



**HAL**  
open science

# Electrodes en diamant B-NCD : optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée

Emilie Vanhove

## ► To cite this version:

Emilie Vanhove. Electrodes en diamant B-NCD : optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole nationale supérieure des mines de Paris (ENMP), 2010. Français. NNT : 2010ENMP0079 . tel-02269259

**HAL Id: tel-02269259**

**<https://hal.science/tel-02269259>**

Submitted on 22 Aug 2019

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

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

Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## **Doctorat ParisTech**

# **T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité "Sciences et génie des matériaux"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Emilie Vanhove**

le 29 mars 2010

**Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée**

Directeur de thèse : **Pascal Mailley**

Co-encadrants de la thèse : **Jacques de Sanoit, Philippe Bergonzo**

**Devant le jury composé de:**

**M. Claude DESLOUIS**, Directeur de Recherche, LISE, CNRS  
**M. Etienne GHEERAERT**, Professeur, LEPES, CNRS  
**M. Jean-François ROCH**, Professeur, LPQM, ENS Cachan  
**M. Christoph NEBEL**, Dr. Rer. Nat. Habil., IAF Fraunhofer Freiburg  
**M. Pascal MAILLEY**, Maître de conférences, SPRAM, CEA-INAC  
**M. Jacques DE SANOIT**, Ingénieur de recherche, LCD, CEA-LIST  
**M. Philippe BERGONZO**, Directeur de recherche, LCD, CEA-LIST

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-encadrant  
Co-encadrant







## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I.....	7
1 Généralités et état de l’art.....	11
2 Méthodes et protocoles expérimentaux.....	37
CHAPITRE II.....	69
1 Revue bibliographique .....	74
2 Etude préliminaire : comportement de l’électrode commerciale D-098-SA .....	90
3 Caractérisation des électrodes non traitées réalisées au sein du laboratoire .....	105
4 Caractérisation des électrodes traitées électrochimiquement.....	116
5 Traitement électrochimique et chimique de stabilisation.....	125
6 Influence du couple sonde.....	126
7 Bilan à propos des traitements de surface .....	133
CHAPITRE III .....	141
1 Revue bibliographique .....	144
2 Analyse électrochimique .....	160
3 Etude morphologique et optique des couches de diamant .....	177
4 Comparaison du platine et du diamant.....	192
5 Conclusion.....	196
CHAPITRE IV .....	205
1 Electrodes à large fenêtre de potentiel pour l’électroanalyse.....	208
2 Electrodes pour l’analyse de mécanismes électrochimiques complexes : cas de la PSII	221
3 Miniaturisation et Intégration.....	231
4 Réseaux de microélectrodes réalisés dans le cadre collaboratif des projets DREAMS et MEDINAS.....	238
5 Conclusion.....	242
CONCLUSION GENERALE .....	247



## Table des symboles

$C$	Capacité totale de l'interface solide/liquide
$c$	Concentration des espèces électrochimiques à l'état stationnaire
$C_d$	Capacité de double couche électrochimique
$C_{eq}$	Capacité du circuit équivalent des capacités liées à la zone de déplétion et à la couche de Helmholtz en série
$C_H$	Capacité liée à la couche de Helmholtz de la solution
$c_l$	Concentration limite définie au chapitre III section 2.4
$C_{SC}$	Capacité liée à la zone de déplétion du semiconducteur
$D$	Coefficient de diffusion
$D_O$	Distribution de densité d'états pour les espèces oxydées
$D_R$	Distribution de densité d'états pour les espèces réduites
$e$	Epaisseur du diélectrique
$e^-$	Electron
$e_0$	Charge de l'électron
$E_A$	Energie d'activation thermique apparente
$E_B$	Bande interdite
$E_F$	Niveau de Fermi
$E_{F,redox}$	Niveau de Fermi dans une solution contenant des espèces redox
$E_{F,SC}$	Niveau de Fermi du semiconducteur
$E_g$	Saut énergétique qui sépare la bande de valence de la bande de conduction
$\Delta E_p$	Différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique sur un



	voltampérogramme
$E_{redox}$	Potentiel électrochimique des électrons d'une solution redox
$eV$	Electron-volt
$F$	Constante de Faraday
$F(q, \Gamma)$	Fonction de Fano
$h^+$	Trou
$j$	Unité imaginaire
$k_0$	Constante de vitesse de transfert de charge apparente
$L$	Larguer de la zone de déplétion
$n$	Nombre d'électrons échangés
$N_a$	Nombre de porteurs de charges
$N_a - N_d$	Concentration en accepteurs non compensés
$N_0$	Paramètre empiriquement établi apparaissant dans la formule de $\mu_{RT}$ (section 1.1.3.3 du chapitre III)
$N_{Mott}$	Critère de Mott
$q$	Paramètre de déformation apparaissant dans la fonction de Fano (section 3.2.1.2 du chapitre III)
$R$	Constante des gaz parfaits
$r$	Coefficient de régression linéaire
$R_s$	Résistance de série
$R_t$	Résistance de transfert de charge
$S$	Surface électrochimique
$S_0$	Paramètre empiriquement établi apparaissant dans la formule de $\mu_{RT}$ (section 1.1.3.3 du chapitre III)
$Sp^2, sp^3$	Hybridation des liaisons carbone-carbone
$t$	Temps
$T$	Température
$V(x)$	Distribution de potentiel dans la zone de

	déplétion
$V_{FB}$	Potentiel de bandes plates
$V_G$	Différence de potentiel de la couche de Gouy
$V_H$	Différence de potentiel interfaciale ayant lieu dans la couche de Helmholtz
$V_{SC}$	Différence de potentiel associée à l'excès de charge localisée dans la zone de charge d'espace
$V_{tot}$	Différence de potentiel totale au travers de l'interface
$W$	Impédance de Warburg
$y_0$	Coefficient de Warburg
$Y_0$	Constante de l'élément à phase constante
$Z'$	Partie réelle de l'impédance électrochimique
$Z''$	Partie imaginaire de l'impédance électrochimique
$\alpha$	Constante du modèle de Pearson et Barden
$\alpha_H$	Rayon de Bohr
$\Gamma$	Matrice d'interaction du couplage entre le continuum et l'état discret (apparaissant dans la fonction de Fano à la section 3.2.1.2 du chapitre III)
$\Delta$	Impédance de diffusion
$\beta$	Valeur limite de la résistance de transfert de charge quand $t$ tend vers l'infini (représentation exponentielle)
$\chi$	Affinité électronique du semi conducteur
$\chi^2$	Indicateur du test du $\chi^2$
$\delta$	Valeur limite de la capacité de double couche ou, le cas échéant de $Y_0$ quand $t$ tend vers l'infini
$\varepsilon$	Permittivité relative du diélectrique

$\phi$	Paramètre de l'élément à phase constante lié à l'angle de rotation d'une droite de capacité pure représentée dans le plan complexe
$\gamma$	Paramètre de la modélisation de l'évolution de $R_t$ (représentation exponentielle)
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide
$\lambda$	Energie de réorganisation du solvant
$\mu$	Mobilité des porteurs de charge
$\sigma$	$\sigma = \frac{RT\sqrt{2}}{n^2F^2S} \left( \frac{1}{c\sqrt{D}} \right)$
$\omega, \Omega$	Fréquence
$\tau_1$	Temps caractéristique de l'évolution de $R_t$
$\tau_2$	Temps caractéristique de l'évolution de $C_d$ ou, le cas échéant de $Y_0$
$\zeta$	Paramètre de la modélisation de l'évolution $C_d$ ou, le cas échéant de $Y_0$ (représentation exponentielle)

## Abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
ANR	Agence national pour la recherche
Ar	Cycle aromatique
BNCD	Boron doped nanocrystalline diamond (diamant nanocristallin dopé bore en français)
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
ChemFET	Chemical field effect transistor (transistor à effet de champ chimique en français)
Chl	Chelatase
CNTP	Conditions normales de température et de pression : 20° C, pression atmosphérique
CPE	Constant phase element (élément à phase constante en français)
CV	Cyclic voltammetry (voltampérométrie cyclique en français)
CVD	Chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur en français)
cyt	Cytochrome
DAM	Direction des applications militaires (CEA)
DCCVD	DC plasma chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de décharge en courant continu en français)
DMFC	Direct-methanol fuel cell (pile à combustible à méthanol en français)
DREAMS	Diamond to retinal artificial micro interface structures (Projet européen portant sur la rétine artificielle)
ECRCVD	Electron-cyclotron resonance chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur à résonance électron-cyclotron en français)

ECS ou SCE	Electrode au calomel saturé (saturated calomel electrode en anglais)
EDTA	EthyleneDiamineTetraAcetic acid (acide éthylène diamine tetra acétique en français)
EPT, PET	Electron-proton transfert (transfert d'un électron puis d'un proton), proton-electron transfert (transfert d'un proton puis d'un électron)
ESH	Electrode standard à hydrogène
ESIEE	Ecole supérieure d'ingénieurs en électrotechnique et électronique
FIA	Flow Injection Analysis (analyse par injection en flux continu en français)
FWHM	Full width at half maximum (largeur à mi-hauteur en français)
FZJ	Forschungszentrum Jülich (centre d'étude de Juliers en Allemagne)
HFCVD	Hot filament chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur à filament chaud en français)
HPHT	Haute pression, haute température
INSERM	Institut national de la santé et de la recherche médicale
ISFET	Ion-sensitive field-effect transistor (transistor à effet de champ sensible aux variations de concentration en ions en français)
ITO	Indium tin oxide (oxyde d'indium dopé à l'étain en français)
LEM	Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire
LCD	Laboratoire capteurs diamant (CEA/LIST)
LIST	Laboratoire d' intégration des systèmes et des technologies (CEA)
OEC	Oxygen evolving complex (centre de

	dégagement de l'oxygène en français)
Q	Quinone
MCM	Mobil composition of matter
MEMS	Microelectromechanical systems ou microsystème électromécanique en français
MOSFET	Metal oxide semiconductor field effect transistor (transistor à effet de champ métal- oxyde en français)
MPCVD ou MPECVD	Microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde en français)
MEA	Multi electrode arrays (réseaux de microélectrodes en français)
NAD <sup>+</sup> , NADH	Nicotinamide adénine dinucléotide, formes oxydée et réduite
NRBC	Armes nucléaires, radiologiques, bactériologiques ou chimiques
NT, DNT, TNT	Nitrotoluène, dinitrotoluène, trinitrotoluène
P680	Nom d'un pigment de chlorophylle
PhD	Phéophytine D
PSII	Photosystème II
PVA	Polyvinyl alcool (alcool polyvinylique en français)
py	Pyridine
RIE	Reactive-ion etching (gravure ionique réactive en français)
RFCVD	Radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence en français)
SECM	Scanning electrochemical microscope (microscope électrochimique à balayage en français)

SEM (MEB)	Scanning electron microscopy (microscopie électronique à balayage en français)
SGFET	Surface gate field effect transistor (transistor à effet de champ dont la grille est une solution en français)
ESH ou SHE	Standard hydrogen electrode (électrode standard à hydrogène en français)
SIE ou EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique (electrochemical impedance spectroscopy en anglais)
SIMS	Secondary ion mass spectrometry (spectrométrie de masse d'ions secondaires en français)
Tyr	Tyrosine
UCL	University College London
UV	Ultraviolet
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Spectrométrie photoélectronique X en français)

## INTRODUCTION GENERALE

### *Le diamant comme matériau électroactif : un champ d'application et des atouts considérables*

Les remarquables avancées accomplies ces 40 dernières années dans la maîtrise des procédés de synthèse du diamant ont rendu disponible ce matériau au coût et à la rareté jusqu'alors prohibitifs [Bundy 55, Kraft 07]. Ce n'est que plus tardivement encore que le perfectionnement de la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par micro-onde (MEPCVD pour « microwave-enhanced plasma chemical vapor deposition ») a permis le contrôle des impuretés incluses dans la matrice carbonée et plus particulièrement de celles qui assurent le dopage, étendant largement par cette occasion le champ des applications du diamant [Ivandini 05]. Le diamant, en tant que matériau électro-actif est donc un matériau relativement récent. Pourtant, en dépit de cette nouveauté, ses propriétés originales, parmi lesquelles figurent une très large fenêtre de potentiel (plus de 3 V en milieu aqueux), de bas courants résiduels, une surtension importante à la réduction de l'oxygène dissout ainsi qu'une exceptionnelle stabilité chimique sont à l'origine de progrès importants dans tous les domaines de l'électrochimie, de l'électrosynthèse à l'analyse électrochimique [Fujishima 05, Kraft 07, Martinez-Huitle 08, Panizza 05, Pleskov 06]. Plus récemment, c'est pour sa bio-inertie que le diamant connaît un intérêt grandissant auprès de la communauté scientifique [Nebel 07a, 07b]. Cette dernière propriété élargit encore le vaste champ des applications du diamant qui s'étend de la détection de substances polluantes à l'état de traces [de Sanoit 09] à la conception d'interfaces biocompatibles pour la réalisation de prothèses neuronales [Artificial retina 01, DREAMS 06, MEDINAS 08]. Si le spectre des applications des électrodes diamant ne cesse de s'accroître, c'est dans le domaine des capteurs qu'il connaît le plus de succès, ses atouts le démarquant nettement des matériaux d'électrode usuels (platine, carbone vitreux, fibre de carbone ...).

### *Une progression de la compréhension et de la maîtrise des propriétés électrochimiques cependant nécessaire*

Cependant, le développement de ces prometteuses perspectives suppose une maîtrise accrue des propriétés des électrodes. Un important travail de compréhension, de fiabilisation et d'amélioration des caractéristiques électrochimiques du diamant reste à accomplir afin que ce matériau devienne suffisamment mature pour que son usage se répande plus largement en



électrochimie. Ainsi, malgré une importante activité de recherche à ce sujet, les mécanismes qui déterminent les modalités du transfert de charge se produisant à l'interface diamant/électrolyte n'ont pas encore entièrement été élucidés [Mahé 05, Salazar-Banda 06]. Un des obstacles conséquents auxquels se heurtent ces travaux réside dans la difficulté à comparer les résultats obtenus à l'aide d'électrodes de diamant dont les conditions d'élaboration diffèrent. Les propriétés physiques, chimiques et électroniques du film de diamant impactent en effet drastiquement ses propriétés électrochimiques. Les nombreuses études réalisées mettent ainsi en évidence d'une part le rôle des propriétés de volume du matériau, parmi lesquelles le contrôle du dopage joue un rôle de première importance, et des caractéristiques physico-chimiques de la surface d'autre part [Fujishima 05, Levy-Clement 2003, 1999, Ndao 00, Pleskov 06].

### *Approche expérimentale : les électrodes BNCD, du matériau aux performances électrochimiques*

Afin de contribuer à surmonter ces difficultés, l'étude systématique de chacune des étapes de l'élaboration des électrodes est ici proposée, en s'appuyant sur le savoir faire que le Laboratoire Capteur Diamant (LCD) a acquis dans la maîtrise des procédés de croissance et la caractérisation des dépôts de diamant. Cette étude globale couvre ainsi l'ensemble des étapes de la conception et de la réalisation des électrodes, de la synthèse du matériau jusqu'à l'évaluation des performances des détecteurs. Elle porte plus précisément sur un matériau innovant, le diamant nanocristallin dopé au bore (BNCD), développé au laboratoire. Dans ces travaux, l'analyse électrochimique est systématiquement couplée à l'évaluation rigoureuse des propriétés du matériau. Les propriétés physicochimiques de surface puis de volume et leur influence sur l'électrochimie seront successivement étudiées. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM), l'analyse Raman et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) sont ainsi mises à contribution au cours d'études séquentielles afin d'établir les relations qui unissent propriétés physicochimiques et électrochimiques. De surcroit, un effort important est porté sur la reproductibilité des résultats obtenus. Un nombre statistiquement représentatif d'échantillons dont les propriétés sont sévèrement contrôlées est donc produit pour chacune des études proposées.

## *Deux objectifs : stabilité et réactivité*

Ces travaux visent à terme au développement des capteurs électrochimiques de type ampérométrique réalisant des mesures in-situ en continu. La fiabilité de ces détecteurs dépend ainsi crucialement de la stabilité de leur réponse électrochimique au cours du temps. Les évolutions temporelles des propriétés des électrodes seront donc méthodiquement caractérisées puis modélisées. Parmi ces propriétés, la vitesse de transfert de charge fait l'objet d'une attention particulière car elle conditionne l'intensité et la résolution du signal électrochimique de détection et détermine ainsi très directement la sensibilité et la finesse d'analyse des électrodes et des capteurs électrochimiques. Pour évaluer cette dernière l'indicateur utilisé sera la résistance de transfert de charge  $R_t$  ( $\Omega$ ) et la constante de vitesse de transfert de charge  $k_0$  ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) associée.

## *Méthodes de caractérisation des évolutions des propriétés électrochimiques et originalité de la démarche*

Les propriétés électrochimiques seront caractérisées dans un premier temps par voltampérométrie cyclique (CV) afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec l'abondante littérature dédiée au sujet. Cependant au fur et à mesure de la progression des travaux de recherche, afin d'affiner l'analyse électrochimique, une autre méthode d'investigation plus riche sera privilégiée, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Au travers de la confrontation des mesures d'impédance et d'un modèle de circuit électronique équivalent, cette méthode donne accès à une représentation plus complète des caractéristiques physiques de l'interface électrochimique. La précision et la rapidité de ces mesures autorisera alors l'étude rigoureuse de l'évolution des propriétés électrochimiques des électrodes. La caractérisation systématique de l'évolution temporelle de ces propriétés et leur modélisation ainsi rendues possibles constituent l'une des originalités de ces travaux.

## *Identification et représentation des évolutions des propriétés électrochimiques*

L'étude du comportement d'une électrode commercialement disponible sera dans un premier temps menée afin d'établir un point de départ ainsi qu'un élément de comparaison pour les études ultérieures portant sur les électrodes élaborées au laboratoire. Cette étude permettra de mettre en évidence les importantes évolutions qui peuvent altérer les propriétés des électrodes de diamant au cours du temps. Deux nécessités en ressortiront : (i) celle d'accroître la réactivité électrochimique, (ii) celle de la conserver au cours du temps. Un grand nombre

d'échantillons aux conditions d'élaboration étroitement contrôlées sera alors synthétisé pour caractériser l'état initial des électrodes (i.e. telles qu'issues de la synthèse) ainsi que pour identifier puis modéliser les évolutions qui les affectent.

### *Deux axes explorés : les traitements de surface et le dopage*

Une fois ces évolutions quantifiables, connues et prévisibles, les électrodes seront développées en explorant deux axes de recherches, d'une part l'optimisation des propriétés physicochimiques de surface via la mise au point de traitements chimiques et électrochimiques puis celles des propriétés de volume du matériau.

Le dopage exerce en particulier une influence critique sur les propriétés des électrodes de diamant. Un saut formidable et brutal des propriétés électrochimiques est ainsi observé lors de la transition quasi-métallique. L'objectif de l'étude proposée sera d'établir si, au-delà de cette transition, une nette amélioration des électrodes peut être obtenue en affinant la maîtrise de la concentration de bore au sein du domaine favorable de la « quasi-métallicité ». Cette étude vise plus spécifiquement à préciser l'influence d'une variation de la concentration des atomes de bore sur les caractéristiques du transfert électrochimique et à interpréter cette influence au moyen d'une analyse physicochimique. L'intérêt sous-jacent à ces travaux est de proposer sur la base des connaissances ainsi produites des caractérisations physicochimiques pertinentes pour la prédiction du comportement électrochimique et de faciliter ainsi l'optimisation des électrodes.

### *Des électrodes aux applications électrochimiques*

La finalité poursuivie à terme est l'obtention d'une vitesse de transfert de charge comparable à celle des électrodes métalliques et une stabilité élevée des propriétés électrochimiques.

Au fur et à mesure du développement des électrodes celles-ci seront éprouvées au travers d'applications concrètes. Cette confrontation systématique est pratiquée afin de valider les approches choisies mais aussi de permettre l'émergence de besoins nouveaux. Le champ des applications des électrodes sera alors exploré par le biais de collaborations nationales et internationales, des applications les plus simples telles que les électrodes à large fenêtre de potentiel pour l'électroanalyse à la réalisation d'interfaces biocompatibles pour la neuroprothèse. Au fil de cette progression, une évolution sera ainsi suivie depuis le développement de quelques exemples d'applications réalisés au sein du laboratoire jusqu'à l'ébauche des perspectives nouvelles dessinées à la lumière des dernières avancées.

## Références bibliographiques

- Projet américain, *Artificial retina*, Department of energy's (2001)
- F. Bundy, H. Hall, H. Strong, R. Wentorf Jr., *Nature*, **176** (4471) 51-55 (1955)
- Projet européen, *Diamond to retina artificial micro-interface structures*, FP6 - STREP NMP 033345 (2006)
- A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier Science (2005)
- T. A. Ivandini, Y. Einaga, A. Fujishima, *Diamond electrochemistry*, Chapitre II, 11-25, Elsevier (2005)
- A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci*, **2** (5) 355–385 (2007)
- C. Levy-Clement, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuille, C. Comninellis, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 606-612 (2003)
- C. Levy-Clement, F. Zenia, N. Ndao, A. Deneuille, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 189-206 (1999)
- E. Mahé, D. Devilliers, C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **50** (11) 2263-2277 (2005)
- C. A. Martinez-Huitle, M. A. Alfaro, *Journal of Environmental Engineering and Management*, **18** (3) 155–172 (2008)
- ANR, *Matrices d'électrodes en diamant pour l'interfaçage neuronal appliqué à la suppléance fonctionnelle*, Tecsan (2008)
- A. Ndao, F. Zenia, A. Deneuille, M. Bernard, C. Levy-Clement, *Diamond and Related Materials*, **9** (3) 1175-1180 (2000)
- C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40** (20) 6443-6466 (2007a)
- C. Nebel, D. Shin, B. Rezek, N. Tokuda, H. Uetsuka, H. Watanabe, *Journal of the Royal Society Interface*, **4** (14) 439-461 (2007b)
- M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, **51** (2) 191-199 (2005)
- Y. V. Pleskov, *Protection of Metals*, **42** (2) 103-118 (2006)
- Y. V. Pleskov, Y. Evstefeeva, M. Krotova, V. Varnin, I. Teremetskaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **595** (2) 168-174 (2006)
- G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca, *Electrochimica Acta*, **51** (22) 4612-4619 (2006)
- J. de Sanoit, E. Vanhove, P. Mailley, P. Bergonzo, *Electrochimica Acta*, **54** (24) 5688-5693 (2009)



## CHAPITRE I

### *Généralités, état de l'art et méthodes expérimentales*

## Table des matières

CHAPITRE I.....	7
Table des matières .....	8
1 Généralités et état de l'art.....	11
1.1 Les capteurs électrochimiques .....	11
1.1.1 Quel est leur intérêt ?.....	11
1.1.2 Principe de fonctionnement.....	11
1.1.2.1 Transfert de charge faradique.....	11
1.1.2.2 Phénomènes capacitifs .....	12
1.1.3 Electrodes usuelles et critères de performances .....	13
1.2 Singularité du diamant : propriétés physico-chimiques et électrochimiques .....	15
1.2.1 Propriétés physico-chimiques .....	15
1.2.1.1 Structure cristalline .....	15
1.2.1.2 Conductivité électrique .....	15
1.2.1.3 Conductivité thermique .....	16
1.2.1.4 Stabilité chimique et dimensionnelle .....	16
1.2.1.5 Propriétés optiques .....	16
1.2.2 Propriétés électrochimiques du diamant .....	17
1.2.2.1 Large fenêtre de potentiel.....	17
1.2.2.2 Faibles courants résiduels.....	19
1.2.2.3 Résistance à l'obstruction.....	22
1.2.2.4 Stabilité chimique et électrochimique .....	23
1.2.2.5 Inertie biologique .....	23
1.2.2.6 Réactivité.....	24
1.2.2.7 Conclusion.....	24
1.3 Applications et développements industriels des électrodes de diamant.....	25
1.3.1 Applications analytiques .....	25
1.3.1.1 Détection de substances organiques .....	25
1.3.1.2 Détection de substances inorganiques.....	26
1.3.1.3 Electrodes optiquement transparentes .....	28
1.3.2 Applications bioélectrochimiques .....	28
1.3.2.1 Interfaces biocompatibles.....	28

1.3.2.2	Les biocapteurs.....	28
1.3.2.3	Les transistors à effet de champ .....	30
1.3.3	Traitement de l'eau.....	31
1.3.3.1	Destruction des polluants organiques.....	32
1.3.3.2	Destruction des polluants inorganiques.....	33
1.3.3.3	Désinfection de l'eau.....	34
1.3.4	Electrosynthèse.....	34
1.3.4.1	Production de substances fortement oxydantes.....	34
1.3.4.2	Electrosynthèse organique.....	35
1.3.5	Industrie des traitements de surfaces métalliques .....	35
1.3.6	Energie électrochimique.....	36
2	Méthodes et protocoles expérimentaux.....	37
2.1	La synthèse du diamant .....	37
2.1.1	Rappels à propos de la croissance du diamant .....	37
2.1.1.1	Le diamant naturel.....	37
2.1.1.2	Le diamant de synthèse .....	38
2.1.1.2.1	Le Procédé HPHT .....	38
2.1.1.2.2	Les procédés CVD .....	39
2.1.2	Synthèse des couches réalisées au laboratoire .....	41
2.1.2.1	Préparation des substrats .....	41
2.1.2.2	Le réacteur de croissance CVD .....	41
2.1.2.3	Mécanismes de croissance .....	42
2.1.2.4	Conditions expérimentales de dépôt des couches .....	44
2.2	Caractérisation physico-chimique des couches de diamant .....	46
2.2.1	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire .....	46
2.2.1.1	Dispositif et conditions expérimentales .....	46
2.2.2	Spectroscopie Raman .....	46
2.2.2.1	Dispositif expérimental .....	47
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	47
2.2.3	Spectrométrie photoélectronique X.....	48
2.2.3.1	Dispositif expérimental .....	49
2.2.3.2	Conditions expérimentales .....	49
2.2.4	Microscopie électronique à balayage .....	49



2.3 Caractérisations électrochimiques.....	50
2.3.1 Dispositif et conditions expérimentales .....	50
2.3.1.1 Electrolyte .....	50
2.3.1.1.1 Couples sondes.....	51
2.3.1.1.2 Sel de fond.....	52
2.3.1.2 Montage à trois électrodes.....	52
2.3.1.2.1 Electrode de référence.....	53
2.3.1.2.2 Electrode de travail.....	53
2.3.1.3 Potentiostats .....	55
2.3.2 Techniques de caractérisation électrochimique.....	55
2.3.2.1 Voltampérométrie cyclique .....	55
2.3.2.1.1 Conditions expérimentales .....	55
2.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	55
2.3.2.2.1 Modélisation de l'interface électrochimique.....	56
2.3.2.2.2 Représentation des spectres et valeurs remarquables.....	57
2.3.2.2.3 Simulation .....	58
2.3.2.2.4 Conditions expérimentales .....	59
Références bibliographiques .....	60

## 1 Généralités et état de l'art

### 1.1 Les capteurs électrochimiques

#### 1.1.1 Quel est leur intérêt ?

Les capteurs électrochimiques sont particulièrement appréciés en sciences analytiques en raison de leur sensibilité élevée et de leur fiabilité sur le long terme. Rapides et simples à mettre en œuvre ils ne représentent en outre qu'un faible coût [Anderson 98b]. Leur miniaturisation aisée les rend de surcroît facilement intégrables dans une chaîne de mesure. L'un des grands intérêts de ces dispositifs est qu'ils peuvent être implémentés *in situ* et permettre ainsi la mesure de paramètres cibles (nature et concentration d'espèces en solution, intermédiaires réactionnels, en macro concentration ou à l'état de trace) et de leur évolution au cours du temps.

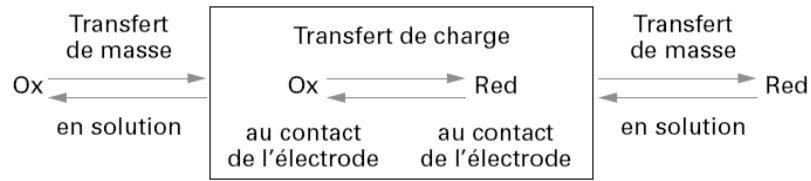
#### 1.1.2 Principe de fonctionnement

La plupart des capteurs électrochimiques, à l'exception toutefois du cas particulier des électrodes sélectives (ex. électrodes de verre) reposent sur la mesure d'une grandeur physique (en général un courant ou un potentiel) associée à un transfert de charge hétérogène (transfert électronique entre une espèce redox et une électrode) ou à une interaction coulombienne (ex. charge et décharge capacitive) se produisant à l'interface d'un conducteur électrique solide et d'un conducteur ionique liquide contenant l'espèce cible.

La mesure résulte de phénomènes de nature différente qui coexistent : transfert de charge faradique ou phénomènes capacitifs.

##### 1.1.2.1 Transfert de charge faradique

Le transfert de charge faradique est l'échange d'électrons qui se produit entre l'électrode et une espèce électrochimiquement active occasionnant l'oxydation ou la réduction de cette dernière. Une réaction électrochimique globale se décompose en réalité de plusieurs étapes. Dans le cas le plus simple d'un échange purement nernstien (mécanisme E), l'espèce électroactive à détecter est transportée au voisinage de l'électrode par diffusion, migration et/ou convection, elle échange des électrons avec l'électrode à l'interface sans impliquer d'espèces adsorbées ou de conversion chimique (ex. mécanisme CE ou EC) puis le produit est transporté hors du voisinage de l'électrode (figure 1).

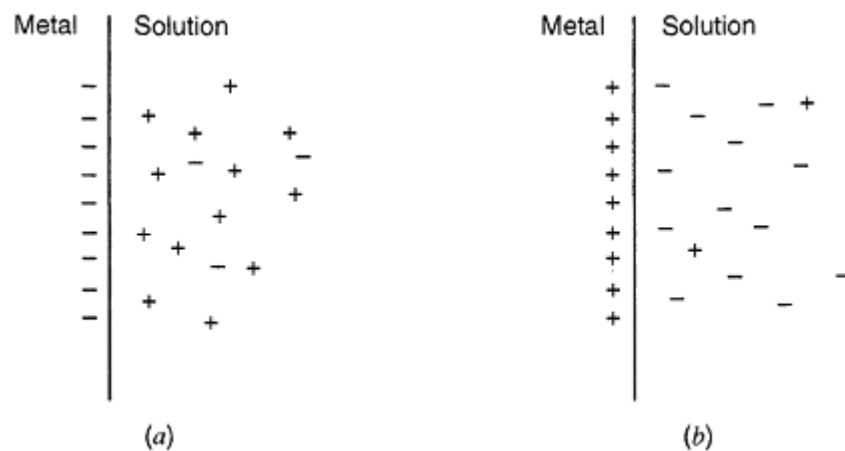


**Fig. 1 - Décomposition d'une réaction électrochimique globale [Bedioui 99]**

Appliquer un potentiel à l'électrode revient à remplir ou à vider ses niveaux électroniques. Lorsque le niveau occupé le plus élevé dans l'électrode est supérieur au plus bas niveau disponible d'une espèce redox de l'électrolyte, les électrons s'écoulent de l'électrode vers l'électrolyte engendrant un courant de réduction. A l'inverse si le potentiel appliqué est modifié de telle sorte que le plus bas niveau électronique disponible de l'électrode est inférieur au plus haut niveau occupé d'une espèce redox de l'électrolyte, un courant d'oxydation apparaît. Les potentiels critiques pour lesquels ces phénomènes sont observés sont liés aux potentiels électrochimiques standards spécifiques des substances chimiques du système. Des modalités de cet échange (potentiels auxquels ont lieu ces événements, charge échangée, cinétique, etc.) peuvent être déduites la nature (analyse qualitative) et la concentration (analyse quantitative) des espèces électrochimiquement actives.

### 1.1.2.2 Phénomènes capacitifs

Des phénomènes d'une autre nature se manifestent également à l'interface électrode/électrolyte : les phénomènes capacitifs. L'existence d'une différence de potentiel de part et d'autre de l'interface électrochimique diamant/électrolyte provoque de chaque coté de cette interface une accumulation de charges opposées réparties en couches superficielles, l'ensemble étant électriquement neutre (figure 2).



**Fig. 2 - Représentation schématisée de l'accumulation de charges opposées à l'interface (a) polarisation anodique (b) polarisation cathodique [Bard 01]**

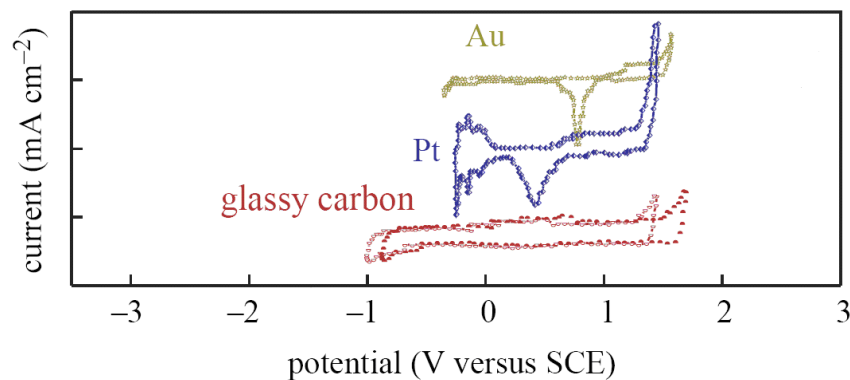
Une variation de la tension appliquée, ou des concentrations d'espèces chargées au voisinage de l'électrode entraîne un mouvement de ces charges et donc, un courant, le plus souvent transitoire (courants de charge et de décharge). Deux types de capteurs électrochimiques peuvent donc être développés en favorisant l'un ou l'autre des mécanismes de transfert de charge. Les capteurs faradiques étant de loin les plus courants, ces capteurs seront privilégiés dans la suite de ce mémoire et les capteurs capacitifs ne seront mentionnés qu'à titre illustratif. L'objectif poursuivi tout au long de notre démarche expérimentale sera donc de favoriser l'obtention d'un courant d'oxydoréduction mesurable tout en cherchant à minimiser l'intensité du courant capacitif inévitablement associé au fonctionnement d'une électrode.

### **1.1.3 Electrodes usuelles et critères de performances**

Au cœur du dispositif de détection électrochimique se trouve l'électrode de travail, élément sensible du capteur électrochimique. On attend d'une électrode de travail d'une part qu'elle soit inerte chimiquement au regard de l'électrolyte support dans lequel est elle plongée et d'autre part que la plage de potentiel dans laquelle elle peut être utilisée (également appelée fenêtre de potentiel ou domaine d'électro-activité) soit pertinente par rapport à l'objet de l'étude électrochimique. L'électrode de travail doit en outre être capable de discriminer les éléments à détecter (résolution) et délivrer une réponse rapide (cinétique) et stable dans le temps. La qualité d'une électrode de travail dépend considérablement de la nature du matériau électro-actif employé. Plusieurs matériaux ont successivement été utilisés en fonction de l'application visée et surtout de la nature des substances chimiques à détecter. En solution aqueuse, l'électrode la plus couramment utilisée est l'électrode de platine. Son domaine d'électro-activité s'étend approximativement de -0.5 V à 1 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Très sensible à la réduction de l'oxygène dissout et à l'adsorption des protons, elle génère en outre des courants résiduels (courants mesurés en l'absence de couple redox) importants susceptibles de masquer le signal (figure 3). L'or, un autre métal dit "noble", est également couramment employé comme matériau d'électrode. Son utilisation permet à la fois de réduire les courants résiduels par rapport à l'électrode de platine, surtout du côté cathodique, (figure 3) et d'atteindre des potentiels légèrement plus négatifs (d'approximativement 500 mV). Les électrodes d'or sont de surcroît plus inertes vis-à-vis des agents oxydants. Elles sont en revanche sujettes à l'adsorption des espèces soufrées et azotées ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.). Si elles rencontrent un grand succès notamment en raison de leur inertie à la corrosion et de leur stabilité, les électrodes de platine et d'or souffrent de limitations sévères liées à leurs fenêtres de potentiel restreintes. Pour résoudre ces difficultés,

les électrodes de mercure ont été couramment mises à profit en réduction, pour la détection de traces de métaux lourds par exemple. Cependant le mercure est aisément oxydable (0,2V/Ag-AgCl saturée en KCl) et hautement toxique. Sa surface exige en outre un fréquent renouvellement pour assurer la reproductibilité des mesures (d'où la conception d'électrodes à gouttes de mercure tombantes ou pendantes).

Les matériaux carbonés tels que le graphite et le carbone vitreux constituent une alternative intéressante car ils présentent une large fenêtre de potentiel en milieu aqueux. Malheureusement, les courants résiduels du carbone vitreux comme du graphite sont très élevés en raison d'effets capacitifs importants, et surtout instables. Ces électrodes doivent de plus être régulièrement polies pour conserver leur réactivité et souffrent d'un manque de stabilité à haut potentiel. Le carbone vitreux, moins sensible à l'adsorption que le graphite, reste néanmoins sujet à l'encrassement par accumulation de matière à la surface de l'électrode (phénomène de fouling).



**Fig. 3 - Fenêtre électrochimique des matériaux d'électrode usuels (or, platine, carbone vitreux) en milieu aqueux [Angus 04].**

De surcroît, dans le domaine des applications biologiques, qui comprend notamment les biocapteurs et les bio-puces, beaucoup d'électrodes ne présentent pas de bio-inertie suffisante. Les métaux nobles sont ainsi souvent électrosolubles en milieu fortement chloré entraînant de par ce fait la formation de sels chlorés, ce qui limite leur biocompatibilité. La mise au point d'un matériau d'électrode nouveau présentant des aptitudes supérieures aux électrodes existantes, capable de fonctionner en milieu artificiel comme dans des fluides biologiques reste donc une problématique très actuelle. Dans un tel contexte, le diamant dopé au bore comme matériau électro-actif constitutif de capteurs biologiques se révèle très attractif.

## 1.2 Singularité du diamant : propriétés physico-chimiques et électrochimiques

### 1.2.1 Propriétés physico-chimiques

Le mot diamant est tiré du mot grec  $\alpha\delta\alpha\mu\alpha\zeta$  "l'indomptable", "l'inébranlable". C'est en effet le plus dur (dureté de Knoop de  $7000 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  et dureté de Mohs de 10) de tous les matériaux naturels après le lonsdaleite [Pan 09]. Il doit ses propriétés hors normes à la force des liaisons covalentes  $sp^3$  qui unissent dans une conformation tétraédrique les atomes de carbone sa matrice.

#### 1.2.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline du diamant est dérivée de la structure cubique à faces centrées. Il faut ajouter à la maille élémentaire de cette dernière quatre atomes occupant la moitié des 8 sites tétraédriques pour former la maille élémentaire du diamant (figure 4).

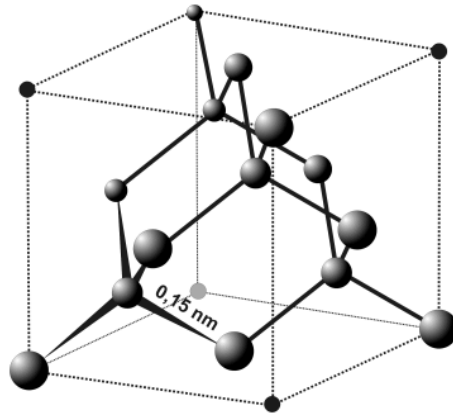


Fig. 4 - Maille élémentaire du diamant

Le paramètre de maille du diamant étant  $a = 3,5667 \text{ \AA}$ , sa densité théorique est de 3,517.

#### 1.2.1.2 Conductivité électrique

La couche électronique externe de chacun des atomes composant le diamant étant saturée, il n'existe pas au sein du diamant d'électrons libres formant un nuage électronique mobile. Ainsi, chaque liaison carbone-carbone est de type  $\sigma$  ( $sp^3$ ), ce qui implique, pour un diamant parfait, l'absence de liaisons  $\pi$  ( $sp^2$ ) permettant un certain niveau de délocalisation électronique (comme pour le graphite ou le carbone vitreux). C'est donc un excellent isolant (67 fois plus isolant que le verre, *cf.* tableau 1) ou plus exactement, un semiconducteur à large bande interdite (5,5 eV à 300 °K [Compton 03]). Cette large bande interdite en fait un objet d'étude dans le domaine de l'électronique de puissance. Il peut également être dopé et devenir ainsi semiconducteur voire quasi-métallique (chapitre II et III).

### 1.2.1.3 Conductivité thermique

Le diamant est également le meilleur conducteur de la chaleur ( $20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à température ambiante, soit 5 fois plus que le cuivre [Compton 03]). Son utilisation comme substrat pour le refroidissement des composants électroniques fait actuellement l'objet de recherches.

### 1.2.1.4 Stabilité chimique et dimensionnelle

Le coefficient de dilatation du diamant, d'approximativement un millionième d'accroissement relatif par degré Celsius à température ambiante, est comparable à celui de l'invar, un alliage connu pour sa faible dilatation. Chimiquement très stable, le diamant résiste aux acides comme aux bases [DeClements 97, Swain 94] et est à ce titre utilisé comme revêtement protecteur. Sa résistance exceptionnelle vis-à-vis des rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et neutroniques est en outre mis à profit pour la réalisation de dosimètres en radiothérapie et de détecteurs pour les applications nucléaires, voire en physique sur grands instruments.

### 1.2.1.5 Propriétés optiques

Le diamant pur est transparent dans le spectre de la lumière visible mais aussi aux rayons ultra-violets et infrarouges. Son indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde, 2,407 pour la lumière rouge (687 nm), 2,418 pour la lumière jaune, et 2,451 pour la lumière bleue (431 nm). Son éclat et sa brillance sont à l'origine de son succès en joaillerie.

Dureté (Vickers)	$10\,000 \text{ kp m}^{-2}$
Conductivité thermique	$20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante
Transparence optique (intrinsèque)	de $2,5 \mu\text{m}$ à $230 \text{ nm}$
Bande interdite (intrinsèque)	$5,5 \text{ eV}$
Indice de réfraction	2,42 à $546 \text{ nm}$
Constante diélectrique	5,6
Champ de claquage	De $10^8$ à $10^9 \text{ Vm}^{-1}$
Point de fusion	4027
Densité	$3,52 \text{ g.cm}^{-3}$
Inertie chimique	Stable jusqu'à 850 K dans l'air
	Stable jusqu'à 2000 K dans le vide

Tab. 1 - Principales propriétés physicochimiques du diamant [Compton 03]

## 1.2.2 Propriétés électrochimiques du diamant

Depuis les tous premiers travaux, réalisés en 1983 par une équipe japonaise du RIKEN [Iwaki 83] et par Pleskov en 1987 [Pleskov 87], le diamant connaît un succès croissant auprès de la communauté des électrochimistes en raison de ses propriétés originales, comme le prouve le nombre croissant de publications qui couvrent ce sujet (figure 5). Au cours des pages suivantes un état de l'art des propriétés singulières du diamant sera proposé.

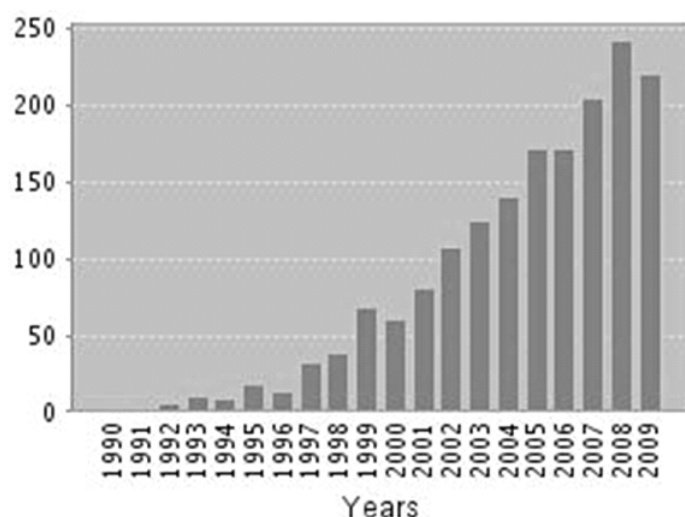


Fig. 5 - Publications traitant des propriétés électrochimiques du diamant et de ses applications (selon ISI Web of Sciences, mots clés utilisés : diamond & electrochem\*)

### 1.2.2.1 Large fenêtre de potentiel

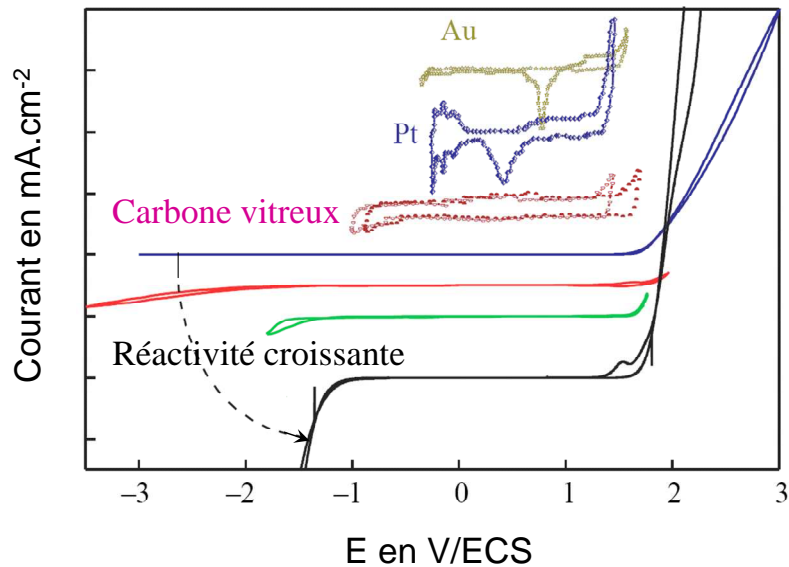
La très large fenêtre de potentiel électrochimique du diamant, en milieu aqueux (plus de 3 V) [Vinokur 96, Bouamrane 96, Martin 96, Swain 98] comme en milieu non aqueux [Wu 98, Li 97, Yoshimura 02] est l'un de ses atouts majeurs. Plus étendue que la très grande majorité des électrodes usuelles (voir figure 6), elle couvre de vastes plages du côté cathodique comme du côté anodique. Elle permet ainsi l'exploration de plages de potentiel inaccessibles aux autres électrodes en raison de la décomposition électrochimique du solvant. Cette large fenêtre est mise à profit pour la détection de couples redox dont le potentiel électrochimique est extrême, la production de radicaux, l'oxydation de composés organiques ou encore l'électro-synthèse [Kraft 07, Fujishima 05a, Panizza 05]. C'est également un atout pour la compréhension des phénomènes électrochimiques. En effet, en vertu de la loi de Nernst, le potentiel apparent se déplace positivement lorsque le pH décroît. Une large fenêtre de potentiel permet donc d'étendre la plage de pH utilisable. De la même façon, en voltampérométrie cyclique, lorsque la vitesse de transfert de charge est cinétiquement limitante, la séparation des pics d'oxydation et de réduction s'accroît avec la vitesse de balayage. Une fenêtre de potentiel étendue donne ainsi à l'électrochimiste plus de liberté dans la variation de ses conditions expérimentales, ce



qui est favorable à l'optimisation des conditions de détections ou à l'analyse des mécanismes mis en jeu [Spataru 02, Mitadera 04].

Sa large fenêtre de potentiel est donc un avantage décisif du diamant par rapport aux autres électrodes pour un grand nombre d'applications, ce qui nous amène à nous intéresser à son origine physique. Ce domaine électroactif étendu est la conséquence des importantes surtensions nécessaires à l'oxydation et à la réduction de l'eau [Martin 96]. Les cinétiques particulièrement lentes de dégagement d'hydrogène et d'oxygène à l'électrode de diamant peuvent être attribuées à la rareté des sites d'absorption pour les intermédiaires réactionnels en surface. Il a en effet été démontré au travers de l'étude de la densité du courant correspondant au dégagement de l'hydrogène à la surface d'un matériau (courbes de Volcano) que plus la liaison M-H était forte, plus limitée était l'absorption de l'hydrogène. Or l'énergie de la liaison C-H est particulièrement élevée (81 kcal). A l'image du phénomène observé sur les électrodes de mercure [Vinokur 96], une faible adsorption de l'hydrogène serait ainsi à l'origine de la surtension constatée pour le dégagement de l'hydrogène [Fujishima 05a]. Le diamant n'est cependant pas totalement inerte à l'adsorption d'hydrogène puisque le dégagement de l'hydrogène a lieu à des potentiels bien inférieurs à la valeur thermodynamique de production directe d'hydrogène atomique (-2,11 V/ESH) [Anderson 98a]. Les conditions d'élaboration ont de plus un impact considérable sur l'étendue de la fenêtre de potentiel. Les influences de la terminaison de surface [Notsu 05, Tryk 01, Angus 04], de la concentration du dopant (bore) [Ndao 00, Levy-Clement 99, Levy-Clement 05], de l'orientation cristalline [Kondo 02] et des phases non diamant [Bennett 04, Martin 96, Pleskov 98] sont ainsi mentionnées dans la littérature.

La figure 6 suggère ainsi qu'une réactivité croissante, induite tout d'abord par l'augmentation de la concentration de bore dans les couches semiconductrices puis par une meilleure qualité de matériau et une terminaison hydrogénée dans les couches quasimétalliques conduit à des efficacités d'hydrolyse plus élevées (pente accrue du courant en fonction du potentiel) et par voie de conséquence, une fenêtre de potentiel qui paraît moins étendue. Cette hausse de la réactivité serait de cette façon la principale cause des variations de l'allure des courbes de voltampérométrie en fonction du dopage en l'absence de couple sonde [Levy-Clement 03, 99, Ndao 00]. Il est intéressant de noter que dans le cas de capteurs faradiques une plage de potentiel étendue n'est cependant utile que si la réactivité électrochimique reste raisonnablement élevée. Il n'est donc pas forcément intéressant d'élargir le domaine électroactif au prix d'une réactivité très abaissée.



**Fig. 6 – Evolution de la fenêtre de potentiel du diamant en fonction d’une réactivité électrochimique croissante pour divers types de diamants. En bleu : film monocristallin intrinsèque hydrogéné, en rouge : film polycristallin dopé,  $[B] = 5 \times 10^{19} \text{ B. cm}^{-3}$ , en vert : film polycristallin dopé,  $[B] = 5 \times 10^{20} \text{ B. cm}^{-3}$  et en noir : film monocristallin hydrogéné dopé,  $[B] = 3 \times 10^{20} \text{ B. cm}^{-3}$ . Les domaines électroactifs des matériaux d’électrode usuels (or, platine et carbone vitreux) sont rappelés à titre de comparaison [Nebel 07].**

Une raison analogue pourrait expliquer l’observation d’une fenêtre légèrement plus réduite pour les électrodes hydrogénées que pour les électrodes oxydées.

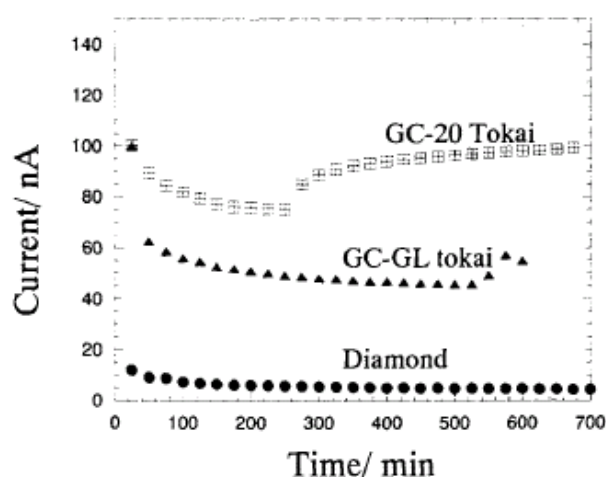
L’incidence de la qualité et de la pureté du diamant sur l’étendue de la fenêtre est beaucoup plus marquée. En effet, la présence d’impuretés dans le film et en particulier de phases  $sp^2$  restreint drastiquement la plage de potentiels accessibles [Bennett 04, Martin 96, Levy-Clement 03]. Ces phases étant également néfastes pour les autres propriétés du diamant et en particulier pour sa réactivité, il est avantageux d’en réduire la proportion.

On pourra remarquer à cette occasion la multiplicité des facteurs qui affectent les propriétés électrochimiques du diamant et la complexité de leurs interactions. La maîtrise rigoureuse des propriétés physicochimiques de surface comme de volume du matériau apparaît donc un pré-requis indispensable à la compréhension et à fiabilisation des propriétés électrochimiques.

#### 1.2.2.2 Faibles courants résiduels

On observe, lorsque l’on utilise une électrode de diamant, des courants résiduels particulièrement bas : 10 fois inférieurs à ceux d’une électrode métallique [Xu 98a, Yano 98, 99, Tenne 98] (Les courants résiduels du platine, de l’or du carbone vitreux et du diamant sont comparées figure 6), 100 fois inférieurs à ceux d’une électrode de carbone vitreux (dans le cas de ce dernier, les courants peuvent néanmoins être abaissés à l’aide de traitements, mais ils restent fluctuants au cours du temps) [Yano 98, Jolley 97] et 2 fois

inférieurs à ceux du graphite hautement orienté [Hossain 89]. La faible valeur des courants résiduels, qui se superposent au signal, accroît considérablement la sensibilité (plus particulièrement le rapport signal sur bruit) de la mesure, ce qui présente un attrait certain pour les capteurs ampérométriques, spécialement lorsque l'on s'intéresse à de très basses concentrations. Plus encore que leur faible intensité, c'est la reproductibilité et la stabilité élevées de ces courants qui constituent un atout important du diamant pour les sciences analytiques. Pour illustrer cette stabilité, les courants résiduels du diamant et du carbone vitreux sont comparés figure 7 [Fujishima 05b]. Contrairement à ce qui est observé avec le carbone vitreux, les courants résiduels du diamant atteignent rapidement des valeurs basses et stables pour des semaines voir des mois [Rao 00]. En outre, même après une période de stabilisation, le carbone vitreux est également affecté par l'absorption d'impuretés et, lorsque les potentiels appliqués sont élevés, par la corrosion électrochimique [Ivandini 02].

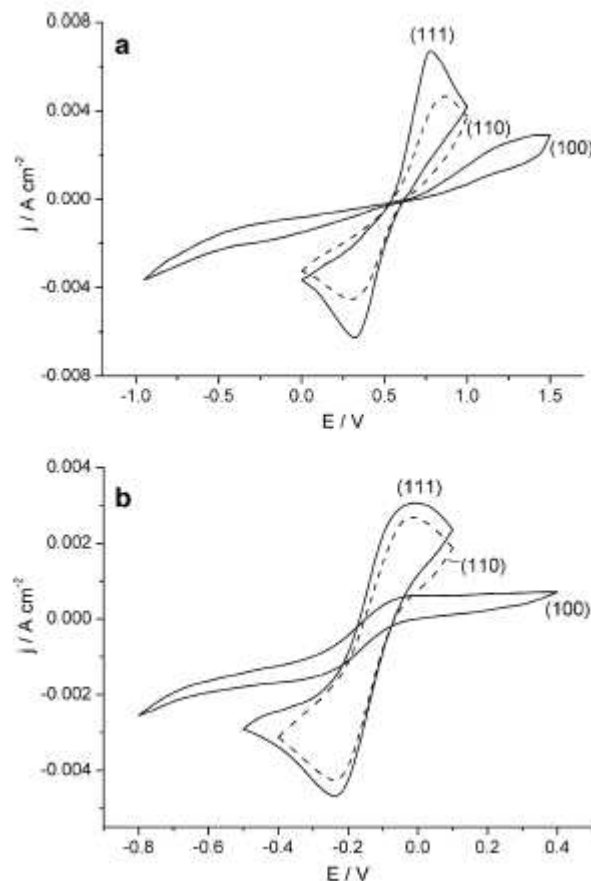


**Fig. 7 - Courants résiduels en fonction du temps observés pour le diamant et des électrodes commerciales de carbone vitreux (GC-20, GC-GL) en FIA (flow injection analysis) [Fujishima 05b]**

Les courants résiduels peuvent avoir deux origines, les phénomènes faradiques et capacitifs. La faiblesse des courants de fond faradiques peut être expliquée en raison de l'insensibilité des électrodes de diamant aux réactions de dégagement d'oxygène [Yano 98, 99] et d'hydrogène, très limitées cinétiquement à l'instar de toutes les réactions électrochimiques nécessitant l'adsorption d'un intermédiaire réactionnel ou faisant intervenir un transfert électrochimique par sphère interne [Granger 00] (rupture ou formation de liaison chimiques associées à l'échange électronique). Les impuretés graphitiques du diamant sont en revanche favorables à l'adsorption des espèces chimiques et peuvent par conséquent accroître

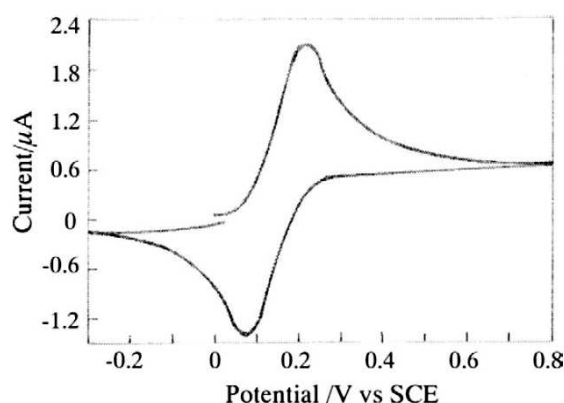
considérablement, lorsqu'elles sont présentes, les courants résiduels [Bennett 04, Honda 00, Levy-Clement 99, Martin 96].

La faiblesse des courants de nature capacitive est attribuable quant à elle à la faible capacité de double couche (jusqu'à  $3 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [Xu 98a, Tenne 98, Swain 94, Hossain 89] du diamant. Cette faible capacité est en partie due à la nature semiconductrice du diamant, la capacité engendrée par la zone de charge d'espace prédominant dans l'expression de la capacité équivalente à l'interface (chapitre II). Une autre interprétation pour expliquer les faibles courants résiduels pourrait se révéler intéressante, celle de la nature hétérogène du diamant. De nombreuses expériences en électrochimie, spectroscopie Raman, et électroluminescence ont démontré cette hétérogénéité [Levy-Clement 03, Honda 03, Pleskov 06, Spitsyn 81, Janssen 92, Holt 04, Szunerits 06], imputée à l'incorporation de bore 10 fois supérieure dans les cristallites orientés (111) que dans ceux orientés (100) (figure 8).



**Fig. 8 - Voltampérogrammes obtenus dans une solution de a)  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M Fe(CN)}_6^{3-/4-}$  b)  $0,1\text{M NaCl} + 0,005\text{M Ru(NH}_3)_2^{2+/3+}$  sur des films monocristallins épitaxiés dont les orientations cristallines respectives diffèrent. Les trois films ont été synthétisés lors d'une même croissance. Les courbes ont été mesurées à une vitesse de balayage de  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les différences de comportement électrochimiques des films sont dues à des variations d'incorporation de bore dans le film en fonction de l'orientation cristalline [Pleskov 06].**

Le matériau pourrait alors s'apparenter à un réseau de microélectrodes, quelques cristallites conductrices émergeant d'une matrice globalement semi-conductrice. Une telle configuration réduit en effet avantageusement les courants capacitifs, proportionnels à la surface géométrique, tout en préservant les courants faradiques, proportionnels à la surface électrochimiquement active plus étendue dans cette configuration en raison des profils de diffusion au voisinage des microélectrodes. Une expérience de voltampérométrie cyclique, réalisée par Rao *et al.* en présence de  $K_4Fe(CN)_6$  sans électrolyte support tendrait à confirmer cette hypothèse (figure 9) [Fujishima 05b]. La séparation des pics anodique et cathodique observée (130 mV) est bien inférieure à celle à laquelle on pourrait s'attendre pour une électrode planaire plongée dans un milieu très peu conducteur. Seule une configuration où l'apport de matière est favorisé devrait engendrer ce type de voltampérogramme dans de telles conditions. Les voltampérogrammes n'ont cependant pas une allure sigmoïdale comme attendu dans le cas de réseau de microélectrodes. Il faut donc ici supposer que les profils de diffusion des éléments réactifs de la matrice s'interpénètrent. De plus amples études sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.



**Fig. 9 - Voltampérogrammes cycliques réalisés en présence de 1 mM  $K_4Fe(CN)_6$  dilués dans de l'eau (sans électrolyte support) à l'aide d'une électrode de diamant fortement dopé. Vitesse de balayage 10 mV/s [Fujishima 05b].**

### 1.2.2.3 Résistance à l'obstruction

Le diamant, très peu favorable à l'adsorption d'éléments à sa surface, résiste à l'encrassement par accumulation de produits réactionnels ou issus du milieu environnant (fouling) [Xu 98a, Yano 1999, 1998, Swain 98]. Cette propriété pourrait toutefois être plus marquée lorsque la terminaison est hydrogénée que lorsqu'elle est oxydée. Pour des raisons similaires il est peu sensible à l'adsorption de substances d'origine biologique. Cette résistance se traduit par une durée de vie prolongée des dispositifs *in situ*. De plus les métaux sont sujets à la formation d'une couche d'oxyde entraînant une désactivation fréquente et rendant ainsi nécessaires de

réguliers prétraitements [Reynaud 80, Miyama 86]. Une telle couche ne se forme pas sur le diamant dont seule la dernière couche atomique peut être oxydée. Il arrive cependant dans certaines conditions que des espèces polymérisent à la surface du diamant, entraînant son obturation. Ce phénomène est observé notamment dans le cadre du traitement des eaux usées [Fujishima 05b]. Il est néanmoins possible d'éliminer cette couche macromoléculaire par oxydation. Ainsi, aux très forts potentiels anodiques, la formation de radicaux hydroxyles attaque les éléments qui obstruent l'électrode [Iniesta 01a, Montilla 02]. Cette violente anodisation peut toutefois engendrer une diminution de la réactivité électrochimique [Fortin 05].

#### *1.2.2.4 Stabilité chimique et électrochimique*

Le diamant est très stable chimiquement en raison de la saturation de la couche électronique externe de chacun de ses atomes et des liaisons covalentes  $sp^3$  particulièrement fortes et courtes qui les unissent. Il est cependant possible de l'endommager par combustion du carbone ou par graphitisation. Cette dernière peut être engendrée par exemple par un nombre suffisamment élevé de lacunes créées par l'implantation d'ions [Kalish 97, Uzan-Saguy 95], ou encore suite à une exposition à un plasma d'oxygène (graphitisation suivi de la gravure des phases non diamant) [Honda 02].

Pourvu que sa qualité cristalline soit suffisamment élevée, le diamant résiste également aux procédés électrochimiques extrêmes tels que des densités de courant élevées [Swain 94] (électrosynthèse) et de hauts potentiels anodiques [DeClements 97] (traitement des eaux usées par oxydation des composés organiques) dont les seuls effets se limitent dans la très grande majorité des cas à la formation d'une monocouche oxydée qui peut occasionner une baisse de la réactivité électrochimique. Il est de plus peu sensible à la corrosion [Ramesham 97, Kraft 07] bien que certains auteurs soient parvenus à mesurer des vitesses de corrosion non négligeables sous certaines conditions expérimentales, en solution acide (0,3 - 0,4  $\mu\text{g}/\text{A.h}$ ) dans une solution d'acide sulfurique [Katsuki 98, Kraft 07]).

#### *1.2.2.5 Inertie biologique*

En raison de sa composition proche des tissus vivants, de sa robustesse et surtout de son inertie chimique et électrochimique (pas de dégradation de l'électrode à haut potentiel), le diamant est inerte biologiquement [Agnes 09, Chong 07, Okroj 06], ce qui en fait un matériau de choix pour l'implantation dans les tissus biologiques. Cette propriété a été mise à profit dans le domaine de la santé, où le diamant est utilisé comme revêtement de prothèses.

### 1.2.2.6 Réactivité

De façon générale, les réactions électrochimiques faisant intervenir l'adsorption d'intermédiaires réactionnels sont cinétiquement très limitées sur les électrodes de diamant. Le transfert électronique selon un mécanisme par sphère externe (sans rupture ni formation de liaisons) tend au contraire vers la réversibilité sur les électrodes de diamant quasi-métalliques. Cela a été démontré notamment à l'aide des couples  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  [Hupert 03, Fischer 04, Granger 00, Yagi 99, Notsu 05] (tableau 2).

	$k_{\text{app}}^{\circ}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	0.01 to 0.1 cm/s
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+3/+2}$	0.01 to 0.1 cm/s
$\text{IrCl}_6^{2-/3-}$	0.01 to 0.1 cm/s
Methyl viologen ( $\text{MV}^{+2}/\text{MV}^{+\bullet}$ )	0.01 to 0.1 cm/s
4- <i>tert</i> -butylcatechol	$10^{-6}$ to $10^{-4}$ cm/s
$\text{Fe}^{+3/+2}$	$10^{-6}$ to $10^{-4}$ cm/s
Ferrocene	0.01 to 0.1 cm/s

**Tab. 2 - Constantes de vitesse de transfert de charge apparentes mesurées sur le diamant à l'aide de plusieurs couples redox [Hupert 03].**

Le dopage (chapitre III), les événements électrochimiques antérieurs ayant eu lieu à l'interface [Mahé 05, Salazar-Banda 06], les prétraitements (chapitre II), l'orientation [Pleskov 06] et la qualité cristalline [Levy-Clement 03] ont toutefois un impact considérable sur la vitesse de transfert de charge d'une électrode de diamant. Ces facteurs et la méthode électrochimique utilisée pour leur détermination (voltampérométrie ou spectroscopie d'impédance électrochimique) expliquent la large dispersion des valeurs de constante de vitesse de transfert de charge données dans la littérature. A titre d'illustration, avec le couple redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  (couple de référence très couramment utilisé pour la caractérisation des électrodes), la valeur de cette constante varie de 0,135 cm/s [Mahé 05] à des valeurs comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  [Ferro 02].

### 1.2.2.7 Conclusion

Le diamant présente donc des propriétés électrochimiques originales qui le démarquent nettement des matériaux électroactifs usuels tels que le platine, l'or, le graphite, le carbone vitreux ou encore les électrodes à fibres de carbone. Les propriétés physicochimiques de volume et de surface et en particulier la concentration en bore, la proportion de joints de grains et de phases  $\text{sp}^2$ , l'ordre cristallin et la terminaison de surface affectent cependant drastiquement les propriétés des électrodes de diamant. La compréhension de l'influence des

propriétés du matériau sur les propriétés électrochimiques du diamant et leur étroite maîtrise est donc indispensable à la fiabilisation et à l'optimisation des électrodes d'un point de vue global et pour un large spectre d'applications.

### 1.3 Applications et développements industriels des électrodes de diamant

#### 1.3.1 Applications analytiques

C'est dans le domaine de la détection que les électrodes de diamant se révèlent les plus attractives en raison des propriétés électrochimiques exceptionnelles du diamant. Celles-ci ont été mises à profit pour l'analyse d'un grand nombre de composés d'intérêt biologique et environnemental dont nous proposons ici un aperçu non exhaustif.

##### 1.3.1.1 Détection de substances organiques

Le tableau 3 propose des exemples de substances organiques détectées à l'aide d'électrodes de diamant.

Substances		Références
Acide ascorbique		[Granger 99]
Acide benzoïque		[Montilla 02]
Acides nucléiques		[Rao 03, Prado 02a]
Bases azotées		
	Purine	[Ivandini 07]
	Pyrimidine	[Ivandini 07]
Nucléosides		
	Adénosine phosphate	[Xie 06, Fortin 04]
	Guanosine phosphate	[Fortin 04]
	nucléotide	[Fortin 04]
Acide oxalique		[Sarada 05, Ivandini 06]
Acide urique		[Popa 00]
Antibiotiques		
	Céphalexine	[Chailapakul 01]
	Sulfamidés	[Rao 00]
	Tétracycline	[Treetepvijit 06, Wangfuengkanagul 04]
Antidépresseurs tricycliques		[Ivandini 02]
Carbamates (pesticides)		[Rao 02]
Chloropromazine (antipsychotique)		[Granger 99]
Composés nitroaromatiques		[de Sanoit 09, Wang07]



Composés phénolés		
	Chlorophénols	[Fujishima 01, Codognoto 02, Zhou 06, Terashima 02]
	Nitrophénols	[Pedrosa 04, Jiang 06]
	P-crésol	[Zhou 06]
	Phénol	[Zhou 06, Iniesta 01a]
Formaldéhyde		[Chang 06b]
Glucose		[Ivandini 04]
Indoles		[Foord 05b]
NAD <sup>+</sup> , NADH (coenzyme)		[Fujishima 99, Rao 99]
Neurotransmetteurs		
	Catécholamines	[Granger 99]
	Dopamine	[Fujishima 99]
	Histamine	[Sarada 00]
	Sérotine	[Sarada 00, Halpern 06]
Thiols		
	Cystéine	[Chailapakul 02, Spataru 01b]
	Glutathion	[Chailapakul 01, Rao 03, Terashima 2003b, 2003a]
Thiopronine		[Siangproh 03]
Pénicillamine (immunosuppresseur)		[Wangfuengkanagul 02]
Polyamines biogéniques		[Koppang 99, Witek 01]
	Cadavérine	[Koppang 99]
	Ethylenediamine	[Koppang 99]
	Histamine	Voir neurotransmetteurs
	Putrescines	[Koppang 99]
	Sérotine	Voir neurotransmetteurs
	Spermidine	[Koppang 99]
	Spermine	[Koppang 99]
Xanthines/méthylxanthines		
	Caféine	[Spataru 02]
	Théophylline	[Spataru 02, Fujishima 01]
	Théobromines	[Spataru 02]
	Xanthine	[Spataru 02]

**Tab. 3 - Exemples de substances organiques d'intérêt (biologie, pharmaceutique, biomédical, environnement, agroalimentaire) détectées sur diamant.**

### *1.3.1.2 Détection de substances inorganiques*

Les électrodes de diamant ont également été employées avec succès pour la détection de substances inorganiques (tableau 4) et de métaux à l'état de traces (tableau 5).

Substances	Références
Hydrazine	[Batchelor-McAuley 06]
Ion azoture	[Xu 98b, Suzuki 07, Granger 99]
Ion iodure	[Chailapakul 04]
Nitrates	[Welch 05]
Nitrites	[Spataru 01a, Granger 99]
Oxygène dissout	[Sine 06]
Ozone dissout	[Ochiai 06]
Peroxodisulfate	[Provent 04]
Peroxyde d'hydrogène	[Ivandini 05]
Sulfates	[Provent 04]
Sulfures	[Jiang 06]

**Tab. 4 - Exemples de substances inorganiques détectées sur diamant.**

Métaux	Références
Ag <sup>+</sup>	[Chatterjee 02, Sonthalia 04, Foord 05a, McGaw 06]
As(III)	[Hrapovic 07]
Cd <sup>2+</sup>	[Manivannan 04a, Ramesham 99, Sonthalia 04, Banks 04, McGaw 06]
Cu <sup>2+</sup>	[Ramesham 99, Prado 02b, Sonthalia 04, McGaw 06]
Hg <sup>+</sup>	[Manivannan 04b, 02, Foord 05a]
Mn <sup>2+</sup>	[Saterlay 99, Jiang 06]
Ni <sup>2+</sup>	[Zhang 04]
Pb <sup>2+</sup>	[Manivannan 04a, 99, Ramesham 99, Saterlay 00, Prado 02b, Sonthalia 04, Foord 05a, McGaw 06]
Sn <sup>4+</sup>	[Chatterjee 02]
Zn <sup>2+</sup>	[Sonthalia 04, McGaw 06]

**Tab. 5 : Exemples de métaux détectés à l'état de traces sur diamant.**

Des électrodes de diamant dopées au bore sont le plus souvent utilisées pour la réalisation de capteurs électrochimiques. Cependant des électrodes modifiées à l'aide de nanoparticules [Sine 06, Welch 05, Rao 03, Batchelor-McAuley 06, Hrapovic 07] ou par implantation ont également été employées [Ivandini 04, 05, Treetepvijit 06]. Si la très grande majorité des électrodes sont planaires, d'autres géométries ont été développées telles que les microélectrodes [Provent 04, Batchelor-McAuley 06, Jiang 06]. La détection électrochimique peut aussi être associée à une technique de pré-concentration ou de séparation (ex. chromatographie en phase liquide [Granger 99, Ivandini 07, Rao 02, 00, Terashima 03a, 03b], électrophorèse capillaire, ...) pour augmenter les performances de détection.

### *1.3.1.3 Electrodes optiquement transparentes*

Il est possible de tirer parti de la transparence du diamant pour concevoir des électrodes optiquement transparentes grâce auxquelles peuvent être combinées analyse optique et électrochimique (spectroélectrochimie) [Zak 01, Stotter 02, Haymond 03, Martin 01]. De telles électrodes peuvent être autoportées ou composées d'un film mince de diamant recouvrant un support transparent. Ces électrodes ont l'avantage d'être transparentes sur une très large gamme de longueurs d'onde qui s'étendent du bord de la bande interdite du diamant (approximativement 225 nm) à l'infrarouge lointain, à l'exception toutefois des longueurs d'onde correspondant à la bande d'impureté du bore et aux absorptions multi-phonons intrinsèques. Les électrodes optiquement transparentes conventionnelles (ITO pour « indium tin oxide »), en raison de la bande interdite plus étroite de l'oxyde d'indium, ne permettent pas de mesure dans l'UV en dessous de 300 nm.

## **1.3.2 Applications bioélectrochimiques**

### *1.3.2.1 Interfaces biocompatibles*

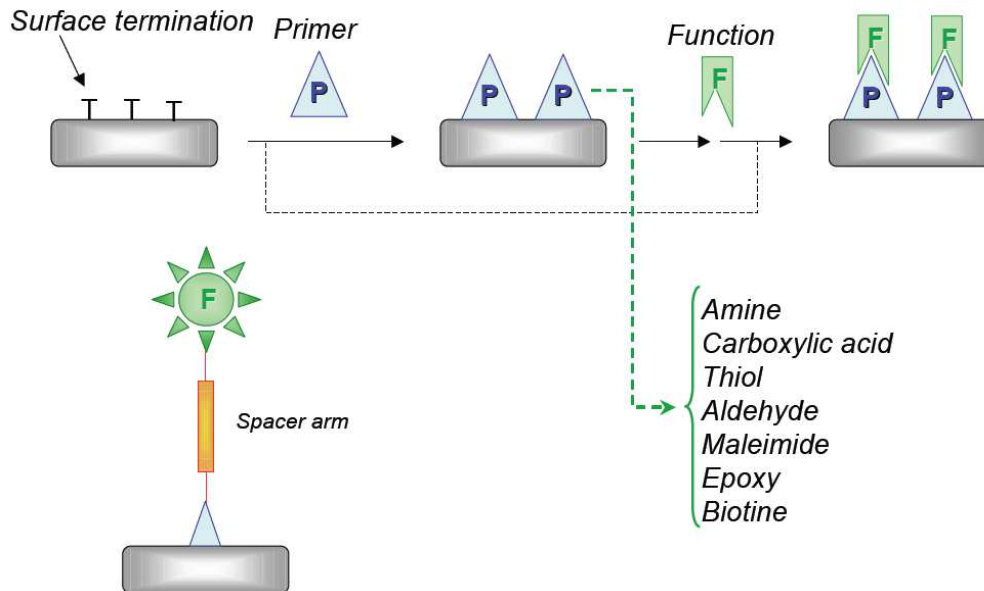
Des dispositifs implantables, basés sur un réseau de microélectrodes de diamant, sont proposés pour réaliser un interfaçage neurones/dispositif électronique [DREAMS 06, MEDINAS 08]. De tels dispositifs trouvent des applications importantes dans le domaine biomédical, notamment dans le cadre de l'étude et du traitement thérapeutique de maladies neurodégénératives telles que Parkinson ou Alzheimer ou encore en neuroprostétique avec la conception de rétines artificielles destinées à pallier la dégénérescence maculaire.

Ces implants comprennent des réseaux d'électrodes qui peuvent être utilisées pour la neurostimulation localisée (actuator) ou comme capteurs électroanalytiques spatialement résolus (monitoring) (mesure du pH, détection de signaux bioélectriques tels que des pics individuels de potentiel liés au passage d'un potentiel d'action (spikes) ou des champs de potentiels locaux, dosage de la concentration de substances chimiques d'intérêt biologique comme la dopamine, l'adénosine ou la sérotonine, etc.). Les avantages du diamant résident ici dans sa bio-inertie, sa stabilité à long terme, sa résistance à l'adsorption des matières biologiques et sa sensibilité.

### *1.3.2.2 Les biocapteurs*

Les biocapteurs reposent sur l'association d'un élément biologique sensible très sélectif (biorécepteur) et d'un capteur électrochimique (transducteur). Les molécules d'intérêt

biologique (enzymes, ADN, etc. [Nebel 07a, 07b]), peuvent être immobilisées sur la surface du diamant par l'intermédiaire d'un groupement primaire présent ou greffé sur la surface (amine, acide carboxylique, thiol, aldéhyde, époxy, biotine, maleimide, etc.) et éventuellement d'un bras espaceur sans être altérées par le matériau lui-même ou par le mécanisme de greffage (figure 10).



**Fig. 10 - Schéma de principe de la fonctionnalisation de la surface du diamant par une macromolécule biologique sensible [Mailley 09].**

Parmi les biocapteurs enzymatiques, on distingue 3 générations. Les biocapteurs de première génération sont basés sur la détection ampérométrique (voire quelquefois potentiométrique) d'un produit (issu de la réaction enzymatique entre la molécule cible et le biorécepteur immobilisé) qui diffuse du site actif de l'enzyme vers l'électrode [Wang 06]. La majeure partie de ces biocapteurs reposent sur l'utilisation d'enzymes de types oxydase, réductase et déshydrogénase. Ils impliquent un transfert électronique entre un co-substrat et la molécule cible relayé et / ou catalysé par le centre prosthétique de la biomolécule. Dans tous les cas, le centre actif de l'enzyme fluctue entre deux états d'oxydation : un état stable initial et un second état instable suite à l'interaction avec la molécule cible qui sera régénéré par l'action du co-substrat. Les capteurs dits de deuxième génération font intervenir un couple redox diffusif réversible qui soit se substitue au co-substrat enzymatique et relaie ainsi le transfert électronique entre électrode et centre enzymatique, soit joue un rôle de médiateur redox entre l'un des produits de la réaction enzymatique et l'électrode. Pour les capteurs de troisième génération le transfert électronique entre la biomolécule et l'électrode est direct, on parle alors de connexion électrique de l'enzyme (enzyme electrical wiring) [Rubio-Retama 06, Hartl 04]. Ces trois cas sont illustrés figure 11 dans le cadre de la détection du glucose à l'aide de

l'enzyme glucose oxydase (le co-substrat naturel de cette enzyme étant l'oxygène dissout). Quelque soit la génération du détecteur, le courant mesuré à l'électrode est directement lié à la concentration en espèce cible du milieu d'analyse cinétiquement relayé par l'enzyme.

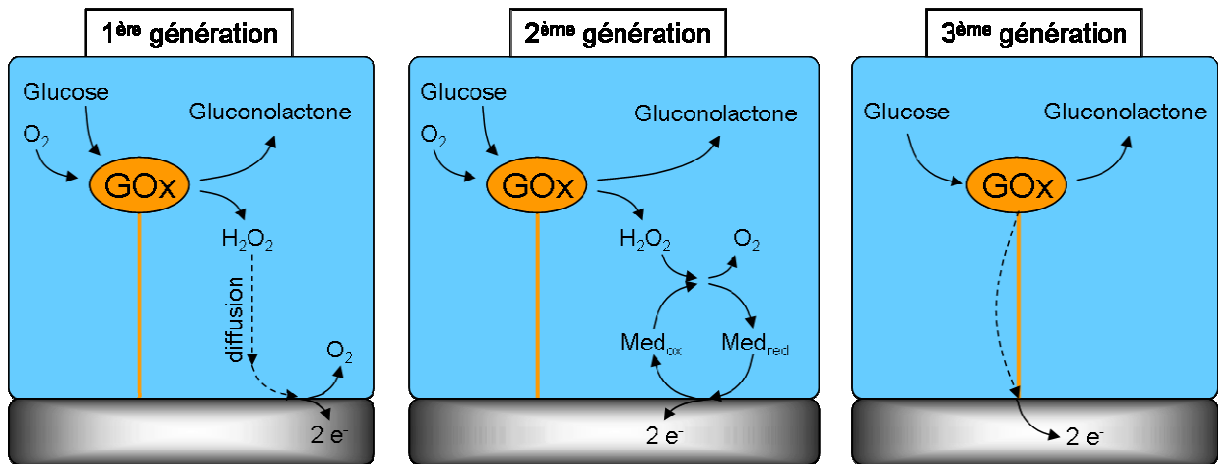


Fig. 11 - Schéma de fonctionnement d'un biocapteur à glucose basé sur l'utilisation de l'enzyme glucose oxydase (GOx) dans le cas de dispositifs de première, deuxième et troisième génération [Agnes 09].

D'autres types de bio-transducteurs ont été développés, parmi lesquels figurent les détecteurs d'hybridation de l'ADN [Nebel 07]. Ces détecteurs sont basés sur un principe relativement simple : les brins d'ADN sont attachés de façon covalente à la surface de l'électrode de diamant. L'hybridation des brins d'ADN augmente le volume occupé par ces derniers et la charge électrostatique au voisinage de l'électrode. Elle s'oppose ainsi au transport d'un couple sonde chargé négativement (figure 12).

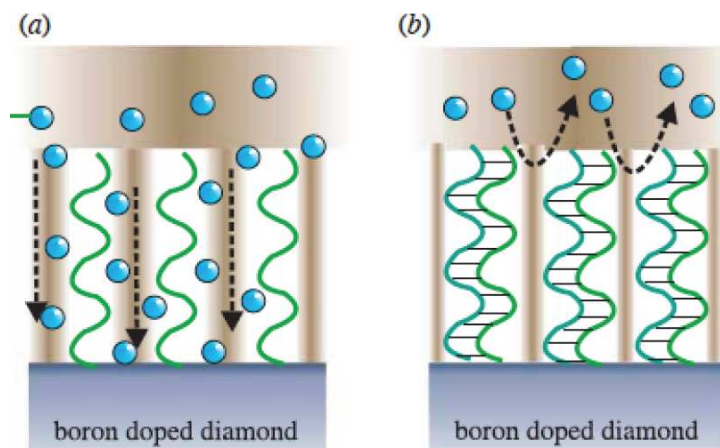
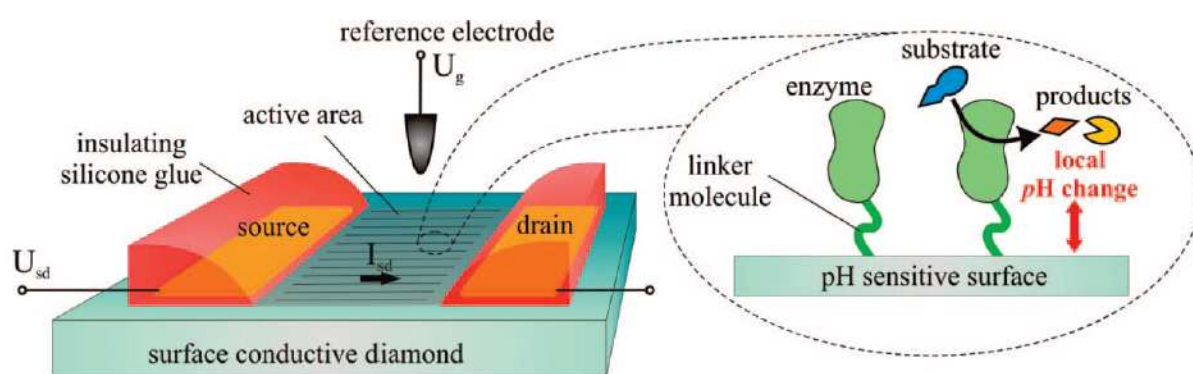


Fig. 12 - Schéma de principe d'un capteur électrochimique à ADN basé sur la détection d'une sonde redox anionique rapide et réversible modulée par des effets d'encombrement stérique et de répulsion électrostatique [Nebel 07]

### 1.3.2.3 Les transistors à effet de champ

Dans un transistor à effet de champ, la conductivité d'un canal semi-conducteur reliant deux électrodes (source et drain) est contrôlée par le champ électrique appliqué entre la grille située

au dessus du canal et la source. Il existe plusieurs types de transistors à effet de champ en fonction de la nature de la grille utilisée. Les transistors à effet de champ les plus courants sont connus sous le nom de MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). La technologie MOSFET se caractérise ainsi par l'utilisation d'une grille métallique isolée du semiconducteur par une fine couche d'oxyde. Ce type de dispositif a été utilisé par la suite pour la conception de capteurs chimiques (ChemFET pour « Chemical Field Effect Transistor »). Le principe de fonctionnement de ces dispositifs repose sur l'application du potentiel de grille au travers d'un équilibre électrochimique (la modification chimique de l'oxyde de grille par une molécule sonde et, à posteriori, le phénomène de reconnaissance sonde-cible, permettant de moduler ce dernier). Via l'utilisation de diamant intrinsèque, une nouvelle famille de FET a vu le jour, les SGFET (Solution Gate Field Effect Transistor) [Kawarada 01, Nebel 06a, 06b, Rezek 07]. L'oxyde de grille est alors remplacé par un électrolyte, le canal entre drain et source étant assuré par la conductivité surfacique du diamant intrinsèque (chapitre II, section 1.2.4). La conductivité de surface d'un diamant intrinsèque hydrogéné, étant fortement dépendante du pH [Nebel 06a, 06b, Rezek 07, Garrido 08a, 08b], ce type de dispositif est souvent utilisé comme pH-mètre. De manière plus spécifique, la tension de contrôle peut être modulée à l'aide d'une couche biologique sensible (enzyme, ADN) (figure 13) susceptible de modifier localement et temporairement le pH lorsque des substances cibles sont détectées [Song 04, Hartl 08, Nebel 07a, 07b, Garrido 05].



**Fig. 13 - Schéma de principe d'un capteur SGFET permettant de détecter une espèce cible au travers des variations de pH générées par la catalyse enzymatique de cette dernière [Hartl 08].**

### 1.3.3 Traitement de l'eau

La très large fenêtre de potentiel des électrodes de diamant donne accès à des potentiels anodiques suffisamment élevés pour autoriser la génération efficace de radicaux, en particulier les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) à partir de l'eau. Ces radicaux, très réactifs, sont utilisés pour la destruction des polluants organiques en milieu aqueux [Martinez-Huitle 08].

