



*République Algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen –  
Faculté des sciences  
Département De physique*



## ***THESE DE DOCTORAT***

*Spécialité : Physique  
Option : Energétique et Matériaux*

***Thème :***

***Étude et caractérisation d'un microsysteme à  
base de matériau nitruré AlGaN pour les  
applications biologique et biomédicale***

Présentée le 15/03/2015 par :

***Mr : ZEGGAI OUSSAMA***

Devant le jury d'examen :

M <sup>r</sup> N.E.CHABANE-SARI	Professeur (U. Tlemcen)	Président
M <sup>me</sup> A. BENSAOULA née OULD ABBAS	Professeur (U.Tlemcen)	Directrice de thèse
M <sup>r</sup> A. HAMDOUNE	Professeur (U.Tlemcen)	Examineur
M <sup>r</sup> B.DRAOUI	Professeur (U. Bechar)	Examineur
M <sup>r</sup> A. BELGHACHI	Professeur (U.Bechar)	Examineur

# Remerciements

Les travaux de recherche de cette thèse se sont effectués au sein de l'Unité de Recherche de Matériaux et Energies Renouvelables du Département du physique de l'Université de Tlemcen sous la direction de Pr BENMENSOUR Abdelhalim que je remercie vivement de m'y avoir accueilli.

Que Madame A. BENSAOULA née OULD ABBAS, professeur à l'Université de Tlemcen, directrice de thèse, trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour le soutien et les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer, et leurs rapports sur le plan scientifique et personnel tout le long de ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur CHABANE SARI Nasr Eddine, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour sa précieuse aide et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner mon travail en présidant lu jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur HAMDOUNE Abdelkader Professeur de l'Université de Tlemcen, pour la confiance et l'honneur qu'il m'accorde en acceptant de participer à ce jury.

Que Monsieur DRAOUI Belkacem, Professeur à l'université de Bechar, trouve ici mes remerciements les plus sincères et ma profonde reconnaissance pour ses conseils et pour sa participation au sein du jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur BELGHACHI Abderrahmane, Professeur à l'université de Bechar, pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury de cette thèse.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans mentionner les proches, famille et amis, qui sur le plan humain, m'ont soutenu par leurs encouragements. Un remerciement particulier et une reconnaissance la plus profonde vont à mes parents pour leurs aides inestimables et leurs disponibilités tout le long de la réalisation de ce travail. La présence de mes frères et ma sœur bien aimés à mes côtés a été importante pour surmonter les moments difficiles. Plusieurs personnes ont contribuées de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, je ne saurais les nommer toutes, mais je tiens à leurs exprimer mes vifs remerciements.

***A la mémoire de ma défunte grand-mère***

***A mes très chers parents***

***A mes frères***

***A ma sœur et son mari***

***A mes oncles et à mes tantes***

***A mes collègues de laboratoire***

***A mes amis***

***A tous ceux qui me sont chers***

## Résumé

Les matériaux nitrurés présentent un grand intérêt pour la réalisation de dispositifs de détection dans toute la gamme spectrale allant de l'infrarouge(IR) à l'ultraviolet (UV) grâce à la grande variation de leur largeur de bande interdite (environ 0.8 eV pour InN, 3.5 eV pour GaN, et 6.3 eV pour AlN). En effet, ce sont des matériaux thermiquement et mécaniquement très robustes.

Depuis sa réapparition au début des années 1990, le nitrure de gallium (GaN) a été considéré comme un matériau semiconducteur très intéressant et très prometteur pour ses potentialités d'application en optoélectronique pour l'émission et l'absorption dans l'ultraviolet et en électronique de puissance. Dans ce domaine, les propriétés physiques des nitrures d'élément III telles que la large bande d'énergie interdite, une mobilité électronique raisonnable, un fort champ de claquage et une grande stabilité chimique ont permis à ce système de matériaux d'être un bon candidat pour les applications hyperfréquences à haute puissance et haute température. La démonstration du premier transistor à haute mobilité électronique (HEMT) à base d'une hétérostructure d'AlGaN/GaN est venue confirmer le grand potentiel pressenti pour cette filière. Aujourd'hui, ces composants possèdent pratiquement le meilleur compromis puissance-fréquence dans un large domaine d'utilisation. Les applications s'étalent de l'électronique de puissance en passant par les communications sans fils jusqu'aux radars et stations de bases et bientôt ils couvriront le domaine des ondes millimétriques.

Dans notre recherche, l'intérêt majeur réside à étudier des transistors à haute mobilité électronique à base d'AlGaN/GaN utilisés dans les biocapteurs pour les applications biologique et biomédicale. Nous nous sommes intéressés à la structure de HEMT à base de hétérostructures d'AlGaN/GaN utilisées dans la construction de biocapteurs, afin de montrer le principe de fonctionnement de HEMT basé sur la mobilité électronique de gaz bidimensionnel (2DEG) et la vitesse de saturation de canal (2DEG) qui est très proche de la surface de fonctionnement (grille) pour la détection des analytes présents dans des solutions biologiques.

# Abstract

Nitrides materials are of great interest for the production of sensor devices in the whole spectral range from the infrared (IR) to ultraviolet (UV) through the wide variation in their band gap (about 0.8 eV for InN, 3.5 eV for GaN, and 6.3 eV for AlN). Indeed, these are thermally and mechanically robust materials.

Since its re-emergence in the early 1990s, gallium nitride (GaN) has been considered as a semiconductor material very interesting and promising for its potential application in optoelectronics for the emission and absorption in the ultraviolet and power electronics. In this field, the physical properties of group-III nitrides such as broadband forbidden energy, a reasonable electron mobility, a high breakdown field and high chemical stability have allowed this system to be a good material candidate for microwave applications of high power and high temperature. The demonstration of the first high electron mobility transistor (HEMT) based on a heterostructure AlGa<sub>N</sub> / GaN has confirmed the great potential tipped to this sector. Today, these components have almost the best compromise power frequency over a wide range of use. Applications spread of power electronics through the son without radar and communications to the base stations and soon they will cover the field of millimeter waves.

In our research, the main interest is to study high electron mobility transistors based on AlGa<sub>N</sub> / GaN used in biosensors for biological and biomedical applications. We are interested in the HEMT structure based heterostructures AlGa<sub>N</sub> / GaN used in biosensor construction, in order to show the principle of operation of HEMT based on the mobility of two-dimensional electron gas (2DEG) and the speed of saturation channel (2DEG) that is very close to the operation surface (gate) for the detection of analytes present in biological solutions.

## Table de matière

Introduction générale.....	8
----------------------------	---

### Chapitre 1 : Aperçu bibliographique sur les matériaux nitrures et surface de fonctionnement

1. Introduction.....	12
2. L'évolution des nitrures d'éléments III.....	12
3. Propriétés des matériaux III-nitrures.....	13
3.1. Propriétés cristallines.....	13
3.1.1. Polarité.....	14
3.2. Propriétés optiques.....	15
3.3. Propriétés mécaniques.....	17
3.3.1. Coefficients de dilatation thermique.....	18
3.4. Propriétés électriques.....	18
3.5. Propriétés piézoélectriques.....	18
3.5.1. Rappels sur la piézoélectricité.....	19
3.5.2. Permittivité diélectrique des matériaux III-N.....	19
3.5.3. Matrices piézoélectriques des matériaux III-N.....	20
3.5.4. Polarisation spontanée.....	20
4. Principales techniques d'élaboration des nitrures.....	21
4.1. Epitaxie en phase vapeur à partir d'hydruure (EPVH).....	21
4.2. Epitaxie en phase vapeur par métalloorganiques (MOVPE).....	21
4.3. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM).....	23
4.4. Les substrats.....	24
5. Surface de fonctionnement (nanotiges de ZnO).....	27
5.1. L'oxyde de zinc (ZnO).....	27
5.1.1. Propriété structural.....	28
5.1.2. Propriétés électriques de ZnO.....	29
5.1.3. Les propriétés optiques.....	30
5.1.4. Effet piézoélectrique.....	31
5.1.5. Les propriétés mécaniques.....	32
5.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques.....	32
5.2. Nanofils de ZnO.....	32
5.3. Dépôts électrochimique des réseaux de nanofils de ZnO.....	35
5.4. Propriétés électriques des nanofils de ZnO.....	37
6. Conclusion.....	38
References.....	39

### Chapitre 2 : Etude des Transistors à haute mobilité électronique d'AlGaIn/GaN pour l'application biocapteur

1. Introduction.....	46
2. Présentation des différents transistors de puissance.....	46
2.1. Transistors à effet de champ.....	46
2.1.1. Le MESFET.....	46
2.1.2. Le HEMT.....	46
2.1.3. Le MISHEMT.....	47
3. Historique du transistor HEMT.....	47
4. Les HEMTs (Al, Ga)N/GaN.....	48

4.1.	Description de la structure du HEMT AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> .....	48
4.1.1.	Le substrat.....	48
4.1.2.	La couche de nucléation.....	49
4.1.3.	La couche tampon.....	49
4.1.4.	Le canal.....	49
4.1.5.	L'espaceur.....	49
4.1.6.	La couche donneuse.....	50
4.1.7.	La couche Cap layer.....	50
4.2.	Principe de fonctionnement d'un HEMT.....	50
4.2.1.	L'hétérojonction AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> .....	51
4.2.2.	Propriétés physiques.....	51
4.2.2.1.	Polarités dans une hétérostructure.....	51
5.	Calcul de la densité de charge surfacique.....	53
6.	Gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG).....	58
6.1.	Calcul de la densité d'électrons $n_s$ dans le canal 2DEG.....	59
6.1.1.	La résolution par l'équation de Poisson.....	60
6.1.2.	La résolution par l'équation de Schrödinger.....	62
6.1.2.1.	Régime de faible inversion.....	65
6.1.2.2.	Régime d'inversion modéré.....	66
6.1.2.3.	Régime de forte inversion.....	66
7.	Caractéristique du courant.....	67
7.1.	Le Régime de faible inversion.....	68
7.2.	Le Régime d'inversion modérée.....	68
7.3.	Le régime de forte inversion.....	69
8.	Caractéristiques statiques $I_{ds}(V_{ds})$ .....	70
9.	Les biocapteurs.....	72
9.1.	Généralités sur les biocapteurs.....	72
9.2.	Architecture d'un biocapteur.....	73
9.2.1.	Le biorécepteur.....	73
9.2.2.	Le transducteur.....	73
9.3.	Caractéristique recherchées pour un biocapteur.....	74
9.4.	Principe de fonctionnement des biocapteurs.....	74
10.	Types de biorécepteurs et de transducteurs.....	75
11.	Les biocapteurs a glucose.....	75
11.1.	Le diabète et la mesure de la glycémie.....	75
11.1.1.	Les biocapteurs de troisième génération.....	77
12.	Conclusion.....	78
	Référence.....	79

### Chapitre 3 : Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

1.	Introduction.....	85
2.	Biocapteurs à base de matériaux III-N.....	85
2.1.	Biocapteurs à base de transistor à haute mobilité électronique d'AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> .....	86
3.	Capteurs à base de transistor haute mobilité d'électrons pour détection de glucose.....	87
3.1.	La fabrication de dispositifs.....	88
3.2.	Description du modèle mathématique de biocapteur HEMT D'AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> .....	89
3.2.1.	Partie HEMT.....	89

