HAL
open science

Couches minces de nitrures d'éléments III et de diamant : de la croissance par CVD des semiconducteurs de grand gap aux applications

Franck Omnès

▶ To cite this version:

Franck Omnès. Couches minces de nitrures d'éléments III et de diamant : de la croissance par CVD des semiconducteurs de grand gap aux applications. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. tel-00547387

HAL Id: tel-00547387
https://theses.hal.science/tel-00547387v1

Submitted on 16 Dec 2010

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.

Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : Physique

Présenté par Franck Omnès

Couches minces de nitrures d'éléments III et de diamant : de la croissance par CVD des semiconducteurs de grand gap aux applications

Soutenu à Grenoble le Mercredi 22 0ctobre 2008

Jury :

Professeur Patrick ALNOT, Université de Nancy, LPMIA, Rapporteur
Professeur Roger-Louis AULOMBARD, Université de Montpellier 2, G.E.S., Montpellier, Rapporteur
Professeur Agnès TRASSOUDAINE, Université Blaise Pascal, LASMEA, Aubière, Rapporteur
Docteur Etienne BUSTARRET, Institut Néel, Grenoble
Docteur Henri MARIETTE, Institut Néel, Grenoble
Docteur Jean MASSIES, CRHEA CNRS, Valbonne
Professeur Alain SCHUHL, Université Joseph Fourier, SPINTEC, Grenoble, Président

Table des matières

Introduction générale p.3

Chapitre 1. Nitrures d'éléments III, diamant et leurs principaux domaines d'application p.4

1-1) Propriétés physiques principales p.4
1-2) Principaux domaines d'application industrielle des nitrures d'éléments III p.5
1-3) Etat actuel du développement technologique du diamant synthétique p.8

Chapitre 2. Croissance EPVOM et propriétés physiques des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ élaborés sur substrats de saphir d'orientation c (0001) p.9

2-1) Croissance EPVOM de GaN et des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ p.9
2-2) $Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir : Propriétés optiques et électriques p.14
2-2-1) Photoluminescence, propriétés de transport et compensation électrique p.14
2-2-2) Absorption optique : mesures de Photo thermal Deflection Spectroscopy (PDS) p.18
2-2-3) Couplage de prisme p.19
2-3) Etude des propriétés structurales des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir en microscopie électronique à transmission et par double diffraction de rayons X à haute résolution: Mise en évidence de l'ordre cristallin inhomogène p.20

Chapitre 3. Croissance MPCVD et propriétés physiques du diamant en couches minces p.21

3-1) Techniques de croissance du diamant synthétique p.21
3-2) Homoépitaxie par MPCVD du diamant monocristallin dopé au Bore p.23
3-3) Croissance par MPCVD sur Silicium du diamant microcristallin lourdement dopé au Bore et dopé au Phosphore p.27

Chapitre 4. Nitrures d'éléments III et diamant : vers les applications p.28

4-1) Photodétecteurs ultraviolets en $Al_xGa_{1-x}N$ p.29
4-1-1) Photoconducteurs p.30
4-1-2) Photodiodes Schottky p.30
4-1-3) Photodiodes Métal-Semiconducteur-Métal p.31
4-1-4) Application des photodétecteurs en AlGaN à la simulation des effets biologiques de la lumière UV p.32
4-2) Fonctionnalisation de surface du diamant pour applications bio-analytiques p.33
4-2-1) Introduction p.34
4-2-2) Fonctionnalisation de surface du diamant p.35

Chapitre 5. Perspectives p.39

5-1) Développement de la croissance du diamant nanocristallin sur silicium p.39
5-2) Optimisation de la croissance du diamant monocristallin dopé au bore pour l'électronique de puissance p.40
5-3) Nanotubes de carbone sur diamant, nouveau matériau composite pour les applications environnementales et la bioélectronique p.42
5-4) Autres perspectives p.44
5-5) Conclusion générale p.45

Références p.46

Introduction générale

Au Laboratoire Central de Recherches de THOMSON CSF (maintenant THALES RT, Orsay), mes activités de recherche ont porté à l'origine sur plusieurs projets visant à la fabrication et l'étude de couches minces de semiconducteurs III-V élaborées par épitaxie en phase vapeur avec décomposition d'organométalliques (EPVOM) dans la perspective d'applications aux composants. A une époque où la recherche sur les matériaux III-V était en plein essor, j'ai eu ainsi l'occasion de contribuer dans l'équipe de Manijeh Razeghi à plusieurs travaux précurseurs : systèmes InP/GaInAs(P) sur substrat de silicium (1987-1988), InAsSb et GaSb (1988-1989), GaAs/GaInP (1988-1991) et mise au point de la technique de « Reflectance Difference Spectroscopy » (RDS) pour l'analyse in-situ des phénomènes de surface et d'interface intervenant pendant la croissance EPVOM (1989-1991). Au Centre de Recherches sur l'Hétéroépitaxie (CNRS CRHEA, UPR10, Valbonne), en continuité avec ce qui précède, mes travaux de 1994 à 2004 ont eu pour objet la mise en œuvre de la technique de croissance EPVOM dans différents projets de recherche appliquée, dans des cadres nouveaux. Les systèmes de matériaux GaAs/GaAlAs, GaAs/GaInP et GaN/AlGaN en étaient le sujet principal. En 2004, j'ai rejoint au Laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques des Solides (CNRS LEPES, UPR11) l'équipe Semiconducteurs à Large Bande Interdite rattachée depuis le 1er Janvier 2007 au Département Nanosciences de l'Institut Néel à Grenoble (UPR2940). Mes thèmes de recherche y sont reliés au diamant dopé en couches minces élaboré par épitaxie en phase vapeur assisté par plasma microondes. Ces derniers projets ont pour vocation essentielle des applications et se fondent ainsi, dans une démarche éprouvée, sur un renouvellement de matériaux, de thèmes et de techniques expérimentales.

Ce mémoire décrit les recherches récentes que j'ai effectuées de 1998 à ce jour. De 1998 à 2004, mes efforts principaux ont eu pour objet au CRHEA le développement de la croissance par épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (EPVOM) des matériaux GaN et AlGaN sur saphir avec des perspectives d'application aux photodétecteurs ultraviolets et aux transistors à effet de champ, dans un cadre de recherche coopérative intense qui a été soutenue en permanence par des ressources propres apportées sur une base de contrats européens et nationaux. Le mémoire, qui ne prétend pas être exhaustif, est focalisé sur les développements que j'ai effectués autour des matériaux GaN et AlGaN pour les applications opto-électroniques aux photodétecteurs ultraviolets. L'élaboration du diamant en couche mince, au moyen de la technique de croissance en phase vapeur assistée par plasma microonde, a ensuite constitué l'objet principal de mon activité de recherche ces quatre dernières années au CNRS LEPES, puis à l'Institut Néel. Un accent particulier a été mis sur le développement d'applications technologiques novatrices propres à valoriser le potentiel du diamant dopé pour les composants, dans le cadre de projets coopératifs nationaux qui s'ouvraient, notamment, vers l'électronique de puissance, l'électrochimie pour applications environnementales et les bio-capteurs. Une sélection de sujets est donc là aussi présente dans ce mémoire, dont l'objectif est avant tout de refléter les résultats et les orientations générales représentant le mieux mes sujets présents et futurs.

Le Chapitre 1 constitue une introduction d'ensemble aux sujets traités. La croissance EPVOM et les propriétés physiques du GaN et de l'AlGaN sur saphir sont ensuite décrites au Chapitre 2. Dans le même esprit, le Chapitre 3 aborde la croissance par MPCVD et les propriétés physiques du diamant dopé en couches minces. Le Chapitre 4, quant à lui, a pour objet de décrire les développements réalisés vers les applications des matériaux décrits. Le Chapitre 5, présente les perspectives actuelles de mes recherches qui ont pour objet le diamant en couches minces élaboré par MPCVD.

Chapitre 1. Nitrures d'éléments III, diamant et leurs principaux domaines d'application

1-1) Propriétés physiques principales

Les nitrures d'éléments III (GaN, $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$) de grande largeur de bande interdite présentent un intérêt très particulier pour la réalisation de composants. Le tableau 1 résume quelques-unes des propriétés physiques des alliages binaires GaN, AlN, InN de symétrie hexagonale, qui sont très largement utilisés dans ce but. Celles-ci y sont comparées à celles de quelques semi-conducteurs usuels. On y voit tout d'abord clairement que le GaN présente par rapport au silicium divers avantages qui lui sont spécifiques et conditionnent plusieurs propriétés très utiles dans les transistors, tels qu'un champ de claquage élevé, une mobilité théorique d'électrons et de trous comparable à celle du Silicium à la température ambiante et une vitesse de saturation des électrons supérieure. Il s'agit de surcroît d'un matériau de point de fusion élevé et présentant un haut degré d'inertie chimique, ce qui le qualifie pour des applications électroniques adaptées à de hautes températures ou à des milieux agressifs. D'autre part, comme le minimum d'énergie de la bande de conduction et le maximum d'énergie de la bande de valence y sont superposés à **k** = **0** dans l'espace réciproque, la bande interdite des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ hexagonaux est directe dans toute la gamme des fractions molaires d'Aluminium ou d'Indium, respectivement, ce qui est un avantage déterminant pour le champ très étendu des applications de ces alliages aux composants optoélectroniques.

	GaN	AlN	InN	Si	GaAs	6H-SiC
E_g (eV)	3,39	6,2	0,7[1]	1,12	1,43	2,86
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	1,3	3,19	0,8	1,5	0,5	4,9
Point de fusion (K)	2791	3487	2146	1690	1510	3100
Mobilité électronique à T=300K ($cm^2/V.s$) (effet Hall)	1250	300	3200	1400	8500	400
Mobilité des trous à T=300K ($cm^2/V.s$) (effet Hall)	850	14		600	400	75
Constante diélectrique relative	9	8,5	15,3	11,8	12,5	9,7
Champ de claquage (10^5 V/cm)	26	20		3	6	24
Vitesse de saturation des électrons (10^7 cm/s)	2,5	1,4	2,5	1	2	2

Tableau 1. Propriétés physiques comparées des nitrures d'éléments III avec quelques semi-conducteurs usuels

Les propriétés physiques du diamant (tableau 2) le font apparaitre comme un matériau semi-conducteur tout à fait exceptionnel pour les applications technologiques. C'est le cas en premier lieu de ses propriétés de transport, dûes à une haute mobilité des électrons et des trous, mais également de son champ de claquage et de sa conductivité thermique particulièrement élevés, qui le qualifient pour des applications à l'électronique de puissance, en particulier pour des transistors, des commutateurs et des

[1] Les travaux récents font état depuis 2004 d'une valeur du gap de l'InN voisine de 0,6 à 0,7 eV pour le matériau intrinsèque. On sait aujourd'hui qu'un gap de 1,90 eV, tel qu'il est assez souvent rapporté dans les travaux antérieurs à 2004, est représentatif des propriétés du matériau InN pour une densité de porteurs importante (de l'ordre de 10^{21} cm^{-3}). (Voir par exemple à ce sujet J.S.Thakur et al., « Influence of defects on the absorption edge of InN thin films: the band gap value », Phys.Rev.B 76(3), 35309 (2007))

redresseurs à haute tension. Tous ces composants restent unipolaires de type p pour le moment car il reste en effet difficile d'y réaliser un dopage de type n suffisamment efficace. Comme les nitrures d'éléments III, mais de manière encore supérieure, le diamant est de surcroît chimiquement très inerte vis-à-vis d'environnements chimiques très agressifs, aussi bien acides que basiques ou oxydants. Cette stabilité chimique est en outre valable jusqu'à des températures de plusieurs centaines de degrés, permettant d'envisager la fabrication de composants électroniques pouvant fonctionner en milieux ordinairement délétères, inaccessibles aux autres semi-conducteurs, y compris les nitrures d'éléments III. Dans le domaine de l'optoélectronique, les applications du diamant couvrent les détecteurs ultraviolets, où le grand gap (de 5,48 eV, bien qu'indirect) permet de réaliser des photodétecteurs où les contrastes ultraviolet/visible sont très élevés, et qui sont de plus très rapides. Dans une perspective comparable, d'excellents détecteurs de particules de haute énergie peuvent aussi être réalisés avec ce matériau. En raison de sa nature carbonée chimiquement très proche de celle des tissus humains, il est aussi tout particulièrement intéressant dans le domaine médical de la radiothérapie pour la dosimétrie des rayonnements de haute énergie X et radioactifs. Les applications technologiques du diamant s'étendent aussi à plusieurs champs prometteurs qui lui sont spécifiques, tels que les électrodes pour le traitement électrochimique de l'eau ou les biocapteurs. Soulignons que la biocompatibilité totale du diamant et ses possibilités considérables de fonctionnalisation chimique en surface sont des atouts de premier ordre en ce qui concerne les dernières applications citées (ainsi qu'on le montrera plus loin). En particulier, des applications *in-vivo* sont directement envisageables.

Propriété	**Valeur**
Dureté ($kg.mm^{-2}$)	10^4
Module d'Young (GPa)	1,2
Module de cisaillement (GPa)	550
Module de compressibilité (GPa)	440
Coefficient de friction	0,05 – 0,15
Indice de réfraction	2.41 à 590 nm
Transparence	225 nm à IR lointain
Affinité électronique (surface hydrogénée)	Négative
Energie de liaison des excitons	80 meV
Réactivité chimique	Inerte < 600°C
Création lacunes – interstitiels	43 eV
Conduct. thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	25 à 300 K
Bande interdite (eV)	5.48 à 300 K
Champ de claquage ($V.cm^{-1}$)	$1x10^7$
Mobilité des porteurs ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) à 300 K – diamant intrinsèque	Électrons : 4500 trous : 3800
Vitesse de saturation ($cm\text{-}s^{-1}$)	$2,7x10^7$
Constante diélectrique	5,7
Vitesse du son ($m^{-1}.s^{-1}$)	$1x10^4$
Biocompatibilité	Totale
Greffage, inorganique, organique, Biomolécules	Surface hydrogénée ou hydroxylisée

Tableau 2. Propriétés physiques du diamant

1-2) Principaux domaines d'application industrielle des nitrures d'éléments III

En comparant les nitrures d'éléments III avec les autres matériaux III-V (GaAs et les composés apparentés par exemple), on constate qu'ils ont connu un processus d'industrialisation accéléré depuis 1990, les destinant dès l'origine (et continuant à l'être) vers des perspectives immédiates d'applications

grand public. Le développement rapide des applications de ces matériaux a d'ailleurs largement bénéficié de la grande maturité des technologies de croissance épitaxiale de semi-conducteurs composés III-V et, tout à la fois, d'une contribution importante de la communauté scientifique et technique (très expérimentée dans ce domaine) entraînant pour une large part l'émergence de ce créneau dès le début des années 1990.

Les principaux domaines actuels d'application industrielle des nitrures d'éléments III, sont en particulier les suivants :

- **Les diodes électroluminescentes émettant dans le violet, le bleu, le vert, l'ambre (hétérostructures GaN/InGaN) et l'ultra-violet (hétérostructures GaN/AlGaInN) :** L'utilisation des matériaux nitrures pour la fabrication de diodes électroluminescentes permet d'atteindre les domaines de courtes longueurs d'onde pour l'émission de lumière bleue, violette et ultra-violette qui étaient inaccessibles jusqu'à présent aux autres semi-conducteurs connus, aussi bien élémentaires que composés. La Société NICHIA (Japon) a été la première à lancer la production de masse des diodes électroluminescentes bleues en 1993. Outre les applications directement liées à l'utilisation de la lumière colorée, on notera que l'un des enjeux industriels majeurs des diodes électroluminescentes bleues, violettes ou ultra-violettes concerne maintenant l'émission de lumière blanche à haut rendement énergétique (ces diodes étant destinées à pomper optiquement un phosphore adapté, à large spectre d'émission dans le visible). De tels développements sont en cours actuellement, notamment chez OSRAM Opto Semiconductor (Allemagne). Les perspectives affichées sont des applications pour le grand public à l'éclairage avec un haut rendement photométrique, une très longue durée de vie et un très faible niveau de consommation électrique. Ces applications, bien qu'aujourd'hui technologiquement matures, ne sont pourtant pas encore jugées suffisamment compétitives vis-à-vis des solutions techniques existantes (lampes à incandescence, tubes fluorescents, ampoules à basse consommation d'énergie). Elles se heurtent encore de surcroît à l'inadaptation des infrastructures électriques, qui ne rendent pas encore disponibles en mode standard les basses tensions nécessaires au niveau des prises de courant, induisant leur utilisation à grande échelle coûteuse au stade actuel. C'est pourquoi elles sont encore aujourd'hui réservées à des niches de marché de produits de haute technicité, où les arguments d'ordre économique deviennent secondaires devant la nécessité technique de disposer avant tout (dans un cahier des charges souvent très exigeant) d'un éclairage très intense, de très haute pureté spectrale, très haute stabilité et très grande longévité : il en est ainsi par exemple des applications à l'éclairage automobile, aux panneaux lumineux de luxe, à l'éclairage médical en milieu hospitalier, etc.

- **Les lasers bleus (hétérostructures GaN/AlGaN/InGaN) :** La première démonstration d'un laser bleu à base de GaN/AlGaN/InGaN émettant en continu a été donnée par la Société japonaise NICHIA en 1996 [Nak96]. Le savoir-faire industriel dans ce domaine s'est considérablement affiné depuis, en particulier grâce aux progrès de la qualité cristalline du GaN après l'introduction de procédés tels que l'Epitaxial Lateral Overgrowth (E.L.O.). Ceux-ci permettent de beaucoup limiter les dislocations dans GaN, en réalisant ce matériau sur saphir par épitaxie en phase vapeur par la méthode des hydrures (EPVH) [Usu97] et par épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (EPVOM) [Bea98a, Bea98b]. Une autre voie intéressante consiste à utiliser des substrats tels que le Carbure de Silicium à symétrie hexagonale (CREE RESEARCH), en obtenant simultanément une conductivité thermique optimale et une moindre désadaptation du paramètre de maille (laquelle n'est en effet que d'environ 4% entre le SiC hexagonal et GaN), ce qui représente également une alternative très intéressante. Soulignons que les développements industriels les plus remarquables dans le domaine des lasers bleus sont encore l'apanage incontestable de sociétés telles que NICHIA (Japon) ou CREE RESEARCH (Etats-Unis), appuyées sur leurs travaux de pionniers dans ces domaines, comme on l'a dit plus haut. Ces développements sont rendus attractifs par leurs applications potentielles au marché pour grand public des lecteurs et enregistreurs DVD de très haute définition, lesquels sont appelés dans un terme assez court à remplacer les générations actuelles d'appareils DVD essentiellement équipés de lasers orange à base de GaAs/AlGaInP.

- **Les transistors à effet de champ à gaz d'électrons bidimensionnels (hétérostructures GaN/AlGaN) :** Les transistors à effet de champ à gaz d'électrons bidimensionnels sur GaN/AlGaN présentent un intérêt spécifique pour l'amplification de puissance dans le domaine des hyperfréquences, notamment en raison de la bonne tenue des alliages GaN et AlGaN aux températures élevées, de leur champ de claquage élevé et de la grande vitesse de saturation des porteurs de charge. Il est ainsi possible en principe d'atteindre des performances statiques et dynamiques qui seraient dans l'ensemble très supérieures à celles des transistors équivalents à base de semi-conducteurs plus conventionnels, tels que GaAs/GaAlAs. Un effort intense de la communauté s'est donc porté dès 1993 sur le développement expérimental de ces composants [Kha93], sans conduire cependant à des perspectives très claires en matière d'industrialisation. Celles-ci paraissent en effet très attrayantes en raison de nombreux besoins du marché (en particulier grand public) dans l'électronique de forte puissance avec faible niveau de bruit et de très hautes fréquences. En revanche, il faut souligner l'existence persistante de verrous technologiques difficiles à vaincre tels que les problèmes d'évacuation de chaleur (packaging), les limitations de performances liées à des densités relativement grandes de défauts étendus (dislocations etc.), à quoi on peut ajouter l'accélération notoire du vieillissement des contacts ohmiques et Schottky de ces composants : tous ces paramètres conjugués altèrent la stabilité des performances des transistors à base de nitrures sur de longues périodes de fonctionnement. C'est pour cette raison que les diverses voies de contournement de ces difficultés font encore l'objet de recherches en amont intenses et très actives. Il semble de plus en plus clair que les meilleures solutions technologiques industrialisables pour l'amplification de puissance reposent sur l'utilisation des matériaux nitrures sur substrats de SiC hexagonal [She00]. On y cumule en effet le double avantage d'un faible désaccord de paramètre de maille par rapport à GaN (et donc d'une moindre densité des défauts étendus), et d'une conductivité thermique très élevée du substrat. Enfin, rappelons que des travaux actifs de recherche sont également réalisés au CNRS CRHEA pour établir la faisabilité des transistors à base de nitrures sur substrats de silicium [Cor05]. L'enjeu principal serait dans ce cas d'intégrer sur le silicium des fonctions électroniques spécifiques aux nitrures avec d'autres fonctions propres au silicium, ce qui pourrait constituer un créneau industriel très porteur.

- **Les photodétecteurs dans l'ultraviolet :** Les alliages $Al_xGa_{1-x}N$, dont le gap direct est dans la gamme 3,42 eV (x=0) – 6,2 eV (x=1), sont très bien adaptés à la réalisation de photodétecteurs ultraviolets insensibles à la lumière visible et du proche UV, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications industrialisables. La Société APA Optics (aujourd'hui APA Enterprise Inc., Etats-Unis), qui constitue l'un des principaux précurseurs industriels dans ce domaine, commercialise depuis 1998 des photodétecteurs UV « visible-blind » de type Schottky à base de GaN, illuminés par la face avant au travers de contacts Schottky semi-transparents. Plusieurs sociétés (dont APA Enterprise Inc.) commercialisent également des dosimètres personnels d'UV B dont la réponse spectrale est calée avec une bonne précision sur la courbe spectrale de sensibilité de la peau humaine à l'érythème solaire, la volonté affichée étant de s'ouvrir sur un marché de grand public. Les détecteurs du type « solar-blind » dont le front de coupure est sensiblement voisin de 300 nm ont d'autre part un intérêt certain pour la détection de flammes et trouvent ainsi de nombreux domaines d'applications civils et militaires. Néanmoins, en dépit du grand intérêt technologique lié à leurs performances spécifiques et de la très grande diversité de leurs applications possibles qui a en particulier fortement orienté et motivé au CRHEA mes propres recherches sur ce thème pendant plusieurs années, les photodétecteurs ultraviolets utilisant d'autres matériaux que le silicium ne suscitent qu'un intérêt limité de la part des industriels de la microélectronique et de l'optoélectronique, qui s'y investissent peu. Ceci s'explique en premier lieu par le fait que le marché des photodétecteurs ultraviolets à base de matériaux de grand gap reste en forte concurrence avec celui des photodiodes bon marché « UV-enhanced » à base de silicium. En outre, comme le marché des détecteurs UV est essentiellement dédié à des niches technologiques, il se situe pour une large part à l'écart des applications grand public et n'incline guère les industriels de la haute technologie à réaliser des investissements coûteux dans ce domaine.

1-3) Etat actuel du développement technologique du diamant synthétique

Malgré son grand intérêt pour les applications technologiques reconnu depuis longtemps par les industriels bien autant que par les chercheurs et son usage extensif dans les outils de coupe et de polissage, force est de constater que les applications technologiques du diamant synthétique restent actuellement dans un état de développement industriel réduit, y compris à l'échelle mondiale. Ce fait est particulièrement frappant si on le met en contraste avec l'explosion contemporaine du marché des composants en nitrures d'éléments III. En effet, dans le cas du diamant, les seules fabrications industrielles notables ne recouvrent guère à l'heure actuelle que les électrodes en diamant pour le traitement électrochimique oxydatif de l'eau en vue d'applications environnementales (élimination des COD). Ces électrodes sont formées de diamant polycristallin conducteur de type p lourdement dopé au Bore, déposé par CVD sur divers supports (substrats de silicium, treillis métalliques) en présence de filaments chauds. On note aussi la récente mise sur le marché de quelques composants optoélectroniques en diamant pour la photodétection de l'ultraviolet.