### *1.3.3.1 Destruction des polluants organiques*

Les radicaux hydroxyles sont des agents très fortement oxydants qui sont utilisés pour oxyder les composés organiques en solution. Il existe d'autres procédés de production de ces radicaux, le plus connu étant le procédé Fenton [Andreozzi 99]. La génération électrochimique d' $\text{OH}^\bullet$  est donc une alternative à ces procédés appelés procédés avancés d'oxydation. Elle peut aboutir à la minéralisation complète des composés organiques dissouts. Le rendement faradique de cette méthode tend vers l'unité indépendamment du dopage des électrodes, de la température et des densités de courants utilisées pourvu que le transport des espèces à détruire au voisinage de l'électrode ne soit pas l'étape cinétiquement limitante. Dans le cas contraire, les radicaux dismutent pour former du peroxyde d'hydrogène, une réaction qui entre en compétition avec la réaction d'oxydation des composés organiques.

Le cas des polluants organiques présents dans une émulsion d'huiles et d'eau illustre cette difficulté. Le contact restreint entre les gouttelettes d'huile et les radicaux en phase aqueuse fait alors drastiquement chuter le rendement de ce procédé [Taylor 03].

Des potentiels anodiques inférieurs à ceux pour lesquels on observe la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  conduisent à une oxydation des composés organiques par simple transfert électrochimique. Des coproduits indésirables peuvent également être formés. L'oxydation électrochimique de composés organiques en présence d'ions chlorure produit ainsi des composés organiques chlorés qui peuvent eux même être oxydés pour former des espèces telles que le chlorate et le perchlorate. L'oxydation des amines conduit de la même manière à la production de nitrites et de nitrates [Kraft 03].

Une des limitations de ce procédé est la formation, sous certaines conditions, de polymères qui obstruent l'électrode [Chang 06a]. Ces polymères peuvent néanmoins le plus souvent être éliminés par l'application de potentiels anodiques suffisamment forts pour générer les radicaux hydroxyles.

Le tableau 6 donne des exemples de composés organiques qui peuvent être éliminés par oxydation électrochimique à l'aide d'électrodes de diamant.

Polluants		Référence
Acides carboxyliques		[Hattori 03, Canizares 03a, Polcaro 04, Kraft 03, Fryda 99, Martinez-Huitle 04]
Acides sulfatés aromatiques		[Panizza 06]
Alcools		[Perret 99, Foti 99, Fryda 99, Ouattara 04, Canizares 06]
Amines		[Kraft 03]
Biocides		[Wang 04]
Colorants		[Hattori 03, Fernandes 04, Chen 05, Faouzi 06, Bechtold 06, Lopes 04]
Composés phénolés	Chlorophénols	[Rodrigo 01, Gherardini 01, Codognoto 03, Canizares 03b]
	Hydroquinone	[Carey 95, Canizares 04, Nasr 05a]
	Nitrophénols	[Nasr 05b]
	Phénol(s)	[Carey 95, Perret 99, Hagans 01, Iniesta 01a, Canizares 02, 04, 03b, Polcaro 03, Zhi 03, Morao 04, Chen 05, Troster 04]
Drogues et leurs métabolites		[Brillas 05, Sires 06, Waterston 06]
EDTA		[Kraft 03, Troster 02]
Herbicides		[Polcaro 05, Boye 06]
Lubrifiants		[Taylor 03]
Polymères solubles		[Bellagamba 02]
Surfactants		[Lissens 03, Panizza 05]

**Tab. 6 - Composés organiques ayant été éliminés par décomposition électrochimiquement à l'aide d'électrodes de diamant**

### *1.3.3.2 Destruction des polluants inorganiques*

Les électrodes de diamant peuvent également être employées pour le traitement de polluants inorganiques tels que les nitrates [Kraft 03, Tenne 93, Reuben 95, Levy-Clement 03], les sulfites [Waterston 07] et les cyanures [Canizares 05a, Troster 02, Perret 99]. La réduction des nitrates produit d'abord des nitrites puis de l'ammonium et de l'azote gazeux [Tenne 93, Reuben 95, Levy-Clement 03]. La réaction de dégagement de l'hydrogène entre cependant en compétition avec la réduction des nitrates abaissant ainsi le rendement faradique à des valeurs comprises entre 0.1 et 0.3 [Levy-Clement 03]. Les électrodes de diamant peuvent aussi être utilisées pour la conversion des sulfites en sulfates avec un rendement faradique de 0.9 [Waterston 07]. Les cyanures sont enfin oxydés en cyanates puis en dioxyde de carbone et azote [Carey 95, Perret 99, Canizares 05a].



### 1.3.3.3 Désinfection de l'eau

La désinfection électrochimique consiste à générer des agents désinfectants à partir de l'eau ou de ses sels minéraux sans addition de produits chimiques. Efficace et respectueuse de l'environnement, cette technique rencontre un succès grandissant. Presque toutes les formes d'oxygène actif peuvent être formées à partir de l'eau et plus précisément des radicaux hydroxyles adsorbés à la surface de l'électrode [Michaud 03]. De surcroît, l'hypochlorite [Ferro 00], les persulfates [Furuta 05] et les percarbonates [Saha 03] peuvent être produits à partir des chlores, sulfates et des carbonates naturellement présents en solution. Les électrodes ont entre autres été appliquées à l'inactivation des légionelloses, au traitement de l'eau potable [Furuta 05] et à l'entretien des piscines. Certaines de ces applications vouées à la remédiation et au traitement sont dorénavant déjà commercialisées : Condiapure (Condias GmbH, Allemagne), Diacell® (Adamant SA, Suisse), ou encore Esazon® Systems (Esau & Hueber, Allemagne).

### 1.3.4 Electrosynthèse

#### 1.3.4.1 Production de substances fortement oxydantes

L'importante surtension pour laquelle le dégagement d'hydrogène est observé et l'exceptionnelle stabilité dimensionnelle du diamant peuvent avantageusement être mises à profit pour l'électrosynthèse de substances fortement oxydantes. Les substances dont l'efficacité d'électrosynthèse a été améliorée grâce à l'utilisation d'électrodes à base de diamant sont listées dans le tableau 7. Certaines d'entre-elles n'avaient jusqu'alors jamais été produites électrochimiquement en milieu aqueux.

substance	réaction	E0 / V vs. ESH	Références
ozone	$3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 6 \text{e}^- + 6 \text{H}^+$	2,07	[Katsuki 98, Michaud 03, Arihara 06, Kraft 06]
cerium (IV)	$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	1,71	[Maeda 99]
peroxodisulfate	$2 \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2,12	[Michaud 00, Lehmann 03, Comninellis 05]
Ag (II)	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	1,98	[Panizza 05]
ferrate	$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$	2,20	[Lee 02]
peroxycarbonate	$2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	1,80	[Saha 03]
periodate	$\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	1,60	[Janssen 03]
peroxodiphosphate	$2 \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_8^{4-} + 2 \text{e}^-$	2,07	[Canizares 05b]
permanganate	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^-$	1,51	[Lee 04]

Tab. 7 - Exemples de substances fortement oxydantes électrosynthétisées à l'aide d'électrodes en diamant

#### 1.3.4.2 Electrosynthèse organique

Les performances des électrodes de diamant en milieu organique (méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane ou encore N,Ndiméthylformamide) sont sensiblement les mêmes que celles des électrodes conventionnelles [Puetter 03]. L'intérêt des électrodes de diamant réside ici dans leurs stabilités dimensionnelle électrochimique, mécanique et thermique élevées et dans leur résistance à l'encrassement par accumulation de matière sur la surface de l'électrode. Le tableau 8 regroupe quelques exemples qui démontrent la faisabilité de l'électrosynthèse organique à l'aide d'électrodes de diamant.

Procédé	Références
<b>Clivage électrochimique</b>	
1,2diméthyléthane	[Fardel 06]
<b>Conversion anodique (sans solvant)</b>	
2,2biphénol	[Malkowsky 06]
<b>Hydroxylation</b>	
Acide salicyclique	[Marselli 03]
<b>Méthoxylation</b>	
p-terbutyltoluène	[Griesbach 05]
<b>Oxydation</b>	
Acide nicotinique	[Iniesta 01b]
Benzoquinone	[Iniesta 01a]

Tab. 8 - Exemples de procédés d'électrosynthèse organiques réalisés à l'aide d'électrodes en diamant

#### 1.3.5 Industrie des traitements de surfaces métalliques

Les électrodes de diamant trouvent deux types d'application dans l'industrie des traitements de surface métalliques, le traitement des eaux industrielles, notamment la destruction des cyanures [Wurm 02], et l'électrodéposition. Les électrodes de diamant dopées au bore ont ainsi été utilisées en tant qu'anodes non sacrificielles (du fait de leur stabilité et de leur résistance à la corrosion) [Wurm 02, Van Andel 02] pour l'électrodéposition de zinc, de nickel et de chrome à courant élevé et conduisent sous certaines conditions à des durées de vie des anodes sensiblement prolongées. Les électrodes de diamant dopé peuvent également servir d'anodes inertes dans des bains d'électrodéposition contenant des fluorines [Wurm 02].

### 1.3.6 Energie électrochimique

Les condensateurs à double couche sont des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie. De hauts potentiels sont nécessaires à l'obtention d'une capacité de stockage élevée. Ces potentiels doivent cependant rester inférieurs aux potentiels pour lesquels le solvant est décomposé. Pour cette raison, c'est un solvant organique polaire (acétonitrile par exemple) qui est utilisé comme électrolyte dans les condensateurs à double couche commerciaux à base de graphite, ce qui pose un problème de coût et de pollution environnementale. Les électrodes de diamant permettraient de faire fonctionner ces condensateurs en milieu aqueux, grâce à la très large fenêtre de potentiel du diamant et de tirer ainsi bénéfice de la forte permittivité de l'eau [Honda 00, 01]. Le développement de tels dispositifs se heurte toutefois à une difficulté : les électrodes doivent présenter une très grande surface développée, la capacitance étant proportionnelle à cette dernière. Des électrodes nanostructurées (en nid d'abeille, gravure chimique ou encore plasma hydrogène) présentant une surface développée jusqu'à 200 fois supérieure à leur surface géométrique ont été proposées pour y remédier [Honda 00, Pleskov 06, Masuda 00].

Le diamant a été également évalué en tant que composé d'insertion pour les batteries au lithium [Almeida 05, Honda 04].

Le diamant offre aussi un intérêt comme support pour des catalyseurs électrochimiques dans le cadre de piles à combustibles. Il présente en effet une bien meilleure stabilité à des potentiels électrochimiques extrêmes ainsi qu'une résistance en milieu acide comme en milieu basique accrue en comparaison avec les matériaux à base de graphite usuellement employés [Wang 00, Chen 97]. Des catalyseurs ont ainsi été déposés à la surface du diamant dopé sous forme de films (Pt–RuO<sub>2</sub>/C [Suffredini 06] Pt, Pt-RuO<sub>2</sub>, Pt-RuO<sub>2</sub>-RhO<sub>2</sub> [Salazar-Banda 06] et Pt/Ru/Sn [Sine 07]) ou de poudres (Pt–RuO<sub>x</sub>) [Salazar-Banda 07]. Leur activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du méthanol et de l'éthanol a alors été estimée en vue de la conception de piles à combustible de type DMFC (direct methanol fuel cell).

Des microparticules (8-12 μm de diamètre) intrinsèques recouvertes d'un film mince lourdement dopé ont également été proposées pour cette application [Fischer 05].

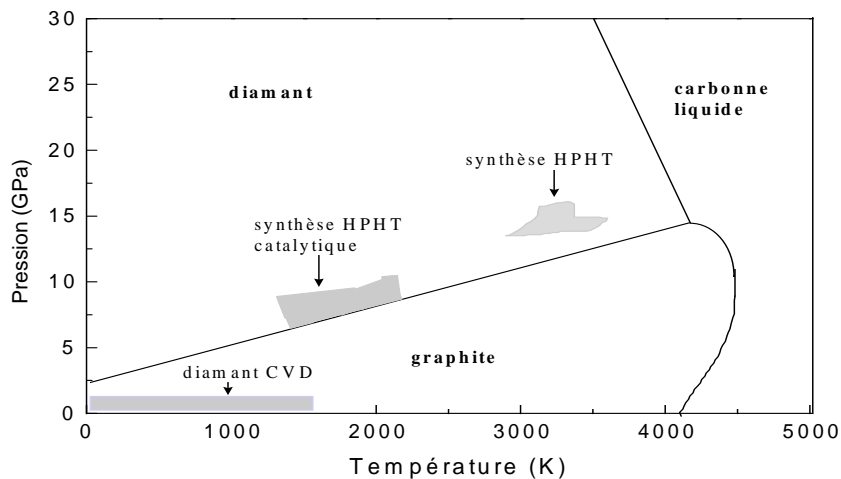
## 2 Méthodes et protocoles expérimentaux

### 2.1 La synthèse du diamant

#### 2.1.1 Rappels à propos de la croissance du diamant

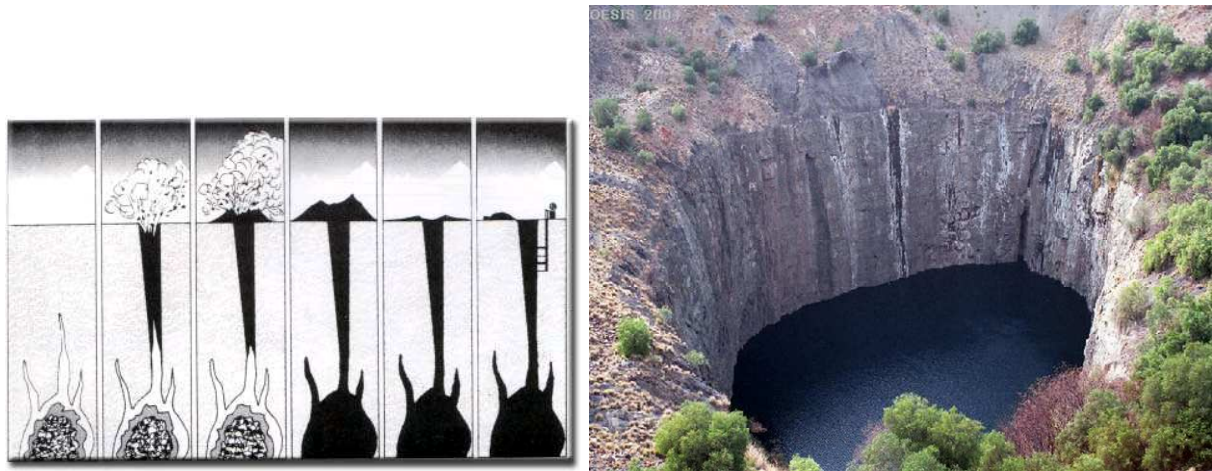
##### 2.1.1.1 Le diamant naturel

Les diamants naturels sont formés dans les profondeurs (180 km environ) du manteau terrestre à des températures (1100 à 1400° C) et des pressions (4,5 à 6 GPa) très élevées. Si, dans ces conditions extrêmes, le diamant est la forme thermodynamiquement stable du carbone, tel n'est pas le cas en surface, comme nous le montre le diagramme d'état du carbone de la figure 14.



**Fig. 14 - Diagramme d'état du carbone [Bundy 96]**

Le diamant, pour subsister sous la forme cristalline  $sp^3$  qui le caractérise, doit être remonté à la surface par un phénomène géologique suffisamment rapide pour éviter sa transformation complète en graphite. Ce dernier est en effet l'allotrope stable du carbone dans des conditions normales de température et de pression (CNTP). Le diamant est ramené en surface lors d'éruptions occasionnées par l'ouverture de brèches volcaniques profondes. On le retrouve sous forme d'inclusions dans des formations géologiques particulières appelées kimberlites (figure 15).



**Fig. 15 - Phénomène géologique associé à la remontée du diamant en surface de la croûte terrestre (à gauche) [MineralTown]. Formation géologique de type Kimberlite (à droite) [OESIS].**

Le diamant naturel est un matériau rare et cher en raison des coûts élevés induits par son extraction et surtout de sa sélection. En effet, la qualité cristalline et les impuretés, qui modifient drastiquement les propriétés du matériau fluctuent dans une très large mesure d'un diamant à un autre. Les variations de coloration des diamants naturels en sont une illustration. L'azote, principale impureté incorporée naturellement au diamant, confère ainsi à celui-ci, une couleur jaune caractéristique. D'autres impuretés peuvent être incluses au cours de sa synthèse. Elles sont à l'origine des différentes teintes particulièrement recherchés en joaillerie. (figure 16).



**Fig. 16 - Diamants naturels colorés utilisés en joaillerie**

### *2.1.1.2 Le diamant de synthèse*

#### **2.1.1.2.1 Le Procédé HPHT**

La première méthode de synthèse du diamant a été brevetée par General Electric en 1955. Ce document décrit le procédé HPHT (Haute Pression Haute Température) qui reproduit en atelier (figure 17) les conditions de formation naturelle ( $T > 1300\text{ °C}$  et  $P$  comprise entre 8 et 10 GPa) [Bundy 55]. Le diamant de synthèse est élaboré à partir d'un mélange de carbone et de catalyseurs métalliques (nickel ou cobalt) par germination puis croissance.



**Fig. 17 - Presse de dépôt HPHT de diamant (à gauche) et gemmes obtenus par selon ce procédé (à droite).**

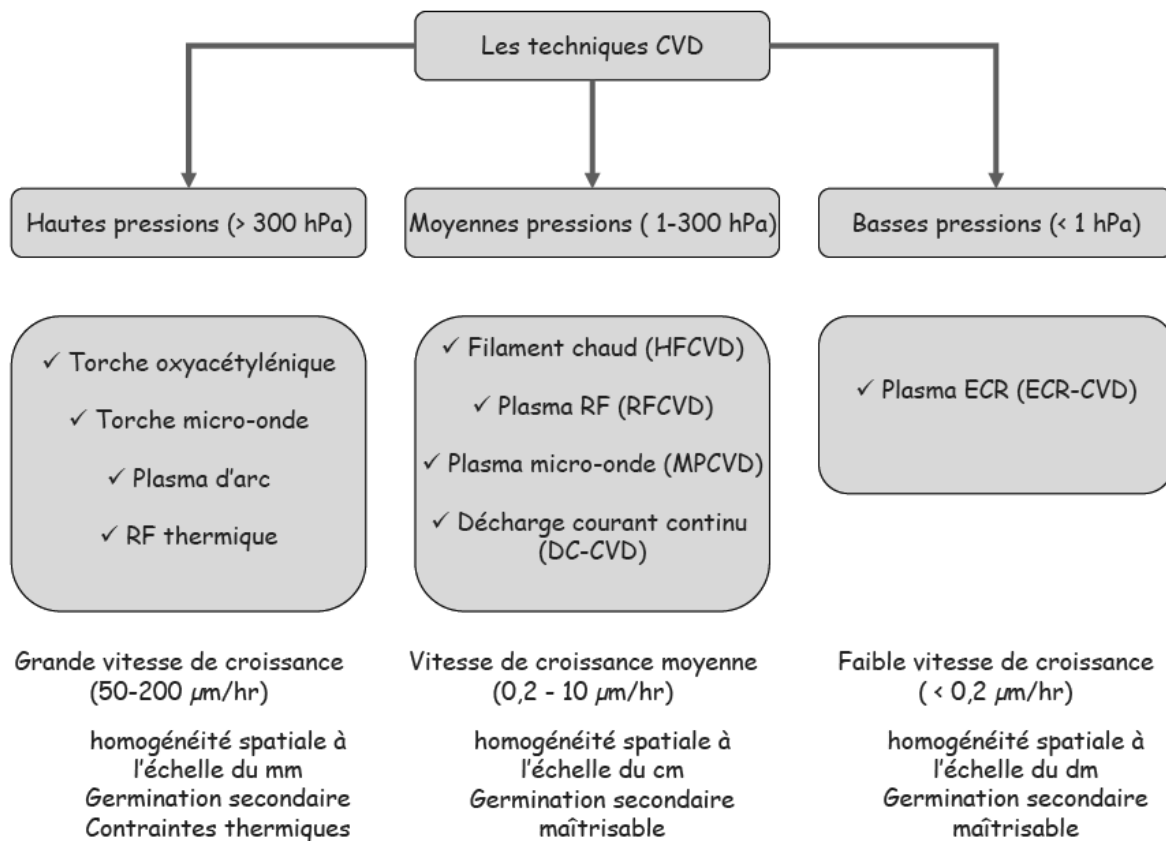
Malgré le franchissement d'un verrou technologique, le procédé HPHT reste un procédé très coûteux en énergie et ne permet de synthétiser que des diamants de très petites tailles (quelques millimètres carré). Les cristaux de diamant issus de cette technique contiennent en outre une concentration importante d'azote leur donnant une couleur jaune très caractéristique (figure 17 à droite). Le manque de contrôle des impuretés dans le procédé HPHT nuit aux propriétés du diamant et restreint son usage. C'est à partir de ces constatations qu'un effort technologique important a été mené afin de proposer des méthodes de synthèse plus efficaces.

#### **2.1.1.2 Les procédés CVD**

Le développement des procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) a considérablement étendu le champ des applications du diamant. En effet, cette technologie de synthèse de diamant permet le dépôt de couches mono et poly-cristallines sur des substrats de natures variées (diamant, silicium, verre, quartz, métaux, etc.) à un coût maîtrisé. L'avantage décisif de ces méthodes sur les autres procédés de croissance est toutefois la maîtrise des impuretés incorporées et en particulier celle du bore dont la concentration fait passer le matériau d'isolant à un quasi-métal autorisant ainsi son usage comme matériau électroactif (chapitre III).

L'originalité des procédés CVD réside dans le fait que le diamant est élaboré dans des conditions métastables. Le principe de la méthode repose fondamentalement sur la faible différence entre les enthalpies libres de formation du graphite et celle du diamant ( $2.10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans les CNPT). Les deux phases sont donc formées simultanément à partir d'un mélange gazeux riche en carbone et de pureté élevée, dont les espèces sont activées par un apport d'énergie. Pendant la croissance, de l'hydrogène est ajouté afin d'éliminer

préférentiellement les phases graphitiques, favorisant ainsi la croissance du diamant par rapport à son concurrent allotropique thermodynamiquement stable. Les atomes de carbone se déposent ainsi peu à peu à la surface du substrat formant un film dont l'épaisseur croît avec le temps. Une grande variété de procédés CVD ont été développés (figure 18). Ils diffèrent essentiellement par la nature de la source d'énergie employée.



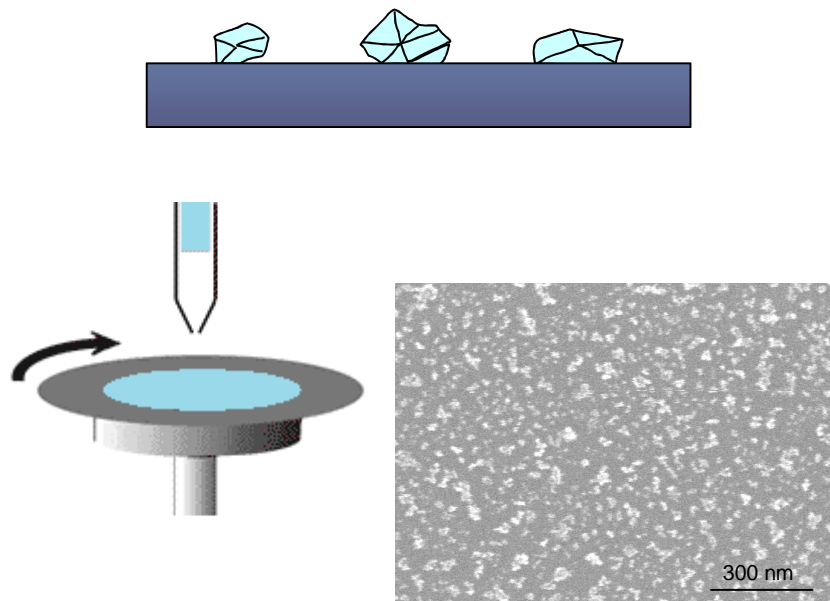
**Fig. 18 - Techniques de dépôts de films de diamant par CVD et conditions de synthèse afférentes [Barrat 09]**

Parmi ces procédés, deux techniques CVD sont plus largement utilisées pour réalisation de films minces de diamant dopés au bore en vue de la mise au point de capteurs électrochimiques. La première technique, à filament chaud, permet de couvrir de larges surfaces de substrat. Le procédé de synthèse CVD assistée par plasma micro-onde est retenu quant à lui pour l'élaboration de films de haute qualité cristalline. C'est ce dernier procédé qui a été mis en œuvre lors de ces travaux de thèse.

## 2.1.2 Synthèse des couches réalisées au laboratoire

### 2.1.2.1 Préparation des substrats

Les substrats employés pour le dépôt de diamant CVD proviennent de la société Siltronix. Ce sont des monocristaux de silicium polis d'une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ . Ils ont orientés (100) et très fortement dopés en bore (résistivité inférieure à 0,005  $\Omega\cdot\text{cm}$ ). La nucléation des cristaux de diamant doit être initiée par des défauts cristallins (sites de germination) ou par des particules de diamant (sites de croissance) déposées à surface du substrat (seeding). Dans ce travail, les substrats sont nucléés au moyen d'une suspension de poudre de diamant dont les particules, d'un diamètre moyen de 5 nm [Williams 07], sont uniformément réparties par force centrifuge selon la méthode du spin-coating (figure 19).



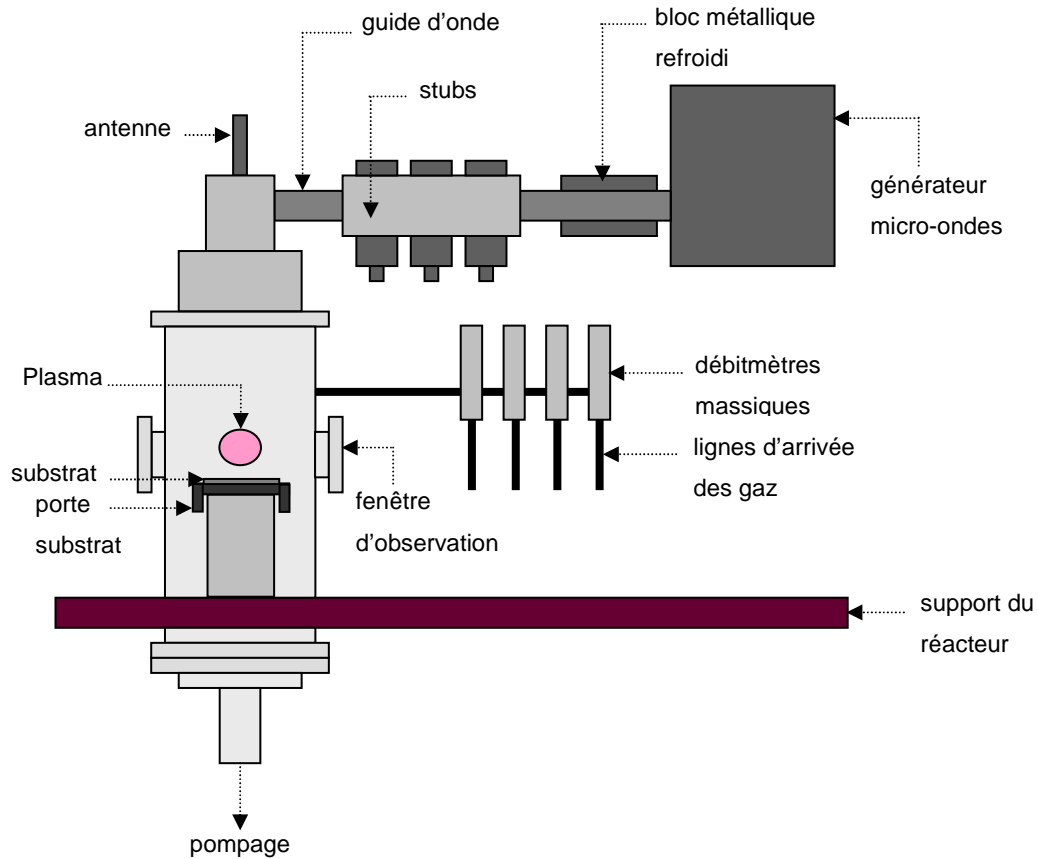
**Fig. 19 - Nucléation par « spin coating », i. e. dépôt de nanoparticules de diamant par force centrifuge et image MEB de la répartition des germes sur la surface du substrat.**

### 2.1.2.2 Le réacteur de croissance CVD

Le réacteur utilisé pour la croissance des diamants (figure 20), développé au sein du laboratoire, présente une configuration proche des modèles PDS commercialisés par la société ASTeX (Applied Science and Technology, Inc., Japan). Il comprend 4 éléments principaux : le générateur de micro-ondes, le système d'approvisionnement en gaz (méthane, hydrogène et triméthylbore), le système de régulation de la pression (pompes primaire et turbomoléculaire) et l'enceinte à vide, au centre de laquelle se trouve la colonne supportant le substrat. La



puissance micro-onde (réglable jusqu'à 3 kW) est injectée dans la cavité réactionnelle (cylindrique en métal) à travers un hublot diélectrique (quartz). La température du porte-substrat peut être réglée par l'association d'un circuit de refroidissement et d'un système de chauffage par effet Joule.



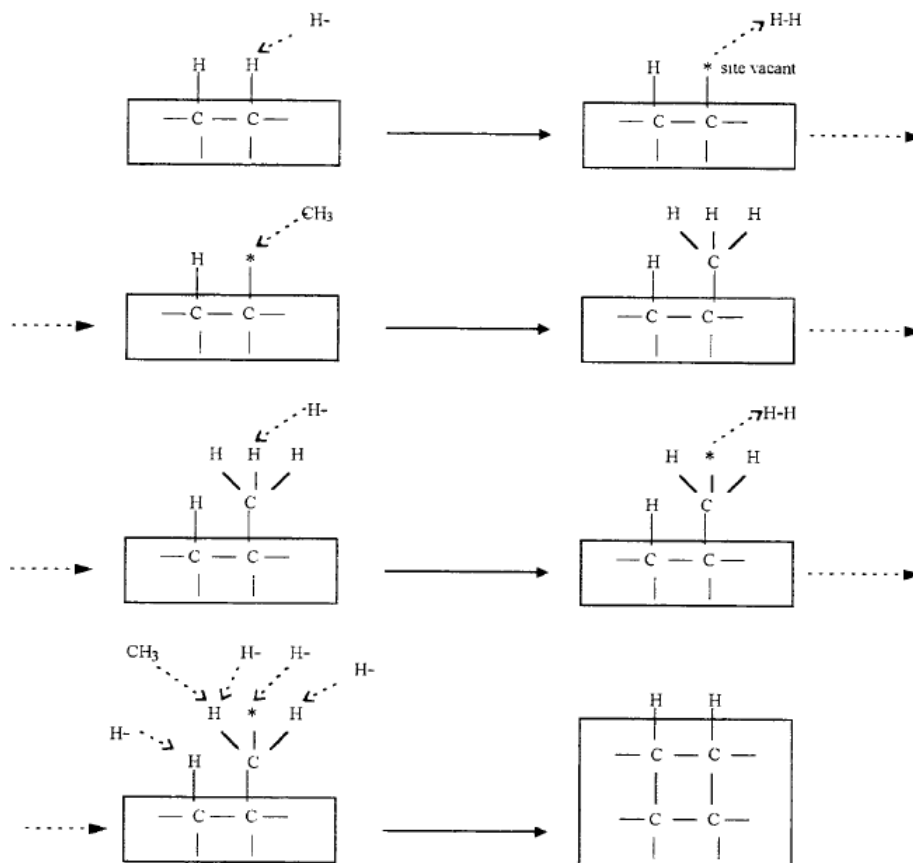
**Fig. 20 - Schéma simplifié du système de dépôt de diamant par CVD assistée plasma microondes**

Le dispositif expérimental est complété d'un pyromètre permettant de contrôler la température de la surface du substrat et d'un thermocouple assurant le contrôle de la température du porte-substrat.

### 2.1.2.3 Mécanismes de croissance

Le champ électromagnétique appliqué au gaz permet d'arracher des électrons à celui-ci pour former des ions. Les électrons libres générés soumis à un champ électrique alternatif sont fortement accélérés alors que les ions, plus lourds restent relativement lents (d'où le terme de plasma froid). La collision inélastique des électrons avec les molécules du gaz donne lieu à des processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation à l'origine de la formation d'un grand nombre d'espèces dont une partie sont très réactives. Parmi ces espèces, l'hydrogène atomique et les précurseurs carbonés jouent un rôle essentiel pour la croissance du diamant.

Comme le décrit la figure 21, l'hydrogène atomique, très réactif, attaque les terminaisons de surface, générant ainsi des liaisons pendantes. Celles-ci constituent des sites de croissance sur lesquels peuvent être greffés les radicaux carbonés. L'hydrocarbure incorporé perd à son tour ses hydrogènes sous l'effet de l'hydrogène radicalaire et d'autres sites vacants sont générés. Les atomes de carbone peuvent alors se lier à d'autres précurseurs ou à leurs voisins, formant peu à peu un dépôt organisé. Deux phases sont générées simultanément le graphite et le diamant dont les enthalpies de formation sont proches. Cependant l'élimination des phases graphitiques plus tendres par gravure est dix fois plus rapide que celle du diamant dont la structure est très rigide [Vietzke 91]. La croissance nette du diamant est donc favorisée au détriment du graphite et, dans des conditions expérimentales contrôlées, un film de diamant d'une pureté élevée peut être synthétisé.



**Fig. 21 - Mécanisme de croissance du diamant par CVD en présence de méthane et d'hydrogène.**

La croissance du diamant est initiée au niveau des sites de nucléation (dans notre cas, les particules de diamant pré-déposées à la surface du substrat). Les grains de diamant croissent homothétiquement jusqu'à leur coalescence. Ne pouvant plus s'étendre latéralement pour des raisons d'encombrement surfacique, ils progressent verticalement, formant une structure colonnaire (figure 22).

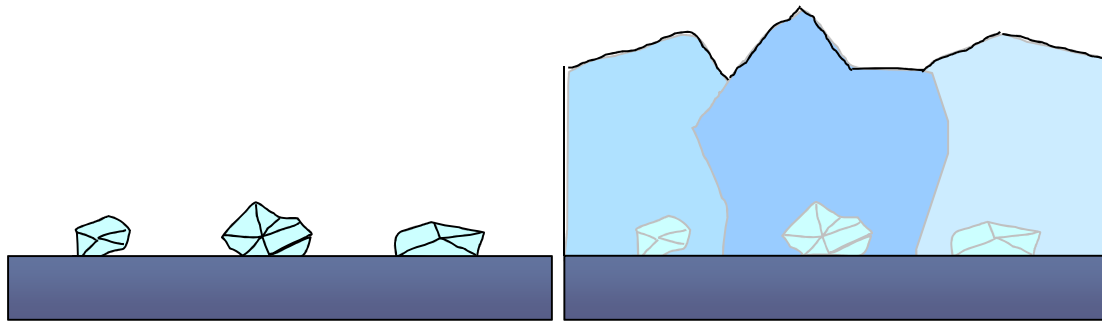


Fig. 22 - Croissance colonnaire du diamant initiée par « seeding ».

#### 2.1.2.4 Conditions expérimentales de dépôt des couches

Deux grandes familles d'échantillons ont été réalisées pour les besoins de ces travaux de thèse.

Les propriétés électrochimiques des électrodes sont sujettes à des évolutions dont la méconnaissance peut gravement nuire à la reproductibilité des résultats. Les échantillons de la première des deux familles ont donc été synthétisés dans un objectif principal, celui de l'étude systématique de ces évolutions. Les jeux de paramètres de croissance (A et B, tableau 9) de cette famille sont ainsi hérités d'études précédentes menées au sein du laboratoire sans optimisation supplémentaire. Une fois ces évolutions connues, l'élaboration des électrodes a pu faire l'objet d'une optimisation. Cette optimisation a été menée selon deux axes, le développement de traitements de surface, dont l'exploration commence avec la première famille pour se poursuivre avec la seconde puis l'optimisation de la concentration réalisée à partir des échantillons de la seconde famille.

Les jeux de paramètres (C, D, E, F, G, H, I, et J tableau 10) de cette seconde famille se distinguent ainsi par leur flux de triméthylbore (TMB), de façon à couvrir des concentrations de bore s'étendant de la limite quasi-métallique jusqu'à des concentrations supérieures à  $3.10^{21}$  at/cm<sup>3</sup>. Un rapport méthane/hydrogène très bas ( $[CH_4]/[H_2] = 0.22$  %) caractérise l'ensemble des échantillons de cette série. Cette caractéristique conduit à des vitesses de croissance considérablement réduites mais également à une meilleure qualité cristalline en termes d'ordre cristallin et de réduction des phases  $sp^2$ . La vitesse de croissance déclinant au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration du bore, la durée du dépôt est adaptée (tableau 10).

Quelque soit la famille considérée, des gaz de pureté élevée ont été employés. Un générateur d'hydrogène basé sur l'électrolyse assure la production d'hydrogène à ultra faible teneur en impuretés (< 10 ppb). Les échantillons sont refroidis sous flux d'hydrogène (300 mbar) pour

limiter les liaisons pendantes et assurer une meilleure hydrogénation de la surface [Fischer 04].

Pour chaque jeu de paramètre, un ou plusieurs films (ex. Aa, Ab ...) sont réalisés selon les besoins de l'étude. Chacun des films obtenus est à son tour découpé en lots d'échantillons d'1 cm<sup>2</sup> (Aa1, Aa2, ..) rigoureusement identiques.

Les conditions expérimentales de l'ensemble des échantillons présentés dans ces travaux sont regroupés tableaux 9 (famille 1) et 10 (famille 2).

Famille 1								
Echantillons	Puissance	Pression	Flux (en sccm)			Concentration bouteille TMB	Durée	Température
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	TMB			
Aa1, Aa2, Aa3	1.35 kW	60 mbars	100	0,81	10	2000 ppm	4h	1000 K
Ab1, Ab2, Ab3								
Ac1								
Ba1, Ba2, Ba3	1.5 kW	40 mbars	100	0,81	10	20 000 ppm	4h	1000 K
Bb1								
Bc								

**Tab. 9 - Jeux de paramètres de croissance de la famille de synthèse 1**

Famille 2								
Echantillons	Puissance	Pression	Flux (en sccm)			Concentration bouteille TMB	Durée (h)	Température
			total	CH <sub>4</sub>	TMB			
Ca1, Ca2, Ca3, Ca4, Ca5, Ca6, Ca7, Ca8, Ca9, Ca10, Ca11, Ca12	1.5 kW	40 mbars	100	0,22	5	2000 ppm	16,5	1000 K
Ja1					7,5		17,5	
Da1, Da2, Da3, Da4, Da5, Da6, Da7, Da8, Da9, Da10, Da11, Da12					10		19,5	
Ea1					12		19	
Eb					13		19	
Ec					14		19,75	
Fa1, Fa2					15		19,8	
Fb1					16		21	
Ga1								
Ha1, Ha2								
Hb1								
Ia1, Ia2, Ia3, Ia4, Ia5, Ia6, Ia7								

**Tab. 10 - Jeux de paramètres de croissance de la famille de synthèse 2**

Au total, plus de 50 échantillons ont été ainsi synthétisés puis caractérisés.

## 2.2 Caractérisation physico-chimique des couches de diamant

Les propriétés électrochimiques dépendent très directement des propriétés du matériau (dopage, qualité cristalline, phases non diamant (chapitre II, III, [Mahé 05, Salazar-Banda 06, Pleskov 06, Levy-Clement 03]). Les caractéristiques physico-chimiques des couches de diamant réalisées ont donc fait l'objet d'une étude systématique.

### 2.2.1 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire a été utilisée dans ces travaux pour évaluer la concentration totale des atomes de bore dans nos couches. Cette méthode d'analyse quantitative de la composition chimique d'un matériau est très sensible (limites de détections comprises selon la masse des éléments à détecter entre  $10^{12}$  et  $10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup>) mais destructive. Elle permet également de réaliser des profils de profondeur avec une résolution nanométrique selon l'axe vertical. Nous l'avons également employée pour la mesure de l'épaisseur des dépôts.

#### 2.2.1.1 Dispositif et conditions expérimentales

Les mesures SIMS ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration par François Jomard (GEMaC – CNRS, Meudon). Le spectromètre utilisé est un CAMECA-IMS 4f. La calibration de la mesure est effectuée à l'aide d'un échantillon de référence HPHT Ib (100) dans lequel des ions de bore ont été implantés. La limite de détection du bore est évaluée à  $3 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> à partir de la queue de distribution du profil standard d'implantation des ions. La surface analysée est de 300 par 300 μm<sup>2</sup>, sur une profondeur supérieure à celle de nos couches.

La concentration en bore obtenue par SIMS ne correspond cependant pas nécessairement à la concentration de dopant. En effet une partie du bore peut être inactive parce que ce bore ne se trouve pas en position interstitielle dans la matrice de diamant, qu'il est incorporé dans une phase non diamant, ou qu'il est compensé par une autre impureté. L'analyse SIMS est donc complétée par l'analyse Raman pour tenter d'éclaircir le lien unissant concentration de bore et propriétés électroniques.

### 2.2.2 Spectroscopie Raman

Par contraste avec l'analyse SIMS, la spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation de la composition chimique des matériaux cristallins non destructive, rapide et facile à mettre

en œuvre. Elle fournit de plus des informations sur la structure de ces matériaux (contraintes résiduelles, cristallinité, orientation).

De nombreuses publications [Levy-Clement05, Levy-Clement 99, 03, Ndao 00] ont montré que cette méthode était particulièrement bien adaptée à l'étude des électrodes de diamant en raison des informations précieuses qu'elle permet d'obtenir sur les impuretés et les phases non diamant. Nous l'avons plus spécifiquement appliquée, en complément de l'analyse SIMS, à l'analyse des modalités et de l'incidence d'une incorporation croissante de bore dans le domaine quasi-métallique, de la limite quasi-métallique jusqu'à des concentrations supérieures à  $3.10^{21}$  at/cm<sup>3</sup>. L'évolution des spectres en fonction de la concentration de bore est étudiée ici dans l'objectif de lier ces évolutions à des modifications des propriétés électrochimiques des électrodes.

#### *2.2.2.1 Dispositif expérimental*

Les spectres Raman ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire GEMaC du CNRS à Meudon à l'aide d'un spectromètre confocal de modèle HR800 commercialisé par Jobin et Yvon (figure 23). Les spectres ont été mesurés à température ambiante et sous pression atmosphérique.



**Fig. 23 - Spectromètre Raman confocal Jobin-Yvon**

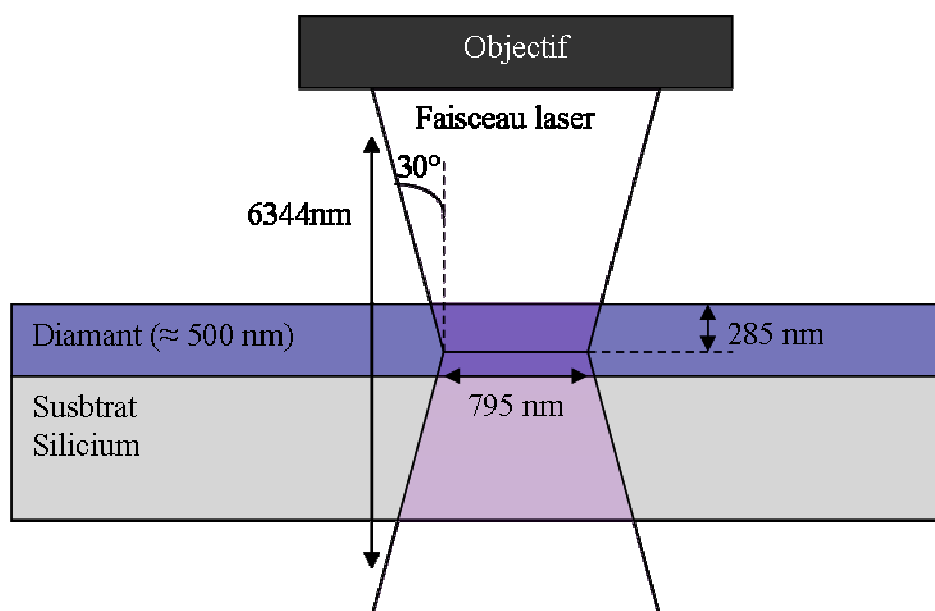
#### *2.2.2.2 Conditions expérimentales*

La source excitatrice est une source laser He-Cd émettant dans l'UV à 325 nm (3.814 eV). Les conditions expérimentales d'analyse sont regroupées tableau 11.

Objectif de grossissement	x 40
Trou	50 $\mu\text{m}$
Réseau	2400 traits. $\text{mm}^{-1}$
Temps d'acquisition	300 s

**Tab. 11 - Conditions expérimentales utilisées pour la collection des spectres Raman.**

Le laser est systématiquement recalibré entre chaque mesure. Dans ces conditions de mesure (figure 24), la résolution latérale est estimée à approximativement  $1\mu\text{m}^2$ , le faisceau traverse intégralement les couches de diamant et sonde également une partie importante du substrat de silicium (résolution axiale théorique de 6344 nm) et la résolution spectrale est de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 24 - Schéma de principe de la focalisation du faisceau laser dans une couche de diamant à analyser.**

### 2.2.3 Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X (ou X-Ray Photoelectron Spectroscopy en anglais abrégée XPS, est appliquée à la caractérisation semi quantitative de la composition élémentaire et de l'état chimique et électronique des espèces présentes à la surface du matériau. Les spectres présentés dans le cadre de ces travaux ont été réalisés par Jean-Charles Arnault (LCD). Le spectromètre est utilisé en incidence rasante dans une configuration particulièrement sensible à la surface du matériau. La profondeur d'investigation est ainsi de l'ordre de quelques couches atomiques. Les mesures sont opérées sous ultra vide ( $10^{-10}$  Torr). Cette méthode a été appliquée plus spécifiquement dans le cadre de ces travaux à l'étude de

l'évolution des terminaisons de surface des électrodes, en particulier des terminaisons oxydées et hydrogénées, suite à une exposition à l'air ambiant, une sollicitation électrochimique ou un traitement.

### 2.2.3.1 Dispositif expérimental

Un schéma de principe et une photo du spectrophotomètre à rayon X sont montrés figure 25. Ce dispositif se compose d'un tube à rayons X (anode  $AlK_{\alpha}$  et monochromateur) (1) irradiant l'échantillon (2), d'un système de focalisation électronique (3), d'un spectromètre (4), d'un détecteur à électrons (5) et enfin d'un système d'acquisition et de traitement des données (6).

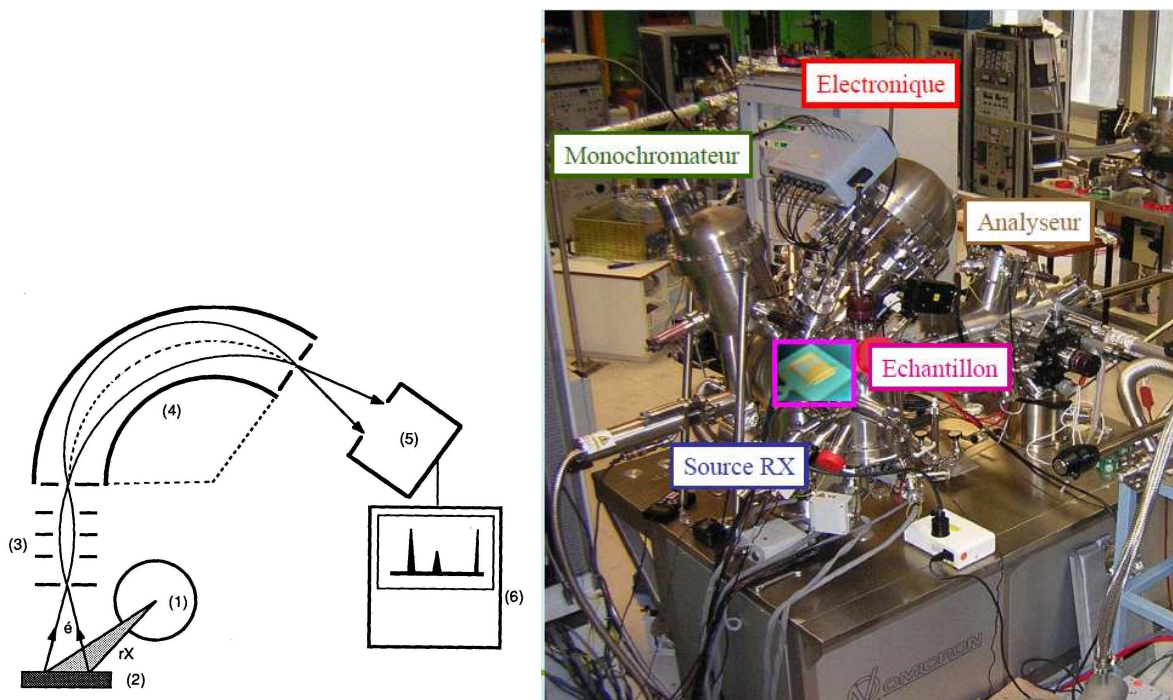


Fig. 25 - Schéma de principe [IRAMIS] et photo du spectrophotomètre à rayon X [Arnault 09]

### 2.2.3.2 Conditions expérimentales

Les énergies de liaisons ont été rapportées par rapport au pic Au 4f 7/2 situé à 83,6 eV. La profondeur sondée est estimée à 0,3 nm en se référant à un libre parcours moyen inélastique dans le diamant de 1,2 nm [Tanuma 05]. Les composants du spectre  $C_{1s}$  sont extraits en modélisant les courbes expérimentales à l'aide de fonctions de Voigt de largeur à mi-hauteur lorentzienne de 0,2 eV. La largeur gaussienne est considérée comme un paramètre ajustable.

## 2.2.4 Microscopie électronique à balayage

Des images de haute résolution de la surface des échantillons ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) par Samuel Saada (LCD). Cette technique d'imagerie a permis de caractériser la morphologie de



la surface des dépôts de diamant. Elle renseigne plus particulièrement sur la taille, la répartition et l'orientation dominante des cristallites ainsi que la continuité des couches polycristallines. Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (FEG SEM).

## 2.3 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques effectuées dans le cadre de cette étude ont pour objectif d'évaluer les performances des électrodes synthétisées au laboratoire. Les propriétés étudiées sont en particulier la vitesse de transfert de charge et l'élément capacitif (capacité de double couche ou élément à phase constante (CPE)) induit par l'existence de la double couche et éventuellement, d'une zone de charge d'espace au sein du matériau. La vitesse de transfert de charge est un critère de performance des électrodes essentiel car elle conditionne l'intensité et la résolution du signal électrochimique de détection et détermine ainsi très directement la sensibilité et la finesse d'analyse des électrodes et des capteurs électrochimiques. L'étude de l'élément capacitif apporte quant à elle des indications indirectes sur les propriétés de conduction de l'électrode et l'aire de la surface électrochimiquement active. La capacité de double couche est de surcroît la propriété qu'il faut optimiser pour réaliser des capteurs de type capacitifs.

Deux méthodes d'analyses complémentaires sont mises en œuvre : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance. La première présente l'avantage d'une interprétation facile des courbes enregistrées. Très largement employée, elle permet la comparaison directe des résultats obtenus sur les électrodes synthétisées avec une abondante littérature. La spectroscopie d'impédance est quant à elle particulièrement bien adaptée à l'étude des cinétiques de transfert de charge et de l'élément capacitif (capacité de double couche, ou, le cas échéant CPE). Sa précision, sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre a permis l'étude systématique des évolutions temporelles des propriétés du transfert de charge.

### 2.3.1 Dispositif et conditions expérimentales

#### 2.3.1.1 Electrolyte

Les produits chimiques utilisés sont d'une qualité égale ou supérieure à la qualité « réactif chimique » (reagent grade quality) et ont été employés sans purification supplémentaire préalable. L'eau ultrapure utilisée pour les dilutions et le rinçage du système de mesure est produite en se servant d'un système Direct Q3 (Millipore).

### 2.3.1.1.1 Couples sondes

L'analyse électrochimique peut être réalisée avec ou sans couple sonde. En l'absence de ses derniers, le domaine d'électroactivité des électrodes en solution aqueuse ainsi que les courants résiduels composés des courants faradiques résiduels dus à la présence d'impuretés électrochimiquement actives et des courants résiduels purement capacitifs, peuvent être étudiés. La solution ne comprend alors qu'un sel de fond.

Les couples sondes sont employés pour évaluer la capacité des électrodes à échanger des charges avec des espèces électrochimiquement actives. Les couples utilisés sont donc des couples dont les mécanismes et les propriétés d'échange de charge sont connus. Ils doivent de plus être rapides de façon à ce que le transfert de charge soit cinétiquement limité par la vitesse de transfert de charge de l'électrode et non par le couple redox. Le couple sonde le plus communément utilisé est le  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  car il est disponible, stable, et facile à mettre en œuvre. Certains auteurs [Granger 99, 00] ont suggéré qu'un mécanisme d'échange de charge par sphère interne avait lieu entre ce couple et les électrodes de diamant en raison de la sensibilité de ce transfert de charge à la chimie de surface. Comme cela sera évoqué au chapitre II, de nombreux phénomènes physiques peuvent être à l'origine de cette sensibilité indépendamment du mécanisme de transfert de charge. Le  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , de par son potentiel électrochimique, est particulièrement intéressant pour étudier ces derniers. La plupart des auteurs considèrent donc que ce couple échange effectivement ses charges par sphère externe. Ce mécanisme est également indirectement corroboré par les expériences de spectroscopie d'impédance présentées dans la référence [Mahé 05]. L'ensemble des études réalisées dans ces travaux sont cohérentes avec cette hypothèse et ce mécanisme de transfert de charge sera donc tenu pour acquis. Le diamant est cependant un matériau d'électrode particulier en raison de sa nature semi-conductrice. La densité des états disponibles pour l'échange de charge est donc susceptible de varier dans une très large mesure en fonction du potentiel électrochimique du couple sonde utilisé et bien sûr des propriétés de conduction du matériau (chapitre II et chapitre III). C'est pourquoi un autre couple sonde, choisi pour ses modalités de transfert de charge (transfert rapide par sphère externe) et son potentiel électrochimique a été employé. Il permettra de confirmer les observations réalisées avec le  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et d'entendre de champ d'investigation sur une plage plus étendue de la fenêtre de potentiel. Le tableau 12 résume les principales propriétés des couples utilisés ainsi que les concentrations auxquelles ils ont été étudiés

Couple sonde	$E_0$ vs. Ag/AgCl (3M)	pH	Concentration
$\text{FeCN}_6^{3-/4-}$	0,21	7	1 mM
$\text{IrCl}_6^{2-/3-}$	0,77	4	1 mM

Tab. 12 - Propriétés et concentrations des couples sondes utilisés pour l'analyse électrochimique

### 2.3.1.1.2 Sel de fond

Le rôle du sel de fond est d'assurer la conduction de l'électrolyte et de réduire ainsi considérablement la chute ohmique et le transport des espèces électrochimiquement actives par migration. Il doit être stable et non électroactif dans la fenêtre de potentiel considérée. Le chlorure de potassium est ainsi choisi pour les caractérisations en présence de couples sondes. En revanche étant donnée la très large fenêtre de potentiel du diamant, celui-ci pourrait éventuellement se décomposer aux très hauts potentiels. Pour parer à cette éventualité, le perchlorate de lithium est employé pour réaliser les fenêtres de potentiel et les traitements électrochimiques.

	Sel de fond	Concentration
En l'absence de couple sonde	Perchlorate de lithium	0,5 M
En présence de couple sonde	KCl	0,5 M

Tab. 13 - Nature et concentrations des sels de fonds employés pour la caractérisation des propriétés des électrodes

### 2.3.1.2 Montage à trois électrodes

Le dispositif de mesure est un montage classique à trois électrodes dont le principe est illustré figure 26.

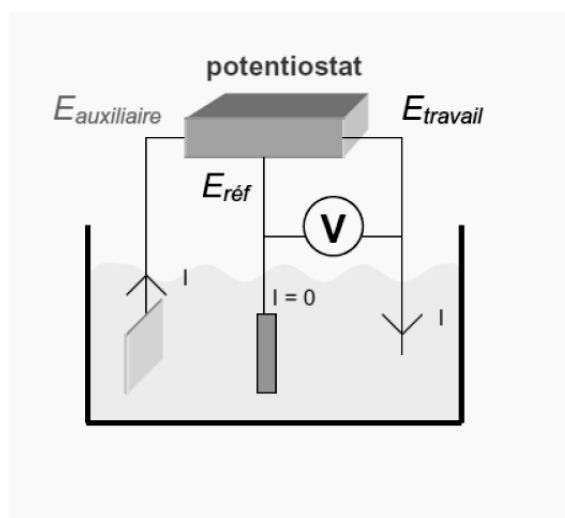


Fig. 26 - Schéma de principe simplifié d'un montage de mesure électrochimique à trois électrodes

### 2.3.1.2.1 Electrode de référence

La différence de potentiel est appliquée expérimentalement entre l'électrode de travail (électrode de diamant) et une électrode de référence dont le potentiel est connu et constant. En l'absence de couple redox en solution, l'électrode de référence est l'électrode Ag/AgCl dont le potentiel ( $E = 0,2 \text{ V vs. ESH}$ ) est fixé par la concentration (3 M) des ions chlorures. En présence d'un couple sonde rapide équimolaire et de concentration constante, une électrode métallique peut être employée, son potentiel étant fixé par l'équilibre redox qui s'établit entre l'électrode polarisable et le couple sonde. L'intérêt de l'emploi d'une telle électrode de référence, ici constituée d'un fil de platine plongé au cœur de l'électrolyte est d'éviter d'obstruer accidentellement le fritté d'une électrode de référence classique avec des produits tels que le bleu de Prusse très difficiles à éliminer lorsqu'ils se sont formés dans l'interface poreuse et surtout d'éviter d'introduire un élément capacitif qui à haute fréquence déformerait les spectres d'impédance (boucle capacitive induite par l'électrode de référence).

### 2.3.1.2.2 Electrode de travail

Deux configurations ont été utilisées pour l'électrode de travail. Dans la première version, l'électrode de travail est réalisée en déposant un film adhésif de cuivre sur un support de verre. Un contact ohmique est assuré en face arrière entre le substrat de silicium dopé et le film de cuivre au moyen d'un mélange eutectique d'indium/gallium. L'ensemble est isolé électriquement et étanchéifié par une résine époxy en ménageant une fenêtre où la surface de diamant est dégagée (figure 27). Cette technique a été adaptée à partir de l'expérience du laboratoire LISE CNRS de Paris.

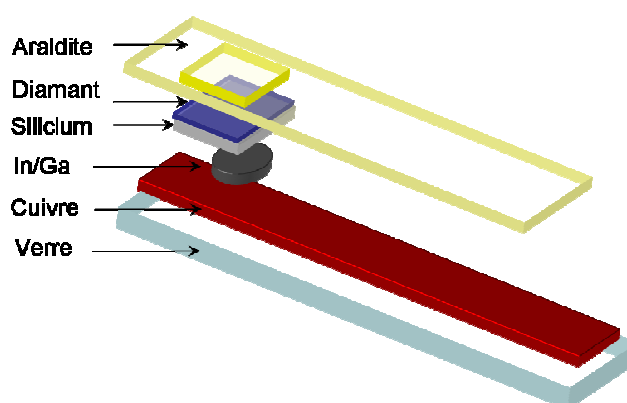
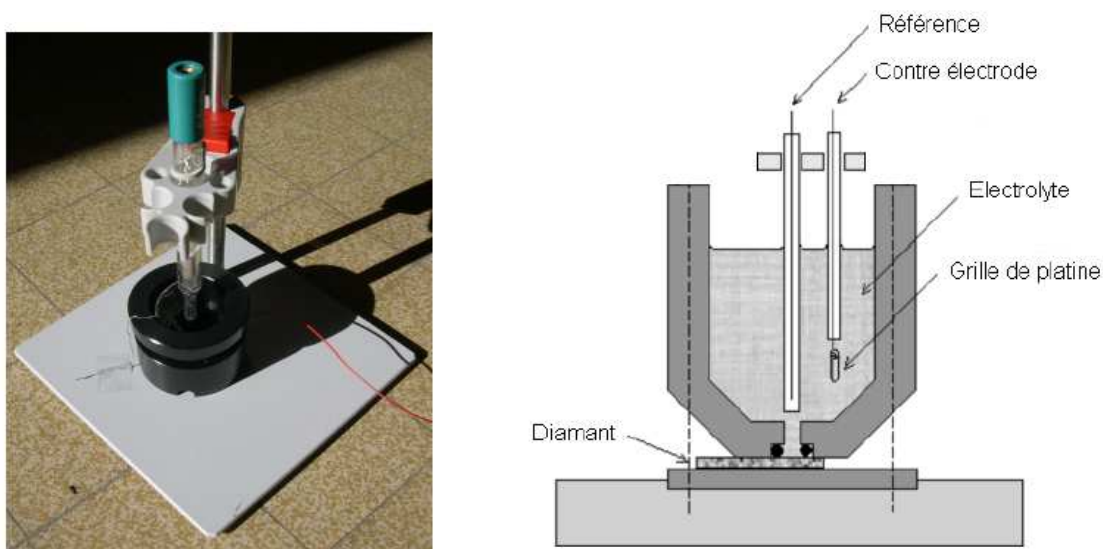


Fig. 27 - Montage d'une électrode de diamant

Ce type de montage présente cependant l'inconvénient de ne pas être démontable et d'introduire un délai incompressible de 12h entre la synthèse des films et leur évaluation

électrochimique nécessaire au séchage de la résine. Une deuxième configuration a donc été mise en place pour l'électrode de travail.

Dans cette deuxième version, l'électrode de travail est intégrée au fond de la cellule électrochimique démontable, schématisée figure 28. L'étanchéité est obtenue par serrage (pas de vis) à l'aide d'un joint torique disposé entre le fond de la cellule et la surface du diamant. Le contact électrique est pris au niveau d'une pièce de cuivre cylindrique disposée sous le substrat de silicium du diamant. Le contact ohmique entre le silicium et le cuivre est réalisé de façon identique au premier montage. Cette cellule présente l'avantage de permettre l'analyse de surface après un traitement ou une caractérisation électrochimique, d'analyser rapidement les échantillons produits et, d'une étude à l'autre, de conserver une surface géométrique d'électrode exposée identique (0,33 cm<sup>2</sup>). L'électrode de travail est rincée à l'eau désionisée puis séchée à l'argon avant chaque série de mesures.



**Fig. 28 - Photo et schéma de principe de la cellule électrochimique démontable**

Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Cette contre électrode est une grille de platine de 2 cm par 4 et de maillage très fin. Le montage à trois électrodes est placé dans une cage de faraday pour éviter les perturbations électromagnétiques.

### *2.3.1.3 Potentiostats*

Deux potentiostats ont été utilisés pour l'analyse électrochimique, un potentiostat piloté par ordinateur de modèle Autolab PGSTAT 302 commercialisé par Ecochemie BV et un potentiostat bas-courants de la marque Bio-logic.

## **2.3.2 Techniques de caractérisation électrochimique**

### *2.3.2.1 Voltampérométrie cyclique*

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique analytique appréciée pour sa simplicité de mise en œuvre et de traitement des courbes obtenues. Elle permet d'extraire des informations relatives à la composition de la solution (nature et concentration des espèces électrochimiquement actives) et au transfert de charge (estimation des cinétiques, nombre d'électrons échangés, etc.).

#### **2.3.2.1.1 Conditions expérimentales**

Les courbes de voltampérométrie cycliques présentées dans ce mémoire ont été réalisées pour des vitesses de balayages comprises entre 10 mV/s et 200 mV/s. Elles ont systématiquement été corrigées de la chute ohmique, la résistance de l'électrolyte étant estimée à haute fréquence (50 kHz) par impédancemétrie.

### *2.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique*

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE ou EIS en anglais) est une méthode d'analyse qui permet l'étude des mécanismes d'un transfert de charge hétérogène. Elle est particulièrement adaptée à l'évaluation des paramètres de ce transfert et à l'étude de la double couche. Dans ces travaux, elle est essentiellement appliquée à l'étude systématique des évolutions de la vitesse de transfert de charge hétérogène et de la capacité de double couche, ou de l'élément à phase constante qui remplace cette dernière le cas échéant. A condition que ce système soit suffisamment stable, la précision de cette méthode est élevée car la réponse du système est estimée en réalisant la moyenne d'un grand nombre de mesures. L'amplitude de l'excitation est choisie pour que la perturbation soit dans le domaine de linéarité du système, ce qui simplifie considérablement le traitement théorique et donne ainsi des outils analytiques performants pour interpréter le comportement du système. De plus l'analyse de la réponse sur une grande plage fréquentielle permet de discriminer les mécanismes qui participent au transfert de charge par leur cinétique.

Les mesures expérimentales sont interprétées à l'aide d'un modèle qui se présente sous la forme d'un circuit électrique équivalent dont les composants représentent les phénomènes physiques qui se déroulent à l'interface. La comparaison des courbes théoriques et expérimentales permet alors soit de construire et de valider un modèle de mécanisme de transfert de charge, soit, lorsque ce dernier est connu, de déterminer les paramètres du circuit équivalent. Plusieurs circuits peuvent toutefois conduire au même spectre d'impédance et le choix du modèle affecte significativement les résultats obtenus.

### 2.3.2.2.1 Modélisation de l'interface électrochimique

Le modèle le plus simple et le plus naturel pour étudier la cinétique d'un transfert électrochimique par sphère externe se produisant à l'interface d'une électrode plane immobile et homogène est le circuit équivalent de Randles (figure 29) [Park 03, Randles 48].

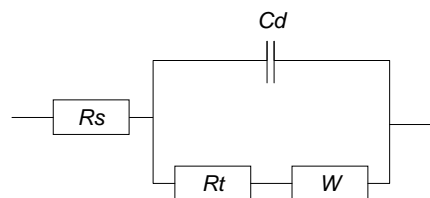


Fig. 29 - Circuit équivalent de Randles

Dans la solution la distribution de potentiel peut être établie en résolvant l'équation de Laplace. Cette équation peut être simplifiée en ne considérant que la composante normale du gradient de potentiel. La distribution du courant dans la solution est alors réduite à la chute ohmique due à la résistance  $R_s$  de l'électrolyte. L'impédance de la chute ohmique est donc :

$$Z_{R_s}(\omega) = R_s \quad (\text{équation 1})$$

L'existence d'une différence de potentiel à l'interface conduit à la formation d'une double couche d'ions. La variation sinusoïdale de la tension appliquée entraîne la charge et la décharge de cette double couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. D'un point de vue rigoureux ce courant est couplé au courant faradique. Cependant, en raison de la complexité de la résolution analytique du système complet, on suppose dans la plupart des modèles que le courant mesuré peut être représenté par la somme d'un courant faradique et d'un courant capacitif indépendants. Le circuit équivalent est donc le montage en parallèle de l'impédance capacitive et de l'impédance faradique. L'impédance de la capacité  $C_d$  de double couche est :

$$Z_{C_d}(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_d} \quad \text{avec} \quad C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} \quad (\text{équation 2})$$

où  $C_d$  est exprimée en  $F.cm^{-2}$ ,  $\varepsilon$  est la permittivité relative du diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $e$  l'épaisseur du diélectrique.

L'impédance faradique peut quand à elle être décomposée en la somme de la résistance de transfert de charge  $R_t$  (équation 3) et l'impédance de Warburg liée à la diffusion des espèces électrochimiquement actives au voisinage de l'interface.

$$\frac{1}{R_t} = \frac{n^2 F^2 k_0 c}{RT} \quad (\text{équation 3})$$

où  $R_t$  est exprimé en  $\Omega.cm^2$ ,  $n$  est le nombre d'électrons échangé,  $k_0$  la constante de vitesse de transfert de charge standard,  $F$  la constante de Faraday,  $c$  la concentration à l'état stationnaire des espèces oxydoréductrices,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en  $K^\circ$ .

Dans le cas de d'une diffusion semi-infinie l'impédance de Warburg a pour expression :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{équation 4})$$

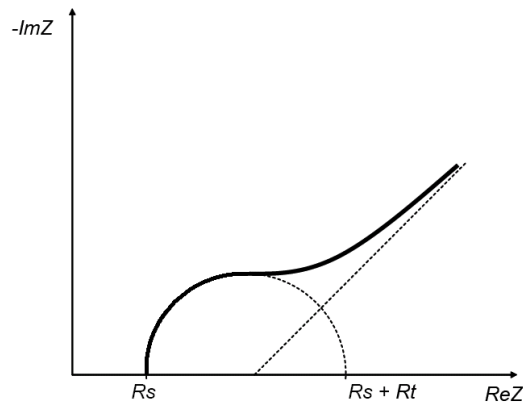
$$\text{avec } \sigma = \frac{RT\sqrt{2}}{n^2 F^2 S} \left( \frac{1}{c\sqrt{D}} \right) \quad (\text{équation 5})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des espèces électrochimiques considérées et  $S$  la surface électrochimiquement active.

#### 2.3.2.2.2 Représentation des spectres et valeurs remarquables

Les spectres d'impédance sont usuellement tracés dans le plan complexe de Nyquist ( $-Z'' = f(Z')$ ). Cependant l'utilisation de représentations complémentaires (Bode, admittance, etc.) permet de mettre en valeur des aspects différents du diagramme d'impédance. Le spectre correspondant au circuit équivalent de Randles présenté dans le plan de Nyquist est donné figure 30. En haute fréquence, le transfert de charge est limité par la vitesse de transfert de charge. La partie haute fréquence peut donc être décrite par un demi-cercle de diamètre  $R_t$ . La limite haute fréquence de l'impédance est la résistance de série du circuit, dominée par la résistance de l'électrolyte. En basse fréquence, le transfert est limité par la diffusion, une droite à  $45^\circ$  est donc observée.





**Fig. 30 - Spectre EIS correspondant au circuit équivalent de Randles représenté dans le plan de Nyquist**

### 2.3.2.2.3 Simulation

Les paramètres du circuit équivalent de Randles sont ajustés à l'aide d'un logiciel (ZSimpWin 3.21) afin de reproduire le plus fidèlement possible les courbes expérimentales tout en s'assurant que leur signification physique garde un sens. Ce modèle a été choisi pour son adéquation avec les courbes expérimentales ( $\chi^2 < 5 \cdot 10^{-4}$ ), sa simplicité et sa robustesse. Les paramètres de ce modèle, résistance de série, résistance de transfert de charge, capacité de double couche et coefficient de Warburg ont une signification physique directe. Leurs valeurs peuvent être calculées de façon théorique (coefficient de Warburg) ou sont aisément identifiables sur la représentation graphique, ce qui facilite l'interprétation et le contrôle de leur vraisemblance. Le nombre des paramètres, 4, est réduit, ce qui accroît significativement la robustesse du modèle et abaisse l'incertitude liée aux caractéristiques évaluées (< 5 % pour chacun des paramètres). En effet s'il est aisé de reproduire les courbes expérimentales à l'aide de modèles faisant intervenir un grand nombre de paramètres, plusieurs jeux de paramètres peuvent alors donner lieu à des courbes sensiblement identiques, ce qui complexifie l'interprétation et peut conduire ainsi à des erreurs. Ces quatre paramètres n'ont pas tous la même importance. La résistance de transfert de charge et la capacité de double couche sont l'objet de notre étude, ce sont les valeurs de ces dernières que l'on cherche à extraire du modèle. La résistance de série, dont la contribution la plus significative provient de la résistance de l'électrolyte, dépend principalement de la solution (nature et température) et de la configuration géométrique du dispositif de mesure. D'une expérience à l'autre, la résistance de série évolue peu. L'expression analytique du coefficient de Warburg est connue (équation 6).

$$y_0 = \frac{\sqrt{D} S n^2 F^2 c}{2RT} \quad (\text{équation 6})$$

Ce dernier peut donc être évalué, connaissant le coefficient de diffusion du ferri/ferrocyanure ( $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Gabrielli 05]) et sa concentration (1 mM) dans la solution à approximativement  $1,54 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{s}^{-1/2}$ .

Ce modèle, extrêmement simple, ne permet pas de rendre compte d'éventuelles hétérogénéités d'une ou plusieurs propriétés du système, en particulier d'une distribution de la réactivité de surface, d'une hétérogénéité de la surface, de la rugosité ou de distributions de courant et de potentiel liés à la géométrie de l'électrode. Pour y remédier, il est possible de remplacer dans le circuit équivalent de Randles la capacité de double couche par un élément à phase constante [Jorcin 06] (équation 7). Cet élément permet de modéliser une dispersion en fréquence qui se traduit sur les spectres d'impédance par un aplatissement de la boucle d'impédance du côté des hautes fréquences et une pente inférieure à  $45^\circ$  aux basses fréquences.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^\phi} \quad (\text{équation 7})$$

où  $Y_0$  est une constante exprimée en  $\text{F cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$  et  $\phi$  est lié à l'angle de rotation d'une droite de capacité pure représentée dans le plan complexe.

#### 2.3.2.2.4 Conditions expérimentales

Pour réaliser des spectres d'impédance, un analyseur de fréquence (FRA pour frequency Response Analyser) doit être couplé au potentiostat.

Les spectres d'impédance ont été enregistrés au potentiel de circuit ouvert et à température ambiante sur une plage de fréquence adaptée. Par défaut cette plage s'étend de 50 KHz à 0,1 Hz. L'échantillonnage en fréquence est logarithmique et l'amplitude du signal d'excitation est de 10 mV rms.

## Références bibliographiques

- C. Agnes, *Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique : Biocompatibilité et Fonctionnalisation*, Thèse, Université Joseph Fourier (2009)
- E. Almeida, V. Trava-Airoldi, N. Ferreira, J. Rosolen, *Diamond and Related Materials*, **14** (10) 1673-1677 (2005)
- A. B. Anderson, D. B. Kang, *The Journal of Physical Chemistry A*, **102** (29) 5993-5996 (1998a)
- J. L. Anderson, L. A. Coury, J. Leddy, *Analytical Chemistry*, **70** (12) 519-590 (1998b)
- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today*, **53** (1) 51-59 (1999)
- J. C. Angus, Y. V. Pleskov, S. C. Eaton, *Thin film diamond II*, Chapitre III, 97-119, Elsevier (2004)
- K. Arihara, C. Terashima, A. Fujishima, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9** (8) D17-D20 (2006)
- J. C. Arnault, Communication, *Spectroscopie de photoélectrons*, Perpignan (2009)
- C. E. Banks, M. E. Hyde, P. Tomcik, R. Jacobs, R. G. Compton, *Talanta*, **62** (2) 279-286 (2004)
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd édition révisée, John Wiley and Sons (WIE) (2001)
- S. Barrat, Communication, *Le diamant polycrystallin*, Perpignan (2009)
- C. Batchelor-McAuley, C. E. Banks, A. O. Simm, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *The Analyst*, **131** (1) 106-110 (2006)
- T. Bechtold, A. Turcanu, W. Schrott, *Diamond and Related Materials*, **15** (10) 1513-1519 (2006)
- F. Bedioui, *Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale*, Référence P2126, Techniques de l'ingénieur (1999)
- R. Bellagamba, P. A. Michaud, C. Comninellis, N. Vatisstas, *Electrochemistry Communications*, **4** (2) 171-176 (2002)
- J. A. Bennett, J. Wang, Y. Show, G. M. Swain, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (9) E306-E313 (2004)
- F. Bouamrane, A. Tadjeddine, J. E. Butler, R. Tenne, C. Lévy-Clément, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **405** (1-2) 95-99 (1996)
- B. Boye, E. Brillas, B. Marselli, P. Michaud, C. Comninellis, G. Farnia, G. Sandonà, *Electrochimica Acta*, **51** (14) 2872-2880 (2006)
- E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodríguez, J. A. Garrido, *Chemosphere*, **58** (4) 399-406 (2005)
- F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. U. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon*, **34** (2) 141-153 (1996)
- F. Bundy, H. Hall, H. Strong, R. Wentorf Jr., *Nature*, **176** (4471) 51-55 (1955)
- P. Canizares, M. Diaz, J. A. Dominguez, J. Garcia-Gomez, M. A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41** (17) 4187-4194 (2002)
- P. Canizares, J. Garcia-Gomez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (5) 956-962 (2003a)
- P. Canizares, J. García-Gómez, C. Sáez, M. Rodrigo, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (10) 917-927 (2003b)
- P. Canizares, R. Paz, J. Lobato, C. Sáez, M. Rodrigo, *Journal of Hazardous Materials*, **138** (1) 173-181 (2006)

- P. Canizares, C. Saez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43** (21) 6629-6637 (2004)
- P. Canizares, M. Díaz, J. A. Domínguez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **80** (5) 565-573 (2005a)
- P. Canizares, F. Larrondo, J. Lobato, M. A. Rodrigo, C. Saez, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (11) D191-D196 (2005b)
- J. J. Carey, C. S. Christ, S. N. Lowery, Brevet américain US5399247 (1995)
- O. Chailapakul, M. Amatatongchai, P. Wilairat, K. Grudpan, D. Nacapricha, *Talanta*, **64** (5) 1253-1258 (2004)
- O. Chailapakul, A. Fujishima, P. Tiphara, H. Siriwongchai, *Analytical Sciences*, **17** (Suppl.) i419 (2001)
- O. Chailapakul, W. Siangproh, B. Sarada, C. Terashima, T. Rao, D. Tryk, A. Fujishima, *Analyst*, **127** (9) 1164-1168 (2002)
- C. Chang, L. Chen, S. Liu, H. C. Chang, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (39) 19426-19432 (2006a)
- C. Chang, L. Chen, S. Liu, H. Chang, *Analytical Letters*, **39** (13) 2581-2589 (2006b)
- A. Chatterjee, R. Wiltshire, K. B. Holt, R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken, *Diamond and Related Materials*, **11** (3-6) 646-650 (2002)
- Q. Chen, M. Granger, T. Lister, G. Swain, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (11) 3806-3812 (1997)
- X. Chen, F. Gao, G. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (2) 185-191 (2005)
- K. F. Chong, K. P. Loh, S. R. K. Vedula, C. T. Lim, H. Sternschulte, D. Steinmüller, F. Sheu, Y. L. Zhong, *Langmuir*, **23** (10) 5615-5621 (2007)
- L. Codognoto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Diamond and Related Materials*, **11** (9) 1670-1675 (2002)
- L. Codognoto, S. Machado, L. Avaca, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (10) 951-957 (2003)
- C. Comninellis, P. Michaud, W. Haenni, A. Perret, M. Fryda, US6855242 (B1) (2005)
- R. G. Compton, J. Foord, F. Marken, *Electroanalysis*, **15** (17) 1349-1363 (2003)
- R. DeClements, G. M. Swain, *Journal of The Electrochemical Society*, **144** (3) 856-866 (1997)
- Projet européen, *Diamond to retina artificial micro-interface structures*, FP6 - STREP NMP 033345 (2006)
- M. Faouzi, P. Canizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M. Rodrigo, C. Saez, *Electrochimica Acta*, **52** (1) 325-331 (2006)
- R. Fardel, U. Griesbach, H. Putter, C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36** (2) 249-253 (2006)
- A. Fernandes, A. Morao, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, *Dyes and Pigments*, **61** (3) 287-296 (2004)
- S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni, A. Perret, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (7) 2614-2619 (2000)
- S. Ferro, A. De Battisti, *Electrochimica Acta*, **47** (10) 1641-1649 (2002)
- A. E. Fischer, Y. Show, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **76** (9) 2553-2560 (2004)
- A. E. Fischer, G. M. Swain, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (9) B369-B375 (2005)
- J. S. Foord, K. Eaton, W. Hao, A. Crossley, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7** (14) 2787-2792 (2005a)
- J. Foord, A. Chatterjee, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, **202** (11) 2110-2115 (2005b)

- E. Fortin, J. Chane-Tune, D. Delabouglise, P. Bouvier, T. Livache, P. Mailley, B. Marcus, M. Mermoux, J. Petit, S. Szunerits, E. Vieil, *Electroanalysis*, **17** (5-6) 517-526 (2005)
- E. Fortin, J. Chane-Tune, P. Mailley, S. Szunerits, B. Marcus, J. Petit, M. Mermoux, E. Vieil, *Bioelectrochemistry*, **63** (1-2) 303-306 (2004)
- G. Foti, D. Gandini, C. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (5) 228-230 (1999)
- M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, C. Klages, A. Perret, W. Haenni, C. Comninellis, D. Gandini, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 229-240 (1999)
- A. Fujishima, T. N. Rao, E. Popa, B. V. Sarada, I. Yagi, D. A. Tryk, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **473** (1-2) 179-185 (1999)
- A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier Science (2005a)
- A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. Tryk, *Diamond electrochemistry*, Chapitre XXV, 556-574, Elsevier (2005b)
- A. Fujishima, T. N. Rao, *Diamond and Related Materials*, **10** (9-10) 1799-1803 (2001)
- T. Furuta, P. Rychen, H. Tanaka, L. Pupunat, W. Haenni, Y. Nishiki, *Diamond electrochemistry*, Chapitre XXIII, 525-542, Elsevier (2005)
- C. Gabrielli, M. Keddani, P. Rousseau, V. Vivier, *Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference, Paris*, (2005)
- J. A. Garrido, A. Hartl, M. Dankerl, A. Reitingner, M. Eickhoff, A. Helwig, G. Muller, M. Stutzmann, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (12) 4177-4181 (2008a)
- J. A. Garrido, A. Hartl, S. Kuch, M. Stutzmann, O.A. Williams, R. Jackmann, *Applied Physics Letters*, **86** (7) 1-3 (2005)
- J. A. Garrido, S. Nowy, A. Hartl, M. Stutzmann, *Langmuir*, **24** (8) 3897-3904 (2008b)
- L. Gherardini, P. A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis, N. Vatistas, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (6) D78-D82 (2001)
- M. C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. D. Koppang, J. E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. W. Strojek, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **72** (16) 3793-3804 (2000)
- M. C. Granger, J. Xu, J. W. Strojek, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, **397** (1-3) 145-161 (1999)
- U. Griesbach, D. Zollinger, H. Pütter, C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (12) 1265-1270 (2005)
- P. L. Hagans, P. M. Natishan, B. R. Stoner, W. E. O'Grady, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (7) E298-E301 (2001)
- J. M. Halpern, S. Xie, G. P. Sutton, B. T. Higashikubo, C. A. Chestek, H. Lu, H. J. Chiel, H. B. Martin, *Diamond and Related Materials*, **15** (2-3) 183-187 (2006)
- A. Hartl, E. Schmich, J. Garrido, J. Hernandez, S. Catharino, S. Walter, P. Feulner, A. Kromka, D. Steinmüller, M. Stutzmann, *Nature Materials*, **3** (10) 736-742 (2004)
- A. Hartl, B. Baur, M. Stutzmann, J. A. Garrido, *Langmuir*, **24** (17) 9898-9906 (2008)
- S. Hattori, M. Doi, E. Takahashi, T. Kurosu, M. Nara, S. Nakamatsu, Y. Nishiki, T. Furuta, M. Iida, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (1) 85-91 (2003)
- S. Haymond, J. K. Zak, Y. Show, J. E. Butler, G. T. Babcock, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, **500** (1-2) 137-144 (2003)
- K. B. Holt, A. J. Bard, Y. Show, G. M. Swain, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (39) 15117-15127 (2004)
- K. Honda, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, H. Masuda, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (2) 659-664 (2000)
- K. Honda, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, H. Masuda, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (7) A668-A679 (2001)

- K. Honda, M. Yoshimura, K. Kawakita, A. Fujishima, Y. Sakamoto, K. Yasui, N. Nishio, H. Masuda, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (4) A532-A541 (2004)
- K. Honda, M. Yoshimura, T. N. Rao, A. Fujishima, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (7) 1653-1663 (2003)
- K. Honda, M. Yoshimura, R. Uchikado, T. Kondo, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, H. Masuda, *Electrochimica Acta*, **47** (27) 4373-4385 (2002)
- M. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, *Electrochimica Acta*, **34** (12) 1733-1737 (1989)
- S. Hrapovic, Y. Liu, J. H. T. Luong, *Analytical Chemistry*, **79** (2) 500-507 (2007)
- M. Hupert, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvackova, S. Haymond, Y. Show, G. M. Swain, *Diamond and Related Materials*, **12** (10-11) 1940-1949 (2003)
- J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **46** (23) 3573-3578 (2001a)
- J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, **3** (7) 346-351 (2001b)
- X-ray photoelectrons spectroscopy, IRAMIS*,  
[http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_sstechnique.php?id\\_ast=508](http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=508)
- T. A. Ivandini, K. Honda, T. N. Rao, A. Fujishima, Y. Einaga, *Talanta*, **71** (2) 648-655 (2007)
- T. A. Ivandini, T. N. Rao, A. Fujishima, Y. Einaga, *Analytical Chemistry*, **78** (10) 3467-3471 (2006)
- T. A. Ivandini, B. V. Sarada, C. Terashima, T. N. Rao, D. A. Tryk, H. Ishiguro, Y. Kubota, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **521** (1-2) 117-126 (2002)
- T. A. Ivandini, R. Sato, Y. Makide, A. Fujishima, Y. Einaga, *Diamond and Related Materials*, **14** (11-12) 2133-2138 (2005)
- T. A. Ivandini, R. Sato, Y. Makide, A. Fujishima, Y. Einaga, *Diamond and Related Materials*, **13** (11-12) 2003-2008 (2004)
- M. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi, H. Sakairi, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, **209-210** (PART 2) 1129-1133 (1983)
- G. Janssen, W. van Enckevort, W. Vollenberg, L. Giling, *Diamond and Related Materials*, **1** (7) 789-800 (1992)
- L. J. J. Janssen, M. H. A. Blijlevens, *Electrochimica Acta*, **48** (25-26) 3959-3964 (2003)
- L. Jiang, N. S. Lawrence, M. Pagels, A. Meredith, T. G. Jones, C. E. Hall, C. J. Pickles, H. P. Godfried, C. E. Banks, R. G. Compton, *Talanta*, **69** (4) 829-834 (2006)
- S. Jolley, M. Koppang, T. Jackson, G. M. Swain, *Analytical chemistry*, **69** (20) 4099-4107 (1997)
- J. B. Jorcin, M. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, **51** (8-9) 1473-1479 (2006)
- R. Kalish, *Applied Surface Science*, **117-118** 558-569 (1997)
- N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, T. Kurosu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki, T. Shimamune, *Journal of The Electrochemical Society*, **145** (7) 2358-2362 (1998)
- H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, H. Umezawa, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, **185** (1) 79-83 (2001)
- T. Kondo, Y. Einaga, B. V. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (6) E179-E184 (2002)
- M. D. Koppang, M. Witek, J. Blau, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **71** (6) 1188-1195 (1999)
- A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci*, **2** (5) 355-385 (2007)
- A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, *Journal of Hazardous Materials*, **103** (3) 247-261 (2003)

