable bonheur de vivre cette aventure à tes côtés. Je me souviens d'un Florent qui ne ménage pas ses efforts pour le bien-être de ses collègues, qu'il s'agisse de sciences ou d'autres domaines. En franchissant les portes du laboratoire, tu n'as pas hésité à m'apporter ton aide et ton savoir-faire. Tu avais cette capacité fascinante de me réconforter, de me faire rire comme une idiote et surtout de me motiver à aller de l'avant. Tu as toujours été là pour moi, même après avoir quitté le laboratoire. Après ton départ, je me suis rendu compte à quel point les pauses « madeleine aux pépites au chocolat » ou encore « Spill the tea », m'ont énormément manqué et cela me manque toujours. Hummmm ! vraiment haja le top. Je te souhaite une vie remplie de bonheur, que ce soit dans ta vie personnelle ou professionnelle.

Je souhaite adresser mes remerciements à tous les collègues doctorants que j'ai eu la chance de côtoyer pendant ces trois années. Un grand merci à mon catalyseur de la bonne humeur, des éclats de rire et surtout des bêtises dans les couloirs, **Charlène**. Dans ce laboratoire, tu as été une bouffée d'air frais, avec ton rire qui résonnait jusqu'à la porte nord. Je te préviens que je ne te pardonne pas pour le tabouret. Un jour, je le récupérerai. Merci aussi à **Juliette** qui a toujours été là pour nous faire rire et rendre notre environnement plus joyeux. Je tiens à remercier **Corentin** ou « **Mon coco** » pour ton soutien constant, tes encouragements et de tout l'amour que tu m'as donné tout au long de cette thèse, surtout à la fin. Je tenais à te dire que tu étais mon refuge lors des tempêtes :3 . Je remercie également **Marie, Esteban**, et finalement les petits nouveaux **Marie, Léo, Adrien** et **Fabien** pour les merveilleux moments que nous avons vécus ensemble.

Je souhaite remercier chaleureusement les membres permanents du laboratoire LEDNA pour les nombreuses discussions que nous avons eues, qu'elles soient scientifiques ou non. Merci à **Martine, Emeline, Dominique, Henri, Mathieu, Pierre** et **Vincent**.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers **Bruno COLTRINARI**, verrier du NIMBE, qui a confectionné mes tubes en quartz tout au long de cette thèse. Je sais que ces mots ne seront pas lus par toi, mais sache que tu as été une personne formidable et j'ai toujours été très heureuse de passer à ton atelier.

Je souhaite également remercier ma famille pour leur soutien inconditionnel. Tout d'abord, **mes parents**, Vous avez toujours été à mes côtés pour m'aider, m'encourager et aller jusqu'au doctorat. C'est indéniablement grâce à tout ce que vous avez fait et que je suis là aujourd'hui. Je suis

vraiment comblée d'avoir réussi à vous rendre aussi fier de moi. Ensuite, j'aimerais remercier ma petite sœur, **Chanez**, qui a fait preuve d'une très bonne écoute et de bons conseils tout au long de cette thèse. Tu as toujours su trouver les mots justes pour me rendre aussi forte face aux embûches de cette thèse. C'est en pensant à vous, je termine ce manuscrit de thèse.





## LISTE D'ABREVIATIONS

---

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**ATR** : *Attenuated Total Reflectance* – réflexion totale atténuée

**BDD** : *Boron-doped diamond* – Diamant dopé au bore

**C-sp<sup>2</sup>** : Carbone hybridé sp<sup>2</sup>

**C-sp<sup>3</sup>** : Carbone hybridé sp<sup>3</sup>

**DLS** : *Dynamic Light Scattering* – diffusion dynamique de la lumière

**DNDs** : *Detonation Nanodiamonds* – nanodiamants issus de détonation

**UNCD** : *Ultananocrystalline diamond* – Diamant ultrananocristallin

**EDX** : *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* – spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

**EELS** : *Electron Energy Loss Spectroscopy* – spectroscopie de perte d'énergie des électrons

**FTIR** : *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* – spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**HPHT** : Haute Pression Haute Température

**HFCVD** : *Hot Filament Chemical Vapor Deposition* - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud

**MET-HR** : Haute Résolution Microscopie électronique à transmission

**MCD** : Monocristalline Diamond – Diamant monocristallin

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MNDs** : *Milled Nanodiamonds* – nanodiamants issus de broyage

**MPCVD** : *Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition* – dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes

**NCD** : *Nanocrystalline Diamond* – Diamant nanocristallin

**NDS** : *Nanodiamonds*

**PCD** : *Polycrystalline Diamond* – Diamant polycristallin

**PZ** : Potentiel zêta

**RX** : Rayons X

**XPS** : *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – spectroscopie de photoélectrons X



## INTRODUCTION GENERALE

---

La surconsommation et la demande énergétique constante pour répondre aux besoins de la population croissante sont les principales causes du réchauffement climatique. En effet, la civilisation contemporaine a été bâtie sur l'énergie : le transport, l'éclairage, le chauffage et la communication, essentiellement tout ce qui dépend de notre vie quotidienne exige donc de l'énergie. Afin de répondre aux exigences de la population, l'Homme s'est massivement tourné vers les combustibles fossiles. Cette consommation élevée d'énergie fossile a entraîné une surproduction de dioxyde de carbone « CO<sub>2</sub> » dans l'atmosphère. Il s'agit du gaz à effet de serre le plus produit par les activités humaines. La crise climatique actuelle a donc fait appel à des solutions afin de limiter le réchauffement climatique. C'est pourquoi, la communauté scientifique s'est tournée massivement vers la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> afin de le recycler et l'utiliser comme source d'énergie.

Le diamant dopé au bore (BDD) s'est présenté comme un bon candidat pour la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> en raison de ses propriétés électrochimiques exceptionnelles, en particulier sa large fenêtre de potentiel et son comportement quasi-métallique lorsqu'il est fortement dopé. Ces électrodes à base de BDD se présentent actuellement sous forme de films polycristallins, i.e. un assemblage coalescé de grains de diamant, synthétisés par CVD. Ces films, d'une épaisseur généralement inférieure à quelques microns, sont le plus souvent déposés sur des substrats plans de silicium de 2 à 4 pouces de diamètre.

Dans ce contexte, produire des électrodes réalisées à partir de particules de BDD microniques ou sub-microniques pourrait représenter un grand avantage pour des applications en électrochimie. Cela permettrait potentiellement d'augmenter la surface spécifique des électrodes mais également de s'affranchir des contraintes liées à la technique de dépôt par voie chimique en phase vapeur (CVD), à savoir les restrictions en termes de taille de l'échantillon et surtout de température. En effet, la majeure partie des procédés actuels de synthèse de BDD nécessite des températures supérieures à 400°C, ce qui exclut tout dépôt sur des substrats polymériques ou plastiques. Cet aspect reste très limitant pour le développement commercial d'électrode de diamant à bas coût. Enfin, par l'utilisation d'un assemblage de particules, on peut espérer pouvoir développer de nouvelles architectures d'électrodes.

Actuellement, les particules de BDD sont principalement synthétisées par broyage de films massifs obtenus par CVD ou HPHT, ce qui est un procédé coûteux en énergie, menant à une perte importante de matériaux et qui produit des particules hautement polydisperses. Elles sont d'ailleurs

très peu disponibles commercialement et à un prix assez prohibitif. Une alternative réside dans la synthèse directe par HPHT de particules submicroniques, mais cette approche ne permet pas de générer des quantités importantes et reste pour le moment restreint à des études en laboratoire.

Dans ce travail de thèse, nous présenterons une approche innovante qui vise à faire croître un revêtement de BDD polycristallin sur un cœur de silice monodisperse pour obtenir des particules cœur-coquille  $\text{SiO}_2\text{@BDD}$ , par dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma micro-onde (MPCVD). Cette approche bottom-up permettrait d'avoir accès à des particules monodisperses dont on pourrait contrôler le diamètre via celui du cœur en silice. Cette thèse s'inscrit à la suite d'une preuve de concept réalisée dans l'équipe (thèse d'Amélie Venerosy 2015-2018) sur la synthèse de particules cœur-coquilles à base de diamant intrinsèque (non dopé au bore). Bien que cette approche ait ouvert des perspectives sur la synthèse de particules cœur-coquilles de diamant, des améliorations s'imposaient néanmoins. En effet, les revêtements résultant de ce travail présentaient une structure très défectueuse formée d'un assemblage de grains de diamant très petits autour de 10-30 nm, et par conséquent beaucoup de joints de grains. Or une trop forte densité de joints de grains n'est pas compatible avec des applications en électrochimie telles qu'envisagées ici. Un axe très important du travail qui sera présenté dans ce manuscrit concernera donc l'optimisation de la qualité cristalline des revêtements, avant de s'intéresser plus particulièrement à l'introduction du bore dans le diamant.

Par ailleurs, la configuration du réacteur de croissance sur particules tel qu'il était à l'issue des travaux d'Amélie Venerosy ne permettait pas de faire croître du diamant sur toutes les particules de silice introduites initialement. Un autre axe de travail très important de cette thèse a donc été consacré à l'optimisation du rendement de production des cœur-coquilles diamant, en jouant sur le réacteur ou sur des procédés post-synthèse.

D'un point de vue temporel, nous avons fait le choix de traiter ces deux axes de travail en parallèle durant cette thèse. En effet, au début de ce travail, faire dépendre le démarrage des travaux concernant l'amélioration du revêtement diamant à l'obtention d'une amélioration du rendement de synthèse des cœur-coquilles nous a paru trop aléatoire. Ainsi, comme nous le verrons dans ce manuscrit, les améliorations de la qualité cristalline du matériau ainsi que son dopage au bore ont été obtenus sur un procédé lui-même en cours d'amélioration en termes d'homogénéité de croissance.

Afin d'exposer ces travaux de thèse, ce manuscrit est constitué de quatre chapitres : Le **Chapitre I** présentera une introduction bibliographique sur la synthèse du diamant (massif et particulaire, non dopé et dopé au bore) et les applications associées afin de mieux contextualiser ce travail. Le **Chapitre II** est dédié à l'amélioration de la qualité cristalline des coquilles de diamant

intrinsèque SiO<sub>2</sub>@C\* (non dopées au bore). L'objectif a été de fixer les conditions expérimentales qui favorisent la croissance d'un revêtement polycristallin facetté avec une taille de grains > 100 nm pour des revêtements < 200 nm. Le **Chapitre III** exposera la croissance de particules cœur-coquilles de diamant dopé au bore (BDD) par MPCVD et l'impact de la concentration de TMB dans la phase gaz sur la morphologie et les propriétés physique-chimiques des revêtements de diamant. Ces particules cœur-coquilles ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation notamment MEB, RAMAN, XPS, TEM et EELS. Enfin, le **Chapitre IV** traitera de l'optimisation du procédé de croissance. Deux approches ont été utilisées, la première consistant en un tri des particules non enrobées de diamant post-croissance, la seconde impliquant un brassage des particules lors de la croissance. A la fin, nous concluons sur ces travaux de thèse et les perspectives possibles.



# CHAPITRE I. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE

---

## I.1 INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter un état de l'art non exhaustif sur la croissance de diamant afin de mieux situer mon travail de thèse dans un contexte plus vaste. Tout d'abord, nous présenterons la structure du diamant et les méthodes de synthèse de diamant avec notamment le procédé haute pression haute température (HPHT) et le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD). Par la suite, nous décrirons brièvement les différents domaines d'application. Nous nous intéresserons à la synthèse de films de diamant dopé au bore (BDD). Et enfin, nous présenterons la synthèse BDD effectuée sur des substrats tridimensionnels.

## I.2 LE MATERIAU DIAMANT

Le carbone possède différents états d'hybridation ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) lui conférant ainsi de nombreux allotropes aux propriétés distinctes tels que le diamant, le graphite, les nanotubes de carbone et fullerènes (Figure I-1)

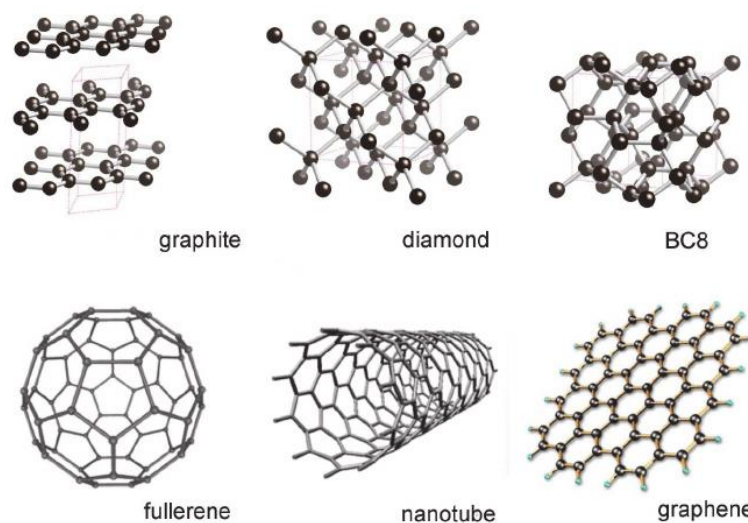


Figure I-1 : Représentation cristallographique des différents allotropes du carbone (Oganov et al. 2013)

Les allotropes les plus connus sont le diamant et le graphite. Le diamant est composé d'atomes de carbone liés les uns aux autres par des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Le graphite, quant à lui, est composé d'un empilement de feuillets de graphène liés entre eux par des interactions de Van der Waals comme l'illustre la (Figure I-2, A). La distance entre deux couches de graphène est de 0,34 nm. Pour chaque couche de graphène, les atomes de carbone, hybridés  $sp^2$ , sont organisés en réseau



hexagonal avec une distance de 0,142 nm entre deux atomes de carbone. La structure du diamant est organisée selon une structure cubique à faces centrées de type blende avec 4 atomes supplémentaires en positions tétraédriques (Figure I-2, B). La longueur de la liaison entre deux atomes de carbone voisins est de 1,54 Å.

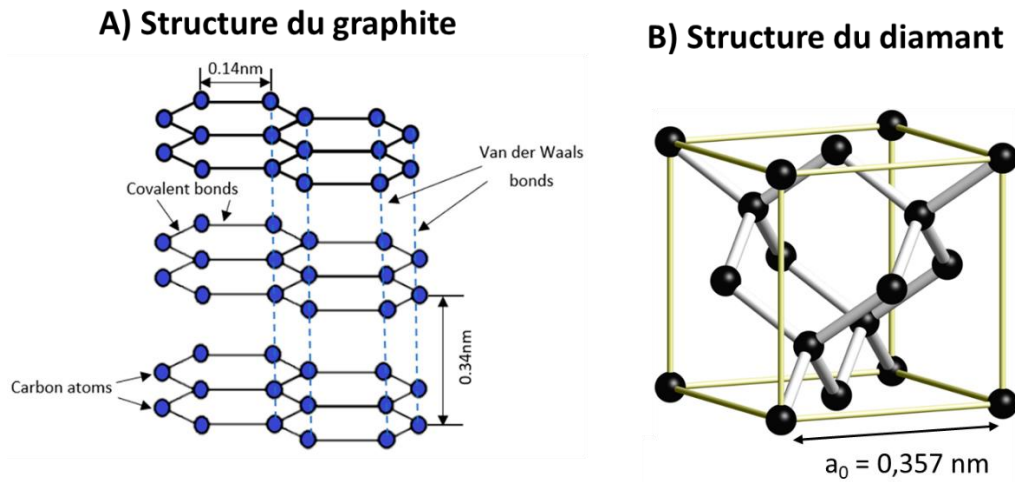


Figure I-2 : A) Représentation cristallographique de la maille du graphite ; B) Représentation cristallographique de la maille du diamant

### I.3 SYNTHÈSE DE DIAMANT MASSIF

(Bundy et al. 1955) ont établi pour la première fois le diagramme de phase du carbone, donné en Figure I-3.

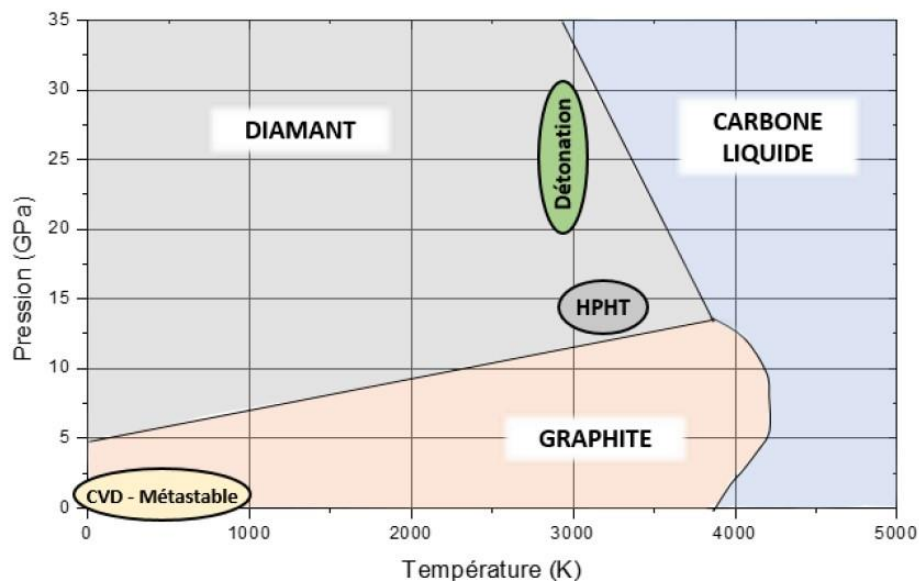


Figure I-3 : Diagramme de phase du carbone (Ducrozet, F. (2022))

Afin de synthétiser le diamant, il existe deux approches : soit en se situant dans les conditions thermodynamiques stables de formation par haute pression haute température ou « HPHT », soit se mettre hors conditions thermodynamiques par synthèse par dépôt chimique en phase vapeur ou « CVD ».

### I.3.1 Haute pression haute température « HPHT »

Le procédé HPHT est considéré comme le premier processus de synthèse de diamant de laboratoire. Il s'agit de reproduire les conditions extrêmes de température et de pression nécessaires à la fabrication du diamant naturel dans le manteau terrestre. Concrètement, cela consiste à comprimer une source de carbone tels que le graphite ou des germes de diamant dans une presse hydraulique. Le système est ensuite porté à des températures et des pressions élevées dans la gamme de 300 K et 10-15 GPa (Fleming, Kohlstedt, and Busse 2005) (Sumiya, Harano, and Tamasaku 2015), respectivement. Cette technique nécessite un apport en énergie très élevé. Toutefois, il est possible d'abaisser cette énergie en ajoutant des catalyseurs métalliques tels que le fer (Fe) et le nickel (Ni) ou encore le cobalt (Co), permettant ainsi d'abaisser la température de synthèse et d'augmenter la vitesse de croissance du diamant (W. Q. Liu et al. 2007). Le procédé HPHT permet de produire des monocristaux de diamant avec une taille allant du nanomètre au millimètre. Ces derniers présentent également des impuretés comme l'azote mais aussi des métaux issus de solvants métalliques utilisés en synthèse. La qualité cristalline de ce matériau est excellente ce qui fait qu'ils sont couramment utilisés comme substrats pour la croissance monocristalline de diamant en homoépitaxie (Bauer, Schreck, and Stritzker 2006).

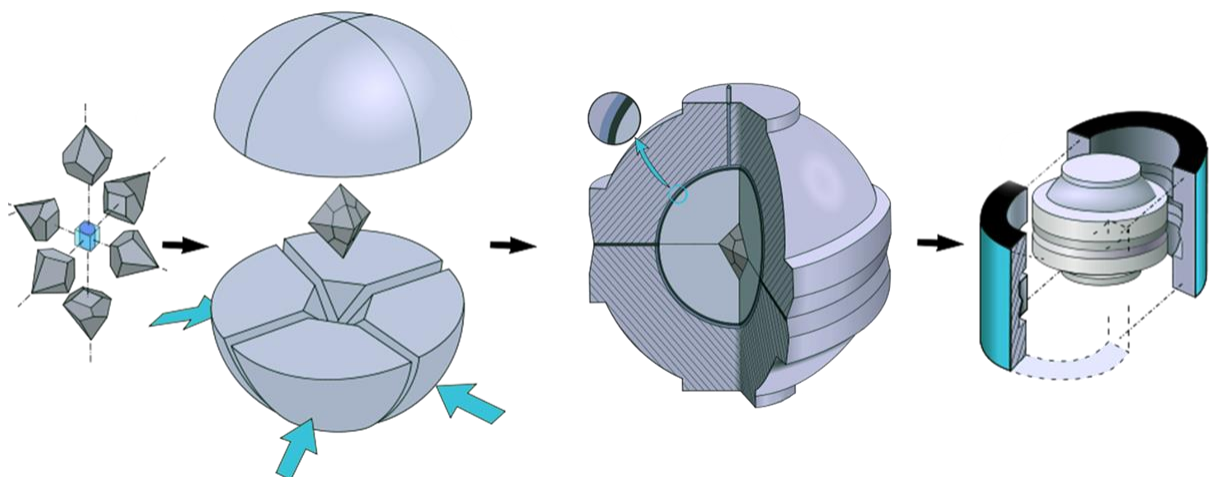


Figure I-4 : Représentation schématique du procédé de synthèse haute pression haute température (HPHT). Adapté de (Tairus Gems).

Dans le début des années 50, de nombreux chercheurs se sont tournés vers le développement de nouvelles techniques de synthèse de diamant à des basses pressions et température notamment

par dépôt chimique en phase vapeur ou « CVD » pour Chemical Vapor Deposition.

### 1.3.2 Synthèse de diamant par dépôt chimique en phase vapeur

(Eversole 1962) et (Angus, Will, and Stanko 1968a) sont les premières équipes à démontrer la faisabilité de la croissance de films de diamant sur des substrats de diamant naturel par CVD par une activation de la phase gazeuse (méthane) par filament chaud ou par décharge électrique. Cependant ces films de diamant présentaient aussi un co-dépôt de graphite. Par la suite, (Angus, Will, and Stanko 1968b) ont découvert le rôle de l'hydrogène atomique, à savoir la gravure du graphite durant la croissance CVD. Au début des années 1980, les procédés de CVD pour la synthèse du diamant ont connu un véritable engouement, notamment grâce aux travaux menés par (Matsumoto et al. 1982). Ils étaient en mesure de démontrer la possibilité de synthétiser du diamant de très bonne qualité cristalline sur des supports hétérogènes autres que le diamant et cela en utilisant différentes techniques CVD, à savoir activée par filament chaud ou par des plasma micro-onde ou radiofréquence.

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique de dépôt de films minces. Elle consiste à exposer un substrat à un mélange de précurseurs gazeux (Dobkin, Daniel, and Michael K. Zuraw 2003). Une fois ce mélange activé par une source excitatrice, les espèces réactives interagissent à la surface du substrat pour générer le matériau d'intérêt. Cette technique peut être subdivisée en plusieurs familles qui dépendent du mode d'activation des gaz précurseurs.

Dans la CVD thermique, comme son nom l'indique, les précurseurs gazeux sont activés par une source de chaleur. C'est une technique qui est très largement utilisée pour le développement des semi-conducteurs tels que l'oxyde de titane (Mills et al. 2002) ou encore le nitrure de carbone graphitique (L. Wang et al. 2022). La croissance du diamant est possible par CVD thermique. Elle est connue sous le nom de « HFCVD » pour « Hot Filament Chemical Vapor Deposition » (Haubner and Lux 1993). Elle consiste à utiliser un métal réfractaire comme le tungstène, le tantale, le molybdène ou le rhénium. Ce métal réfractaire qui a pour rôle de dissocier le mélange gazeux et ainsi former un carbure en interagissant avec les précurseurs gazeux, pour enfin être stable sous plasma pendant le dépôt CVD du diamant. La croissance se fait communément à partir d'un mélange gazeux à base dihydrogène et de méthane ( $H_2$  et  $CH_4$ ). Il est aussi possible d'utiliser d'autres hydrocarbures tels que l'acétylène ou l'éthane (Bachmann, Leers, and Lydtin 1991).

Pour la croissance CVD assistée par plasma, le plasma est généré par l'application d'un champ électrique ou électromagnétique. Trois types de plasma peuvent être générés :

- Le plasma DC : il résulte de l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes.

- Le plasma radiofréquence : il est généré par une décharge électrique radiofréquence de 13,56 MHz.
- Le plasma micro-ondes (MPCVD) : il est généré à partir d'un champ électromagnétique de fréquence 2,45 GHz ou 915 MHz. La synthèse de films de diamant en laboratoire est très souvent effectuée dans des réacteurs CVD assistés par plasma micro-ondes de fréquence 2,45 GHz (Figure I-5, A gauche).

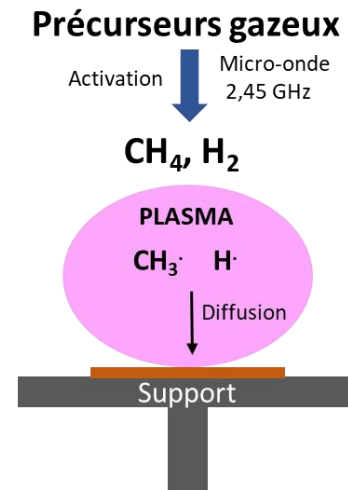


Figure I-5 : A gauche) Image d'un plasma de croissance réalisé dans un réacteur CVD assisté par plasma adapté de (Plassys) ; A droite) Représentation schématique de la croissance CVD assistée par plasma

L'un des avantages de la croissance du diamant par CVD réside dans la possibilité de contrôler la microstructure ainsi que la qualité cristalline des revêtements. Pour y parvenir, on peut jouer sur les conditions expérimentales telles que la nature du substrat, la composition du mélange gazeux ou encore la température qui dépend du couple puissance micro-ondes et pression du mélange gazeux. Le plasma généré est constitué d'espèces ionisées, d'électrons libres, de radicaux libres mais aussi des molécules non dissociées. Il faut savoir que toutes ces espèces ne participent pas à la croissance du diamant. Deux espèces sont principalement concernées. En effet, il a été montré que le radical  $\text{CH}_3 \cdot$  est responsable de l'empilement du réseau diamant (Goodwin 1993). Toutefois, d'autres travaux ont montré que d'autres espèces radicalaires telles que  $\text{C}_x\text{H}_y$  (Frenklach and Spear 1988) peuvent participer à la croissance (Figure I-5, A droite).

L'hydrogène atomique  $\text{H} \cdot$  joue également un rôle très important pendant la croissance CVD (Angus, Wang, and Sunkara 1991; Piekarczyk et al. 1990) :

- i. Il permet d'éliminer les phases non diamant. En effet, des travaux ont montré que l'hydrogène atomique grave le graphite et le carbone amorphe plus rapidement que le diamant durant la croissance (Stiegler et al. 1996).

- ii. Il permet d'éviter la graphitisation de la surface en saturant les liaisons pendantes et de dégrader les molécules d'hydrocarbures de longues chaînes dans le plasma susceptibles de former des hydrocarbures polycycliques aromatiques. Ces molécules sont capables de se déposer à la surface du film de diamant et d'inhiber sa croissance.

(Goodwin 1993) a proposé un schéma réactionnel qui met en jeu les radicaux hydrogène et méthyle, qui est proposé en Figure I-6.

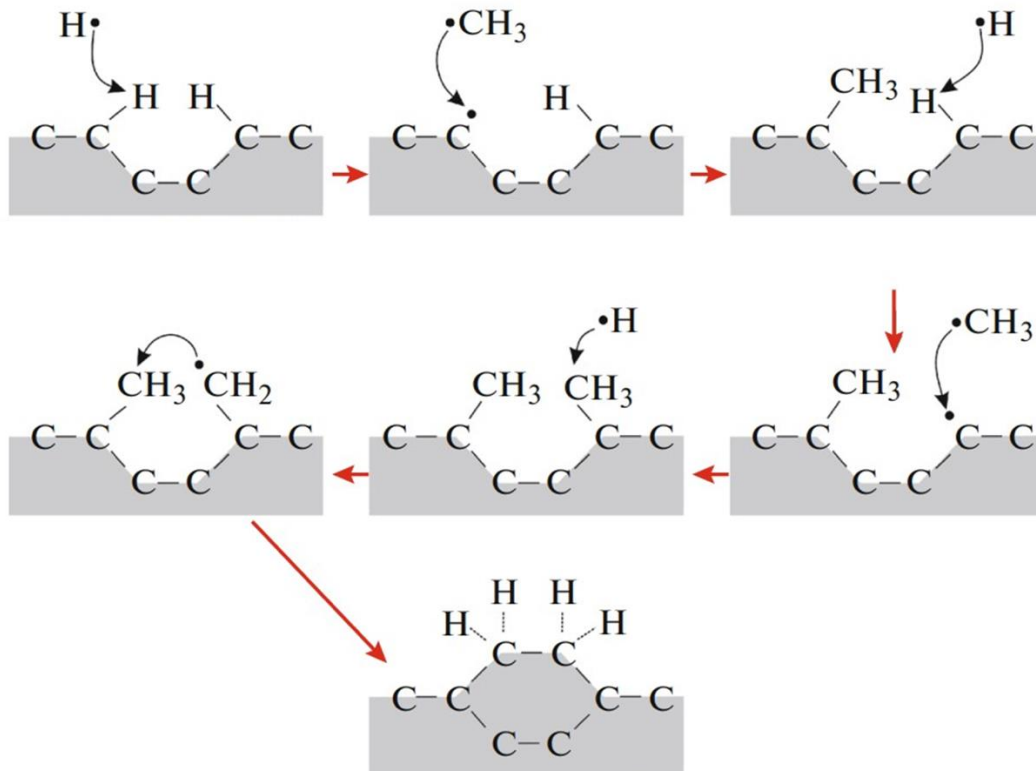


Figure I-6 : Schéma réactionnel de la croissance de diamant selon le modèle de Goodwin

Lors de la croissance du diamant CVD, en raison d'une concentration élevée de dihydrogène dans le mélange gazeux, la surface du diamant est saturée en hydrogène. Par conséquent, le radical méthyle  $\text{CH}_3\cdot$  ne peut pas être adsorbé à la surface. La première étape consiste en l'abstraction de l'hydrogène lié à la surface de diamant formant ainsi le dihydrogène. Cette abstraction libère un site actif pour le radical  $\text{CH}_3$ . Par la suite, le radical  $\text{CH}_3\cdot$  réagit avec un carbone de la surface et contribuera à la croissance du réseau cristallin du diamant. Une autre étape d'abstraction de l'hydrogène du  $\text{CH}_3\cdot$  chimisorbé à la surface peut avoir lieu, permettant ainsi la formation de radical  $\text{CH}_2\cdot$ . Ce radical  $\text{CH}_2\cdot$  est capable de réagir et se lier avec le groupe de carbone adjacent à savoir le  $\text{CH}_3$ . De ce fait, la structure du carbone diamant est formée.

## I.4 LES DIFFERENTES MICROSTRUCTURES DU DIAMANT

On distingue trois microstructures principales du diamant : (i) le diamant monocristallin (ii) le diamant polycristallin (iii) le diamant ultrananocristallin (UNCD). Ces matériaux diffèrent par leur morphologie à savoir la densité de joints de grains et donc la qualité cristalline (Figure I-7). La teneur en méthane est un facteur clé conditionnant la qualité cristalline des revêtements de diamant. En effet, il a été démontré qu'il est nécessaire de travailler à des faibles concentrations en méthane afin de limiter les croissances des phases non-diamant ( $sp^2$ ).

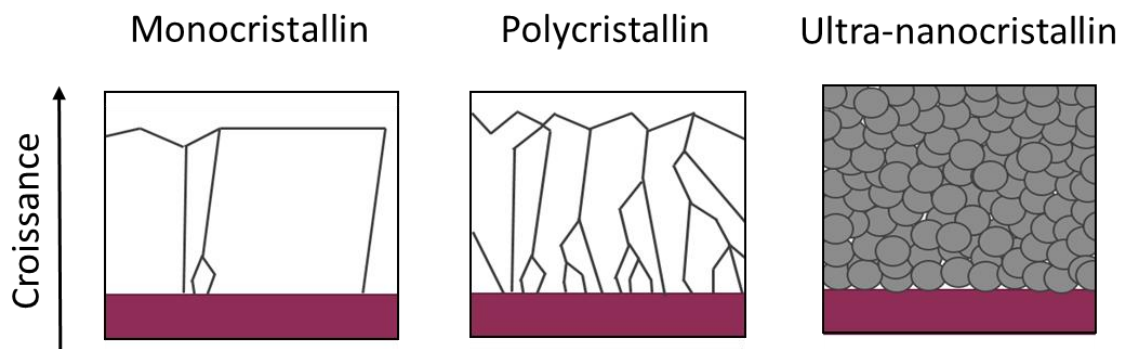


Figure I-7 : Représentation schématique des trois microstructures possibles pour du diamant de synthèse

### I.4.1 Diamant monocristallin

Il est possible de synthétiser du diamant monocristallin par MPCVD en épitaxie (Jean Charles Arnault, Saada, and Ralchenko 2022), par exemple sur substrat qui est lui-même du diamant monocristallin. Ce dernier peut être un diamant naturel mais aussi issu du procédé HPHT. Dans ce cas-ci, il s'agit d'une croissance homoépitaxiale (Y. Zhang et al. 2023). Les films de diamant qui en résultent présentent une très haute pureté liée à la technique CVD et une quasi-absence de joints de grains liés au substrat monocristallin. De plus, ils ont des caractéristiques permettant leur utilisation dans l'électronique (Bachmann, Leers, and Lydtin 1991), l'optique (Teraji et al. 2015) et l'optoélectronique (Lu, Lin, and Shan 2018). L'inconvénient de cette technique réside dans la limitation de la taille des substrats de diamant monocristallin disponibles commercialement (actuellement  $< \text{cm}^2$ ). Afin d'y remédier, une autre approche a été développée qui a pour but de synthétiser du diamant quasi-monocristallin mais sur un substrat autre que le diamant (par exemple sur iridium). On parle d'une croissance hétéroépitaxiale (J C Arnault et al. 2020). Elle consiste à générer des cristaux de diamant selon une orientation cristallographique préférentielle par la méthode de « Bias Enhanced Nucleation » ou BEN. Le diamant qui en résulte présente une qualité cristalline très proche du diamant monocristallin.

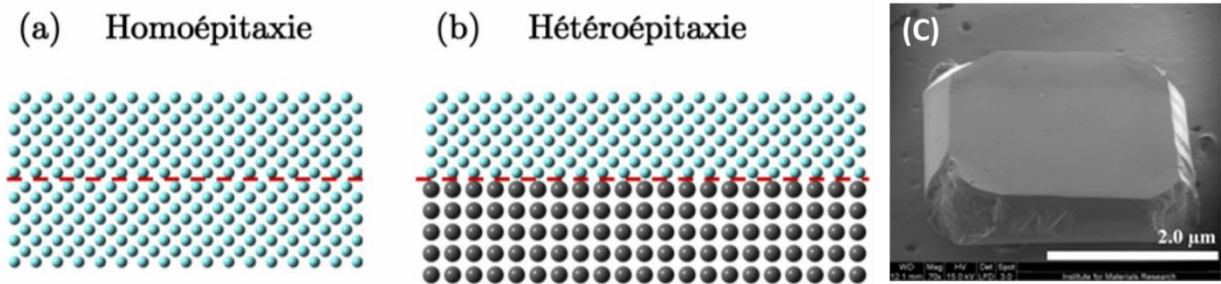


Figure I-8 : Représentation schématique de la croissance de diamant ; a) en homoépitaxie ; b) en hétéroépitaxie, (K. H. Lee et al. 2016) ; c) Image MEB d'un film monocristallin de diamant avec une épaisseur de 600  $\mu\text{m}$  réalisé à  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  de 10 %, le substrat a été retiré par découpage laser (IMEC, Belgique, Large Band Gap Materials).

#### I.4.2 Diamant polycristallin

Un film de diamant polycristallin correspond à un assemblage de cristallites de diamant avec différentes orientations cristallographiques, nommés grains. La jonction entre deux cristallites est appelée joint de grains. Il s'agit d'une déféctuosité typique des films polycristallins. Ces joints de grains peuvent contenir des défauts structurels tels que du carbone hybridé  $\text{sp}^2$  (graphite ou/et le carbone amorphe) ou encore des impuretés chimiques. La croissance se fait sur un hétérosubstrat, généralement le silicium (Si) car il présente un coefficient d'expansion thermique proche de celui du diamant ( $1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Contrairement à la croissance homoépitaxiale, il est nécessaire d'initier la croissance par la formation de nucléis ou le dépôt de nanocristaux de diamant servant de germes. Pour cela, une étape supplémentaire de prétraitement des substrats s'impose (cf Chapitre II). La croissance des films de diamant polycristallin est colonnaire, elle s'effectue par l'évolution sélective des cristaux orientés de façon aléatoire selon le modèle de Van de Drift (Clausing et al. 1992). Le diamant polycristallin peut être divisé en deux familles selon la taille des grains pour une épaisseur donnée. Pour une taille de grains de l'ordre de quelques micromètres, on parle d'un diamant microcristallin (MCD) (Figure I-9, C, D). Pour une taille de grains de l'ordre de dizaines ou centaines de nanomètres, on parle d'un diamant nanocristallin (NCD) (Figure I-9, A, B). Il est possible que les deux structures soient favorisées l'une par rapport à l'autre en modifiant les conditions de croissance. En effet, pour un même temps de croissance, une structure MCD est synthétisée en utilisant de très faibles teneurs de  $\text{CH}_4$  dans le mélange gazeux, inférieures à 2%, contrairement à une structure NCD, habituellement synthétisées à des teneurs de méthane élevée. (Seo, Lee, and Park 2003). Le diamant polycristallin est généralement utilisé dans différentes applications notamment en tribologie (Gardos 1999) (Ajikumar et al. 2019) et en électrochimie (Ivandini and Einaga 2017) (Ajikumar et al. 2019).

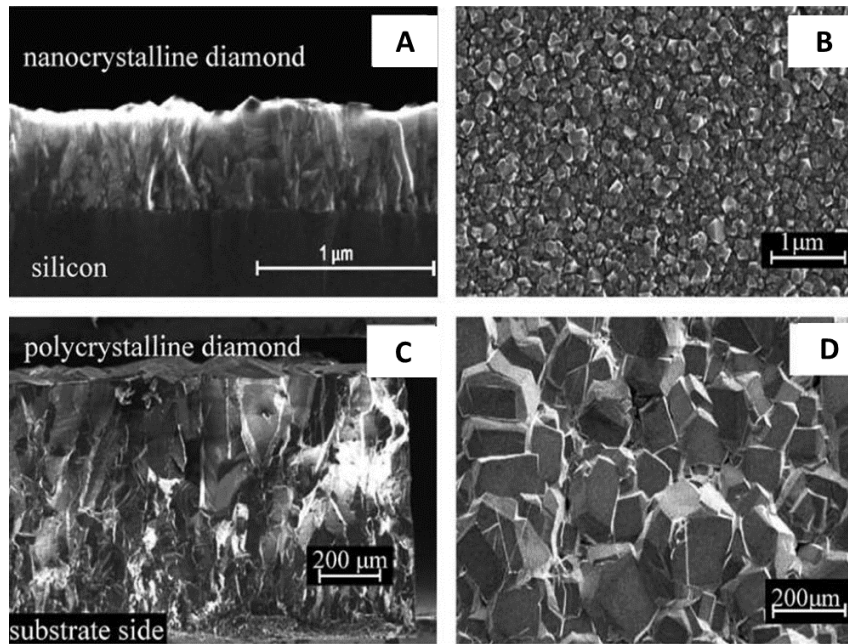


Figure I-9 : Comparaison de différents films de diamant. (Supérieur) Diamant nanocristallin (NCD) : (A) structure de grains en coupe transversale ; (B) morphologie de surface où la taille des grains est comprise entre 30 et 50 nm. (Inférieur) Diamant microcristallin (MCD) : (C) structure de grain en transversale ; (D) morphologie de surface avec une taille de grains de l'ordre de plusieurs dizaines de microns. (Luong, Male, and Glennon 2009)

#### I.4.3 Diamant ultra-nanocristallin (UNCD)

Le diamant ultrananocristallin (UNCD) est composé d'empilements de cristallites de diamant de taille inférieures à 10 nm. Tout comme le diamant polycristallin, ce type de structure est synthétisé sur un hétérosubstrat mais dans des conditions de croissance où la nucléation secondaire est privilégiée. La nucléation secondaire est la formation continue de nouveaux noyaux sur des cristaux déjà existants, les noyaux étant les premiers assemblages d'atomes thermodynamiquement stables. Ce mode de croissance limite la taille des grains et induit ainsi une très forte densité de joints de grains (Figure I-10). L'avantage du diamant UNCD est qu'il présente une très faible rugosité qui permet son utilisation notamment comme revêtement pour les implants médicaux (L. Wang et al. 2022).

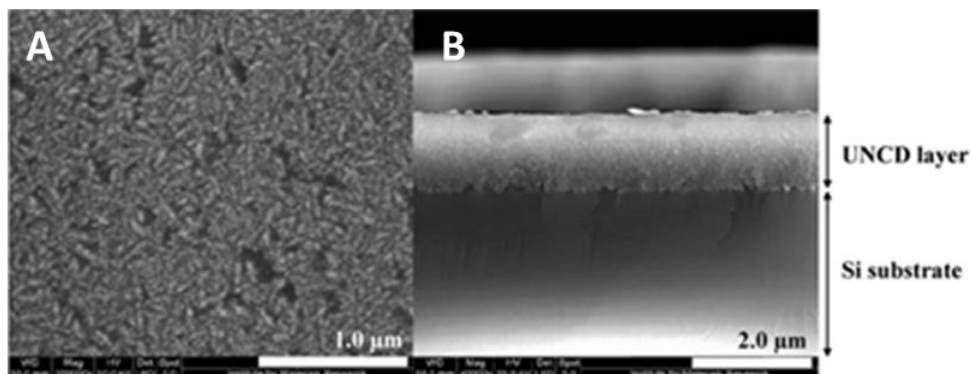


Figure I-10 : Images SEM d'un film UNCD sur Si. A) morphologie de surface du film B) Structure de grains en coupe transversale (Institut de recherche sur les matériaux, Belgique). Image adapté par (Vermeeren et al. 2009)



## I.4 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU DIAMANT ET APPLICATIONS

Dans cette partie, nous allons regarder quelques propriétés du diamant, à savoir mécaniques, thermiques et électriques. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** indique certaines valeurs associées à chaque propriété pour un diamant monocristallin (Prelas et al. 2018).

Tableau 1: récapitulatif des principales propriétés mécaniques, thermiques et électroniques du diamant monocristallin

	Valeurs	Unités
<b>Mécanique</b>		
Densité	3.52	$\text{g.cm}^{-3}$
Module d'Young	1000	GPa
Dureté	10	échelle de Mohs
<b>Thermique</b>		
Conductivité thermique	2200	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Coefficient de dilatation	$0.8.10^{-6}$	$\text{K}^{-1}$
<b>Electrique</b>		
Largeur de la bande interdite	5.45	eV
Résistivité	De $10^{-3}$ à $10^{15}$	$\Omega.\text{cm}$
<b>(fonction du dopage)</b>		

### I.4.4 Propriétés mécaniques

La propriété la plus renommée du diamant est sa dureté mécanique, qui est optimale sur le diamant monocristallin mais conservée pour des revêtements polycristallins. Il s'agit de l'un des matériaux les plus durs dans la nature. Cette propriété est liée à la forte densité atomique ainsi qu'à une grande énergie de liaison, ce qui fait du diamant une référence en matière de résistance à l'usure. En effet, un diamant peut seulement être rayé en utilisant un autre diamant. Cette propriété lui permet d'être utilisé comme un outil de coupe (Kanda et al. 1995), d'abrasion et de forage notamment. De plus, son faible coefficient de frottement (0,03) fait du diamant un matériau attractif pour des applications tribologiques (Abreu et al. 2009).

### I.4.5 Propriétés thermiques

Le diamant a une excellente conductivité thermique et un faible coefficient de dilatation thermique, ce qui en fait un matériau remarquable pour les dissipateurs thermiques. De fait, son

efficacité a été déjà démontrée dans les dispositifs électroniques à base de GaN (Liwen 2021). Les propriétés de transport thermiques dépendent fortement de la structure cristalline (mono ou polycristalline) mais également de la présence de défauts cristallins et/ou d'impuretés chimiques dans le réseau diamant.

#### I.4.6 Propriétés électroniques

Le diamant intrinsèque est un semi-conducteur à large bande interdite (5.45 eV à 300 K), d'où son comportement isolant. Ses propriétés électriques peuvent toutefois être modifiées par un dopage. Le dopage consiste à introduire des atomes de nature différente en substitution dans la maille diamant menant ainsi à l'apparition d'états intermédiaires dans la bande interdite et donc à un changement du comportement électrique. Le dopage peut être de type « p » ou « n » selon la nature des atomes insérés. Le dopage de type « n » est réalisé par l'introduction d'atomes de la colonne V du tableau périodique incluant l'azote (N) ou le phosphore (P) qui sont des donneurs d'électrons avec une énergie d'activation de 1.4 et 0.57 eV, respectivement. Ceci permet l'apparition d'un pseudo-niveau en dessous de la bande de conduction. Le dopage de type « p », quant à lui, s'effectue par insertion d'atomes de bore. L'avantage du bore en tant que dopant réside dans son rayon de covalence (0,088 nm) proche de celui du carbone (0,077 nm), ce qui lui permet de s'incorporer facilement en substitution dans la maille cristalline du diamant. C'est le dopant idéal pour les applications électrochimiques pour des concentrations supérieures à  $10^{19}$  atomes.cm<sup>-3</sup> (Einaga 2018).

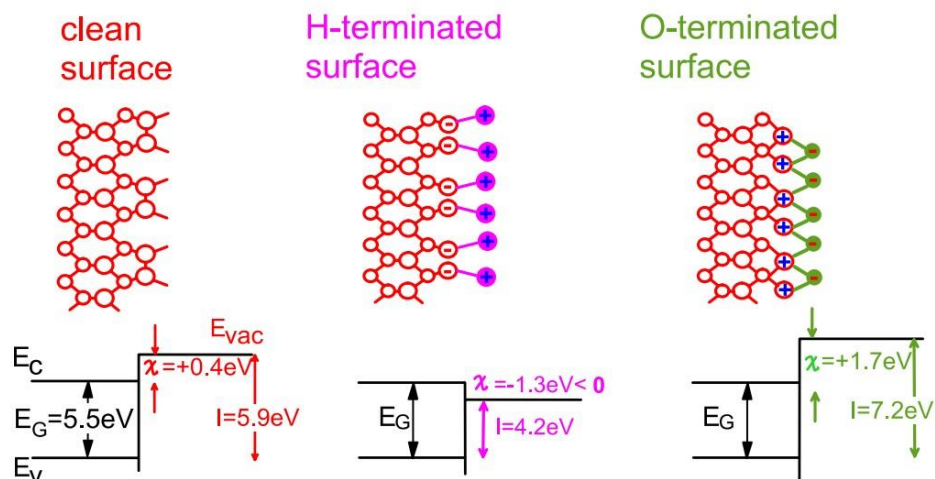


Figure I-11 : Représentation schématique des bandes électroniques et les potentiel d'ionisation pour diamant hydrogéné et oxydé (Ristein 2006)

La structure électronique du diamant est modifiée selon sa chimie de surface (Ristein 2006). Il a été démontré que diamant hydrogéné présente une affinité électronique négative (NEA), i.e. une bande de conduction située à 1.3 eV au-dessous du vide (Figure I-11). Pour ce qui est du diamant oxydé, sa

bande de conduction est située en dessous du niveau de vide, on parle ici d'une affinité électronique positive (PEA). Ces modifications de structure énergétique en fonction de sa chimie de surface confèrent au diamant des propriétés spécifiques. Ainsi, lorsqu'il est hydrogéné en surface, le diamant présente une conductivité spontanée liée à un équilibre électrochimique entre le matériau et des adsorbats à sa surface (Crawford et al. 2021). La courbure de bande induite génère une accumulation de trous à sa surface et ainsi la formation d'une couche conductrice ultramince. Cette couche conductrice, sensible à la nature des adsorbats présent sur le matériau, a notamment trouvé des champs d'application dans le domaine des capteurs (Dankerl et al. 2012). Plus récemment, il a aussi été montré que l'affinité électronique négative du diamant hydrogéné combinée à la présence du dipôle C-H en surface pouvait favoriser le transfert d'électrons photogénérés (sous UV) dans une phase liquide, menant ainsi à la formation d'électrons solvatés très fortement réducteurs ( $E = -2.9$  V/NHE). Cette propriété a ainsi ouvert la voie à l'utilisation du diamant hydrogéné pour la photocatalyse (Zhu et al. 2013), notamment pour la production de carburant solaires à partir de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{N}_2$ .

## **I.5 LE DIAMANT DOPE AU BORE**

### **I.5.1 Synthèse de films de diamant dopé au bore**

Plusieurs techniques sont employées pour la synthèse de diamant dopé au bore, soit par haute pression haute température (HPHT) (Dubrovinskaia, Dubrovinsky, and Miyajima 2006), soit par CVD, pour la production de couches monocristallines ou polycristallines (Bennet et al. 2013). La technique la plus courante reste néanmoins la synthèse de couches polycristallines par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur silicium dopé. Le principe est le même que la croissance de films de diamant intrinsèque. La seule différence réside dans l'utilisation d'un troisième précurseur gazeux contenant du bore tel que le diborane «  $\text{B}_2\text{H}_6$  » ou le triméthylborane «  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  », en plus du méthane et du dihydrogène.

Le diamant dopé au bore (BDD) a particulièrement attiré l'attention de la communauté scientifique pour ses propriétés électrochimiques exceptionnelles : son inertie chimique, son faible courant capacitif et également sa large fenêtre de potentiel (Figure I-12). Ces propriétés en font de lui un excellent candidat pour différents domaines d'application notamment le traitement des eaux (Cornejo et al. 2021) et la réduction du  $\text{CO}_2$  (Jing Xu et al. 2018a).

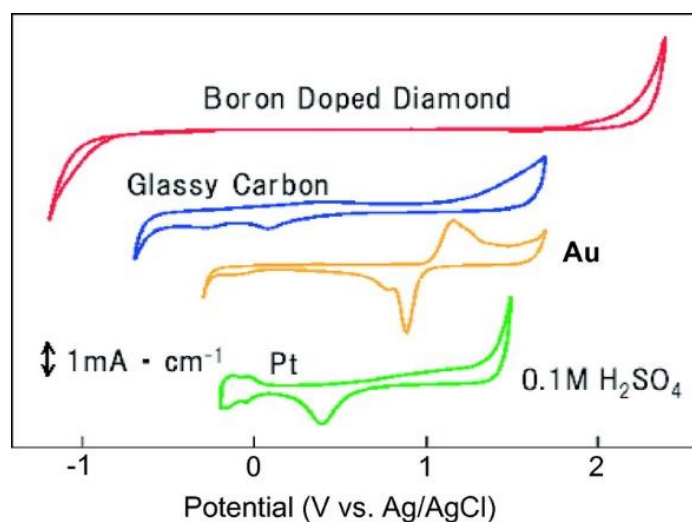


Figure I-12 : fenêtres électrochimiques pour divers électrodes (Einaga 2018)

Beaucoup de travaux ont montré que les propriétés électrochimiques dépendent fortement de divers paramètres tels que (i) le taux de dopage, i.e. la concentration d'atomes de bore en substitution dans la maille du diamant (ii) le rapport de carbone  $sp^3/sp^2$  (iii) la chimie de surface des électrodes. Afin d'illustrer tout cela, nous présenterons brièvement quelques travaux qui montrent la différence de réactivité électrochimique en fonction de ces paramètres.

### I.5.2 Effet du taux de dopage sur la réactivité électrochimique

La croissance de BDD par CVD permet de contrôler la concentration en bore dans la phase gazeuse et ainsi l'incorporation du bore dans la maille diamant, sur des plages de dopage allant de  $10^{16}$  à  $10^{21}$  atomes. $cm^{-3}$ . Au fur et à mesure que la concentration de dopage en bore augmente, le film de diamant bascule d'un comportement isolant à conducteur électrique (Bustarret et al. 2008). Ainsi, jusqu'à  $10^{20}$  atomes. $cm^{-3}$ , le matériau aura un comportement semi-conducteur classique de type p. Au-delà de  $10^{20}$  atomes. $cm^{-3}$ , le matériau présentera un comportement quasi-métallique, avec notamment une réactivité électrochimique proche de celui d'un métal. (Gheeraert, Deneuille, and Mambou 1998).

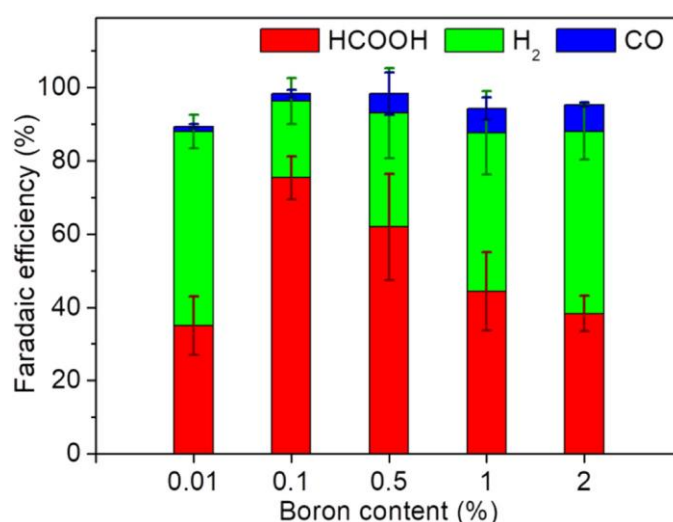
Toutefois, il est important de noter que le taux d'incorporation du bore dépend de la microstructure du film de BDD. Ainsi, pour un film de BDD monocristallin, il a été démontré que lors du dopage, le bore s'insère préférentiellement dans le plan (111) plutôt que dans les plans (110) et (100) (Janssen et al. 1992). Dans le cas des diamants polycristallins, le bore tendra aussi à être inséré dans les joints de grain.

Afin de mettre en évidence l'influence du taux de dopage sur la réactivité électrochimique des électrodes à base de BDD, (Jing Xu et al. 2018b) ont étudié l'effet de la concentration en bore dans des

électrodes de BDD sur la réduction du CO<sub>2</sub>. La Figure I-13 présente le rendement de faraday des produits issues de la réduction du CO<sub>2</sub> des électrodes à base de BDD. Le *Tableau 2* résume les concentration B/C dans le mélange gazeux et dans des films de BDD.

*Tableau 2: Récapitulatif des pourcentages atomiques de bore dans le mélange gazeux et dans les films de BDD*

Electrodes	1	2	3	4	5
B/C dans le mélange gazeux (%)	2	1	0.5	0.1	0.001
B/C dans le film de BDD (atomes.cm <sup>-3</sup> )	4x10 <sup>21</sup>	1.9x10 <sup>21</sup>	1x10 <sup>21</sup>	3.23x10 <sup>20</sup>	6.8x10 <sup>19</sup>



*Figure I-13 : Le rendement de faraday des différentes produits issues de la réduction du CO<sub>2</sub> pour différentes électrodes avec différentes concentrations de bore. Ces mesures ont été réalisées sous une densité de courant constante de (-2 mA.cm<sup>-2</sup>) pour 1 h.*

Ils ont constaté que les principaux produits de la réduction du CO<sub>2</sub> sont l'acide formique ainsi que H<sub>2</sub> et CO. La proportion de ces produits dépend des taux de dopage des électrodes. En effet, ils ont observé que la production d'acide formique a été maximal pour les tests réalisés avec l'électrode avec un taux de dopage de 3.23.10<sup>20</sup> atomes.cm<sup>-3</sup>. En revanche, cette quantité décroît avec l'augmentation du taux de dopage. Pour la production de dihydrogène, la quantité croît avec l'augmentation du taux de dopage. Cette différence de comportement a été attribuée à la différence dans le mode d'absorption du CO<sub>2</sub> à la surface des électrodes et au stress mécanique lié à la différence de dopage.

### I.5.3 Le rapport de carbone sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>

Le diamant monocristallin dopé au bore est connu pour être inerte en électrocatalyse. Ceci est

dû au fait qu'il n'existe pas de défauts structurels du type de C-C  $sp^2$ . En effet, pour avoir un transfert électronique ou (ET) pour « Electron Transfer » ou une activité électro-catalytique, il est nécessaire de disposer de sites catalytiques ou d'un site d'adsorption sous forme de liaisons pendantes tel que du carbone hybridé  $sp^2$  (Macpherson 2015). C'est pourquoi, un contrôle soigneux du ratio  $sp^2/sp^3$  dans le matériau est nécessaire afin d'assurer la reproductibilité des réactions électrochimiques.

Pour illustrer cet écart de réactivité en fonction de la concentration de  $sp^2$ , on peut citer les travaux de (Jing Xu et al. 2020) dans lesquels ils ont étudié l'influence du rapport  $sp^2/sp^3$  sur la fenêtre de potentiel de différentes électrodes à base de BDD. Pour ce faire, ils ont étudié deux groupes d'électrodes à base de diamant dopé au bore. Ces deux se différencient par leur concentration en bore. Le premier groupe d'électrodes contient 1 % de bore et le second en contient 0,1 %. Le premier groupe qui présente 1 % en bore est composé de 3 électrodes avec différentes concentrations de carbone  $sp^2$  nommées : no- $sp^2$ , mid- $sp^2$ , et high- $sp^2$  qui correspondent à une concentration de  $sp^2$  de 0,08 %, 0,06 % et 0,07 %, respectivement. Quant au second groupe, qui correspond aux électrodes avec une concentration atomique en bore de 0.1 %, ils sont aussi composés de trois électrodes avec différentes concentrations de  $sp^2$  nommées : no- $sp^2$ , mid- $sp^2$ , et high- $sp^2$  qui correspondent à une concentration de  $sp^2$  0,74 %, 0,62 % et 0,67 %, respectivement. La Figure I-14 présente les fenêtres de potentiel pour les deux groupes d'électrodes réalisés dans une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 0.1 M et à une vitesse de balayage de 0.1 V/s.

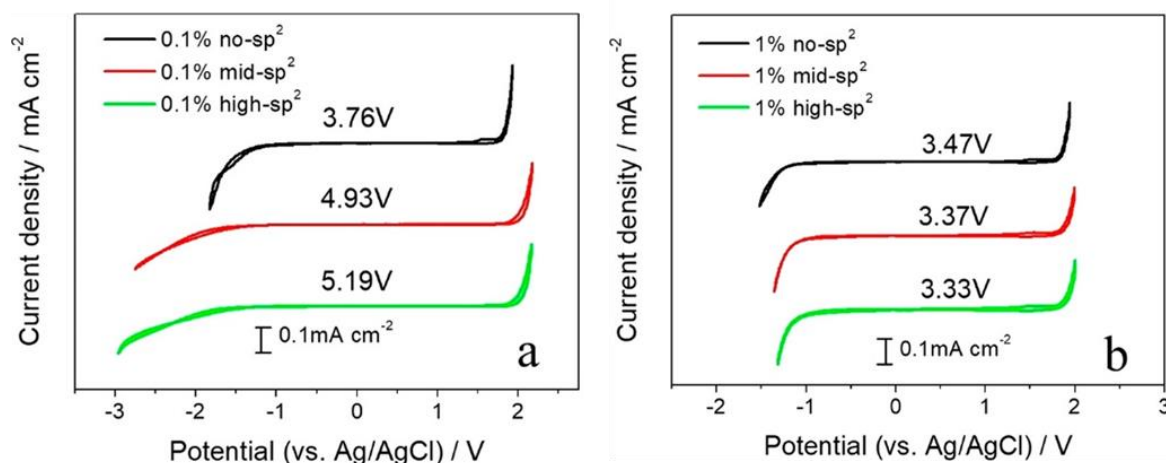


Figure I-14 : Courbes de voltamétrie cyclique obtenues pour différentes concentrations de  $sp^2$  pour différentes concentrations de bore. a) 1% ; b) 0.1%

Dans un premier temps, Ils ont constaté que les fenêtres électrochimiques enregistrées pour les électrodes avec une concentration en bore de 0.1% sont plus grandes que celles à 1%. Cela illustre à nouveau l'impact de la concentration en bore sur le comportement électrochimique des électrodes. Maintenant, si on se concentre sur un groupe d'électrodes donné (concentration de bore de 0,1%), ils

ont constaté que plus la concentration  $sp^2$  est élevée, plus la fenêtre de potentiel est large. À la différence des électrodes avec une concentration de 1%, un comportement opposé a été constaté. À mesure que la concentration du C- $sp^2$  augmente, la fenêtre électrochimique diminue.

La même équipe a par la suite étudié l'effet du ratio  $sp^2/sp^3$  sur la réduction électrochimique du  $CO_2$  (Jing Xu et al. 2020). Pour ce faire, ils ont étudié le groupe d'électrodes synthétisées avec 0.1% de bore. Le choix s'est porté sur la faible concentration en bore de fait de la plus large fenêtre de potentiel. En effet, étant donné que la réduction du  $CO_2$  intervient à -1,9 V/ENH, il est plus judicieux d'utiliser une électrode avec une large fenêtre de potentiel. Comme nous pouvons le voir sur la Figure I-15, ils ont constaté que plus la concentration en  $sp^2$  augmente dans l'électrode, plus l'efficacité de la production d'acide formique diminue et celle de l'hydrogène augmente.

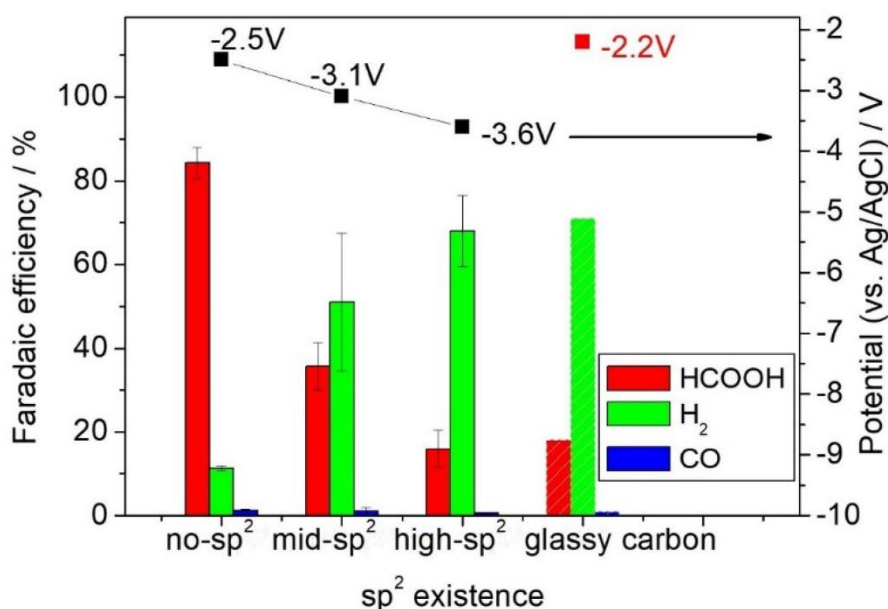


Figure I-15 : Le rendement de faraday des différentes produits issues de la réduction du  $CO_2$  pour différentes électrodes et le potentiel correspondant. Ces mesures ont été réalisées sous une densité de courant constante de  $-2 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour 1 h

#### I.5.4 La chimie de surface des films de de BDD

L'activité électrochimique diffère selon la nature de la chimie de surface. Par conséquent, une maîtrise de la chimie de surface est essentielle afin d'assurer la reproductibilité des expériences. Plusieurs études ont joué sur la nature des terminaisons chimiques à la surface des électrodes BDD dans le but de détecter une substance par rapport à une autre. Par exemple, une étude a été menée par (Ivandini et al. 2006) sur la détection de l'acide oxalique à l'aide de deux électrodes de BDD, l'une comportant des terminaisons hydrogénées et l'autre des terminaisons oxydées. À l'issue de cette étude, ils ont constaté que l'acide oxalique a pu être détecté et oxydé par l'électrode de BDD à terminaisons hydrogénées. En revanche, aucun signal n'a pu être observé avec l'électrode BDD oxydée.

Nous pouvons citer aussi les travaux de (Kuang et al. 2020) dans lesquels ils ont étudié la réduction des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en utilisant deux électrodes, l'une hydrogénée et l'autre oxydée. A la suite cette étude, ils ont constaté une meilleure sélectivité et une meilleure efficacité pour la réduction des nitrates de diazote pour l'électrode hydrogénée. Cette différence de réactivité électrochimique a été attribuée aux terminaisons hydrogénées (C-H) qui ne servent de points d'ancrage électrostatique pour les ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) ce qui favorise leur réduction. Il semblerait aussi que la conductivité élevée et l'hydrophobicité des surfaces hydrogénées y joue aussi un rôle dans la sélectivité.

La chimie de surface des BDD peut être contrôlée en réalisant divers traitements (Einaga 2022). Pour une surface oxydée, des traitements thermiques sous atmosphère d'oxygène ou sous air (Ferro, Dal Colle, and De Battisti 2005), plasma sous air (Yagi, Notsu, et al. 1999), traitements dans une solution à base d'acide fort (F. B. Liu et al. 2007) ou par oxydation électrochimique (Denisenko et al. 2008) sont possibles. Pour une surface hydrogénée, il est possible de procéder à un traitement thermique sous atmosphère d'hydrogène (Ando, Ishii, and Kamo 1993), dans un plasma d'hydrogène (Hutton et al. 2013) ou par réduction électrochimique (Smirnov, Yang, and Nebel 2022).

Nous avons vu que les terminaisons de surface (hydrogénée vs oxydée) peuvent modifier les réponses électrochimiques. En revanche, pour comparer deux matériaux présentant des chimies de surfaces équivalentes, par exemple oxydées, il est important de prendre en compte les traitements d'oxydation appliqués pour pouvoir comparer. En effet, les traitements de surface n'entraînent pas systématiquement la même chimie de surface et donc une même réactivité. Afin d'illustrer ces propos, nous pouvons citer les études de (Notsu et al. 1999) (Yagi, Tsunozaki, et al. 1999) (Notsu et al. 1999) dans lesquelles ils ont réalisé différents traitements d'oxydation, dont un traitement anodique et un traitement par plasma d'oxygène sur des films de BDD. Les résultats obtenus en XPS ont montré que le traitement par plasma induit une proportion de fonctions oxydées en surface de l'ordre de 20% que le traitement anodique pour lequel une proportion de fonctions oxydées de 12% a été calculée.

Un autre point à prendre en considération est la microstructure et l'orientation cristallographique des revêtements de diamant lors des traitements d'hydrogénation et d'oxydation. Dans le cadre des travaux de (Ivandini et al. 2019), l'effet de l'orientation cristallographique des électrodes hydrogénées et oxydées sur la réponse électrochimique a été étudié (Figure I-16). A titre informatif, les terminaisons hydrogénées ont été obtenues en réalisant un plasma d'hydrogène, les terminaisons oxydées, quant à elles, ont été effectuées par traitement anodique dans de l'acide sulfurique 0,5 M à 3,0 V pendant 10 min. Les électrodes ont un taux de dopage équivalent qui est de  $10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  et une résistivité d'environ  $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .



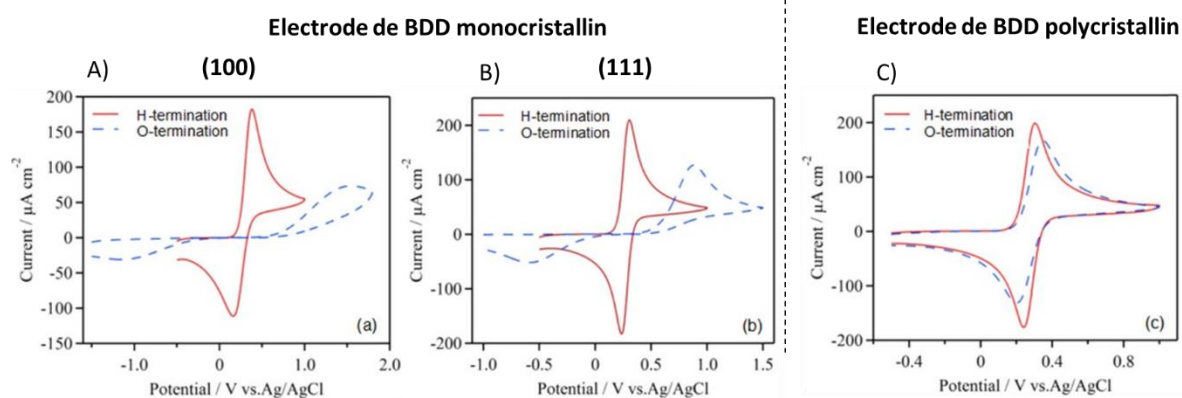


Figure I-16 : Voltammogrammes cycliques (CV) réalisés dans 1,0 mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  en 1,0 M KCl en utilisant des électrodes à base de BDD monocristallin : (a) Plan 100, (b) Plan 111, (c) à base de BDD polycristallines. La vitesse de balayage est de 100 mV/s.

L'évaluation de la réactivité a été réalisée en utilisant une sonde électrochimique  $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$  en comparant les  $\Delta E_p$  (la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et la réduction). Les résultats montrent que le plan (111) est plus réactif que le plan (100), quelle que soit la chimie de surface. Cependant la meilleure réactivité a été réalisée avec la surface polycristalline.

## I.6 VERS DE NOUVELLES ARCHITECTURES D'ÉLECTRODES DE DIAMANT DOPEES AU BORE

Dans cette partie, nous mettrons l'accent sur l'impact de la géométrie des électrodes de BDD sur la performance électrochimique. On s'intéressera à la fabrication d'électrodes BDD poreuses soit par croissance directe sur substrats 3D soit par assemblage de particules BDD nanométriques ou micrométriques. En effet, de nombreux chercheurs se sont intéressés au développement de nouvelles architectures d'électrode dans le but d'augmenter la surface spécifique des électrodes. Nous allons décrire quelques techniques de synthèse de particules micro ou nanométriques de BDD ainsi que quelques approches d'assemblage de particules de BDD pour la fabrication d'électrode.

### I.6.1 Croissance de BDD sur les substrats 3D

Afin de s'affranchir des limites de taille des substrats plats, plusieurs équipes se sont tournées vers l'utilisation d'un modèle de substrat tridimensionnel. Ainsi, (Gao, Wolfer, and Nebel 2014) ont développé des électrodes à base de mousse de diamant dopé au bore (Figure I-17). Ces électrodes ont été utilisées en tant que supercondensateur pour le stockage de l'énergie. Cette mousse a été fabriquée en réalisant la croissance de diamant dopé au bore (BDD) sur des particules de silice sphériques pré-ensemencées par des nanodiamants. Ces particules de silice ont servi comme *template* sacrificiel capable d'être retiré par des traitements chimiques comme l'acide fluorhydrique. Grâce à cette approche tridimensionnelle en forme de mousse, ils ont été en mesure de contrôler l'épaisseur de la mousse et ainsi améliorer la performance des électrodes en réalisant des dépôts multicouches de

particules de silice.

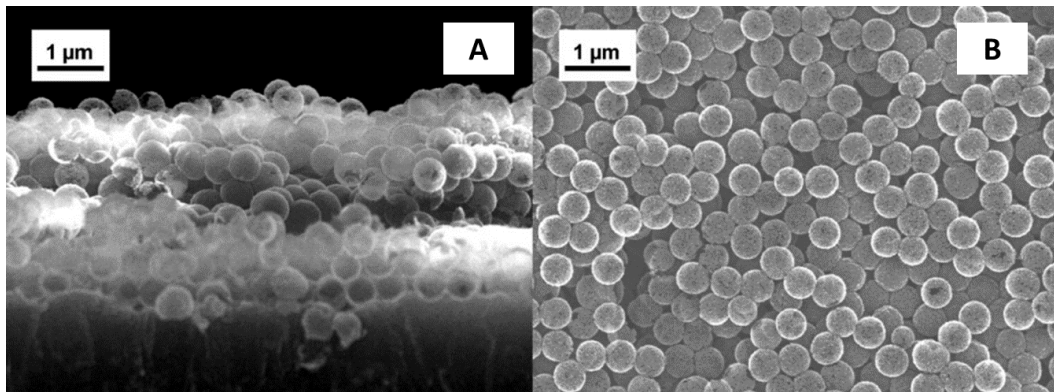


Figure I-17 : A) Image MEB en coupe transversale de la mousse à base BDD ; B) Image MEB de particules de BDDs

D'autres études ont également montré un gain dans les performances des électrodes en travaillant avec des structures poreuses, notamment celles de (Petrák et al. 2017) avec lesquelles ils ont montré la possibilité de fabriquer une électrode avec surface poreuse de diamant dopé au bore en utilisant des fibres de silice. Pour fabriquer ces électrodes, dans un premier temps, ces fibres de silice ont étéensemencées par des NDs et déposées par « *Electro-spin* » sur une électrode de BDD plane. Dans un second temps, la croissance de BDD sur les fibres de silice a été réalisée dans un réacteur MW PECVD. Cette structure poreuse a permis d'obtenir des valeurs de capacitance bien supérieures aux électrode planes, l'ouvrant ainsi à des applications comme les condensateurs électrochimiques (Yu et al. 2015).

D'autres chercheurs se sont tournés vers d'autres types de substrat, comme dans le cas des travaux de (Kondo, Kodama, and Yuasa 2012). En effet, ils ont été en mesure de croître du BDD polycristallin sur de la laine de quartz (Figure I-18). Après la dissolution de la laine, ils ont obtenu des fibres creuses de BDD avec une concentration en bore de  $2,1 \cdot 10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ .



Figure I-18 : Clichés MEB de fibres de BDD (Kondo, Kodama, and Yuasa 2012)

## I.6.2 Electrode à partir de nanoparticules de BDD

### I.6.2.1 Synthèse de particules de diamant dopé au bore et assemblage de particules

Certains chercheurs se sont tournés vers ces techniques pour la synthèse de particules micrométriques de BDD. Dans le cadre des travaux de *J.V Macpherson*, ils ont été en mesure de synthétiser des particules micrométriques (<200  $\mu\text{m}$ ) de très bonne qualité cristalline, adaptées aux applications électrochimiques. Le procédé de synthèse est semblable à celui de la synthèse de HPHT de diamant intrinsèque (non dopé au bore). Contrairement à la synthèse de diamant intrinsèque par HPHT, ils ont utilisé une source additionnelle de bore, en l'occurrence du diborure d'aluminium ( $\text{AlB}_2$ ) afin de doper au bore le diamant. Ils ont été en mesure de contrôler la concentration atomique en bore en jouant sur la quantité de bore dans la presse hydraulique. En effet, pour une quantité de  $\text{AlB}_2$  de 3.6 et 4.8 %, ils ont calculé une concentration atomique totale de bore par SIMS égale à  $1.3 \pm 0.1 \times 10^{20}$  et  $1.9 \pm 0.1 \times 10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ , respectivement.

Afin d'assembler ces particules HPHT dopées au bore en forme d'électrode, les particules ont été compactées à l'aide d'une presse à enclume cubique et portées à des températures et pressions de 1700 °C et 6,6 GPa respectivement. Ce procédé leur a permis de produire des électrodes poreuses de forme cylindrique. La Figure I-19 montre des clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes après polissage de la surface.

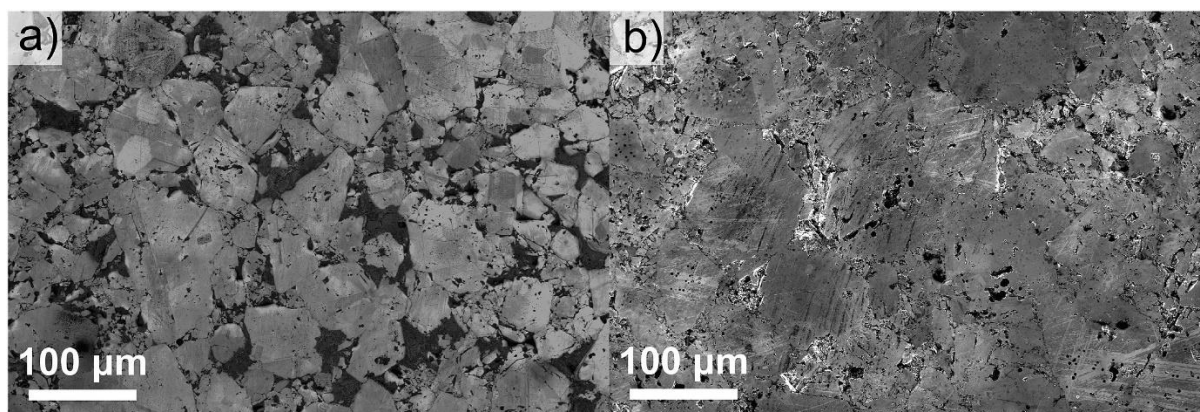


Figure I-19 : Images MEB représentant la structure de surface des électrodes compactes polies produites à partir de particules BDD synthétisées par HPHT en utilisant. (a) 3,6 %  $\text{AlB}_2$  ; (b) 4,8 % en masse de  $\text{AlB}_2$

Les performances électrochimiques ont été testées par la suite. Les auteurs ont constaté une fenêtre électrochimique de 2,64 V et 2,95 V pour 3,6 % et 4,8 %  $\text{AlB}_2$ , respectivement. Les analyses en voltammétrie cyclique ont montré une capacitance de 3,1  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  et 2,6  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les électrodes synthétisées à 3,6 % et 4,8 % en masse de  $\text{AlB}_2$ . Cette valeur, qui fait 3 fois l'ordre de grandeur par rapport à un courant capacitif d'une électrode plane synthétisée par CVD (10  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), est due à la porosité de celle-ci.

### 1.6.2.2 Synthèse de particules de BDD sur des DNDs via MPCVD

Afin de s'affranchir de la croissance directe par CVD sur des substrats plans ou même tridimensionnels, certains se sont tournés vers la croissance de particules de BDD micrométriques et nanométriques. Nous pouvons notamment citer les travaux de (Fischer and Swain 2005) (Ay, Swope, and Swain 2008) dans lesquels ils ont proposé une approche innovante qui consiste à croître des revêtements de diamant dopé au bore sur des poudres de nanodiamants intrinsèques par CVD. En effet, ils ont pu fabriquer des particules BDD micrométriques polydisperses (8-15  $\mu\text{m}$ ), comme l'illustre la Figure I-20, jusqu'à des tailles dans la gamme de 100-500 nm. Afin de contrôler la taille de ces particules de BDD, ils ont joué sur la taille du substrat initial, à savoir la poudre de diamant intrinsèque ou le temps de croissance dans le réacteur.

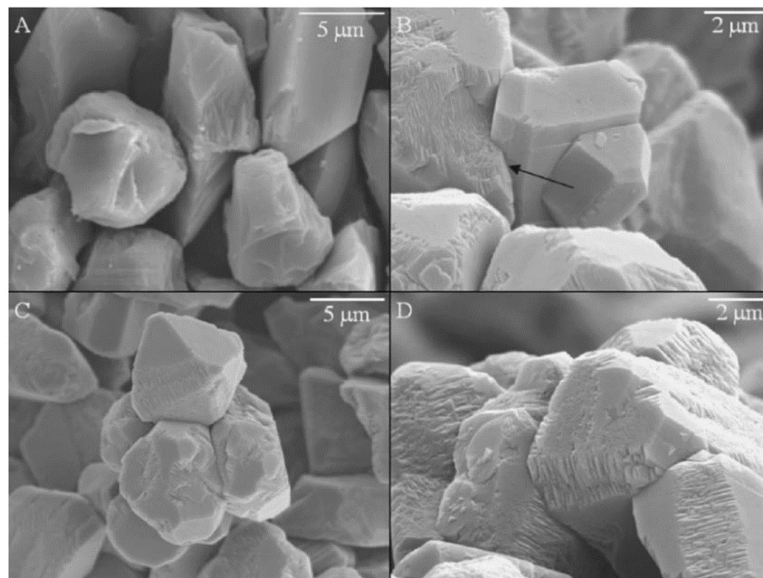


Figure I-20 : A) Clichés MEB de particules de diamant intrinsèque ; B) Particules de diamant intrinsèque revêtues de diamant dopé au bore ; C) 2h de dépôt ; D) 4h de dépôt (Fischer and Swain 2005)

Beaucoup de chercheurs ont repris cette approche pour fabriquer des électrodes à partir d'assemblages de particules issues de ce procédé. Nous pouvons citer les travaux de (Kondo et al. 2019) où ils ont utilisé ce procédé de synthèse de particules de BDD pour fabriquer des électrodes pour des applications de condensateurs électriques aqueux à double couche. Nous pouvons aussi citer les travaux de (Miyashita et al. 2019) dans lesquels ils ont été en mesure de fabriquer un matériau d'électrode pour des applications dans le cadre des condensateurs électriques aqueux à double couche.

### 1.6.2.3 Fabrication d'électrode à partir d'assemblage de particules diamant dopé au bore.

Pour fabriquer une électrode destinée à l'électrochimie, il est indispensable d'assembler les particules. Plusieurs approches ont été rapportées dans la littérature. Dans la suite du présent chapitre,

nous présenterons certains travaux sur la fabrication d'électrodes à partir d'assemblages de particules BDD dans diverses applications électrochimiques.

Dans le cadre des travaux de (Kondo et al. 2019), ils ont démontré la possibilité de fabriquer des électrodes en réalisant une encre à base de particules de BDD déposée par drop-casting sur une électrode de travail de carbone vitreux. Cette encre est composée de particules de BDD, d'un polymère ionique en l'occurrence du Nafion et du charbon actif. Les particules de BDD ont été synthétisées par MPCVD sur des particules de diamant intrinsèque. La taille moyenne des particules de BDD obtenues varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Les mesures en voltammétrie cyclique ont montré que ces électrodes à base de particules de BDD présentent une fenêtre de potentiel plus large (1.5 V) comparé à l'électrode à base de charbon actif seul (0.8 V). De plus, ces électrodes ont présenté des densités d'énergie et de puissance plus importantes en tant que condensateur électrique à double couche par rapport à l'électrode à base de charbon actif seule. Ceci est particulièrement vrai pour l'électrode fabriquée à partir des particules de BDD de 147 nm. De fait, cette électrode présente une porosité importante.

(Bansal et al. 2022) ont opté également pour une approche à base d'encre. Leur approche consiste à déposer une goutte d'encre à base de particule de BDD et de nafion sur un wafer de silicium dopé. Les particules de BDD utilisées sont issues de broyage avec une taille moyenne de 150 nm et une teneur en bore de 500 ppm. Les mesures en voltammétrie cyclique ont montré que l'électrode à base de particules de BDD présente une fenêtre de potentiel comparable à l'électrode à base de film de BDD. Les mesures électrochimiques effectuées en présence de couple redox ferri/ferrocyanure.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  montrent également que les électrodes à base de particules de BDD se comportent d'une manière réversible comme l'électrode à base de film de BDD.

### **I.7 ETUDES PREALABLES A CE TRAVAIL DE THESE**

Dans le cadre de sa thèse réalisée au Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) du CEA, Amélie Venerosy a mené une étude sur la synthèse de cœur-coquilles sphériques et monodisperses constitués d'un cœur de silice micrométrique et d'une coquille de diamant. Un des objectifs de sa thèse consistait à ensemercer les particules de silice par des NDs. En effet, l'ensemencement des substrats plans est déjà bien documenté dans la littérature, ce qui n'est pas le cas sur un substrat particulière en solution. Cette étape consistait à trouver le rapport de concentrations optimal  $[\text{SiO}_2]/[\text{ND}_s]$  en solution de façon à avoir un dépôt de NDs homogène et suffisamment dense afin d'assurer la coalescence à une faible épaisseur. La seconde étape a consisté à faire croître les revêtements de diamant à partir des particules de silicesensemencées dans un réacteur MPCVD non conventionnel. Sa spécificité tient au fait qu'il a

été développé au laboratoire pour le traitement des poudres par voie plasma. L'effet du taux de méthane a ensuite été étudié. Comme le montrent les techniques de caractérisation Raman et HR-TEM, des revêtements de diamant nanocristallin avec une taille de grains située entre 20 et 30 nm ont été obtenus pour un taux de méthane de 2%. Une structure hybride de carbone  $sp^2$ - $sp^3$  a été obtenue pour une teneur en méthane de 30%. La troisième étape a consisté à mettre en suspension les coquilles de diamant. Pour ce faire, il a fallu, dans un premier temps, dissoudre les cœurs de silice en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Dans un second temps, oxyder la surface par un traitement sous UV et ozone. Les sphères creuses ont été par la suite testées dans différents axes de valorisation notamment en nanomédecine. Pour conclure, durant cette thèse, Amélie Venerosy a réalisé une preuve de concept de la synthèse de particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque présentant une densité de joints très importante.

## I.8 OBJECTIFS DE LA THESE

Compte tenu de ce contexte, ce travail de thèse vise à synthétiser des particules cœur-coquilles  $SiO_2@BDD$  par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (MPCVD). L'objectif est de pouvoir utiliser ces BDD monodisperses et sphériques dans le développement de nouvelles architectures d'électrodes permettant un gain significatif en surface électroactive. La Figure 1-21 illustre la représentation schématique du principe de la croissance de particules cœur-coquilles de diamant au bore.

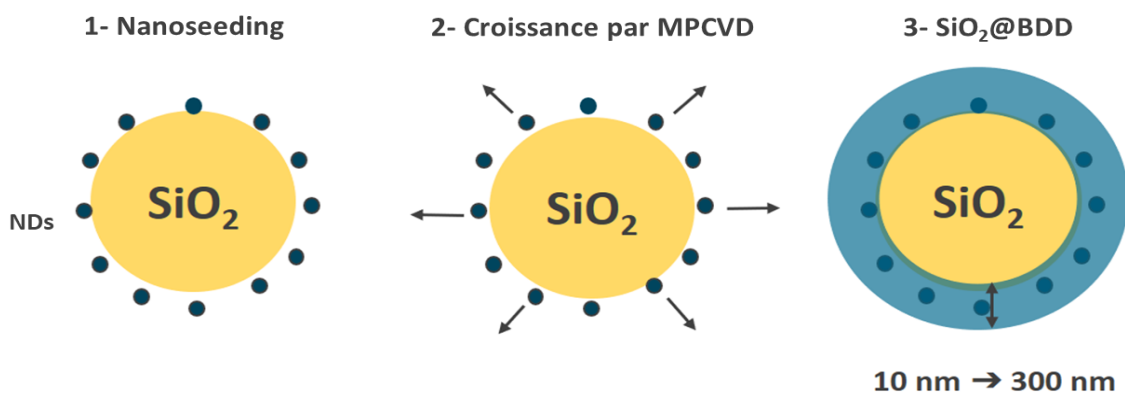


Figure I-21 : Représentation schématique du procédé de synthèse de particules cœur-coquilles de diamant dopé au bore

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet COCONUT. Les analyses physico-chimiques des particules cœur-coquilles de diamant ont été réalisées avec les partenaires académiques du projet, tels que le STEM/EELS avec l'équipe de l'ONERA, le Raman avec l'équipe du Gemac de l'université de Versailles, l'XPS et les caractérisations électrochimiques avec l'équipe de l'Institut Lavoisier de Versailles. Comme mentionné plus haut, durant les travaux d'Amélie Venerosy, la faisabilité de dépôt d'une couche de diamant à la surface de particules de  $SiO_2$  de 1  $\mu m$  de diamètre a été montrée.

Cependant les revêtements présentaient une structure ultrananocristalline avec beaucoup de joints de grains contenant du carbone hybridé  $sp^2$ . La présence du carbone  $sp^2$  au niveau des joints de grains et la qualité cristalline des revêtements affecte directement le comportement électrochimique du BDD comme discuté précédemment (Garcia-Segura, Vieira Dos Santos, and Martínez-Huitle 2015). Cela nous a amené à structurer ces travaux de thèse selon les chapitres présentés ci-dessous :

### ❖ Chapitre II

Ce chapitre abordera un point très important qui est l'amélioration de la qualité cristalline des coquilles de diamant intrinsèque  $SiO_2@C^*$  (non dopées au bore). L'objectif principal est de favoriser la croissance de diamant polycristallin facetté avec une taille de grains  $> 100$  nm afin de limiter la densité des joints de grains. Plusieurs axes ont été explorés. Tout d'abord, une étude sur l'ensemencement des particules de silice avec différentes sources de NDs a été réalisée, le but étant d'étudier l'influence de la nature des germes sur la qualité cristalline des revêtements de diamant. Une caractérisation des propriétés colloïdales et chimiques a été effectuée au préalable sur les NDs pour garantir un ensemencement optimal. Ensuite, nous avons étudié la croissance de particules de cœur-coquilles à de base diamant intrinsèque dans un réacteur MPCVD. L'influence de plusieurs paramètres opératoires tels que la concentration en méthane, le flux, la densité de germes et la géométrie du réacteur sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements a été étudiée.

### ❖ Chapitre III

Le but principal de ce chapitre de thèse est d'étudier la croissance de particules cœur-coquilles de diamant dopé au bore (BDD) par MPCVD et l'impact de la concentration en bore  $[B]/[C]$  dans la phase gaz sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des revêtements de diamant. La morphologie et la microstructure des revêtements de BDD ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Raman. Le but étant de trouver les concentrations optimales  $[B]/[C]$  permettant de maintenir une structure facettée des revêtements. Afin d'estimer le taux de dopage des coquilles de BDD, nous avons eu recours à différentes techniques de caractérisation, notamment la spectroscopie de photo-électrons X ou XPS qui nous a permis de calculer la concentration atomique totale du bore et son environnement chimique. Nous avons également réalisé des mesures en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ou EELS sur des lames de coquilles de BDD préparées par FIB. Ces mesures nous ont permis d'estimer la concentration du bore en substitution et ainsi de remonter au taux de dopage.

## ❖ Chapitre IV

Ce chapitre est dédié à l'amélioration du rendement de croissance, i.e. la proportion de particules de silice présentant un revêtement en diamant par rapport à la quantité totale de particules de silice introduite dans le réacteur. Cette inhomogénéité est inhérente à l'utilisation de particules comme substrat de croissance. Notre stratégie a été de dissocier l'aspect qualité cristalline/incorporation de bore (chapitre II et III) de l'aspect homogénéité de la croissance, afin de pouvoir avancer en parallèle sur les deux problématiques. Ainsi, dans les chapitres II et III, une grande partie des particules ne présenteront pas d'enrobage diamant à la suite de la croissance et les informations seront tirées de l'analyse des particules qui ont crues et qui ne représentent donc qu'une partie de la masse initiale introduite. Dans ce chapitre IV, nous verrons comment nous avons testé différentes approches pour séparer ces particules seulementensemencées de nanodiamants de celles qui ont crues. Nous verrons également les techniques essayées afin d'améliorer la quantité de particules qui croissent, notamment en jouant sur la géométrie du réacteur et le mouvement des particules pendant la croissance.





## CHAPITRE II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PARTICULES CŒUR-COUILLES DE DIAMANT INTRINÈQUE

---

### II.1 INTRODUCTION

Comme exposé dans le premier chapitre de ce manuscrit, l'utilisation en électrochimie de nos particules « cœur-coquille », notamment pour des applications en énergie, nécessite de réaliser un revêtement en diamant dopé au bore dans lequel la densité de joint de grains doit être limitée au maximum, tout en conservant une épaisseur de revêtement adaptée à la taille de nos objets (typiquement < 500nm). En partant des travaux réalisés par Amélie Vénérosy durant sa thèse qui montrait la faisabilité d'une structure cœur-coquille diamant, ce travail a donc visé à optimiser la morphologie et la qualité cristallographique des revêtements de diamant pour l'amener aux standards requis pour l'électrochimie. D'un point de vue expérimental, nous avons d'abord travaillé sur des revêtements intrinsèques (objet de ce chapitre), avant de reporter les meilleures conditions sur des croissances en présence d'un agent dopant (objet du [Chapitre III](#)). Il est important de préciser ici que dans ces deux chapitres, nous avons concentré nos efforts sur l'amélioration du matériau et non sur l'homogénéisation du procédé. Comme cela apparaîtra sur les clichés de microscopie qui seront présentés dans ce chapitre et dans le suivant, seule une partie des particules de silice sont effectivement recouvertes d'un revêtement diamant (dopé ou non). Nous avons traité indépendamment l'aspect homogénéisation du procédé, dont les principales actions seront décrites dans le [Chapitre IV](#).

Afin d'améliorer la qualité cristalline des revêtements en diamant intrinsèque sur nos particules de silice, plusieurs axes ont été explorés en jouant à la fois sur l'ensemencement et sur les paramètres de croissance. Ainsi, dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de l'ensemencement des particules de silice avec différentes sources de nanodiamants. Nous avons ainsi comparé les nanodiamants synthétisés par détonation (« DNDs » pour Detonation Nanodiamonds) et les nanodiamants issus de broyage de matériau massif (« MNDs » pour Milled Nanodiamonds). Ces NDs se distinguent par leur taille, leur forme et leur qualité cristalline. Les DNDs sont quasi-monodisperses et sphériques, de taille moyenne 5 nm mais présentent un cœur de diamant assez défectueux quant aux MNDs, ils présentent une meilleure qualité cristalline mais une forte polydispersité en taille. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les caractérisations chimiques et colloïdales des NDs utilisées.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de divers paramètres opératoires tels que la concentration en méthane, le flux, la densité de germes et la géométrie du tube sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements, en utilisant un réacteur MPCVD « home made » qui sera également présenté dans ce chapitre.

## II.2 ENSEMENCEMENT DES PARTICULES DE SILICE PAR DES NANODIAMANTS

### II.2.1 Contexte

La nucléation est l'étape clé qui précède la croissance, elle se caractérise par son temps d'incubation, c'est-à-dire le temps nécessaire à la formation des premiers noyaux de diamant thermodynamiquement stables. Afin d'obtenir des couches polycristallines de diamant d'épaisseur sub-micronique à coalescence, il est nécessaire de disposer d'une densité élevée de germes de diamant de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Or, sur des substrats hétérogènes, cela est pratiquement impossible sans l'application d'un prétraitement à la surface. Ceci est dû à la différence d'énergie de surface entre le diamant ( $9.4 \text{ J.m}^{-2}$  suivant le plan (100)) (Harris and Weiner 1990) et les substrats les plus courants comme le silicium ( $2.1 \text{ J.m}^{-2}$  suivant le plan (100)) (Jaccodine 1963). Cette différence d'énergie de surface conduit à la formation de germes lors de la nucléation avec une faible densité de germes de l'ordre de  $10^4$ - $10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Il convient de noter que l'épaisseur à laquelle la coalescence a lieu dépend de la densité des germes. La coalescence étant le phénomène où les surfaces de deux particules se rejoignent à une épaisseur donnée. Plus cette densité est faible, plus grande est l'épaisseur nécessaire. C'est pourquoi différents travaux ont été réalisés afin d'augmenter cette densité et de garantir la croissance d'un film mince de diamant.

La première approche consiste à forcer la génération de noyaux. (Yugo et al. 1991) ont mis au point une technique *in-situ* nommée « *Bias Enhanced Nucleation* » ou encore « BEN » qui consiste à polariser un substrat exposé au plasma CVD ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) à un potentiel négatif de 100 à 250 V pendant quelques minutes avant l'étape de croissance CVD (Yugo, Kanai, and Kimura 1992). Cette technique a permis d'augmenter significativement la densité des noyaux de l'ordre de  $10^{10}$ - $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et donc d'atteindre la coalescence pour des épaisseurs inférieures au  $\mu\text{m}$ . Une autre possibilité pour augmenter la densité de nucléation a été rapportée par (Mitsuda et al. 1987). Elle consiste à rayer la surface d'un substrat soit en le polissant avec des poudres abrasives comme le nitrure de bore cubique, du carbure de silicium, du carbure de bore ou encore d'alumine. Il est également possible de sonifier le substrat dans une suspension de NDs micrométriques dans l'éthanol. Tout ceci permet de créer des défauts à la surface, susceptibles de servir comme sites de nucléation. Cependant, cette technique a pour inconvénient de générer des densités de germes non homogènes et peu reproductibles. De plus, un tel traitement peut endommager la surface des substrats. Dans tous les cas, ces techniques ne sont

pas adaptées à notre problématique, i.e. à la croissance sur des particules.

La seconde approche est appelée « ensemencement » ou « nanoseeding » (Williams et al. 2007). A la différence de la méthode « BEN » qui génère des nucléis, celle-ci consiste à déposer des nanodiamants à la surface des substrats. Ces derniers serviront comme germes de croissance dans le réacteur CVD. Différentes techniques peuvent être utilisées pour déposer ces NDs sur des substrats, soit par « *electrospray* » (Fox et al. 2009) ou par « *spin coating* » (Tsigkourakos et al. 2012). Ainsi, nous pouvons citer les travaux de (Scorsone et al. 2009) qui avaient développé une technique consistant à déposer sur un substrat plan un film formé d'une matrice d'alcool polyvinylique (PVA) chargée en NDs par spin coating. Celui-ci brûle lorsqu'il est exposé au plasma CVD, laissant un dépôt de NDs à la surface qui serviront de germes de croissance. Bien que cette technique ainsi que de nombreuses autres aient permis d'obtenir des densités de germes élevées et homogènes à la surface des substrats plans (J. C. Arnault and Girard 2014), elles demeurent impossibles à réaliser dans notre cas étant donné que nous utilisons des particules de silice sphériques en solution.

Une alternative à ces dépôts « forcés » de NDs sur des surfaces réside dans l'utilisation des interactions électrostatiques. Cela consiste à utiliser la charge native du substrat et à fixer à la surface des NDs de charge opposée, de façon à obtenir une adhésion spontanée des NDs sur les substrats. Très souvent, les substrats sont ensemencés simplement en les émergeant dans une suspension de NDs. Bien opéré, il en résulte une forte densité de germes en une seule couche de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (H. A. Girard et al. 2012). Cette technique apparaît comme la plus appropriée à notre problématique pour plusieurs raisons, et c'est celle qu'Amélie Venerosy avait adoptée durant sa thèse. Tout d'abord, elle est adaptée aux supports 2D et 3D. Ensuite, cette approche est réalisée en solution.

## II.2.2 L'ensemencement par simple adhésion électrostatique

Durant son travail de thèse, Amélie Venerosy avait montré que les particules de silice en suspension dans l'eau présentaient un potentiel  $\zeta$  de -73 mV (Venerosy, A. 2018). Afin d'assurer une adhésion électrostatique des NDs, Amélie avait donc utilisé des DNDs (nanodiamants synthétisés par détonation) présentant un potentiel  $\zeta$  positif (ADAMAS DND(+)). (Figure II-1).

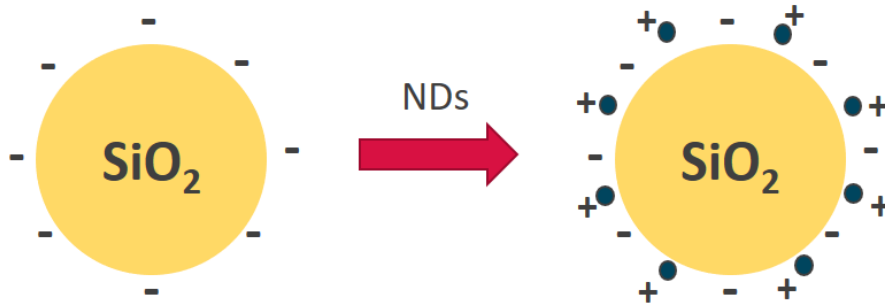


Figure II-1 : Représentation schématique du principe d'ensemencement électrostatique spontané de particules de silices par des NDs chargés positivement

Nous avons essayé de reproduire cette approche en utilisant des conditions optimisées. Nous sommes partis de solutions de particules de silice (1  $\mu\text{m}$ ) et DNDs à des concentrations initiales de 10 et 1 mg/ml, respectivement. Un rapport de concentration  $[\text{DNDs}]_{\text{finale}}/[\text{SiO}_2]_{\text{finale}} = 1.4\%$  a été utilisé (Venerosy, A. 2018). Ce rapport a été optimisé pour avoir une densité suffisante de DNDs à la surface des particules de silice. La Figure II-2 présente deux clichés de microscopie électronique à balayage des particules de silice ensemencées de DNDs avec différents grossissements. Comme nous pouvons le voir, nous n'avons pas réussi à obtenir un ensemencement homogène et contrôlé comme ce fut le cas dans le travail de thèse d'Amélie Vénérosy.

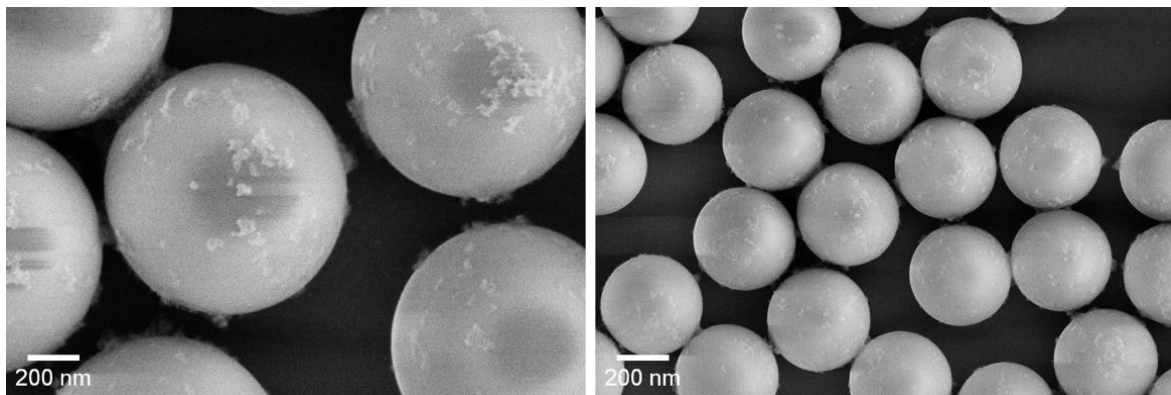


Figure II-2 : Clichés de microscopie électronique à balayage de particules de silice ensemencées de nanodiamants issus de détonation (DNDs) chargés positivement

Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène, notamment des modifications possibles des chimies de surface par les fournisseurs des particules de silice et des nanodiamants. De plus, cette approche nous limite à l'utilisation de NDs positifs, ce qui représente une contrainte forte. En effet, comme discuté auparavant, nous souhaitons étudier l'influence de la nature des germes utilisés (DNDs vs. MNDs), et au début de ce travail de thèse, nous n'avions pas accès à des MNDs (nanodiamants synthétisés par broyage) présentant une charge positive. C'est ainsi que nous avons décidé d'adopter une approche différente dite « Ensemencement layer by layer ».

### II.2.3 L'ensemencement Layer -by- layer

(Hugues A. Girard et al. 2009) ont rapporté une approche innovante pour greffer les NDs à la surface d'un substrat, indépendamment de sa nature et de sa forme, en effectuant des dépôts « couche par couche » ou « Layer-by-layer ». Cette approche a donné lieu à des dépôts homogènes et reproductibles et ne nécessite aucun traitement préalable des NDs. En effet, les NDs commerciaux présentent très généralement une chimie de surface oxydés avec un potentiel  $\zeta$  négatif. Cette approche consiste à utiliser un polyélectrolyte chargé positivement le « polydiallyldimethylammonium chloride » ou « PDDAC » et le greffer à la surface des substrats par des liaisons de type Van der Waals, ce qui leur confère une charge positive comme l'illustre la Figure II-3.

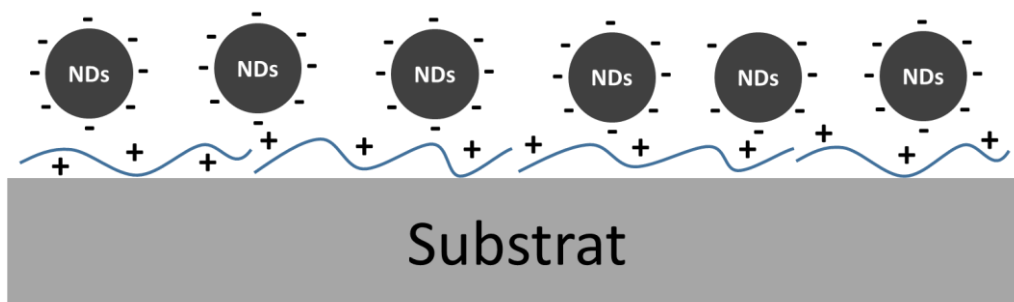


Figure II-3 : Représentation schématique sur le principe de l'ensemencement « layer by layer » sur un substrat plan

Ainsi, si l'on immerge par la suite ce substrat recouvert de PDDAC dans une suspension de nanodiamants chargés négativement (i.e. oxydés), il y a adhésion spontanée électrostatique. Cette technique permet la formation d'une monocouche de NDs oxydée avec une densité de germes allant jusqu'à  $10^{11}$  particules par  $\text{cm}^{-2}$ . Cette densité de germes peut être augmentée en réalisant un système multicouche qui alterne des couches de polymère et des couches de NDs. Ceci sera expliqué plus en détail dans la partie (Protocole d'ensemencement).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons opté pour cette approche (Figure II-4), qui semble être la mieux adaptée à notre système. En effet, ceci nous a permis s'affranchir de la nécessité d'utiliser NDs chargés positivement. Ainsi ceci ouvre d'autres possibilités de choix de nature des nanodiamants tel que les MNDs. De fait, il est plus facile d'obtenir des suspensions de MNDs oxydés

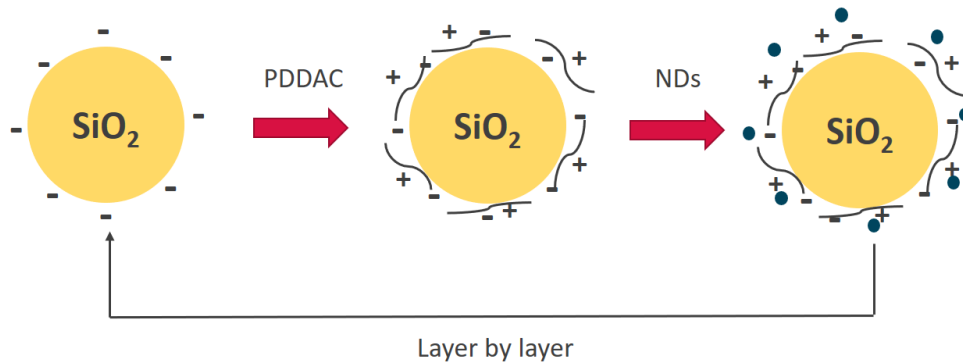


Figure II-4 : Représentation schématique du principe de l'ensemencement « layer-by-layer » de particules de silice par des NDs chargés négativement

Dans un premier temps, nous avons étudié l'ensemencement de mono et multicouches de nanodiamants (double et triple couches) par microscopie électronique à balayage (MEB). Ceci nous a permis d'estimer le taux de couverture de la silice par les NDs. Une analyse thermogravimétrique a été réalisée afin de mesurer la masse de NDs greffés ainsi que la densité des germes pour chaque type d'ensemencement. Deux sources de NDs disponibles commercialement ont été utilisées : Des NDs issues de broyage (MNDs) et des NDs issue de détonation (DNDs).

## II.2.4 Caractérisations initiales des particules de silice et des Nanodiamants

### II.2.4.1 Nanodiamants

Dans la mesure où l'approche « layer-By layer » s'appuie sur des interactions électrostatiques spontanées qui se produisent en solution, il est nécessaire d'utiliser des suspensions de NDs stables ayant une chimie de surface bien maîtrisée pour des ensemencements optimaux. Ainsi nous avons commencé par caractériser finement les DNDs et les MNDs en étudiant leur stabilité colloïdale par DLS et zétamétrie, leur chimie de surface par FTIR. On a également procédé à une caractérisation RAMAN pour étudier la qualité cristalline des MNDs et des DNDs.

#### II.2.4.1.1 Stabilité colloïdale

Afin d'étudier les propriétés colloïdales des nanodiamants et de la silice dans l'eau, nous avons utilisé deux techniques : (i) La diffusion dynamique de la lumière ou « Dynamic Light Scattering » (DLS) (ii) La zétamétrie.

La DLS est une technique de spectroscopie non destructive utilisée pour déterminer le diamètre hydrodynamique des particules ainsi que leur distribution en taille en suspension à partir de leurs mouvements browniens. Le diamètre hydrodynamique ne correspond pas au diamètre réel de la particule (que nous pouvons mesurer au MET) puisqu'il comprend aussi la couche de solvation

formée autour de la particule (Figure II-5).

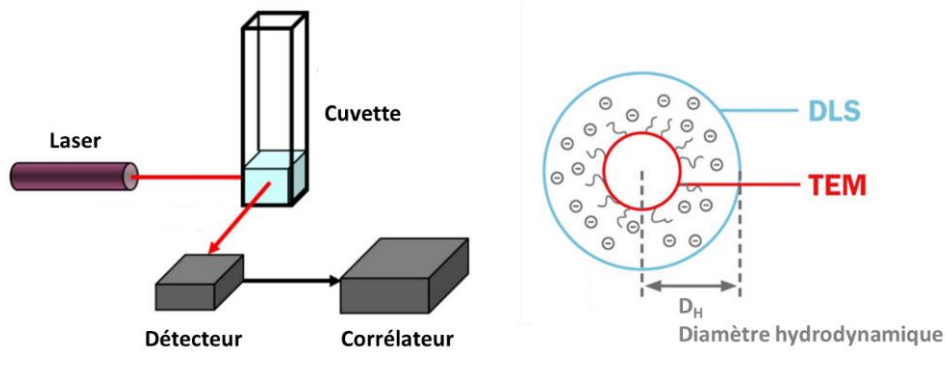


Figure II-5 : A gauche) Représentation simplifiée du dispositif de diffusion dynamique de la lumière. Adaptée de (NanoFase) ; A droite) Représentation schématique du diamètre hydrodynamique. Adaptée de (Fritsch france)

Pour faire ces mesures, les particules en suspension sont illuminées par un laser incident. La fluctuation de la lumière diffusée par ces particules est collectée via un détecteur en fonction du temps (détection à  $173^\circ$ ). Comme nous pouvons le voir sur la Figure II-6, cette fluctuation de l'intensité est plus ou moins importante selon la taille des particules. Pour les petites particules, cette intensité varie plus rapidement dans le temps que les grosses particules car elles bougent plus rapidement.

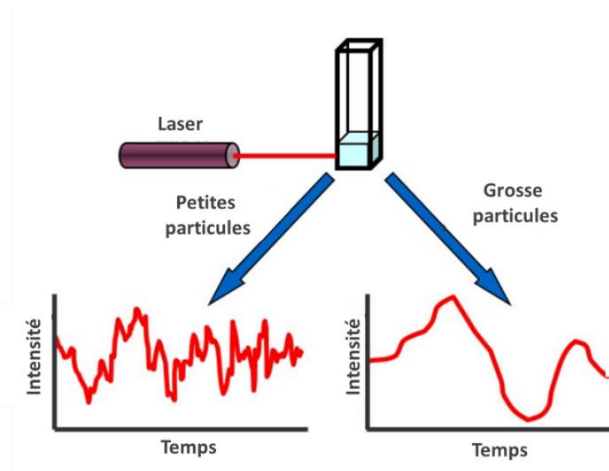


Figure II-6 : Principe de la fluctuation de la lumière diffusée pour différentes tailles de particules. Adaptée de (NanoFase)

Le diamètre hydrodynamique est calculé à partir des signaux enregistrés via la relation de Stokes-Einstein :

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Équation II-1}$$

Où  $D_h$  est le diamètre hydrodynamique (m),  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  J.  $K^{-1}$ ),  $T$  est la température (K),  $\eta$  est la viscosité du solvant (Pa.s) et enfin  $D$  correspond au coefficient de diffusion translationnel ( $m^2. s^{-1}$ ) des particules



Dans un système colloïdal, les particules sont entourées d'ions organisés en « une double couche électrique ». La première couche dite « Couche de Stern ou d'Helmholtz » est constituée d'ions fortement adsorbés à la surface des particules. La seconde couche dite « Couche de diffusion » ou « Couche de Gouy-Chapman », quant à elle, est constituée d'ions faiblement liés mais aussi d'ions mobiles, c'est à dire qu'ils sont en échange permanent avec les ions du solvant. Le « Plan de cisaillement » correspond justement à la délimitation entre l'extrémité de la couche de diffusion et les ions mobiles dans la solution comme nous pouvons le voir sur la Figure II-7. Le potentiel électrique au niveau de ce plan correspond au Potentiel  $\zeta$ .

Le Potentiel  $\zeta$  est un indicateur de la stabilité colloïdale de la suspension dans le temps. De fait, plus sa valeur absolue est élevée, plus la suspension est stable. Il convient de noter qu'une suspension est considéré comme stable lorsque sa valeur de potentiel  $\zeta$  est supérieure à 30 mV en valeur absolue. De plus, sa charge dépend de la chimie de surface des NDs. Une charge négative est obtenue pour NDs ayant une chimie de surface oxydée avec des fonctions COOH en surface, et une charge positive est obtenue pour une chimie de surface hydrogénée (Saoudi et al. 2023) ou graphitisée (Ducrozet et al. 2021).

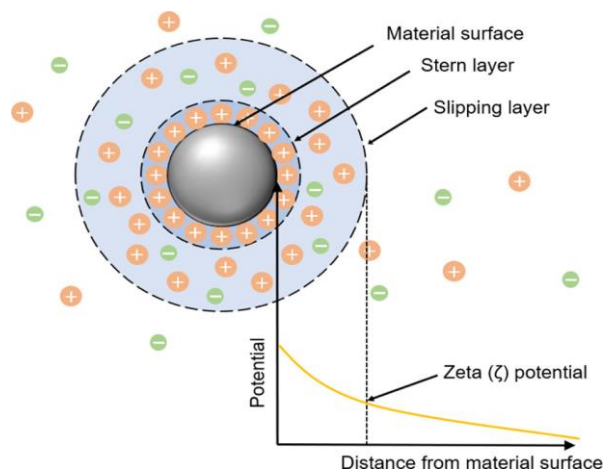


Figure II-7 : Représentation schématique du modèle de la double couche électrique (Xia et al. 2021)

La mesure du potentiel  $\zeta$  implique de soumettre les particules en suspension à un champ électrique et de mesurer leur mobilité électrophorétique. Sa valeur dépend fortement du pH, de la nature du solvant et de sa force ionique.

La Figure II-9 présente les distributions des diamètres hydrodynamiques des particules MNDs et DNDs. Pour comparaison, les données sont présentées en intensité de la lumière diffusée et en nombre de particules. Tel que mentionné ci-dessus, l'intensité de la lumière diffusée par les grosses particules est plus importante que pour les petites particules. De ce fait, la représentation en intensité de la lumière diffusée (qui est la valeur mesurée par la DLS) tend à exalter les particules de plus fort

diamètre dans une population polydisperse. Ainsi, pour les nanodiamants, nous préférons utiliser une représentation en nombre qui compense numériquement ce phénomène et reflète mieux la distribution réelle de nos particules.

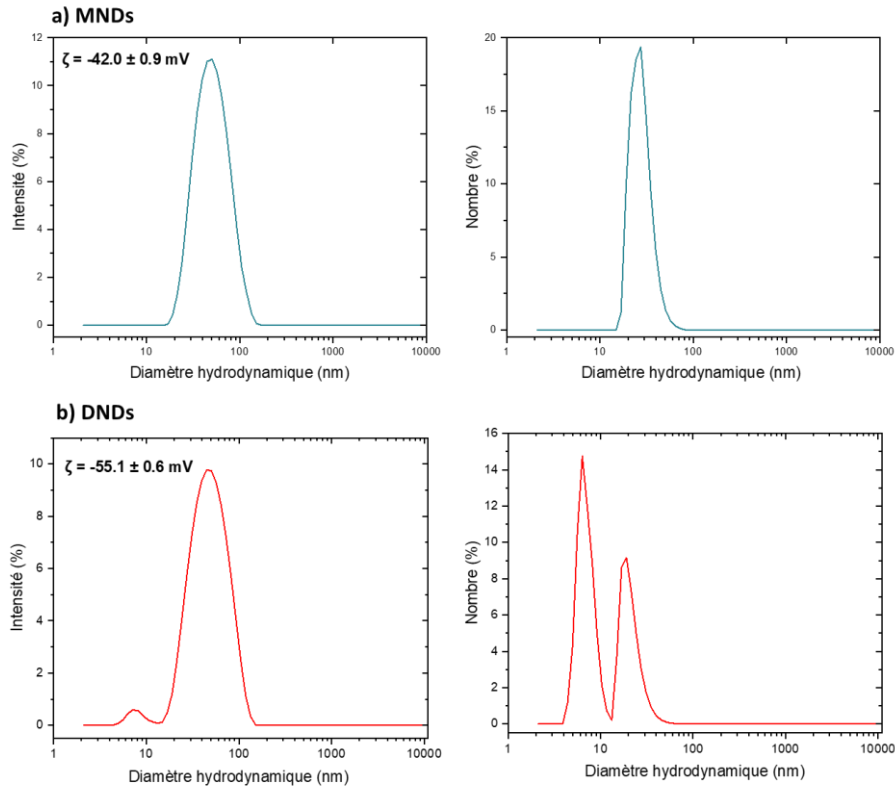


Figure II-8 : a) Distribution en taille du diamètre hydrodynamique en intensité et en nombre des MNDs ; b) Distribution en taille du diamètre hydrodynamique en intensité et en nombre pour les particules DNDs

Pour les MNDs (Figure II-8, a), nous constatons un diamètre hydrodynamique moyen de  $27 \pm 2 \text{ nm}$  et  $50 \pm 3 \text{ nm}$  en nombre et intensité, respectivement. En ce qui concerne les DNDs (Figure II-8, b), nous observons la présence de deux populations notamment en intensité et en nombre. En intensité, nous relevons un diamètre hydrodynamique moyen de  $7 \pm 1 \text{ nm}$  et  $44 \pm 2 \text{ nm}$ . En nombre, un diamètre hydrodynamique de  $6 \pm 1 \text{ nm}$  et  $19 \pm 1 \text{ nm}$ . La présence de deux populations est probablement attribuable au fait que la DLS a pu détecter à la fois des particules de DNDs isolées et des agrégats de DNDs. Quant au potentiel  $\zeta$ , nous constatons  $-42 \pm 0.9 \text{ mV}$  et  $-55 \pm 0.6 \text{ mV}$  pour les MNDs et les DNDs, respectivement. Cette charge négative pourrait être dû aux groupes carboxyliques en surface. En effet, à pH neutre, la forme carboxylate prédomine conférant une charge négative une fois les NDs en suspension dans l'eau. Afin de confirmer cela, nous avons étudié la chimie de surface des MNDs et DNDs en effectuant une analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

#### II.2.4.1.2 Chimie de surface

Une caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou encore FTIR

pour « *Fourier Transform InfraRed Spectroscopy* » a été réalisée pour les deux sources de NDs. Le FTIR est une technique vibrationnelle qui permet d'identifier la nature des liaisons chimiques à la surface d'un matériau. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge. Les analyses ont été effectuées en réalisant un dépôt d'une goutte de la suspension de MNDs et de DNDs sur un cristal ATR (pour *Attenuated Total Reflectance*). Après séchage, le dépôt de MNDs ou de DNDs est maintenu sous flux d'azote sec afin de limiter la contribution des vibrations OH provenant de l'humidité ambiante. Les spectres FTIR des MNDs et DNDs sont présentés dans la Figure II-9.

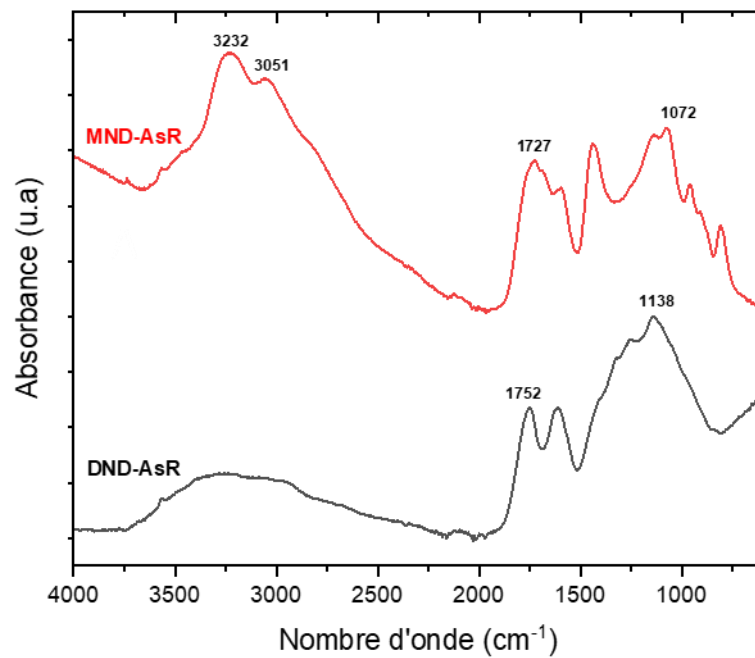


Figure II-9 : Spectres FTIR des particules MNDs et DNDs

Nous constatons aussi la présence de deux bandes à  $1727\text{ cm}^{-1}$  et  $1752\text{ cm}^{-1}$  pour les MNDs et DNDs, respectivement. Ces derniers correspondent à la vibration C=O provenant des fonctions acides carboxyliques à la surface des NDs. Cela est confirmé par la présence d'une bande large asymétrique de  $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la bande d'élongation de la liaison OH à la surface des NDs (Lin-Vien et al., 1991). On note aussi la présence de deux bandes à  $1072\text{ cm}^{-1}$  et  $1138\text{ cm}^{-1}$  pour les MNDs et DNDs, respectivement. Ces deux bandes traduisent l'élongation des liaisons C-O. Pour en conclure., les spectres FTIR montrent que les MNDs et DNDs présentent bien une chimie de surface oxydée.

## II.2.4.1.3 Qualité cristalline

Une caractérisation par spectroscopie RAMAN a été effectuée sur les deux sources de NDs, MNDs et les DNDs. À l'instar de la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie RAMAN permet d'accéder aux niveaux de vibration et de rotation des molécules. Le processus en question est lié à la variation de polarisabilité de la liaison pendant une transition vibrationnelle. Il s'agit de la technique de référence pour la caractérisation des matériaux carbonés et nanostructurés, de fait que chaque allotrope de carbone possède une signature spécifique en RAMAN. L'analyse de ces échantillons a été faite au laboratoire GEMaC en collaboration avec Ingrid Stenger à l'Université Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ) à l'aide d'un laser d'une longueur d'onde de 325 nm, dans le cadre du projet ANR dans lequel s'est inscrit ce travail de thèse. Cette longueur d'onde nous permet de réduire la photoluminescence attendue des nanodiamants par rapport aux autres lasers conventionnels tels que 532 nm ou 785 nm. Cet effet se manifeste généralement par une déviation de la ligne de base. Une telle longueur d'onde permet aussi de limiter l'exaltation du carbone  $sp^2$  (Bande G et Bande D) ou « C- $sp^2$  » par rapport au C- $sp^3$  (Bande diamant 1<sup>er</sup> ordre). Les spectres obtenus pour les particules MNDs et DNDs sont présentés en Figure II-10

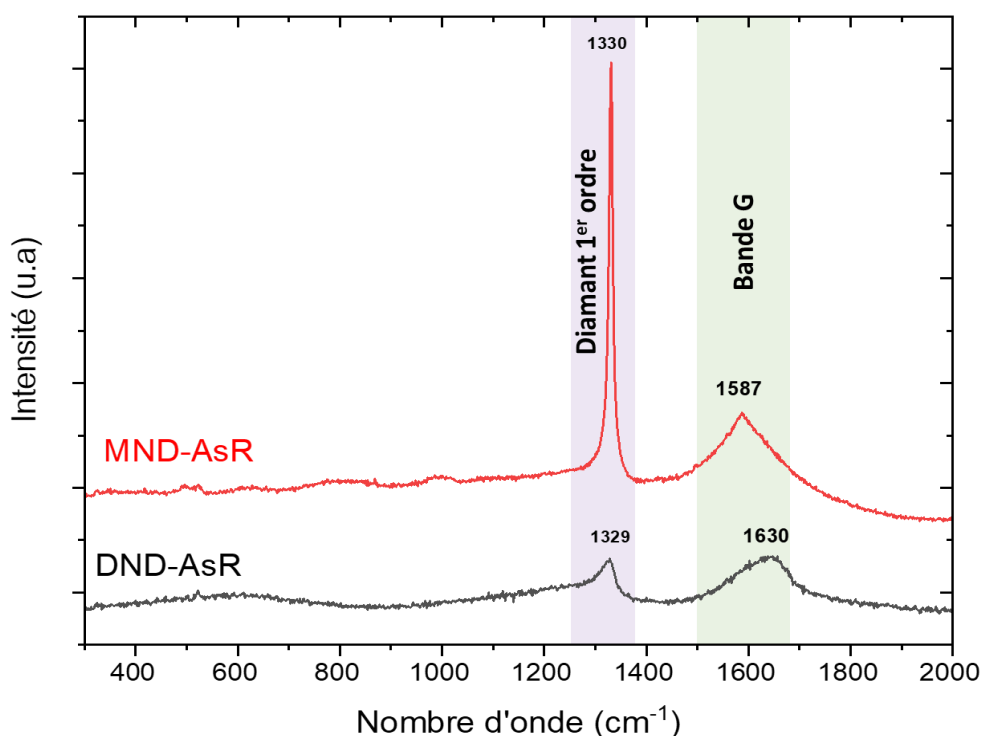


Figure II-10 : Spectres RAMAN obtenus à 325 nm pour les particules MNDs et DNDs

En comparant les deux spectres obtenus, nous constatons la présence d'un pic de diamant du premier ordre  $1330\text{ cm}^{-1}$  et  $1329\text{ cm}^{-1}$  pour les MNDs et DNDs, respectivement. Ce pic est caractéristique d'une structure carbonée avec des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Il faut savoir qu'un

film de diamant monocristallin sans défauts présentera un seul pic de diamant du 1<sup>er</sup> ordre très intense situé à  $1332.5 \text{ cm}^{-1}$  (Vlasov1995). Ce décalage observé par rapport à sa position théorique est lié à la taille nanométrique des NDs qui induit un confinement des phonons dans la maille diamant (Osswald et al. 2009). La largeur à mi-hauteur FWHM ou « *Full Width at Half Maximum* » du pic de diamant peut nous informer sur la structure locale du matériau c'est-à-dire sur le désordre structural et nous renseigner sur la qualité cristalline du diamant. Plus la FWHM est faible, meilleure est la qualité cristalline. Il a été montré que l'élargissement de ce pic est dû à la présence d'impuretés et de joints de grains. Une importante intensité de ce pic par rapport à d'autres structures présentes dans le film peut aussi témoigner de la présence majoritaire de C-sp<sup>3</sup> et ainsi de la bonne qualité cristalline. Nous constatons que les deux spectres présentent une deuxième bande centrée à  $1587 \text{ cm}^{-1}$  pour des MNDs et à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  pour des DNDs. Cette bande dite « G » a été assignée à la contribution des structures carbonées de type sp<sup>2</sup>, plus précisément le graphite. Le décalage de la bande G par rapport à sa valeur théorique qui est  $1580 \text{ cm}^{-1}$  résulte de la structure désordonnée du graphite. Nous constatons un rapport d'intensité du pic du diamant premier ordre et la bande G de ( $I_{\text{Diamant}} / I_{\text{G}}$ ) 2.3 et 1 pour les MNDs et des DNDs, respectivement. Cela démontre que les MNDs présentent une meilleure qualité cristalline que les DNDs.

#### II.2.4.1.4 Distribution en taille des MNDs et DNDs

Comme nous l'avons pu voir dans la partie liée aux propriétés colloïdales des NDs, la DLS nous permet d'accéder au diamètre hydrodynamique des particules qui inclut la couche de solvatation. De plus, la DLS n'est pas en mesure de différencier une particule unique d'un agrégat.

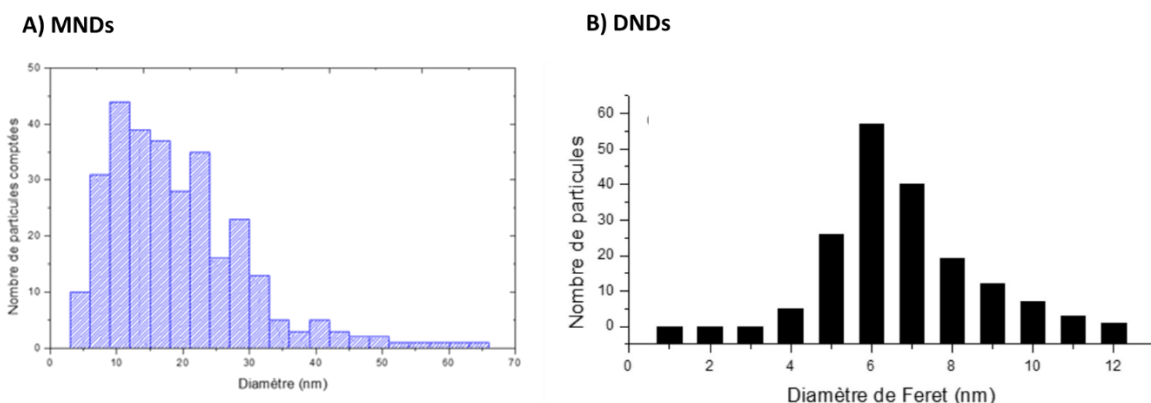


Figure II-11 : A) Distribution en taille des particules issues de broyage (MNDs) sur 300 particules ; B) Distribution en taille des particules issues de détonation (DNDs) sur 170 particules (Ducrozet, F. (2022))

Afin de mesurer la taille effective ou réelle des NDs, une distribution en taille des particules MNDs et DNDs a été réalisée par l'équipe. Celle des MNDs a été effectuée à partir de clichés de cryo-microscopie électronique en transmission pour les MNDs. Cependant il est important de noter qu'il

pourrait avoir sous-estimation des petites particules liée à la résolution spatiale moins bonne en cryo-microscopie. En ce qui concerne des DNDs, la distribution a été réalisée à partir de clichés obtenus par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR). Les résultats sont présentés sur la Figure II-11. Un diamètre moyen de  $19 \pm 10$  nm et de  $6.7 \pm 1.7$  nm a été calculé pour des MNDs et DNDs, respectivement.

#### II.2.4.2 La silice

##### II.2.4.2.1 Distribution en taille et stabilité colloïdale

Les particules que nous utilisons pour faire nos ensemencements sont disponibles commercialement. Selon le fournisseur, les particules sont monodisperses et ont un diamètre de  $1 \mu\text{m}$ . Nous nous sommes également intéressés à la synthèse des particules de silice « Home-made » et de leur ensemencement. Tout comme les nanodiamants, nous avons étudié leurs propriétés colloïdales dans l'eau en réalisant des mesures en DLS et en zétamétrie.

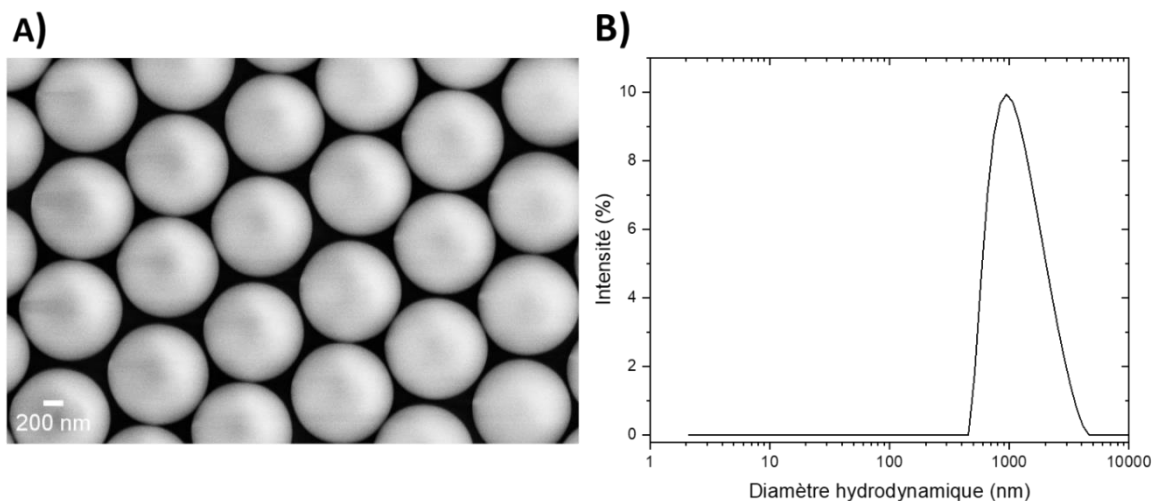


Figure II-12 : A) Cliché MEB des particules de silice ; B) Distribution en taille du diamètre hydrodynamique des particules de silice.

Puisque nous utilisons des particules de silice monodisperse, on peut s'appuyer sur la distribution obtenue en intensité. Comme nous pouvons le voir sur la Figure II-12, la distribution en taille du diamètre hydrodynamique présente un pic large situé à 945 nm. Il faut savoir que les particules de silice ne tiennent en suspension que quelques heures. Cet élargissement du pic pourrait être lié à la sédimentation des particules lors d'une mesure DLS. Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage montrent que les particules de silice sont bien monodisperses et présentent un diamètre de  $1 \mu\text{m}$ . Pour les analyses en zétamétrie, les particules de silice présentent un potentiel  $\zeta$  de  $-70 \pm 4$  mV. Cette charge négative est le résultat de la déprotonation des fonctions silanols de surface une fois dans l'eau. Afin de caractériser la chimie de surface, des mesures de FTIR ont été

réalisées.

#### II.2.4.2.2 Chimie de surface

Une goutte de solution de silice a été déposée sur le cristal ATR et ensuite séchée avec de l'azote. Le spectre FTIR obtenu est présenté sur la Figure II-13.