3.2.2.	Partie électrode.....	90
4.	Resultats obtenus de la simulation.....	91
4.1.	L'Influence de taux d'Aluminium sur $n_s$ du 2DEG et La couche d'AlGaN étant non intentionnellement dopée et $V_{gs}$ est nul.....	91
4.2.	Influence de la polarisation de grille et du taux d'aluminium et sur la densité de 2DEG.....	92
4.3.	Influence du dopage sur la densité de 2DEG.....	93
4.4.	Influence de la polarisation de grille et l'épaisseur de la couche barrière AlGaN sur la densité de 2DEG.....	94
4.5.	Influence de l'épaisseur de la couche barrière AlGaN sur $n_s$ du 2DEG.....	95
4.6.	Influence du dopage et la couche barrière AlGaN sur $n_s$ .....	95
4.7.	Influence de concentration de l'aluminium (Al) sur la tension seuil $V_{th}$ .....	96
4.8.	La mobilité du gaz bidimensionnel d'électrons.....	97
4.8.1.	Mobilité d'électron en fonction de fraction molaire Al.....	97
4.9.	Caractéristiques statiques $I_{ds}(V_{ds})$ .....	98
4.10.	Disruption de l'analyte.....	99
5.	Conclusion.....	103
	Reference.....	104
	Conclusion générale.....	105
	Publications.....	109

**Introduction**

**générale**

La bioélectronique est un domaine de recherche qui trouve des applications à travers un grand nombre de champs applicatifs et qui nécessite un interfaçage entre espèces biologique et la surface d'un matériau transducteur. L'interface matériau/espèce biologique apparaît dans ces conditions comme un paramètre critique qui implique donc que l'état de surface du matériau soit parfaitement connu et maîtrisé. De plus, l'activité des espèces biologique complexes comme les protéines et les cellules est conditionnée par leurs environnements mais également par la biocompatibilité du substrat qui dépend elle-même de son état de surface. Enfin, La mise au point d'un dispositif fonctionnel, nécessite d'immobiliser de manière stable l'espèce biologique sur ou au voisinage de la surface du matériau.

Le choix du matériau dépendra du mode de détection requis par l'application envisagée. Dans le cas des applications, le mode de transduction électrique est le seul possible. Les matériaux isolants comme le quartz ou le verre affichent une bonne biocompatibilité mais ne présentent qu'un intérêt limité lorsqu'un mode de transduction électrique du signal est requis. Les métaux tels que le platine et l'or sont très souvent utilisés comme électrode pour l'électrochimie. De plus, certains des métaux nobles tels que l'or ou l'argent sont biocompatibles. Une des limites des métaux est qu'ils sont sujets à la corrosion et deviennent toxiques en se dissolvant, ce qui exclut leur utilisation pour des applications nécessitant un contact prolongé avec un milieu vivant. Les semi-conducteurs (III-V, II-VI) ont quant à eux l'avantage de pouvoir être adopté pour un comportement électrique métallique mais ils ne sont en revanche pas tous biocompatibles.

Les critères de sélection du matériau seront basés sur son caractère biocompatible, le mode de transduction choisi et sur l'état de l'art des techniques de fonctionnalisation. Néanmoins, il est possible d'assembler deux matériaux différents pour obtenir une structure homogène qui présente des propriétés différentes. Ces matériaux composites trouvent aujourd'hui un intérêt croissant dans des domaines d'applications comme l'électrochimie, le photovoltaïque, la bioélectronique ou encore l'électronique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine de recherche de la bioélectronique et consiste à développer des matériaux qui permettent de répondre aux attentes croissantes du domaine médical, de biologie et du diagnostic clinique. Pour ce faire, nous avons choisi d'exploiter les propriétés originales des matériaux nitrures et des nanofils d'oxyde de zinc. Nous y développerons le principe de biocapteur tel que le mécanisme de détection. Ces capteurs qui utilisent les matériaux III-N exploitent des spécificités des transistors à haute mobilité électronique afin d'en faire adaptées à la détection biologique.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative aux propriétés physiques essentielles de matériaux de large gap (nitrures, oxydes de zinc). Nous avons rappelé aussi les applications actuelles et futures de ce matériau dans le domaine de l'électronique et biomédicale.

Les techniques de croissance employées actuellement pour l'élaboration de nitrure de gallium ainsi que les dispositifs (HEMTs) expérimentaux utilisés dans cette étude les couches épitaxiées et l'état de l'art pour l'application biomédicale (biocapteur) sont décrits dans le deuxième chapitre.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'application biomédicale comme le biorécepteur (ZnO/GOx) de biocapteur à glucose. Une simulation sur les capteurs biologiques

## Introduction générale

à base de HEMT d' AlGa<sub>x</sub>N/GaN (Higt électron mobility transitor) pour la détection de glucose sous Matlab pour des biocapteurs à base de HEMT est étudiée.

# Chapitre 1 :

Aperçu bibliographique sur les matériaux  
nitrurés et surface de fonctionnement

## 1. Introduction

Les semiconducteurs à grande largeur de bande interdite et particulièrement les composés III-N tels que le GaN et ses alliages sont par leurs propriétés physiques et chimiques de bons candidats pour la réalisation de composants de puissance à haute fréquence d'utilisation. En effet, leurs structures cristallographiques confèrent des propriétés telles que la haute conductivité thermique, fort champ de claquage, et fortes vitesses de saturation qui sont essentiels pour ce type d'applications

Les matériaux III-N sont sans doute les semi-conducteurs les plus intéressants pour l'optoélectronique et l'industrie de la microélectronique. Après une courte introduction sur les domaines d'application des composants de puissance, les semiconducteurs III-N et leurs propriétés propices au développement de filières seront rappelés. Nous évoquerons ensuite plus précisément les principales propriétés des matériaux semiconducteurs de la famille des nitrures (GaN, AlN et AlGaIn) et ses applications dans le cadre de transistors à haute mobilité électronique (HEMTs), nous sommes censés connaître les propriétés physiques de ce matériau et les problèmes rencontrés au cours de son élaboration.

## 2. L'évolution des nitrures d'éléments III

Les premiers éléments nitrurés ont été synthétisés entre la fin des années 1920 et le début des années 1930 par Tiede et al. et Johnson et al [1]. Cependant, ce n'est qu'en 1971 que l'on voit apparaître les premiers monocristaux de GaN avec Pankove et al. [2-3]. L'élaboration de ces derniers a permis de mesurer l'énergie de la bande interdite du GaN [4]. Très rapidement, le premier dispositif électroluminescent à base de GaN voit le jour [3]. Néanmoins, dans les années qui suivent, se heurtant à des difficultés technologiques (comme l'absence de substrat adapté en maille de GaN conduisant à des taux de dislocations élevés dans les couches de GaN épitaxiales, la difficulté d'obtenir un dopage de type p efficace, et un dopage résiduel  $n$  trop élevé, le développement de dispositifs à base de nitrures cesse de progresser. C'est l'amélioration des techniques de croissance qui permettra de surmonter ces obstacles.

En 1983, Yoshida et al. synthétisent les premières couches de bonne qualité grâce à la technique d'épitaxie en phase vapeur par précurseurs organométalliques MOCVD (pour Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). En 1991, le dopage p devient possible [5], et sera amélioré par S. Nakamura. Puis, la compagnie Nichia commercialisera les premières diodes électroluminescentes à base de GaN en 1993 [2]. En 1997 naissent les premières diodes laser [3]. Dès lors, les hétérostructures à base de nitrures trouvent de nombreuses applications dans le domaine de l'optoélectronique telles que le format Blue-Ray ou encore le HD-DVD offrant une plus grande capacité de stockage comparativement au CD et au DVD (les longueurs d'onde utilisées sont 780 et 635 nm pour le CD et le DVD). En effet, comme le matériau GaN émet dans le bleu, les limites de gravure dues aux phénomènes de diffraction sont repoussées. Il devient alors possible de concevoir des dispositifs à base de semiconducteurs nitrurés capables de stocker plus de données sur une même surface.

L'introduction de puits quantiques permet d'augmenter la plage de longueurs d'onde accessible. Un puits quantique est conçu en insérant une couche d'un semiconducteur A entre deux couches d'un semi-conducteur B dont le gap est supérieur à celui du matériau A. Cela conduit à une discontinuité des bandes de valence et de conduction à l'origine de la création d'un puits de potentiel aussi bien pour les trous que pour les électrons. Une telle structure confine les porteurs dans la direction de croissance. Les états électroniques ne se situent plus ni

au sommet de la bande de valence ni au minimum de la bande de conduction mais sont quantifiés en niveaux d'énergie discrets.

### 3. Propriétés des matériaux III-nitrures

Les semiconducteurs de la famille des matériaux III-V sont constitués d'un élément de la colonne III et d'un autre de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev (Tableau 1). Combinant les éléments III et N est possible pour former des composés binaires (exemples :GaN, AlN), ternaires (AlGaIn, InGaIn) et quaternaires (exemple :AlGaInN, GaInAsP) dont les propriétés physique ,électrique et optiques sont diverses et peuvent être ajustées avec le choix des éléments et des compositions. Parmi eux, les semiconducteurs de la famille des nitrures sont le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure d'indium (InN) et leurs composés ternaires et quaternaires dont des exemples ont été donnés précédemment [6].

III	IV	V
5 10.811 <b>B</b> BORE	6 12.011 <b>C</b> CARBONE	7 14.007 <b>N</b> AZOTE
13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE
31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC
49 114.81 <b>In</b>	50 118.71 <b>Sn</b>	51 121.76 <b>Sb</b>

Tableau 1. Extrait de tableau périodique

#### 3.1. Propriétés cristallines

Bien qu'il soit possible d'obtenir une structure cubique de type zinc blende, les nitrures du groupe III-V se cristallisent en général selon une structure hexagonale de type wurtzite. Il s'agit là de la phase stable obtenue naturellement lors de la croissance des couches de nitrure. C'est sous cette configuration que l'on obtient les couches monocristallines de meilleure qualité et les propriétés les plus intéressantes dans le cadre des microsystèmes.

Le cristal de GaN et d'AlN suit la classe cristalline hexagonale 6mm. Cette classification détermine sa symétrie. Les cristaux de cette catégorie présentent une isotropie dans le plan a-b et une forte anisotropie selon l'axe cristallographique c de direction [0001]. Les paramètres de cette maille sont donc  $a_0$  pour la direction contenue dans le plan et  $c_0$  pour celle de l'axe du cristal. Ces paramètres sont bien connus puisque mesurables même sur des couches fines monocristallines. Une manière simple de voir la structure de wurtzite est de la considérer comme la superposition de deux réseaux hexagonaux, un pour chaque atome du composé binaire. L'un de ces réseaux est décalé par rapport à l'autre par une translation selon l'axe c du cristal d'une valeur  $d_l$  correspondant à  $3/8c_0$  du paramètre  $c_0$  (Figure 1).