- A. Kraft, M. Stadelmann, M. Wünsche, M. Blaschke, *Electrochemistry Communications*, **8** (5) 883-886 (2006)
- J. Lee, D. Tryk, A. Fujishima, S. Park, *Chemical Communications*, (5) 486-487 (2002)
- J. Lee, Y. Einaga, A. Fujishima, S. Park, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (8) E265-E270 (2004)
- T. Lehmann, P. Stenner, US6503386 (B2) (2003)
- C. Levy-Clement, *Diamond electrochemistry*, Chapitre V, 80-114, Elsevier (2005)
- C. Levy-Clement, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuve, C. Comninellis, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 606-612 (2003)
- C. Levy-Clement, F. Zenia, N. Ndao, A. Deneuve, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 189-206 (1999)
- L. Li, D. Totir, B. Miller, G. Chottiner, A. Argoitia, J. C. Angus, D. Scherson, *Journal of the American Chemical Society*, **119** (33) 7875-7876 (1997)
- G. Lissens, J. Pieters, M. Verhaege, L. Pinoy, W. Verstraete, *Electrochimica Acta*, **48** (12) 1655-1663 (2003)
- A. Lopes, S. Martins, A. Morão, M. Magrinho, I. Gonçalves, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22** 279-294 (2004)
- Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochimica Acta*, **44** (20) 3441-3449 (1999)
- E. Mahé, D. Devilliers, C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **50** (11) 2263-2277 (2005)
- P. Mailley, Communication, *Diamond for bio-functionalization*, Perpignan (2009)
- I. M. Malkowsky, U. Griesbach, H. Pütter, S. R. Waldvogel, *European Journal of Organic Chemistry*, **2006** (20) 4569-4572 (2006)
- A. Manivannan, R. Kawasaki, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochimica Acta*, **49** (20) 3313-3318 (2004a)
- A. Manivannan, M. S. Seehra, A. Fujishima, *Fuel Processing Technology*, **85** (6-7) 513-519 (2004b)
- A. Manivannan, M. Seehra, D. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Letters*, **35** (2) 355-368 (2002)
- A. Manivannan, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (9) 455-456 (1999)
- B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (3) D79-D83 (2003)
- H. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. Anderson, J. Angus, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (6) L133-L136 (1996)
- H. B. Martin, P. W. Morrison, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (4) E17-E20 (2001)
- C. A. Martinez-Huitle, M. A. Alfaro, *Journal of Environmental Engineering and Management*, **18** (3) 155-172 (2008)
- C. Martinez-Huitle, S. Ferro, A. D. Battisti, *Electrochimica Acta*, **49** (22-23) 4027-4034 (2004)
- H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, A. Fujishima, *Advanced Materials*, **12** (6) 444-447 (2000)
- E. A. McGaw, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, **575** (2) 180-189 (2006)
- ANR, *Matrices d'électrodes en diamant pour l'interfaçage neuronal appliqué à la suppléance fonctionnelle*, Tecsan (2008)
- P. Michaud, E. Mahe, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (2) 77-79 (2000)
- P. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (2) 151-154 (2003)
- How are diamonds formed?*, MineralTown,  
<http://www.mineraltown.com/Reports/34/34.php?idioma=2>

- M. Mitadera, N. Spataru, A. Fujishima, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (3) 249-254 (2004)
- H. Miyama, Y. Nosaka, T. Fukushima, *Journal of The Electrochemical Society*, **133** (2) 336-338 (1986)
- F. Montilla, P. A. Michaud, E. Morallon, J. L. Vazquez, C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **47** (21) 3509-3513 (2002)
- A. Morao, A. Lopes, M. T. P. D. Amorim, I. C. Goncalves, *Electrochimica Acta*, **49** (9-10) 1587-1595 (2004)
- B. Nasr, G. Abdellatif, P. Canizares, C. Saez, J. Lobato, M. Rodrigo, *Environmental Science and Technology*, **39** (18) 7234-7239 (2005a)
- B. Nasr, G. Abdellatif, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (6) D113-D116 (2005b)
- A. Ndao, F. Zenia, A. Deneuve, M. Bernard, C. Levy-Clement, *Diamond and Related Materials*, **9** (3) 1175-1180 (2000)
- C. E. Nebel, H. Kato, B. Rezek, D. Shin, D. Takeuchi, H. Watanabe, T. Yamamoto, *Diamond and Related Materials*, **15** (2-3) 264-268 (2006a)
- C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40** (20) 6443-6466 (2007a)
- C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Watanabe, T. Yamamoto, *Journal of Applied Physics*, **99** (3) (2006b)
- C. E. Nebel, D. Shin, B. Rezek, N. Tokuda, H. Uetsuka, H. Watanabe, *Journal of the Royal Society Interface*, **4** (14) 439-461 (2007b)
- H. Notsu, T. Tatsuma, A. Fujishima, *Diamond electrochemistry*, Chapitre X, 218-237, Elsevier (2005)
- T. Ochiai, K. Arihara, C. Terashima, A. Fujishima, *Chemistry Letters*, **35** (9) 1018-1019 (2006)
- Rocks in the Field*, Oxford Earth Sciences Image Store,  
<http://www.earth.ox.ac.uk/~oesis/field/index.html>
- W. Okroj, M. Kaminska, L. Klimek, W. Szymanski, B. Walkowiak, *Diamond and Related Materials*, **15** (10) 1535-1539 (2006)
- L. Ouattara, M. M. Chowdhry, C. Comninellis, *New Diam Front Carbon Technol*, **14** 239-247 (2004)
- Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang, C. Chen, *Physical Review Letters*, **102** (5) (2009)
- M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, **51** (2) 191-199 (2005)
- M. Panizza, G. Cerisola, *International journal of environment and pollution*, **27** (1) 64-74 (2006)
- M. Panizza, M. Delucchi, G. Cerisola, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (4) 357-361 (2005)
- S. Park, J. Yoo, *Analytical Chemistry*, **75** (21) 445A-461A (2003)
- V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. Machado, L. A. Avaca, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **573** (1) 11-18 (2004)
- A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X. - Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, G. Foti, *Diamond and Related Materials*, **8** (2-5) 820-823 (1999)
- Y. V. Pleskov, *Protection of Metals*, **42** (2) 103-118 (2006)
- Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, M. D. Krotova, V. V. Elkin, V. M. Mazin, V. Y. Mishuk, V. P. Varnin, I. G. Teremetskaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **455** (1-2) 139-146 (1998)
- Y. V. Pleskov, Y. Evstefeeva, M. Krotova, V. Varnin, I. Teremetskaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **595** (2) 168-174 (2006)
- Y. V. Pleskov, A. Sakharova, M. Krotova, L. Bouilov, B. Spitsyn, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **228** (1-2) 19-27 (1987)



- A. M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas, A. Vacca, *Electrochimica Acta*, **49** (4) 649-656 (2004)
- A. M. Polcaro, A. Vacca, S. Palmas, M. Mascia, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (10) 885-892 (2003)
- A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, *Electrochimica Acta*, **50** (9) 1841-1847 (2005)
- E. Popa, Y. Kubota, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **72** (7) 1724-1727 (2000)
- C. Prado, G. Flechsig, P. Grüdler, J. Foord, F. Marken, R. Compton, *Analyst*, **127** (3) 329-332 (2002a)
- C. Prado, S. Wilkins, F. Marken, R. Compton, *Electroanalysis*, **14** (4) 262-272 (2002b)
- C. Provent, W. Haenni, E. Santoli, P. Rychen, *Electrochimica Acta*, **49** (22-23) 3737-3744 (2004)
- H. Puetter, A. Weiper-idelmann, C. Merk, M. Fryda, C. [ Klages, L. Schaefer, A. Hampel, US6533916 (B1) (2003)
- R. Ramesham, *Journal of Materials Science*, **34** (7) 1439-1445 (1999)
- R. Ramesham, M. F. Rose, *Diamond and Related Materials*, **6** (1) 17-26 (1997)
- J. Randles, *Transactions of the Faraday Society*, **44** 327-338 (1948)
- T. N. Rao, T. Ivandini, C. Terashima, B. Sarada, A. Fujishima, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **13** (2) 79-88 (2003)
- T. N. Rao, B. Loo, B. Sarada, C. Terashima, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **74** (7) 1578-1583 (2002)
- T. N. Rao, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **491** (1-2) 175-181 (2000)
- T. N. Rao, I. Yagi, T. Miwa, D. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **71** (13) 2506-2511 (1999)
- C. Reuben, E. Galun, H. Cohen, R. Tenne, R. Kalish, Y. Muraki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. M. Butler, C. Levy-Clement, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **396** (1-2) 233-239 (1995)
- J. Reynaud, B. Malfoy, P. Canesson, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **114** (2) 195-211 (1980)
- B. Rezek, D. Shin, H. Watanabe, C. Nebel, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **122** (2) 596-599 (2007)
- M. A. Rodrigo, P. A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (5) D60-D64 (2001)
- J. Rubio-Retama, J. Hernando, B. Lopez-Ruiz, A. Hartl, D. Steinmuller, M. Stutzmann, E. Lopez-Cabarcos, J. Garrido, *Langmuir*, **22** (13) 5837-5842 (2006)
- M. S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6** (7) D5-D7 (2003)
- G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca, *Electrochimica Acta*, **51** (22) 4612-4619 (2006)
- G. R. Salazar-Banda, K. I. Eguiluz, L. A. Avaca, *Electrochemistry Communications*, **9** (1) 59-64 (2007)
- G. R. Salazar-Banda, H. Suffredini, M. Calegaro, S. Tanimoto, L. Avaca, *Journal of Power Sources*, **162** (1) 9-20 (2006)
- J. de Sanoit, E. Vanhove, P. Mailley, P. Bergonzo, *Electrochimica Acta*, **54** (24) 5688-5693 (2009)
- B. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **72** (7) 1632-1638 (2000)
- B. Sarada, C. Terashima, T. A. Ivandini, T. N. Rao, A. Fujishima, *Diamond electrochemistry*, Chapitre XII, 261-286, Elsevier (2005)

- A. Saterlay, J. Foord, R. Compton, *Analyst*, **124** (12) 1791-1796 (1999)
- A. Saterlay, D. Tibbetts, R. Compton, *Analytical Sciences*, **16** (10) 1055-1060 (2000)
- W. Siangproh, N. Wangfuengkanagul, O. Chailapakul, *Analytica Chimica Acta*, **499** (1-2) 183-189 (2003)
- G. Sine, I. Duo, B. Roustom, G. Fóti, C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36** (8) 847-862 (2006)
- G. Sine, D. Smida, M. Limat, G. Foti, C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2) B170-B174 (2007)
- I. Sires, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, *Electrochimica Acta*, **52** (1) 75-85 (2006)
- K. Song, M. Degawa, Y. Nakamura, H. Kanazawa, H. Umezawa, H. Kawarada, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **43** (6 B) L814-L817 (2004)
- P. Sonthalia, E. McGaw, Y. Show, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, **522** (1) 35-44 (2004)
- N. Spataru, T. Rao, D. Tryk, A. Fujishima, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (3) E112-E117 (2001a)
- N. Spataru, B. V. Sarada, E. Popa, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **73** (3) 514-519 (2001b)
- N. Spataru, B. Sarada, D. Tryk, A. Fujishima, *Electroanalysis*, **14** (11) 721-728 (2002)
- B. Spitsyn, L. Bouilov, B. Derjaguin, *Journal of Crystal Growth*, **52** (Part I) 219-226 (1981)
- J. Stotter, J. Zak, Z. Behler, Y. Show, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **74** (23) 5924-5930 (2002)
- H. Suffredini, V. Tricoli, N. Vatistas, L. Avaca, *Journal of Power Sources*, **158** (1) 124-128 (2006)
- A. Suzuki, T. A. Ivandini, A. Kamiya, S. Nomura, M. Yamanuki, K. Matsumoto, A. Fujishima, Y. Einaga, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **120** (2) 500-507 (2007)
- G. Swain, A. Anderson, J. Angus, *MRS Bulletin*, **23** (9) 56-60 (1998)
- G. M. Swain, *Journal of The Electrochemical Society*, **141** (12) 3382-3393 (1994)
- S. Szunerits, M. Mermoux, A. Crisci, B. Marcus, P. Bouvier, D. Delabouglise, J. Petit, S. Janel, R. Boukherroub, L. Tay, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (47) 23888-23897 (2006)
- S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, **37** (1) 1-14 (2005)
- G. Taylor, C. Bates, M. Stadelmann, A. Kraft, T. Matthee, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **13** (2) 89-96 (2003)
- R. Tenne, C. Levy-Clement, *Israel Journal of Chemistry*, **38** (1-2) 57-73 (1998)
- R. Tenne, K. Patel, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **347** (1-2) 409-415 (1993)
- C. Terashima, T. Rao, B. Sarada, A. Fujishima, *Chemistry Letters*, **32** (2) 136-137 (2003a)
- C. Terashima, T. Rao, B. Sarada, Y. Kubota, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **75** (7) 1564-1572 (2003b)
- C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Analytical Chemistry*, **74** (4) 895-902 (2002)
- S. Treetepvijit, A. Preechaworapun, N. Praphairaksit, S. Chuanuwatanakul, Y. Einaga, O. Chailapakul, *Talanta*, **68** (4) 1329-1335 (2006)
- I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, *Diamond and Related Materials*, **11** (3-6) 640-645 (2002)
- I. Troster, L. Schäfer, M. Fryda, T. Matthee, *Water Science and Technology*, **49** (4) 207-212 (2004)
- D. A. Tryk, K. Tsunozaki, T. N. Rao, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **10** (9-10) 1804-1809 (2001)

- C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brenner, V. Richter, M. Shaanan, R. Kalish, *Applied Physics Letters*, **67** (9) 1194-1196 (1995)
- Y. Van Andel, L. Janssen, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32** (5) 481-486 (2002)
- E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, C. Wild, *Surface and Coatings Technology*, **47** (1-3) 156-161 (1991)
- N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, R. Kalish, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (10) L238-L240 (1996)
- J. Wang, *Electroanalysis*, **19** (4) 415-423 (2007)
- J. Wang, J. Carlisle, *Diamond and Related Materials*, **15** (2-3) 279-284 (2006)
- J. Wang, G. Swain, T. Tachibana, K. Kobashi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (6) 286-289 (2000)
- J. Wang, J. Farrell, *Environmental Science & Technology*, **38** (19) 5232-5237 (2004)
- N. Wangfuengkanagul, W. Siangproh, O. Chailapakul, *Talanta*, **64** (5) 1183-1188 (2004)
- N. Wangfuengkanagul, O. Chailapakul, *Talanta*, **58** (6) 1213-1219 (2002)
- K. Waterston, D. Bejan, N. Bunce, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (3) 367-373 (2007)
- K. Waterston, J. Wang, D. Bejan, N. Bunce, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36** (2) 227-232 (2006)
- C. Welch, M. Hyde, C. Banks, R. Compton, *Analytical Sciences*, **21** (12) 1421-1430 (2005)
- O. A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, *Chemical Physics Letters*, **445** (4-6) 255-258 (2007)
- M. A. Witek, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, **440** (2) 119-129 (2001)
- Z. Wu, T. Yano, D. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chemistry Letters*, (6) 503-504 (1998)
- J. Wurm, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **12** (2) 107-114 (2002)
- S. Xie, G. Shafer, C. G. Wilson, H. B. Martin, *Diamond and Related Materials*, **15** (2-3) 225-228 (2006)
- J. Xu, Q. Chen, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **70** (15) 3146-3154 (1998a)
- J. Xu, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **70** (8) 1502-1510 (1998b)
- I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **473** (1-2) 173-178 (1999)
- T. Yano, E. Popa, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (3) 1081-1087 (1999)
- T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **145** (6) 1870-1876 (1998)
- M. Yoshimura, K. Honda, T. Kondo, R. Uchikado, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **11** (1) 67-74 (2002)
- J. K. Zak, J. E. Butler, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **73** (5) 908-914 (2001)
- Y. Zhang, S. Yoshihara, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **573** (2) 327-331 (2004)
- J. Zhi, H. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao, A. Fujishima, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (48) 13389-13395 (2003)
- Y. Zhou, J. Zhi, *Electrochemistry Communications*, **8** (12) 1811-1816 (2006)

## CHAPITRE II

### *Influence des propriétés physico-chimiques de surface sur le comportement électrochimique des électrodes de diamant*

## Table des matières

CHAPITRE II.....	69
Table des matières .....	70
Introduction .....	73
1 Revue bibliographique .....	74
1.1 Propriétés électrochimiques des semiconducteurs .....	74
1.1.1 Structure électronique.....	74
1.1.2 Interface semiconducteur-électrolyte à l'équilibre.....	76
1.1.3 Représentation des positions des bandes relativement aux niveaux électroniques de la solution redox .....	78
1.1.4 Transfert de charge.....	79
1.2 Influence de la terminaison de surface du diamant .....	80
1.2.1 Terminaisons de surface.....	81
1.2.2 Etats électroniques de surface .....	82
1.2.3 Alignement des diagrammes énergétiques du diamant et de l'électrolyte .....	83
1.2.4 Conductivité de surface : le <i>transfer doping model</i> .....	84
1.2.5 Transfert électrochimique en solution.....	86
1.2.6 Interactions électrostatiques .....	87
1.2.7 Mouillabilité .....	87
1.2.8 Transferts électroniques par sphère externe .....	88
1.2.9 Les phases graphitiques.....	88
1.3 Traitements de surfaces .....	88
1.3.1 Traitements électrochimiques, anodiques et cathodiques .....	88
1.3.2 Plasmas hydrogène et oxygène .....	89
1.3.3 Modifications chimiques .....	89
2 Etude préliminaire : comportement de l'électrode commerciale D-098-SA .....	90
2.1 Caractéristiques physicochimiques de l'électrode commerciale D-098-SA.....	90
2.2 Caractérisation électrochimique .....	91
2.2.1 Voltampérométrie cyclique .....	92
2.2.1.1 Etat initial .....	92
2.2.1.2 Evolution des spectres CV après l'étude EIS.....	95
2.2.2 Caractérisation de l'électrode par spectroscopie d'impédance électrochimique .....	96
2.2.2.1 Evolution de la résistance de transfert de charge .....	96

2.2.2.2	Evolution du paramètre $Y_0$ de l'élément à phase constante.....	98
2.2.2.3	Evolution du paramètre $\phi$ de l'élément à phase constante.....	99
2.2.2.4	Discussion à propos des résultats obtenus par impédancemétrie.....	99
2.2.2.4.1	Evolutions du transfert électrochimique observées sur d'autres matériaux.....	99
2.2.2.4.2	Analyse du temps caractéristique du circuit équivalent.....	101
2.2.2.4.3	Influence du couple sonde.....	102
2.2.3	Conclusions de l'étude électrochimique de l'électrode D-098-SA.....	103
3	Caractérisation des électrodes non traitées réalisées au sein du laboratoire.....	105
3.1	Caractérisation des électrodes à l'issue de la synthèse.....	106
3.1.1	Analyse XPS de la chimie de surface.....	106
3.1.2	Caractérisation électrochimique (mesures réalisées moins de 2 jours après la croissance).....	107
3.2	Evolution du transfert électrochimique lorsque l'électrode est plongée dans un électrolyte.....	109
3.2.1	Caractérisation de l'évolution du transfert électrochimique par spectroscopie d'impédance.....	109
3.2.1.1	Evolution de $R_t$ .....	109
3.2.1.2	Evolution de $C_d$ .....	110
3.2.2	Evolution de la chimie de surface suite à une immersion dans de l'eau désionisée.....	111
3.3	Evolution du transfert électrochimique lorsque l'électrode est exposée à l'air.....	112
3.3.1	Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance.....	112
3.3.2	Analyse XPS de la surface après 7 jours d'exposition à l'air.....	113
3.4	Discussion à propos des évolutions observées sur les électrodes issues de la croissance.....	114
4	Caractérisation des électrodes traitées électrochimiquement.....	116
4.1	Protocole expérimental.....	116
4.2	Restauration de la réactivité des électrodes dégradées.....	116
4.2.1	Conditions expérimentales.....	116
4.2.2	Analyse par spectroscopie d'impédance.....	117
4.2.3	Analyse voltampérométrique.....	118
4.3	Evolution du transfert électrochimique lorsque les électrodes traitées sont immergées dans un électrolyte.....	119

4.3.1 Etat initial .....	119
4.3.2 Evolution du transfert électrochimique liée à l'immersion.....	120
4.3.3 Modifications de la chimie de surface.....	121
4.3.4 Influence de l'électrolyte.....	123
5 Traitement électrochimique et chimique de stabilisation.....	125
6 Influence du couple sonde.....	126
6.1 Conditions expérimentales de mesure.....	127
6.2 Confirmation des résultats précédents.....	128
6.2.1 Analyse des évolutions de $R_t$ .....	128
6.2.2 Analyse des évolutions de $C_d$ .....	129
6.2.3 Voltampérométrie cyclique .....	130
6.2.4 Interprétation des résultats .....	131
6.3 Influence du couple sonde.....	132
7 Bilan à propos des traitements de surface .....	133
Références bibliographiques .....	136

## *Introduction*

La chimie de surface exerce une influence considérable sur le comportement électrochimique du diamant. En fonction de cette dernière et pour le même couple sonde, le transfert de charge peut ainsi varier de quasi-réversible à inexistant [Girard 07, Granger 99, Marken 02, Salazar-Banda 06, Suffredini 04, Tryk 01]. Ce chapitre s'intéresse à l'origine de cette dépendance et à ses manifestations.

Le diamant doit en grande partie ses propriétés uniques à la force des liaisons covalentes qui unissent les atomes de carbone de sa matrice. De plus, chacun de ses atomes partage ses 4 électrons de valence avec ses 4 voisins complétant ainsi sa couche électronique externe. Cette saturation de la couche externe, acquise pour chacun de ses atomes, confère au diamant une très grande stabilité chimique et fait de ce matériau un semiconducteur. Or, les semiconducteurs ont un comportement électrochimique original dont les principales caractéristiques seront rappelées. Les propriétés électriques d'un semiconducteur à grand gap, comme le diamant, peuvent en outre être contrôlées par le dopage [Krishnan 02].

La terminaison abrupte de l'arrangement tétraédrique des atomes en surface donne naissance à des liaisons pendantes, palliées par des liaisons avec des espèces extrinsèques. Ces liaisons modifient la structure électronique du diamant en surface ainsi que le positionnement énergétique relatif du diamant et de l'électrolyte. Elles transforment donc très significativement son comportement électrochimique. La maîtrise de la terminaison de surface et des caractéristiques physicochimiques du matériau à faible profondeur est par conséquent un pré-requis indispensable au contrôle des propriétés des électrodes de diamant. Dans ce chapitre, cette influence considérable sera illustrée, notamment au travers de l'étude d'électrodes à l'état initial (telles qu'issues de la synthèse, sans post-traitement) puis de films ayant subi un traitement.

Dans un premier temps seront donc évoqués, au cours d'une revue bibliographique, les propriétés électrochimiques des semiconducteurs, l'influence des terminaisons de surface sur le comportement du diamant et enfin les traitements entrepris dans la littérature et leurs effets. Le comportement électrochimique d'une électrode commerciale D-098-SA sera ensuite analysé. L'étude de cette électrode servira de point de départ et de comparaison pour l'étude des électrodes synthétisées au sein du laboratoire. Un intérêt particulier sera porté à l'évolution des caractéristiques de cette électrode en fonction du temps, dans la perspective du développement de capteurs in-situ, relevant les fluctuations d'un paramètre cible (nature et concentrations des espèces électrochimiques ...) au cours du temps. L'étude se poursuivra



alors par la caractérisation des électrodes à l'état initial synthétisées dans le cadre de ces travaux. Ces deux études, qui portent sur des électrodes dont la terminaison n'a pas été optimisée, mettront en évidence le besoin d'améliorer la réactivité électrochimique (i.e. la vitesse de transfert de charge) ainsi que la stabilité de la réponse des électrodes au cours du temps. Afin de répondre à ce besoin, un traitement électrochimique de surface, développé de façon semi-empirique, sera alors proposé et évalué. Enfin, ces travaux seront conclus par la présentation d'une extension de ce traitement, conçue pour les applications qui nécessitent plus spécifiquement une stabilité accrue de la réactivité et de la capacité de double couche des électrodes au cours du temps.

## *1 Revue bibliographique*

Par soucis de clarté, dans cette revue de l'état de l'art, le diamant sera considéré comme un semiconducteur classique à grand gap. Les propriétés électroniques du diamant sont en réalité plus complexes et dépendent étroitement du taux de dopage et de la température. Une représentation plus fidèle des modalités du transfert électronique est proposée chapitre III section 1.

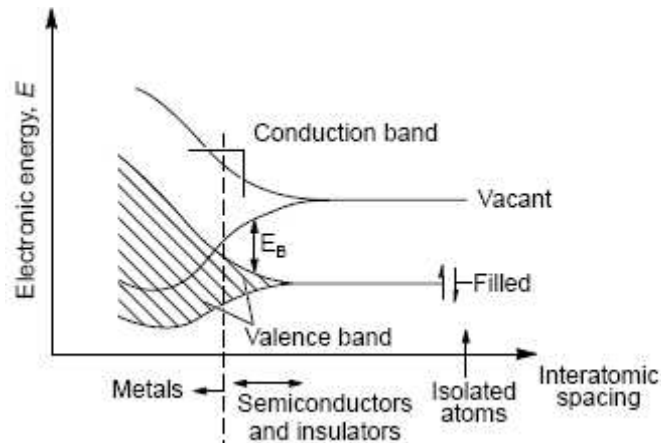
### 1.1 Propriétés électrochimiques des semiconducteurs

Cette section est restreinte au cas idéal d'un monocristal (matériau homogène, absence de joint de grains) exempt de défauts et de pièges électroniques.

#### **1.1.1 Structure électronique**

Dans les solides cristallins, par opposition aux systèmes moléculaires, la différence énergétique entre deux orbitales adjacentes au sein d'une bande d'énergie est assez faible pour que celle-ci puisse être considérée comme un continuum de niveaux d'énergie. De la largeur de la bande interdite, différence énergétique séparant les bords de la bande occupée d'énergie la plus basse (bande de valence) et de la bande inoccupée d'énergie la plus haute (bande de conduction), dépendent les propriétés électroniques des semiconducteurs.

Le déplacement des charges n'est possible que lorsque les électrons occupent des orbitales partiellement remplies. La conduction n'a donc lieu que lorsque des électrons se déplacent dans la bande de conduction ou lorsqu'il existe des orbitales inoccupées dans la bande de valence. Dans un métal, bandes de valence et bandes de conduction se recouvrent. Les diagrammes énergétiques de l'atome isolé, du semiconducteur et du métal sont comparés figure 1.



**Fig. 1 – Diagrammes énergétiques de l'atome isolé, du semiconducteur et du métal. La densité électronique élevée des solides cristallins conduit à la formation de bandes d'énergie. Au sein du métal, bande de valence et bande de conduction se recouvrent.  $E_B$  représente la bande interdite [Bott 98].**

Moyennant un apport d'énergie qui peut être, par exemple, d'origine thermique, des électrons de la bande de valence peuvent être transférés dans la bande de conduction. Cet événement génère alors un électron libre dans la bande de conduction ainsi qu'une lacune électronique (trou) pour l'une des liaisons de la matrice dans la bande de valence. Le trou est un porteur de charge mobile.

Dans un métal, les électrons sont répartis en remplissant successivement les niveaux énergétiques les plus bas en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Le niveau de Fermi  $E_F$  suffit donc à décrire la répartition électronique. Le potentiel électrochimique d'un métal peut alors être assimilé à son énergie de Fermi. Dans un semiconducteur, il faut de surcroît considérer l'influence de l'agitation thermique sur la répartition des électrons. En effet, l'apport d'énergie thermique permet la création de paires électrons-trous décrites précédemment et perturbe de cette manière la répartition électronique. Cette distribution, qui dépend à présent de la température peut être représentée par la fonction de Boltzmann [Hamnett 87, Newman 91]. Le niveau de Fermi  $E_{F,SC}$  ne correspond donc pas nécessairement dans un semiconducteur à un niveau énergétique permis mais traduit uniquement une densité de probabilité.

Dans un matériau intrinsèque, un nombre égal d'espèces chargées de signe opposé (paires électrons-trous) est produit. A température ambiante la concentration de ces porteurs de charge est très faible [Krishnan 02]. Il est possible de déplacer le niveau de Fermi, du milieu de la bande interdite vers l'un des bords de bande, en ajoutant des éléments de valence différente de celle des atomes qui constituent le semiconducteur (dopage). Il existe ainsi deux types de dopages selon que les éléments ajoutés possèdent moins (dopage de type p) ou plus (dopage de type n) d'électrons de valence que les atomes de la matrice (dans notre cas le

carbone, tétravalent). Le dopage au bore du diamant étant un dopage de type p, seul ce cas de figure sera évoqué par la suite. Ce type de dopage génère des niveaux d'énergie accepteurs dans la bande interdite proches de la bande de valence capables d'arracher des électrons de la bande de valence pour y former des trous, transporteurs majoritaires. Le dopage modifie la distribution des électrons dans le solide, il déplace donc le niveau de Fermi qui se situe alors juste au dessus de la bande de valence, comme le montre la figure 2.

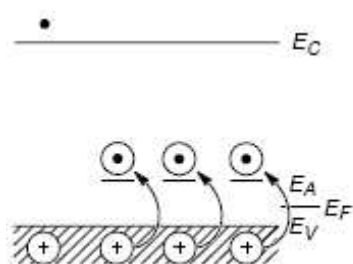


Fig. 2 - Diagramme énergétique d'un semiconducteur de type p. Le niveau de Fermi est proche de la bande de valence du semiconducteur [Bott98].

### 1.1.2 Interface semiconducteur-électrolyte à l'équilibre

A l'équilibre, deux phases séparées par une même interface ont des niveaux de Fermi égaux. Le potentiel électrochimique des électrons d'une solution redox  $E_{redox}$  peut être identifié au niveau de Fermi dans la solution [Krishnan 02, Uosaki 86]. Ce potentiel électrochimique est régi par la loi de Nernst.

Les communautés de la physique de l'état solide et de l'électrochimie ont adopté historiquement des références différentes (figure 3). Les physiciens se réfèrent ainsi à l'énergie d'un électron dans le vide tandis que les électrochimistes expriment les potentiels par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Les deux échelles sont liées par la relation 1 [Martin 05, Reiss 78, Uosaki 86] :

$$E_{F,redox} = -4,5 (\pm 0,1) eV - e_0 E_{redox}, \quad (\text{équation 1})$$

où  $e_0$  est la charge de l'électron.

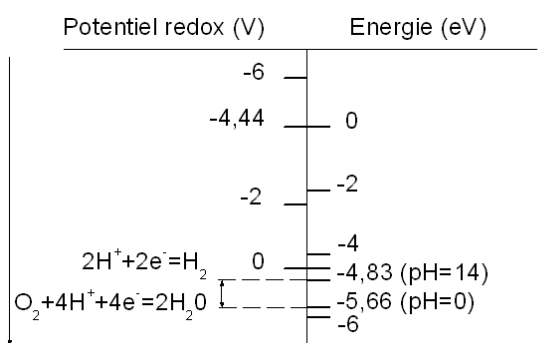
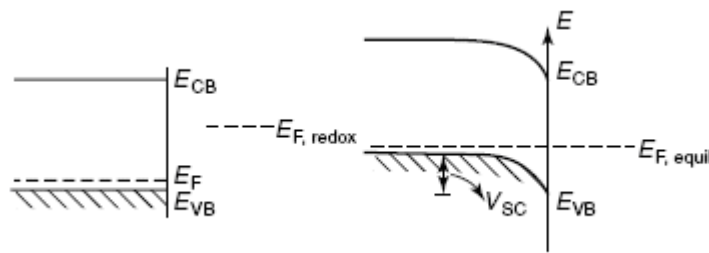


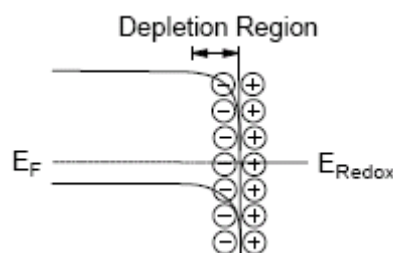
Fig. 3 - Relation liant les potentiels électrochimiques, exprimés ici par rapport à l'électrode standard à hydrogène, aux niveaux d'énergie. Illustration inspirée de la référence [Martin 05].

Lorsqu'un semiconducteur en circuit ouvert est plongé dans un électrolyte, une courbure des bandes apparaît pour équilibrer les niveaux des électrons dans les deux phases. Ce mouvement cesse lorsque  $E_{F,redox}$  s'égalise avec  $E_{F,SC}$  (figure 4).



**Fig. 4 - Equilibration des niveaux d'énergie des électrons à la surface pour un semiconducteur de type p [Krishnan02].**

Le niveau de Fermi d'un semiconducteur de type p est typiquement plus bas que le potentiel redox de l'électrolyte. Le transfert électronique a donc lieu de l'électrolyte vers les niveaux accepteurs du diamant. Ces niveaux vont être remplis par les électrons au voisinage de la surface pour assurer l'équilibrage des charges. A faible profondeur, une région appelée zone de charge d'espace se charge alors négativement, courbant les bandes d'énergie du semiconducteur vers le bas (figure 5). De l'autre côté de l'interface, des espèces chargées positivement compensent cette charge négative excédentaire.



**Fig. 5 - Courbure des bandes pour un semiconducteur de type p [Bott98].**

Dans le cas d'un métal, l'excès de charge, et donc la différence de potentiel associée, sont localisés sur une très courte distance de la surface (au plus quelques centaines de picomètres). En conséquence, la quasi-totalité de la différence de potentiel interfaciale, mesurée entre un contact ohmique arrière et une électrode de référence, a lieu dans la couche de Helmholtz ( $V_H$ ) (une autre façon de voir les choses est de remarquer que la densité d'états est très supérieure dans le métal que dans l'électrolyte). Dans un semiconducteur au contraire, l'excès de charge et la différence de potentiel associée  $V_{SC}$  s'étendent sur une distance plus importante (typiquement de 10 à 1000 nm). Il existe ainsi deux contributions à la différence de potentiel interfaciale dans ce cas,  $V_{SC}$  et  $V_H$ . Deux doubles couches doivent donc être considérées : la double couche interfaciale (électrode/électrolyte) et la double couche de charge d'espace.

La distribution de potentiel  $V(x)$ , au sein de la zone de déplétion peut être décrite par une loi de Poisson [Bard 01, Hamnett87]. La différence de potentiel liée aux charges excédentaires  $V_{SC}$  peut être quantifiée comme l'intégrale du potentiel linéaire  $V(x)$  sur la largeur de la zone de déplétion  $L$ . Cette largeur est d'autant plus élevée que le dopage est faible. La largeur de la couche de déplétion  $L$  (10 à 1000 nm) est bien supérieure à celle de la couche de Helmholtz (0,4 - 0,6 nm). La capacité  $C_H$  est ainsi très supérieure à  $C_{SC}$ . Si l'on modélise l'interface par un circuit équivalent comportant ces deux capacités en séries,  $C_{SC}$  est la contribution prépondérante dans l'évaluation de la capacité équivalente ( $1/C_{eq} = 1/C_{SC} + 1/C_H$ ) du circuit équivalent. C'est seulement lorsque le semiconducteur est dopé jusqu'à atteindre la dégénérescence (comportement quasi-métallique) ou lorsque la surface est en accumulation que l'interface s'apparente à nouveau à une interface métal-électrolyte ( $C \approx C_H$ ).

### 1.1.3 Représentation des positions des bandes relativement aux niveaux électroniques de la solution redox

Le transfert de charge est déterminé par les positions relatives des niveaux d'énergie qui participent à l'échange dans la solution.

Dans la solution, le potentiel électrochimique est donné par la loi de Nernst. La répartition énergétique des charges est déduite du modèle des fluctuations thermiques qui abouti à une répartition gaussienne des niveaux d'énergie pour les états occupés (espèces réduites) et vides (espèces oxydées) (figure 6).

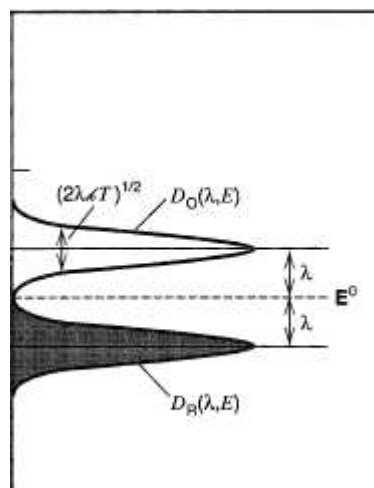


Fig. 6 - Distribution de densité d'états pour les espèces oxydées  $D_O$  et réduites  $D_R$ .  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation du solvant [Bard 01].

La répartition électronique dans le semi conducteur est quant à elle décrite par les niveaux des bandes de valence et de conduction, le niveau de Fermi et la distribution de Boltzmann.

La différence de potentiel totale au travers de l'interface  $V_{tot}$  est donnée par la relation 2 :

$$V_{tot} = V_{SC} + V_H + V_G \quad (\text{équation 2})$$

Dans l'équation 2,  $V_G$  représente la différence de potentiel de la couche de Gouy. La prédiction de  $V_{SC}$  se heurte au manque de connaissance des amplitudes respectives de  $V_H$  et  $V_G$ . Le problème peut être simplifié dans le cas particulier d'un électrolyte suffisamment concentré de sorte que  $V_G$  peut être négligé par rapport aux autres contributions.

La couche de Helmholtz est quant à elle fonction de l'absorption des molécules sur la surface, des dipôles orientés et des liaisons de surface [Bard 01].

Pour placer les bandes d'énergie, on peut avoir recours aux mesures de capacités différentielles [Schmuki 95]. Dans le cas le plus simple, la capacité de la couche de déplétion  $C_{SC}$  est donnée par la relation de Mott-Schottky [Hamnett 87, Newman 91]. Dans le cadre de cette approximation, on se place à haute fréquence, la capacité de la couche de Helmholtz est très grande devant  $C_{SC}$ , sa contribution à la capacité équivalente du circuit équivalent est donc négligée, de même que celle de  $C_G$ , l'électrolyte étant supposé suffisamment concentré. Les états de surfaces ne sont pas pris en compte. L'interface peut alors être modélisée par un circuit équivalent très simplifié qui se résume à  $C_{SC}$  en série avec la résistance de l'électrolyte. La construction des droites de Mott-Scottky donne alors accès au potentiel de bandes plates (section 1.1.4) dont on peut déduire, connaissant le dopage, les positions des bandes de valence et de conduction et la densité de porteurs de charge majoritaires.

Il existe également d'autres méthodes, moins précises cependant, pour évaluer ce potentiel de bandes plates  $V_{FB}$ , basées sur la mesure du photocourant et du photopotentiel [Bard 01]. Les positions relatives des bandes sont en outre dans tous les cas sensibles aux conditions expérimentales (pH, concentration du couple redox...).

Dans le cas d'un semi conducteur idéal, le déplacement du niveau de Fermi de la solution redox vers des énergies plus élevées est compensé, exactement, par l'augmentation de  $V_{SC}$  [Uosaki 86].

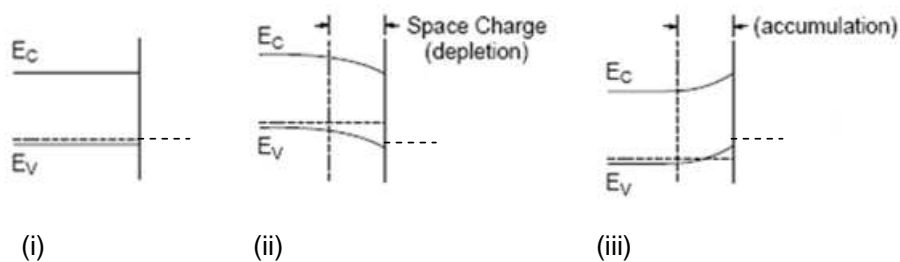
#### **1.1.4 Transfert de charge**

Comme pour les électrodes métalliques, appliquer un potentiel revient à remplir les niveaux électroniques et donc à déplacer le niveau de Fermi. Les bords des bandes, dans le volume du matériau, connaissent un déplacement identique. Dans le cas du semiconducteur idéal, la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz est indépendante du potentiel appliqué. Toute la différence de potentiel interfaciale est donc accommodée par  $V_{SC}$  (variation du nombre de

porteurs majoritaires). Les bords de bandes en surface ne sont ainsi pas affectés par une variation de potentiel.

Trois situations se distinguent alors :

- (i) Les niveaux  $E_{F,redox}$  et  $E_{F,SC}$  sont alignés pour un potentiel donné. Le transfert de charge net est nul. Les bandes ne sont pas courbées.
- (ii) Pour un potentiel plus négatif (énergie plus positive), une zone de déplétion apparaît.
- (iii) Pour un potentiel plus positif (énergie plus négative), une zone d'accumulation se forme.



**Fig. 7 - Effet du potentiel appliqué sur les bandes énergétiques d'un conducteur de type p [Bott98].**

Le transfert de charge dépend de la courbure des bandes. Dans le cas d'une accumulation, un excès de trous autorise une conduction de type métallique. Au contraire dans le cas d'une déplétion, une barrière de potentiel inhibe le transfert électronique. Ce dernier est donc lent voire inexistant. Dans le cas d'une courbure de bande extrême, la largeur de cette barrière énergétique devient très mince et les électrons peuvent alors la franchir par effet tunnel [Hamnett87, Krishnan02].

La présence à la surface du matériau d'espèces extrinsèques modifie substantiellement les modalités du transfert de charge. En effet, ces espèces peuvent être responsables d'une structure électronique localisée différente de celle du volume du diamant ainsi que d'un déplacement de l'alignement énergétique des niveaux électroniques du diamant et de l'électrolyte qui modifient significativement les propriétés électrochimiques des électrodes en diamant. Elles influent également sur l'interaction électrostatique qui se manifeste entre la surface et les ions de la solution et sur la mouillabilité de la surface.

## 1.2 Influence de la terminaison de surface du diamant

Seules les terminaisons hydrogénées et oxydées seront ici traitées car ce sont celles qui se forment de manière naturelle à la surface du diamant et/ou qui apparaîtront dans la suite de ce manuscrit (traitements ou vieillissement).

### 1.2.1 Terminaisons de surface

Les liaisons pendantes sur la surface peuvent être décorées via une reconstruction (dimérisation de deux liaisons pendantes des atomes de carbone, un apport d'énergie et des conditions spécifiques sont nécessaires) ou par des liaisons avec des espèces extrinsèques (figure 8).

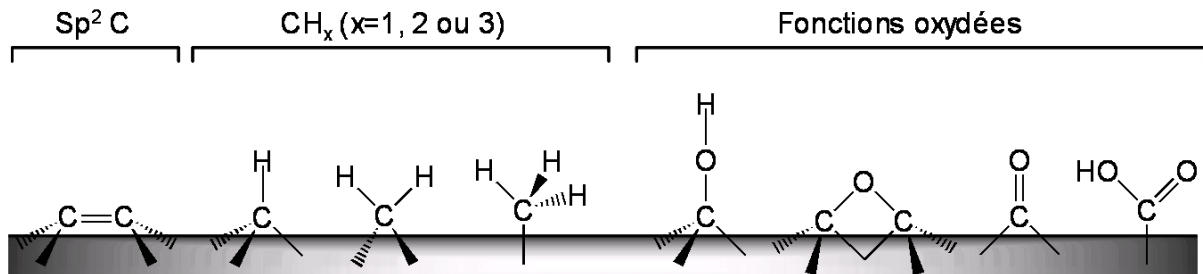


Fig. 8 - Terminaisons de surface du diamant [Agnes09].

A l'issue de la croissance par CVD la surface est exclusivement recouverte de groupes hydrogénés, nommés CH<sub>x</sub>. A la différence des semiconducteurs classiques, le carbone est légèrement plus électronégatif que l'hydrogène, les groupes hydrogénés sont donc légèrement polarisés (figure 9).

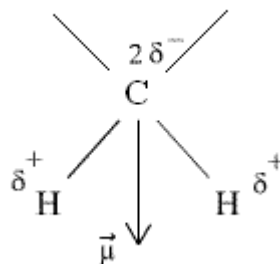


Fig. 9 - Polarisation d'un groupe fonctionnel de type CH<sub>x</sub>.

Le moment dipolaire induit par un groupe hydrogéné est d'autant plus intense que le nombre d'atomes d'hydrogène attachés à l'atome de carbone est élevé. En outre, plus ce dipôle sera normal à la surface plus il participera à la polarisation globale de la surface (figure 10).

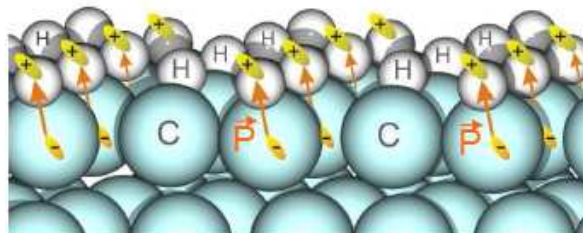


Fig. 10 - Les moments dipolaires générés par les groupes oxydés induisent une polarisation de la surface [Garrido 09].



Une terminaison hydrogénée confère également à la surface un caractère très hydrophobe, comme le démontrent des angles de contact.

La terminaison hydrogène est stable à l'air (i. e. la surface reste majoritairement hydrogénée), au moins pour quelques mois [Swain 98]. Cependant, dès la sortie du réacteur, des espèces oxydées viennent progressivement s'adsorber ou se lier sur la surface [Salazar-Banda 06].

Cette lente évolution mais aussi et surtout l'application de traitements oxydants (oxydation chimique, oxydation électrochimique, plasma oxygène *etc.*) font apparaître en surface des groupements oxydés parmi lesquelles on retrouve les groupes éther C-O-C et carbonyle C=O ainsi que terminaisons hydroxyle C-OH et carboxyle O=C-OH.

L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, les moments dipolaires générés par les groupes fonctionnels oxydés pointent alors vers l'intérieur du diamant (figure 11).

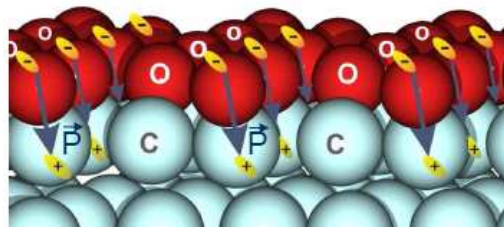


Fig. 11 - Terminaison oxydée de la surface du diamant [Garrido 09].

Les propriétés des groupes oxydés et en particulier leur polarité varient beaucoup d'un groupe à l'autre. Les groupes carboxyle et carbonyle sont ainsi particulièrement polaires, tandis que les groupes hydroxyle et éther le sont plus modérément. De plus, les charges négatives des groupes carboxyles augmentent avec le pH par déprotonation. La nature et la concentration des fonctions oxydées mises en jeu jouent un rôle important sur les propriétés de la surface (polarité, hydrophilie, *etc.*). La surface est ainsi d'autant plus hydrophile que la polarité de la surface oxydée du matériau est élevée

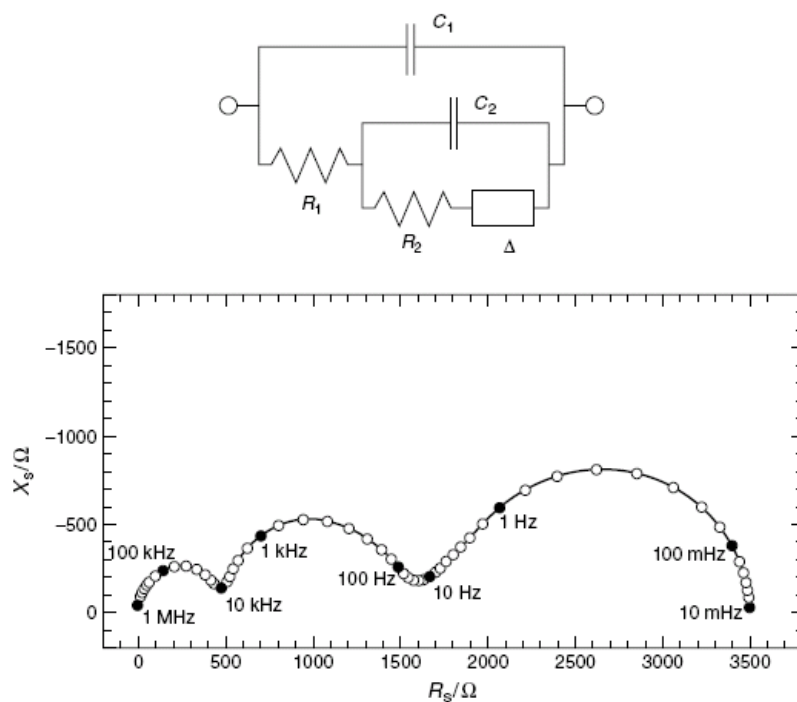
### 1.2.2 Etats électroniques de surface

Du fait de la présence d'états électroniques de surface, des niveaux d'énergie localisés se trouvent dans la bande interdite et sont donc capables d'échanger des charges avec la bande de conduction, la bande de valence et l'électrolyte redox. Si leur densité est suffisamment grande, la variation du potentiel électrochimique n'induit plus de variation de l'amplitude de  $V_{SC}$ . Le niveau de Fermi, dans ce cas extrême est ancré. La différence de potentiel est alors accommodée par  $V_H$  plutôt que par  $V_{SC}$ . De faibles concentrations (1 % d'une monocouche) peuvent suffire pour provoquer l'ancrage complet du niveau de Fermi [Bard 80]. Les états intermédiaires sont possibles entre des bords de bandes ancrés (semiconducteur idéal) et un

niveau de Fermi ancré (porteurs de charges des bandes énergétiques du semiconducteur exclus du processus d'équilibration des électrons).

D'autres causes peuvent conduire à un  $V_H$  significatif par rapport à  $V_{SC}$ . Ainsi lorsque le nombre de porteurs de charge  $N_a$  augmente, la largeur de la zone de charge d'espace est réduite, le semiconducteur se rapproche du comportement métallique et le rapport  $V_H/V_{SC}$  croît d'autant. Lorsque  $V_H$  représente une fraction importante de  $V_{tot}$ , les diagrammes de Mott-Schottky restent linéaires mais l'interception avec l'axe des abscisses est déplacée par rapport à  $V_{FB}$  [De Gryse 75].

L'interface électrochimique, pour un transfert de charges relayé par des états de surface, peut être modélisée selon les travaux de Hensz et Gomes [Hensz 99] par le circuit équivalent présenté figure 12, où la capacité de la couche de déplétion est en parallèle avec le transfert faradique. Le diagramme de Nyquist théorique correspondant à ce circuit est également représenté.



**Fig. 12 - Circuit équivalent et représentation de Nyquist associée pour un transfert de charge relayé par des états de surface. Dans le circuit équivalent proposé,  $R_1$  et  $R_2$  sont des résistances,  $C_1$  et  $C_2$  des capacités et  $\Delta$  l'impédance de diffusion [Hensz99].**

### 1.2.3 Alignement des diagrammes énergétiques du diamant et de l'électrolyte

La position relative du diamant par rapport à celle de l'électrolyte varie en fonction de sa terminaison de surface (figure 13).

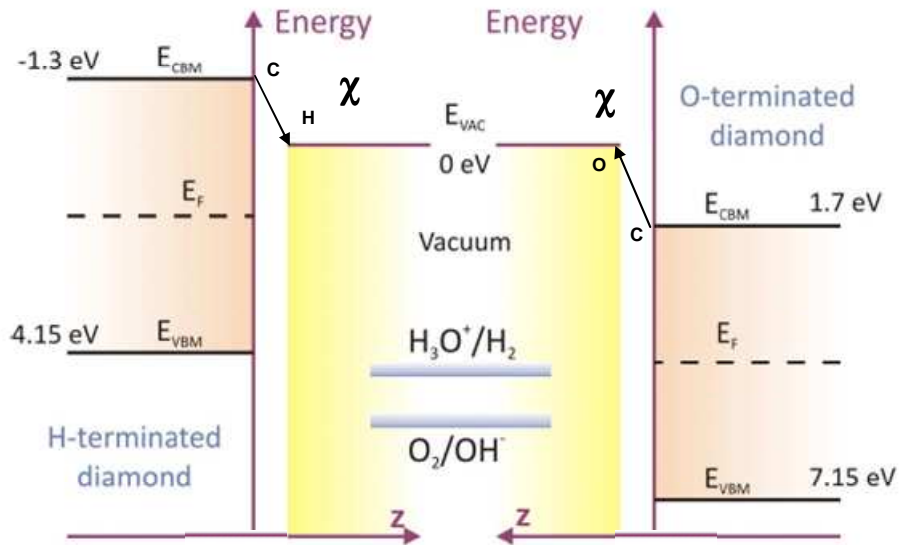


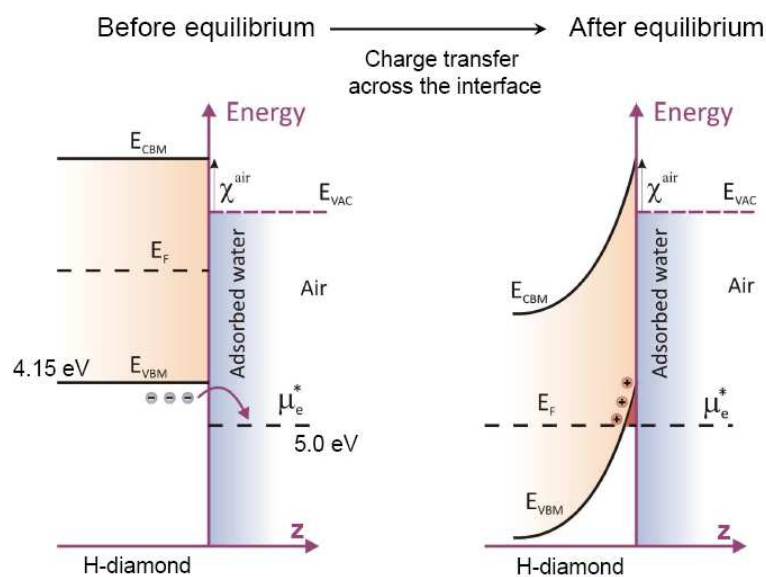
Fig. 13 - Alignement des diagrammes énergétiques du diamant et de l'électrolyte. (Adapté de [Garrido 09]).

Les groupes fonctionnels présents à la surface du diamant sont à l'origine de la variation de l'affinité électronique  $\chi$  du diamant : une surface parfaitement hydrogénée possède une affinité électrochimique négative, une surface oxydée une affinité électronique positive.

#### 1.2.4 Conductivité de surface : le *transfer doping model*

En 1989 Landstrass et Ravi ont observé que le diamant intrinsèque, bien qu'étant l'un des meilleurs isolants connus, présentait une conductivité de surface élevée [Landstrass 89]. Des travaux ultérieurs ont permis de caractériser cette conductivité, qui ne se produit que lorsque la surface du diamant est hydrogénée [Chakrapani 07, Garrido 08, Gi 95, Kawarada 96, Maier 00, Ristein 06]. La conductivité de surface bidimensionnelle du diamant, relativement élevée ( $10^{-6}$  à  $10^{-4} \Omega^{-1}$ ) est ainsi la conséquence de la présence de trous (de  $10^{12}$  à quelques  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) mobiles (entre 10 et  $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) confinés à très faible profondeur de la surface (3 à 4 nm). Depuis, plusieurs explications ont été avancées pour tenter de comprendre ce phénomène, qui disparaît lorsque l'électrode est oxydée. La conductivité de surface fut tout d'abord attribuée à la présence de défauts peu profonds liés à la présence de l'hydrogène [Kawarada96]. Cependant il a été alors démontré que l'exposition à l'air était indispensable à la conductivité et que la composition chimique atmosphérique jouait un rôle important [Gi 95, Maier 00]. Maier *et al.* ont alors proposé le modèle du dopage de surface par transfert (transfer doping model) [Maier 00]. Conformément à ce modèle, le rôle de l'hydrogène n'est qu'indirect, il permet d'abaisser l'affinité électronique du diamant. Le modèle est ainsi fondé sur la présence, à la surface du diamant, d'un film mince aqueux dans lequel se trouvent un ou des

couples électrochimiques. Si l'alignement des diagrammes énergétiques du diamant et de l'électrolyte est tel que le niveau de Fermi des électrons des espèces électrochimiques participant au transfert se trouve au dessous du niveau de Fermi du diamant, un échange électronique de la bande de valence vers l'électrolyte a lieu afin d'équilibrer les niveaux énergétiques des électrons de part et d'autre de l'interface (figure 14). Comme le remarque Ristein [Ristein 06], cet échange peut également se produire lorsque le niveau de Fermi de l'électrolyte est légèrement supérieur à la bande de valence du diamant, moyennant le franchissement d'une barrière énergétique (énergie d'activation), comme dans le cas d'un dopage classique.



**Fig. 14 - Transfert électrochimique à l'origine de la conductivité de surface selon le modèle du dopage de surface par transfert [Garrido 09].**

Il résulte de l'échange électronique un recourbement des bandes de valence et de conduction à la surface du diamant et une couche d'accumulation chargée positivement compensée de l'autre côté de la surface par un excès d'ions négatifs dans le film. Une conductivité de type p est ainsi formée à la surface du diamant. Le couple initialement suggéré par Maier *et al.* était le couple  $H_3O^+/H_2$  [Maier 00], cependant l'identité du couple redox à l'origine de la conductivité de surface fait actuellement toujours débat et d'autres couples ont été proposés, comme par exemple le couple  $O_2/OH^-$  [Ristein06]. L'oxydation complète de la surface met fin à la conductivité de surface par mésalignement énergétique (figure 15). Il n'est pas exclu cependant que quelques sites oxydés (typiquement moins de 2 %), au sein d'une surface majoritairement hydrogénée, participent à la conductivité de surface comme sites d'absorption spécifiques [Alvarez 04, Riedel 04]. La comparaison des alignements énergétiques des semiconducteurs usuels montre que le recouvrement des bandes de valence et de la fenêtre

atmosphérique (gamme de niveaux de Fermi des espèces redox présentes dans l'air ambiant) réalisé pour le diamant est relativement peu fréquent. La plupart des autres semiconducteurs ne peuvent donc pas, pour des raisons énergétiques, présenter une conductivité de surface similaire à celle du diamant.

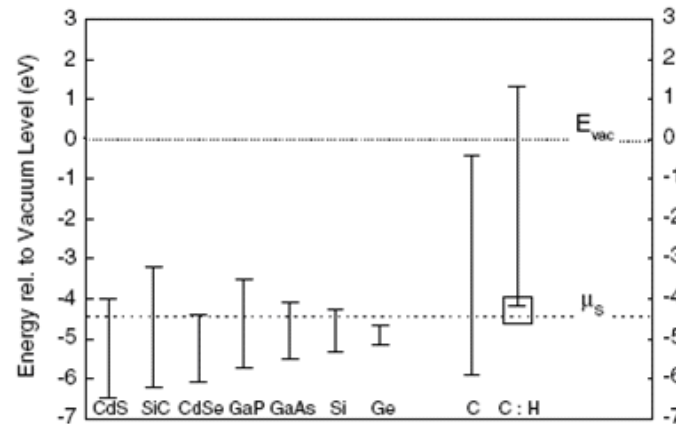


Fig. 15 - Comparaison de l'alignement des bandes de matériaux semiconducteurs avec la fenêtre atmosphérique [Ristein 06].

### 1.2.5 Transfert électrochimique en solution

En l'absence de potentiel appliqué, le couple sonde peut, si son niveau de Fermi est adéquat, engendrer un échange électronique similaire à celui décrit précédemment et générer ainsi une conductivité de surface.

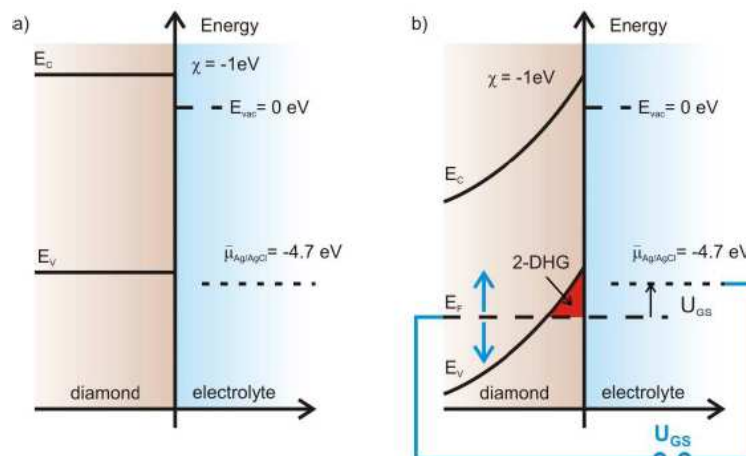


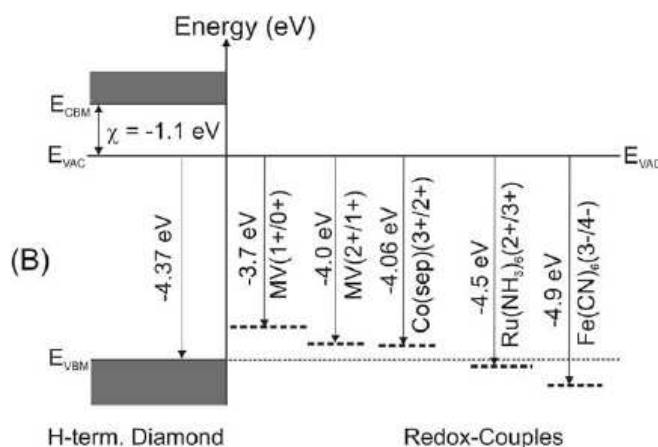
Fig. 16 - La polarisation de l'électrode donne lieu, selon le potentiel appliqué et l'affinité électronique du diamant à un régime d'accumulation, de déplétion ou de bandes plates [Garrido09].

Lorsqu'un potentiel est appliqué (différence de potentiel imposée entre le potentiel électrochimique fixe de l'électrode de référence et le niveau de Fermi du semiconducteur), le système se retrouve hors équilibre, et l'on est ramené au cas du transfert de charge pour un semiconducteur classique. En fonction de la différence de potentiel appliquée et de l'affinité

électronique du diamant, celui-ci se trouve alors en régime d'accumulation, de déplétion ou de bandes plates (figure 16).

L'affinité électronique du diamant hydrogéné dans l'eau (approximativement -1 eV) diffère de celle qui est mesurée dans l'air (approximativement -1,3 eV). Toutes deux dépendent de la chimie de surface, du pH et des espèces présentes à l'interface, elles peuvent donc, dans une certaine mesure, être sujettes à des variations [Garrido 08, Hartl 07].

En présence d'un couple redox, le transfert électrochimique est déterminé par le recouvrement des distributions électroniques du couple sonde (potentiel redox, loi de Nernst, répartition gaussienne des niveaux d'énergie) et du diamant (affinité électronique, dopage, états de surface, potentiel appliqué). Afin d'illustrer ce recouvrement, Shin *et al.* ont représenté l'alignement énergétique des potentiels électrochimiques de quelques couples sondes par rapport aux bandes énergétiques du diamant hydrogéné non dopé (figure 17).



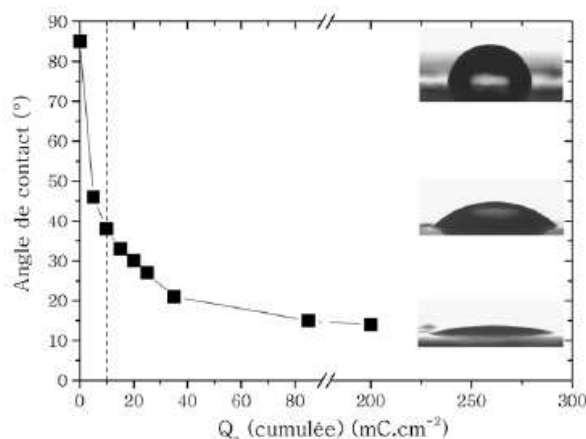
**Fig. 17 - Alignement énergétique des potentiels électrochimiques de quelques couples sondes et des bandes énergétiques du diamant hydrogéné non dopé [Shin 06].**

### 1.2.6 Interactions électrostatiques

Les groupes fonctionnels forment des moments dipolaires à la surface du diamant. Si ces moments sont suffisamment intenses (c'est en particulier le cas pour des terminaisons oxydées très polaires) ils peuvent engendrer une répulsion électrostatique des ions de charge opposée et entraîner ainsi un ralentissement considérable du transfert électrochimique [Notsu 05].

### 1.2.7 Mouillabilité

L'oxydation, même très modeste, a une influence considérable sur l'hydrophilie du diamant. L'angle de contact (angle formé entre une goutte d'eau et la surface sur laquelle elle repose) chute ainsi très brutalement avec la teneur en oxygène [Girard08] (figure 18).



**Fig. 18 - Chute de l'angle de contact en fonction de la quantité de charge cumulée lors de l'oxydation électrochimique de la surface [Girard08].**

### 1.2.8 Transferts électroniques par sphère externe

Un mécanisme de transfert électrochimique par sphère externe se caractérise par l'absence de rupture ou formation de liaisons simultanées au transfert de charge. Au contraire, le mécanisme de transfert est dit par sphère interne lorsque des liaisons sont rompues ou formées de façon concertée avec le transfert d'électrons. Quand un couple sonde réagit par sphère interne, le transfert électronique est alors très sensible à la chimie de surface.

### 1.2.9 Les phases graphitiques

Les phases graphitiques, à l'exception toutefois des diamants isolants ou très peu conducteurs (cas des électrodes ultrananocrystallines non dopées) inhibent le transfert électronique. Leur élimination contribue ainsi à l'amélioration des électrodes [Fujishima 05a, Levy-Clement 03, 99]. De nombreux traitements de surface ont pour effet collatéral la suppression partielle de ces phases car elles sont beaucoup plus réactives chimiquement que le diamant.

## 1.3 Traitements de surfaces

La littérature abonde de traitements visant à modifier la terminaison chimique des électrodes, seuls les plus connus seront évoqués ici.

Historiquement, ces traitements ont été conçus pour développer l'une des propriétés suivantes : sélectivité électrochimique, chimique ou biologique, inertie et stabilité chimique, efficacité et stabilité électrochimique.

### 1.3.1 Traitements électrochimiques, anodiques et cathodiques

L'application d'un courant anodique donne naissance à une grande variété de terminaisons oxydées. L'orientation cristalline des faces joue un rôle important dans la détermination de la

nature des groupes fonctionnels créés. Ainsi on retrouve le plus souvent des groupes carbonyles, éthers et hydroxyles sur les surfaces (100) et principalement des groupes hydroxyles sur les faces (111) [Delabouglise 03, Granger 99, 00, Kondo 05, Martin 99, 01, Notsu 01, 00, Poh 04, Thomas 92]. Un des intérêts de cette méthode, par comparaison avec une oxydation chimique par exemple, réside dans le contrôle de la puissance d'oxydation sur une large gamme de potentiels. La quantité de charge transmise peut également être contrôlée. Ce procédé, plus simple à mettre en œuvre que le plasma, ne dégrade pas la surface et réduit les phases graphitiques de surface. En outre, il est possible de dessiner des motifs de taille nanométrique à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage (SECM) [Tryk 05]. Les traitements cathodiques sont en revanche moins étudiés dans la littérature. Effectués à la suite de traitements oxydants, ils modifient (le plus souvent réduisent) les groupements oxydés présents en surface [Ghodbane07, Notsu 99, Suffredini 04] ou diminuent leur proportion [Salazar-Banda 06].

### **1.3.2 Plasmas hydrogène et oxygène**

Les plasmas sont un moyen très efficace de modifier la terminaison des électrodes. Un plasma hydrogène conduit à une surface parfaitement hydrogénée et réduit la concentration des phases  $sp^2$  de surface par gravure sélective tandis qu'un plasma oxygène induit une surface couverte par des groupes fonctionnels oxydés. Une exposition prolongée à un plasma d'oxygène a pour effet de graver la couche de diamant, ce qui peut être mis à profit pour réaliser des microstructures [Masuda 00]. Un plasma oxygène peut cependant donner lieu à la formation de phases graphitiques en surface.

### **1.3.3 Modifications chimiques**

Le moyen le plus simple de modifier chimiquement la surface du diamant est de plonger celui-ci dans une solution d'acide oxydante telle que l'acide nitrique ou l'acide sulfochromique. Ce type de traitement convertit les terminaisons hydrogénées en terminaisons oxydées tout en délivrant le diamant de la plupart des impuretés éventuelles, comme les phases graphitiques et les dépôts métalliques. L'oxydation chimique donne des résultats très proches de l'oxydation électrochimique [Ando 93, Hossain 99, John 03, Laikhtman 03, Loh 02, Pehrsson 00a, 00b, Pleskov 99, Skokov 97, Tamura 00, Thomas 92, Van Der Weide 94, Whitten 94]. L'oxydation peut également être obtenue par réaction en phase gazeuse avec de l'oxygène sous des formes variées parmi lesquelles on retrouve l'oxygène moléculaire, l'oxygène singulet et l'oxygène atomique. La réaction impliquant l'oxygène moléculaire est



initiiée pour des températures à partir d'approximativement 500° et mène à la formation de groupes carbonyles, éthers, hydroxyles et carboxyles mais entraîne une graphitisation conséquente de la surface [Ando 93, John 03]. Aucune activation thermique n'est nécessaire dans le cas de l'oxygène atomique [Thomas 92].

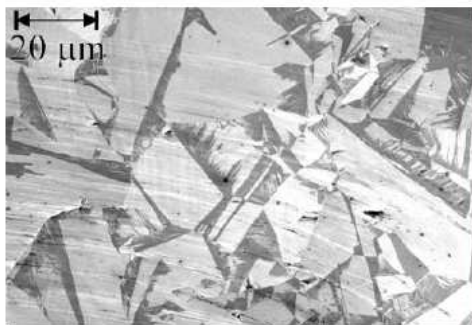
Cette revue est restreinte aux terminaisons hydrogénées et oxydées. Toutefois il est intéressant de signaler que la terminaison hydrogénée peut être convertie non seulement en terminaison oxydée mais aussi en terminaisons chlore et fluorine [Ando 95, 96, Ferro 03a, 03b, Freedman 94, Freedman 90, Hukka 95, Ikeda 98, Martin 99, Miller 99, Ohtani 98, Sine 03]. Ces terminaisons modifient également profondément le comportement électrochimique du diamant. Les différentes techniques de traitements de surface peuvent être combinées.

La modification de la chimie de surface peut être enfin une première étape pour attacher des éléments qui permettent à l'ensemble du système de réaliser une nouvelle fonction. Ce procédé, appelé fonctionnalisation conduit ainsi à la réalisation de systèmes hautement sélectifs et de sensibilité élevée [Kraft 07, Nebel 07].

## *2 Etude préliminaire : comportement de l'électrode commerciale D-098-SA*

### *2.1 Caractéristiques physicochimiques de l'électrode commerciale D-098-SA*

Les caractéristiques exposées ici ont été établies par le fournisseur [Windsorscientific]. L'électrode commerciale a été vendue par la firme Windsorscientific sous la référence « 3 mm boron doped diamond electrode D-098-SA ». Il s'agit d'une électrode de diamant microcristalline polie industriellement. L'image MEB exposée figure 19 présente la structure polycristalline typique de la surface de ce type d'électrode après polissage. Le polissage conduit à une rugosité d'approximativement 10 nm Ra. Ces électrodes dopées au bore ( $10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>) présentent en moyenne une résistivité de  $0.75 \cdot 10^{-3} \Omega.m$ . Ce taux de dopage est inférieur à la transition quasi-métallique (cette transition se produit entre 2 et  $5 \cdot 10^{20}$  B/cm<sup>2</sup> cf. chapitre III, section 1.1.1.4). Ces électrodes sont donc *a priori* semiconductrices. L'électrode n'étant pas démontable, il n'a pas été possible d'en établir la chimie de surface par XPS. En raison du procédé de croissance, il est néanmoins probable que la terminaison de surface soit majoritairement hydrogénée. Aucun traitement supplémentaire n'a été appliqué avant la caractérisation électrochimique.



**Fig. 19 - Image MEB typique des électrodes en diamant Windsorscientific [Windsorscientific].**

## 2.2 Caractérisation électrochimique

Les caractéristiques du transfert électrochimique, en particulier la résistance de transfert de charge  $R_t$  et les paramètres de l'élément à phase constante, sont évaluées au cours du temps par impédancemétrie. Leur cohérence est vérifiée par voltampérométrie cyclique.

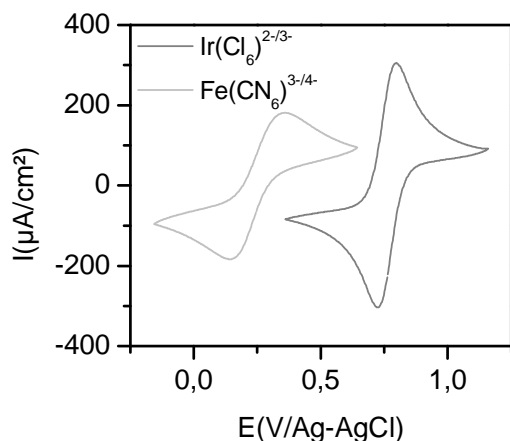
Dans le cadre d'applications électroanalytiques, la mesure des fluctuations d'un signal électrochimique (courant, potentiel, résistance de transfert de charge...) au cours d'une mesure continue doit refléter les fluctuations du paramètre cible sans influence de l'évolution de l'électrode ou en tenant compte d'une dérive prédictible de ces propriétés électrochimiques. En d'autres termes, la fiabilité des détecteurs électrochimiques à base de diamant dépend directement de la stabilité des électrodes. Cette stabilité a été évaluée au travers de la mesure systématique des paramètres du transfert électrochimique (impédancemétrie) d'un couple nernstien à intervalles de temps réguliers (1000 s) sur une durée totale de 8 h 40. Il a de plus été vérifié dans une étude complémentaire présentée chapitre III section 2.2.3 que la mesure de l'impédance ne modifiait pas la réponse de l'électrode (en particulier, une variation du nombre et de la fréquence des mesures n'entraîne pas d'évolution de la réponse au cours du temps). Les couples sondes utilisés sont le  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et le  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . Les caractérisations électrochimiques données par le fournisseur faisant état d'un transfert quasi-métallique pour ces deux couples [Windsorscientific], celui-ci a été modélisé par le circuit équivalent de Randles (chapitre I, section 2.3.2.2), ainsi que cela a été proposé dans d'autres publications [Mahé 05]. Le remplacement de la capacité de double couche par un élément à phase constante (CPE) dans ce circuit a cependant été nécessaire pour assurer une bonne corrélation entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques ( $\chi^2$  d'ajustement  $< 5 \cdot 10^{-4}$ ). Cet élément permet de modéliser une distribution en fréquence qui se traduit sur les spectres d'impédance par un aplatissement de la boucle d'impédance du côté des hautes fréquences et une pente inférieure à  $45^\circ$  aux basses fréquences. Il est le plus souvent attribué à des hétérogénéités d'une ou plusieurs propriétés du système, en particulier

à des distributions de réactivité de surface, de courant et de potentiel liées à la l'hétérogénéité de l'électrode [Jorcin 06]. Les électrodes de diamant sont en effet un matériau hétérogène, dont la réactivité varie sur la surface. La réponse voltampérométrique de l'électrode D-098-SA a été mesurée de surcroît avant et après l'étude d'impédance pour conforter la validité des résultats présentés. L'ensemble de l'étude est réalisé une première fois à l'aide du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  puis une seconde fois en présence du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  afin d'évaluer l'influence du potentiel électrochimique de mesure et d'éviter une suspicion de comportement particulier du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Sauf mention contraire, les voltampérogrammes présentés sont corrigés de la chute ohmique, évaluée par impédance.

## 2.2.1 Voltampérométrie cyclique

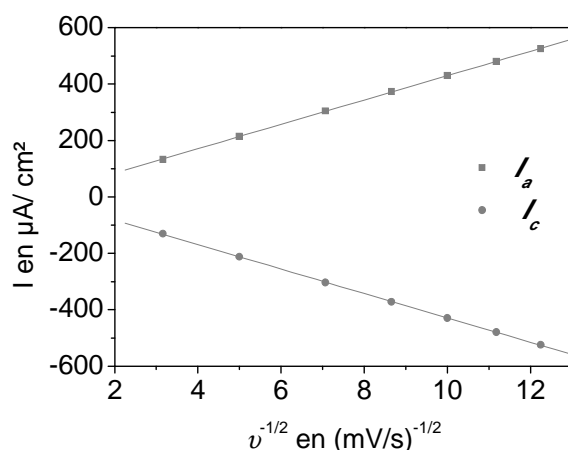
### 2.2.1.1 Etat initial

La figure 20 présente les voltampérogrammes de l'électrode D-098-SA de diamant évalués à l'aide des couples sondes  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  à la concentration de 1 mM pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Ces voltampérogrammes ont été réalisés avant l'étude d'impédancemétrie. La parfaite symétrie des courbes démontre que le transfert s'opère indifféremment dans les deux sens (oxydation et réduction). Toutefois, le comportement électrochimique de l'électrode s'avère extrêmement sensible au couple sonde utilisé. Ainsi en présence du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ , la courbe de voltampérométrie cyclique obtenue est caractéristique d'un transfert électrochimique quasi-réversible, avec une différence de potentiel pic à pic  $\Delta E_p$  (72 mV) qui s'approche de la valeur limite théorique (59 mV [Bard 01]) et un rapport  $I_a/I_c$  de 1. En revanche le transfert électrochimique en présence du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  est bien plus lent, comme l'indique la large différence de potentiel pic à pic ( $\Delta E_p = 215$  mV,  $I_a/I_c$  de 1). D'autre part, l'intensité des pics anodique et cathodique (182  $\mu\text{A}$ ) est également bien inférieure à celle relevée en présence de couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ , ce qui peut être du à un transfert plus lent mais aussi une surface électrochimiquement active moins étendue. L'influence du coefficient de diffusion peut être exclue, les coefficients de ces deux couples sondes étant très proches ( $D_{\text{Fe}} = 6,4.10^{-6}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $D_{\text{Ir}} = 6,8.10^{-6}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  [Fischer 04, Zhang 02]).

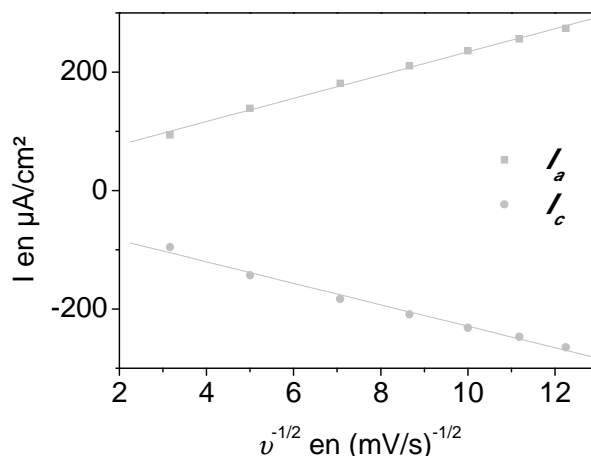


**Fig. 20 - Voltampérommes de l'électrode D-098-SA de diamant évalués à l'aide des couples sondes  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  à la concentration de 1 mM pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Ces voltampérommes ont été réalisés avant l'étude d'impédancemétrie**

Les figures 21 et 22 retracent les intensités des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage pour des vitesses de balayage comprises entre 10  $\text{mVs}^{-1}$  et 150  $\text{mVs}^{-1}$  et en présence des couples redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  respectivement. Ces courbes confirment la symétrie du transfert électrochimique ainsi que des intensités de pics plus élevées en présence du couple redox  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  par rapport au couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  quelque soit la vitesse de balayage. La parfaite linéarité ( $r^2 = 1,000$ ) de l'évolution de l'intensité des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage confirme la nature quasi-réversible du transfert en présence du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  tandis qu'une très légère dérive ( $r^2 = 0,990$ ) par rapport à ce modèle pourrait être interprétée comme un indice du caractère plus lent du transfert lorsqu'il est évalué à l'aide du couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ .



**Fig. 21 - Intensités des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour des vitesses de balayage comprises entre 10  $\text{mVs}^{-1}$  et 150  $\text{mVs}^{-1}$  et en présence du couple redox  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ .**



**Fig. 22 - Intensités des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour des vitesses de balayage comprises entre  $10 \text{ mVs}^{-1}$  et  $150 \text{ mVs}^{-1}$  et en présence du couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ .**

Ces résultats peuvent être comparés avec les caractérisations électrochimiques effectuées par Marken et *al.* à la vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}/\text{s}$  pour la réduction de  $1 \text{ mM}$  de  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  dans une solution aqueuse de  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{KCl}$  sur une électrode semblable [Marken 02]. La différence de potentiel pic à pic observée par ces auteurs ( $280 \text{ mV}$  à comparer à  $279 \text{ mV}$  sur notre électrode, sans correction de la chute ohmique et dans les mêmes conditions) montre que nos résultats sont cohérents avec les résultats typiquement obtenus sur ce type d'électrode.

Pour conclure cette sous partie, la caractérisation par voltampérométrie cyclique démontre donc que le transfert de charge est initialement symétrique (oxydation et réduction équivalentes) quelque soit le couple sonde,  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  ou  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . La vitesse de transfert de charge, ou la surface électrochimiquement active est en revanche très sensible à la nature du couple électrochimique. L'influence du couple redox sur le transfert électrochimique a fait l'objet de nombreuses études [Angus 99, Fischer 04, Girard 07, Granger 00, Nebel 06, Pleskov 02, Vinokur 96], parfois en apparence contradictoires en raison notamment de la multiplicité des facteurs (interaction électrostatique, potentiel électrochimique du couple redox, dopage, etc.) mis en jeu. Les auteurs rapportent cependant couramment un transfert de charge plus rapide avec le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  qu'avec le couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  [Fischer 04, Granger 00, Pleskov02] et certains auteurs [Angus 99, Granger 00, Nebel 06, Vinokur 96] ont remarqué que la vitesse de transfert de charge était d'autant plus élevée que le potentiel du couple redox était haut (le potentiel électrochimique du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  ( $0,77 \text{ V}/\text{Ag}-\text{AgCl}$ ) est plus élevé que celui du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ( $0,21 \text{ V}/\text{Ag}-\text{AgCl}$ )). La raison avancée pour expliquer ces observations est le meilleur recouvrement des orbitales des espèces

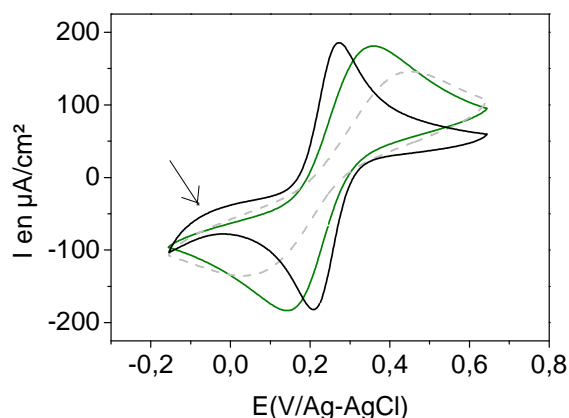
électrochimiques et de celles du diamant, conformément aux théories évoquées au cours de la revue bibliographique section 1.2.

### 2.2.1.2 Evolution des spectres CV après l'étude EIS

La figure 23 représente les courbes CV du platine, de l'électrode de diamant D-098-SA puis de cette même électrode après l'étude d'impédancemétrie (mesures EIS s'étalant sur 8 h 40) avec une vitesse de balayage de 50 mV/s et en présence du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM). Le voltampérogramme du platine est donné ici à titre de comparaison. Il est représentatif du comportement réversible d'une électrode métallique comme l'atteste sa différence de potentiel pic à pic très réduite (63 mV) proche des 59 mV théoriques attendus pour un système purement réversible [Bard 01]. Une distorsion de la courbe voltampérométrique du platine est clairement discernable du côté cathodique (flèche, figure 23). Cette distorsion est imputable aux courants résiduels, bien plus importants sur le platine que sur le diamant, et plus particulièrement ici à la réduction de l'oxygène dissout [Nebel 07]. Ce voltampérogramme peut être comparé à celui de l'électrode de diamant. Ce dernier est moins résolu, avec une large différence de potentiel pic à pic (215 mV) reflétant un transfert électrochimique bien plus lent (ou perçu comme tel en raison d'une surface électrochimiquement active moins étendue). Ces résultats sont conformes à ceux de Jüttner *et al.* qui ont également démontré, au travers d'une étude sur électrode tournante, que le transfert de charge était plus lent sur une électrode de diamant que sur une électrode de platine [Juttner 07]. La large différence de potentiel pic à pic observée s'étend considérablement (de 215 à 422 mV) à l'issue de la caractérisation EIS. Cet élargissement, qui témoigne d'une très nette dégradation du transfert électrochimique, s'accompagne d'une chute importante des intensités des pics anodique et cathodique (de 183 à 135  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) qui peut être attribuée à un ralentissement du transfert de charge et/ou à une diminution de la surface électrochimiquement active.

L'électrode de diamant présente donc en présence du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  une réactivité modérée et son comportement électrochimique se dégrade considérablement à l'issue de mesures électrochimiques successives. D'autres contributions ont également rapporté des évolutions de la vitesse de transfert de charge dans la littérature. Par exemple, Lévy-Clément *et al.* font état de substantielles augmentations de  $\Delta E_p$  pour des électrodes semiconductrices et de diminutions modérées de  $\Delta E_p$  pour des électrodes métalliques à la suite d'une caractérisation intensive par voltampérométrie cyclique [Levy-Clement 05].  $\Delta E_p$  variait ainsi, pour une électrode dopée avec un rapport B/C de 2000 ppm, de 182 mV à 443 mV pour une vitesse de

balayage de 100 mV/s. De surcroît, Mahé *et al.* à l'instar de Suffredi *et al.* [Suffredini 04] firent remarquer l'influence de « l'historique électrochimique » sur la réponse des électrodes en diamant et préconisèrent à ce titre le recours régulier à un traitement électrochimique de surface afin de restaurer les propriétés initiales de l'électrode [Mahé 05].



**Fig. 23 - Courbes CV — du platine, — de l'électrode D-098-SA de diamant puis -- de cette même électrode après l'étude d'impédancemétrie (mesures EIS s'étalant sur 8h40, pointillés) pour une vitesse de balayage de 50 mV/s et en présence du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM). Le voltampérogramme du platine est donné ici à titre de comparaison.**

## 2.2.2 Caractérisation de l'électrode par spectroscopie d'impédance électrochimique

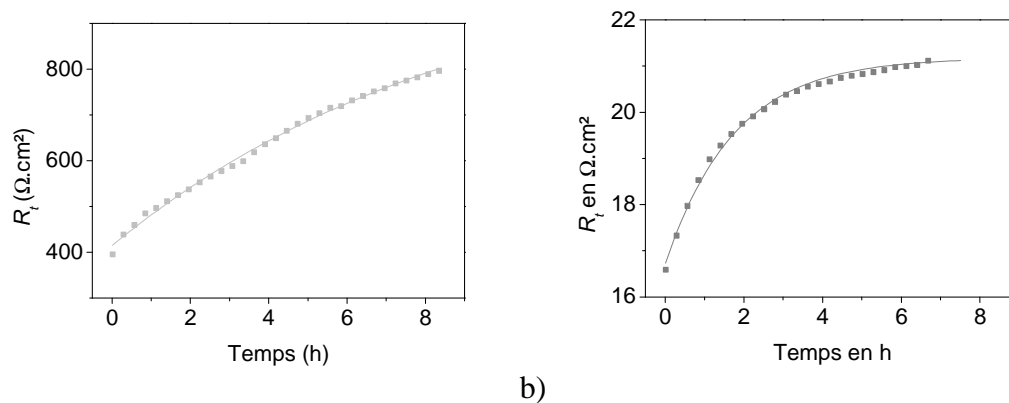
Des spectres d'impédance ont été relevés à intervalles réguliers (1000 s) sur une durée de 8 h 40 afin d'approfondir l'étude de l'évolution du comportement électrochimique. Cette analyse est réalisée tout d'abord en présence du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  puis en présence du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . Deux caractéristiques du transfert électronique sont plus particulièrement étudiées : la résistance de transfert de charge et l'élément à phase constante (CPE).