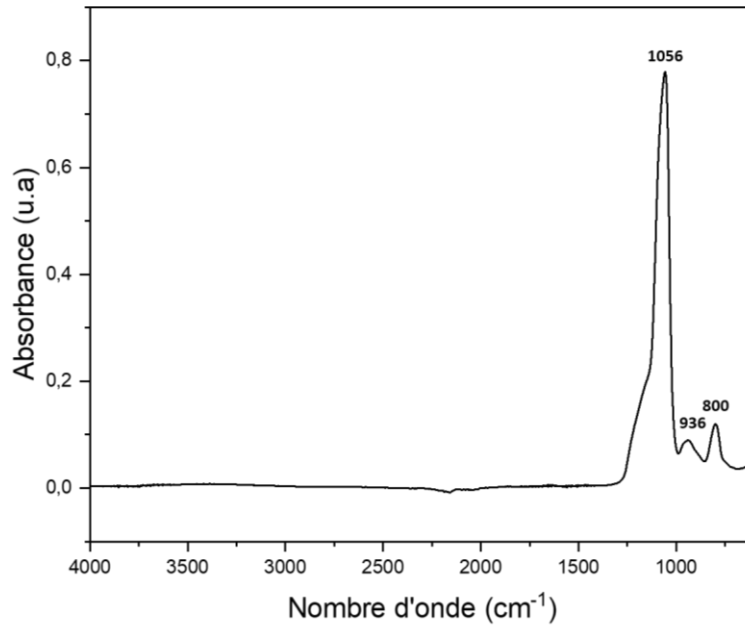


Figure II-13 : Spectre FTIR des particules de silice

Nous constatons la présence de deux bandes situées à 1056 cm<sup>-1</sup> et 800 cm<sup>-1</sup>. Ces dernières correspondent à la déformation et à l'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si, respectivement. Une bande supplémentaire à 936 cm<sup>-1</sup> résulte des vibrations de déformation et de l'élongation asymétrique de la liaison Si-OH est également observée (Rameli et al. 2018).

### II.2.5 Caractérisation post-ensemencement

#### II.2.5.1 Protocole d'ensemencement

L'ensemencement des particules de silice par les NDs se fait en solution. Pour cela, nous avons eu à notre disposition 4 solutions initiales de particules de SiO<sub>2</sub>, MNDs, DNDs et PDDAC dispersées dans l'eau avec des concentrations de 50, 10, 10 et 200 mg/ml, respectivement.

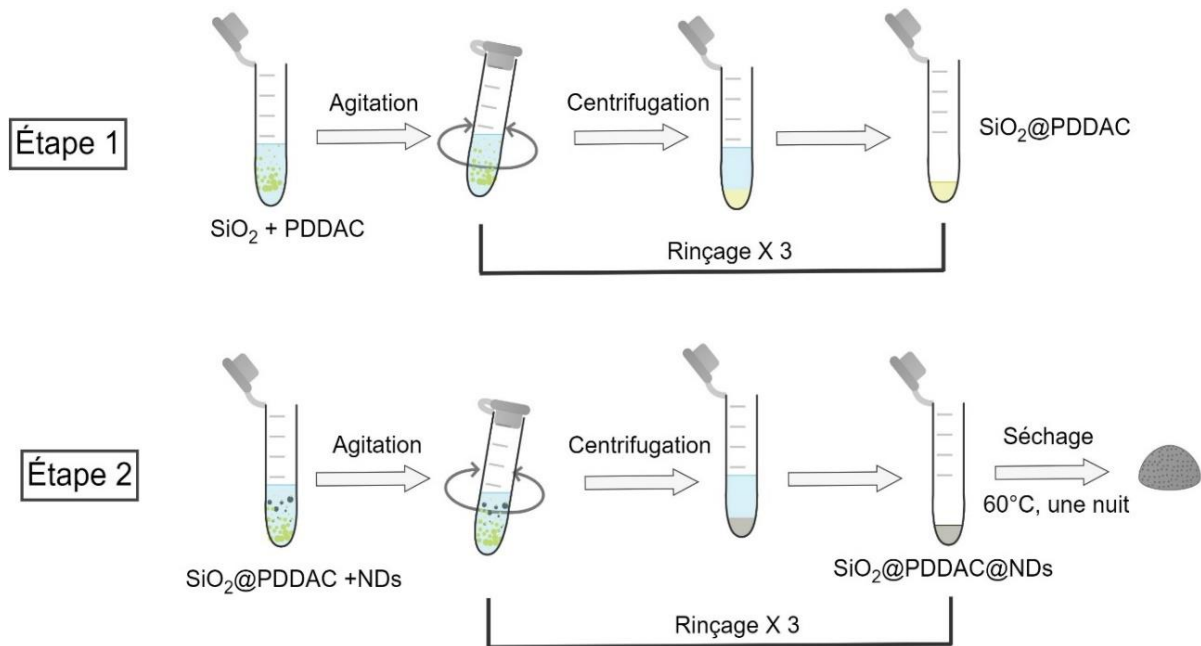


Figure II-14 : Représentation schématique du procédé expérimental de l'ensemencement « layer-by-layer » de particules de silice par des nanodiamants

L'ensemencement s'effectue en étapes, la première étant le dépôt d'une couche de PDDAC à la surface de la silice et la seconde étant le dépôt d'une couche de NDs. Le mode opératoire est simple. D'abord, il suffit de mélanger les particules de silice avec le PDDAC et d'agiter quelques minutes. Ensuite, il convient de rincer les particules de SiO<sub>2</sub> avec de l'eau pour retirer l'excédent de PDDAC (Figure II-14). Le rinçage consiste à faire sédimenter les particules de silice par centrifugation et de retirer le surnageant contenant l'excès de PDDAC. Cette opération a été effectuée trois fois. Il convient de noter que le dépôt « couche par couche » avait été réalisée auparavant sur des substrats plats. Il s'agit de la première utilisation de cette technique sur des substrats sous forme particulaire. Afin d'optimiser le rapport optimal de PDDAC et de particules de silice, deux rapports en [PDDAC]/[SiO<sub>2</sub>] ont été testés : (i) 0.04% (ii) 0.4%. Les mesures en zétamétrie nous ont permis de suivre l'évolution du potentiel  $\zeta$  en fonction de ce rapport. La Figure II-15 montre les différentes courbes obtenues. Ces mesures ont été réalisées dans l'eau Milli-Q.



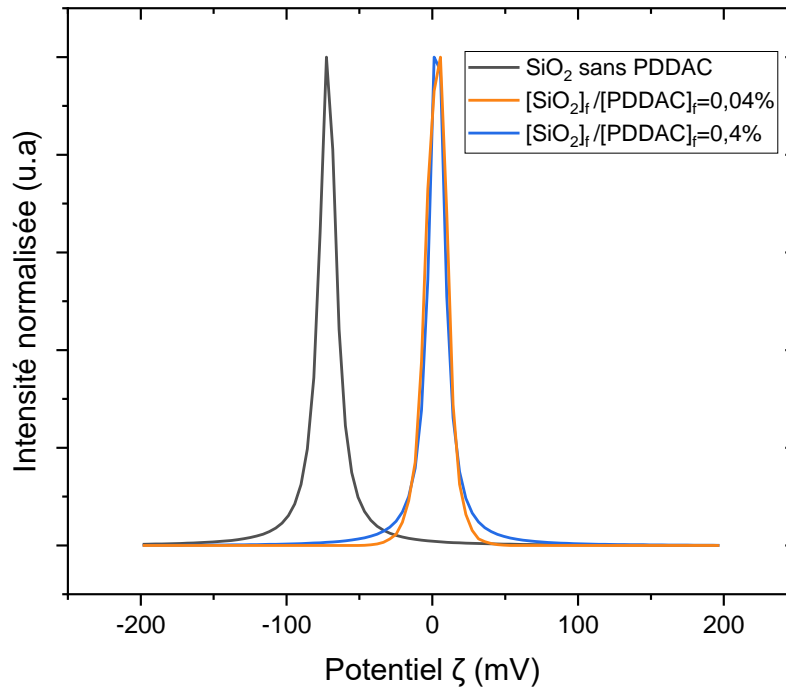


Figure II-15 : Courbes de potentiel  $\zeta$  obtenues pour des particules de silice trempées dans deux solutions de PDDAC de concentration différente

On constate qu'avant l'ajout du PDDAC, la silice présente un potentiel  $\zeta$  de  $-74 \pm 1$  mV. Toutefois, nous pouvons voir qu'après l'addition de PDDAC, un potentiel  $\zeta$  de  $+6 \pm 2$  et  $2 \pm 2$  mV pour  $[\text{PDDAC}]/[\text{SiO}_2] = 0.04\%$  et  $[\text{PDDAC}]/[\text{SiO}_2] = 0.4\%$ , respectivement est obtenu. Pour la suite des expériences, nous avons utilisé le rapport  $[\text{PDDAC}]/[\text{SiO}_2] = 0.4\%$ . La deuxième étape, soit le greffage électrostatique des NDs sur la silice, est semblable à la première étape. Il suffit de mélanger les billes de silice enrobées de PDDAC avec les NDs puis d'effectuer 3 rinçages. Il est important de noter que nous avons utilisé différents rapports de  $[\text{NDs}]/[\text{SiO}_2]$  selon la source de NDs. Afin d'estimer le rapport optimal  $[\text{MNDs}/\text{SiO}_2]$ , nous avons étudié différents rapports allant de 0.3% à 11 %. Cette étude a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images pour la siliceensemencée de MNDs avec ces différents rapports sont présentées dans la Figure II-16.

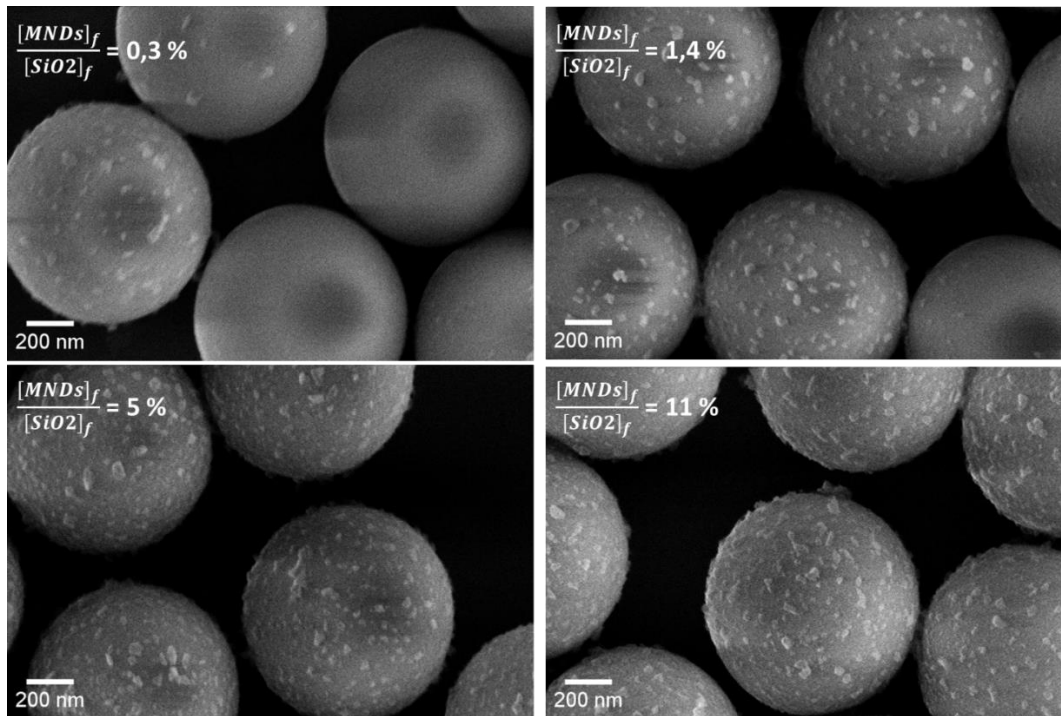


Figure II-16 : Clichés MEB de particules de silice ensemencées avec différents rapports de  $[MNDs]/[SiO_2]$

Comme nous pouvons le voir sur les clichés MEB, les particules ensemencées avec un rapport de  $[MNDs]/[SiO_2]$  de 0.3% et 1.4% présentent une couverture de surface incomplète. À partir de 5%, un revêtement plus homogène et complet en terme d'organisation de MNDs en surface est observé. Pour la suite des expériences  $[MNDs]/[SiO_2] = 5\%$  a été utilisé. En ce qui concerne les particules DNDs, nous n'avons pas fait une étude semblable, nous avons directement utilisé le même ratio optimisé dans le cadre de la thèse de Amélie Vénérosy (Venerosy et al. 2018) qui de  $[DNDs]/[SiO_2] = 1.4\%$ .

La densité de nanodiamants peut être augmentée en réalisant des dépôts multicouches. Pour ce faire, il suffit de répéter plusieurs fois les étapes décrites auparavant. En vue de la croissance MPCVD, une étape supplémentaire de séchage de la solution contenant la silice ensemencée est nécessaire pour obtenir une poudre. Pour cela, les solutions à base de  $SiO_2$  ensemencées ont été séchées à l'étuve toute une nuit à 60°C.

Pour la suite, afin faciliter la lecture, nous utiliserons des acronymes :

- $SiO_2@PDDAC@(DNDs \text{ ou } MNDs)$  « monocouche » : équivalent d'un assemblage d'une couche de PDDAC et (DNDs ou MNDs) alternée
- $SiO_2@PDDAC@MNDs$  « double couche » : équivalent d'un assemblage d'une double couche de PDDAC et MNDs alternée.
- $SiO_2@PDDAC@(DND \text{ ou } MNDs)$  « triple couche » : équivaut d'un assemblage de 3 couches de PDDAC et (DND ou MNDs) alternée

### II.2.5.2 Contrôle de l'adhérence des NDs à la surface de la silice

Afin de synthétiser les particules cœur-coquille de diamant, les particules ensemencées sont utilisées sous forme de poudre séchée. Nous avons décidé d'étudier l'adhérence des NDs sur la silice et cela par microscopie électronique à balayage. Une fois les particules séchées, elles ont été dispersées de nouveau dans l'eau. La Figure II-17 montre les clichés MEB obtenus avant et après une seconde étape de séchage.

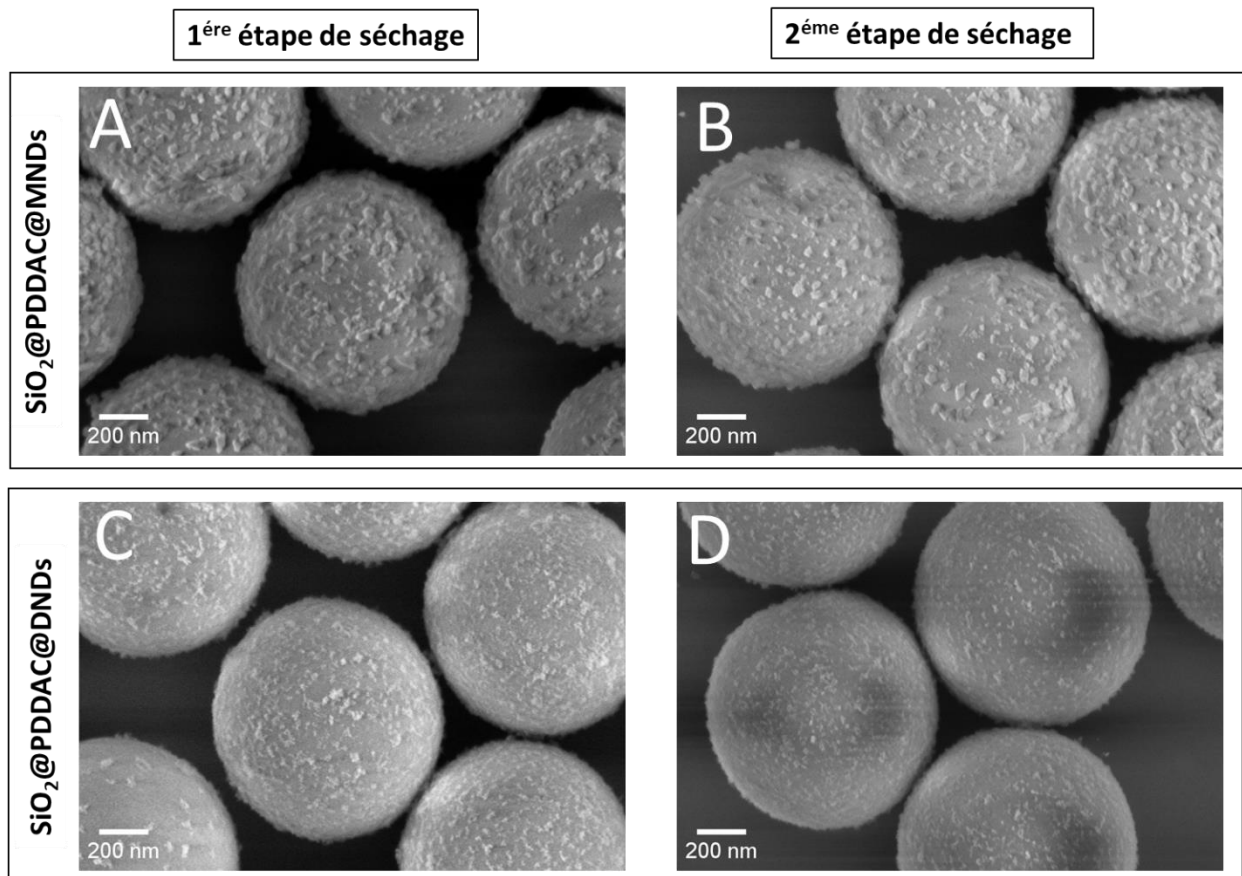


Figure II-17 : Clichés MEB de particules ensemencées de MNDs (A et B) et de DNDs (C et D) ; (A et C) après première étape de séchage. (B et D) après seconde étape de séchage.

La (Figure II-17, A et B) montre des particules de silice ensemencées avec des MNDs et DNDs séchées. La (Figure II-17, C et D) présente des particules de silice ensemencées avec des MNDs et DNDs redispersées une seconde fois dans l'eau puis séchées. Nous pouvons voir que quelle que soit la nature de l'ensemencement, les NDs restent greffés à la surface de la silice.

## II.2.6 Estimation du taux de couverture des NDs à la surface de la silice

### II.2.6.1 Microscopie électronique à balayage

L'ensemencement des particules de silice a été contrôlé en utilisant la microscopie électronique à balayage. La Figure II-18 montre les particules de silice ensemencées de NDs (MNDs et

DNDs). Pour les particules ensemencées de MNDs, nous pouvons constater à mesure que nous augmentons le nombre de couches de MNDs, la surface des particules de silice est de plus en plus dense en MNDs. Ceci fut aussi le cas pour des particules de silice ensemencées de DNDs. Les images de la Figure II-18 ont été traitées par un logiciel de traitement d'image (ImageJ). Pour chaque type d'ensemencement, nous avons traité 5 images. Cela nous a permis d'estimer le taux de couverture des particules de silice et ainsi d'avoir une première estimation qualitative de l'ensemencement. Le Tableau 3 présente le récapitulatif des taux de couverture pour différentes natures d'ensemencement.

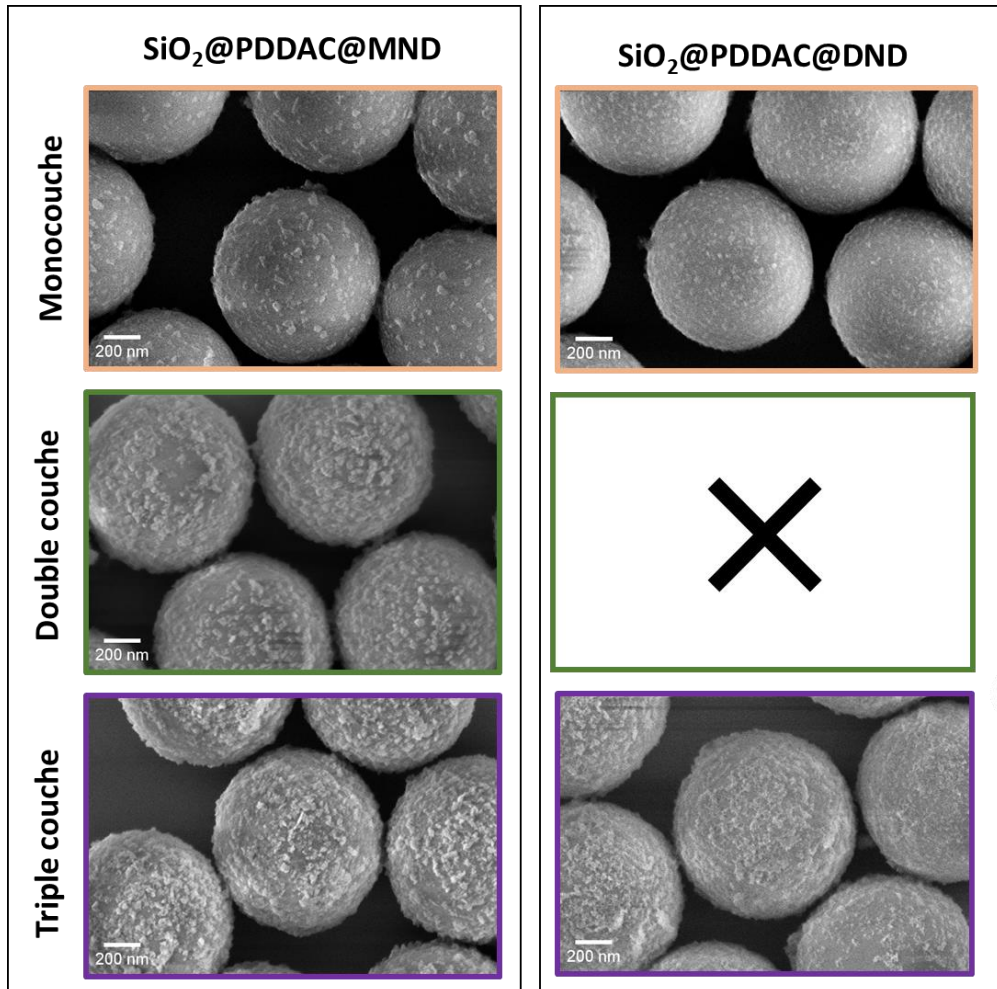


Figure II-18 : Clichés MEB de particules de silice ensemencées de plusieurs couches de NDs

Tableau 3 : Récapitulatif des taux de couverture pour différentes natures d'ensemencement

Nature de l'ensemencement	Taux de couverture
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@MNDs (Mono couche)	22±2 %
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@MNDs ( Double couche)	55± 2 %
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@MNDs (Triple couche)	75 ± 1%
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@DNDs (Mono couche)	33 ± 2 %
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@DNDs (Triple couche)	59 ± 2 %

### II.2.6.2 Analyse thermogravimétrique

En vue d'obtenir une estimation plus quantitative du taux de couverture des particules de silice en fonction du nombre de couches de MNDs et de DNDs, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées. L'ATG est une technique qui permet de mesurer la perte ou le gain de masse d'un échantillon lorsqu'il est sujet à une variation de température. L'analyse peut être effectuée dans diverses atmosphères. En ce qui nous concerne, nous avons réalisé ces mesures sous air afin d'accéder au profil thermique de la combustion du PDDAC mais également la gravure des MNDs et DNDs sur les particules de silice. Cela nous permettra de remonter à la perte de masse correspondante à ces NDs. Avant d'analyser les particules de silice ensemencées, nous avons commencé par étudier le profil thermique des MNDs et DNDs isolés et PDDAC. Les courbes de perte de masse obtenues en fonction de la température ainsi que leurs dérivées sont présentées dans Figure II-19.

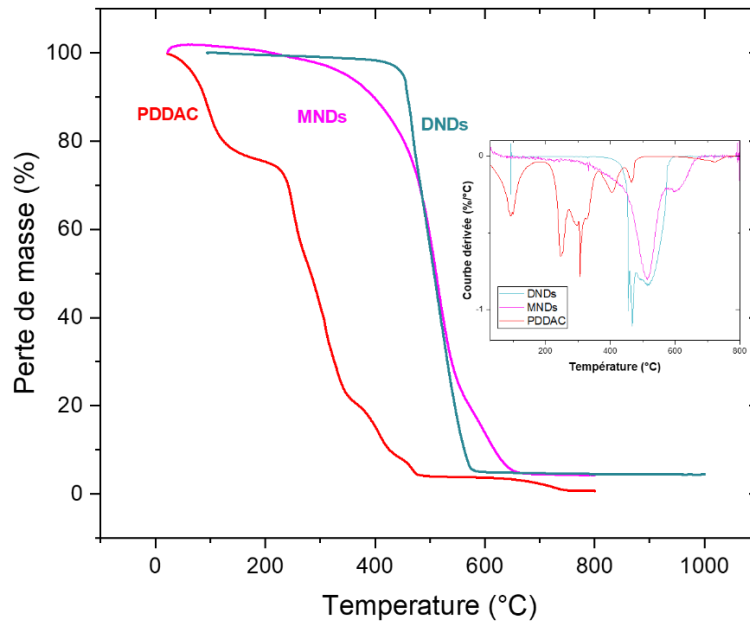


Figure II-19 : Analyses thermogravimétriques des MNDs, DNDs et PDDAC sous air et les dérivées associées.

En ce qui concerne les MNDs et DNDs, la gravure des particules intervient entre 400 et 600°C. La dérivée de ces courbes indique une perte de masse la plus rapide à 468 °C et 514 °C pour les DNDs et les MNDs, respectivement. Cette perte de masse correspond à la gravure de ces particules. La courbe DNDs et MNDs présentent un palier à partir de 580°C et 657 °C, respectivement. Ce palier correspond à une masse résiduelle de 4.5% pour les DNDs et 4.4% pour les MNDs. Concernant les DNDs, des analyses en EDS réalisées dans le cadre de la thèse de Florent Ducrozet, ont montré qu'il s'agissait un résidu de zirconium provenant du procédé de désagrégation de ces particules. Pour les MNDs, nous n'avons pas mené d'investigation sur ce point. La dérivée de la courbe de perte de masse du PDDAC indique une perte maximale à 306°C et une masse résiduelle de 0,7 %. Cela indique une combustion pratiquement totale du PDDAC.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la quantification du PDDAC et de l'ensemencement par cette technique. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur les MNDs. Cinq mesures ont été effectuées : (i) Silice nue (ii) Silice avec un dépôt de PDDAC (iii) Silice avec un dépôt de PDDAC suivi d'un dépôt de MNDs (iv) Silice avec un double dépôt de PDDAC et de MNDs et enfin (v) Silice avec un triple dépôt de PDDAC et de MNDs. La Figure (II-20, A) montre les courbes de perte de masse pour les cinq mesures. Au regard de ces résultats, nous pouvons attribuer la première perte de masse à 100 °C à la désorption des molécules d'eau présentes à la surface des particules. Cette perte de masse est plus ou moins importante selon la surface. Cette différence de perte de masse pourrait être liée à un comportement hygroscopique qui diffère d'un échantillon à un autre. Afin de s'affranchir de cette masse d'eau variable, les courbes ATG ont été normalisées à 150°C en soustrayant la contribution en

masse de l'eau (Figure II-20, A et B).

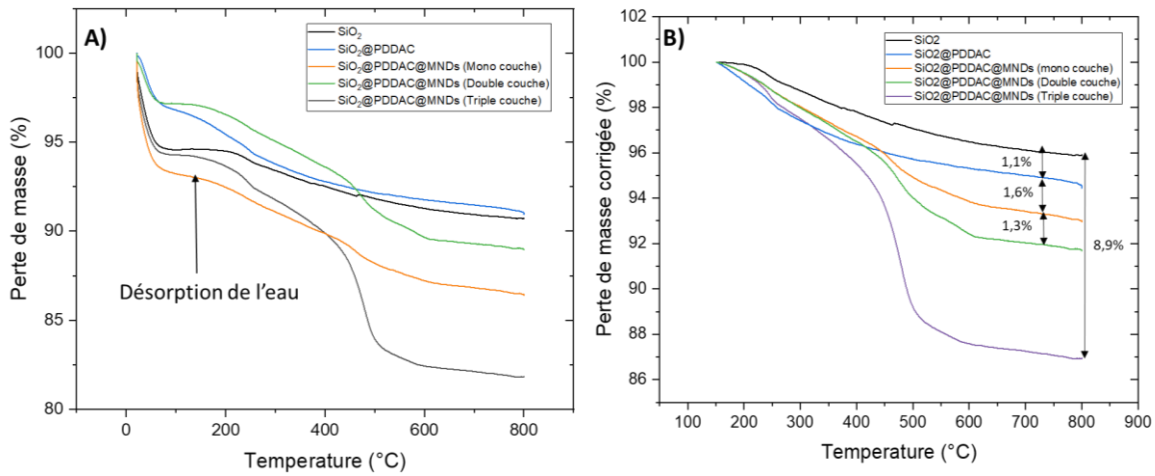


Figure II-20 : Analyses thermogravimétriques de particules de SiO<sub>2</sub> nues, SiO<sub>2</sub>@PDDAC, SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs (Mono, double et triple couches) sous air. A) non corrigées ; B) corrigées.

Comme nous pouvons le voir sur la (Figure II-20, B), L'échantillon présentant des particules de SiO<sub>2</sub> revêtues de PDDAC entraîne à une perte de masse supplémentaire de 1,1% comparé à des particules de SiO<sub>2</sub> nues. En considérant une densité de 1,1 g/cm<sup>3</sup> pour le PDDAC (Merck) et des particules de silice de 1 micron de diamètre, nous avons calculé une épaisseur de revêtement de 3,6 nm, cela concorde avec les résultats obtenus dans les travaux antérieurs réalisés sur un substrat plat (Si) avec une mesure par microbalance à quartz (Hugues A. Girard et al. 2009). Lorsqu'une couche de MNDs est ajoutée, une perte de poids supplémentaire apparaît à 440 °C à des comparé SiO<sub>2</sub> revêtues de PDDAC, ce qui correspond à la gravure des MNDs dans l'air et avec les mesures effectuées précédemment (Figure II-19). En regardant le profil de la courbe ATG, nous pouvons considérer que les MNDs ont été complètement gravés à la température de 780 °C. À cette température, une perte de masse supplémentaire de 1,6 % est mesurée pour une monocouche, à laquelle s'ajoute une perte additionnelle de 1.3% pour une double couche et enfin une perte de 4.9 % pour la triple couche, par rapport aux particules de SiO<sub>2</sub> enrobées de PDDAC. Cette perte de masse de 1.6 % équivaut à  $m_{\text{tot}}(\text{NDs})/m(\text{SiO}_2) = 0.016$ . Afin de calculer la densité de germes, nous avons utilisé l'équation II-2.

$$\text{Densité de germes (particules. cm}^{-2}\text{)} = \frac{\text{Nombre de particules de NDs}}{\text{Surface développée SiO}_2} \quad \text{Équation II-2}$$

Sachant que ,

$$\text{Nombre de particules de NDs} = \frac{\text{Masse totale de NDs}}{\text{Masse d'une particule de ND}}$$

Selon les analyse de ATG,

$$\text{Masse totale de NDs} = \frac{\text{Masse de NDs}}{\text{Masse de SiO}_2} = \text{Perte de masse (\%)}$$

Ainsi, on obtient le calcul suivant pour déterminer à partir de la perte de masse la densité de germe :

$$\begin{aligned} & \text{Densité de germes ( particules.cm}^{-2}\text{)} \\ &= \frac{\text{Masse d'une particule de SiO}_2 \times \text{Perte de masse (\%)}}{\text{Surface développée SiO}_2 \times \text{Masse d'une particule de ND}} \end{aligned}$$

Sachant que la masse d'une particule de silice de 1  $\mu\text{m}$  est de  $1,26 \cdot 10^{-12}$  g. Masse volumique ( $\text{SiO}_2$ ) est de  $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$  et sa surface développée (SD) est  $3,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ . La masse d'une particule de ND avec un diamètre moyen de 20 nm assimilée à une sphère est de  $1,46 \cdot 10^{-17}$ g et masse volumique (ND) est de  $3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Le Tableau 4 résume les pertes de masse et les densité des germes associées pour une mono, double et triple couche de MNDs sur les particules de silice.

Tableau 4 : Récapitulatif des pertes de masses et des densité des germes de croissance pour les particules de silice après ensemencement d'une mono, double et triple couche de MNDs.

Nature de l'ensemencement	Perte de masse (%)	Densité de germes (particules.cm <sup>-2</sup> )
<b>SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs (monocouche)</b>	1.6	$4.4 \times 10^{10}$
<b>SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs (Double couche)</b>	2.9	$8 \times 10^{10}$
<b>SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs (Triple couche)</b>	4.9	$1.3 \times 10^{11}$

La Figure II-21 montre les courbes de perte de masse des particules ensemencées d'une monocouche et une triple couche de DNDs : (Figure II-21, A) avant la normalisation et (Figure II-21, B) après normalisation.



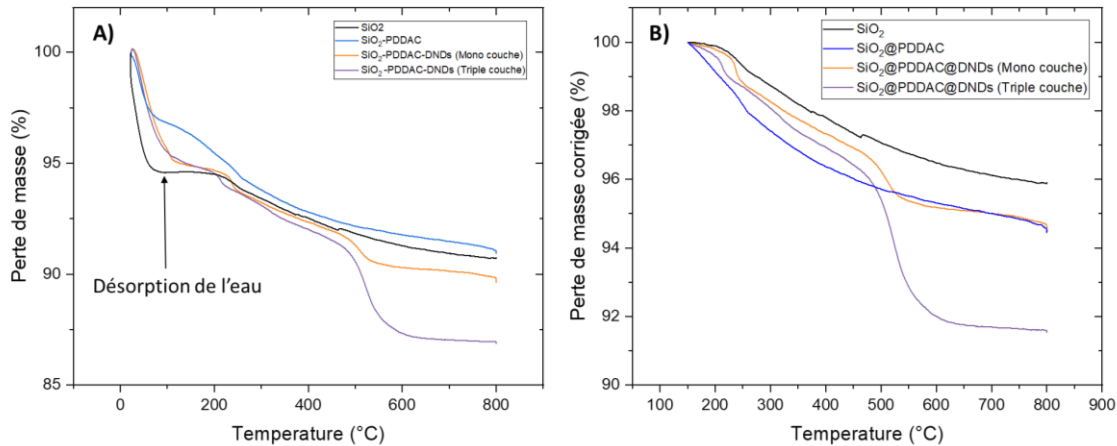


Figure II-21 : A) Analyses thermogravimétriques de particules SiO<sub>2</sub> nues, SiO<sub>2</sub>@PDDAC, SiO<sub>2</sub>@PDDAC@DNDs (Mono et triple couche) sous air. B) Analyses thermogravimétriques corrigées de particules SiO<sub>2</sub> nues, SiO<sub>2</sub>@PDDAC, SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs (Mono et triple couche)

Après la normalisation, nous constatons que la perte de masse de SiO<sub>2</sub>@PDDAC@DNDs (monocouche) se fond avec celle de SiO<sub>2</sub>@PDDAC qui est 1.1 %. Cela peut être dû au fait que les particules de DNDs sont plus petites que les MNDs et donc ont une masse plus faible. Par conséquent, la perte de masse de DNDs est si faible que l'ATG est incapable de la détecter. Néanmoins, nous observons que lorsque nous avons augmenté le nombre de couches de DNDs sur la surface des particules de silice à savoir une triple couche de DNDs, nous constatons une perte de masse 3.2% par rapport à la perte de masse de la SiO<sub>2</sub>@PDDAC. Selon les calculs expliqués précédemment, la masse d'une particule de ND avec un diamètre moyen de 7 nm (selon les mesures réalisées par TEM est assimilée à une sphère est de  $5,11 \cdot 10^{-18}$  g et masse volumique (ND) est de  $3,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Cette perte de masse correspondrait donc à une densité de  $7 \cdot 10^{11} \text{ ND} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## II.3 AMELIORATION DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA CRISTALLINITE DES REVETEMENTS DE DIAMANT

### II.3.1 Dispositif expérimental

#### II.3.1.1 Réacteur CVD assisté par plasma micro-onde (MPCVD) ou « YODA »

Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons un réacteur MPCVD non conventionnel initialement dédié aux traitements de surface des nanodiamants sous forme de poudre, par exemple, des traitements d'hydrogénation (H. A. Girard et al. 2010). Cette configuration particulière du réacteur nous a permis de réaliser la croissance de revêtements de diamant (non dopé) sur des particules sphériques de siliceensemencées. Comme l'illustre la Figure II-22, il s'agit d'un réacteur tubulaire composé d'un générateur micro-ondes d'une puissance maximale de 2kW refroidi à l'eau associé à une source Downstream de chez SAIREM (<https://www.sairem.com/fr/solutions-for-microwave->

plasma-generation/downstream-microwave-plasma-sources/). Un tube de quartz dans lequel auront été préalablement déposés entre 4 et 6 mg de particules de siliceensemencées est introduit perpendiculairement au guide d'onde. Ce tube est raccordé à un système de pompage ainsi qu'à des équipements de mesure et de régulation de pression. Il est également connecté à trois lignes de gaz H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Triméthylborane ou (TMB) dont l'injection est réglée par des régulateurs de débit massique.

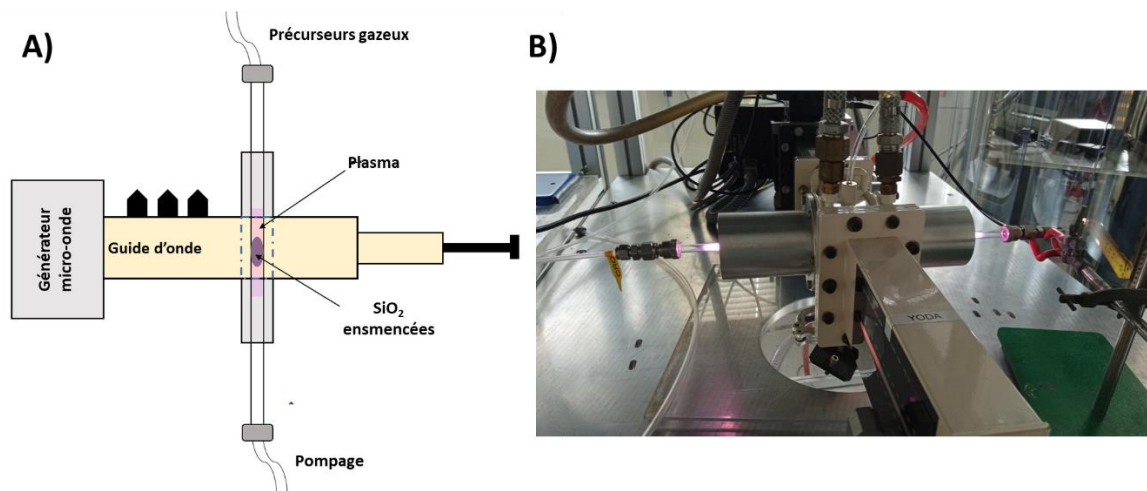


Figure II-22 : A) Schéma du réacteur CVD assisté par plasma (YODA) ; B) Photographie du réacteur CVD assisté par plasma (YODA).

### II.3.1.2 Paramètres opératoires

La configuration de notre réacteur MPCVD nous permet de faire varier plusieurs paramètres opératoires et d'étudier leur influence sur la croissance des revêtements de diamant.

- **Puissance des micro-ondes** : Elle a un impact direct sur la densité d'espèces du plasma et, par conséquent, sur la vitesse de croissance.
- **Pression** : Tout comme la puissance, la pression a un impact sur la densité des espèces du plasma puisqu'elle fait varier le volume occupé par le plasma.
- **Flux du mélange gazeux** : Ce paramètre contrôle notamment le renouvellement des espèces, ce paramètre sera très important dans notre étude
- **Rapport CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>** : Comme mentionné précédemment, le contrôle de la teneur en méthane du mélange gazeux permet notamment d'orienter la microstructure des revêtements (X. Li et al. 2006).
- **Géométrie du tube en quartz** : Le tube en quartz constitue l'enceinte et le support dans notre réacteur. D'une part, parce qu'il est connecté aux conduites de gaz et au système de pompage, d'autre part, il fait d'office de support pour les particules de silices ensemencées. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous disposons de deux tubes en quartz avec deux diamètres

différents : 9 mm et 25 mm.

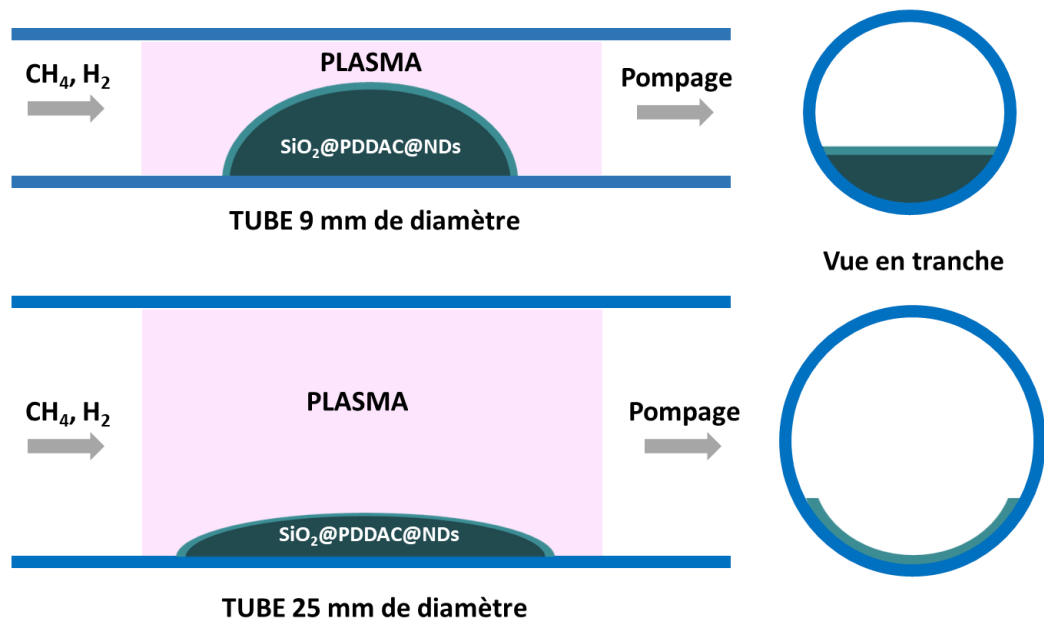


Figure II-23 : Représentation schématique de la répartition des particules de silice ensemencées dans chacun des tubes en quartz pendant la croissance MPCVD

**Nature des substrats :** Tel que mentionné dans la première partie du chapitre, nous pouvons modifier le nombre de couches de NDs déposés (Mono, double et triple couche) sur les particules de silice et leur nature (MNDs vs DNDs).

En vue de garantir la reproductibilité des croissances, au cours de la thèse, nous avons procédé régulièrement à des tests de contrôle de fuite tels que des mesures de remontée de pression ou l'utilisation d'un détecteur de fuite à l'hélium. Nous avons également procédé au contrôle régulier des débitmètres massiques pour vérifier leur bon fonctionnement et leur étalonnage.

### II.3.1.3 Résultats antérieurs

La thèse d'Amélie Venerosy a constitué une preuve de concept sur la synthèse des particules cœur-coquilles à base de diamant intrinsèque. Pour cela, elle a utilisé des particules de silice sphériques de  $1\mu\text{m}$  ensemencées de nanodiamants issus de détonation chargés positivement  $\text{SiO}_2\text{@DNDs}$ . La croissance a été réalisée dans le réacteur MPCVD « YODA » présenté en II.3.1 en utilisant un tube en quartz de diamètre 9 mm. Les conditions expérimentales sont présentées dans Tableau 5.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des conditions de croissance utilisées par Amélie Venerosy

Ensemencement	Puissance micro- ondes (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre du tube (mm)
SiO <sub>2</sub> @DND	180	12	2	10	20	9

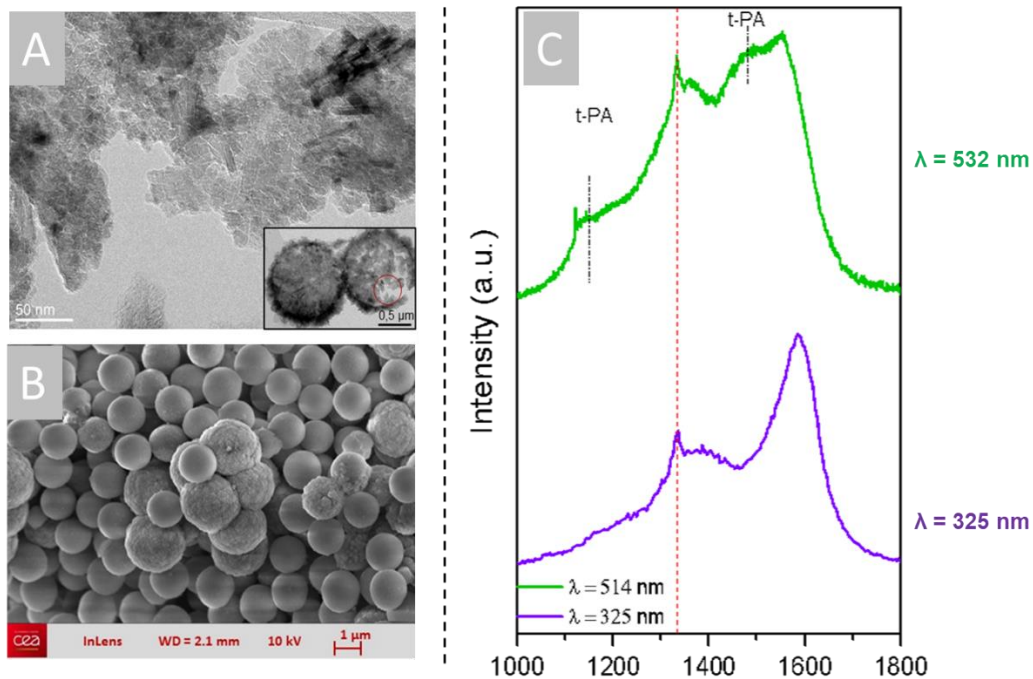


Figure II-24 : A) Cliché HR-MET de coquilles de diamant intrinsèque ; B) Cliché MEB de Particules de silice revêtues de diamant intrinsèque ; C) Spectres RAMAN obtenus à 532 et 325 nm pour les particules revêtues de diamant

Comme nous pouvons le voir sur la (Figure II-24, A), les revêtements obtenus présentent une structure nanocristalline avec des tailles de grains autour de 20-30 nm (Venerosy et al. 2018). Les spectres enregistrés en RAMAN dans le visible et dans l'UV présentent (i) un pic de diamant de premier ordre localisé à  $1332\text{ cm}^{-1}$  de très faible intensité dans les deux gammes de longueur d'onde (ii) une bande « G » intense (iii) une composante de Trans-polyacétylène (t-PA) liée aux joints de grains a été observé (Figure II-24, C).

Comme nous pouvons le voir sur ces premiers clichés MEB (Figure II-24, B) qui datent de la thèse d'Amélie Venerosy, nous avons la présence de deux populations : des particules revêtues de diamant mais aussi des particules de silices seulementensemencées de NDs. Cette inhomogénéité, que nous allons retrouver dans les clichés MEB de mes travaux est principalement due à la configuration du réacteur dans lequel toutes les particules ne sont pas exposées de la même façon au

plasma, comme cela a déjà été expliqué précédemment.

### II.3.2 Effet de la nature des germes de croissance (DNDs vs MNDs) sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements de diamant.

#### II.3.2.1 Analyse morphologique des revêtements de diamant

Pour rappel, Le principal défi de cette étude est l'amélioration de la morphologie et de la qualité cristalline des enrobages de diamant obtenus sur les particules de silice, par rapport à ce qui avait été obtenu à l'issue de la thèse d'Amélie Venerosy. Cette amélioration consiste en la croissance de diamant polycristallin facetté avec une taille de grains maximisée par rapport à l'épaisseur du revêtement. Comme premier axe d'amélioration, nous avons décidé de tester l'effet d'une autre source de nanodiamants, en l'occurrence des MNDs, comme germes de croissance. En effet, ces derniers présentent une meilleure qualité cristalline que les DNDs. Pour cela, nous avons utilisé des particules de  $\text{SiO}_2$ ensemencées d'une monocouche de MNDs ( $\text{SiO}_2$ @PDDAC@MNDs monocouche). Nous avons initialement appliqué les mêmes conditions de croissance que celles utilisées lors de la thèse d'Amélie Vénérosy (Tableau 5) à savoir (Puissance = 180 W, Pression = 12 mbar,  $[\text{CH}_4]$  = 2 %, Flux = 10 sccm, Temps = 40 min, diamètre de tube = 9 mm). Après la croissance, les particules sont dispersées par ultra-sons dans l'eau, puis une goutte de cette solution est déposée sur un wafer de silicium et séchée pour être caractérisée par microscopie électronique à balayage. La Figure II-25 illustre les images MEB obtenues sur différentes zones du wafer de Si d'un même échantillon.

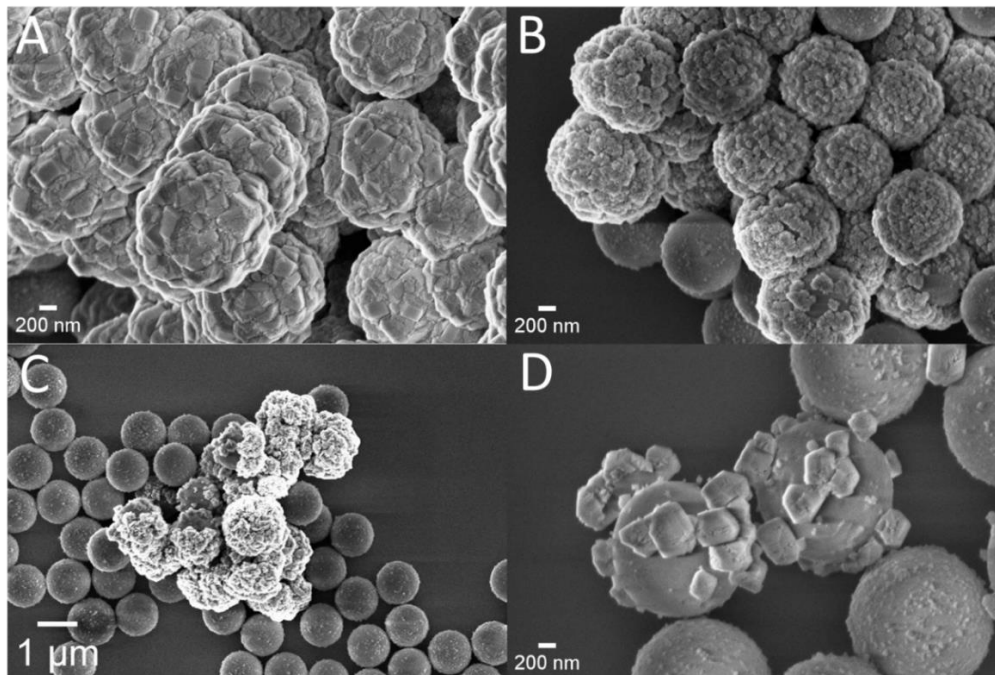


Figure II-25 : Clichés MEB de particules de silice revêtues de diamant intrinsèque obtenues à partir de particules de silice ensemencées d'une monocouche de MNDs, dans les conditions présentées dans Tableau 5

Nous avons constaté une hétérogénéité de la microstructure des revêtements dans l'ensemble de l'échantillon. Nous pouvons trouver des particules présentant une microstructure nanocristalline avec des grains de 20 nm – 200 nm selon l'épaisseur des revêtements (Figure II-25, A, B, D). Tandis que pour d'autres, nous avons noté la présence d'un revêtement de diamant qui semble plus défectueux (Figure II-25, C). Cependant, il est à noter qu'en utilisant les mêmes conditions de croissance et en ne changeant que la nature des germes, nous constatons globalement une amélioration de la qualité cristalline du matériau. La Figure II-26 présente ainsi une comparaison de particules issues d'une croissance réalisée durant la thèse d'Amélie Venerosy sur des DNDs et de particules crues durant ma thèse sur des MNDs, pour des conditions par ailleurs complètement similaires.

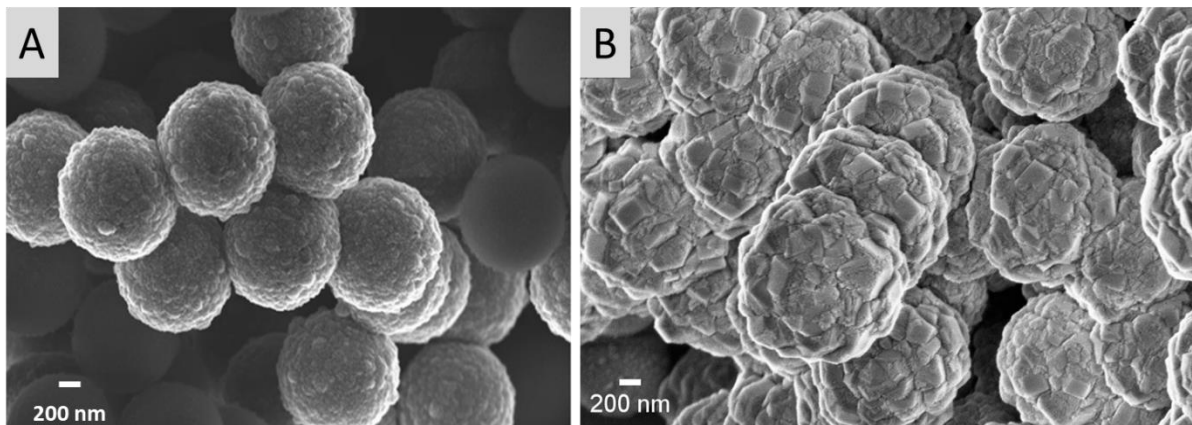


Figure II-26 : Clichés MEB ; A) de particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque issues d'une croissance réalisée durant la thèse d'Amélie Vénérosy ; B) de particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque issues d'une croissance réalisée durant cette thèse

### II.3.2.2 Analyse de l'état d'hybridation des revêtements de diamant

Afin d'avoir une idée plus quantitative des phases carbonées  $sp^2$  et  $sp^3$  présentes sur les revêtements de diamant sur les particules de silice, une caractérisation en RAMAN UV (325 nm) a été réalisée à l'université de Versailles en collaboration avec Ingrid Stenger. Comme je l'ai mentionné auparavant, les échantillons n'étant pas homogènes, les analyses RAMAN ont été réalisées sur un mélange de particules présentant un enrobage de diamant et de particules seulementensemencées (nous ne sommes pas en mesure de les différencier à l'aide de la caméra optique RAMAN).

Nous avons commencé par analyser des particules de siliceensemencées de MNDs en amont et ainsi identifier leur signature RAMAN. Le spectre RAMAN obtenu pour les particulesensemencées de MNDs est présenté dans la Figure II-27. Il met en évidence la présence d'un pic du 1<sup>er</sup> ordre du diamant qui se situe à  $1331\text{ cm}^{-1}$  mais également une contribution de carbone graphitique (bande G,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ). Nous constatons un rapport d'intensité du pic du diamant premier ordre et la bande G

( $I_{\text{Diamant}} / I_{\text{G}}$ ) qui est de 1.23. Cette valeur est plus faible que celle mesurée sur des particules MNDs toutes seules (Figure II-10). Nous pouvons aussi voir la présence d'autres pics liés à la contribution du cœur de silice à 1070, 970, 800 et 480  $\text{cm}^{-1}$  (García-Aguilar et al. 2016). La présence de ces pics liés à la silice va nous permettre par la suite d'identifier des zones sur l'échantillon dans lesquels il y a moins de particules seulementensemencées, afin de privilégier l'analyse sur des particules qui ont crues.

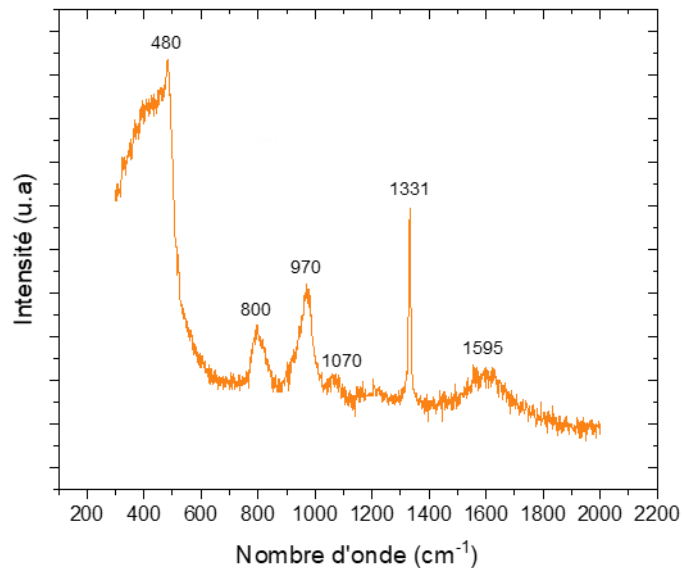


Figure II-27 : Spectre RAMAN obtenu avec un laser de 325 nm de particules de siliceensemencées d'une monocouche de MNDs [ $\text{SiO}_2@PDDAC@MNDs$  (Monocouche)]

Le spectre RAMAN présenté en Figure 28 correspond à l'échantillon de la Figure II-25. Nous avons analysé trois zones sur le wafer. Tout d'abord, les spectres ne présentent pas de pics caractéristiques de silice, ce qui signifie que nous analysons bien les particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque. Il est important de souligner que les spectres ont été normalisés par rapport à la bande G pour pouvoir mieux comparer les résultats.

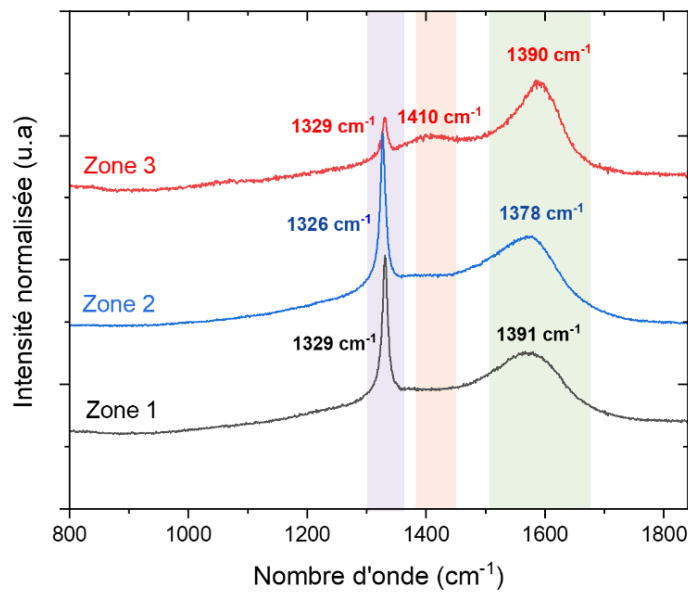


Figure II-28: Spectres RAMAN obtenus à 325 nm sur différentes zones de l'échantillon

Nous pouvons voir que nous obtenons plusieurs signatures RAMAN, dépendant de la zone d'analyse. Le rapport d'intensité entre le pic de diamant du premier ordre «  $I_{\text{Diamant}}$  » et entre la bande G liée au graphite «  $I_G$  » est ainsi fortement modulé selon la zone analysée. En effet, nous constatons un rapport de  $I_{\text{Diamant}}/I_G$  de 1.6, 1.36 et 0.88 pour la zone 1, 2, 3, respectivement. Si l'on compare avec le spectre Raman UV obtenu sur les particules de la thèse d'Amélie Venerosy, on peut voir une nette amélioration du rapport  $I_{\text{Diamant}}/I_G$ , ce qui va bien dans le sens d'une amélioration de la qualité cristalline de notre matériau grâce à l'utilisation des MNDs comme germes de croissance.

Pour en conclure, en comparant ces observations MEB et RAMAN à ceux obtenu dans la partie (II.3.1.3), nous avons pu démontrer le fait d'utiliser des MNDs plutôt que des DNDs comme germes de croissance améliorent la qualité cristalline du diamant.

### II.3.3 Réactivité des particules de silice

#### II.3.3.1 Effet du flux du mélange gazeux sur croissance du diamant.

Pendant ces premières expériences impliquant l'utilisation de MNDs et les conditions de la thèse d'Amélie Venerosy, nous avons constaté que régulièrement, nous n'obtenions pas de croissance d'un revêtement de diamant et que les germes de croissance semblaient avoir été gravés, comme l'illustre la Figure II-29. Une possibilité pour expliquer ce phénomène réside dans la présence de particules de silice riches en oxygène, qui semblent être réactives au plasma (en effet, lors de nos premiers essais de croissance, nous avons constaté un changement de couleur du plasma, allant d'une couleur lilas à un orange au moment de l'introduction des particules de silice). Or, Il est reconnu que



l'oxygène est un puissant agent de gravure au diamant (De Theije et al. 2000) (Jingxiang Xu et al. 2021).

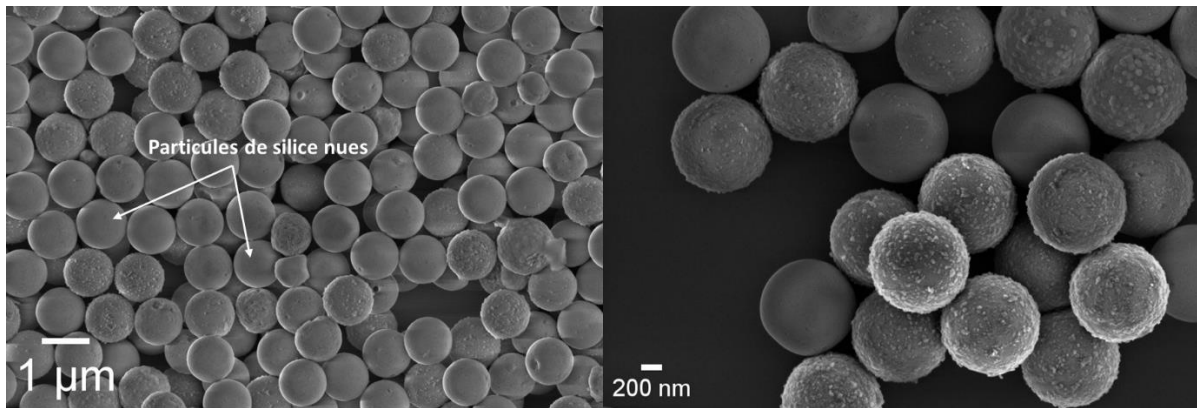


Figure II-29 : Clichés MEB de particules de silice après une croissance qui n'a pas permis la formation d'un revêtement diamant.

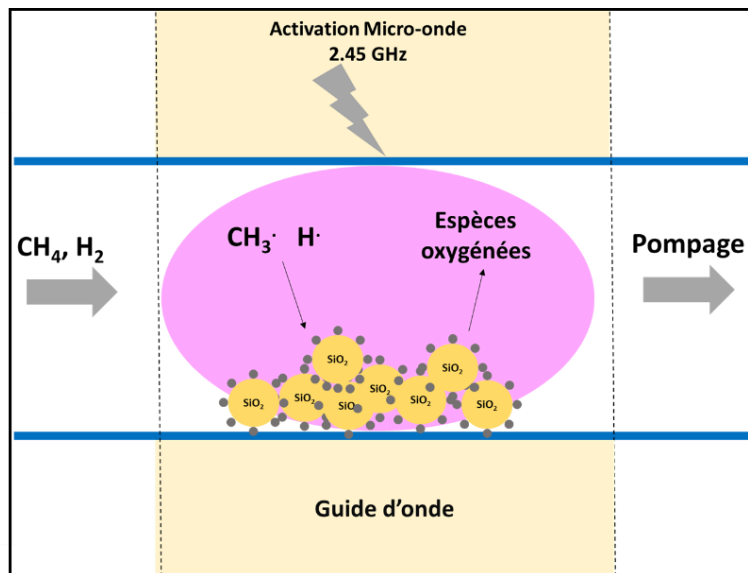


Figure II-30 : Principe de la croissance MPCVD sur des substrats des particules de silice ensemencées de NDs

Certains travaux ont montré qu'il était possible d'améliorer la qualité cristallographique du diamant en ajoutant une faible proportion de  $\text{CO}_2$  dans le mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ . Des espèces tels que O, CO et OH peuvent être générées une fois le plasma activé (Izak, Tibor, et al 2014). Ces espèces peuvent jouer un rôle dans la croissance. Premièrement, elles favorisent la gravure des phases non diamant, deuxièmement, elles contribuent à la formation de l'hydrogène atomique dans le plasma (Harris and Weiner 1990) (Stiegler et al. 1996) et enfin, elles jouent un rôle dans l'abstraction de l'hydrogène atomique de la surface afin de permettre la chimisorption du radical  $\text{CH}_3$  (Ihara et al. 1992). Toutefois, une forte concentration en espèces oxygénées dans le plasma peut entraîner des phénomènes de gravure des germes de croissance (Giussani et al. 2022).

Afin de limiter la gravure des germes de croissance, nous avons donc augmenté le flux du mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  en passant de 10 sccm à 50 sccm. Cette augmentation a permis de résoudre le

problème. Nous savons d'ores et déjà que les espèces oxygénées pourrait provenir de la silice et, par conséquent, elles ne se renouvellent pas de façon continue dans le plasma comme le dihydrogène et le méthane. En augmentant le flux, il est possible de les chasser et de les empêcher de réagir à la surface. Nous avons ainsi obtenu les revêtements présentés dans la Figure II-31, assez similaires à ceux obtenus avec un flux de 10 sccm (voir Figure II-25), tout en limitant les phénomènes de gravure des germes. .