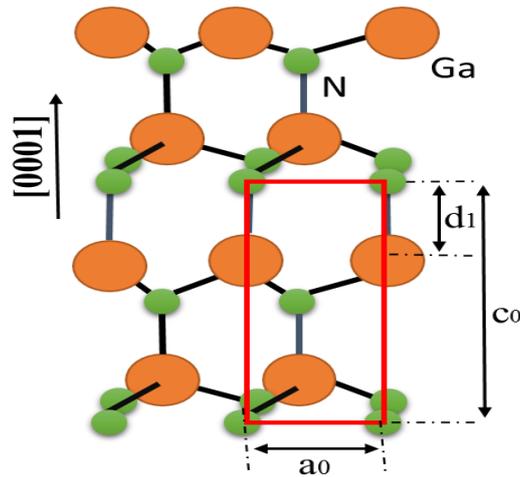


Figure 1. Structure wurtzite du nitrure de gallium

### 3.1.1. Polarité

La structure wurtzite n'est pas symétrique par rapport au plan (0001). En effet, les directions  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes : par exemple pour le GaN, on définit une polarité gallium et une polarité azote pour différencier les deux orientations. Par convention, l'axe  $[0001]$  est orienté du gallium vers l'azote. Sur la figure 2, nous avons schématisé les deux situations : les structures faites selon l'orientation  $[0001]$  sont dites à polarité gallium et celles faites selon  $[000\bar{1}]$  à polarité azote. Il convient de noter que la polarité d'une couche ne présage pas de la nature des atomes en surface. En effet, une couche à polarité gallium peut aussi bien se terminer par des atomes de gallium que par des atomes d'azote en surface.

La nature de la polarité influence la morphologie de surface et la stabilité de la structure. Il a été démontré que les couches de GaN polarité N sont plus réactives et peuvent être attaquées chimiquement contrairement aux couches de GaN polarité Ga [10], [11], [12]. La polarité obtenue dépend essentiellement du substrat utilisé, de la composition et des conditions de croissance de la couche tampon [13], [14].

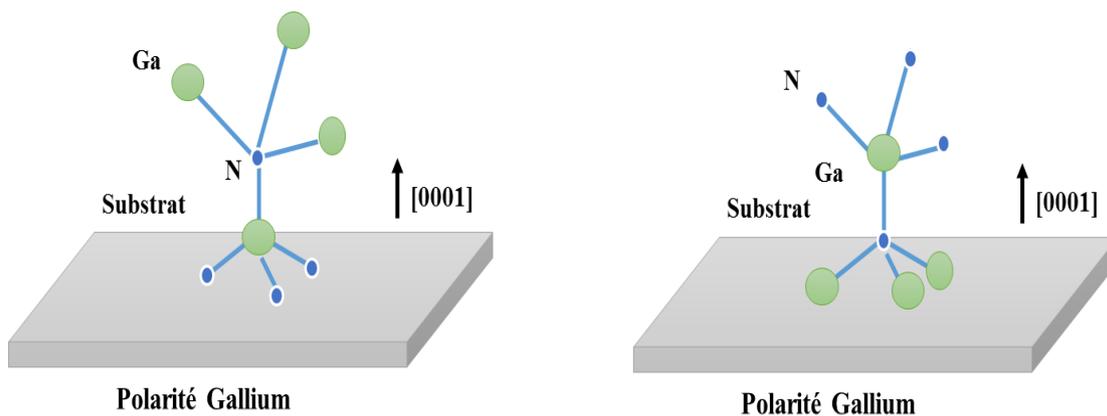


Figure 2. Définition des orientations cristallographiques  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  en fonction des polarités gallium et azote du GaN wurtzite.

Les valeurs des paramètres de maille proposés dans le Tableau. 2 sont celles qui dégagent aujourd'hui un consensus parmi les spécialistes car basées sur des revues d'articles

exhaustives publiées par Reeber et al. [8] dans le cas du GaN et par Rumyantsev et al. Dans celui de l'AlN [9]. Les propriétés de l'AlGaN sont données pour une proportion molaire  $x = 0,25$  afin d'illustrer le propos du début de cette section. Ces propriétés sont valables à 300 K et les coefficients de dilatation thermique sont aussi indiqués pour cette température.

Propriétés à 300 K	GaN	AlN	AlGaN $x = 0,25$
$a_0$ (Å)	3,188	3,112	3,169
$c_0$ (Å)	5,185	4,982	5,134
$c_0/a_0$	1,626	1,601	1.620

**Tableau 2.** Paramètres de maille du GaN, AlN, AlGaN [8,9].

Dans le cas des composés ternaires (qui contiennent deux éléments III et l'élément azote N) tels que l'AlGaN, l'InGaN ou le B GaN, les paramètres de mailles peuvent être calculés par la loi de Végard [15]. Cette loi relie les valeurs des paramètres de maille de l'alliage avec celles des composés binaires correspondants dans le cas où aucune contrainte ne déforme le réseau, *i.e.* le réseau est totalement relaxe. A titre d'exemple, les paramètres de maille du ternaire AlGaN sont donnés par les expressions suivantes :

$$c_{Al(x)Ga(1-x)N} = x \cdot c_{AlN} + (1-x) \cdot c_{GaN} \quad \text{Eq I.1}$$

$$a_{Al(x)Ga(1-x)N} = x \cdot a_{AlN} + (1-x) \cdot a_{GaN} \quad \text{Eq I.2}$$

### 3.2. Propriétés optiques

La plupart des nitrures d'éléments III sont des semiconducteurs à large bande interdite directe, ce qui en fait d'excellents candidats pour l'optoélectronique [16]. Leur énergie de bande interdite couvre une zone très étendue, allant de 0.7 eV pour l'InN [17] à 6.2 eV pour l'AlN. A l'instar des paramètres de maille, la valeur de bande interdite des composés ternaires des nitrures peut être calculée par la loi de Végard comme on peut le voir dans l'expression 3. Il s'agit du calcul de la valeur de gap du composé ternaire AlGaN. Dans le cas des alliages ternaires, l'énergie de bande interdite est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_g^{A_xB_{1-x}N} = x \cdot E_g^{AN} + (1-x) \cdot E_g^{BN} - x(1-x) \cdot b_g^{A_xB_{1-x}N} \quad \text{Eq I.3}$$

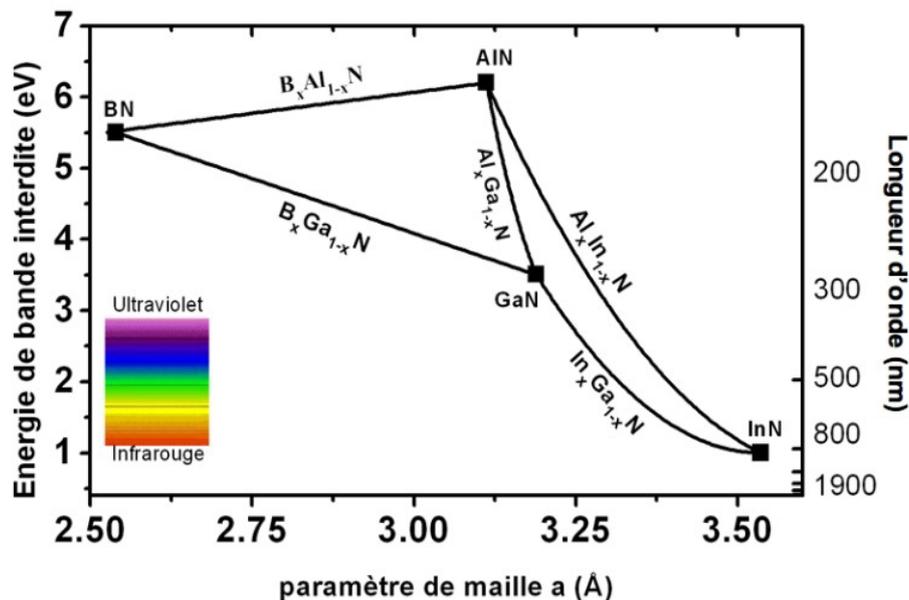
Où  $b^{A_xB_{1-x}N}$  est le terme de non linéarité de l'énergie de bande interdite, plus connu sous le nom de paramètre de courbure (*bowing*). Dans le cas de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}N$ , une valeur du paramètre de courbure d'environ 1 eV est généralement acceptée [24, 25]. L'énergie de bande interdite des composés nitrures dépend de la température selon l'équation de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{(\beta + T)} \quad \text{Eq I.4}$$

Où  $E_g(0)$  est l'énergie du gap à 0 K et  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes liées à la température de Debye. Elles ont été déterminées à partir de mesures de photoluminescence, d'absorption ou encore d'ellipsométrie [26, 27, 28, 29, 30]. Les valeurs rapportées dans la littérature sont regroupées dans le tableau 3.

	$E_g(0)$ eV	$\alpha$ (meV/K)	$\beta$ (meV/K)	Refs
GaN	3.479	0.87	884	[31]
	3.489	0.887	874	[32]
	3.492	0.531	432	[33]
		0.909	830	[34]
AlN	6.126	1.799	1462	[28]
		1.799	1429	[34]

**Tableau 3.** Paramètres de la loi de Varshni pour le GaN et l'AlN cristallisant dans la phase wurtzite.



**Figure 3.** Valeur de bande interdite pour les alliages binaires et ternaires de nitrures en fonction du paramètre de maille  $a$  et la longueur d'onde

Les valeurs d'énergie de gap des nitrures d'éléments III et de leurs alliages ternaires (dans la phase wurtzite) sont reportées sur le graphe de la figure 3 en fonction du paramètre de maille  $a$ . Les valeurs de gap des binaires GaN, AlN et InN sont respectivement 3.4 [18], 6.2 [19], et 0.7 eV [20]. Les valeurs de gap des composés ternaires sont représentées par des segments de droite joignant les deux points correspondants aux deux composés binaires constituants de l'alliage. Les valeurs de gap de ces alliages couvrent une très large bande spectrale allant de l'infrarouge jusqu'à l'ultra-violet lointain. Il est dès lors possible d'élaborer des composants optoélectroniques avec ces alliages capables d'émettre de la lumière dans toute cette gamme de longueurs d'ondes.

Comme nous venons de le voir, la bande d'énergie interdite des nitrures d'éléments III couvre une zone très étendue : de 0.7 et 1.2 eV pour l'InN jusqu'à 6.2 eV pour l'AlN, avec comme valeurs particulières 3.4 eV pour le GaN, 5.5 eV pour le w-BN [21] à température ambiante. Du fait de l'anisotropie de la structure wurtzite et du couplage spin-orbite, le sommet de la bande de valence du GaN et AlN est séparé en trois niveaux d'énergie comme on peut le remarquer sur le graphe de la figure 4. Il s'ensuit que l'on peut observer trois transitions excitoniques dont l'énergie est fonction de la contrainte dans la couche [22]. Une autre particularité des nitrures d'éléments III est d'avoir des coefficients piézoélectriques élevés [22]. Par conséquent, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte, ils présentent un fort champ électrique.

En outre, la polarisation spontanée (les barycentres des charges positives et négatives dans la maille sont distincts) conduit à l'existence d'un champ électrique induit dans les hétérostructures, même en l'absence de contraintes.