Bien que les premières démonstrations existent déjà dans la plupart des domaines d'intérêt reconnu, la quasi-totalité des applications industrielles potentielles de ce matériau est encore du ressort de la recherche fondamentale à l'heure actuelle. En revanche, la maîtrise de la croissance du diamant synthétique par CVD assistée par plasma microondes (Microwave Plasma chemical vapor deposition ou MPCVD) ou par filaments chauds (Hot Filament chemical vapor deposition ou HFCVD) atteint à l'heure actuelle son plein développement dans les laboratoires et il en est de même des technologies de photolithographie, indispensables pour réaliser des composants. En ce qui concerne le diamant monocristallin synthétique (sur lequel nous reviendrons plus en détail), et bien que cela soit aujourd'hui en nette voie d'amélioration, ces développements souffrent encore cependant quelque peu de la petite taille des substrats de diamant disponibles sur le marché (d'une taille typique de 3x3 mm², mais en constante évolution puisque des monocristaux d'une taille de 1 cm² pourraient être rendus disponibles sous peu grâce à l'avènement récent des substrats de diamant CVD). Il en résulte de fortes contraintes expérimentales qui peuvent être difficiles à contourner pour la photolithographie, et un certain manque de qualité, ou sa dispersion dans un lot d'échantillons donné. La problématique du dopage volontaire des couches minces de diamant synthétique est également l'objet d'études intenses dans les laboratoires de recherche, une des principales difficultés identifiées y étant la maîtrise du dopage de type n. En effet, le dopage au Phosphore (énergie d'ionisation : 680 meV), qui est le plus couramment réalisé, donne peu de satisfaction quant au taux maximum d'incorporation possible du dopant en site substitutionnel et à la génération de porteurs libres dans le réseau. Bien que le dopage volontaire de type p au Bore (énergie d'ionisation pour des dopages faibles et modérés : 380 meV) donne de très bons résultats dans une large gamme de concentration jusqu'au-delà de la transition métal-isolant ($[B]>3.10^{20}$ cm^{-3}), il n'est pas encore possible de disposer de jonctions p-n d'une qualité suffisante pour les composants bipolaires, de sorte que les technologies de composants unipolaires sont les seules à permettre pour le moment d'accéder aux applications du diamant aux composants électroniques et optoélectroniques.

Après environ sept années de recherches sur les nitrures d'éléments III, et dans une continuité de thème associant matériaux semi-conducteurs de grand gap et l'épitaxie en phase vapeur, j'ai choisi de consacrer mes efforts à temps complet depuis 2004 au développement du diamant en couches minces et à ses applications. Ce thème, actuellement en plein essor, présente encore en effet de nombreux verrous technologiques, notamment dans le domaine de la croissance épitaxiale où s'est donc naturellement inscrite depuis le départ une part importante de mon activité personnelle. Celle-ci répond à une volonté d'ouvrir mes sujets de recherche vers les applications, dans des domaines d'avenir actuellement très porteurs comme ceux de l'électronique de puissance, de la bioélectronique et des applications evironnementales qui constituent actuellement le cadre choisi dans ce but.

Chapitre 2. Croissance EPVOM et propriétés physiques des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ élaborés sur substrats de saphir d'orientation c (0001)

Nous allons maintenant aborder la croissance par EPVOM des matériaux GaN et AlGaN hexagonaux sur saphir, en évoquant leurs principales propriétés physiques, telles que nous les avons étudiées au CRHEA et avec l'aide de nos collaborations externes. Une attention particulière se portera ainsi, comme on le montrera, sur l'optimisation des conditions de croissance ainsi que l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales de ces alliages.

2-1) Croissance EPVOM de GaN et des alliages $Al_xGa_{1-x}N$

Les toutes premières croissances épitaxiales de films de GaN hexagonal ont été effectuées en 1969 au moyen de la technique d'épitaxie en phase vapeur par décomposition d'hydrures (H.V.P.E) [Maru69]. Les premiers essais de croissance de couches minces de GaN par épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (EPVOM) ont rapidement suivi [Man71]. Le développement des nitrures d'éléments III pour les applications aux composants a été fortement retardé, cependant, par la difficulté d'obtenir des matériaux de qualité suffisante, d'une part en raison de l'indisponibilité des substrats monocristallins de nitrure de gallium, et dû d'autre part à la difficulté de mise au point d'une bonne nucléation des couches de nitrures sur les substrats choisis. Notons que le saphir d'orientation (0001) a été utilisé depuis l'origine en tant que substrat pour ce type de croissance et qu'il l'est encore couramment, malgré un désaccord important dans les paramètres de maille, de 13,6% par rapport à GaN. Depuis, de grands progrès ont été accomplis à partir des années 1980 dans les techniques d'hétéroépitaxie, en particulier celles qui sont spécifiques à l'épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques mais aussi dans l'épitaxie par jets moléculaires à source d'azote réactive (E.J.M.). Des couches minces de nitrures d'éléments III d'une qualité suffisante pour les composants sont ainsi devenues disponibles sur substrats de saphir. Yoshida et coll. ont démontré pour la première fois en 1982 que l'utilisation d'une couche tampon d'AlN entre le substrat de saphir et la couche épitaxiale de GaN améliorait considérablement la morphologie et les propriétés de luminescence de celle-ci [Yos82], contournant ainsi un verrou technologique majeur. Un autre pas décisif a été franchi dès la fin des années 1980 lorsque la maîtrise du dopage p au Magnésium du GaN, élaboré par EPVOM, a été obtenue [Ama89], alors que le dopage n au Silicium du matériau ne posait pour sa part aucune difficulté. La maîtrise technologique de l'élaboration des jonctions p/n a été obtenue à la même époque, et des jonctions p/n de bonne qualité ont été ainsi réalisées pour la première fois. Le développement de premières applications a suivi, destinées dès l'origine aux composants optoélectroniques. On se doit de citer à ce propos les remarquables travaux pionniers réalisés au Japon par Isamu Akasaki et coll. qui ont démontré pour la première fois, en 1988, la faisabilité par EPVOM d'une diode électroluminescente bleue de haute brillance à base de GaN [Aka88]. Ces travaux ont été ensuite repris et considérablement affinés par Shuji Nakamura de la Société NICHIA (Japon) [Nak91a]. En réalisant le premier la croissance optimisée par EPVOM des structures à puits quantiques $GaN/In_xGa_{1-x}N$ à partir de 1991, il a porté ce type de fabrication sur la scène industrielle pour la première fois, avec beaucoup de succès et un grand retentissement.

L'épitaxie des nitrures d'éléments III est très souvent réalisée sur le plan basal c du saphir d'orientation (0001). En fait, il est notoire que la croissance directe de GaN par EPVOM ou EJM sur ce type de substrat donne un polycristal à la surface très rugueuse et donc très malcommode pour les applications, mais la difficulté peut être évitée. La présence d'une fine couche tampon en AlN [Ama86] ou GaN [Nak91b], élaborée à plus basse température entre le substrat de saphir et la couche épitaxiale de GaN, permet de la résoudre en favorisant la formation par EPVOM d'une couche monocristalline homogène et lisse de GaN sur un substrat de 2'' (diamètre de 5,08 cm).

Dans le procédé EPVOM de dépôt horizontal des nitrures d'éléments III que nous avons utilisé (réacteur de croissance AIXTRON de type AIX200HT), un substrat monocristallin de saphir d'un diamètre maximum de 2'' est placé dans une chambre de réaction en quartz de section rectangulaire. Ce substrat est déposé sur un suscepteur en graphite passivé, chauffé par induction radiofréquence et dont la partie

supérieure affleure dans la veine de gaz. Les précurseurs du gallium, de l'aluminium et de l'indium sont respectivement le triméthylgallium, le triméthylaluminium et le triméthylindium, l'ammoniac constituant pour sa part la source chimique d'azote. L'hydrogène, l'azote et l'ammoniac sont purifiés à l'entrée de l'équipement de croissance où ils ont une teneur en impuretés très basse de l'ordre du ppb-volume. Le dopage n est obtenu au moyen du silane dilué dans l'hydrogène (concentration en silane de 50 ppm-volume dans le cylindre source), et le dopage p au moyen de bis-méthyl cyclopentadiényl magnésium. Les organométalliques se présentent sous la forme de liquides ou de solides volatils à leurs températures d'utilisation (0°C pour le triméthylgallium, 17°C pour le triméthylaluminium et le triméthylindium, 28°C pour le bis-méthyl cyclopentadiényl magnésium). Leur vapeur est donc extraite vers la chambre de réaction par barbotage de gaz neutre (hydrogène ou azote) dans les récipients thermostatés qui les contiennent. Dans la chambre de réaction, le mélange gazeux contient les précurseurs d'éléments III et V, dilués d'une manière homogène dans le gaz vecteur (hydrogène, azote ou mélange azote/hydrogène) et il est pyrolisé sur la surface du substrat. Une rotation relativement lente du substrat (1 à 2 tours par seconde) assure l'homogénéité du dépôt en surface pendant la croissance en atténuant l'effet des inhomogénéités d'écoulement et de composition chimique dans la veine gazeuse, car le substrat n'est plus alors exposé qu'à un écoulement moyen et une composition chimique moyenne à l'échelle de la chambre de réaction.

Sans chercher à développer ici ce sujet en détail, rappelons seulement que la qualité finale du dépôt épitaxial dépend d'une manière étroite de paramètres tels que la température, la pression, la nature du gaz vecteur, le débit gazeux total et le rapport des pressions partielles d'éléments V et d'éléments III (rapport V/III). La manière dont ces différents paramètres influencent les conditions expérimentales de dépôt est alors la suivante, telle que nous l'interprétons :

- **Température de croissance :** Elle détermine quelques-uns des principaux facteurs : l'efficacité des réactions de pyrolyse des gaz chimiques précurseurs des éléments III et V, l'équilibre adsorption/désorption des espèces chimiques sur la surface du substrat et la mobilité superficielle des atomes adsorbés sur celui-ci. Son réglage résulte d'un compromis nécessaire entre les différents effets chimiques et physico-chimiques mis en jeu et s'avère délicat. L'amplitude de sa plage optimale est la plupart du temps limitée et typiquement sur une plage de quelques degrés à quelques dizaines de degrés pour la très grande majorité des procédés de croissance EPVOM des semi-conducteurs composés III-V. De manière plus précise, une température de croissance trop basse a pour conséquence première un risque de pyrolyse incomplète des précurseurs en phase gazeuse et donc d'engendrer un mauvais contrôle global de la réaction chimique de dépôt. Elle est également responsable d'une réduction de mobilité superficielle des espèces adsorbées, qui ne peuvent alors atteindre les sites d'adsorption optimaux sur la surface du substrat (minimisant leur énergie potentielle) : l'énergie thermique d'activation fournie aux atomes adsorbés en surface est alors en effet insuffisante pour permettre à ceux-ci de quitter des sites de physisorption ou chimisorption secondaires d'énergie potentielle moins marquée, de sorte qu'ils ont une probabilité importante de se fixer définitivement sur ces sites au cours de la croissance cristalline. La croissance cesse d'être vraiment bidimensionnelle et aboutit d'ordinaire à un matériau de mauvaise qualité dont la surface est macroscopiquement rugueuse, et dont la pureté chimique est de surcroît souvent inégale dans tout son volume (davantage d'atomes de carbone s'y incorporent, par exemple, en raison de la décomposition incomplète des composés organométalliques). A l'inverse, le principal effet d'une température trop élevée est de diminuer la probabilité de collage sur le substrat des espèces chimiques les plus volatiles. Dans les semi-conducteurs III-V, ces espèces volatiles sont le plus souvent représentées par les éléments V. Cependant, dans le cas exceptionnel de l'InGaN elles incluent aussi l'indium qui pourtant appartient à la colonne III, ceci étant dû à la faiblesse de la liaison chimique qui s'établit entre In et N. Il en résulte en particulier que la cinétique de la réaction de dépôt est souvent réduite de manière significative, ce qui se traduit souvent par une diminution sensible de la vitesse de dépôt de l'alliage lui-même, entraînant souvent une rugosité de la surface. En revanche, dans la plage de température optimale, un grand nombre de semi-conducteurs composés III-V et II-VI et quelques autres systèmes de matériaux permettent fréquemment d'obtenir un régime de croissance bidimensionnel du type Frank-Van der Merwe où un empilement successif de couches monoatomiques complètes. Des monocristaux de grande surface, lisses et d'excellente

qualité peuvent ainsi être élaborés sur des substrats de diamètre 2'' et plus. Tel est le cas des matériaux GaN et AlGaN que nous avons principalement considérés dans nos études.

- **Pression totale de la chambre de réaction :** La pression totale des gaz dans la chambre de croissance joue un rôle-clé dans l'aérodynamique de l'écoulement gazeux à l'intérieur de la chambre de réaction du réacteur EPVOM. C'est ainsi qu'une faible pression (20 à 50 mbars dans notre cas) favorise un écoulement laminaire. Ces conditions s'avèrent très favorables, en particulier, dans les réacteurs de dépôt CVD à géométrie horizontale pour obtenir une bonne homogénéité des propriétés morphologiques et physiques du dépôt épitaxial sur une grande surface. Notons cependant que dans le cas des réacteurs EPVOM horizontaux, ce résultat est nettement plus difficile à obtenir lorsque la pression de croissance est proche de la pression atmosphérique, à cause de l'apparition marquée de turbulences dans la phase gazeuse au-dessus du substrat. En outre, la pression totale a un effet sensible sur les cinétiques des réactions impliquant les précurseurs en phase gazeuse et de dépôt, les pressions partielles des gaz chimiques lui étant proportionnelles.

- **Nature chimique du gaz vecteur :** La nature chimique du gaz vecteur (hydrogène pur, azote, mélange azote/hydrogène) détermine en premier lieu la dynamique de l'écoulement gazeux dans la chambre, ainsi que les conditions de transfert thermique et de transfert diffusif des précurseurs chimiques vers la surface du substrat. L'action est donc très sensible sur la physico-chime du dépôt et sur la vitesse de croissance en particulier.

- **Débit gazeux total :** Le débit gazeux total est réglé de manière à réaliser un régime d'écoulement laminaire dans la chambre de réaction. Un régime turbulent est en effet très préjudiciable à la qualité du dépôt, dont l'homogénéité sur 2'' et la pureté chimique peuvent être fortement affectées.

- **Rapport des pressions partielles d'éléments V et d'éléments III :** Ce paramètre joue un rôle-clé dans la chimie du procédé de dépôt lui-même, et il détermine en particulier la nature des processus d'adsorption physique et de chimisorption sur la surface du substrat, dans des conditions opératoires données. On peut avancer l'hypothèse raisonnable, mais schématique, qu'un excès d'éléments III est à même de contribuer à la formation indésirable de précipités métalliques, et qu'un excès d'éléments V (ammoniac dans notre cas) peut de son côté bloquer, au moins partiellement, le processus d'adsorption des éléments III en passivant certains de leurs sites d'adsorption sur le substrat. De manière très générale, on observe couramment que la vitesse de dépôt est très sensiblement constante dans la plage idéale de réglage du rapport V/III et que, dans la très grande majorité des cas, la valeur maximale de cette vitesse dépend d'une manière sensiblement linéaire du débit molaire des précurseurs d'éléments III, tout en étant indépendante du débit des précurseurs d'éléments V (ici, l'ammoniac).

Le tableau 3 rassemble les meilleures conditions de croissance du GaN et de l'$Al_xGa_{1-x}N$ sur substrat de saphir telles que nous les avons déterminées sur le réacteur EPVOM horizontal de type AIX200HT. Les conditions de croissance de l'AlGaN y sont données pour des fractions molaires d'aluminium comprises entre 15 et 65%.

	Couche tampon en GaN	*Couche tampon en AlN*	GaN	$Al_xGa_{1-x}N$ (x=0-35%)	$Al_xGa_{1-x}N$ (x=35-50%)
Gaz vecteur	*Azote pur*	*Azote pur*	Hydrogène pur	Hydrogène pur	Hydrogène pur
Débit d'Ammoniac (slpm)	*2*	*2*	2	2	2
Rapport V/III	*5850*	*18550*	1250	1900-2900	1900-2900
Pression (mbars)	*500*	*50*	50	50	20
Température	*525°C*	*890°C*	1130°C	1170°C (x<20%), 1180°C (x>20%)	1180°C
Débit gazeux total (slpm)	*4,5*	*4,5*	4,5	4,5	4,5
Vitesse de croissance	*180 nm/h*	*20 nm/h*	1,7 µm/h	1 µm/h	1 µm/h
Epaisseurs typiques	*25 nm*	*10 nm*	1—2 µm	1-2 µm	1-2 µm

Tableau 3. Conditions de croissance de GaN et $Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir (0001) par EPVOM

L'incorporation de l'aluminium dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ dépend étroitement de la fraction molaire x_V du triméthylaluminium par rapport à tous les précurseurs organométalliques d'éléments III présents en phase vapeur dans la chambre de réaction du réacteur EPVOM (Figure 1). Des réactions parasites se produisent entre le triméthylaluminium et l'ammoniac dans la partie antérieure de la chambre de réaction, c'est-à-dire la zone froide où les mélanges s'effectuent, entraînant la formation de composés d'addition. Ainsi explique-t-on pourquoi l'incorporation se sature, comme on l'observe à une pression de 50 mbars pour de hautes teneurs en aluminium dans la phase vapeur. On constate effectivement que cette tendance s'atténue très sensiblement pour une valeur plus faible de la pression de croissance égale à 20 mbars, ce qui va de pair avec la diminution de la cinétique des réactions parasites en raison d'une dilution plus grande des gaz réactifs dans le mélange.

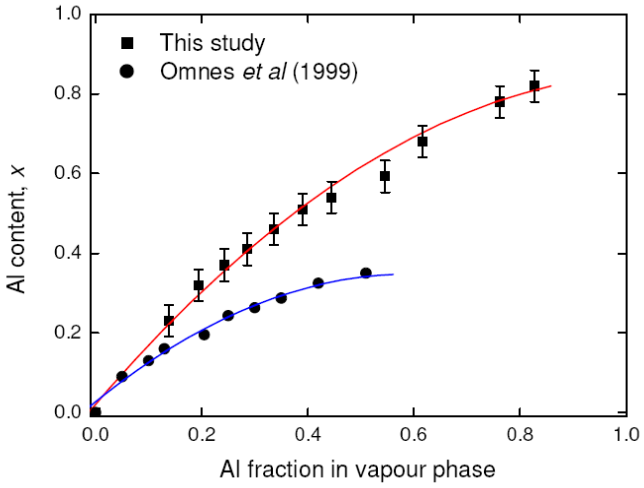
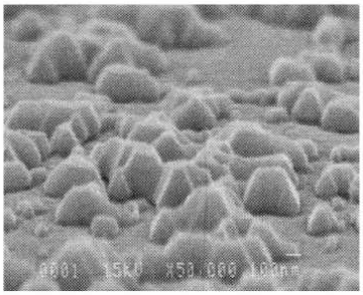


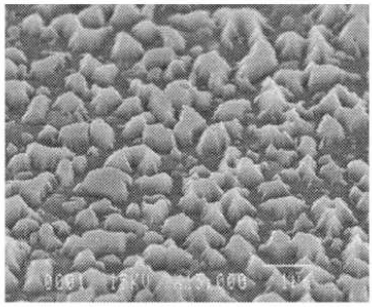
Figure 1. Evolution de la fraction d'Aluminium en phase solide dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ élaborés par EPVOM (données EDS) en fonction de la fraction molaire de triméthylaluminium en phase vapeur à p=50 mbars [Omn99]) p=20 mbars [Jam05]

La méthode de croissance qu'on vient de décrire produit cependant une densité de dislocations relativement grande, de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} pour GaN. C'est pourquoi un effort notable a été consacré à la mise au point des méthodes alternatives de nucléation de GaN sur la machine EPVOM AIX200 HT. Un procédé très intéressant ainsi réalisé met en œuvre, sur la surface du saphir, une nucléation sur ilots

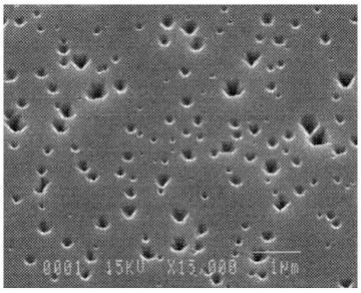
cristallins de GaN tridimensionnels de petite taille et auto-organisés [Haf98,Mie99]. Ce procédé s'inspire dans ses grandes lignes de la technique connue sous le nom d'Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO). Dans le cas du matériau GaN sur saphir représenté sur la Figure 2, un masque de SiN_x est ainsi formé in-situ sur la surface nitrurée du saphir grâce à un traitement thermique sous mélange silane/ammoniac, le but étant de passiver localement la surface du substrat tout en évitant de le couvrir complètement. Les étapes suivantes consistent respectivement à réaliser la nucléation d'îlots tridimensionnels de GaN auto-organisés dans les pores naturels de ce masque (Figure 2(a)), puis à changer les conditions de croissance en favorisant la croissance latérale sur ces îlots (Figure 2 (b) et (c)), ce qui établit progressivement la continuité de la couche mince cristalline par coalescence. Cette coalescence finit par être complète au bout de 90 minutes de croissance continue environ. On observe alors la disparition complète des cavités telles qu'elles sont encore observées sur la Figure 2(c) après un temps de croissance de 20 minutes. Une densité de dislocations émergentes de l'ordre de $4x10^9$ cm^{-2} en résulte dans GaN [Haf98] car une partie des dislocations se retrouvent courbées dans le plan de l'interface dans ce mode particulier de croissance, comme c'est aussi le cas dans le procédé ELO. En dépit de son intérêt évident pour améliorer la qualité du GaN, nous avons cependant peu exploité ce mode de croissance dans nos études qui étaient focalisées essentiellement sur l'AlGaN, pour lequel ce mode de nucléation apparaissait inadapté à une croissance directe de l'AlGaN sur le saphir. Notons cependant au passage la versatilité toute particulière de l'outil EPVOM, car de tels régimes de croissance n'ont pu être obtenus sur saphir, à ma connaissance, par le moyen des techniques de croissance de type EJM.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Croissance du GaN sur saphir, nucléation tridimensionnelle : (a) couche de nucléation, (b) après 5 minutes de croissance, (c) après 20 minutes de croissance [Mie99]

Les efforts réalisés au CRHEA pour mettre au point les conditions de croissance par EPVOM du GaN hexagonal sur le silicium d'orientation (100) méritent enfin de trouver leur place ici. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un substrat de silicium d'orientation (001) désorienté de 4° vers la direction [011]. Le procédé inclut l'élaboration préalable à haute température (1150°C) et à pression réduite (50 mbars) d'une couche de nucléation en AlN d'une épaisseur de 100 nm, suivie par la croissance du GaN à la température de 1150°C et à la pression de 100 mbars. Dans les premières minutes, la croissance du GaN est fortement tridimensionnelle, mais on y observe comme dans le cas précédent une planarisation progressive, avec une coalescence complète dès que l'épaisseur de la couche (constituée de GaN hexagonal pur et totalement exempte de domaines de symétrie cubique) atteint et dépasse 1,2 µm. La qualité générale du GaN hexagonal quasi-monocristallin ainsi élaboré, mais portant des fissures dûes à la relaxation de contraintes internes fortes de tension, reste en-deça de ce qui peut être obtenu sur saphir : la densité de dislocations est en effet de $9x10^{10}$ cm^{-2} et une largeur à mi-hauteur voisine de 2000 arc-sec en configuration ω (détecteur ouvert et fixe) est mesurée pour la raie de diffraction de rayons X (0002). A la lumière des caractérisations par TEM, il apparait aussi que le cristal de GaN est constitué d'une mosaïque de petits domaines cristallins désorientés dans le plan les uns par rapport aux autres avec un angle maximum de désorientation de 6,8°, et d'une largeur de l'ordre de 200 nm. Un fort dopage résiduel au Silicium de l'ordre de $5x10^{18}$ cm^{-3} est d'autre part observé dans ces couches épitaxiales, ce qui influence assez notablement ses propriétés optiques (photoluminescence à basse température) [Job05].

2-2) $Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir : Propriétés optiques et électriques

Des mesures optiques par photoluminescence ont été effectuées au CRHEA d'une manière extensive sur nos couches d'AlGaN obtenues sur saphir. Les propriétés de transport des matériaux AlGaN ont été pour leur part étudiées par effet Hall, au CRHEA à la température ambiante puis à basse température (jusqu'à 4K) à l'Université Métropolitaine Nelson Mandela à Port Elizabeth (Afrique du Sud). Une étude détaillée des phénomènes capacitifs transitoires a d'autre part été effectuée au CRHEA sur nos matériaux AlGaN par Magnus Wagener dans le cadre d'un stage post-doctoral, au moyen de la technique Optical Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy (O-ICTS). Dans une démarche expérimentale systématique, les techniques de photoluminescence à basse température (9K), de Photo Thermal Deflection Spectroscopy (PDS) et de couplage de prisme ont enfin été employées pour caractériser les couches minces d'$Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir que nous avons élaborées sur saphir. Nous avons bénéficié de la collaboration active du Laboratoire des Matériaux Avancés Céramiques (LAMAC) de l'Université de Valenciennes (actuellement IEMN DOAE) pour la réalisation des mesures par couplage de prisme.