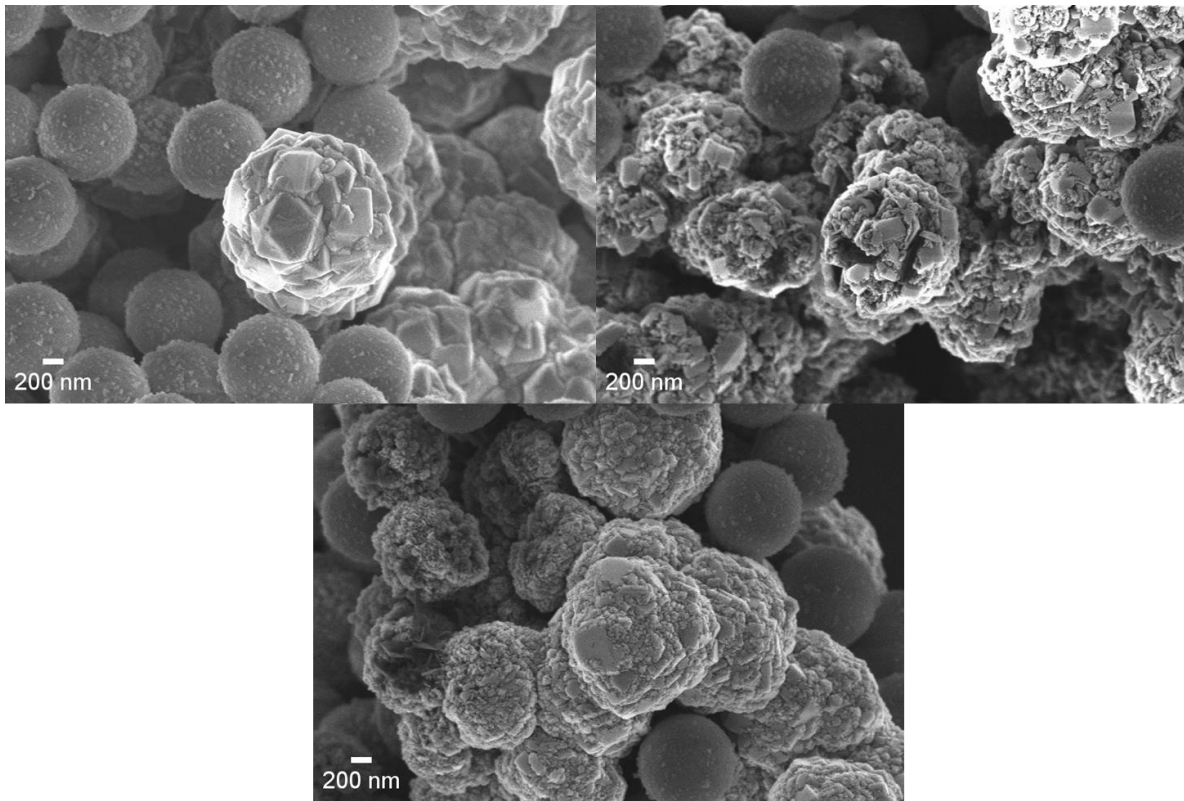


Figure II-31 : Clichés MEB de particules revêtues de diamant intrinsèque obtenues suivant les conditions (Puissance =180 W, Pression = 12 mbar, 50 sccm,  $[CH_4] = 2\%$ , Nature d'ensemencement  $SiO_2@PDDAC@MNDs$ , Taille du tube = 9 mm)

### II.3.4 Effet de la géométrie du tube en quartz sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements de diamant

Afin de remédier partiellement au problème d'accès au plasma d'une plus grande partie des particules, et limiter ainsi la proportion de particules qui n'est pas revêtue de diamant, nous avons essayé d'utiliser un tube de quartz de plus grand diamètre (25 mm) au lieu de (9 mm) (Figure II-23). L'idée est de répandre davantage la poudre dans le tube afin d'augmenter la quantité de particules de silice exposées au plasma. Il est important de savoir qu'en augmentant le diamètre du tube, nous n'avons plus la même puissance micro-onde par unité de volume ( $W/cm^3$ ) (Volpe et al. 2012). Une première tentative de croissance dans ce « grand » tube (25 mm) avec les conditions utilisées jusqu'alors ne nous a pas permis d'avoir un revêtement diamant de nos particules de silice, probablement du fait d'une diminution de la densité de puissance dans le plasma lié au volume plus

important du réacteur. Un réajustement des paramètres de croissance a donc été nécessaire pour obtenir des revêtements. Nous pouvons augmenter cette densité de puissance soit par l'augmentation de la puissance micro-ondes, soit par l'augmentation de la pression. Notre démarche a consisté à augmenter la puissance micro-ondes de 180 W à 400 W. Nous avons alors obtenu à nouveau une croissance sur nos particules, comme le montre le cliché MEB sur la Figure II-32. Ces conditions de croissance dans le tube de 25 mm de diamètre permettent d'obtenir une plus grande proportion de particules revêtues de diamant, mais avec une structure nanocristalline avec une taille de grains inférieure à 10 nm. Les conditions de croissance sont résumées dans le Tableau 6

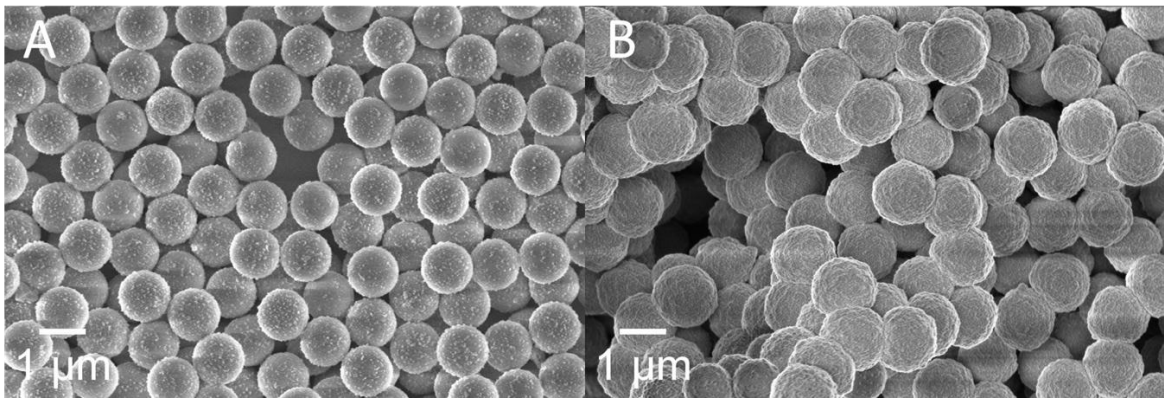


Figure II-32 : A) Clichés MEB de particules de silice revêtues obtenues à 180 W, B) Clichés MEB de particules de silice revêtues obtenues à une puissance micro-onde de 400 W

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des conditions de croissance.

Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sup>2</sup> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre du tube (mm)
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@MND	400	12	2%	10	40	25 mm

### II.3.5 Bilan

L'objectif principal de cette première étude consistait à optimiser les conditions expérimentales préétablies au sein de l'équipe. Nous avons pu montrer, en utilisant des nanodiamants issus de broyage comme germes de croissance, qu'il était possible d'améliorer la qualité cristallographique des revêtements de diamant par rapport à l'utilisation de nanodiamants issus de détonation. Nous avons observé dans certains cas un phénomène de gravure des germes de croissance. En effet, l'interaction du plasma avec les surfaces non revêtues des particules de silice conduit à la présence d'espèces oxygénées dans le plasma qui contribuent à la gravure des germes de

croissance. Ce phénomène a pu être limité en augmentant le flux du mélange gazeux dans le réacteur et ainsi d'empêcher les espèces oxygénées de réagir à la surface des particulesensemencées. L'augmentation de la proportion de particules de silice revêtues de diamant a également été adressée en utilisant un tube en quartz plus grand pour lequel les conditions de croissance ont été ajustées (Tableau 6). Si nous avons obtenu plus de particules revêtues, en revanche, les revêtements obtenus sont dégradés et présentent une structure nanocristalline avec taille de grains inférieure à 10 nm. Néanmoins, nous avons décidé de poursuivre avec ce tube de grand diamètre et de mener une étude paramétrique afin d'avoir une compréhension plus approfondie des paramètres expérimentaux qui gouvernent la qualité cristalline des particules cœur@coquille de diamant dans ce type de réacteur. C'est pourquoi, nous allons étudier l'effet d'autres paramètres opératoires sur la morphologie des revêtements tels que la densité des germes à la surface des particules de silice, le taux de méthane dans le mélange gazeux, le flux et la pression.

## II.4 EFFET DE LA DENSITE DE GERMES SUR LA MICROSTRUCTURE DES REVETEMENTS

### II.4.1 Analyse morphologique des revêtements de diamant obtenus à partir de mono, double et triple couches de MNDs

Tout d'abord, nous allons étudier l'effet de la densité de germes sur les particules de silice. Cela nous permettra de moduler la surface de silice non revêtue de MNDs et susceptible d'interagir avec le plasma et produire des espèces oxygénées. Pour cela, trois sources de particules de siliceensemencées ont été utilisées : une mono, double et triple couches de MNDs:

- i. Une mono couche de MNDs notée « SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs Mono couche »
- ii. Une double couche de MNDs notée « SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs double couche »
- iii. Une triple couche de MNDs notée « SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs Triple couche »

Dans chaque cas, les mêmes paramètres de croissance ont été utilisés : une puissance micro-ondes fixée à 400 W, une pression de 12 mbar, une teneur en méthane de 2% vol. dans H<sub>2</sub>. Nous avons utilisé une quantité similaire de particules de siliceensemencées dans le tube en quartz de 25 mm, qui est de 5 mg ± 1mg afin d'assurer la reproductibilité des expériences. Les conditions de croissance sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Récapitulatif des conditions de croissance

Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre tube (mm)
<b>Mono couche</b>	400	12	2	50	40	25 mm
<b>Double couche</b>						
<b>Triple couche</b>						

Un code couleur sera utilisé dans la représentation des spectres et des clichés de microscopie électronique à balayage : orange pour une monocouche de MNDs, vert pour une double couche de MNDs et violet pour une triple couche de MNDs.

Les clichés obtenus au microscope électronique à balayage de la Figure II-33 montrent les revêtements observés après croissance pour chaque type d'ensemencement. Tout d'abord, nous avons constaté une forte hétérogénéité au niveau de l'épaisseur des revêtements. En effet, les épaisseurs mesurées varient de 50 nm à 200 nm selon la zone analysée. Nous avons été en mesure de calculer l'épaisseur des revêtements. Cette épaisseur a été calculée en soustrayant le diamètre de la particule de silice qui est de 1  $\mu\text{m}$  au diamètre total de la particule cœur-coquille. Afin de pouvoir comparer les résultats, nous prendrons en compte pour chaque échantillon les particules revêtues qui ont le plus cru. En ce qui concerne la morphologie, nous obtenons un revêtement défectueux avec beaucoup de joints de grains quelle que soit la nature de l'ensemencement, à savoir une monocouche, double ou triple couche de MNDs.

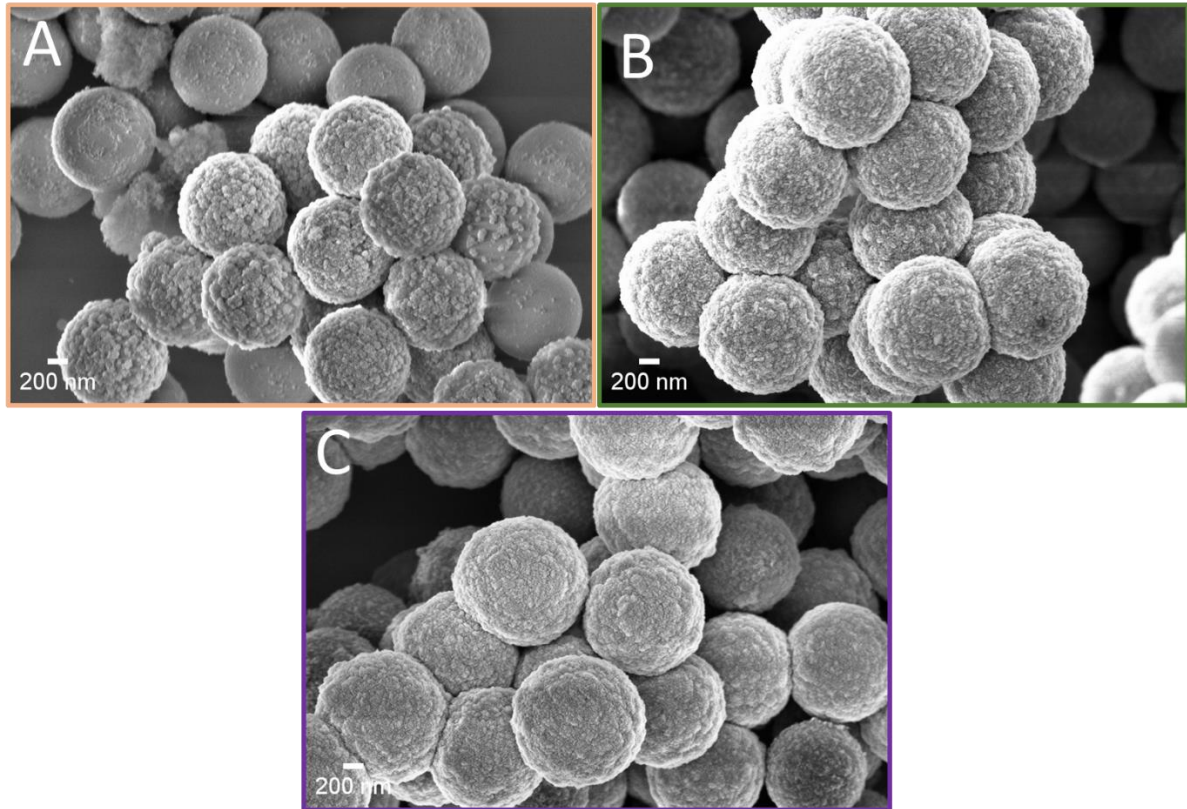


Figure II-33 : Clichés MEB de particules de silice revêtues après croissance par MPCVD

#### II.4.2 Effet de la densité de germes sur la vitesse de croissance des revêtements

Les mesures de la vitesse de croissance ont été réalisées sur une vingtaine de particules pour chaque nature d'ensemencement. Les épaisseurs moyennes calculées pour les revêtements obtenus à partir d'une mono, double et triple couches de MNDs sont  $110 \pm 20$  nm,  $125 \pm 20$  nm et  $95 \pm 20$  nm, respectivement. Les vitesses de croissance moyennes ont été calculées pour chaque nature d'ensemencement et sont présentées sur la Figure II-34. Compte tenu des barres d'erreur, le nombre de couche de MNDs, i.e. la densité des germes à la surface des particules de silice ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse de croissance des revêtements dans ces conditions.

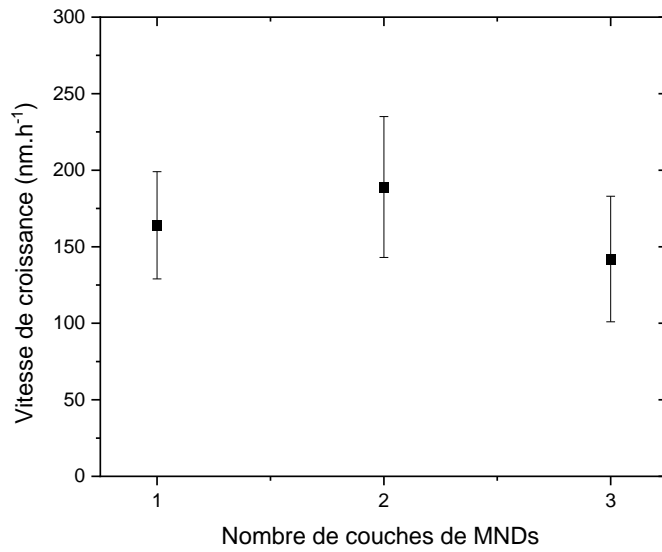


Figure II-34 : Evolution de la vitesse de croissance des revêtements de diamant en fonction du nombre de couches de MNDs.

#### II.4.3 Effet de la densité des germes sur l'état d'hybridation du carbone dans les revêtements

Une caractérisation en RAMAN UV (325 nm) a été effectuée. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure II-35.

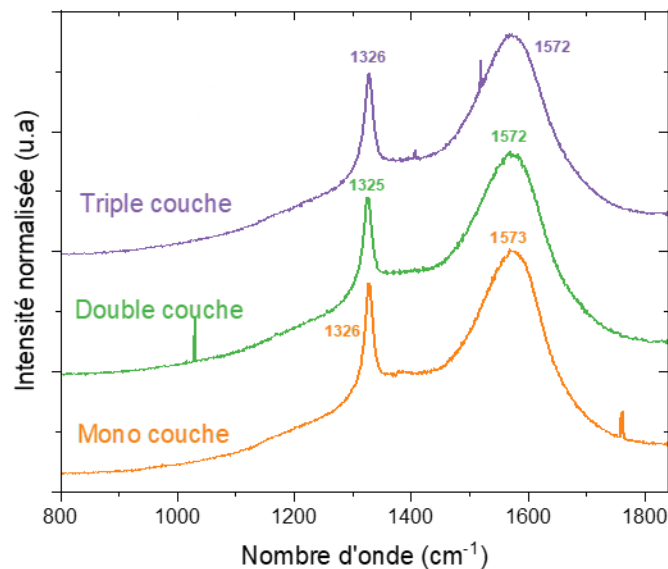


Figure II-35 : Spectres RAMAN de particules cœur-coquilles synthétisées à partir d'une mono, double, triple couche de MNDs

Nous constatons que les trois spectres présentent deux bandes. Une bande du diamant du 1<sup>er</sup> ordre situé à 1326 cm<sup>-1</sup>, 1325 cm<sup>-1</sup> et 1326 cm<sup>-1</sup> pour les revêtements obtenus à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs, respectivement. Ce décalage observé par rapport à sa position théorique, qui est de 1332 cm<sup>-1</sup>, peut être lié à des contraintes mécaniques dans le revêtement de

diamant et/ou à l'effet des tailles des grains nanométriques de ces revêtements. En effet, (Sun et al. 2000) ont montré qu'il existait une dépendance entre la taille des grains de diamant et la position du pic du diamant du premier ordre. Lorsque la taille des grains diminue, la position du pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre se déplace vers les faibles nombres d'onde. On retrouve aussi une contribution du carbone graphitique « Bande G » qui se situe à 1572 cm<sup>-1</sup>, 1572 cm<sup>-1</sup> et 1573 cm<sup>-1</sup> pour les revêtements obtenus à partir d'une mono, double et triple couches de MNDs, respectivement. Nous avons aussi comparé les  $I_{\text{Diamant}}/I_G$ . Nous constatons un rapport de  $I_{\text{Diamant}}/I_G$  de 0.8, 0.85 et 0.95 pour une mono, double et triple couches de MNDs. Il n'y a donc pas de différence significative au niveau de la qualité cristalline de ces trois revêtements.

#### II.4.4 Effet de la concentration en méthane sur la microstructure des revêtements

Différents travaux rapportés dans la littérature ont montré que travailler à des faibles concentrations de méthane améliore la qualité cristalline des revêtements de diamant (Ali and Ürgen 2011). Cependant, ces travaux ont été réalisés sur des films de diamants plans. Afin d'étudier l'effet de la concentration en méthane sur la morphologie des revêtements des cœur-coquilles de diamant, nous avons fait varier la concentration en méthane en passant de 2 % vol. à 0.6 % vol. puis 0.4% vol. dans H<sub>2</sub> (Tableau 8).

Tableau 8: Récapitulatif des conditions de croissance

Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre tube (mm)
<b>Mono couche</b>	400	12	2 à 0.4	50	40	25 mm
<b>Double couche</b>						
<b>Triple couche</b>						

Les morphologies des revêtements obtenus ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. L'épaisseur des revêtements et la taille des grains a été mesurée à partir de ces clichés MEB (Figure II-36).



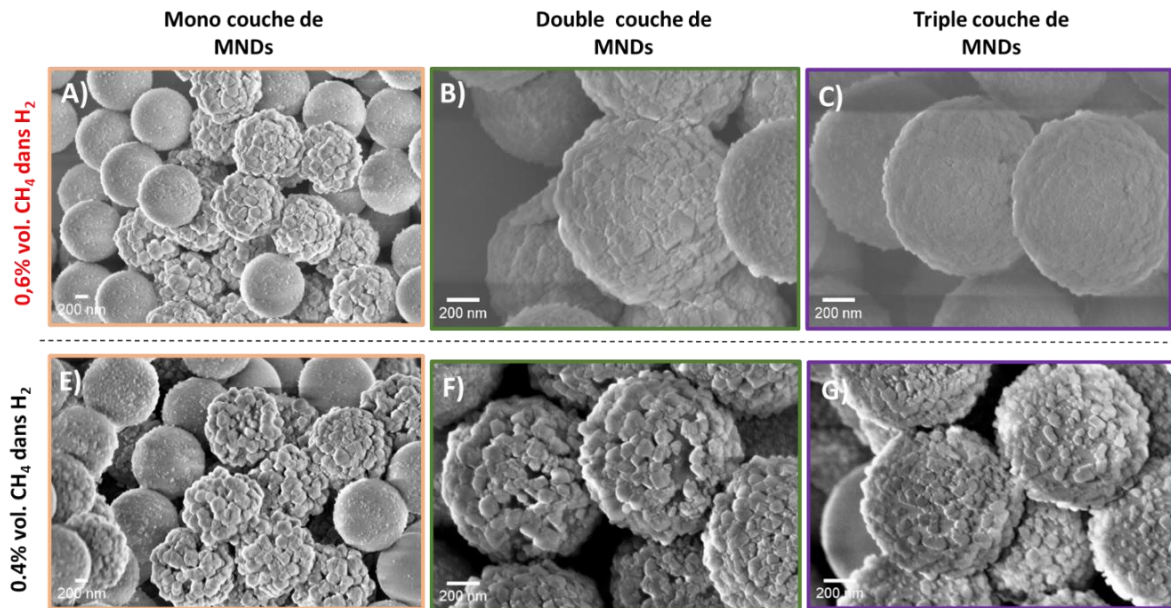


Figure II-36 : (A, B, C) Clichés MEB de particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque synthétisées à 0.6 % de  $CH_4$  dans  $H_2$  ; (E, F, G) à 0.4 % de  $CH_4$  dans le  $H_2$ ; Conditions de croissance (Flux : 50 sccm, Pression : 12 mbar, temps = 80 min, diamètre du tube = 25mm)

#### II.4.4.1 Effet de la concentration en méthane sur la morphologie

Tout d'abord, nous avons constaté une forte hétérogénéité au niveau de l'épaisseur des revêtements. En effet, les épaisseurs mesurées varient selon la zone analysée. Pour être en mesure de comparer les tailles de grains, il est plus pertinent d'avoir les mêmes épaisseurs. Ceci s'applique en particulier aux diamants polycristallins où la croissance est colonnaire. En revanche, pour un diamant ultra-nanocristallin où la croissance se fait par germination continue, il n'y a pas une telle dépendance.

Nous avons mis en place un paramètre « R » qui permet de normaliser les résultats afin de pouvoir les comparer. C'est un rapport entre la taille des grains et l'épaisseur moyenne sur toutes les particules cœur-coquilles de diamant. Quand ce rapport « R » est inférieur à 1, cela veut dire que la taille des grains est inférieure à l'épaisseur. S'il est supérieur à 1, la taille des grains moyenne est plus grande que l'épaisseur. Quand elle équivaut à 1, la taille moyenne des grains et épaisseur sont équivalentes (Figure II-37).

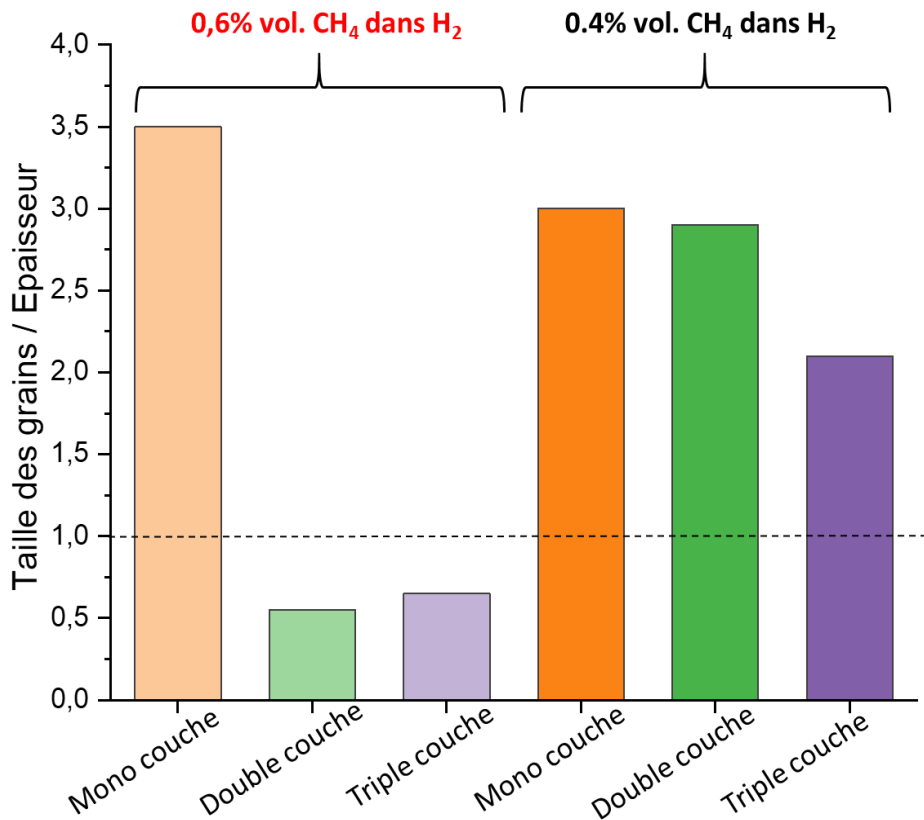


Figure II-37 : Histogramme représentatif des rapports de la taille moyenne des grains sur l'épaisseur moyenne des particules cœur-coquilles de diamant obtenues à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs et à différentes concentrations de méthane (0.6 % et 0.4 % vol.) dans le mélange gazeux

En comparant les croissances réalisées à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs à une concentration de méthane de 0.6 % vol dans H<sub>2</sub>, nous constatons une réelle différence entre une mono couche et une double couche de germes (qui se maintient sur trois couches). Ici, il semble que l'augmentation de la densité de germes influe directement sur la taille des grains formés. Pour 0.4% de méthane, si l'influence de la densité de germes semble moins importante, il est important de noter que pour cette proportion de méthane, nous obtenons des grains de plus grande dimension pour une épaisseur équivalente. Pour en conclure, le fait de travailler à des faibles concentrations de méthane améliore la qualité cristalline du revêtement, ce qui est connu sur couche mince mais restait à démontrer sur notre substrat particulière. De plus, nous pouvons noter le facettage des grains de diamant, qui va également dans le sens d'une meilleure qualité du matériau.

#### II.4.4.2 Effet de la concentration en méthane sur la vitesse de croissance

Après avoir étudié l'influence de la concentration de méthane sur la morphologie et la microstructure des revêtements de diamant. Nous nous sommes ensuite penchés sur l'impact de la concentration de méthane sur la vitesse de croissance pour les différentes densités de germes (Figure II-38)

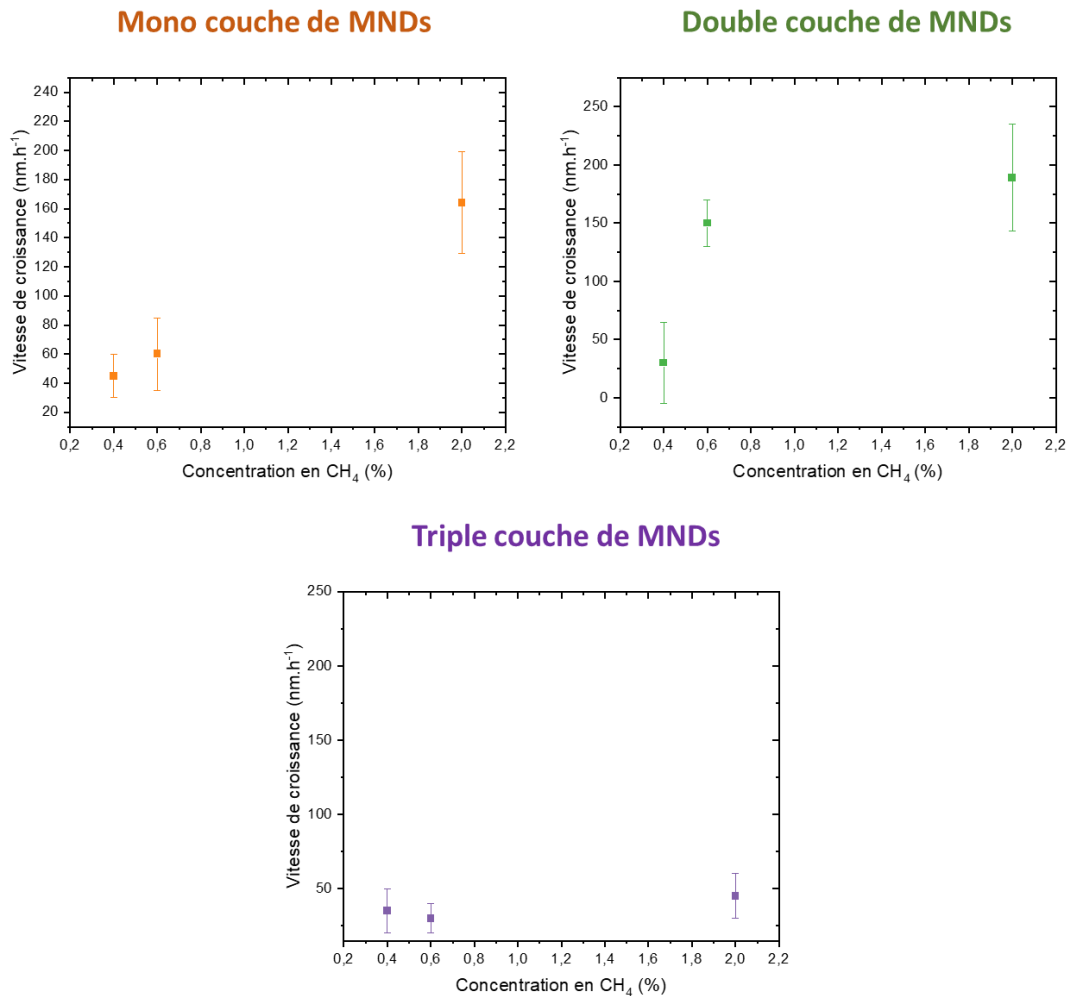


Figure II-38 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en méthane dans le mélange gazeux pour une mono, double et triple couche de MNDs

Pour les mono et double couches, comme attendu, nous constatons que plus nous augmentons la teneur en méthane, plus la vitesse de croissance est importante. Ce constat est moins évident pour les croissances réalisées à l'aide d'une triple couche de MNDs. Une hypothèse a été avancée à ce sujet. Lorsque nous augmentons la densité des germes, nous réduisons la surface de silice exposée, le volume d'oxygène libéré dans le plasma est ainsi réduit. Or, certains travaux ont montré notamment ceux de (Harris and Weiner 1990) (Stiegler et al. 1996) que les espèces oxygénées contribuent à la formation de l'hydrogène atomique dans le plasma et dans l'abstraction de l'hydrogène atomique de la surface afin de permettre la chimisorption du radical CH<sub>3</sub> (Ihara et al. 1992) et ainsi indirectement, Ces espèces accélèrent la vitesse de croissance. Donc cette diminution de vitesse de croissance d'une triple couche par rapport à une mono couche pourrait être due au fait qu'il y a moins d'oxygène dans la phase gazeuse.

#### 1.1.1.1 Effet de la concentration en méthane sur l'état d'hybridation du carbone dans les revêtements

Après que nous avons regardé l'effet de concentration du méthane dans le mélange gazeux

sur la morphologie et la vitesse de croissance pour les revêtements obtenus pour une mono, double et triple couche de MNDs, nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de la concentration en  $[CH_4]$  dans le mélange gazeux sur l'état d'hybridation du carbone. La Figure II-29 montre les différents spectres enregistrés pour des particules cœur-coquilles de diamant obtenues à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs et à différentes concentrations de méthane (2%, 0.6 % et 0.4 % vol.). Le Tableau 9 résume les des différentes positions du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre et de la bandes G.

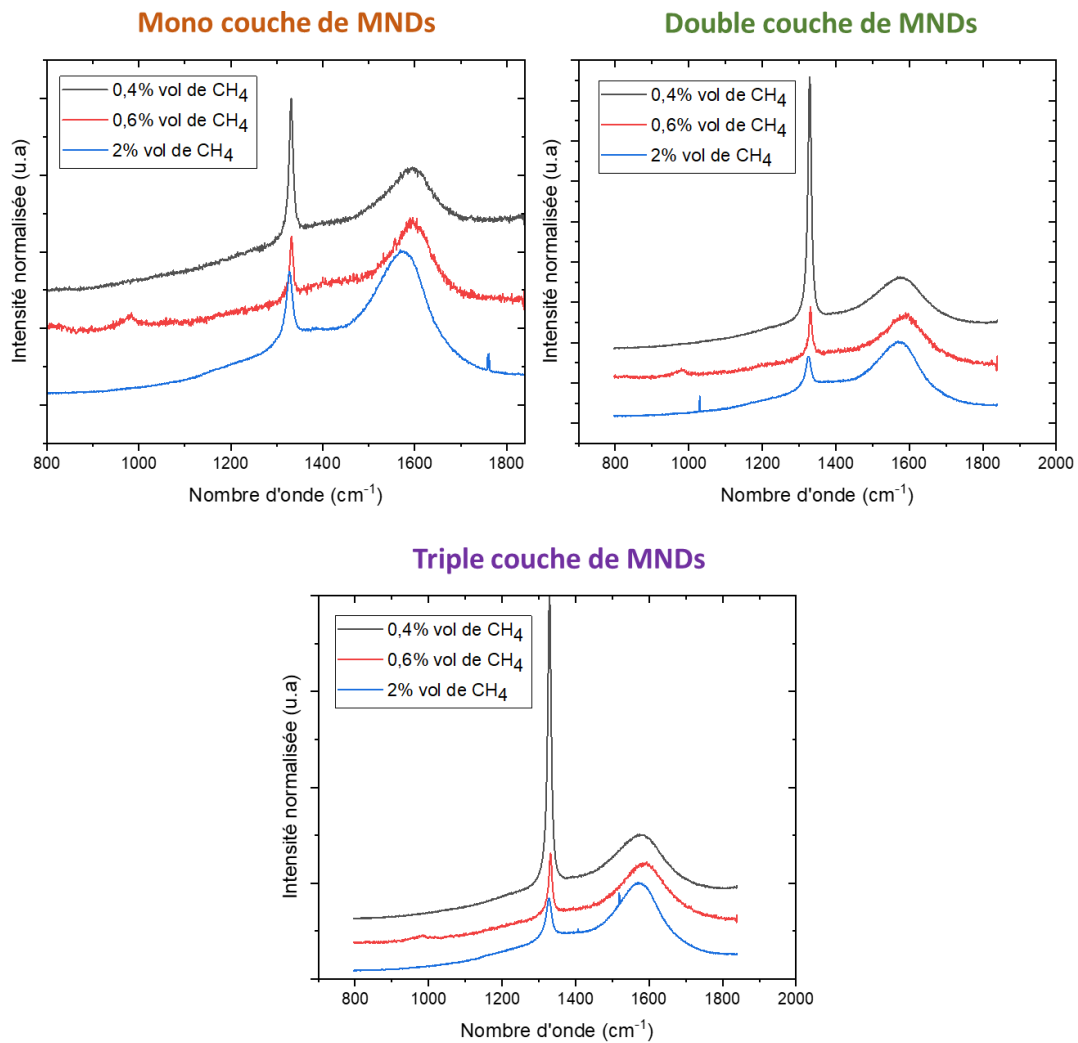


Figure II-39 : Spectres RAMAN réalisés à 325nm pour des particules cœur-coquilles de diamant obtenues à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs et à différentes concentrations de méthane (2%, 0.6 % et 0.4 % vol.) dans le mélange gazeux

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des différents positions du pic du diamant premier ordre et de la bande G

Ensemencement	Mono couche de MNDs		Double couche de MNDs		Triple couche de MNDs	
	Position Bande Diamant (cm <sup>-1</sup> )	Position Bande G (cm <sup>-1</sup> )	Bande Diamant (cm <sup>-1</sup> )	Bande G (cm <sup>-1</sup> )	Bande Diamant (cm <sup>-1</sup> )	Bande G (cm <sup>-1</sup> )
<b>2%</b>	1326	1573	1325	1587	1326	1575
<b>0.6%</b>	1331	1594	1329	1590	1330	1589
<b>0.4%</b>	1330	1590	1330	1572	1330	1573

Pour les croissances réalisées à 0.6 % de méthane, une bande du diamant du 1<sup>er</sup> ordre situé à 1331 cm<sup>-1</sup>, 1329 cm<sup>-1</sup> et 1330 cm<sup>-1</sup> pour les revêtements obtenus à partir d'une mono, double et triple couches de MNDs, respectivement. En ce qui concerne la bande « G », elle se situe à 1594 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup> et 1586 cm<sup>-1</sup> d'une mono, double et triple couches de MNDs, respectivement. Quant aux croissances réalisées à 0.4% de méthane, nous constatons aussi la présence du pic de diamant 1<sup>er</sup> qui se situe à 1330 cm<sup>-1</sup> pour une mono, double et triple couche de MNDs. Une bande G est aussi observée, elle se situe à 1590 cm<sup>-1</sup>, 1572 cm<sup>-1</sup> et 1573 cm<sup>-1</sup> d'une mono, double et triple couches de MNDs, respectivement. Des mesures des rapports d'intensité entre la bande du diamant 1<sup>er</sup> ordre et bande G ont été calculés. Le Tableau 10 résume des différents rapports entre l'intensité entre le pic de diamant premier ordre et la bande G.

Tableau 10 : Récapitulatif des différents rapports entre l'intensité de la pic de diamant premier ordre et la bande G.

Ensemencement	Mono couche de MNDs			Double couche de MNDs			Triple couche de MNDs		
	2%	0.6%	0.4%	2%	0.6%	0.4%	2%	0.6%	0.4%
[CH <sub>4</sub> ] dans H <sub>2</sub>	2%	0.6%	0.4%	2%	0.6%	0.4%	2%	0.6%	0.4%
I <sub>Diamant</sub> /I <sub>G</sub>	0.85	0.6	1.3	0.8	1.1	2.4	0.8	1.1	2.7

Globalement, nous constatons que au fur à mesure que la concentration de méthane diminue de 2% à 0.4 %, le ratio de I<sub>Diamant</sub> / I<sub>G</sub> augmente pour mono et triple couche de MNDs. Ceci signifie que le revêtement a de moins en moins de carbone sp<sup>2</sup> et par conséquent le diamant est de meilleure qualité cristalline. Nous avons aussi observé que nous obtenons les meilleurs ratio I<sub>Diamant</sub> / I<sub>G</sub> pour une triple couche de MNDs pour une concentration de 0.4% vol. de méthane.

#### II.4.5 Effet du flux sur la morphologie des revêtements de diamant

Après cette étude paramétrique, nous avons de nouveau eu des problèmes de gravure des germes de croissance sans que l'on ait modifié les conditions expérimentales utilisées. Pour y remédier, nous avons augmenté encore le flux de méthane dans le mélange gazeux de 50 à 80 sccm. Cependant une telle valeur de flux ne nous permettait plus de travailler à une pression de 12 mbar. Nous avons dû augmenter la pression à 15 mbar. Cela nous a néanmoins permis d'étudier l'effet de la pression sur nos revêtements (mais avec un flux plus élevé). Nous avons ainsi réalisé différentes croissances à 0.4 et 0.6 % à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs à 15 mbar (et 80 sccm). Les conditions de croissance sont résumées dans le Tableau 11. La Figure II-40 illustre les images MEB correspondante.

Tableau 11 : Récapitulatif des conditions de croissance

Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre tube (mm)
<b>Monocouche</b>	400	15	0.4	80	40	25 mm
<b>Double couche</b>						
<b>Triple couche</b>						

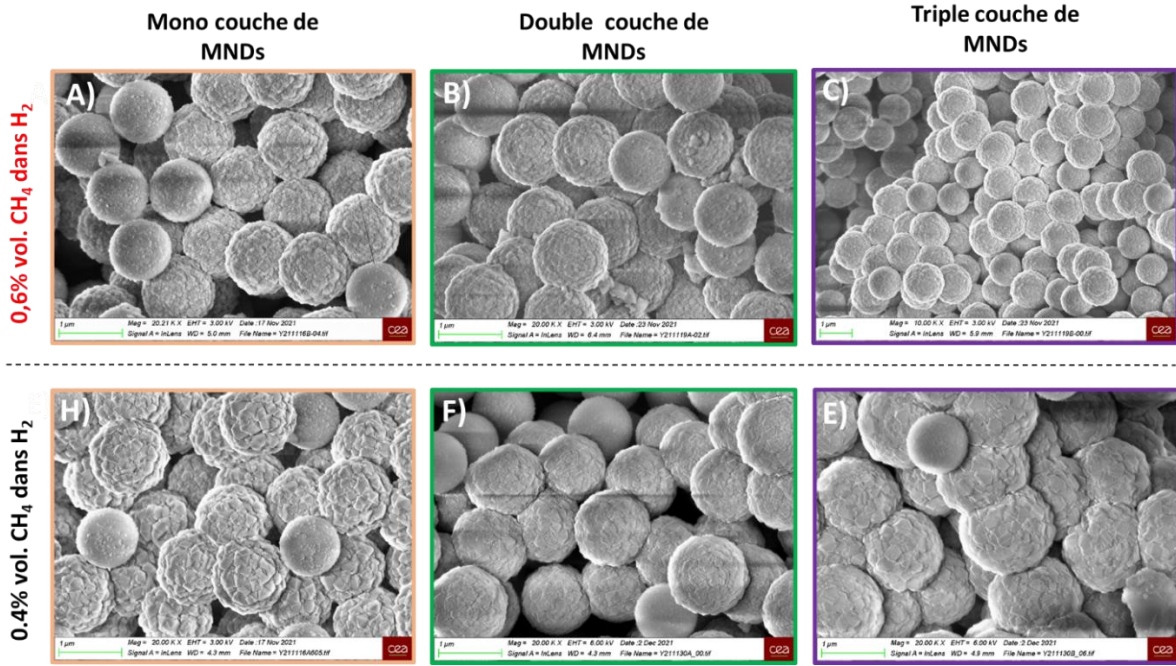


Figure II-40 : (A, B, C) Clichés MEB de particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque synthétisées à 0.6% de  $CH_4$  dans  $H_2$  ; (E, F, G) à 0.4% de  $CH_4$  dans le  $H_2$  ; Conditions de croissance (Flux : 80 sccm, Pression : 15 mbar, temps = 80 min, diamètre du tube = 25mm )

Nous avons commencé par étudier leur morphologie. La (Figure II-41,A) présente l’histogramme des différents ratio entre taille de grains et épaisseur

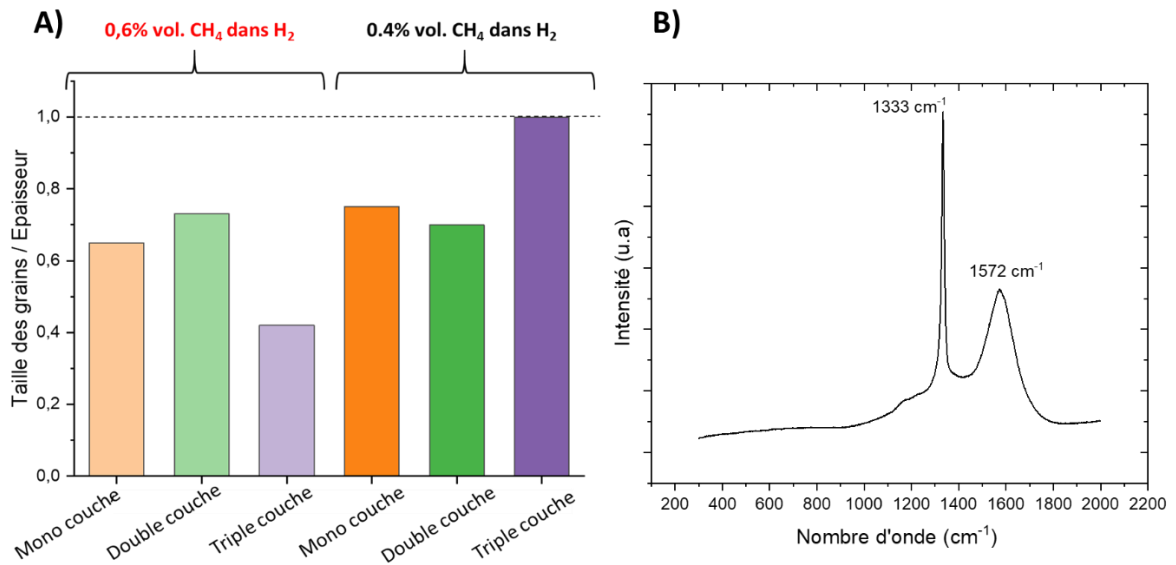


Figure II-41 : A) Histogramme représentatif des rapports de taille des grains sur l'épaisseur des particules cœur-coquilles de diamant obtenues à partir d'une mono, double et triple couche de MNDs et à différentes concentration de méthane ( 0.6 % et 0.4 % vol.) dans le mélange gazeux. B) Spectre RAMAN enregistré pour l'échantillon synthésé Flux : 80 sccm, Pression : 15 mbar, temps = 80 min, diamètre du tube = 25mm et triple couche de MNDs

Par rapport aux conditions de croissance à 12 mbar et 50 sccm, on note une diminution globale de ce ratio. Dans le meilleur cas, il est proche de 1 pour une triple couche à 0.4% de méthane. Cela signifie que l'épaisseur et la taille des grains sont équivalents, (Figure II-41,B) présente le spectre

RAMAN enregistré pour l'échantillon triple couche 0.4% CH<sub>4</sub>. Il présente un pic intense de diamant de premier ordre de 1333 cm<sup>-1</sup> et une bande G à 1572 cm<sup>-1</sup>. Le rapport d'intensité I<sub>Diamant</sub>/I<sub>G</sub> est de 2 témoignant de la bonne qualité cristalline.

#### II.4.6 Bilan

Cette étude paramétrique nous a montré l'influence des différents paramètres sur lesquels nous pouvions jouer. Ainsi, nous avons vu qu'utiliser des MNDs au lieu de DNDs était bénéfique. Nous avons également vu qu'en fonction des paramètres de croissance (taux de méthane et pression), l'utilisation d'une densité plus faible ou plus élevée de germes pouvait également influencer sur la cristallinité finale du revêtement. Enfin, comme attendu, nous avons observé une nette amélioration de la structure cristalline du revêtement en diminuant le taux de méthane en phase gaz (qui s'accompagne d'une diminution de la vitesse de croissance). Cet effet peut-être plus particulier à notre système très spécifique, nous avons également noté l'influence du flux sur la reproductibilité de nos croissances.

Après cette étude paramétrique, nous avons été en mesure de déterminer les conditions de croissance que nous retiendrons pour la suite de notre étude, et notamment le dopage au bore des revêtements. Afin d'assurer une plus grande proportion de particules revêtues et la meilleure reproductibilité de nos croissances, nous avons dû choisir de travailler dans le tube de 25 mm de diamètre, avec un flux total de 80 sccm. En conséquence, nous allons travailler à 15 mbar. Concernant le taux de méthane, nous poursuivrons avec une valeur de 0,4%. Enfin, nous privilégierons une triple couche de MND en surface pour protéger au maximum la particule de silice durant la croissance et limiter ainsi, si cela est possible, le relargage d'oxygène en phase gaz, néfaste pour le dopage au bore.

Tableau 12 : Récapitulatif des conditions de croissance optimales

Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre tube (mm)
<b>Triple couche</b>	400	<b>15</b>	0.4	<b>80</b>	40	25 mm



## II.5 INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE DES REVETEMENTS DES CŒURS-COQUILLES EN COUPE TRANSVERSALE

### II.5.1 Principe de la sonde ionique localisée (FIB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse surfacique. Elle nous a permis d'avoir accès à la morphologie et la taille des grains en surface. Par soustraction du diamètre de la particule de silice initiale, nous avons pu également remonter à l'épaisseur du revêtement. Cependant, une technique nous permettant d'observer en coupe transverse nos particules et notre revêtement serait un atout pour mieux caractériser les modes de croissance, à l'instar de ce qui est couramment réalisé sur couche mince de diamant par « simple » clivage de l'échantillon ou par la préparation d'une lame mince.

La technique de la « sonde ionique focalisée » plus connue sous le nom de « FIB » (*Focused ion beam*) est une technique destructive qui permet de préparer des lames minces d'un matériau d'intérêt en coupe transversale ou « *cross section* » afin de les caractériser au microscope électronique à transmission à haute résolution. Dans le cadre de ce projet ANR, nous avons eu l'opportunité de collaborer avec Jean-Sébastien Mérot et Frédéric Fossard de l'ONERA. Ces collègues ont accès à un microscope électronique à balayage équipé d'une colonne FIB. La colonne du MEB utilise un faisceau d'électrons localisé qui permet d'imager et de visualiser la préparation de l'échantillon. La colonne FIB, quant à elle, utilise un faisceau d'ions localisés, très souvent des ions de gallium qui permettent l'abrasion et l'extraction de la lame. Ces lames seront par la suite caractérisées par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-MET) couplée à de l'analyse EDS et de l'analyse EELS. Dans le cadre de cette thèse, les coupes FIB ont été réalisées par Jean-Sébastien Mérot et les analyses en (STEM) et (HR-TEM) par Frédéric Fossard.

#### II.5.1.1 Préparation de la lame FIB

La fabrication de ces lames nécessite deux étapes. La première étape dite de « protection de la zone » consiste à protéger la zone d'extraction de la pulvérisation ionique de gallium en réalisant deux dépôts successifs de platine. Un premier dépôt dit « dépôt électronique de platine » s'est effectué à partir d'un craquage d'un composé organométallique pour donner lieu à un dépôt métallique en utilisant des électrons. Le second dépôt dit « dépôt ionique de platine » s'effectue, quant à lui, à partir d'un craquage d'un composé organométallique en utilisant un faisceau d'ion de gallium. Ce dépôt successif de platine sert à protéger la zone l'intérêt lors l'extraction. En effet, l'extraction se fait un faisceau ions de gallium hautement énergétiques (30 kV). En raison de leur énergie, ces ions peuvent se déposer sur les échantillons c'est pourquoi, lors de l'extraction, il est important de protéger

la zone avec des dépôts de platine. (Figure II-42)

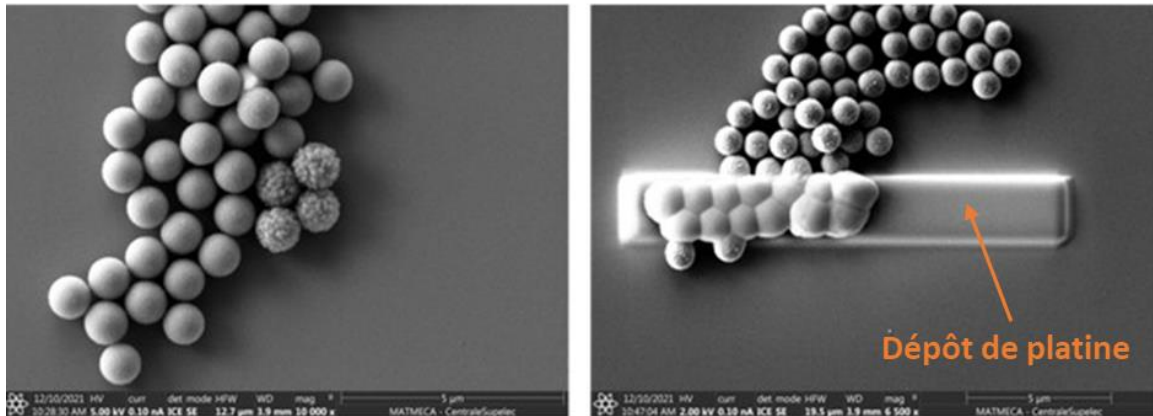


Figure II-42 : Clichés MEB de particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque ; A droite) avant le dépôt de platine. A gauche) Après le dépôt de platine.

Une fois que la zone a été bien protégée par les deux dépôts de platine, nous pouvons passer à la seconde étape dite « Extraction de la lame » qui se fait par une pulvérisation ionique de gallium (Figure II-43).

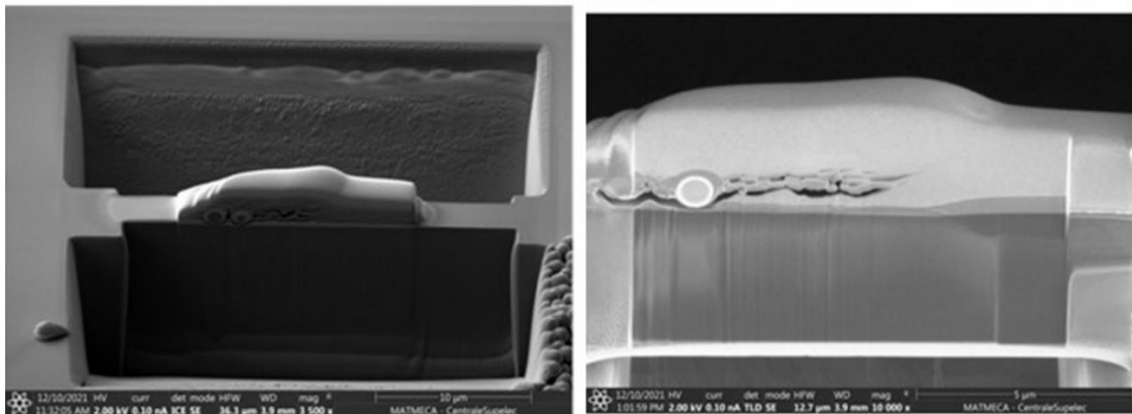


Figure II-43: Clichés MEB d'une lame préparée en utilisant la technique FIB

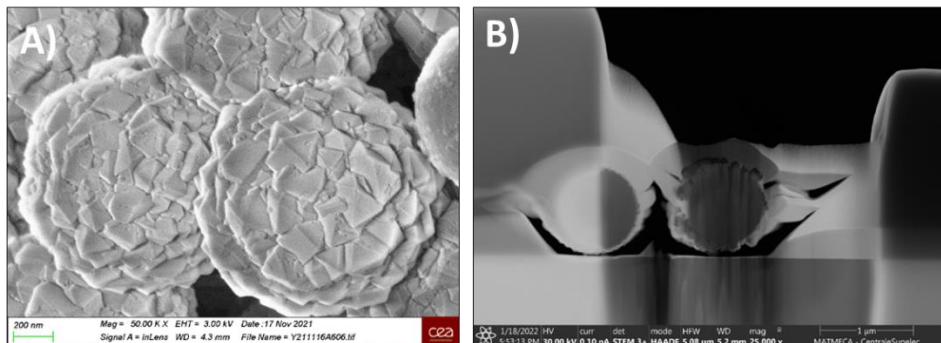
Afin de caractériser la microstructure des particules cœur-coquilles de diamant, nous avons étudié deux échantillons qui présentent des morphologies très différentes au microscope électronique à balayage. Deux lames ont été préparées : une lame qui contient l'échantillon n°1 présentant une structure facettée avec des gros grains ; une seconde lame qui contient l'échantillon n°2 présentant une structure nanocristalline avec des petits grains. Les conditions de croissance des deux échantillons sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Récapitulatif des conditions de croissance

Référence	Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	[CH <sub>4</sub> ] (%)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre du tube (mm)
<b>1. Structure Facettée</b>	Monocouche de MNDs	400	15	0.4	50	75	25 mm
<b>2. Structure nanocristalline</b>	Triple couche de MNDs	400	12	0.6	50	40	25 mm

La (Figure II-44, A et C) présente les clichés MEB de particules cœur-coquilles qui seront étudiés à savoir l'échantillon n°1 avec la structure facettée et l'échantillon n°2 avec la structure ultrananocristalline. La (Figure II-44, B et D), quant à elle, présente les clichés TEM des lames associées à chaque structure. Ces lames seront étudiées par différentes technique notamment par EDS, EELS, HRTEM et diffraction électronique.

### 1- Structure facettée



### 2- Structure ultrananocristalline

### Coupe FIB

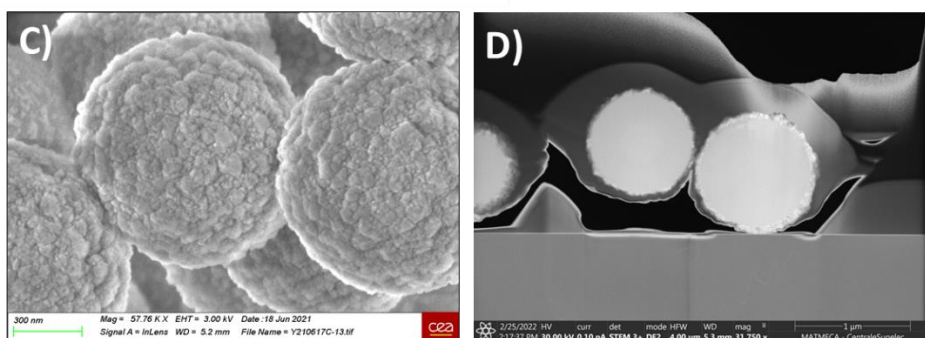


Figure II-44: : A) Cliché MEB de particules cœur-coquille facetté, B) Cliché TEM de la lame associée ; C) Cliché MEB de particules cœur-coquille nanocristallin avec une taille de grains inférieure à 20 nm ; D) Cliché TEM de la lame associée

### II.5.2 Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique en transmission utilisé est un TEM/STEM Titan G2 fonctionnant à 300 kV. Celui-ci est équipé d'un correcteur des aberrations géométriques du système condenseur qui permet d'obtenir une sonde de taille atomique avec un courant ajustable entre 30 et 400 pA. La résolution atteignable est inférieure à 0,1 nm. Afin de disposer de plusieurs contrastes pour représenter la microstructure, la longueur de caméra du système projecteur est ajustée de manière à enregistrer :

- Le centre du signal transmis (appelé champ clair) sur un détecteur circulaire (noté BF<sup>1</sup>)
- Le bord du signal transmis (appelé champ clair annulaire) sur un détecteur annulaire (noté DF2).
- Les faisceaux diffractés (appelé champ sombre) sur un détecteur annulaire plus large (noté DF4)
- Les faisceaux diffusés à grand angle par les noyaux d'atome (appelé champ sombre lointain) sur un détecteur annulaire très éloigné (noté HAADF<sup>2</sup>)

Les trois premiers détecteurs donnent une information plutôt cristallographique et vont montrer des contrastes issus de l'orientation des cristaux par rapport au faisceau. En raison de la cohérence des faisceaux, l'interprétation des contrastes nécessite la plupart du temps des simulations. Le dernier détecteur va détecter les électrons diffusés de manière incohérente et donc sensible à la chimie locale. Le contraste sera donc directement relié au Z moyen au moment de l'acquisition de l'image.

### II.5.3 La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Afin d'accéder à la composition chimique des particules cœur-coquilles, nous avons réalisé de la spectroscopie à dispersion d'énergie ou « EDS ». C'est une technique d'analyse élémentaire qui permet d'accéder à la composition chimique d'un matériau dans un microscope électronique à balayage ou à transmission. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons incidents entre en collision avec le matériau d'intérêt, il induit des phénomènes physiques résultant de l'interaction entre les électrons incidents et les orbitales atomiques de l'échantillon. Ceci conduit à des émissions électroniques sous formes d'électrons secondaires, rétrodiffusés et transmis mais aussi par des rayonnements électromagnétiques sous forme de photons X ou de la fluorescence X. Le signal de fluorescence est ensuite analysé par des détecteurs. Notre appareil dispose de 4 détecteurs SDD (silicon drift detectors) qui se situent au-dessus de l'échantillon et permettent de détecter les rayons X avec un angle total de collection proche de 0.7 stéradians. La Figure II-45 présente les cartographie élémentaires EDS pour

---

<sup>1</sup> Bright field

<sup>2</sup> High Angle Annular Dark Field

chaque élément chimique présent dans nos échantillons.

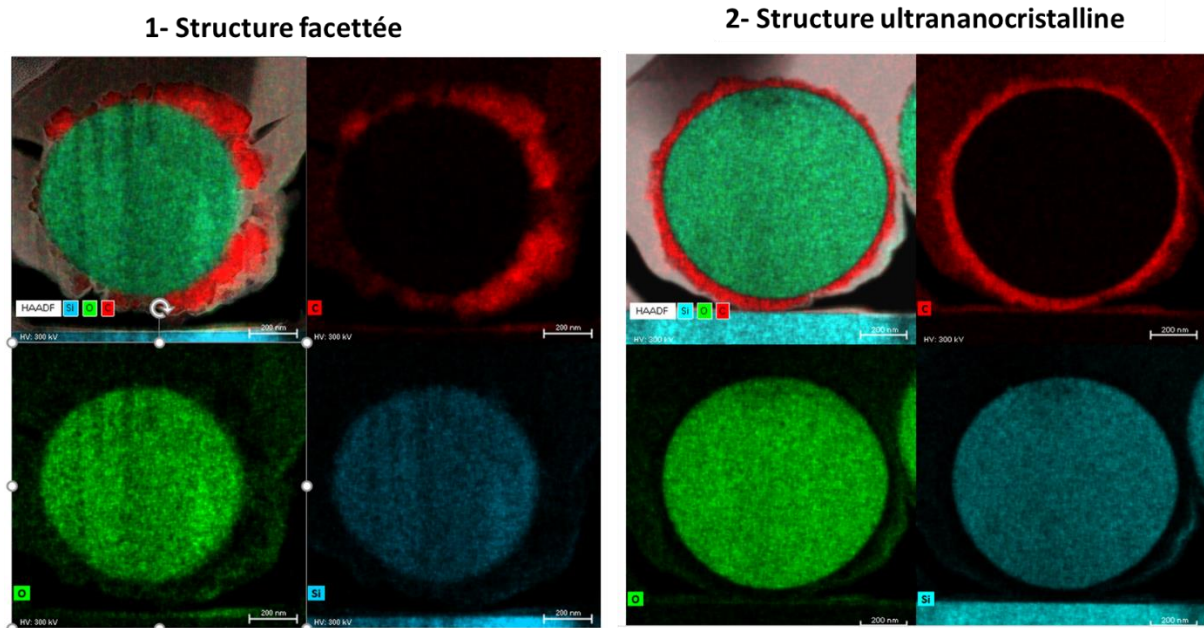


Figure II-45 : Cartographie EDS sur les lames obtenues pour une structure facettée et une structure ultra nanocristalline via FIB

Nous avons constaté la présence d'oxygène (vert) et de silicium (bleu) dans le cœur des particules de  $\text{SiO}_2$  pour les deux structures à savoir la structure facettée et nanocristalline. Nous avons aussi confirmé la présence de carbone (rouge) autour de la coquille. Etant donné que la spectroscopie à dispersion d'énergie est une technique d'analyse purement élémentaire, il est impossible d'accéder à l'état d'hybridation du carbone.

#### II.5.4 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Une autre technique spectroscopique peut être implanté dans un microscope électronique à transmission. Cette technique est connue sous le nom de spectroscopie de perte d'énergie des électrons ou « EELS » pour (Electron Energy Loss Spectroscopy). Nous savons d'ores et déjà que l'impact des électrons incidents avec la matière ou l'échantillon induit la production d'électrons secondaires, rétrodiffusés et transmis mais avec une énergie moindre que l'énergie des électrons incidents. La technique EELS permet d'analyser les pertes d'énergies résultantes et donc accéder à la structure du matériau.

Un spectre typique de EELS comprend deux régions comme l'illustre la Figure II-46. La première région se situe à basse énergie, au-dessous de 50 eV. Cette région est communément désignée sous le nom de « *Low-loss region* », ce qui signifie une région à faible perte d'énergie. Cette région nous fournit des renseignements sur la constante diélectrique du matériau, mais aussi sur la bande interdite. Elle

comporte deux pics : (i) « *Zero-loss pic* » pour une perte d'énergie nulle (Hofer et al. 2016). Ce pic correspond aux électrons élastiques, à savoir les électrons qui n'ont pas perdu d'énergie lors de l'irradiation. La largeur à mi-hauteur (FMWH) de ce pic peut nous renseigner sur la résolution du système d'analyse EELS. (ii) Il est également possible d'avoir d'autres pics tels que les plasmons et « les transitions intra-inter bandes ». La seconde région dite « *High-loss region* » ce qui signifie une région à une très grande perte d'énergie, au-dessus de 50 eV. Cette région inclut des pics caractéristiques appelés « *Edge* » résultant des ionisations atomiques des atomes. Elle peut nous fournir des renseignements sur la composition élémentaire et la concentration atomique des éléments composants le matériau. Dans le cas de ce travail de thèse, nous mettrons principalement l'accent sur cette région à haute énergie.

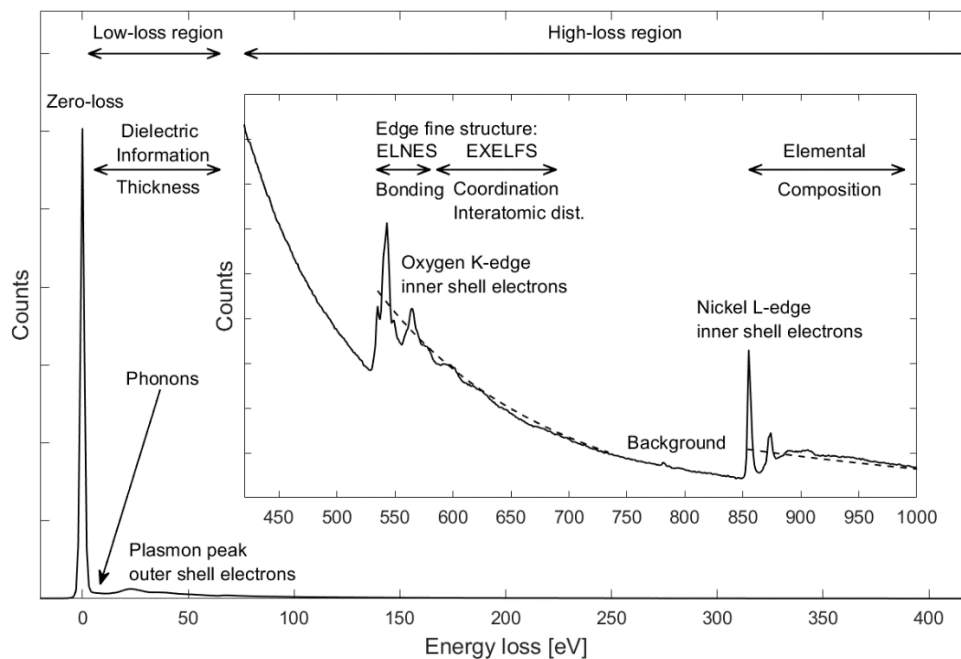


Figure II-46 : Spectre typique obtenu en EELS représentant les différentes régions (tugraz.at)

L'avantage de la technique EELS est que nous pouvons accéder à différents états d'hybridation, particulièrement pour le carbone. La Figure II-47 présente les différents spectres en EELS pour différents allotropes du carbone.

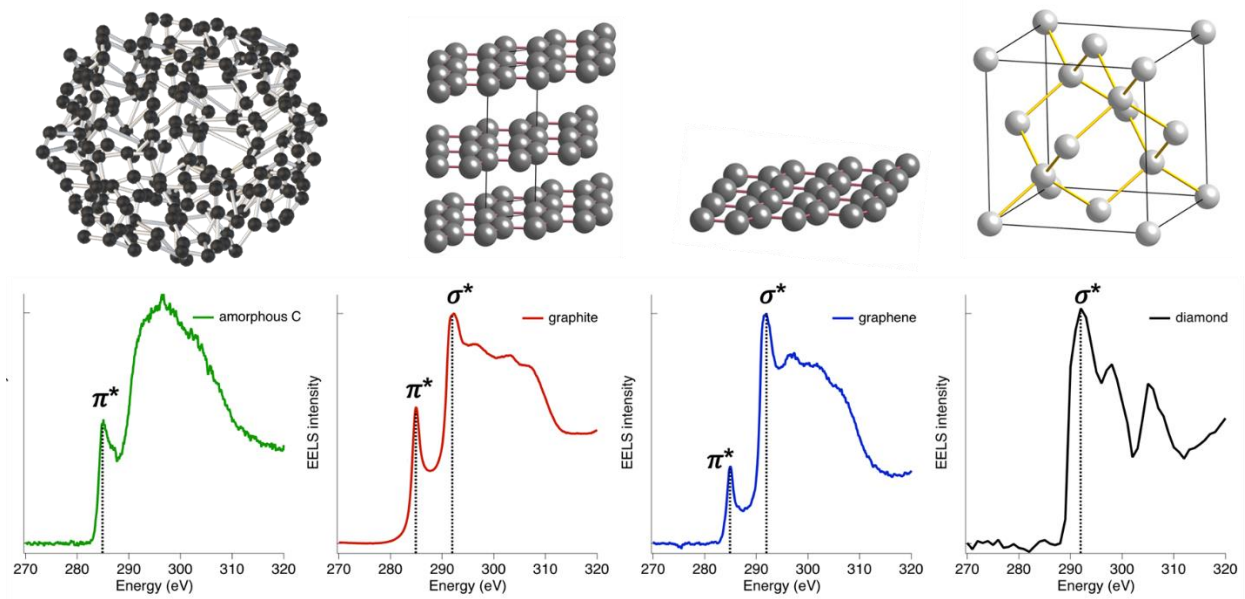


Figure II-47 : Spectres EELS pour différents allotropes de carbone.