### 2.2.2.1 Evolution de la résistance de transfert de charge

Les évolutions de la résistance de transfert charge en fonction de la durée d'immersion pour les couples redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  sont présentées figures 24 a et 24 b respectivement. Ces deux courbes peuvent être modélisées en première approximation par des fonctions de la forme  $\beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  (relation établie empiriquement, lignes continues sur les courbes 24 a et b) avec une corrélation satisfaisante ( $r^2 = 0,997$  et  $0,992$  respectivement). Si la figure 24 confirme à la fois une réactivité initiale modérée ( $R_t = 396 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , soit un  $k_0$  de  $6,74 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ ) et une nette dégradation des propriétés de l'électrode en présence du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ( $R_t$  croit de 396 à 801  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , cette évolution correspond à une décroissance du  $k_0$  de  $6,74 \cdot 10^{-4}$  à  $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ ), elle nous apprend de surcroît que la résistance de transfert de

charge croit également en fonction du temps en présence du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  ( $R_t$  croit de 16,6 à 21,1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  (+ 27 %), ce qui correspond à une décroissance de  $k_0$  de 0,0161 à 0,0127 cm/s). En prolongeant la durée d'enregistrement, il a été remarqué que la résistance de transfert de charge semblait tendre vers une valeur limite. Cette valeur ( $\beta_{Fe} = 1058 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,  $\beta_{Ir} = 21 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ) ainsi que la vitesse de dégradation (dérivée de  $R_t$  en fonction du temps mesurée comme la tangente en tout point de la courbe  $R_t$  en fonction de  $t$ ) de l'électrode est bien plus élevée lorsque le couple sonde est le  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  que lorsque le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  est utilisé. De plus, le temps caractéristique  $\tau_t$  d'évolution est comparativement plus court en présence du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  qu'en présence du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ( $\tau_{t,Ir} = 1,60$  h et  $\tau_{t,Fe} = 9,09$  h). Il est intéressant de remarquer que les évolutions observées ont lieu en l'absence de courants importants ou de surpotentiels élevés.

L'évaluation systématique de l'évolution de  $R_t$  en fonction du temps montre donc que la vitesse de transfert de charge décroît pour les deux couples sonde utilisés,  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ou  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . Ce déclin se manifeste sous la forme d'une évolution de  $R_t$  en fonction de  $t$  qui s'apparente, en première approximation, à une fonction de la forme  $\beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_t})$ . Les caractéristiques de cette évolution sont de plus très sensibles au couple sonde utilisé.  $R_t$  croit ainsi d'avantage (valeur limite plus élevée) et plus rapidement (dérivée de  $R_t = f(t)$  instantanée plus élevée) jusqu'à une stabilisation qui intervient pour des temps plus longs (temps caractéristique d'évolution plus élevé) pour le couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  que pour le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ .



**Fig. 24 - Evolutions de la résistance de transfert charge en fonction du temps pour les couples redox (a)  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et (b)  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$**

L'étude EIS permet également d'analyser l'évolution de l'élément à phase constante en fonction du temps. Les deux sous parties suivantes vont traiter de cette évolution.



### 2.2.2.2 Evolution du paramètre $Y_0$ de l'élément à phase constante

La capacité de double couche a été substituée par un élément à phase constante dans le circuit équivalent de Randles afin de représenter plus fidèlement les courbes expérimentales. L'interprétation d'un tel élément est souvent complexe. Les mesures des paramètres  $Y_0$  et  $\phi$  (chapitre I, section 2.3.2) de l'élément à phase constante doivent par conséquent être considérées avec prudence.

L'évolution de  $Y_0$  est représentée figure 25 en présence des couples sondes  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  (1 mM). Cette évolution peut être figurée par une fonction de la forme  $\alpha(1 + \zeta e^{-t/\tau^2})$  (relation établie empiriquement, lignes continues sur les courbes figure 25) avec une bonne adéquation ( $\chi^2 = 0,00173$  et  $2,281 \cdot 10^{-4}$  pour les couples  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  et  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  respectivement).  $Y_0$  chute ainsi de 4,52 à 4,17  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-\phi-1}$  (- 8,3 %) et de 8,48 à 7,08 (- 20 %) en présence respectivement du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  au bout de 8 h 40. Les valeurs de  $Y_0$  limite et du temps caractéristique d'évolution sont estimées à partir de la représentation exponentielle. La valeur limite de  $Y_0$  est plus faible (4,18 comparativement à 7,06  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-\phi-1}$ ) et le temps caractéristique d'évolution est plus élevé (2,26 comparativement à 1,73 h) en présence du couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  qu'en présence du couple redox  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ .

L'analyse de l'évolution de l'élément à phase constante met en évidence une décroissance de  $Y_0$  quelque soit le couple utilisé,  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  ou  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Cette décroissance peut être représentée par une fonction de la forme  $\alpha(1 + \zeta e^{-t/\tau^2})$ . L'évolution de  $Y_0$  en fonction du temps est de surcroît très sensible au couple redox mis en jeu.  $Y_0$  décroît proportionnellement d'avantage (décroissance relative plus élevée) pour atteindre plus rapidement (temps caractéristique d'évolution plus court) une valeur limite qui reste cependant beaucoup plus élevée en présence du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  qu'en présence du couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ .

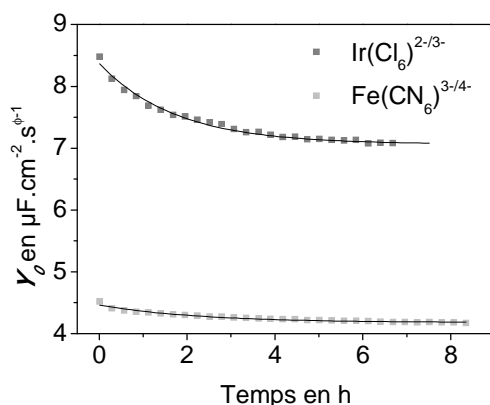


Fig. 25 - Evolution de  $Y_0$  en présence des couples sondes  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  (1 mM)

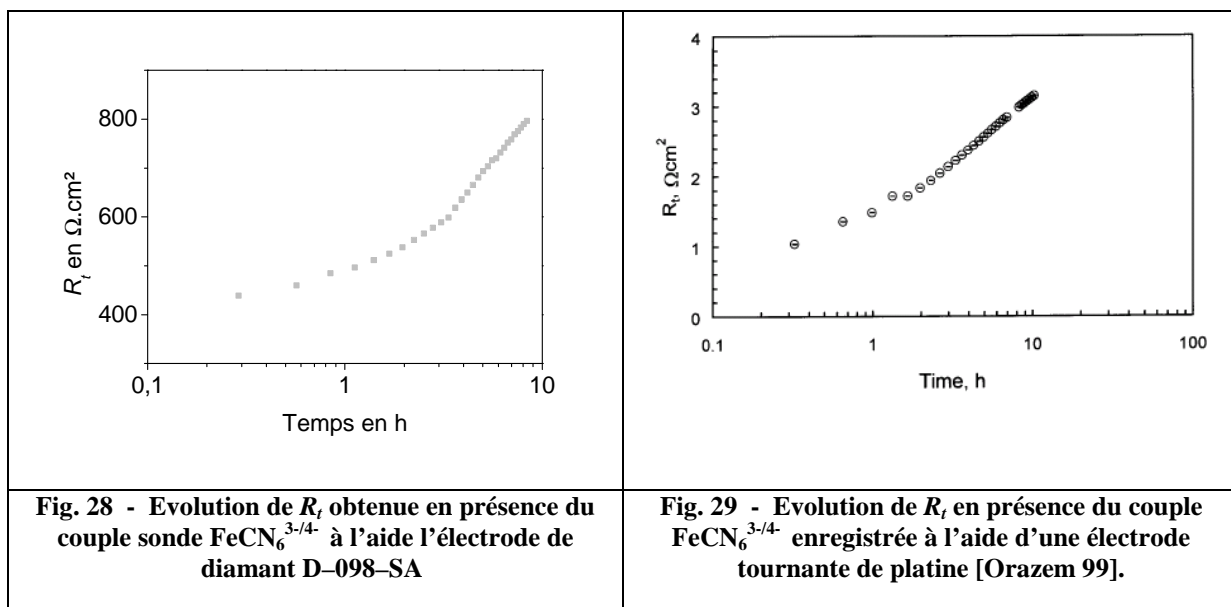
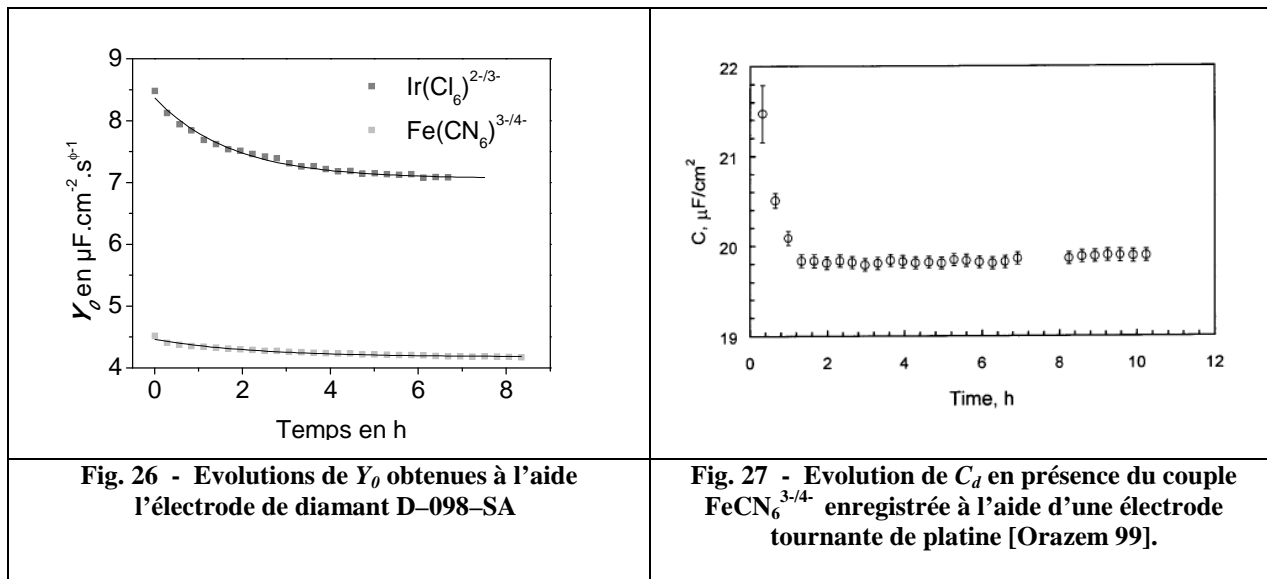
### 2.2.2.3 Evolution du paramètre $\phi$ de l'élément à phase constante

Le paramètre  $\phi$  de l'élément à phase constante ne varie pratiquement pas (de 0,95 à 0,96 pour le couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et de 0,93 à 0,94 pour le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ ). Ces valeurs traduisent une légère hétérogénéité du transfert électrochimique. Les valeurs de  $\phi$  relevées pour le couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  sont proches de la valeur de ce paramètre donnée par Mahé *et al.* pour une électrode de diamant dans des conditions similaires ( $\phi = 0,97$  [Mahé 05]).

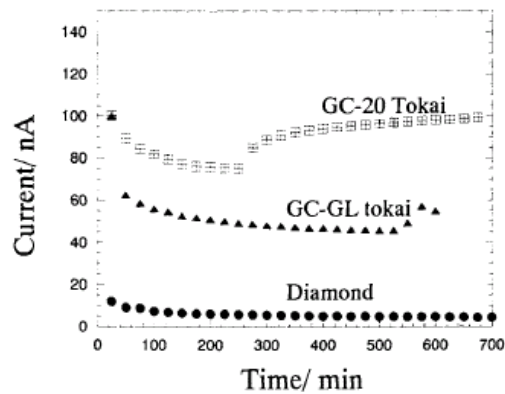
### 2.2.2.4 Discussion à propos des résultats obtenus par impédancemétrie

#### 2.2.2.4.1 Evolutions du transfert électrochimique observées sur d'autres matériaux

Il est intéressant d'observer qu'il existe des similitudes remarquables entre l'évolution du transfert électrochimique qui vient d'être détaillée et celle qu'ont étudiée Orazem *et al.* à l'aide d'une électrode de platine tournante et du couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  [Orazem 99]. Les figures 26 et 28 rappellent les résultats (évolutions de  $R_t$  et de  $Y_0$ ) précédemment obtenus sur l'électrode de diamant D-098-SA, tandis qu'en vis-à-vis, les figures 27 et 29 extraites de la publication de Orazem *et al.* [Orazem 99] présentent les mêmes courbes mesurées sur une électrode tournante de platine. Les conditions expérimentales de cette étude diffèrent un peu de celles qui ont été utilisées dans nos travaux. En particulier, l'électrode de platine est animée d'un mouvement de rotation à la vitesse de 120 tours par minute, le potentiel imposé (0 V vs. ECS) est un potentiel de réduction et la température est scrupuleusement contrôlée. Ainsi, si les valeurs limite de  $R_t$  et  $Y_0$ , tout comme les temps caractéristiques d'évolution diffèrent très largement d'un matériau à l'autre, on observe en revanche que l'allure générale des courbes est sensiblement voisine. Cette similitude pourrait suggérer qu'une évolution du transfert de charge électrochimique de même nature a lieu indépendamment de la nature du matériau, même si les caractéristiques de cette évolution en dépendent dans une large mesure. Les auteurs ont conclu à l'absence de dégradation du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , et à une transformation de la surface au cours du temps conduisant tout à la fois à diminuer la constante de vitesse de transfert de charge et à réduire la surface électrochimiquement active.



L'évolution de  $Y_0$  n'est pas sans rappeler la décroissance des courants capacitifs observés en l'absence de couple redox sur des électrodes de diamant et de carbone vitreux présentée chapitre I et rappelée figure 30. Les courants capacitifs étant proportionnels à la capacité de double couche, on pourrait y voir la confirmation d'un même type d'évolution de la capacité de double couche quelque soit le matériau utilisé.



**Fig. 30 - Courants résiduels en fonction du temps observés pour le diamant et des électrodes commerciales de carbone vitreux (GC-20, GC-GL) en FIA (flow injection analysis) [Fujishima 05b]**

Il s'agit à présent de tenter d'approfondir l'analyse de l'évolution du transfert électrochimique en analysant l'évolution du temps caractéristique du circuit équivalent.

#### 2.2.2.4.2 Analyse du temps caractéristique du circuit équivalent

Comme le montrent les équations 3 et 4, la capacité de double couche  $C_d$  est proportionnelle à la surface électrochimiquement active alors que la résistance de transfert de charge  $R_t$  est inversement proportionnelle.

$$C_d = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{équation 3})$$

$$\frac{1}{R_t} = \frac{n^2 S F^2 k_0 c}{RT} \quad (\text{équation 4})$$

Le produit  $R_t C_d$ , appelé constante de temps caractéristique du circuit équivalent, a ainsi la particularité de rester constant lorsque la surface électrochimiquement active varie.

Les évolutions inverses de  $R_t$  (croissance) et de  $Y_0$  (décroissance), observées quelque soit le couple sonde, évoquent donc une diminution de la surface électrochimiquement active. Dans le cas du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ , les temps caractéristiques des évolutions de  $R_t$  et  $Y_0$  sont voisins ( $\tau_1 = 1,60$  h et  $\tau_2 = 1,73$  h), ce qui tendrait à confirmer l'hypothèse d'une réduction de la surface électrochimiquement active. En revanche, en présence de  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ces temps caractéristiques diffèrent clairement, celui de l'évolution de  $R_t$  ( $\tau_1 = 9,09$  h) étant nettement supérieur à celui de l'évolution de  $Y_0$  ( $\tau_2 = 2,26$  h). Dans ce dernier cas, une éventuelle diminution de la surface ne peut donc suffire à expliquer les évolutions observées. Il est donc probable que ces évolutions résultent à la fois d'une diminution de la surface active et d'une diminution de la constante de vitesse de transfert de charge apparente.

L'analyse du temps caractéristique du circuit équivalent suggère ainsi que quelque soit le couple sonde, la surface active électrochimiquement active pourrait décroître en fonction du temps. Cette décroissance ne peut cependant expliquer seule les évolutions de  $R_t$  et  $Y_0$  observées, en particulier en présence du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Ces dernières pourraient donc résulter d'une diminution de la surface active et d'une diminution de la vitesse de transfert de charge apparente.

#### 2.2.2.4.3 Influence du couple sonde

Les évolutions globales constatées (croissance de  $R_t$  et décroissance de  $Y_0$ ) en présence de nos deux couples présentent de fortes similitudes qui tendent à exclure une dégradation spécifique d'un des deux couples sonde (par exemple dégradation du  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  en bleu de Prusse), ainsi qu'un comportement non idéal de l'un d'entre eux (ces évolutions, observées également à l'aide du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  ne peuvent par conséquent être imputées à un mécanisme de transfert par sphère interne du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ ).

La terminaison de surface est probablement majoritairement hydrogénée en raison du procédé de synthèse. La surface ne devrait donc être que faiblement polarisée. Comme par ailleurs, les couples redox utilisés sont tout deux des anions, l'interaction électrostatique ne devrait avoir ici qu'une influence très modérée. D'autre part, les contre-ions utilisés, qui auraient pu avoir une incidence sur la capacité de double couche sont les mêmes. L'influence du pH ( $\text{pH}_{\text{Ir}} = 4$ ,  $\text{pH}_{\text{Fe}} = 7$ ) doit également être écartée, plusieurs auteurs ayant démontré que la vitesse de transfert de charge augmentait avec le pH, que le diamant soit hydrogéné, oxydé par plasma ou par traitement électrochimique [Fischer 04, Notsu 05].

Ces couples se distinguent en revanche par leur potentiel électrochimique, le potentiel électrochimique du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  (0,77V/Ag-AgCl) étant plus élevé que celui du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (0,21 V/Ag-AgCl). L'alignement des densités d'états du diamant et de l'électrolyte diffère donc d'un couple à l'autre, le niveau énergétique occupé le plus élevé des électrons de l'électrolyte étant plus bas dans le cas du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  que dans le cas du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Le potentiel électrochimique du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  se trouve ainsi, quelque soit la représentation à laquelle on se réfère, dans la bande de valence du diamant. Le niveau énergétique le plus haut occupé par les électrons du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  étant moins profond, sa position par rapport au bord supérieur de la bande de valence peut varier, en fonction notamment de l'affinité électronique du diamant (section 1.2.5). La sensibilité à la terminaison de surface est donc accrue. Le recouvrement des orbitales dépend alors également de la distribution énergétique des densités d'états du diamant qui est elle-même fonction du dopage, des états de surface et

d'une éventuelle couche d'accumulation. Ce couple est donc, de par son potentiel électrochimique, bien plus sensible à des variations de la chimie de surface.

En raison d'un plus grand nombre de porteurs de charge disponibles, le transfert de charge se trouve ainsi favorisé avec le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  par rapport au couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , malgré l'absence de manifestation d'un comportement semiconducteur (voltampérogrammes symétriques).

De même, les valeurs très différentes relevées pour  $Y_0$  avec le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  et le couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  pourraient s'expliquer par une densité de porteurs de charge plus importante au potentiel d'équilibre dans le cas de l' $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  par rapport au  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , augmentant ainsi la capacité de double couche (section 1.2.2) sans pour autant atteindre les valeurs de capacités typiquement mesurées à l'aide d'électrodes métalliques.

Une autre interprétation pourrait être avancée à partir du constat de la nature hétérogène du diamant (chapitre I section 1.2.2.2.2). Le diamant étant constitué de grains dont la conductivité varie considérablement avec l'orientation cristalline [Pleskov 06], seuls une partie de ces grains, les grains quasi-métalliques, participent de façon effective au transfert de charge. Grâce à un meilleur alignement énergétique, une plus grande proportion de grains se trouverait alors à l'état quasi-métallique et, en participant au transfert électrochimique augmenteraient ainsi la surface active.

Des expériences de SECM ainsi que la variation du potentiel électrochimique à pH contrôlé permettraient l'approfondissement de l'étude d'impédancemétrie et la confirmation ou l'infirmité de ces hypothèses. Cependant ces études ne peuvent être menées qu'une fois l'évolution du transfert électrochimique en fonction du temps maîtrisé.

### **2.2.3 Conclusions de l'étude électrochimique de l'électrode D-098-SA**

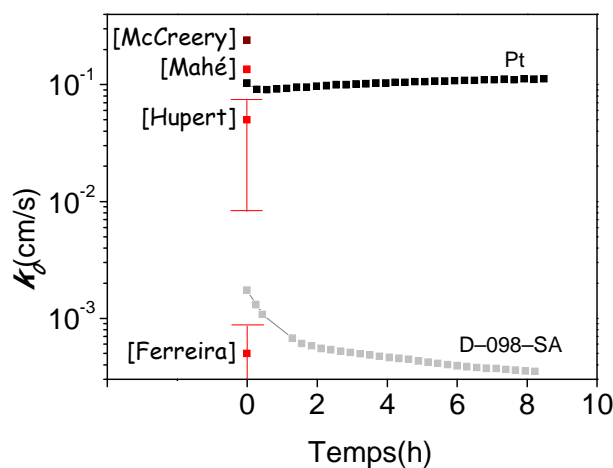
Quelque soit le couple considéré, les propriétés électrochimiques et en particulier  $R_t$  et  $Y_0$  évoluent au cours du temps, ou plus exactement, de la durée d'immersion. Des lois simples, établies empiriquement, sont proposées pour rendre compte de ces évolutions.  $R_t$  peut ainsi être modélisée en première approximation, par une fonction de la forme  $\beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$ , tandis que celle de  $Y_0$  peut l'être par une fonction de la forme  $\alpha(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$ . Ces évolutions, qui présentent des similitudes avec celles qui ont été observées dans la littérature sur le platine [Orazem 99] sont attribuées à une réduction de la surface active couplée à une diminution de la constante de vitesse apparente de transfert de charge. Les caractéristiques de cette évolution, en particulier, les valeurs limites et temps caractéristiques dépendent en revanche largement du matériau et du couple sonde utilisés. L'influence de ce dernier pourrait être

attribuée à celle de son potentiel électrochimique sur l'alignement énergétique du diamant et de l'électrolyte.

La figure 31 représente les évolutions au cours du temps des constantes de vitesse de transfert de charge du platine (en noir) et du diamant (en gris) évaluées à l'aide du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Sur cette même figure ont été reportées les valeurs de cette constante rapportées dans la littérature pour le diamant ([Ferreira 02, Hupert 03, Mahé 05], en rouge) ainsi que pour les meilleurs matériaux carbonés ([McCreery91], en marron) en terme de vitesse de transfert de charge. On peut remarquer la dispersion de ces valeurs, qui s'explique d'une part par la multiplicité des facteurs qui conditionnent la réponse électrochimique du diamant mais aussi d'autre part par des méthodes de mesures différentes (voltampérométrie ou spectroscopie d'impédance). L'examen de cette figure montre que le développement de capteurs électrochimiques à base de diamant impose de répondre à deux exigences :

- (i) élever la réactivité électrochimique (vitesse de transfert de charge)
- (ii) améliorer la stabilité des électrodes de diamant, jusqu'au niveau de celles des électrodes usuelles (typiquement le platine).

Il va donc être tenté de répondre à ce double objectif en jouant d'une part sur les traitements de surface et d'autre part sur les conditions de synthèse et en particulier sur le dopage des électrodes.



**Fig. 31 - Evolutions au cours du temps des constantes de vitesse de transfert de charge du ■ platine et ■ du diamant (D-098-SA) évaluées à l'aide du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Sur cette figure ont été également reportées les valeurs de cette constante rapportées dans la littérature ■ pour le diamant ainsi que ■ pour les meilleurs matériaux carbonés en termes de vitesse de transfert de charge.**

L'étude préliminaire de l'électrode de diamant D-098-SA a permis de dégager les principales caractéristiques du transfert électrochimique et de son évolution au cours du temps. Elle a également conduit à préciser les objectifs à atteindre : (i) l'élévation de la vitesse de transfert

de charge et (ii) l'amélioration de la stabilité de la réponse électrochimique. Sur la base de ces connaissances, les électrodes synthétisées dans le cadre de ces travaux vont être caractérisées à l'état initial (i. e. telles qu'issues de la synthèse). Ainsi, avant de pouvoir optimiser les paramètres de croissance, il est nécessaire de fiabiliser la réponse des électrodes afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Ceci passe par la caractérisation systématique des évolutions observées ainsi que par le développement de traitements qui visent à stabiliser la réponse électrochimique. Pour les raisons qui précèdent, les études qui suivent ont été menées sur des lots d'électrodes dont les paramètres de croissance sont hérités d'études précédentes menées au sein du laboratoire, sans optimisation supplémentaire. Ces paramètres, et en particulier le dopage, feront l'objet d'une étude spécifique chapitre III, une fois acquise la reproductibilité des résultats. Néanmoins toutes les électrodes évoquées ici présentent pour caractéristique commune un taux de dopage ( $> 4.10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>) qui leur confère une conductivité métallique (chapitre III, section 1.1.1.4). Les évolutions décrites ont été observées sur la totalité des électrodes. Cependant pour des raisons de clarté et de synthèse chaque phénomène étudié sera illustré à l'aide d'un lot d'échantillons choisi pour sa pertinence. Il a été observé dans l'étude précédente que le couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  était particulièrement sensible à d'éventuelles évolutions du transfert de charge et restait néanmoins représentatif des phénomènes observables à l'aide d'autres couples échangeant des charges par sphère externe (dans notre étude, le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ ). Cette sensibilité accrue pourrait être due au potentiel électrochimique de ce couple et en particulier à l'alignement des états énergétiques du diamant avec ceux des espèces électrochimiquement actives. Très largement utilisé dans la littérature, ce couple sonde sera privilégié dans l'étude qui suit, puis il sera vérifié à la fin de ces travaux (section 6) que les conclusions de l'étude, et plus particulièrement celles qui concernent les effets du traitement proposé, peuvent s'étendre aux autres couples sondes.

### *3 Caractérisation des électrodes non traitées réalisées au sein du laboratoire*

La réponse électrochimique des électrodes de diamant semble ainsi affectée par des évolutions. Cette réponse va donc par conséquent tout d'abord être caractérisée dès l'issue de la synthèse, alors que les électrodes n'ont encore subi aucune modification liée à un vieillissement ou à un traitement.



### 3.1 Caractérisation des électrodes à l'issue de la synthèse

La nature chimique des groupes fonctionnels présents en surface influence la réponse électrochimique des électrodes de diamant. Elle est donc caractérisée dans un premier temps.

#### 3.1.1 Analyse XPS de la chimie de surface

La nature et la proportion des espèces chimiques présentes en surface immédiatement après la synthèse sont évaluées par XPS. Cette étude a été réalisée sur deux films de diamant de la famille de croissance A, Aa et Ab, dont les conditions de croissance identiques sont regroupées chapitre I, section 2.1.2.4.

Un spectre XPS typique de ceux qui ont été obtenus est présenté figure 32. La principale composante est attribuée indifféremment au diamant  $sp^3$  et aux liaisons CH. Une seconde composante, qui apparaît à une énergie de liaison plus élevée (+ 0,5 eV) est imputée aux liaisons  $CH_{x, x \geq 2}$  [Ley 99]. Aucune trace de carbone hybridé  $sp^2$  ou d'éléments oxydés liés au carbone n'est décelable dans les limites de la résolution de l'XPS (proportion minimale détectable inférieure à 1% pour l'oxygène et de carbone  $sp^2$ ).

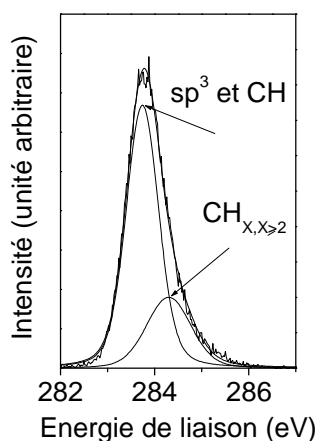


Fig. 32 - Spectre  $C_{1s}$  de l'échantillon Aa1 issu du film Aa obtenu par XPS

Les mesures ont été répétées sur plusieurs échantillons identiques issus de la découpe des films Aa (Aa1, Aa2) et Ab (Ab1, Ab2, Ab3) en échantillons de 1 cm<sup>2</sup> pour évaluer l'homogénéité de la chimie de surface. Les résultats de cette analyse sont reportés tableau 1.

	attribution	C-C sp <sup>3</sup> et CH		CH <sub>x,x≥2</sub>	
		% de l'aire totale	énergie (eV)	% de l'aire totale	énergie (eV)
Aa	Aa1	74	283.7	26	284.4
	Aa2	78	283.7	22	284.4
Ab	Ab1	79	284	21	284,5
	Ab2	84	284	16	284,5
	Ab3	89	284	11	284,5
	Moyenne	80,8		19,2	

Tab. 1. - Mesures XPS des films Aa et Ab répétées en plusieurs points.

La synthèse confère donc à la surface une terminaison parfaitement hydrogénée, exempte d'oxygène ou de carbone sp<sup>2</sup>. La composante située à 284 (C-C sp<sup>3</sup> et CH) représente entre 74 et 89 % de l'aire totale, tandis que la composante localisée à 284 eV (CH<sub>x,x≥2</sub>) en représente 11 à 26 %. Ces résultats corroborent ceux d'autres auteurs [Laikhtman 04, Pehrsson 95, 00b] qui ont également observé une parfaite hydrogénation de la surface du diamant à l'issue de la croissance.

### 3.1.2 Caractérisation électrochimique (mesures réalisées moins de 2 jours après la croissance)

Il a été vérifié sur de nombreux échantillons (une vingtaine) que la vitesse de transfert de charge, lorsqu'elle est mesurée dans les tous premiers jours qui suivent la croissance, est particulièrement élevée. Cette réactivité initiale importante va ici être mise en évidence par la caractérisation par spectroscopie d'impédance d'échantillons issus de 5 films (Ca, Da, Fa, Ha, Ia) dont les conditions de synthèse (en particulier, le dopage) varient. Ces conditions de croissance sont détaillées chapitre I, section 2.1.2.4. Plusieurs échantillons identiques ont été découpés à partir des films Ca (Ca1, Ca2, Ca3) et Ia (Ia1, Ia2) pour évaluer la reproductibilité des résultats. Les spectres d'impédance ont été modélisés par le circuit équivalent de Randles, sans substitution de la capacité de double couche par un élément à phase constante ( $\chi^2 \leq 5.10^{-4}$ ). L'ensemble des spectres a été collecté dans les deux jours qui suivent la

croissance. Les valeurs des capacités de double couche, résistances de transfert de charge et vitesses de transfert de charge sont reportées tableau 2.

Croissance	Ca			Da1	Fa1	Ha1	Ia		Moyenne
Echantillons	Ca1	Ca2	Ca3				Ia1	Ia2	
$C_d (\mu\text{F.cm}^{-2})$	9,8	7,8	6,5	8,6	5,7	6,3	7,7	8,2	7,6
$R_t (\Omega.\text{cm}^2)$	1,6	2,0	1,6	1,9	2,4	2,4	2,0	2,0	2,0
$k_0 (\text{cm/s})$	0,17	0,14	0,17	0,14	0,11	0,11	0,13	0,13	0,14

**Tab. 2 - Valeurs des capacités de double couche, résistances de transfert de charge et vitesses de transfert de charge relevées moins de 48h après la croissance pour les échantillons non traités Ca1, Ca2, Ca3, Da1, Fa1, Ha1, Ia1 et Ia2**

Les valeurs de vitesse de transfert de charge (0,14 cm/s en moyenne) rapportées ici sont particulièrement élevées quelles que soient les conditions de dopage. Elles sont comparables aux valeurs couramment données pour le platine avec le même couple sonde (0,1 à 0,4 cm/s) [Becker 03, Orazem 99] et figurent parmi les valeurs les plus élevées relevées pour les matériaux carbonés (0.135 cm/s reporté par Mahé *et al.* pour le diamant [Mahé 05], 0.24 cm/s mesuré sur du carbone vitreux par Mc Creery *et al.* [McCreery91]). Elles sont de plus nettement supérieures à la valeur mesurée sur l'électrode D-098-SA ( $6,74.10^{-4}$  cm/s). Cette électrode, n'ayant pas été évaluée immédiatement après la croissance, est susceptible d'avoir subi un vieillissement (section 3.3). Il est intéressant de remarquer que les valeurs des capacités de double couche (7,6  $\mu\text{F/cm}^2$  en moyenne), si elles restent très inférieures aux valeurs données pour le platine (approximativement 20  $\mu\text{F/cm}^2$  [Orazem 99]) sont relativement élevées pour du diamant (2.5  $\mu\text{F.cm}^{-2}$  donnés par Mahé et al., [Mahé 05], le circuit équivalent comprend alors un CPE). La dispersion, toutefois modérée, des résultats pourrait s'expliquer par des durées d'exposition à l'air qui varient de quelques dizaines de minutes à quelques dizaines d'heures ainsi que par des durées d'immersion qui varient de quelques secondes à quelques minutes.

Cette réactivité initialement remarquablement élevée ne perdure malheureusement pas. Les deux sous parties qui vont suivre montrent que cette réactivité évolue défavorablement, que l'électrode soit plongée dans un électrolyte ou exposée à l'air ambiant, tout comme c'était le cas pour l'électrode D-098-SA.

## 3.2 Evolution du transfert électrochimique lorsque l'électrode est plongée dans un électrolyte

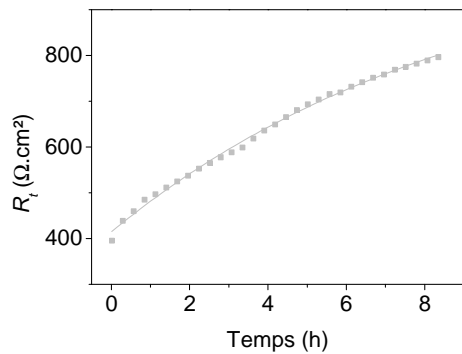
### 3.2.1 Caractérisation de l'évolution du transfert électrochimique par spectroscopie d'impédance

#### 3.2.1.1 Evolution de $R_t$

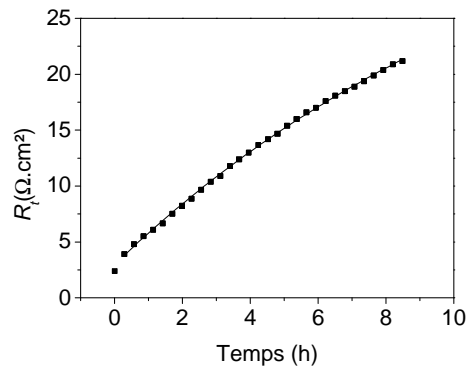
L'ensemble des électrodes caractérisées connaît une évolution analogue à celle qui a été mise à jour lors de l'étude de l'électrode D-098-SA. L'évolution typique du transfert électrochimique des électrodes va être illustrée au travers de l'étude de l'une d'entre elle, l'électrode Fa1. D'autres exemples d'évolution des électrodes à l'état initial seront également donnés dans le chapitre III, section 2.3.

A l'instar des travaux réalisés sur l'électrode de diamant D-098-SA, les caractéristiques du transfert électrochimique (en particulier résistance de transfert de charge et capacité de double couche) sont régulièrement estimées par spectroscopie d'impédance. Le modèle utilisé pour extraire les valeurs de  $R_t$  et de  $C_d$  est le modèle équivalent de Randles non modifié (sans CPE). L'électrolyte se compose du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  à la concentration de 1 mM et du sel de fond KCl (0,5 M). Les mesures d'impédance ont été réalisées moins de deux jours après la croissance pour éviter un éventuel vieillissement. La figure 34 montre l'évolution de  $R_t$  au cours du temps. Afin de faciliter la comparaison, la même figure précédemment obtenue avec l'électrode D-098-SA est reproduite en vis-à-vis.  $R_t$  croît ainsi considérablement avec le temps, passant d'une valeur de  $2,4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  ( $k_0 = 0,11 \text{ cm/s}$ ) à une valeur de  $21,3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  ( $k_0 = 0,0013 \text{ cm/s}$ ) soit une variation de près d'un ordre de grandeur. Cette croissance peut, tout comme s'était le cas pour l'électrode de diamant D-098-SA, être modélisée en première approximation par une fonction de la forme  $\beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$  ( $r^2 = 1$ ). La valeur limite et le temps caractéristique de cette évolution ( $\beta = 42 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $\tau_1 = 13,4 \text{ h}$ ) doivent être cependant considérés avec prudence car la durée totale de la mesure (8 h 40) étant inférieure au temps caractéristique d'évolution  $\tau_1$ , ces paramètres sont entachés d'une incertitude élevée (supérieure à 10 %). La vitesse de transfert de charge est ainsi bien plus élevée dans le cas de l'électrode Fa1 que dans le cas de l'électrode D-098-SA (valeurs limites de  $R_t$   $\beta_{Fa1}$  de 42 et  $\beta_{D-098-SA}$  de  $1048 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Outre la différence des matériaux, le vieillissement subi par l'électrode D-098-SA pourrait être à l'origine de sa moindre réactivité (section 3.3). La valeur limite de la vitesse de transfert de charge mesurée à l'aide de l'électrode Fa1

( $k_0 \text{ limite} = 0,0064 \text{ cm/s}$ ) est néanmoins très faible devant les valeurs usuellement rapportées pour le platine (de 0,1 à 0,4cm/s).



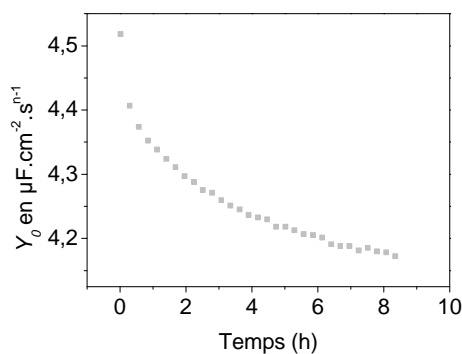
**Fig. 33 - Evolution de  $R_t$  au cours du temps Electrode D-098-SA**



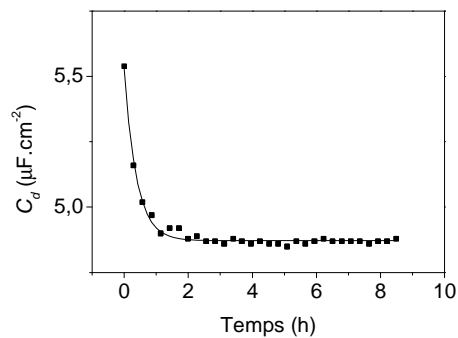
**Fig. 34 - Evolution de  $R_t$  au cours du temps Electrode Fa1**

### 3.2.1.2 Evolution de $C_d$

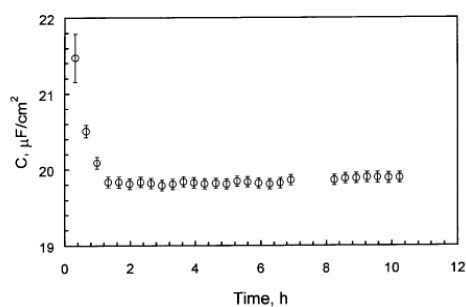
La figure 36 présente l'évolution de la capacité de double couche en fonction du temps. Cette évolution peut être rapprochée de celles de ce même paramètre pour l'électrode D-098-SA (étude préliminaire, figure 35 rapportée en vis-à-vis) et pour l'électrode du platine (observée par Orazem *et al.* [Orazem 99], figure 37).  $C_d$  subit ainsi une décroissance de 5,7 à 4,9  $\mu\text{F.cm}^{-2}$  qui peut être modélisée (ligne pleine, figure 36) par une équation de la forme  $\delta (1 + \zeta e^{-t/\tau^2})$  ( $\zeta^2 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ). De cette représentation peuvent être déduits une valeur limite  $\delta = 4,9 \mu\text{F.cm}^{-2}$  et un temps caractéristique ( $\tau_2 = 0,52 \text{ h}$ ) respectivement plus élevée et plus court que ceux que nous avons observés avec l'électrode D-098-SA. La ressemblance générale de la courbe avec celle qu'ont établie Orazem *et al.* avec une électrode tournante en platine est accrue.



**Fig. 35 - Evolution de  $C_d$  au cours du temps Electrode D-098-SA**



**Fig. 36 - Evolution de  $C_d$  au cours du temps Electrode Fa1**



**Fig. 37 - Evolution de  $C_d$  au cours du temps – Electrode de platine tournante [Orazem 99]**

La caractérisation de l'évolution du transfert de charge de l'électrode Fa1 confirme donc les tendances générales précédemment observées sur l'électrode D-098-SA, à savoir une croissance considérable de  $R_t$  qui peut être décrite, en première approximation par une équation de la forme  $\beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$ , une réactivité aux temps longs faible devant celle du platine et une décroissance de  $C_d$ , de la forme  $\alpha(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$ . La valeur limite de  $C_d$  est également très inférieure à celle du platine. En revanche les valeurs des paramètres de ces équations diffèrent par rapport à celles qui avaient été établies pour l'électrode D-098-SA, la valeur limite de la vitesse de transfert de charge de l'électrode Fa1 étant en particulier beaucoup plus élevée que celle de l'électrode D-098-SA. Ces différences sont attribuées à la fois à des caractéristiques du matériau différentes mais également à un vieillissement éventuel de l'électrode D-098-SA.

### 3.2.2 Evolution de la chimie de surface suite à une immersion dans de l'eau désionisée

L'incidence d'une immersion de quelques heures sur la chimie de surface est alors évaluée. Dans cet objectif, un film Ac dont les conditions de croissance sont identiques à celles de Aa et de Ab est plongé 3 heures dans de l'eau pure désionisée. L'échantillon est alors analysé par XPS. Le spectre  $C_{1s}$  ainsi obtenu est représenté figure 38. Les aires des composantes extraites de la déconvolution de ce pic sont données tableau 3. L'aire de la composante  $\text{CH}_{X,X \geq 2}$  est nettement plus importante (38 % de l'aire du pic  $C_{1s}$ ) que celle qui caractérisait l'échantillon à la sortie du réacteur (19 % en moyenne). De surcroit une nouvelle composante apparaît à 285 eV, attribuée aux liaisons C-OH (4 %) [Beamson 92].

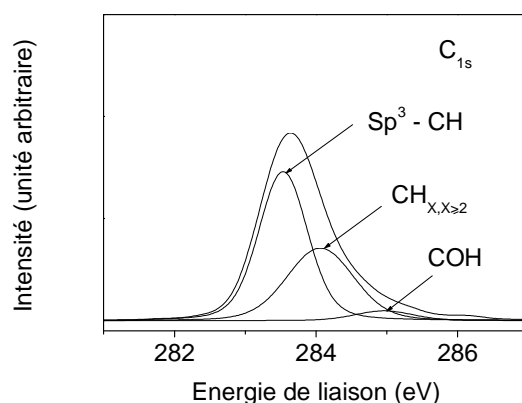


Fig. 38 - Spectre  $C_{1s}$  de l'échantillon Ac1 obtenu par XPS après 3 heures d'immersion

composante	283.5 eV	284.1 eV	285 eV
attribution	C-C sp3 et CH	$CH_x$	C-OH
% aire totale	58	38	4

Tab. 3 - Mesures XPS réalisées sur l'échantillon Ac1 après immersion

L'immersion prolongée de la surface entraîne donc une nette augmentation des  $CH_{x,x \geq 2}$  ainsi qu'une légère oxydation (C-OH = 4 %) de la surface.

### 3.3 Evolution du transfert électrochimique lorsque l'électrode est exposée à l'air

#### 3.3.1 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance

Pour évaluer l'effet d'une exposition à l'air ambiant, les films Ca, Da et Ia ont été découpés en échantillons identiques de  $1\text{cm}^2$ . La réponse électrochimique de chacun de ces échantillons, conservés à l'air ambiant a été ensuite évaluée par spectroscopie d'impédance pour des temps d'exposition croissants. Chaque mesure correspond donc à un nouvel échantillon dont les caractéristiques sont identiques à celle de la famille dont il est issu. Les résultats sont consignés tableau 4. Les trois familles d'électrodes voient leurs propriétés électrochimiques évoluer de façon analogue. Cette évolution se caractérise par une nette augmentation de la résistance de transfert de charge. En moyenne  $R_t$  progresse ainsi de  $0,07 \Omega \cdot \text{cm}^2$  par heure, avec toutefois une dispersion des résultats très élevée. En raison de cette dispersion importante, il n'a pas pu être établi de loi d'évolution. La disparité des mesures pourrait s'expliquer par l'absence de contrôle de l'atmosphère dans laquelle sont conservés les échantillons (en particulier composition, hygrométrie et température). Il est peut être

intéressant de remarquer également que toutes les mesures d'impédance étant réalisées en milieu aqueux, une évolution du comportement des électrodes liée à quelques minutes d'immersion est inévitable. Or, l'étude précédente a démontré que cette évolution était particulièrement prononcée pour les temps très courts. Il en découle donc une nouvelle source de dispersion. Parallèlement à la croissance de  $R_t$ , la capacité de double couche chute. Il semblerait que cette chute ne suive pas une loi linéaire et soit plus accentuée dans les premières 48 h (décroissance d'approximativement  $0,1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{h}$  en moyenne les deux premiers jours) que dans les suivantes. A nouveau, la dispersion des résultats n'autorise pas à proposer de loi d'évolution. L'évolution des propriétés de transfert électrochimique par suite d'une exposition à l'air pourrait rappeler celle qui avait été observée en immersion (croissance rapide de  $R_t$  et décroissance concomitante de  $C_d$ ). Cependant, les cinétiques d'évolution, en particulier de celle qui affecte  $R_t$ , semblent beaucoup moins rapides dans le cas d'une exposition à l'air (environ  $0,08 \Omega\cdot\text{cm}^2/\text{h}$  en moyenne) que dans le cas d'une immersion (vitesses de décroissance pour des durées d'immersion supérieures à 4h : 3,1 (Ca6), 0,91 (Da1) et  $3,1 \Omega\cdot\text{cm}^2/\text{h}$  (Ia6), évolution non linéaire, chapitre III, section 2.3.1.2).

Film Ca (échantillons Ca1 à Ca10)										
Durée (h)	0,4	2,0	21,9	23,8	26,5	27,6	150,5	150,7	261,5	261,8
$C_d \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	9,8	7,8	6,5	4,8	8,9	5,5	3,9	3,9	3,1	3,4
$R_t \Omega\cdot\text{cm}^2$	1,6	2,0	1,6	3,5	1,5	3,2	4,7	26,5	18,1	16,3
$k_0 \text{ cm/s}$	0,17	0,14	0,17	0,08	0,18	0,08	0,06	0,01	0,01	0,02

Film Da (échantillons Da1 à Da8)									
Durée (h)	0,3	7,2	23,1	24,4	28,1	31,4	99,7	102,4	
$C_d \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	8,6	6,0	4,7	5,9	6,0	5,5	3,6	4,4	
$R_t \Omega\cdot\text{cm}^2$	1,9	3,8	5,2	3,3	2,3	3,8	14,1	6,0	
$k_0 \text{ cm/s}$	0,14	0,07	0,05	0,08	0,11	0,07	0,02	0,04	

Film Ia (échantillons Ia1 à Ia6)						
Durée (h)	0,3	2,3	22,8	27,7	29,3	30,6
$C_d \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	7,7	8,2	3,7	5,5	3,7	4,4
$R_t \Omega\cdot\text{cm}^2$	2,0	2,0	3,3	2,3	5,5	3,9
$k_0 \text{ cm/s}$	0,13	0,13	0,08	0,12	0,05	0,07

Tab. 4 - Propriétés du transfert électrochimique ( $C_d$ ,  $R_t$  et  $k_0$ ) pour les échantillons issus des films bruts Ca, Da et Ia en fonction du temps d'exposition à l'air.

### 3.3.2 Analyse XPS de la surface après 7 jours d'exposition à l'air

Les effets sur une terminaison de surface parfaitement hydrogénée de 7 jours d'exposition à l'air sont évalués par XPS. L'échantillon Aa1 est ainsi caractérisé immédiatement après la synthèse puis 7 jours plus tard. Les effets d'une exposition à l'air, s'apparentent à ceux d'une



immersion. Plus particulièrement, ils se traduisent par une augmentation significative de la composante  $CH_{x,x \geq 2}$  (progression de 26 à 34 % de l'aire totale en 7 jours) et l'apparition de groupements oxydés C-OH en faible proportion (2 %) (tableaux 5 et 6 et figure 39). Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux d'autres auteurs qui ont également observé une oxydation partielle des électrodes de diamant suite à une exposition à l'air [Pehrsson 95, Salazar-Banda 06].

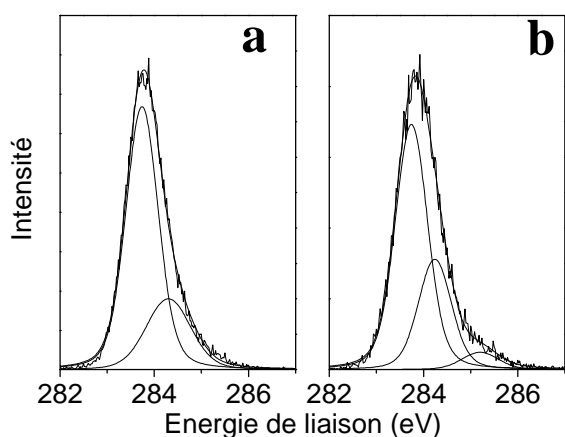


Fig. 39 - Spectres  $C_{1s}$  XPS de l'échantillon Aa1 avant (a) et après exposition à l'air (b)

Energie (eV)	283.7	284.2
Attribution	C-C $sp^3$ and CH	$CH_x$
% aire totale	74	26

Tab. 5 - Mesures XPS de l'échantillon Aa1 immédiatement après la synthèse

Energie (eV)	283.8	284.3	285.2
Attribution	C-C $sp^3$ and CH	$CH_x$	C-OH
% aire totale	64	34	2

Tab. 6 - Mesure XPS de l'échantillon Aa1 après 1 semaine d'exposition à l'air

### 3.4 Discussion à propos des évolutions observées sur les électrodes issues de la croissance

La dispersion élevée des résultats issus de la caractérisation électrochimique d'électrodes en diamant, également évoquée dans la bibliographie [Mahé 05], peut, au premier abord, déconcerter. Elle rend en effet difficile toute interprétation rigoureuse, les résultats semblant non reproductibles. Cette dispersion est de surcroît d'autant plus évidente que la méthode de caractérisation est sensible. Elle est donc particulièrement visible lorsque les propriétés électrochimiques sont évaluées au travers de la spectroscopie d'impédance. Si une partie de la disparité observée est imputable à des propriétés du matériau qui varient en fonction des conditions de croissance (dopage, phases non diamant, orientation et qualité cristalline) l'étude d'échantillons identiques issue d'un même film démontre que la maîtrise des paramètres de synthèse seule ne peut affranchir de la dispersion observée. Ces travaux ont permis d'éclairer les origines de ces disparités en identifiant deux facteurs responsables d'une

évolution considérable du transfert électrochimique : l'immersion prolongée en milieu aqueux et l'exposition à l'air. Les évolutions imputées à ces deux causes distinctes présentent des caractéristiques communes (croissance de  $R_t$  et décroissance de  $C_d$ ) et sont associées à des modifications de surface analogues (augmentation des  $\text{CH}_x, x \geq 2$  et apparition de groupements oxydés C-OH). Des lois d'évolution empiriques ont été proposées dans le cas d'une immersion. En revanche, dans le cas de l'exposition à l'air, un contrôle scrupuleux des conditions atmosphériques (composition des gaz, hygrométrie, température et pression) et/ou un nombre statistiquement suffisant d'expériences est indispensable à la proposition de telles lois.

Ces travaux pourraient suggérer un lien entre les variations de la terminaison de surface observés et le changement de comportement électrochimique, en particulier dans le cas d'une exposition à l'air. Les groupements oxydés peuvent en effet induire deux conséquences néfastes au transfert électrochimique, la première étant un déplacement positif du potentiel de bandes plates énergétiquement défavorable au transfert [Girard 07, Girard08, Rao 99, Tryk 01], le second étant l'apparition d'une répulsion électrostatique entre les groupes oxydés négativement chargés et les anions du couple sonde [Notsu 05]. Une conclusion similaire a ainsi été émise par Salazar-Banda *et al.* [Salazar-Banda 06] qui ayant observé une dégradation progressive de la réactivité de leurs électrodes traitées cathodiquement et conservées à l'air au fur et à mesure du temps écoulé depuis la synthèse l'ont imputé à une oxydation partielle des électrodes, observée par XPS. Néanmoins pour valider ou infirmer cette hypothèse ces travaux doivent être prolongés. En effet, la corroboration quantitative des résultats électrochimiques et des évolutions de la chimie de surface suppose de pouvoir réaliser dans le cas du vieillissement à l'air (contrôle de l'atmosphère de stockage requis) un nombre d'expériences (XPS + EIS) suffisamment important pour s'affranchir de la dispersion des résultats. Il resterait alors à élucider le rôle exact des groupements oxydés, ce qui pourrait être accompli par exemple en évaluant les évolutions des distributions de densités locales par des méthodes de microscopie à balayage en milieu aqueux (par exemple par microscopie à effet tunnel, en s'inspirant de travaux tels que ceux de Nebel *et al.* [Nebel 08]) et en les interprétant à l'aide de calculs *ab initio* (semblables à ceux réalisés dans les travaux de Jiadao *et al.* [Jiadao 09]). Ces mesures, dont la mise en œuvre est très complexe et dont l'interprétation peut s'avérer difficile en raison de l'incertitude attachée à l'alignement des niveaux énergétiques, dépassent néanmoins largement le cadre de ce travail.

Dans un tel contexte, les efforts ont été portés sur le développement de traitements de surface capables de restaurer et/ou de stabiliser la réponse des électrodes sans toutefois sacrifier leur

réactivité. Cette exigence élimine *a priori* les traitements d'oxydation violents (oxydation chimique, par plasma ou thermique) à la faveur de traitements plus contrôlés. Ici ont été privilégiés les traitements faciles à mettre en œuvre, qui pourraient de cette façon être répétés autant de fois que nécessaire pour retrouver les propriétés électrochimiques initiales de l'électrode. Ces considérations orientent tout naturellement vers les traitements électrochimiques, qui permettent un contrôle précis des modifications physicochimiques de l'électrode. Un traitement électrochimique développé empiriquement va donc être proposé et ses effets sur l'évolution des propriétés électrochimiques évalués.

#### *4 Caractérisation des électrodes traitées électrochimiquement*

##### 4.1 Protocole expérimental

Le traitement électrochimique consiste à effectuer quelques cycles redox dans un électrolyte non électroactif, le perchlorate de lithium, en macro concentration (0,5 M) entre les fronts du solvant en veillant à ne pas dépasser des densités de courants absolues trop élevées (typiquement, supérieures à  $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$  - des densités de courant trop élevées présentent des risques de dégradation de l'électrode, par exemple par oxydation de la surface). Ces cycles sont typiquement effectués à une vitesse de 100 mV/s entre -1,7 et 1,7 V/Ag-AgCl. Le dernier balayage de potentiel est effectué dans le domaine anodique avant de se terminer au potentiel d'équilibre (OCP). Ce traitement a tout d'abord été développé en mode potentiodynamique puis a été adapté en mode galvanodynamique.

##### 4.2 Restauration de la réactivité des électrodes dégradées

###### **4.2.1 Conditions expérimentales**

Le comportement électrochimique d'une électrode de diamant dépend étroitement de son histoire, c'est à dire de l'ensemble des événements électrochimiques et chimiques auxquels elle a été confrontée [Levy-Clement05, Mahé 05, Marken 02, Suffredini 04]. Des exemples en ont été donnés au travers de l'étude de l'évolution des électrodes suite à une exposition à l'air ou à une immersion prolongée. Cette dépendance peut trouver son origine dans la modification des propriétés physicochimiques de surface induite par ces événements. C'est pourquoi il pourrait se révéler avantageux de développer un traitement de surface qui permette de restaurer et de stabiliser une réactivité altérée. Cette capacité de régénération partielle sera illustrée au travers de l'étude d'une électrode particulièrement dégradée. Cette étude porte sur l'échantillon Aa3, issu du film Aa.

Les conditions du traitement sont regroupées tableau 7.

Mode	Plage de potentiel/Ag-AgCl	Densités de courant absolues maximales	Electrolyte	Vitesse de balayage	Nombre de cycles
Potenstiodynamique	[-1,7 ; 1,7 V]	400 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	LiClO <sub>4</sub> 0,5 M	100 mV/s	10

**Tab. 7 - Paramètres du traitement électrochimique appliqué à l'échantillon Aa3**

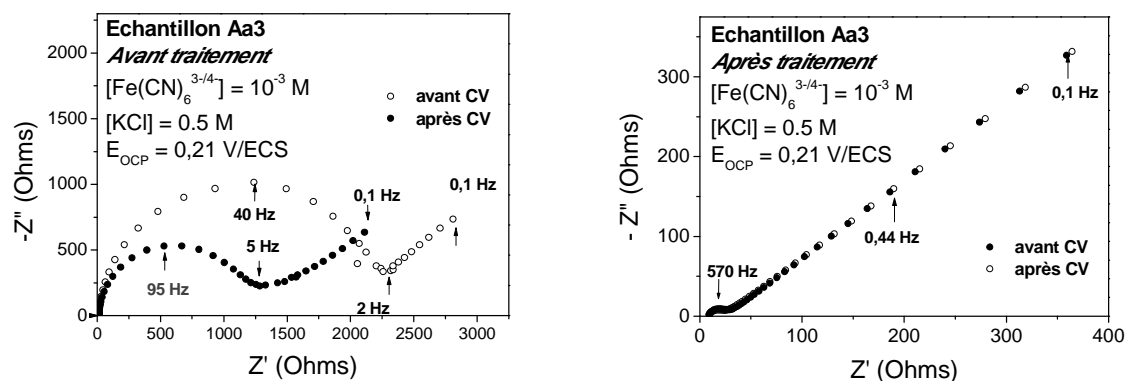
L'échantillon Aa3 a, préalablement au traitement, subi une dégradation considérable ( $k_0 \sim 2.10^{-4}$  cm/s), conséquence d'une exposition prolongée à l'air (à titre de comparaison, l'échantillon Aa1, issu de la même famille et donc en tout point similaire présentait une réactivité initiale, mesurée à l'issue de la synthèse, de 0.06 cm/s). Les propriétés électrochimiques de l'électrode Aa3 seront caractérisées avant puis après traitement à l'aide de mesures d'impédance et de voltampérométrie cyclique.

La dispersion des mesures d'impédance est évaluée par la répétition systématique de trois mesures, chacune de celles-ci étant précédée d'un rinçage de l'électrode à l'eau désionisée. Cette séquence de mesures est réalisée avant et après une étude de voltampérométrie cyclique (variation de la vitesse de balayage de 25 à 150 mV/s) pour caractériser l'état de l'électrode avant le traitement de surface. L'ensemble de l'analyse par spectroscopie d'impédance et par voltampérométrie cyclique est appliquée à nouveau après le traitement et les résultats obtenus avant et après traitement sont comparés.

#### 4.2.2 Analyse par spectroscopie d'impédance

La figure 40 montre la représentation de Nyquist des spectres d'impédance obtenus avant et après le traitement électrochimique. Avant le traitement, l'électrode présente une faible réactivité initiale ( $k_0 \sim 2.10^{-4}$  cm/s), une évolution de la réponse électrochimique importante en fonction de son histoire électrochimique ( $k_0$  variant de  $2.10^{-4}$  cm/s à  $4.10^{-4}$  cm/s avant et à l'issue de la voltampérométrie cyclique), une dispersion élevée des spectres EIS successifs (déviations standard  $\sim 31$  % probablement imputable à une évolution très rapide du comportement des électrodes dès leur immersion) ainsi qu'une dispersion en fréquence (déviations par rapport au modèle de Randles classique qui se traduit sur les spectres d'impédance par un aplatissement de la boucle d'impédance du côté des hautes fréquences et une pente inférieure à  $45^\circ$  aux basses fréquences et qui conduit à  $\chi^2$  supérieur à  $6.10^{-3}$  en l'absence de CPE). La capacité de double couche est remplacée par un élément à phase constante dans le circuit équivalent de Randles pour la modélisation numérique des spectres EIS. Après le traitement, l'électrode présente une réactivité très supérieure ( $k_0 \sim 2.10^{-2}$  cm/s

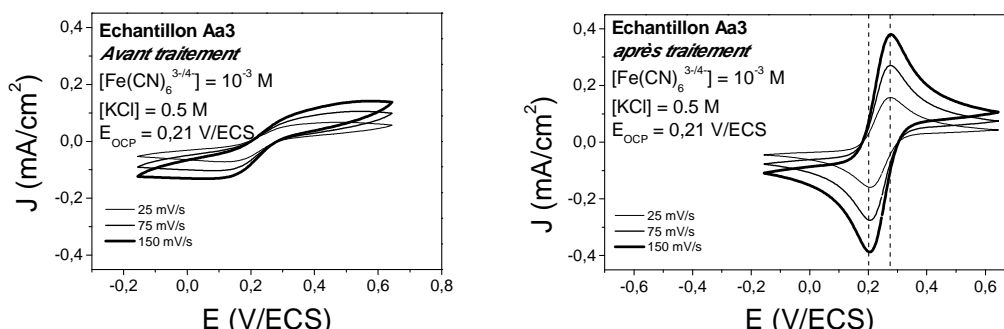
soit un gain de 2 ordres de grandeur) ainsi qu'une dispersion réduite de l'ensemble des spectres mesurés avant et après CV (déviatoin standard  $\sim 6\%$  sur l'ensemble des 6 mesures EIS). La déviation par rapport au circuit équivalent de Randles s'en trouve également réduite ( $\chi^2 < 8 \cdot 10^{-4}$  en l'absence de CPE). Le circuit équivalent utilisé pour la simulation numérique du comportement de l'électrode une fois traitée est le circuit de Randles non modifié.



**Fig. 40 - Représentation de Nyquist des spectres d'impédance de l'échantillon Aa3 obtenus avant et après le traitement électrochimique. Surface géométrique de l'électrode 0,62 cm<sup>2</sup>. Il est intéressant de remarquer le changement d'échelle opéré entre ces deux spectres.**

#### 4.2.3 Analyse voltampérométrique

L'analyse voltampérométrique confirme l'évolution du comportement de l'électrode d'un transfert électrochimique lent (déplacement des pics anodique et cathodique avec la vitesse de balayage, large séparation de potentiel pic à pic, faibles densités de courant) à un comportement plus réversible (pas de déplacement des pics avec la vitesse de balayage, séparation de potentiel pic à pic réduite, densités de courant plus élevées qui varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage). Les voltampérogrammes obtenus avant et après traitement sont représentés figure 41. Il est intéressant de noter l'allure presque sigmoïdale des courbes CV avant traitement qui atteste d'un transfert électrochimique à l'interface lent par rapport à l'apport de matière par diffusion. Cette allure pourrait rappeler celle des courbes obtenues à l'aide de microélectrodes, ce qui semblerait incohérent avec la géométrie plane des électrodes. Cependant, en accord avec les observations de nombreux auteurs [Fujishima 05b, Holt 04, Juttner 07], les électrodes de diamant pourraient présenter des sites actifs dispersés au sein d'une surface majoritairement isolante. Holt *et al.* ont de plus tenté de corréliser ces sites actifs avec des grains dont la concentration en bore était plus élevée [Holt 04]. L'hétérogénéité de l'incorporation du bore est vraisemblablement liée à l'orientation des grains comme le firent remarquer Szuneritz *et al.* [Szunerits 06].



**Fig. 41 - Voltampérogrammes obtenus avant et après traitement électrochimique à l'aide de l'échantillon Aa3**

Le traitement électrochimique permet donc de rétablir une grande partie de la réactivité des électrodes, il semble de plus avoir un impact sur la stabilité de la réponse électrochimique.

4.3 Evolution du transfert électrochimique lorsque les électrodes traitées sont immergées dans un électrolyte.

#### 4.3.1 Etat initial

Il est tout d'abord naturel de s'interroger sur l'influence du traitement des électrodes de diamant sur leur état initial. Les valeurs des paramètres du transfert électrochimique relevées précédemment lors de l'étude des échantillons issus des films Ca, Da, Fa, Ha et Ia (valeurs rappelées tableau 8) sont comparées dans cet objectif aux valeurs de ces mêmes paramètres, mesurées sur des échantillons rigoureusement identiques issus de ces mêmes films ayant au préalable subi un traitement électrochimique (traitement décrit chapitre III, section 2.2.5 - valeurs présentées tableau 9).

Croissance	Ca			Da1	Fa1	Ha1	Ia		Moyenne
Echantillons	Ca1	Ca2	Ca3				Ia1	Ia2	
$C_d (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	9,8	7,8	6,5	8,6	5,7	6,3	7,7	8,2	7,6
$R_t (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1,6	2,0	1,6	1,9	2,4	2,4	2,0	2,0	2,0
$k_0 (\text{cm/s})$	0,17	0,14	0,17	0,14	0,11	0,11	0,13	0,13	0,14

**Tab. 8 - Paramètres du transfert électrochimique relevés à l'état initial sur des électrodes non traitées issues des films Ca, Da, Fa, Ha et Ia.**

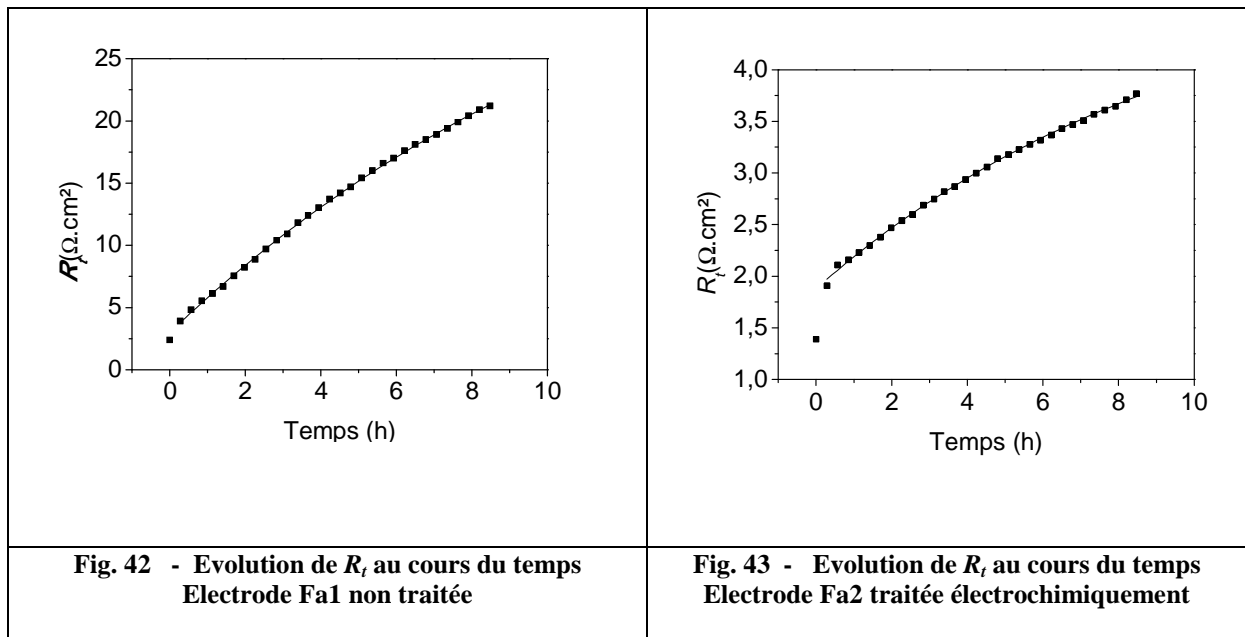
Echantillons	Ca11	Da9	Ia7	Moyenne
$C_d (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	7,8	7,4	6,9	7,4
$R_t (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1,9	1,2	1,7	1,6
$k_0 (\text{cm/s})$	0,14	0,22	0,16	0,17

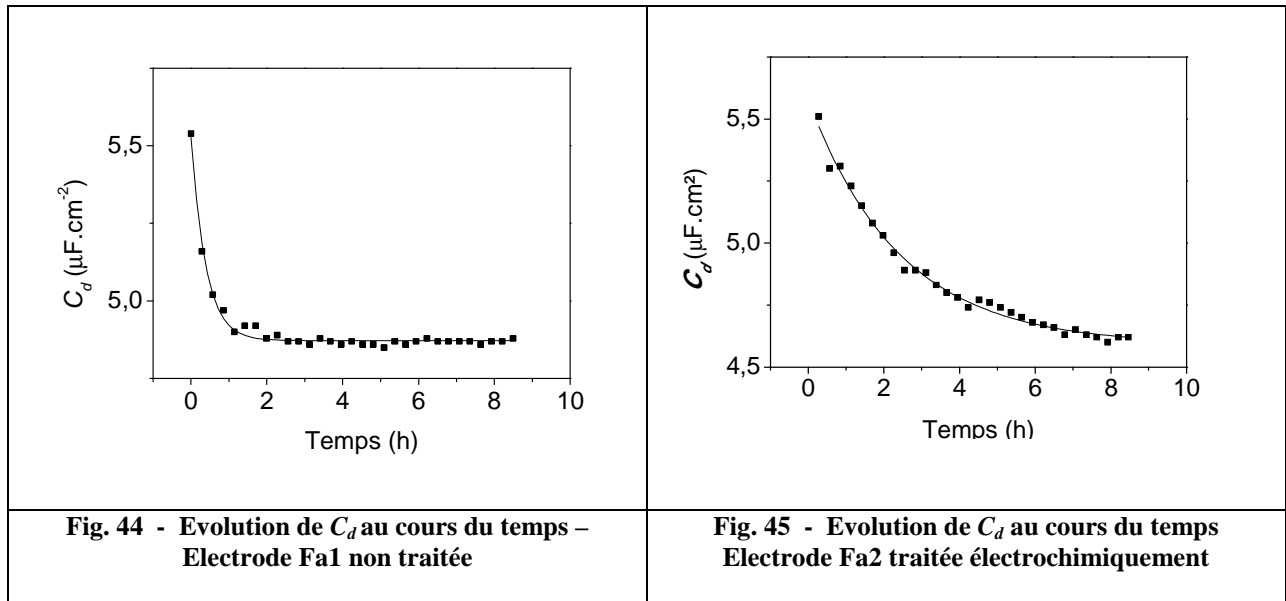
**Tab. 9 - Paramètres du transfert électrochimique relevés à l'état initial sur des électrodes traitées issues des films Ca, Da et Ia.**

De l'examen de ces deux tableaux on peut déduire que le traitement semble n'avoir que peu d'influence sur le transfert électrochimique à l'état initial.

#### 4.3.2 Evolution du transfert électrochimique liée à l'immersion

Pour évaluer l'influence du traitement sur l'évolution du transfert électrochimique deux échantillons identiques Fa1 et Fa2 ont été découpés dans le film de diamant Fa. La caractérisation du premier échantillon, non traité, a été détaillée section 3.2.1. Les courbes représentant les évolutions de  $R_t$  et de  $C_d$  relevées au cours du temps d'immersion pour cet échantillon sont rappelées figures 42 et 44 afin de faciliter leur comparaison avec les courbes obtenues pour l'échantillon traité. Le second échantillon, traité électrochimiquement (traitement décrit chapitre III, section 2.2.5) est également évalué selon un protocole scrupuleusement semblable. Les courbes ainsi obtenues sont données figures 43 et 45 (on pourra remarquer le changement d'échelle de la figure 42 à la figure 43).





Les courbes d'évolutions ont à nouveau été décrites à l'aide des fonctions  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$  et  $C_d(t) = \delta(1 - \zeta e^{-t/\tau_2})$ . Les paramètres issus de cette représentation ont été reportés tableau 10. La cohérence de cette modélisation est à nouveau vérifiée (voir les  $r^2$  et  $\chi^2$  associés à cette représentation, tableau 10). Le traitement stabilise ainsi considérablement la résistance de transfert de charge. Les vitesses instantanées de dégradation sont très réduites, les valeurs de  $R_t$  sont stabilisées un peu plus tôt ( $\tau_1$  électrode traitée = 10,1 h contre  $\tau_1$  électrode non traitée = 13,4 h) et atteignent une valeur limite remarquablement abaissée par rapport à l'électrode non traitée ( $\beta_{\text{électrode traitée}} = 5,1 \Omega.\text{cm}^2$  contre  $\beta_{\text{électrode non traitée}} = 42 \Omega.\text{cm}^2$ , soit une division par 8 de la valeur limite de  $R_t$ ). L'effet du traitement sur l'évolution de la capacité de double couche est plus modéré. Il ne semble ainsi pas modifier significativement la valeur limite de  $C_d$ . Il peut cependant être remarqué que le temps caractéristique d'évolution de  $C_d$  est allongé de 0,52 à 2,4 h.

	$R_t$			$C_d$		
	$\beta (\Omega.\text{cm}^2)$	$\tau_1 (\text{h})$	$r^2$	$\delta (\mu\text{F}.\text{cm}^2)$	$\tau_2 (\text{h})$	$\chi^2$
Electrode non traitée	42	13,4	1	4,9	0,52	$1,4.10^{-4}$
Electrode traitée	5,1	10,1	1	4,6	2,4	$6,0.10^{-4}$

Tab. 10 - Paramètres de l'évolution de  $R_t$  et de  $C_d$  pour les électrodes non traitée et traitée issues du film Fa.

### 4.3.3 Modifications de la chimie de surface

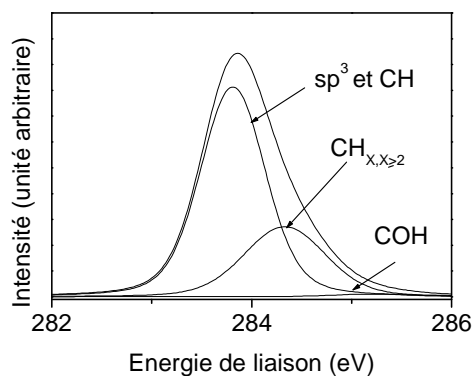
Afin de caractériser l'évolution de la chimie de surface, le traitement électrochimique est appliqué aux échantillons Ab1 et Ab2 pour lesquels avait été préalablement établie la chimie initiale (section 3.1.1). Les paramètres de ce traitement sont donnés dans le tableau 11.



Mode	Plage de potentiel/Ag-AgCl	Densités de courant absolues maximales	Electrolyte	Vitesse de balayage	Nombre de cycles
Potenstiodynamique	[-1,7 ; 1,7 V]	400 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	LiClO <sub>4</sub> 0,5 M	100 mV/s	10

**Tab. 11 - Paramètres du traitement électrochimique appliqué aux échantillons Ab1 et Ab2**

Les résultats de cette analyse sont résumés figure 46 et tableau 12.



**Fig. 46 - Spectre C1S de l'échantillon traité Ab1**

		C-C sp <sup>3</sup> et CH		CH <sub>x, x ≥ 2</sub>		COH	
		% de l'aire totale	énergie (eV)	% de l'aire totale	énergie (eV)	% de l'aire totale	énergie (eV)
Non Traité	Ab1	79	284	21	284,5		
	Ab2	84	284	16	284,5		
Traité	Ab1	70	283,9	29	284,4	1	285,3
	Ab2	72	283,8	27	284,3	1	285,2

**Tab. 12 - Aires relatives des composantes mesurées par XPS avant et après traitement électrochimique**

Le traitement engendre donc une augmentation marquée de la composante CH<sub>x, x ≥ 2</sub> de 18,5 % de l'aire totale en moyenne à 28 % (moyenne des deux échantillons mesurés). On remarque l'apparition discrète des liaisons COH qui ne représentent cependant que 1% de l'aire totale.

Ces résultats peuvent sembler au premier abord un peu déconcertants car ils s'apparentent à ceux obtenus à la suite d'une exposition à l'air et d'une immersion et dont les effets étaient pourtant opposés en électrochimie. L'analyse XPS seule ne permet donc pas de conclure, il serait sans doute intéressant de la prolonger par une caractérisation qui nous permette de distinguer des liaisons C-C des liaisons CH et les différentes formes (X = 2 ou 3) de groupements CH<sub>x, x ≥ 2</sub>, par exemple une analyse Raman en configuration surfacique (très faible profondeur sondée) ou une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à condition de pouvoir l'exalter à la surface de l'échantillon. Pour aller plus loin il faudrait corrélérer ces analyses avec la détermination de la distribution de la densité des états de surface et modéliser les courbes obtenues par des calculs *ab initio*.

Néanmoins, l'étude réalisée par Girard [Girard08] pourrait tout de même aider à interpréter ces résultats. Ce dernier témoigne en effet d'une amélioration sensible et reproductible de la vitesse de transfert de charge à la suite de l'alternance d'un traitement anodique et d'un traitement cathodique. Ce phénomène était alors caractérisé par une augmentation importante des CH<sub>x, x ≥ 2</sub> au détriment des liaisons C-C de la matrice du diamant, un déplacement négatif du potentiel de bandes plates et un abaissement de la pente dans la représentation de Mott

Schottky (les électrodes, moins dopées que celles de cette étude, présentent un comportement linéaire dans la représentation de  $C^2V$ ). Le traitement électrochimique pourrait ainsi être à l'origine d'une variation favorable de l'affinité électronique des électrodes (section 1.2.3) et / ou d'une augmentation du nombre des porteurs de charge liée à l'apparition d'états de surface (section 1.2.2). Girard souligne dans ses travaux l'importance de l'alternance de traitements anodiques et cathodiques. Cette alternance, qui est également une des caractéristiques du traitement développé dans ces travaux, est retrouvée dans d'autres études où des traitements ont conduit à une amélioration sensible du transfert de charge [Mahé 05, Suffredini 04].

Une dernière hypothèse pourrait être invoquée, celle d'un rôle particulier de l'hydrogène à faible profondeur. En effet, en raison des conditions de synthèse évoquées chapitre I, section 2.1.2.4, une concentration importante d'hydrogène est incorporée dans les couches. Sous l'effet d'un champ électrique tel que celui qui est occasionné par le traitement, l'hydrogène dissocié est soumis à une migration électrique. La sollicitation électrique est également susceptible d'abaisser la barrière énergétique liée à la dissociation de certains complexes, comme les paires B-H, les électrons excitant vibrationnellement ces paires et d'augmenter ainsi le taux de dissociation [Goss 08]. Sous l'effet du traitement, le déplacement de l'hydrogène pourrait ainsi entraîner l'élimination d'une partie des complexes passivant, telles que les paires B-H (chapitre III, section 1.1.2.1) comme le suggèrent Polcaro *et al.* [Polcaro 06], ou au contraire de former de nouveaux défauts conducteurs, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charges. Le piégeage d'un atome d'hydrogène par un agrégat de bore de type paire B-B, par exemple, fait passer cet agrégat de non conducteur à conducteur avec un niveau électronique proche de l'atome de bore substitutionnel (chapitre III, section 1.1.2.2). Les complexes B-H-B sont de façon intéressante plus stables que les paires B-H [Goss 08]. Ces travaux doivent être poursuivis afin de déterminer quel phénomène est ici à l'œuvre.

#### **4.3.4 Influence de l'électrolyte**

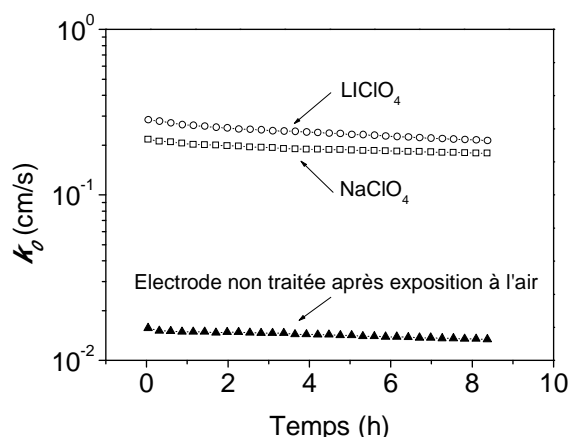
La littérature fait état de tentatives de dopage au lithium ainsi que d'insertion de cet élément par voie électrochimique [Almeida 05, Lee 05, Lombardi 07]. Bien que les tensions appliquées dans le cadre du traitement ici proposé soient très faibles par rapport à celles qui ont été employées dans cet objectif, il va être vérifié à présent que l'élévation remarquable de la vitesse de transfert de charge relevée à la suite du traitement n'est pas attribuable à un dopage analogue au lithium. Dans ce but, deux traitements similaires (T1 et T2) sont appliqués à 2 échantillons Ba1 et Ba2 issus d'un même film vieilli Ba (conditions expérimentales données chapitre I section 2.1.2.4) en remplaçant pour le deuxième traitement

(T2) le perchlorate de lithium par un autre sel non électro-actif, le perchlorate de sodium. Le rayon de covalence du sodium, beaucoup plus élevé que celui du lithium, interdit en effet toute forme d'implantation dans la matrice de diamant. Une restauration de la réactivité de l'électrode ainsi traitée ne saurait alors être imputable à un dopage par implantation. Les conditions expérimentales des traitements T1 et T2 sont données dans le tableau 13.

	Mode	Plage de potentiel/Ag-AgCl	Densités de courant absolues maximales	Electrolyte	Vitesse de balayage	Nombre de cycles
T1	Potenstiodynamique	[-1,7 ; 1,53 V]	150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\text{LiClO}_4$ 0,5 M	100 mV/s	20
T2	Potenstiodynamique	[-1,7 ; 1,53 V]	150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\text{NaClO}_4$ 0,5 M	100 mV/s	20

**Tab. 13 - Conditions expérimentales des traitements électrochimiques T1 et T2**

La figure 47 expose les évolutions de la vitesse de transfert de charge  $k_0$  mesurées pour un échantillon témoin, l'électrode Ba3 après une exposition prolongée à l'air, pour un échantillon rigoureusement identique Ba1 auquel a été appliqué le traitement T1 et un dernier échantillon Ba2, en tout point similaire, auquel a été appliqué le traitement T2. Il est clair d'après cette figure que le traitement T2 restaure considérablement la réactivité de l'électrode à laquelle il a été appliqué. Il s'en déduit que ce traitement a des effets similaires à celui du traitement T1 et que par conséquent l'amélioration remarquable de l'évolution de  $R_t$  (ou de  $k_0$ ) à la suite du traitement n'est pas attribuable à un dopage superficiel par le lithium.



**Fig. 47** - Evolutions de la vitesse de transfert de charge  $k_0$  pour un échantillon témoin, l'électrode non traitée après une exposition à l'air ▲, pour un échantillon rigoureusement identique auquel a été appliqué le traitement T1 ○ et un dernier échantillon, en tout point similaire, auquel a été appliqué le traitement T2 ◻.

### 5 Traitement électrochimique et chimique de stabilisation

Une évolution des paramètres du transfert électrochimique, bien que considérablement restreinte par rapport à celle qui est observée sur les électrodes non traitées, continue d'affecter les électrodes traitées électrochimiquement. Celle-ci pourrait néanmoins se révéler rédhibitoire dans le cadre d'applications spécifiques exigeant une parfaite stabilité des électrodes. Afin d'y remédier un post-traitement d'oxydation à chaud, opéré à la suite du traitement électrochimique, est mis au point. Ce post-traitement consiste à immerger les électrodes traitées dans un mélange d'acide sulfurique (10 ml d'acide pur à 97 %) et de nitrate de potassium (2 g) porté à ébullition pendant une demi-heure. Les effets de ce post-traitement sont illustrés au travers de l'étude du comportement de deux électrodes identiques, issues de la synthèse Da, dont l'une, Da6, est caractérisée à l'issue de la croissance, l'autre, Da10, l'étant à la suite de la succession d'un traitement électrochimique puis chimique (les conditions expérimentales du traitement électrochimique appliqué à l'électrode Da10 sont données chapitre III, section 2.2.5). Les figures 48 et 49 proposent la comparaison des évolutions de  $R_t$  et  $C_d$  relevées pour ces deux électrodes. Le tableau 14 regroupe les caractéristiques des évolutions de  $R_t$  et  $C_d$  des électrodes Da6 et Da10, en particulier leurs valeurs initiales et leurs évolutions au bout de 8 h 40 d'immersion, exprimées en valeurs nominales et relatives. Il présente également les paramètres issus de la modélisation des courbes expérimentales par les fonctions de la forme  $R_t(t) = \beta(1 \pm \gamma e^{-t/\tau_1})$  et  $C_d(t) = \alpha(1 - \zeta e^{-t/\tau_2})$ . Il est évident au regard des résultats obtenus que le post-traitement appliqué à la suite du traitement électrochimique conduit à une très nette stabilisation de  $R_t$  et

$C_d$  dont les variations deviennent négligeables. La variation maximale (valeur initiale – valeur limite) de la capacité de double couche est ainsi inférieure à 3 %. Après un temps relativement court ( $\tau_l = 0,29$  h), la résistance de transfert de charge est également extrêmement stable, comme on peut le voir sur la figure 48.