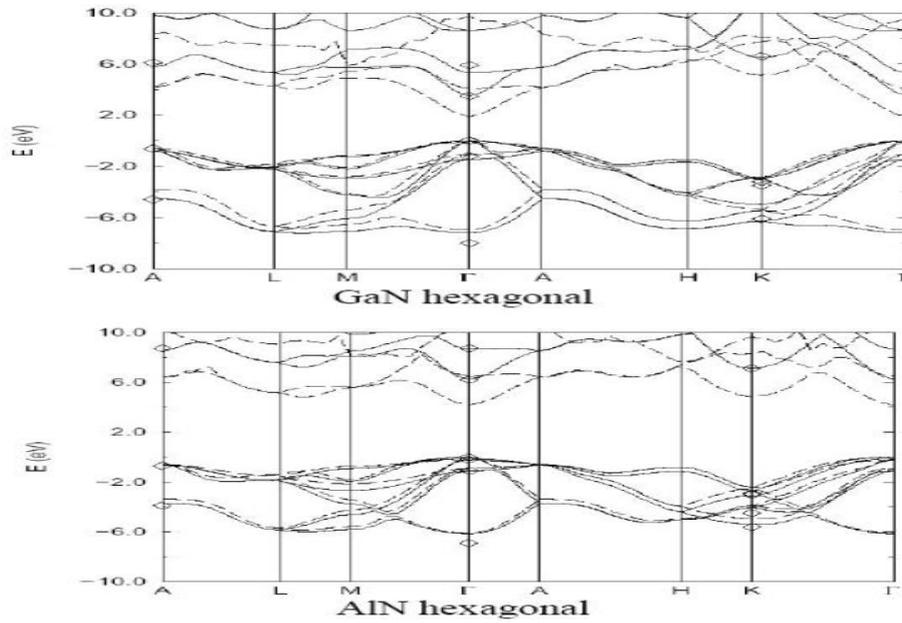


Figure 4. Structure de bandes du GaN et AlN [23]

### 3.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés des semi-conducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification des propriétés des semi-conducteurs : par exemple les propriétés vibrationnelles ou électroniques (largeur de la bande interdite). Dans le domaine d'élasticité, contraintes et déformations sont reliées par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad \text{Eq I.5}$$

Où  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{kl}$  et  $C_{ijkl}$  sont les tenseurs respectifs de contraintes, de déformation et d'élasticité. Ce dernier dans la symétrie wurtzite se simplifie en une matrice 6×6 des constantes élastiques  $C_{ij}$  ne comportant que 6 éléments indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Ceux-ci font encore l'objet de controverses et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents [35-36]. Le tableau 4 reporte les coefficients élastiques que nous avons utilisés issus de la référence [37].

	GaN	AlN
$C_{11}$ (GPa)	390	396
$C_{12}$ (GPa)	145	137
$C_{13}$ (GPa)	106	108
$C_{33}$ (GPa)	398	373
$C_{44}$ (GPa)	105	116

Tableau 4. Coefficients élastiques des III-nitrures en phase hexagonale [37].

### 3.3.1. Coefficients de dilatation thermique

Tout matériau soumis à un changement de température se déforme : c'est le phénomène de la dilatation thermique. Il convient d'en tenir compte lorsque l'on étudie les propriétés des semi-conducteurs à des températures différentes mais également lors de la croissance du matériau car celle-ci se fait à haute température. Ainsi une couche hétéroépitaxiée complètement relaxée à la température de croissance peut être contrainte à la température ambiante. Les coefficients de dilatation thermique permettent d'évaluer la déformation de la maille cristalline en fonction de la variation de température [39] (tableau 5).

	GaN	AlN
$\Delta a/a$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	5.59	4.2
$\Delta c/c$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	3.17	5.3

Tableau 5. Coefficients de dilatation thermique des III-nitrures en phase hexagonale [39].

### 3.4. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des nitrures d'éléments III sont très remarquables comparées à celles des semi-conducteurs standards : par exemple, le GaN possède un important champ de claquage ( $E_{\text{claquage}} > 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ ) et présente une grande vitesse de saturation des électrons ( $v_{\text{sat}} \sim 2.5 \times 10^7 \text{ cm/s}$ ) [40]. Un récapitulatif des propriétés intrinsèques des composés III-N et de quelques-uns des principaux semi-conducteurs cristallins est présente dans le tableau 6 ci-dessous.

Paramètres (300 K)	GaN	AlN
$E_g$ (eV)	3,4 (direct)	6,2 (direct)
$\mu_e$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	1400-2500	1100
$\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	30	14
$v_{\text{sat}}$ (cm/s)	$2,7 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$
$E_{\text{claquage}}$	$5 \times 10^6$	$11 \times 10^6$

Tableau. 6. Propriétés intrinsèques des composés III-N

### 3.5. Propriétés piézoélectriques

Les nitrures du groupe III-V sont des matériaux piézoélectriques et même pyroélectriques. Avant d'aller plus avant dans la description des propriétés électromécaniques de ces matériaux, il est bon d'insister sur un aspect du dépôt de ces couches qui est intimement lié à ce type de propriétés des matériaux. Notons que ces matériaux sont aussi piézorésistifs, l'AlN pouvant être utilisé comme matériau actif dans certains capteurs mécaniques [41]. Néanmoins, ces effets sont en général négligeables mais pour des dispositifs micrométriques ou millimétriques, ils peuvent induire des effets parasites.

Pendant le dépôt des couches de nitrures, il est ainsi possible de choisir l'orientation du composé binaire selon l'axe du cristal : on parle de polarité. Il existe donc deux polarités possibles pour le GaN (et l'AlN) : la polarité de type Ga (Al) et la polarité N. Cette distinction n'a pas d'influence sur le comportement mécanique de la structure. Par contre, comme inverser la polarité revient à renverser l'axe du cristal, ce paramètre a une influence fondamentale sur

les propriétés piézoélectriques. Les propriétés décrites dans cette partie ne sont valables que pour la polarité Ga/Al qui est majoritairement étudiée car plus simple à obtenir lors du dépôt.

### 3.5.1. Rappels sur la piézoélectricité

Un matériau est dit piézoélectrique lorsqu'il respecte deux comportements complémentaires. Premièrement, lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques, une distribution de charges électriques fixes apparaît dans son volume. On parle d'effet piézoélectrique direct. Deuxièmement, si le dit matériau est soumis à un champ électrique, le matériau se déforme microscopiquement et dans le cas d'une structure libre (ex : poutres, membranes, etc.), cela se traduit par une déformation macroscopique. On parle alors d'effet piézoélectrique indirect. Dans les deux cas, les grandeurs électriques et mécaniques sont proportionnelles entre elles. Le phénomène piézoélectrique est intégralement lié à la configuration cristalline du matériau. Ainsi, sur les 32 classes cristallines existantes, si toutes sont diélectriques, seules 20 d'entre elles sont piézoélectriques. Les nitrures d'éléments III sont de la classe 6mm qui est piézoélectrique. Ces classes ont en commun une propriété particulière ; elles sont dites non centrosymétriques. Cela signifie qu'il n'existe pas de symétrie centrale dans la maille. Toutefois, il existe une classe non centrosymétrique qui n'est pas pour autant piézoélectrique.

En général, les électrons de valence des différents atomes présents dans un matériau diélectrique se répartissent suivant l'électronégativité desdits atomes. Ils se créent alors des dipôles électriques au niveau microscopique dans le matériau. Pour les diélectriques centrosymétriques, les symétries de la maille empêchent tout effet macroscopique. De même, pour un matériau simplement piézoélectrique au repos, les barycentres des charges négatives et positives de ces dipôles s'équilibrent et aucune charge n'apparaît au niveau macroscopique. Néanmoins, cela n'est plus vrai si l'on supprime cette symétrie.

Ainsi, l'application d'un champ électrique externe qui agit sur les dipôles microscopiques et déforme la maille cristalline, va créer une distribution volumique de dipôles proportionnelle au champ appliqué comme pour tout diélectrique. Mais, à la différence des diélectriques centrosymétriques, ce n'est pas la seule conséquence observable. En effet, un matériau piézoélectrique va en plus se déformer de manière à ce que le champ engendré par la distribution dipolaire s'oppose au champ appliqué : c'est le principe des actionneurs piézoélectriques [42].

### 3.5.2. Permittivité diélectrique des matériaux III-N

Du fait de leur anisotropie, les permittivités relatives du GaN et de l'AlN prennent la forme d'un tenseur 3x3 reflétant les symétries du cristal et qui a la forme suivante :

$$\epsilon_{III-N} = \begin{bmatrix} \epsilon_{PLAN} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{PLAN} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_C \end{bmatrix}$$

Cependant, dans le cas des matériaux III-N, la différence entre  $\epsilon_{PLAN}$  et  $\epsilon_C$  est faible. Elle est même négligeable dans le cas de l'AlN. Le Tableau 7 rassemble les valeurs de ces constantes pour les deux matériaux.

	$\epsilon_{PLAN}$	$\epsilon_c$
<b>GaN</b>	10,4	9,5
<b>AlN</b>	9,1	9,1

**Tableau. 7.** Constantes diélectriques du GaN et de l'AlN

### 3.5.3. Matrices piézoélectriques des matériaux III-N

Les matrices piézoélectriques sont des matrices 3x6 dont la forme, à l'instar de la matrice de rigidité, dépend de la classe cristalline du matériau piézoélectrique considéré. Dans le cas des matériaux III-N, la matrice  $e_{III-N}$  est à la forme suivante :

$$e_{III-N} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Les valeurs des coefficients piézoélectriques sont généralement publiées pour la matrice  $e$  car ce sont les plus commodes à utiliser. Nous proposons dans le Tableau 8 les valeurs des coefficients  $e_{ij}$  les plus fiables publiées à ce jour pour le GaN et l'AlN.

	$e_{33}$ (C.m <sup>-2</sup> )	$e_{31}$ (C.m <sup>-2</sup> )	$e_{15}$ (C.m <sup>-2</sup> )	Référence
<b>GaN</b>	1,00	-0,36	-0,30	[43]
	0,65	-0,30	-0,33	[44]
	0,44	-0,22	-0,22	[45]
	0,73	-0,49	-	[46]
	0,67	-0,33	-0,39	[47]
	0,67	-0,37	-	[48]
<b>AlN</b>	1,50	-0,62	-0,48	[48]

**Tableau. 8.** Coefficients piézoélectrique  $e$  pour le GaN et l'AlN

La connaissance des coefficients piézoélectriques des nitrures d'éléments III nous permet de calculer la polarisation piézoélectrique qui peut être générée dans ces matériaux. Or, cette notion est suffisante pour décrire les phénomènes piézoélectriques. En effet, si  $\vec{P}$  est la polarisation électrique, toute distribution de dipôles électriques aura les mêmes effets qu'une distribution de charge de densité volumique  $\rho$  et de densité surfacique  $\sigma$ . Toutefois, les matériaux III-N ne sont pas simplement piézoélectriques. Ce sont aussi des matériaux pyroélectriques : ils sont naturellement polarisés.

### 3.5.4. Polarisation spontanée

La pyroélectricité apparaît pour les classes cristallines aux symétries particulières. Dans un matériau simplement piézoélectrique au repos, il y a superposition des barycentres des charges positives et négatives de la distribution de dipôles électriques située dans son volume. C'est le cas du quartz. Dans les matériaux pyroélectriques, la situation est différente. Ainsi, sans aucune influence extérieure, les conditions de symétrie en termes de charge électrique n'existent pas. Une polarisation est observable au niveau macroscopique pour le matériau au repos. Elle correspond à la résultante de la distribution dipolaire dans le volume. Cette polarisation ne varie pas dans le volume du matériau. Elle est donc uniforme du fait des symétries du cristal. On parle alors de polarisation spontanée, notée  $\vec{P}_{sp}$ . Cette polarisation génère à l'état naturel un champ électrique qui respecte la formule suivante.

$$\vec{E}_{PIEZ} = \frac{\vec{P}_{PIEZ}}{\epsilon} \quad \text{Eq I.6}$$

La valeur des polarisations spontanées des matériaux III-N est essentiellement déterminée par des modèles thermodynamiques. Le Tableau 9 fournit les valeurs des polarisations spontanées pour le GaN et l'AlN [42].