Chaque allotrope possède une signature caractéristique en EELS. Si on prend l'exemple du graphite, deux pics peuvent être observés : (i) Un pic  $\pi^*$  qui correspond à la transition électronique d'électron d'une orbitale 1s vers une orbitale moléculaire (OM) anti-liante de type  $\pi$  (ii) un pic  $\sigma^*$  correspond à la transition d'un électron d'une orbitale de cœur 1s vers OM anti-liante de type  $\sigma$ . Quant au diamant, le spectre EELS présente un seul pic  $\sigma^*$ . Si maintenant nous comparons les spectres théoriques de la Figure II-47 du diamant au spectre expérimental obtenu pour le revêtement de meilleure qualité (Figure II-48)

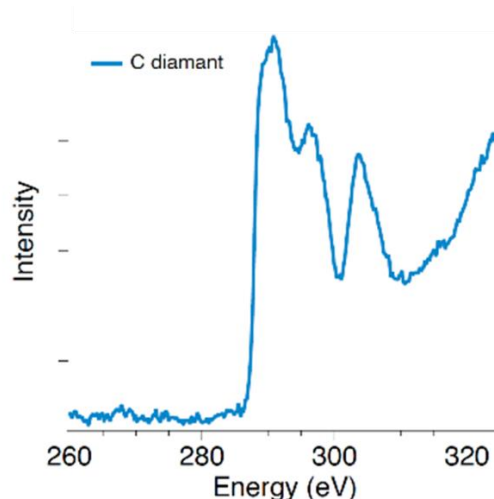


Figure II-48 : Spectre EELS obtenu pour la particule cœur-coquilles présentant une structure facettée

nous constatons une signature caractéristique du diamant (Ponsonnet et al. 1998) avec un pic  $\sigma^*$  (Ichinose and Nakanose 1998), et l'absence de contribution  $\pi^*$  qui serait le signe de la présence de graphite dans le revêtement. Malheureusement, durant ce travail de thèse, nous n'avons pas eu

l'occasion de passer en EELS la seconde structure plus défectueuse.

### II.5.5 Microscopie électronique à transmission Haute Résolution (MET-HR)

Le microscope électronique en transmission peut être utilisé selon différents modes : (i) Le mode imagerie (ii) Le mode diffraction électronique (iii) le mode Haute Résolution (HR). La microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) est un mode d'imagerie du MET. Ce mode fournit des informations sur la structure atomique et structure cristallographique du matériau. Pour cela, nous avons réalisé des analyses en mode HR sur l'échantillon n°1 qui présente une structure facettée. La Figure II-49 présente les clichés en mode HR résultants. Nous constatons une partie du revêtement, nous pouvons avoir différentes orientations cristallographiques (bleu et orange)

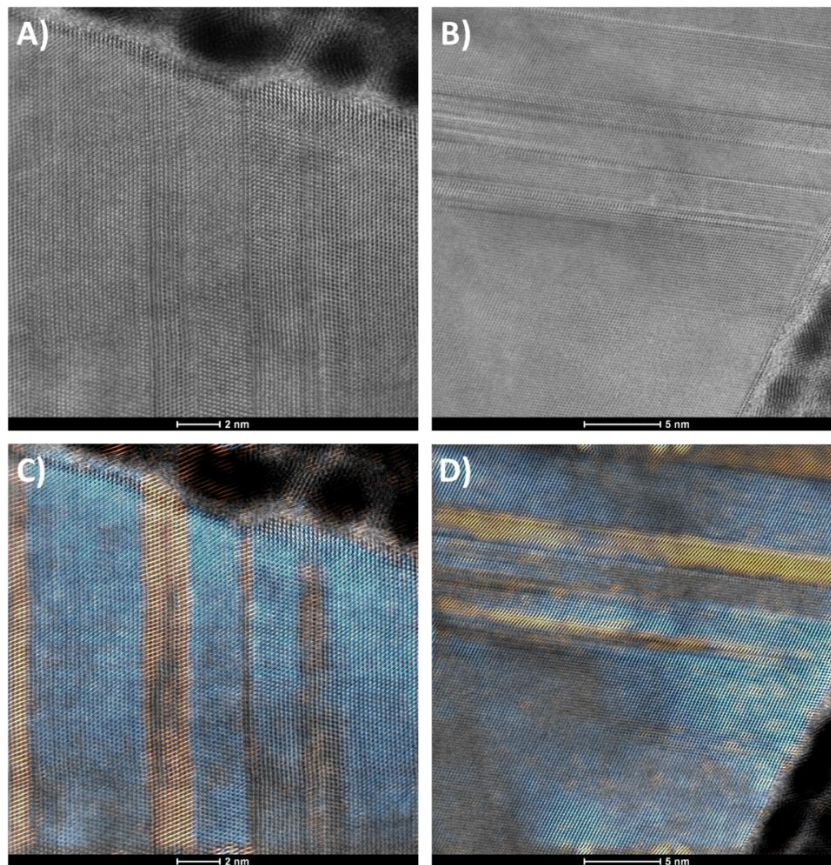


Figure II-49 : Clichés HRTEM d'une zone analysée de l'échantillon n°1 ; (A et B) Avant traitement d'images (C et D) après traitement d'image

### II.5.6 Diffraction électronique

La diffraction électronique est une technique qui permet d'étudier la cristallinité d'un matériau. Elle consiste à bombarder le matériau avec un faisceau d'électrons et enregistrer la diffraction électronique résultante. Cette technique est basée sur le principe dualité onde-particule ou dualité onde-corpuscule. L'électron se comporte comme une onde. Lorsqu'il percute le réseau



cristallin, cette onde va dévier et diffracter selon la nature du plan. A partir de l'image de diffraction électronique, il est possible de remonter à l'identification des plans cristallins qui diffractent et à la structure cristalline du matériau. Afin de remonter aux mode de croissance pour chaque structure cristalline, nous avons réalisé de la diffraction électronique à différentes positions dans l'épaisseur du revêtement, en partant de l'interface silice/diamant jusqu'à la surface de la particule. Pour la structure facettée, comme nous pouvons le voir sur la Figure II-50, lorsque nous balayons de l'interface de silice jusqu'à la surface de la particule, nous obtenons la même diffraction électronique. Ceci indique la croissance d'un seul cristal selon un mode de croissance colonnaire.

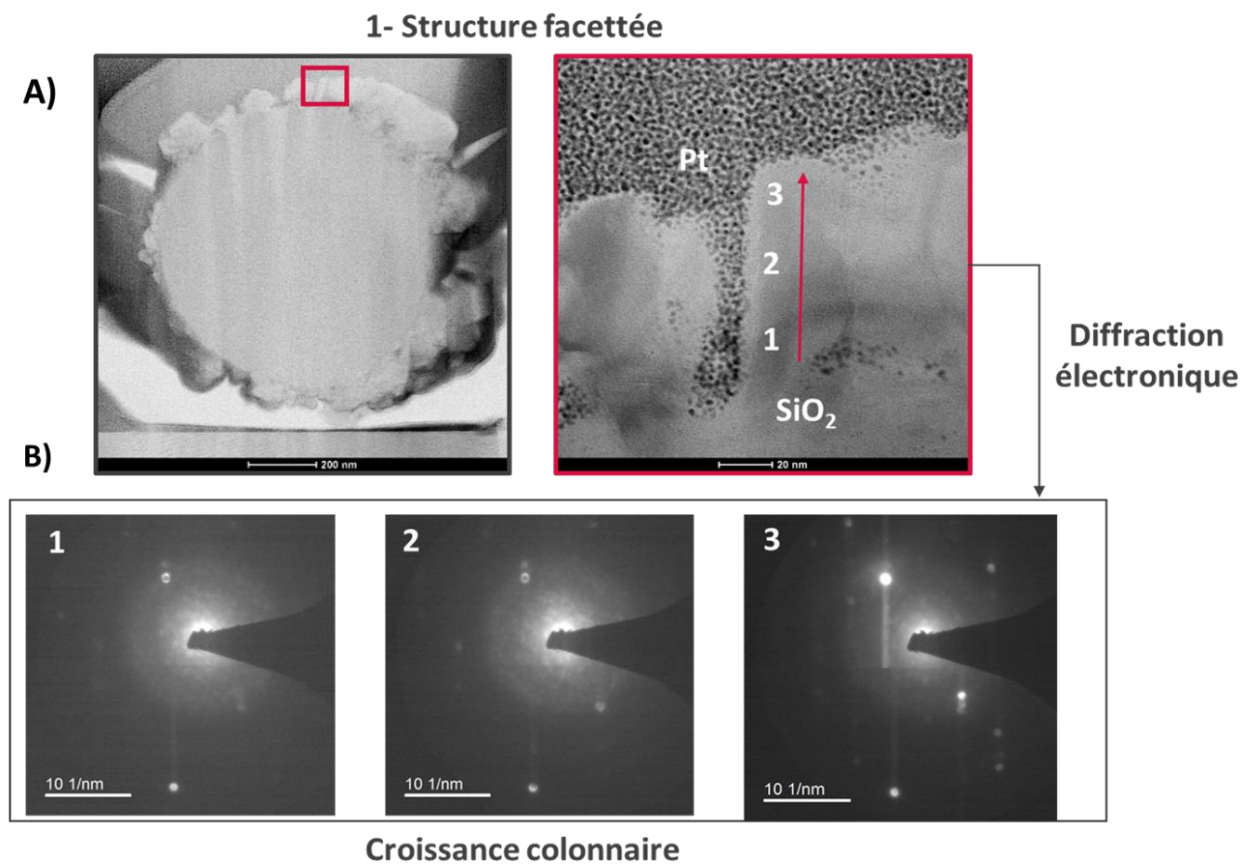


Figure II-50 : A) Clichés MET des zones à analyser en diffraction électronique. B) Les diffractions électroniques obtenues pour différentes zones pour une structure facettée

Sur la Figure II-51, nous pouvons voir que nous n'obtenons pas la même diffraction électronique lors du balayage indiquant la présence de plusieurs plans cristallins avec différentes orientations cristallines. Ceci correspond à un empilement de grains, et probablement un phénomène de renucléation

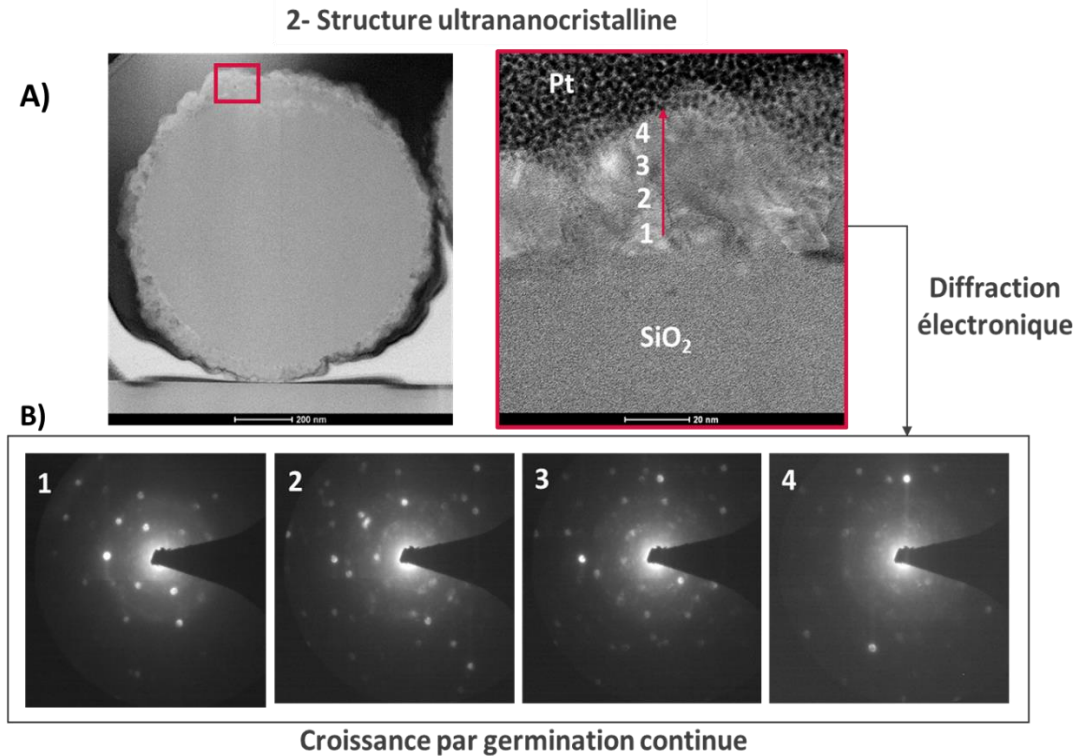


Figure II-51 : A) Clichés MET des zones à analyser en diffraction électronique. B) Les diffractions électroniques obtenues pour différentes zones pour une structure ultra-nanocristalline

## II.6 CONCLUSION

Pour rappel, l'objectif de ce chapitre de thèse est d'optimiser les conditions de croissance afin d'obtenir des revêtements polycristallins avec une taille de grains supérieure à 100 nm. Nous avons deux levier pour maximiser cette taille de grain : (i) Jouer sur l'encensement initial pour maximiser la taille des grains à coalescence. (ii) Jouer sur les paramètres de croissance pour limiter les phénomènes de renucléation.

Tout d'abord, nous avons étudié l'ensemencement des particules de silice avec des NDs en l'occurrence des nanodiamants issue de broyage (MNDs) et des Nanodiamants issue de détonation (DNDs). Nous avons opté pour une approche « layer by layer » car elle s'est avérée la plus appropriée dans notre cas. L'avantage de cette technique est qu'elle nous a permis, dans un premier lieu, d'avoir accès à d'autres sources de nanodiamants comme les MNDs qui présentes une meilleure qualité cristalline que les DNDs et dans un second lieu, de contrôler la densité des germes en réalisant des dépôts multicouches de NDs. Les analyses thermogravimétriques nous ont permis de remonter la densité des germes des NDs à la surface des particules de silice. Nous avons pu montrer, en utilisant les MNDs comme germes de croissance, qu'il était possible d'améliorer la qualité cristallographique des revêtements. Nous avons observé dans certains cas un phénomène de gravure des germes de croissance lié à la présence d'espèces oxygénées issue de la silice. Ce phénomène a pu être résolu en

augmentant le flux du mélange gazeux dans le réacteur et donc empêcher que ces espèces réagissent à la surface des particules de siliceensemencées. L'homogénéisation des particules de silice revêtues de diamant a été en partie résolue cela en utilisant un tube en quartz plus grand pour lequel les conditions de croissance ont été ajustées. L'étude paramétrique menée dans ce chapitre de thèse nous a permis d'optimiser les paramètres de croissance afin de croître un revêtement de diamant facetté avec une taille de grains supérieure à 100 nm. La caractérisation par EDS ou EELS nous a permis de confirmer la présence de carbone hybridé  $sp^3$ . Par diffraction électronique nous avons pu étudier la microstructure des revêtements en coupe transversale et ainsi remonter aux modes de croissance. Ces coupes ont été réalisées par FIB. En ce qui concerne le revêtement à structure facettée, on a observé une croissance colonnaire. Pour le revêtement avec une structure avec de nombreuses nucléations secondaires, une croissance par germination continue a été observée.





## CHAPITRE III. SYNTHÈSE DE PARTICULES CŒUR-COQUILLES DE DIAMANT DOPE AU BORE ET LES CARACTÉRISATIONS ASSOCIÉES

---

### III.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est axé sur la croissance de particules cœur-coquilles à base de diamant dopé au bore (BDD) par MPCVD. Tout d'abord, nous avons étudié l'impact de la concentration de TMB dans la phase gazeuse sur la morphologie des revêtements de diamant par microscope électronique à balayage (MEB). Ensuite, nous avons étudié les modifications induites sur la signature Raman des revêtements de diamant selon différentes concentrations de TMB. Ces mesures RAMAN ont été réalisées en collaboration avec Ingrid Stenger. Ces mesures nous permettent déjà de voir s'il y a une éventuelle insertion du bore dans les revêtements de diamant (grains et joints de grain). Puis, nous avons étudié nos échantillons par spectroscopie XPS en collaboration avec Christian Njel, Mathieu Fregnaux et Aureau Damien afin d'estimer, en premier lieu, la concentration atomique totale de bore dans nos matériaux et, en second lieu, déterminer les différents types de liaisons bore. Enfin, les coupes de FIB, réalisées par Jean-Sébastien Mérot et Frédéric Fossard, ont été analysées à l'aide de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) pour confirmer la présence de bore en insertion dans le diamant.

### III.2 EFFET DE LA CONCENTRATION DE « TMB » DANS LA PHASE GAZ SUR LA MICROSTRUCTURE DES REVÊTEMENTS DE DIAMANT

#### III.2.1 Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Durant l'étude présentée dans le **Chapitre II**, nous avons été en mesure de déterminer les conditions expérimentales permettant de croître des revêtements de diamants intrinsèques de bonne qualité cristalline avec une structure facettée (tailles de grains > 100 nm). Les conditions de croissance optimisées sont résumées dans le Tableau 14. La Figure III-3, quant à elle, présente les clichés MEB des revêtements de diamants intrinsèques, pour rappel.

Tableau 14 : Récapitulatif des conditions expérimentales optimisées pour la croissance de particules cœur-coquilles de diamants intrinsèques

Ensemencement	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre tube (mm)
Triple couche	400	15	0.4	80	40	25 mm

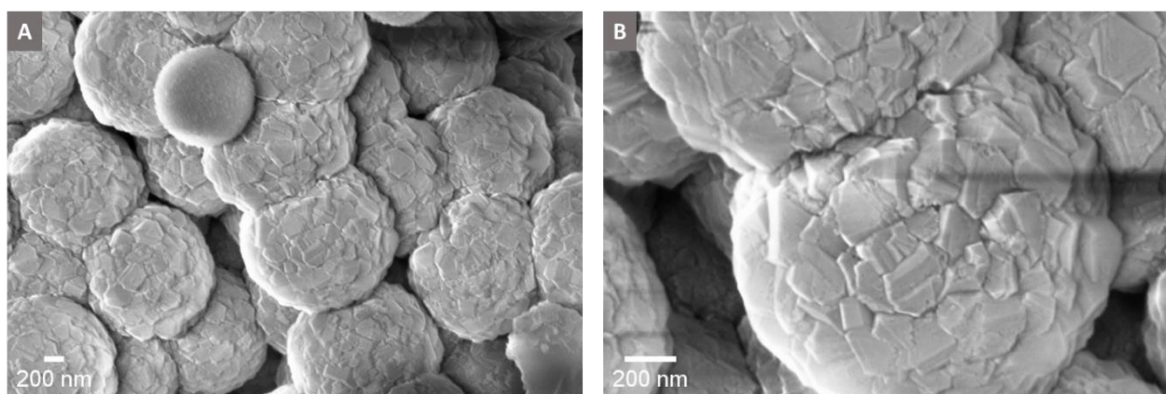


Figure III-1 : Clichés MEB des particules cœur-coquilles intrinsèques à différents grossissements

Tel qu'il a été mentionné dans le **Chapitre I**, La méthode de dopage de type « p » du diamant consiste à injecter un précurseur gazeux à base de bore dans le mélange gazeux composé de H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour le triméthylborane (TMB) « B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> » car il présente une toxicité moindre que le diborane par exemple. De plus, il est considéré comme une bonne alternative pour le dopage au bore. Afin de synthétiser les particules cœur-coquilles de diamant dopé au bore, nous sommes partis des conditions de croissance résumées dans le Tableau 14. Ensuite, nous avons injecté dans le mélange gazeux en plus du CH<sub>4</sub> et du H<sub>2</sub> du TMB à différentes concentrations (TMB dilué à 0,6% dans H<sub>2</sub>). Ainsi, nous avons injecté 75, 150, 225, 375 et 527 ppm de TMB dans le flux total de gaz. En tenant compte du carbone provenant du CH<sub>4</sub> et de celui provenant du TMB, nous avons alors calculé les rapports de concentrations [B]/[C] donnés dans le Tableau 15. Ces concentrations de TMB injectées n'ont pas été choisies de façon arbitraire, en effet, nous nous sommes basés sur des concentrations de bore qui ont déjà été rapportées dans la littérature (Kondo, Kodama, and Yuasa 2012) (Jing Xu and Einaga 2020) pour la croissance de films de diamant dopé au bore destinés à des applications électrochimiques, donc à taux de dopage élevé. Les conditions de croissance sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Récapitulatif des conditions de croissance des particules cœur-coquilles à différentes concentrations de [TMB] dans le mélange gazeux par CVD assisté par plasma.

N° de l'échantillon	Puissance (W)	Pression (mbar)	[H <sub>2</sub> ] / [CH <sub>4</sub> ] (% vol.)	Flux total (sccm)	Temps (min)	Diamètre du tube (mm)	TMB/flux de gaz (ppm)	B/C (ppm)
1	400	15	0.4%	80	240	25 mm	75	17751
2	400	15	0.4%	80	240	25 mm	150	33707
3	400	15	0.4%	80	240	25 mm	225	48128
4	400	15	0.4%	80	240	25 mm	375	73171
5	400	15	0.4%	80	240	25 mm	525	94170

Dans un premier temps, nous avons procédé à une analyse par microscopie électronique à balayage des différents revêtements à base de diamant après croissance. La Figure III-2 présente les clichés MEB résultants des revêtements obtenus pour des concentrations en TMB : 75, 150 et 225 ppm dans le mélange gazeux à différents grossissements.

Si on compare la morphologie de ces revêtements en présence de TMB aux revêtements à base de diamant intrinsèque de la Figure III-1. Premièrement, On remarque que la structure facettée est préservée. Deuxièmement, nous constatons une amélioration de la morphologie de ces revêtements par rapport à celle du diamant intrinsèque. Ces observations sont en adéquation avec ce qu'il a été déjà reporté dans la littérature. En effet, certains travaux ont constaté que l'ajout de bore dans le mélange gazeux améliore la morphologie et qualité cristalline des revêtements (X. H. Wang et al. 1992) (Souza et al. 2012). Toutefois, à l'heure actuelle, aucune hypothèse a été émise sur les raisons de cette amélioration.



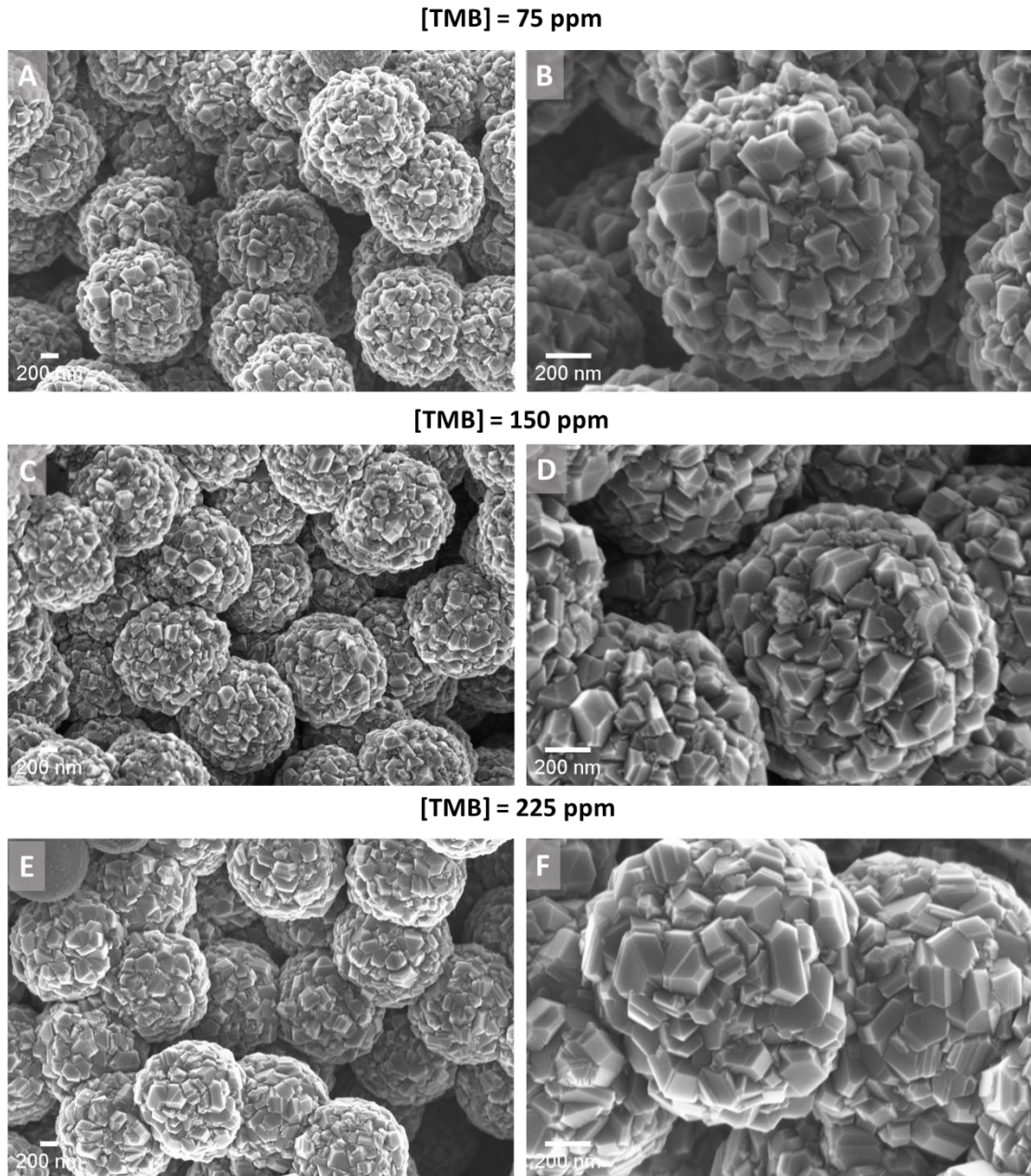


Figure III-2 : Clichés MEB avec différents grossissements de particules cœur-coquilles à base de diamant en présence de TMB dans le mélange gazeux : (A et B) 75 ppm de TMB ; (C et D) 150 ppm de TMB ; (E et F) 225 ppm de TMB

Maintenant on s'intéresse aux revêtements en présence de 375 et 725 ppm de TMB dans le mélange gazeux. Pour l'échantillon synthétisé à 325 ppm de TMB (Figure III-3), nous constatons la présence de deux populations de particules qui se différencient par leur morphologie. En effet, nous avons observé d'une part des particules avec revêtements de diamant facetté semblable à ce qu'il a été observé pour les revêtements synthétisés à 75, 150 et 225 ppm (Figure III-2, C) et d'autre part des revêtements avec une morphologie sous forme d'aiguilles « *nano-needles* » où « *nano-flakes* » (Tsai and Tsai 2018) (Figure III-3, D). Nous avons aussi observé la présence des deux morphologies à savoir facettée et nano-flakes sur la même particule comme l'illustre la (Figure III-3, A et B). A partir de 525

ppm de TMB dans le mélange gazeux, nous constatons uniquement la présence de particules avec des revêtements type « *nanoflakes* » (Figure III-3,E, F, I G)

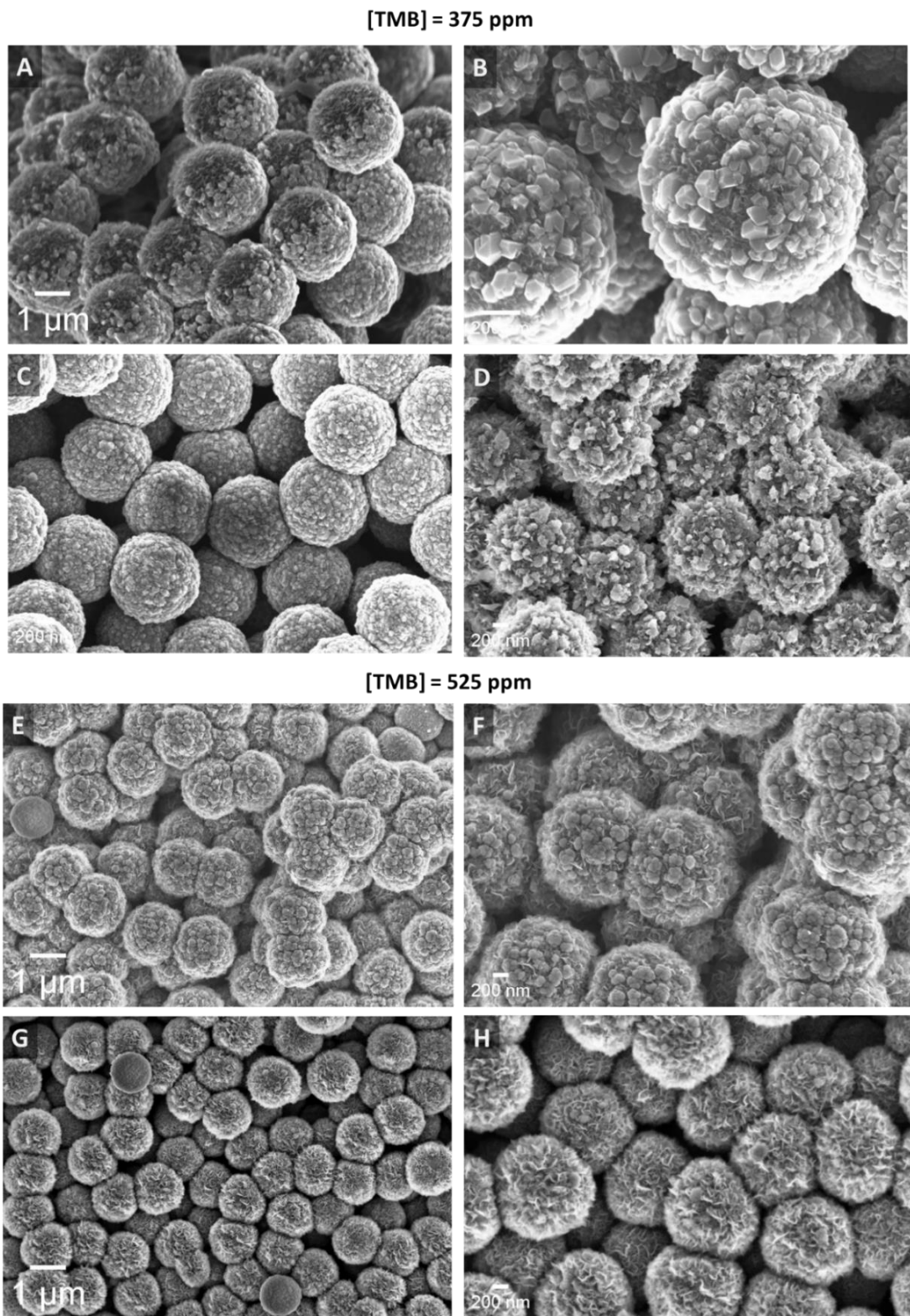


Figure III-3 : Clichés MEB avec différents grossissements de particules cœur-coquilles de diamant en présence de TMB dans le mélange gazeux ; (A,B,C et D) 375 ppm de TMB ; (C, D, E et F) 525 ppm de TMB

Nous avons procédé à une analyse par « spectroscopie à dispersion d'énergie » ou « EDS » sur deux échantillons. Le premier échantillon contient que des particules avec des revêtements facettés synthétisés à 225 ppm de TMB dans la phase gazeuse. Le second échantillon présente des particules avec des revêtements type « *nano flakes* » synthétisés à 525 ppm de TMB dans le mélange gazeux. La Figure III-4 présente les clichés MEB des deux types de revêtements avec les spectres EDS associés.

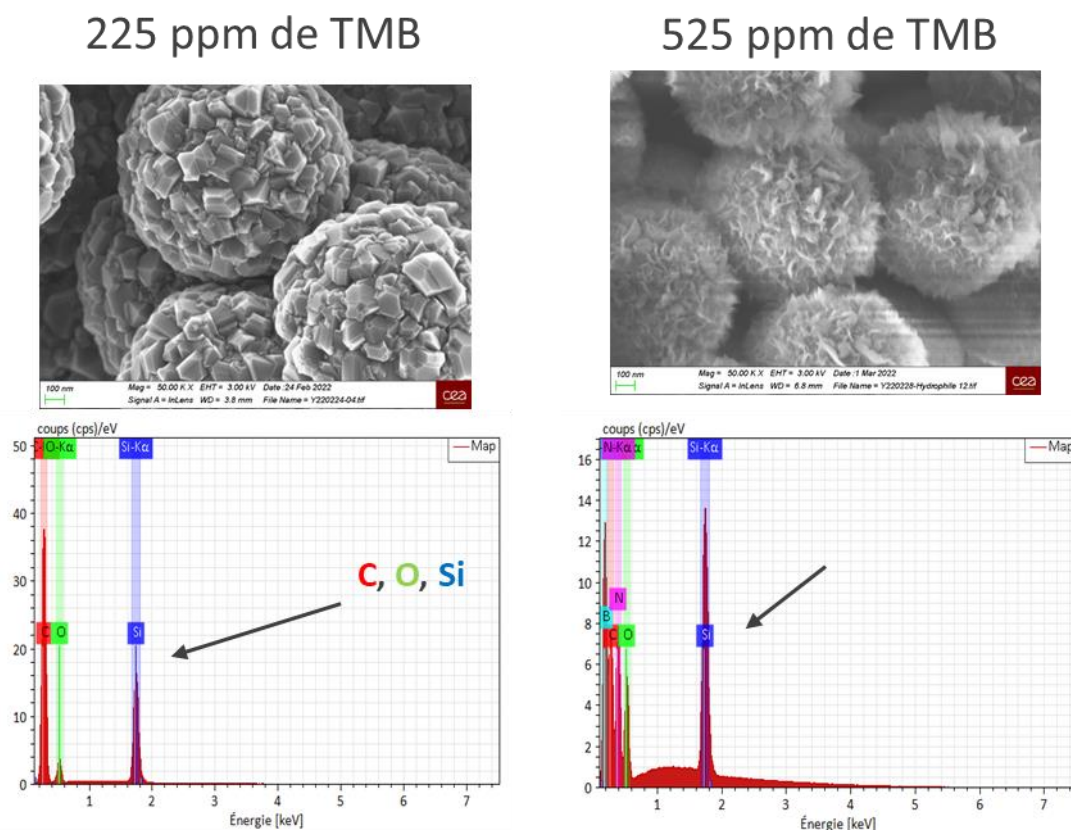


Figure III-4 : A droite) Clichés MEB de particules cœur-coquilles de diamant synthétisées et spectres EDS associés en présence de TMB. A droite) 225 ppm de TMB ; A gauche) 525 ppm de TMB

Pour le premier échantillon à structure facettée, on a constaté la présence de trois contributions : le silicium et l'oxygène issues des cœurs de silice et une contribution de carbone issue de la coquille de diamant. Quant à l'échantillon qui présente une structure de type « *nano-flakes* », on constate toujours la présence d'oxygène, de silicium et de carbone mais aussi une contribution de bore et d'azote. Dans la littérature, les structures de type « *nano-flakes* » ont déjà été observées dans le cas de croissance de diamant dopé à l'azote (Tzeng et al. 2014) ou encore la croissance de de diamant co-dopé au bore et l'azote (Nie et al. 2022). En effet, l'émergence de cette structure « *nano-flakes* » apparait seulement à une forte concentration de TMB dans la phase gazeuse. Cette structure pourrait s'expliquer par la présence d'azote dans le réacteur résultant d'éventuels fuites. Rappelons que ces croissances se font dans un vide primaire. De plus, certains travaux théoriques notamment ceux de (R. Li 2005) (Croot et al. 2018) ont montré que de bore permet d'augmenter la limite de solubilité de

l'azote dans le diamant et ainsi améliorer l'efficacité du dopage à l'azote afin de fabriquer des électrodes de type « n » (Shalini et al. 2014).

Pour la suite du chapitre, nous allons principalement nous intéresser aux revêtements de diamant synthétisés à 75, 150 et 225 ppm de TMB dans la phase gazeuse qui présentent une morphologie facettée.

### III.2.2 La vitesse de croissance

Après que nous ayons analysé la morphologie des revêtements, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la vitesse de croissance en présence de TMB à différentes concentrations. La Figure III-5 montre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en TMB.

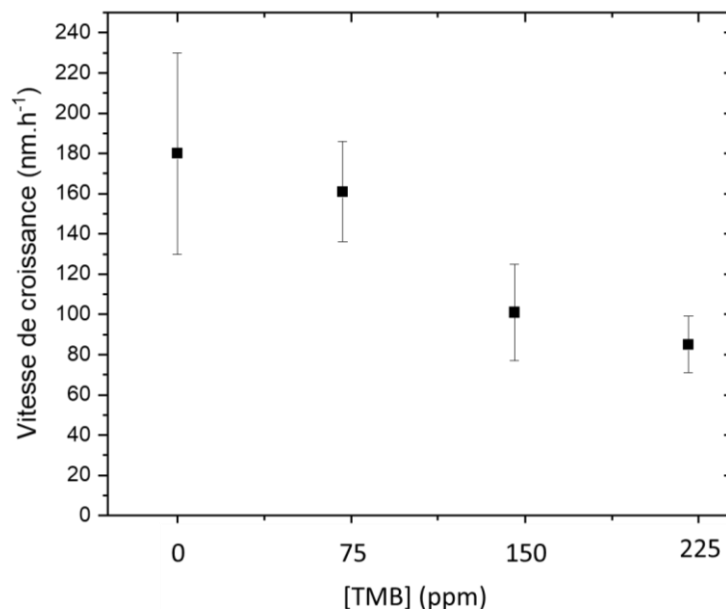


Figure III-5 : Evolution de la vitesse de croissance à différentes concentrations de TMB

Nous pouvons voir qu'au fur à mesure que nous augmentons la concentration de bore dans le mélange gazeux, la vitesse de croissance décroît allant d'une vitesse de  $180 \pm 50$  nm à  $85 \pm 4$  nm pour une concentration de TMB de 0 à 225 ppm. Cette diminution n'est pas surprenante, en effet certains travaux notamment ceux de (H. Li et al. 2010) ont constaté une diminution de la vitesse de croissance après l'addition de TMB dans mélange gazeux. Cependant d'autres travaux ont constaté une évolution opposé comme ceux de (Hartmann et al. 1998) (Miyata et al. 1993) dans lesquels ils ont constaté une augmentation de la vitesse de croissance après l'ajout d'un précurseur à base de bore dans le mélange gazeux. Actuellement, aucune explication expérimentale n'a été avancée sur cette différence de comportement de la vitesse de croissance après l'ajout du bore. Cependant une explication théorique a été avancée par (Zou and Larsson 2016). Ces travaux consistent en une étude théorique par des

calculs de « *Density Functional Theory* » ou (DFT) sur l'effet de l'incorporation du bore sur la vitesse de croissance sur différents plans cristallins notamment les plans (111), (100) et (110). Les résultats ont montré que la vitesse de croissance des films de BDD dépend de la position du bore dans les couches atomiques du carbone dans le film. Lorsque le bore est positionné dans la seconde couche atomique de carbone, ceci mène à une augmentation de la vitesse de croissance. En revanche, lorsque l'atome de bore est placé dans les autres couches atomiques du carbone. Ceci entraîne une baisse de la vitesse de croissance.

### III.2.3 Effet de la concentration en TMB sur la taille des grains des revêtements de diamant

Après avoir étudié l'impact de la concentration en [TMB] sur la morphologie des revêtements et sur la vitesse de croissance, nous nous sommes également intéressés à son impact sur la taille des grains, paramètre essentiel de notre étude comme rappelé précédemment. Le Tableau 16 résume la taille des grains et épaisseurs moyennes des coquilles ainsi que le ratio tailles des grains/épaisseurs des différents revêtements pour les différentes concentrations en TMB.

Tableau 16 : Récapitulatif des tailles moyennes des grains, épaisseurs, et des ratios "R" tailles des grains/épaisseur des différents revêtements synthétisés à différentes concentrations de TMB

[TMB]	Taille de grains moyenne	Epaisseur moyenne des coquilles	R= Tailles de grains/épaisseur
75	198±22	400±50	0.5
150	228±35	400±26	0.6
225	188±30	170±10	1.1

Comme il a été mentionné dans le **Chapitre II**. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées sur les particules cœur-coquilles qui présentent des revêtements les plus épais.

Nous savons d'ores et déjà que pour la croissance d'un diamant nano ou ultra nanocristallin, la taille des grains et l'épaisseur des revêtements ne sont pas équivalents en raison de la croissance continue de nouveaux germes. Toutefois, en ce qui concerne la croissance d'un diamant poly cristallin, il y a une corrélation entre la taille des grains et les épaisseurs. Cela signifie que la vitesse de croissance latérale et verticale sont équivalentes. Dans ce cas-là, il est important de comparer les tailles de grains aux épaisseurs équivalentes. Tel que je l'ai expliqué au **Chapitre II**, l'avantage de mettre en place ce rapport est de pouvoir comparer la qualité des croissances (i.e. la densité de joint de grains ou la taille des grains) entre des revêtements d'épaisseurs non équivalentes. D'après le Tableau 16, nous observons que plus nous augmentons la concentration [TMB], plus le ratio « R » augmente. En effet,

nous mesurons un ratio « R » de 0.5, 0.6 et 1.1 pour les revêtements synthétisés à 75, 150 et 225 ppm de TMB, respectivement. Cela démontre que plus la concentration en bore dans la phase gazeuse augmente, plus les revêtements sont de bonne qualité cristalline. Ces résultats ne sont pas complètement aberrants. En effet, nous avons constaté précédemment que plus la concentration en TMB augmente, plus la vitesse de croissance baisse. Sachant que plus la vitesse de croissance est faible plus un diamant de bonne qualité cristalline est favorisé.

#### III.2.4 Bilan

Pour en conclure, d'un point de vue morphologique, nous pouvons dire que l'ajout de TMB ne dégrade pas la morphologie des revêtements de diamant jusqu'à une concentration de 225 ppm de TMB. À partir de 325 ppm. La morphologie facettée des revêtements est perdue et donne lieu à des revêtements de type « nano-flakes ». Pour les concentrations de 75, 150 et 225 ppm de TMB, nous avons constaté que la vitesse de croissance diminuait avec l'augmentation de la concentration de TMB.

### III.3 EFFET DE LA CONCENTRATION EN BORE SUR L'ETAT D'HYBRIDATION DU CARBONE DES REVETEMENTS DE DIAMANT

#### III.3.1 Rappels bibliographiques

La spectroscopie RAMAN est une technique non destructive très souvent utilisée afin d'étudier l'impact du dopage au bore du diamant sur la signature RAMAN (Bernard, Deneuille, and Muret 2004). Différents travaux ont démontré que le dopage au bore du diamant induit des modifications au niveau du spectre RAMAN comparé au diamant non dopé. Ces modifications sont présentées ci-dessous :

##### ❖ Pic du diamant du premier ordre

Ces changements se manifestent par : (i) Un décalage du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre vers les bas nombres d'onde (Bernard, Baron, and Deneuille 2004) (ii) Une diminution de son intensité (Mortet et al. 2017). Ces changements sont plus ou moins importants selon le taux de dopage. En effet, plus le taux de dopage est élevé, plus le décalage avec les faibles nombre d'ondes est important et plus l'intensité du pic du diamant est faible (Pruvost, Bustarret, and Deneuille 2000). D'autres changements peuvent également survenir, comme la déformation du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre (Santos, Ferreira, and Baldan 2014). Il passe d'un état symétrique à un état asymétrique vers les bas nombres d'onde surtout pour un dopage supérieur à  $10^{21}$  atomes de bore.cm<sup>3</sup> (Mortet et al. 2017). Ces modifications ont pour origine l'effet Fano. L'effet Fano correspond à une interférence quantique entre le continuum de niveaux électroniques et le niveau discret impliquant les phonons de centre de zone

(Pruvost and Deneuve 2001). Cette déformation est visible à partir d'une concentration en atomes de bore de  $10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ .

#### ❖ Raies « $500 \text{ cm}^{-1}$ » et « $1230 \text{ cm}^{-1}$ »

De plus des modifications du pic du diamant premier ordre, il peut avoir aussi l'apparition de nouveaux pics comparés aux diamants intrinsèques. Un premier pic situé à  $500 \text{ cm}^{-1}$  et un second pic situé à  $1230 \text{ cm}^{-1}$ . Tout comme le pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre, la position de ces pics varie selon le taux de dopage des revêtements à base de diamant. Plus le taux de dopage augmente plus les pics se déplacent vers le faible nombre d'onde. L'origine des vibrations, quant à elle, est controversée dans la littérature (Bernard, Baron, and Deneuve 2004). La Figure III-6 présente des spectres RAMAN issus des travaux de (Ashcheulov et al. 2013) dans lesquels ils ont constaté (i) un décalage et une déformation progressif du pic du diamant du premier ordre avec l'augmentation de la concentration de bore dans la phase gazeuse dans le cas d'un diamant polycristallin. Ils ont aussi constaté une augmentation de l'intensité des pics liés au dopage «  $500 \text{ cm}^{-1}$  » et «  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ».

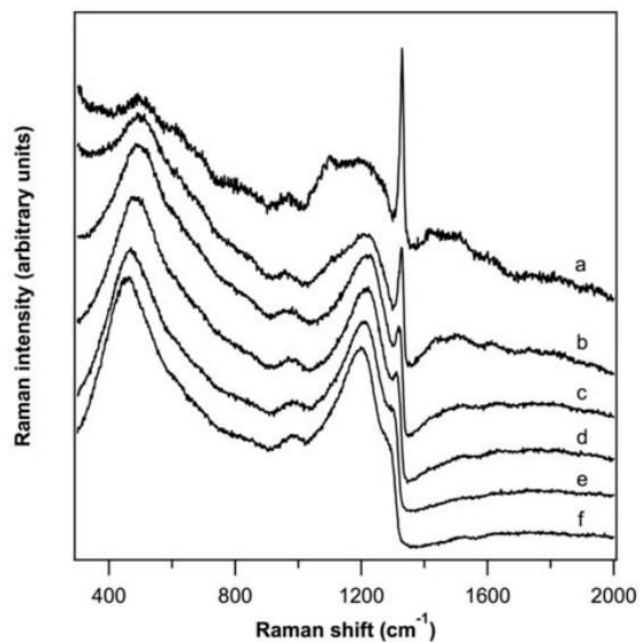


Figure III-6 : Spectres RAMAN enregistrés à différentes concentrations de bore dans la phase gazeuse lors de la croissance MPCVD (a) 250 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm, (d) 2000 ppm, (e) 4000 ppm, (f) 8000 ppm. La longueur d'onde du laser utilisée est de 633 nm (Ashcheulov et al. 2013)

Le taux de dopage n'est pas le seul facteur ayant un impact sur le pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre. En effet, (Ghodbane and Deneuve 2006) ont réalisé des mesures RAMAN sur des films de BDD fortement dopés en utilisant deux lasers l'un à 633 nm et l'autre à 325 nm, les spectres RAMAN enregistrés ont montré un décalage vers les faibles nombres d'onde et une déformation du pic du diamant moins importante pour des analyses effectuées avec un laser de 325 nm. Des travaux plus récents

notamment ceux de (Sobaszek et al. 2023) dans lesquels ils ont étudié deux films de diamant polycristallins dopés au bore l'un deutéré (BDD-D) et l'autre hydrogéné (BDD-H). Ces films ont été étudiés par RAMAN à différentes longueurs d'onde (758, 514, 488, 325 nm). La concentration en atomes de bore mesurée est de  $8.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $7.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour la BDD-D et BDD-H, respectivement. Les spectres RAMAN qui en résultent ont montré que plus la longueur d'onde du laser Raman augmente « vers le rouge », plus la déformation du pic du diamant du premier ordre est visible et plus l'intensité des raies «  $500 \text{ cm}^{-1}$  » et «  $1230 \text{ cm}^{-1}$  » est importante.

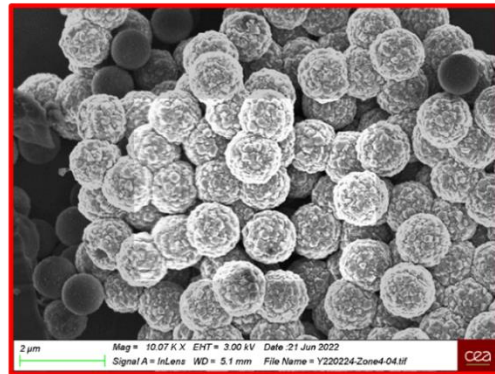
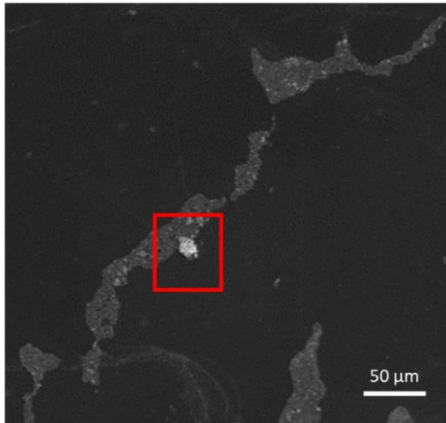
### III.3.2 Repérage de zones pour les analyse RAMAN

Afin de bien mener cette étude sur le dopage au bore des particules cœur-coquilles de diamant en présence de TMB. Nous avons utilisé la spectroscopie RAMAN avec un laser d'une longueur d'onde de 325 nm. Il faut savoir que la résolution du microscope optique du dispositif RAMAN ne permet pas de différencier les particules de silice enrobées de diamant qui a cru et des particules de silice ensemencées de NDs. C'est pourquoi dans le **Chapitre II**, qui était consacré à l'optimisation des revêtements de diamants intrinsèques, nous avons été en mesure de minimiser leur présence dans l'aire d'analyse en jouant sur la présence des pics caractéristiques de la silice. Ces derniers se situent  $1070, 970, 800$  et  $480 \text{ cm}^{-1}$  (García-Aguilar et al. 2016).

Dans cette étude, nous avons utilisé une méthode de repérage préalable au MEB. Cette approche consiste, dans un premier temps, à repérer des zones les plus denses en particules revêtues de diamant par microscopie électronique à balayage (Figure III-7, 1). Dans un second temps, localiser ces zones denses par microscope optique au RAMAN pour ensuite les analyser (Figure III-7, 2).



### 1) Microscopie électronique à balayage



### 2) Microscopie optique

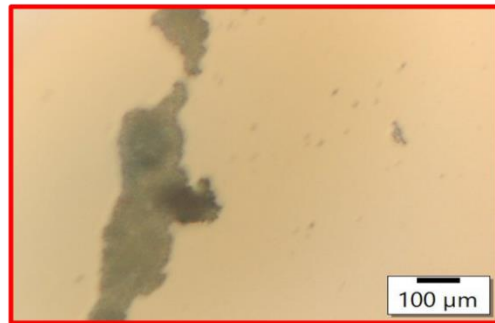
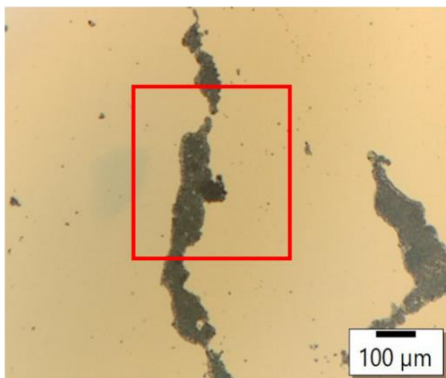


Figure III-7 : Haut) Zone repérée en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un agrégat de particules cœur-coquilles de diamant en présence de TMB de la mélange gazeux, En bas) La même zone repérée au microscope optique du spectromètre RAMAN

Pour ces analyses RAMAN, nous nous sommes concentrés sur les échantillons synthétisés à des concentrations de 75, 150, 225 ppm de TMB dans le mélange gazeux et dont l'épaisseur des revêtements est inférieure à 200 nm. La Figure III-8 présente les clichés MEB des revêtements analysés au RAMAN après repérage au MEB, quant au Tableau 17, résume les épaisseurs et les tailles de grains mesurées sur ces échantillons à partir des clichés MEB.

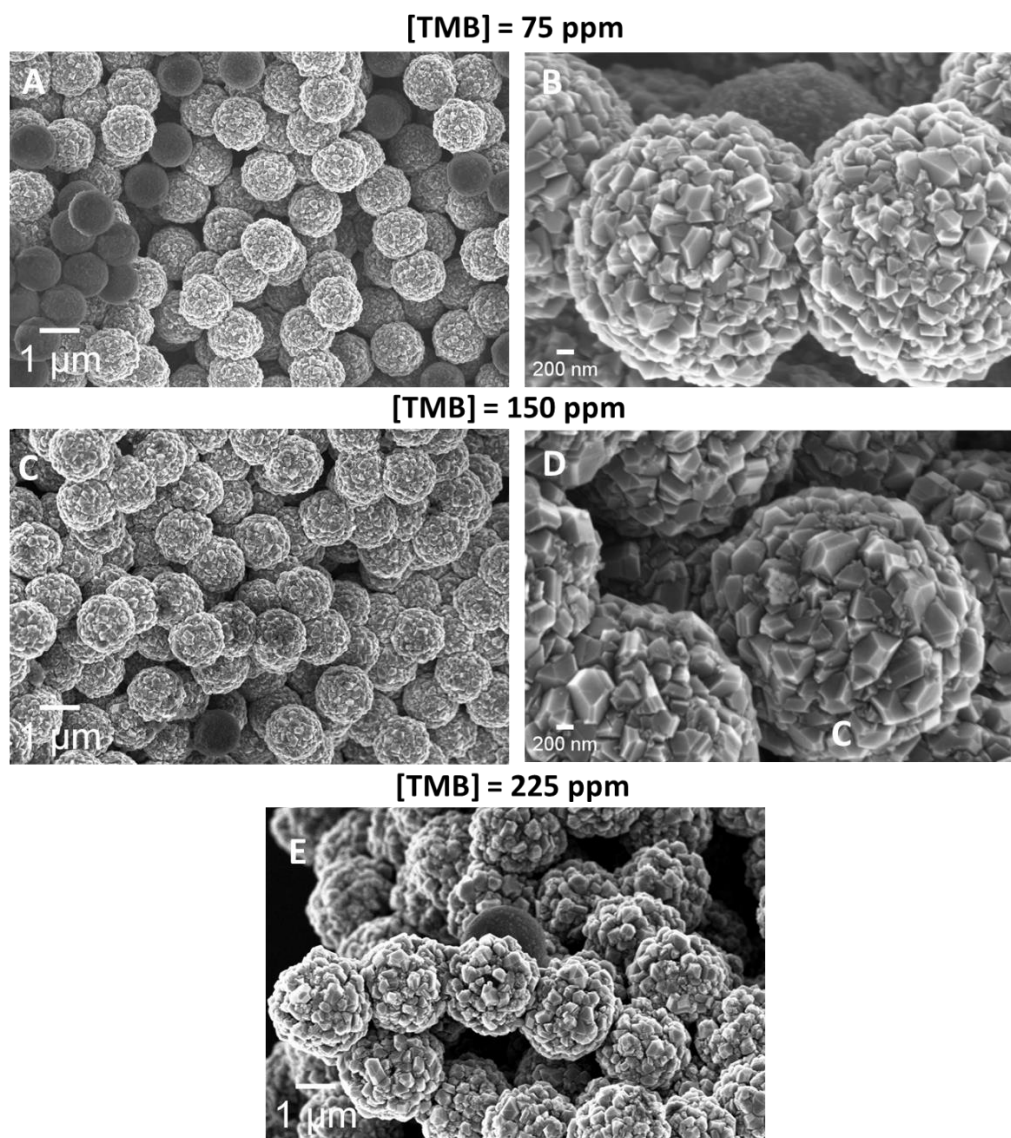


Figure III-8 : Clichés MEB de particules cœur-coquilles à différents grossissements synthétisées à : (A et B) 75 ppm de TMB ; (C et D) 150 ppm de TMB ; (E et F) 225 ppm de TMB

Tableau 17 : Récapitulatif des tailles moyennes de coquilles, tailles moyennes de grains et le "R" rapport taille de grains/épaisseur à différentes concentrations de TMB

<b>[TMB] (ppm)</b>	<b>Épaisseur moyenne (nm)</b>	<b>Taille de grains moyenne (nm)</b>	<b>Ratio « R » Taille de grains/ épaisseur</b>
<b>75</b>	127 ± 10	77 ± 34	0.6
<b>150</b>	162 ± 17	119 ± 37	0.7
<b>225</b>	95 ± 52 nm	142 ± 40	1.4

La Figure III-9 montre les différents spectres RAMAN obtenus normalisés par rapport à la bande

G.

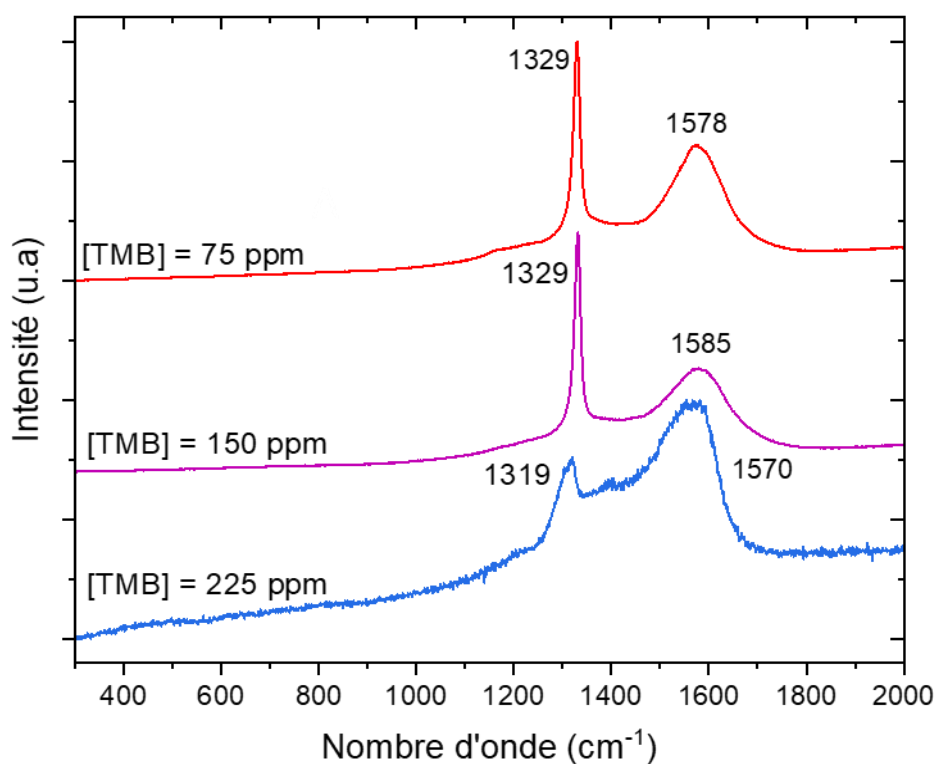


Figure III-9 : Spectres RAMAN UV (325 nm) de particules cœur-coquilles de diamant synthétisées à différentes concentrations en TMB dans la phase gaz

Tableau 18 : Récapitulatif des différentes positions du pic du diamant premier ordre et les largeurs à mi-hauteur associées, et les rapports d'intensité entre la bande du diamant premier ordre et la bande G.

[TMB] (ppm)	Position du pic diamant 1 <sup>er</sup> ordre	Position de la bande « G »	Une largeur à mi- hauteur (FWHM)	$I_{\text{Diamant}}/I_{\text{G}}$
0	1333	1572	13	2.7
75	1329	1578	16	1.8
150	1329	1585	14	2.9
225	1319	1570	37	0.43

Pour les revêtements synthétisés à 75 ppm de TMB en phase gaz, nous observons quelques modifications du spectre Raman par rapport à celui du revêtement intrinsèque. Ainsi, nous mesurons un pic diamant 1<sup>er</sup> ordre centré à 1329 cm<sup>-1</sup> avec une largeur à mi-hauteur de 16 cm<sup>-1</sup>, comparé au spectre RAMAN du diamant intrinsèque, où nous obtenions un pic de de diamant de 1<sup>er</sup> ordre à 1333 cm<sup>-1</sup> avec une largeur à mi-hauteur de 13 cm<sup>-1</sup>. Un massif situé à 1578 cm<sup>-1</sup> est toujours présent, principalement lié à la bande G du graphite présent dans le revêtement de diamant. Nous obtenons aussi un ratio de  $\frac{I_{\text{Diamant}}}{I_G}$  de 1.8 pour des revêtements synthétisés à 75 ppm de TMB, qui plus faible que celle calculé pour les revêtements intrinsèques qui est de 2.7 . Pour les revêtements synthétisés à 150 ppm de TMB en phase gaz, nous obtenons un pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre situé à 1329 cm<sup>-1</sup> avec une largeur à mi-hauteur de 14 cm<sup>-1</sup> et une bande G située à 1585 cm<sup>-1</sup>. Un ratio  $\frac{I_{\text{Diamant}}}{I_G}$  de 2.9 a été calculé. En ce qui concerne les revêtements synthétisés à 225 ppm, nous avons constaté un déplacement important du pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre situé à 1319 cm<sup>-1</sup> avec une largeur à mi-hauteur de 37 cm<sup>-1</sup>. Nous obtenons aussi une bande « G » situé à 1570 cm<sup>-1</sup>. Un ratio  $\frac{I_{\text{Diamant}}}{I_G}$  de 0.43 a été calculé.

En somme, nous avons observé qu'au fur et à mesure que nous augmentions la concentration en TMB dans la phase gaz, le pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre se déplaçait vers les bas nombres d'onde allant de 1333 jusqu'à 1319 cm<sup>-1</sup> dans le cas d'un revêtement synthétisé sans la présence de TMB et avec 225 ppm de TMB, respectivement. Ce déplacement du pic du diamant n'est pas forcément linéaire. De fait, nous obtenons le même déplacement qui est de 1329 cm<sup>-1</sup> pour des revêtements synthétisés à 75 et 150 ppm de bore. Ceci pourrait être dû au fait qu'il n'y a pas de différence très importante dans le dopage entre les particules synthétisées à 75 ppm et 150 ppm. Nous avons aussi observé une diminution de l'intensité du pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre par rapport à la bande G avec l'augmentation de la concentration en bore dans la phase gaz. Nous constatons une diminution du ratio  $\frac{I_{\text{Diamant}}}{I_G}$  de 2.7 (sans la présence de TMB) à 0.43 (225 ppm de TMB) dans la phase gazeuse. Tout comme, le déplacement du pic diamant 1er ordre, la diminution de l'intensité du pic du diamant n'est pas linéaire, mais elle est marquée si l'on compare les spectres obtenus pour les deux concentrations de 75 et 225 ppm de bore.

### III.3.3 Statistiques sur le déplacement du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre

Afin de mieux mettre en évidence l'effet de la concentration en TMB dans la phase gaz sur la position du pic diamant 1<sup>er</sup> ordre, nous avons construit la Figure III-10 qui reprend toutes les valeurs mesurées sur les analyses Raman, quels que soient les épaisseurs des films.

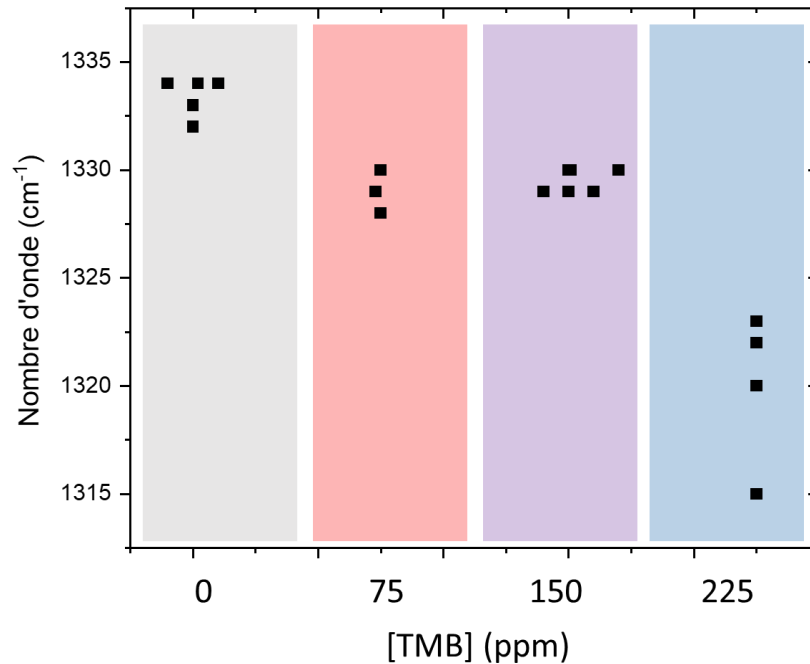


Figure III-10: Déplacement du pic du diamant premier ordre en RAMAN en fonction de la concentration en TMB dans la phase gazeuse

Le but est d'avoir une idée plus statistique de l'évolution du déplacement du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre en fonction de la concentration en TMB dans la phase gazeuse. Pour une même concentration de TMB, nous constatons une dispersion sur la valeur du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre. Cela pourrait être dû à une hétérogénéité au niveau du dopage sur l'ensemble de l'échantillon ou bien à l'épaisseur des revêtements. Nous observons aussi qu'au fur et à mesure que nous augmentons la concentration en TMB, le déplacement du pic du 1<sup>er</sup> ordre est marqué comparé au diamant intrinsèque en particulier à partir de 225 ppm de TMB.

### III.3.4 Effet de l'épaisseur sur l'état d'hybridation du carbone

Au cours de nos nombreuses analyses RAMAN. Nous avons constaté que selon les épaisseurs, nous n'obtenons pas nécessairement le même spectre RAMAN dans le même échantillon. Afin d'illustrer cela, nous présenterons deux échantillons synthétisés à différentes concentrations de TMB. Le premier échantillon présente des particules cœur-coquille synthétisées à 150 ppm de TMB et le deuxième à 225 ppm de TMB.

#### III.3.4.1 Concentration de TMB de 150 ppm

Nous allons commencer par étudier le premier échantillon, Nous avons repéré deux zones (1 et 2) qui présentent différentes épaisseurs de coquilles. La Figure (III-11) illustre les clichés MEB obtenus pour chaque zone. Le Tableau 19, quant à lui, résume les épaisseurs des revêtements de

diamants et la taille moyenne des grains pour chaque zone.