2-2-1) Photoluminescence, propriétés de transport et compensation électrique

La photoluminescence et les propriétés électriques de transport de nos couches d'$Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir ont été étudiées en détail lors de la thèse de doctorat de Grant R.James (Université Métropolitaine Nelson Mandela, Port Elizabeth, Afrique du Sud), dans un domaine de fractions molaires en aluminium couvrant la gamme x=0-0.8. L'évolution des spectres de photoluminescence à T=12K de l'AlGaN non intentionnellement dopé (N.I.D.), est représentée sur la Figure 3 pour différentes valeurs de la fraction molaire d'aluminium. On y voit tout d'abord que les énergies des pics de photoluminescence se décalent vers les énergies élevées lorsque la fraction d'aluminium augmente. En parallèle, la largeur à mi-hauteur du pic principal I_2 (exciton lié aux donneurs neutres, D^0X) de bord de bande augmente rapidement en fonction de x en raison des effets directs du désordre d'alliage (fluctuations locales aléatoires de l'énergie de gap), tandis que l'intensité de photoluminescence diminue. Deux répliques phonon optique longitudinal (LO) du pic principal sont également visibles. L'énergie du phonon LO augmente avec x, ce qui est lié avec l'accroissement de l'ionicité du matériau. Elle est de 90 meV pour x=0, et de 105 meV pour x=0.50.

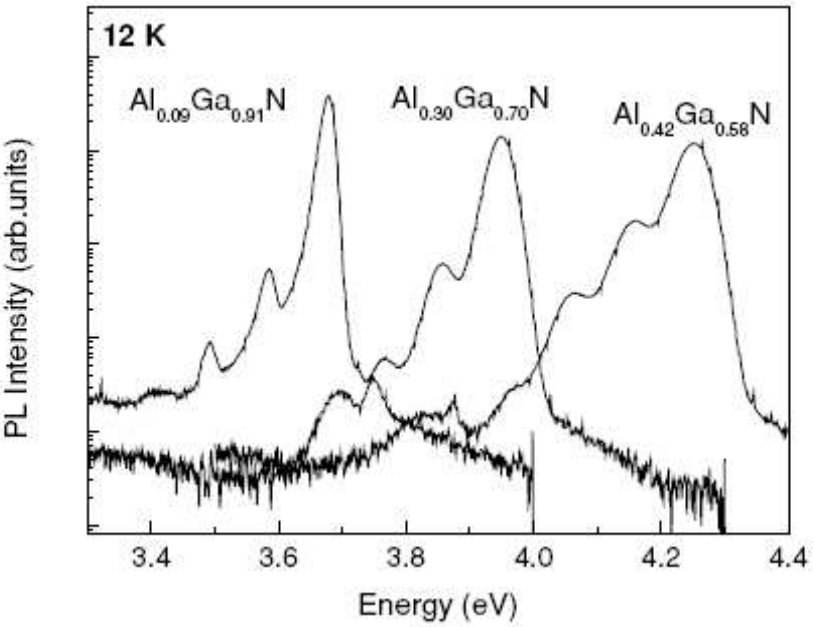


Figure 3. $Al_xGa_{1-x}N$ non intentionnellement dopé. Evolution de la photoluminescence à T=12K en fonction de la fraction molaire d'aluminium [Jam06]

Une corrélation précise entre les propriétés optiques et le dopage n au Silicium a été effectuée de manière systématique sur l'alliage $Al_{0,23}Ga_{0,77}N$, dont l'énergie de gap correspond à la longueur d'onde de 320 nm, exactement à la frontière spectrale UV A/UV B [Jam04]. On voit sur la Figure 4 que l'effet du dopage Si sur le spectre de photoluminescence à basse température (12K) produit à la fois un élargissement à mi-hauteur du pic principal I_2, accompagné d'un décalage de celui-ci vers le rouge en fonction du dopage n. On peut aussi noter sur ces spectres la présence de deux répliques phonon LO du pic principal I_2, et une séparation de 93 meV. La largeur à mi-hauteur du pic I_2 correspondant à la couche non intentionnellement dopée (NID) est de 32 meV, ce qui est en bon accord avec les résultats bien établis publiés dans ce domaine [Mey99, Ste99, Ler02].

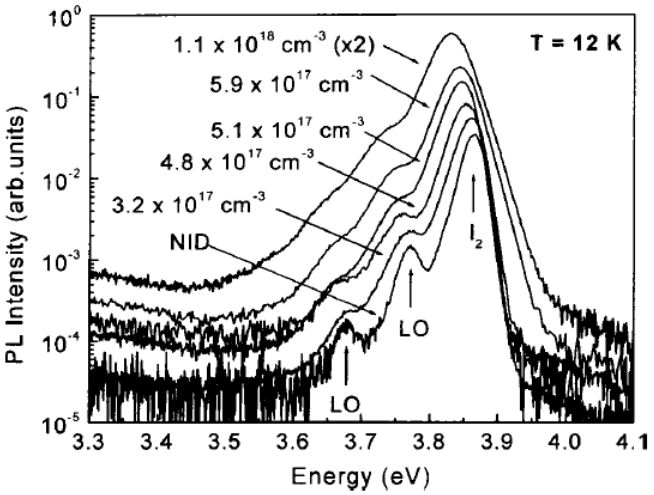


Figure 4. $Al_{0.23}Ga_{0.77}N$. Photoluminescence à T=12K en fonction du niveau de dopage au Silicium, jusqu'à N_d-N_a = 1,1x10^{18} cm^{-3} [Jam04]

L'énergie d'activation du donneur Si a été déterminée en suivant par effet Hall à différentes valeurs du dopage la variation de la densité de porteurs libres en fonction de la température. On observe une décroissance, suivie d'une stagnation de la densité des porteurs libres lorsque l'on refroidit le matériau [Jam03]. Un tel comportement, bien évidemment anormal pour un matériau semiconducteur massif où le gel des porteurs devrait produire une décroissance uniforme de ce paramètre par refroidissement,

s'explique par la présence d'une « feuille » de matériau fortement dopé au Silicium, défectueuse, près de l'interface couche épitaxiale-substrat. La correction des données de concentration des porteurs libres consiste donc simplement à soustraire cette composante de concentration, elle-même mesurée d'une manière très efficace et très fiable dans la zone des températures les plus faibles. Pour le système d'alliages particulier étudié ici, l'énergie d'ionisation du donneur suit après cette correction une loi d'évolution en fonction de la densité des porteurs libres à 300K, de la forme : $E_D = 39{,}5$ meV-$\alpha n^{1/3}$, avec $\alpha = 2{,}6\text{x}10^{-5}$ meV.cm [Jam03, Jam04] (Figure 5). Notons que la forme générale de cette loi rejoint bien les résultats obtenus sur le GaN dopé au Silicium, pour lequel un paramètre $\alpha = 2{,}1\text{x}10^{-5}$ meV.cm a été déterminé par Meyer et al. [Mey95]. Ces études ont pu établir d'autre part une corrélation fine entre les propriétés électriques et optiques de photoluminescence des matériaux concernés. Ceci est illustré par la Figure 5, où l'énergie E_1 (échelle de droite), extrapolée de la variation de l'intensité de photoluminescence intégrée en fonction de la température aux très basses températures (T<25K), a été interprétée comme étant l'énergie de délocalisation des excitons liés aux donneurs neutres [Jam04]. Comme on le voit sur la Figure 5, la variation de E_1 en fonction du dopage suit en effet une loi de variation très similaire à celle de l'énergie d'activation E_D du Silicium, puisque l'on a sur toute la plage de dopage étudiée la relation : $E_1 \sim 0{,}2\text{x}E_D$.

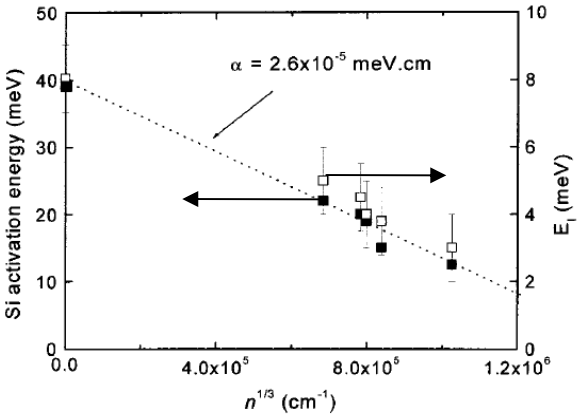


Figure 5. $Al_{0.23}Ga_{0.77}N$. Evolution de l'énergie d'activation du donneur Si en fonction du niveau de dopage échelle de gauche). La loi de variation est $E_D = 39{,}5$ meV-$\alpha n^{1/3}$, avec $\alpha = 2{,}6\text{x}10^{-5}$ meV.cm. Sur l'échelle de droite est représentée l'énergie E_1 de liaison de l'exciton sur le donneur neutre, telle qu'elle est extraite de l'étude de la variation de l'intensité de photoluminescence du pic principal I_2 en fonction de la température [Jam04]

L'énergie d'activation du donneur Si croît avec la composition en aluminium, ainsi que les données de la Figure 6 le montrent pour un même niveau de dopage Si, égal à $2\text{x}10^{18}$ cm^{-3}. On observe cependant un fort désaccord des variations de l'énergie E_1 - précédemment interprétée dans les alliages $Al_{0,23}Ga_{0,77}N$(Si) - et de l'énergie d'ionisation E_D du donneur Silicium pour x>0,3, ce qui indique que l'origine physique de ce paramètre change alors de nature[2]. Sans que cela soit complètement élucidé, il est possible qu'on y voie l'intervention du croisement des niveaux Γ_7-Γ_9 de la bande de valence, prédite par la théorie pour les fractions molaires d'aluminium supérieures à 0,3 [Jam06].

[2] En complément, notons que pour un niveau de dopage au Silicium donné, nos résultats expérimentaux montrent aussi une augmentation très prononcée de la résistivité de nos couches d'AlGaN aux fortes valeurs de la fraction molaire d'aluminium, qui deviennent en particulier électriquement isolantes d'une manière brutale pour des niveaux d'incorporation de Silicium de l'ordre de $2\text{-}3\text{x}10^{18}$ cm^{-3} lorsque la teneur en Aluminium dépasse x=0,5.

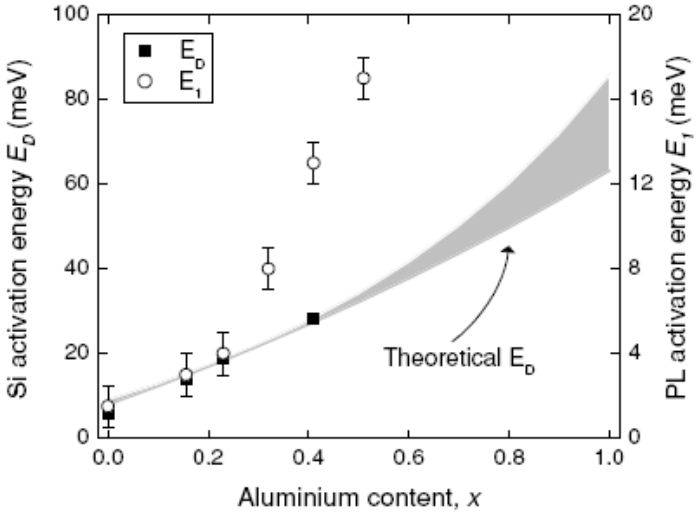


Figure 6. $Al_xGa_{1-x}N(Si)$. Evolution de l'énergie d'activation E_D du donneur Si en fonction de la fraction molaire d'aluminium [Jam06]

Pour aller plus loin dans l'interprétation du comportement électrique des alliages AlGaN, Magnus Wagener a réalisé au CRHEA pendant son stage post-doctoral la corrélation approfondie des propriétés de transport dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N(Si)$ ([Si]=2,5x10^{18} cm^{-3}) sur saphir surmonté d'une couche de nucléation non absorbante en AlN (x=0,2 à 0,5), en réalisant des mesures de phénomènes capacitifs transitoires par la technique de Optical Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy (O-ICTS). Des diodes Schottky en Nickel ont été utilisées à cette fin. Dans la technique O-ICTS, l'échantillon est d'abord refroidi et maintenu dans l'obscurité à la température de 200K de telle sorte que le peuplement électronique des niveaux de pièges puisse être porté à saturation. Il est ensuite polarisé en inverse à la tension de -2V. Une fois l'équilibre atteint, l'échantillon est illuminé par la face arrière à travers le saphir par une lumière monochromatique dont l'énergie de photon se situe dans la gamme spectrale 2,1 - 4,3 eV, ce qui excite les niveaux de pièges par photo-ionisation. Les phénomènes capacitifs transitoires représentatifs de la photo-ionisation de ces niveaux localisés dans le gap sont alors enregistrés sous éclairement en fonction du temps. Une représentation spectroscopique de ces phénomènes est donnée par [Hac97] :

$$S(t) \equiv t.\left\{\frac{d\left[C^2(t)-C_0^2\right]}{dt}\right\} = \frac{q\varepsilon\varepsilon_0 A^2}{2(V_0-V)}\sum_i N_{Oi}\left(\frac{t}{\tau_i}\right)\exp-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)$$

où V_0 est le potentiel de barrière (built-in) et C_0 est la capacité de la jonction à l'équilibre à la tension appliquée V. Le signal de O-ICTS est déterminé par le membre de gauche de cette relation, tandis que les concentrations de pièges garnis d'électrons N_{0i} et la constante de temps τ_i du i-ième niveau sont obtenus par déconvolution du membre de droite. La Figure 7 représente les spectres O-ICTS mesurés pour l'alliage $Al_{0,5}Ga_{0,5}N(Si)$, dont l'énergie de gap est de 4,5 eV. Pour les énergies de photons de 2,1 eV, un seul pic est visible (noté M1). Pour les énergies de photon supérieures à 2,7 eV, on assiste à l'apparition d'un second pic (M2), et les deux transitions M1 et M2 se développent ensuite lorsque l'énergie de photon augmente. Des spectres similaires sont observés pour x=0,4, alors qu'aucun phénomène transitoire capacitif ne peut être mis en évidence pour x=0,23. Ces deux défauts (qui peuvent être reliés compte tenu des énergies caractéristiques de photon mises en jeu aux niveaux des lacunes d'Aluminium triplement et doublement chargées de l'AlGaN) sont supposés être à l'origine de la compensation électrique observée dans nos couches d'AlGaN sur saphir [Wag03].

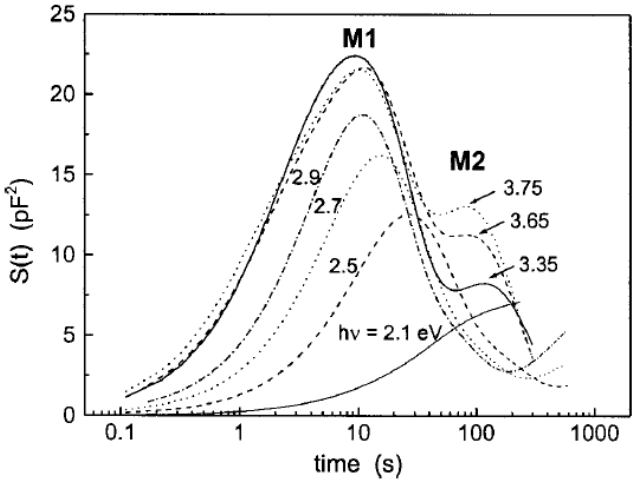


Figure 7. $Al_{0,5}Ga_{0,5}N(Si)$. Spectres O-ICTS à T=200K pour différentes énergies de photon comprises entre 2,1 eV et 3,75 eV. Le premier pic (M1) commence à se développer à partir de 2,1 eV, avec un second pic plus petit (M2) apparaissant au-dessus de 2,7 eV [Wag03]

2-2-2) Absorption optique : mesures de Photo thermal Deflection Spectroscopy (PDS)

L'énergie de gap de l'AlGaN a été mesurée à la température ambiante (T=300K) par la technique de Photothermal Deflection Spectrocopy (PDS) [Mie99], qui donne comme information directe la valeur absolue du coefficient d'absorption optique en-dessous du gap. La Figure 8 représente les mesures de PDS effectuées sur des couches d'$Al_xGa_{1-x}N$, pour différentes teneurs en Aluminium (x=0 – 0,35). Toutes ces couches épitaxiales ont été élaborées sur couche de nucléation en AlN non absorbante optiquement. La première caractéristique de ces spectres d'absorption est une variation abrupte du coefficient d'absorption pour les énergies de photon situées au voisinage du gap, ce qui met en évidence la qualité optique de ces couches d'AlGaN, où la concentration de niveaux d'énergie profonds est assez faible. Dans la gamme de compositions étudiée, on constate que la variation de l'énergie de gap en fonction de x peut être décrite par la relation : $E_g(x)$ (eV) = 3,43.(1-x) + 6,2.x –b.x.(1-x), avec un paramètre de courbure, b, égal à 0,8(+/- 0,1) eV [Omn99].

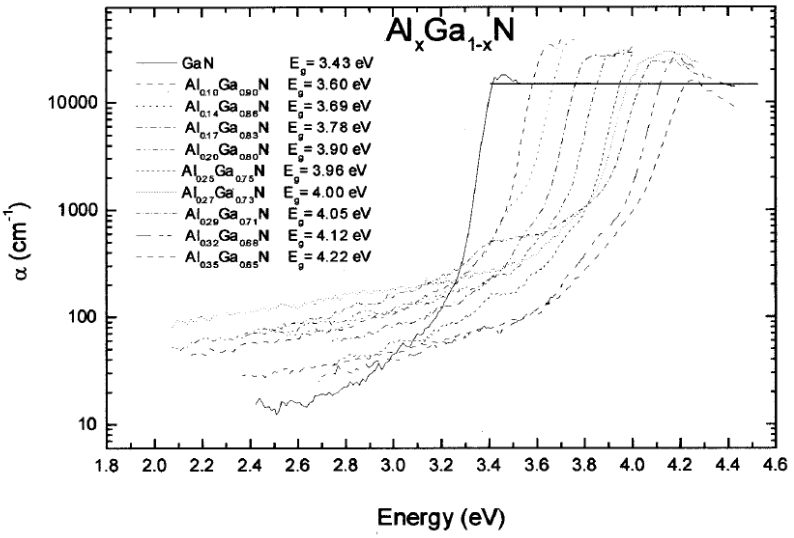


Figure 8. $Al_xGa_{1-x}N$ élaboré sur couche de nucléation en AlN (x=0 – 0,35). Coefficient d'absorption déduit des mesures par PDS à T=300K [Omn99]

2-2-3) Couplage de prisme

Des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et les pertes optiques par guidage dans l'AlGaN sur saphir ont été examinées avec Elhadj Doghèche au LAMAC (Université de Valenciennes, actuellement IEMN DOAE) au moyen de la technique de couplage de prisme [Tie69]. Un prisme à angle droit en rutile est utilisé pour coupler le faisceau d'un laser Hélium-Néon (λ=632,8 nm) aux modes guidés de la couche d'AlGaN, transparente à cette longueur d'onde. Les minima de réflectivité du spectre sont en corrélation avec les angles d'incidence des modes d'indice effectif. La Figure 9 représente un spectre typique des modes en polarisation TE d'un film d'$Al_{0,10}Ga_{0,90}N$ sur saphir. Six minimas étroits de réflectivité y sont observés pour des valeurs précises de l'angle α et correspondent à l'excitation de modes optiques guidés. Ceux-ci peuvent être identifiés comme étant les modes TE_0 à TE_5. Des figures très similaires ont été observées en polarisation TM, où six modes étroits TM_0 à TM_5 sont mesurés.

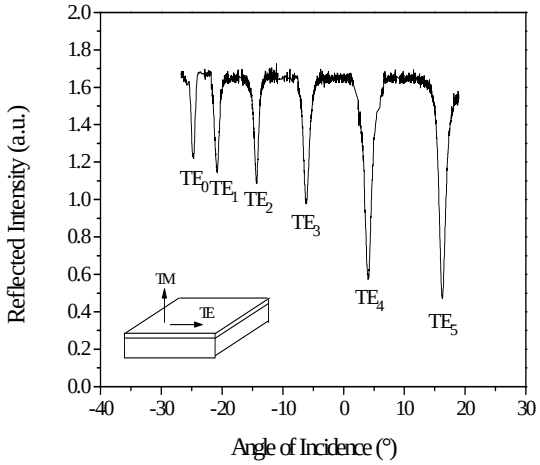


Figure 9 : Courbe de couplage TE du faisceau laser He-Ne dans un film d'$Al_{0,10}Ga_{0,90}N$ sur substrat de saphir d'orientation c (0001) [Dog99a]

A partir de ces mesures et en utilisant les relations de dispersion pour un guide plan [Ulr73], les indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaires (n_e) peuvent être calculés. A la longueur d'onde de 632,8 nm, nous obtenons ainsi d'une manière précise pour l'alliage $Al_{0,10}Ga_{0,90}N$: n_o = 2,3240±0,004 et n_e = 2,3648±0,006 [Omn00]. Nous avons également reconstruit les profils d'indice de réfraction de nos échantillons, qui nous donnent des renseignements précis sur l'homogénéité du film et les propriétés d'interface. Une approche originale basée sur la méthode inverse Wentzel-Kramers-Brillouin (iWKB) a été utilisée. Cette méthode a été proposée pour la première fois par White et Heidrich [Whi76] pour étudier les caractéristiques de propagation dans des structures monocristallines en $LiNbO_3$ et nous l'avons appliquée aux films minces monocristallins [Dog99b]. La Figure 10 montre l'évolution de l'indice de réfraction ordinaire en fonction de la profondeur du film. Trois régions distinctes y sont visibles. Tout d'abord, l'indice de réfraction est maximum à la surface du film (indice n_o = 2,3240) et demeure constant dans la région guidante I. Ce comportement est caractéristique d'une couche cristalline homogène dans toute l'épaisseur du film. Puis dans la région III, l'indice diminue rapidement près de l'interface avec le substrat. Une région additionnelle II est observée dans le profil n(t), où on remarque une décroissance très rapide de l'indice en fonction de la profondeur. Cette région II illustre ainsi l'existence d'une couche perturbée, située près de l'interface film-substrat. En effet, lors des étapes initiales de la croissance, un très grand nombre de défauts sont introduits dans le film, ce qui peut conduire à la formation d'îlots et à une croissance de type colonnaire. De ce comportement résulte une forte détérioration de la qualité structurale du cristal à cette interface, ayant pour conséquence les changements des propriétés optiques que nous y observons. La courbe de la Figure 10 montre que cette zone perturbée a une épaisseur de l'ordre de 60 nm, et cette valeur a pu être relié avec précision aux images des mêmes échantillons, réalisées par microscopie électronique à transmission (MET) [Dog99b].

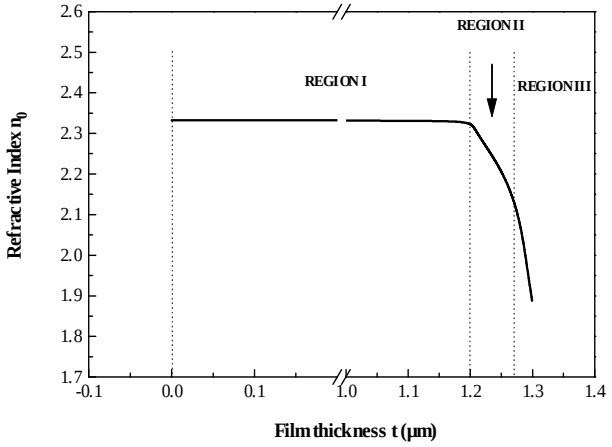


Figure 10. Reconstruction du profil d'indice de réfraction pour une hétérostructure AlGaN/AlN sur saphir, en utilisant la méthode iWKB. Trois régions (I, II et III) peuvent y être distinguées [Dog99b]

La distribution des modes de guidage de la Figure 9 montre clairement l'existence de couplages optiques de faible largeur angulaire (≈ 0.5°). Ceci peut être corrélé à une épaisseur homogène du film et à une morphologie de surface assez lisse, puisque sa rugosité moyenne RMS mesurée par AFM est de 3,6 nm. L'atténuation optique du guide d'ondes en AlGaN a été évaluée à partir des mesures de l'intensité lumineuse diffusée en fonction de la distance de propagation [Sho98]. Le mode TE_0 a été excité dans le film dont l'épaisseur est 1,2 µm et les données ont été extraites à partir d'une image enregistrée sous forme numérique. Un lissage par la méthode des moindres carrés donne une perte optique de 2±0.2 $dB.cm^{-1}$ pour le mode TE_0 et des pertes pour le mode TE1 de 4.1±0.2 $dB.cm^{-1}$ [Omn00]. Ceci est comparable aux pertes optiques qu'on mesure dans des guides d'ondes à couches minces de $LiNbO_3$ (1,6 $dB.cm^{-1}$) [Hua93], mais est beaucoup plus petit que les pertes dans les guides d'ondes à film mince d'AlN (7 $dB.cm^{-1}$) [Tan97].