	GaN	AlN	Référence
$P_{sp}$ (C.m <sup>-2</sup> )	-0,029	-0,081	[52]

Tableau. 9. Polarisation spontanée à 300 K pour le GaN et l'AlN

## 4. Principales techniques d'élaboration des nitrures

Pour fabriquer des dispositifs électroniques et optoélectroniques à partir des nitrures, l'élaboration de couches minces de bonne qualité est nécessaire. L'épitaxie des nitrures se fait en général par des techniques d'élaboration bien précises telles que l'EJM, l'EPVH et l'EPVOM.

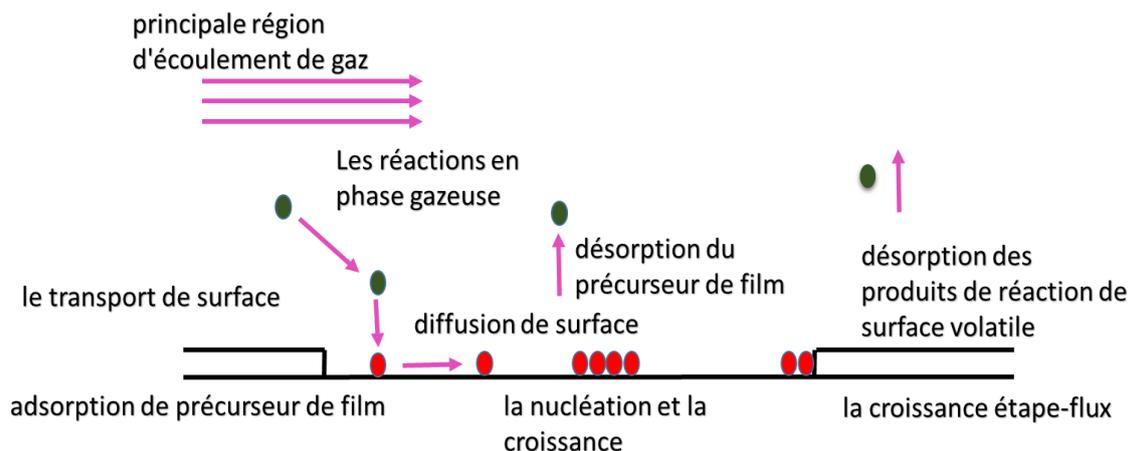
### 4.1. Epitaxie en phase vapeur à partir d'hydrure (EPVH)

L'EPVH a été historiquement la première technique de croissance de GaN. En 1969 *Maruska et al.*, ont fabriqué les premiers monocristaux de GaN [53]. La qualité cristalline de ces premières couches était mauvaise et la concentration résiduelle d'électrons élevée.

L'EPVH est une technique de croissance adaptée pour l'élaboration des couches épaisses (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ). La source d'azote utilisée est l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Tandis que l'élément métallique du groupe III (Ga) est acheminé vers le substrat sous forme de chlorure résultant du passage du gaz chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) sur du gallium liquide placé en amont à haute température. Le réacteur est dans un four à deux régions de température (T1 et T2 avec  $T1 > T2$ ). La source métallique est dans la zone (T1) et le substrat se trouve dans la zone (T2). Les vitesses de croissance obtenues sont très grandes. Par exemple, Nataf et al. [54] ont trouvé une vitesse de  $100\mu\text{m/h}$  avec un auto-dopage de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  de type n. Les potentiels de cette technique ont conduit les chercheurs à optimiser cette technique pour la fabrication de substrats GaN autosupportés (le GaN épais est séparé de son substrat saphir par des méthodes adaptées). Ces travaux ont été couronnés de succès qu'au début des années 2000.

### 4.2. Epitaxie en phase vapeur par métalloorganiques (MOVPE)

Il existe deux techniques principales d'épitaxie pour la croissance des matériaux nitrure-III. La plus utilisée est l'épitaxie en phase vapeur avec précurseurs métallo-organiques (MOVPE) parce qu'elle présente de grandes vitesses de croissance, le procédé n'a pas besoin d'un vide poussé, et les couches produites sont de bonne qualité. Cette technique sera décrite ci-dessous. La seconde technique utilisée est l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Elle permet d'atteindre de meilleures qualités cristallines, cependant le temps de dépôt est plus long et le procédé nécessite un ultravide. C'est pourquoi, elle est moins utilisée dans les procédés industriels et donc en recherche



**Figure. 5.** Schéma de fonctionnement de la croissance par MOVPE.

Le fonctionnement de la croissance MOVPE est schématisé dans la Figure 5. Cette technique de croissance utilise comme précurseurs des composés métallo-organique, c'est-à-dire des composés chimiques comportant au moins une liaison covalente entre un atome de métal et un atome de carbone. Les précurseurs et le gaz porteur arrivent dans le réacteur. Les précurseurs vont être adsorbés à la surface du substrat. Ils vont alors diffuser jusqu'à une marche où ils vont pouvoir se dissocier et ainsi être intégrés au réseau cristallin. Les produits de la réaction sont ensuite desorbés. Afin d'accélérer les vitesses de réaction, le substrat est chauffé. Enfin, ce dernier est mis en rotation pour homogénéiser la surface. Puisque la croissance se fait grâce à des réactions chimiques, il n'y a pas besoin de se trouver sous un vide poussé [56].

Les précurseurs utilisés pour la croissance des nitrures du gallium, de l'aluminium et de l'indium sont respectivement le triméthylgallium (TMAI), le triméthylaluminium (TMGa) et le triméthylindium (TMIn), 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 thermostats 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 pyrolysé 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 [57]. En réalité, les espèces ne sont pas introduites dans les conditions stœchiométriques dans le réacteur, puisqu'elles n'ont pas toutes la même réactivité et facilité à s'intégrer au réseau.

Généralement, on utilise un ratio V/III (azote par rapport au gallium et à l'aluminium) élevé. On peut également faire varier les concentrations d'espèces III en phase vapeur entre

elles en utilisant le ratio  $[TMAI]/([TMGa+TMAI])$ . Par exemple, pour incorporer 10 % d'aluminium en phase solide, on a, en phase vapeur, 25 % d'aluminium [58].

La température de l'échantillon lors de la croissance est également un paramètre déterminant dans la qualité cristalline des couches déposées [59]. En effet, pour obtenir un GaN avec une bonne qualité cristalline, la température de croissance doit être autour de 1000 °C. A l'inverse, l'AlN ne peut pas être déposé à même température sinon il se dissocie [60]. Au-dessus de cette température, l'aluminium s'intègre donc mal dans le GaN et il peut former des gouttes. De plus, du fait de la faible miscibilité du GaN et de l'AlN, il n'est pas rare de voir des ségrégations de phase dans les couches d'AlGaN [61,62].

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) [57].

### 4.3. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM)

Lors d'une croissance par EJM les éléments constituant du matériau à épitaxier viennent de déposer sur un substrat porté à haute température. Ces éléments issus de l'évaporation ou de la sublimation de sources solides sont véhiculés jusqu'au substrat sous forme de jets moléculaires. Cette technique nécessite donc la mise en œuvre d'un ultra vide dans le bâti. Les particules arrivant avec une certaine énergie sont adsorbées à la surface, sur laquelle elles vont pouvoir se mouvoir (Figure 6). Le temps pendant lequel les atomes restent sur la surface du substrat dépend de la température de celui-ci : une température trop élevée va favoriser la désorption des atomes. Les atomes en surface se déplacent pour rejoindre soit un autre petit groupe d'atomes et former un nucleus, soit un bord de marche déjà existant. Les nucléi continuent de se former (phase de nucléation) pour atteindre une densité critique à partir de laquelle on assiste à la formation de petits îlots. Les îlots vont ensuite coalescer pour former une mono-couche épitaxiale. Le processus ainsi répété donne le film épitaxié final.

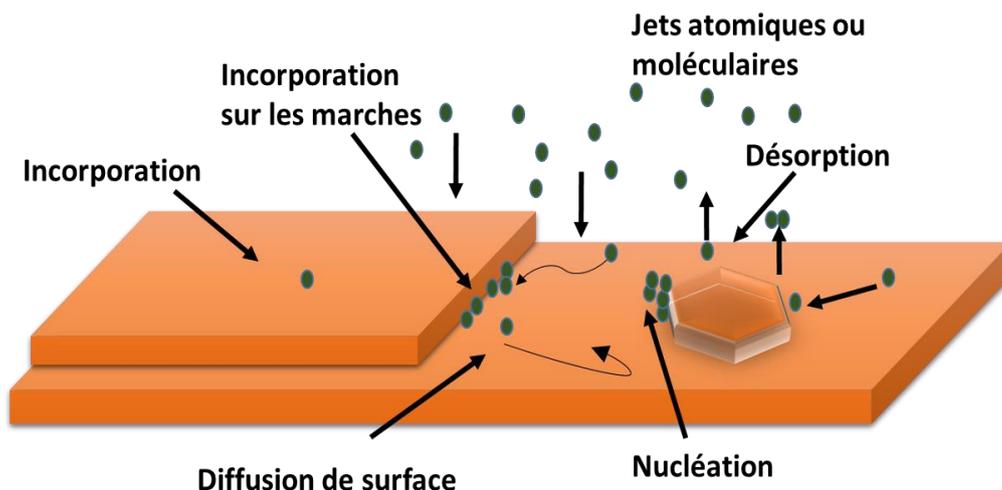


Figure. 6. Schéma de principe de la croissance en épitaxie par jets moléculaires

Dans le cas des nitrures, le gallium et l'aluminium atomiques sont obtenus par sublimation de sources solides. L'azote quant à lui est obtenu à partir d'un précurseur gazeux qui peut être soit de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) soit la molécule N<sub>2</sub>. Dans ce dernier cas la molécule N<sub>2</sub> très stable chimiquement est dissociée soit par radio fréquence (source d'azote RF) ou par résonance électron-cyclotron (ECR). La température de substrat pour le dépôt de nitrures par EJM est classiquement comprise entre 450°C et 850°C.

Ces températures relativement basses par rapport à l'EPVOM sont bien adaptées à la croissance de nitrures cubiques qui nécessitent une température comprise entre 630°C et 700°C. Cette technique présente plusieurs avantages comme la possibilité d'un contrôle in-situ de la qualité structurale et de l'épaisseur de la couche par mesure RHEED (diffraction d'électrons en incidence rasante). Elle est également très bien adaptée à la croissance d'hétérostructures nécessitant des interfaces abruptes car elle permet un contrôle très précis de la quantité de chaque espèce incorporée. Les dopages p et n peuvent être relativement bien maîtrisés car l'EJM utilise des sources solides de magnésium et de silicium très pures. Aucun résidu provenant d'une décomposition chimique ne va être incorporé de façon involontaire dans la couche. Cette technique présente cependant l'inconvénient de fournir des vitesses de croissance relativement basses (quelques monocouches par minute). Un autre inconvénient est le coût élevé de l'entretien d'un bâti [63]. Le Tableau 10 résume les principales techniques d'élaboration des nitrures

	<b>EJM</b>	<b>EPVOM</b>	<b>EPVH</b>
<b>Pression de croissance</b>	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-11</sup> Torr	50 - 500 mbar	0,5 - 1 bar
<b>Température du substrat</b>	500 - 900 °C	700 - 1100 °C	900 - 1100°C
<b>Vitesse de croissance</b>	0,1 - 1 µm/h	> 1 µm/h	10 - 100 µm/h
<b>Précurseurs</b>	NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , sources solides métallique (Ga, Al, In)	NH <sub>3</sub> , Triméthyl-Ga - Al -In	HCl, NH <sub>3</sub> , bain métallique (Ga, Al)
<b>Remarques</b>	- Contrôle des épaisseurs, des compositions et maîtrise des interfaces. - Contrôle <i>in situ</i> de la croissance. - Phase de développement.	- Croissance rapide. - Plateau mutli-substrats et substrats grande dimension. - Production industrielle.	- Couches épaisses de substrats - GaN autosupportés. - Production industrielle.