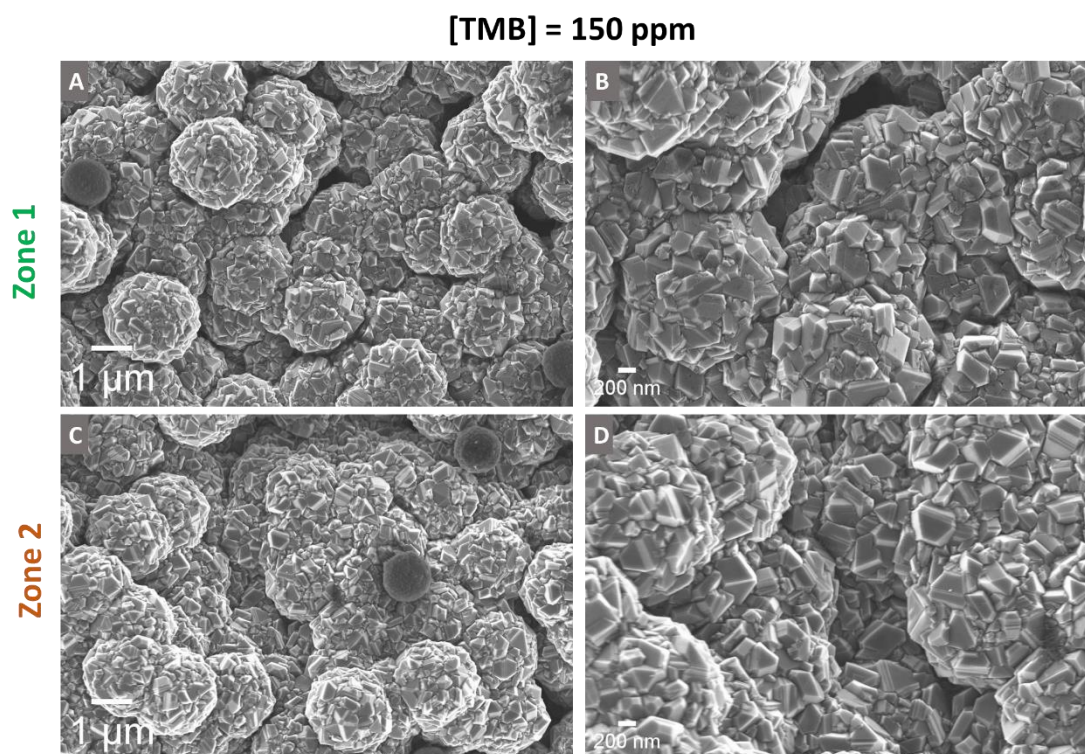


Figure III-11 : Particules cœur-coquilles synthétisées à 150 ppm de TMB dans la phase gazeuse ; (A, B) Clichés MEB de la zone 1 à différents grossissements ; (C et D) Clichés MEB de de la zone 2 de particules cœur-coquilles à différents grossissements

Tableau 19 : Récapitulatif des tailles moyennes de coquilles, tailles moyennes de grains et le rapport taille de grains/épaisseur à différentes zones pour une concentration de 150 ppm de TMB dans le mélange gazeux

[TMB]	Zone	Épaisseur moyenne	Taille de grains moyenne	« R » Taille de grains / épaisseur
150 ppm	1	127±10	77±34	0.6
	2	172±60	201±50	1.2

Pour la zone 1, nous avons repéré une zone avec des particules présentant une épaisseur moyenne de 127±10 et une taille de grains moyenne de 77±34. Un ratio « R » de 0.6 a été calculé. En ce qui concerne la zone 2, nous constatons une épaisseur moyenne de 172±60 nm et une taille moyenne de grains de 201±50 et un ratio « R » de 1.2. Après avoir localisé la zone au MEB, nous avons ensuite localisé la région au microscope optique et effectué une analyse RAMAN. La Figure III-12 présente les spectre RAMAN enregistrés et le Tableau 20 résume les caractéristiques de ces spectres.

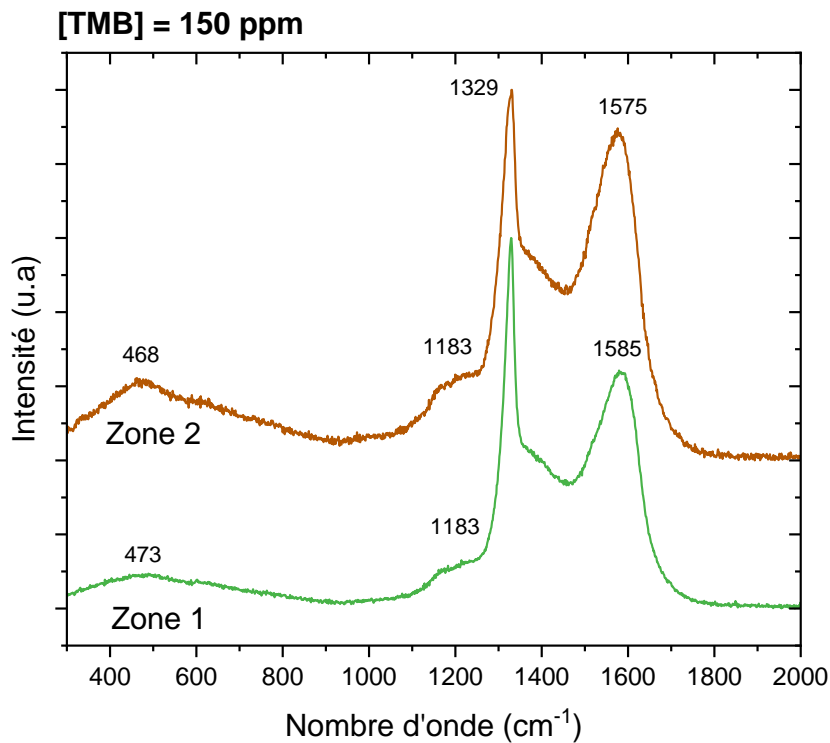


Figure III-12 : Spectres RAMAN UV obtenus pour des particules cœur-coquilles à base de diamant sur différentes zones pour une concentration de 150 en TMB dans la phase gazeuse

Tableau 20: Récapitulatif des différentes positions du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre ainsi que la largeur à mi-hauteur associées, la position de la bande G et les rapport  $I_D/I_G$  pour les deux zones analysées en présence de 115 ppm

Position de l'analyse	Position du pic diamant 1 <sup>er</sup> ordre	Position de la bande « 500 cm <sup>-1</sup> »	Une largeur à mi-hauteur (FWHM)	$I_D/I_G$
Zone 1	1329	473	22	1.5
Zone2	1329	468	30	0.8

Pour les deux zones, nous constatons la présence d'un pic de diamant du premier ordre centré à 1329 cm<sup>-1</sup>. Nous avons aussi mesuré une largeur à mi-hauteur de 22 cm<sup>-1</sup> et 30 cm<sup>-1</sup> pour la zone 1 et 2 respectivement. En ce qui concerne  $I_D/I_G$ , nous obtenons une valeur de 1.5 pour la zone 1 et 0.8 pour la zone 2. On constate aussi la présence des deux bandes caractéristiques du dopage au bore. La première bande dite « 500 cm<sup>-1</sup> » qui se situe à 473 et 468 cm<sup>-1</sup> pour la zone 1 et 2, respectivement. Quant au pic dit « 1200 cm<sup>-1</sup> », il se situe à 1183 cm<sup>-1</sup> pour les deux zones ici.

## III.3.4.2 Concentration de TMB de 225 ppm

Tout comme l'échantillon synthétisé à 150 ppm, nous avons aussi repéré deux zones (1 et 2) qui présentent différentes épaisseurs. La Figure III-13 présente les clichés MEB obtenus pour chaque zone. Le Tableau 21, quant à lui, résume les épaisseurs des revêtements de diamants et la taille moyenne des grains pour chaque zone.

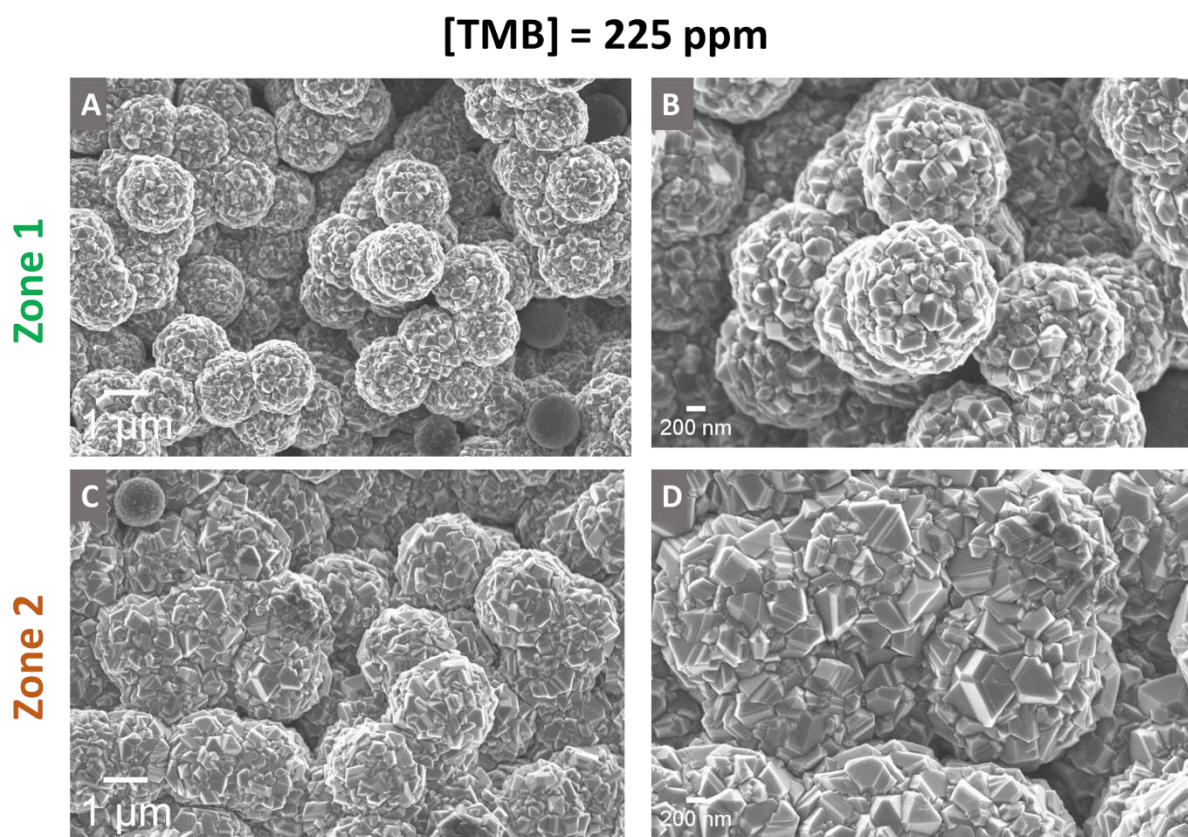


Figure III-13 : Particules cœur-coquilles synthétisées à 225 ppm de TMB dans la phase gazeuse ; (A, B) Clichés MEB de la zone 1 à différents grossissements ; (C et D) Clichés MEB de de la zone 2 de particules cœur-coquilles à différents grossissements

Tableau 21 : Récapitulatif des épaisseurs moyennes de coquilles, tailles moyennes de grains et rapport Taille de grains/épaisseur à différentes zones pour une concentration de 225 ppm de TMB dans le mélange gazeux

[TMB]	Zone	Epaisseur moyenne (nm)	Taille de grains moyenne (nm)	« R » Taille de grains / épaisseur
225	1	283±27	201±50	0.7
225	2	531±58	300±116	0.6



Nous allons commencer par analyser la zone 1, nous avons mesuré une épaisseur moyenne de coquilles et une taille de grains moyenne de  $283\pm 27$  et  $201\pm 50$  nm, respectivement, nous avons aussi calculé un ratio «R» de 0.7. Quant à la zone 2, nous avons mesuré une épaisseur moyenne de coquille de  $531\pm 58$ , une taille moyenne de grains de  $300\pm 116$  et un ratio « R » de 0.6. Une analyse par RAMAN a été réalisée sur les deux zones. La Figure III-14 présente les spectre RAMAN enregistrés et le **Tableau 22** résume les caractéristiques de ces spectres.

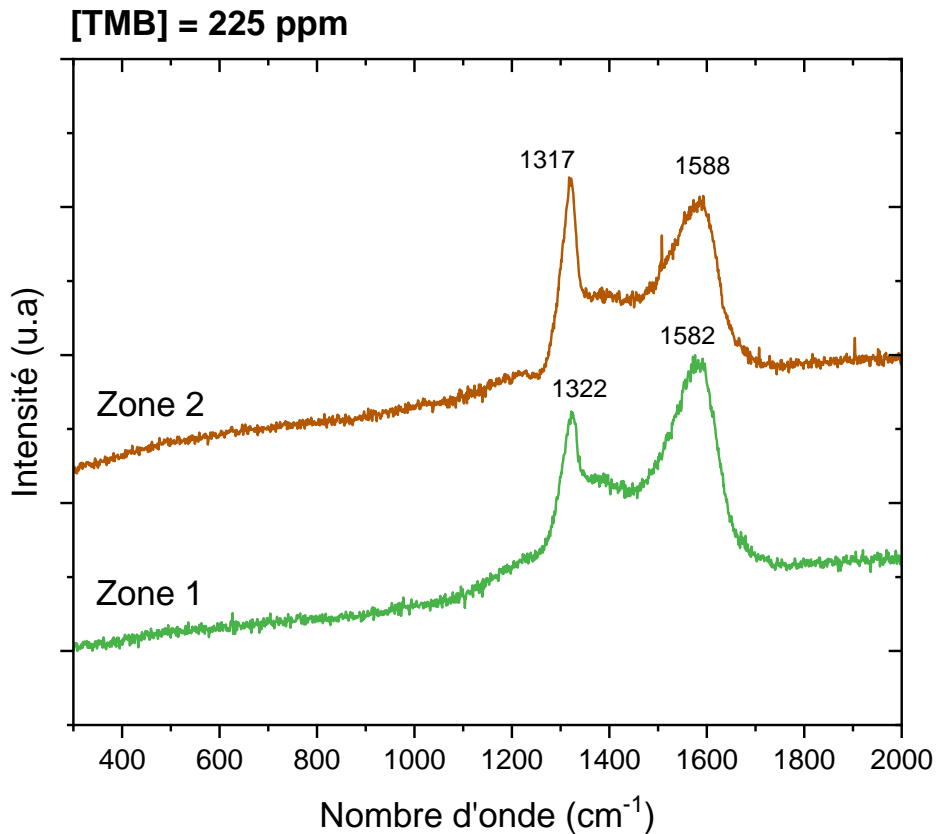


Figure III-14: Spectres RAMAN UV obtenus pour des particules cœur-coquilles à base de diamant à différentes zones pour une concentration de 225 en TMB

Tableau 22: Récapitulatif des différentes positions du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre ainsi que la largeur à mi-hauteur associées, la position de la bande G et les rapport  $I_D/I_G$  pour les deux zones analysées en présence de 225 ppm

Position de l'analyse	Position du pic diamant 1 <sup>er</sup> ordre	Position de la bande « G »	Une largeur à mi-hauteur (FWHM)	$I_D/I_G$
Zone 1	1322	1582	22	0.5
Zone2	1317	1588	31	1.3

La zone 1 présente un pic de diamant de premier ordre situé à  $1322\text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $22\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre présente aussi un massif de carbone graphitique « bande G » centré à  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Un rapport de  $I_{\text{Diamant}}/I_{\text{G}}$  de 0.5 a été calculé. En ce qui concerne la zone 2, nous obtenons un pic de diamant de premier ordre situé à  $1317\text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $31\text{ cm}^{-1}$ . Nous obtenons aussi une bande G situé à  $1588\text{ cm}^{-1}$ . Un rapport de  $I_{\text{Diamant}}/I_{\text{G}}$  de 1.3 a été calculé.

Ici, nous observons encore une fois que la zone 2 composée de particules cœur-coquilles avec l'épaisseur la plus élevée, présente un spectre RAMAN avec un déplacement du pic du premier ordre le plus important avec une largeur à mi-hauteur la plus importante.

Dans travaux récents ont montré qu'il existait une dépendance entre l'activité électrochimique et l'épaisseur des revêtements notamment ceux de (Long et al. 2023) dans lesquels ils ont étudié deux électrodes de BDD synthétisées dans les mêmes conditions de croissance cependant avec des épaisseurs différentes. Ils ont été en mesure de montrer que l'électrode avec l'épaisseur la plus importante présentait un dopage élevé et une meilleure activité électrochimique que l'électrode avec une faible épaisseur. Dans notre cas, nous avons constaté, pour les revêtements de diamant les plus épais, l'apparition des bandes caractéristiques du dopage à savoir la bande «  $500\text{ cm}^{-1}$  » et le pic «  $1230\text{ cm}^{-1}$  » et un élargissement du pic du diamant 1<sup>er</sup>. Il est possible que cela soit dû au fait que les revêtements épais des particules cœur-coquilles présentent un dopage plus élevé. En somme, nous pouvons voir que l'épaisseur des revêtements de diamants en présence de TMB est un paramètre important à prendre en considération afin d'assurer une reproductibilité des manip surtout pour des applications en électrochimie.

### III.3.5 Bilan

Pour conclure, nous avons observé que plus nous augmentons la concentration de TMB dans la phase gazeuse plus le pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre se déplace vers les faibles longueurs d'onde allant de  $1333\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $1319\text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un revêtement synthétisé sans la présence de TMB et avec 225 ppm de TMB, respectivement. Ce décalage a été aussi suivi d'un élargissement du pic du diamant et une diminution de l'intensité du pic du diamant du premier ordre par rapport à la bande G témoignant encore une fois d'effet de l'incorporation du bore dans les revêtements de diamant. Nous avons observé aussi que ces changements au niveau du spectre RAMAN dépendent non seulement de la concentration de TMB dans la phase gazeuse mais aussi de l'épaisseur des revêtements. A chaque épaisseur donnée, le diamant est doté d'une microstructure différente et donc d'un dopage différent.

### III.4 ANALYSE PAR XPS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES REVETEMENTS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN TMB DANS LA PHASE GAZEUSE

#### III.4.1 Principe de l'XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ou XPS pour « X-Ray Photoelectron Spectroscopy » est une technique basée sur la photo-ionisation des éléments chimiques par rayon X. C'est une technique d'analyse de surface (<10 nm) qualitative et quantitative. Elle permet de détecter tous les éléments chimiques sauf l'hydrogène et l'hélium et d'identifier les types de liaisons et l'état d'oxydation de chaque élément. Elle consiste à bombarder un échantillon par une source de rayons X et à mesurer l'intensité des photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique. Grâce à l'Equation 1, il est ainsi possible de remonter à l'énergie de liaison du photoélectron qui est caractéristique de la couche de cœur de l'élément chimique dont il provient.

$$E_{\text{liaison}} = h\nu_{\text{source}} - E_{\text{cinétique}} - W_{\text{spectro}} \quad \text{Équation 1}$$

Sachant que :  $W_{\text{spectro}}$  correspond au travail de sortie du spectromètre,  $h\nu_{\text{source}}$  correspond à l'énergie des photons produits par la source de rayons X utilisée lors des mesure,  $E_{\text{liaison}}$  Correspond à l'énergie de liaison du photoélectron analysé.

Dans le cadre du projet COCONUT, nous avons étudié nos échantillons sur la plateforme de spectroscopie XPS en collaboration avec Christian Njel, Mathieu Fregnaux et Aureau Damien à Institut Lavoisier de Versailles (ILV) de L'UVSQ. Nous avons étudié 4 types de revêtements par XPS. Le premier échantillon correspond à des particules cœur-coquilles de diamant intrinsèque et les trois autres échantillons correspondent à de particules cœur-coquilles synthétisées à différentes concentrations en TMB dans la phase gazeuse à savoir 75, 150 et 225 ppm. Une goutte de chaque échantillon a été déposée sur substrat d'Or afin de limiter les effets de charges.

#### III.4.2 Quantification du bore

Les analyses ont été réalisées sur appareil de type Thermo Scientific Escalab 250 xi. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'une source de rayons X Al K $\alpha$  (1486,6 eV) monochromatée microfocalisée (400  $\mu\text{m}$ ) avec une énergie de passage dans l'analyseur de 50 eV. Une fonction Voigt avec L/G =30% a été utilisée pour la déconvolution des pics de photoémission du B1s (Incertitude d'énergie de liaison : 0,2 eV). Pour la quantification, des facteurs de sensibilité Scofield ont été appliqués (Scofield 1976) . Tous les spectres présentés ci-dessous ont été calibrés par rapport au pic Au4f $_{7/2}$  (substrat d'Or) avec une énergie de liaison de 84,0 eV. La quantification a été effectuée sur les pics de photoémission O1s, C1s, N1s, Si2p, B1s et Cl2p après une soustraction de fond de type Shirley

à l'aide du logiciel Thermofisher Scientific Advantage©.

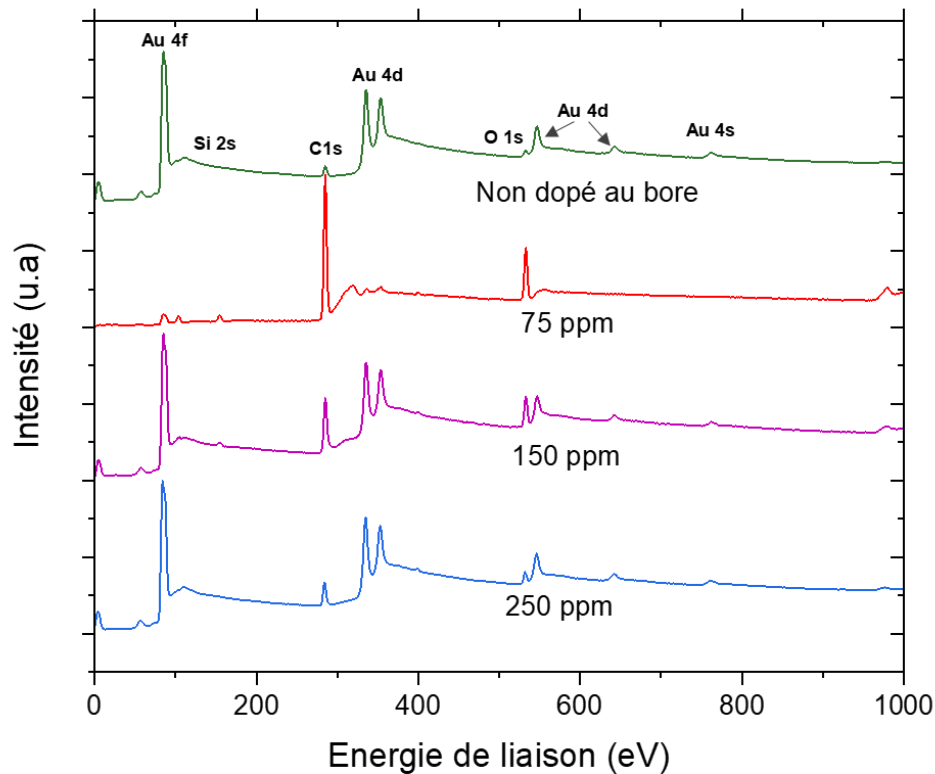


Figure III-15: Spectres globaux XPS de particules cœur-coquilles de diamant synthétisées à différentes concentrations en TMB (75, 150, 225 ppm)

La Figure III-15 présente les spectres globaux obtenus pour les différents échantillons. Pour les quatre échantillons peu importe qu'on ait du TMB ou pas dans la phase gazeuse, nous retrouvons les pics caractéristiques du substrat d'Or notamment Au4f, Au4d et Au4p. Ces pics sont plus au moins intenses selon la zone analysée. Ceci est dû au fait que les particules cœur-coquilles sont dispersées de manière hétérogène sur le substrat et par conséquent la surface d'or exposée n'est pas la même selon les analyses. Nous retrouvons aussi la composition des particules cœur-coquilles de diamant notamment le carbone, le silicium, l'oxygène qui se manifestent par les pics de type C1s, Si2s et O1s à 285, 150 et 530 eV respectivement (Sharin, Sivtseva, and Popov 2021). Pour les échantillons synthétisés à 75, 150 et 225 ppm de TMB. On retrouve une contribution supplémentaire en bore via la composante B1s à 190 eV (Figure III-16, A). Nous retrouvons aussi une contribution d'azote via la composante N1s à 399 eV (Figure III-16, A).

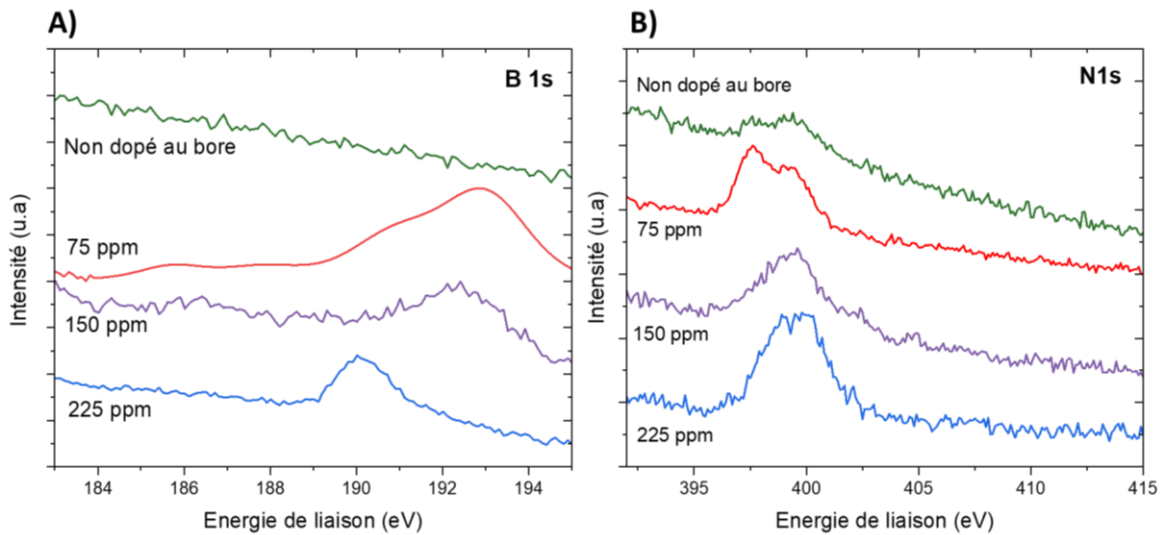


Figure III-16 : Spectre XPS A) du bore 1s B) de l'azote 1s

Cette contribution d'azote pourrait provenir soit de la présence d'un résiduel d'azote lié à l'air dans le réacteur avant/durant la croissance du fait de l'étanchéité du réacteur et du pompage, soit de l'azote contenu dans le polymère PDDAC ou le « (Poly(diallyldiméthylammonium chloride) ». En effet, lors des analyses, et sur certains échantillons notamment l'échantillon synthétisé à 150 ppm, nous avons retrouvé une contribution chlorée via la composante Cl2p à 197 eV. Ce résidu de chlore pourrait être issu du polymère (PDDAC). En effet, les échantillons analysés sont composés de particules enrobées de diamant qui a cru mais également de particules de siliceensemencées de MNDs ( $\text{SiO}_2\text{@PDDAC@MNDs}$ ) non exposées au plasma. Ainsi il y a pu avoir une proportion de ces dernières dans la zone analysée XPS.

Outre l'identification des composants élémentaires de l'échantillon, il est possible d'effectuer une analyse quantitative de chaque élément en mesurant l'aire sous les pics et en tenant compte des facteurs de Scofield de chaque niveau de cœur. En raison de l'hétérogénéité des échantillons et des dépôts, plusieurs zones ont été analysées pour chaque échantillon et une moyenne des concentrations atomiques de chaque élément chimique a été calculée. Ceci fournit une vision plus représentative de l'échantillon. Le Tableau 23 présente le pourcentage atomique (at.%) pour chaque élément chimique pour les différents échantillons avant soustraction de la contribution de l'or du substrat. Le Tableau 24 présente les différentes contributions après soustraction de la contribution Or.

- Avec la contribution de l'Or

Tableau 23 : Récapitulatif des pourcentages atomiques (at. %) des différents éléments calculés pour différentes concentrations en TMB avec la contribution de l'or N.B.

	Si2s	B1s	C1s	N1s	O1s	Cl 2p	Au4f
<b>0 ppm</b>	2±0.8	<b>0</b>	50±4	1.9±0.7	9.5±0.2	0	36±4
<b>75 ppm</b>	4.6±0.5	<b>1.4±0.3</b>	78.4±2	1.1±0.4	14±1	0	0.7±0.2
<b>150 ppm</b>	3.6±0.3	<b>1.8 ± 0.6</b>	67±1	1.9±0.6	14.3±0.2	0.3±0.1	10.6±0.4
<b>250 ppm</b>	1.3±0.5	<b>2.9 ± 0.5</b>	42±28	13±18	9±4	0	29±10

- Sans la contribution de l'Or

Tableau 24 : Récapitulatif des pourcentages atomiques des différents éléments calculés pour différentes concentrations en TMB sans la contribution de l'or : L'échantillon synthétisé avec 0 ppm TMB n'a aucune barre d'erreur car nous avons analysé une seule surface par XPS.

	Si2s	B1s	C1s	N1s	O1s	Cl2p
<b>0 ppm</b>	2	<b>0</b>	78.6	3.4	15.9	0
<b>75 ppm</b>	4.6±0.5	<b>1.5±0.5</b>	79±2	1.1±0.5	14±1	0
<b>150 ppm</b>	4.1±0.5	<b>1.8±0.8</b>	75±1	2.2±0.8	16±0.9	0.3 ± 0.08
<b>250 ppm</b>	1.9±0.5	<b>4±2</b>	73±3	5.3 ± 0.7	16±2	0

Pour le reste de la discussion, nous mettrons l'accent sur l'élément chimique de B 1s, qui est l'atome responsable du dopage de type « p ». La Figure III-17 présente le pourcentage atomique en bore en fonction de la concentration en TMB dans la phase gazeuse.

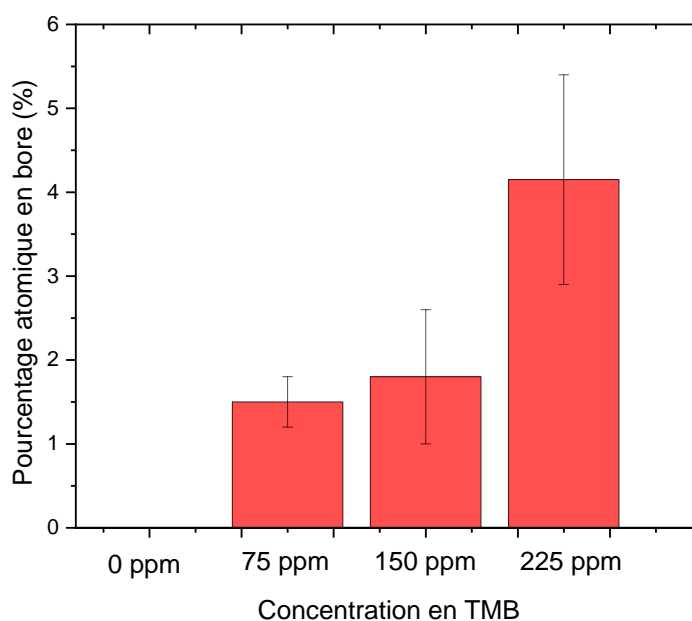


Figure III-17 : Histogramme représentatif des pourcentages atomiques en bore pour différentes concentrations en TMB

Nous constatons que plus nous augmentons la concentration de TMB en phase gazeuse, plus le pourcentage atomique de bore dans les revêtements augmente. Certes, nous observons une évolution du pourcentage atomique du bore en fonction de la concentration en TMB mais nous ne pouvons conclure que le diamant est de plus en plus dopé au bore à ce stade de l'étude. Le bore peut se lier à différents éléments chimiques tels que l'oxygène et le carbone. Ces différentes natures de liaisons modifient l'environnement chimique immédiat du bore et par conséquent les énergies de liaison des couches de cœurs (Shakhov, Abyzov, and Takai 2017). Pour cette raison, pour un pic de photo-émission d'un élément donné, le bore dans notre cas, celui-ci peut contenir différentes contributions résultants de différents états chimiques.

Afin de mettre en évidence les différents états chimiques du bore, nous avons effectué une déconvolution du pic de photoémission B1s. Ceci nous permet de calculer la proportion de chaque contribution liée à un état chimique donné du bore. La Figure III-18 montre la déconvolution du photopic B1s pour différentes concentrations en TMB.

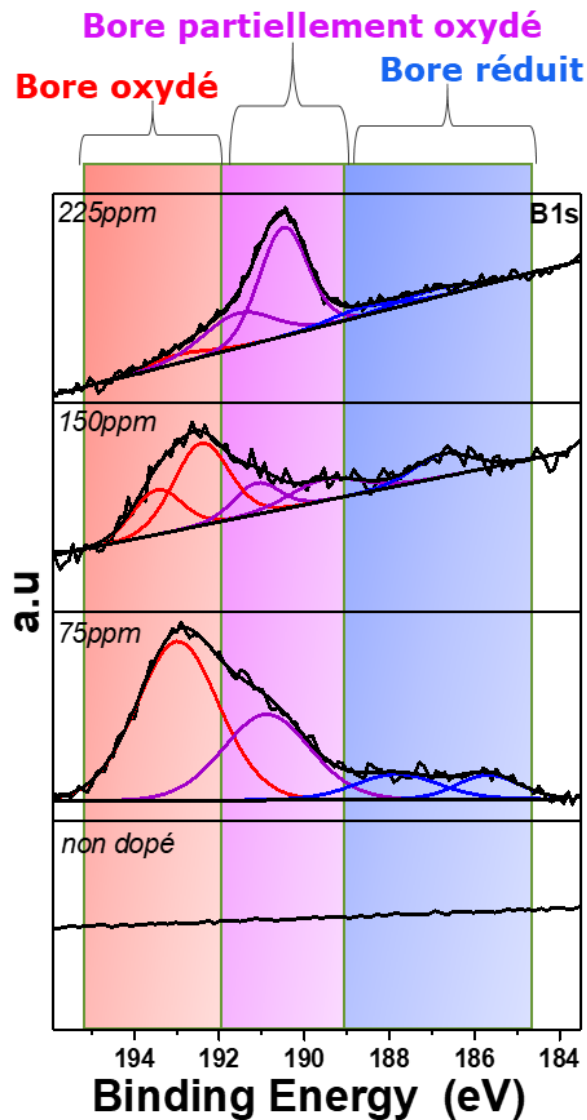


Figure III-18 : Déconvolution du pic de bore B1s pour différentes concentrations en TMB

Une comparaison entre les différents pics B1s obtenus nous a permis de les déconvoluer en plusieurs composantes à 193 eV, 191 eV, 190 eV, 188 eV, 186 eV. Selon la littérature (Shakhov, Abyzov, and Takai 2017) (Jia et al. 2010), les contributions qui se situent au-delà de 189 eV correspondent à du bore dans un état partiellement oxydé (189-192 eV) jusqu'à un état oxydé type  $B_2O_3$  pour un déplacement important ( $> 192$  eV). Les contributions se situant en deçà de 189 eV correspondent à des formes plus réduites qui correspondent à du bore sous forme de B-C. L'historique présenté sur la Figure III-19 présente les différents pourcentages atomiques des différentes contributions de B1s.



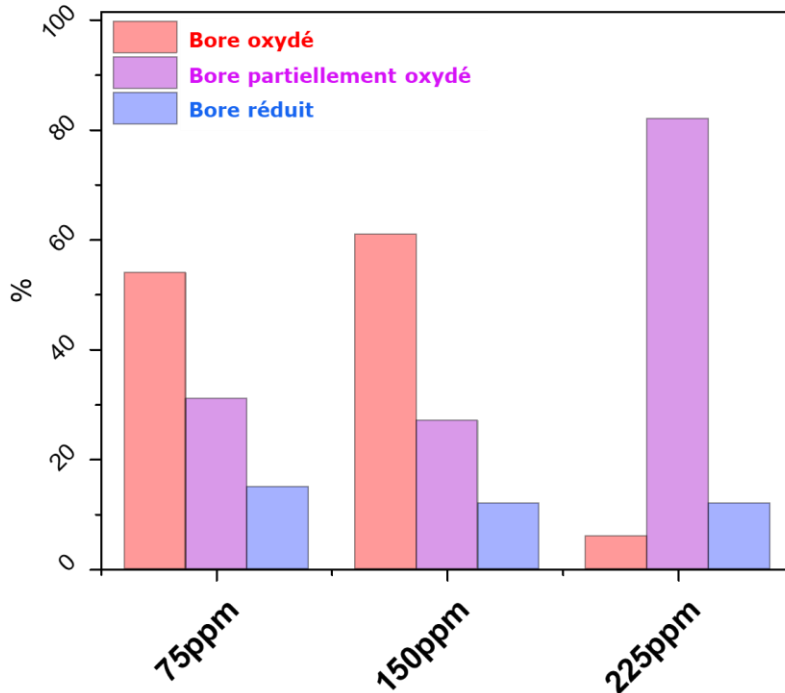


Figure III-19 : Histogramme représentatif des différentes contributions de bore obtenues après déconvolution du pic B1s du bore pour différentes concentrations en TMB

Si on compare les différentes contributions du bore, nous constatons qu'une grande proportion du bore mesuré sur les différents échantillons correspond à du bore lié à de l'oxygène, i.e. 85 %, 88% et 88 % du bore totale pour des concentrations respectives de 75, 150, 225 ppm. Concernant le bore lié à du carbone, il ne représente en moyenne 15 % 12% et 12 % pour des concentrations respectives de 75, 150, 225 ppm. Ainsi, en tenant compte des concentrations atomiques présentées dans Figure III-17, nous pouvons considérer que la concentration atomique en bore non lié à de l'oxygène est de 0.2 at.%, 0.2 at.% et 0.5 at.% pour 75 ppm, 150 ppm et 225 ppm respectivement. Si l'on considère une densité atomique du diamant de  $1.7 \times 10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$  (Sque 2005), cela correspond donc à un proportion de bore de  $3.4 \times 10^{20}$ ,  $3.4 \times 10^{20}$  et  $8.5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  pour 75 ppm, 150 ppm, 225 ppm, respectivement.

La forte proportion de bore sous forme oxydée dans nos échantillons nous a interpellé. Ceci nous a mené à poser nombreux questions sur son origine : Est-ce que du bore oxydé en insertion dans la maille diamant ou bien du bore oxydée adsorbé à la surface des particules de siliceensemencées de MNDs. Afin de répondre à ces questions. Nous avons réalisé plusieurs expériences. La première consiste à exposer des particules de silice nues (sans MNDs à la surface) à un plasma de croissance à savoir du dihydrogène, méthane et TMB. Le but de ne pas utiliser les germes de croissance est d'empêcher la croissance pour ainsi sonder la réactivité de la silice au plasma de croissance. La deuxième expérience, quant à elle, consiste à exposer des particulesensemencées de MNDs ( $\text{SiO}_2\text{@PDDAC@MNDs}$  triple couche) à un plasma composé que de dihydrogène et de TMB. La raison

pour laquelle nous n'utilisons pas de méthane dans le mélange gazeux est d'inhiber la croissance par l'absence d'espèces radicalaires ( $\text{CH}_3\cdot$ ) responsable de la croissance. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 25 .

Tableau 25 : Conditions expérimentales

	Puissance (W)	Pression (mbar)	$[\text{CH}_4]$ (%)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre du tube (mm)	$[\text{TMB}]$ (ppm)
$\text{SiO}_2$	400	15	0.4%	80	240	25	225
<b>(<math>\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{TMB}</math>)</b>							
$\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$ triple couche <b>(<math>\text{H}_2 + \text{TMB}</math>)</b>	400	15	0	80	240	25	225

Une caractérisation par XPS a été réalisée sur les deux échantillons en réalisant un dépôt sur substrat d'Or. La Figure III-20 présente les spectres globaux des pics de photoémissions obtenus pour les différents échantillons

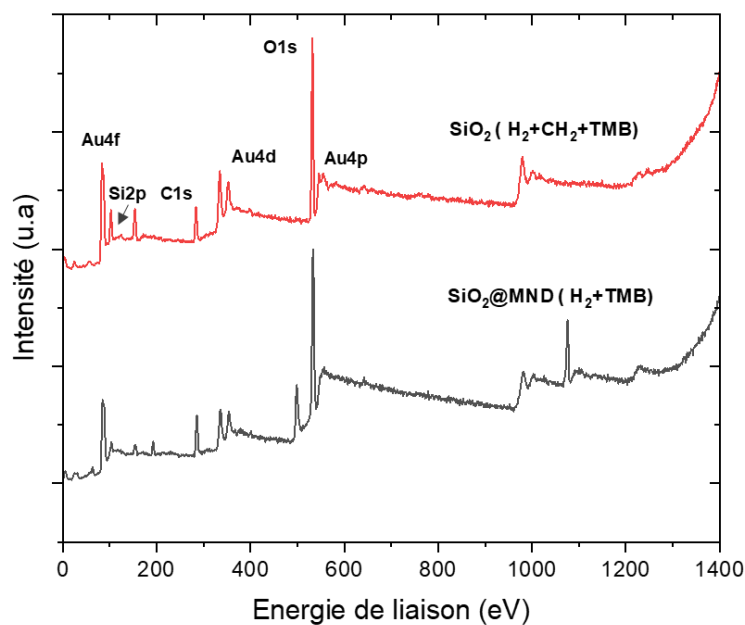


Figure III-20 : Spectres globaux de XPS des particules de  $\text{SiO}_2 (\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{TMB})$  et l'échantillon  $\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$  triple layer ( $\text{H}_2 + \text{TMB}$ )

Pour les deux échantillons, nous retrouvons les pics caractéristiques du substrat d'Or notamment Au4f, Au4d et Au4p. Pour les deux échantillons à savoir SiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+TMB), et SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs triple couche (H<sub>2</sub> +TMB), nous retrouvons des contributions liées au carbone, silicium et à l'oxygène qui se manifestent par les pics de type C1s, Si2s et O1s à 285, 150 et 530 eV respectivement (Sharin, Sivtseva, and Popov 2021). On retrouve une contribution supplémentaire en bore via la composante B1s à 190 eV. Nous retrouvons aussi une contribution d'azote via la composante N1s à 399 eV. Le Tableau 26 présente le pourcentage atomique (at %) pour chaque élément chimique pour les différents échantillons avant soustraction de la contribution de l'or du substrat.

- **Sans la contribution de l'Or**

Tableau 26 : Récapitulatif des pourcentages atomiques des différents éléments calculés pour différentes concentrations en TMB sans la contribution de l'or

	Si2s	B1s	C1s	N1s	O1s	Cl2p
SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +TMB)	7.5±0.3	20.7±0.7	25±3	0.7	44±2	0
SiO <sub>2</sub> @PDDAC@MNDs Triple couche (H <sub>2</sub> +TMB)	18±2	3.3±0.9	31±4	3.1±0.8	45±3	0.4±0.3

Nous avons effectué une déconvolution du pic de photoémission B1s afin de pouvoir identifier et calculer la proportion de chaque contribution liée à un état chimique donné du bore (Figure III-21).

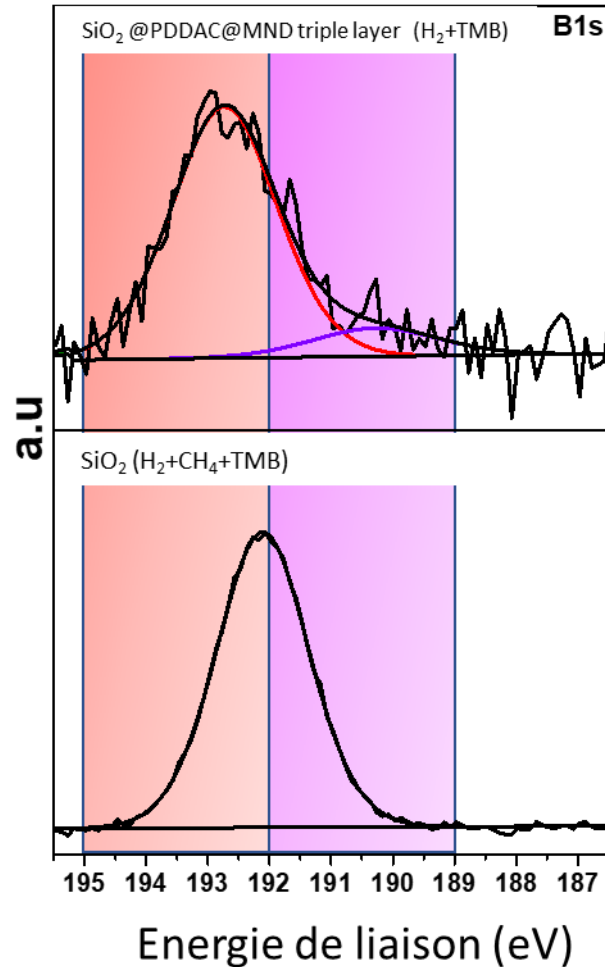


Figure III-21 : Déconvolutions du pic du B1s

Pour les échantillons «  $\text{SiO}_2$  ( $\text{H}_2+\text{CH}_4+\text{TMB}$ ) » et «  $\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$  Triple couche ( $\text{H}_2+\text{TMB}$ ) » nous obtenons une contribution B1s lié au carbone dans un état oxydé centré à 193 eV. Une contribution supplémentaire est présente pour l'échantillon «  $\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$  Triple couche ( $\text{H}_2+\text{TMB}$ ) » centré 189 eV qui correspond à du bore sous forme réduite.

Pour l'échantillon «  $\text{SiO}_2$  ( $\text{H}_2+\text{CH}_4+\text{TMB}$ ) », nous avons trouvé une concentration atomique en silicium (Si) de 7.5%. et 15 at % d'oxygène dû à la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Or nous en mesurons 44 at.% sur notre échantillon, Cet excès d'oxygène doit donc provenir de l'oxyde de bore. Comme il a été mentionné plus haut dans le chapitre, les contributions qui se situent au-delà de 192 eV correspondent à du bore dans un état un état oxydé type  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Shakhov, Abyzov, and Takai 2017) (Jia et al. 2010). Ainsi, pour 20,7 at.% de bore dans  $\text{B}_2\text{O}_3$ , on peut compter 31 at.% d'oxygène. Cette proportion correspond bien à la différence entre l'oxygène lié au silicium et la quantité totale d'oxygène mesuré sur l'échantillon, ce qui confirme que le dépôt est bien de l'oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Il y a donc une interaction forte entre la silice et le TMB durant le plasma, menant à la formation d'oxydes de bore.

Si on suit le même raisonnement pour l'échantillon « SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MNDs Triple couche (H<sub>2</sub>+TMB) », en faisant la somme des at%. (O1s) issue de SiO<sub>2</sub> et at%. (O1s) issus de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous retrouvons at% (O1s) totale de 41. Nous pouvons aussi rajouter la contribution d'oxygène issue des particules des MNDs qui de 9 %. Cette contribution a été calculée par XPS sur des particulesensemencées MNDs( SiO<sub>2</sub>@PDDAC@MND triple layer) qui n'a subi aucun traitement que je présente pas ici. En somme, nous retrouvons une concentration atomique totale de at% (O1s) de 51. Cette valeur est proche du at% (O1s) mesuré expérimentalement qui de 45±3. Cela démontre encore une fois que même sans la présence de méthane dans le mélange gazeux, le TMB interagit avec les particules de silice pour former un dépôt de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.5 INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE DES REVETEMENTS DES CŒURS-COQUILLES EN COUPE TRANSVERSALE

#### III.5.1 Préparation de la lame FIB

Dans cette partie, nous avons étudié un échantillon de particules de cœur-coquille à base de diamant synthétisées en présence de 225 ppm de TMB dans le mélange gazeux. Les conditions de croissance sont indiquées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Conditions de croissance de particules cœur-coquilles à base de diamant

Puissance (W)	Pression (mbar)	[H <sub>2</sub> ] / [CH <sub>4</sub> ] (% vol.)	Flux (sccm)	Temps (min)	Diamètre du tube (mm)	[TMB] (ppm)
400	15	0.4%	80	240	25 mm	225

Afin de caractériser la cristallinité et les éléments chimiques présents dans les cœur-coquilles de diamants dopées au bore, nous avons préparé une lame mince de ces particules en coupe transversale ou « *cross section* » par FIB. Nous avons procédé au même protocole de préparation des lames par FIB décrit dans le **Chapitre II**. La (Figure III-22, A) présente les particules localisées au microscope électronique à balayage (MEB) pour la préparation de la lame FIB. La (Figure III-22, B), quant à elle, présente la lame observée au microscope électronique à transmission (TEM).

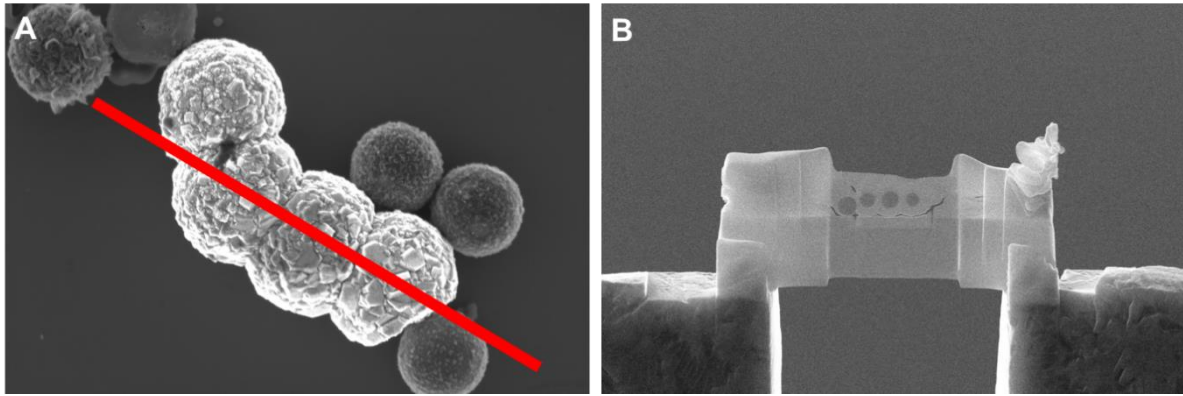


Figure III-22 : A) Cliché MEB de particules cœur-coquilles de diamant synthétisé à 225 ppm de TMB ; B) Cliché MEB de la lame extraite par FIB

### III.5.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La Figure III-23 présente une image STEM de particules cœur-coquilles de diamant en présence de 225 ppm de TMB.

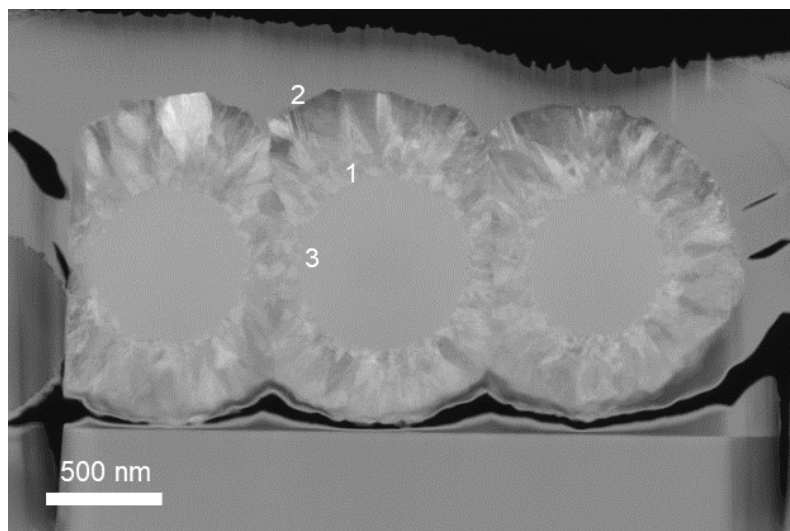


Figure III-23 : Image STEM (DF) en coupe transversale de particules cœur-coquilles de diamant en présence de 225 ppm de TMB

Pour les trois particules, on constate qu'on obtient de petits grains avec des contrastes différents. Ceci montre qu'ils ont des orientations cristallographiques différentes (Zone 1). On observe aussi que plus l'épaisseur des revêtements augmente, plus les grains commencent à croître. Tous les grains n'atteignent pas la surface, nous pouvons voir qu'il a eu une sélection de grains qui atteignent surface. Cette structure cristalline ressemble beaucoup à des revêtements issue d'une croissance collinaire comme nous avons pu le voir dans le chapitre II. Maintenant si on s'intéresse à la région entre les particules, nous constatons juste la présence de petits grains. En effet, il semble que la croissance ait cessé au moment de la fusion avec la particule adjacente (Zone 3). A droite, le cœur de silice est plus petit, cela est dû au fait que la particule est derrière les autres particules et qu'elle n'a

donc pas été entièrement découpée au centre.

### III.5.3 Analyse des éléments chimiques par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Nous avons réalisé des mesures en EDS. Pour rappel, cette technique couplée à la microscopie permet d'obtenir une analyse des éléments chimiques présents dans un échantillon. La Figure III-24 illustre la cartographie des différents éléments composant les particules cœur-coquilles synthétisées avec 225 ppm de TMB. Si nous examinons les cœurs des particules dans la lame, nous constatons la présence d'oxygène (en bleu) et de silicium (en jaune). Il s'agit bien des éléments qui constituent les particules sphériques d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Maintenant, si nous regardons autour de ces cœurs de silice, nous constatons la présence de carbone (en vert) qui est l'élément majoritaire composant les coquilles de diamant. Autour de ces particules cœur-coquilles de diamant, on remarque également la présence de platine (Pt) (en rouge) et de galium (en violet). Ces éléments proviennent principalement du processus de préparation de la lame (**Chapitre II**).

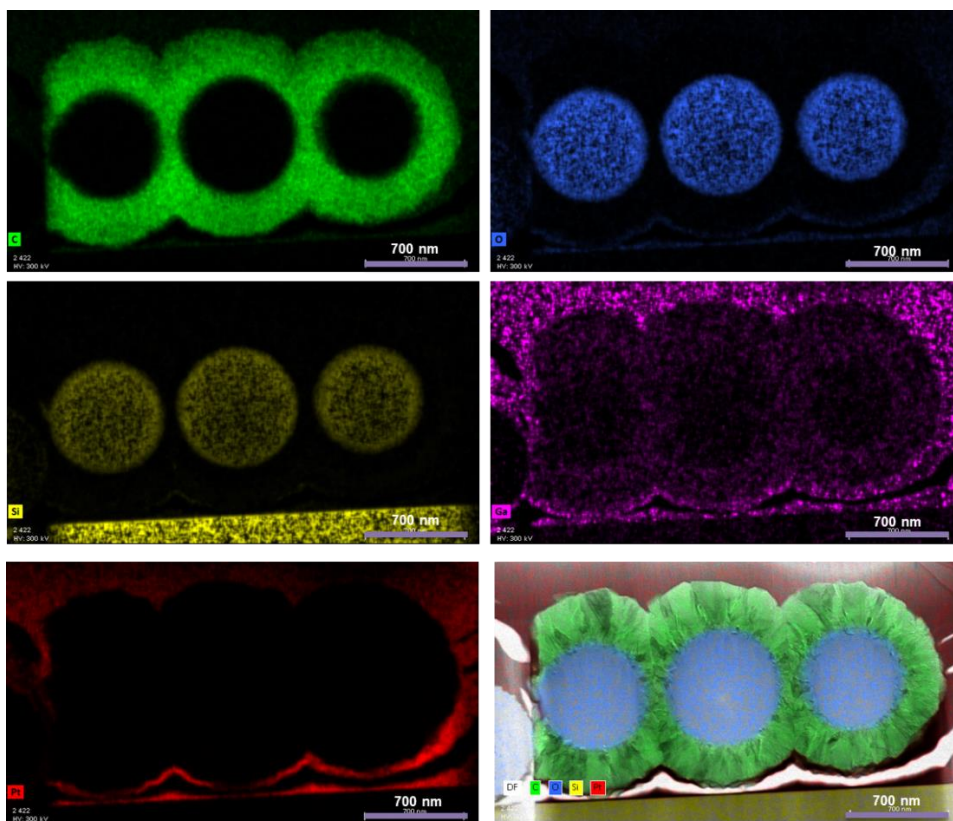


Figure III-24 : Cartes EDS des différents éléments détectés pour des particules cœur-coquilles à base de diamant synthétisées à 225 ppm de TMB dans le mélange gazeux

### III.5.4 Analyse de l'insertion du bore par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons ou « EELS » pour « Electron Energy Loss Spectroscopy » est une technique d'analyse utilisée afin d'estimer la composition élémentaire d'un échantillon mais également étudier la structure électronique d'un élément chimique à l'échelle

nanométrique (Egerton 2009). L'avantage par rapport à l'EDS est qu'il est possible aussi de sonder l'état de liaison d'un élément donné surtout pour le carbone. Nous avons opté pour cette technique afin d'estimer la concentration atomique en bore et de déterminer l'environnement local du bore dans le maille diamant (Wurzinger et al. 1997). L'objectif est de savoir si le bore est bel et bien en substitution, condition essentielle pour qu'il soit un dopant de type « p » dans le diamant.

Tout d'abord, nous avons analysé une zone de quelques angströms dans le grain du diamant (Figure III-25, A) où il y'a pas de joints de grains. Cette zone a été analysée avec un bombardement d'électrons de 200 keV. (Figure III-26, A) présente le spectre globale obtenu en EELS.

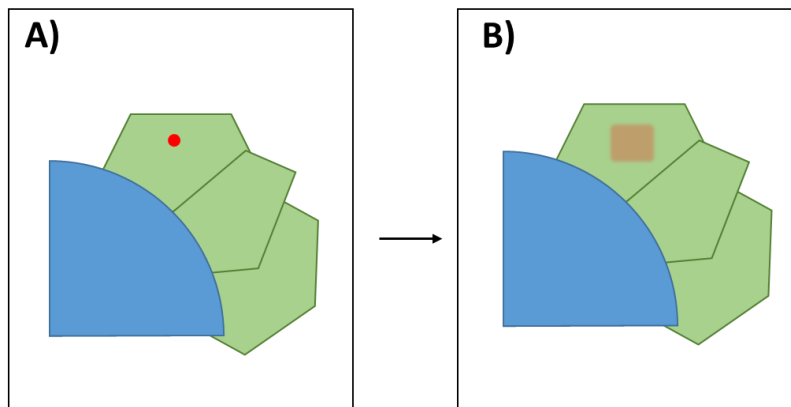


Figure III-25 : Représentation schématique du spot d'analyse en EELS

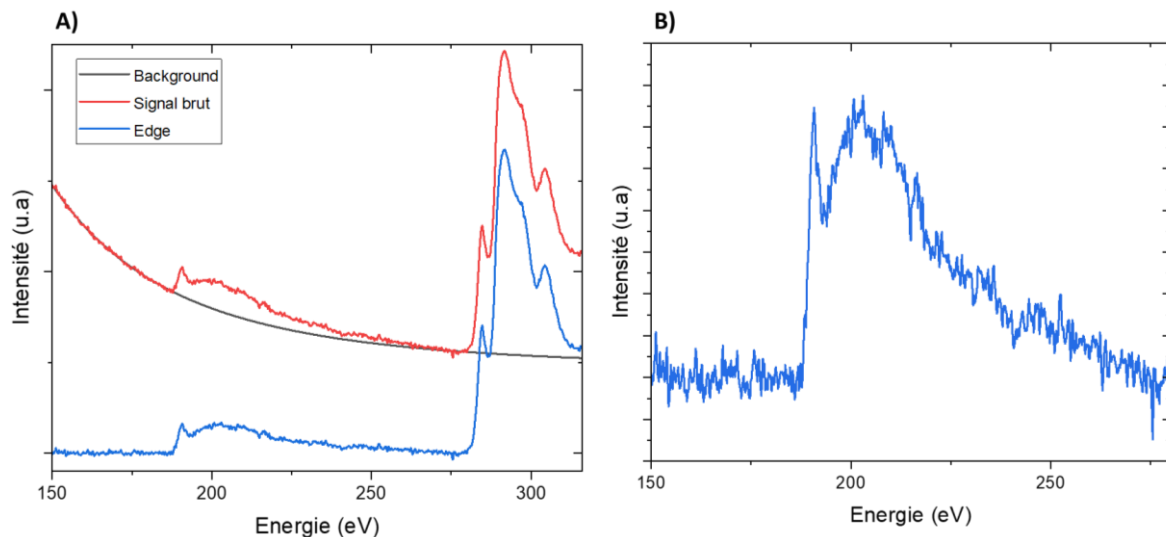


Figure III-26 : A) Spectre global EELS . Le signal rouge correspond au spectre EELS brut sans correction du fond continu. Le signal en bleu correspond au spectre EELS après correction du fond continu ; B) spectre de Bore-K edge pour les particules cœur-coquilles à base de diamant synthétisées à 225 ppm de TMB

Nous constatons la présence de deux seuils caractéristiques (Figure III-26- signal en bleu): (i) le seuil K au carbone (280 – 350 eV) (ii) seuil K du bore (160-280 eV) (Watanabe et al. 2018). Si on se concentre sur la région des pertes d'énergie de 280 à 350 eV qui correspond au seuil K du carbone.



Nous constatons la présence d'un pic «  $\sigma^*$  » qui correspond à la transition d'un électron d'une orbitale de cœur 1s vers OM anti-liante de type  $\sigma$ . Nous obtenons aussi un pic  $\pi^*$  qui correspond à la transition électronique d'un électron d'une orbitale 1s vers une orbitale moléculaire (OM) anti-liante de type  $\pi$

En ce qui concerne la région de 160-280 eV qui correspond au seuil K du bore (Figure III-26, B) nous obtenons deux contributions, une contribution de type  $\sigma^*$  (état  $sp^3$ ) qui correspond à la transition des électrons d'une orbitale 1s du bore vers (OMs) anti-liantes inoccupées soit de type B-C ou B-B (Barnard and Sternberg 2006). Une contribution de type  $\pi^*$  (état  $sp^2$ ) qui résulte de la transition des électrons de l'orbitale 1s du bore vers (OMs) anti-liantes inoccupées de type  $\pi$ . Ces contribution de type  $sp^2$  pour le carbone et le bore sur cette analyse proviennent probablement d'un *modification in-situ* de l'échantillon sous le faisceau de 200 kV (Jing Xu et al. 2018c). En effet, au cours de l'analyse, une modification progressive des états d'hybridation du carbone et du bore allant d'un état  $sp^3$  à un état  $sp^2$  a été observée. Afin de limiter ces modifications de l'échantillon sous le faisceau d'électrons, nous avons cherché à diminuer la dose d'électrons reçue par unité de surface en augmentant la taille de la zone analysée. Cela a permis de diluer la dose d'électron reçus par la zone d'analyse d'un facteur de  $10^4$  (Figure III-25, B).

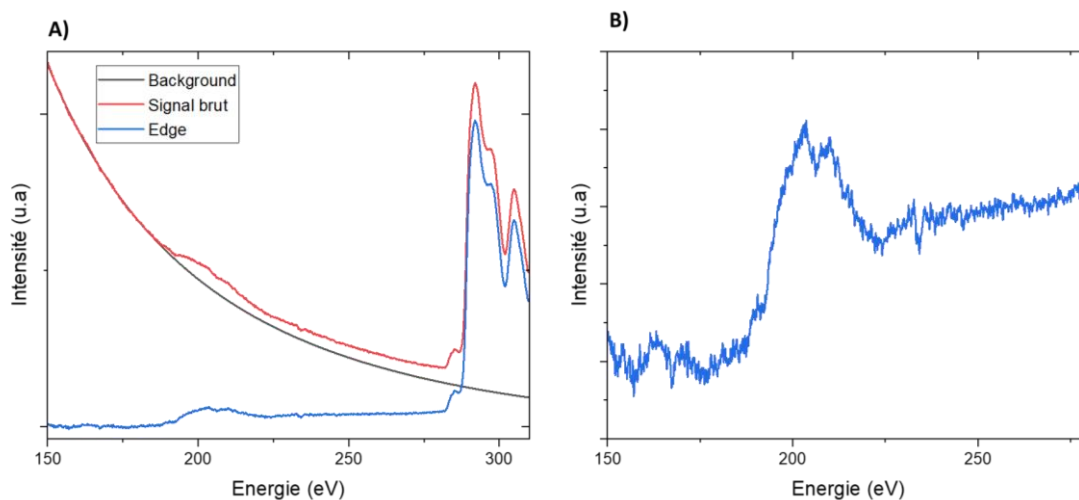


Figure III-27: A) Spectres globaux EELS pour une zone plus large, Le signal rouge correspond au spectre EELS brut sans correction du fond continu. Le signal en bleu correspond au spectre EELS après correction du fond continu, B) Spectre EELS de B-K edge : pour les particules cœur-coquilles de diamant synthétisées à 225 ppm de TMB

(La Figure III-27, A, Signal bleu) présente le spectre global obtenu en EELS avec le faisceau étalé. En réduisant la dose reçue, Nous pouvons voir que la contribution type  $\pi^*$  pour le carbone et le bore a bien diminué donc l'effet d'amorphisation a été bel et bien réduit. Grâce à l'aire sous le pic du bore, nous avons été en mesure de déterminer la concentration en bore en effectuant une quantification suivant le modèle de section efficace de Hartree-Slater. La fenêtre pour quantifier le seuil fait 25 eV de

large. Ces calculs nous ont permis de remonter à une concentration atomique en bore qui est de  $B/C = 2.9 \pm 0.4 \text{ at.}\%$ . Ceci correspond à une concentration en bore de  $2.9 \times 1.7 \times 10^{21} = 4.9 \times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ .

De plus de l'aspect quantitative de EELS, les pics ou les (K, L, M..) edge en EELS contiennent des petites fluctuations appelées des « *Energy-loss near-edge structure* » ou encore « *ELNES* ». Ces petites fluctuations peuvent nous renseigner sur l'environnement atomique tel que la coordination, sa valence à l'intérieur de la structure, outil très utile pour voir si le bore est bien en substitution dans le diamant. Différents travaux sur la croissance des diamants dopés au bore ont opté pour cette technique, dont notamment les travaux de (Turner et al. 2012) (Heyer et al. 2014) (G. Zhang et al. 2014). Par exemple, dans le cadre des travaux de (Turner et al. 2012) dans lesquels des mesures de EELS ont été réalisées sur des revêtements de diamants polycristallins synthétisés avec une concentration de 3% de méthane et 5500 ppm de B/C dans le mélange gazeux.

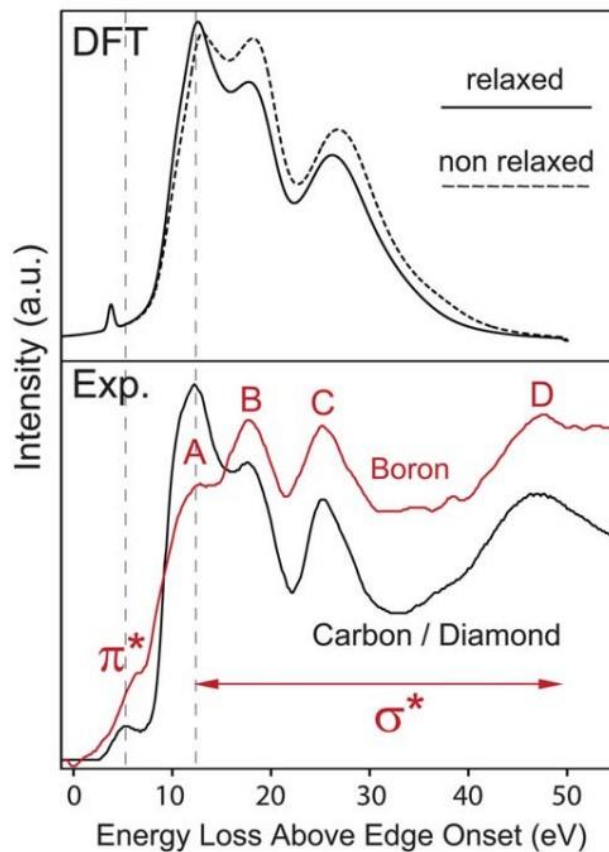


Figure III-28: Haut) Spectres ELNES de K-edge calculés par DFT lorsque le bore est en substitution dans le diamant et dans un état de relaxation et sans relaxation ; Bas) Comparaison entre le spectre ELNES du bore et du carbone (Turner et al. 2012)

La (Figure III-28, Haut) présente des simulations par DFT des spectres ELNES du bore en substitution dans le réseau diamant, les résultats ont montré l'apparition de 3 pics ( $\sigma_1^*$ ,  $\sigma_2^*$  et  $\sigma_3^*$ ) indiquant ainsi que le bore est bien dans une configuration tétraédrique. La (Figure III-28, Bas, spectre en rouge), quant à elle, présente le spectre ELNES expérimental enregistré dans lequel ils ont constaté

l'apparition de ces 3 pics caractéristiques du bore dans une position de dopant.