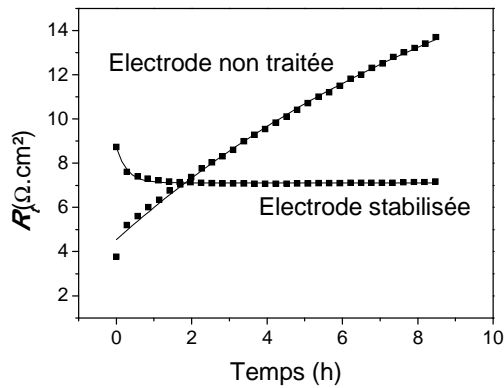


Fig. 48 - Evolutions des valeurs de  $R_t$  mesurées pour les électrodes non traitée Da6 et stabilisée Da10 issues du film Da

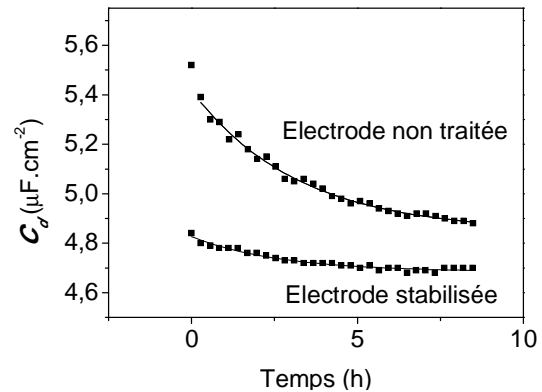


Fig. 49 - Evolutions des valeurs de  $C_d$  mesurées pour les électrodes non traitée Da6 et stabilisée Da10 issues du film Da

$R_t$						
	t = 0	t = 8h40	Evolution relative en 8h40	$\beta$	$\tau_l$ (h)	$r^2$
Electrode non traitée	3,8	13,7	+261 %	26	15,7	1
Electrode stabilisée	8,7	7,1	-18 %	7,1	0,29	0,98

$C_d$						
	t = 0	t = 8h40	Evolution relative en 8h40	$\delta$	$\tau_2$ (h)	$\chi^2$
Electrode non traitée	5,5	4,9	-11 %	4,9	3,2	$2 \cdot 10^{-4}$
Electrode stabilisée	4,8	4,7	-3%	4,7	2,7	$7 \cdot 10^{-5}$

Tab. 14 - Caractéristiques des évolutions de  $R_t$  et  $C_d$  des électrodes non traitée et stabilisée : valeurs initiales et leurs évolutions au bout de 8h40 d'immersion, exprimées en valeurs nominales et relatives et paramètres issus de la modélisation des courbes expérimentales par les fonctions de la forme

$$R_t(t) = \beta(1 \pm \gamma e^{-t/\tau_l}) \text{ et } C_d(t) = \alpha(1 - \zeta e^{-t/\tau_2})$$

## 6 Influence du couple sonde

Bien que le couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  soit le couple sonde le plus utilisé dans la littérature pour caractériser les électrodes de diamant, certains auteurs, devant la sensibilité du système électrochimique à la chimie de la surface (ou aux propriétés physicochimiques à faible profondeur) ont avancé l'hypothèse d'un comportement particulier de ce couple redox et ont ainsi suggéré un mécanisme d'échange électrochimique par sphère interne [Granger 99a, 99b,

00]. D'autres mécanismes peuvent cependant expliquer cette influence indépendamment du mécanisme de transfert de charge. Parmi ceux-ci, l'effet de la terminaison de surface sur l'affinité électronique du diamant et donc sur l'alignement des niveaux énergétiques de l'électrode et de ceux des espèces redox de l'électrolyte ainsi que les interactions électrostatiques ont été précédemment évoqués. Il apparaît cependant important de vérifier que les résultats obtenus ne sont pas liés à un comportement non idéal du couple sonde utilisé. D'autre part, ce couple est également suspecté de former du bleu de Prusse, bien qu'une telle dégradation suppose un pH local acide que n'induisent pas les conditions expérimentales appliquées dans ces travaux. Si aucun indice ne semble corroborer dans cette étude les craintes émises par certains dans la bibliographie à propos du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , il semble tout de même nécessaire, pour conclure celle-ci de s'assurer que les résultats obtenus ici à l'aide de ce couple s'appliquent également à d'autres couples sondes. D'autre part, l'emploi d'un nouveau couple redox échangeant des charges par sphère externe et dont le potentiel électrochimique diffère de celui du  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  permet d'avoir un premier aperçu de l'influence de ce dernier sur les évolutions observées.

## 6.1 Conditions expérimentales de mesure

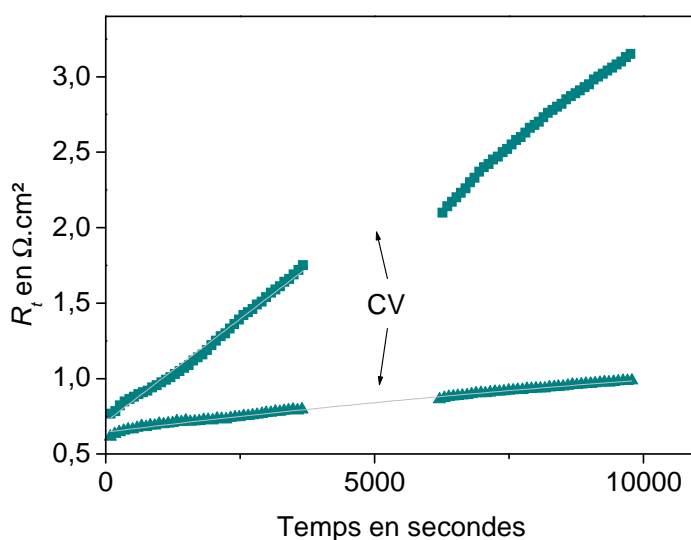
Afin de vérifier les principales conclusions de l'étude menée avec le couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , une série de caractérisations électrochimiques (CV et EIS) est réalisée à l'aide du couple redox  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  sur l'électrode Da11 (conditions de croissance données chapitre I, section 2.1.2.4), issue du film Da. Plus particulièrement, le protocole expérimental proposé ici est destiné à s'assurer de la validité des lois d'évolutions de  $R_t$  et  $C_d$  proposées ainsi que la capacité du traitement électrochimique développé à restaurer et à stabiliser à une valeur élevée la vitesse de transfert de charge. L'échantillon a été conservé 16 jours à atmosphère ambiante dans le laboratoire. L'électrode subit tout d'abord une première série de mesures EIS répétées à intervalles de temps réguliers (42 mesures) sur une durée d'une heure. Immédiatement après celle-ci, une caractérisation par voltampérométrie cyclique est menée sans modification du dispositif de mesure. Cette caractérisation consiste à réaliser 5 balayages par vitesse de balayage pour des vitesses de balayage de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 et 200 mV/s. Une seconde série de mesures EIS, dont les conditions expérimentales sont identiques à la première est alors opérée. Un traitement électrochimique d'activation, décrit chapitre III, section 2.2.5 est ensuite appliqué à l'électrode. Enfin, l'électrode traitée subit à nouveau l'ensemble des caractérisations EIS et CV décrites précédemment pour permettre la comparaison des comportements de l'électrode avant et après traitement.

## 6.2 Confirmation des résultats précédents

Les courbes d'évolution de  $R_t$  et  $C_d$  de l'électrode Da11 avec la durée d'immersion avant traitement, avant et après la caractérisation par voltampérométrie cyclique, puis après traitement, avant et après la caractérisation par voltampérométrie cyclique sont données respectivement figures 50 et 52.

### 6.2.1 Analyse des évolutions de $R_t$

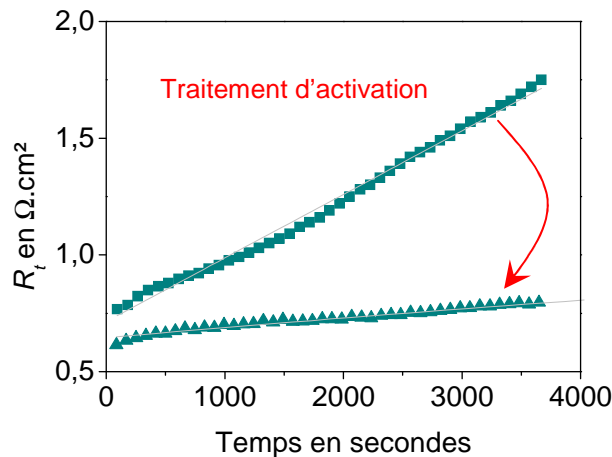
Les courbes de simulations tracées en lignes continues gris-clair sur la figure 50 décrivent de façon satisfaisante les évolutions de  $R_t$  évaluées à l'aide du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  avant ( $r^2 = 0,993$ ) et après traitement ( $r^2 = 0,996$ ), confortant ainsi la représentation  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  précédemment établie à l'aide du couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Cette relation est ainsi vérifiée quelque soit le couple sonde ( $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ou  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ ).



**Fig. 50** - Courbes d'évolutions de  $R_t$  (électrode Da11) avec la durée d'immersion cumulée ■ avant traitement, avant et après la caractérisation par voltampérométrie cyclique, puis ▲ après traitement, avant et après la caractérisation par voltampérométrie cyclique établies à l'aide du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . En gris-clair apparaissent les courbes de simulation liées à la représentation  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$ . Cette dernière est ainsi confortée.

Les effets du traitement sur  $R_t$  sont également confirmés. En effet, ce dernier est capable de restaurer partiellement la réactivité électrochimique de l'électrode, la résistance de transfert de charges étant ainsi abaissée à  $0,615 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  après le traitement d'activation, une valeur inférieure à la résistance de transfert de charge mesurée sur l'électrode non traitée avant son augmentation suite à une immersion prolongée ( $0,77 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

La comparaison, figure 51, des deux séries de mesures réalisées sur l'échantillon non traité puis traité avant la voltampérométrie cyclique démontre de plus que le traitement stabilise très nettement la réponse de l'électrode, l'évolution de  $R_t$  avec la durée d'immersion étant considérablement réduite à la suite du traitement.



**Fig. 51 - Stabilisation de l'évolution de  $R_t$  avec la durée d'immersion grâce au traitement électrochimique. Courbes d'évolution établies à l'aide du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  avant la voltampérométrie cyclique ■ avant et ▲ après traitement d'activation électrochimique.**

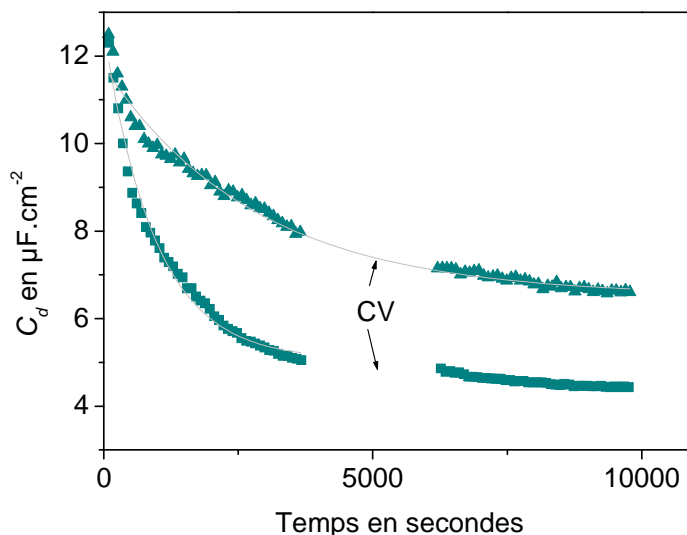
Cet effet de stabilisation se manifeste également au travers de la continuité de l'évolution de  $R_t$  avant et après la voltampérométrie cyclique après traitement (figure 50), indiquant ainsi que la caractérisation CV n'a pas d'incidence sur la réponse de l'électrode traitée. La voltampérométrie cyclique affecte au contraire l'électrode non traitée : l'évolution de  $R_t$  avant et après cette dernière présente en effet une discontinuité marquée.

### 6.2.2 Analyse des évolutions de $C_d$

La modélisation proposée  $C_d(t) = \alpha(1 - \zeta e^{-t/\tau^2})$  permet également de représenter avec une bonne fidélité les évolutions de  $C_d$  en fonction de la durée d'immersion comme le montrent les courbes gris-clair simulées apparaissant sur la figure 52. Cependant les valeurs des  $\chi^2$  associées à cette représentation (respectivement  $4,2 \cdot 10^{-2}$  et  $3,6 \cdot 10^{-2}$  avant et après traitement) sont relativement élevées par comparaison aux valeurs typiquement rapportés dans ces travaux. Deux raisons expliquent cette augmentation : la durée de mesure (une heure seulement) est ici restreinte par rapport aux 8 heures d'enregistrement usuelles et surtout la boucle d'impédance se trouve si réduite que, dans nos conditions et en particulier pour l'électrode une fois traitée ou pour les durées d'immersions courtes, l'incertitude de mesure peut atteindre, voire dépasser les 10 %, ce qui est largement suffisant pour voir s'élever brutalement les  $\chi^2$ .



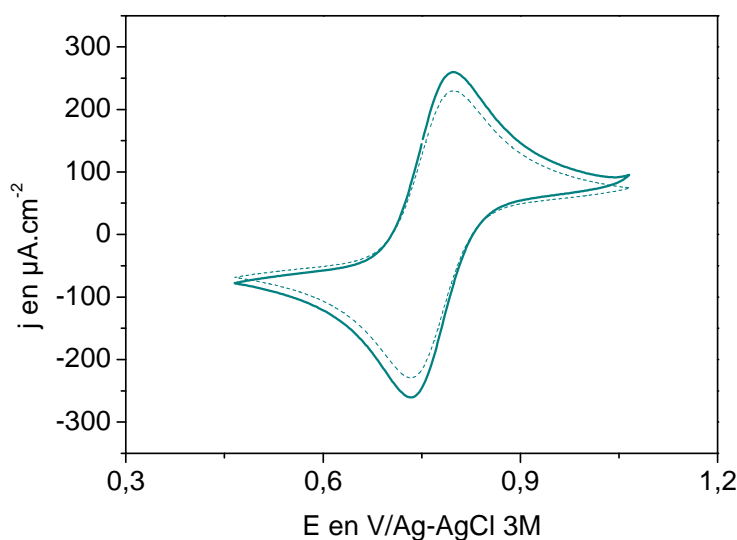
La discontinuité de la courbe d'évolution avant traitement puis sa continuité à l'issue de celui-ci confirme son effet de stabilisation de réponse électrochimique. Le traitement semble également entraîner une légère augmentation de la valeur limite de la capacité de double couche (de l'ordre de 30 %). Cet effet doit cependant être confirmé par des mesures réalisées sur une durée plus longue et sur une plage de fréquence plus resserrée sur les hautes fréquences.



**Fig. 52 -** Courbes d'évolutions de  $C_d$  de l'électrode Da11 avec la durée d'immersion cumulée ■ avant traitement, avant et après la caractérisation par voltampérométrie cyclique, puis ▲ après traitement, avant et après la caractérisation par voltampérométrie cyclique établies à l'aide du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . En gris-clair apparaissent les courbes de simulation liées à la représentation  $C_d(t) = \alpha(1 - \zeta e^{-t/\tau})$ . Cette dernière est ainsi confortée.

### 6.2.3 Voltampérométrie cyclique

La caractérisation par voltampérométrie cyclique confirme également une élévation de la réactivité électrochimique et /ou une augmentation de la surface électrochimiquement active. Les voltampérogrammes obtenus avant et après traitement pour une vitesse de balayage de 100 mV/s sont représentés figure 53 à titre d'illustration. En effet, si les différences de potentiel entre pic anodique et cathodique sont identiques avant et après traitement leur faible valeur, 64 mV atteste d'un transfert électrochimique particulièrement rapide, corroborant ainsi les mesures EIS. D'autre part les pics anodiques et cathodiques avant et après traitement sont parfaitement symétriques ( $I_a/I_c = 1,00$ ) et le traitement donne lieu à une augmentation de 13 % de l'intensité respective des pics anodiques et cathodique. Cette élévation pourrait avoir pour origine une augmentation de la réactivité des électrodes et / ou de la surface électrochimiquement active.



**Fig. 53 - Voltampérogrammes obtenus à l'aide du couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  avant (pointillés) et après (ligne continue) traitement pour une vitesse de balayage de 100 mV/s.**

#### 6.2.4 Interprétation des résultats

Des évolutions de la même forme affectent les propriétés du transfert électrochimique en fonction de la durée d'immersion quelque soit le couple sonde  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  ou  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ . Le traitement électrochimique a également qualitativement les mêmes effets, que ces derniers soient évalués à l'aide de l'un ou l'autre de ces deux couples sondes. Un comportement atypique du  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  est ainsi exclu, ce couple est donc bien représentatif des évolutions des propriétés électrochimiques du diamant, les résultats établis précédemment sont validés.

Pour le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  comme pour le couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ , l'effet du traitement se manifeste essentiellement par l'élévation et la stabilisation de la vitesse de transfert de charge apparente. Il semblerait également que le traitement induise une capacité de double couche plus élevée. Cet aspect, qui doit cependant être confirmé, sera également évoqué chapitre III, section 2.3.2. Ces trois effets du traitement sont attribués à une élévation du nombre de porteurs de charge. L'augmentation des porteurs de charge induit en effet une vitesse de transfert de charge accrue. D'autre part, l'élévation du nombre de porteurs de charge peut également contribuer au passage de l'état semiconducteur à l'état métallique d'une certaine proportion de grains et participer ainsi à l'augmentation de la surface active, réduisant ainsi  $R_t$  et élevant  $C_d$ . Cet accroissement de la concentration des porteurs de charge peut aussi conduire à une capacité de double couche plus élevée en raison de la réduction de la zone de charge d'espace à la surface de l'électrode (comportement plus « métallique »). L'élévation du nombre de porteurs de charge pourrait enfin être directement liée à la stabilisation de  $R_t$ . Ce dernier point est une

hypothèse qui émerge de l'ensemble de l'étude présentée dans ce chapitre, une corrélation semblant se dessiner entre stabilité, vitesse de transfert électrochimique élevée et capacité de double couche importante. Elle sera étudiée de façon approfondie chapitre III au moyen d'une étude portant sur les effets de la concentration de bore.

L'augmentation de la concentration des porteurs de charge pourrait elle-même être due à une variation de l'affinité électronique du diamant favorisant un meilleur recouvrement des orbitales électroniques de l'électrode et des espèces électrochimiquement actives de la solution, à la formation de nouveaux états de surface ou encore à l'augmentation des accepteurs suite à une migration de l'hydrogène dans le champs électrique (destruction de défauts passivants et / ou création de défauts conducteurs).

Un effet de nettoyage de la surface enfin, pourrait participer à la régénération de la réactivité des électrodes.

### 6.3 Influence du couple sonde

L'incertitude est trop grande sur le paramètre  $\beta$  évalué avec le couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  lorsque l'électrode n'est pas traitée pour en estimer la valeur. Néanmoins les valeurs de  $R_t$  à  $t = 1$  h sont comparées pour évaluer l'effet du couple sonde sur  $R_t$  pour les électrodes non traitées.

Les valeurs limites respectivement plus faibles et plus élevées de  $R_t$  et  $C_d$  que l'électrode soit traitée ou non ( $\beta_{\text{Ir électrode traitée}} = 1,49 \pm 0,082 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $\beta_{\text{Fe électrode traitée}} = 2,00 \pm 0,26 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $R_{t \text{ Ir électrode non traitée}} (t = 1 \text{ h}) = 1,72 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_{t \text{ Fe électrode non traitée}} (t = 1 \text{ h}) = 6,14 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $\delta_{\text{Ir électrode traitée}} = 6,52 \pm 0,054 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\delta_{\text{Fe électrode traitée}} = 5,0 \pm 0,38 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\delta_{\text{Ir électrode non traitée}} = 5,06 \pm 0,082 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\delta_{\text{Fe électrode non traitée}} = 4,85 \pm 0,012 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) lorsque les électrodes sont testées à l'aide du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  par rapport aux mêmes propriétés évaluées à l'aide du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  semblent indiquer une élévation de la réactivité et/ou de la surface électrochimiquement active.

En raison des arguments exposés section 2.2.2.4.3, les contributions des coefficients de diffusion, de l'interaction électrostatique et du pH peuvent être exclues pour expliquer les observations constatées.

L'effet du couple sonde, réduction de  $R_t$  et élévation de  $C_d$ , est donc ici attribué à une variation du potentiel électrochimique. Un alignement plus favorable des états électroniques du diamant et de ceux des espèces redox pour des potentiels électrochimiques croissants conduirait ainsi à une élévation du nombre de porteurs de charges et donc, de la vitesse de

transfert de charge et de la capacité de double couche comme évoqué dans la section précédente. Ce lien entre potentiel électrochimique et vitesse de transfert de charge est avancé par de nombreux auteurs [Angus 99, Granger 00, Nebel 06, Vinokur 96]. Une étude plus complète réalisée à l'aide des couples sondes  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  et  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/4+}$  auxquels pourraient être ajoutés profitablement d'autres couples sondes, associée à une méthode de caractérisation ou une simulation de la densité des états électroniques en fonction du niveau d'énergie pourrait permettre d'apprécier quantitativement l'influence du potentiel redox.

### *7 Bilan à propos des traitements de surface*

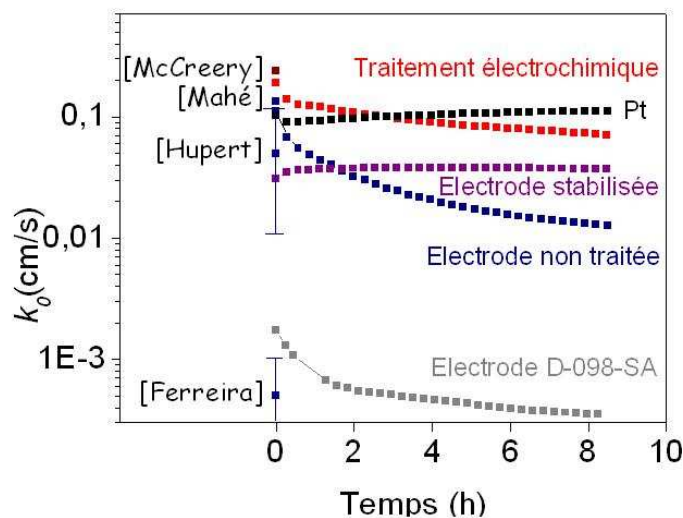
La figure de synthèse 54, qui sera complétée au fur et à mesure des avancées, propose un bilan des principaux résultats obtenus.

Dans l'objectif de développer des capteurs électrochimiques capables de mesurer en continu les variations d'un paramètre cible il est nécessaire d'élaborer des électrodes fiables dont la réactivité est élevée et stable au cours du temps ou, à défaut, dont l'évolution est prévisible. Il a ainsi, au travers d'une l'étude préliminaire qui porte sur une électrode commerciale D-098-SA, été mis en évidence une évolution des paramètres du transfert électrochimique (augmentation substantielle de  $R_t$  et décroissance modérée de  $C_d$ ) lors d'une immersion prolongée (voir à titre d'illustration la courbe d'évolution grise de  $k_0$  en fonction de la durée d'immersion, figure 54) et des lois d'évolution empiriques ont été proposées pour la décrire. Il a alors été conclu à la nécessité d'élever la vitesse de transfert électrochimique et de stabiliser la réponse des électrodes sur le long terme. L'étude des électrodes issues de la synthèse a permis de confirmer les lois d'évolution proposées et d'identifier une autre origine de la dégradation de la réponse des électrodes : la durée d'exposition à l'air. L'immersion tout comme l'exposition à l'air conduit en outre à une augmentation de la composante  $\text{CH}_x$ ,  $x \geq 2$  et à l'apparition d'une faible proportion de groupements COH sur une surface initialement parfaitement hydrogénée. Cette étude a également démontré que les électrodes présentaient une réactivité initialement très élevée (première mesure du  $k_0$  de l'électrode non traitée dont l'évolution est représentée en bleu sur la figure 54), équivalente à celle du platine et figurant parmi les matériaux carbonés les plus réactifs (en marron, valeur la plus élevée à notre connaissance reportée pour les matériaux carbonés (carbone vitreux, hors développement de la surface électrochimiquement active relativement à la surface réelle) et en bleu valeurs dispersées relevées dans la littérature pour le diamant)) et que par conséquent les efforts devaient être reportés sur la stabilisation du comportement électrochimique. La caractérisation des électrodes avant et après traitement a alors démontré la capacité de ce traitement à

restaurer la réactivité des électrodes dégradées. Elle a de plus prouvé que le traitement électrochimique proposé permettait de considérablement améliorer la stabilité de la résistance de transfert de charge à une valeur élevée (courbes bleu et rouge obtenues à l'aide de deux électrodes issues du même film Fa, la première étant non traitée, la seconde ayant subi un traitement électrochimique, figure 54) tout en n'ayant qu'un impact modéré sur l'évolution de  $C_d$ , réalisant ainsi en grande partie les objectifs fixés. L'analyse chimique de la surface révèle à nouveau une augmentation de la composante  $\text{CH}_x$ ,  $x \geq 2$  et l'apparition très discrète de groupements COH. Des études plus avancées (en particulier des mesures de distributions de densités d'état en solution) sont donc nécessaires pour conclure quant à l'influence de la chimie de surface.

Les effets du traitement sont attribués à une augmentation de la concentration des porteurs de charge. L'élévation du nombre de porteurs de charge qui ne peut être imputée à un dopage superficiel au lithium, pourrait néanmoins être liée à l'apparition d'états localisés en surface, à une variation favorable de l'affinité électronique ou encore à la migration des atomes d'hydrogène sous l'effet du champ électrique. Une augmentation de la surface active pourrait également être induite par une proportion plus importante de grains quasi-métalliques.

Certaines applications analytiques requièrent plus spécifiquement une parfaite stabilité à long terme des caractéristiques du transfert électrochimique, qu'il s'agisse de  $R_t$  ou de  $C_d$ . Un post-traitement simple consistant à oxyder l'électrode dans de l'acide porté à ébullition a alors été proposé. Ce traitement stabilise très nettement toutes les propriétés du transfert électrochimique, dont les évolutions, plus modestes que celles relevées sur le platine, deviennent négligeables (courbe violette figure 54).



**Fig. 54 - Bilan des études portant sur les traitements de surface. L'évolution de  $k_0$  en fonction du temps d'immersion est reportée en gris pour l'électrode D-098-SA, en bleu pour l'électrode Fa1 non traitée, en noir pour le platine, matériau électroactif de référence, et en rouge pour l'électrode Fa2 traitée, en violet pour l'électrode Da10 stabilisée. Sont également données en marron la valeur la plus élevée à notre connaissance reportée pour les matériaux carbonés (carbone vitreux) et en bleu, les valeurs dispersées relevées dans la littérature pour le diamant.**

Ces travaux s'achèvent par une étude rapide réalisée à l'aide du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  qui exclut un comportement singulier du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et confirme les évolutions constatées ainsi que l'effet bénéfique du traitement d'activation électrochimique. Une hypothèse est soulevée, celle d'un lien unissant concentration de porteurs de charge et stabilisation de la réactivité. Cette hypothèse sera développée chapitre III.

L'étude de la surface des électrodes de diamant a donc permis à la fois de considérablement améliorer le transfert électrochimique, tant du point de vue de la réactivité des électrodes que de leur stabilité. Plus important encore, la maîtrise de cette surface et la connaissance des évolutions qui affectent les électrodes de diamant permet à présent de quantifier ces évolutions et d'accéder à des résultats reproductibles. Cette reproductibilité acquise, il sera possible d'optimiser les paramètres de la croissance. En particulier on souhaite développer des électrodes présentant à la fois une réactivité et une stabilité équivalentes à celle du platine. Or les électrodes traitées électrochimiquement présentent une excellente réactivité mais sont affectées par une évolution qui reste, malgré d'importants progrès, plus importante que celle qui s'applique aux électrodes de platine. D'autre part, les électrodes stabilisées le sont au prix d'une réduction de leur réactivité. Il sera donc nécessaire d'améliorer la stabilité des électrodes traitées électrochimiquement sans avoir à concéder en contrepartie de réduction de leur réactivité.

## Références bibliographiques

- C. Agnes, *Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique : Biocompatibilité et Fonctionnalisation*, Thèse, Université Joseph Fourier (2009)
- E. Almeida, V. Trava-Airoldi, N. Ferreira, J. Rosolen, *Diamond and Related Materials*, **14** (10) 1673-1677 (2005)
- J. Alvarez, J. P. Kleider, E. Snidero, P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, *Diamond and Related Materials*, **13** (4-8) 751-754 (2004)
- T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **89** (11) 1783-1789 (1993)
- T. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, Y. Takamatsu, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **91** (18) 3209-3212 (1995)
- T. Ando, M. Nishitani-Gamo, R. E. Rawles, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, *Diamond and Related Materials*, **5** (10) 1136-1142 (1996)
- J. Angus, H. Martin, U. Landau, Y. Evstefeeva, B. Miller, N. Vinokur, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 175-187 (1999)
- A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society*, **102** (11) 3671-3677 (1980)
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd édition révisée, John Wiley and Sons (WIE) (2001)
- G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA00 Database*, Wiley, Chichester, UK (1992)
- D. Becker, K. Juttner, *Electrochimica Acta*, **49** (1) 29-39 (2003)
- A. W. Bott, *Current Separations*, **17** 87-92 (1998)
- V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, G. Sumanasekera, *Science*, **318** (5855) 1424-1430 (2007)
- R. De Gryse, W. Gomes, F. Cardon, J. Vennik, *Journal of The Electrochemical Society*, **122** (5) 711-712 (1975)
- D. Delabouglise, B. Marcus, M. Mermoux, P. Bouvier, J. Chane-Tune, J. P. Petit, P. Mailley, T. Livache, *Chemical Communications*, **2003** (21) 2698-2699 (2003)
- N. G. Ferreira, L. L. G. Silva, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, *Diamond and Related Materials*, **11** (8) 1523-1531 (2002)
- S. Ferro, A. De Battisti, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (31) 7567-7573 (2003a)
- S. Ferro, A. De Battisti, *Analytical Chemistry*, **75** (24) 7040-7042 (2003b)
- A. E. Fischer, Y. Show, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **76** (9) 2553-2560 (2004)
- A. Freedman, *Journal of Applied Physics*, **75** (6) 3112-3120 (1994)
- A. Freedman, C. D. Stinespring, *Applied Physics Letters*, **57** (12) 1194-1196 (1990)
- A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier Science (2005a)
- A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. Tryk, *Diamond electrochemistry*, Chapitre XXV, 556-574, Elsevier (2005b)
- J. A. Garrido, A. Hartl, M. Dankerl, A. Reitingger, M. Eickhoff, A. Helwig, G. Muller, M. Stutzmann, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (12) 4177-4181 (2008)
- J. A. Garrido, Communication, *Diamond science and technology for biosensors and bioelectronics*, Singapore (2009)
- S. Ghodbane, *Réalisation, étude et optimisation de couches minces de diamant dopées au bore en vue de leur utilisation comme électrodes pour la réduction des nitrates*, Thèse, Université Joseph Fourier (2007)

- R. S. Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu, M. Iida, *Japanese Journal of Applied Physics*, **34** 5550-5555 (1995)
- H. Girard, N. Simon, D. Ballutaud, M. Herlem, A. Etcheberry, *Diamond and Related Materials*, **16** (2) 316-325 (2007)
- H. Girard, *Traitements électrochimiques contrôlés sur diamant : corrélation entre chimie superficielle et réactivité électrochimique*, Thèse, Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (2008)
- J. P. Goss, R. J. Eyre, P. R. Briddon, *physica status solidi (b)*, **245** (9) 1679-1700 (2008)
- M. C. Granger, G. M. Swain, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (12) 4551-4558 (1999a)
- M. C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. D. Koppang, J. E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. W. Strojek, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **72** (16) 3793-3804 (2000)
- M. C. Granger, J. Xu, J. W. Strojek, G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, **397** (1-3) 145-161 (1999b)
- A. Hamnett, *Comprehensive chemical kinetics*, Volume 27, 61, Elsevier (1987)
- A. Hartl, J. A. Garrido, S. Nowy, R. Zimmermann, C. Werner, D. Horinek, R. Netz, M. Stutzmann, *Journal of the American Chemical Society*, **129** (5) 1287-1292 (2007)
- Z. Hens, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103** (1) 122-129 (1999)
- K. B. Holt, A. J. Bard, Y. Show, G. M. Swain, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (39) 15117-15127 (2004)
- M. Z. Hossain, T. Kubo, T. Aruga, N. Takagi, T. Tsuno, N. Fujimori, M. Nishijima, *Surface Science*, **436** (1-3) 63-71 (1999)
- T. I. Hukka, T. A. Pakkanen, M. P. D'Evelyn, *The Journal of Physical Chemistry*, **99** (13) 4710-4719 (1995)
- M. Hupert, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvackova, S. Haymond, Y. Show, G. M. Swain, *Diamond and Related Materials*, **12** (10-11) 1940-1949 (2003)
- Y. Ikeda, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Taniguchi, Y. Fujiwara, *Diamond and Related Materials*, **7** (6) 830-834 (1998)
- W. Jiadao, L. Fengbin, C. Haosheng, C. Darong, *Materials Chemistry and Physics*, **115** (2-3) 590-598 (2009)
- P. John, N. Polwart, C. E. Troupe, J. I. B. Wilson, *Journal of the American Chemical Society*, **125** (22) 6600-6601 (2003)
- J. B. Jorcin, M. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, **51** (8-9) 1473-1479 (2006)
- K. Juttner, D. Becker, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (1) 27-32 (2007)
- H. Kawarada, *Surface Science Reports*, **26** (7) 205-206 (1996)
- T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (1) E18-E23 (2005)
- A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci*, **2** (5) 355-385 (2007)
- R. Krishnan, *Encyclopedia of Electrochemistry: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Volume 6, 1-52, Wiley-VCH (2002)
- A. Laikhtman, A. Lafosse, Y. Le Coat, R. Azria, A. Hoffman, *The Journal of Chemical Physics*, **119** (3) 1794-1799 (2003)
- A. Laikhtman, A. Lafosse, Y. Le Coat, R. Azria, A. Hoffman, *Surface Science*, **551** (1-2) 99-105 (2004)
- M. I. Landstrass, K. V. Ravi, *Applied Physics Letters*, **55** (10) 975-977 (1989)
- W. Lee, J. Yu, T. Lee, *Journal of Materials Science*, **40** (20) 5549-5551 (2005)
- C. Levy-Clement, *Diamond electrochemistry*, Chapitre V, 80-114, Elsevier (2005)



- C. Levy-Clement, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuve, C. Comninellis, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 606-612 (2003)
- C. Levy-Clement, F. Zenia, N. Ndao, A. Deneuve, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 189-206 (1999)
- L. Ley, R. Graupner, J. B. Cui, J. Ristein, *Carbon*, **37** (5) 793-799 (1999)
- K. P. Loh, X. N. Xie, S. W. Yang, J. C. Zheng, *The Journal of Physical Chemistry B*, **106** (20) 5230-5240 (2002)
- E. Lombardi, A. Mainwood, *Diamond and Related Materials*, **17** (7-10) 1349-1352 (2007)
- E. Mahé, D. Devilliers, C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **50** (11) 2263-2277 (2005)
- F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Physical Review Letters*, **85** (16) 3472-3475 (2000)
- F. Marken, C. A. Paddon, D. Asogan, *Electrochemistry Communications*, **4** (1) 62-66 (2002)
- H. B. Martin, A. Argoitia, J. C. Angus, U. Landau, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (8) 2959-2964 (1999)
- H. B. Martin, S. C. Eaton, U. Landau, J. C. Angus, *Diamond electrochemistry*, Chapitre III, 26-50, Elsevier (2005)
- H. B. Martin, P. W. Morrison, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (4) E17-E20 (2001)
- H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, A. Fujishima, *Advanced Materials*, **12** (6) 444-447 (2000)
- R. L. McCreery, *Electroanalytical chemistry*, **17** 221-373 (1991)
- J. B. Miller, *Surface Science*, **439** (1-3) 21-33 (1999)
- C. E. Nebel, H. Kato, B. Rezek, D. Shin, D. Takeuchi, H. Watanabe, T. Yamamoto, *Diamond and Related Materials*, **15** (2-3) 264-268 (2006)
- C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40** (20) 6443-6466 (2007)
- C. E. Nebel, N. Yang, H. Uetsuka, T. Yamada, H. Watanabe, *Journal of Applied Physics*, **103** (013712) 1-5 (2008)
- J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, seconde édition, Prentice Hall (1991)
- H. Notsu, T. Fukazawa, T. Tatsuma, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (3) H1-H3 (2001)
- H. Notsu, T. Tatsuma, A. Fujishima, *Diamond electrochemistry*, Chapitre X, 218-237, Elsevier (2005)
- H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **492** (1) 31-37 (2000)
- H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (10) 522-524 (1999)
- B. Ohtani, Y. Kim, T. Yano, K. Hashimoto, A. Fujishima, K. Uosaki, *Chemistry Letters*, (9) 953-954 (1998)
- M. E. Orazem, M. Durbha, C. Deslouis, H. Takenouti, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, **44** (24) 4403-4412 (1999)
- P. E. Pehrsson, J. P. Long, M. J. Marchywka, J. E. Butler, *Applied Physics Letters*, **67** (23) 3414-3416 (1995)
- P. E. Pehrsson, T. W. Mercer, *Surface Science*, **460** (1-3) 74-90 (2000a)
- P. E. Pehrsson, T. W. Mercer, *Surface Science*, **460** (1-3) 49-66 (2000b)
- Y. V. Pleskov, *Russian Journal of Electrochemistry*, **38** (12) 1275-1291 (2002)
- Y. V. Pleskov, Y. Evstefeeva, M. Krotova, V. Varnin, I. Teremetskaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **595** (2) 168-174 (2006)
- Y. Pleskov, *Russian Chemical Reviews*, **68** (5) 381-392 (1999)
- W. C. Poh, K. P. Loh, W. D. Zhang, Sudhiranjan, J. Ye, F. Sheu, *Langmuir*, **20** (13) 5484-5492 (2004)

- A. M. Polcaro, P. C. Ricci, S. Palmas, F. Ferrara, A. Anedda, *Thin Solid Films*, **515** (4) 2073-2078 (2006)
- T. N. Rao, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (2) 680-684 (1999)
- H. Reiss, *Journal of the Electrochemical Society*, **125** (6) 937-949 (1978)
- M. Riedel, J. Ristein, L. Ley, *Physical Review B*, **69** (12) 125338-125346 (2004)
- J. Ristein, *Science*, **313** (5790) 1057-1058 (2006)
- G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca, *Electrochimica Acta*, **51** (22) 4612-4619 (2006)
- P. Schmuki, H. Bohni, J. A. Bardwell, *Journal of The Electrochemical Society*, **142** (5) 1705-1712 (1995)
- D. Shin, H. Watanabe, C. Nebel, *Diamond and Related Materials*, **15** (1) 121-128 (2006)
- G. Sine, L. Ouattara, M. Panizza, C. Comminellis, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6** (9) D9-D11 (2003)
- S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, *Physical Review B*, **55** (3) 1895-1902 (1997)
- H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. Machado, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca, *Electrochimica Acta*, **49** (22-23) 4021-4026 (2004)
- G. Swain, A. Anderson, J. Angus, *MRS Bulletin*, **23** (9) 56-60 (1998)
- S. Szunerits, M. Mermoux, A. Crisci, B. Marcus, P. Bouvier, D. Delabouglise, J. Petit, S. Janel, R. Boukherroub, L. Tay, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (47) 23888-23897 (2006)
- H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisako, Y. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N.-Gamo, T. Ando, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **61** (16) 11025-11033 (2000)
- M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis, *Progress in inorganic chemistry*, **41** 21-144 (1994)
- R. E. Thomas, R. A. Rudder, R. J. Markunas, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **10** 2451-2457 (1992)
- D. A. Tryk, K. Tsunozaki, T. N. Rao, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **10** (9-10) 1804-1809 (2001)
- D. Tryk, T. Kondo, A. Fujishima, *Diamond electrochemistry*, Chapitre IX, 174-217, Elsevier (2005)
- K. Uosaki, H. Kita, *Modern aspects of electrochemistry*, Volume 18, 1-60, Plenum (1986)
- J. Van Der Weide, R. J. Nemanich, *Physical Review B*, **49** (19) 13629-13637 (1994)
- R. Van Meirhaeghe, F. Cardon, W. Gomes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **188** (1-2) 287-291 (1985)
- N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, R. Kalish, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (10) L238-L240 (1996)
- J. L. Whitten, P. Cremaschi, R. E. Thomas, R. A. Rudder, R. J. Markunas, *Applied Surface Science*, **75** (1-4) 45-50 (1994)
- Boron-doped diamond electrodes*, Windsorscientific,  
<http://www.palmsens.com/docs/Windsor-bdd.pdf>
- J. Zhang, P. R. Unwin, *Langmuir*, **18** (6) 2313-2318 (2002)



## CHAPITRE III

*Influence de la concentration en bore dans le domaine quasi-métallique sur l'évolution du transfert électrochimique*

## Table des matières

CHAPITRE III .....	141
1 Revue bibliographique .....	144
1.1 Conductivité électrique .....	144
1.1.1 Modes de conduction .....	146
1.1.1.1 Conduction dans la bande de valence .....	147
1.1.1.2 Conduction par saut électronique .....	148
1.1.1.3 Transport par conduction dans la bande d'impureté .....	149
1.1.1.4 Transition quasi-métallique.....	149
1.1.2 Défauts liés au bore qui se distinguent de l'atome de bore isolé substitutionnel .....	151
1.1.2.1 Passivation du bore par l'hydrogène .....	151
1.1.2.2 Agrégats de bore.....	152
1.1.2.3 Paires bore-lacune .....	153
1.1.3 Influence des joints de grains .....	153
1.1.3.1 Conduction dans les joints de grains .....	154
1.1.3.2 Influence de la taille des grains .....	154
1.1.3.3 Mobilité des porteurs de charges.....	155
1.2 Propriétés électrochimiques .....	156
1.2.1 Courants résiduels .....	156
1.2.2 Transfert électrochimique .....	157
2 Analyse électrochimique .....	160
2.1 Evaluation de l'épaisseur des couches et du dopage par SIMS .....	160
2.2 Conditions expérimentales .....	162
2.2.1 Modèle utilisé pour la simulation numérique.....	162
2.2.2 Plage de fréquence simulée .....	165
2.2.3 Incidence de la mesure sur les résultats .....	166
2.2.4 Durée écoulée entre la croissance et les mesures électrochimiques.....	167
2.2.5 Protocole expérimental du traitement électrochimique.....	167
2.3 Résultats expérimentaux .....	168
2.3.1 Résistance de transfert de charge .....	168
2.3.1.1 Electrodes traitées électrochimiquement.....	168
2.3.1.2 Electrodes non traitées .....	171

2.3.1.3 Discussion .....	172
2.3.2 Capacité de double couche .....	173
2.3.2.1 Electrodes traitées électrochimiquement.....	173
2.3.2.2 Electrodes non traitées .....	174
2.3.3 Discussion .....	175
3 Etude morphologique et optique des couches de diamant .....	177
3.1 Morphologie .....	177
3.2 Analyse Raman .....	178
3.2.1 Structures du spectre Raman du diamant lourdement dopé au bore sous excitation UV .....	179
3.2.1.1 Identification des structures du spectre Raman du diamant lourdement dopé au bore sous excitation UV .....	179
3.2.1.2 Effet Fano .....	181
3.2.2 Influence du dopage au bore évalué par spectroscopie Raman sous excitation UV .....	183
3.2.3 Discussion à propos de l'analyse Raman .....	190
4 Comparaison du platine et du diamant.....	192
4.1 Protocole d'activation du platine.....	193
4.1.1 Nettoyage de la surface du platine .....	193
4.1.2 Activation électrochimique .....	193
4.2 Vitesse de transfert de charge.....	193
4.3 Stabilité de la réponse électrochimique.....	195
4.4 Domaine électroactif .....	195
5 Conclusion.....	196
Références bibliographiques .....	202

Le dopage, indispensable à l'électroactivité du diamant, exerce un effet drastique et non linéaire sur les propriétés des électrodes de diamant. La transition quasi-métallique, pour laquelle un saut brutal des caractéristiques électrochimiques est observé, en est un exemple remarquable. L'objectif de l'étude qui suit est de déterminer si, au delà de cette transition, une optimisation de la concentration en bore pourrait conduire à une amélioration supplémentaire des électrodes ou si au contraire, une fois cette limite franchie, toutes les concentrations se révèlent équivalentes. Les travaux entrepris visent donc, au sein du domaine quasi-métallique particulièrement favorable à l'élaboration des électrodes, à préciser l'influence d'une variation de la concentration des atomes de bore sur les caractéristiques du transfert électrochimique. L'analyse électrochimique est complétée par une analyse physicochimique (SIMS, Raman et MEB) afin d'apporter des éléments contribuant à construire et à valider l'interprétation des résultats obtenus. Plus particulièrement, on souhaite ici préciser l'influence de la concentration des porteurs de charge, l'étude présentée chapitre II, suggérant une forte incidence de cette dernière sur la valeur et l'évolution temporelle de la vitesse de transfert de charge.

## *1 Revue bibliographique*

Le dopage affecte sévèrement la conductivité électrique du matériau qui conditionne à son tour son l'électroactivité. Cette influence n'est pas linéaire. La revue bibliographique qui suit en reconstitue les principales manifestations.

### 1.1 Conductivité électrique

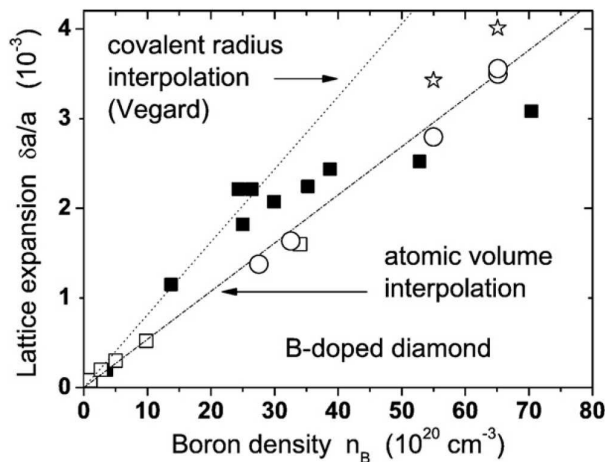
La large bande interdite indirecte du diamant en fait l'un des meilleurs isolants électriques existants [Lions 09]. La conductivité électrique du diamant peut cependant être contrôlée par le dopage. Une variation de la concentration en bore de 5 ordres de grandeur peut ainsi faire varier la conductivité de près de 10 ordres de grandeur pour le diamant nanocristallin (tableau 1).

$[B]_{\text{SIMS}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\sigma(\Omega^{-1} \text{ m}^{-1})$ at 295 K
non doped	below $10^{-10}$
$9.7 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{-8}$
$6.0 \times 10^{18}$	$2.7 \times 10^{-4}$
$2.7 \times 10^{19}$	$2.4 \times 10^{-3}$
$2.9 \times 10^{19}$	$2.2 \times 10^{-2}$
$6.9 \times 10^{19}$	0.25
$2.3 \times 10^{20}$	0.81
$2.9 \times 10^{20}$	6.16
$1.3 \times 10^{21}$	29.3
$1.3 \times 10^{21}$	12.1
$1.8 \times 10^{21}$	63.6
$3.3 \times 10^{21}$	75.8

**Tab. 1 - Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en bore mesurée sur des diamants nanocristallins [Gajewski 09].**

La matrice du diamant, très compacte, laisse peu de place pour le dopage. Le faible rayon de covalence des atomes de bore ( $0,88 \text{ \AA}$  [Goss 08]), proche du rayon de covalence des atomes de carbone ( $0,77 \text{ \AA}$  [Goss 08]) permet néanmoins d'incorporer lors de la croissance des concentrations de bore élevées jusqu'à une limite de solubilité supérieure à  $1,4 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$  [Umezawa 05]. Pour générer un site accepteur, le bore doit être inséré en site substitutionnel. Une faible déformation de la matrice de diamant apparaît localement autour de l'atome de bore. Sous l'effet de l'incorporation des atomes, celle-ci subit une expansion  $\delta a/a$ , où  $a$  est le paramètre de maille du diamant [Bustarret 03, Dubrovinskaia 06, Popova 09, Wojewoda 08], linéaire avec la concentration en bore (loi de Vegard [Dubrovinskaia 06], figure 1). Au-delà d'une concentration de  $1,5 \pm 0,5 \text{ at. \%}$ , l'expansion de la matrice est moins prononcée que les prévisions de la loi de Vegard. Cet effet pourrait être attribué à la déplétion des états liants au sommet de la bande de valence liée à l'existence de porteurs de charge libres ou à des paires ou des agrégats de bores [Wojewoda 08].

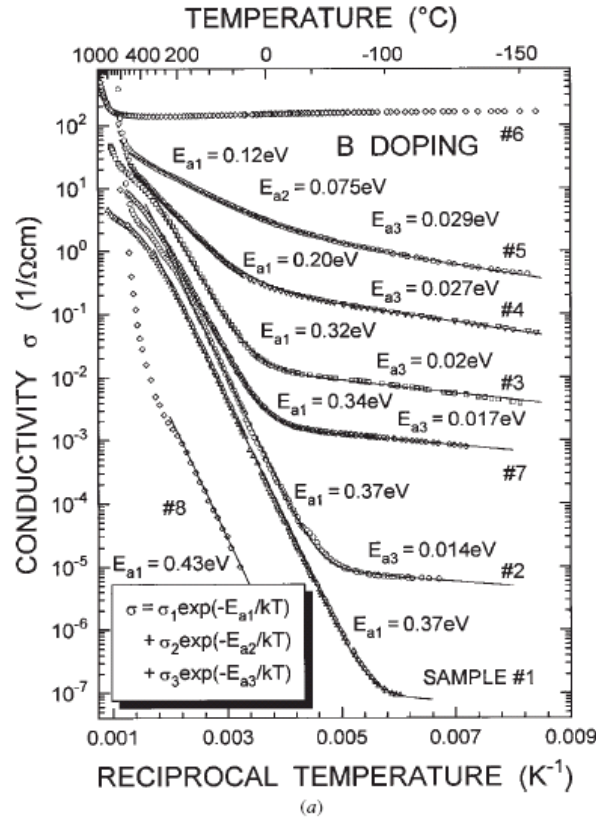




**Fig. 1 - Expansion du paramètre de maille en fonction de la densité en bore. Les carrés noirs sont relatifs aux résultats XRD obtenus sur des cristaux HPHT [Brazhkin 06] et les carrés blancs aux valeurs relaxées déduites de l'analyse XRD de couches homoépitaxiées synthétisées par MPECVD [Bustarret 03]. Les autres symboles correspondent à des résultats obtenus à l'aide de calculs ab initio où des atomes de bore isolés (cercles) ou sous forme de paires (étoiles) sont substitués aux atomes de carbone. Les lignes droites sont les interpolations linéaires correspondant à des incorporations aléatoires de bore substitutionnel (pointillés) et non-substitutionnel ou sous forme d'agrégat (tirets-points) [Wojewoda 08].**

### 1.1.1 Modes de conduction

L'effet de la concentration en bore ne se limite pas à l'augmentation du nombre de porteurs de charges. En effet, en fonction de la concentration des accepteurs et de la température, des modes de conduction différents sont observés. Ces modes de transfert de charge sont notamment mis en évidence par l'étude de la conductivité électrique en fonction de la température pour le diamant monocristallin. La conductivité mesurée peut alors être décrite par une équation phénoménologique faisant apparaître une somme de termes d'Arrhenius, chacun de ces termes représentant un mode de conduction particulier (figure 2).



**Fig. 2 - Variation de la conductivité en fonction de la température mesurée par effet Hall sur des échantillons monocristallins dont la concentration varie (échantillon #1 :  $7\text{--}15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , #2 : non donnée, #3 :  $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , #4 :  $4\text{--}5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , #5 :  $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , #6 :  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , #7 :  $3\text{--}9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , concentrations estimées par SIMS). Trois énergies d'activation  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  et  $E_{a3}$  imputées à trois mécanismes de conduction (conduction dans la bande de valence, conduction dans la bande d'impureté et conduction par saut entre sites accepteurs occupés et inoccupés) sont mises en évidence [Thonke03].**

#### 1.1.1.1 Conduction dans la bande de valence

Pour un dopage faible et une température élevée, le mode de conduction privilégié est le transport de charges électriques dans la bande de valence. Ainsi, pour les très faibles dopages (concentration en bore inférieure à  $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ ), les accepteurs peuvent être considérés comme isolés les uns des autres, comme dans le cas d'un semiconducteur idéal. L'énergie d'activation thermique apparente pour un trou lié à un atome de bore substitutionnel isolé correspond alors à l'énergie d'ionisation soit  $368,5 \pm 1,5 \text{ meV}$  [Ager III 95, Collins 71, Thonke03]. Cette valeur est également prédite par simulation numérique [Cai 06, Goss 04, Segev 03].

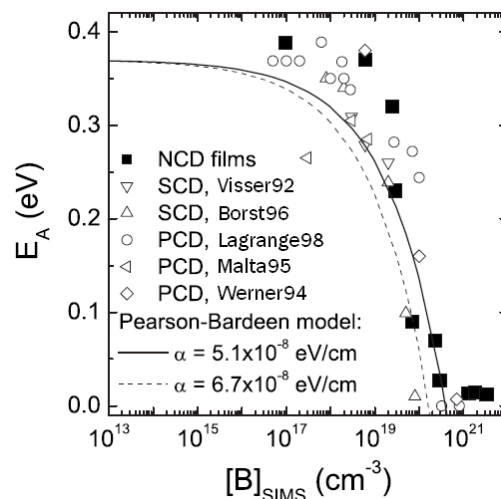
A température ambiante et en dessous de la transition quasi métallique, l'agitation thermique permet à une très faible proportion des atomes de bore ( $\approx 0,2 \%$ ) de piéger un électron [Thonke03]. Pour des concentrations supérieures, l'énergie d'activation décroît avec une concentration croissante de bore et devient nulle pour la transition quasi-métallique. La

décroissance de l'énergie d'activation thermique apparente peut être dans une large gamme de concentration décrite par le modèle de Pearson et Bardeen [Pearson 49] (figure 3, équation 1):

$$E_a = 0.368 \text{ eV} - \alpha(N_a)^{1/3} \quad (\text{équation 1})$$

Où  $N_a$  est le nombre de porteurs de charge et  $\alpha$  ( $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ eV/cm}$ ) une constante déterminée théoriquement.

Lee et McGill ont démontré que pour rendre compte des résultats expérimentaux trois autres mécanismes devaient être pris en compte : l'élargissement de la bande d'impuretés, le déplacement du bord de bande et la queue de distribution du bord de bande [Lee 75]. L'élargissement de la bande d'impuretés est le mécanisme prépondérant de ces phénomènes. Ce dernier est induit par le recouvrement des fonctions d'ondes et est proportionnel à la distance moyenne qui sépare les impuretés. Pour tenir compte de cet effet, le modèle de Pearson et Bardeen peut donc être corrigé en modifiant la valeur du paramètre  $\alpha$  [Gajewski 09] (figure 3).



**Fig. 3 - Variation de l'énergie d'activation  $E_A$  relative à la conductivité en fonction de la concentration en dopant pour des films nanocristallins, monocristallins et polycristallins. La courbe théorique correspondant au modèle de Pearson Bardeen avec  $\alpha$  ajusté est représentée en trait plein. Les données expérimentales rapportées pour les films homoépitaxiés et polycristallins sont tracées pour comparaison [Gajewski 09].**

### 1.1.1.2 Conduction par saut électronique

Ce mode de transport de charge apparaît à température ambiante pour des concentrations d'accepteurs non compensés supérieures à  $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ . Il est dominant à faible température (températures ambiante et inférieures) pour des concentrations proches mais inférieures à la transition quasi-métallique. Ce transport s'effectue par sauts électroniques entre sites accepteurs occupés et inoccupés [Gajewski 09, Klein 07, Lagrange 1998, 1999, Thonke03], il est donc très sensible au taux de compensation. On peut distinguer deux types de conduction

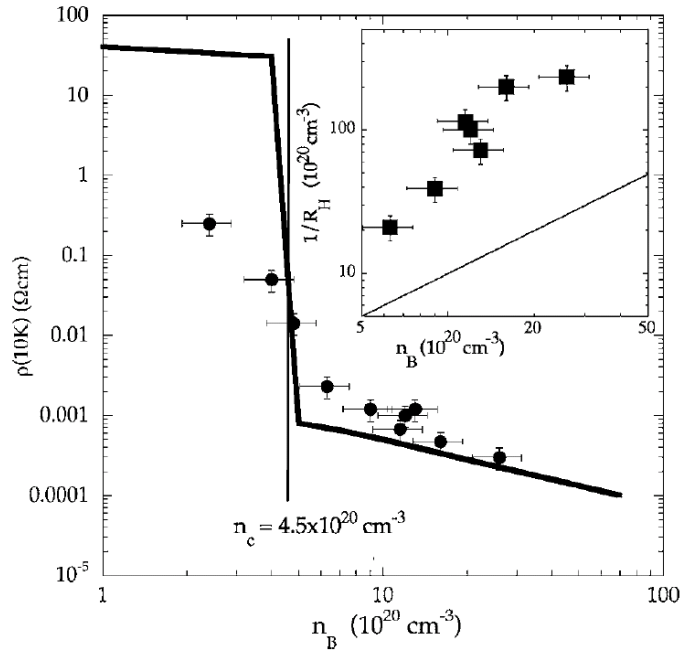
par saut électronique : le saut électronique vers le plus proche voisin ou le saut à distance variable thermiquement activé. Ce mode de transport est également très dépendant de la distance entre les accepteurs.

#### *1.1.1.3 Transport par conduction dans la bande d'impureté*

Le transport de charge par conduction dans la bande d'impureté peut être prépondérant pour des concentrations proches mais inférieures à la transition quasi-métallique pour des températures comprises entre la température ambiante et quelques centaines de degrés Celsius. L'échange des trous a lieu entre des accepteurs neutres et est thermiquement activé [Thonke03].

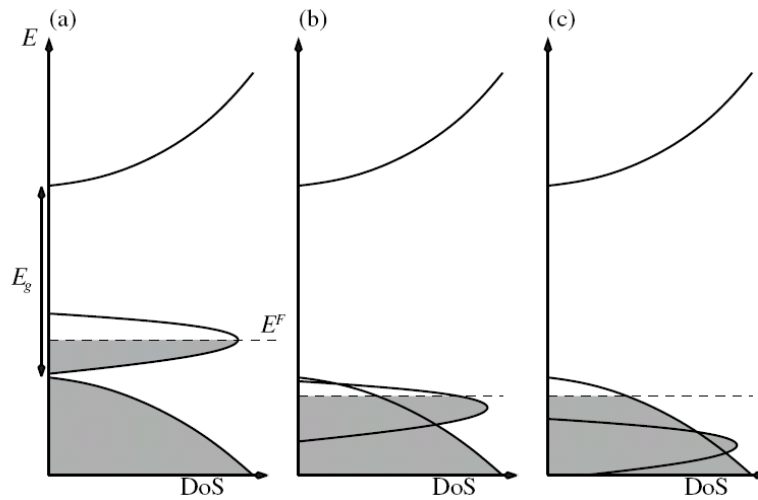
#### *1.1.1.4 Transition quasi-métallique*

Une brusque variation de la conductivité est observée à la transition métallique pour laquelle le comportement électrique passe de semiconducteur à quasi-métallique. Selon les sources bibliographiques, celle-ci survient pour des concentrations allant de  $1,5 \cdot 10^{20}$  à  $4,5 \cdot 10^{20}$   $\text{at.cm}^{-3}$  (figure 4) [Bustarret 03, Klein 07, Lagrange 98, 99]. Cette transition, également appelée transition de Mott, est attendue pour une concentration de dopant  $N_{Mott}$  définie par le critère de Mott :  $N_{Mott} = (0,26/\alpha_H)^3$  où  $\alpha_H$  est le rayon de Bohr, soit approximativement  $N_{Mott} = 2 \cdot 10^{20}$   $\text{at.cm}^{-3}$ . La concentration des porteurs de charges devient alors indépendante de la température et sensiblement égale, voire supérieure, à celle des atomes de bore (figure 4). Pour expliquer ce dernier cas de figure, des masses effectives beaucoup plus lourdes pour les trous (bande d'impureté plus plate que la bande de valence) ou des chemins de conduction additionnels sont invoqués [Bustarret 03, Klein 07].



**Fig. 4 - Résistivité à  $T = 10$  K en fonction de la concentration en bore estimée à partir de mesures SIMS. Le trait plein correspond aux simulations réalisées dans le cadre du modèle généralisé de Drude. La transition métallique est prédite à  $4,5 \cdot 10^{20}$  at. $\text{cm}^{-3}$  en accord avec les données expérimentales. L'encart présente le nombre de porteurs de charge effectif déduit des mesures par effet Hall en fonction de la concentration en bore. La droite en trait plein correspond à un nombre de porteurs de charge identique au nombre des atomes de bore. Le nombre de porteurs de charge est significativement supérieur à celui des atomes de bore [Klein 07].**

Deux mécanismes peuvent être à l'origine de la transition quasi-métallique. Selon la première hypothèse, la formation d'une bande de conduction dans la bande interdite conduirait à une densité d'état non nulle au niveau de Fermi. D'après la seconde hypothèse au contraire, les états liés au bore se trouveraient en dessous de la bande de valence. La conduction aurait alors lieu dans la bande de valence partiellement dépeuplée. Les états intermédiaires entre ces deux configurations extrêmes sont possibles. Les deux situations extrêmes et la situation intermédiaire sont illustrées figure 5.



**Fig. 5 - Représentation schématique simplifiée de trois densités d'état pour le diamant lourdement dopé au bore : (a) Formation d'une bande d'impureté entièrement incluse dans la bande interdite, (b) La bande d'impureté liée aux atomes de bore se situe en haut de la bande de valence, (c) La bande d'impureté du bore s'étend plus profondément dans la bande de valence et dépeuple le sommet de celle-ci [Goss 08].**

Alors que des expériences de cathodoluminescence semblent apporter des éléments en faveur de la première hypothèse [Baron 06, Deneuve 07], des expériences de spectroscopie de photoémission des rayons X résolues en angle soutiennent en revanche l'existence d'un niveau de Fermi en dessous du bord supérieur de la bande de valence [Yokoya 2007a, 2007b]. La plupart des simulations numériques confortent cette dernière hypothèse [Bourgeois 06, Dai 07, Lee 06]

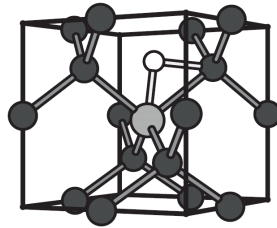
### 1.1.2 Défauts liés au bore qui se distinguent de l'atome de bore isolé substitutionnel

Le nombre d'accepteurs n'est pas nécessairement équivalent au nombre d'atomes de bore. En effet ces derniers peuvent être insérés en site non substitutionnel, précipités dans une phase non diamant, compensés par une impureté ou un défaut, passivés par des atomes d'hydrogène ou d'azote ou encore former des paires ou des agrégats.

#### 1.1.2.1 Passivation du bore par l'hydrogène

L'hydrogène, présent à des concentrations élevées lors de la croissance et relativement mobile dans la couche de diamant, peut former des complexes B-H qui entraînent la perte de la conductivité électrique. Expérimentalement la présence de tels complexes est mise en évidence par SIMS, en observant une très nette corrélation entre la concentration des atomes d'hydrogène et celle des atomes de bore. Les méthodes basées sur le calcul des orbitales moléculaires approchées prédisent que l'hydrogène se trouve à proximité du centre d'une

liaison B-H, les atomes B-H-C formant un angle de  $113^\circ$  (figure 6). Cette structure est plus stable de 0,2 eV que la structure alternative où l'hydrogène réside au sein d'une liaison C-H.

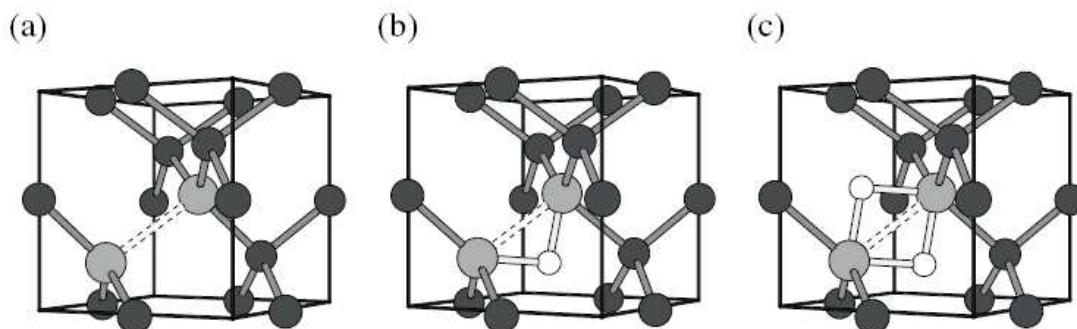


**Fig. 6 - Représentation schématique d'un complexe B-H dans le diamant. Les atomes gris foncé, gris clair et blancs représentent respectivement les atomes de carbone, de bore et d'hydrogène. Le cube figure les axes de la matrice de diamant [Goss 08].**

### 1.1.2.2 Agrégats de bore

Lorsque la concentration en bore est élevée, des agrégats de bore sont susceptibles de se former [Goss 08]. Il a ainsi été proposé d'attribuer la bande vibrationnelle qui apparaît à  $500\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie Raman à des paires d'accepteurs de bore plus proches voisins (figure 7 a). La « liaison » qui unie alors les deux atomes de bore présente une déplétion de charge qui entraîne une relaxation et l'apparition de niveaux accepteurs très profonds dans la bande interdite. Les paires bore-bore entraînent donc une perte de conductivité.

Les agrégats de bore peuvent également entraîner le piégeage d'atomes d'hydrogène. Au sein de ces structures l'hydrogène se trouve entre les deux atomes (figure 7 b). Le niveau électronique de ces complexes est proche de celui du bore substitutionnel, à la différence des paires B-H et B-B, ils participent donc à une conductivité de type p. Les complexes B-H-B sont plus stables que les complexes B-H. Le piégeage d'un second atome d'hydrogène est possible, avec une énergie de liaison proche de celle de la liaison B-H (figure 7 c).



**Fig. 7 - Représentation schématique des complexes B-B avec (a) zéro, (b) un ou (c) deux atomes d'hydrogène. Les atomes gris foncé, gris clair et blancs représentent respectivement les atomes de carbone, de bore et d'hydrogène. Le cube figure les axes de la matrice de diamant [Goss 08].**

### 1.1.2.3 Paires bore-lacune

La présence du bore favorise également la formation de complexes bore-lacune (figure 8). Pour trois ou quatre atomes de bore environnant une lacune, le niveau accepteur est proche du bord supérieur de la bande de valence. L'énergie de formation de ces derniers complexes est inférieure ou comparable à celle du bore substitutionnel. Cependant, comme la formation de ces défauts nécessite plusieurs atomes de bore par site accepteur, leur efficacité en termes de trou par atome de bore est inférieure à celle du bore substitutionnel [Goss 08].

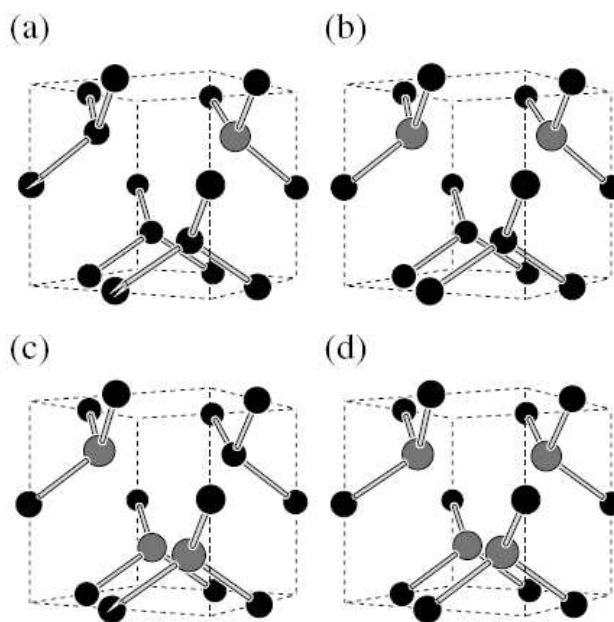


Fig. 8 - Représentation schématique des structures bore-lacune avec (a) à (d) un à quatre atomes de bore environnant une lacune [Goss 08].

### 1.1.3 Influence des joints de grains

Les diamants polycristallins se différencient des diamants monocristallins par la présence de joints de grains dont la proportion relative, bien que très faible, augmente lorsque la taille de grain diminue. Ces phases non-diamant ont un impact négatif sur les propriétés électriques du diamant.

Il existe dans la littérature une confusion autour du terme diamant nanocristallin [May 08]. Ce terme peut en effet faire référence à des matériaux très différents. Le diamant est considéré comme nanocristallin lorsque le diamètre moyen de ses grains est compris entre 10 et 500 nm. La désignation nanocristallin peut renvoyer à un matériau polycristallin dont la taille a été réduite en augmentant la densité de nucléation mais qui conserve des propriétés semblables aux diamants microcristallins et qui en particulier présente des facettes bien définies. C'est ce matériau auquel il sera fait référence ici lorsque le terme nanocristallin sera employé. La taille des grains peut également être réduite en favorisant la nucléation secondaire. Les facettes



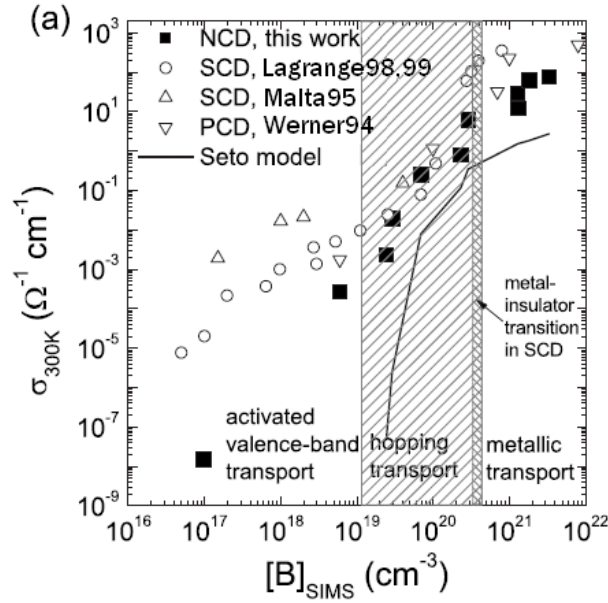
n'apparaissent plus et ce type de diamant est associé à une concentration plus élevée en défauts et en phases non-diamant. Le diamant ultrananocristallin quant à lui se démarque très nettement de ces deux formes de diamant nanocristallin. Il est composé de particules de diamant intrinsèques englobées dans une matrice non-diamant. Ces propriétés diffèrent complètement des autres formes de diamant et il ne doit sa conduction qu'aux phases  $sp^2$  présentes en concentration élevée.

#### *1.1.3.1 Conduction dans les joints de grains*

Contrairement au diamant ultra-nanocristallin qui inclut une quantité importante de phases  $sp^2$ , les expériences de mesure de l'effet Hall menées sur le diamant nanocristallin permettent de conclure à un transport électronique réalisé au moyen de trous et non au moyen d'électrons. Le transport électronique dans les joints de grains n'est donc pas prépondérant, même pour le diamant nanocristallin qui présente pourtant une fraction de joints de grains importante [Gajewski 09].

#### *1.1.3.2 Influence de la taille des grains*

La dispersion aux joints de grains affecte significativement la conduction électronique des diamants hétéroépitaxiés. Ainsi, comme le montre la figure 9, la conductivité des diamants nanocristallins faiblement dopés est inférieure de trois ordres de grandeur à la conductivité des films homoépitaxiés de concentration en bore comparable. La conductivité des diamants nanocristallins et des diamants homo et hétéroépitaxiés est en revanche très semblable dans le domaine de concentration où le transport par saut électronique est prépondérant. Les diamants nanocristallins du domaine quasi-métallique présentent en revanche une conductivité électrique proche des diamants polycristallins mais 10 fois inférieure à celle des diamants monocristallins [Gajewski 09].



**Fig. 9 - Conductivité mesurée à température ambiante en fonction de la concentration en bore estimée par SIMS pour des diamants nanocristallins. Les valeurs rapportées dans la littérature pour le diamant poly et monocristallin sont tracées pour comparaison [Lagrange 98, 99, Malta 95, Werner 94]. Les domaines de prédominance des modes de conduction (transport dans la bande de valence, transport par sauts électroniques et domaine quasi-métallique) sont représentés. La ligne en trait plein correspond aux prédictions du modèle de Seto [Gajewski 09].**

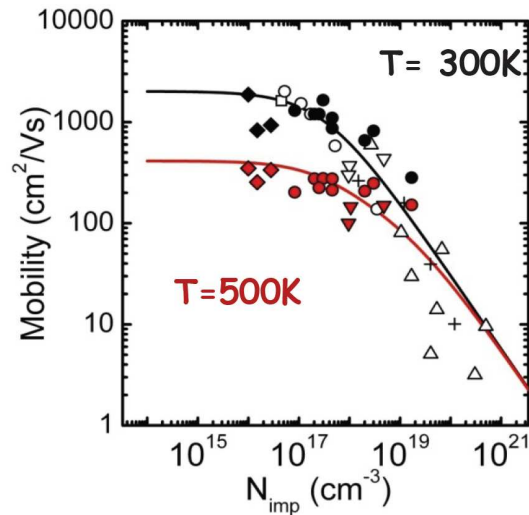
### 1.1.3.3 Mobilité des porteurs de charges

La mobilité des porteurs de charges du diamant monocristallin à température ambiante décroît avec l'élévation de la concentration en accepteurs non compensés  $N_a - N_d$  [Gajewski 09, Thonke03, Volpe 09]. Cette décroissance peut être décrite par la relation 2 établie empiriquement (figure 10):

$$\mu_{RT}(N_a - N_d) = \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + \left(\frac{N_a - N_d}{N_0}\right)^{S_0}} + \mu_{\min} \quad (\text{équation 2})$$

Avec  $\mu_{\max} = 1814 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{\min} = 0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $N_0 = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $S_0 = 0,71$ .

Pour les films polycristallins de qualité élevée, ces mobilités sont également atteintes [Thonke03]. Cependant dans le diamant nanocristallin, les joints de grains dont l'importance relative croît à mesure que la taille des grains diminue, semblent contribuer à une perte de mobilité. Ainsi Gajewski *et al.* mesurent des mobilités de un à deux ordres de grandeur inférieures à la mobilité des porteurs de charge dans le monocristal [Gajewski 09].

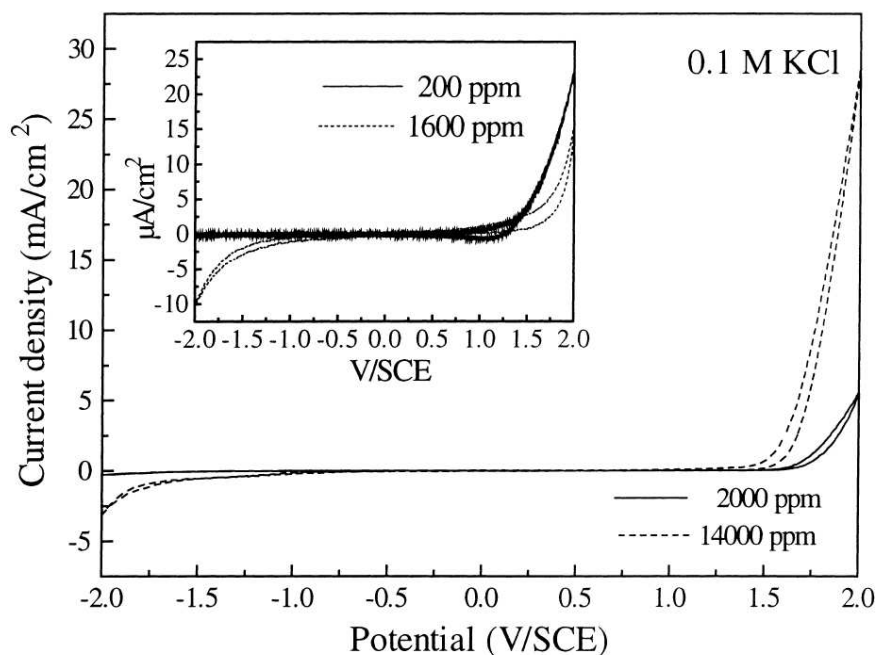


**Fig. 10** - Mobilité des porteurs de charge en fonction de la concentration en dopant [Omnès09]. Les valeurs suivantes, issues de la littérature, sont représentées : + [Thonke03], Δ [Werner 97], ∇ [Gabrysch 08], ● Yamanaka 2008, ○ [Mortet 08], □ [Teraji 06], ◆ [Volpe 09].

## 1.2 Propriétés électrochimiques

### 1.2.1 Courants résiduels

En l'absence de couple redox, la fenêtre de potentiel des diamants lourdement dopés est légèrement réduite par rapport à celle des diamants modérément dopés. Cette réduction traduit en réalité une plus grande réactivité électrochimique des électrodes lourdement dopées [Levy-Clement 03, Ndao 00] (figure 11). Cependant, il est possible d'élargir la fenêtre de potentiel en augmentant la qualité cristalline du dépôt et en réduisant la concentration des phases sp<sup>2</sup>. L'influence de ces deux derniers facteurs sur la largeur de la fenêtre de potentiel est en effet prépondérante [Levy-Clement 99].

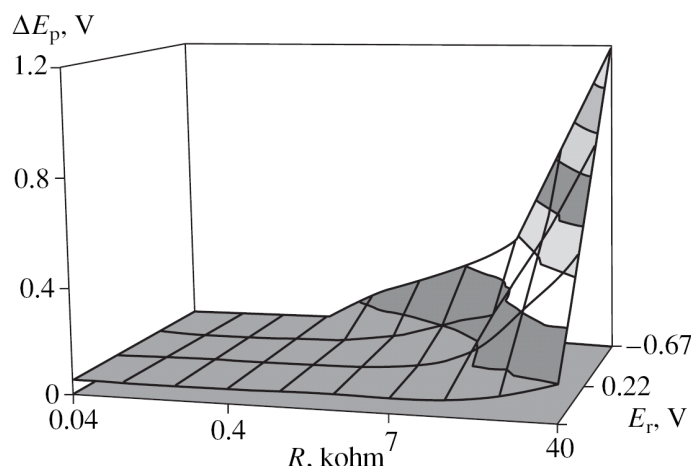


**Fig. 11 – Voltampérométrie des électrodes 200 et 1600 ppm (rapport s [B]/[C] dans la phase gazeuse au cours de la croissance exprimés en parties par million) (encart) et 2000 et 14000 ppm. Ces électrodes polycristallines sont semiconductrices au dessous de 2000 ppm puis métalliques au dessus de cette concentration. Balayage de potentiel de -2 à 2V dans une solution de KCl de 0,1 M. [Ndao 00].**

L'impact majeur d'une concentration élevée de bore (au dessus de la transition quasi-métallique) est avant tout l'augmentation des courants anodiques et cathodiques de trois ordres de grandeur [Ndao 00].

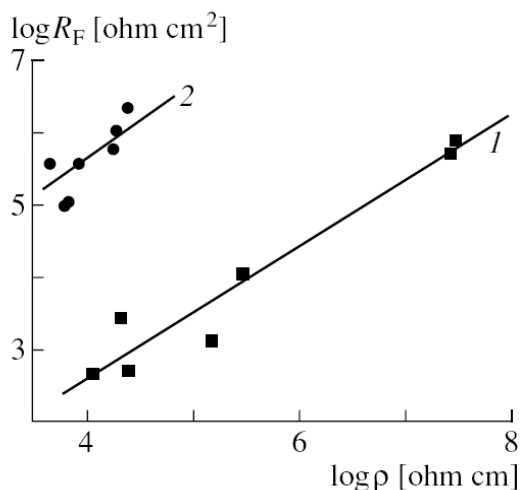
### 1.2.2 Transfert électrochimique

La concentration en bore, qui conditionne la résistivité électrique et les modes de conduction électronique, affecte par conséquent également considérablement la vitesse du transfert électrochimique. Cette influence a notamment été démontrée par Angus *et al.* qui relevèrent la séparation de potentiel entre pics anodique et cathodique  $\Delta E_p$  pour quatre couples de potentiels électrochimiques croissants (Fe(*o*-phénantroline)Cl<sub>3</sub> [ $E_{\text{redox}} = 0.86$  V (ESH)], ferrocene (1',1')diméthanol [ $E_{\text{redox}} = 0.2$  V], Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> [ $E_{\text{redox}} = -0.23$  V] et méthylviologène [ $E_{\text{redox}} = -0.67$  V]) en fonction de la résistivité électrique (figure 12) [Angus 99]. De leurs résultats expérimentaux, ils conclurent que la vitesse de transfert de charge est une fonction décroissante de la résistivité électrique et du potentiel électrochimique.



**Fig. 12 - Variation de la différence de potentiel  $\Delta E_p$  entre pics anodique et cathodique en fonction de la résistance  $R$  de l'électrode et du potentiel électrochimique des couples redox. ( $\text{Fe}(o\text{-phénantroline})\text{Cl}_3$  [ $E_{\text{redox}} = 0.86 \text{ V}$  (ESH)], ferrocène (1',1')diméthanol ( $E_{\text{redox}} = 0.2 \text{ V}$ ),  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  ( $E_{\text{redox}} = -0.23 \text{ V}$ ) et méthylviologène ( $E_{\text{redox}} = -0.67 \text{ V}$ )).**

Cette dépendance de la vitesse de transfert de charge à la concentration en bore est confirmée quantitativement pour les dopages modérés par les travaux de Modestov *et al.* Ces derniers mirent en évidence une relation de proportionnalité entre résistance de transfert de charge, évaluée à l'équilibre par spectroscopie d'impédance électrochimique, et résistivité électrique pour les couples  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et quinone/hydroquinone (figure 13) [Modestov 97].



**Fig. 13 - Variation de la résistance de transfert de charge mesurée au potentiel d'équilibre par impédance pour (1) le couple redox  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et (2) le couple redox quinone/hydroquinone en fonction de la résistance électrique [Modestov 97].**

Les résultats expérimentaux présentés par Lévy-Clément [Levy-Clement05] confirment et complètent les tendances précédentes. Comme l'indique le tableau 2, la séparation de potentiel entre pics anodique et cathodique  $\Delta E_p$  est large pour les électrodes semiconductrices ( $\Delta E_p = 575, 270$  et  $182 \text{ mV}$  pour des rapports  $[\text{B}]/[\text{C}]$  en phase gazeuse respectivement de

800, 1200 et 2000 ppm) et décroît au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de bore. La constante de vitesse de transfert de charge déduite des voltampérogrammes cycliques des électrodes semiconductrices est alors de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ . Lorsque les électrodes deviennent quasi-métalliques (à partir de 2000 ppm), elles adoptent un comportement quasi-réversible qui se manifeste par une réactivité plus élevée ( $\Delta E_p = 124 \text{ mV}$  pour un rapport B/C en phase gazeuse de 6000) et des courants de pic anodique et cathodique supérieurs d'un ordre de grandeur aux courants mesurés pour les électrodes semiconductrices. Les valeurs de  $k_0$  des électrodes quasi-métalliques sont estimées à approximativement  $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ . Il semblerait toutefois qu'au-delà d'un rapport B/C de 10000 ppm, l'augmentation de la concentration de bore n'améliore plus la réactivité des électrodes mais au contraire tend à la dégrader (augmentation de  $\Delta E_p$  pour les rapports B/C de 12000 et de 14000 ppm).

[B]/[C] en phase gazeuse (ppm)	$\Delta E_p$ (mV) électrodes vierges	$\Delta E_p$ (mV) après de nombreuses expériences d'électrochimie
800	575	1100
1200	270	762
2000	182	443
6000	124	96
10000	102	70
12000	308	106
14000	120	106

**Tab. 2 - Résultats expérimentaux obtenus par voltampérométrie cyclique à l'aide d'électrodes de diamant vierges puis à l'issue de nombreuses expériences électrochimiques (vitesse de balayage 0,1V/s) pour des rapports [B]/[C] dans la phase gazeuse croissants ( $\text{FeCN}_6^{3-/4-} \cdot 10^{-2} \text{ M}$  dans 1M KCl) [Levy-Clement05].**

Il est intéressant de remarquer que ces travaux font état d'une évolution de la réactivité des électrodes après de nombreuses expériences électrochimiques. Cette évolution est de surcroît dépendante de la concentration en bore. En effet, tandis que les électrodes semiconductrices subissent une dégradation très nette de la vitesse de transfert électrochimique (élargissement conséquent de la différence de potentiel  $\Delta E_p$ ), le transfert de charge des électrodes métalliques semble au contraire être légèrement plus rapide à la suite de leur utilisation intensive. L'auteur conclut à une sensibilité élevée des électrodes semiconductrices à la terminaison de surface, contrairement aux électrodes quasi-métalliques.

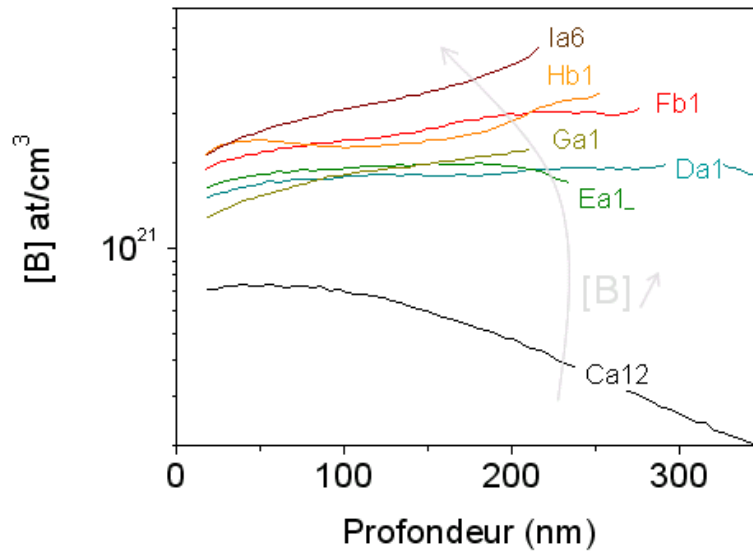
## 2 Analyse électrochimique

La concentration en bore affecte ainsi très directement les propriétés électrochimiques des électrodes de diamant. L'influence de celle-ci sur les évolutions au cours du temps de deux caractéristiques importantes du transfert de charge, la résistance au transfert de charge  $R_t$  et la capacité de double couche  $C_d$  sera donc évaluée. La plage étudiée est celle des électrodes quasi-métalliques car ces dernières, plus réactives et moins impédantes sont les plus favorables à la réalisation de capteurs électrochimiques de type faradique. Pour les besoins de cette étude des films de diamant de concentration en bore croissante ont été réalisés (films Ca, Da, Ea, Fa, Fb, Ga, Ha, Hb et Ia dont les conditions de croissance sont données chapitre I, section 2.1.2.4).

### 2.1 Evaluation de l'épaisseur des couches et du dopage par SIMS

Le SIMS est la méthode de référence mise en œuvre dans cette étude afin d'évaluer la concentration totale des atomes de bore dans les échantillons synthétisés. Cette concentration ne correspond pas nécessairement à la concentration des sites accepteurs dans le film en raison de la formation de paires B-H, d'agrégats de bore et de complexes bore-lacune (section 1.1.2), à cause de la compensation d'une partie des états accepteurs par des états donneurs ou encore d'une possible accumulation des atomes de bore dans les joints de grains. En complément de cette méthode d'analyse, la spectroscopie Raman sera utilisée pour apporter des indications relatives à la concentration des porteurs de charges impliqués dans la conduction quasi-métallique qui se manifeste notamment au travers de l'effet Fano.

L'épaisseur des couches est estimée à partir des profils de concentration en silicium. Ces profils présentent deux plateaux pour lesquels la concentration en silicium est constante, le premier à très basse concentration correspondant à la couche de diamant, le second à concentration très élevée correspondant au substrat de silicium. L'épaisseur des couches est estimée comme étant la profondeur correspondant à moyenne arithmétique des valeurs de plateau (valeur basse et valeur élevée). La concentration en bore est alors évaluée comme l'intégrale de la concentration en bore de la surface au bord du plateau du diamant divisée par la profondeur de ce plateau. Les profils du bore des échantillons Ca12, Da1, Ea1, Fb1, Ga1, Hb1 et Ia6 (chapitre I, section 2.1.2.4) obtenus par SIMS sont donnés figure 14.