**Tableau. 10.** Principales caractéristiques des trois techniques de croissance généralement utilisées pour l'épithaxie de structures à base d'éléments nitrures

#### 4.4. Les substrats

Le développement tardif des nitrures d'éléments III par rapport aux autres semiconducteurs IV-IV, III-V et II-VI est lié en grande partie à l'absence de substrats pour la croissance épithaxiale. Liu et al. [52], ou encore O Ambacher [50] font un état de l'art des caractéristiques de la croissance de GaN sur différents substrats. Nous allons exposer dans la suite quelques considérations générales. Les substrats les plus couramment utilisés sont le saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le carbure de silicium (6H-SiC) et le silicium (Si).

Dans le cas du saphir, la croissance s'effectue généralement sur le plan c avec un désaccord de maille de 16% après rotation de 30° des axes de GaN par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le plan de croissance. Le désaccord de maille est défini par :  $(a_s - a_c)/a_s$ , où  $a_s$  est le paramètre de maille du substrat et  $a_c$  celui de la couche. Les principaux inconvénients de ce substrat sont une faible conductivité thermique (environ 0.25 W/cm.K à 100°C) et son caractère isolant. Le désaccord de maille avec GaN conjugué à une différence de coefficient de dilatation thermique induit une forte densité de dislocations des couches de GaN et d'AlN directement épitaxiées sur saphir ( $10^9 - 10^{10}/\text{cm}^2$ ). En revanche, le saphir est moins onéreux que le carbure de silicium et est transparent dans la gamme d'émission des nitrures. Il est possible d'améliorer la qualité cristalline en utilisant une couche tampon déposée sur le saphir. Les couches tampon ont pour rôle de réduire les dislocations et les fissures (cracks) dues au fort désaccord de maille qui dégradent les propriétés optiques et électroniques de la couche [52].

Le deuxième substrat est le carbure de silicium dont le polytype hexagonal le plus souvent utilisé est le 6H-SiC. Contrairement au saphir, ce dernier possède une conductivité thermique élevée (3.8 W/cm.K), une caractéristique particulièrement recherchée pour l'évacuation de la chaleur dans les dispositifs de puissance. De plus, il a l'avantage de présenter un faible désaccord de maille avec GaN qui est de -3.5%. Malheureusement, sa rareté le rend très coûteux. La densité de dislocations des couches de GaN épitaxiées est de l'ordre de  $10^9 - 10^{10}/\text{cm}^2$ , comparable à celle sur substrat saphir. La contrainte résiduelle est généralement une contrainte en tension, due à la différence des coefficients de dilatation thermique.

Le silicium cristallise dans une phase cubique mais le plan (111), dont la symétrie est hexagonale, permet l'épitaxie des nitrures en phase wurtzite. Le silicium (111) est très avantageux du point de vue du coût, de la qualité cristalline et de sa disponibilité dans des grandes tailles. Le problème majeur réside dans la différence entre son coefficient de dilatation thermique et celui de GaN, qui peut entraîner l'apparition de fissures dues à la contrainte en extension lors du refroidissement des échantillons de la température de croissance à la température ambiante. Le désaccord de maille par rapport au GaN est de 17% et la densité de dislocations de l'ordre de  $5 \cdot 10^9/\text{cm}^2$ .

Le GaN massif est a priori le meilleur substrat, mais sa fabrication reste difficile et onéreuse. Des substrats de haute qualité d'épaisseur de  $\sim 60 \mu\text{m}$  et de  $1 \text{ cm}^2$  de surface sont produits par dissolution d'azote sous haute température et haute pression dans le gallium fondu. Cependant, ces substrats sont fortement dopés n par la présence d'impuretés oxygène avec des concentrations qui peuvent atteindre  $10^{20}/\text{cm}^3$ . Une alternative à l'utilisation des cristaux massifs de GaN sont les pseudo-substrats de GaN élaborés grâce à la technique de croissance par épitaxie latérale (ELO pour Epitaxial Lateral Overgrowth) [51], qui permet de réduire la densité de dislocations à  $10^5 - 10^7/\text{cm}^2$ .

AlN est un substrat prometteur pour les nitrures car il présente l'avantage de cumuler des propriétés telles qu'une bonne conductivité thermique (2.85 W/cm.K), une bonne résistivité électrique et un coefficient de dilatation thermique adapté au GaN. Plusieurs techniques basées sur la sublimation, l'évaporation ou les réactions en solution sont utilisées pour la fabrication des cristaux massifs. Un des problèmes majeurs reste la contamination par l'oxygène, qui dégrade les propriétés structurales et thermiques du matériau.

	a (Å)	Désaccord paramétrique avec GaN (%)	Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /K) à 300K
<b>Saphir</b>	4.758	16 (rotation de 30° de GaN par rapport à Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le plan de croissance)	7.5
<b>6H-SiC</b>	3.080	-3.5	4.7
<b>Si (111)</b>	3.840	16.9	2.59
<b>GaN</b>	3.189	-	5.59

**Tableau. 11.** Caractéristiques de croissance de GaN sur des substrats saphir, carbure de silicium et silicium (111).

Le Tableau 12 résume les avantages et les inconvénients des principaux substrats utilisés pour l'épitaxie du GaN.

Substrats	Avantages	Inconvénients
<b>Saphir</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût acceptable</li> <li>- Grande stabilité thermique</li> <li>- Transparence : optoélectronique</li> <li>- Important désaccord paramétrique / GaN</li> <li>- Important désaccord thermique / GaN : compression résiduelle forte à 300K épaisseur des couches possible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mauvais conducteur thermique : limite le développement des dispositifs de puissance</li> <li>- Important désaccord paramétrique / GaN</li> <li>- Important désaccord thermique / GaN : courbure importante du substrat</li> <li>- Diffusivité possible d'impureté oxygène provenant du substrat</li> </ul>
<b>SiC</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très bon conducteur thermique : dispositifs de puissance</li> <li>- désaccord paramétrique raisonnable / GaN</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût important</li> <li>- Absorption d'une partie du spectre visible : limite le développement des dispositifs optoélectroniques</li> <li>- Coefficient de dilatation thermique &lt; GaN : contrainte extensive lors du refroidissement risque de fissuration épaisseur des couches limité</li> <li>- Diffusivité possible d'impureté silicium provenant du substrat</li> </ul>
<b>Si</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût faible</li> <li>- Disponibilité en grande taille</li> <li>- Bonne conduction thermique : composants de puissance</li> <li>- Gravure chimique possible : microsystemes, membranes,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Important désaccord paramétrique / GaN</li> <li>- Important désaccord thermique / GaN : contrainte extensive lors du refroidissement risque de fissuration épaisseur des couches limité</li> <li>- Diffusivité possible d'impureté silicium provenant du substrat</li> </ul>

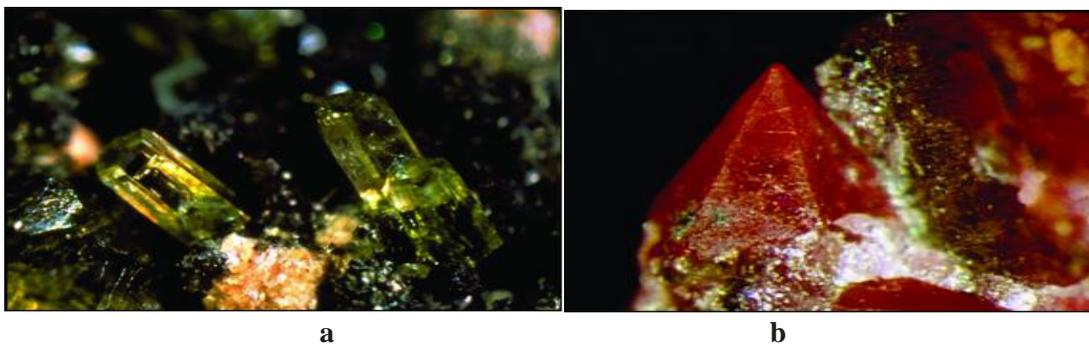
**Tableau. 12.** Résumé des avantages et des inconvénients des principaux substrats utilisés pour l'épitaxie de GaN

## 5. Surface de fonctionnement (nanotiges de ZnO)

Les avancées récentes dans la recherche interdisciplinaire et le diagnostic moléculaire ont permis le développement rapide des différentes classes de biocapteurs pour une large gamme de détection de bioanalyte avec des caractéristiques de détection améliorées. En outre, l'évolution continue dans les domaines de l'ingénierie et de la nanotechnologie ont contribué à la miniaturisation et de la multifonctionnalité dans la technologie des biocapteurs. Un schéma d'un biocapteur représenté sur la figure 24 de chapitre II indique clairement que les biomolécules de détection doivent être intégrés dans le système sur un support solide. Le type de support solide qui contient la biomolécule de détection (récepteur) est connu en tant que matrice. Une matrice appropriée améliore le signal de transduction et permet d'immobiliser des biomolécules avec une activité conservée. Les propriétés physico-chimiques de la matrice permettent de dicter le procédé d'immobilisation et la stabilité de fonctionnement de biocapteur [56]. En outre, la matrice modifie la résistance de la biomolécule à des changements physiques et chimiques, tels que des changements de pH, de température et de composition chimique. Récemment, des films minces de nanostructures de ZnO est beaucoup d'attention comme matrice appropriée pour la liaison biomolécules. Les progrès récents dans les protocoles présents de synthèse de nanostructures de ZnO et des couches minces, en plus des applications de structures de ZnO dans des biocapteurs.

### 5.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure 7). C'est un semiconducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie.



**Figure. 7.** Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b)

Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires. . .). Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [64, 65]. Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques.

### 5.1.1. Propriété structural

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique, i.e. polaire. En effet, l'ionicté dite de Philips de la liaison Zn-O est de 0,61 et la frontière au-delà de laquelle une liaison est considérée comme essentiellement ionique est de 0,68 [66]. Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la cristallographie de ZnO, dont la maille est du type wurtzite aux conditions normales de température et de pression et de type NaCl à hautes températures et hautes pressions [67].

La maille wurtzite correspond à des composés covalents et les propriétés de symétrie de cette maille placent ZnO dans le groupe d'espace P63mc. La figure 8 présente un schéma de la maille wurtzite de ZnO, les différentes distances caractéristiques du réseau cristallin sont récapitulées dans le tableau 13.