Afin de déterminer si le bore est bel et bien en substitution dans notre cas, nous avons comparé le spectre ELNES expérimental à celui enregistré dans le cadre des travaux de (Turner et al. 2012) (Figure III-29, A).

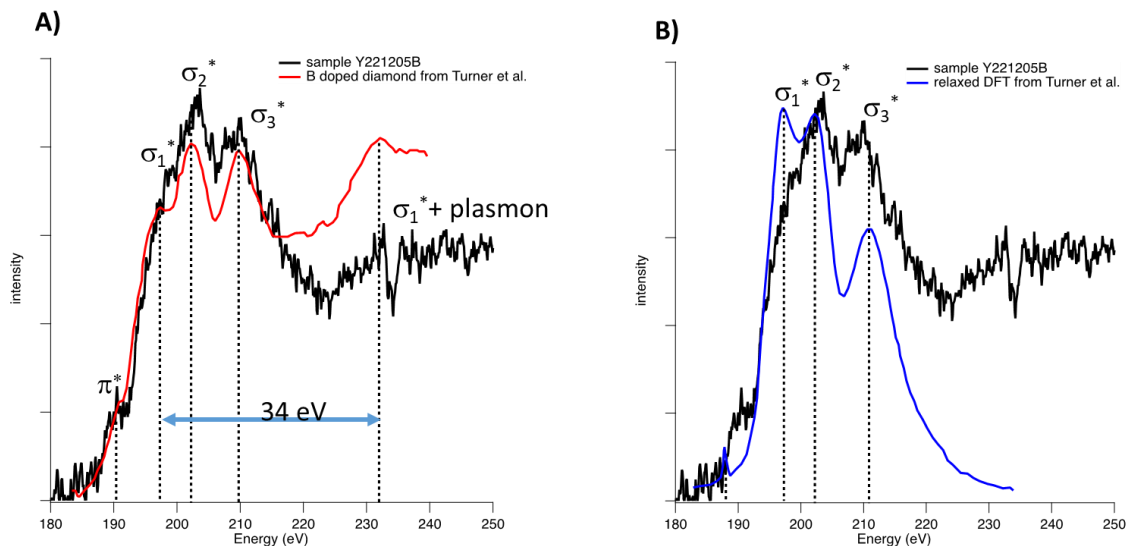


Figure III-29 : A) En noir, spectre ELNES du bore pour des particules cœur-coquilles de diamant ; En rouge, spectre ELNES du bore expérimental de diamant issu des travaux de (Turner et al. 2012) ; B) En noir, spectre ELNES du bore pour des particules cœur-coquilles de diamant ; en bleu, Spectre ELNES théorique dans le cas d'un bore en substitution dans la maille diamant

On constate que les deux courbes présentent des structures ELNES situées à des valeurs de perte d'énergie similaires. En effet, Nous obtenons bien 3 pics ( $\sigma_1^*$ ,  $\sigma_2^*$  et  $\sigma_3^*$ ) qui montrent que le bore est dans une configuration tétraédrique. La seule différence réside dans le fait que le pic plasmon située à 34 eV du seuil du carbone est moins intense. Cela témoigne de la finesse de la lame FIB. En effet, l'intensité de pic plasmon est directement liée à l'épaisseur et à la possibilité que l'électron perde 2 fois d'énergie. Maintenant, si nous comparons notre spectre ELNES avec le spectre ELNES simulé en DFT (Figure III-29, A). Nous constatons qu'on a bien une similitude entre ces deux spectres de fait que nous obtenons bien 3 pics. Nous pouvons voir aussi que nous avons une contribution  $\pi^*$  dans le spectre du bore-k edge, cela pourrait être liée soit à du bore dans une configuration planaire dans un défaut structural au sein du revêtement soit à du bore dans des sites tétraédriques fortement déformés.

### III.6 CONCLUSION

Pour en conclure, nous avons constaté que l'ajout de TMB ne dégrade pas la morphologie des revêtements de diamants jusqu'à une concentration de 225 ppm de TMB. À partir de 325 ppm, la morphologie facettée des revêtements est perdue pour donner lieu à des revêtements de type « nano-flakes ». En ce qui concerne les mesures en RAMAN, nous avons constaté un déplacement du pic du

diamant du 1<sup>er</sup> ordre vers le faible nombre d'onde avec l'augmentation de la concentration de TMB dans la phase gazeuse. Un élargissement et une diminution de l'intensité relative du pic du diamant du 1<sup>er</sup> ordre a été observée. De plus, à 225 ppm de TMB, une asymétrie du pic du diamant a été constatée. Ces observations témoignent qu'il y a bien une insertion du bore dans les revêtements à base de diamant (grains et/ou joints de grains). Les mesures en XPS, nous ont permis de d'estimer la quantité du bore réduite dans les revêtements de diamants à différentes concentrations ainsi nous avons mesuré une concentration en bore est de 0.2 at.%, 0.2 at.% et 0.5 at.% pour 75 ppm, 150 ppm et 225 ppm, respectivement. Cela correspond donc à un proportion de bore de  $3.4 \times 10^{21}$ ,  $3.4 \times 10^{21}$  et  $8.5 \times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> pour 75 ppm, 150 ppm, 225 ppm, respectivement. Les mesures en EELS, nous ont permis de calculer la concentration en (B/ C) et ainsi remonter à une concentration atomique en bore qui est de  $(B/C) = 2.9 \pm 0.4$  at.% pour l'échantillon synthétisé à 225 ppm de TMB. Ceci correspond à une concentration en bore de l'ordre de  $4.9 \cdot 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>. Quant aux spectres ELNES, ils nous permis de confirmer que le bore est bien en substitution dans le réseau diamant. La différence de dopage mesurée par XPS et EELS peuvent résulter de différentes facteurs. En ce qui concerne l'XPS, l'avantage de cette technique est que nous pouvons mesurer une concentration moyenne en bore sur l'ensemble des revêtements, En revanche, nous savons d'ores et déjà que nos échantillons sont assez hétérogènes en terme de nombres de particules revêtues et d'épaisseurs, cela peut être désavantageux dans notre cas. En ce qui concene l'EELS, c'est une technique de pointe qui analyse un gain unique d'une seule particule dans un ensemble d'un échantillon. Cependant, nous avons analysé un seul grain sur l'ensemble de l'échantillon or nous nous savons que les revêtements présentent une structure polycristalline, donc il peut avoir une hétérogénéité aux niveau des dopages selon la facette. Enfin, le spectre ELNES nous a permis de confirmer que le bore est bien en substitution dans le réseau diamant.



## CHAPITRE IV. TRI ET OPTIMISATION DU PROCÉDE DE CROISSANCE

---

### IV.1 INTRODUCTION

Comme mentionné précédemment, nous avons dans ce travail de thèse dissocié l'aspect « optimisation de la qualité du revêtement » (incluant le dopage au bore) de l'aspect « homogénéisation du procédé ». Ainsi, comme cela a été vu dans les chapitres précédents, une grande partie des particules ne présentent pas d'enrobage de diamants à la suite de la croissance. Ceci est principalement dû à la configuration du réacteur. En effet au cours de la croissance MPCVD, toutes les particules de silice ne sont pas exposées au plasma. Cette hétérogénéité au sein du même échantillon pourrait être contraignante pour des applications notamment en électrochimie pour des particules synthétisées en présence de TMB. C'est pourquoi, dans cette thèse, un travail a été mené afin d'augmenter la proportion de particules revêtues de diamants intrinsèques ou de diamants dopés au bore à la suite d'une synthèse. Pour cela, nous avons opté pour plusieurs stratégies. Ces stratégies peuvent être regroupées en deux approches :

#### ❖ Approche « tri des particules post croissance »

Cette première approche s'est appliquée à isoler et récupérer les particules cœur-coquilles de diamant «  $\text{SiO}_2@\text{C}^*$  » parmi toutes les particules récoltées à l'issue de la croissance. La première stratégie a consisté à trier les particules enrobées «  $\text{SiO}_2@\text{C}^*$  » des particules seulementensemencées de MNDs ( $\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$ ) par filtration sous vide, pour cela différents filtres ont été utilisés, notamment des filtres en verre de  $1\ \mu\text{m}$  et des filtres membranaires à base de PTFE avec une taille de pores de  $1\ \mu\text{m}$ . La deuxième stratégie a consisté, quant à elle, à appliquer un traitement de gravure oxydant à toutes les particules enrobées de diamant ( $\text{SiO}_2@\text{C}^*$ ) et ensemencées de MNDs ( $\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$ ), en espérant graver plus rapidement les germes de croissance que les revêtements épais, pour pouvoir ensuite isoler les coquilles de diamant après dissolution de la silice.

#### ❖ Approche optimisation du procédé

L'objectif de cette approche n'est pas d'isoler et de récupérer les particules ( $\text{SiO}_2@\text{C}^*$ ), mais d'accroître le rendement de croissance afin qu'il ait le plus possible de particules revêtues de diamant ( $\text{SiO}_2@\text{C}^*$ ) à l'issue de la croissance. La première stratégie a consisté à jouer sur la géométrie du tube en quartz afin de mieux répartir la poudre exposée au plasma. Une seconde stratégie a consisté à

mélanger la poudre pendant la croissance par différentes techniques qui seront présentées ici. Le but étant d'augmenter statistiquement le nombre de particules ( $\text{SiO}_2\text{@PDDAC@MNDs}$ ) exposées au plasma.

#### IV.1.1 Travaux antérieurs

Durant son travail de thèse, Amélie Venerosy a été en mesure de séparer les particules  $\text{SiO}_2\text{@C}^*$  enrobées de diamants et les particules seulementensemencées de nanodiamants ( $\text{SiO}_2\text{@DNDs}$ ) en jouant sur l'hydrophobicité. Le procédé de séparation consistait à introduire la poudre en sortie de croissance dans l'eau milli-Q et à effectuer une sonification très courte. Une fois en contact avec l'eau, les particules enrobées ( $\text{SiO}_2\text{@C}^*$ ) flottaient à la surface de l'eau en raison de leur hydrophobicité comme l'illustre la Figure IV-1.

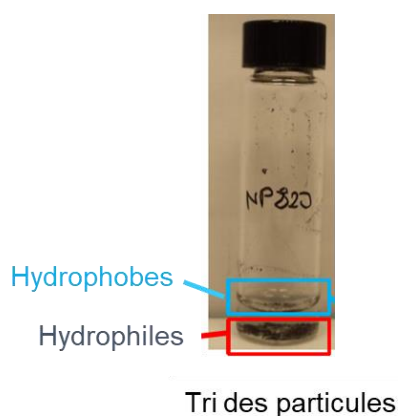


Figure IV-1 : Photographie d'un pilulier contenant un mélange d'eau milli-Q et une poudre de particules cœur-coquilles de diamants intrinsèques (Thèse Amélie Venerosy)

Ce comportement hydrophobe résulte des terminaisons hydrogénées des revêtements, étant donné que la majeure partie du mélange gazeux est à base d'hydrogène. Dans le cadre de ce travail, je n'ai malheureusement pas pu utiliser la même approche. En effet, à l'issue de mes croissances, je n'ai jamais pu observer cette séparation avec une phase qui flotte et une phase qui sédimente. Toutes mes particules sédimentaient une fois au contact de l'eau, malgré de nombreux essais et des tentatives d'optimisation. Ainsi, j'ai essayé d'effectuer une « post-hydrogénation » des particules en réalisant un plasma d'hydrogène à la suite de la croissance pour favoriser au maximum l'hydrophobicité des revêtements de diamant, sans succès sur la séparation des particules. J'ai également essayé des mélanges de solvants (eau/hexane) afin d'extraire les particules les plus hydrophobes dans la phase organique. Si certaines particules semblaient migrer dans la phase organique apolaire ou à l'interface des deux phases, la séparation restait extrêmement faible. J'ai également essayé de modifier la viscosité du liquide afin de « freiner » la chute des particules hydrophobes. J'ai ainsi fait des mélanges eau/éthylène glycol à différentes proportions au-dessus desquels j'ai déposé mes particules, sans

succès non plus ici.

Cette différence de comportement entre les particules réalisées durant la thèse d'Amélie Venerosy et mes travaux de thèse pourrait être due à la différence dans la microstructure des revêtements de diamant. En effet, les particules cœur-coquilles à base de diamant synthétisées dans le cadre de la thèse d'Amélie Venerosy présentaient une structure ultra nanocristalline avec des tailles de grains allant de 2-10 nm, avec donc une densité de joints de grain extrêmement importante. Or, dès le début de ce travail de thèse, les matériaux synthétisés ont présenté des revêtements polycristallins (PCD) avec une taille de grains plus élevée (**Chapitre II**). Il en résulte ainsi une quantité plus faible de carbone  $sp^2$ . Les travaux de (Pinzari et al. 2001) ont montré que la mouillabilité des revêtements, outre que la chimie de surface, dépend également des impuretés et la quantité du carbone  $sp^2$ . En effet, ils ont constaté qu'au fur et à mesure que le carbone  $sp^2$  augmente, l'hydrophobie du matériau augmente. Cette différence de comportement dans l'eau pourrait donc être liée à la différence de la microstructure des revêtements. De plus, dans le cadre de nos revêtements, nous avons noté une plus forte tendance de nos particules à rester « collées » malgré la courte sonification. On peut supposer qu'un revêtement UNCD favorise plus facilement le clivage de deux particules qui ont cru côte à côte par rapport à un revêtement PCD. Ainsi, dans notre cas, nous conservons des « agrégats » de particules, qui malgré une surface hydrophobe, sédimentent du fait de leur poids. Enfin, une dernière hypothèse pourrait provenir d'une densité légèrement différente entre les revêtements UNCD et PCD. Quoi qu'il en soit, il a donc fallu trouver d'autres approches. C'est pourquoi, nous avons mené différentes stratégies afin de trouver l'approche la plus adaptée et efficace à notre système.

## IV.2 PREMIERE APPROCHE : TRI DES PARTICULES

### IV.2.1 Séparation par filtration

Cette stratégie consiste à séparer les particules enrobées «  $SiO_2@C^*$  » des particules seulement ensemencées de MNDs ( $SiO_2@PDDAC@MNDs$ ) par filtration sous vide (Figure IV-2). L'objectif est de collecter les particules dans le filtre «  $SiO_2@C^*$  » de faite qu'ils présentent un diamètre bien plus large ( $>1 \mu m$ ) que les particules de silices seulement avec les MNDs ( $\approx 1 \mu m$ ). Pour ce faire, différents filtres ont été testés, notamment des filtres en fibres de verre avec une taille de pore de  $1 \mu m$  et un filtre membranaire PTFE avec une taille de pores de  $1 \mu m$ .



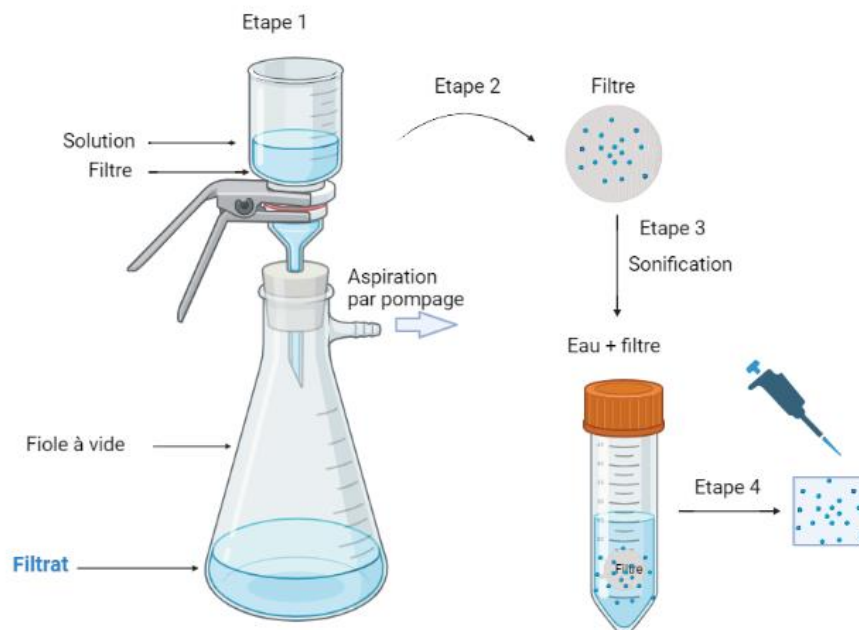


Figure IV-2: Schéma explicatif du procédé de filtration à vide

Le système de filtration sous vide consiste en la séparation des particules solides dans un liquide. Il est constitué en une fiole à vide, un entonnoir Büchner contenant le filtre, le tout relié à un système de pompage. Le liquide recueilli après filtration constitue le filtrat (Figure IV-2, Etape 1). L'analyse MEB des particules retenues étant difficile à mettre en œuvre directement sur le filtre (phénomènes de charge), nous avons essayé de récupérer ces particules après chaque filtration. Nous avons ainsi procédé à une sonification des filtres pendant 10 min dans 2 ml d'eau milli-Q (Figure IV-2, Etape 2 et 3). L'objectif étant de libérer les éventuelles particules présentes dans les filtres pour ensuite analyser la solution sonifiée au MEB (via un dépôt sur un morceau de silicium) (Figure IV-2, Etape 4). On parlera de l'analyse du filtre pour faciliter la lecture.

Afin de vérifier la faisabilité du procédé et de sélectionner le filtre idéal pour la suite, dans un premier lieu, nous avons étudié la filtration des particules de silice de différentes dimensions, notamment les particules de silice de 1  $\mu\text{m}$  et 500 nm. En second lieu, des particules de silice de 1  $\mu\text{m}$  ont étéensemencées de MNDs.

#### IV.2.1.1 Particules de silice

Tout d'abord, Nous avons commencé par filtrer une dispersion de silice de 1  $\mu\text{m}$  et d'une concentration de 1 mg/ml. Cette filtration a été réalisée en utilisant les deux types de filtres à savoir le filtre à base de fibre de verre (1 $\mu\text{m}$ ) et le filtre membranaire de PTFE de 1  $\mu\text{m}$ . La Figure IV-3 présente les clichés MEB des filtrats et les filtres obtenues. Il est à noter que dans cette partie, si un seul cliché MEB est présenté pour chaque situation, il est évidemment représentatif de nombreux clichés réalisés

sur les échantillons.

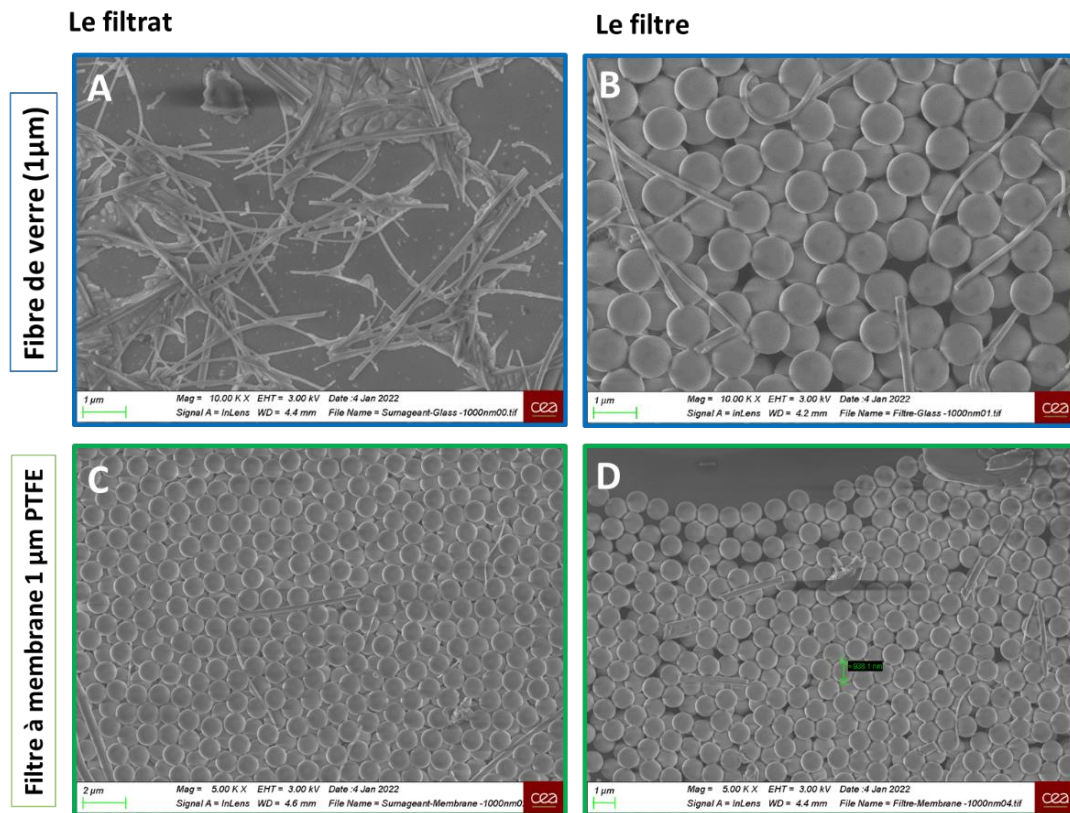


Figure IV-3 : Clichés MEB des filtrats (A et C) les filtres (B et D) ; A partir d'un filtre à base de fibres de verre ( A et C), A partir d'un filtre membranaire 1 µm PTFE ( C et D) « Pour des particules de silice 1 µm »

Pour la filtration effectuée à l'aide d'un filtre en fibre de verre, nous pouvons constater qu'il n'y a aucune particule de silice dans le filtrat (Figure IV-3, A). En effet, nous observons seulement les fibres de verre qui proviennent probablement de sa décomposition lors de la filtration. Toutefois, dans le filtre, on retrouve bien les particules de silice nues mais aussi quelques débris de fibres de verre (Figure IV-3, B).

Dans le cas d'une filtration réalisée avec un filtre à base de PTFE, on retrouve des particules de silice dans le filtre et le filtrat (Figure IV-3, C et D). Ces premières observations nous ont permis de constater que les filtres à base de fibre de verres retiennent toutes les particules de silice contrairement au filtre en PTFE. Afin de vérifier que ce n'est pas seulement un effet de taille des particules de silice, nous avons effectué la même expérience, mais à l'aide de particules de silice de 500 nm. La Figure IV-5 présente les clichés MEB des filtrats et des filtres obtenus.

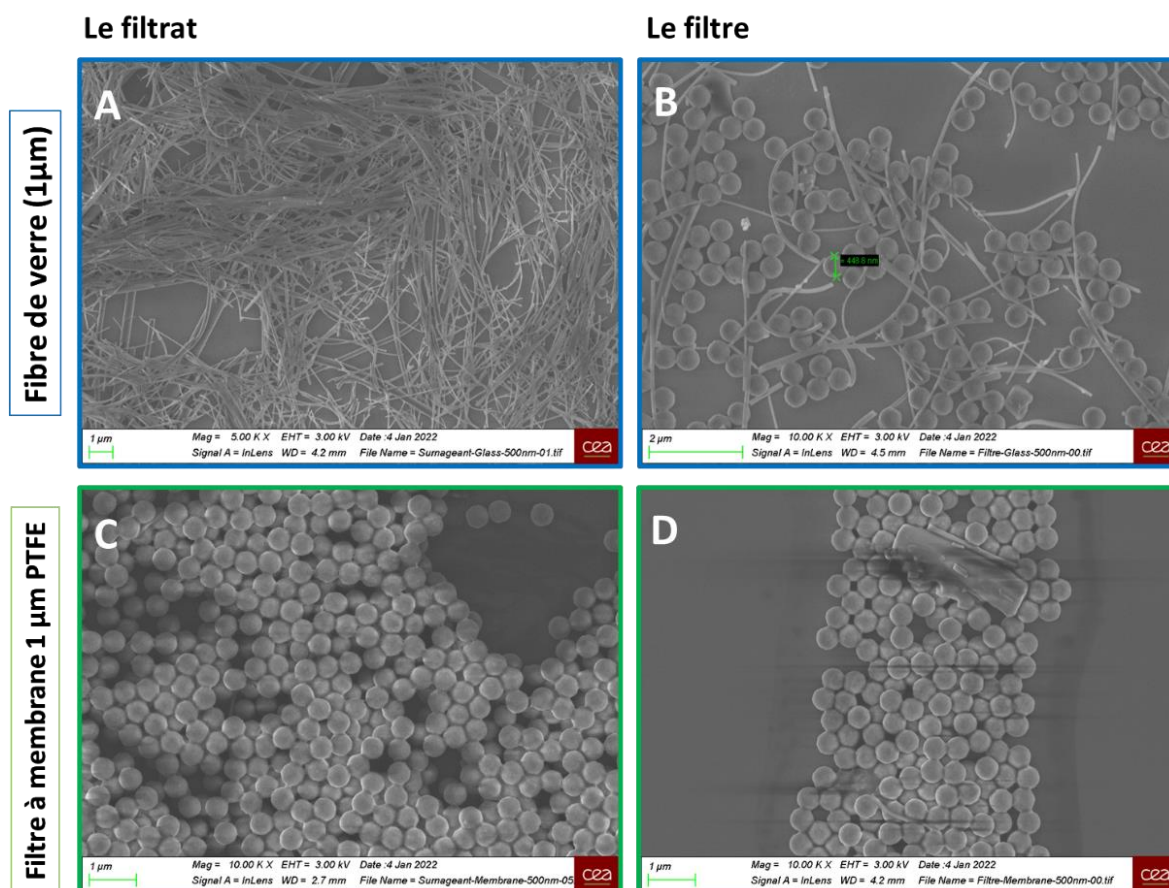


Figure IV-4 : Clichés MEB des filtrats (A et C), des filtres (B et C) ; A partir de filtre à base de fibres de verre (A et C), A partir d'un filtre membranaire 1 µm PTFE (C et D) « Pour des particules de silice 500 nm »

Tout comme les filtrations réalisées avec les dispersions de silice de 1 µm, pour la filtration effectuée à l'aide d'un filtre en fibre de verre, nous ne trouvons aucune particule de silice dans le filtrat. En ce qui concerne la filtration avec un filtre de PTFE, on retrouve des particules de silice dans le filtre et le filtrat. Ces observations indiquent que les filtres en fibre de verre retiennent toutes les particules de silice, quels que soient leurs diamètres. Il semble qu'il y ait un phénomène d'adsorption des particules de silice sur les fibres de verre. Par contre, avec les filtres en PTFE, les particules de silice peuvent bien passer à travers le filtre, pour un diamètre  $\leq 1 \mu\text{m}$ .

#### IV.2.1.2 Filtration des particules de siliceensemencées de MNDs

Après avoir testé la filtration de dispersions à base de silice de différentes tailles, nous avons filtré cette fois les particules de silice de 1 µmensemencées de MNDs. L'objectif est de savoir si les particules mêmesensemencées pourront bien passer à travers le filtre et se retrouver dans le filtrat (les particules enrobées devant être retenues dans le filtre par effet de taille). La Figure IV-5 montre les clichés MEB du filtrat et du filtre pour les deux types de filtres à savoir les fibres de verre et le filtre membranaires de PTFE de 1 µm pour des particules de siliceensemencées ( $\text{SiO}_2\text{@PDDAC@MNDs}$ ).

Nous avons réitéré ici les tests avec les filtres en fibre de verre considérant que la chimie de surface des particulesensemencées (recouvertes de PDDAC et de nanodiamants) n'est plus la même que celle des particules nues (et donc que le phénomène d'adsorption vu précédemment pouvait ne pas se reproduire).

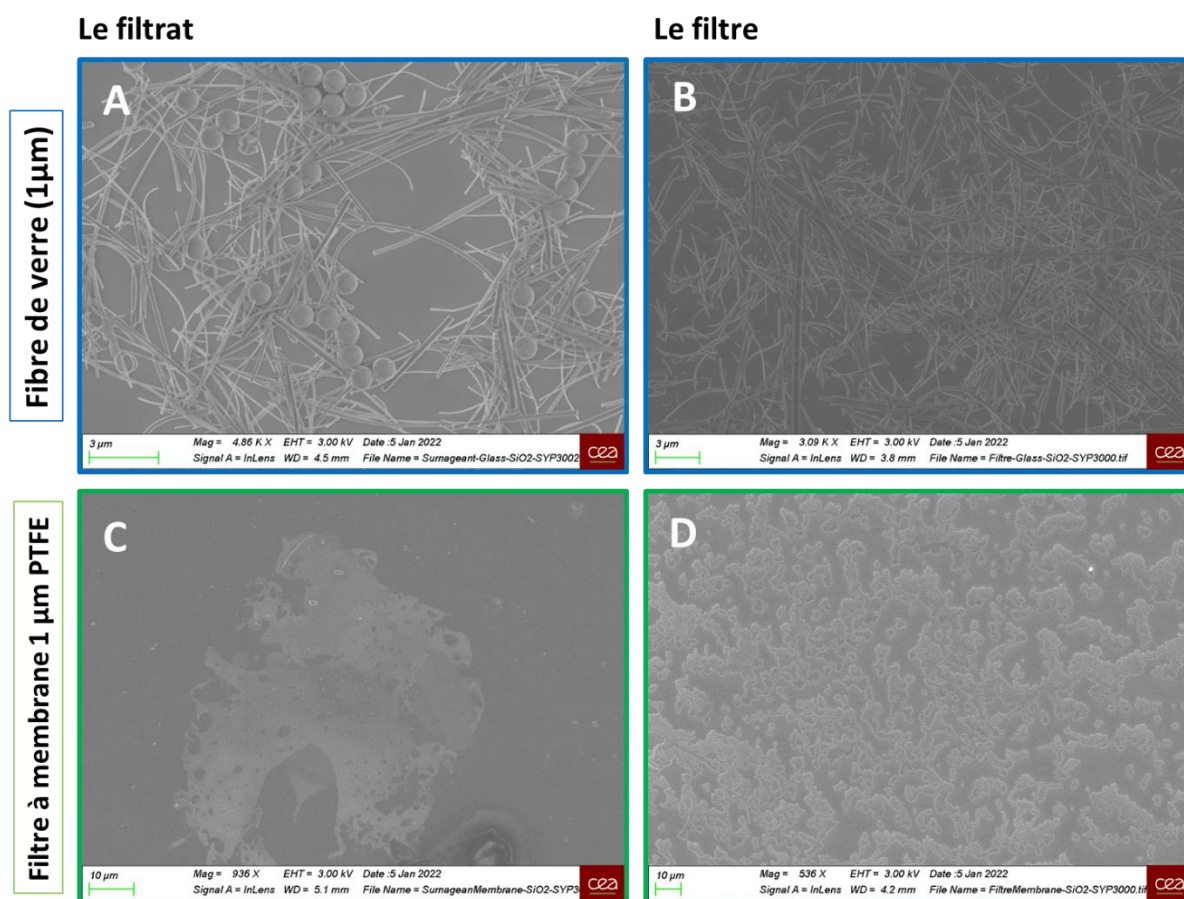


Figure IV-5 : Clichés MEB des filtrats (A et C), des filtres (B et C) ; A partir de filtre à base de fibres de verre (A et C), A partir d'un filtre membranaire 1 µm PTFE (C et D) « Pour des particules de silice 1 µmensemencées de MNDs »

On constate que quelle que soit la nature des filtres, on ne retrouve pas les particulesensemencées que ce soit dans le filtrat ou dans la solution dans laquelle a été sonifiée le filtre. Les particules de siliceensemencées de MNDs semblent donc être retenues par le filtre, même avec celui en PTFE, et il est impossible de les désorber (alors qu'il était possible de désorber les particules de silice nue).

Les particulesensemencées présentent une surépaisseur d'environ 23 nm par rapport aux particules nues (couche de PDDAC « 4 nm » + monocouche de MNDs « 19 nm ») (**Chapitre II**). Il est peu probable que cette surépaisseur d'environ 2% soit à elle seule à l'origine de la rétention des particulesensemencées sur les filtres. On peut supposer que l'enrobage des particules avec le PDDAC et les MNDs induisent une interaction forte avec les fibres des fibres (PTFE ou verre), que l'on n'arrive pas à casser lors de la sonification dans un bain d'eau.

Ainsi, cette approche de tri des particules après croissance visant à séparer physiquement par un effet de taille les cœur-coquilles diamant s'est retrouvée empêchée du fait des interactions fortes entre les particules ensemencées et les différents filtres. Même si je ne les ai pas montrés ici, d'autres tests ont été réalisés en utilisant d'autres tailles de filtre, en utilisant des particules de diamant de large diamètre pour mimer les cœur-coquilles, voir en essayant malgré tout de filtrer des poudres issues de croissance. Dans tous les cas, il est apparu que les efforts mis dans cette approche n'étaient pas fructueux et qu'il fallait réorienter notre stratégie.

#### IV.2.2 Filtration des coquilles de diamant après dissolution des cœurs de silice

Afin de s'affranchir des particules ensemencées qui viennent s'adsorber sur les filtres, nous avons essayé de les dissoudre en amont de la filtration. Ainsi au lieu de filtrer les particules ensemencées, nous espérons filtrer les coquilles de diamant après dissolution du cœur de silice. En effet, le cœur de silice peut être dissout par différent traitement notamment par des traitements dans l'acide fluorhydrique (Lewin 1961) ou bien une solution basique (Fertani-Gmati and Jemal 2011). Dans notre cas, nous avons procédé à une dissolution en utilisant un mélange d'une solution basique à base d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1.2M et d'hydroxyde de potassium (KOH) à 8.9 M (John et al. 2006; J. K. Lee et al. 2007). La solution basique contenant le mélange de particules enrobées de diamant ( $\text{SiO}_2@\text{C}^*$ ) et de particules ensemencées de MNDs ( $\text{SiO}_2@\text{PDDAC}@\text{MNDs}$ ) a été portée à ébullition à 90°C pendant 4H. La solution a été ensuite lavée plusieurs fois avec une solution de HCl à 0.1 M jusqu'à l'obtention d'un pH de 5-6. Une goutte de cette solution a été déposée sur un wafer de silicium puis séchée à l'étuve et analysée au microscopie électronique à balayage. La Figure IV-6 montre les clichés MEB résultants.

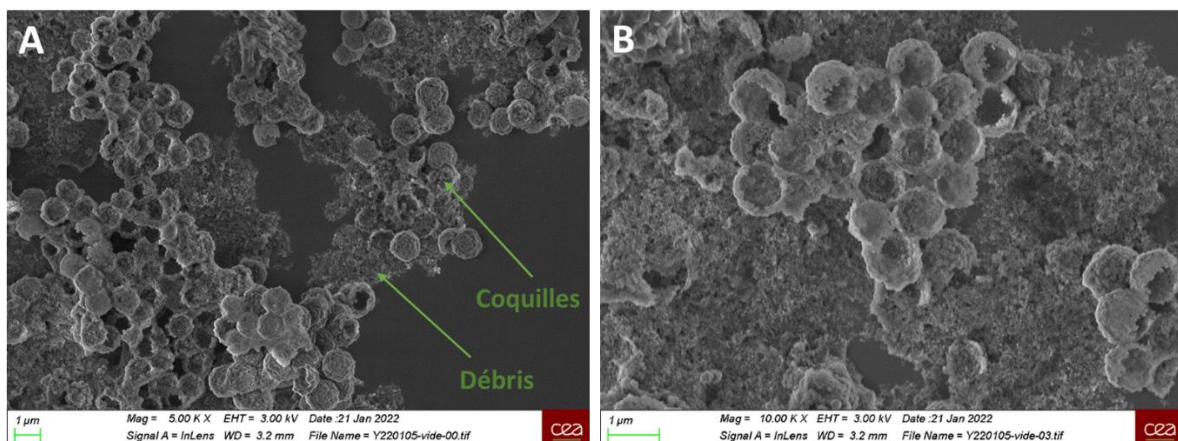


Figure IV-6 : Clichés MEB de coquilles de diamant après dissolution des cœurs de silice à différents grossissements

Nous notons la présence de coquilles de diamant pleines ou cassées mais de nombreux particules MNDs issues des particules de silices ensemencées. Nous avons par la suite procédé à une analyse par EDS. La Figure IV-7 présente la carte EDS associée. On constate la présence de carbone issue des coquilles de diamant, de l'oxygène et du silicium issue des cœurs de silice. L'absence de potassium et de sodium témoigne que les échantillons ont été bien lavés.

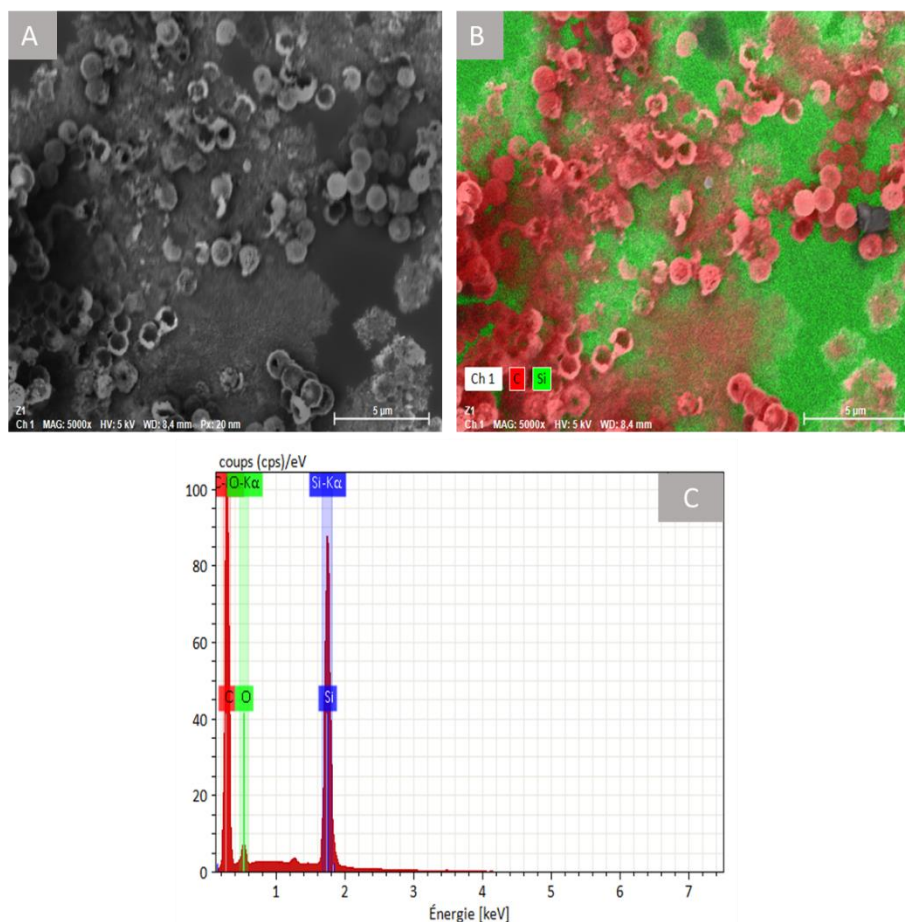


Figure IV-7 : A) Cliché MEB de coquilles de diamant ; B) Carte EDS associée représentant les éléments présents dans l'échantillon après dissolution de la silice ; C) Spectre EDS de tous les éléments présents dans l'échantillon

Etant maintenant débarrassés des particules de silice ensemencées, nous avons procédé à la filtration de ce mélange sur un filtre en PTFE (rétention 1  $\mu\text{m}$ ) en espérant retrouver les MNDs dans le filtrat et les coquilles entières ou brisées dans le filtre. La Figure IV-8 montre des clichés MEB du filtre et du filtrat.

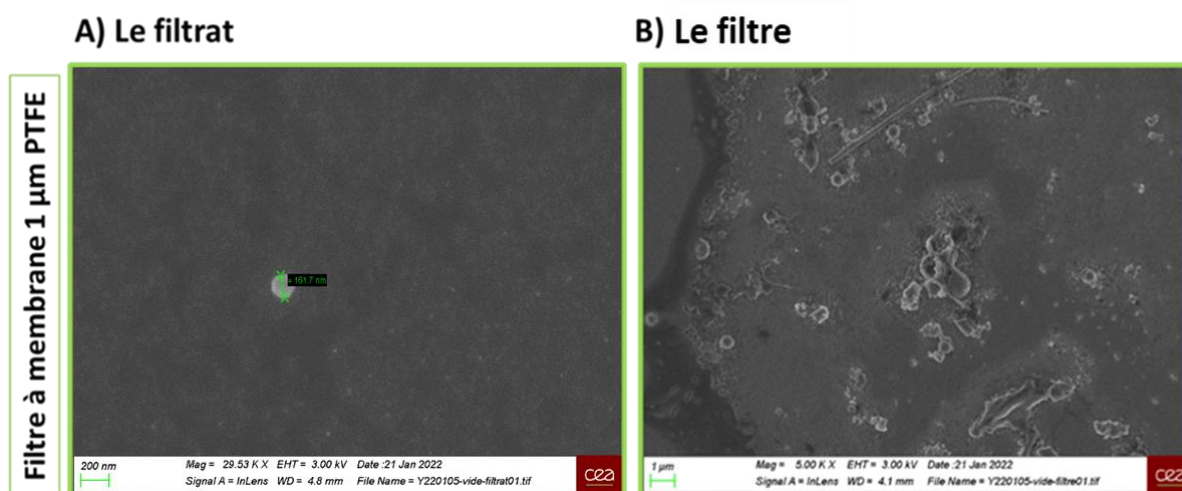


Figure IV-8 : Clichés MEB de : A) filtrat ; B) le filtre issue de la filtration en utilisant un filtre à membrane 1 µm de PTFE

Dans le filtrat, nous avons bien retrouvé des MNDs et quelques débris des coquilles de diamant cassé. En ce qui concerne le filtre, nous avons récolté un mélange de débris de coquilles et ce qui semble être des particules de silice non dissoutes. Nous n'avons pas été en mesure de récupérer beaucoup des coquilles de diamant par ce procédé, elles semblent être restées emprisonnées dans le filtre

Au final, que ce soit sur particules issues du réacteur ou après dissolution, cette approche par filtration ne s'est pas révélée concluante malgré les efforts mis. Nous avons donc opté pour une toute autre stratégie exposée ci-après.

### IV.2.3 Gravure des germes de croissance

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsque l'on traite les poudres en sortie de réacteur dans un mélange de KOH/NaOH, il est possible de dissoudre la silice. On récolte ainsi un mélange de coquilles et de MNDs (les MNDs des particulesensemencées qui n'ont pas poussé). La stratégie employée ici a consisté à graver sélectivement les MND en jouant sur leur vitesse de gravure, en amont de la dissolution. En effet, les MNDs présentent un diamètre moyen d'environ 20 nm, bien inférieur aux épaisseurs des coquilles de diamant après croissance. On a cherché ainsi à éliminer les MNDs de la surface des particules de siliceensemencées pour ne conserver que des particules de silice nues ou des particules recouvertes de diamant. Pour ce faire, nous avons réalisé différents tests de gravure (par recuit sous air à haute température ou par plasma MW d'air) avec différents temps de gravure. Le Tableau 28 résume les conditions expérimentales de gravure. Dans ce tableau, nous pouvons voir que nous avons noté aussi la puissance des micro-onde réfléchie. En effet, dans certaines conditions, il était difficile de maintenir un plasma stable lors de la gravure, donc nous avons fait en sorte de maintenir un plasma oxydant stable en minimisant le plus possible la puissance des micro-onde

réfléchi. La Figure IV-9 présente les clichés MEB pour chaque test de gravure.

Tableau 28: Conditions expérimentales de gravure \*MW = Microwave ou « micro-onde »

Conditions	Puissance MW envoyée (W)	Puissance MW* réfléchi (W)	Pression (mbar)	Nature gaz	du Temps de gravure (min)
Test 1	400	18	10	Air	2
Test 2	400	100	10	Air	5
Test 3	400	15	10	Air	10

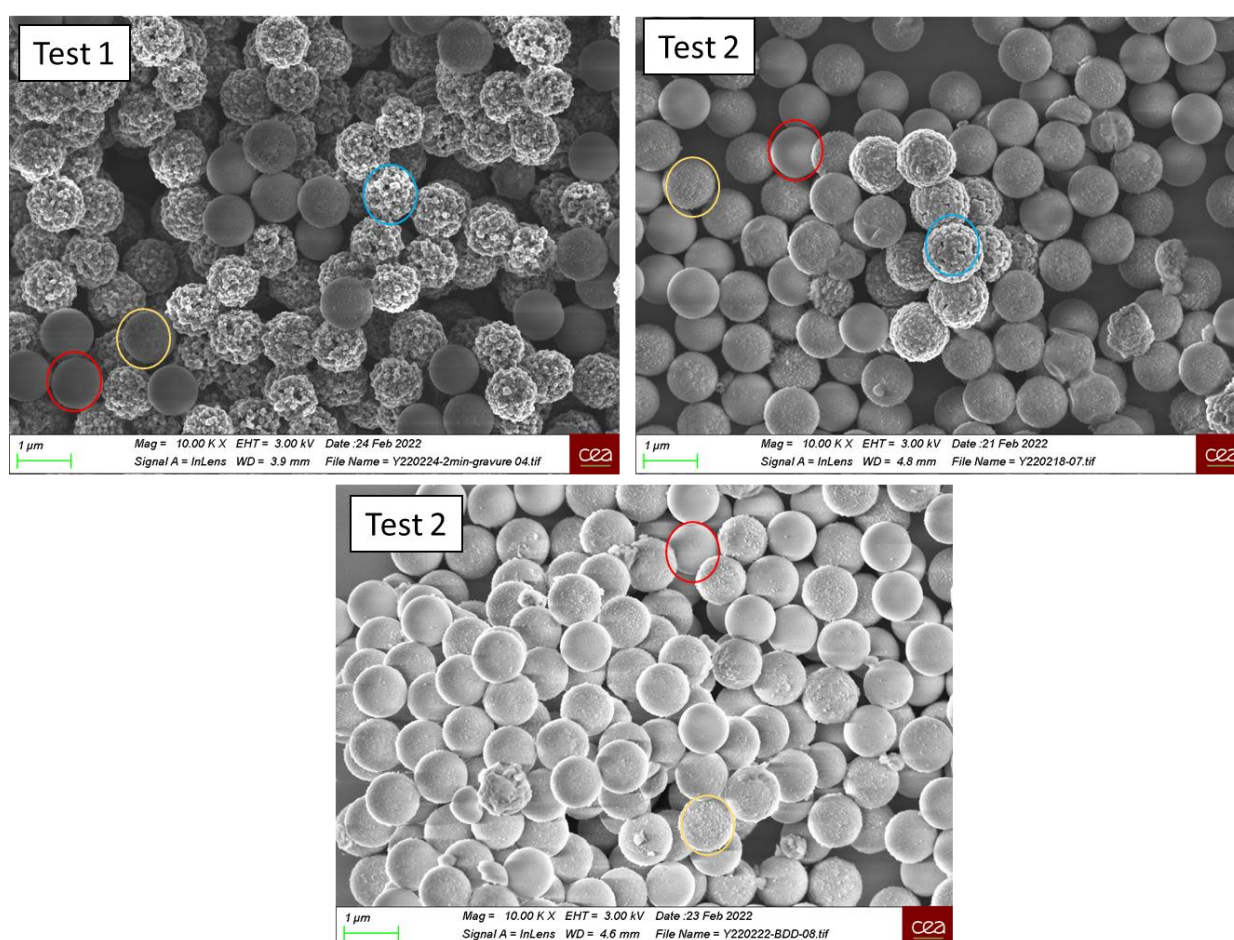


Figure IV-9 : Clichés MEB de particules cœur-coquilles à base de diamant après exposition à un plasma oxydant pendant ; Test 1) 1 min ; Test 2) 5 min ; Test 3) 10 min

Pour le (Test 1 et 2) dans lesquels la poudre post-croissance a été exposée à un plasma de gravure pendant 1 min et 5 min, respectivement. Nous constatons la présence de particules de silice nues (Cercle rouge), de particules revêtues de diamant ( $\text{SiO}_2\text{@C}^*$ ) (Cercle bleu) mais également de particules de silice ensemencées de MNDs (Cercle jaune). Ces premières observations montrent que le plasma oxydant est suffisamment efficace pour brûler des germes de croissance tout en laissant



quasi intacte les revêtements de diamant. On peut noter que les revêtements en diamant sont apparus plus endommagés après 1 minutes qu'après 5 min, néanmoins pour le test à 5 minutes, une partie de la puissance injectée n'a pas été absorbée dans le plasma. En revanche, lorsque l'on a augmenté à 10 minutes la durée de gravure, nous n'avons plus été capable de retrouver dans l'échantillon des billes revêtues de diamant. On peut supposer que les revêtements ont été gravés à leur tour.

Cependant, cette approche par gravure reste limitée par les mêmes problèmes rencontrés pour la croissance : seule une partie des particules est exposée au plasma (de croissance ou de gravure). Ici, si les particulesensemencées les plus proches du plasma sont bien « nettoyées » de leurs MNDs, toutes celles situées en dessous ne sont pas affectées.

Afin de palier à cette situation, nous avons donc également tenté d'effectuer la gravure des MNDs par un traitement thermique simple, sous air à 517 °C. Nous avons d'abord travaillé sur des particules simplementensemencées (sans croissance) afin de valider le concept. Cependant, ici aussi, nous avons constaté une inhomogénéité de gravure entre les particules situées en surface et celles plus « enterrées », ce qui nous a donné à l'issue des tests un mélange de particules nues etensemencées.

Pour conclure, malgré de nombreux efforts mis dans des approches pour tenter de séparer les particules qui ont cru de celles qui ne l'ont pas, il n'a pas été possible dans le temps imparti pour ce travail de thèse d'arriver à une technique fiable et efficace.

### **IV.3 OPTIMISATION DU PROCEDE DE CROISSANCE**

Dans cette partie, nous allons détailler les approches qui ont été testées tout à long de ce travail de thèse qui visaient à augmenter la proportion de particules de cœur-coquille de diamant à l'issue de la croissance en jouant directement sur le réacteur de croissance.

#### **IV.3.1 Géométrie du tube**

Tel que mentionnée dans le [Chapitre II](#), Tout au long ee travail de thèse d'Amélie Venerosy, les croissances de particules cœur-coquilles ont été réalisée dans un tube de quartz de 9 mm (Figure IV-10). Nous avons rapidement proposé d'utiliser un tube plus large (25 mm) afin de mieux étaler la poudre dans le tube, afin qu'il présente une plus large surface de contact avec le plasma. Cet étalement permettait d'augmenter le nombre de particulesensemencées au plasma de croissance.

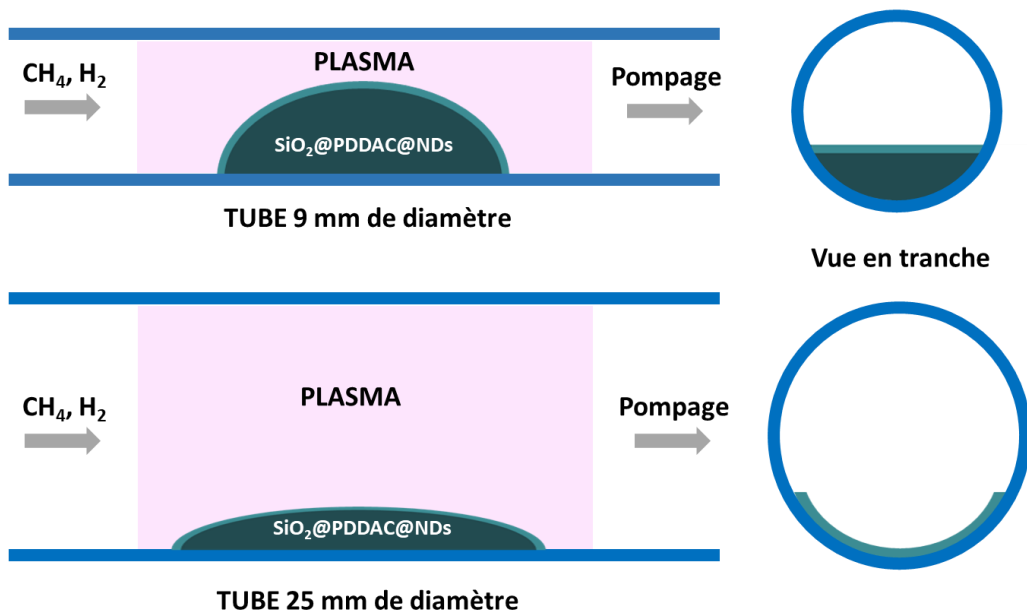


Figure IV-10 : Représentation schématique de deux tubes de quartz avec différents diamètres : Haut) Diamètre de 9 mm ; Bas) Diamètre de 25 mm

En comparant les croissances réalisées dans le tube de 9 mm à celles réalisées dans le tube de 25 mm tout d'abord, nous avons constaté de façon qualitative une plus grande proportion de particules de silice revêtues de diamant. En effet, pour des conditions de dépôt sur Si à partir des poudres issues de la croissance parfaitement similaire, il est devenu bien plus aisé de trouver des particules revêtues de diamant après être passé au tube de 25 mm de diamètre. L'augmentation du diamètre du tube a donc pu résoudre une partie du problème d'inhomogénéité, mais pas complètement.

#### IV.3.2 Rotation du tube en quartz

Le mouvement des particules dans le plasma de croissance reste la solution la plus évidente pour tenter d'améliorer le rendement de croissance. Une des possibilités consiste à faire tourner le tube en quartz durant la croissance. En effet, cette rotation pourrait induire un mélange et un étalement de la poudre dans le plasma. Nous avons donc essayé de tourner le tube de quartz à la main, et comparer ce qu'il se passait avec et sans plasma allumé dans le tube. (Figure IV-11, A)

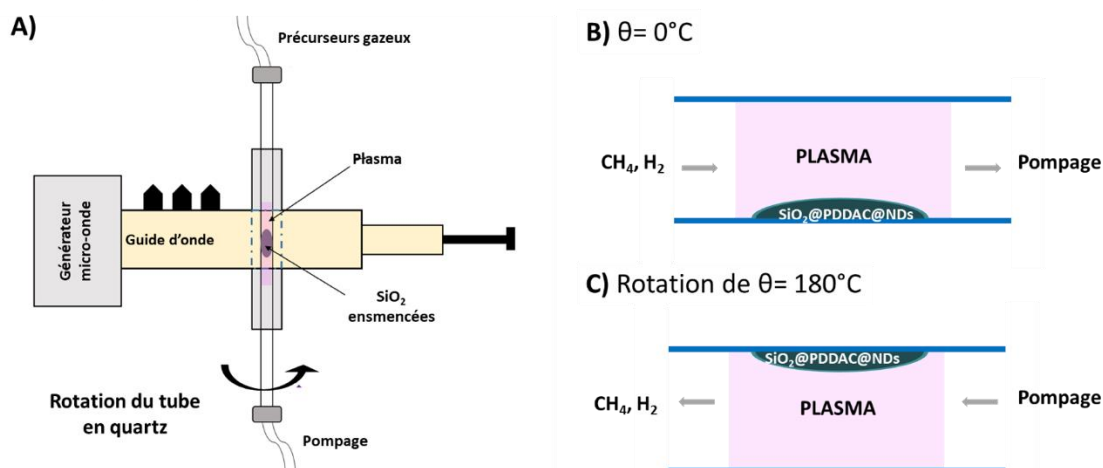


Figure IV-11 Représentation schématique : A) Réacteur MPCVD « YODA » ; B) Tube en quartz avant rotation ; C) Tube en quartz après rotation de  $180^\circ\text{C}$

Nous avons observé que sans plasma, lorsque l'on fait pivoter le tube à  $180^\circ$ , la poudre est brassée et retombe comme attendu sur le fond du tube. Cependant, lorsqu'un plasma est allumé, lors de la rotation du tube de  $180^\circ\text{C}$ , nous avons observé que la poudre, cette fois-ci, reste accrochée à la paroi supérieure du tube comme l'illustre la Figure IV-11. Toutefois, une fois que l'on éteint le plasma, la poudre tombe spontanément.

Pour déterminer s'il s'agit d'un comportement propre aux particules de silice ensemencées avec MNDs, nous avons effectué les mêmes tests ci-dessus, à savoir tourner le tube sans et avec allumage du plasma, mais en utilisant d'autres natures de poudre. Nous avons utilisé des particules de silice de  $1\ \mu\text{m}$  nues, des poudres de nanodiamants (DNDs et MNDs). Après ces essais, nous avons constaté le même comportement pour toutes les poudres. Quelle que soit leur nature, un phénomène empêche les particules de « tomber » dans le plasma lorsque l'on fait pivoter le tube. Si ce point est particulièrement bloquant pour brasser les particules dans le plasma, nous reviendrons un peu plus tard sur une solution que nous proposons.

### IV.3.3 Agitation de la poudre par vibration

Cette fois, plutôt que de faire pivoter manuellement le tube, nous avons mis en œuvre une nouvelle stratégie. Celle-ci consiste à pencher le tube en quartz d'un côté et faire vibrer le tube afin de forcer le mouvement de la poudre dans le tube plasma. Le but est de faire glisser la poudre d'un côté à l'autre du tube pour la faire traverser le plasma pendant quelques minutes et sortir de l'autre côté du tube (Figure IV-12, A). L'idée est ensuite de répéter la séquence en penchant le tube dans l'autre sens et de faire suivre à la poudre la trajectoire opposée (Figure IV-12, B).

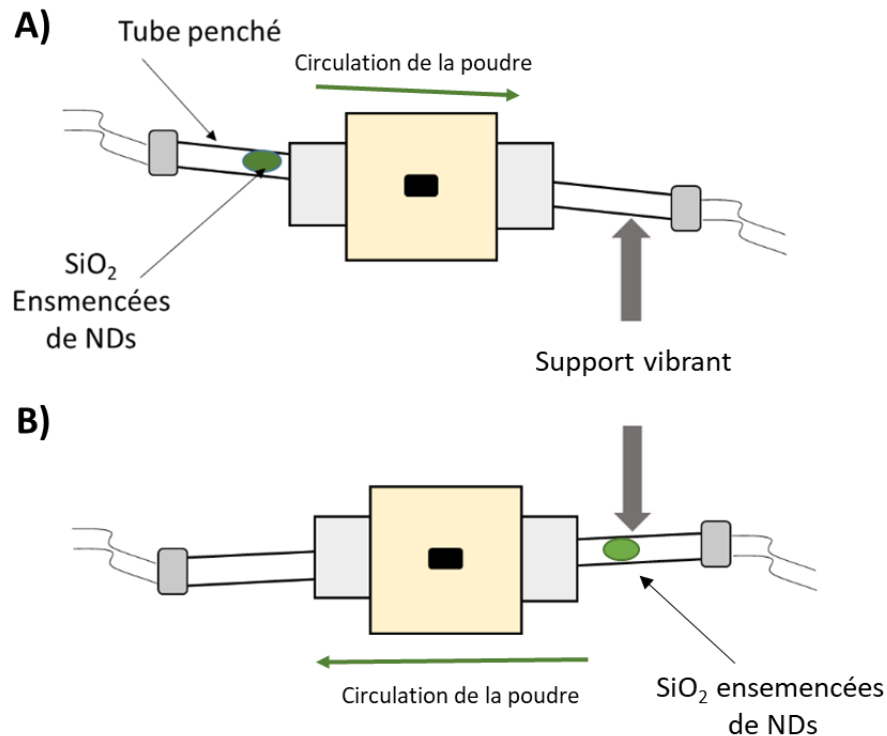


Figure IV-12: Représentation schématique du procédé de vibration du tube en quartz lors de la croissance dans le réacteur MPCVD "YODA"

Cette stratégie a été mise à l'essai sur des particules ensemencées avec des MNDs. Sans plasma, nous avons confirmé que lorsque le tube vibre, les particules ensemencées se déplacent le long du tube, et mettaient environ 10 minutes à passer d'un côté à l'autre du guide d'onde. En revanche une fois le plasma allumé, nous avons observé que lorsque la poudre arrive au niveau du plasma, elle ne se déplace plus malgré les vibrations. A l'instar de ce que nous avons observé précédemment, les particules ne peuvent pas pénétrer spontanément dans le plasma. Nous n'avons actuellement pas d'explication à avancer pour expliquer ce phénomène, mis à part un effet de charge électrostatique engendrant une répulsion forte entre le plasma et les particules (toutes les particules testées présentaient une charge de surface négative).

#### IV.3.4 Croissance de particules cœur-coquille fractionnée

Dans les tests précédents, nous avons vu qu'il était presque impossible de mélanger ou de faire vibrer des particules quelle que soit leur nature pendant la croissance, autrement dit une fois que le plasma est allumé. Pour y remédier, nous avons mis en œuvre ce que nous appelons la croissance fractionnée. Cette stratégie implique de réaliser une croissance pour un certain temps, puis arrêter la croissance et mélanger la poudre dans le tube. Une fois que la poudre est bien mélangée, la croissance reprend à nouveau pour un certain temps. Cette séquence d'arrêts et de redémarrages de la croissance peut être exécutée à plusieurs reprises pour différents intervalles de temps. Cette approche est

évidemment très chronophage et peu envisageable pour une montée en échelle, néanmoins nous avons souhaité la tester afin d'observer les effets obtenus sur l'homogénéité de la croissance.

Pour réaliser ce mode de croissance fractionnée, nous sommes partis des conditions de croissance des particules cœur-coquilles réalisées en présence de 225 sccm de TMB. Pour rappel, ces conditions nous ont permis d'obtenir des revêtements facettés avec une vitesse de croissance d'environ 85 nm/h.

La première croissance fractionnée a été réalisée avec un temps total de 4 heures (2h+2h). Nous avons d'abord fait une croissance pendant deux heures (2h) pour avoir suffisamment de revêtements en diamant à la surface des cœurs de silice. Ensuite, la poudre a été mélangée directement dans le tube avec une spatule pour reprendre la croissance une seconde fois pour un temps de 2 heures. En ce qui concerne la croissance de 6 heures fractionnée (2h + 2 h + 2 h), nous avons procédé au même protocole de croissance de 4 heures fractionnée sauf nous avons arrêté et redémarrer la croissance une troisième fois. De même pour la croissance de 8 heures fractionnée (2h+2h+2h+2h), la séquence d'arrêts et de redémarrage de croissance a été réalisé 4 fois toutes les 2h. Les conditions de croissance sont résumées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Conditions expérimentales de croissance de particules cœur-coquilles à base de diamant en présence de TMB.

N° de l'échantillon	Puissance (W)	Pression (mbar)	[H <sub>2</sub> ] / [CH <sub>4</sub> ] (% vol.)	Flux total (sccm)	Diamètre du tube (mm)	TMB/flux de gaz (ppm)	Temps (hrs)
<b>1</b>	400	15	0.4%	80	25 mm	225	4h (2h+2h)
<b>2</b>	400	15	0.4%	80	25 mm	225	6h (2h+2h+2h)
<b>3</b>	400	15	0.4%	80	25 mm	225	8h (2h+2h+2h+2h)

Dans un premier temps, nous avons procédé à une analyse par microscopie électronique à balayage des différents revêtements de diamant. La Figure IV-13 présente les clichés MEB résultants

pour les différents temps de croissance fractionnée à différents grossissements. Un point très important pour nous, nous avons constaté que la structure facettée a été conservé sur toutes les particules qu'on a pu analyser au MEB.