2-3) Etude des propriétés structurales des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ sur saphir en microscopie électronique à transmission et par double diffraction de rayons X à haute résolution: Mise en évidence de l'ordre cristallin inhomogène

La mise en ordre de l'AlGaN sur le plan basal du saphir a été évoquée pour la première fois par Korakakis et al., dans l'observation par diffraction de rayons X d'une structuration ordonnée à longue distance de l'AlGaN selon l'axe c [Kor97].

Une étude détaillée des propriétés structurales de nos alliages $Al_xGa_{1-x}N$ (x=0,10 – 0,27) élaborés par EPVOM a été effectuée au moyen de la microscopie électronique à transmission (MET) et de la double diffraction de rayons X à haute résolution (HDXRD). Ces études, qui ont été menées en collaboration étroite avec Pierre Ruterana (LERMAT, Caen, actuellement SIFCOM) quant aux mesures de microscopie électronique, ainsi qu'avec Sophie Marguerite Laügt (CRHEA) et Edith Bellet-Amalric (DRFMC, Grenoble, actuellement INAC) pour la double diffraction de rayons X, ont identifié la présence de phases cristallines ordonnées dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ sur substrat de saphir c surmonté de couches de nucléation en GaN ou en AlN. L'examen détaillé de leurs propriétés structurales par combinaison de ces deux techniques expérimentales a en effet clairement conclu pour la première fois à la présence d'une mise en ordre inhomogène de l'alliage, avec la présence de domaines ordonnés signifiant la coexistence d'empilements ordonnés Ga:Al de type 1:1, 3:1 ou 10:2 répartis aléatoirement dans une matrice de matériau ternaire AlGaN désordonné [Rut01, Lau03]. Notons au passage que la phase ordonnée particulière 1 :1 correspond bien pour sa part à la mise en ordre déjà observée par Korakakis et al [Kor97]. La présence et la très petite taille de ces domaines ordonnés expliquent aussi

l'élargissement important des pics de diffraction de rayons X des alliages (Al)GaN par comparaison avec GaN, ce qu'on observe systématiquement dès de très faibles taux d'incorporation d'aluminium, et d'une manière générale dès que l'on introduit cet élément dans la croissance du matériau nitrure [Lau03]. La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (0002)ω, qui est dans notre cas de 300 arc-secondes pour le GaN sur saphir, est en effet comprise dans la gamme 670-800 arc-secondes pour l'$Al_xGa_{1-x}N$ dans la gamme x=0,10 – 0,35 des teneurs en aluminium et pour des conditions d'élaboration similaires par EPVOM [Omn99].

Notons en conclusion que des mises en ordre assez comparables sont aussi rapportés dans la littérature pour l'InGaN, où des phénomènes de répartition ordonnée Ga :In de type 3 :1 ont été observés dans des couches minces d'$In_{0,49}Ga_{0,51}N$ et de $In_{0,21}Ga_{0,79}N$ élaborées sur saphir par la technique EPVOM [Beh99].

Chapitre 3. Croissance MPCVD et propriétés physiques du diamant en couches minces

La technique de d'épitaxie en phase vapeur assistée par plasma microondes (Microwave Plasma CVD ou MPCVD), très différente du procédé EPVOM précédemment décrit, est utilisée à l'Institut Néel pour la réalisation de couches minces de diamant dopé mono- et polycristallines. Ce chapitre fait état de quelques-uns des derniers développements qui ont été réalisés dans ce domaine dans le groupe de recherche auquel j'appartiens maintenant, et il illustre également la diversité des techniques de croissance épitaxiale en phase vapeur qui peuvent être utilisées pour la fabrication des semi-conducteurs de grande largeur de bande interdite.

3-1) Techniques de croissance du diamant synthétique

En raison de sa rareté et de son coût élevé, mais surtout de la très grande dispersion de ses caractéristiques physiques d'un cristal à l'autre, le diamant naturel est peu utilisé d'un point de vue technologique. Le besoin de disposer de cristaux de diamant de caractéristiques physiques contrôlées a donc suscité depuis les années 1950 un fort développement des techniques de croissance du diamant synthétique. Parmi celles-ci, la technique de croissance sous haute pression et haute température (HPHT) reproduit des conditions expérimentales assez proches de la genèse du diamant naturel sous l'écorce terrestre, puisque l'on y travaille à la pression de 70 kbars et à la température de 1600°C. Des cristaux de diamant de petite taille (d'une longueur d'arête typiquement inférieure à 5 mm) et de bonnes propriétés structurales et optiques peuvent ainsi être réalisés ; ils appartiennent surtout à la variété dite II_a (très pure, incolore et transparente, chère) ou à la variété I_b (légèrement dopée à l'azote et de couleur jaune, impropre à la joaillerie, et donc plus commun et d'un prix beaucoup plus abordable). L'avènement plus récent des techniques de dépôt du diamant par MPCVD ou par filaments chauds (Hot Filament CVD ou HFCVD), où l'on décompose sous pression réduite une phase gazeuse réactive faite d'une faible proportion de méthane dans l'hydrogène, a ouvert de son côté plus largement le chemin de la valorisation du diamant dans les applications technologiques. Il y est en effet possible, tout d'abord, d'y réaliser des couches minces monocristallines de diamant d'une pureté chimique et d'une qualité structurale inégalées, tout en permettant de réaliser avec beaucoup de souplesse un dopage volumique uniforme avec des impuretés électroactives telles que le Bore (dopage p) ou le Phosphore (dopage n). Un autre atout majeur de ces techniques est leur capacité à réaliser avec une pureté chimique et un dopage très bien contrôlés des couches polycristallines de diamant sur silicium avec des grains de diamant d'une taille caractéristique allant de quelques microns (diamant microcristallin), ou quelques dizaines de nanomètres (diamant nanocristallin) à quelques nanomètres (diamant ultra-nanocristallin). Dans la technique de CVD assistée par filaments chauds, le mélange gazeux réactif d'hydrogène et de méthane est décomposé juste avant de rencontrer le substrat (sur une distance typiquement centimétrique) sur des filaments de tungstène portés à une température de l'ordre de 2000 °C, ce qui a pour effet de décomposer hydrogène et méthane en des espèces très réactives telles que l'hydrogène atomique et des espèces carbonées radicalaires, respectivement. Cette décomposition de la phase gazeuse est quant à elle réalisée dans un plasma microondes dans le cas de la MPCVD, sur laquelle nous reviendrons plus en détail dans les sections suivantes. Dans ces processus qui fonctionnent loin de

l'équilibre thermodynamique, la physico-chimie de base du dépôt de diamant sur la surface du substrat chauffé (diamant ou silicium) est essentiellement la même indépendamment du type de technique utilisée : elle résulte en effet globalement d'un équilibre entre la croissance des composés carbonés (mélange de phases solides carbonées avec une coordination de type sp^2 (phases graphitiques) ou sp^3 (phases diamant)) à partir des espèces réactives produites par la décomposition du méthane, et d'une attaque sélective en continu des phases graphitiques de type sp^2 par l'hydrogène atomique qui ne laisse en place que la phase diamant métastable de coordination sp^3. L'activation du mélange gazeux réactif dans ces techniques apparait ainsi indispensable à un bon contrôle de la réaction de dépôt, qui comporterait assurément sans elle une large majorité de phases carbonées graphitiques, totalement impropres aux applications visées. Le choix des paramètres de croissance : proportion de méthane dans l'hydrogène, température des filaments chauds ou puissance du plasma microondes, pression de croissance, température du substrat etc. joue un rôle déterminant dans ce schéma réactionnel et permet un réglage fin des conditions opératoires pour optimiser la fabrication des couches de diamant. Le tableau 3 résume à titre documentaire une comparaison de quelques-uns des principaux atouts et limitations des deux techniques ci-dessus, tels que nous les comprenons.

	Atouts spécifiques	Limitations
MPCVD	• Souplesse du contrôle de la physico-chimie de la phase gazeuse réactive (contrôle fin des propriétés du plasma) • Pureté chimique • Uniformité du dopage volumique au Bore (type p) ou au Phosphore (type n) • Possibilité de réaliser de lourds dopages au Bore ([B] > $3x10^{20}$ cm^{-3}) • Couches minces monocristallines de diamant : contrôle de la cristallinité et du dopage • Diamant monocristallin (homoépitaxie) : technique adaptée pour la croissance de couches minces (<10 µm typ.) ou de couches épaisses (plusieurs dizaines ou centaines de µm) • Croissance massive de monocristaux de diamant (applications gemmologiques, enclumes de diamant etc.) (plasmas microondes à très hautes densités de puissance) • Couches minces polycristallines de diamant sur silicium : contrôle du dopage • Croissance de diamant polycristallin : nucléation possible sous champ électrique (substrats de silicium, etc.)	• Taille du substrat : limitation actuelle à 2'' (croissance du diamant polycristallin sur silicium) *(actuellement en évolution vers des tailles de substrat plus grandes)* • Difficulté du contrôle de l'homogénéité des conditions de croissance sur les substrats de grande taille (effets de bord) • Croissance sur wafer unique à envisager de préférence. Croissance multiwafer quelquefois possible mais très peu commode en général
HFCVD	• Taille du substrat : pas de limitation de principe, possibilité de réaliser un dépôt de diamant uniforme sur des substrats de grande taille (> 4'' typ.), croissance multiwafer facile (très grande souplesse d'extensibilité de la technique) • Réalisation du diamant microcristallin : uniformité du dépôt (épaisseur, propriétés structurales) • Réalisation du dépôt du diamant nanocristallin (utilisation du silicium poli) : uniformité du dépôt (épaisseur, propriétés structurales) • Possibilité avérée de croissance du diamant microcristallin sur substrats métalliques (treillis métalliques à surface de titane, etc.)	• Pureté chimique : incorporation parasite de tungstène dans le diamant (filaments chauds)

Tableau 3. Techniques de MPCVD et de HFCVD du diamant synthétique : performances et limitation

3-2) Homoépitaxie par MPCVD du diamant monocristallin dopé au Bore

Les couches minces monocristallines de diamant dopé au Bore que nous avons réalisées et étudiées ont été élaborées par MPCVD sur des substrats monocristallins HPHT de type I_b ou CVD d'orientation (100), et HPHT de type I_b d'orientation (111), d'une taille de 3x3 mm² (substrats (100)) ou 2x2 mm² (substrats (111)). Les deux faces de ces substrats sont mécaniquement polies par le fournisseur, avec une rugosité moyenne de 2,5-3 nm RMS et des traces de rayures de polissage clairement identifiables le plus souvent par des moyens classiques de microscopie optique à contraste interférentiel, de microscopie électronique à balayage ou de microscopie à force atomique (AFM). Avant introduction dans le réacteur

de croissance, ces substrats sont dégraissés (traitement aux solvants trichloréthylène/acétone/éthanol aux ultrasons) puis subissent un décapage prolongé dans des mélanges acides forts (traitement de 2h dans $HClO_4/H_2SO_4/HNO_3$ 1 :3 :4 V/V puis traitement de 1h dans HF/HNO_3 1 :1 V/V, à chaud) destinés à débarrasser leur surface de toute trace de contamination organique et des impuretés métalliques. Il est utile de remarquer que ce décapage chimique ne produit aucune attaque de la surface du diamant et n'exerce donc qu'une action superficielle sur le cristal.

La chambre de réaction du réacteur MPCVD que nous utilisons (du type NIRIM) est constituée d'un tube de quartz vertical d'un diamètre de 40 mm, qui intercepte en son milieu un guide d'ondes horizontal où circulent les microondes à la fréquence de 2,45 GHz. Un tube cylindrique fermé à une extrémité est positionné à l'intérieur de ce montage, sur le faîte duquel est placé le substrat de diamant (d'une épaisseur standard de 300 µm) inséré dans le logement d'un porte-échantillon en silicium. Celui-ci est recouvert de diamant polycristallin non dopé afin d'assurer sa passivation et éviter l'incorporation de silicium dans la couche de diamant en cours de croissance. Le mélange gazeux de méthane, d'hydrogène et de diborane, dont la composition est contrôlée d'une manière précise au moyen de contrôleurs de débit massique, est introduit en haut du tube de réaction et évacué par la pompe primaire en partie basse de la chambre. Un pré-vidage soigné sous pompage secondaire turbomoléculaire (vide limite dans la gamme de $4\text{-}5\times10^{-6}$ torr) est systématiquement réalisé aussitôt après chargement du substrat, pour éliminer en particulier toute trace d'azote et d'argon de la chambre de réaction (l'azote produit en effet un niveau localisé profond dans le diamant, et l'argon, utilisé pour la mise à la pression atmosphérique de la chambre, est susceptible pour sa part de modifier profondément, d'une manière défavorable, les propriétés physiques et physico-chimiques du plasma microondes). En régime de dépôt, la pression dans la chambre est réglée et régulée manuellement à quelques dizaines de torrs (30 ou 50 torrs) en modulant manuellement la conductance de la canalisation de pompage au moyen d'une vanne aiguille. Le plasma se forme à l'intersection du tube extérieur vertical et du guide d'onde horizontal, où il se manifeste physiquement sous la forme d'une sphère lumineuse dont le diamètre caractéristique légèrement supérieur à 20-25 mm dépend de la pression de croissance choisie. Dans le cas qui nous occupe, cette dimension caractéristique est significativement plus grande que le substrat de diamant dont on rappelle que la taille n'excède presque jamais 3x3 mm². Il est aussi important de souligner que la partie lumineuse du plasma n'est pas au contact de la paroi périphérique en quartz du tube de réaction, ce qui limite les possibilités de contamination de la couche mince de diamant par le silicium provenant des éléments en quartz de la chambre de croissance. Dans notre configuration d'équipement, nous avons en outre le choix de placer le substrat au centre de la boule de plasma, à la frontière de celle-ci, ou même très légèrement en-dessous, ce qui nous donne ainsi plus de flexibilité dans le choix des conditions opératoires, si on les compare aux autres familles de techniques MPCVD où un tel choix est, pour la plupart du temps, impossible. Le substrat est chauffé directement quant à lui par le plasma sans autre apport extérieur d'énergie, et sa température mesurée par visée pyrométrique est régulée par une action sur la puissance des microondes.

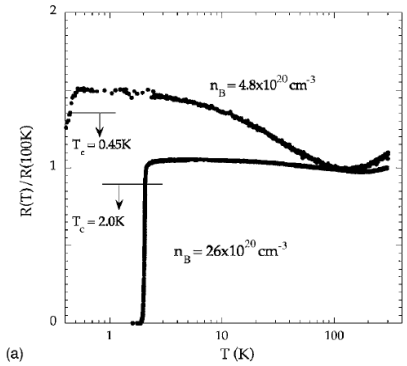
Les principaux paramètres de croissance du procédé MPCVD sont les suivants :

- Rapport des pressions partielles de méthane et d'hydrogène (rapport CH_4/H_2) : De faibles rapports CH_4/H_2, typiquement inférieurs à 4% et quelquefois nettement moindres (de l'ordre de 0,2 à 0,5%), sont choisis dans le procédé de croissance MPCVD. Ce rapport détermine en effet tout d'abord la vitesse de dépôt, qui lui est sensiblement proportionnelle pour un type de substrat donné, ainsi que la physico-chimie d'ensemble des phénomènes d'adsorption chimique de surface du dépôt carboné sur le substrat et le contrôle de la formation de la phase allotropique diamant pure, sans mélange parasite de toute phase graphitique. De trop forts rapports CH_4/H_2 ont en effet une action délétère sur le dépôt carboné en cours de formation, car l'insuffisance de la concentration en hydrogène atomique qui en résulte (pour des conditions de croissance données par ailleurs) ne permet pas une élimination efficace en continu des phases graphitiques. D'autre part, et même dans des conditions de rapport CH_4/H_2 où les phases graphitiques ne se forment pas, il n'est pas bon que la vitesse de croissance du diamant soit trop grande car cela porte préjudice à la bonne cristallinité d'ensemble du dépôt carboné sur le substrat : cela se traduit en particulier par une dégradation marquée de la morphologie de surface du dépôt monocristallin, qui devient en particulier rugueuse dans le cas de l'homoépitaxie.

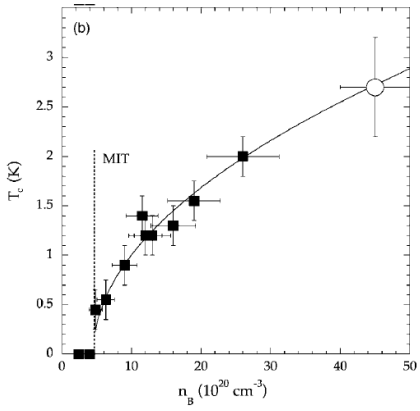
- Température de croissance et puissance des microondes : Rappelons que dans le cas de l'équipement MPCVD que nous utilisons, la température de croissance est directement réglée par action sur la puissance des microondes, si bien que ces deux paramètres sont indissociables dans tout raisonnement portant sur le procédé de croissance MPCVD ici décrit. Le réglage de la température de croissance dépend d'abord étroitement du type de substrat utilisé. C'est ainsi que dans nos régimes ordinaires de croissance (plasma microondes méthane/hydrogène), une température de croissance de 810 à 830°C caractérise la croissance homoépitaxiale optimisée sur l'orientation (100) du diamant, alors que la température de croissance est plutôt de l'ordre de 900°C lorsque l'orientation (111) du diamant est choisie. Cela s'explique probablement par une moindre énergie de dissociation des liaisons carbone-carbone sur la surface (100), alors que celle-ci est certainement beaucoup plus grande pour l'orientation (111) où l'on trouve les plans denses de la structure cristalline cubique à faces centrées. La mobilité superficielle des adatomes requiert donc un apport moindre d'énergie thermique sur la surface (100) que dans le cas de la surface d'orientation (111). Notons aussi qu'une température de croissance plus élevée est également synonyme d'une plus grande puissance microonde, ce qui à rapport CH_4/H_2 donné produit une plus grande concentration d'hydrogène atomique dans la phase gazeuse. D'une manière générale, la marge de réglage de la température de croissance pour un procédé donné est relativement étroite et se situe typiquement dans une fourchette de +/- 5°C.
- Pression de croissance : C'est elle qui détermine la densité de puissance du plasma, qui est un élément-clé pour la production de l'hydrogène atomique (à rapport CH_4/H_2 donné). C'est ainsi que, pour une même puissance de microondes, la température du substrat est une fonction légèrement croissante de la pression, ce phénomène pouvant être mis en corrélation avec la diminution du diamètre de la boule de plasma car, plus réduite en volume, celle-ci concentre davantage la puissance des microondes. La pression de travail est dans notre cas de 30 ou de 50 torrs selon le type de procédé de croissance mis en oeuvre.
- Croissance du diamant dopé au bore : Le dopage au bore est réalisé par une introduction contrôlée de diborane (B_2H_6) dans le mélange gazeux, de sorte que le paramètre qu'il faut prendre en compte est le rapport des concentrations atomiques des précurseurs du bore et du carbone dans le mélange (rapport B/C). Ce rapport se définit simplement comme étant le rapport des pressions partielles du diborane et du méthane, multiplié par deux. Notons que nous disposons sur notre équipement de croissance MPCVD d'une dynamique de plus de quatre décades pour le réglage du rapport B/C, lequel peut aller d'environ 0,1 ppm d'un côté à plus de 1 500 ppm de l'autre. Les dopages volumiques au bore correspondants dans le diamant monocristallin d'orientation (100) s'étendent ainsi de 10^{16} cm^{-3} jusqu'à $1{,}5x10^{21}$ cm^{-3}. Bien qu'il soit possible en principe de doper davantage le diamant avec le bore, on retiendra qu'un tel fait n'est cependant pas souhaitable en raison, d'une part, de l'altération du réseau du diamant qui en résulte avec apparition de domaines graphitiques, et, d'autre part, du risque accru de formation de précipités de bore dans la matrice de diamant par séparation de phase, lorsque l'on dépasse la limite de solubilité de cet élément.

Nous avons réalisé avec Philipp Achatz (doctorant UJF) une optimisation du procédé de croissance MPCVD du diamant monocristallin lourdement dopé au bore ([B] > $3x10^{20}$ cm^{-3}), assorti d'une étude complète de l'influence sur la qualité du diamant dopé de certains paramètres tels que la présence de couches tampon non dopées à l'interface substrat I_b/couche épitaxiale en orientation (100) et la vitesse de croissance en orientation (111), pour des niveaux de dopage évoluant dans la gamme 10^{20} cm^{-3} – $3x10^{21}$ cm^{-3}. Entre autres résultats marquants, nous avons démontré une excellente homogénéité du dopage volumique dans cette gamme de concentrations atomiques de bore. Ceci nous a en particulier permis de cerner finement la concentration critique du bore à la transition métal-isolant n_C, égale à $4{,}5x10^{20}$ cm^{-3} pour l'orientation (100). Nous avons aussi pu conclure que du côté métallique de la transition, la conductivité à la température de 0K suivait en fonction de la concentration en Bore n_B une loi de variation du type $\sigma_0 = (n_B/n_C-1)^{\nu}$ avec ν~1, en bon accord avec la théorie [Kle07]. Les études des propriétés électriques réalisées sur ces matériaux à basse température ont conclu d'autre part à une croissance de la température critique de la supracondutivité du diamant en fonction du dopage au-delà du seuil de la transition métal-isolant, cette température atteignant 2.0 K pour un niveau de dopage de $2.6x10^{21}$ cm^{-3}. (Figures 11 a et b) [Kle07], confirmant en cela et complétant avec une plus large gamme

de points expérimentaux les résultats précédemment obtenus par l'équipe Semiconducteurs à Large Bande Interdite sur ce sujet en 2004 juste avant mon arrivée sur Grenoble [Bus04].



(a)



(b)

Figure 11. Supraconductivité du diamant lourdement dopé au bore. (a) Résistivité en fonction de la température mesurée sur des échantillons de diamant lourdement dopé au Bore homoépitaxié d'orientation (100) (b) Evolution de la température critique T_C en fonction du niveau de dopage au Bore (mesures SIMS)[Kle07]

En ce qui concerne les travaux les plus récents, une attention particulière s'est portée depuis 2007 à l'optimisation de la croissance homoépitaxiale par MPCVD du diamant monocristallin faiblement dopé au bore d'orientation (100), avec une concentration atomique de bore typiquement inférieure à $5x10^{16}$ cm^{-3}. Ces travaux de recherche, qui font actuellement l'objet d'une thèse de doctorat UJF à l'encadrement de laquelle je participe activement (Pierre-Nicolas Volpe), ont pour principal objectif la fabrication de matériaux ayant une qualité et des propriétés physiques adéquates pour l'électronique de puissance (composants redresseurs de type Schottky fonctionnant sous haute tension, transistors MESFETs, …). Nous avons déjà démontré expérimentalement dans ce cadre en utilisant la spectroscopie de cathodoluminescence (CL) à basse température (5K) que le pré-traitement des substrats de diamant I_b d'orientation (100) par gravure sous plasma microondes ECR d'oxygène (selon un procédé original que nous avons développé à l'Institut Néel) permettait, en éliminant avant la croissance la couche écrouie résultant du polissage mécanique, d'améliorer significativement les propriétés optiques dans l'UV des excitons dans le diamant dopé au bore, ainsi que de réduire d'une manière notable et très significative l'intensité de la bande spectrale dans le visible (bande A) caractéristique des défauts étendus (dislocations, …) [Vol08]. Des travaux plus récents ont pour objet la comparaison des propriétés optiques (mesurées systématiquement par cathodoluminescence à basse température) et électriques (mesurées par effet Hall) dans des couches de diamant d'une épaisseur voisine de 3 µm réalisées avec un même dopage à $1\text{-}3x10^{16}$ cm^{-3}, dans des conditions de plasma CH_4/H_2 comportant une faible proportion d'oxygène (0,25%) ou n'en comportant pas. L'effet de l'oxygène en faible proportion

est en effet connu pour améliorer notablement les propriétés structurales du diamant homoépitaxié dans nos conditions de dépôt [Kad04, Kad05], et, de manière bien plus intéressante il peut diminuer de façon significative (à rapport B/C donné dans la phase vapeur) le taux d'incorporation du bore substitutionnel dans le diamant [Wad06]. Nos résultats les plus récents, obtenus cet été et non encore publiés, font état d'une mobilité de 1 870 cm²/V.s à la température ambiante. Cette valeur, proche de la limite théorique pour ce niveau de dopage, a été mesurée par effet Hall (technique de Van der Pauw) à T=300K sur un barreau de Hall pour une concentration de porteurs de $1x10^{16}$ cm^{-3} (déterminée à partir du profil C(V)). Des mesures électriques sont actuellement programmées pour comparer ce résultat avec celui des couches d'un niveau de dopage équivalent au bore, mais réalisées dans des conditions de croissance optimisées sans oxygène dans le plasma CH_4/H_2.