Le paramètre généralement utilisé pour caractériser la maille cristalline est  $u = 1/3(a/c)^2 + 1/3$  [70]. On peut voir ce paramètre comme une caractérisation de l'anisotropie du réseau, qui dans le cas du monocristal parfait vaut :  $u = 3/8$ .

a (Å)	c (Å)	c/a	u = 1/3(a/c) <sup>2</sup> +1/3	Référence
3,249	5,204	1,602	0,382	[68]
3,286	5,241	1,595	0,383	[69]
3,247	5,2075	1,603		[70]

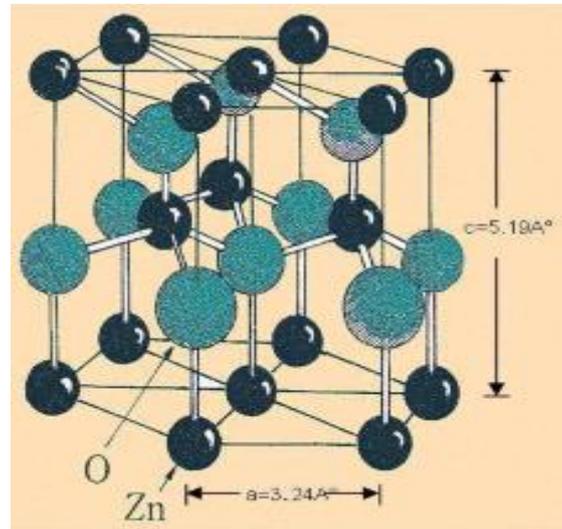
**Tableau. 13.** Les différentes distances caractéristiques du réseau cristallin

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie et autour de 10 GPa à température ambiante, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl qui cristallise en phase cubique à faces centrées et qui est illustrée sur la figure 1.1a [71]. Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17 % [72] et est typique des composés ioniques. Elle est métastable pour ZnO aux CNTP, ce qui illustre bien l'ionicté partielle de la liaison Zn-O.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. L'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules de l'oxyde maintiennent, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn-O [73].

De plus la structure wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallise sous cette forme à la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur  $-0.05 \text{ C.m}^{-2}$  [74].

De plus, lorsque l'on clive les cristaux de ZnO de type wurtzite parallèlement au plan basal de la maille hexagonale, deux surfaces structurellement et chimiquement différentes sont donc créées. Cette polarité est responsable d'un comportement spécifique de chacune des faces. Les recuits, le polissage ou les attaques chimiques par exemple n'affectent pas de la même manière les deux faces. Les modes de croissance ou d'épitaxie ou l'incorporation d'impuretés sont également très différents suivant la polarité considérée [76].



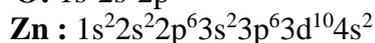
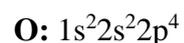
**Figure. 8.** Structure cristalline du ZnO (Wurtzite). [77]

### 5.1.2. Propriétés électriques de ZnO

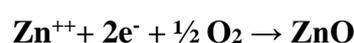
ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs de charges, étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure)

Une conductivité élevée ( $>5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (I, In, Ga, B, F) ou en combinaison [79]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux s\$imples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

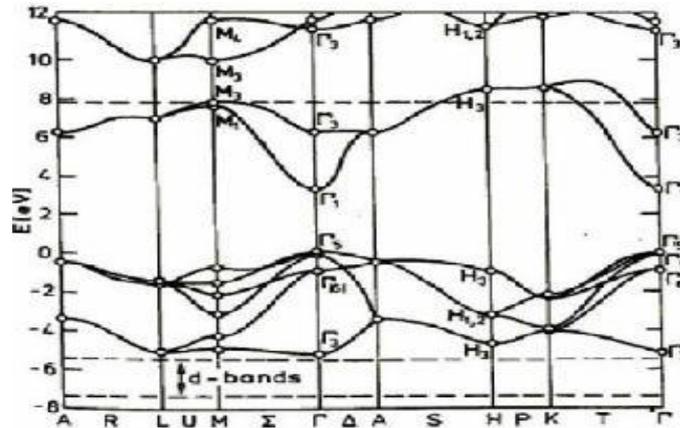
La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [80]. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La figure 9 [77] illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.



**Figure. 9.** Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ . Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stoechiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante du ZnO a une valeur de 3.37 eV [81]

### 5.1.3. Les propriétés optiques.

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion dans un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Dans le cas contraire, le matériau est un métal. Pour les semiconducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde contribution repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [82]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [83,84]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [85,86]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très

peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [87]. Fons et al. [88] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de l'efficacité élevée de sa luminescence, de son caractère non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) [89].

Pour étudier les propriétés de luminescence les films de ZnO peuvent être déposés à l'aide de plusieurs techniques telles que l'épitaxie par jets moléculaires [90], la pulvérisation r.f. magnétron [91], le dépôt par ablation laser (PLD) [92]. Le but des recherches entreprises en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [93-94]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [95-96].

Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation r.f. magnétron sur des substrats de silicium, Wang et al. [97] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission du violet diminue, alors que celle de bande ultraviolette augmente. Les auteurs expliquent ces résultats par des transitions d'électrons des états de queue de la bande de conduction aux états de queue de la bande de valence pour le violet, et de la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour l'ultraviolet.

B. J. Jin et al. [98] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescence sont liées aux propriétés électriques et à la stoechiométrie des films. L'intensité d'émission croît lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue. Lorsqu'on chauffe ZnO entre 900 et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge si le chauffage a lieu sous une flamme d'hydrogène à 750°C [99].

### 5.1.4. Effet piézoélectrique :

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [100]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont

déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique [101].

### 5.1.5. Les propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique.

### 5.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques.

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [102].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [103,104]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [105], ou encore l'oxydation des phénols [106]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [107].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [108]. L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique.

## 5.2. Nanofils de ZnO

Même si le ZnO à l'état massif peut déjà être considéré comme un matériau multifonctionnel [109], la morphologie particulière des réseaux de nanofils peut aider à exalter certaines propriétés de ZnO en élargissant la gamme d'application. En conséquence, les réseaux de nanofils de ZnO ont récemment soulevé un grand intérêt et ils ont été utilisés comme des briques de construction (building blocks) dans de nouvelles générations de dispositifs dans différents domaines d'applications tels que l'optoélectronique [110, 111], les piézoélectriques [112], l'émission de champ [113,114], les détecteurs de gaz [115,116], les systèmes micro-fluidiques [117] et les cellules solaires [118, 119]. En plus, les nanostructures de ZnO, réseaux

de nanofils inclus sont très prometteuses pour les applications spatiales à cause de leur grande résistance aux rayonnements de l'ordre des MeV [120]. Le contrôle des dimensions des nanofils est un point majeur pour améliorer la performance de la plupart des dispositifs.

Par exemple, le groupe de Yang [119] a montré que l'augmentation du facteur de rugosité ( $F_r$ ) des réseaux de nanofils de ZnO, participe à l'augmentation du rendement des cellules solaires à colorant (DSSC). Le  $F_r$  est défini comme étant le rapport entre une surface rugueuse (dans ce cas la surface des réseaux de nanofils) et une surface plane. D'autre part, Liao et al. [116] ont étudié l'influence du diamètre des nanofils de ZnO, obtenus par des techniques en phase vapeur, sur leur performance comme détecteurs de gaz. Ils ont trouvé que lorsque le facteur de surface-sur-volume des nanofils augmente la détection s'améliore.

Jusqu'à aujourd'hui plusieurs techniques ont été mises en place pour synthétiser les réseaux de nanofils de ZnO. Ces différentes techniques peuvent être divisées en deux grandes familles qui sont : les dépôts en phase vapeur et ceux en solution.

Plusieurs techniques de dépôts en phase vapeur ont été utilisées pour la synthèse des réseaux de nanofils de ZnO [121], comme par exemple : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [122], le transport chimique en phase vapeur (CVD) suivi de la condensation [123], l'épitanie organométallique en phase vapeur (OMCVD) [124], le dépôt par ablation laser pulsée (PLD) [125, 126], etc. La température élevée (400-1000°C) et le coût onéreux nécessaire pour synthétiser les dépôts de nanofils sont des caractéristiques communes à ces différentes techniques.

Toutefois, les techniques de dépôt des nanofils de ZnO en solution apparaissent comme des alternatives de basse température (<100°C), bien adaptées à la production à grande échelle avec des faibles coûts. En plus, le fait de travailler à faible température ouvre la possibilité de faire des dépôts sur des substrats (verre, plastique, textile...) instables à des températures plus élevées. Parmi les méthodes utilisées pour la formation des nanofils de ZnO en solution, il y a celles qui sont faites par des dépôts chimiques et électrochimiques en solutions aqueuses.

De nombreuses techniques chimiques ont été développées et étudiées pour le dépôt des réseaux de nanofils de ZnO. Ces techniques sont généralement constituées de deux étapes. Tout d'abord création des sites de nucléation sur le substrat et, ensuite par la croissance de ZnO. L'énergie d'interface entre les cristaux et le substrat est généralement plus faible que celle entre le substrat et la solution. Vu cette différence d'énergie, la sursaturation est plus faible sur le substrat, donc le dépôt des nanofils aura lieu sur ce dernier [127]. La décomposition thermique des précurseurs d'hydroxydes [128-129], la croissance hydrothermale [130,131] et la croissance dans des solutions aqueuses alcalines en utilisant des complexant [132,133] sont les méthodes chimiques en solutions aqueuses les plus utilisées pour déposer des réseaux de nanofils de ZnO sur des substrats. L'influence de nombreux paramètres (voir revue[134]) comme par exemple : la nature de complexant, les précurseurs du zinc, le pH de la solution, la force ionique, la sursaturation, le temps de dépôt et la nature du substrat sur les dimensions, la densité et la croissance des réseaux des nanofils ont été largement étudiés par ces méthodes. Mais, par cette méthode il y a généralement de la croissance latérale des nanofils au cours de dépôt, ce qui conduit d'une part à une coalescence de ces derniers, et d'autre part à limiter l'évolution du  $F_r$  et diminuer le rapport surface-sur-volume des réseaux [119, 135]. Par conséquence, au bout d'un certain moment, on passe des réseaux nanostructurés vers des couches compactes. Cela peut limiter énormément l'obtention des nanofils avec des rapports surface-sur-volume très grand qui sont nécessaires pour certaines applications.

En général, les méthodes électrochimiques possèdent plus de paramètres de contrôle en plus que les méthodes chimiques. Cela, est un des avantages des méthodes électrochimiques par rapport aux méthodes chimiques et qui pourra être une alternative pour comprendre mieux leur mécanisme de croissance et améliorer l'optimisation des dimensions d'une façon contrôlée. Le dépôt des réseaux de nanofils de ZnO par méthode électrochimique se fait sur des substrats conducteurs. Le principe de ces techniques consiste à faire réagir dans des solutions aqueuses des ions  $Zn^{2+}$  (provenant de la dissociation des précurseurs de zinc dans l'eau) avec des ions  $OH^-$  formés à la surface des substrats (ou électrode) généralement par la réduction électrochimique d'un précurseur de ces anions. La réduction des nitrates (NO) [136], de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) [137-138] et de l'oxygène moléculaire (O) [139] sont les trois principales méthodes utilisées pour déposer des réseaux de nanofils de ZnO par voie électrochimique.

Peu de travaux ont été consacrés au contrôle des dimensions des nanofils de ZnO par cette méthode. D'autre part, la nature du substrat, des précurseurs de zinc et de l'électrolyte, ainsi que beaucoup d'autres paramètres qui déjà ont été exploités par la méthode chimique ne sont pas encore étudiés systématiquement par la méthode électrochimique. Pourtant, cette dernière possède aussi plus de paramètres (potentiels, courants, densité de charge, etc.) qui n'existent pas dans les méthodes chimiques, et qui peuvent être exploités et étudiés pour le contrôle et la compréhension des mécanismes de croissance. En parallèle, la méthode électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à la méthode chimique, par exemple : la répartition électrique homogène sur le substrat qui donne lieu à des dépôts homogènes sur toute la surface, le bon contact électrique des réseaux des nanofils déposés sur le substrat conducteur (utilisation pour les dispositifs électriques) et le contrôle de la quantité de matière déposée par la connaissance de la densité de charge échangée durant le procédé de dépôt. Toute les considérations citées ci-dessus nous ont motivé à étudier la technique électrochimique pour le dépôt de ZnO.