**Fig. 14 – Profils du bore des échantillons –Ca12, –Da1, –Ea1, –Fb1, –Ga1, –Hb1 et –Ia6 déterminés par SIMS.**

La concentration en bore des couches réalisées varie ainsi de  $4,4 \cdot 10^{20}$   $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ , une valeur légèrement supérieure à la transition quasi-métallique, à  $3,3 \cdot 10^{21}$   $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$  (tableau 3).

Une des hypothèses qui pourraient être formulées pour expliquer l’allure de ces profils SIMS du bore serait de considérer la variation du rapport des vitesses de croissance des facettes (100) et (111) en fonction de la concentration en bore dans la phase gazeuse. Ce rapport est mesuré à l’aide du paramètre  $\alpha$  défini par la relation :

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}} \quad (\text{équation 3})$$

où  $V_{100}$  et  $V_{111}$  représentent les vitesses de croissance respectives des facettes (100) et (111). Or Lee *et al.* ont démontré que plus la concentration en bore dans la phase gazeuse était élevée, plus  $\alpha$  augmentait [Lee 99]. Comme l’incorporation du bore est dix fois plus importante pour les faces (100) que pour les faces (111), un  $\alpha$  supérieur à  $\sqrt{3}$  implique qu’à concentration constante dans la phase gazeuse la concentration en bore dans la phase solide diminue au fur et à mesure de la croissance. Plus  $\alpha$  augmente et plus cette décroissance s’accroît. Cet effet pourrait expliquer la variation des profils dont la concentration est supérieure à  $1 \cdot 10^{21}$   $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Pour inclure l’échantillon Ca12 dans cette analyse, il faudrait de plus supposer que pour ces conditions de croissance,  $\alpha$  augmente avec le dopage d’une valeur initialement inférieure à  $\sqrt{3}$  à des valeurs supérieures à  $\sqrt{3}$ . Cette hypothèse reste à affirmer ou à infirmer.



échantillon	Dopage / $10^{20}$ en B/cm <sup>3</sup>	Epaisseur en nm	Vitesse de croissance en nm/h
Ca12	4,4	438	26,5
Da1	18	360	18,5
Ea1	18	292	15,4
Ga1	18	318	16,1
Fb1	26	292	15,4
Hb1	26	266	13,4
Ia6	33	231	11,0

**Tab. 3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons Ca12, Da1, Ea1, Fb1, Ga1, Hb1 et Ia6.**

La vitesse de croissance décroît avec la concentration en bore conformément aux observations de la bibliographie [Lee 99].

## 2.2 Conditions expérimentales

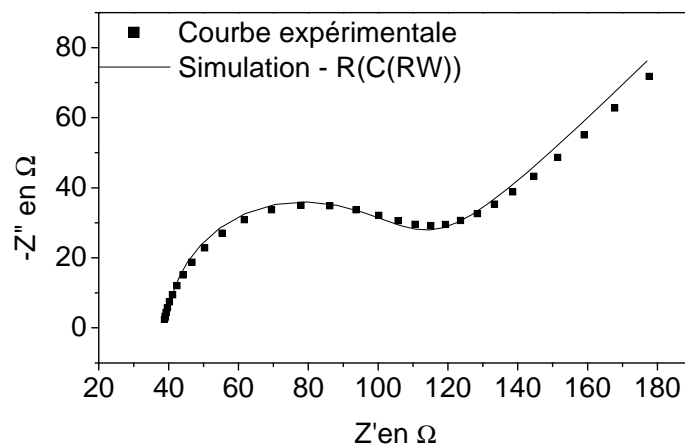
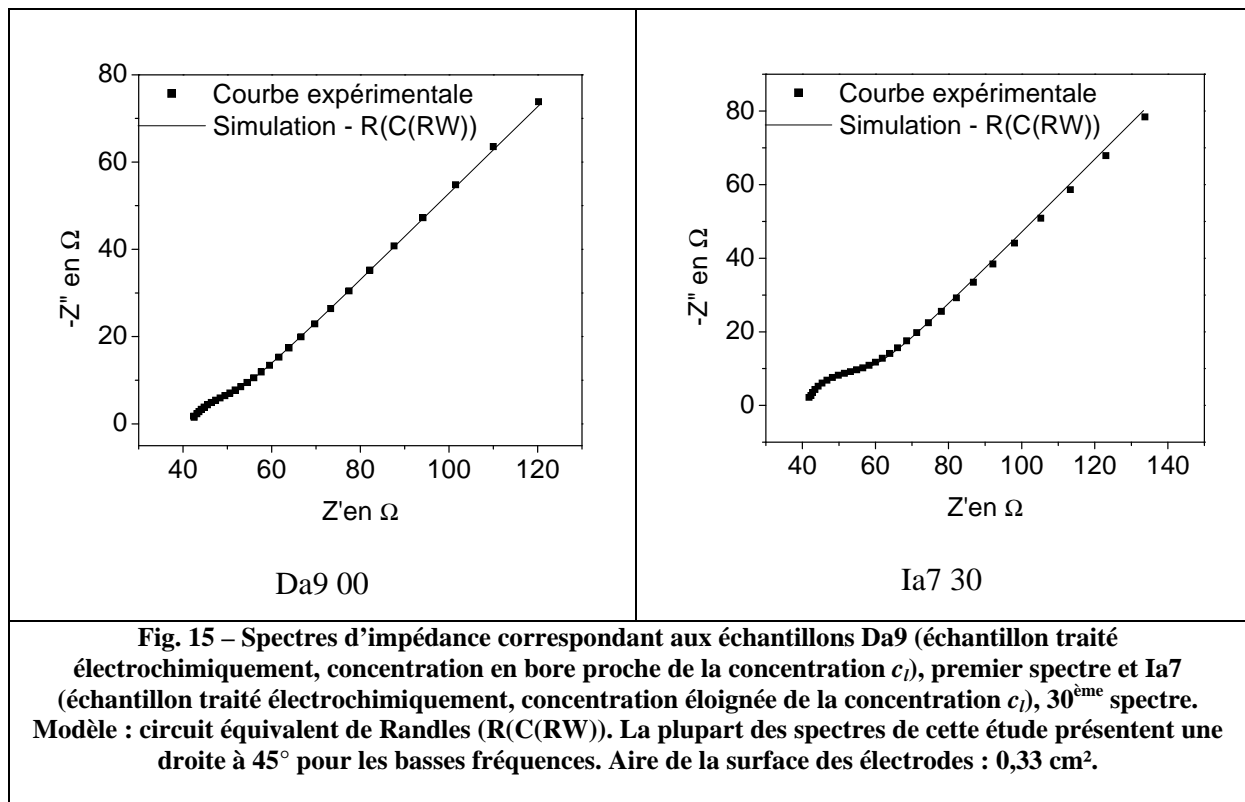
### 2.2.1 Modèle utilisé pour la simulation numérique

L'objectif de cette étude est de rendre compte de l'évolution des caractéristiques du transfert électrochimique et de relier celle-ci aux propriétés physiques des films de diamant. Dans ce cadre, la spectroscopie d'impédance est privilégiée, car elle permet une analyse précise et fiable de l'interface électrochimique (chapitre I, section 2.3.2.2). Cette interface est modélisée à l'aide du circuit équivalent de Randles  $R(C(RW))$ , dont les paramètres sont ajustés à l'aide d'un logiciel (ZSimpWin 3.21) afin de reproduire le plus fidèlement possible les courbes expérimentales.

Ce modèle ne permet cependant pas de décrire d'éventuelles hétérogénéités d'une ou plusieurs propriétés du système. Pour rendre compte de ces dernières, il est possible de remplacer dans le circuit équivalent de Randles, la capacité de double couche par un élément à phase constante (CPE). Cet élément permet de modéliser une dispersion en fréquence qui se traduit sur les spectres d'impédance par un aplatissement de la boucle d'impédance du côté des hautes fréquences et une pente inférieure à 45° aux basses fréquences.

Dans leur ensemble, les spectres issus de cette étude ne présentent pas de telles déformations (figure 15), à l'exception toutefois des spectres correspondants aux électrodes non dopées

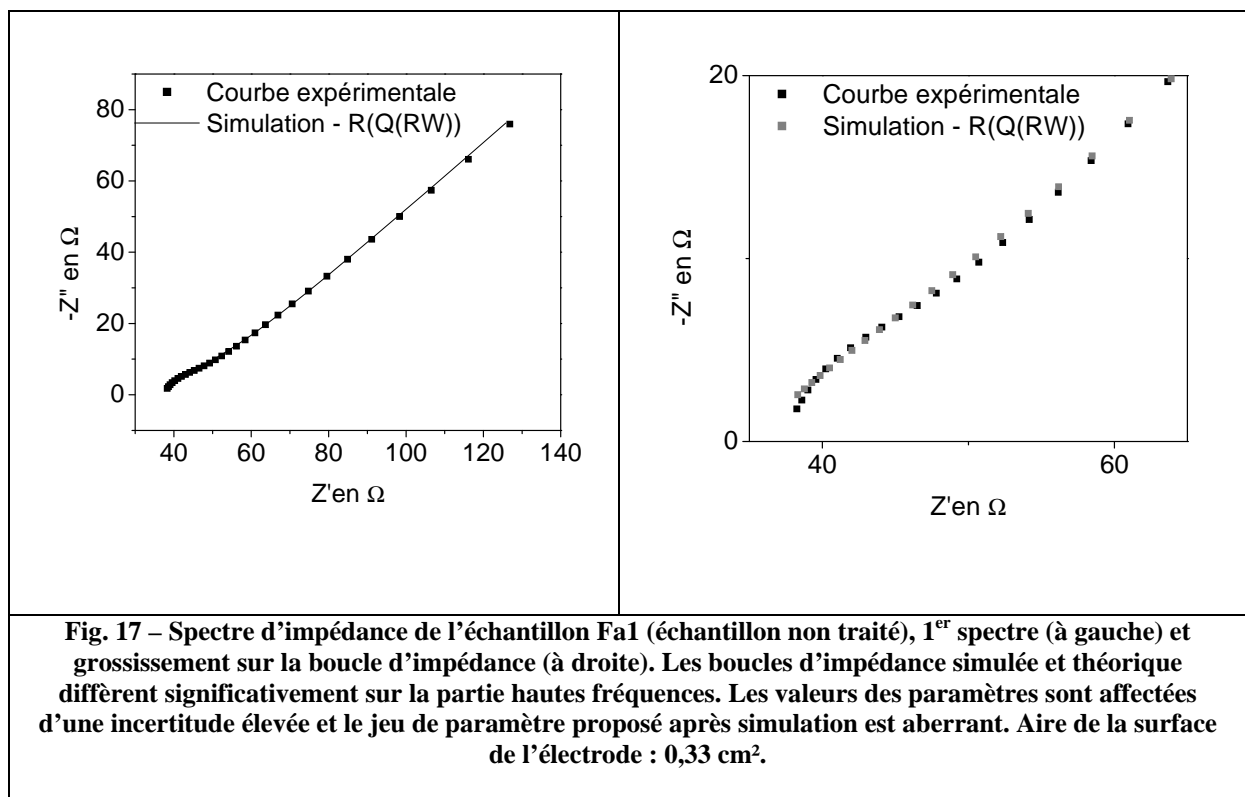
dont la concentration en bore est loin de la concentration en bore optimale  $c_l$  (définie section 2.4) et pour des durées d'immersion relativement longues (figure 16).



**Fig. 16 – Spectre d'impédance de l'échantillon Fa1 (non traité), 30<sup>ème</sup> spectre. Les échantillons non traités, en particulier ceux qui présentent une concentration en bore éloignée de la concentration optimale et pour des durées d'immersion longues peuvent présenter à basses fréquences une droite dont l'angle est inférieur à 45°. Modèle : circuit équivalent de Randles (R(C(RW))). La modélisation de ces spectres à l'aide du circuit équivalent de Randles modifié (R(Q(RW)) où Q est un CPE) fait alors apparaître un paramètre  $\phi$  proche de 0,93. Aire de la surface de l'électrode : 0,33 cm<sup>2</sup>.**

Les spectres présentant une pente inférieure à 45° ont été modélisés à l'aide du circuit de Randles modifié et ont fait typiquement apparaître des angles de décentrage  $\phi$  associés au

décalage du demi-cercle faradique dans la représentation de Nyquist par rapport à l'axe des abscisses (chapitre I, section 2.3.2.2) de l'ordre de 0,93 (figure 16). Cependant, si la modélisation à l'aide du circuit modifié permet de meilleurs ajustements en raison de l'ajout d'un nouveau paramètre, l'interprétation physique des CPE reste délicate. Des jeux de paramètres d'angle et de capacité différents peuvent conduire à des spectres voisins ce qui peut induire des erreurs d'interprétation. En particulier la modélisation à l'aide du circuit de Randles modifié  $R(Q(RW))$  est instable et conduit à des résultats incohérents avec la physique du système (figure 17) lorsque les spectres correspondant aux électrodes traitées ou dont la concentration approche de la concentration optimale ou pour des durées d'immersion courtes, sont simulés.



Les valeurs des paramètres issues de la simulation varient d'un modèle à l'autre (par exemple une différence de l'ordre de 30 % est typiquement constatée pour l'évaluation de  $R_t$ ). Les propriétés d'électrodes modélisées à l'aide de circuits différents ne peuvent donc pas être comparées sans introduire un biais important. Or, pour les besoins de cette étude, il est nécessaire de comparer, dans les mêmes conditions, des spectres obtenus pour des durées d'immersion courtes et longues, à l'aide d'électrodes dont le dopage et le traitement varient. Etant donnée la très bonne corrélation des courbes simulées et expérimentales ( $\chi^2 < 5.10^{-4}$ ) obtenue quelque soit l'échantillon étudié lorsque les spectres expérimentaux sont modélisés à l'aide du circuit équivalent de Randles non modifié, il a donc été fait le choix, par souci de

cohérence et pour étudier des évolutions, d'utiliser uniquement ce modèle, dont le paramétrage est plus simple et plus robuste, dans l'étude qui suit.

Pour tenir compte des hétérogénéités du système et du blocage partiel des électrodes, il serait intéressant de développer un modèle adapté, en s'inspirant par exemple des travaux de Becker et Jüttner. [Becker 03, Juttner 07] et en s'appuyant sur la physique et en particulier sur les propriétés de matériau des électrodes. Ce modèle devrait alors être validé par un nombre important d'expériences et par l'étude approfondie de la structure de l'erreur, ainsi que l'ont proposé Orazem *et al.* [Orazem 99]. La proposition d'un tel modèle nécessite au préalable de se construire une bonne représentation des évolutions étudiées. L'objectif des travaux présentés ici, menés à l'aide d'un modèle relativement simple, est de dégager les caractéristiques de l'évolution des électrodes et de les relier aux propriétés physicochimiques du matériau. Ils constituent donc une première étape vers une modélisation plus complexe.

### **2.2.2 Plage de fréquence simulée**

Les valeurs issues de la simulation sont également significativement affectées par les conditions de la simulation, et en particulier par la plage de fréquence étudiée. En effet, lorsque cette plage est trop réduite, en particulier lorsque les basses fréquences sont insuffisamment explorées, une partie de l'information est perdue, qui correspond aux temps longs, lorsque la diffusion est prépondérante par rapport à vitesse de transfert de charge et donc à des couches plus profondes de la double couche. On peut considérer que toute l'information est contenue dans le spectre lorsque la partie basses fréquences de ce dernier n'est régie que par de la diffusion pure, ce qui se traduit sur le spectre par la coïncidence des courbes expérimentales avec la droite à 45°. Expérimentalement, l'extension de la plage de fréquence à partir de ce moment ne doit plus entraîner de modification des valeurs des paramètres. Cependant, le modèle choisi ne permet qu'une représentation approchée des basses fréquences car il ne tient pas compte des hétérogénéités du système étudié. Ainsi, lorsque les fréquences basses sont surreprésentées, l'ajustement se réalise principalement sur la droite correspondant à la diffusion, au détriment de la boucle d'impédance à partir de laquelle sont calculées les propriétés des électrodes, ce qui introduit à nouveau un biais potentiel. Il faut enfin que les mêmes règles de modélisation soient appliquées quelque soit l'échantillon considéré et la durée de l'immersion. Plus précisément, pour que les valeurs des paramètres soient comparables d'un spectre à l'autre, il faut que la même proportion de basses fréquences soit considérée pour chaque spectre. Il a donc été choisi, pour la simulation, de considérer les spectres sur une plage d'impédances correspondant à la résistance de série plus

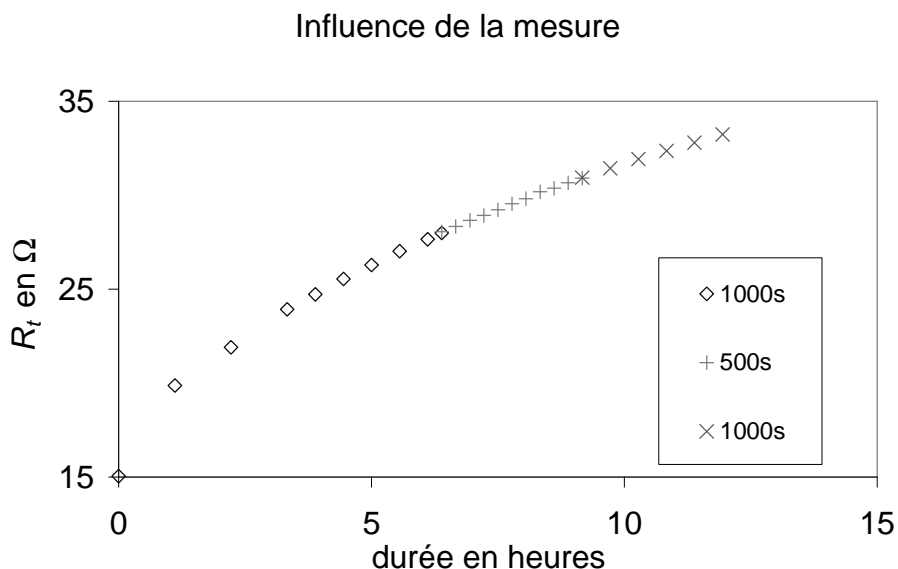
deux fois la résistance de transfert de charge (figure 16). Ce choix est le résultat d'un compromis entre durée de mesure (cette dernière doit être suffisamment courte pour que les spectres ne soient pas déformés par l'évolution des électrodes au cours du temps, particulièrement rapide au temps d'immersion courts), et la représentation la plus étendue possible des spectres les plus impédants (longues durées d'immersion, dopage éloigné du dopage  $c_i$ , échantillons non traités) pour des conditions de mesures expérimentales identiques. A terme, une bonne connaissance de l'évolution des spectres permettrait de modéliser la déformation de ces derniers et donc d'augmenter la durée des mesures.

### 2.2.3 Incidence de la mesure sur les résultats

L'analyse électrochimique est réalisée par EIS à des potentiels qui varient avec une faible amplitude (10 mV rms) autour du potentiel de circuit ouvert fixé par le couple sonde ( $E_0(\text{FeCN}_6^{3-/4-}) = 0,21 \text{ V/Ag-AgCl}$ ). Les courants et potentiels expérimentaux sont donc modérés, ce qui devrait permettre de s'affranchir d'une modification des électrodes liée à la sollicitation électrochimique lors de la caractérisation. Toutefois, afin de s'en assurer, l'impact de la méthode de mesure EIS sur les résultats obtenus est évalué. Trois séries de mesures sont exécutées successivement en faisant varier la fréquence d'échantillonnage afin de déterminer si la grandeur mesurée est une fonction de la durée d'immersion ou au contraire du nombre de mesures. Dans ce dernier cas il faudrait conclure que c'est la mesure elle-même qui détériore l'électrode.

- Dans un premier temps, les EIS sont donc enregistrées toutes les 1000 s sur une durée d'un peu moins de 7 h.
- Immédiatement après cette première série, une deuxième série de mesures commence, prises à une fréquence deux fois plus élevée (intervalle de temps : 500 s, durée : 2,8 h), en conservant strictement tous les autres paramètres de mesure.
- Enfin, à l'issue de celle-ci, une dernière série de mesure est enregistrée à la même fréquence que la première série (intervalle de temps : 1000 s, sur 2,8 h).

L'ensemble des mesures est représenté en fonction de la durée écoulée depuis la première mesure de la première série (durée totale) (figure 18).



**Fig. 18 - Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la durée d'immersion. Intervalle de temps entre deux mesures successives de  $\diamond$  1000 s pour une première série de mesures puis de + 500 s pour la série intermédiaire et enfin de  $\times$ 1000 s pour la dernière série. Moins d'un point sur deux est reporté pour des raisons de lisibilité de la figure (nombre réel de mesures supérieur au nombre de points sur la courbe). Electrode Ja1 ayant subi un vieillissement d'un mois à l'air et un traitement électrochimique. Aire de la surface de l'électrode : 0,33 cm<sup>2</sup>.**

La continuité de la courbe, comme celle de sa pente, sont parfaites. Aux deux points qui correspondent au passage d'une série à l'autre, l'intervalle de temps séparant deux mesures est négligeable. La dernière mesure de la série précédente coïncide alors parfaitement avec la première mesure de la série suivante. Aucune rupture de pente n'est observée. Nous pouvons donc conclure que les mesures EIS n'ont pas d'influence significative sur les résultats obtenus. L'évolution observée est bien fonction du temps et non du nombre de mesures.

#### 2.2.4 Durée écoulée entre la croissance et les mesures électrochimiques

La durée écoulée entre la croissance et les mesures électrochimiques est réduite dans la mesure du possible afin de limiter l'influence d'un éventuel vieillissement à l'air. L'ensemble des spectres d'impédance présentés dans l'étude qui suit sont collectés moins de 48 h après la synthèse.

#### 2.2.5 Protocole expérimental du traitement électrochimique

Les électrodes sont traitées électrochimiquement au moyen de 5 cycles voltampérométriques successifs dans une solution de LiClO<sub>4</sub> (0,5 M) (chapitre II, section 2.4.1). Les conditions expérimentales du traitement sont regroupées tableau 4.

Mode	Densités de courant absolues maximales	Electrolyte	Vitesse de balayage	Nombre de cycles
Galvanodynamique	300 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	LiClO <sub>4</sub> 0,5 M	15 $\mu$ A/ cm <sup>2</sup> .s	5

Tab. 4 - Paramètres expérimentaux du traitement électrochimique.

## 2.3 Résultats expérimentaux

### 2.3.1 Résistance de transfert de charge

#### 2.3.1.1 Electrodes traitées électrochimiquement

L'évolution de la résistance de charge au cours du temps est caractérisée en fonction du dopage, pour le lot des électrodes traitées (Ca11, Da9, Fa2, Ha2, Ia7). La figure 19 regroupe l'ensemble des évolutions observées en fonction de la durée d'immersion (dopages compris entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>). Les courbes d'évolutions peuvent comme précédemment (chapitre II) être décrites à l'aide de fonctions du type  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$ , quelque soit l'échantillon considéré (lignes continues, figure 19).

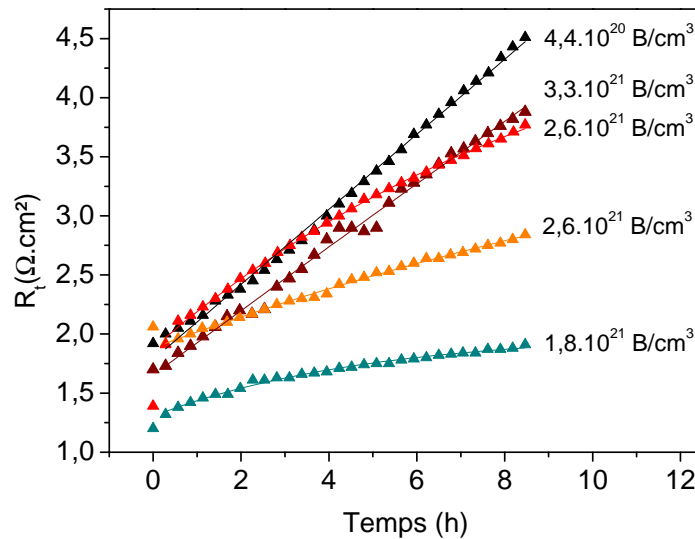
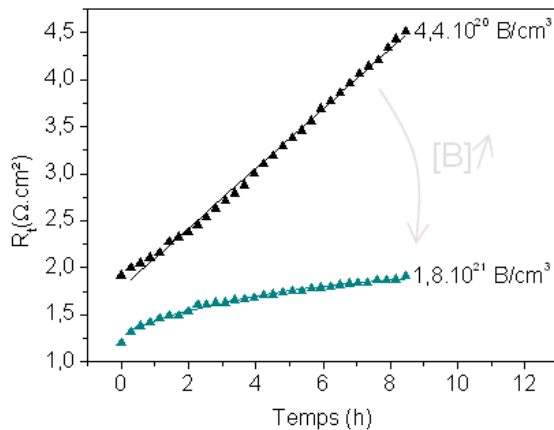


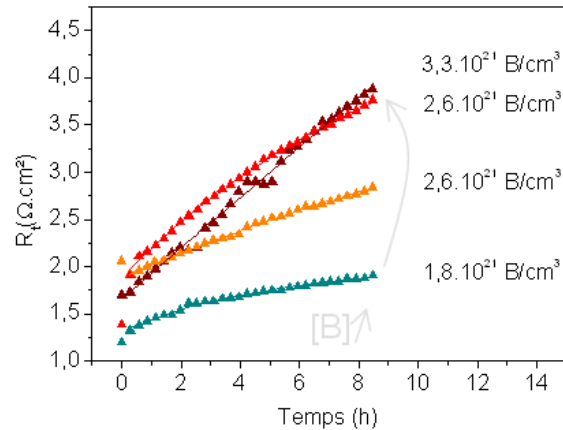
Fig. 19 - Evolution de  $R_t$  au cours du temps en fonction du dopage. Electrodes –Ca11, –Da9, –Fa2, –Ha2, –Ia7 (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>) traitées électrochimiquement.

L'évolution de  $R_t$  est très sensible au taux de dopage des échantillons et varie de façon cohérente en fonction de celui-ci. En effet, pour des dopages proches de la transition quasi-métallique et jusqu'à une concentration en dopant limite qui sera nommée ici  $c_l$

(concentration limite), située entre  $1,8 \cdot 10^{21}$  et  $2,6 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup> (ici entre les familles d'échantillons Da et Fa), l'augmentation du bore dans les couches induit une évolution plus modérée de  $R_t$  en fonction du temps (figure 20). Les échantillons dont le dopage est le plus proche de  $c_l$  (figure 23) sont ainsi les plus stables vis à vis de cette évolution. Puis, au delà de cette concentration limite, la tendance inverse est observée. La vitesse d'évolution de  $R_t$  ne cesse alors d'augmenter avec l'incorporation croissante de bore dans les couches (figure 21).



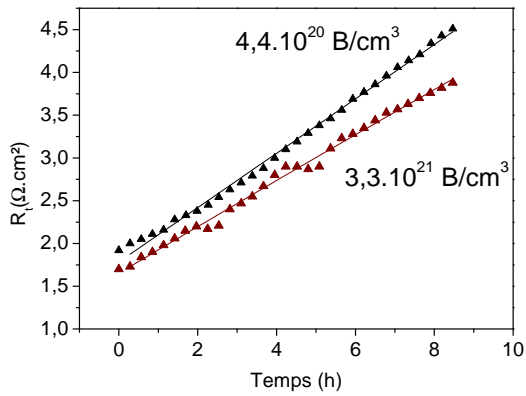
**Fig. 20** - Evolution de  $R_t$  au cours du temps en fonction du dopage. Electrodes traitées –Ca11, –Da9 dont la concentration en bore est comprise entre la transition quasi-métallique et la concentration  $c_l$ . En deçà de la concentration limite  $c_l$ , l'ajout de bore semble stabiliser les électrodes



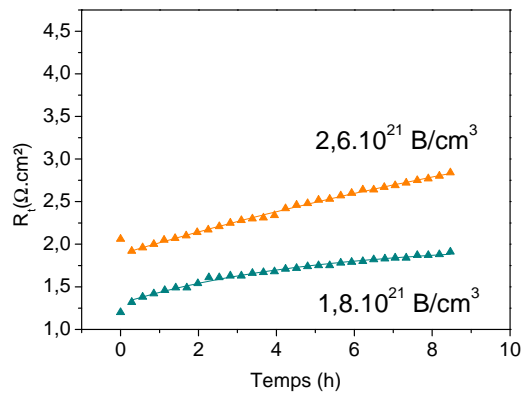
**Fig. 21** - Evolution de  $R_t$  au cours du temps en fonction du dopage. Electrodes traitées –Da9, –Fa2, –Ha2, –Ia7. Au-delà de la concentration limite  $c_l$ , l'ajout de bore semble détériorer le comportement électrochimique des électrodes (augmentation plus rapide de  $R_t$ )

Les courbes d'évolutions tendent d'autant plus vers des fonctions d'exponentielles décroissantes que la concentration en bore des couches est proche de la concentration limite  $c_l$  (figure 23) et d'autant plus vers des droites que cette concentration en est éloignée (figure 22). Il est intéressant de remarquer les similitudes qui caractérisent les évolutions des deux électrodes dont les concentrations sont les plus éloignées de  $c_l$  (concentrations extrêmes de respectivement  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup> pour Ca11 et Ia7) (figure 22).





**Fig. 22 - Evolution de  $R_t$  au cours du temps en fonction du dopage. Electrodes traitées –Ca11, –Ia7 dont la concentration en bore est éloignée de la concentration  $c_l$ .**



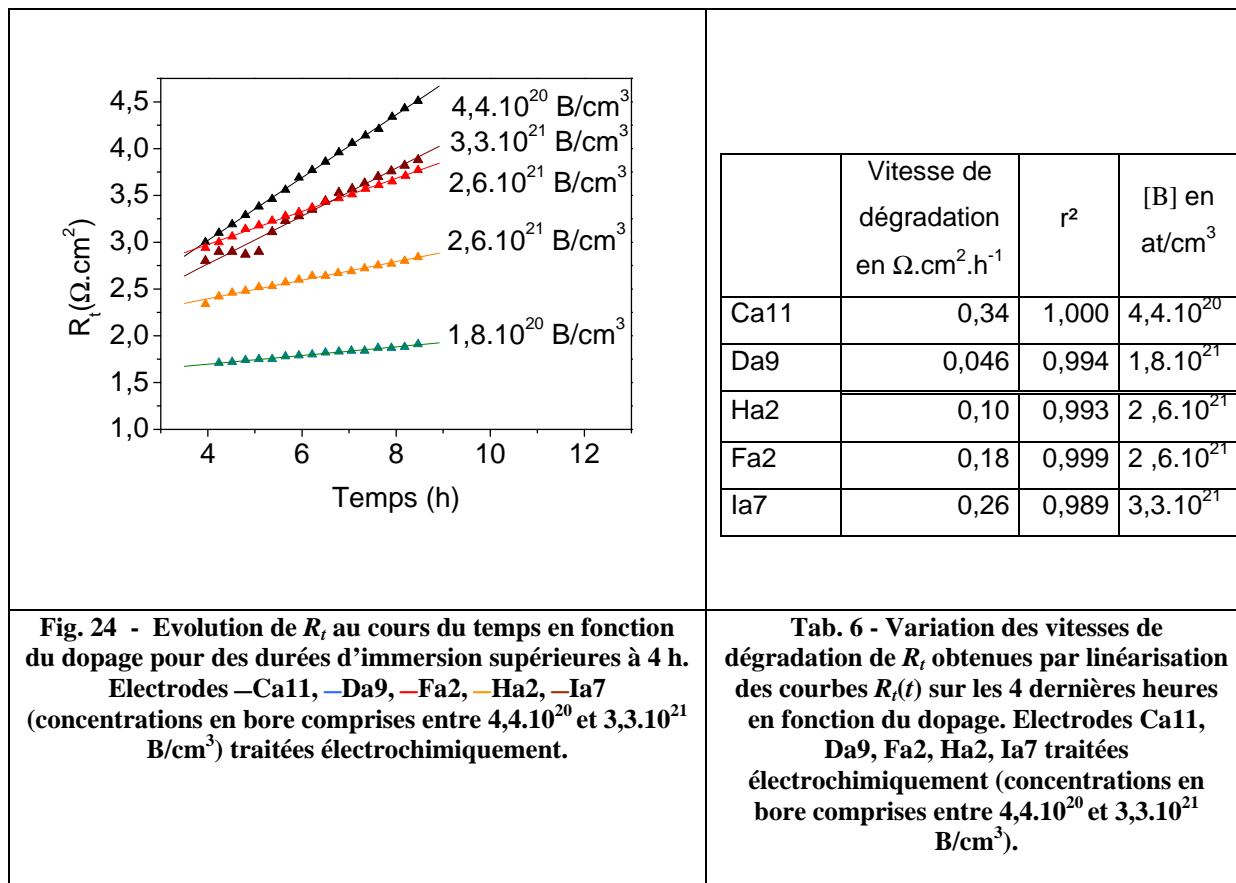
**Fig. 23 - Evolution de  $R_t$  au cours du temps en fonction du dopage. Electrodes traitées –Da9, –Ha2 dont la concentration est proche de la concentration limite  $c_l$ .**

L'estimation du paramètre  $\beta$  (valeur limite de  $R_t$  pour les durées d'immersion élevées) issu de la représentation des courbes expérimentales par des fonctions du type  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  est donnée tableau 5 (les échantillons y sont classés par concentration en bore croissante, la ligne double représente la concentration  $c_l$ ). Il n'a été possible de déterminer ce paramètre pour Ca11 et Ia7 dont les concentrations sont loin de la limite  $c_l$  car il est affecté par une incertitude trop élevée, la durée totale de l'expérimentation (8 h 40) étant trop courte par rapport aux temps caractéristiques des exponentielles.

	$r^2$	$\beta$ en $\Omega.cm^2$	[B] en $at/cm^3$
Ca11	0,9965	/	$4,4.10^{20}$
Da9	0,9919	$2,00 \pm 0,026$	$1,8.10^{21}$
Ha2	0,9977	$4,6 \pm 0,37$	$2,6.10^{21}$
Fa2	0,9988	$5,1 \pm 0,13$	$2,6.10^{21}$
Ia7	0,9937	/	$3,3.10^{21}$

**Tab. 5 – Estimation du paramètre  $\beta$  issu de la modélisation  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  et  $r^2$  associés pour la série d'échantillons Ca11, Da9, Ha2, Fa2 et Ia7 traités présentés par concentration en bore croissante. La ligne double représente la concentration  $c_l$ .**

Pour rendre compte de la variation des vitesses de dégradation de  $R_t$  en fonction du dopage pour l'ensemble des échantillons, la vitesse moyenne de dégradation des électrodes a été évaluée sur les 4 dernières heures. Cette estimation revient à linéariser cette partie des courbes et à considérer le coefficient directeur de chacune de ces droites (figure 24). Les résultats issus de la linéarisation sont présentés dans le tableau 6.



### 2.3.1.2 Electrodes non traitées

La même étude est appliquée aux électrodes non traitées. Comme les tableaux 7 et 8 le montrent, l'évolution de leur comportement en fonction du dopage est semblable à celui des électrodes traitées. Les  $r^2$  obtenus pour l'ensemble des courbes confortent la représentation  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$ .

	$r^2$	$\beta$ en $\Omega.cm^2$	[B] en $at/cm^3$
Ca6	0,99976	$310 \pm 82$	$4,4.10^{20}$
Da6	0,99983	$26,0 \pm 0,58$	$1,8.10^{21}$
Ha1	0,99867	$11,0 \pm 0,69$	$2,6.10^{21}$
Fa1	0,99955	$42 \pm 1,4$	$2,6.10^{21}$
Ia6	0,98945	/	$3,3.10^{21}$

**Tab. 7- Estimation du paramètre  $\beta$  issu de la modélisation  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  et  $r^2$  associés pour la série d'échantillons Ca6, Da6, Ha1, Fa1 et Ia6 non traités présentés par concentration en bore croissante. La ligne double représente la concentration  $c_i$ .**

	Vitesse de dégradation en $\Omega.cm^2.h^{-1}$	$r^2$	[B] en $at/cm^3$
Ca6	3,2	1,000	$4,4.10^{20}$
Da6	0,91	0,999	$1,8.10^{21}$
Ha1	0,35	0,999	$2,6.10^{21}$
Fa1	1,8	0,998	$2,6.10^{21}$
Ia6	3,1	0,994	$3,3.10^{21}$

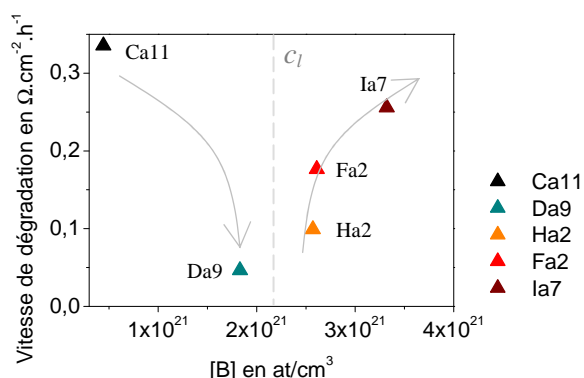
**Tab. 8 - Variation des vitesses de dégradation de  $R_t$  en fonction du dopage obtenues par linéarisation des courbes  $R_t(t)$  sur les 4 dernières heures. Electrodes Ca6, Da6, Fa1, Ha1, Ia6 non traitées (concentrations en bore comprises entre  $4,4.10^{20}$  et  $3,3.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>).**

### 2.3.1.3 Discussion

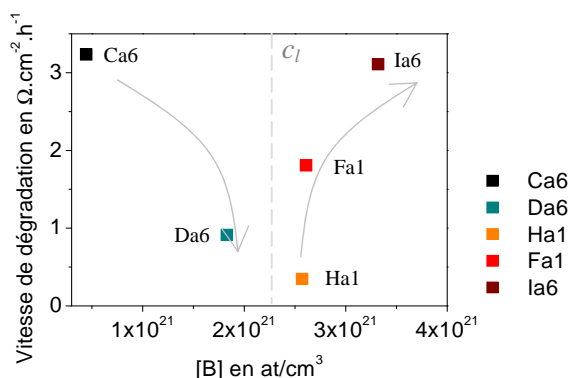
Les figures 25 (électrodes traitées, représentées par des triangles) et 26 (électrodes non traitées, représentées par des carrés) permettent de comparer les vitesses de dégradation moyennes observées lors des quatre dernières heures de mesure en fonction du dopage pour les électrodes traitées et non traitées. Les deux lots d'électrodes (traitées ou non) montrent qualitativement la même évolution en fonction du dopage : une amélioration très nette de la stabilité des électrodes avec l'augmentation du bore jusqu'à une concentration  $c_i$  comprise entre  $1,8.10^{21}$  et  $2,6.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup> puis une vitesse de dégradation moyenne qui ne cesse de s'accroître au delà. Cette évolution peut être rapprochée des observations de Lévy-Clément (section 1.2.2) [Levy-Clement05] qui observe une amélioration de la vitesse de transfert de charge avec la concentration en bore jusqu'à une concentration comprise entre  $2.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup> et  $7.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup> puis une détérioration de cette dernière.

Il est ainsi possible, en optimisant la concentration de bore d'abaisser la vitesse moyenne de dégradation des électrodes d'environ un ordre de grandeur (de 0,36 à 0,046  $\Omega.cm^2.h^{-1}$  pour les électrodes traitées et de 3,2 à 0,35  $\Omega.cm^2.h^{-1}$  pour les électrodes non traitées).

Le traitement permet également d'améliorer sensiblement (également un ordre de grandeur, on pourra remarquer les échelles des figures 25 et 26) la stabilité des électrodes quelque soit le dopage.



**Fig. 25 - Variation des vitesses de dégradation moyennes de  $R_t$  obtenues par linéarisation des courbes  $R_t(t)$  sur les 4 dernières heures en fonction du dopage. Electrodes Ca11, Da9, Fa2, Ha2 et Ia7 traitées électrochimiquement (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$   $\text{B}/\text{cm}^3$ )**



**Fig. 26 - Variation des vitesses de dégradation moyennes de  $R_t$  obtenues par linéarisation des courbes  $R_t(t)$  sur les 4 dernières heures en fonction du dopage. Electrodes Ca6, Da6, Ha1, Fa2 et Ia7 non traitées (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$   $\text{B}/\text{cm}^3$ )**

Finally, the treated electrodes that present a concentration close to the limit concentration present a very satisfactory stability (average degradation rate of  $0.046 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ). The modeling of the evolution of the charge transfer rate with the help of a function of the type  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$  ( $\chi^2 = 2,3 \cdot 10^{-4}$ ) allows then to estimate  $\beta$  the limit value of  $R_t$  for long immersion times to  $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  which corresponds to a high  $k_0$  (0,14 cm/s) comparable to that of platinum (from 0,1 to 0,4 cm/s [Becker 03, Orazem 99]).

## 2.3.2 Capacité de double couche

### 2.3.2.1 Electrodes traitées électrochimiquement

The evolutions of the double layer capacity as a function of the immersion time of the treated electrodes electrochemically for dopings between  $4,4 \cdot 10^{20}$  and  $3,3 \cdot 10^{21}$  are represented in figure 27. The parameters  $\delta$  and  $\tau_2$  issued from the modeling  $C_d(t) = \delta(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$  as well as the  $\chi^2$  correspondants are grouped in table 9. The evolutions of  $C_d$  vary also coherently with the doping and the limit  $c_l$  appears again. Before this limit, the limit value  $\delta$  of the capacity for long immersion times increases with the doping. After  $c_l$ , this value decreases. The characteristic time of evolution linked to the immersion is all the longer as the concentration is close to  $c_l$ .

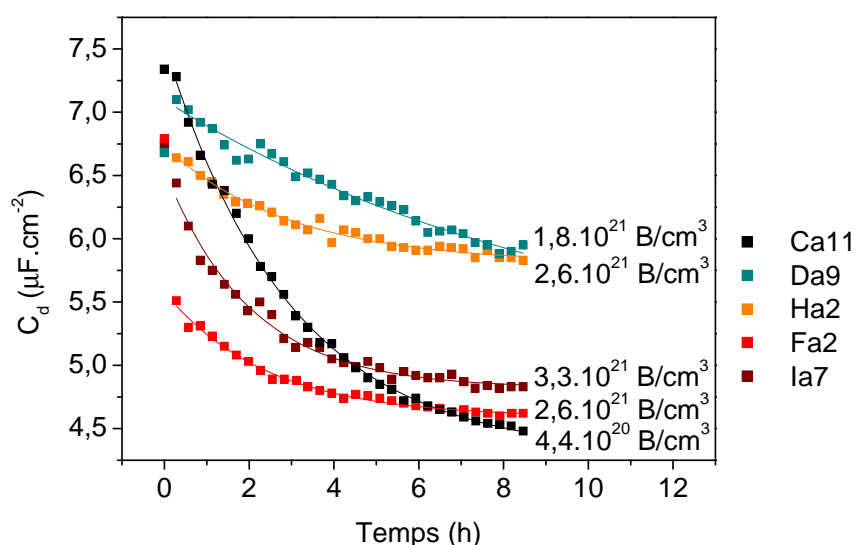


Fig. 27 - Evolutions de la capacité de double couche en fonction de la durée d'immersion des électrodes traitées électrochimiquement pour des dopages compris entre  $4,4.10^{20}$  B/cm<sup>3</sup> et  $3,3.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>. Echantillons Ca11, Da9, Ha2, Fa2 et Ia7

	$\chi^2$	$\delta$ en $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$	$\tau_2$ en h	[B] en $\text{at}/\text{cm}^3$
Ca11	$1,6.10^{-3}$	$4,29 \pm 0,029$	$2,95 \pm 0,086$	$4,4.10^{20}$
Da9	$2,9.10^{-3}$	$5,0 \pm 0,38$	$10 \pm 2,7$	$1,8.10^{21}$
Ha2	$1,2.10^{-3}$	$5,81 \pm 0,026$	$3,0 \pm 0,26$	$2,6.10^{21}$
Fa2	$6.10^{-4}$	$4,59 \pm 0,013$	$2,4 \pm 0,13$	$2,6.10^{21}$
Ia7	$2.10^{-3}$	$4,82 \pm 0,023$	$2,0 \pm 0,12$	$3,3.10^{21}$

Tab. 9 – Estimation des paramètres  $\delta$  et  $\tau_2$  issus de la modélisation  $C_d(t) = \delta(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$  et  $\chi^2$  associés pour la série d'échantillons Ca11, Da9, Ha2, Fa2 et Ia7 traités électrochimiquement et présentés par concentration en bore croissante. La ligne double représente la concentration  $c_i$ .

### 2.3.2.2 Electrodes non traitées

Les estimations des paramètres  $\delta$  et  $\tau_2$  issus de la modélisation  $C_d(t) = \delta(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$  ainsi que les  $\chi^2$  correspondants sont donnés tableau 10. Les tendances observées sont semblables à celles des électrodes traitées. Les  $\chi^2$  associés à cette représentation confortent la modélisation choisie.

	$\chi^2$	$\delta$ en $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\tau_2$ en h	[B] en $\text{at}/\text{cm}^3$
Ca6	$3,6\cdot 10^{-4}$	$3,671 \pm 0,0079$	$1,66 \pm 0,060$	$4,4\cdot 10^{20}$
Da6	$2,0\cdot 10^{-4}$	$4,85 \pm 0,012$	$3,2 \pm 0,20$	$1,8\cdot 10^{21}$
Ha1	$5,2\cdot 10^{-4}$	$5,99 \pm 0,035$	$4,56 \pm 1,03$	$2,6\cdot 10^{21}$
Fa1	$1,4\cdot 10^{-4}$	$4,87 \pm 0,025$	$0,52 \pm 0,040$	$2,6\cdot 10^{21}$
Ia6	$6\cdot 10^{-5}$	$3,594 \pm 0,0015$	$0,37 \pm 0,010$	$3,3\cdot 10^{21}$

Tab. 10 – Estimation des paramètres  $\delta$  et  $\tau_2$  issus de la modélisation  $C_d(t) = \delta(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$  et  $\chi^2$  associés pour la série d'échantillons Ca6, Da6, Ha1, Fa1 et Ia7 non traités et présentés par concentration en bore croissante. La ligne double représente la concentration  $c_l$ .

### 2.3.3 Discussion

La figure de synthèse 28 présente la variation de  $\delta$  en fonction de la concentration de bore pour les électrodes traitées (triangles) et non traitées (rectangles) et pour des concentrations de bore variant de  $4,4\cdot 10^{20}$  B/cm<sup>3</sup> à  $3,3\cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>.

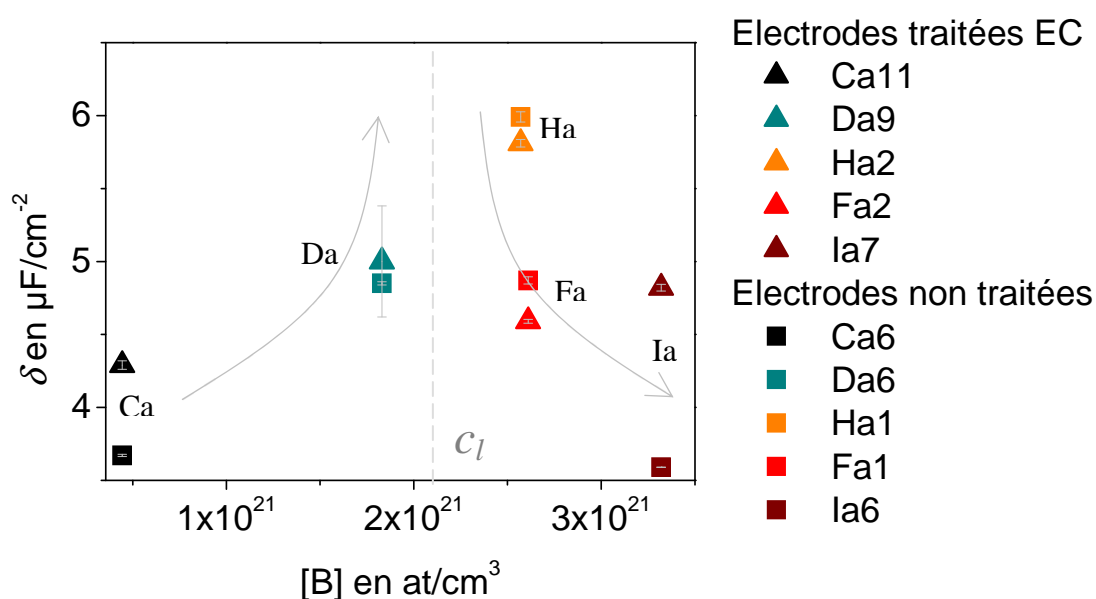


Fig. 28 - Variation du paramètre  $\delta$  (valeur limite de  $C_d$  pour les durées d'immersion longues) issu de la représentation  $C_d(t) = \delta(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$  en fonction du dopage. Les barres d'erreurs indiquées sur la courbe sont relatives uniquement à la détermination des paramètres de cette représentation par simulation numérique, l'incertitude liée au modèle de simulation de chaque spectre et l'incertitude expérimentale n'étant pas prises en compte. Electrodes Ca11, Da9, Fa2, Ha2 et Ia7 traitées électrochimiquement et électrodes Ca6, Da6, Fa1, Ha1, Ia6 non traitées (concentrations en bore comprises entre  $4,4\cdot 10^{20}$  et  $3,3\cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>)

Une évolution inverse à celle de  $\beta$  est observée. Alors que  $\beta$  est d'autant plus réduite que le dopage est proche de la concentration limite,  $\delta$  est d'autant plus élevée que la concentration

en bore s'approche de  $c_l$ . La valeur limite de la capacité de double couche peut ainsi être augmentée de 4,3 à 5,8  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$  pour les électrodes traitées et de 3,6 à 6  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$  pour les électrodes non traitées.

Ces évolutions inverses pourraient s'expliquer par une densité de porteurs de charge plus importante au fur et à mesure que l'on s'approche de  $c_l$ . En effet, une concentration de porteurs de charge accrue favorise un transfert de charge plus rapide et augmente la capacité de double couche en réduisant la largeur de la zone de charge d'espace (chapitre II, section 1.2.2). Pour mettre à l'épreuve cette interprétation, une étude du matériau sera menée. Cette étude aura pour objectif de déterminer s'il est possible de mettre en évidence des indices d'une augmentation de la densité des porteurs de charges au voisinage de  $c_l$ .

Une hypothèse complémentaire pourrait être avancée en considérant la nature hétérogène du diamant (chapitre I section 1.2.2.2) [Levy-Clement 03, Honda 03, Pleskov 06, Spitsyn 81, Janssen 92, Holt 04, Szunerits 06]. La contribution des grains semiconducteurs au transfert de charge est très inférieure à celle des grains quasi-métalliques en raison d'une élévation brutale de la vitesse de transfert de charge lors de la transition quasi-métallique. Une concentration de porteurs plus élevée pourrait également permettre à une proportion accrue de grains de passer de l'état semiconducteur à métallique. En participant au transfert électrochimique, ils augmenteraient ainsi la surface active. L'augmentation de la surface électrochimiquement active a pour effet d'augmenter  $C_d$  qui lui est proportionnelle et de réduire  $R_t$  qui lui est inversement proportionnel. La constante de temps caractéristique (chapitre II, section 2.2.2.4.2) limite observée pour les durées d'immersion élevées n'est cependant pas invariante avec le dopage. Une augmentation de la surface active seule ne pourrait donc pas expliquer les résultats observés mais il est cependant probable qu'elle y contribue.

Il semblerait, bien que cette observation doivent être confirmée, que les valeurs de  $\delta$  soient plus élevées pour les électrodes traitées (triangles) que pour les électrodes non traitées (carrés) (électrodes Ca6 et Ca11 en noir et Ia6 et Ia7 en bleu), à l'exception toutefois des concentrations proches de  $c_l$ , pour lesquelles les capacités des électrodes traitées ou non sont comparables. Le traitement électrochimique élève en revanche significativement la vitesse de transfert de charge quelle que soit la concentration en bore.

Pour expliquer ces observations, on peut donc supposer que les effets du traitement sont également attribuables, au moins en partie, à une augmentation du nombre de porteurs de charge. Cette élévation pourrait être imputable soit à un meilleur alignement énergétique dû à une variation de l'affinité électronique (chapitre II, section 1.2.3) soit à la formation de nouveaux états de surface liés par exemple à la formation de groupes hydrocarbures ou enfin

par réduction du nombre de porteurs de charges passivés (réduction des défauts passivants, par exemple destruction des paires B-H ou augmentation des défauts conducteurs, par exemple capture d'atomes d'hydrogène par les paires B-B) par migration des ions  $H^+$  dans le champ électrique [Polcaro 06]. Ces hypothèses demandent à être validées par des travaux plus approfondis.

Au voisinage de la concentration limite, on pourrait supposer que le moindre effet du traitement sur la capacité de la double couche soit la conséquence d'une prédominance de l'influence du dopage sur celle du traitement autour de  $c_l$ . L'électrode ayant un comportement plus métallique, il est ainsi envisageable que la capacité liée à la couche de Helmholtz voit son importance relative augmenter par rapport à celle associée à la charge d'espace, d'où un moindre effet du traitement. Cet aspect n'est à ce jour qu'une hypothèse et demande également à être validé ou infirmé.

### *3 Etude morphologique et optique des couches de diamant*

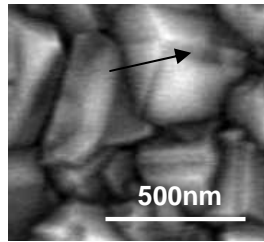
Les propriétés des électrodes vont à présent faire l'objet d'une étude afin de tenter de lier les évolutions électrochimiques qui ont été mises en évidence avec les caractéristiques physicochimiques des couches.

#### **3.1 Morphologie**

La morphologie des couches et la taille des grains ont été évaluées par microscopie à balayage électronique (chapitre I, section 2.2.4). Une image SEM-FEG typique de nos couches est représentée figure 29. Les films de diamant présentent des microcristaux aux facettes d'orientations variées bien définies et dont les arrêtes sont très nettes. Les grains ont un diamètre moyen de quelques centaines de nanomètres (de 200 à 300 nm). Quelques macles, i.e. associations orientées de deux ou plusieurs cristaux identiques, reliés par une opération de symétrie du groupe ponctuel, peuvent être observées (flèche, figure 29). Plusieurs modes de formation peuvent en être à l'origine. Cependant, les macles de croissance, qui apparaissent suite à l'apparition d'un défaut dans la matrice, sont le mode de formation le plus probable dans ces couches dont la concentration en bore est élevée. En effet, des atomes de bore, placés à la surface d'un cristal en croissance, peuvent interrompre l'arrangement cristallin régulier et favoriser ainsi une croissance dans une nouvelle direction. Les films sont uniformes et continus et ni la taille des grains ni la morphologie des films ne semblent affectés par la concentration en dopant. Cette absence de modification de la morphologie des couches est cohérente avec les observations de May *et al.* [May 08] mais doit être nuancée car aucune



étude quantitative de l'orientation des grains n'a été réalisée, cette étude était rendue difficile à partir des seules images MEB en raison d'un taux important de maillage.



**Fig. 29 - Image SEM-FEG du film Ia, représentative des images observées sur l'ensemble de nos couches. La flèche désigne un maillage.**

La concentration en bore est en réalité une propriété de grain. Comme l'incorporation du bore dans les cristallites {111} est dix fois plus importante que dans les cristallites {100} [Pleskov 06] (ces orientations sont les plus fréquentes au sein du matériau), les propriétés qui résultent de cette concentration, telles que le comportement électrique ou électrochimique, sont susceptibles d'une importante variation d'un grain à l'autre. Le SIMS, tout comme le Raman, ne nous permettent ainsi d'accéder qu'à des estimations de la réponse collective de grains affectés par une grande disparité. Cependant, le comportement électrochimique caractérisé précédemment étant une évaluation macroscopique, ces échelles d'investigations sont adaptées à l'objectif de cette étude, expliquer en partie le comportement des électrodes à partir de l'analyse de leur propriétés de matériau.

### 3.2 Analyse Raman

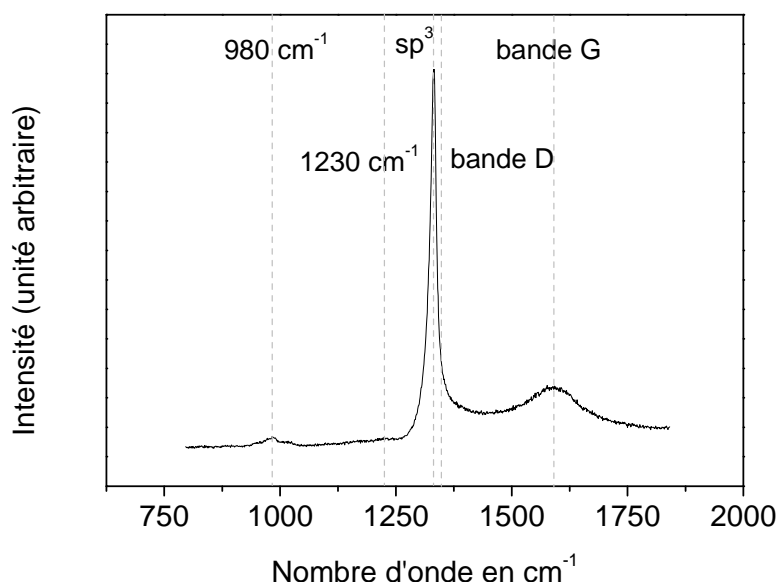
La pertinence de l'analyse Raman pour la caractérisation physicochimique des couches de diamant en vue d'une application électrochimique a été soulignée à plusieurs reprises dans la littérature [Levy-Clement 05, 03, 99, Ndao 00, Palmas 07]. Rapide et non destructive, elle permet l'identification de la nature chimique et de l'hybridation des éléments sondés. Cette méthode d'investigation a notamment été appliquée avec succès à l'évaluation de l'influence de la concentration en bore ainsi que des phases non-diamant sur la réponse électrochimique d'électrodes de diamant. Ces études ont entre autres permis de mettre en évidence l'impact déterminant de la transition quasi-métallique sur le transfert électrochimique et l'incidence néfaste des phases non-diamant sur la largeur de la fenêtre de potentiel ainsi que sur la vitesse du transfert électronique. En s'inspirant de cette démarche, il est proposé ici d'étudier l'évolution des spectres Raman en fonction de la concentration de bore autour de la concentration limite  $c_l$  dans l'objectif de caractériser la transition observée par électrochimie.

L'excitation UV est retenue dans ces travaux pour deux raisons. D'une part, la déformation Fano étant moins marquée pour les faibles énergies d'excitation, la raie principale du diamant est bien mieux résolue sous excitation UV. Le déplacement de cette dernière est ainsi mieux défini et apparaît plus distinctement. D'autre part, cette énergie d'excitation exalte les bandes D et G autrement difficiles à percevoir. Dans le cadre de cette étude nous nous intéressons tout particulièrement à l'influence et aux modalités (en particulier, concentration d'atomes de bore participant effectivement à la conduction métallique des charges) d'une incorporation croissante de bore ainsi qu'aux phases  $sp^2$  car ils affectent considérablement le transfert électrochimique. L'étude est donc restreinte à l'intensité et au déplacement de la raie principale du diamant et de la bande G.

### 3.2.1 Structures du spectre Raman du diamant lourdement dopé au bore sous excitation UV

#### 3.2.1.1 Identification des structures du spectre Raman du diamant lourdement dopé au bore sous excitation UV

Les principales structures du spectre Raman du diamant lourdement dopé au bore sous excitation UV (structures à  $980\text{ cm}^{-1}$ , raie principale du diamant, bande D et bande G) sont identifiées figure 30 (échantillon Ca12).



**Fig. 30 - Principales structures du spectre Raman du diamant lourdement dopé au bore sous excitation UV (structures à  $980\text{ cm}^{-1}$ , raie principale du diamant, bande D et bande G). Echantillon Ca12.**

#### **3.2.1.1.1 Raie à 1332,5 cm<sup>-1</sup>**

Un intérêt particulier est porté à la raie située à 1332,5 cm<sup>-1</sup>, car elle correspond au premier ordre du diamant. Cette raie est nommée raie principale du diamant. Elle a pour origine la vibration des liaisons C-C hybridées sp<sup>3</sup>, caractéristiques du diamant. Cette longueur d'onde correspond à l'énergie des phonons optiques du centre de la zone de Brillouin [Tubino 72], 0,165 eV, dont la présence résulte des règles de sélection.

Pour des concentrations inférieures à la transition quasi-métallique, l'intensité et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette raie permettent de caractériser l'ordre cristallin et la pureté du matériau. Ainsi une raie à 1332,5 cm<sup>-1</sup> intense par rapport aux autres structures du spectre marque la prépondérance de la phase diamant sur les phases non-diamant et atteste d'un bon ordre cristallin. La largeur à mi-hauteur de cette raie est de plus inversement proportionnelle à la durée de vie des phonons. La raie principale du diamant s'élargit donc avec le désordre cristallin, la présence de défauts ou encore avec la diminution de la taille des grains.

En revanche, dans la plage de concentration en dopant étudiée ici, celle des électrodes quasi-métalliques, son intensité tout comme sa forme résulte essentiellement de l'effet Fano (section 3.2.1.2) et de l'extension de la matrice due à une forte incorporation de bore.

#### **3.2.1.1.2 Structures à 980 cm<sup>-1</sup> et 1230 cm<sup>-1</sup>**

L'origine de ces structures fait toujours l'objet de discussions. Elles apparaissent pour les lourds dopages. La large bande à 1230 cm<sup>-1</sup> est activée par le désordre induit par une concentration élevée de bore. Cette bande est en partie masquée dans nos spectres par l'effet Fano. Elle serait liée aux états vibrationnels du carbone (par exemple phonons optiques de la matrice à la frontière de la zone de Brillouin) ou à des modes de vibration C-B locaux [Bustarret 03, Gajewski 09, Popova 09]. La structure à 980 cm<sup>-1</sup> d'intensité plus faible pourrait avoir une origine similaire mais son attribution reste encore sujette à caution.

#### **3.2.1.1.3 Epaulement à 1370 cm<sup>-1</sup>**

L'épaulement à 1370 cm<sup>-1</sup> est appelé bande D et traduit la présence de phases non-diamant. Elle correspond plus rigoureusement à des plans de graphène dans du graphite monocristallin en concentration très réduite qui se retrouvent essentiellement dans les joints de grains. Cette raie est produite par les vibrations « de respiration » des cycles formés par les atomes de carbone dans la structure du graphène [Ferrari 01]. Dans nos couches, sa proximité avec la raie principale de diamant et sa relativement faible intensité rendent très difficile l'extraction de ce signal.

#### 3.2.1.1.4 Bande à 1590 $\text{cm}^{-1}$

La raie qui se trouve à 1590  $\text{cm}^{-1}$  est appelée bande G. Elle est la résultante de toutes les contributions des vibrations d'allongement des liaisons  $\text{sp}^2$  de toutes les chaînes, indifféremment ouvertes, ou en cycle de carbone [Ferrari 01]. C'est donc un bon indicateur de la présence de phases-non diamant au sein des couches.

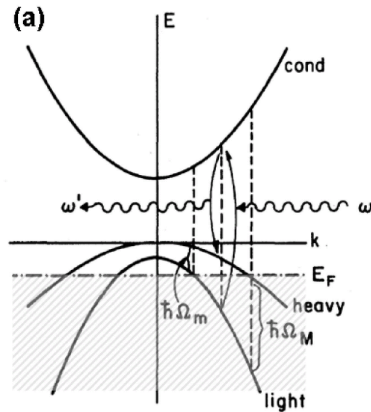
#### 3.2.1.2 Effet Fano

Une des évolutions les plus remarquables du spectre Raman en fonction du dopage est la déformation Fano qui apparaît dès que la transition quasi-métallique est franchie. L'effet Fano a été découvert en 1961 [Fano 61]. Il est le résultat d'une interférence quantique entre deux transitions alternatives, l'une s'opérant de l'état énergétique fondamental vers un état excité discret, l'autre s'opérant de l'état fondamental vers un continuum d'états d'énergie. La nature de cette interférence varie rapidement avec l'énergie ce qui génère une déformation asymétrique de la raie associée très caractéristique.

Le premier semiconducteur sur lequel l'effet Fano a été observé est le silicium mais il affecte également d'autres semi-conducteurs qui présentent une conduction métallique et dont la concentration en trous est suffisante, comme le germanium ou le GaAs. L'effet Fano se manifeste notamment par une déformation de la raie impliquée, initialement lorentzienne, et de la ligne de base. Cette déformation peut être modélisée à l'aide d'une fonction de Fano  $F(q, \Gamma)$  qui dépend de deux paramètres :  $q$  le paramètre de déformation et  $\Gamma$  la matrice d'interaction du couplage entre le continuum et l'état discret [Burke 09, Deneuille 07, Fano61, Ghodbane 06].

L'intensité de cette raie décroît alors avec une incorporation croissante de dopant et sa position varie monotonement avec l'augmentation des porteurs de charges qui participent à la conduction métallique. La déformation de la raie est d'autant plus accentuée que l'énergie d'excitation est faible.

Dans le silicium, l'interférence a lieu entre des transitions électroniques intra-bande entre les deux nappes de la bande de valence et la diffusion des phonons (figure 31). L'onde lumineuse incidente de fréquence  $\omega$  excite un électron de la bande des trous légers vers la bande de conduction. L'électron interagit alors avec un phonon et se dé-excite vers la bande des trous lourds en émettant un photon diffusé  $\omega'$ . Dans l'hypothèse simplificatrice de bandes d'énergie paraboliques isotropes, ces transitions intra-bandes ont lieu entre deux fréquences  $\Omega_m$  et  $\Omega_M$  définies par l'intersection du niveau de Fermi et des bandes de valences courbes pour une concentration de porteurs de charge donnée.



**Fig. 31 - Bandes d'énergies paraboliques isotropes avec l'énergie de Fermi  $E_F$  dans la bande de valence [Kanehisa 82].**

Dans le diamant, lorsque la concentration en bore est supérieure à la transition quasi-métallique, la conduction s'opère sur un continuum de niveaux électroniques. L'interférence quantique se produit entre le continuum de transitions électroniques qui impliquent ce continuum de niveaux et les phonons de même énergie. La modélisation quantitative de la déformation Fano fait actuellement l'objet de recherches et supposerait une connaissance approfondie de la structure de bande du diamant quasi-métallique sur l'intégralité de la zone de Brillouin.

La déformation Fano augmente lorsque la valeur absolue de  $q$  diminue et pour une valeur suffisamment faible de cette dernière, un creux apparaît vers les bas nombres d'onde lorsque  $q$  est positif et vers les hauts nombres d'onde lorsque  $q$  est négatif. Ce creux est observé sur le diamant du côté des hauts nombres d'onde pour toutes les énergies d'excitation à l'exception de l'énergie UV (ultra-violet) pour laquelle il apparaît du côté des bas nombres d'ondes. Ce changement de signe de  $q$  a été interprété comme la preuve d'une bande de conduction liée aux atomes de bore placée à l'intérieur de la bande interdite [Deneuille 07, Ghodbane 06]. Cependant d'autres facteurs pourraient expliquer un changement de signe de  $q$ . Ainsi, dans le silicium Burke *et al.* ayant observé un  $q$  positif quelle que soit la longueur d'onde à l'exception de l'excitation UV ont attribué ce changement de signe à une transition au dessus et en dessous du point critique à une dimension  $E_{\Gamma_1} = 3,4$  eV. A ce point critique est associée une modification des transitions inter-bandes de valence. D'après ces auteurs, pour les énergies excitatrices supérieures à celui-ci un nouveau régime de diffusion Raman a lieu [Burke 09].

### 3.2.2 Influence du dopage au bore évalué par spectroscopie Raman sous excitation UV

La figure 32 présente les spectres Raman obtenus pour une concentration croissante de bore au sein des films minces de diamant. L'intensité des spectres est proportionnelle au volume de matière sondée. Afin de pouvoir comparer les intensités respectives des structures du spectre Raman d'une concentration à l'autre, ce volume est évalué. Le faisceau traverse intégralement les couches de diamant et sonde également une partie importante du substrat de silicium. En première approximation, le volume de diamant traversé par le faisceau est proportionnel à l'épaisseur des couches. En tenant compte de la géométrie et des caractéristiques du dispositif de mesure il est possible d'évaluer l'erreur commise sur l'estimation de ce volume dans le cadre de cette approximation. Cette erreur étant inférieure à 10 %, les spectres présentés ici sont normalisés par les épaisseurs des couches associées mesurées par SIMS.

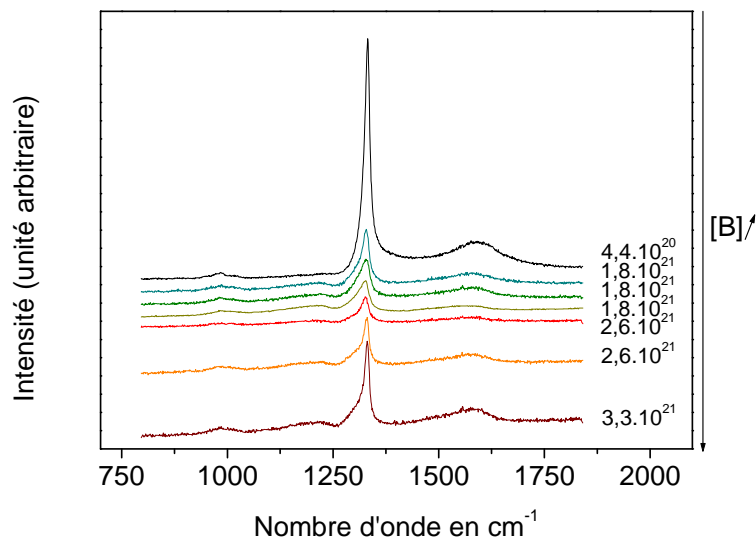


Fig. 32 - Spectres Raman centrés sur la raie principale du diamant collectés sous excitation UV pour des concentrations croissantes de bore dans le domaine quasi-métallique. Echantillons —Ca12, —Da1, —Ea1, —Ga1 —Fb1, —Hb1, —Ia6 (concentrations en bore comprises entre  $4,4.10^{20}$  et  $3,3.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>).

L'évolution principale de ces spectres en fonction de la concentration de bore est l'effet Fano. Un grossissement autour de la raie principale du diamant figure 33 permet de mieux la suivre. Les déplacements et intensités relatives de cette raie sont reportés tableau 11. Comme le montre la figure 33, l'intensité de la raie principale du diamant décroît continûment jusqu'à une concentration comprise entre  $1,8.10^{21}$  et  $2,6.10^{21}$  at./cm<sup>-3</sup>. Parallèlement à cette évolution la raie principale du diamant se déplace vers les bas nombres d'onde de  $1332$  cm<sup>-1</sup> (échantillon Ca12 de concentration  $4,4.10^{20}$  at./cm<sup>-3</sup>) à  $1327$  cm<sup>-1</sup> (échantillon Ga1 de concentration  $1,8.10^{21}$  at./cm<sup>-3</sup>). Ces évolutions sont imputées aux effets conjugués d'un

nombre croissant de porteurs de charge participant à la conduction métallique dans le matériau ainsi qu'à l'expansion de la matrice. Elles sont conformes aux observations rapportées dans la littérature [Deneuille 07, Ghodbane 06, Ghodbane 07, May 08]. A titre d'illustration, le déplacement de cette raie observé sous excitation UV par Ghodbane *et al.* pour un matériau microcristallin dont la concentration varie d'une concentration inférieure à  $10^{17}$  at./cm<sup>-3</sup> (échantillon a) à  $1,2 \cdot 10^{21}$  at./cm<sup>-3</sup> (échantillon f) est donnée figure 34.

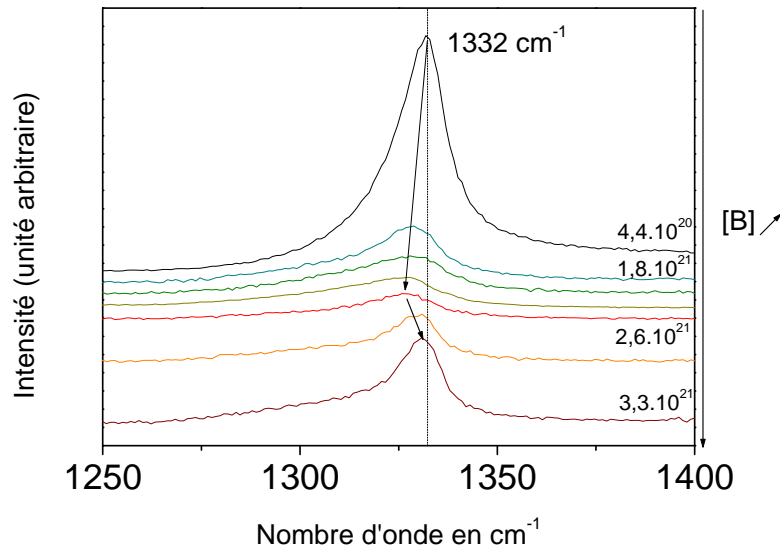
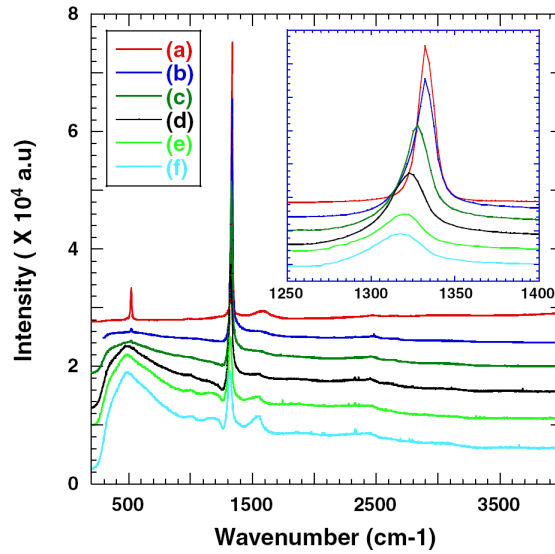


Fig. 33 - Déplacement de la raie principale du diamant sous l'effet d'une concentration croissante en bore. Grossissement autour de la raie principale du diamant. Spectres Raman collectés sous excitation UV pour des concentrations croissantes de bore dans le domaine quasi-métallique. Echantillons -Ca12, -Da1, -Ea1, -Ga1 -Fb1, -Hb1, -Ia6 (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>).

Référence	[TMB]/[CH <sub>4</sub> ] en %	Dopage /10 <sup>20</sup> B/cm <sup>3</sup>	Raie principale du diamant	
			Nombre d'onde en cm <sup>-1</sup>	Intensité (unité arbitraire)
Ca12	4,55	4,4	1332	14
Da1	9,09	18	1329	4,5
Ea1	10,9	18	1328	3,4
Ga1	12,7	18	1327	2,9
Fb1	11,8	26	1327	2,2
Hb1	13,6	26	1330	3,9
Ia6	14,5	33	1331	6,6

Tab. 11 - Déplacement et intensité de la raie principale du diamant sous l'effet d'une concentration croissante en bore. Spectres Raman collectés sous excitation UV pour des concentrations croissantes de bore dans le domaine quasi-métallique. Echantillons Ca12, Da1, Ea1, Ga1 Fb1, Hb1 et Ia6 (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>). La ligne double représente *c<sub>i</sub>*.



**Fig. 34 - Spectres Raman collectés sous excitation UV et grossissement autour de la raie principale du diamant pour des concentrations croissantes de bore de  $<10^{17}$  (échantillon a) à  $1,2 \cdot 10^{21}$  (échantillon f) [Ghodbane 06].**

Cependant, au delà de la concentration limite  $c_l$  mise en évidence par l'analyse électrochimique, les évolutions de l'intensité et de la position de raie principale du diamant s'inversent. L'intensité croit alors avec la concentration de bore et la raie se déplace de 1327 à 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Cette inversion est beaucoup plus rarement rapportée. Elle a toutefois été mentionnée dans les travaux de Ghodbane (figure 35) [Ghodbane 07].



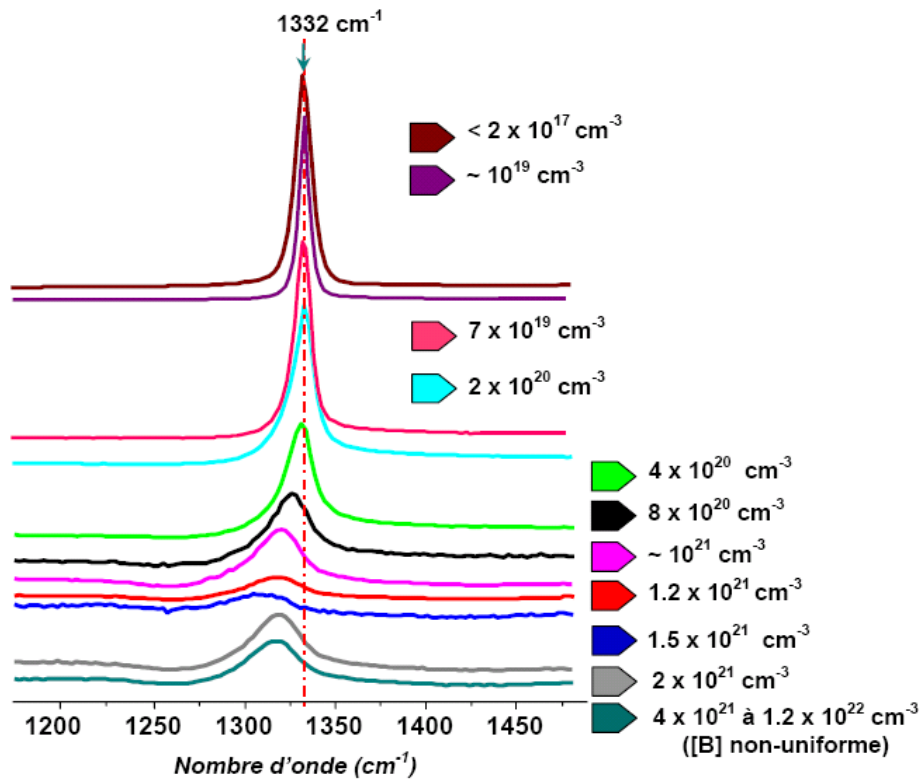


Fig. 35 - Spectres Raman collectés sous excitation UV et centrés autour de la raie principale du diamant pour des concentrations croissantes de bore [Ghodbane07].

Cette inversion est attribuée à une décroissance du nombre de porteurs de charge qui pourrait trouver plusieurs origines. Le bore ne s'insérerait plus en site substitutionnel dopant, mais se logerait dans d'autres sites (agrégats, bore interstitiel...) au sein de la matrice ou s'accumulerait en dehors de cette dernière dans une autre phase (joints de grains, phases  $sp^2$ , ségrégation de phase). Enfin, un nombre croissant de défauts induits par une déformation de plus en plus élevée de la matrice passiveraient ou compenseraient les sites accepteurs. Ghodbane a de plus remarqué une hétérogénéité marquée de la concentration de bore de ses couches les plus dopées (concentrations supérieures à  $4 \cdot 10^{21}$  at./ $cm^{-3}$ ), ce qu'il attribue à une quasi-ségrégation de phase. La limite de concentration en bore  $c_l$  associée à cette inversion (entre  $1,8 \cdot 10^{21}$  et  $2,6 \cdot 10^{21}$  at./ $cm^{-3}$ ) est très cohérente avec celle qui apparaît dans les travaux de Ghodbane ( $2 \cdot 10^{21}$  at./ $cm^{-3}$ ). Par contre, le déplacement maximal de la raie du diamant observé sur nos couches (raie principale du diamant à  $1327 \text{ cm}^{-1}$ ) est inférieur à celui rapporté par cet auteur (raie principale du diamant à  $1306 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette différence pourrait trouver son origine dans un effet de taille de grains. Ainsi dans l'étude de Ghodbane les échantillons sont microcristallins avec une taille de grain moyenne comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ . Or le déplacement du à l'effet Fano est d'autant plus important que la taille de grain est élevée [May 08]. Cette

corrélation entre déplacement de la raie principale du diamant et taille de grain peut être liée à la relation qui unie la conductivité à la taille de grain. En effet, plus les grains sont petits et plus la conductivité chute dans la région quasi-métallique en raison d'une proportion croissante de joints de grain (section 1.1.3.2). Ainsi, dans l'étude de Gajewski et *al.* pour des tailles de grains de quelques centaines de nanomètres et dans la région métallique, les échantillons présentaient une conductivité dix fois inférieure à celles mesurées sur les monocristaux [Gajewski 09].

Enfin des analyses de cathodoluminescence réalisés très récemment par Ghodbane [Ghodbane 10] sur des échantillons homoépitaxiés {111} et sur une très large gamme de dopage mettent en évidence une inversion similaire du sens de déplacement du pic  $BE^{TO}$  de l'exciton lié relatif au bore (figures 36 et 37) avec une concentration croissante en bore. Celui-ci se déplace dans un premier temps vers les basses énergies puis en sens inverse au-delà d'une concentration de  $2.10^{21}$  at./cm<sup>-3</sup>. Le déplacement de ce pic est usuellement attribué au rétrécissement de la bande interdite. C'est donc une nouvelle preuve de l'impact considérable sur la concentration en dopant « effectif » de la transition qui se produit autour d'une concentration en bore de  $2.10^{21}$  at./cm<sup>-3</sup>.

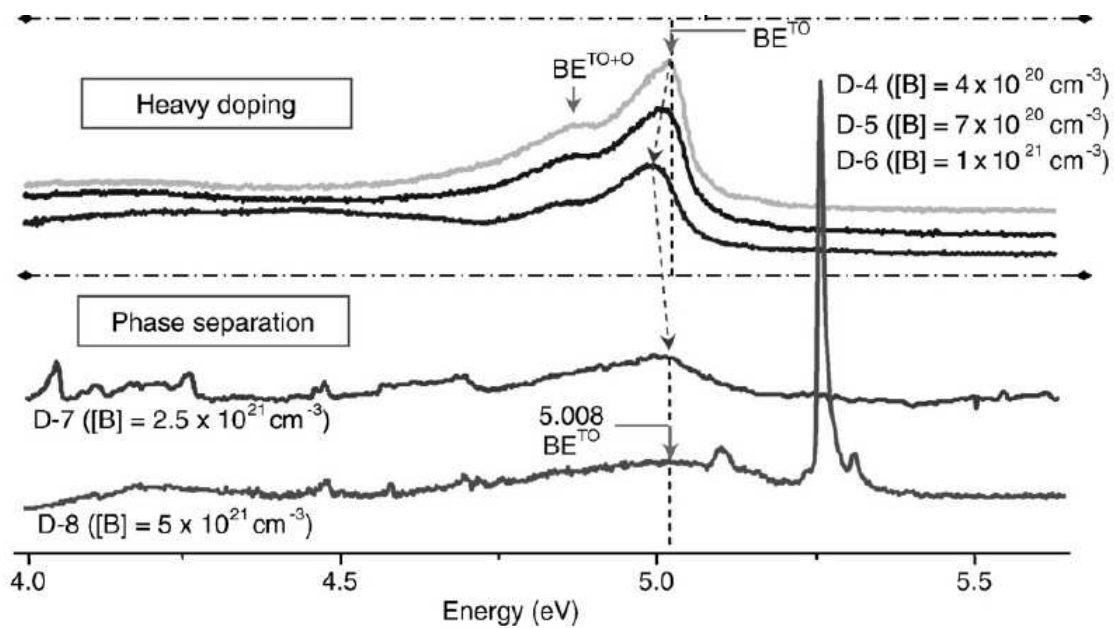


Fig. 36 - Evolution des spectres de cathodoluminescence à 5 K et 30 kV pour l'échantillon D-8 de concentration en bore  $[B]= 5.10^{21}$  cm<sup>-3</sup> et 10 kV pour l'ensemble des autres échantillons [Ghodbane 10].

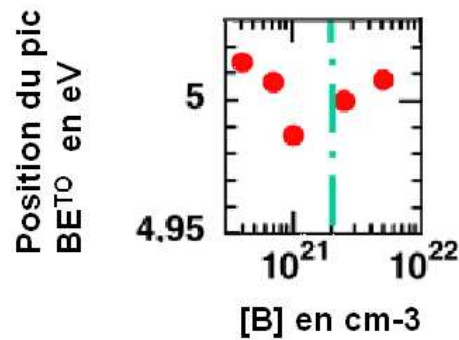


Fig. 37 - Déplacement du pic  $BE^{TO}$  des films de diamant homoépitaxiés {111} de concentrations croissantes autour de  $2.10^{21}$  at./ $cm^{-3}$  [Ghodbane 10].

On peut observer sur la figure 38 une déformation (flèche) du flanc de la raie principale du diamant du côté des bas nombres d'onde qui ne peut pas être attribuée au seul effet Fano. Cette déformation pourrait résulter de l'hétérogénéité du dopage d'un grain à l'autre en raison d'orientations cristallines différentes. En effet, la concentration en bore des cristallites {111} est dix fois supérieure à celle des cristallites {100} [Levy-Clement 03, Honda 03, Pleskov 06, Spitsyn 81, Janssen 92, Holt 04, Szunerits 06]. Le signal Raman pourrait donc s'interpréter comme étant la résultante des réponses de grains dont la concentration en bore, et donc les propriétés électroniques, varie.

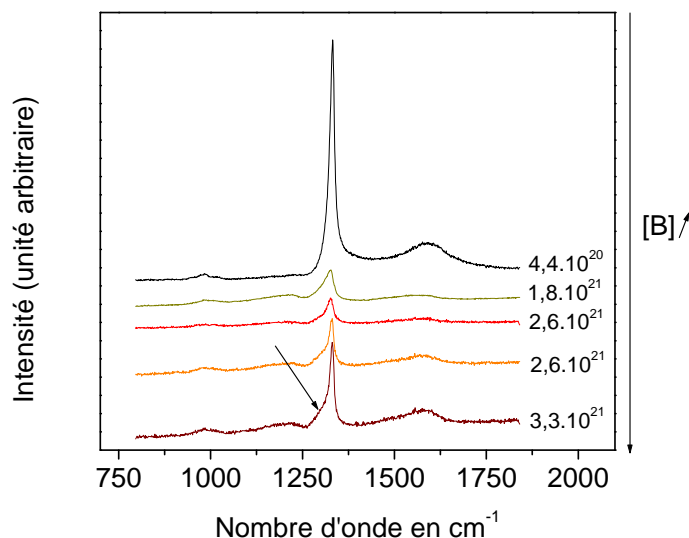


Fig. 38 - Déformation du flanc de la raie principale du diamant du côté des bas nombres d'onde (flèche). Spectres Raman collectés sous excitation UV pour des concentrations croissantes de bore dans le domaine quasi-métallique. Echantillons —Ca12, —Ga1 —Fb1, —Hb1, —Ia6 (concentrations en bore comprises entre  $4,4.10^{20}$  et  $3,3.10^{21}$  B/ $cm^3$ ).