3-3) Croissance par MPCVD sur Silicium du diamant microcristallin lourdement dopé au Bore et dopé au Phosphore

Un traitement de dépolissage de la surface du silicium est nécessaire dans nos conditions pour réaliser la croissance par MPCVD du diamant polycristallin sur ce type de substrat. En effet, la nucléation du diamant n'a pas lieu sur la surface polie du silicium, et elle ne se produit que lorsqu'un relief fait d'aspérités et d'arêtes vives est présent [3]. Nous procédons d'abord à une désoxydation de la surface du silicium par traitement à l'acide fluorhydrique, après quoi la surface de l'échantillon est uniformément dépolie par frottage manuel avec de la pâte diamantée. L'échantillon de silicium est ensuite soigneusement nettoyé à l'acétone, puis rincé à l'eau désionisée juste avant son introduction dans le bâti de croissance, où il est immédiatement mis sous vide pour éviter sa ré-oxydation. Les diamètres de grains abrasifs sont typiquement de 1, 3, 9 ou 45 μm dans les pâtes diamantées que nous utilisons, ce qui influence notablement la morphologie du dépôt de diamant (taille caractéristique de grains et rugosité RMS de surface du diamant pour une même épaisseur déposée). La rugosité RMS croît en effet sensiblement avec le diamètre de grain de la pâte diamantée utilisée pour des épaisseurs de diamant égales.

La croissance par MPCVD du diamant polycristallin sur silicium requiert typiquement, avec ce procédé, un temps de croissance continue de 24h. Avec une vitesse de croissance de l'ordre de 0,2 μm/h, ceci seulement permet en effet de réaliser par coalescence des grains une couche de diamant continue sur la surface du substrat de silicium, dont l'épaisseur moyenne est de l'ordre de 5 μm. La rugosité moyenne de surface du dépôt croît avec l'épaisseur, et elle représente sensiblement de 5 à 10 % de l'épaisseur totale déposée selon le grain de diamant qui a été utilisé pour le dépolissage du silicium. Un faible rapport CH_4/H_2, égal à 0,5 %, et une température de croissance de 890°C sont utilisés, ce qui prévient toute formation de phases graphitiques parasites (comme on peut le vérifier a posteriori par spectroscopie Raman). En imagerie de microscopie électronique à balayage, nos dépôts de diamant polyscristallin font apparaître dans ces conditions de croissance des grains facettés de taille micronique, avec des facettes orientées selon des directions cristallographiques de type {111} (souvent prédominantes) ou {100}. Avec un rapport B/C égal à 6000 ppm dans la phase gazeuse, il est possible avec ce procédé de réaliser le dopage du diamant polycristallin au-delà d'une concentration atomique de 10^{21} cm^{-3}, en l'absence de toute graphitisation du réseau cristallin du diamant [Gho07], ouvrant en particulier la voie à l'utilisation des couches de diamant polycristallin lourdement dopé au bore pour l'électrochimie (traitement de l'eau : réduction électrochimique des nitrates, et biocapteurs électrochimiques).

Des travaux récents ont eu pour objet, dans le cadre du stage post-doctoral que Slimane Ghodbane a effectué en 2007, la réalisation et l'étude des couches de diamant polycristallin sur silicium dopées au phosphore. La figure 12 représente les images en microscopie électronique et les spectres de cathodoluminescence dans l'UV à basse température (5K) de trois couches polycristallines de diamant dopées au phosphore, avec différentes tailles de grain [Gho08]. La forme des facettes est principalement

[3] Sans que cela ait été encore élucidé, on peut supposer que la présence d'aspérités sur le substrat joue un rôle important sur les propriétés physiques du champ électromagnétique du plasma microonde, par exemple avec un effet possible de concentration des lignes de champ électrique sur ces reliefs par effet de pointe (le substrat de Silicium utilisé est en effet électriquement conducteur à la température de l'épitaxie indépendamment de son dopage).

triangulaire, ce qui indique leur orientation préférentielle selon les plans {111}. On note également sur la couche PN04 (plus fine) la présence de facettes plus nombreuses de forme carrée, représentatives d'orientations de type {100}. La position en énergie du pic de cathodoluminescence principal, qui correspond à l'exciton lié au donneur neutre (BE^{TO}), fournit quant à elle une mesure du taux de dopage au phosphore. La seule présence de ce pic (et pour la couche PN04 du pic des excitons libres dans la frange spectrale des UV) montre que le phosphore est uniquement incorporé en site substitutionnel dans le réseau du diamant. Sur les spectres de cathodoluminescence de la figure 12, la largeur à mi-hauteur du pic BE^{TO} décroît lorsque l'épaisseur du film diminue, ce qui indique que de meilleures propriétés structurales du diamant dopé au phosphore sont obtenues lorsque le film est fin. Cette largeur à mi-hauteur est de 18 meV pour le pic BE^{TO} de la couche PN04. On note aussi la présence du pic des excitons libres (FE^{TO}) pour cette couche, ce qui corrobore sa bonne cristallinité. Une concentration atomique de $7x10^{17}$ cm^{-3} a été mesurée par SIMS pour le phosphore dans la couche PN04. Cette concentration, apparait de surcroît homogène sur l'ensemble du volume de la couche épitaxiale [Gho08]. Il s'agit ici de la première réalisation par MPCVD de la nucléation et de la croissance directe sur silicium du diamant dopé au phosphore, les seules références du domaine faisant état jusqu'à présent pour leur part d'une reprise d'épitaxie par MPCVD de diamant dopé au phosphore sur une couche de diamant non intentionnellement dopé sur silicium, préalablement polie [Nes03, Laz08].

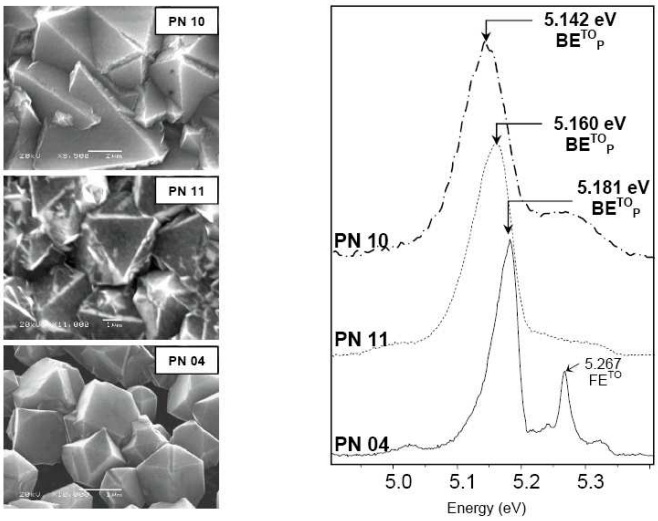


Figure 12. Images de microscopie électronique à balayage et spectres de cathodoluminescence de films de diamant polycristallin sur silicium : PN04 (taille de grain : 1 µm), PN11 (taille de grain : 3 µm), et PN10 (taille de grain : 6 µm) [Gho08]

Chapitre 4. Nitrures d'éléments III et diamant : vers les applications

Les travaux de recherche que nous allons décrire à présent sont destinés à aller plus avant vers les applications des matériaux nitrures et diamant. Ils portent, d'une part, sur la réalisation de photodétecteurs ultraviolets en nitrures d'éléments III et, d'autre part, sur une fonctionnalisation de surface du diamant par des biomolécules, en vue de réaliser des biocapteurs. Si les finalités de ces deux volets de recherche sont clairement différentes, ils ont néanmoins en commun une même démarche de valorisation de la recherche amont sur les matériaux semi-conducteurs à grand gap, dans des domaines bien identifiés et cependant étendus. Ils procèdent tous deux d'une même méthode, s'appuyant sur la croissance par CVD des matériaux semi-conducteurs, procédant ensuite à l'étude des caractères physiques ou physico-chimiques des ces matériaux pour aboutir dans une phase finale à la réalisation de démonstrateurs grâce à des collaborations extérieures adéquates. Ils ont donc assurément beaucoup de points communs justifiant de les présenter ensemble dans ce mémoire.

4-1) Photodétecteurs ultraviolets en $Al_xGa_{1-x}N$

L'ultraviolet (UV) couvre une large gamme spectrale, qui s'étend depuis le visible (400 nm, 3,1 eV) jusqu'à la frontière des rayons X de basse énergie (10 nm, 124 eV). Il est arbitrairement divisé en quatre régions :

- UV A, pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 320 nm (de 3,1 à 3 ,87 eV)
- UV B, pour des longueurs d'onde comprises entre 320 et 280 nm (de 3,87 à 4,43 eV)
- UV C, pour des longueurs d'onde comprises entre 280 et 200 nm (de 4,43 à 6,20 eV)
- Ultraviolet lointain, pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 10 nm (de 6,2 à 124 eV).

L'atmosphère terrestre ne permet pas la libre propagation de la lumière lorsque la longueur d'onde est inférieure à 200 nm. Un niveau de vide élevé est alors nécessaire, et c'est la raison pour laquelle l'untraviolet lointain est appelée « UV du vide » (vacuum UV ou VUV).

Quelques applications importantes des détecteurs UV sont les suivantes :

- Calibration d'émetteurs : dosimétrie et imagerie UV, incluant des mesures d'illumination solaire et des études astronomiques,
- Détecteurs de flammes (systèmes d'alerte de feu, détection de panaches de missiles, contrôle de combustion de moteurs),
- Communications optiques dans l'espace (communications sécurisées intra- et inter-satellites),
- Détection biologique et chimique (détection d'ozone, détermination des niveaux de pollution dans l'air, détection d'agents biologiques, etc.).

Le photodétecteur idéal pour ces applications est généralement conçu de manière à présenter simultanément une haute réponse absolue, un bon degré de variation du photocourant en fonction de la puissance optique incidente, un faible niveau de bruit et une bonne réjection du visible (c'est-à-dire une grande sélectivité spectrale). Le degré de priorité qui est donné à ces différents facteurs dépend bien sûr fortement de la nature de l'application visée. Un temps de réponse court peut être également très utile dans les applications où un traitement du signal rapide est nécessaire. C'est généralement le cas dans le domaine de l'imagerie UV.

Une large gamme de photodétecteurs UV adaptés à ces applications est disponible aujourd'hui. Les tubes photomultiplicateurs sont utilisés depuis longtemps pour la détection UV, et ils sont encore largement répandus dans les laboratoires. Cependant, le besoin croissant de systèmes miniaturisés de détection UV pour des applications portables ou embarquées a suscité le développement à grande échelle des photodétecteurs à semiconducteurs. Les composants actifs y sont principalement des photoconducteurs, des photodiodes à jonction Schottky, des photodiodes p-i-n, ou des photodiodes de type Métal-Semconducteur-Métal (MSM). Les semiconducteurs de petit gap ont d'abord servi pour réaliser la détection UV, tels que le silicium et certains semiconducteurs III-V (GaP, GaAsP). Leur énergie de bande interdite se situe typiquement dans l'infrarouge (Si) ou dans le très proche visible (rouge, GaAsP). Mentionnons cependant que l'insertion coûteuse de filtres passe-haut et de phosphores est nécessaire dans de telles applications, afin d'accorder le système de photodétection à la gamme spectrale adéquate, et dans certains cas pour éviter aussi la dégradation du matériau semiconducteur sous illumination UV. Il est de plus notoire que l'usage de filtres interférentiels est indispensable dans les applications où un taux de réjection très élevé (de plusieurs ordres de grandeur par nanomètre) est nécessaire.

Plus récemment, une nouvelle génération de photodétecteurs UV à semi-conducteurs a vu le jour. Elle met en jeu des semi-conducteurs à large bande interdite, tels que le carbure de silicium (SiC), le diamant ainsi que le nitrure de gallium (GaN) ou les alliages AlGaN. Les nitrures d'éléments III représentent aujourd'hui l'une des solutions techniques les plus intéressantes et les plus flexibles pour ce type d'applications.

Les travaux de recherche sur les photoconducteurs, photodiodes Schottky et photodiodes Métal-Semiconducteur-Métal (MSM) qui vont être décrits sont le fruit des collaborations étroites que nous avons eues avec le Departamento de Ingenieria Electronica (actuellement ISOM) de l'Université Polytechnique de Madrid d'une part dans le cadre du contrat Européen ALDUV (objet de la thèse de doctorat d'Eva Monroy soutenue à l'Université Polytechnique de Madrid en 2000), et celui d'un Programme d'Etudes Amont (PEA UV) partiellement financé par la DGA dans un partenariat avec THALES RT et l'ONERA. Les matériaux AlGaN élaborés sur saphir au CRHEA par la technique EPVOM y ont été utilisés de manière extensive. Nous y avons réalisé des couches d'AlGaN dopées au Silicium (N_D-N_A = 1-2x10^{18} cm^{-3} typ.) dans le cas des photoconducteurs et des photodiodes Schottky, et des couches non intentionnellement dopées dans le cas des photodiodes MSM.

4-1-1) Photoconducteurs

Les photoconducteurs en GaN ou AlGaN dopé au silicium se caractérisent par une réponse absolue qui depend beaucoup de la puissance lumineuse incidente P, et proportionnelle sur plus de 5 décades à $P^{-\gamma}$, $0,5<\gamma<0,95$ [Mon99a, Mun97]. Ce comportement est indépendant de la longueur d'onde d'excitation. La valeur de γ dépend cependant de l'échantillon, et, d'une manière générale, décroît en fonction de la résistivité électrique. En raison d'effets de photoconductivité persistante (PPC), les détecteurs montrent une réponse transitoire extrêmement lente et non exponentielle, ce qui a aussi été observé par d'autres auteurs [Wal97, Kun95, Flan97, She99]. L'effet de la fréquence sur la réponse spectrale photoconductrice est représenté sur la Figure 13 [Mon99a]. Ces résultats mettent en évidence que la réponse spectrale des photoconducteurs est dominée par un mécanisme de détection particulièrement lent (responsable des effets de PPC), et qu'elle présente un faible degré de sélectivité spectrale. Lorsque l'influence de ce mécanisme de détection (relié à la charge d'espace autour des dislocations [Mon99a]) diminue par augmentation de la fréquence de modulation du signal optique incident, la coupure spectrale devient plus franche et tend sous le gap vers une forme de réponse photovoltaïque. Toutefois, on voit sur la Figure 13 que le facteur de réjection UV-visible de la photodiode Schottky reste notablement supérieur à celui du photoconducteur, même alors que la fréquence de modulation est de 700 Hz.

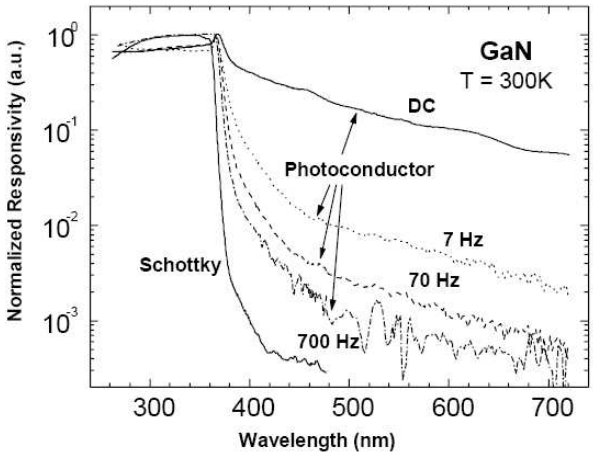


Figure 13. Réponse spectrale normalisée d'un photoconducteur GaN, mesurée pour différentes valeurs de la fréquence de modulation du signal optique incident. Les données expérimentales sont comparées avec la réponse spectrale d'une photodiode GaN à barrière Schottky, qui a été fabriquée à partir du même échantillon de GaN(Si) [Mon99a]

4-1-2) Photodiodes Schottky

Les photodiodes Schottky illuminées par la face avant et équipées de contacts Schottky semi-transparents produisent un photocourant qui dépend linéairement de la puissance incidente dans une large gamme couvrant plusieurs ordre de grandeur (10 mW/m² à 2 kW/m²) (encart de la Figure 14) [Mon98]. La Figure 14 rassemble aussi les réponses spectrales pour des diodes Schottky en $Al_xGa_{1-x}N$(Si) de teneurs en aluminium variées (x=0, 0,19, 0,26, 0,35). Un contraste UV/visible supérieur à 3 décades y est mesuré. La longueur d'onde de coupure évolue de 362 à 293 nm lorsque la fraction molaire d'aluminium augmente. La réponse spectrale est très sensiblement constante dans le domaine des longueurs d'onde plus courtes que le gap. La réponse absolue au-dessus du gap décroît légèrement quand la teneur en aluminium augmente : les maxima de réponse absolue des composants de la Figure 14 sont respectivement de 54, 45, 30 et 10 mA/W pour x= 0, 0,19, 0,26 et 0,35. Cette diminution de la réponse absolue en fonction de x traduit une décroissance de la longueur de diffusion des porteurs lorsque la fraction molaire d'aluminium augmente. La transition abrupte du front de coupure est la signature claire du fait que dans le cas des photodétecteurs à barrière Schottky, la limitation du contraste UV/visible est liée aux seuls défauts profonds. Ceci n'est pas le cas des photoconducteurs.

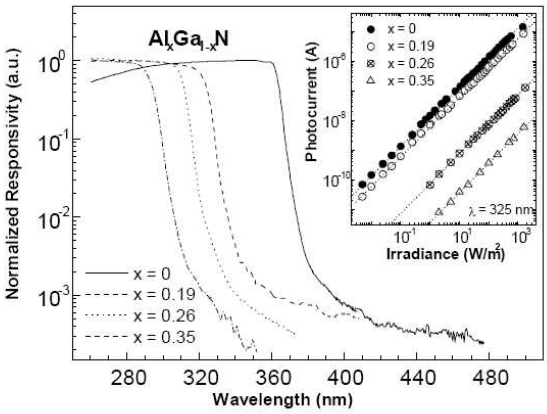


Figure 14. Réponse spectrale normalisée de photodiodes à barrière Schottky en $Al_xGa_{1-x}N$, pour différentes valeurs de la fraction molaire d'aluminium. Encart : Variation du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente, à λ = 325 nm [Mon98]

Le temps de réponse de ces composants est limité par la constante de temps résultante RC du composant et de son circuit de mesure. Une constante de temps minimale de 69 ns a été mesurée lorsque le diamètre des diodes est égal à 1 mm. Elle descend à 15 ns pour un diamètre de 240 µm. Des puissances équivalentes de bruit (noise equivalent power ou NEP) de 8 $pW.Hz^{-1/2}$ et de 41 $pW.Hz^{-1/2}$ ont été respectivement mesurées pour une polarisation en inverse de -2V sur des photodiodes Schottky à contact en or réalisées sur GaN et $Al_{0,22}$ $Ga_{0,88}N$. Les détectivités correspondantes sont respectivement de $6,1x10^9$ $cm.W^{-1}.Hz^{1/2}$ et $1,2x10^9$ $cm.W^{-1}.Hz^{1/2}$. Notons en conclusion qu'une détectivité de $5x10^{11}$ $cm.W^{-1}.Hz^{1/2}$ caractérise les photodiodes Schottky basées sur le GaN ELO [Mon99b], ce qui montre le rôle déterminant de la densité de dislocations sur les valeurs ce paramètre. Un contraste UV/visible de 4 ordres de grandeur et un faible temps de réponse sont également mesurés.

4-1-3) Photodiodes Métal-Semiconducteur-Métal

La réponse spectrale de photodiodes Métal-Semiconducteur-Métal « visible blind » en AlGaN est représentée sur la Figure 15, pour différentes valeurs de la tension de polarisation. Ces photodiodes sont illuminées par la face avant. Les électrodes (contacts Schottky Ni/Au) sont constituées de deux peignes interdigités de 75 doigts chacun, les doigts de contact se caractérisant par une longueur de 950 µm, une largeur de 7 µm et un espace entre électrodes adjacentes de 12 µm (géométrie 7µmx12µm). La réponse spectrale est relativement constante au-dessus du gap, avec un front de coupure abrupt qui se décale vers les courtes longueurs d'onde lorsque la fraction molaire d'aluminium augmente [Mon99c]. Quatre à cinq ordres de grandeur de réjection du visible sont mesurés pour une tension de polarisation de 5V

(figure 15), et un comportement identique est également observé lorsque la tension de polarisation est plus élevée. A l'inverse, on remarque que le contraste UV/visible diminue d'un ordre de grandeur lorsque la tension de polarisation passe de 5V à 1V, et qu'elle reste ensuite inférieure à 10^3 pour les tensions inférieures à 1V [Mon99d]. Le photocourant augmente linéairement d'une manière très sensible en fonction de la puissance lumineuse incidente (indépendamment de la tension de polarisation), aussi bien pour les longueurs d'onde situées au-dessus du gap que pour celles qui se situent en-dessous. L'analyse de la réponse temporelle de ces composants révèle une décroissance exponentielle du photocourant (quelle que soit la tension de polarisation), avec des constantes de temps qui correspondent au produit RC du système de mesure. La variation du temps de réponse du photocourant avec la résistance de charge ne présente aucune trace de saturation aux faibles valeurs de la résistance [Mon99d]. Le maximum de la bande passante des photodiodes MSM est quant à lui limité soit par le produit RC de la photodiode, soit par le temps de transit dans le détecteur. On estime que ces deux temps caractéristiques se situent tous deux dans la gamme des picosecondes, ce qui se rapproche aujourd'hui encore des meilleures valeurs publiées pour ce type de composant. Ce résultat se compare notamment avec le très petit temps de réponse mesuré en régime pulsé par Li et al. [Li04] pour des diodes MSM en GaN interdigitées avec un espacement des doigts de 1 µm.

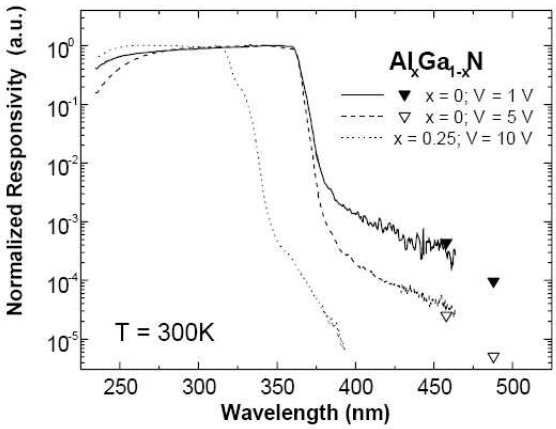


Figure 15. Réponse spectrale de photodiodes MSM en AlGaN, mesurées pour différentes tensions de polarisation. Les triangles correspondent à des mesures effectuées au moyen des raies spectrales λ= 488 nm et λ= 458 nm d'un laser Ar+ [Mon99c]

Un rendement quantique de l'ordre de 0,20, sensiblement constant, a été mesuré pour des photodiodes MSM en GaN de ce type dans la gamme 50-200 nm (VUV) [Mon02]. Enfin, pour ce même type de composant avec une géométrie de contacts submicronique de 0,5µmx0,5µm, une réponse absolue de 257 mA/W a été mesurée pour GaN au-dessus du gap à la tension de polarisation de 7V [Pal02].

Pour conclure ce paragraphe, on notera que des niveaux de bruit remarquablement faibles ont été rapportés récemment par Mosca et al. pour des photodiodes MSM «solar blind » en AlGaN illuminées par la face arrière à travers le saphir, avec une détectivité de $2x10^{14}$ W^{-1} correspondant à une puissance équivalente de bruit (NEP) de 5 fW dans une bande passante de 50 Hz, avec un courant d'obscurité de 3,3 fA seulement [Mos04]. Une valeur de NEP de 2,5 fW avait été également rapportée peu auparavant pour des composants très semblables [Mos03]. Des résultats encore supérieurs ont été obtenus depuis par Mazzeo et al.. Ces auteurs ont démontré une puissance équivalente de bruit de 0,8 fW, correspondant à une détectivité normalisée de $3x10^{12}$ $cm.W^{-1}.Hz^{1/2}$, obtenue pour une barrette de photodiodes MSM « solar blind » en AlGaN [Maz06].

4-1-4) Application des photodétecteurs en AlGaN à la simulation des effets biologiques de la lumière UV

La lumière UV est en mesure de produire plusieurs effets biologiques [McK87, DeG94, Set74, Jon66] :

- Bronzage : l'effet est maximum dans la gamme λ=360-440 nm
- Erythème solaire (coup de soleil) : la sensibilité de la peau est maximum pour $\lambda < 297$ nm
- Synthèse des vitamines D_2 et D_3 : λ = 249-315 nm. Le rendement est maximum à λ = 290 nm
- Dommage aux plantes : $\lambda < 317$ nm
- Action bacéricide : λ = 210 – 310 nm. Le rendement est maximum à λ = 254 nm
- Effet cancérogène : UVB et UVC. Maximum à λ = 310 nm
- Dommage à l'ADN : $\lambda <$ 320 nm. Cet effet augmente rapidement lorsque la longueur d'onde diminue.