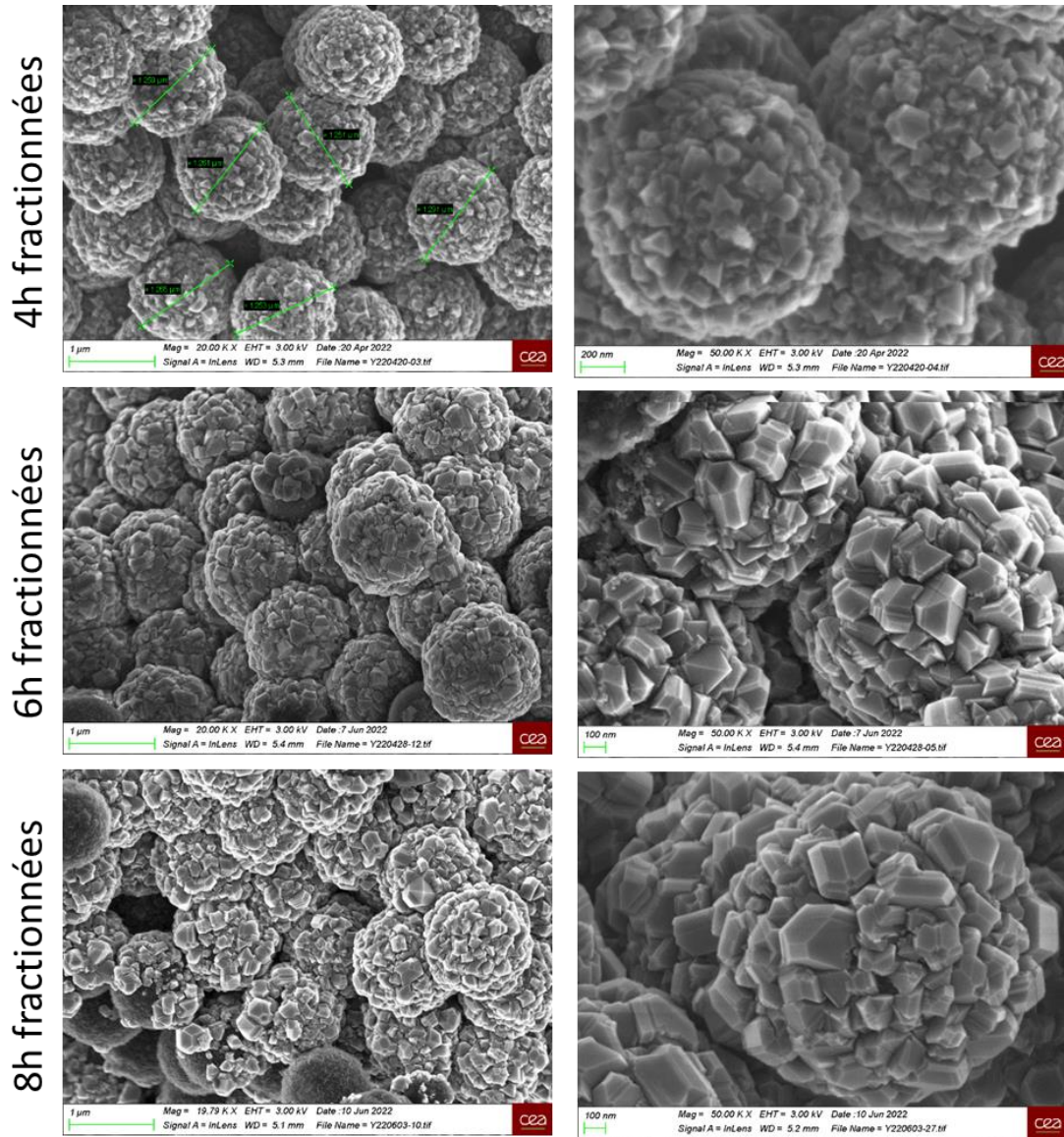


Figure IV-13 : Clichés MEB pour les différents temps de croissance fractionnée à différents grossissements

A partir de ces clichés MEB, nous avons mesuré les épaisseurs des revêtements obtenues et nous les avons comparées aux épaisseurs mesurées pour des croissances effectuées sur la même durée mais continues (Figure IV-14)

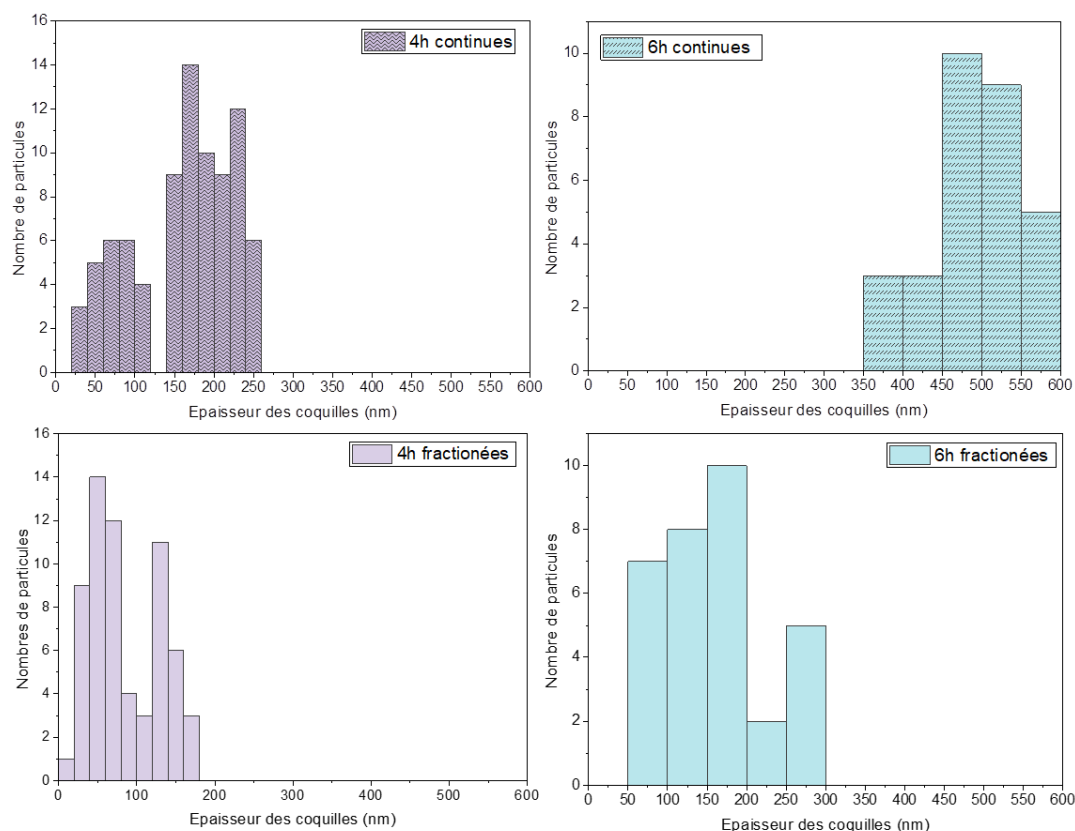


Figure IV-14 : Distribution en taille des épaisseurs des coquilles à base de diamant : Haut) croissance en continue ; Bas) croissance en fractionnée

Ici, nous allons principalement analyser la dispersion des diamètres de coquilles mesurées pour chaque croissance. Pour les croissances réalisées avec une temps total de 4 heures en continu, nous avons mesuré des diamètres comprises entre un minimum de 30 nm et un maximum de 250 nm avec un maximum autour de 175 nm. Dans le cas de la croissance fractionnée pour une même durée totale, nous avons mesuré des diamètres plus petit, avec un maximum probablement légèrement inférieur à 100 nm. Finalement, après mélange, on rédémarré une croissance sur des particules qui n'avaient pas été exposées préalablement au plasma. On obtient ainsi en toute logique en fin de traitement (au bout de 4h) des particules plus petites que celles obtenues après une croissance continue. Cette observation est encore plus vraie lorsque l'on étudie la croissance de 6h en fractionnée et en continue. Nous mesurons des diamètres de coquille variant entre un minimum de 375 et un maximum de 575 nm avec un maximum autour de 500 nm pour la croissance continue, contre des épaisseurs comprises entre 75 nm et 275 nm avec un maximum autour de 150 nm pour la croissance fractionnée.

À partir de ces observations, nous avons donc constaté que l'épaisseur moyenne observée est plus basse pour les croissances en fractionnées que pour les croissances en continues. Cela montre indirectement que les particulesensemencées qui n'ont pas été exposées au plasma à la première

fraction de croissance ont pu l'être aux autres fractions. Nous avons obtenu ainsi une majorité de particules présentant une épaisseur entre 100 et 150 nm suite à ces répétitions de croissance de 2h successives. Cette valeur n'est pas en opposition avec la vitesse de croissance mesurée sur des croissances continues longues (85 nm/h), surtout si l'on considère que dans le cas de croissances fractionnées, tout l'ensemble du système revient à  $T_{amb}$  toutes les 2h.

Nous pouvons également constater que la croissance fractionnée de 6h donne lieu à un plus large étalement des épaisseurs (50→300nm) que celle de 4h fractionnée (0→175nm). On peut supposer ici que certaines particules subissent plusieurs croissances cumulées lors de l'exposition fractionnée au plasma. Néanmoins, statiquement, il y aura plus de particules qui subissent une première croissance à la suite des mélanges que de particules qui subissent des surcroissances. Afin de vérifier ce phénomène, nous avons étudié une croissance fractionnée de 8h (Figure IV-15).

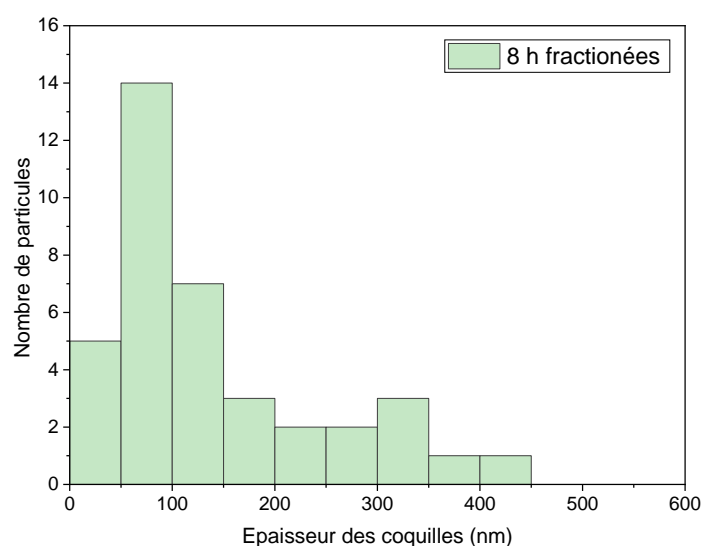


Figure IV-15 : Distribution de tailles des diamètres de coquilles pour la croissance fractionnée de 8h

Nous obtenons ici pour cette croissance de 4x2h un étendu d'épaisseurs encore plus large que les croissances fractionnées de 4 ou 6 heures. En effet, nous mesurons les épaisseurs entre 25 nm et 425 nm maximum, ce qui semble confirmer notre hypothèse précédente sur la présence de particules subissant plusieurs croissances cumulées. Par ailleurs, nous observons à nouveau que l'épaisseur mesurée sur le plus grand nombre de particules est autour de 100 nm, en lien avec nos observations précédentes



#### IV.3.4.1 Quantification du nombre de particules cœur-coquilles

Au delà de cette appréciation qualitative de l'effet de la croissance fractionnée sur l'homogénéité de l'échantillon, nous avons voulu par la suite trouver un moyen plus quantitatif d'évaluer le rendement de croissance de notre procédé, ou tout au moins pouvoir dire si il s'améliore ou non.

Cet aspect quantitatif s'avère assez compliqué à établir, car séparer les particules qui ont cru de celles qui ne l'ont pas resté un challenge comme expliqué précédemment. Dans un réacteur conventionnel avec croissance sur substrat plan, la pesée de l'échantillon avant/après croissance permet de quantifier la quantité de diamant déposé. Ici, à l'issue de la croissance, il est impossible de récupérer la totalité des 5 mg de particulesensemencées initialement placées dans le tube. En effet, une partie de ces particules a été emmenée au moment du pompage ou sous l'effet du flux, et une autre partie non négligeable reste généralement collée aux parois du tube après croissance, malgré les efforts mis pour les récupérer.

Dans notre cas, il est donc nécessaire de trouver une méthode se basant uniquement sur les particules récoltées après croissance. Nous avons alors développé un model mathématique très simple présenté dans la Figure IV-16. Ce modèle mathématique représente la proportion que représente la masse de la coquille diamant dans la masse totale de la particule (cœur de  $\text{SiO}_2$  + coquille diamant), ceci en fonction de l'épaisseur de la coquille de diamant. Par exemple, une coquille en diamant de 100 nm d'épaisseur sur une particule de  $\text{SiO}_2$  de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre représentera 50% de la masse totale de l'ensemble cœur+coquille. Si l'on est capable de mesurer cette proportion de masse diamant dans un échantillon, on pourra alors comparer l'épaisseur théorique de la coquille diamant à celle réellement mesurée sur l'échantillon et ainsi établir un « écart à l'idéalité ». Ainsi, plus on réduira cet écart à l'idéalité, plus on pourra considérer que notre échantillon est homogène, i.e. que la masse de diamant

se répartit de façon homogène sur toutes les particules.

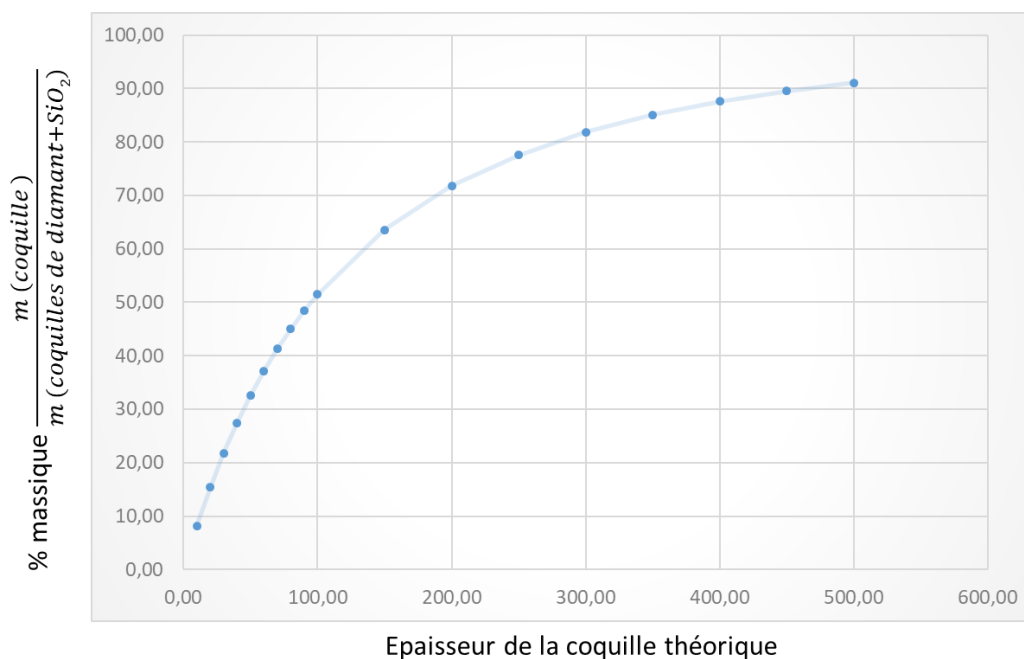


Figure IV-16 : Courbe présentant la perte de masse des particules cœur-coquilles de diamant en fonction de l'épaisseur des particules des coquilles de diamant

En pratique, notre approche consiste alors à mesurer par analyse thermogravimétrique (ATG) ce ratio masse coquille/masse (cœur+ coquille), en jouant sur la possibilité de graver sélectivement la coquille diamant sous air à haute température sans affecter la silice. A titre d'exemple, la Figure IV-17 présente une courbe de perte de masse obtenue à partir d'une poudre issue d'une croissance de 6h fractionnées. On peut mesurer sur cette courbe une perte d'environ 18% liée à la gravure de la coquille diamant (qui commence à intervenir pour une température > 650°C). On s'attend alors pour une croissance idéale, répartie de façon homogène sur toutes les particules, à une épaisseur de coquille de l'ordre de 15 nm. Nous avons ici pour les particules qui avaient crûes une épaisseur comprise entre 75

et 275 nm.

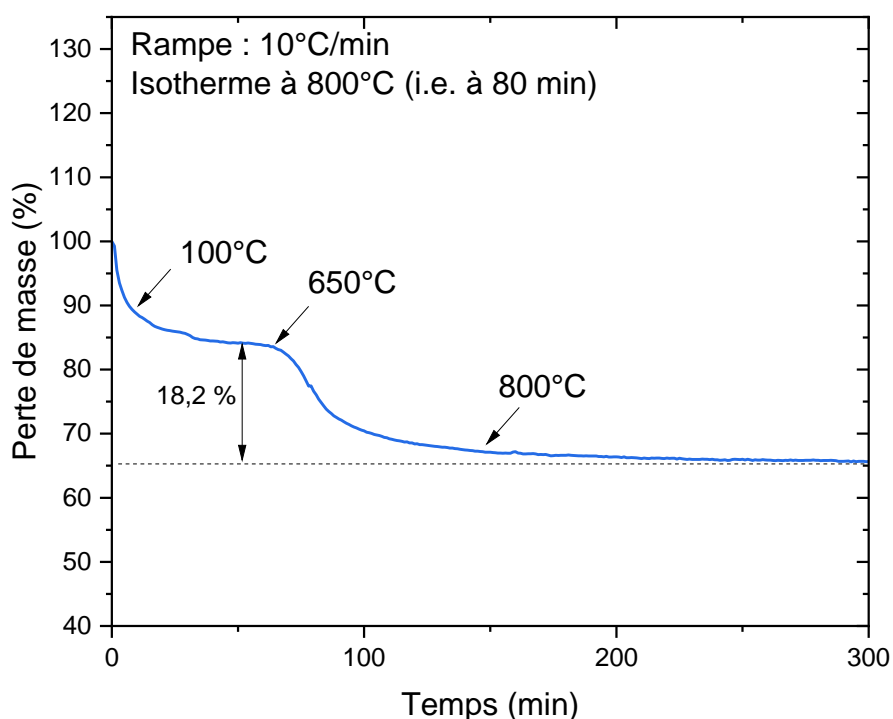


Figure IV-17 : Analyses thermogravimétriques de particules cœur-coquilles issues d'une croissance de 6h fractionnée sous air

Nous avons donc réalisé différentes mesures ATG pour comparer des croissances en continues et en fractionnées, afin de pouvoir commencer à quantifier au moins partiellement le gain obtenu par cette approche. Cependant, au moment de la rédaction de ce manuscrit, il est apparu que les résultats manquaient de reproductibilité, lié à des problèmes expérimentaux avec l'appareil d'ATG. Nous avons néanmoins ici tenu à présenter le concept de ces mesures.

#### IV.3.5 Réacteur optimisé pour la croissance sur particule

A la fin de ce travail de thèse, la stratégie qui nous paraît la plus prometteuse est la croissance fractionnée. En effet, nous avons observé que la morphologie facettée reste conservée malgré les arrêts et les redémarrages de croissance. Les mesures d'épaisseur des coquilles nous laissent entendre que le nombre de particules exposées au plasma augmente bien après chaque mélange, menant probablement à une proportion plus importante de particules revêtues (à confirmer par les mesures ATG en cours). Néanmoins, ce mode de croissance avec mélange manuel reste très contraignant.

Il est également apparu durant ce travail de thèse que le mélange des particules par mouvement du tube (rotation ou vibration) était possible, mais seulement en l'absence de plasma.

En prenant en compte toutes ces considérations, un nouveau réacteur est donc en cours de développement au laboratoire : il alliera une rotation automatisée du tube associé à un générateur pulsé (fréquence 0 Hz  $\rightarrow$  200 Hz) fournit par la société SAIREM (Laimer, Shimokawa, and Matsumoto 1994). On espère ainsi qu'entre chaque pulse de plasma les particules pourront « bouger » et ainsi se mélanger. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, la partie rotation automatisée a été réalisée, qui est présentée dans La Figure IV-18.

### A) Dispositif MPCVD tournant

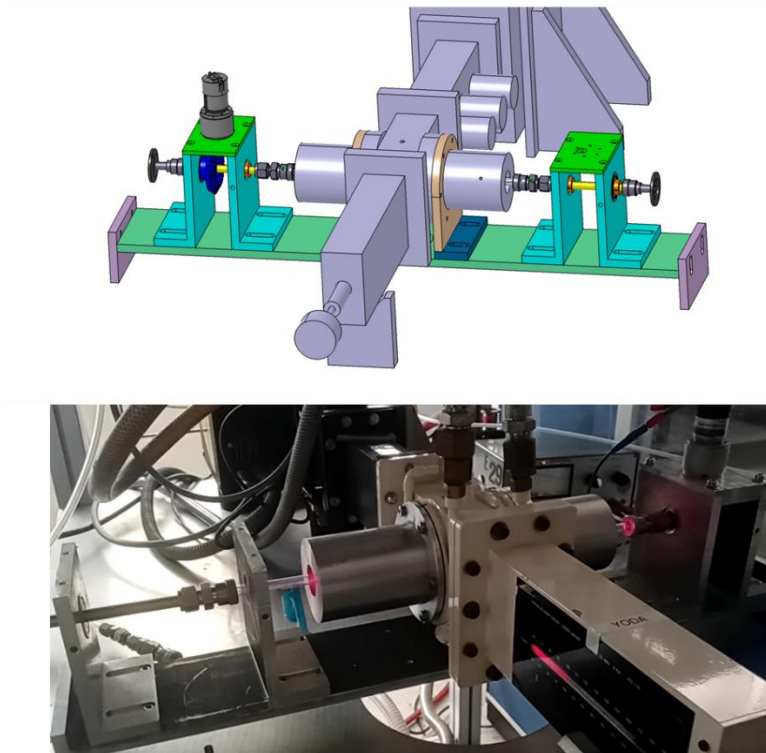


Figure IV-18 : Haut) Représentation schématique du nouveau dispositif MPCVD rotatif ; Bas) photographie du réacteur MPCVD rotatif

Ce dispositif de rotation du tube a été réalisé par Dominique Porterat du LEDNA. Nous avons réalisé des essais sous vide et sous plasma au cours desquels nous avons constaté que la rotation n'affectait pas l'étanchéité de notre réacteur qui a tourné à un rythme d'environ 0.2 tr/sec sur plus d'une heure, avec une pression maintenue constante à 15 mbar pendant toute la procédure.

Pour éviter que la poudre ne s'étale le long du tube sous l'effet de la rotation et du flux, un tube en quartz avec une cavité en forme d'ampoule a été confectionné par Bruno COLTRINARI, verrier du NIMBE. Cette cavité fait un diamètre de 25 mm (Figure IV-19, A gauche).

## B) Dispositif tournant MPCVD non assemblé

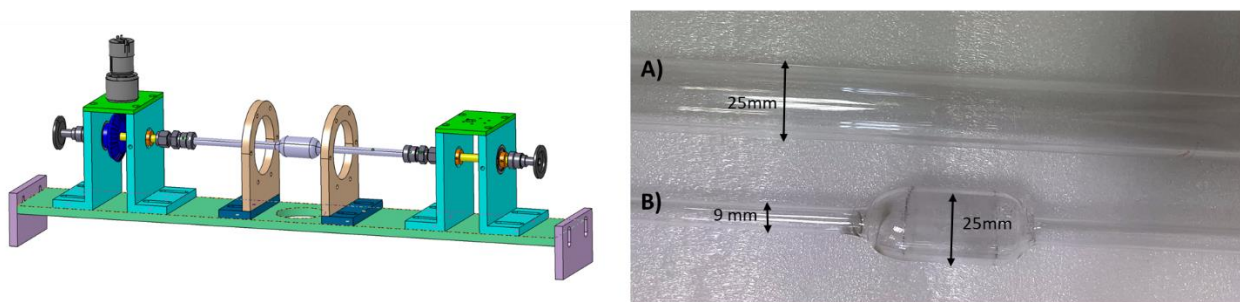


Figure IV-19 : A droite) représentation schématique du réacteur MPCVD non assemblé ; A gauche) photographie d'un tube en quartz a) de diamètre de 25 mm ; b) avec une cavité sous forme d'ampoule de 25mm

Nous avons vu dans le chapitre II que la géométrie affecte la microstructure des revêtements, donc tout changement de diamètre ou géométrie de tube nécessite une réadaptation des conditions de croissance. Nous avons donc fait en sorte que l'ampoule ait le même diamètre que le tube de quartz classique de 25 utilisé tout au long de ce travail de thèse. Néanmoins, nous avons validé la géométrie de ce tube par une croissance sans rotation. Cette croissance a été réalisée en présence de 225 sccm de TMB pendant 4 heures en continue. Le Tableau 30 résume les conditions de croissance . La Figure IV-20 présente les clichés MEB des revêtements de diamant. Nous constatons que nous obtenons des revêtements facettés malgré le fait que nous avons changé la géométrie du tube. Nous obtenons aussi une vitesse de croissance de  $88 \pm 12$  nm/h, donc très proche ce qu'il a été obtenu avec un tube classique de 25 mm (environ 84 nm/h).

Tableau 30: Conditions de croissance de particules cœur-coquilles de diamant en présence de TMB

N° de l'échantillon	Puissance (W)	Pression (mbar)	[H <sub>2</sub> ]/[CH <sub>4</sub> ] (% vol.)	Flux total (sccm)	Diamètre du tube (mm)	TMB/flux de gaz (ppm)	Temps (min)
<b>1</b>	400	15	0.4%	80	25 mm	225	240

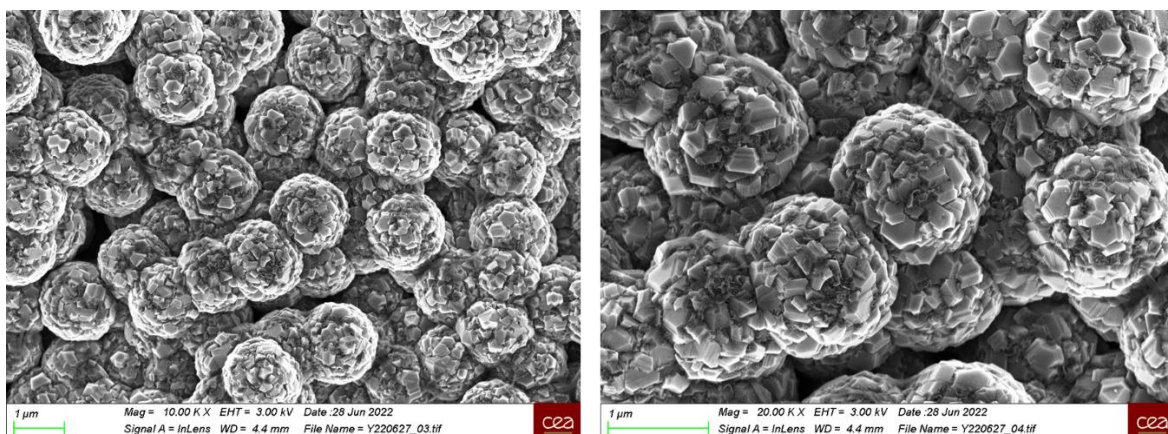


Figure IV-20: Clichés MEB de particules cœur-coquilles synthétisées en présence de 225 ppm de TMB en utilisant un tube de quartz avec une cavité de 25 mm de diamètre

A la fin de ces travaux de thèse, le laboratoire est dans l'attente de la livraison du générateur pulsé qui sera donc testé sur ce dispositif tournant.

#### IV.4 CONCLUSION

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre de thèse visait à isoler les particules recouvertes de diamant ou à augmenter leur proportion à l'issue de la croissance. Pour cela, deux approches ont été adoptées :

##### ❖ Tri des particules

Nous avons étudié plusieurs stratégies. La première cherchait à récupérer les particules revêtues de diamant par filtration. Nous avons testé plusieurs conditions de filtration et plusieurs types de filtres. Cependant, nous avons été confrontés à des problèmes d'adsorption forte des particules sur les filtres. La seconde visait à graver les germes de croissance sur les particules qui n'avaient pas crûes, afin de pouvoir par la suite dissoudre les cœurs de silice et ne récupérer que les coquilles de diamant. Néanmoins, cette approche par gravure que ce soit par MPCVD ou par recuit sous air s'est confrontée au même problème que pendant la croissance, i.e. toutes les particules ne sont pas exposées de la même façon à la phase gaz réactive.

##### ❖ Optimisation du procédé

Nous avons procédé à différentes stratégies. La première consistait à augmenter la taille du tube en quartz afin de pouvoir bien étaler la poudre et ainsi augmenter le nombre de particules au plasma. Nous avons bien observé que le nombre de particules de silice revêtues a augmenté, cependant un nombre trop important de particules seulement ensemencées de MNDs restent toujours dans l'échantillon. Par la suite, nous avons donc essayé de mettre en mouvement les particules pendant la

croissance, soit par rotation manuelle du tube soit en le faisant vibrer pour faire bouger la poudre. Dans les deux cas, nous avons montré qu'il était possible de brasser ou faire bouger les particules dans le tube, mais seulement en l'absence de plasma. Ce dernier provoque un phénomène qui empêche les particules de bouger à son contact. Nous sommes donc passés à un mode de croissance fractionnée qui a semblé montrer par des analyses qualitatives que le nombre de particules exposées au plasma à l'issue de la croissance augmente bien avec le nombre de fractions. Une approche par ATG pour tenter de quantifier ce gain a été mise en place et testée sur quelques croissances, mais nécessite encore du développement pour être utilisable. Enfin, grâce à toutes ces observations et résultats, un réacteur optimisé est actuellement en cours de montage, alliant un système de rotation motorisé, un tube à la géométrie optimisée et un générateur pulsé.







## CONCLUSION

---

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser des particules-coquilles de diamant dopé au bore. Pour y parvenir, il était nécessaire de passer par plusieurs étapes, à savoir l'optimisation des revêtements de diamant intrinsèque pour la rendre conforme aux normes des revêtements diamant dédiés aux applications électrochimiques, le dopage au bore des revêtements et l'amélioration du rendement du procédé de synthèse.

Dans un premier temps, une étude sur les propriétés colloïdales et chimiques sur NDs (MNDs et DNDs) et les particules de silice a été effectuée. Les résultats obtenus en DLS, comptages microscopiques et RAMAN ont confirmé que les DNDs et MNDs diffèrent par leur taille, forme et qualité cristalline. Les DNDs sont quasi-mono disperses et sphériques, mais présentent un cœur de diamant assez défectueux. Les MNDs présentent une meilleure qualité cristalline mais une forte polydispersité en taille. Les mesures en FTIR et zétamétrie ont montré que les DNDs (MNDs et DNDs) présentent une chimie de surface globalement oxydée générant ainsi un potentiel  $\zeta$  négatif une fois dans l'eau.

Durant ce travail, il a été démontré pour la première fois la possibilité d'ensemencer des particules sphériques de silice par une approche « couche par couche », ce qui a permis d'ensemencer les particules de  $\text{SiO}_2$  aussi bien avec des DNDs que des MNDs. Il a été aussi possible de contrôler la densité des germes à la surface des particules de silice par une approche multicouche. Nous avons ainsi étudié l'effet sur la croissance d'un ensemencement par mono, double et triple couche de NDs (MNDs et DNDs). Cette densité a pu être calculée de manière qualitative en mesurant la densité de couverture des particules de silice par microscopie électronique à balayage. Une analyse ATG a également été effectuée pour déterminer la masse de DNDs à la surface des particules de silice et par conséquent, mesurer la densité des germes à la surface des particules de silice.

Une étude sur l'influence de divers paramètres opératoires tels que la concentration en méthane, le flux, la densité de germes et la géométrie du tube a été menée sur la morphologie et la qualité cristalline des revêtements. Nous avons ainsi été en mesure de démontrer que l'utilisation des MNDs comme germes de croissance améliore la qualité cristalline des revêtements dans notre cas. L'étude réalisée sur la densité des germes à savoir mono couche, double couche et triple couche de MNDs sur la qualité cristalline des revêtements et la vitesse de croissance a montré la possibilité d'obtenir un revêtement présentant des grains facettés, avec une taille de grains supérieure à 100 nm.

L'étude de l'influence de la concentration de méthane dans le mélange gazeux a mis en évidence les mêmes phénomènes que pour une croissance « classique » sur substrat de silicium, à savoir une diminution de la vitesse de croissance avec la concentration en méthane, associé à une amélioration de la qualité cristalline du revêtement. Nous avons ainsi déterminé à la suite de cette étude paramétrique que les paramètres de croissance optimaux sont une pression de 15 mbar et un taux de méthane de 0,4%, avec une triple couche de MNDs afin de limiter le relargage d'oxygène dans la phase gaz (nocif dans le cas d'un dopage au bore). Les structures cœur-coquilles ont été étudiées par microscopie à transmission grâce à la réalisation de coupes transversales, réalisées par FIB. Ces études ont permis de confirmer par EELS la structure diamant des revêtements, et des diffractions électroniques réalisées dans leur épaisseur ont montré des modes de croissance par germination continue ou colonnaire en fonction des conditions de croissance. Enfin, lors de nos nombreuses expériences de croissance, nous avons constaté des phénomènes de gravure des germes de croissance lié à priori à la présence d'espèces oxygénées issue de la silice. Ces phénomènes de gravure ont pu être résolus en augmentant le flux du mélange gazeux dans le réacteur.

A partir des conditions de croissance optimisées pour du diamant intrinsèque, nous avons injecté un 3ème précurseur, du Triméthylbore (TMB), à différentes concentrations allant de 75 ppm à 525 ppm dans le mélange gazeux. Les analyses d'image MEB ont montré que les croissances réalisées à des faibles concentrations en [TMB], c'est-à-dire, de 75 ppm à 225 ppm, préservaient les revêtements facettés présentant une faible densité de joints de grains, à la différence des croissances réalisées à forte concentration en [TMB], de 375 à 525 ppm où nous avons constaté l'apparition de structures en forme en feuillets. Pour les analyses en RAMAN, nous nous sommes intéressés aux échantillons synthétisés à 75, 150, 225 ppm. En comparant les spectres RAMAN obtenus dans le cas du diamant intrinsèque à ceux obtenus après injection du TMB, nous avons constaté qu'au fur et à mesure que nous augmentions la concentration en TMB, l'intensité du pic du diamant diminuait et se déplaçait vers les bas nombres d'onde, jusqu'à  $1319 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un revêtement synthétisé à 225 ppm en [TMB]. Ce déplacement du pic s'est suivi d'un élargissement du pic du diamant 1<sup>er</sup> ordre qui selon la littérature s'avère être lié à l'effet Fano qui se manifeste pour le diamant fortement dopé. D'autres pics liés au dopage bore ont également été observés sur certains échantillons, notamment ceux qui présentent une large épaisseur. Les mesures réalisées par XPS ont permis d'estimer la quantité de bore lié à un carbone dans les revêtements, qui varie de  $3.4 \times 10^{20}$  pour 75 ppm de TMB à  $8.5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  pour 225 ppm. Enfin, grâce à des analyses EELS/TEM réalisées sur des coupes transversales, nous avons pu mesurer un taux de dopage de  $4.9 \times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$  à l'intérieur d'un grain de diamant, ce qui reste dans l'ordre de grandeur de ce qui a été mesuré par XPS. De plus, l'analyse des pertes au seuil du bore a permis de mettre en évidence que le bore est en substitution dans la maille diamant.

Concernant l'inhomogénéité de la croissance dans le réacteur tubulaire, si des avancées comme une modification de la géométrie du tube ont permis de la limiter, ce travail de thèse a surtout permis d'identifier et de valider les points clés pour la réalisation d'un réacteur optimisé. Ainsi, nous avons pu voir que le mélange des particules était une bonne méthode pour homogénéiser la croissance sur toutes les particules. Cependant, le brassage des particules n'est pas possible lorsque le plasma est allumé, un phénomène de répulsion semblant se mettre en place, refoulant les particules sur les bords du plasma et empêchant leur mouvement. En réponse, nous avons proposé d'utiliser un générateur pulsé qui devrait être prochainement fourni au laboratoire par SAIREM. Par ailleurs, nous avons également validé la forme du réacteur en quartz permettant de limiter la perte de particules dans le flux de gaz. Ce travail de thèse a également permis de mettre en évidence que les stratégies post-synthèse de tri des particules (par différence d'hydrophobicité, par tri stérique, par gravure) n'étaient pas les plus pertinentes et s'heurtaient à des contraintes expérimentales lourdes, ce qui renforce la nécessité de contrôler l'homogénéité des revêtements pendant la croissance.

Cette travail de thèse a montré la faisabilité de synthétiser des particules cœur-coquille de diamant intrinsèque ou dopé au bore de très haute qualité cristalline. La synthèse s'est faite dans un réacteur MPCVD non conventionnel. Cependant ce réacteur mérite des améliorations. Nous avons vu à travers cette thèse d'une part, les échantillons n'étaient pas homogènes et, d'autre part, nous avons de petites quantités de particules cœur-coquilles d'environ 2 à 3 mg après chaque croissance. Cela n'était contraignant pour les caractérisations avec les partenaires dans le projet. Toutefois, si nous visons des applications qui nécessitent une grande quantité tels que l'assemblage des particules pour des électrodes, d'au point de vue expérimental, cela pourrait être très long à mettre en œuvre. En effet, il aurait fallu réaliser plusieurs croissances pour avoir la quantité nécessaire. A mon sens, il serait intéressant de mettre plus d'efforts dans l'optimisation du réacteur et continuer les travaux sur sa motorisation. La taille du recteur peut être aussi augmentée afin de générer une plus grande quantité de particules cœur-coquilles dans une croissance.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes focalisés principalement aux applications électrochimiques potentielles des particules cœur-coquille dopé au bore. Il me semble qu'il serait aussi intéressant d'aller explorer le potentiel des particules cœur-coquilles de diamant intrinsèques, notamment par une étude des centres NV et SiV par spectroscopie d'excitation de photoluminescence. Ces centres pourraient se former par la présence d'azote dans le réacteur et de silicium issue de la silice.

Nous avons parlé plusieurs fois de l'effet de l'oxygène dans le mélange gazeux, et de sa nocivité

pour la croissance et le dopage. Si durant ce travail de thèse, nous avons juste pu constater sa présence à cause de ses effets sur de nombreuses croissances, des mesures avec un spectromètre de masse intégré au réacteur ont été réalisées pendant la rédaction du manuscrit. Elles ont déjà permis de montrer qu'en opération (80 sccm de  $H_2/CH_4$ , 15 mbar) nous avons un résiduel d'azote de 7000 ppm, ce qui est conséquent. Cependant, il n'a pas encore été possible de quantifier le relargage d'oxygène lié à l'effet du plasma sur la silice, un travail d'optimisation sur la position du spectromètre dans le réacteur restant à effectuer. Ces mesures permettraient de mieux comprendre la chimie du plasma et ainsi probablement optimiser le procédé.

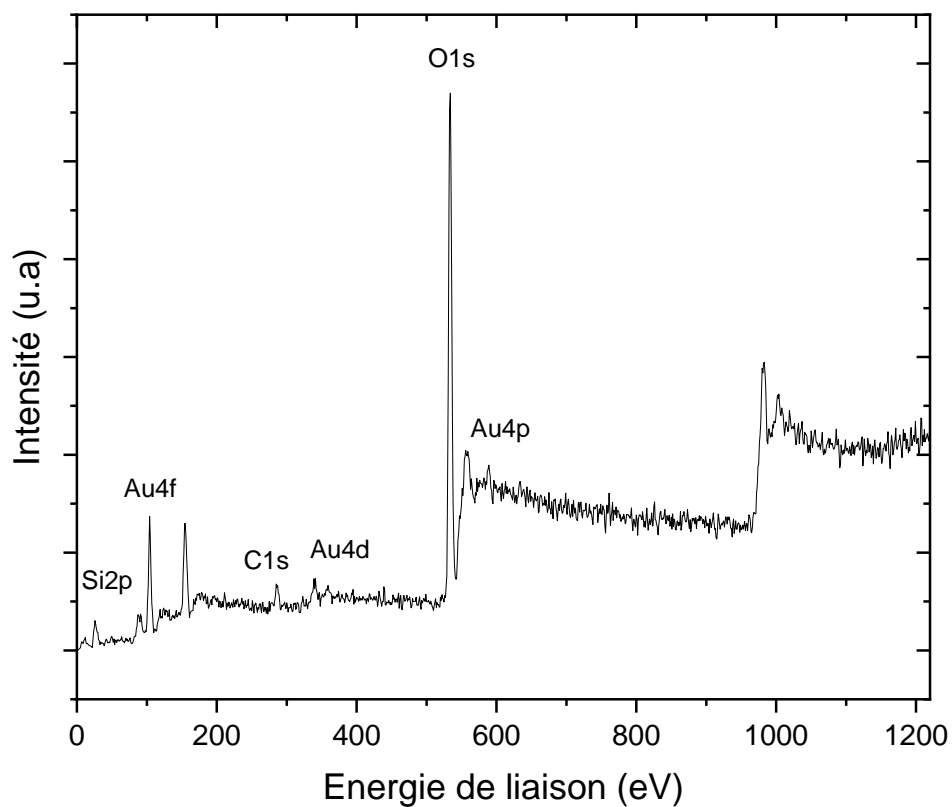
Enfin, au début du chapitre III, à fort taux de TMB en phase gaz, nous avons constaté la présence de structure carbonées particulières en forme d'aiguille. Ce type de structure a été utilisée pour fabriquer des électrode de type « n » pour des applications énergétique (Shalini et al. 2014). Il me semble qu'il serait intéressant d'aller aussi explorer le potentiel et les propriétés de cette structure.





## ANNEXE A : SPECTRE XPS DE PARTICULES DE SILICE

- Spectre global pour des particules de silice



*Récapitulatif des pourcentages atomiques (at. %) des différents éléments calculés pour les particules de silice avec la contribution de l'or*

	Si2s (%)	C1s (%)	O1s(%)	Au4f(%)
SiO <sub>2</sub>	30.8	7	62	0.2





## BIBLIOGRAPHIE

---

### A

---

- Abreu, C S et al. 2009. "HFCVD Nanocrystalline Diamond Coatings for Tribo-Applications in the Presence of Water." *Diamond and Related Materials* 18(2–3): 271–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2008.08.016>.
- Ajikumar, P. K. et al. 2019. "Role of Microstructure and Structural Disorder on Tribological Properties of Polycrystalline Diamond Films." *Applied Surface Science* 469(August 2018): 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.265>.
- Ali, M., and M. Ürgen. 2011. "Surface Morphology, Growth Rate and Quality of Diamond Films Synthesized in Hot Filament CVD System under Various Methane Concentrations." *Applied Surface Science* 257(20): 8420–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.097>.
- Ando, Toshihiro, Motohiko Ishii, and Mutsukazu Kamo. 1993. "Thermal Hydrogenation of Diamond Surfaces Studied by Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared, Temperature-Programmed Desorption and Laser Raman Spectroscopy." 89(11): 1783–89.
- Angus, John C., Yaxin Wang, and Mahendra Sunkara. 1991. "Metastable Growth of Diamond and Diamond-like Phases." *Annual Review of Materials Science* 21(1): 221–48.
- Angus, John C., Herbert A. Will, and Wayne S. Stanko. 1968a. "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition." *Journal of Applied Physics* 39(6): 2915–22.
- Angus, John C, Herbert A Will, and Wayne S Stanko. 1968b. "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition." *Journal of Applied Physics* 39(6): 2915–22.
- Arnault, J. C., and H. A. Girard. 2014. 2014-Janua RSC Nanoscience and Nanotechnology *Diamond Nucleation and Seeding Techniques: Two Complementary Strategies for the Growth of Ultra-Thin Diamond Films*.
- Arnault, J C et al. 2020. "Epitaxial Diamond on Ir/ SrTiO<sub>3</sub>/Si (001): From Sequential Material Characterizations to Fabrication of Lateral Schottky Diodes." *Diamond and Related Materials* 105(February): 107768. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107768>.

Arnault, Jean Charles, Samuel Saada, and Victor Ralchenko. 2022. "Chemical Vapor Deposition Single-Crystal Diamond: A Review." *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* 16(1): 1–17.

Ashcheulov, P. et al. 2013. "Conductivity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Films: Influence of Specific Boron Defects." *European Physical Journal B* 86(10): 12–18.

Ay, Ayten, Vernon M. Swope, and Greg M. Swain. 2008. "The Physicochemical and Electrochemical Properties of 100 and 500 Nm Diameter Diamond Powders Coated with Boron-Doped Nanocrystalline Diamond." *Journal of The Electrochemical Society* 155(10): B1013.

## B

---

Bachmann, Peter K, Dieter Leers, and Hans Lydtin. 1991. "Towards a General Concept of Diamond CVD." *Diamond & Related Materials* 1: 12.

Bansal, Rishabh et al. 2022. "Development of Nano Boron-Doped Diamond Electrodes for Environmental Applications." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 907(January): 116028. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116028>.

Barnard, A. S., and M. Sternberg. 2006. "Substitutional Boron in Nanodiamond, Bucky-Diamond, and Nanocrystalline Diamond Grain Boundaries." *Journal of Physical Chemistry B* 110(39): 19307–14.

Bauer, Th, M. Schreck, and B. Stritzker. 2006. "Homoepitaxial Diamond Layers on Off-Axis Ib HPHT Substrates: Growth of Thick Films and Characterisation by High-Resolution X-Ray Diffraction." *Diamond and Related Materials* 15(4–8): 472–78.

Bennet, Kevin E. et al. 2013. "Development of Conductive Boron-Doped Diamond Electrode: A Microscopic, Spectroscopic, and Voltammetric Study." *Materials* 6(12): 5726–41.

Bernard, M., C. Baron, and A. Deneuve. 2004. "About the Origin of the Low Wave Number Structures of the Raman Spectra of Heavily Boron Doped Diamond Films." *Diamond and Related Materials* 13(4–8): 896–99.

Bernard, M., A. Deneuve, and P. Muret. 2004. "Non-Destructive Determination of the Boron Concentration of Heavily Doped Metallic Diamond Thin Films from Raman Spectroscopy." *Diamond and Related Materials* 13(2): 282–86.

Bundy, F. P., H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. 1955. "Man-Made Diamonds." *Nature*

176(4471): 51–55.

Bustarret, E. et al. 2008. “Metal-to-Insulator Transition and Superconductivity in Boron-Doped Diamond.” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366(1863): 267–79.

## C

---

Clausing, R E et al. 1992. “Textures and Morphologies of Chemical Vapor Deposited (CVD) Diamond.” *Diamond and Related Materials* 1(5–6): 411–15.

Cornejo, Oscar M, María F Murrieta, Locksley F Casta, and L Nava. 2021. “Current Opinion in Solid State & Materials Science Electrochemical Reactors Equipped with BDD Electrodes : Geometrical Aspects and Applications in Water Treatment.” 25(December 2020).

Crawford, Kevin G., Isha Maini, David A. Macdonald, and David A.J. Moran. 2021. “Surface Transfer Doping of Diamond: A Review.” *Progress in Surface Science* 96(1): 100613. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2021.100613>.

Croot, Alex et al. 2018. “A Theoretical Study of Substitutional Boron-Nitrogen Clusters in Diamond.” *Journal of Physics Condensed Matter* 30(42).

## D

---

Dankerl, Markus, Moritz V. Hauf, Martin Stutzmann, and Jose A. Garrido. 2012. “Diamond Solution-Gated Field Effect Transistors: Properties and Bioelectronic Applications.” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 209(9): 1631–42.

Denisenko, A. et al. 2008. “The Electronic Surface Barrier of Boron-Doped Diamond by Anodic Oxidation.” *Journal of Applied Physics* 103(1).

Dubrovinskaia, Natalia, Leonid Dubrovinsky, and Nobuyoshi Miyajima. 2006. “Of Boron-Doped Diamond.” 2: 1561–65.

Ducrozet, F. (2022). *Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réactivité sous rayonnement ionisant* (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).

Ducrozet, Florent et al. 2021. “New Insights into the Reactivity of Detonation Nanodiamonds during

the First Stages of Graphitization." *Nanomaterials* 11(10): 1–16.

## E

---

Egerton, R. F. 2009. "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the TEM." *Reports on Progress in Physics* 72(1).

Einaga, Yasuaki. 2018. "Development of Electrochemical Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 91(12): 1752–62.

Einaga, Y. (2022). 2022. "Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications." *Accounts of Chemical Research* 55(24): 3605–15.

Eversole, W. G. 1962. "Synthesis of Diamond." <https://dl.acm.org/doi/10.1145/178951.178972>.

## F

---

Ferro, Sergio, Maurizio Dal Colle, and Achille De Battisti. 2005. "Chemical Surface Characterization of Electrochemically and Thermally Oxidized Boron-Doped Diamond Film Electrodes." *Carbon* 43(6): 1191–1203.

Fertani-Gmati, Meriem, and Mohamed Jemal. 2011. "Thermochemistry and Kinetics of Silica Dissolution in NaOH Aqueous Solution." *Thermochimica Acta* 513(1–2): 43–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.11.008>.

Fischer, Anne E., and Greg M. Swain. 2005. "Preparation and Characterization of Boron-Doped Diamond Powder." *Journal of The Electrochemical Society* 152(9): B369.

Fleming, Ingrid, Karin Kohlstedt, and Rudi Busse. 2005. "New FACEs to the Renin-Angiotensin System." *Physiology (Bethesda, Md.)* 20(1): 91–95. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15772297>.

Frenklach, Michael, and Karl E Spear. 1988. "Growth Mechanism of Vapor-Deposited Diamond." 16802(June 1987).

## G

---

Gao, Fang, Marco T. Wolfer, and Christoph E. Nebel. 2014. "Highly Porous Diamond Foam as a Thin-Film Micro-Supercapacitor Material." *Carbon* 80(1): 833–40.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.007>.

García-Aguilar, J. et al. 2016. "One Step-Synthesis of Highly Dispersed Iron Species into Silica for Propylene Epoxidation with Dioxygen." *Journal of Catalysis* 338: 154–67.

García-Segura, Sergi, Elisama Vieira Dos Santos, and Carlos Alberto Martínez-Huitle. 2015. "Role of Sp<sup>3</sup>/Sp<sup>2</sup> Ratio on the Electrocatalytic Properties of Boron-Doped Diamond Electrodes: A Mini Review." *Electrochemistry Communications* 59: 52–55.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.002>.

Gardos, M. N. 1999. "Tribological Fundamentals of Polycrystalline Diamond Films." *Surface and Coatings Technology* 113(3): 183–200.

Gheeraert, E, A Deneuve, and J Mambou. 1998. "Boron-Related Infra-Red Absorption in Homoepitaxial Diamond Films." *Diamond and Related Materials* 7(10): 1509–12.

Ghodbane, S., and A. Deneuve. 2006. "Specific Features of 325 Nm Raman Excitation of Heavily Boron Doped Polycrystalline Diamond Films." *Diamond and Related Materials* 15(4–8): 589–92.

Girard, H. A. et al. 2010. "Hydrogenation of Nanodiamonds Using MPCVD: A New Route toward Organic Functionalization." *Diamond and Related Materials* 19(7–9): 1117–23.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.019>.

Girard, H. A., Scorsone, E., Saada, S., Gesset, C., Arnault, J. C., Perruchas, S., ... & Bergonzo, P. 2012. "Electrostatic Grafting of Diamond Nanoparticles towards 3D Diamond Nanostructures." *Diamond and Related Materials* 23: 83–87.

Girard, Hugues A. et al. 2009. "Electrostatic Grafting of Diamond Nanoparticles: A Versatile Route to Nanocrystalline Diamond Thin Films." *ACS Applied Materials and Interfaces* 1(12): 2738–46.

Giussani, Alessandro, Stoffel D. Janssens, David Vázquez-Cortés, and Eliot Fried. 2022. "Evolution of Nanodiamond Seeds during the Chemical Vapor Deposition of Diamond on Silicon Substrates in Oxygen-Rich Plasmas." *Applied Surface Science* 581(October 2021): 152103.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152103>.

Goodwin, D. G. 1993. "Scaling Laws for Diamond Chemical-Vapor Deposition. I. Diamond Surface Chemistry." *Journal of Applied Physics* 74(11): 6888–94.

## H

Harris, Stephen J, and Anita M Weiner. 1990. "Effects of Oxygen on Diamond Growth STEPHEN J. HARRIS AND ANITA M. WEINER Physical Chem. Dept., General Motors Research Labs, Warren, MI 48090." 162: 103–7.

Hartmann, P. et al. 1998. "Diamond Growth with Boron Addition." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 16(3): 223–32.

Haubner, R., and B. Lux. 1993. "Diamond Growth by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition: State of the Art." *Diamond and Related Materials* 2(9): 1277–94.

Heyer, Steffen et al. 2014. "Toward Deep Blue Nano Hope Diamonds: Heavily Boron-Doped Diamond Nanoparticles." *ACS Nano* 8(6): 5757–64.

Hofer, F., F. P. Schmidt, W. Grogger, and G. Kothleitner. 2016. "Fundamentals of Electron Energy-Loss Spectroscopy." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 109(1).

Hutton, Laura A et al. 2013. "Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes."



---

Ichinose, H., and M. Nakanose. 1998. "Atomic and Electronic Structure of Diamond Grain Boundaries Analyzed by HRTEM and EELS." *Thin Solid Films* 319(1–2): 87–91.

Ihara, M., H. Maeno, K. Miyamoto, and H. Komiyama. 1992. "Low-Temperature Deposition of Diamond in a Temperature Range from 70 °C to 700 °C." *Diamond and Related Materials* 1(2–4): 187–90.

Ivandini, Tribidasari A. et al. 2019. "Influence of Surface Orientation on Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond." *Journal of Physical Chemistry C* 123(9): 5336–44.

Ivandini, Tribidasari A., and Yasuaki Einaga. 2017. "Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrocatalytic and Electrosynthetic Applications." *Chemical Communications* 53(8): 1338–47.

Ivandini, Tribidasari A., Tata N. Rao, Akira Fujishima, and Yasuaki Einaga. 2006. "Electrochemical Oxidation of Oxalic Acid at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes." *Analytical Chemistry* 78(10): 3467–71.

## J

---

- Jaccodine, R. J. 1963. "Surface Energy of Germanium and Silicon." *Journal of The Electrochemical Society* 110(6): 524.
- Janssen, G, W. J.P. van Enkevort, W Vollenberg, and LJ Giling. 1992. "Characterization of Single-Crystal Diamond Grown by Chemical Vapour Deposition Processes." *Diamond and Related Materials* 1(7): 789–800.
- Jia, Fuchao et al. 2010. "Effect of B/C Ratio on the Physical Properties of Highly Boron-Doped Diamond Films." *Vacuum* 84(7): 930–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.01.003>.
- John, Phillip et al. 2006. "The Fabrication of Diamond Microshells." *Chemical Vapor Deposition* 12(12): 714–17.

## K

---

- Kanda, K. et al. 1995. "Application of Diamond-Coated Cutting Tools." *Surface and Coatings Technology* 73(1–2): 115–20. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02370-0](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(94)02370-0).
- Kondo, Takeshi et al. 2019. "Boron-Doped Diamond Powders for Aqueous Supercapacitors with High Energy and High Power Density." *Journal of The Electrochemical Society* 166(8): A1425–31.
- Kondo, Takeshi, Yasutaka Kodama, and Makoto Yuasa. 2012. "Fabrication and Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond Hollow Fiber Wool." *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 37(4): 503–6.
- Kuang, Peijing, Keisuke Natsui, Chuanping Feng, and Yasuaki Einaga. 2020. "Electrochemical Reduction of Nitrate on Boron-Doped Diamond Electrodes: Effects of Surface Termination and Boron-Doping Level." *Chemosphere* 251: 126364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126364>.

## L

---

- Laimer, J., M. Shimokawa, and S. Matsumoto. 1994. "Growth of Diamond in a Pulsed Microwave Discharge." *Diamond and Related Materials* 3(3): 231–38.



- Lee, Jae Kap, Michael W. Anderson, Fraser A. Gray, and Phillip John. 2007. "Fabrication of Spherical Diamond Microshells." *Diamond and Related Materials* 16(4-7 SPEC. ISS.): 701–4.
- Lee, Kee Han et al. 2016. "Epitaxy of Iridium on SrTiO<sub>3</sub>/Si (001): A Promising Scalable Substrate for Diamond Heteroepitaxy." *Diamond and Related Materials* 66: 67–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.018>.
- Lewin, Joyce C. 1961. "The Dissolution of Silica from Diatom Walls." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21(3–4): 182–98.
- Li, Hongdong et al. 2010. "Investigation on Crystalline Structure, Boron Distribution, and Residual Stresses in Freestanding Boron-Doped CVD Diamond Films." *Journal of Crystal Growth* 312(12–13): 1986–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.020>.
- Li, Rongbin. 2005. "A Molecular Dynamics Study of Boron and Nitrogen in Diamond." *Solid State Communications* 135(3): 155–57.
- Li, Xianglin et al. 2006. "Investigation of the Effect of the Total Pressure and Methane Concentration on the Growth Rate and Quality of Diamond Thin Films Grown by MPCVD." *Diamond and Related Materials* 15(11-12 SPEC. ISS.): 1784–88.
- Liu, F. B. et al. 2007. "Effect of Electronic Structures on Electrochemical Behaviors of Surface-Terminated Boron-Doped Diamond Film Electrodes." *Diamond and Related Materials* 16(3): 454–60.
- Liu, W. Q. et al. 2007. "Effects of Additive Al on the HPHT Diamond Synthesis in an Fe-Mn-C System." *Diamond and Related Materials* 16(8): 1486–89.
- Liwen, Sang. 2021. "Diamond as the Heat Spreader for the Thermal Dissipation of GaN-Based Electronic Devices." *Functional Diamond* 1(1): 174–88. <https://doi.org/10.1080/26941112.2021.1980356>.
- Long, Hangyu et al. 2023. "Thickness Effects on Boron Doping and Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond Film." *Molecules (Basel, Switzerland)* 28(6): 1–11.
- Lu, Ying Jie, Chao Nan Lin, and Chong Xin Shan. 2018. "Optoelectronic Diamond: Growth, Properties, and Photodetection Applications." *Advanced Optical Materials* 6(20): 1–16.
- Luong, John H.T., Keith B. Male, and Jeremy D. Glennon. 2009. "Boron-Doped Diamond Electrode: Synthesis, Characterization, Functionalization and Analytical Applications." *Analyst* 134(10):

1965–79.

## M

---

Macpherson, Julie V. 2015. "In Electrochemical Research." : 2935–49.

Matsumoto, Seiichiro, Yoichiro Sato, Mutsukazu Kamo, and Nobuo Setaka. 1982. "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane." *Japanese Journal of Applied Physics* 21(4): L183–85.

Mills, Andrew et al. 2002. "Novel TiO<sub>2</sub> CVD Films for Semiconductor Photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151(1–3): 171–79.

Mitsuda, Y., Y. Kojima, T. Yoshida, and K. Akashi. 1987. "The Growth of Diamond in Microwave Plasma under Low Pressure." *Journal of Materials Science* 22(5): 1557–62.

Miyashita, Kenjo et al. 2019. "Boron-Doped Nanodiamond as an Electrode Material for Aqueous Electric Double-Layer Capacitors." *Scientific Reports* 9(1): 1–10.

Miyata, Koichi, Kazuo Kumagai, Kozo Nishimura, and Koji Kobashi. 1993. "Morphology of Heavily B-Doped Diamond Films." *Journal of Materials Research* 8(11): 2845–57.

Mortet, V. et al. 2017. "Insight into Boron-Doped Diamond Raman Spectra Characteristic Features." *Carbon* 115: 279–84.

## N

---

Nie, Wanli et al. 2022. "Preparation of Boron–Nitrogen Co-Doped Diamond/Boron-Doped Diamond Electrodes for Aqueous Capacitors with AC Line-Filtering Performance." *Diamond and Related Materials* 125(February): 109030. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109030>.

Notsu, Hideo et al. 1999. "Introduction of Oxygen-Containing Functional Groups onto Diamond Electrode Surfaces by Oxygen Plasma and Anodic Polarization." *Electrochemical and Solid-State Letters* 2(10): 522–24.

## O

---

Oganov, Artem R., Russell J. Hemley, Robert M. Hazen, and Adrian P. Jones. 2013. "Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*

75(January 2013): 47–77.

Osswald, S. et al. 2009. "Phonon Confinement Effects in the Raman Spectrum of Nanodiamond." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 80(7).

---

## P

---

Petrák, Václav et al. 2017. "Fabrication of Porous Boron-Doped Diamond on SiO<sub>2</sub> Fiber Templates." *Carbon* 114: 457–64.

Prelas, M. A., Popovici, G., & Bigelow, L. K. (Eds.). (2018). *Handbook of industrial diamonds and diamond films*. Routledge.

Piekarczyk, Wladyslaw, Russell F. Messier, Rustum Roy, and Chris Engdahl. 1990. "<title>Investigation of Diamond Deposition by Chemical Vapor Transport with Hydrogen</Title>." 106: 30–40.

Pinzari, F. et al. 2001. "Wettability of HF-CVD Diamond Films." *Diamond and Related Materials* 10(3–7): 781–85.

Ponsonnet, L. et al. 1998. "EELS Analysis of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films." *Thin Solid Films* 319(1–2): 97–100.

Pruvost, F., E. Bustarret, and A. Deneuve. 2000. "Characteristics of Homoepitaxial Heavily Boron-Doped Diamond Films from Their Raman Spectra." *Diamond and Related Materials* 9(3): 295–99.

Pruvost, F., and A. Deneuve. 2001. "Analysis of the Fano in Diamond." *Diamond and Related Materials* 10(3–7): 531–35.

Prelas, M. A., Popovici, G., & Bigelow, L. K. (Eds.). (2018). *Handbook of industrial diamonds and diamond films*. Routledge.

---

## R

---

Rameli, N. et al. 2018. "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Nanoparticles Using Ionic Liquids as a Template." *Journal of Physics: Conference Series* 1123(1).

Ristein, Jürgen. 2006. "Surface Science of Diamond: Familiar and Amazing." *Surface Science* 600(18): 3677–89. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602806003293>.

## S

---

- Santos, N. M., N. G. Ferreira, and M. R. Baldan. 2014. "Production and Characterization of BDD/Si Electrodes for Environmental Analysis." *Journal of Physics: Conference Series* 480(1).
- Saoudi, Lorris et al. 2023. "Colloidal Stability over Months of Highly Crystalline High-Pressure High-Temperature Hydrogenated Nanodiamonds in Water." *Carbon* 202(P1): 438–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.10.084>.
- Scofield, J. H. 1976. "Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 EV." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8(2): 129–37.
- Scorsone, E., S. Saada, J. C. Arnault, and P. Bergonzo. 2009. "Enhanced Control of Diamond Nanoparticle Seeding Using a Polymer Matrix." *Journal of Applied Physics* 106(1): 2–8.
- Seo, Soo Hyung, Tae Hoon Lee, and Jin Seok Park. 2003. "Roughness Control of Polycrystalline Diamond Films Grown by Bias-Enhanced Microwave Plasma-Assisted CVD." *Diamond and Related Materials* 12(10–11): 1670–74.
- Shakhov, Fedor M., Andrey M. Abyzov, and Kazuyuki Takai. 2017. "Boron Doped Diamond Synthesized from Detonation Nanodiamond in a C-O-H Fluid at High Pressure and High Temperature." *Journal of Solid State Chemistry* 256(August): 72–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.009>.
- Shalini, Jayakumar et al. 2014. "Mediatorless N<sub>2</sub> Incorporated Diamond Nanowire Electrode for Selective Detection of NADH at Stable Low Oxidation Potential." *Analyst* 139(4): 778–85.
- Sharin, P. P., A. V. Sivtseva, and V. I. Popov. 2021. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nanodiamonds Obtained by Grinding and Detonation Synthesis." *Technical Physics* 66(2): 275–79.
- Smirnov, Waldemar, Nianjun Yang, and Christoph E Nebel. 2022. "Electrochemical Hydrogen Termination of Boron-Doped Diamond." 052103(April 2018): 2–5.
- Sobaszek, Michał et al. 2023. "Highly Occupied Surface States at Deuterium-Grown Boron-Doped Diamond Interfaces for Efficient Photoelectrochemistry." *Small* 2208265.
- Souza, Fernando A. et al. 2012. "The Effect of Boron Doping Level on the Morphology and Structure of Ultra/Nanocrystalline Diamond Films." *Chemical Vapor Deposition* 18(4–6): 159–65.

Sque, Stephen John. 2005. "Bulk and Transfer Doping of Diamond." *Journal of Materials*: 225.

Stiegler, J. et al. 1996. "Low Temperature Limits of Diamond Film Growth by Microwave Plasma-Assisted CVD." *Diamond and Related Materials* 5(3–5): 226–30.

Sumiya, Hitoshi, Katsuko Harano, and Kenji Tamasaku. 2015. "HPHT Synthesis and Crystalline Quality of Large High-Quality (001) and (111) Diamond Crystals." *Diamond and Related Materials* 58: 221–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.08.006>.

Sun, Z., J. R. Shi, B. K. Tay, and S. P. Lau. 2000. "UV Raman Characteristics of Nanocrystalline Diamond Films with Different Grain Size." *Diamond and Related Materials* 9(12): 1979–83.

## T

---

Teraji, Tokuyuki et al. 2015. "Homoepitaxial Diamond Film Growth: High Purity, High Crystalline Quality, Isotopic Enrichment, and Single Color Center Formation." *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 212(11): 2365–84.

De Theije, F. K., O. Roy, N. J. Van Der Laag, and W. J.P. Van Enckevort. 2000. "Oxidative Etching of Diamond." *Diamond and Related Materials* 9(3): 929–34.

Tsai, Ping Huan, and Hung Yin Tsai. 2018. "Carbon Nano-Flake Ball with a Sandwich-Structure Composite of Diamond Core Covered by Graphite Using Single-Step Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition." *Carbon* 136: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.023>.

Tsigkourakos, Menelaos et al. 2012. "Spin-Seeding Approach for Diamond Growth on Large Area Silicon-Wafer Substrates." *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 209(9): 1659–63.

Turner, Stuart et al. 2012. "Local Boron Environment in B-Doped Nanocrystalline Diamond Films." *Nanoscale* 4(19): 5960–64.

Tzeng, Yonhua, Shoupu Yeh, Wei Cheng Fang, and Yuehchieh Chu. 2014. "Nitrogen-Incorporated Ultrananocrystalline Diamond and Multi-Layer- Graphene-like Hybrid Carbon Films." *Scientific Reports* 4: 1–7.

## V

---

Venerosy, A. et al. 2018. "Colloidal Suspensions of Monodisperse Diamond Core-Shells." *Diamond and Related Materials* 89(June): 122–31. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.004>.

Vermeeren, Veronique, Sylvia Wenmackers, Patrick Wagner, and Luc Michiels. 2009. "DNA Sensors with Diamond as a Promising Alternative Transducer Material." *Sensors* 9(7): 5600–5636.

Volpe, Pierre Nicolas et al. 2012. "Boron Incorporation Issues in Diamond When TMB Is Used as Precursor: Toward Extreme Doping Levels." *Diamond and Related Materials* 22: 136–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.019>.

## W

---

Wang, Libin et al. 2022. "Preparation of Cu Modified G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanorod Bundles for Efficiently Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction." *Journal of Colloid and Interface Science* 622: 336–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.099>.

Wang, X. H. et al. 1992. "Effects of Boron Doping on the Surface Morphology and Structural Imperfections of Diamond Films." *Diamond and Related Materials* 1(7): 828–35.

Watanabe, Takeshi et al. 2018. "The Local Structure in Heavily Boron-Doped Diamond and the Effect This Has on Its Electrochemical Properties." *Carbon* 137: 333–42. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.026>.

Williams, Oliver A. et al. 2007. "Enhanced Diamond Nucleation on Monodispersed Nanocrystalline Diamond." *Chemical Physics Letters* 445(4–6): 255–58.

Wurzinger, P. et al. 1997. "Investigation of the Boron Incorporation in Polycrystalline CVD Diamond Films by TEM, EELS and Raman Spectroscopy." *Diamond and Related Materials* 6(5–7): 763–68.

## X

---

Xia, Zijong et al. 2021. "Surface Zeta Potential of ALD-Grown Metal-Oxide Films." *Langmuir* 37(39): 11618–24.

Xu, Jing et al. 2018a. "Diamond & Related Materials Effect of Doping Level on the Electrochemical

Reduction of CO<sub>2</sub> on Boron-Doped Diamond Electrodes.” *Diamond & Related Materials* 86(April): 167–72. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.04.028>.

Xu, J., Yokota, Y., Wong, R. A., Kim, Y., & Einaga, Y.. 2020. “Unusual Electrochemical Properties of Low-Doped Boron-Doped Diamond Electrodes Containing Sp<sup>2</sup> Carbon.” *Journal of the American Chemical Society* 142(5): 2310–16.

Xu, Jing, and Yasuaki Einaga. 2020. “Effect of Sp<sup>2</sup> Species in a Boron-Doped Diamond Electrode on the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>.” *Electrochemistry Communications* 115(March): 106731. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106731>.

Xu, Jingxiang et al. 2021. “Different Etching Mechanisms of Diamond by Oxygen and Hydrogen Plasma: A Reactive Molecular Dynamics Study.” *Journal of Physical Chemistry C* 125(30): 16711–18.

## Y

---

Yagi, Ichizo, Hideo Notsu, et al. 1999. “Electrochemical Selectivity for Redox Systems at Oxygen-Terminated Diamond Electrodes.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 473(1): 173–78.

Yagi, Ichizo, Kentaro Tsunozaki, Donald A. Tryk, and Akira Fujishima. 1999. “Control of the Dynamics of Photogenerated Carriers at the Boron-Doped Diamond/Electrolyte Interface by Variation of the Surface Termination.” *Electrochemical and Solid-State Letters* 2(9): 457–60.

Yu, Siyu et al. 2015. “Electrochemical Supercapacitors from Diamond.” *Journal of Physical Chemistry C* 119(33): 18918–26.

Yugo, S., T. Kanai, and T. Kimura. 1992. “A New Method for the Generation of Diamond Nuclei by Plasma CVD.” *Diamond and Related Materials* 1(2–4): 388–91.

Yugo, S., T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto. 1991. “Generation of Diamond Nuclei by Electric Field in Plasma Chemical Vapor Deposition.” *Applied Physics Letters* 58(10): 1036–38.

## Z

---

Zhang, Gufei et al. 2014. “Global and Local Superconductivity in Boron-Doped Granular Diamond.” *Advanced Materials* 26(13): 2034–40.

Zhang, Yanyan et al. 2023. "The Effect of Surface Roughness of Seed on the High - Rate Homoepitaxial Growth of CVD Single - Crystal Diamonds." *Applied Physics A*: 1–8.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-023-06655-5>.

Zhu, Di, Linghong Zhang, Rose E. Ruther, and Robert J. Hamers. 2013. "Photo-Illuminated Diamond as a Solid-State Source of Solvated Electrons in Water for Nitrogen Reduction." *Nature Materials* 12(9): 836–41.

Zou, Yiming, and Karin Larsson. 2016. "Effect of Boron Doping on the CVD Growth Rate of Diamond." *Journal of Physical Chemistry C* 120(19): 10658–66.