La figure 39 propose un grossissement des spectres Raman sous excitation UV autour de la bande G pour des concentrations croissantes de bore. Les valeurs des déplacements et intensités de cette bande ainsi que les rapports de ces intensités sur celles de la raie principale du diamant sont reportées tableau 12. Comme c'était le cas pour la raie principale du diamant, la bande G se déplace tout d'abord vers les bas nombres d'ondes tandis que son intensité décroît lorsque la concentration en bore augmente jusqu'à la concentration  $c_l$ . Au-delà de cette concentration elle se déplace en sens inverse et son intensité croît avec la concentration en bore. Ces évolutions sont cohérentes avec les observations de Gajewski *et al.* et de Ghodbane *et al.* [Gajewski 09, Ghodbane 06, Ghodbane 07]. Elles pourraient être la conséquence d'une modification de la fréquence de vibration des liaisons C=C hybridées  $sp^2$  due à leur étirement en raison d'une expansion du matériau (matrice du diamant ou joints de grains) sous l'effet d'une incorporation croissante de bore.

Les rapports d'intensité  $I_{\text{bande G}}/I_{\text{raie diamant}}$  sont difficiles à interpréter à cause de la déformation Fano qui affecte drastiquement l'intensité de la raie principale du diamant. En raison d'une différence de sections de capture entre les phases  $sp^2$  et le diamant, le Raman sous excitation UV est approximativement 50 fois plus sensible aux phases  $sp^2$  qu'aux phases  $sp^3$ . Comparativement aux spectres usuellement rapportés dans la littérature pour des concentrations comparables, les rapports d'intensités relevés sur nos spectres semblent attester de la relative pureté des dépôts.

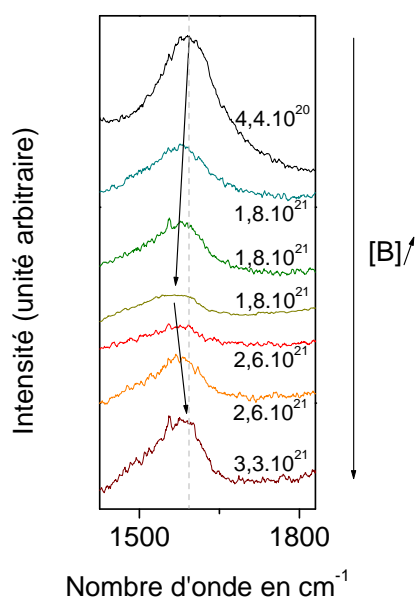


Fig. 39 - Evolution de la bande G sous l'effet d'une concentration croissante en bore. Grossissement autour de la bande G. Spectres Raman collectés sous excitation UV pour des concentrations croissantes de bore dans le domaine quasi-métallique. Echantillons –Ca12, –Da1, –Ea1, –Ga1 –Fb1, –Hb1, –Ia6 (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>).

Référence	[TMB]/[CH <sub>4</sub> ] en %	Dopage /10 <sup>20</sup> B/cm <sup>3</sup>	Bande G		I bande G / I raie diamant
			Nombre d'onde en cm <sup>-1</sup>	Intensité (unité arbitraire)	
Ca12	4,55	4,4	1591	2,65	0,19
Da1	9,09	18	1578	2,12	0,47
Ea1	10,9	18	1580	1,88	0,55
Ga1	12,7	18	1571	1,50	0,52
Fb1	11,8	26	1576	1,06	0,49
Hb1	13,6	26	1579	1,97	0,51
Ia6	14,5	33	1588	2,89	0,44

Tab. 12 - Déplacement et intensité de la bande G sous l'effet d'une concentration croissante en bore dans le domaine quasi-métallique. Spectres Raman collectés sous excitation UV. Echantillons Ca12, Da1, Ea1, Ga1 Fb1, Hb1, Ia6 (concentrations en bore comprises entre  $4,4 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>). La ligne double représente  $c_i$ .

### 3.2.3 Discussion à propos de l'analyse Raman

Rapide, non destructive et facile à mettre en œuvre, la spectroscopie Raman sous excitation UV est une méthode d'analyse particulièrement bien adaptée à la caractérisation de couches de diamant en vue de leur utilisation en tant qu'électrodes. Elle fournit en particulier de précieuses indications sur la concentration de porteurs de charge dans le domaine quasi-métallique au travers du déplacement et de la déformation de la raie principale du diamant dus

à l'effet Fano. Cette concentration ne correspond pas nécessairement à la concentration en atomes de bore car seuls les atomes de bore substitutionnels, non compensés ou passivés participent à la conduction. L'analyse Raman sous excitation UV est également extrêmement sensible aux phases non-diamant très dommageables au transfert électrochimique. Cette technique de caractérisation physico-chimique est donc un excellent outil pour l'optimisation du diamant comme matériau électroactif : un déplacement maximal de la raie principale du diamant et des phases  $sp^2$  aussi réduites que possible apparaissent comme des critères fiables et pertinents pour mener à bien cette optimisation.

La spectroscopie Raman sous excitation UV a permis dans ces travaux de mettre en évidence une transition qui se produit pour une concentration coïncidant avec la concentration limite observée lors de l'analyse électrochimique. Les manifestations les plus remarquables de cette transition sont une inversion du sens de déplacement de la raie principale du diamant qui se déplace avant la concentration limite vers les bas nombres d'ondes avec une concentration en bore croissante puis vers les hauts nombres d'ondes au-delà, et une inversion du signe d'accroissement de l'intensité de cette raie qui passe de négatif à positif à l'occasion de cette transition. La concentration limite pour laquelle la transition est observée est en très bonne adéquation avec celle récemment identifiée par Ghodbane *et al.* par spectroscopie Raman et cathodoluminescence [Ghodbane 10, Ghodbane 07].

Les évolutions constatées par spectroscopie Raman sont très cohérentes avec les résultats obtenus en électrochimie. Les variations des caractéristiques du transport de charge électrochimiques avec la concentration en bore s'expliquent ainsi par une variation de la concentration en porteurs de charge, maximale pour  $c_l$ . Au delà de cette concentration, le nombre de porteurs de charge décroît. Cette décroissance pourrait s'expliquer par une proportion croissante de bore qui ne s'insérerait plus en site substitutionnel mais dans d'autres sites (interstitiels) ou dans d'autres phases (phases  $sp^2$  des joints de grains), une concentration accrue de défauts (défauts cristallins, agrégats) qui compenseraient ou passiverait les sites accepteurs ou encore une élévation de la proportion de phases  $sp^2$ . La corrélation entre les évolutions des spectres Raman collectés et les évolutions de  $R_t$  et  $C_d$  est évidente dans cette étude. Cependant il serait intéressant de la prolonger en liant quantitativement les paramètres des représentations  $R_t(t)$  et  $C_d(t)$  au déplacement de la raie principale du diamant. Dans ces travaux, ce lien quantitatif n'a pas pu être établi car les échantillons Fa1, Fa2, Ha1, Ha2 sur lesquels a été réalisé l'analyse électrochimique ne sont pas issus des mêmes substrats (Ha, Fa) que les échantillons Hb1, Fb1 (croissances Hb et Fb) synthétisés dans les mêmes conditions mais utilisés pour les analyses SIMS et Raman. En effet une très faible variation de la

concentration autour de  $c_l$  a des effets considérables et par conséquent la croissance n'est pas suffisamment reproductible pour assurer l'obtention de résultats quantitatifs. Pour mener à bien cet objectif il faudrait impérativement effectuer l'ensemble des analyses (électrochimie, Raman et SIMS) sur les mêmes échantillons en contrôlant la durée et les conditions de stockage. Les travaux de Polcaro *et al.* semblent en effet montrer qu'un simple stockage à l'air ou un traitement de surface affecte le spectre autour de la raie principale du diamant [Polcaro 06]. En dehors de cette réserve, cette étude semble néanmoins très pertinente eu égard aux études similaires de l'état de l'art.

Enfin elle suggère aussi que les performances électrochimiques pourraient être à nouveau considérablement améliorées en appliquant la démarche proposée à des échantillons de diamant homoépitaxiés d'orientation {111}. Deux arguments plaident en faveur de ce choix. Le premier tient à l'homogénéisation du matériau. En effet, comme les propriétés électrochimiques varient considérablement avec la concentration en bore et que la concentration en bore varie drastiquement d'une orientation cristalline à l'autre, il y a un intérêt certain dans le cadre d'une optimisation à ce que le matériau soit le plus homogène possible en termes d'orientation cristalline. De cette façon un maximum de grains se trouverait à une concentration proche de la concentration optimale. L'orientation {111} est privilégiée car l'incorporation de bore est plus aisée dans cette direction. Le deuxième argument tient à l'augmentation de la conductivité des couches, les diamants métalliques homoépitaxiés étant approximativement 10 fois plus conducteurs que les diamants nanocristallins [Gajewski 09]. Néanmoins la pertinence des matériaux monocristallins pour des applications en électrochimie reste réservée du fait de leur petite taille, du coût du substrat, et des contraintes pour la prise de contact latéral.

#### *4 Comparaison du platine et du diamant*

L'objectif fixé au début de ces travaux d'optimisation était de développer des électrodes de diamant dont la réactivité et la stabilité soient équivalentes à celle du platine, tout en conservant les atouts du diamant et en particulier sa très large fenêtre de potentiel. Au terme de cette étude, les électrodes de diamant dont la concentration en bore (concentration proche de la concentration limite) et la terminaison (traitement électrochimique) ont été optimisées sont à présent comparées au platine afin d'évaluer leur potentiel. Préalablement à la caractérisation électrochimique, l'électrode de diamant Da12 est traitée électrochimiquement (section 2.2.5) et le protocole d'activation décrit section 4.1 est appliqué à l'électrode de platine.

## 4.1 Protocole d'activation du platine

Une couche d'oxyde, qui dégrade les propriétés électrochimiques du platine, se forme naturellement à sa surface. Le platine doit donc être périodiquement réactivé par calcination, décapage, ou traitement électrochimique. Le protocole qui suit vise à restaurer sa réactivité.

### 4.1.1 Nettoyage de la surface du platine

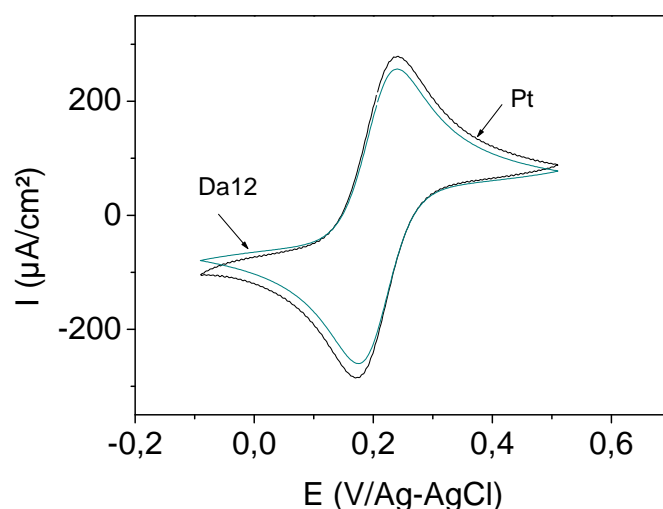
La surface du platine est tout d'abord nettoyée par la réalisation de cycles redox dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,5 M préalablement désaérée à l'argon entre les murs de décomposition du solvant.

### 4.1.2 Activation électrochimique

Le platine est ensuite activé en effectuant 5000 cycles à 5 V/s dans le domaine de réduction, non loin du mur de dégagement de l'hydrogène.

## 4.2 Vitesse de transfert de charge

Les capacités à transférer rapidement des charges avec des espèces électroactives en solution des électrodes de platine et de diamant (Da12) sont comparées. Pour ce faire, elles sont évaluées à l'aide du couple  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  dilué à 1 mM dans un électrolyte non électroactif (KCl 0,5 M) par voltampérométrie cyclique (vitesse de balayage 100 mV/s, figure 40) et par spectroscopie d'impédance (figure 41).



**Fig. 40** - Voltampérogrammes cycliques – du platine activé et – de l'échantillon Da12. Vitesse de balayage 100 mV/s. Couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  1 mM. Electrolyte KCl 0,5 M.



Les voltampérogrammes du diamant et du platine sont très similaires. La vitesse de transfert de charge peut être estimée au travers de la différence de potentiel entre pic anodique et pic cathodique  $\Delta E_p$ . Plus cette différence  $\Delta E_p$  est faible et plus la vitesse de transfert de charge est élevée, la limite théorique pour un transfert rapide étant de 58 mV/s. Les courbes sont corrigées de la chute ohmique, la résistance de série étant évaluée par spectrométrie d'impédance. La différence de potentiel  $\Delta E_p$  du diamant (65 mV) est légèrement plus réduite que celle du platine (72 mV) indiquant ainsi une vitesse de transfert de charge équivalente voire légèrement plus rapide pour l'électrode de diamant par comparaison avec l'électrode de platine. Les intensités des pics anodiques ( $I_{a\text{ platine}} = 279 \text{ mV}$ ,  $I_{a\text{ Da12}} = 257 \text{ mV}$ ) et cathodiques ( $I_{c\text{ platine}} = -285 \text{ mV}$ ,  $I_{c\text{ Da12}} = -260 \text{ mV}$ ) des deux électrodes sont également comparables avec toutefois une intensité légèrement réduite (approximativement -9%) pour le diamant par rapport au platine. Cette intensité légèrement plus faible pourrait s'expliquer par une surface électrochimiquement active plus réduite dans le cas du diamant (peut être liée à une hétérogénéité de la conductivité du diamant).

L'analyse par spectroscopie d'impédance (figure 41) corrobore les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, à savoir une réactivité du diamant comparable ou supérieure de l'électrode de platine ( $R_t = 1,3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) par rapport à celle de platine ( $R_t = 2,6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Les  $\chi^2$  correspondants aux simulations de ces deux spectres, inférieurs à  $1 \cdot 10^{-5}$ , confirment la capacité du modèle équivalent de Randles à représenter fidèlement les courbes expérimentales.

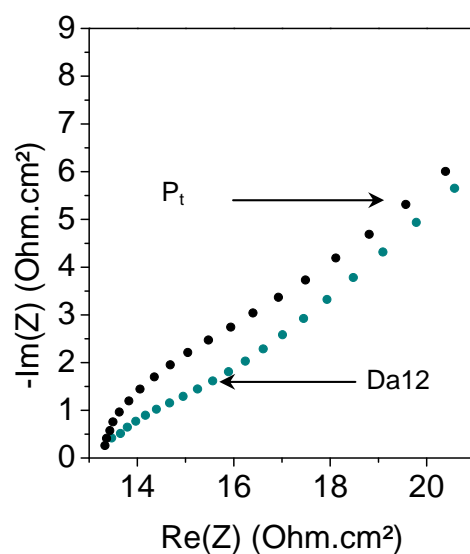
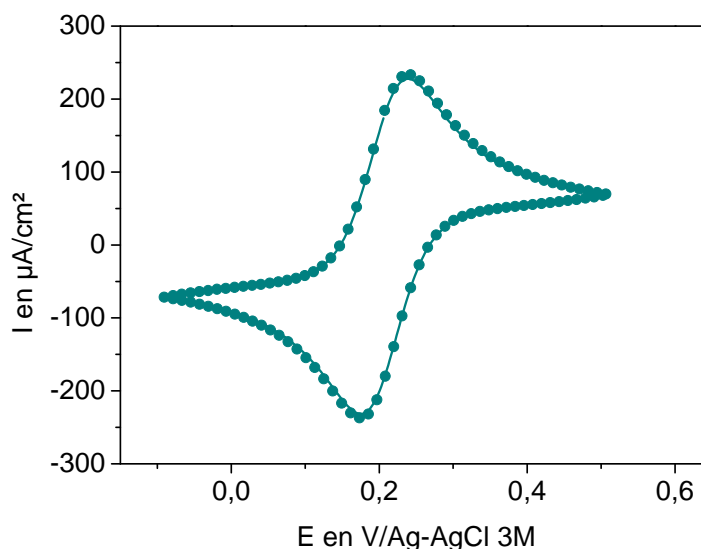


Fig. 41 - Spectres d'impédance – du platine activé et – de l'échantillon Da12. Couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  1 mM. Electrolyte KCl 0,5 M.

### 4.3 Stabilité de la réponse électrochimique

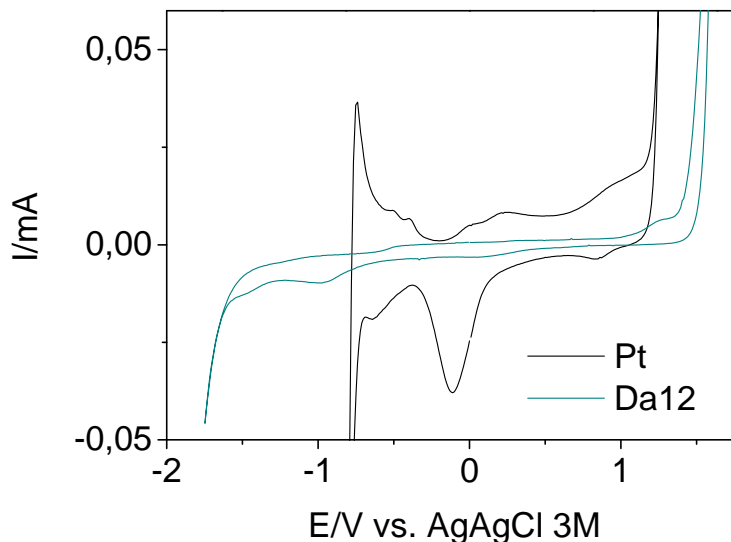
La stabilité de la réponse électrochimique est évaluée en réalisant 2000 cycles redox successifs dans une solution de  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) + KCl (0,5 M) entre -0,1 et + 0,5 V/Ag-AgCl 3M à la vitesse de balayage de 75 mV/s. Le premier et le dernier spectre de ces 2000 cycles sont superposés figure 42. Ces deux voltampérogrammes coïncident parfaitement attestant ainsi de l'excellente stabilité de l'électrode Da12.



**Fig. 42 - Voltampérogrammes cycliques. Premier cycle en ligne continue, dernier cycle en symboles discrets. Vitesse de balayage 75 mV/s. Couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  1 mM. Electrolyte KCl 0,5 M.**

### 4.4 Domaine électroactif

L'un des atouts majeurs du diamant est sa large fenêtre de potentiel. Or plus l'électrode est réactive et plus celle-ci tend à se réduire. Il va donc être vérifié que cette caractéristique importante des électrodes de diamant est bien conservée. La figure 43 montre les fenêtres de potentiel de l'électrode Da12 et de l'électrode de platine. L'échantillon Da12 présente bien une très large fenêtre de potentiel (supérieure à 3,3V) comparativement à la fenêtre de potentiel du platine (2V). La fenêtre de potentiel est arbitrairement mesurée pour une intensité de 50  $\mu\text{A}$ . Cette intensité a été choisie ici de façon à inclure le pic de dégagement de l'oxygène à l'intérieur de la fenêtre de potentiel du platine. On aurait pu craindre une augmentation des courants résiduels, les courants capacitifs étant proportionnels à la capacité de double. Ces derniers restent cependant très bas, en moyenne plus de 7 fois inférieurs à ceux du platine à potentiel équivalent ce qui correspond également aux observations de la littérature [Xu 98, Yano 98, 99, Tenne 98].



**Fig. 43 - Comparaison des domaines électroactifs du diamant (échantillon Da12 traité électrochimiquement) et du platine (après activation). Electrolyte :  $\text{LiClO}_4$  1M. Vitesse de balayage 100 mV/s. Surface des électrodes 0,33  $\text{cm}^2$ .**

## 5 Conclusion

La transition quasi-métallique marque l'augmentation drastique de la réactivité des électrodes de diamant. Cependant, même au-delà de cette transition, la concentration en bore continue d'affecter considérablement les propriétés électrochimiques.

Lors de l'étude précédente (chapitre II), il avait été démontré que les électrodes présentaient initialement une vitesse de transfert de charge élevée, équivalente à celle du platine et des meilleurs matériaux électroactifs carbonés. Malheureusement, cette réactivité diminuait rapidement avec la durée d'immersion. Au travers de cette nouvelle étude, les lois d'évolutions proposées au chapitre précédent ont pu être validées sur un nombre représentatif d'échantillons.

L'effet du traitement électrochimique est également confirmé. Quelle que soit la concentration en bore, ce dernier permet d'augmenter substantiellement les valeurs limites de la vitesse de transfert de charge pour les durées d'immersion longues. L'effet bénéfique du traitement est attribué à une augmentation du nombre de porteurs de charge. Cette augmentation serait réalisée soit au moyen d'un meilleur alignement énergétique du à une variation favorable de l'affinité électronique (chapitre II, section 2.2.9) soit par la génération de nouveaux états de surface liés par exemple à la formation de groupes hydrocarbures en

surface ou enfin par la migration des ions  $H^+$  dans le champs électrique (destruction de défauts passivants ou création de défauts conducteurs) [Polcaro 06].

Il a de plus été démontré qu'il était possible d'améliorer très nettement la stabilité et les propriétés des électrodes par l'optimisation de la concentration de bore. Que les électrodes soient traitées électrochimiquement ou non, ces dernières présentent la même évolution avec le dopage. En augmentant la concentration en bore d'une concentration supérieure à la transition métallique jusqu'à une concentration limite comprise entre  $1,8.10^{21}$  et  $2,6.10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>, il est ainsi possible d'élever considérablement les valeurs limites de la vitesse de transfert de charge des électrodes traitées et non traitées. Au-delà de cette concentration  $c_l$ , l'évolution inverse est constatée et les valeurs limites de la vitesse de transfert de charge pour les durées d'immersion longues ne cessent de chuter avec le dopage.

Grâce à la modélisation, l'évolution des propriétés électrochimiques de ces électrodes est désormais prédictible, ce qui dans le cadre de la conception de capteurs électrochimique revêt une importance particulière car les fluctuations d'un paramètre cible peuvent être décorrélées de l'évolution de l'électrode. Pour l'électrode traitée dont la concentration en bore était la plus proche de  $c_l$ , la modélisation de l'évolution de la vitesse de transfert de charge à l'aide d'une fonction du type  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  ( $\chi^2 = 2,3.10^{-4}$ ) permet ainsi d'estimer  $\beta$  la valeur limite de  $R_t$  pour les durées d'immersion longues à  $2 \Omega.cm^2$  ce qui correspond à un  $k_0$  élevé (0,14 cm/s) comparable à celui du platine (de 0,1 à 0,4cm/s [Becker 03]).

La valeur limite de la capacité de double couche  $\delta$  connaît quant à elle une évolution opposée à celle de  $\beta$ .  $\delta$  est ainsi d'autant plus élevée que la concentration en bore est proche de la concentration limite.  $\delta$  peut ainsi être augmentée de 4,3 à 5,8  $\Omega.cm^2$  pour les électrodes traitées et de 3,6 à 6  $\Omega.cm^2$  pour les électrodes non traitées.

Cette augmentation peut être recherchée en particulier pour le développement de capteurs capacitifs. Pour de tels capteurs en effet, on souhaite disposer d'une capacité aussi élevée que possible associée à une impédance aussi réduite que possible, ce qui est réalisé ici pour une concentration proche de  $c_l$ .

Toutefois, les courants capacitifs étant proportionnels à la capacité de double couche, il est vérifié au terme de l'étude que les courants résiduels restent suffisamment bas pour que soit conservé un des atouts du diamant pour les détecteurs de type faradique, c'est-à-dire un bruit de fond particulièrement bas.

Afin d'interpréter les résultats mis en évidence par l'analyse électrochimique (spectroscopie d'impédance), une étude physicochimique de l'évolution des propriétés du diamant en

fonction du dopage est menée. La spectroscopie Raman sous excitation UV a ainsi permis de mettre en évidence une transition dont les manifestations les plus évidentes sont une inversion du sens de déplacement de la raie principale du diamant qui se déplace avant la concentration limite vers les bas nombres d'ondes avec une concentration en bore croissante puis vers les hauts nombres d'ondes au-delà, et une inversion du signe d'accroissement de l'intensité de cette raie qui passe de négatif à positif à l'occasion de cette transition.

Les évolutions de la raie principale du diamant, c'est-à-dire le déplacement et la baisse d'intensité qui affectent cette raie sont imputés aux effets conjugués de l'effet Fano et de l'expansion de la matrice. Elles constituent donc un indicateur de la variation du nombre de porteurs de charge, ce nombre étant maximal pour la concentration  $c_l$ . Le nombre de porteurs de charges augmente ainsi tout d'abord avec la concentration en bore. Cependant, au delà d'une concentration limite il décroît.

Une telle décroissance pourrait s'expliquer par une proportion croissante de bore qui ne s'insérerait plus en site substitutionnel mais dans d'autres sites (interstitiels) ou dans d'autres phases (phases  $sp^2$  des joints de grains), une concentration accrue de défauts (défauts cristallins, agrégats) qui compenseraient ou passiverait les sites accepteurs ou encore une élévation de la proportion de phases  $sp^2$ .

La concentration limite pour laquelle la transition est observée se confond avec la concentration limite déterminée lors de l'analyse électrochimique. Elle est également en très bonne adéquation avec celle qu'ont récemment identifiée Ghodbane *et al.* par spectroscopie Raman et cathodoluminescence [Ghodbane 10, Ghodbane07].

Il existe ainsi une corrélation très nette entre les évolutions constatées par spectroscopie Raman et celles qui avaient été mises en évidence par électrochimie. Cette analyse physicochimique permet donc d'interpréter les résultats précédemment obtenus. Les variations des caractéristiques du transport de charge électrochimiques avec la concentration en bore s'expliquent ainsi par une variation de la densité de porteurs de charge, cette dernière étant maximale pour la concentration  $c_l$ . En effet, une concentration de porteurs de charge accrue favorise un transfert de charge plus rapide et augmente la capacité de double couche en réduisant la largeur de la zone d'espace de charge.

Cette concentration supérieure de porteurs de charge pourrait également avoir un autre effet sur le transfert électrochimique. En permettant à une proportion plus importante de grains de passer de l'état semiconducteur à métallique, elle augmenterait la surface électrochimiquement active, ce qui conduirait à une augmentation de  $C_d$  et une réduction de  $R_f$ . La constante de temps caractéristique limite observée pour les durées d'immersion élevées

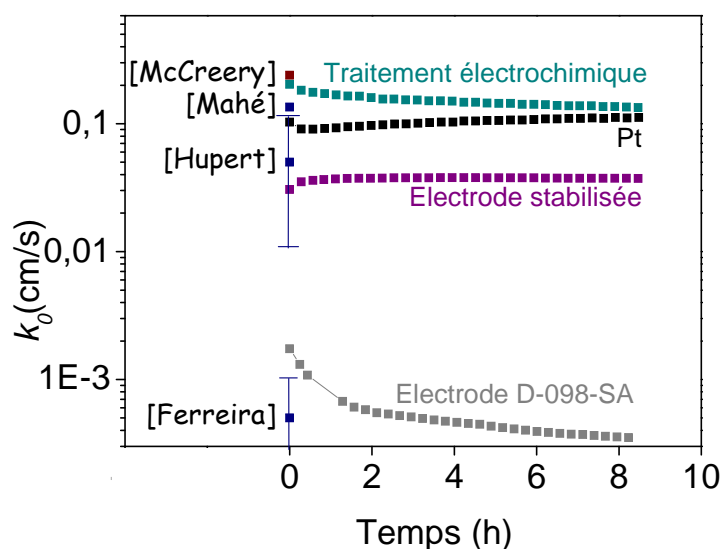
ne semble cependant pas invariante avec le dopage. Une augmentation de la surface active seule ne suffirait donc pas à expliquer les résultats observés.

L'analyse des capacités de double couche pourrait de plus suggérer un effet plus prononcé du traitement sur  $\delta$  pour des concentrations éloignées de  $c_l$ . L'effet de la concentration en bore sur la capacité de double couche pourrait ainsi être dominant au voisinage de  $c_l$  tandis que pour des concentrations éloignées de cette concentration limite, le traitement électrochimique aurait un impact relatif accru. Cette hypothèse demanderait cependant à être vérifiée.

Finalement, on voit ici se dessiner un faisceau de présomptions quant à la nature de l'évolution temporelle qui affecte les propriétés électrochimiques des électrodes lorsqu'elles sont immergées. Il semblerait en effet que ces évolutions ne traduisent pas une dégradation physicochimique (ex. formation d'une couche d'oxyde) mais reflètent en réalité le lent établissement d'un nouvel équilibre faisant suite à l'immersion des électrodes en solution aqueuse. Les valeurs des propriétés électrochimiques à l'équilibre seraient alors étroitement dépendantes de la concentration en porteurs de charge. Il serait donc particulièrement intéressant d'investiguer plus en avant la nature et les modalités de l'établissement de cet équilibre en faisant varier la nature et les propriétés de l'électrolyte. Ces évolutions ne semblent enfin pas limitées au seul diamant mais pourraient également affecter d'autres matériaux tels que le platine (évolution très ténue toutefois dans le cas de métaux) et le carbone vitreux.

Pour conclure ces travaux, une comparaison rapide des propriétés électrochimiques des électrodes de platine et de diamant a montré que les électrodes de diamant dont la concentration en bore et les propriétés physicochimiques de surface ont été optimisées présentent une réactivité et une stabilité équivalentes à celles du platine tout en conservant une très large fenêtre de potentiel et de bas courants résiduels.

La figure de synthèse 44, qui a été complétée au fur et à mesure de nos avancées, propose un bilan des principaux résultats obtenus en terme de réactivité et de stabilité des électrodes de diamant. Il apparaît sur cette figure que caractéristiques électrochimiques atteintes font figurer le diamant en bonne place aux côtés du platine et des meilleurs matériaux carbonés.



**Fig. 44 - Bilan des études portant sur l'optimisation des électrodes de diamant. L'évolution du  $k_0$  en fonction du temps d'immersion est donnée en gris pour l'électrode D-098-SA, en bleu pour l'électrode Da9 traitée électrochimiquement et dont la concentration a été optimisée, en violet l'électrode Da10 stabilisée par un traitement chimique puis électrochimique et en noir pour le platine, matériau électroactif de référence. Sont également données en marron la valeur la plus élevée à notre connaissance reportée pour les matériaux carbonés (carbone vitreux) et en bleu, les valeurs dispersées relevées dans la littérature pour le diamant.**

De ce travail se dégagent en outre plusieurs axes d'amélioration des électrodes. Tout d'abord, la spectroscopie Raman sous excitation UV, rapide et non destructive se révèle particulièrement bien adaptée à la caractérisation des couches de diamant en vue de leur utilisation en tant qu'électrodes. Le suivi des évolutions de la raie principale du diamant semble un indicateur particulièrement intéressant de la concentration en porteurs de charge. Cette méthode d'analyse est également extrêmement sensible aux phases non-diamant très dommageables au transfert électrochimique bien que l'évaluation de ces dernières suppose une meilleure compréhension des évolutions du spectre Raman UV du diamant avec une concentration croissante de bore. La spectroscopie Raman sous excitation UV est donc un excellent outil pour l'optimisation du diamant comme matériau électroactif : un déplacement maximal de la raie principale du diamant et des phases  $sp^2$  aussi réduites que possible apparaissent comme des critères fiables pour mener à bien cet objectif. Il serait intéressant de prolonger cette étude en liant quantitativement les paramètres des représentations  $R_f(t)$  et  $C_d(t)$  au déplacement de la raie principale du diamant.

La spectroscopie Raman pourrait également être favorablement appliquée à l'étude de traitements d'activation électrochimique, notamment en tentant d'établir un lien entre efficacité des traitements et déplacement de la raie principale du diamant. Cette démarche

permettrait ainsi de valider l'hypothèse d'une augmentation du nombre de porteurs de charge pour expliquer les effets bénéfiques du traitement.

Ces travaux suggèrent aussi que les performances électrochimiques pourraient être à nouveau considérablement améliorées en appliquant la démarche proposée sur des échantillons de diamant homoépitaxiés d'orientation {111}, même si les coûts associés à leur utilisation ne les placent pas dans les mêmes catégories d'applications industrielles. La concentration en bore variant sévèrement d'un grain à l'autre, l'homogénéisation des orientations cristallines permettrait un bien meilleur contrôle de la concentration en dopant de chacun des grains. De surcroît la revue de la bibliographie indique que la conductivité des diamants métalliques homoépitaxiés est approximativement 10 fois plus élevée que les diamants nanocristallins [Gajewski 09].



## Références bibliographiques

- J. W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano, M. I. Landstrass, *Applied Physics Letters*, **66** (5) 616-618 (1995)
- J. Angus, H. Martin, U. Landau, Y. Evstefeeva, B. Miller, N. Vinokur, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 175-187 (1999)
- J. Barjon, Communication, *Spectroscopie de cathodoluminescence du diamant semiconducteur*, Perpignan (2009)
- C. Baron, M. Wade, A. Deneuve, F. Jomard, J. Chevallier, *Diamond and Related Materials*, **15** (4-8) 597-601 (2006)
- D. Becker, K. Juttner, *Electrochimica Acta*, **49** (1) 29-39 (2003)
- E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz, F. Omnès, X. Blase, *Physical Review B*, **74** (9) (2006)
- V. V. Brazhkin, E. A. Ekimov, A. G. Lyapin, S. V. Popova, A. V. Rakhmanina, S. M. Stishov, V. M. Lebedev, Y. Katayama, K. Kato, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **74** (14) 140502 (2006)
- B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, Z. Wu, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, *cond-mat.mtrl-sci*, (2009)
- E. Bustarret, E. Gheeraert, K. Watanabe, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, **199** (1) 9-18 (2003)
- Y. Cai, T. Zhang, A. B. Anderson, J. C. Angus, L. N. Kostadinov, T. V. Albu, *Diamond and Related Materials*, **15** (11-12) 1868-1877 (2006)
- A. T. Collins, A. W. S. Williams, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **4** (13) 1789-1800 (1971)
- Y. Dai, R. Long, B. Huang, Z. Zhang, *Diamond and Related Materials*, **16** (2) 353-358 (2007)
- A. Deneuve, C. Baron, S. Ghodbane, C. Agnès, *Diamond and Related Materials*, **16** (4-7) 915-920 (2007)
- N. Dubrovinskaja, G. Eska, G. A. Sheshin, H. Braun, *Journal of Applied Physics*, **99** (3) 033903 (2006)
- U. Fano, *Physical Review*, **124** (6) 1866-1878 (1961)
- A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **64** (7) 754141-754143 (2001)
- M. Gabrysch, S. Majdi, A. Hallén, M. Linnarsson, A. Schöner, D. Twitchen, J. Isberg, *physica status solidi (a)*, **205** (9) 2190-2194 (2008)
- W. Gajewski, P. Achatz, O. A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J. A. Garrido, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **79** (4) 045206 (2009)
- S. Ghodbane, A. Deneuve, D. Tromson, P. Bergonzo, E. Bustarret, D. Ballutaud, *physica status solidi (a)*, **203** (10) 2397-2402 (2006)
- S. Ghodbane, F. Omnès, C. Agnès, *Diamond and Related Materials*, En presse, épreuve corrigée (2010)
- S. Ghodbane, *Réalisation, étude et optimisation de couches minces de diamant dopées au bore en vue de leur utilisation comme électrodes pour la réduction des nitrates*, Thèse, Université Joseph Fourier (2007)
- J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, S. Sque, *Diamond and Related Materials*, **13** (4-8) 684-690 (2004)
- J. P. Goss, R. J. Eyre, P. R. Briddon, *physica status solidi (b)*, **245** (9) 1679-1700 (2008)
- K. B. Holt, A. J. Bard, Y. Show, G. M. Swain, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (39) 15117-15127 (2004)

- K. Honda, M. Yoshimura, T. N. Rao, A. Fujishima, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (7) 1653-1663 (2003)
- G. Janssen, W. van Enckevort, W. Vollenberg, L. Giling, *Diamond and Related Materials*, **1** (7) 789-800 (1992)
- K. Juttner, D. Becker, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (1) 27-32 (2007)
- M. A. Kanehisa, R. F. Wallis, M. Balkanski, *Physical Review B*, **25** (12) 7619-7625 (1982)
- T. Klein, P. Achatz, J. Kacmarcik, C. Marcenat, F. Gustafsson, J. Marcus, E. Bustarret, J. Pernot, F. Omnes, B. E. Sernelius, C. Persson, A. Ferreira Da Silva, C. Cytermann, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **75** (16) 165313 (2007)
- J. P. Lagrange, A. Deneuve, E. Gheeraert, *Diamond and Related Materials*, **7** (9) 1390-1393 (1998)
- J. P. Lagrange, A. Deneuve, E. Gheeraert, *Carbon*, **37** (5) 807-810 (1999)
- B. J. Lee, B. T. Ahn, Y. J. Baik, *Diamond and Related Materials*, **8** (2-5) 251-256 (1999)
- K. Lee, W. E. Pickett, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **73** (7) 1-6 (2006)
- T. F. Lee, T. C. McGill, *Journal of Applied Physics*, **46** (1) 373-380 (1975)
- C. Levy-Clement, *Diamond electrochemistry*, Chapitre V, 80-114, Elsevier (2005)
- C. Levy-Clement, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuve, C. Comminellis, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 606-612 (2003)
- C. Levy-Clement, F. Zenia, N. Ndao, A. Deneuve, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9** (3) 189-206 (1999)
- M. Lions, S. Saada, J. Mazellier, F. Andrieu, O. Faynot, P. Bergonzo, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, **3** (6) 205-207 (2009)
- D. M. Malta, J. A. Von Windheim, H. A. Wynands, B. A. Fox, *Journal of Applied Physics*, **77** (4) 1536-1545 (1995)
- P. W. May, W. J. Ludlow, M. Hannaway, P. J. Heard, J. A. Smith, K. N. Rosser, *Diamond and Related Materials*, **17** (2) 105-117 (2008)
- A. Modestov, Y. E. Evstefeeva, Y. V. Pleskov, V. M. Mazin, V. P. Varnin, I. G. Teremetskaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **431** (2) 211-218 (1997)
- V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. D'Haen, K. Haenen, M. D'Olieslaeger, *Diamond and Related Materials*, **17** (7-10) 1330-1334 (2008)
- A. Ndao, F. Zenia, A. Deneuve, M. Bernard, C. Levy-Clement, *Diamond and Related Materials*, **9** (3) 1175-1180 (2000)
- F. Omnès, Communication, *Elaboration et dopage du diamant monocristallin*, Perpignan (2009)
- M. E. Orazem, M. Durbha, C. Deslouis, H. Takenouti, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, **44** (24) 4403-4412 (1999)
- S. Palmas, A. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (1) 63-70 (2007)
- G. L. Pearson, J. Bardeen, *Physical Review*, **75** (5) 865-883 (1949)
- Y. V. Pleskov, Y. Evstefeeva, M. Krotova, V. Varnin, I. Teremetskaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **595** (2) 168-174 (2006)
- A. M. Polcaro, P. C. Ricci, S. Palmas, F. Ferrara, A. Anedda, *Thin Solid Films*, **515** (4) 2073-2078 (2006)
- D. M. Popova, B. N. Mavrin, V. N. Denisov, E. A. Skryleva, *Diamond and Related Materials*, **18** (5-8) 850-853 (2009)
- D. Segev, S. Wei, *Physical Review Letters*, **91** (12) 1264061-1264064 (2003)
- B. Spitsyn, L. Bouilov, B. Derjaguin, *Journal of Crystal Growth*, **52** (Part I) 219-226 (1981)

- S. Szunerits, M. Mermoux, A. Crisci, B. Marcus, P. Bouvier, D. Delabouglise, J. Petit, S. Janel, R. Boukherroub, L. Tay, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (47) 23888-23897 (2006)
- R. Tenne, C. Levy-Clement, *Israel Journal of Chemistry*, **38** (1-2) 57-73 (1998)
- T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, *Diamond and Related Materials*, **15** (4-8) 602-606 (2006)
- K. Thonke, *Semiconductor Science and Technology*, **18** (3) S20-S26 (2003)
- R. Tubino, L. Piseri, G. Zerbi, *The Journal of Chemical Physics*, **56** (3) 1022-1039 (1972)
- H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano, K. Kobayashi, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, G. Zhong, M. Tachiki, *cond-mat/0503303*, (2005)
- P. Volpe, J. Pernot, P. Muret, F. Omnès, *Applied Physics Letters*, **94** (9) (2009)
- M. Werner, O. Dorsch, H. U. Baerwind, E. Obermeier, L. Haase, W. Seifert, A. Ringhandt, C. Johnston, S. Romani, H. Bishop, P. R. Chalker, *Applied Physics Letters*, **64** (5) 595-597 (1994)
- M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D. S. Holmes, S. Klose, H. J. Fecht, *Diamond and Related Materials*, **6** (2-4) 308-313 (1997)
- T. Wojewoda, P. Achatz, L. Ortéga, F. Omnès, C. Marcenat, E. Bourgeois, X. Blase, F. Jomard, E. Bustarret, *Diamond and Related Materials*, **17** (7-10) 1302-1306 (2008)
- J. Xu, Q. Chen, G. M. Swain, *Analytical Chemistry*, **70** (15) 3146-3154 (1998)
- T. Yano, E. Popa, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (3) 1081-1087 (1999)
- T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of The Electrochemical Society*, **145** (6) 1870-1876 (1998)
- T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, E. Ikenaga, M. Kobata, K. Kobayashi, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, T. Oguchi, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **17** (1) 11-20 (2007a)
- T. Yokoya, H. Okazaki, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, E. Ikenaga, M. Kobata, K. Kobayashi, A. Takeuchi, A. Awaji, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, T. Oguchi, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **956** 39-46 (2007b)

## CHAPITRE IV

*Applications des électrodes de diamant aux capteurs électrochimiques et à la réalisation de matrices d'électrodes pour l'interfaçage neuronal*

## Table des matières

CHAPITRE IV .....	205
Table des matières .....	206
1 Electrodes à large fenêtre de potentiel pour l'électroanalyse.....	208
1.1 La détection directe du TNT .....	209
1.1.1 Introduction .....	209
1.1.2 Conditions expérimentales .....	210
1.1.2.1 Electrode de travail.....	210
1.1.2.2 Matériels et produits.....	211
1.1.2.3 Mesures de sécurité .....	211
1.1.2.4 Analyse électrochimique .....	211
1.1.3 Caractérisation de l'électrode avant la détection du TNT.....	212
1.1.4 Détection du TNT en milieu aqueux contrôlé.....	213
1.1.5 Répétabilité et reproductibilité de la mesure.....	217
1.1.6 Etude des interférents .....	217
1.1.7 Application à la détection du TNT dans l'eau de mer.....	218
1.1.8 Stabilité de la réponse de l'électrode de diamant dopée au bore .....	219
1.1.9. Conclusions .....	220
2 Electrodes pour l'analyse de mécanismes électrochimiques complexes : cas de la PSII	221
2.1 Optimisation des électrodes pour l'étude cinétique d'un complexe biomimétique à haut potentiel .....	221
2.1.1 Introduction .....	221
2.1.2 Etude mécanistique réalisée par le Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (CNRS).....	223
2.1.3 Limites inhérentes à l'emploi d'électrodes de travail en carbone vitreux.....	224
2.1.3.1 Dégradation graduelle de la réponse électrochimique des électrodes de carbone vitreux.....	225
2.1.3.2 Défaut de reproductibilité des voltampérogrammes suite au polissage des électrodes de carbone vitreux.....	225
2.1.3.3 Résolution insuffisante à hauts potentiels anodiques.....	226
2.1.4 Electrodes de diamant .....	227
2.1.5 Conclusion.....	228

2.2 Travaux préliminaires à la caractérisation électrochimique de la chaîne de transfert de charge du complexe PSII.....	229
2.2.1 Introduction .....	229
2.2.2 Etude préliminaire à la caractérisation électrochimique du complexe PSII.....	231
3 Miniaturisation et Intégration.....	231
3.1 Les microélectrodes.....	232
3.1.1 Intérêt .....	232
3.1.2 Procédé de fabrication des microélectrodes .....	233
3.1.3 Caractérisation électrochimique des microélectrodes, étude préliminaire .....	234
3.1.4 Perspectives .....	237
4 Réseaux de microélectrodes réalisés dans le cadre collaboratif des projets DREAMS et MEDINAS.....	238
4.1 Les projets DREAMS et MEDINAS .....	238
4.2 Détection des champs de potentiels locaux.....	239
4.3 Propriétés des microélectrodes .....	241
4.4 Réseaux d'électrodes.....	241
5 Conclusion.....	242
Références bibliographiques .....	244

Au cours des chapitres précédents, le diamant a été développé en tant que matériau électroactif de façon globale, en s'appuyant sur la compréhension et l'optimisation de ses propriétés physicochimiques. Tout au long de ces travaux, les électrodes issues de ces développements ont été confrontées à des applications concrètes au travers de plusieurs collaborations nationales et internationales. Cette confrontation systématique joue un double rôle, elle peut d'une part faire émerger de nouveaux besoins et elle permet d'autre part également de valider l'approche proposée. Les applications qui vont être présentées ici ont pour vocation de valider les potentialités des électrodes diamant dans des domaines applicatifs très variés, dessinant ainsi les perspectives de la détection électrochimique à base d'électrodes en diamant depuis ses formes les plus simples, des électrodes stables à large fenêtre de potentiel, jusqu'à la réalisation d'interfaces bioélectrochimiques complexes et à leur miniaturisation. A l'occasion de cette progression nous évoluerons ainsi des applications abouties aux perspectives futures.

### *1 Electrodes à large fenêtre de potentiel pour l'électroanalyse*

Un des intérêts majeurs des électrodes de diamant est leur domaine d'électroactivité étendu qui permet de travailler tant à de très bas potentiels de réduction qu'à de très hauts potentiels d'oxydation. L'objectif qui s'impose donc naturellement dans une première étape est le développement d'électrodes stables à large fenêtre de potentiel. L'application étudiée dans cette perspective requiert l'exploration des bas potentiels de réduction pour la détection d'un explosif toxique, le TNT. Cette application porte sur le suivi de la concentration de composés nitroaromatiques à l'état de traces en temps réel et en conditions de terrain. Elle mettra notamment l'accent sur la nécessité d'une réponse électrochimique stable dans le temps.

Il est à noter que si, pour bien des électrodes de diamant, la fenêtre de potentiel est plus étendue et les courants résiduels plus faibles du côté cathodique que du côté anodique, cela cache le plus souvent en réalité une moindre réactivité électrochimique des électrodes du côté cathodique en raison d'un comportement semiconducteur et/ou d'une vitesse de transfert de charge d'autant plus faible que le potentiel du couple électrochimique est bas (chapitre II). Or pour les applications analytiques les électrodes doivent à la fois présenter une large fenêtre de potentiel et une vitesse de transfert de charge raisonnablement élevée.

Les aptitudes du diamant seront également évaluées du côté anodique ultérieurement (section 2) à l'occasion d'une application plus exigeante pour le matériau électroactif : l'étude de complexes osmiums, utilisés en tant que modèles biomimétiques.

## 1.1 La détection directe du TNT

### 1.1.1 Introduction

Le TNT ou 2,4,6-trinitroluène est l'explosif le plus répandu pour les applications militaires et industrielles. Utilisé dès la première guerre mondiale et produit massivement pendant la seconde, il est aujourd'hui largement employé dans les domaines de la défense et de la construction. Cet usage massif a malheureusement entraîné une pollution des sols et des nappes phréatiques autour des sites de production, des bases et des objectifs militaires [Hawari 00, Jenkins 86, Sax 87], engendrant un risque sanitaire en raison de la toxicité élevée de ce produit [Honeycutt 96, Yinon 90]. L'exposition prolongée ou l'ingestion de ce dernier provoque en effet des affections sévères parmi lesquelles figurent anémies, maladies du foie, hypertrophies de la rate, troubles psychologiques, affaiblissements du système immunitaire, baisse de la fertilité et cancers. Récemment, de faibles concentrations de TNT ont été mises en évidence dans les eaux de la mer méditerranée [UNEP07], de la mer baltique [HELCOM CHEMU 94] et de l'océan atlantique [Commission OSPAR04]. La détection de ces écoulements, qui émanent de mines abandonnées sur les fonds marins, pose un problème technologique particulier car les composants chimiques qui trahissent la présence de la source sont susceptibles d'être rapidement dispersés. La dilution de ces indices chimiques à l'état de traces complique ainsi considérablement leur détection et la localisation des mines. La montée des préoccupations environnementales pousse donc au développement de détecteurs de TNT de très haute sensibilité en milieu aqueux [Wang 07].

La détection des composés nitroaromatiques peut être réalisée à l'aide d'un grand nombre de méthodes analytiques [Singh 07], parmi lesquelles on trouve la spectrophotométrie [Ercag 09, Jenkins 86, Walsh 01], la spectroscopie Raman [Lewis 95], les techniques d'immuno-adsorption [Goldman 03] et les méthodes électrochimiques. Ces méthodes peuvent être couplées ou non à la chromatographie [Bratin 81, Hilmi 99, Jenkins 86, Walsh 01] en phase gazeuse ou liquide.

Parmi ces techniques d'analyses, la détection électrochimique est particulièrement appréciée en raison de sa sensibilité, de sa sélectivité, de sa rapidité, de son domaine linéaire étendu et de sa compatibilité avec les techniques de miniaturisation modernes [Anderson 98, Wang 07]. Facile à mettre en œuvre, d'un coût de fabrication modéré et économe en énergie, elle permet le suivi des évolutions en temps réel de la concentration des polluants sur le terrain. Elle peut enfin être utilisée seule [Masunaga 05, Saravanan 06, Shi 07] ou aisément couplée à d'autres méthodes de pré-concentration et / ou de séparation telles que l'électrophorèse [Wang 06], la



chromatographie [Bratin 81, Hilmi 99, Walsh01] ou l'accumulation électrochimique (stripping) [Wang 04] pour en élever la sensibilité ou la sélectivité.

La performance des capteurs électrochimiques est pour une très grande part conditionnée par le matériau électroactif utilisé pour élaborer l'électrode de travail [Wang 07]. Plusieurs matériaux ont donc été proposés parmi lesquels se trouvent le mercure, le carbone (fibres de carbone et carbone vitreux) [Chen 06, Fu 05, Saravanan 06, Shi 07, Wang 1998, 1998, 2003], l'or et l'or amalgamé [Bozic 08, Wang 06]. Ces électrodes peuvent de surcroit être modifiées à l'aide d'un revêtement (nanotubes de carbone [Wang 04], SiO<sub>2</sub>-MCM-41 mésoporeux [Zhang 06], etc.) pour augmenter leur sensibilité grâce à l'accumulation de la cible chimique par adsorption.

La seule étude rapportée précédemment sur l'emploi du diamant comme électrode pour la détection de TNT est basée sur une détection ampérométrique faisant suite à une électrophorèse capillaire [Wang 03]. Ce travail novateur a démontré l'intérêt des électrodes de diamant mais ne tire cependant pas profit de tous leurs avantages, la méthode électrochimique employée ne permettant pas l'obtention de signaux électrochimiques clairement résolus, le potentiel de mesure étant fixé et unique. Nous proposons donc d'appliquer la voltampérométrie à onde carrée (square wave voltammetry) à la détection du TNT au moyen d'électrodes de diamant, car cette technique de détection, de par sa haute sensibilité, ses vitesses de balayages élevées et son instrumentation compacte, est particulièrement bien adaptée à l'application visée [Wang07]. Cette méthode d'analyse permet de surcroit d'évaluer avec précision les aptitudes du matériau électroactif pour la détection du TNT.

### **1.1.2 Conditions expérimentales**

#### *1.1.2.1 Electrode de travail*

Ce type d'application en temps réel exige une parfaite stabilité de la réponse électrochimique sur des périodes qui s'étendent de quelques heures, pour des missions de repérage de mines ou de sources de pollution, à des durées beaucoup plus étendues, pour le suivi de la qualité des eaux. Afin de stabiliser les électrodes de diamant tout en conservant une réactivité satisfaisante, nécessaire ici à la détection de concentrations particulièrement basses, un traitement de stabilisation chimique puis électrochimique a été développé. Ce dernier a été présenté chapitre II, section 5. Le système de détection est ainsi fiabilisé.

Ces travaux ont été réalisés antérieurement à l'étude sur l'optimisation fine du taux de dopage (chapitre III). Les conditions de croissance ont ainsi été hérités d'études précédentes menées

au sein du laboratoire sans optimisation supplémentaire. Ces conditions sont données chapitre I section 2.1.2.4 sous la référence Bb1.

#### *1.1.2.2 Matériels et produits*

Une solution tampon a été préparée à partir du mélange équimolaire de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  et ajustée à pH 7 par l'ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH concentrée et exempte d'ions carbonates pour les mesures réalisées en environnement contrôlé. Des échantillons normalisés de 2-NT, 4-NT, 2,4-DNT et 2,6-DNT ont été dilués à  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  dans de l'acétonitrile..

Ces travaux ont été conduits parallèlement au projet de recherche français NRBC (armes nucléaires, radiologiques, bactériologiques ou chimiques). Dans ce cadre, la préparation de TNT (500 mg de TNT dilués dans 100 mL d'acétonitrile) a été réalisée par Thierry Maillou du laboratoire CEA/DAM du Ripault.

L'eau de mer a été collectée dans la Baie de Somme sur la plage du Crotoy en France à marée montante, stockée dans un réfrigérateur puis filtrée au travers d'un filtre Millex de maillage  $0,45 \mu\text{m}$  juste avant son utilisation. Le pH de l'eau de mer n'a pas été ajusté (pH naturel : 8,33)

#### *1.1.2.3 Mesures de sécurité*

Les composés nitroaromatiques ont été stockés et manipulés sous une sorbonne ventilée. Un équipement de protection adapté comprenant des gants jetables, des lunettes et des vêtements de protection a été porté durant l'ensemble des manipulations et les solutions ont été éliminées dans des filières spécialisées après leur utilisation. La manipulation des produits nitroaromatiques et en particulier du TNT étant strictement réglementée au CEA eu égard à leur dangerosité, leur manipulation par le personnel non permanent est interdite. C'est donc l'encadrant de ces travaux, Jacques de Sanoit, qui a effectué les dilutions nécessaires, les ajouts de solutions aliquotes et le rinçage du matériel.

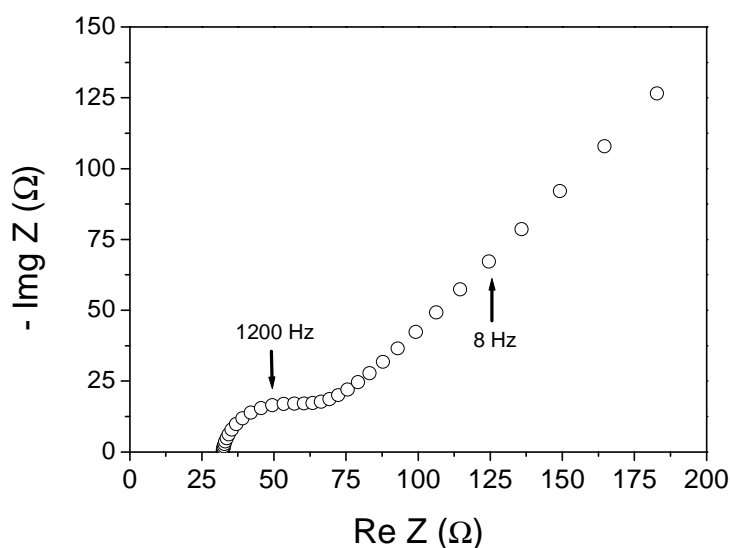
#### *1.1.2.4 Analyse électrochimique*

La détection du TNT est réalisée par voltampérométrie à onde carrée. Les paramètres expérimentaux de cette détection (fréquence = 15 et 30 Hz, amplitude du signal d'excitation = 25 mV et incrément de potentiel = 4 mV) ont été préalablement optimisés afin d'en maximiser la résolution et l'intensité. L'électrolyte support se compose de 20 mL d'un mélange homogène d'eau et d'acétonitrile en proportions volumiques 95/5 auquel est

additionné un sel de fond, le KCl, à la concentration de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de la solution est fixé à 7 en ajoutant un tampon phosphate concentré à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution n'est pas désaérée. Les courants résiduels sont enregistrés préalablement à la détection du TNT, puis des fractions aliquotes de la solution mère sont successivement ajoutées à l'électrolyte support. La concentration en TNT de la solution est ainsi variée de  $10$  à  $270 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  puis de  $0,12$  à  $2,40 \text{ mg.L}^{-1}$  afin de parcourir deux gammes de concentrations, l'une couvrant la détections de traces, l'autre permettant de s'assurer qu'à des concentrations plus élevées, la méthode reste quantitative. La solution est homogénéisée à l'aide d'un agitateur à la vitesse de 200 tours par minutes pendant 2 minutes avant chaque mesure. Les densités de courant des différents pics sont évaluées après soustraction de la contribution du courant de fond.

### 1.1.3 Caractérisation de l'électrode avant la détection du TNT

L'électrode a été caractérisée avant les mesures de détection du TNT à l'aide du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  par spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'en évaluer la réactivité. Les conditions expérimentales de cette caractérisation sont consignées chapitre I, section 2.3. La figure 1 présente le spectre d'impédance ainsi obtenu.



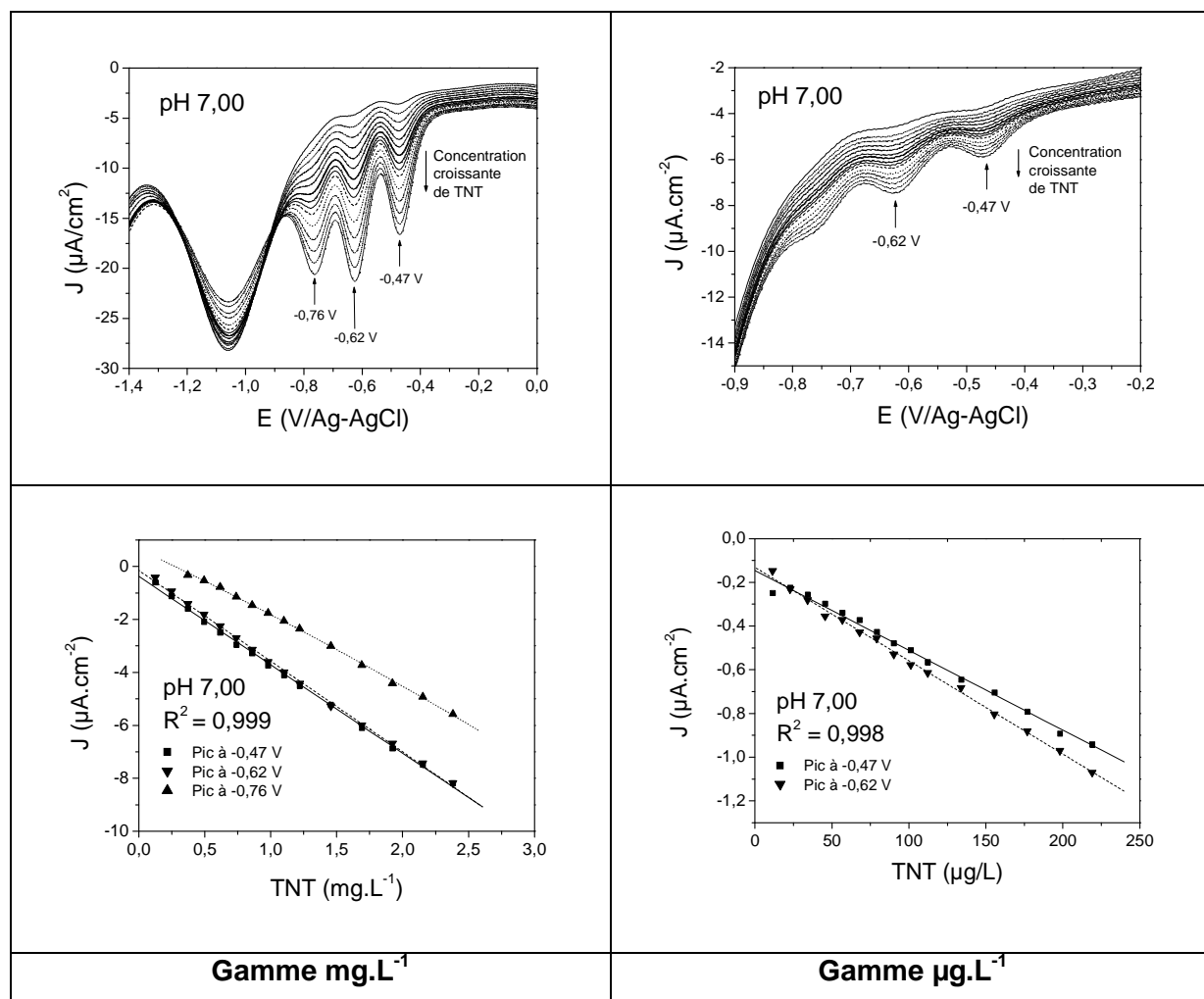
**Fig. 1 - Spectre d'impédance réalisé pour la caractérisation de la réactivité électrochimique de l'électrode Bb1 avant les mesures de détection du TNT. La mesure est effectuée au potentiel de circuit ouvert (OCP) et à l'aide du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) dans un électrolyte de KCl 0,5M. Aire de la surface de l'électrode  $0,33 \text{ cm}^2$ .**

La simulation de ce spectre à l'aide du logiciel ZSimpWin TM 3.21 permet d'estimer la vitesse de transfert  $k_0$  de cette électrode à  $(2,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ . L'électrode sera également caractérisée après l'ensemble des mesures de détection du TNT afin de vérifier la stabilité de

la réponse électrochimique et d'attester de l'absence d'encrassement par accumulation de produits ou de réactifs (fouling).

### 1.1.4 Détection du TNT en milieu aqueux contrôlé

La figure 2 présente les voltampérogrammes ainsi réalisés, en milieu tamponné (pH = 7) et saturé en air pour deux gammes de concentrations ( $\text{mg.L}^{-1}$  et  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ainsi que les courbes de calibration associées.

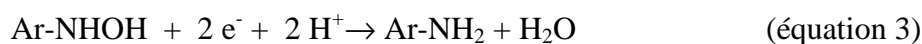
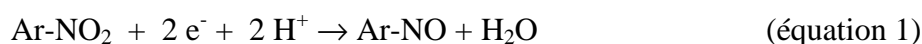


**Fig. 2 - Voltampérogrammes obtenus pour des concentrations croissantes de TNT à pH 7. Electrolyte :  $[\text{KCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , acétonitrile (5 % en volume). La gamme  $\text{mg.L}^{-1}$  s'étend de  $0,125 \pm 3,2 \%$  à  $2,38 \pm 12 \%$   $\text{mg.L}^{-1}$ . La gamme  $\mu\text{g.L}^{-1}$  couvre des concentrations comprises entre  $11,0 \pm 2,7 \%$  et  $219 \pm 12,8 \%$   $\mu\text{g.L}^{-1}$ .**

Ces voltampérogrammes présentent 4 pics principaux en réduction à respectivement -0,47, -0,62 et -0,76 et -1,06 V/Ag-AgCl. Les trois premiers pics sont attribués à la réduction du TNT. Ces pics ont été précédemment observés à des potentiels similaires par voltampérométrie cyclique par Grigoriants *et al.* à l'aide d'une électrode étain/carbone [Grigoriants 08]. Chaque pic correspond à la réduction d'un des trois groupes nitro du cycle aromatique du TNT. Il est ainsi vérifié section 1.1.6 que le nitrotoluène (2-NT ou 4-NT) et le

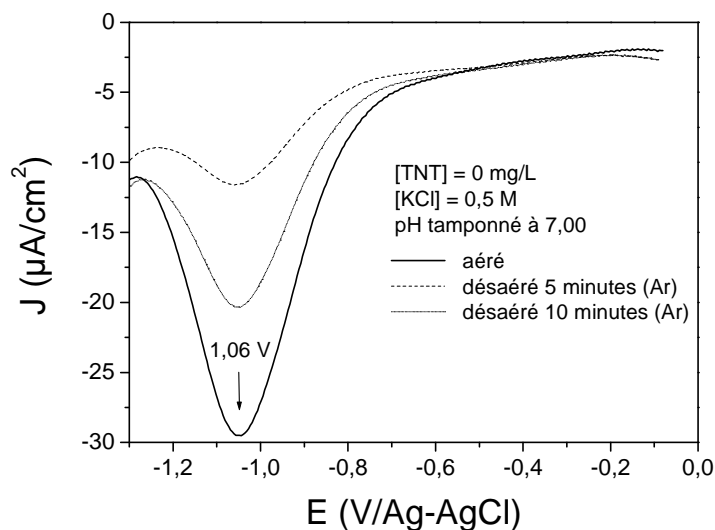
dinitrotoluène (2, 4-DNT ou 2, 6-DNT) conduisent dans les mêmes conditions à respectivement un et deux pics de réduction.

Les groupes nitro sont très facilement réductibles en raison de la polarisation élevée de la liaison N-O. L'activité redox d'un groupe nitro est fortement affectée par la nature et la position des autres groupes fonctionnels présents sur le cycle aromatique. Chaque pic correspond à la réduction d'un groupe nitro en groupe nitroso puis hydroxylamine suivi par la réduction totale ou partielle du sous-produit hydroxylamine en groupes aminés conformément aux relations 1, 2 et 3 décrites par Hilmi [Hilmi 99], Brooksby [Brooksby 04] et Lund [Lund 91].



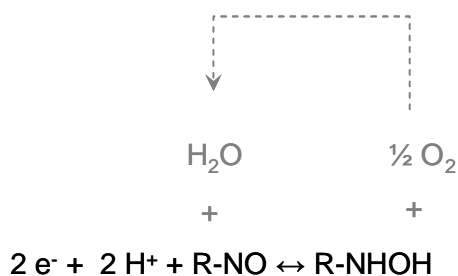
où Ar représente un cycle aromatique.

Le dernier pic à -1.06 V/ Ag-AgCl est imputé au dégagement de l'oxygène. Lorsque la solution est désaérée à l'argon (figure 3), son intensité diminue en effet drastiquement. Il est intéressant de remarquer que ce pic est déplacé vers les potentiels négatifs et que son intensité est fortement réduite par rapport aux électrodes usuelles (platine, carbone vitreux, fibre de carbone). Cette particularité du diamant facilite l'extraction des pics de réduction du TNT. C'est un atout particulièrement appréciable aux très basses concentrations de TNT pour lesquelles la sensibilité est ainsi considérablement accrue.



**Fig. 3 - Courants résiduels obtenus par voltampérométrie à onde carrée avant puis après 5 et 10 minutes de désaération à l'argon de l'électrolyte support. [KCl] = 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, acétonitrile (5 % en volume, milieu tamponné à pH 7.00.**

Lorsque la solution est désaérée, l'intensité des pics de réduction du TNT diminue puis est à nouveau rétablie après ré-oxygénation de la solution. Or, si l'on se réfère aux réactions 1, 2 et 3, l'oxygène n'est pas un réactif de la réduction du TNT. Par ailleurs, on observe un affaiblissement du pic de réduction de l'oxygène lorsque la concentration de TNT augmente (figure 3). Ceci pourrait suggérer une réduction dans la couche de diffusion de l'oxygène dissout par l'un des produits des réactions de réduction des groupes nitreux et plus particulièrement par ceux issus de la réaction quasi-réversible 2 liée au couple hydroxylamine/nitroso, régénérant ainsi les réactifs de la réduction du TNT (figure 4).



**Fig. 4 - Illustration simplifiée d'une éventuelle régénération des groupes nitroso par l'O<sub>2</sub> dissout dans la couche de diffusion.**

Cette régénération conduirait alors à l'exaltation des pics de TNT en présence d'O<sub>2</sub> et à la diminution de la concentration d'O<sub>2</sub> lors de la détection du TNT. Cette hypothèse reste à confirmer ou à infirmer.

Pour chacune des deux gammes de concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$  et  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), une relation linéaire est mise en évidence entre densité de courant des pics de réduction et concentration de TNT. Cette relation est vérifiée pour les trois pics relatifs au TNT dans la gamme de concentration la plus élevée et pour les pics situés à  $-0,47$  et  $-0,62$  V/ Ag-AgCl dans la gamme de concentration la plus basse. Dans ce dernier cas, le pic à  $-0,76$  V/ Ag-AgCl est en effet partiellement masqué par la réduction de l'oxygène dissout, empêchant ainsi l'extraction de l'intensité de ce dernier avec une incertitude de mesure satisfaisante. Dans la gamme du  $\text{mg.L}^{-1}$ , les densités de courants des pics à  $-0,47$  et  $-0,62$  V/ Ag-AgCl sont similaires. Les coefficients directeur associés à la linéarisation de la densité de courant de ces deux pics en fonction de la concentration de TNT sont donc identiques ( $-3,34$  et  $-3,43 \cdot 10^{-3} \mu\text{A.cm}^{-2}.\mu\text{g}^{-1}.\text{L}$  respectivement) ce qui démontre la consommation d'un même nombre d'électrons et de protons. Le pic à  $-0,76$  V/ Ag-AgCl présente des intensités plus faibles et un coefficient directeur associé à la linéarisation réduit. Cela pourrait être lié à une réduction compétitive de l'oxygène dissout à la surface de l'électrode dont l'effet serait double : consommation compétitive des charges nécessaires à la réduction du groupe nitro et consommation compétitive de l'oxygène dissout qui réduirait l'effet régénérateur décrit plus haut. Le coefficient directeur relatif à la représentation linéaire du premier pic à  $-0,47$  V/ Ag-AgCl est également conservé dans la gamme du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $-3,65 \cdot 10^{-3} \mu\text{A.cm}^{-2}.\mu\text{g}^{-1}.\text{L}$ ) tandis que le second pic traduit une sensibilité accrue ( $4,27 \cdot 10^{-3} \mu\text{A.cm}^{-2}.\mu\text{g}^{-1}.\text{L}$ ). L'interprétation d'un tel comportement est difficile et fait actuellement l'objet de recherches. Elle pourrait cependant à nouveau être liée à un effet de régénération par l'oxygène.

La limite de détection est estimée à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  tandis que la limite de quantification est évaluée à  $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ces limites sont particulièrement basses et figurent parmi les meilleures valeurs de la littérature. Cependant quelques détecteurs, peu nombreux, présentent des sensibilités plus élevées. Cette sensibilité accrue résulte de choix technologiques différents. Dans ce travail, les fonctionnalisations à l'aide d'une couche sélective organique ont été écartées pour assurer une meilleure stabilité, ce type de fonctionnalisation s'avérant très fragile, limitant de ce fait l'utilisation à long terme de ces électrodes sur le terrain. D'autre part, cette étude est centrée sur l'évaluation du potentiel que représentent les électrodes de diamant pour la détection de trace en réduction. C'est donc l'électrode qui a fait l'objet d'un développement important. Les conditions hydrodynamiques n'ont en revanche pas été optimisées. De la même façon, aucune étape de pré-concentration ou de séparation n'a été effectuée. Une telle étape (chromatographie, électrophorèse, stripping) serait ainsi susceptible d'augmenter la sensibilité ou la sélectivité de la détection au prix toutefois de durées de mesures allongées.

La mise en place d'une étape de pré-concentration ou de séparation ainsi que la maîtrise des conditions hydrodynamiques (par exemple analyse par injection en flux, i.e. FIA) figurent parmi les voies d'optimisation envisagées pour réduire les limites de détection.

### 1.1.5 Répétabilité et reproductibilité de la mesure

La répétabilité est estimée en réalisant dix mesures successives de la densité de courant de chaque pic pour une concentration fixée de TNT ( $[TNT] = 2381 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Pour les tests de reproductibilité, la cellule est de plus vidée entre chaque mesure, rincée 3 fois à l'eau ultra-pure, séchée à l'azote puis remplie à nouveau à l'aide de la même solution de TNT. La valeur moyenne et la déviation standard obtenues à partir des deux séries de dix mesures (répétabilité et reproductibilité) sont calculées pour chacun des pics. Conformément aux attentes, la déviation standard relative associée aux mesures de répétabilité est inférieure (0,96 %, 1,00 % et 1,35 %) à celle qui correspond aux mesures de reproductibilité (3,20 %, 3,11 % et 3,5 %) pour les pics à -0,47, -0,62 et -0,76 V/Ag-AgCl respectivement. Ces basses valeurs valident la méthode de mesure, sont une preuve indirecte de la stabilité de la réponse du détecteur de diamant et un indice de l'absence d'obstruction par accumulation de matière (passivation moléculaire) importante.

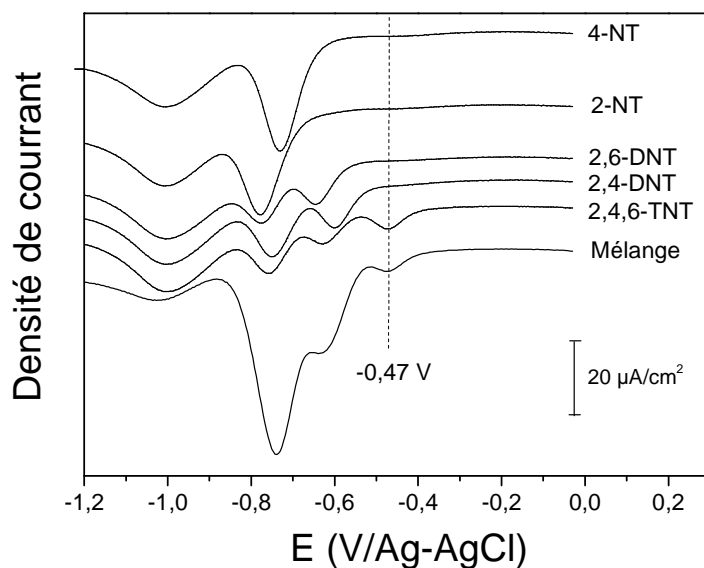
Pics	-0,47V/Ag-AgCl		-0,62V/Ag-AgCl		-0,76V/Ag-AgCl	
	Répétabilité	Reproductibilité	Répétabilité	Reproductibilité	Répétabilité	Reproductibilité
10 mesures						
$\sigma/M$	0,96 %	3,2 %	1,00 %	3,11 %	1,35 %	3,5 %

**Tab. 1 - Répétabilité et reproductibilité des mesures de voltampérométrie à onde carrée. M : Valeur moyenne (10 mesures),  $\sigma$  : déviation standard (10 mesures).  $[TNT] = (2381 \pm 288) \mu\text{g/L}$ ;  $[KCl] = 0.5 \text{ M}$ ; 5 % d'acétonitrile en volume.**

### 1.1.6 Etude des interférents

Afin d'étudier les interférences possibles de la détection du 2,4,6-TNT avec des composés nitroaromatiques dont les potentiels de réduction s'étendent dans la même plage de potentiel, des solutions aliquotes des isomères 2-NT, 4-NT et des isomères 2,4-DNT et 2,6-DNT sont ajoutées à l'électrolyte support. Dans une première expérience, la réponse de chaque composé nitroaromatique ( $1\text{mg.L}^{-1}$ ) est enregistrée séparément.





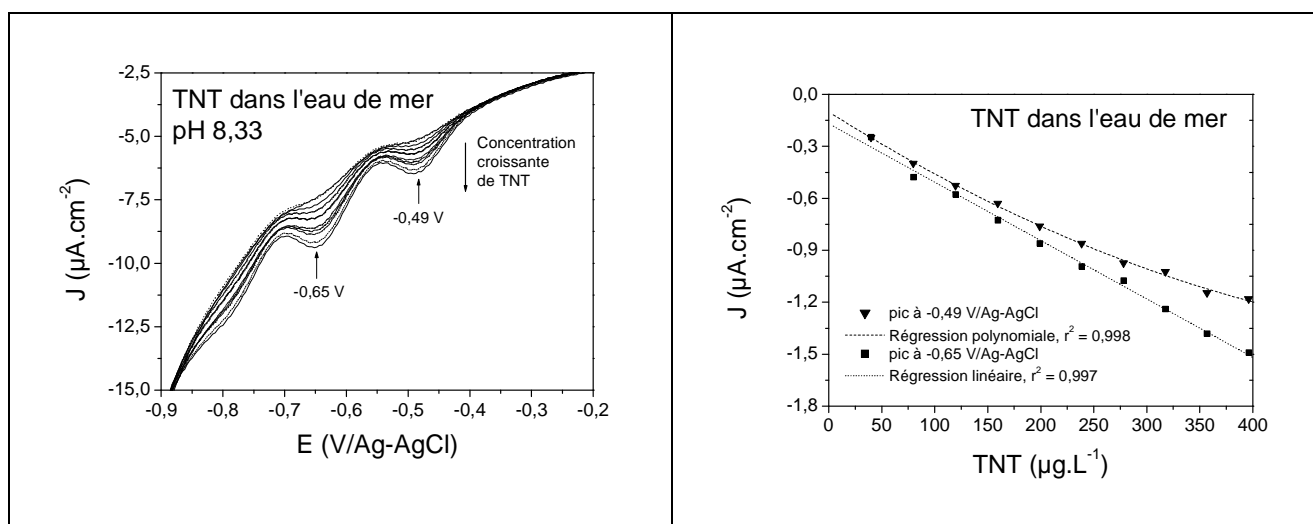
**Fig. 5 - Détection du TNT au sein d'un mélange de composés nitroaromatiques [KCl] = 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, acétonitrile (5 % en volume), milieu tamponné à pH 7.00. 2-NT, 4-NT, 2, 4-DNT, 2, 6 DNT et 2, 4, 6-TNT, à la concentration de 1 mg.L<sup>-1</sup> chacun.**

La figure 5 présente les pics de réduction correspondants : 2-NT (-0,78 V), 4-NT (-0,73 V), 2, 4-DNT (-0,60 et -0,75 V), 2, 6-DNT (-0,64 et -0,77 V) et 2, 4, 6-TNT (-0,47 V, -0,62 V et -0,76 V/Ag-AgCl). Le spectre du mélange équimolaire (1 mg.L<sup>-1</sup>) de ces composants est également donné sur la même figure. Ce dernier présente un pic de réduction principal à -0,74 V, avec un épaulement à -0,63 V et un dernier pic de réduction à -0,47 V/Ag-AgCl. Des résultats de cette expérience il est déduit que le 2,4,6-TNT peut être détecté au sein d'un mélange de composés nitroaromatiques à partir du pic à -0,47 qui n'apparaît que lorsque que le TNT est présent et qui peut être utilisé pour la quantification.

### 1.1.7 Application à la détection du TNT dans l'eau de mer.

Pour réaliser les mesures en eau de mer, le pH n'est pas ajusté et la proportion acétonitrile/eau de mer est abaissée à 1% en volume. Les voltampérogrammes à onde carrée collectés à basse concentration de TNT (échelle µg.L<sup>-1</sup> correspondant à la gamme précédemment étudiée la plus basse) dans l'eau de mer (pH naturel = 8,33) présentent deux pics majeurs à -0,48 et -0,65 V/Ag-AgCl (figure 6). Un épaulement est de plus discernable entre -0,77 et -0,82 V/Ag-AgCl mais celui-ci est trop faible pour être utilisé pour la construction d'une courbe de calibration suffisamment précise. Ce milieu naturel est un milieu complexe susceptible de contenir une grande variété de composés chimiques (en particulier huiles solaires, résidus de pétrole, produits synthétiques, bactéries et colloïdes). Malgré cette

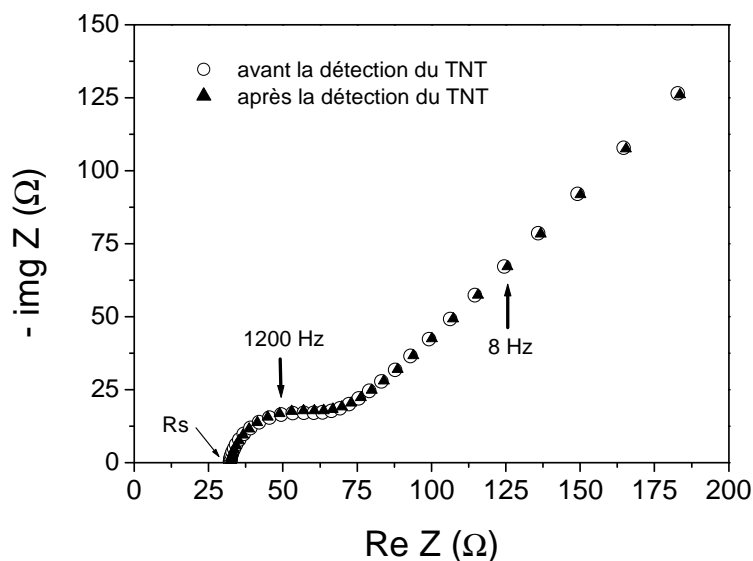
multiplicité, aucune interférence avec les pics relatifs au TNT n'est remarquée. Des courbes de calibration sont établies pour des concentrations comprises entre 20 et 400  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Les régressions de ces courbes sont linéaire (pic à -0,65 V) ou polynomiale de second degré (-0,49 V) avec des coefficients de régression proches de 0,99 quelque soit le cas. Ce dernier comportement pourrait être lié à une concentration croissante d'acétonitrile (de 1 à approximativement 2 % en volume) dans la solution en raison des ajouts successifs de fractions aliquotes de la solution mère concentrée. Une concentration plus élevée d'acétonitrile abaisse en effet la sensibilité de la détection. En raison du nombre élevé de protons impliqués dans la réduction des groupes nitro, la détection est de plus sensible au pH local de la solution. Les limites de détection et de quantification sont du même ordre de grandeur que celles qui avaient été obtenues dans le milieu aqueux artificiel. Aucun phénomène d'obstruction par accumulation de matière n'a été observé.



**Fig. 6 - Détection du TNT dans l'eau de mer (pH 8,33) et courbe de calibration correspondante dans la gamme des  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Electrolyte support : Eau de mer filtrée à l'aide d'un maillage à 0,45  $\mu\text{m}$ , acétonitrile (1 % en volume), aucun ajustement du pH. Concentrations comprises entre 40,0  $\pm$  4 %, et 396  $\pm$  12 %  $\mu\text{g.L}^{-1}$**

### 1.1.8 Stabilité de la réponse de l'électrode de diamant dopée au bore

Des mesures EIS ont été réalisées à l'aide du couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) avant et après la détection du TNT (figure 7). Les deux spectres se superposent parfaitement, ce qui démontre la remarquable stabilité de la réponse électrochimique de l'électrode. La valeur de  $k_0$  estimée à l'issue des expériences de voltampérométrie à onde carrée est de  $(2,90 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ . Cette valeur doit être comparée à la valeur de  $(2,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  mesurée avant l'utilisation de cette électrode pour la détection du TNT.



**Fig. 7 - Spectres EIS réalisés pour la caractérisation de la réactivité électrochimique de l'électrode de travail en diamant avant et après la détection de TNT.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{KCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $E_{\text{ocp}} = + 0.25 \text{ V/Ag-AgCl}$ .**

### 1.1.9. Conclusions

Une électrode de diamant a été utilisée pour la première fois sans étape de pré-concentration ou de séparation pour la détection et la quantification du TNT en milieu artificiel comme en milieu naturel et son aptitude par rapport à l'application visée évaluée par voltampérométrie à onde carrée.

Les limites de détection et de quantification respectivement estimées à 10 et 25  $\mu\text{g.L}^{-1}$  figurent parmi les valeurs les plus basses rapportées dans la littérature. Ces limites pourraient néanmoins être abaissées en couplant la détection électrochimique avec une méthode de pré-concentration et ou de séparation (électrophorèse, chromatographie ou accumulation électrochimique (stripping), etc.) ou en optimisant les conditions hydrodynamiques (analyse par injection en flux).

Contrairement à un grand nombre de méthodes électrochimiques, il est intéressant de remarquer qu'aucune étape de désaération de la solution n'est requise grâce au déplacement vers les bas potentiels du pic de réduction de l'oxygène et à la diminution considérable de son intensité par rapport à ce qui est observé usuellement avec d'autres matériaux électroactifs. Cette propriété inhérente aux électrodes de diamant, réduit ainsi considérablement les interférences entre pic de l'oxygène dissout et pics de réduction du TNT ce qui facilite l'extraction du signal et accroît la sensibilité de la mesure. L'oxygène dissout semble de surcroît avoir un effet d'amplification sur le signal de réduction des groupes nitro qui pourrait

être du à la régénération des réactifs consommés bien que cela ne reste encore qu'une hypothèse. Le pic à  $-0,47$  V/Ag-AgCl, bien défini, permet de discriminer le TNT d'un mélange d'isomères NT et DNT.

Dans cette étude l'électrode de diamant est particulièrement appréciée pour sa très large fenêtre de potentiel en réduction, sa stabilité, la résolution du signal électrochimique obtenu qui permet d'extraire aisément chacun des pics de réduction, l'absence d'une passivation moléculaire importante et l'étendue du domaine linéaire (de  $25 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). La détection peut de surcroît être réalisée en temps réel, car la mesure par voltampérométrie à onde carrée est très rapide (quelques secondes) et qu'aucune étape de préconcentration, séparation ou désaération n'est nécessaire. Cette rapidité est particulièrement utile pour la détection de traces susceptibles d'être dispersées. Les résultats obtenus confirment que cette approche est prometteuse pour le développement de détecteurs à coût modéré pour la détection sur site et en temps réel de composés à bas potentiel de réduction dans un milieu naturel complexe.

Les électrodes de diamant en tant qu'électrodes à large fenêtre de potentiel ont donc été appliquées avec succès à l'électroanalyse de traces à de très bas potentiels de réduction et ceci bien que, de par leur nature, ces électrodes soient plus efficaces, car plus réactives, du côté des potentiels d'oxydation. Les très hauts potentiels d'oxydation plus favorables vont donc à présent être explorés afin de valider en conditions réelles l'emploi des électrodes de diamant sur une très large fenêtre de potentiel.

## *2 Electrodes pour l'analyse de mécanismes électrochimiques complexes : cas de la PSII*

### 2.1 Optimisation des électrodes pour l'étude cinétique d'un complexe biomimétique à haut potentiel

#### **2.1.1 Introduction**

Le photosystème II (PSII), appelé ainsi car il fut découvert en second, est une sous unité du système photosynthétique responsable de la production, grâce à l'énergie lumineuse fournie par le soleil, de dioxygène et d'énergie chimique à partir de la réduction de l'eau et de l'oxydation de la plastoquinone. Ce photosystème a joué un rôle fondamental dans le développement de la vie car il est responsable de la libération de molécules de dioxygène dans l'atmosphère. L'augmentation de la concentration en  $\text{O}_2$  a conduit d'une part à la formation de

la couche d'ozone qui protège les organismes vivants des rayonnements ultraviolets et a permis d'autre part à la vie multicellulaire de se développer grâce au processus de phosphorylation oxydative. Le photosystème II génère au sein des plantes et des bactéries photosynthétiques l'énergie chimique indispensable à leur fonctionnement. Le site catalytique de l'oxydation de l'eau, également appelé centre de dégagement de l'oxygène (OEC), est un cluster métallique constitué par 4 ions manganèse et un ion calcium. Le fonctionnement de ce cluster est décrit par le cycle de Kok [Kok 70] (figure 8). Au cours de ce cycle, le cluster de  $Mn_4Ca$  passe par 5 états d'oxydation appelés états S, individuellement désignés par  $S_n$ , avec  $n = 0$  à 4,  $n$  étant de nombre d'électrons ayant quitté le centre de dégagement de l'oxygène. L'enzyme est ainsi capable de stocker l'équivalent de quatre charges positives qui sont utilisées pour la réduction de deux molécules d'eau à la cinquième et dernière étape du cycle. Un cycle conduit ainsi à la production de quatre électrons et de quatre protons. L'état  $S_1$  est l'état qui est stable à l'obscurité.