Des instruments simples, précis, fiables et de faible coût sont par conséquent nécessaires pour évaluer l'effet biologique de la radiation UV. Des détecteurs UV à large gamme spectrale ont aussi été développés pour effectuer le monitoring de l'action des UV A et des UVB sur l'érythème solaire [McK87]. Les dosimètres UV du commerce utilisent des photodiodes basées sur les matériaux de petit gap (Si, GaAs, GaP), en combinaison avec une série de filtres qui sont placés sur le trajet optique de la lumière incidente. Nous avons montré [Mun99, Mun00] que l'utilisation d'une fraction molaire d'aluminium bien déterminée dans une photodiode Schottky en AlGaN rend possible avec beaucoup de précision la simulation de la courbe d'action de l'érythème solaire dans les deux domaines des UV A et des UV B (figure 16).

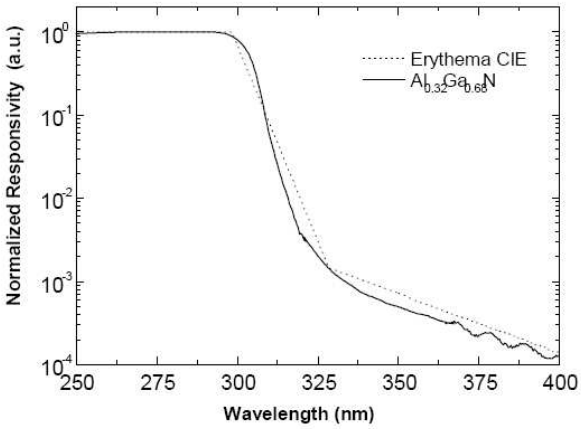


Figure 16. Réponse spectrale normalisée d'une photodiode Schottky en AlGaN, comparée à la courbe d'action de l'érythème solaire (norme CIE) [Mun00]

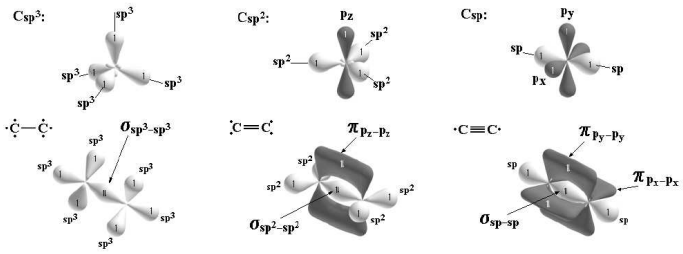
La réponse spectrale de ces composants fournit ainsi une information directe sur les effets biologiques de la lumière UV. Dans cette application, les queues d'absorption de ces détecteurs en AlGaN conformes à l'état de l'art dans ce domaine ouvrent la possibilité de pondérer avec précision les spectres UV A et UV B, de manière à reproduire avec fidélité la courbe de référence de l'érythème solaire.

4-2) Fonctionnalisation de surface du diamant pour applications bio-analytiques

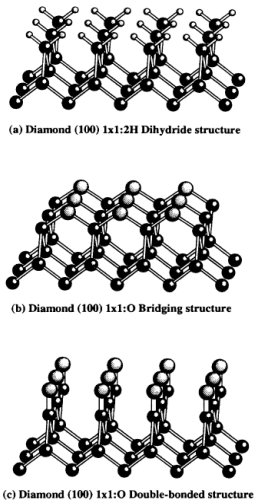
4-2-1) Introduction

Les avantages spécifiques du diamant pour la détection biologique tiennent pour l'essentiel à sa grande fenêtre électrochimique [Ple87], sa stabilité physico-chimique [Här04] et sa biocompatibilité [Yan02]. Dans le domaine des biocapteurs où une réponse spécifique à un phénomène biochimique particulier en milieu biologique complexe est en général recherchée, on personnalise volontairement la réponse du capteur par la fonctionnalisation contrôlée de la surface du matériau au moyen de biomolécules de

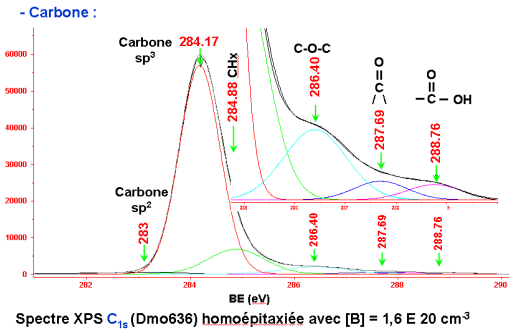
nature choisie et bien déterminée. La surface carbonée du diamant, où les hybridations sp^3 (majoritaire), sp^2 et sp (minoritaires) du carbone sont simultanément présentes (Figure 17 (a)), est à ce titre tout particulièrement intéressante pour un greffage covalent direct des biomolécules. On bénéficie alors des possibilités de la chimie du carbone, dans une approche d'ensemble qui rejoint très sensiblement celles de la chimie organique, avec une richesse de réactions qui surpasse de loin les possibilités offertes d'ordinaire par les surfaces du silicium ou des métaux jusqu'à présent utilisées dans les technologies courantes de biopuces, globalement cantonnées à un choix très limité de réactions. Dans le cas du diamant, les fonctions carbonées de surface de type sp^2, qui correspondent à des doubles liaisons éthyléniques C=C, ou les fonctions de type sp, qui constituent la structure de la triple liaison acétylénique C≡C, sont toutes deux des groupes fonctionnels naturellement réactifs. Une faible énergie d'activation y est nécessaire et peut, à titre d'exemple, être fournie facilement par une excitation électrochimique, ou même photochimique. Il n'en va pas de même pour les atomes de carbone sp^3 de surface, où les terminaisons réactives sont nécessairement, soit des fonctions de surface de type CH_x (x=1 ou 2) (Figure 17(b)), ou bien des fonctions oxygénées (soit des ponts éther C-O-C (majoritaires), soit des fonctions carbonyles C=O ou carboxyliques COOH (minoritaires)) correspondant aux formes oxydées du carbone (Figure 17(b) et 17(c)). En ce qui concerne spécifiquement les espèces carbonées oxygénées de surface, il a été clairement démontré par XPS qu'elles étaient simultanément présentes à l'état natif sur la surface du diamant dopé au Bore monocristallin d'orientations (100) (Figure 17(c)) et (111) ou polycristallin sur silicium [Gho07]. Il est aussi intéressant de noter la présence à l'état natif de groupes fonctionnels de type hydroxyle C-OH sur la surface du diamant microcristallin sur silicium [Gho07]. Ces groupes fonctionnels particuliers sont par contre absents à l'état natif de la surface du diamant monocristallin, qu'il soit d'orientation (100) ou (111).



(a)



(b)



(c)

Figure 17. Surface du diamant. (a) Etats d'hybridation des atomes de carbone de surface (b) Représentation schématique des terminaisons CH_x, ponts éther C-O-C et carbonyle C=O sur la surface du diamant monocristallin d'orientation (100), (c) Spectre XPS [Gho07] recueilli sur une surface monocristalline de diamant dopé au Bore d'orientation (100)

Ces fonctions chimiques de surface caractérisant le diamant peuvent être exploitées, comme on va le voir, pour y fixer des édifices carbonés de manière covalente. L'éventail des réactions chimiques possibles pour le greffage des molécules organiques est varié, et il implique essentiellement à l'heure actuelle la fixation photochimiquement assistée de terminaisons éthyléniques [Yan02, Här04], ou la réaction de sels de diazonium sur les carbones sp_2 de la surface [Neb07]. Les travaux pionniers dans le domaine de la fonctionnalisation de surface du diamant par des biomolécules se sont d'abord portés sur le greffage covalent de brins d'ADN dans la perspective de réaliser des biopuces, la détection des phénomènes biologiques étant alors assurée de manière externe par spectroscopie de fluorescence [Yan02]. Plus récemment, Härtl et al. ont démontré pour la première fois la possibilité de réaliser un transducteur électrochimique en diamant nanocristallin dont la réponse électrochimique est rendue spécifique par une fonctionnalisation covalente contrôlée d'enzymes à la surface du matériau (Figure 18) [Här04]. Nous avons choisi quant à nous d'orienter dès 2005 nos recherches dans ce sens, en combinant les compétences acquises à l'Institut Néel en matière de fabrication de couches minces de diamant dopé d'une part, avec les compétences largement reconnues du SPrAM en matière de fonctionnalisation de surface pour les biopuces, d'autre part.

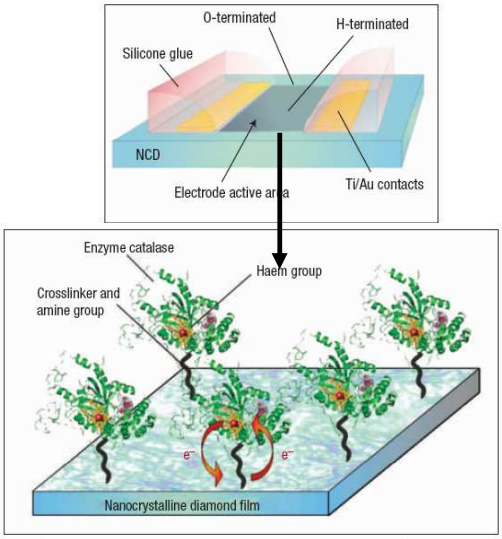


Figure 18. Représentation schématique d'un biocapteur électrochimique en diamant à la surface fonctionnalisée par enzymes [Här04]

4-2-2) Fonctionnalisation de surface du diamant

La fonctionnalisation électrochimique de surfaces carbonées (diamant, graphite, carbone vitreux) a été étudiée dans un travail conjoint SPrAM/Institut Néel par Charles Agnès (doctorant UJF), en utilisant des procédés à la définition desquels j'ai beaucoup contribué, dans l'ensemble et dans le détail. Elle fait appel en particulier à l'utilisation de sels de diazonium. Cette méthode, d'abord introduite pour la fonctionnalisation de surface des fibres de carbone [Del97], passe par la réduction d'un sel para-nitrobenzène diazonium sur carbone, cette réduction s'accompagnant du dégagement de diazote et de la génération d'un radical aromatique (nitrophényl) qui se greffe de manière spontanée et irréversible à la surface de l'électrode carbonée. Nous avons appliqué ce protocole en utilisant une électrode en diamant (figure 19, étape 1) afin de décorer sa surface par un primaire ouvrant la voie à une fonctionnalisation ultérieure par voie chimique (figure 19 étapes 2-4) [Agn07]. En se limitant à l'essentiel, on peut dire que la fonction nitro ainsi arrimée à la surface est réduite chimiquement en un groupement amine (figure 19 étape 2). Ce dernier réagit avec l'anhydride succinique qui, par ouverture du cycle, permet l'obtention d'un carboxyle (figure 19 étape 3). Celui-ci est alors activé par le sulfo N-hydroxysuccinimide puis mis en présence d'une biotine aminée afin d'obtenir finalement un diamant fonctionnalisé par la fonction biologique biotine (figure 19 étape 4).

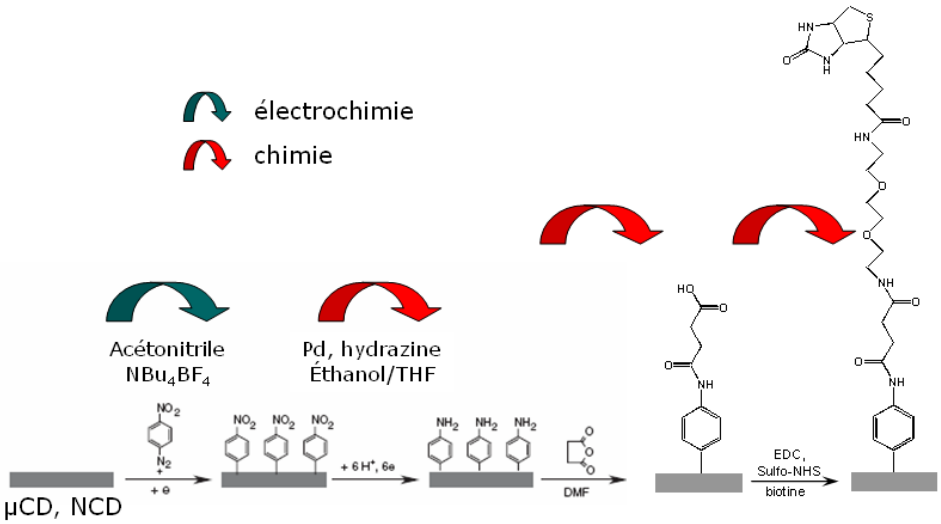


Figure 19 : schéma du protocole de fonctionnalisation du diamant par la biotine

Ce protocole de fonctionnalisation a d'abord été appliqué macroscopiquement sur des diamants nano- et microcristallins. Nous avons alors démontré la biodisponibilité de la biotine par reconnaissance d'un conjugué fluorescent : la streptavidine-R-phycoérythrine.

La première étape de ce protocole étant électrochimique, il est ensuite possible de localiser la fonctionnalisation sans structurer aupréalable le substrat diamanté, grâce à une technique développée au SPrAM : l'électrospotting (Figure 20.a). Celle-ci consiste à utiliser une microcellule électrochimique mobile dont l'ouverture détermine la taille du spot électrogénéré. La cascade de réactions chimiques précédemment décrite est alors appliquée au substrat, où seules les zones préalablement activées par l'électrochimie sont greffées. L'efficacité et la spécificité (en terme de localisation et d'activité biologique) est démontrée par microscopie de fluorescence (Figure 20.b). Cette voie de structuration fait l'objet d'un article en cours de rédaction et constitue une première au niveau international. Enfin, la figure 20.c représente l'histogramme 3D de la répartition du spot en fluorescence. On note sa très bonne homogénéité sur la totalité du dépôt, montrant de manière sous-jacente la bonne répartition des sondes biologiques. Par ailleurs, on peut souligner le contraste de fluorescence entre les zones modifiées et non modifiées, ce qui marque à nouveau la spécificité de l'approche. Les spots obtenus, d'un diamètre de 800 µm, sont au demeurant relativement larges mais leur taille peut être réduite jusqu'à 5 µm, selon l'outil d'électropotting utilisé. Notons enfin que le choix de spots aussi larges était dicté par la volonté de caractériser les dépôts obtenus par XPS (la limite étant liée à la taille de la sonde photonique).

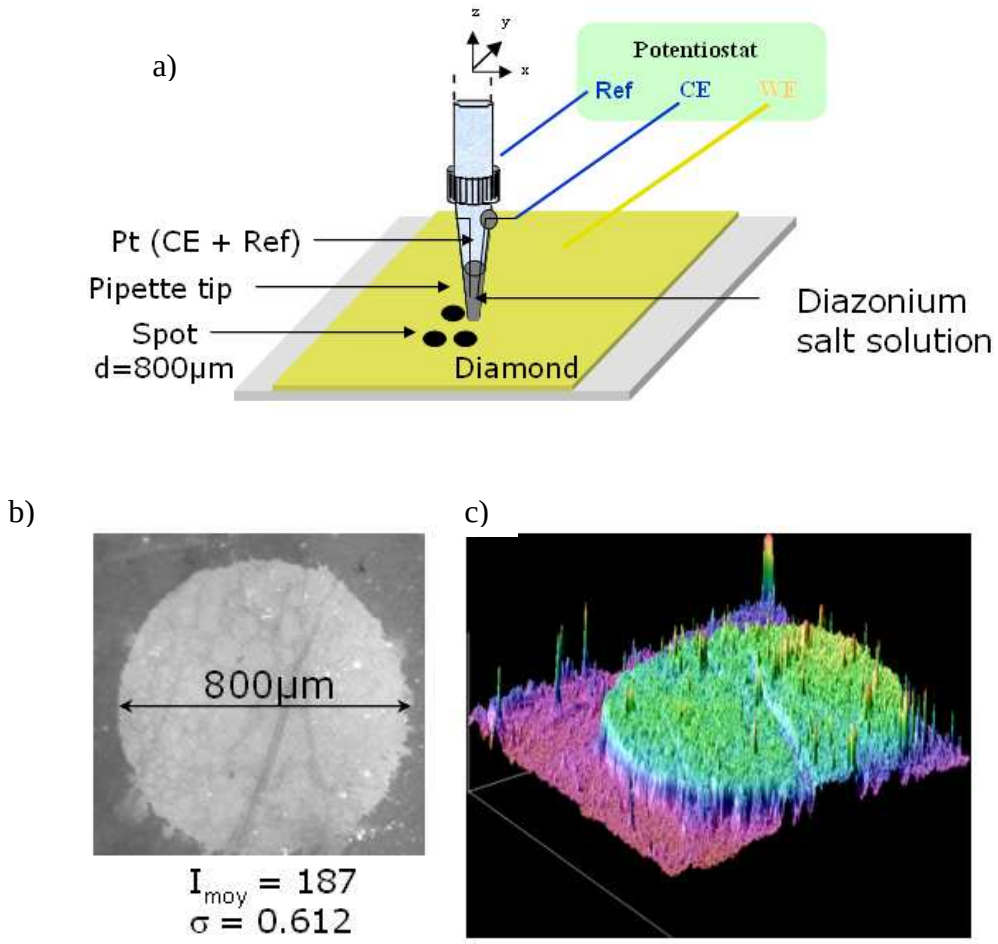


Figure 20 : a) schéma de principe de l'électrospotting, b) image 2D de fluorescence d'un plot, c) image 3D de fluorescence du même plot (ordonnée=intensité de fluorescence)

La microscopie de fluorescence renseigne sur l'activité biologique de la fonction réalisée et donc sur le processus chimique global. Toutefois, il nous est apparu important de valider les différentes étapes de la synthèse et notamment l'étape électrochimique qui détient la clé du processus. La figure 21 représente le spectre XPS N1s de la surface modifiée (en collaboration avec Jean-Charles Arnault et Matthias Bonnauron du CEA Saclay). Il présente deux pics caractéristiques à 405.5 et 399.6 eV. Le pic d'énergie 405.5 eV peut être attribué clairement à l'azote du groupement nitro, alors que le pic de plus basse énergie peut être associé essentiellement à la pollution de la surface par le diazote, mais aussi à une dégradation partielle des groupements nitro en nitroso et/ou hydroxylamine lors de l'étape de réduction du diazonium. Une étude plus fine de cette étape initiale de fonctionnalisation, utilisant les spectres XPS C1s et O1s, a été récemment rapportée dans les Proceedings de la conférence internationale MRS de Boston [Bon07].

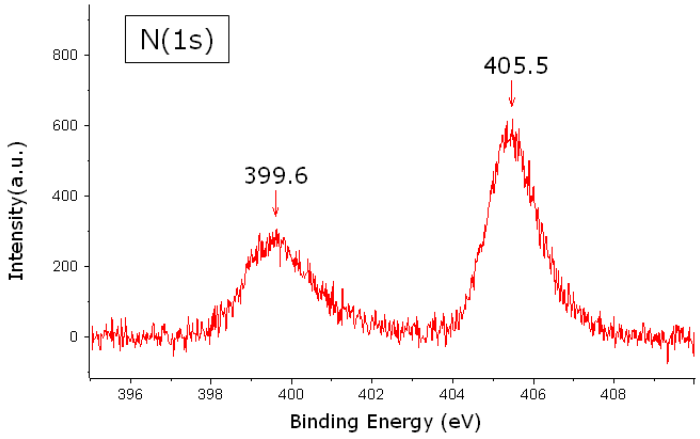


Figure 21 : XPS N1s de la surface du diamant après la 1ère étape électrochimique

Les caractérisations précédentes permettent une approche biologique élémentaire de la fonctionnalisation, sans exiger un contrôle effectif de la morphologie des dépôts obtenus. Cette approche permet ouvre deux questions sous-jacentes : (*i*). La fonctionnalisation s'organise-t-elle sous forme d'une monocouche ? (*ii).* Le greffage s'opère-t-il sur des zones préférentielles : joints de grains ou facettes ? (la résolution par microscopie de fluorescence, du fait de la diffusion de la lumière et de la taille des fluorophores conjugués ne permettant pas une approche assez fine en dimension). Pour répondre à ces questions, nous avons effectué une étude par microscopie AFM sur les surfaces modifiées, en collaboration avec Mathias Bonnauron du CEA LIST. Les images des figures 22 a et b présentent respectivement la morphologie d'une surface nanocristalline avant et après l'étape électrochimique. Il apparaît clairement sur ces images une modification globale de la morphologie du diamant. Cette modification se présente sous la forme de « boursouflures », d'une épaisseur moyenne d'environ 10 nm, réparties de manière homogène sur les facettes. Cette observation, couplée à celle d'autres zones scannées, souligne, d'une part, la répartition homogène de la fonctionnalisation mais aussi, d'autre part, la nature en multicouches des dépôts obtenus via un processus de polymérisation tel que celui représenté dans la figure 22 c. Ce phénomène avait été préalablement rapporté dans le cas de la modification de surface des fibres de carbone [Del97].

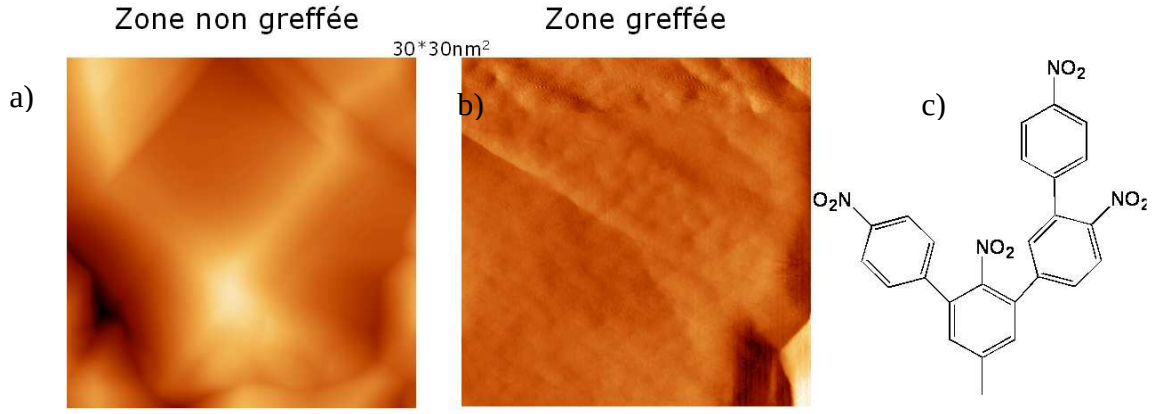


Figure 22 : a) et b) images AFM de diamant nanocristallin non greffé et greffé c) polymère de nitrophényl

Cette modification aboutissant à un film est une limite de la modification passant par les sels de diazonium et la production de ce film est susceptible de modifier le comportement de l'interface diamant, notamment en termes d'électrochimie (contrainte diffusionnelle, réactivité) et en termes de biologie (adsorption non spécifique). Par ailleurs, lors d'études menées sur l'électrospotting au SPrAM, la possibilité de diminuer les temps de dépôt jusqu'à quelques dizaines de ms a été établie, permettant

ainsi une excellente maîtrise des épaisseurs déposées à l'échelle du nm dans le cas de films de polypyrrole. On peut donc envisager la maîtrise de ces dépôts de diazonium en recourant à une stratégie voisine. Toutefois il est important, afin de mieux caractériser les dépôts, de bénéficier d'une sonde appropriée permettant une approche quantitative (marquage électrochimique, contraste en XPS) du greffage électrochimique. A cette fin, en collaboration avec Martial Billon et Bruno Jousselme du groupe LEMOH (laboratoire SPrAM), nous avons fonctionnalisé les surfaces de diamant en utilisant un complexe de ruthénium, modifié par un groupement diazonium (fig 23 a). Cette approche permet la modification de la surface diamantée en une seule étape par le complexe, qui peut être utilisé alors comme marqueur redox et comme agent de contraste pour l'XPS lors de la phase quantitative. Au-delà de l'aspect prospectif, on peut noter que ce travail rapporte pour la première fois le greffage d'un complexe métallique sur le diamant. La figure 23 b représente la réponse voltampérométrique de la surface après greffage. On observe clairement la réponse nernstienne (rapide et réversible) du complexe de ruthénium, impliquant un échange monoélectronique. On notera par ailleurs la très faible différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (environ 30 mV) qui démontre clairement l'immobilisation du complexe sur la surface et, en outre, la bonne réversibilité du diamant en tant que matériau d'électrode. L'intégration du courant sous le signal anodique (ou cathodique) permet de quantifier la concentration surfacique en ruthénium, de 2 nmol/cm^2. Il se présente sous la forme d'un film comportant environ une douzaine de monocouches (en dehors de la phase d'établissement de la surface) et donc un film d'une dizaine de nm. Cela confirme l'effet multicouche observé par AFM après greffage du para-nitrobenzène diazonium d'où le besoin de travailler avec des temps de greffage plus courts afin de tendre vers la monocouche. Un très bon contrôle quantitatif du greffage a été démontré récemment dans la continuité de ce travail par usage de la chrono-potentiométrie, confirmé par la combinaison convergente des techniques de voltammétrie cyclique et de XPS basées sur le ruthénium qui ont permis de mesurer quantitativement la densité surfacique du greffage en fonction des conditions opératoires [Agn08].

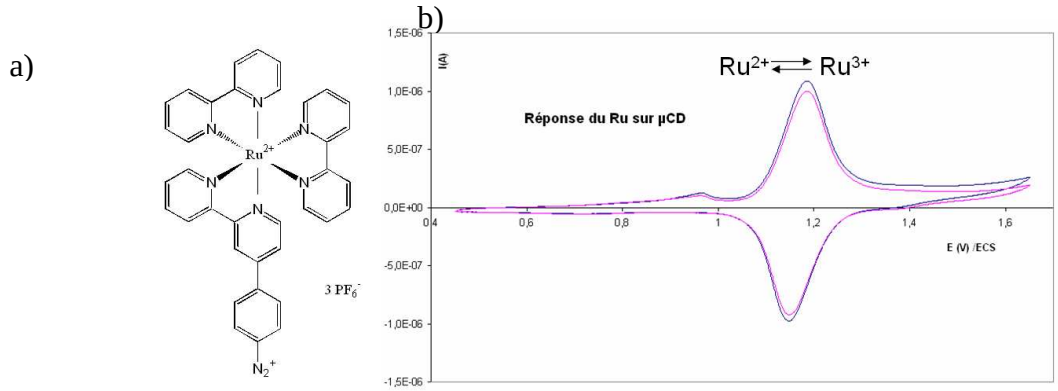


Figure 23 : a) sel de para-(tris(bipyridine) Ru^{2+})benzène diazonium b) réponse électrochimique du ruthénium greffé sur le diamant

Chapitre 5. Perspectives

Dans le prolongement direct de ce qui a été évoqué dans les chapitres précédents, les perspectives actuelles de ma recherche à court, moyen et long terme s'orientent vers le développement du diamant en couches minces en vue des applications. En maintenant une continuité de thèmes et dans un esprit de recherche fondamentale en amont, elles ont pour cadre l'équipe Semiconducteurs à Large Bande Interdite (SC2G) de l'Institut Néel à Grenoble (CNRS – UPR2940). C'est là que se déroule mon activité de chargé de recherches depuis maintenant plus de quatre ans, en ayant pour vocation de contribuer ainsi à l'établissement d'une filière Française du diamant, en lien étroit avec la communauté académique et industrielle du domaine. On a déjà évoqué l'enjeu industriel majeur que ceci représente. Le développement de la croissance MPCVD du diamant dopé en couches minces en est l'élément central et incontournable, dans un cadre bien défini constitué de projets coopératifs. Si ces projets et leurs objectifs

peuvent être divers, il n'en reste pas moins que souvent, les développements de la croissance du diamant sont propres à contribuer simultanément à plusieurs d'entre eux. Des matériaux diamant aux propriétés similaires peuvent en effet offrir plusieurs voies d'application différentes. Sans prétendre être exhaustives, et pour éviter de charger inutilement le discours, les sections qui suivent mettent volontairement l'accent sur les développements de recherche où ma contribution personnelle devrait être tout particulièrement significative.

5-1) Développement de la croissance du diamant nanocristallin sur silicium

Dans le domaine du diamant polycristallin sur silicium, nous maîtrisons déjà, comme indiqué plus haut, la croissance du diamant microcristallin dopé sur la surface dépolie du silicium. Si ce type de procédé nous a déjà ouvert la voie à l'utilisation du diamant polycristallin lourdement dopé au bore pour des applications au traitement électrochimique de l'eau (réduction des nitrates) et au greffage de biomolécules dans des perspectives de biocapteurs, il limite néanmoins sensiblement à l'heure actuelle le développement des applications du diamant dans des domaines spécifiques où la rugosité de surface est un critère technique essentiel, tels que les composants électromécaniques de type MEMS et NEMS et les dispositifs microcalorimétriques basés sur le diamant. Une faible rugosité est aussi un atout en ce qui concerne l'efficacité réactionnelle du greffage des biomolécules ainsi que nos premiers travaux dans ce domaine l'ont établi [Bon07]. Pour alimenter les projets coopératifs que nous avons dans tous ces domaines [4], le développement du diamant nanocristallin sur silicium par nucléation/croissance assistée sous champ électrique sera entrepris dès l'automne 2008 dans un travail d'équipe, en mettant en œuvre le nouvel équipement de croissance MPCVD SEKI Technotron nouvellement installé dans notre groupe de recherche. Les premières études, que je mènerai avec David Eon, maître de conférences UJF arrivé en 2007 dans l'équipe SC2G, auront pour objet la nucléation du diamant nanocristallin sur la surface polie du silicium, puis se tourneront rapidement vers la définition des conditions de croissance les mieux adaptées pour obtenir la rugosité de surface la plus faible pour le diamant, avec une bonne pureté de la phase cristalline diamant. Un effort particulier sera également porté sur la détermination des conditions expérimentales permettant de réaliser la coalescence du film de diamant pour de faibles épaisseurs déposées, ce qui constitue en particulier un atout pour les applications micro-calorimétriques basées sur les membranes auto-supportées en diamant nanocristallin telles qu'elles sont envisagées dans le projet ANR SENSOCARB. A plus long terme, les besoins spécifiques du programme ANR SUPERNEMS en matériaux diamant sont plus particulièrement orientés dans la direction de couches minces de diamant nanocristallin lourdement dopées au bore, à édifier sur des substrats de diamant de type silicium sur isolant (silicon on insulator ou SOI). Dans cette optique, il sera certainement nécessaire de réaliser l'opération de croissance en utilisant successivement deux équipements MPCVD distincts. Le nouvel équipement de croissance SEKI TECHNOTRON permettra en effet de réaliser sous champ électrique la nucléation directe du diamant nanocristallin sur la surface polie de silicium du substrat SOI, après quoi l'échantillon sera transféré dans le bâti MPCVD de type NIRIM où sera effectuée la croissance de la couche de diamant lourdement dopée au Bore, directement nécessaire à l'application visée. En plus de ma contribution qui devrait être déterminante, ce projet mobilisera l'ensemble des compétences des membres de l'équipe SC2G impliqués directement dans la croissance des matériaux diamant en couche mince. Il fera également appel à nos moyens techniques et à nos compétences en matière de gravure par plasma d'oxygène microondes ECR du diamant en couches minces pour les aspects touchant à la réalisation des composants NEMS proprement dits.

Les principaux partenaires impliqués dans les projets coopératifs ANR, actifs sur le court et moyen terme, sont les suivants :

- Projet ANR non thématique 2007-2010 SENSOCARB : Laboratoire Hubert Curien (Université Jean Monnet, Saint Etienne, coordinateur), Ecole Centrale de Lyon – LTDS (Lyon), Institut Néel – Département MCBT : Equipe Thermodynamique des Petits Systèmes (Grenoble)

[4] Projet DGA REI 2007-2009 OSCCAR (sujet classé confidentiel), projet ANR non thématique 2007-2010 SENSOCARB, sujet : propriétés microcalorimétriques et tribologiques de membranes autosupportées en DLC et en diamant, projet ANR PNano 2008-2011 SuperNEMS, sujet : étude des effets quantiques dans des dispositifs nano-électromécaniques en diamant lourdement dopé au bore, thèse de doctorat UJF 2008-2011 (coopération Institut Néel-SPrAM), sujet : composites diamant/nanotubes de carbone pour applications environnementales et biologiques)

- Projet ANR PNano 2008-2011 SUPERNEMS : Institut Néel-Département Nanosciences : Equipe Cohérence Quantique (Grenoble), IMEP (Grenoble), INP (IN2P3, Lyon)

5-2) Optimisation de la croissance du diamant monocristallin dopé au bore pour l'électronique de puissance

Sur le court et le moyen terme, et dans la continuité de la thèse de doctorat de Pierre-Nicolas Volpe, un second objectif important de ma recherche sera de contribuer activement au développement de la croissance par MPCVD du diamant monocristallin faiblement ou modérément dopé au bore pour l'électronique de puissance (diodes Schottky, transistors à effet de champ de type MESFET, commutateur de puissance commandé par faisceau d'électrons). Ces travaux font à l'heure actuelle l'objet d'une recherche coopérative active dans le cadre d'un projet CIBLE 2006-2009 de la Région Rhône-Alpes, dans un partenariast avec le G2E Lab (Grenoble) et le laboratoire Ampère (Lyon), et du projet ANR 2006-2009 non thématique DIAMOOND, en partenariat avec le LIMHP (Villetanneuse), le laboratoire Laplace (Toulouse), le LAAS (Toulouse) et l'INRETS (Arcueil). Une coopération que nous tentons à l'heure actuelle de formaliser avec le NIMS (Tsukuba, Japon) est également nouée autour de ces projets.

L'optimisation des conditions de croissance du matériau diamant impliquera plusieurs volets expérimentaux importants dans le cadre de cette thèse :

- Le choix du meilleur substrat de diamant et l'optimisation des conditions de sa préparation de surface par traitement chimique et gravure plasma microonde ECR O_2 avant croissance seront étudiés en détail, dans la continuité des études déjà entreprises sur l'influence de ces paramètres sur la qualité d'ensemble du dépôt de diamant réalisé par MPCVD. A l'heure actuelle, plusieurs types de substrats de diamant orientés selon (100) sont disponibles sur le marché : les substrats CVD « optical grade » (provenance Element 6), les substrats CVD « Electronic grade » (provenance Element 6), les substrats CVD « III_a » (provenance Element 6) et les substrats HPHT I_b (provenance Sumitomo Electric). A la lumière des résultats récents, il semble que les meilleures propriétés de transport sont obtenues sur des substrats de diamant de type I_b d'orientation (100) de Sumitomo, qui restent d'un prix modéré et abordable pour nos études courantes. Comme nos études dans ce domaine l'ont déjà montré, la préparation de ces substrats par gravure sous plasma ECR O_2 , destinée à éliminer les dommages de surface issus du polissage mécanique, est très intéressante et sera donc poursuivie. Selon notre expérience récente, d'excellents résultats (probablement supérieurs) sont également envisageables sur les substrats CVD de type III_a d'Element 6. Le prix unitaire élevé de ces substrats limite cependant sensiblement la portée actuelle de nos efforts expérimentaux sur ce type de matériau, sur lequel la croissance du diamant peut néanmoins être entreprise directement sans autre préparation qu'un simple décapage chimique de sa surface aux acides.
- La démarche d'optimisation de la croissance MPCVD du diamant faiblement et modérément dopé au bore sera poursuivie de manière systématique sur notre bâti de croissance de type NIRIM. On étudiera de près les principaux paramètres de croissance (température, rapport CH_4/H_2, position de l'échantillon par rapport à la boule de plasma, etc.) ainsi que la présence ou non de l'oxygène dans le plasma CH_4/H_2 , et leur influence sur la qualité cristalline (en utilisant les propriétés optiques de cathodoluminescence), le taux d'incorporation du bore en phase solide et les propriétés de transport (mesurées par effet Hall) de la couche mince monocristalline de diamant. Un étalonnage du niveau de dopage au bore en fonction des conditions opératoires de rapport B/C en phase vapeur sera également envisagé dans ce cadre.
- Enfin, des couches minces de diamant dopé au bore seront élaborées dans les meilleures conditions expérimentales ainsi déterminées, afin de réaliser spécifiquement des démonstrateurs de diodes Schottky et de transistors MESFET.

L'évolution à long terme de ces recherches prévoit l'étude du delta-dopage au bore dans le diamant homoépitaxié d'orientation (100). Ces structures permettent en effet de réaliser des transistors à effet de champ à haute mobilité de porteurs par effet de délocalisation des porteurs dans les zones très peu dopées voisines de la couche fine fortement dopée du delta-dopage. Cette recherche coopérative fait

l'objet du projet ANR non thématique 2008-2011 DELTADIAM, dans laquelle un stage post-doctoral que je co-encadrerai est prévu à l'Institut Néel. En ce qui concerne spécifiquement la croissance MPCVD des matériaux diamant, une optimisation des interfaces entre zones dopées et non dopées sera en particulier envisagée de manière à y diminuer au maximum les effets transitoires du dopage au bore. Il est notamment prévu à cet effet de réaliser la transformation du panneau de gaz de l'équipement MPCVD de type NIRIM pour obtenir des temps de commutation des gaz plus rapides et une stabilisation plus efficace des concentrations de gaz actifs (CH_4, B_2H_6) à l'entrée de la chambre de réaction.

5-3) Nanotubes de carbone sur diamant, nouveau matériau composite pour la bioélectronique et les applications environnementales

Ces dernières années ont vu l'émergence de nouveaux matériaux carbonés synthétiques : le diamant dopé bore (BDD) et les nanotubes de carbones (CNT). Les caractéristiques intrinsèques de ces matériaux (semi-conductivité, inertie chimique et biocompatibilité pour le diamant, caractéristiques électriques ou photoélectriques pour les CNT) induisent un intérêt croissant pour des applications qui iraient des technologies de l'énergie à l'électronique moléculaire. Ainsi, ces deux matériaux présentent des perspectives intéressantes pour l'élaboration de dispositifs analytiques performants : Le diamant a pu être mis en œuvre pour la détection de métaux lourds [Tal07] ou de composés oxydo-réductibles à haut potentiel [For05] en milieu aqueux. Les tapis de nanotubes de carbone, à grande surface développée font l'objet d'études poussées pour les utiliser comme élément de transduction des signaux bioélectriques issus de cellules vivantes [Cor04]. Ils sont aussi utilisés comme « connecteurs » électriques de centres enzymatiques pour des applications en tant que biocapteur [Xia04]. Si ces deux matériaux font séparément l'objet de recherches intensives, ils n'ont, à ma connaissance, jamais encore été couplés dans une même interface fonctionnelle.
L'idée novatrice de ce troisième axe de recherche est de mettre en synergie ces deux structures carbonées pour élaborer un composite diamant-nanotubes. Celui-ci serait dans un premier temps destiné à des applications environnementales et plus particulièrement l'électroanalyse et la bioélectroanalyse d'eaux de consommation ou d'effluents. Ces travaux ont été initiés, en termes de faisabilité, dans le cadre du Cluster MACODEV (thèse de Charles Agnès) en collaboration avec Anne-Marie Bonnot (Institut Néel) et plusieurs résultats précurseurs au niveau international ont été obtenus.
Cette recherche nécessite une approche multidisciplinaire incluant la synthèse des matériaux, leur caractérisation et leur application aux analyses envisagées, qui m'est relativement naturelle.

Ce projet où Anne-Marie Bonnot et David Eon sont impliqués constitue le sujet de la thèse de doctorat UJF 2008-2011 de Sébastien Ruffinato (que je co-dirigerai avec Pascal Mailley du SPrAM), son thème étant focalisé sur l'élaboration d'un composite diamant-nanotubes de carbones. Ce composite original permettra en effet d'exploiter utilement la synergie des propriétés intrinsèques de chaque constituant élémentaire, pouvant mener à des propriétés physico-chimiques et physiques nouvelles (en conjuguant grande surface développée, biocompatibilité, connectivité électrique…).
Le diamant dopé au bore est un matériau fonctionnel présente un intérêt majeur pour la dépollution électrochimique [Lev03], ou la détection électroanalytique [Iva04, Här07] et bioanalytique [For05, Her07, Agn07]. En outre, c'est le seul matériau à posséder une fenêtre de stabilité électrochimique étendue dans l'eau permettant d'envisager la détection de composés difficilement oxydo-réductibles.
Les nanotubes de carbone présentent quant à eux des propriétés physiques, mécaniques et physico-chimiques originales. Notamment, leur taille nanométrique, leur rapport longueur/diamètre, leur (semi)conductivité en font des éléments incontournables pour la mise au point de dispositifs bio-électronique [Yan07] ou chimio-électroniques [Ban07]. Leurs propriétés collectives, sous formes de nappes ordonnées ou non, ont été aussi mises à profit en tant qu'électrodes à très grande surface développée pour le monitoring (et l'activation) de l'activité cellulaire par couplage capacitif [Cor04]. C'est ainsi que la biocompatibilité de ces matériaux a été démontrée. Parallèlement, la réactivité électrochimique de ces nanotubes est très faible et n'est dûe qu'aux zones de défauts que représentent leurs extrémités [Ban06], ce qui permettra de ne pas détériorer les caractéristiques électrochimiques inhérentes au diamant sous-jacent. Il est aussi possible de générer chimiquement des défauts structuraux sur les parois des tubes afin d'augmenter la réactivité interfaciale, pour des applications nécessitant un transfert de charge effectif. Enfin, le couplage intime de ces deux matériaux permettra la synthèse de

structures biocompatibles à très grande surface développée, dont l'utilisation comme matériau d'électrode pour l'électroanalyse ou les biocapteurs devrait se traduire par une sensibilité accrue.
En s'appuyant sur l'étude de faisabilité initiée par C. Agnès au cours du deuxième semestre 2007 (incluant la synthèse de nanotubes sur diamant, la modification biologique des nanotubes et la caractérisation des interfaces complexes obtenus), ce projet vise donc à l'élaboration et à la caractérisation fine des composites diamant-nanotubes de carbone, puis à leur application dans un premier temps comme transducteurs dans le développement d'électrodes et de biocapteurs enzymatiques ou cellulaires destinés à l'analyse environnementale.
Le premier stade de ce travail permettra de fiabiliser l'élaboration des composites. On se placera dans des conditions de synthèse telles que l'on obtienne des forêts de nanotubes ordonnés. Ce type de structure est obtenu par CVD à filament chaud (HF-CVD) via la croissance des nanotubes sur des couches catalytiques nanométriques à base de Cobalt et de Titane préalablement déposées par évaporation sur le substrat en diamant [Bon04]. L'obtention de ces structures denses de nanotubes, localisées par un bicouche titane-cobalt, fera l'objet d'un paramétrage rigoureux des épaisseurs respectives du Ti et du Co de façon à permettre l'optimisation de la densité de tubes tout en assurant une bonne adhérence et un bon contact électrique avec le substrat de diamant (si nécessaire). Par la suite, il sera alors possible de jouer sur la répartition microscopique des nanotubes (zones vierges et zones fonctionnelles) ainsi que sur leur répartition nanoscopique au sein d'une nappe (densité, ordre…).
Dans un second temps, les caractéristiques physiques et physico-chimiques intrinsèques à ces composites seront étudiées en profondeur. Ainsi, une attention particulière sera donnée à l'étude de l'interface diamant-nanotubes afin de maîtriser au mieux l'accrochage mécanique des CNT ainsi que leur contact électrique avec le diamant. De même, comme l'application finale vise à la mise en œuvre d'électrodes, les propriétés électriques, puis électrochimiques des composites seront évaluées. Leur application en électroanalyse de ces structures suppose de comprendre et de maîtriser les phénomènes fluidiques associés au mouillage et à la pénétration par le milieu d'analyse du faisceau de nanotubes. Dans ce contexte, le comportement nanofluidique des matériaux sera évalué avec l'aide du LPMCN (Université Claude Bernard, Lyon) ainsi que la possibilité de moduler ce comportement via l'activation électrique et chimique des nanotubes. De plus, les phénomènes de diffusion d'ions ou d'analytes dans ces milieux confinés devront être appréhendés afin d'optimiser le comportement analytique des composites.
En fin de compte, les matériaux obtenus seront utilisés pour l'analyse environnementale soit en tant qu'électrodes pour la détection électroanalytique de métaux lourds ou de perturbateurs endocriniens, soit en tant que transducteur dans le design de biocapteurs environnementaux destinés à la biodétection de composés nocifs tels que des pesticides ou des herbicides (collaboration avec le LSA (Université Claude Bernard, Lyon)). Dans le cadre d'une application électroanalytique, nous utiliserons la très grande surface développée provenant du réseau de nanotubes afin de détecter des métaux lourds par voltamétrie de redissolution anodique. Le principe de cette mesure consiste à électrodéposer les sels métalliques dissous dans un milieu puis à les redissoudre par balayage en potentiel. Cette méthodologie de détection permet lors d'une phase de dépôt d'accumuler les espèces présentes, même sous forme de trace, après quoi la redissolution permet de les séparer énergétiquement et de les quantifier. Les espèces visées ici seront le Plomb, le mercure, le nickel et le cadmium. Généralement, ce type d'analyse était opéré sur nappe de mercure ce qui excluait la détection de ce dernier et impliquait une certaine dangerosité de l'expérience. Récemment les travaux menés par Nicole Jaffrézic et Coll. ont montré l'intérêt du diamant pour de telles études [Tal07]. Le couplage des forêts de nanotubes permettra ainsi de démultiplier le potentiel analytique de cette technique du fait de la très grande surface développée.
Dans le contexte d'une application aux biocapteurs, chaque nanotube pourrait jouer le rôle de relais d'électrons avec des enzymes immobilisées à leur surface et/ou à leur extrémité. Ce travail impliquera la mise en œuvre de techniques de greffage de ces structures biologiques sur les nanotubes via le couplage des protéines sur des fonctions pendantes (type carboxylique) qui existent de façon native ou sont implémentées au moyen d'une attaque fonctionnelle. Une deuxième orientation serait de mettre en œuvre ces surfaces composites pour le « monitoring » de l'activité cellulaire dans le cas de cellules vivantes soumises à une eau souillée. L'activité bioélectrique des cellules, enregistrée d'une manière sensible grâce à la très grande surface développée des électrodes ainsi fabriquées, servirait alors d'indicateur de pollution pour la mesure de la toxicité d'eaux de consommation ou d'effluents. La faisabilité de cette opportunité sera évaluée sur la base des cellules utilisées au SPrAM pour d'autres applications bioanalytiques.

En complément des projets ci-dessus évoqués, une prise de contact personnelle est également en cours, en lien avec le SPrAM, avec l'Institut des Neurosciences (CHU de Grenoble, INSERM), lequel s'est montré ces derniers temps très positif et très intéressé par la valorisation possible des recherches envisagées sur les composites diamant-nanotubes dans le domaine biomédical. Dans ce contexte, des micro- et nanoélectrodes implantables dans le vivant peuvent être envisagées, pour la détection des signaux chimiques neuronaux, ou dans le but de réaliser directement l'électrostimulation neuronale. Une telle technique d'électrostimulation locale pourrait même être appliquée aux cellules souches du système nerveux central, ce qui serait de nature à ouvrir une voie nouvelle vers la régénération cellulaire de cette zone très peu accessible et particulièrement délicate du corps humain. Il pourrait être ainsi possible, sur le long terme, de contribuer efficacement aux recherches très actives de traitements médicaux portant sur des infirmités et maladies du système nerveux, jusqu'à présent réputées incurables, telles que certaines formes de paralysies, de dégénérescence cérébrale et nerveuses, ou de cancers cérébraux. Une réflexion très active est en cours en ce moment sur ces thèmes très porteurs pour le montage et le dépôt (possible en 2009) d'un projet Européen de recherche amont de nature exploratoire sur ces sujets, dans le contexte du Programme Cadre en cours de la Communauté Européenne. Des partenaires Européens (de deux pays différents : Espagne, Allemagne) avec lesquels nous sommes déjà en contact ont manifesté un vif intérêt pour ces recherches et pourraient d'ores et déjà y être impliqués. Ce sujet pourrait également constituer par lui-même, en complément de la thèse de doctorat déjà prévue, l'objet d'une thèse de doctorat ou d'un stage post-doctoral de longue durée spécifiques dont je serais co-encadrant. Une réflexion active est donc entreprise dans ce sens avec le SPrAM en parallèle.

5-4) Autres perspectives

D'autres perspectives de mes recherches sur le long terme pourraient avoir pour objet d'envisager sous un nouveau jour la valorisation du diamant polycristallin dopé pour le traitement électrochimique de l'eau (dépollution par réduction électrochimique des nitrates, par exemple), toujours dans un contexte très porteur d'applications environnementales et dans la continuité du projet MINEFI RITEAU NITRADIAM. L'éventualité et l'opportunité du dépôt d'un projet national en 2009 ou 2010 est dès aujourd'hui à l'étude sur ce sujet, où les partenaires industriels VEOLIA et METAL PROCESS pourraient être impliqués. Notre contribution originale pourrait y être la poursuite de nos efforts sur le développement d'électrodes en diamant polycristallin dopé au phosphore pour l'électrochimie, en explorant en lien avec un partenaire académique du domaine les propriétés d'émission électronique à partyir de la bande de conduction du matériau diamant vers les solutions aqueuses, selon la cristallinité, le niveau de dopage et les propriétés physico-chimiques de la surface. L'émission de champ par le diamant polycristallin dopé au phosphore pourrait également être étudiée en complément. Un stage post-doctoral de longue durée pourrait être programmé pour ce projet.

Enfin, le développement de la croissance MPCVD du diamant en couches minces sur sur substrats 3C-SiC fait également partie de mes objectifs sur le long terme, en mettant notamment en œuvre les possibilités qui sont offertes par le nouvel équipement SEKI Technotron en matière de nucléation et de croissance sous champ électrique. Une prise de contact est en cours avec des partenaires extérieurs spécialistes du 3C-SiC, dans laquelle nous tentons de dégager une voie de recherche sur ce créneau porteur en termes d'applications, autant dans le domaine de l'électronique de puissance que dans le secteur biomédical où la biocompatibilité reconnue du SiC pourra certainement être un atout.