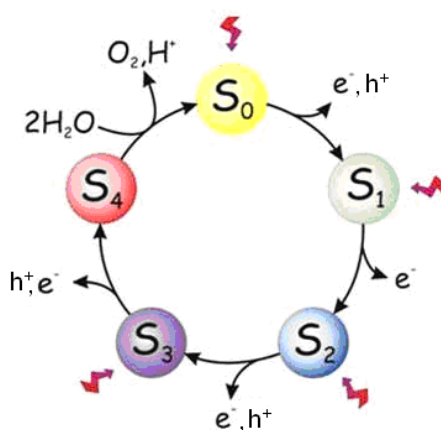


Fig. 8 - Représentation simplifiée du cycle de Kok [Kok 70, Lubitz 08].

L'efficacité de cette conversion énergétique est telle que l'enzyme PSII est également appelée « le moteur de la vie ».

La synthèse de complexes biomimétiques du centre de dégagement de l'oxygène représente un enjeu énergétique considérable. En effet, le dihydrogène est un vecteur énergétique dont l'essor remarquable est actuellement favorisé par des préoccupations environnementales grandissantes liées à l'augmentation désastreuse des gaz à effet de serre. Malheureusement ce vecteur est aujourd'hui majoritairement produit à partir d'alcane fossiles. Un complexe biomimétique du PSII, couplé à un système biomimétique de l'hydrogénase, une enzyme qui réalise la synthèse du dihydrogène, permettrait de produire du dihydrogène à partir de la lumière et de l'eau (figure 9) [Lubitz 08, Sala 09].

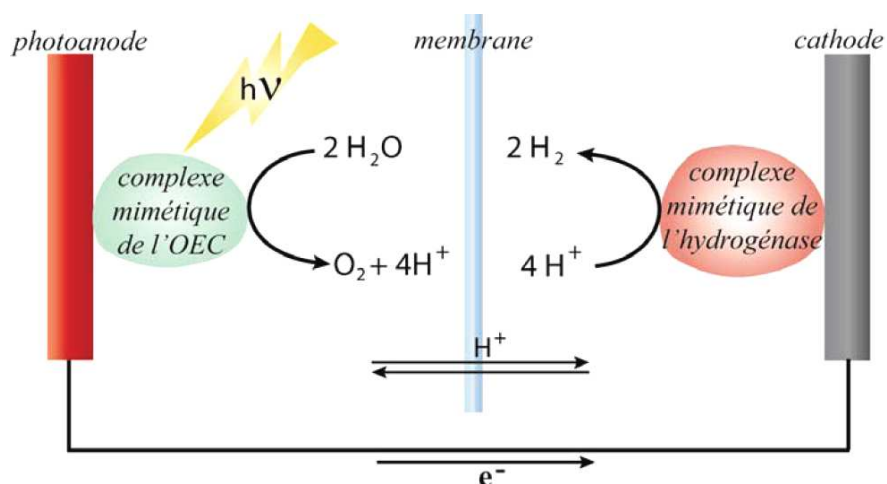
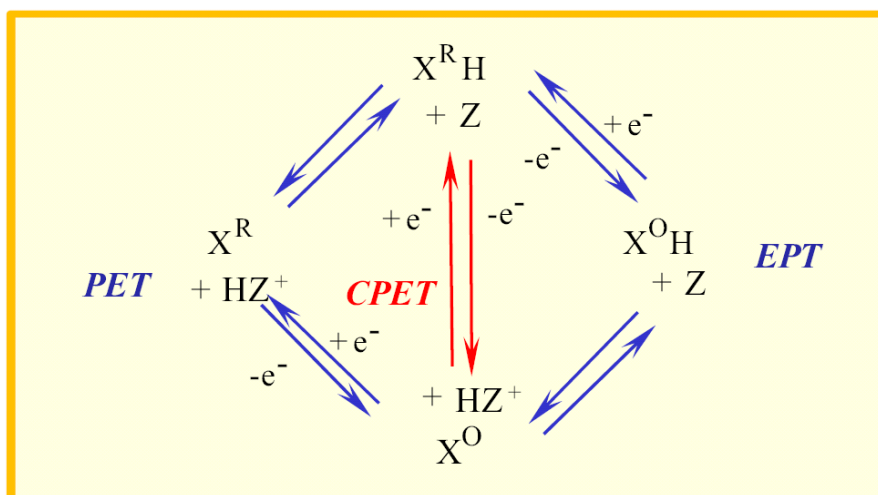


Fig. 9 - Schéma de principe d'une cellule photo-électrochimique productrice de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> [Teillout09].

### 2.1.2 Etude mécanistique réalisée par le Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (CNRS)

Les complexes biomimétiques proposés dans la littérature présentent cependant une efficacité très réduite par rapport à leurs homologues naturels. Pour expliquer cet état de fait, une idée particulièrement intéressante est en train d'émerger : l'efficacité des processus biologiques impliquant un transfert de protons et d'électrons résiderait dans un mécanisme d'échange concerté et non séquentiel [Costentin 09a]. Ces deux mécanismes réactionnels de transfert sont illustrés figure 10. Le mécanisme séquentiel (chemins réactionnels bleus) suppose le transfert d'un proton et d'un électron au cours de deux étapes distinctes PET (transfert d'un proton puis d'un électron) ou EPT (transfert d'un électron puis d'un proton) et implique par conséquent l'existence d'intermédiaires réactionnels énergétiquement coûteux. Au contraire, dans le cas d'un mécanisme d'échange concerté (chemin réactionnel rouge) l'électron et le proton sont échangés en une unique étape élémentaire.



**Fig. 10 - Chemins réactionnels correspondants à l'échange d'un proton et d'un électron. Les exposants O et R désignent les formes oxydées et réduites respectivement. Z (charge non mentionnée)/HZ figure un couple acidobasique non électroactif quelconque attaché ou non à la structure X, incluant les couples  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}_2$  lorsque le solvant est aqueux [Costentin 09b].**

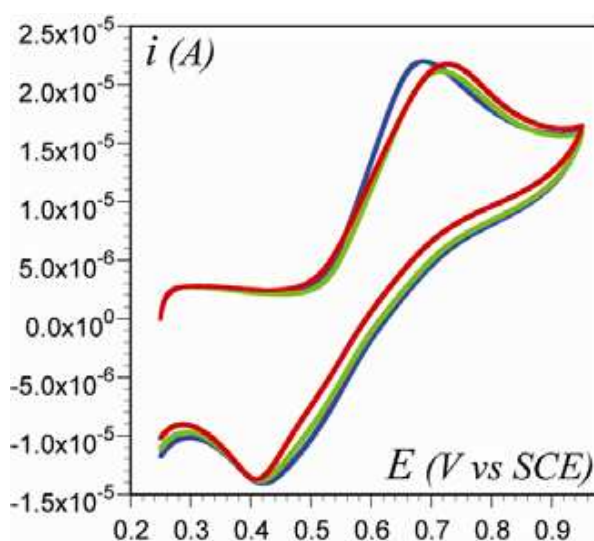
Dans ce contexte, l'équipe de recherche du Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM - Cyrille Constantin, Marc Robert, Jean-Michel Savéant et Anne-Lucie Teillout) s'est proposée de réaliser l'étude cinétique d'un complexe biomimétique modèle, le  $[\text{Os}_{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  par voltampérométrie cyclique afin de déterminer les mécanismes réactionnels des échanges un proton, un électron de ce complexe [Costentin 09a, Teillout 09].

### 2.1.3 Limites inhérentes à l'emploi d'électrodes de travail en carbone vitreux

Le complexe considéré présente deux échanges  $e^-$ ,  $\text{H}^+$  successifs donnant lieu à deux vagues de voltampérométrie. La caractérisation de la première vague, imputée au couple  $\text{Os}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}_{\text{III}}(\text{OH})$ , a été réalisée par l'équipe de J-M. Savéant (LEM, université Diderot Paris VII) à l'aide d'électrodes de carbone vitreux soigneusement polies et rincées à l'éthanol. Cependant l'étude de la seconde vague relative au couple  $\text{Os}_{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}_{\text{IV}}=\text{O}$  présente une difficulté expérimentale supplémentaire. En effet, si les valeurs cinétiques correspondant à l'étude du premier couple présentaient déjà une dispersion importante, l'établissement de résultats fiables, s'il était difficile, n'était pas pour autant compromis. En revanche, le manque de reproductibilité des mesures effectuées à l'aide d'électrodes de carbone vitreux, aggravé dans les plages de potentiels anodiques élevés relatives à l'étude du second couple, rend impossible l'étude cinétique du couple  $\text{Os}_{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}_{\text{IV}}=\text{O}$ . Ce défaut de reproductibilité des voltampérogrammes obtenus à l'aide de ce matériau pose en effet des difficultés rédhibitoires à plusieurs niveaux.

### 2.1.3.1 Dégradation graduelle de la réponse électrochimique des électrodes de carbone vitreux

Au fur et à mesure des cycles effectués à l'aide d'une électrode fraîchement polie, les pics d'oxydation et de réduction s'écartent (figure 11), témoignant ainsi soit d'une vitesse de transfert de charge décroissante, soit d'une réduction progressive de la surface électrochimiquement active. Dans un cas comme dans l'autre, les cinétiques globales enregistrées ne sont plus représentatives du couple étudié mais de l'évolution des propriétés électrochimiques de l'électrode de travail.



**Fig. 11 - Dégradation de la réponse électrochimique des électrodes de carbone vitreux. Voltampérométries du complexe  $[\text{Os}_{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  effectués sur carbone vitreux ( $\varnothing$  3 mm) en fonction du nombre de cycles effectués après polissage. Concentration = 4,5 mM, tampon Britton Robinson (0,1 M), pH 4,0, vitesse de balayage = 0,05 V/s, T = 25 °C. (bleu) : premier cycle, (vert) : deuxième cycle, (rouge) : troisième cycle [Teillout09].**

### 2.1.3.2 Défaut de reproductibilité des voltampérométries suite au polissage des électrodes de carbone vitreux

Pour palier la dégradation de leur réponse, les électrodes de carbone vitreux doivent être très régulièrement polies afin que leurs propriétés électrochimiques soient restaurées. Malheureusement, les voltampérométries ne sont pas suffisamment reproductibles d'un polissage à l'autre pour permettre une étude cinétique (figure 12).



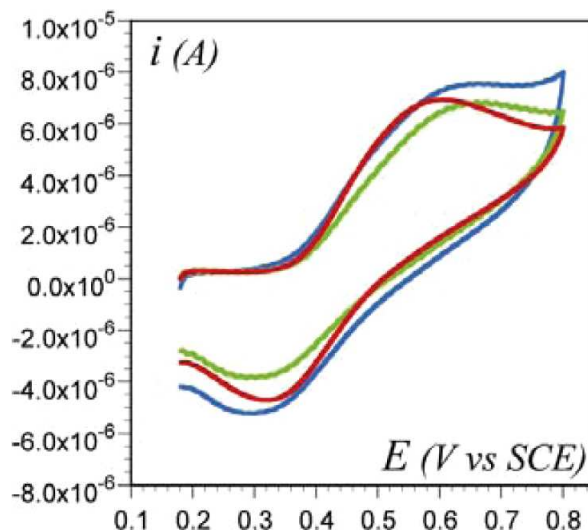


Fig. 12 - Défaut de reproductibilité des voltampérogrammes suite au polissage des électrodes de carbone vitreux. Voltampérogrammes du complexe  $[\text{Os}_{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  effectués sur carbone vitreux ( $\varnothing$  3 mm) après polissage. Concentration = 0,5 mM, tampon Britton Robinson (0,1 M), pH 6,0, vitesse de balayage = 0,05 V/s, T = 25 °C [Teillout09].

### 2.1.3.3 Résolution insuffisante à hauts potentiels anodiques

Finalement, les spectres ne présentent pas, à ces potentiels élevés, une résolution suffisante, en particulier pour les pH supérieurs à 5. Ce manque de résolution est la conséquence de courants résiduels trop élevés et d'une vitesse de transfert de charge insuffisante.

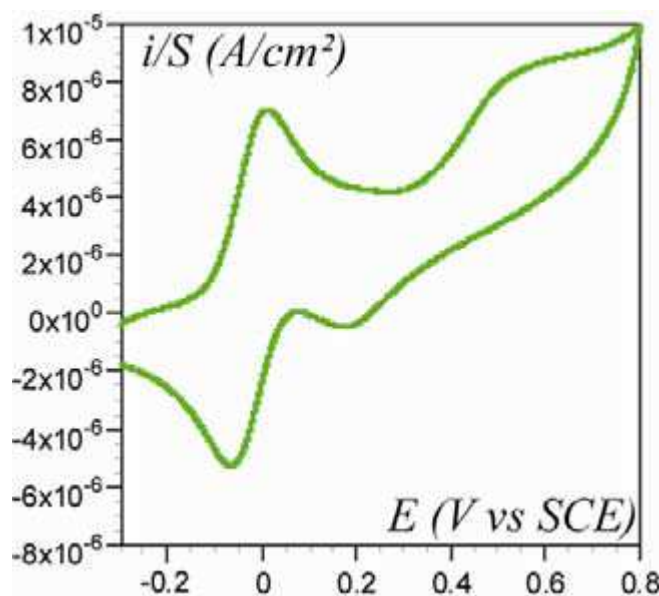


Fig. 13 - Résolution insuffisante des voltampérogrammes pour les pH supérieurs à 5. Voltampérogramme du complexe  $[\text{Os}_{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  effectué sur carbone vitreux ( $\varnothing$  3 mm). Concentration = 0,5 mM, tampon phosphate (0.1 M), pH 7,5, vitesse de balayage = 0,1 V/s, T = 25 °C [Teillout09].

Le manque de reproductibilité des mesures réalisées à l'aide d'électrodes de carbone vitreux a été attribué par l'équipe de J-M. Savéant à une oxydation non maîtrisée de la surface, une obstruction partielle de l'électrode par des résidus, une variation de la rugosité liée aux conditions de polissage, ou encore à une variabilité de la proportion des deux orientations

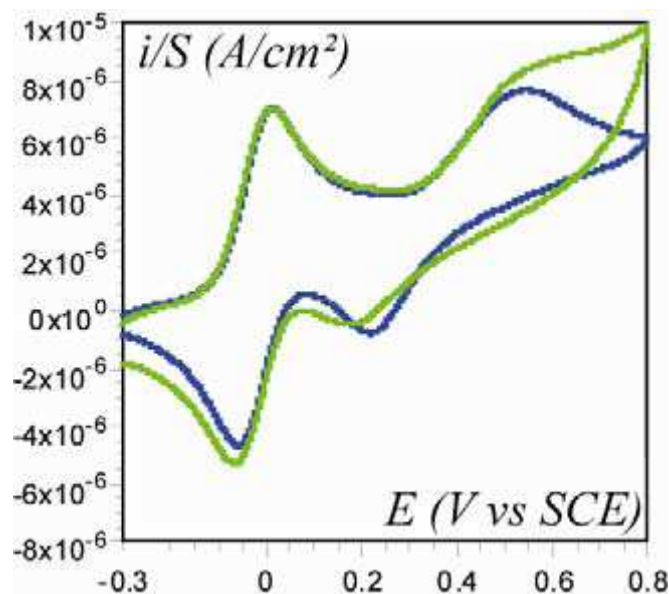
cristallines possibles des plans de graphite (ces deux derniers facteurs n'interviennent que dans le cas d'un polissage). Il est toutefois possible qu'à ces facteurs s'ajoute une évolution liée à l'immersion des électrodes semblable à celle que nous avons précédemment décrite et qui semble s'appliquer à des matériaux électroactifs de nature variée (Chapitre II, section 2.2.2.4.1). Des traitements électrochimiques ont été tentés afin d'améliorer la reproductibilité des mesures. Ceux-ci n'ont malheureusement pas conduit à la résolution du problème.

L'équipe de recherche du LEM, ayant mis en cause la nature des électrodes de travail utilisées dans l'échec de la réalisation d'une étude significative et fiable, a souhaité se tourner vers les électrodes de diamant pour surmonter les difficultés rencontrées.

#### **2.1.4 Electrodes de diamant**

L'étude que souhaite mettre en œuvre l'équipe du LEM est particulièrement exigeante vis-à-vis du matériau électroactif employé. Les électrodes doivent en effet présenter une bonne résolution en potentiel à hauts potentiels oxydants (plage étudiée s'étendant de 0,30 à 0,85 V/ECS) et une parfaite reproductibilité de la réponse électrochimique. Ces contraintes imposent donc une fenêtre de potentiel étendue du côté anodique, des courants résiduels bas et stables, une vitesse de transfert électrochimique élevée et stable et un matériau résistant à la corrosion électrochimique. Le diamant est donc un excellent candidat pour répondre à ces besoins. A la demande de l'équipe de recherche du LEM, un lot d'électrodes de diamant (Bc), dont les conditions de croissance sont données chapitre I, section 2.1.2.4 a été produit.

L'usage d'électrodes de diamant conduit à une résolution des voltampérogrammes nettement supérieure en comparaison à ceux qui avaient été obtenus à l'aide d'électrodes de carbone vitreux (figure 14). Cette résolution élevée est imputable à la largeur de la fenêtre de potentiel, à la vitesse élevée de transfert de charge électrochimique et aux bas courants résiduels qui caractérisent ces électrodes.



**Fig. 14 - Comparaison de la résolution de la seconde vague d'oxydation du complexe osmium en fonction du matériau électroactif utilisé pour l'électrode de travail, carbone vitreux ou diamant. Voltampérogrammes du complexe  $[\text{Os}_{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , Concentration = 0.5 mM, tampon phosphate (0.1 M), pH 7.5, vitesse de balayage = 0,1 V/s, T = 25 °C, diamant (bleu), carbone vitreux (vert) [Teillout09].**

Néanmoins malgré une amélioration, les voltampérogrammes ne présentaient toujours pas une stabilité suffisante. L'application du traitement électrochimique développé au LCD (chapitre II, section 4) puis son adaptation au travers d'un protocole d'activation empiriquement optimisé par l'équipe du LEM a cependant résolu ce problème, rendant ainsi possible l'étude mécanistique entreprise.

### 2.1.5 Conclusion

L'emploi des électrodes de diamant a permis à l'équipe du LEM d'étudier cinétiquement le couple  $\text{Os}_{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}_{\text{IV}}=\text{O}$ , une étude particulièrement exigeante vis-à-vis du matériau électroactif employé et qu'interdisait le comportement versatile des électrodes de carbone. Ils ont pu de cette façon discriminer le mécanisme réactionnel de l'échange un électron, un proton associé à celui-ci et ainsi faire la preuve d'un mécanisme d'échange concerté. La comparaison des deux couples successifs du complexe  $[\text{Os}_{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $\text{Os}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}_{\text{III}}(\text{OH})$  et  $\text{Os}_{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}_{\text{IV}}=\text{O}$ , leur a de plus permis d'établir les critères qui influencent la prévalence d'un mécanisme sur l'autre ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'élaboration de complexes biomimétiques performants impliquant un transfert un électron, un proton [Contentin 09b, Teillout 09].

La détection de traces de TNT et l'étude mécanistique d'un complexe biomimétique, impliquant respectivement de bas potentiels de réduction et de hauts potentiels d'oxydation, ont donc permis de valider l'intérêt que représente le diamant pour l'élaboration d'électrodes

stables à très large fenêtre de potentiel. Après optimisation, elles présentent des propriétés supérieures aux matériaux concurrentiels (carbone vitreux, graphite, etc.) en terme de largeur de fenêtre de potentiel, de faiblesse et de reproductibilité des courants résiduels, de vitesse et de stabilité du transfert de charges.

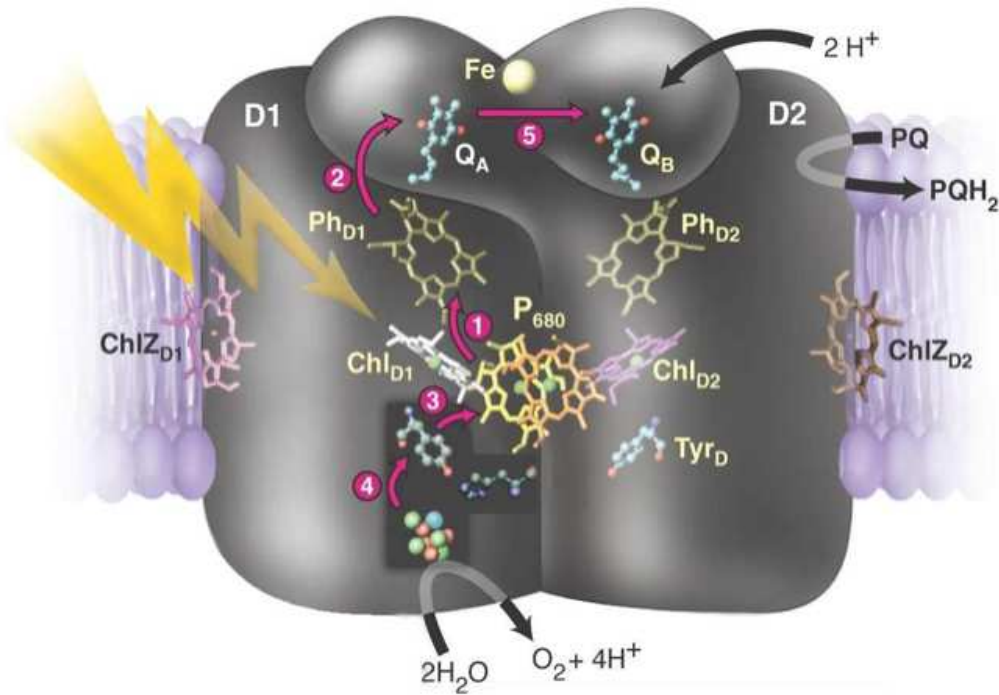
Concrètement ces avantages rendent réalisables des applications d'un intérêt élevé et qu'interdisaient les propriétés plus limitées des matériaux alternatifs. Ces études ont de plus mis en exergue deux exigences, la nécessité d'un contrôle sévère des évolutions des propriétés électrochimiques et celle d'une vitesse de transfert de charge élevée. Les traitements chimiques et électrochimiques sont validés comme une voie fructueuse d'optimisation des propriétés électrochimiques. Cependant, l'exigence particulièrement élevée de l'application des électrodes à l'analyse mécanistique a conduit à la recherche de nouvelles voies d'amélioration et ainsi motivé l'optimisation des propriétés physicochimiques du diamant et plus spécifiquement du dopage.

## 2.2 Travaux préliminaires à la caractérisation électrochimique de la chaîne de transfert de charge du complexe PSII

Suite aux résultats encourageants obtenus par l'équipe du LEM, nous avons été approchés par l'un de leur collaborateur, A.W. Rutherford (équipe Bioénergétique Moléculaire et Photosynthèse du CEA Saclay) afin d'évaluer les performances des électrodes de diamant pour la caractérisation de la chaîne de transfert de charge du complexe PSII impliqué dans la photosynthèse. Dans ce contexte, il ne s'agit plus alors d'échanger des électrons avec une molécule simple mais avec des centres redox disséminés plus ou moins profondément au sein d'un « bouclier » protéique. Cette étude préliminaire représente donc une étape supplémentaire dans la mise en œuvre des électrodes diamant vers l'élaboration de dispositifs bioélectrochimiques associant une entité biologique active et une électrode.

### 2.2.1 Introduction

La compréhension fine de la chaîne réactionnelle qui permet au complexe enzymatique transmembranaire PSII de réaliser l'oxydation de l'eau à partir de l'énergie solaire constitue une étape essentielle vers la conception de systèmes biomimétiques pour la production d'énergie renouvelable (section 2.1). Cette chaîne complexe implique un nombre élevé de réactions intermédiaires relayant le transfert électronique. La figure 15 en propose une description synthétique.



**Fig. 15 - Schéma simplifié des étapes intermédiaires de la réduction de l'eau par l'enzyme PSII. Figure extraite de la référence [Rutherford 04].**

Le pigment chlorophylle P680 capte l'énergie lumineuse, directement ou par l'intermédiaire d'antennes collectrices constituées de pigments et de protéines qui relaient l'énergie collectée par les pigments sous forme d'énergie vibrationnelle jusqu'au centre actif de l'enzyme PSII. Cet apport d'énergie fait passer l'un des électrons de la P680 à l'état excité. Avant que celui-ci n'ait le temps de retourner à l'état fondamental, il est transféré à la quinone QA via la phéophytine PhD1 (étapes 1 et 2). Le pigment chlorophylle P680 ayant ainsi perdu un électron soustrait un électron à la tyrosine TyrZ (étape 3). La tyrosine possède une fonction phénol (Ar-OH, Ar représente un cycle aromatique). Privée d'un électron, celle-ci cède alors un proton à l'histidine voisine (étape 4) et se retrouve ainsi sous forme radicalaire TyrZ' (Ar-O<sup>•</sup>). Pour retrouver sa stabilité, elle est réduite par le centre de dégagement de l'oxygène qui stocke à cette occasion une charge positive. Le cycle est répété 4 fois pour former une molécule de dioxygène [Joliot 69]. La quinone QA<sup>-</sup> transfère son électron à la quinone QB (étape 5). Lorsque cette dernière acquiert un deuxième électron, elle capte deux protons, quitte l'enzyme et est remplacée par une plastoquinone.

On dénombre ainsi au moins 6 cofacteurs redox impliqués dans la chaîne de transfert électronique conduisant à la réduction de l'eau. A ceux-ci se greffent des sous-unités redox périphériques (cyt b559, cyt 450, ChlZ, TyrD, etc...). Il existe donc une très grande quantité de cofacteurs redox à identifier, les plus intéressants ici étant bien entendu ceux qui sont impliqués dans le relais électronique, de la capture du photon à la réduction de l'eau. C'est à

ce travail fondamental que s'est attelée l'équipe de recherche Bioénergétique Moléculaire et Photosynthèse dans l'espoir, à terme, d'être capable d'établir une connexion électrochimique directe avec cette chaîne via l'un de ces cofacteurs redox.

### **2.2.2 Etude préliminaire à la caractérisation électrochimique du complexe PSII**

Afin d'évaluer, les potentialités du diamant en vue de la caractérisation électrochimique directe de l'un des cofacteurs redox du complexe PSII, ce dernier a été immobilisé par adsorption à la surface d'un film de BNCD. Ces travaux préliminaires réalisés en collaboration avec B. Lassalle et A.W. Rutherford ont été menés à l'aide d'électrodes de diamant par voltampérométrie à onde carrée. Les électrodes Eb, dont les conditions de croissance sont données chapitre I section 2.1.2.4 ont été synthétisées afin de réaliser cette étude.

Une signature de l'activité redox de l'enzyme est obtenue. L'attribution de chacun des pics mis en évidence reste cependant à définir. Ces résultats préliminaires encourageants, couplés à d'autres qui sortent du contexte de ce travail, sont maintenant poursuivis dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe de recherche Bioénergétique Moléculaire et Photosynthèse et le laboratoire LCD.

Bien que très préliminaires, ces résultats soulignent l'intérêt du diamant en tant que matériau support pour l'élaboration de dispositifs bioélectrochimiques. Les électrodes BNCD sont en particulier appréciées ici pour leur biocompatibilité, leur large fenêtre de potentiel, leur réactivité élevée et leurs bas courants résiduels, ces deux derniers facteurs concourants à l'obtention de signaux résolus.

Dans ce contexte, d'autres études sont à présent menées au laboratoire visant le couplage des électrodes de diamant optimisées avec des enzymes redox pour l'élaboration de biocapteurs de 2<sup>nde</sup> et 3<sup>ème</sup> générations.

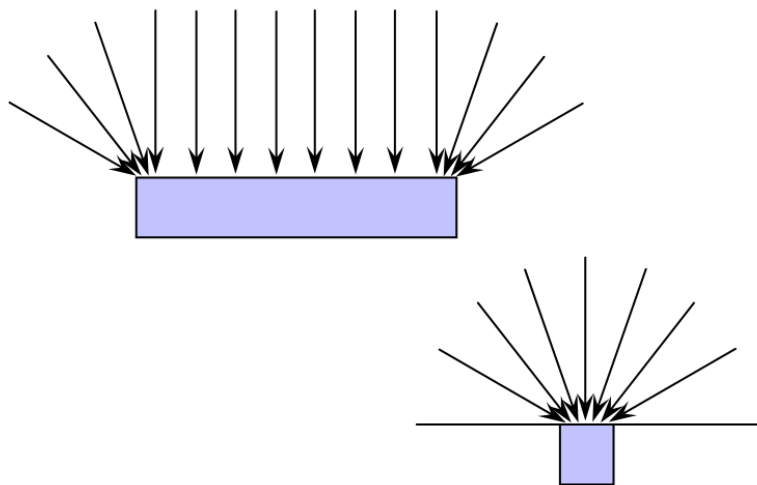
### **3 Miniaturisation et Intégration**

A présent que progresse la maîtrise du diamant en tant que matériau électroactif et qu'un nombre grandissant d'applications en démontrent le considérable potentiel, se pose naturellement la question de l'intégration des électrodes de diamant dans des systèmes de détection électrochimique complets et de la miniaturisation de ces dispositifs.

## 3.1 Les microélectrodes

### 3.1.1 Intérêt

L'intérêt de la diminution de la taille des électrodes ne se réduit pas à un souci de compacité ou d'abaissement des coûts. Les microélectrodes présentent en effet des propriétés singulières du fait de leur taille réduite qui surpassent très nettement celles des macroélectrodes. On parle de microélectrodes ou ultramicroélectrodes, lorsque ces électrodes ont une dimension de quelques dizaines de micromètres. A cette échelle, le courant mesuré est bien entendu réduit, ce qui impose une instrumentation adaptée capable de prendre en charge de très faibles courants (dans le cadre de ces travaux un potentiostat Bio-logic bas courants est utilisé). Cependant cet inconvénient mineur est très largement surpassé par les qualités supérieures inhérentes aux microélectrodes. Elles permettent en effet de résoudre spatialement la mesure électrochimique afin d'étudier des variations locales et d'obtenir des images électrochimiques d'objets physiques ou biologiques de petites tailles (SECM) [Bard 01]. Cependant leur principale caractéristique est d'induire un régime de diffusion différent. Ainsi comme illustré figure 16, les effets de bord qui se manifestent lorsqu'une microélectrode est utilisée impliquent que la composante hémisphérique des flux de diffusion ne peut plus être négligée, contrairement au cas d'une électrode plane pour laquelle on peut considérer que le flux d'espèces est majoritairement perpendiculaire à la surface.



**Fig. 16 - Schéma simplifié des flux de diffusion au voisinage d'une macro et d'un micro électrode respectivement.**

Il en résulte une concentration des flux de matière au voisinage de l'électrode et, de ce fait, une augmentation de la densité de courant. L'apport accru de matière conduit à l'observation d'un régime stationnaire à des vitesses de balayages et pour des conditions expérimentales qui d'ordinaire donnent lieu à des voltampérogrammes classiques, régi par les équations de

Cottrell et ce, bien que les électrodes soient immobiles. Les phénomènes non faradiques tels que la chute ohmique ou les courants capacitifs voient leur importance relative diminuer. La chute ohmique devient négligeable ce qui permet de réduire le montage expérimental de mesure à deux électrodes simplifiant ainsi l'intégration et abaissant de surcroît de cette façon le bruit de mesure. Cette réduction de la chute ohmique permet également de travailler dans des milieux peu conducteurs. Une moindre chute ohmique et une constante de temps de la cellule considérablement réduites donnent aussi accès à de très grandes vitesses de balayages et rendent ainsi possible l'étude de constantes de vitesse de transfert électronique très élevées. C'est peut être dans le domaine de la biologie que ce type d'électrodes exprime le plus pleinement son potentiel. Elles s'avèrent en effet très utiles pour l'étude d'échanges redox très rapides qui font l'efficacité de certains systèmes biologiques. Elles permettent également d'étudier de façon très spécifique un événement redox à des échelles compatibles avec celles des objets biologiques examinés (cellule, centre actif, espace synaptique, etc.). Elles ne mettent enfin en jeu que de très faibles courants (nano ampères) et limitent par ce fait et de par leur petite taille l'endommagement des tissus biologiques.

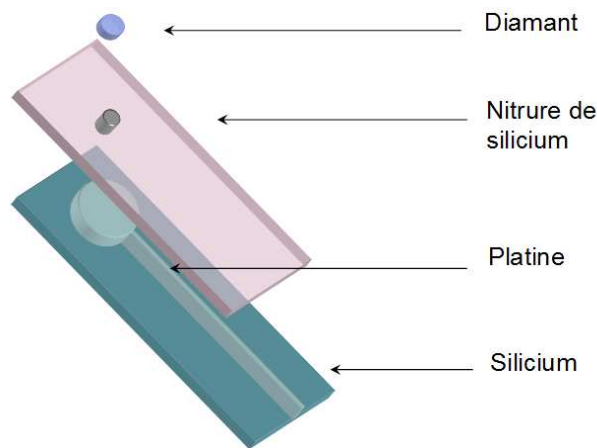
### **3.1.2 Procédé de fabrication des microélectrodes**

Ces avantages considérables ont poussé au développement de microélectrodes de diamant au laboratoire LCD. En collaboration avec l'école ESIEE Paris, Mathias Bonnauron puis Alexandre Bongrain [Bongrain 10, 09a, 09b] doctorants au LCD ont ainsi mis au point des procédés de lithographie « bottom-up » (approche ascendante) du diamant pour la réalisation de systèmes de type MEMS. Ces approches ont ici été appliquées pour la fabrication de microélectrodes.

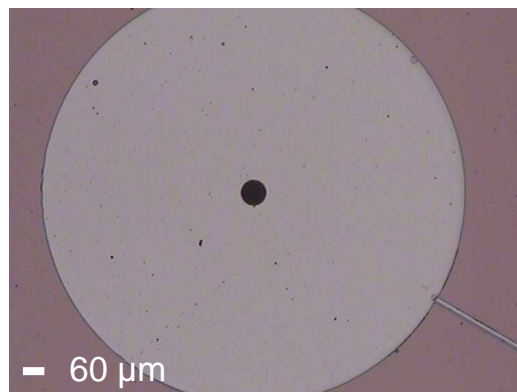
Une microélectrode est schématiquement représentée figure 17. Sur un support de silicium thermiquement oxydé des pistes en Ti/Pt sont tracées par pulvérisation en phase vapeur puis par photolithographie. Une couche isolante de nitrure de silicium recouvrant l'ensemble, à l'exception de la future surface de contact entre le platine et la face arrière du diamant, au centre du disque de platine, est déposée par photolithographie. Le motif de la microélectrode de diamant est alors réalisé par nucléation sélective. Pour dessiner ce microdisque, dans une première étape, l'ensemble du support (silicium, pistes de Ti/Pt et couche isolante) est nucléé par spin coating (chapitre I, section 2.1.2.1) en utilisant une solution de PVA dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de diamant (quelques nanomètres de diamètre), ce procédé assurant une uniformisation optimale de la densité en nanoparticules sur toute la surface [Scorsone 09]. Un masque d'aluminium est ensuite déposé par pulvérisation en phase vapeur



afin de protéger les nanoparticules qui composeront le futur motif. Un plasma d'oxygène et d'argon permet alors l'élimination des nanoparticules non protégées. Le masque d'aluminium est ensuite dissout chimiquement. La croissance, réalisée dans des conditions similaires à celles des électrodes B (chapitre I, section 2.1.2.4) (les temps de croissance longs, i.e. supérieurs à 4h, sont pour le moment incompatibles avec les procédés décrits ici en raison de la formation de cloques sur l'oxyde de silicium, cf. figure 22) forme alors la microélectrode de diamant. Une photo d'une microélectrode ainsi obtenue, prise au travers d'un microscope optique est montrée figure 18.



**Fig. 17 - Schéma simplifié de l'architecture d'une microélectrode de diamant. Les systèmes réels comprenaient trois microélectrodes identiques par dispositif pour en vérifier la reproductibilité.**



**Fig. 18 - Photo d'une microélectrode de diamant de 60 µm de diamètre réalisée au LCD en collaboration avec l'ESIEE. Pour simplifier l'aisance du dessin de masque, le plot métallique est bien plus grand que la partie ouverte (noire) au centre de l'électrode métallique.**

### 3.1.3 Caractérisation électrochimique des microélectrodes, étude préliminaire

Des électrodes dont les diamètres varient de quelques centaines de micromètres à 60 µm ont été ainsi réalisées afin de caractériser l'évolution des propriétés électrochimiques des électrodes, d'un comportement de macroélectrode vers un comportement de microélectrode. Nous les avons électrochimiquement évaluées par voltampérométrie cyclique (voltampérogrammes non corrigés de la chute ohmique) dans les conditions expérimentales

décrites chapitre I, section 2.3. Les figures 19 à 21 présentent les voltamogrammes mesurés sur des électrodes de diamètres respectifs 200, 70 et 60  $\mu\text{m}$ .

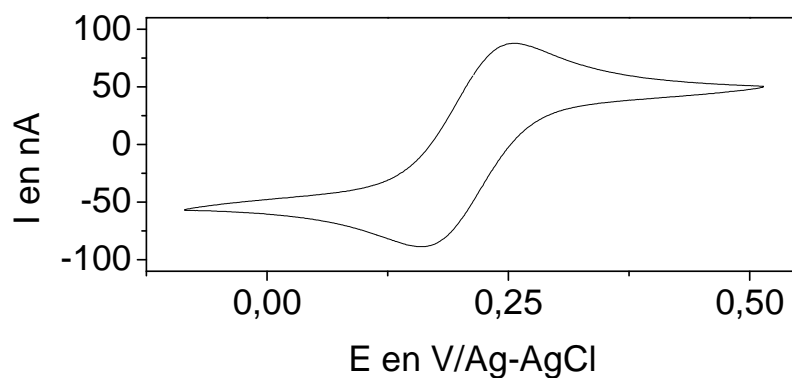


Fig. 19 - Voltampérogramme cyclique de la réponse d'une électrode de diamètre 200  $\mu\text{m}$ .  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) + KCl (0,1 M) vitesse de balayage 50 mV/s.

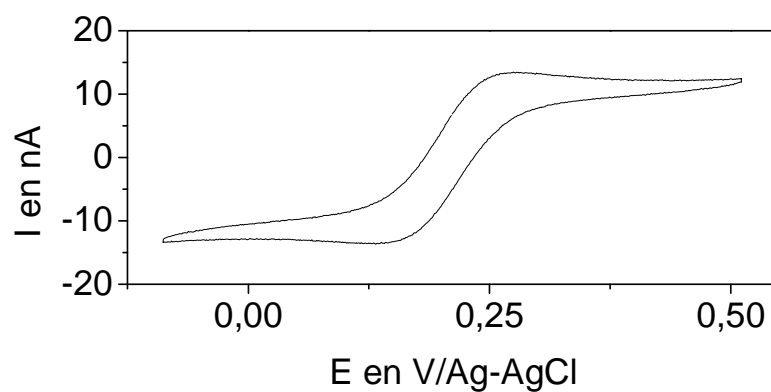
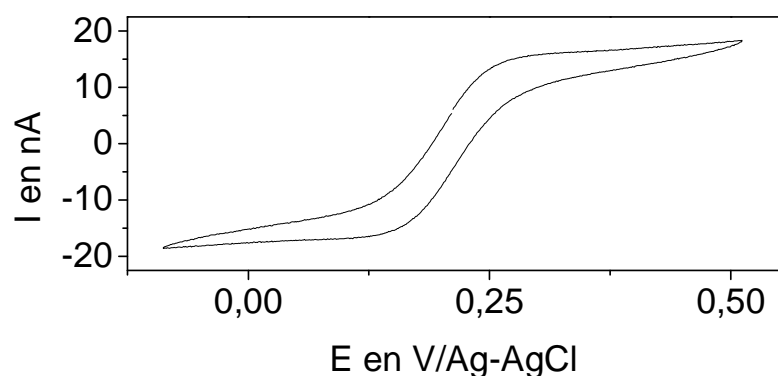


Fig. 20 - Voltampérogramme cyclique de la réponse d'une électrode de diamètre 70  $\mu\text{m}$ .  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) + KCl (0,1 M) vitesse de balayage 50 mV/s.



**Fig. 21 - Voltampérogramme cyclique de la réponse d'une électrode de diamètre 60  $\mu\text{m}$ .  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) + KCl (0,1 M) vitesse de balayage 50 mV/s.**

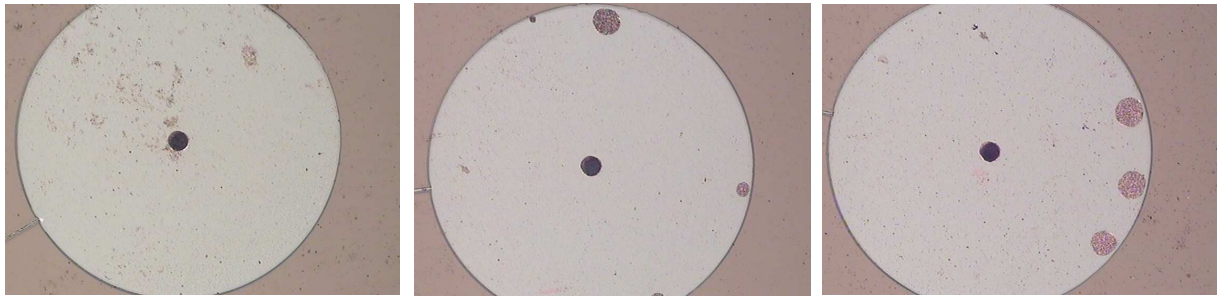
Clairement, la réduction de la taille des électrodes entraîne effectivement une transition progressive d'un régime régi par les lois de Cottrel vers un régime quasi-stationnaire. La forme sigmoïdale du voltampérogramme de l'électrode de diamètre 60  $\mu\text{m}$  est caractéristique de ce dernier. Le courant de plateau mesuré à l'aide d'une microélectrode ne dépend que de la forme de cette dernière et de sa surface. En considérant l'électrode comme étant un disque, le courant de plateau vérifie alors la relation 4 :

$$I = 4nFD c_0 a \quad (\text{équation 4})$$

Où  $a$  est le rayon,  $c_0$  est la concentration de l'espèce redox loin de l'électrode et  $D$  le coefficient de diffusion de cette espèce.

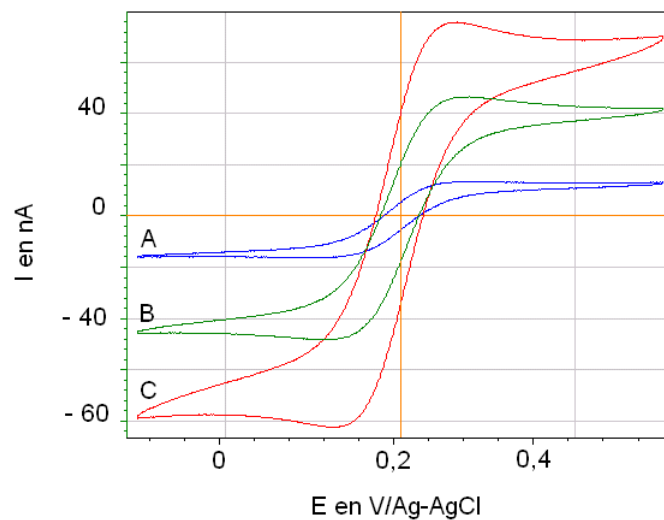
Le diamètre de la surface électrochimiquement active peut donc être estimé à partir de la mesure du courant de plateau. La valeur de ce dernier est, dans le cas de l'électrode de diamètre 60  $\mu\text{m}$ , de 16,3 nA, ce qui correspond, d'après le modèle (équation 4) à une surface active de diamètre 130  $\mu\text{m}$ . Il s'en suit un facteur de rugosité de 4,3, une valeur élevée par rapport aux facteurs de rugosité usuellement observés sur le diamant BNCD (facteurs de rugosité de 2 à 3). Notons cependant que les électrodes de diamètre 60  $\mu\text{m}$  ne sont pas tout à fait des microélectrodes (le diamètre doit au moins être inférieur à 50  $\mu\text{m}$  pour que cela soit le cas) ce qui pourrait peut être expliquer cette valeur importante.

Malgré tout, l'intensité de ce courant s'avère être un excellent diagnostique pour la caractérisation de la taille des microélectrodes. En effet, lorsque la couche d'oxyde de silicium ne résiste pas aux températures élevées et prolongées du procédé de fabrication, des cloques peuvent se former, générant ainsi des microélectrodes périphériques additionnelles (figure 22).



**Fig. 22 - Microélectrodes périphériques formées en raison d'une tenue en température insuffisante de la couche d'oxyde de silicium. A gauche microélectrode non affectée (A), à droite formation de microélectrodes additionnelles (B) et (C). Diamètre de la microélectrode centrale 60  $\mu\text{m}$ .**

Ces défauts sont aisément détectés par voltampérométrie, le courant étant proportionnel à la surface de la totalité des électrodes (figure 23, présentant les voltampérogrammes respectifs des électrodes A, B et C montrées figure 22)



**Fig. 23 - Voltampérogrammes respectifs des électrodes A, B et C présentées figure 22.  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  (1 mM) + KCl (0,1 M) vitesse de balayage 50 mV/s.**

### 3.1.4 Perspectives

Les procédés de fabrication des électrodes font actuellement l'objet au laboratoire et en collaboration avec l'ESIEE d'une amélioration continue dans l'objectif de réduire la taille des électrodes à quelques dizaines de micromètres, d'en améliorer la qualité, la reproductibilité et la définition, et de rendre ces procédés compatibles avec des temps de croissance plus longs. Une caractérisation électrochimique plus systématique est parallèlement menée, avec et sans couple sonde. Il semblerait ainsi que la fenêtre électrochimiquement active soit légèrement réduite par rapport aux macroélectrodes. Ce dernier point reste à l'étude.

La compatibilité des électrodes de diamant avec les techniques modernes de miniaturisation ouvre ainsi de vastes perspectives tant du point de vue d'une amélioration très nette des performances des détecteurs que de celui de leur facilité d'intégration. La structuration des

électrodes ne se limite pas à des géométries planes. Ainsi, la réalisation de formes variées comprenant par exemple celle de pointes pyramidales à partir de moules inverses [Qureshi 09] ou encore de nano aiguilles, obtenues par RIE en déposant sur la surface des nanoparticules de diamant jouant le rôle de masques [Nebel 09] est rapportée dans la littérature. Cette capacité à réaliser les formes les plus diverses apporte une grande souplesse dans la conception de dispositifs électrochimiques élaborés. Elle rend notamment possible une optimisation des flux de diffusion afin de gagner en sensibilité et en sélectivité ainsi qu'une adaptation à la configuration des objets biologiques étudiés.

#### *4 Réseaux de microélectrodes réalisés dans le cadre collaboratif des projets DREAMS et MEDINAS*

L'étude approfondie des propriétés électrochimiques des électrodes en fonction de leurs propriétés physicochimiques a enfin été mise à profit dans le cadre d'une dernière application, celle de la réalisation de réseaux de microélectrodes (projet européen DREAMS [DREAMS 06] et projet français MEDINAS [MEDINAS 08]).

##### 4.1 Les projets DREAMS et MEDINAS

La dégénérescence maculaire est la forme de cécité la plus répandue. Lorsque seuls les récepteurs photosensibles de l'œil sont atteints alors que la chaîne neuronale qui traite l'information, traduite sous forme de signaux bioélectriques (potentiels d'action), est fonctionnelle, il est possible de remédier partiellement à la cécité en interfaçant les cellules neuronales saines de la rétine et un dispositif de capture (ex. caméra miniaturisée fixée sur des lunettes et communicant sans fil). La réalisation de telles interfaces est rendue possible en raison de la capacité des neurones à être stimulés électriquement. C'est le principe actuel des implants américains ARGUS (projet DOE [Artificial retina01]) qui proposent des réseaux de microélectrodes 64 voies dont 6 ont été implantés en France par notre partenaire de l'Institut de la Vision. Dans le souci de développer de nouveaux concepts permettant de diminuer la taille des électrodes, plusieurs projets ont démarré au LCD et visent la démonstration de l'intérêt du diamant pour cette application. Le but est à terme la diminution des courants de stimulation et de ce fait la possible augmentation de la résolution spatiale de l'implant. Il est estimé qu'atteindre 600 pixels devrait permettre de redonner à une personne atteinte de cécité une capacité de lecture (étude réalisée sur simulateur [Sommerhalder 04]). L'objectif du projet de recherche européen DREAMS est ainsi dans un premier temps de valider le principe de l'utilisation du diamant pour la conception d'interfaces neurones/dispositifs électroniques

pour la réalisation d'une rétine artificielle. Celui du projet ANR TecSan MEDINAS est de fabriquer des réseaux de ces microélectrodes souples dont l'aire active est en diamant pour être validés en conditions vétérinaires.

La visée finale de ces deux projets de recherche est la réalisation d'interfaces biocompatibles en vue de la stimulation des cellules rétinienne et du transfert d'information vers le cerveau. Toutefois, cet interfaçage requiert la connaissance d'aspects plus fondamentaux visant à mieux appréhender la qualité de l'interface microélectrodes BNCD-neurones. Un premier objectif de ces projets réside ainsi dans l'élaboration de réseaux de microélectrodes en diamant, capables non seulement d'injecter un signal bioélectrique dans un neurone adjacent mais aussi d'enregistrer les potentiels d'actions et les potentiels de champs locaux générés par un réseau artificiel de neurones mis en culture et interconnectés. Par ailleurs, ces projets intègrent aussi l'élaboration de biocapteurs à glutamate susceptibles d'intercepter les transferts chimiques d'information au niveau synaptique.

Ce type de dispositifs comprend ainsi des électrodes de mesures (fluctuation du potentiel, concentration de molécules biologiques) et des électrodes de stimulation qui délivrent des charges électriques. Deux sortes de dispositifs sont étudiées dans le cadre de ces projets, les ISFETs, qui ne seront pas abordés ici et les réseaux de microélectrodes ou MEA (multi electrode arrays).

#### 4.2 Détection des champs de potentiels locaux

Lors du passage de l'influx nerveux, l'axone est localement dépolarisé par le biais de flux ioniques transmembranaires (figures 24, et 25). Les concentrations ioniques locales en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  varient donc dans le voisinage immédiat de l'électrode et modifient ainsi le potentiel de circuit ouvert que mesurerait une micro électrode placée suffisamment près du neurone.

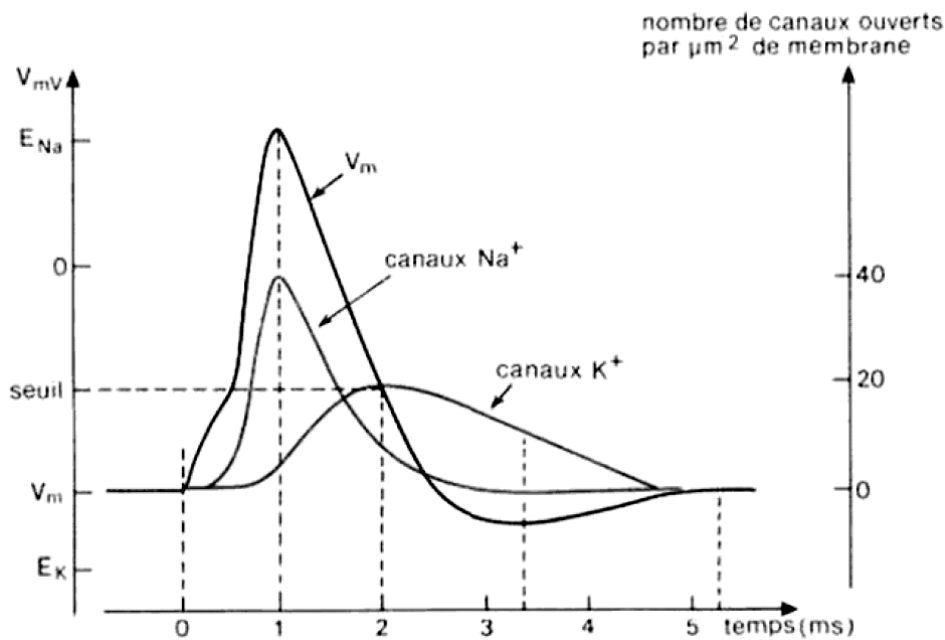


Fig. 24 - Décours temporel normal du potentiel d'action. Extrait de [Hammond 90]

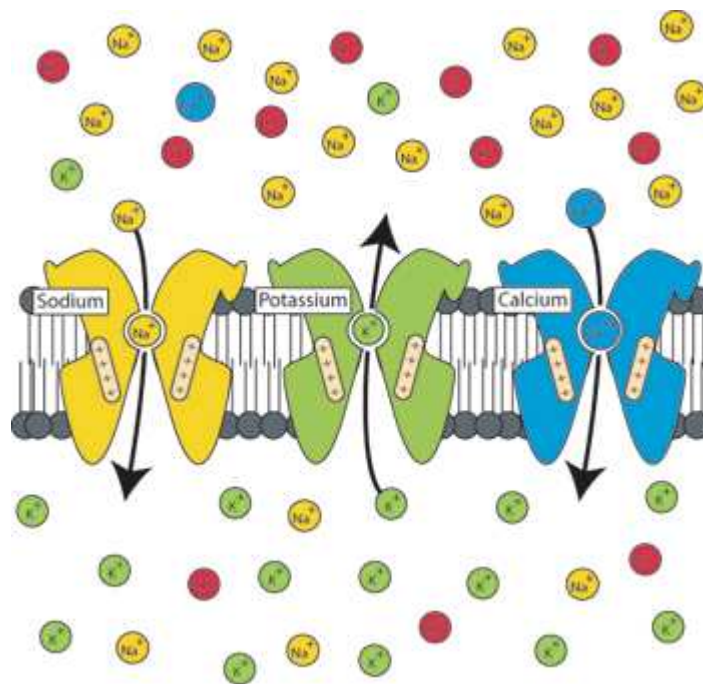


Fig. 25 - Canaux ioniques [Harvey-Girard05].

Deux types de signaux peuvent ainsi être détectés : un pic localisé (spike) lié à l'occurrence d'un potentiel d'action ou, lorsque toute une famille de neurones entre en activité, l'intégrale de ces pics, appelés champs de potentiels locaux.

La nature de la détection électrochimique n'est donc pas faradique, les ions impliqués n'étant pas électrochimiquement actifs, mais capacitive. En effet la concentration de charges sous forme d'ions au voisinage de l'électrode entraîne un déplacement local des charges opposées de cette dernière vers la surface, modifiant ainsi la capacité de l'électrode.

### 4.3 Propriétés des microélectrodes

Les microélectrodes utilisées pour l'interfaçage neuronal doivent naturellement être biocompatibles mais aussi physiquement et chimiquement stables, engendrer aussi peu de réactions électrochimiques collatérales que possible et donc présenter de bas courants résiduels en solution aqueuse sur une large fenêtre de potentiel.

Elles doivent en outre présenter des propriétés électrochimiques stables sur le long terme, être aussi conductrices et peu impédantes que possible et posséder une capacité élevée. L'étude des propriétés physicochimiques de volume et en particulier de la concentration de bore et de leur incidence sur les propriétés électrochimiques est mise à profit pour la détermination des conditions de croissance. Sur la base de cette étude, présentée chapitre III, la concentration optimale pour ce type d'application est ainsi la concentration limite  $c_l$ . Les conditions de croissance des couches E données chapitre I, section 2.1.2.4 ont donc été appliquées pour la réalisation de la couche électroactive de réseaux de microélectrodes.

Les propriétés physicochimiques de surface doivent quant à elles être le fruit d'un compromis entre optimisation des propriétés électrochimiques (chapitre II) et biocompatibilité évaluée en termes de survie des neurones à long terme et de minimisation de la couche des cellules gliales. En effet, ces cellules protègent les neurones des corps étrangers et isolent les électrodes rendant ainsi plus difficiles la stimulation et la détection de l'activité neuronale. Une meilleure biocompatibilité induit un moindre développement de ces cellules et donc une stimulation et une détection plus efficaces. L'influence de la chimie de surface et de divers revêtements sur la biocompatibilité ainsi définie est étudiée au sein du consortium (UCL Pharmacology, INSERM, FZJ).

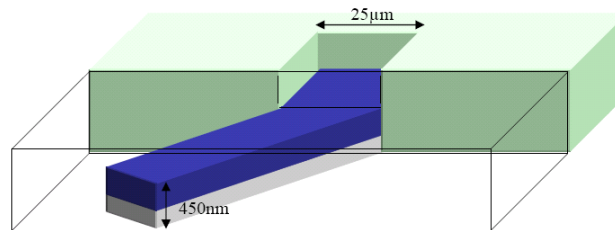
Par ailleurs, dans le cadre de la culture de réseaux de neurones, des méthodes de fonctionnalisation de surface permettant la réalisation de motifs déterminant des chemins de croissance préférentielle des neurones sont également développées.

### 4.4 Réseaux d'électrodes

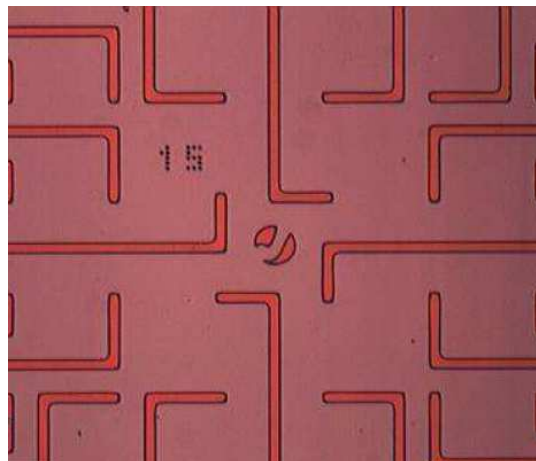
Des exemples de réseaux de microélectrodes ainsi réalisés, sont donnés figure 26 et 27. Ces réseaux comprennent 64 électrodes. Un schéma simplifié, figure 26 présente l'architecture d'un premier dispositif. Un film mince de diamant est déposé sur une couche conductrice de  $\text{TiSi}_2$  couvrant un support isolant de silicium (LCD). Les pistes sont alors dessinées par gravure ionique réactive (UCL) puis recouverte d'un film isolant de  $\text{SiO}_2$  (FZJ) en ménageant des fenêtres pour laisser apparaître les microélectrodes et les contacts. Les microélectrodes



ainsi conçues ont une dimension de  $15\ \mu\text{m}$ . Une photo d'un dispositif alternatif pour lequel la couche isolante est réalisée en diamant du réseau d'électrode est également montrée figure 27.



**Fig. 26 - Schéma simplifié de l'architecture d'une microélectrode. La surface de l'électrode de diamant (en bleu) est exposée au travers de la couche de passivation de  $\text{SiO}_2$  (en vert) alors que la piste (représentée dans le schéma de coupe) de diamant et de  $\text{TiSi}_2$  (en gris) reste protégée. La couche de  $\text{TiSi}_2$  réduit la résistance de série des contacts électriques. La structure repose sur un substrat isolant de  $\text{SiO}_2$**



**Fig. 27 - Photo du réseau d'électrodes. Les électrodes ont une dimension de  $15\ \mu\text{m}$ . Seule l'extrémité de l'électrode est ouverte vers le milieu supérieur. En dehors des électrodes, l'ensemble est recouvert de diamant isolant NCD pour isoler l'ensemble de la structure.**

## 5 Conclusion

Tout au long du développement des électrodes en diamant nanocristallin dopé bore présenté dans ces travaux de thèse, ces électrodes ont été appliquées avec succès dans le cadre de collaborations nationales et internationales à la réalisation de capteurs et interfaces biocompatibles dans des domaines couvrant la biologie, la santé et l'environnement. Les applications explorées s'étendent de l'électroanalyse à la conception d'interfaces biocompatibles pour la neurostimulation en passant par l'analyse électrochimique mécanistique et l'étude de biofilms. Les électrodes de diamant optimisées ont démontré pour ces applications des avantages concurrentiels considérables par rapport aux matériaux alternatifs usuels tels qu'une très large fenêtre de potentiel, de bas courant résiduels, une

moindre sensibilité à l'oxygène dissout, une réactivité et une stabilité élevées et une excellente inertie chimique et biologique. Elles sont également propices à la fonctionnalisation et entièrement compatibles avec les procédés de miniaturisation modernes. Ces applications, dont l'exigence est croissante vis-à-vis du matériau électroactif employé ont fait émerger des besoins successifs. Parmi ceux-ci, la nécessité de la stabilité de réponse électrochimique, soulignée d'application en application apparaît comme essentielle. Les applications élaborées ou l'obtention de meilleures performances de détection requièrent de plus une réactivité électrochimique élevée et stable. Cette réactivité élevée permet en effet l'obtention de signaux mieux résolus, plus intenses accroissant ainsi la finesse et la sensibilité d'analyse et rend de surcroît possible l'analyse de cinétiques.

De nouveaux axes de développement sont également apparus tels que la maîtrise de l'interfaçage des éléments biologiques avec la surface des électrodes et l'intégration et la miniaturisation de dispositifs électrochimiques complets.

Le potentiel des électrodes de diamant comme matériau électroactif est ainsi confirmé en situations réelles et complexes et les perspectives de développements futurs ne cessent de s'élargir.

## Références bibliographiques

- J. L. Anderson, L. A. Coury, J. Leddy, *Analytical Chemistry*, **70** (12) 519-590 (1998)  
Projet américain, *Artificial retina*, Department of energy's (2001)  
A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker Inc (2001)  
A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, P. Bergonzo, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **en presse** (2010)  
A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Gesset, S. Saada, P. Bergonzo, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **19** (7) N°074015 (2009a)  
A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, S. Saada, P. Bergonzo, *Procedia Chemistry*, **1** (1) 754-757 (2009b)  
R. G. Bozic, A. C. West, R. Levicky, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **133** (2) 509-515 (2008)  
K. Bratin, P. T. Kissinger, R. C. Briner, C. S. Bruntlett, *Analytica Chimica Acta*, **130** (2) 295-311 (1981)  
P. A. Brooksby, A. J. Downard, *Langmuir*, **20** (12) 5038-5045 (2004)  
J. C. Chen, J. L. Shih, C. H. Liu, M. Y. Kuo, J. M. Zen, *Analytical Chemistry*, **78** (11) 3752-3757 (2006)  
Rapport de la commission OSPAR, *Overview of Past Dumping at Sea of Chemical Weapons and Munitions in the OSPAR Maritime Area*, ISBN 1-904426-54-9 (2004)  
C. Costentin, M. Robert, J. Savéant, A. Teillout, *ChemPhysChem*, **10** (1) 191-198 (2009a)  
C. Costentin, M. Robert, J. Savéant, A. Teillout, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106** (29) 11829-11836 (2009b)  
Projet européen, *Diamond to retina artificial micro-interface structures*, FP6 - STREP NMP 033345 (2006)  
E. Ercag, A. Uzer, R. Apak, *Talanta*, **78** (3) 772-780 (2009)  
X. Fu, R. F. Benson, J. Wang, D. Fries, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **106** (1 SPEC. ISS.) 296-301 (2005)  
E. R. Goldman, G. P. Anderson, N. Lebedev, B. M. Lingerfelt, P. T. Winter, C. H. Patterson, J. M. Mauro, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **375** (4) 471-475 (2003)  
I. Grigoriants, B. Markovsky, R. Persky, I. Perelshtein, A. Gedanken, D. Aurbach, B. Filanovsky, T. Bourenko, I. Felner, *Electrochimica Acta*, **54** (2) 690-697 (2008)  
C. Hammond, D. Tritsch, *Neurobiologie cellulaire*, Doin (1990)  
*E. Harvey-Girard - Apterote - Le génie électrique des neurones 101: composantes*, [http://www.apterote.com/revue/neurone/article\\_79.shtml](http://www.apterote.com/revue/neurone/article_79.shtml)  
J. Hawari, S. Beaudet, A. Halasz, S. Thiboutot, G. Ampleman, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **54** (5) 605-618 (2000)  
Commission Helsinki, *Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea*, 8-11 mars (1994)  
A. Hilmi, J. H. T. Luong, A. L. Nguyen, *Journal of Chromatography A*, **844** (1-2) 97-110 (1999)  
M. E. Honeycutt, A. S. Jarvis, V. A. McFarland, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **35** (3) 282-287 (1996)  
T. F. Jenkins, D. C. Leggett, C. L. Grant, C. F. Bauer, *Analytical Chemistry*, **58** (1) 170-175 (1986)  
P. Joliot, G. Barbieri, R. Chabaud, *Photochemistry and Photobiology*, **10** (5) 309-329 (1969)  
B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochemistry and Photobiology*, **11** (6) 457-475 (1970)  
I. R. Lewis, N. W. Daniel Jr., N. C. Chaffin, P. R. Griffiths, M. W. Tungol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **51** (12) 1985-2000 (1995)  
W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy & Environmental Science*, **1** (1) 15-31 (2008)  
H. Lund, *Organic Electrochemistry*, 401-432 (1991)

- K. Masunaga, K. Hayama, T. Onodera, K. Hayashi, N. Miura, K. Matsumoto, K. Toko, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **108** (1-2 SPEC. ISS.) 427-434 (2005)
- ANR, *Matrices d'électrodes en diamant pour l'interfaçage neuronal appliqué à la suppléance fonctionnelle*, Tecsan (2008)
- C. E. Nebel, N. Yang, H. Uetsuka, E. Osawa, N. Tokuda, O. Williams, *Diamond and Related Materials*, **18** (5-8) 910-917 (2009)
- A. Qureshi, W. P. Kang, J. L. Davidson, Y. Gurbuz, *Diamond and Related Materials*, **18** (12) 1401-1420 (2009)
- A. W. Rutherford, A. Boussac, *Science*, **303** (5665) 1782-1784 (2004)
- X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angewandte Chemie International Edition*, **48** (16) 2842-2852 (2009)
- P. N. Saravanan, S. Venugopalan, N. Senthilkumar, P. Santhosh, B. Kavita, H. Gurumallesh Prabu, *Talanta*, **69** (3) 656-662 (2006)
- N. I. Sax, R. J. Lewis, *Hawley's condensed chemical dictionary*, 11ème édition, Van Nostrand Reinhold (1987)
- E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, P. Bergonzo, *Journal of Applied Physics*, **106** (1) 014908-6 (2009)
- G. Shi, Y. Qu, Y. Zhai, Y. Liu, Z. Sun, J. Yang, L. Jin, *Electrochemistry Communications*, **9** (7) 1719-1724 (2007)
- S. Singh, *Journal of Hazardous Materials*, **144** (1-2) 15-28 (2007)
- J. Sommerhalder, B. Rappaz, R. de Haller, A. P. Fornos, A. B. Safran, M. Pelizzone, *Vision Research*, **44** (14) 1693-1706 (2004)
- A. Teillout, *Transfert couplé d'électron et de proton dans des complexes de métaux de transition modèles et d'intérêts biomimétiques. Etudes mécanistiques par une approche électrochimique*, (2009)
- Programme environnemental des nations unies, *Dumping sites of Ammunitions in Mediterranean sea*, UNEP(DEPI) MED WG.316/inf (2007)
- M. E. Walsh, *Talanta*, **54** (3) 427-438 (2001)
- J. Wang, *Electroanalysis*, **19** (4) 415-423 (2007)
- J. Wang, R. K. Bhada, J. Lu, D. MacDonald, *Analytica Chimica Acta*, **361** (1-2) 85-91 (1998)
- J. Wang, G. Chen, M. P. Chatrathi, A. Fujishima, D. A. Tryk, D. Shin, *Analytical Chemistry*, **75** (4) 935-939 (2003)
- J. Wang, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Electrochemistry Communications*, **6** (2) 176-179 (2004)
- J. Wang, F. Lu, D. MacDonald, J. Lu, M. Ozsoz, K. Rogers, *Talanta*, **46** (6) 1405-1412 (1998)
- J. Wang, M. Pumera, *Talanta*, **69** (4) 984-987 (2006)
- J. Wang, S. Thongngamdee, *Analytica Chimica Acta*, **485** (2) 139-144 (2003)
- J. Yinon, *Toxicity and Metabolism of Explosives*, 1, Informa Healthcare (1990)
- H. X. Zhang, A. M. Cao, J. S. Hu, L. J. Wan, S. T. Lee, *Analytical Chemistry*, **78** (6) 1967-1971 (2006)



## CONCLUSION GENERALE

Le diamant nanocristallin est un matériau électroactif relativement récent dont les propriétés exceptionnelles demandent encore à être mieux comprises, maîtrisées puis fiabilisées afin de répandre plus largement et de pérenniser l'usage de ce matériau en électrochimie.

L'un des obstacles essentiels réside cependant dans la dépendance drastique des propriétés des électrodes de diamant aux propriétés physicochimiques de surface et de volume du matériau.

L'objectif de cette thèse était donc de s'appuyer sur la maîtrise des procédés de croissance et la caractérisation rigoureuse des films de diamant pour développer un matériau fiable et reproductible, de basse résistance de transfert de charge, répondant ainsi aux besoins des électrochimistes.

L'analyse électrochimique (EIS et CV) a ainsi été systématiquement couplée à l'évaluation rigoureuse des propriétés du matériau (MEB, XPS, SIMS et Raman) afin d'éclaircir les relations liant les propriétés physicochimiques des films aux propriétés des électrodes et à leurs évolutions

Ce travail a porté plus spécifiquement sur le BNCD, un matériau original développé au LCD à partir d'un procédé originellement proposé par O. A. Williams.

Deux objectifs ont plus particulièrement servi de fil conducteur : (i) une faible résistance de transfert de charge  $R_t$  (comparable à celle du platine), cette propriété conditionnant la résolution du signal de détection et (ii) la stabilité des propriétés électrochimiques dont dépend la fiabilité de la mesure.

L'étude du comportement d'un grand nombre d'échantillons synthétisés au laboratoire et dont les propriétés ont été scrupuleusement contrôlées a permis de mettre en évidence une valeur  $R_t$  particulièrement basse juste après la synthèse, indépendante du dopage pour des concentrations de bore supérieures à la transition quasi-métallique et comparable à celle du platine.

Cette faible résistance  $R_t$  ne perdure malheureusement pas et deux sources d'évolutions ont été identifiées.

La première est une augmentation progressive de  $R_t$  liée une exposition à l'air potentiellement imputable à une évolution des espèces liées ou adsorbées en surface.

La seconde est une évolution nettement plus importante des propriétés électrochimiques qui se manifeste par augmentation drastique et systématique de  $R_t$  avec la durée d'immersion.

Ces deux évolutions ont été étudiées de manière méthodique grâce à la précision et à la rapidité offertes par les mesures de spectroscopie d'impédance. L'analyse de la seconde évolution, plus substantielle, a fait l'objet d'une étude plus approfondie.

Les lois d'évolutions qui affectent la résistance de transfert de charge ( $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$ ) et la capacité de double couche ( $C_d(t) = \alpha(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$ ) au cours de la durée d'immersion ont pu être de cette façon empiriquement établies. Ces évolutions étant ainsi modélisées et quantifiables, la reproductibilité des résultats indispensable à l'optimisation du matériau a conséquemment été acquise.

Les objectifs de cette optimisation ont également été précisés à cette occasion.  $R_t$  dont la valeur initiale est très basse croit rapidement au court du temps avant de se stabiliser à une valeur limite  $\beta$  élevée pour les durées d'immersions longues. Maintenir une résistance de transfert de charge faible et stable revient donc à abaisser la valeur de  $\beta$ .

Deux axes d'amélioration ont alors été explorés : l'optimisation des propriétés physicochimiques de surface via la mise au point de traitements chimiques et électrochimiques puis celle des propriétés de volume du matériau et plus particulièrement de l'influence de la concentration en bore.

Un traitement électrochimique, basé sur un balayage cyclique en potentiel entre les fronts du solvant a alors été proposé. L'un des intérêts de ce traitement, facile à mettre en œuvre, est sa capacité à restaurer les électrodes en abaissant substantiellement une résistance de transfert de charge considérablement dégradée (augmentée) à la suite, par exemple, d'une exposition prolongée à l'air. Toutefois l'apport majeur du traitement est de réduire considérablement  $\beta$  conduisant de ce fait à une résistance de transfert de charge abaissée et stabilisée au cours du temps, réalisant ainsi en grande partie les objectifs fixés.

Les résultats, établis avec le couple sonde  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  et en particulier la validité des lois d'évolution et les effets bénéfiques du traitement ont été confirmés à l'aide du couple  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . Les apports du traitement électrochimique d'activation, ainsi vérifiés sur une large gamme de potentiel, ont motivé sa valorisation sous la forme d'un brevet.

Cependant les électrodes traitées électrochimiquement restent malgré de substantiels progrès affectées par une évolution plus importante que celle qui s'applique, par exemple, aux électrodes de platine.

Pour y remédier, un post traitement chimique oxydant, opéré à la suite traitement électrochimique a été développé. Ce dernier assure une parfaite stabilisation au cours du

temps des propriétés électrochimiques  $R_t$  et  $C_d$  des électrodes de BNCD au prix toutefois d'une vitesse de transfert de charge divisée par 4.

L'étude des propriétés physicochimiques de surface a permis de considérablement améliorer les propriétés des électrodes mais également de faire progresser la compréhension du matériau d'électrode, conduisant alors à considérer le rôle essentiel de la densité de porteurs de charge sur les évolutions des propriétés électrochimiques.

L'objectif de la seconde partie de ces travaux a donc été d'améliorer à nouveau la stabilité des électrodes sans avoir à concéder en contrepartie de réduction de leur réactivité, en optimisant des propriétés électroniques de volume du matériau. Une étude systématique de l'influence de la concentration de bore dans le domaine favorable de la quasi métallicité sur les propriétés du transfert de charge et leurs évolutions a donc été réalisée. Les propriétés électrochimiques des électrodes, qu'elles soient traitées électrochimiquement ou non, présentent une évolution semblable avec le dopage. En augmentant la concentration en bore d'une concentration supérieure à la transition métallique jusqu'à une concentration limite  $c_l$  comprise entre  $1,8 \cdot 10^{21}$  et  $2,6 \cdot 10^{21}$  B/cm<sup>3</sup>, il est ainsi possible d'abaisser considérablement  $\beta$ . Au-delà de cette concentration, l'évolution inverse est constatée et cette valeur ne cesse de croître avec le dopage.

La valeur limite de la capacité de double couche  $\delta$ , maximale pour la concentration  $c_l$ , connaît une variation inverse.

Quelque soit la concentration de bore, l'effet bénéfique du traitement électrochimique sur l'abaissement de la valeur limite de la résistance de transfert de charge à également été confirmé.

Finalement les meilleures performances ont été obtenues pour les électrodes traitées dont la concentration en bore était la plus proche de  $c_l$ . En effet, la modélisation de l'évolution de la résistance de transfert de charge à l'aide d'une fonction du type  $R_t(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau})$  ( $\chi^2 = 2,3 \cdot 10^{-4}$ ) a permis d'estimer la valeur de  $\beta$  d'une électrode ainsi optimisée à  $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , ce qui correspond à une vitesse de transfert de charge  $k_0$  particulièrement élevée (0,14 cm/s) comparable à celle du platine (de 0,1 à 0,4cm/s [Becker 03]) et figurant parmi les meilleurs matériaux carbonés. Les électrodes optimisées présentent donc une réactivité et une stabilité extrêmement satisfaisantes.

Grâce à la caractérisation physicochimique des couches par SIMS et par Raman ces résultats ont pu être interprétés. L'observation par spectroscopie Raman sous excitation UV d'échantillons de concentrations croissantes en bore (mesurées par SIMS) a ainsi mis en



évidence une transition qui se manifeste notamment par une inversion du sens de déplacement de la raie principale du diamant. La raie se déplace en effet avant cette transition vers les bas nombres d'ondes puis vers les hauts nombres d'ondes au-delà. Par ailleurs, le signe de l'accroissement de l'intensité de cette raie s'inverse lui aussi à l'occasion de cette transition, passant de négatif à positif. Les évolutions de la raie principale du diamant sont imputées aux effets conjugués de l'effet Fano et de l'expansion de la matrice. Elles constituent donc un indicateur de la variation du nombre de porteurs de charge, ce nombre étant maximal pour la concentration correspondant à la transition identifiée. La concentration de porteurs de charge croît ainsi tout d'abord naturellement avec l'augmentation de la concentration de bore puis décroît ensuite. Une telle décroissance pourrait s'expliquer par une proportion croissante de bore qui ne s'insérerait plus en site substitutionnel mais dans d'autres sites (interstitiels) ou dans d'autres phases (phases  $sp^2$  des joints de grains), une concentration accrue de défauts (défauts cristallins, agrégats) qui compenseraient ou passiveraient les sites accepteurs ou encore une élévation de la proportion de phases  $sp^2$ .

La concentration pour laquelle la transition a été observée se confond avec la concentration limite déterminée lors de l'analyse électrochimique. Elle est également en très bonne adéquation avec celle qu'ont récemment identifiée Ghodbane *et al.* par spectroscopie Raman et cathodoluminescence [Ghodbane 10, Ghodbane07].

Les effets de la concentration de bore observés en électrochimie sont donc attribués à une variation de la concentration de porteurs de charge. En effet, une concentration de porteurs de charge accrue abaisse la résistance de transfert de charge et augmente la capacité de double couche en réduisant la largeur de la zone de charge d'espace.

Un autre effet de l'élévation de la concentration du nombre de porteurs de charge pourrait être celui d'accroître la proportion de grains à l'état quasi-métallique augmentant de ce fait la surface électrochimiquement active. Une augmentation de cette surface conduit ainsi à la réduction de la résistance de transfert de charge et à l'augmentation de la capacité de double couche.

Les effets du traitement électrochimique, i.e. la diminution de  $\beta$  et inversement l'augmentation  $\delta$  sont également attribués à une augmentation des porteurs de charge. Cette hypothèse semble ici confirmée par la similarité des effets de l'optimisation de la concentration de bore et du traitement électrochimique d'activation sur l'évolution des propriétés du transfert électrochimiques. L'influence du traitement sur  $\delta$ , qui se manifeste en particulier pour des concentrations en bore éloignées de la concentration  $c_b$ , reste cependant à

confirmer. Autour de la concentration limite, il semblerait que l'effet de la concentration en bore sur  $\delta$  soit prépondérant sur l'effet du traitement. Ceci pourrait être dû à un comportement plus métallique des électrodes (au sens d'une augmentation relative de la capacité de charge d'espace par rapport à la capacité liée à la double couche de Helmholtz) réduisant ainsi les effets du traitement.

Dans le cas du traitement, l'élévation supposée de la concentration des porteurs de charge pourrait être le résultat d'une variation favorable de l'affinité électronique, de la génération d'états de surface par exemple liés aux groupements  $\text{CH}_x$ , ou encore d'une migration de l'hydrogène dans le champ électrique conduisant à la destruction de défauts passivants ou à la génération de défauts conducteurs.

Finalement un faisceau de présomption s'est dessiné quant à la nature de l'évolution observée à l'occasion de l'immersion des électrodes. Plus qu'à une dégradation physicochimique de surface, cette évolution serait en effet le reflet du lent établissement d'un équilibre, les valeurs des propriétés électrochimiques à l'équilibre étant étroitement dépendantes de la concentration en porteurs de charge. Les observations rapportées dans la bibliographie, si elles n'explicitent pas un tel équilibre tendent cependant à faire penser que ce phénomène ne se limite pas au diamant mais affecte également d'autres matériaux.

L'investigation de ce phénomène et notamment de sa nature et de ses manifestations, par exemple en variant la nature et la composition de l'électrolyte ainsi que les matériaux électroactifs pourrait donc s'avérer fort instructive.

L'analyse Raman s'est révélée être un excellent outil pour la prédiction et l'optimisation des propriétés des électrodes. Un déplacement maximal de la raie principale du diamant et une minimisation de l'intensité de la bande G sous excitation UV apparaissent ainsi comme des critères fiables d'amélioration des électrodes. Une meilleure compréhension de l'évolution des spectres avec l'incorporation croissante de bore dans le domaine quasi-métallique serait cependant profitable.

Il serait aussi extrêmement avantageux de lier à présent quantitativement les paramètres des représentations  $R_f(t) = \beta(1 - \gamma e^{-t/\tau_1})$  et  $C_d(t) = \alpha(1 + \zeta e^{-t/\tau_2})$  au déplacement du pic de diamant, ce qui semble réalisable en effectuant systématiquement ces deux caractérisations sur les mêmes échantillons.

Par ailleurs, une telle méthode d'analyse pourrait également être favorablement consacrée à l'analyse de l'influence des traitements électrochimiques sur le matériau afin de mettre en évidence l'augmentation de la concentration de porteurs de charge suggérée dans ces travaux et par la même occasion, d'évaluer et d'optimiser leur efficacité.

Ces travaux semblent de plus également indiquer que l'application de la démarche exposée à des échantillons homoépitaxiés {111} pourrait mener à une amélioration très sensible des résultats électrochimiques, d'une part en raison d'une meilleure homogénéité et donc d'un meilleur contrôle de la concentration de bore de chaque grain et afin de bénéficier d'autre part d'une meilleure conductivité. Leur coût serait cependant, en l'état actuel des connaissances, bien supérieur à celles des électrodes BNCD. Ce type d'électrode pose également des difficultés de mise en œuvre.

Il serait finalement particulièrement intéressant à présent d'affiner le modèle utilisé pour la simulation des spectres EIS afin de tenir compte des hétérogénéités du matériau (grains métalliques et grains semiconducteurs) et de la déformation des spectres liée à une évolution rapide aux durées d'immersion courtes. Une avancée notable pourrait être de surcroît réalisée en liant les densités d'états électroniques dans le matériau et les paramètres des représentations proposées dans ces travaux.

Cette étude a donc permis à la fois une amélioration considérable des propriétés des électrodes et une meilleure compréhension du BNCD en tant que matériau électroactif.

Fortes des avancées réalisées au cours de ces travaux, celles-ci ont pu être appliquées avec succès au travers de collaborations nationales et internationales à des réalisations concrètes qui s'étendent des électrodes à large fenêtre de potentiel pour l'électroanalyse et les études mécanistiques à l'élaboration et à l'étude d'interfaces biocompatibles pour la neuroprothétique. Les électrodes de diamant optimisées ont démontré, pour ces applications, des avantages concurrentiels considérables par rapport aux matériaux usuels. Parmi leurs atouts ont particulièrement été appréciés leur très large fenêtre de potentiel, leur bas courants résiduels, leur moindre sensibilité à l'oxygène dissout, leur faible résistance de transfert de charge et leur stabilité élevée. Les électrodes de diamant sont également entièrement compatibles avec les procédés de miniaturisation moderne. Le potentiel des électrodes de diamant BNCD comme matériau électroactif a pu ainsi être largement confirmé en situations réelles et complexes. Les perspectives de développements futurs ne cessent ainsi de s'élargir. La conception de capteurs enzymatiques, d'ores et déjà engagée semble par exemple une voie particulièrement prometteuse. Parmi les futurs défis à relever figureront certainement la maîtrise de l'interfaçage d'éléments biologiques avec la surface du diamant, propice à la fonctionnalisation, et l'intégration des électrodes dans des dispositifs complets.

## Références bibliographiques

- D. Becker, K. Juttner, *Electrochimica Acta*, **49** (1) 29-39 (2003)
- S. Ghodbane, F. Omnès, C. Agnès, *Diamond and Related Materials*, **En presse, épreuve corrigée** (2010)
- S. Ghodbane, *Réalisation, étude et optimisation de couches minces de diamant dopées au bore en vue de leur utilisation comme électrodes pour la réduction des nitrates*, Thèse, Université Joseph Fourier (2007)

## Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée

**RESUME :** Le diamant dopé au bore nanocristallin (BNCD) quasimétallique est un matériau électroactif dont les propriétés exceptionnelles doivent cependant être mieux maîtrisées pour en étendre l'usage en électrochimie. En s'appuyant sur la maîtrise des procédés d'élaboration, l'analyse électrochimique (EIS et CV) a été systématiquement couplée à l'évaluation rigoureuse des propriétés du matériau (MEB, XPS, SIMS et Raman) afin d'éclairer les relations liant les propriétés physicochimiques et électrochimiques. L'identification et la modélisation d'une évolution des propriétés des électrodes liée à leur immersion a permis d'acquérir la reproductibilité nécessaire à l'optimisation du matériau. Deux axes ont été explorés pour améliorer les performances des électrodes : les traitements de surface et l'optimisation de la concentration en bore [B]. Finalement les électrodes traitées dont la concentration en bore est optimisée présentent une vitesse de transfert de charge  $k_0$  comparable à celle du platine et une stabilité élevée, répondant ainsi aux besoins des électrochimistes. Cette étude a également permis de faire progresser la compréhension de ce matériau d'électrode et de préciser le rôle essentiel de la concentration en porteurs de charge, dont un optimum en fonction de [B] a été mis en évidence, sur les propriétés électrochimiques et leur stabilité. L'analyse Raman s'avère un excellent outil d'optimisation et de prévision des propriétés des électrodes. Les électrodes développées ont été appliquées avec succès au travers de collaborations nationales et internationales notamment pour la détection d'explosifs (TNT) ou encore la fabrication de réseaux de microélectrodes dédiées à la neuroprothétique.

**Mots clés :** Diamant Nanocristallin, Dopage au Bore, Electrochimie, Electrodes de Diamant

### B-NCD electrodes: Material optimisation for the stabilisation of a high reactivity

**ABSTRACT:** Boron doped NanoCrystalline Diamond (BNCD) with a doping level beyond the quasimetallic transition appears as an exceptional electrode material. However, a better control of its properties is required to enable its use as a generic material by electrochemists. Taking advantage of the mastering of diamond growth, electrochemical analysis (EIS and CV) was systematically coupled with rigorous material properties evaluation (SEM, XPS, SIMS and Raman) in order to investigate the existing relationship between physicochemical and electrochemical properties. Identifying and modelling an evolution of electrochemical properties under immersion enabled us to achieve the necessary reproducibility to optimise the electrodes. Two axes were investigated to improve electrode performances: the surface treatments and the boron concentration [B]. Finally, the treated electrodes for which [B] was optimised present a high stability and a charge transfer rate  $k_0$  comparable to that of platinum thus meeting the needs of electrochemists. This study also enabled us to make progress in the understanding of this electrode material and to precise the crucial role of charge carrier concentration, whose optimum according to [B] was evidenced on electrochemical properties and their stability. Raman Spectroscopy appears as an excellent tool to optimise and predict the electrode properties. The BNCD electrodes developed throughout this work were successfully applied in the framework of national and international collaborations and in particular for the detection of TNT traces as well as for the fabrication of microelectrodes arrays dedicated to neuroprosthetic applications.

**Key words:** Nanocrystalline Diamond, Boron Doping, Electrochemistry, Diamond Electrodes