5-5) Conclusion générale

Tous ces projets soulignent qu'une très probable et significative augmentation du rôle de la CVD des composés carbonés est à prévoir à l'Institut Néel sur le proche avenir et le plus long terme, aussi bien

pour la croissance du diamant dopé sous ses différentes formes cristallines (mono-, poly-, nanocristallin) et ses différents dopages (type p, type n) que pour l'élaboration des nanotubes de carbone. En continuant à me situer volontairement en plein cœur de cet effort, j'ai donc avant tout l'intention d'y apporter directement avec une vision large le bénéfice de ma longue expérience pratique de la croissance épitaxiale des semiconducteurs et des caractérisations associées. Dans la continuité de mon action présente, mon rôle restera également avec constance très actif en ce qui concerne la conception et le développement de nouveaux projets sur ces thèmes, et l'idée générale de paver le domaine de réalisations concrètes dans le domaine des applications y demeurera. Une première approche relativement traditionnelle vise en ce moment, dans la prolongation des efforts en cours, l'exploitation des propriétés du diamant semiconducteur dans le domaine de l'électronique. Mais en complément, un effort particulier y aura aussi pour objet, dans un contexte un peu moins classique, le développement de recherches à caractère interdisciplinaire, notamment dans le domaine environnemental ou même biomédical, où les composés carbonés que nous fabriquons trouvent pleinement leur raison d'être et leur place avec beaucoup de sens ainsi que cela a pu être montré. Enfin, je consacre depuis quelques années une part croissante de mon activité aux tâches d'encadrement et de formation de doctorants et de stagiaires post-doctorants, confirmant surtout en cela une expérience de plus de deux décennies qui ne s'est jamais interrompue dans ce domaine. Il est à prévoir que cette part d'activité spécifique augmente probablement encore dans le futur, en volume de temps mais également en termes de responsabilité scientifique et humaine. Ceci sera le cas non seulement parce que la conduite et le succès des recherches prévues en dépendent étroitement d'une manière évidente, mais aussi parce que la motivation profonde d'assurer en continu une transmission de savoir et de compétences vers mes collaborateurs plus jeunes au cœur même de l'expérience de recherche, qui m'a toujours animé depuis plus de vingt ans, continue à m'animer aujourd'hui fortement.

Références

[Agn07] C. Agnès, M. Bonnauron, P. Mailley, F. Omnès, P. Bergonzo, M. Nesládek, B. Jousselme, M. Billon, J.-C. Arnault, O. Elmazria, "Electrochemical derivatization of BDD electrodes using functional diazonium salts", Communication orale, 12th Hasselt Diamond Workshop - SBDD XII, Hasselt, Belgique, 28 Février -1 Mars 2007

[Agn08] C. Agnès, J.-C. Arnault, F. Omnès, P. Mailley, M. Billon, B. Jousselme, "XPS study of p-f(tris(bipyridine)Ru2+)phenyl electrografted from diazonium salt derivative on microcrystalline boron doped diamond", Communication orale, 13th Hasselt Diamond Workshop 2008 - SBDD XIII, Hasselt, Belgique, 25-27 Février 2008

[Ama86] H.Amano, N.Sawaki, I.Akasaki, Y.Toyoda, "Metalorganic vapour phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN layer", Appl.Phys.Lett. 48, 353 (1986)

[Ban06] C. E. Banks, R. G. Compton, "New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite", Analyst 131, 15 (2006)

[Ban07] P.R. Bandaru, "Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures", J. Nanosci. Nanotech. 7 1239 (2007)

[Bea98a] B.Beaumont, M.Vaille, G.Nataf, A.Bouillé, J.C.Guillaume, P.Vennéguès, S.Haffouz, P.Gibart, "Mg-enhanced lateral overgrowth of GaN on patterned GaN/sapphire substrate by selective Metal Organic Vapor Phase Epitaxy", MRS Internet J.Nitride Semicond.Res., vol.3, art.20 (1998)

[Bea98b] B.Beaumont, S.Haffouz, P.Gibart, "Magnesium induced changes in the selective growth of GaN by metalorganic vapor phase epitaxy", Appl.Phys.Lett. 72, 921 (1998)

[Beh99] M.K.Behnehani, E.L.Piner, S.X.Liu, N.A.El-Masry, S.M.Bedair, "Phase separation and ordering coexisting in $In_xGa_{1-x}N$ grown by metal organic chemical vapour deposition ", Appl.Phys.Lett. 75, 2202 (1999)

[Bon04] Anne-Marie Bonnot, Vincent Bouchiat, Marc Faucher, "Procédé de croissance de nanotubes de carbone", Patent number : WO 2004 094690

[Bon07] Mathias Bonnauron, Charles Agnes, Pascal Mailley, Jean-Charles Arnault, Jacques de Sanoit, Christine Mer, Licinio Rocha, Philippe Bergonzo, Milos Nesladek, Franck Omnès, Omar Elmazria, "Surface bio-functionalization of boron doped diamond", Diamond Electronics – Fundamentals to Applications 956: 81-87, 2007, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Editor(s): Bergonzo P, Gat R, Jackman RB, Nebel CE

[Bus04] E.Bustarret, J.Kacmarcik, C.Marcenat, E.Gheeraert, C.Cytermann, J.Marcus, T.klein, "Dependence of the superconducting transition temperature on the doping level in single-crystalline diamond films", Phys.Rev.Lett. 93(23), 237005 (2004)

[Cor04] M. A. Correa-Duarte, N. Wagner, J. Rojas-Chapana, C. Morsczeck, M. Thie, M. Giersig, "Fabrication and biocompatibility of carbon nanotube-based 3D networks as scaffolds for cell seeding and growth", Nano Lett. 4, 2233 (2004)

[Cor05] Y.Cordier, F.Semond, M.Hugues, F.Natali, P.Lorenzini, H.Haas, S.Chenot, M.Laügt, O.Tottereau, P.Vennegues, J.Massies, « AlGaN/GaN/AlGaN DH-HEMTs grown by MBE on Si(111) », J.Crystal Growth 278(1-4), 393 (2005)

[DeG94] F. R. De Gruji, J.C. Van der Leun, "Estimate of the wavelength dependency of Ultraviolet carcinogenesis in humans and its relevance to the risk assessment of a stratospheric ozone depletion", Health Phys. 67(4), 319 (1994)

[Del97] M.Delamar, G.Désarmot, O.Fagebaume, R.Hitmi, J.Pinson, J.M.Savéant, “Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : Application to carbon epoxy composites”, Carbon 35(6), 801 (1997)

[Dog99a] E.Doghèche, D.Rémiens, F.Omnès, “Optical properties of low-pressure metalorganic vpor phase epitaxy $Al_xGa_{1-x}N$ thin-film waveguides by prism coupling technique”, Appl.Phys.Lett.74(26), 3960 (1999)

[Dog99b] E. Doghèche, D. Rémiens, F. Omnès, «Interface properties of $Al_xGa_{1-x}N$/A1lN heterostructures from optical waveguiding information», Appl. Phys.Lett. 75, 3324 (1999)

[Flan97] L.B.Flannery, I.Harrisson, D.E.Lacklison, R.I.Dykeman, T.S.Chen, C.T.Foxon, “Fabrication and characterization of p-type GaN metal-semiconductor-metal photoconductors grown by MBE”, Mat.Sci.Eng. B 50, 307 (1997)

[For05] E. Fortin, J. Chane-Tune, D. Delabouglise, P. Bouvier, T. Livache, P. Mailley, B. Marcus, M. Mermoux, J-P. Petit, S. Szunerits, E. Vieil, «Interfacing boron doped diamond and biology: An insight on its use for bioanalytical applications», Electroanalysis 17, 517 (2005)

[Gho07] Slimane Ghodbane, “Réalisation, étude et optimisation de couches minces de diamant dopées au Bore en vue de leur utilisation comme électrodes pour la réduction des nitrates », Thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier, soutenue le 31 Janvier 2007

[Gho08] S.Ghodbane, F.Omnès, E.Bustarret, C.Tavarès, F.Jomard, “n-type phosphorus-doped polycrystalline diamond on silicon substrates”, Diamond and Related Materials 17 (7-10), 1324 (2008)

[Hac97] P.Hacke, H.Okushi, “Characterization of the dominant midgap levels in Si-doped GaN by optical-isothermal capacitance transient spectroscopy”, Applied Physics Letters 71(4), 524 (1997)

[Haf98] S.Haffouz, H.Lahrèche, P.Vennegués, P.de Mierry, B.Beaumont, F.Omnès, P.Gibart, “The effect of the Si/N treatment of a nitridated sapphire surface on the growth mode of GaN in low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy”, Applied Physics Letters 73(9), 1278 (1998)

[Här04] Andreas Härtl, Evelyn Schmich, Jose A. Garrido, Jorge Hernando, Silvia C.R. Catharino, Stefan Walter, Peter Feulner, Alexander Kromka, Doris Steinmuller, Martin Stutzmann, “Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications”, Nature Materials 3, 736 (2004)

[Här07] A.Härtl, J.A.Garrido, S.Nowy, R.Zimmermann, C.Werner, D.Horinek, R.Netz, M.Stutzmann, “The Ion Sensitivity of Surface Conductive Single Crystalline Diamond”, J. Am. Chem. Soc. 129, 1287 (2007)

[Her07] J. Hernando, T. Pourrostami , J. A. Garrido, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka, D.Steinmuüller, M. Stutzmann, “Immobilization of horseradish peroxidase via an amino silane on oxidized ultrananocrystalline diamond”, Diam. Rel. Mater. 16, 138–143 (2007)

[Hua93] C.H. Huang and T. A. Rabson, “Low-loss thin-film $LiNbO_3$ optical waveguide sputtered onto a SiO_2/Si substrate”, Opt. Lett. 18, 811 (1993)

[Iva04] T.A. Ivandini, R. Sato, Y. Makide, A. Fujishima, Y. Einaga, “Electroanalytical application of modified diamond electrodes”, Diam. Rel. Mater. 13, 2003 (2004)

[Jam04] G.R.James, A.W.R.Leitch, F.Omnès, M.C.Wagener, M.Leroux, “Correlation of transport and optical properties of Si-doped $Al_{0.23}Ga_{0.77}N$”, Journal of Applied Physics 96(2), 1047 (2004)

[Jam05] G.R.James, “On the growth and characterization of AlGaN alloys for optoelectronic device applications”, Philosophae Doctorate, Faculty of Science, Nelson Mandela Metropolitan University, Port Elizabeth, Afrique du Sud, Jan.2005

[Jam06] G.R.James , A.W.R.Leitch, F.Omnès, M.Leroux, «The effect of exciton localization on the optical and electrical properties of undoped and Si-doped $Al_xGa_{1-x}N$ », Semiconductor Science and Technology 21, 744 (2006)

[Job05] Sylvain Joblot, Eric Feltin, Emmanuel Beraudo, Philippe Vennéguès, Mathieu Leroux, Franck Omnès, Marguerite Laügt, Yvon Cordier, « Hexagonal c-axis GaN layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy on Si (001) », Journal of Crystal Growth 280, 44 (2005)

[Jon66] L. W. Jones, B. Kok, “Photoinhibition of chloroplast reactions. I Kinetics and action spectra”, Plant Physiol. 41, 1037 (1966)

[Kad04] M.Kadri, C.Baron, A.deneuville, “Impurities and parasitic phases in (100) epitaxial diamond films”, Diamond and Related Materials 13(4-8), 569 (2004)

[Kad05] M.Kadri, D.Araujo, M.Wade, A.Deneuville, E.Bustarret, “Effect of oxygen on the cathodoluminescence signal from excitons, impurities and structural defects in homoepitaxial (100) diamond films”, Diamond and Related Materials 14(3-7), 566 (2005)

[Kha93] M.A.Khan, A.Bhattarai, J.N.Kuznia, D.T.Olson, “High electron mobility transistors based on a $Ga/Al_xGa_{1-x}N$ heterojunction”, Appl.Phys.Lett. 63(9), 1214 (1993)

[Kle07] T.Klein, P.Achatz, J.Kacmarcik, C.Marcenat, F.Gustafsson, J.Marcus, E.Bustarret, J.Pernot, F.Omnès, Bo E.Semelius, C.Persson, A.Ferreira da Silva, C.Cytermann, “Metal-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond”, Physical Review B 75, 165313 (2007)

[Kor97] D.Korakakis, K.F.Ludwig, T.D.Moustakas, “Long range order in $Al_xGa_{1-x}N$ films grown by molecular beam epitaxy ”, Appl. Phys. Lett. 71, 72 (1997)

[Kun95] P.Kung, X.Zhang, D.Walker, A.Saxler, J.Piotrowsky, A.Rogalski, M.Razeghi, “Kinetics of photoconductivity in n-type GaN photodetector”, Appl. Phys. Lett. 67, 3792 (1995)

[Lau03] M.Laügt, E.Bellet-Amalric, P.Ruterana, F.Omnès, “An X-ray and TEM study of inhomogeneous ordering in $Al_xGa_{1-x}N$ layers grown by MOCVD”, J.Phys. and Chem. of Solids 64, 1653 (2003)

[Laz08] A.Lazea, V.Mortet, J.D’Haen, P.Geithner, J.Ristein, M.D’Olieslager, K.Haenen, “Growth of polycrystalline phosphorous-doped CVD diamond layers”, Chem.Phys.Lett. 454 (4-6), 310 (2008)

[Ler02] M.Leroux, S.Dalmasso, F.Natali, S.Helin, C.Touzi, S.Laügt, M.Passerel, F.Omnès, F.Semond, J.Massies, P.Gibart, “Optical characterization of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys ($x<0.7$) grown on sapphire or silicon”, Physica Status Solidi B 234, 887 (2002)

[Lev03] C. Lévy-Clément, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuville, C. Comninellis, A. Fujishima, “Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater”, Diam. Rel. Mater. 12, 606 (2003)

[Li04] J.Li, Y.Xu, T.Y.Hsiang, W.R.Donaldson, “Picosecond response of gallium-nitride metal-semiconductor-metal photodetectors ”, Appl.Phys.Lett. 84(12), 2091 (2004)

[Man71] H.M.Manasevit, F.M.Erdman, W.I.Simpson, “The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials”, J.Electrochem.soc. 118, 1864 (1971)

[Maru69] H.P.Maruska, J.J.Tietjen, « The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN », Appl.Phys.Lett. 15, 327 (1969)

[Maz06] G.Mazzeo, J.L.Reverchon, J.Y.Duboz, A.Dussaigne, "AlGaN-based linear array for UV solar-blind imaging from 240 to 280 nm", IEEE Sensors Journal **6**(4), 957 (2006)

[Mey95] B.K.Meyer, D.Volm, A.Graber, H.C.Alt, T.Detchprohm, A.Amano, I.Akasaki, "Shallow donors in GaN. The binding energy and the electron effective mass ", Solid State Communications 95, 597 (1995)

[McK87] A. F. McKinlay, B. L. Diffey, Journal de la Commission Internationale de l'Eclairage **6**, 17 (1987)

[Mey99] B.K.Meyer, G.Steude, A.Golder, A.Hoffmann, F.Bertram, J.Christen, H.Amano, I.Akasaki, "Photoluminescence of AlGaN on GaN epitaxial films ", Physica Status Solidi B 216, 187 (1999)

[Mie99] P.de Mierry, H.Lahrèche, S.Haffouz, P.Vennegués, B.Beaumont, F.Omnès, P.Gibart, "Sub-bandgap optical absorption of MOVPE-GaN grown under controlled nucleation", Materials Science and Engineering B 59, 24-28 (1999)

[Mon98] E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, F.Omnès, P.Gibart, and J.A.Muñoz, "$Al_xGa_{1-x}N$:Si Schottky barrier photodiodes with fast response and high detectivity", Appl.Phys.Lett. 73, 2146 (1998)

[Mon99a] E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, F.Omnès, B.Beaumont, P.Gibart, « Visible-blindness in Photoconductive and Photovoltaic AlGaN Ultraviolet Detectors », J.Electron.Mater. 28, 238 (1999)

[Mon99b] E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, B.Beaumont, F.Omnès, P.Gibart, "High UV/visible contrast photodiodes based on epitaxial lateral overgrown GaN", Electron.Lett. **35**, 1488 (1999)

[Mon99c] E. Monroy, F. Calle, E. Muñoz, F. Omnès, "AlGaN metal-semiconductor-metal photodiodes", Appl. Phys. Lett. 74, 3401 (1999)

[Mon99d] E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, and F.Omnès , "Effects of bias on the responsivity of GaN metal-semiconductor-metal photodiodes", Physica Status Solidi A 176, 157 (1999)

[Mon02] E.Monroy, T.Palacios, O.Hainaut, F.Omnès, F.Calle, J.-F. Hochedez, "Assessment of GaN metal-semiconductor-metal phtodiodes for high-energy ultraviolet photodetection", Appl.Phys.Lett. 80(10), 3198 (2002)

[Mos03] M.Mosca, J.L.Reverchon, N.Grandjean, F.Omnès, J.Y.Duboz, I.Ribet, and M.Tauvy, "Solar Blind (Al,Ga)N Metal-Semiconductor-Metal Devices for High Performance Flame Detection", Mat.Res.Proc.Vol. 764, 315 (2003)

[Mos04] M.Mosca, J.L.Reverchon, N.Grandjean, and J.Y Duboz, "Multilayer (Al,Ga)N structures for solar-blind detection", IEEE J. of Selected Topics in Quant.Electron. 10(4), 752 (2004)

[Mun97] E.Muñoz, E.Monroy, J.A.Garrido, I.Izpura, F.J.Sanchez, M.A.Sanchez-Garcia, E.Calleja, B.Beaumont, P.Gibart, "Photoconductor gain mechanisms in GaN ultraviolet detectors", Appl.Phys.Lett.71, 870 (1997)

[Mun99] E. Muñoz, E. Monroy, F. Calle, M. A. Sanchez, E. Calleja, F. Omnès, P. Gibart, F. Jaque, I. Aguirre de Carcer, «AlGaN-based photodetectors for solar UV applications», SPIE Proc. 3629, 200 (1999)

[Mun00] E. Muñoz, E. Monroy, F. Calle, F. Omnès, P. Gibart, "AlGaN photodiodes for monitoring the UV radiation", Journal of Geophysical Research 105, 4865 (2000)

[Nak91a] S.Nakamura, T.Mukai, M.Senoh, “High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes”, Jpn.J.Appl.Phys.Lett. 30, L1998 (1991)

[Nak91b] S.Nakamura, “GaN growth using GaN buffer layer”, Jpn. J.Appl. Phys. 30, L1705 (1991)

[Nak96] S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, T.Matsushita, Y.Sugimoto, H.Kiyoku, “Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes”, Appl.Phys.Lett. 69, 4056 (1996)

[Nes03] M.Nesladek, K.Haenen, J.D’Haen, S.Koizumi, H.Kanda, “N-type P-doped polycrystalline diamond”, Phys.Stat.Solidi (a) 199(1), 77 (2003)

[Omn99] F.Omnès, N.Marenco, B.Beaumont, P.de Mierry, E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, “Metalorganic vapour-phase epitaxy-grown AlGaN materials for visible-blind ultraviolet photodetector applications”, J.Appl.Phys. 86(9), 5286 (1999)

[Omn00] F.Omnès, E.Monroy, B.Beaumont, E.Doghèche, F.Calle, E.Muñoz, P.Gibart, $Al_xGa_{1-x}N$-based UV photodetectors and waveguides, Proceedings of Compound Semiconductor Power Transistors II and State-Of-The-Art Program on Compound Semiconductors XXXII, Electrochemical Society Vol.2000-1, R.F.Kopf, S.N.G.Chu and A.G.Baca, Editors, p.205 (2000) (article invité)

[Pal02] T.Palacios, E.Monroy, F.Calle, F.Omnès, “High-responsivity submicron metal-semiconductor-metal ultraviolet detectors”, Appl.Phys.Lett. 81(10), 1902 (2002)

[Ple87] Y.V.Pleskov, A.Y.Sakharova, M.D.Krotova, L.L.Bouilov, B.V.Spitsyn, “Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond”, J.Electroanal.Chem. 228, 19 (1987)

[Rut01] P.Ruterana, G.de Saint Jores, M.Laügt, F.Omnès, E.Bellet-Amalric, «Evidence for multiple chemical ordering in AlGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition», Appl.Phys.Lett. 78(3), 344 (2001)

[Set74] R. B. Setlow, “The wavelengths in sunlight effective in producing skin cancers : a theoretical analysis”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **71**, 3363 (1974)

[She99] B.Shen, K.Yang, L.Zhan, Z.Chen, Y.Zhou, P.Chen, R.Zhan, Z.Huang, H.Zhou, and Y.Zheng, “Study of photocurrent properties of GaN ultraviolet photoconductor grown on 6H-SiC substrate”, Jpn.J.Appl.Phys. 38,767 (1999)

[She00] S.T.Sheppard, K.Doverspike, M.Leonard, W.L.Prible, S.T.Allen, J.W.Palmour, “Improved 10 GHz operation of GaN/AlGaN HEMTs on silicon carbide”, Materials Science Forum, Vol. 338-342, Part.2, p.1643 (2000)

[Sho98] S. Shokhovets, R. Goldhahn, V. Cimalla, T.S. Cheng, C.T. Foxon, “Reflectivity studies of hexagonal GaN films grown on GaAs : Surface roughness, interface layer and refractive index”, J. Appl. Phys. 84, 1561 (1998)

[Ste99] G.Steude, B.K.Meyer, A.Golder, A.Hoffmann, F.Bertram, J.Christen, H.Amano, I.Akasaki, “Optical investigations of AlGaN on GaN epitaxial films ”, Applied Physics Letters 74, 2456 (1999)

[Tal07] O.El Tall, N.Jaffrezic-Renault, M.Sigaud, O.Vittori, “Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode”, Electroanalysis 19, 1152 (2007)

[Tan97] X Tang, Y. Yuan, K. Wongchotigul and M.G. Spencer, “Dispersion properties of aluminum nitride as measured by an optical waveguide technique”, Appl. Phys. Lett. 70, 3206 (1997)

[Tie69] P.K. Tien, R. Ulrich, J.R. Martin, “Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films”, Appl. Phys. Lett. 14 291 (1969)

[Ulr73] R. Ulrich, R. Torge, “Measurement of thin film parameters with a prism coupler”, Appl. Opt. 12, 2901 (1973)

[Usu97] A.Usui, H.Sunakawa, A.Sakai, A.Yamaguchi, “Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapour phase epitaxy”, Jpn.J.Appl.Phys. 36, L899 (1997)

[Vol08] Pierre-Nicolas Volpe, Pierre Muret, Franck Omnès, “Effect of ECR etching conditions of (100) Ib diamond substrates on homoepitaxial low boron doped diamond layer quality”, Phys.Stat.Solidi (a) 1-7, DOI 10.1002 (2008)

[Wad06] M.Wade, P.Muret, F.Omnès, A.Deneuville, “Technology and electrical properties of ohmic contacts and Schottky diodes on homoepitaxial layers grown on (100) diamond surfaces”, Diamond and Related Materials 15(4-8), 614 (2006)

[Wag03] M.C.Wagener, G.R.James, F.Omnès, “Intrinsic compensation of silicon-doped AlGaN”, Applied Physics Letters 83(20), 4193 (2003)

[Wal97] D.Walker, X.Zhan, A.Saxler, P.Kung, J.Xu, M.Razeghi, “$Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) ultraviolet photodetectors grown on sapphire by metal-organic chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. 70, 949 (1997)

[Whi76] J.M. White, P.F. Heidrich, “Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices : a simple analysis”, Appl. Optics 15, 151 (1976)

[Xia04] Yi Xiao, Fernando Patolsky, Eugenii Katz, James F. Hainfeld, Itamar Willner, “Plugging into Ezymes : Nanowiring of Redox Enzymes by a Gold Nanoparticle”, Science 299, 1877 (2003)

[Yan02] Wensha Yang, Orlando Auciello, James E. Butler, Wei Cai, John A. Carlisle, Jennifer E. Gerbi, Dieter M. Gruen, Tanya Knickerbocker, Tami L. Lasseter, John N. Russel, Lloyd M. Smith, Robert J. Hamers, “DNA-modified nanocrystalline diamond as stable, biologically active substrates”, Nature Materials 1, 253 (2002)

[Yan07] Wenrong Yang, Pall Thordarson, J. Justin Gooding, Simon P. Ringer, Filip Braet, “Carbon nanotubes for biological and biomedical applications”, Nanotechnology 18, 412001 (2007)

[Yos82] S.Yoshida, S.Misawa, S.Gonda, “Properties of $Al_xGa_{1-x}N$ films prepared by reactive molecular beam epitaxy”, J.Appl.Phys. 53, 6844 (1982)