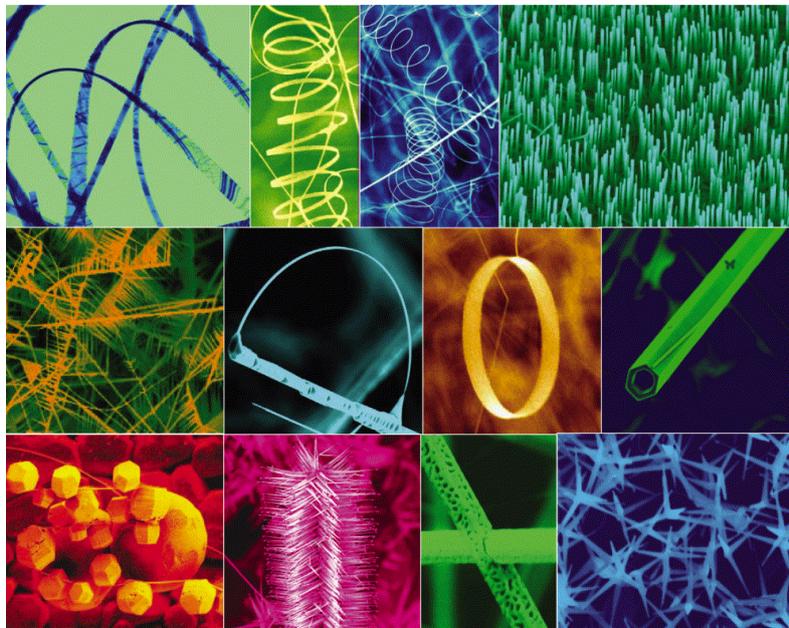
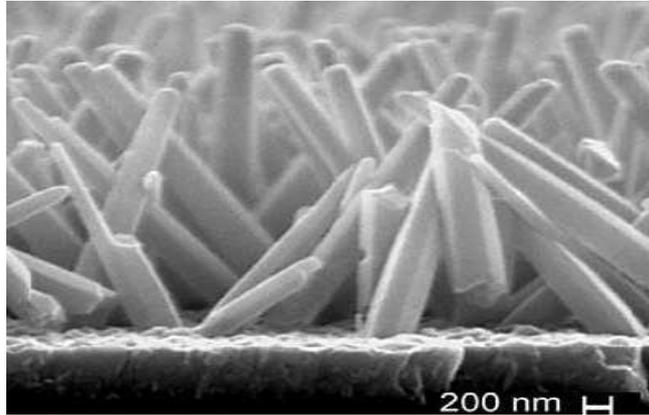


Figure. 10. Différentes formes de nanostructures de ZnO [154]

### 5.3. Dépôts électrochimique des réseaux de nanofils de ZnO

L'électrodépôt (ECD) est une méthode à faible coût qui permet en fonction des conditions de synthèse d'obtenir des réseaux de nanofils de ZnO (Figure 6). Jusqu'à maintenant, les nanofils déposés par cette méthode ont montré qu'ils sont de bons candidats potentiels dans plusieurs dispositifs comme les cellules photovoltaïques nanostructurées [118], dans les diodes électroluminescentes hybrides [111] et dans les systèmes micro-fluidiques [117].



**Figure. 11.** Image MEB de la coupe transverse d'un réseau de nanofils de ZnO obtenu par la méthode de réduction de l'oxygène moléculaire O (prise de la revue [140]).

Plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées pour déposer le ZnO. En fait, toutes ces méthodes ont un point commun qui est la production des ions OH<sup>-</sup> par réduction cathodique de différents précurseurs, sauf dans le cas étudié par le groupe de Switzer [141] où ils sont obtenus les nanofils de ZnO par oxydation anodique de l'acide ascorbique (C). Une fois produits, les ions OH<sup>-</sup> s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local. Ensuite, les ions Zn<sup>2+</sup> présents dans la solution réagissent avec OH<sup>-</sup> sur la cathode pour précipiter sous forme de Zn(OH)<sub>2</sub> qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final suivant la réaction suivante [139] :

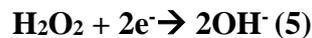
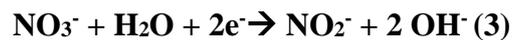


L'électrodépôt des nanofils de ZnO, peut se faire avec ou sans l'utilisation de matrices cylindriques possédant des pores de diamètres nanométriques. L'obtention des nanofils de ZnO à partir de la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été réalisée dans des matrices. Les matrices d'alumine AAM (Anodic Alumina Membrane) ou de polycarbonate ont été généralement utilisées. Tout d'abord, une couche métallique (d'or en général) est déposée par évaporation sur un des côtés poreux de la matrice qui sert de cathode pour la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A l'origine et avant d'être utilisées pour les dépôts des nanofils de ZnO dans des matrices, les méthodes de réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [136] et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [137-138] ont été utilisées pour les dépôts de couches minces de ZnO. Le nitrate de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) est à la fois utilisé comme précurseur des ions Zn<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup>. Après la dissociation de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans l'eau (Equation 2), en ions Zn<sup>2+</sup> et en nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), un potentiel est appliqué (-0,7 V vs Ag/AgCl [136]) de façon à réduire, à la cathode, les NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en ions nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et OH<sup>-</sup> (Equation 3). Ensuite ces derniers réagissent avec les ions Zn<sup>2+</sup> en suivant la réaction 1 pour produire ZnO.

Zheng et al. et Yuldashev et al. [142, 143] ont utilisé la méthode de réduction de  $\text{NO}_3^-$  pour déposer des nanofils de ZnO dans des matrices de type AAM. Après le dépôt de ZnO dans les pores, ils dissolvent les matrices et obtiennent des nanofils de ZnO. Ultérieurement, plusieurs études ont été faites avec cette méthode pour déposer des nanofils de ZnO sans les matrices. En 2005, Xu et al [144] ont utilisé cette même méthode, mais en ajoutant dans la solution de dépôt plusieurs types d'amines et des sels inorganiques pour jouer sur la morphologie du dépôt. Ils ont obtenu différentes morphologies parmi lesquelles des nanofils de ZnO. D'autre part, Lee et al [145] ont très récemment obtenu des nanofils de ZnO de différentes dimensions, sans aucun ajout, en faisant varier la concentration de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et le potentiel de réduction des  $\text{NO}_3^-$ .

Jusqu'à aujourd'hui et à nos connaissances la méthode de  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas donné suite à des dépôts de nanofils de ZnO, sauf dans le cas de dépôt dans des matrices de polycarbonate [146-147].  $\text{H}_2\text{O}_2$  est utilisé avec un précurseur de zinc ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ) et un électrolyte support ( $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{KCl}$ ). En appliquant un potentiel cathodique (-1.4 V [138]),  $\text{H}_2\text{O}_2$  se réduit à la surface de la cathode en produisant des ions  $\text{OH}^-$  (Equation 5) qui réagissent (Equation 1) avec les ions de  $\text{Zn}_2^+$  provenant de la dissociation de  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$  (Equations 4 et 6, respectivement) pour former des couches compactes de ZnO.



L'utilisation d' $\text{O}_2$  comme précurseur permet de déposer des réseaux de nanofils de ZnO sans matrices. Cette méthode a été développée par le groupe de Lincot [139, 148] et elle consiste à saturer en  $\text{O}_2$  (~1mM) une solution de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et de chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) utilisés respectivement comme précurseur de zinc et électrolyte support. Une fois que la solution est saturée en  $\text{O}_2$ , un potentiel de -1 V vs ECS est appliqué pour le réduire en  $\text{OH}^-$  (Equations 7 et 8) à la surface d'une électrode de verre ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ). Les  $\text{OH}^-$  adsorbés sur l'électrode réagissent avec  $\text{Zn}_2^+$  (provenant de la dissociation de  $\text{ZnCl}_2$  dans l'eau, Equation 6) pour former une couche compacte [139] ou des nanocolonnes [149] de ZnO. Le groupe de Lévy-Clément a adapté cette méthode pour obtenir des réseaux de nanofils de ZnO [118].



Avant la formation des ions  $\text{OH}^-$ , les molécules d' $\text{O}_2$  migrent vers la cathode par diffusion. Elles peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode sur un ou deux sites [150] donnant lieu à des mécanismes de réduction par échange de deux (Equation 7) ou quatre (Equation 8) électrons. L'origine de cette différence est due à l'état de surface de l'électrode et au pH de la solution utilisée [151, 152].

Au cours des dernières années, l'utilisation des nanostructures de ZnO pour les applications de biocapteurs a suscité un grand intérêt. Nanostructures offrent de nombreuses caractéristiques uniques et très prometteuses pour des réponses plus rapides et des configurations de capteurs de sensibilité élevée en raison de leurs petites dimensions. Il est intéressant de ZnO peut être cultivée pour former les nanostructures fortement anisotropes sur divers substrats, y compris le saphir, le verre, le silicium et les surfaces conductrices (par exemple de l'or) avec différentes morphologies. Nanomatériaux de ZnO peuvent agir en tant que un excellent substrat pour la détection de biomolécules [153].

#### 5.4. Propriétés électriques des nanofils de ZnO

Des nanofils de ZnO ont été élaborés par électrodépôt une technique à faible coût et très intéressante du moment où elle permet un contrôle de la qualité et des propriétés électrique des nanofils. Le principe de cette méthode est représenté dans la figure 12.

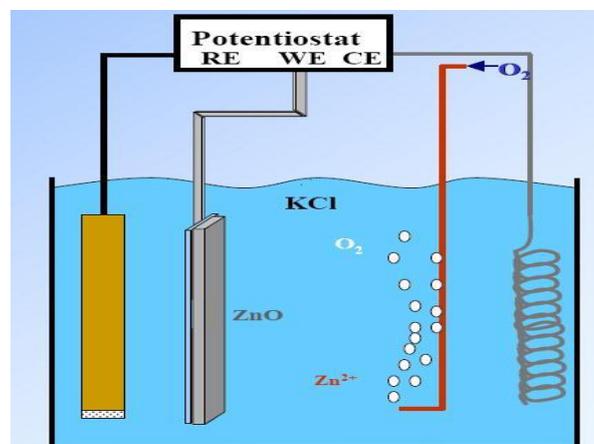


Figure. 12. Principe de l'électro dépôt des nanofils de ZnO [155].

La caractérisation structurale de ces nanofils démontre qu'ils cristallisent dans la phase wurtzite et croissent le long de l'axe c. Leur caractérisation optique démontre une forte diffusion dans la gamme 400-800 nm et un gap de 3.35 eV [155]. Ces nanofils sont principalement utilisés dans la fabrication des cellules solaires nanostructurés dont la figure 13 représente une cellule solaire à base de nanofils.

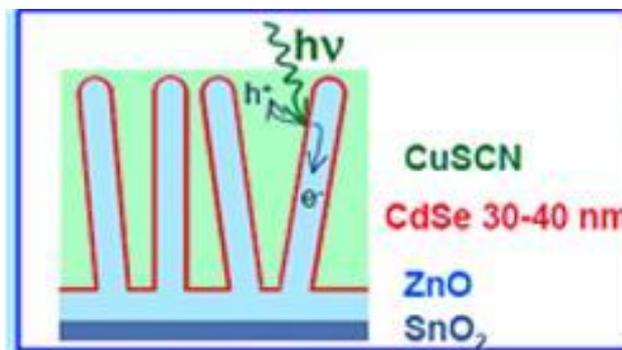


Figure. 13. Cellule solaire à base de nanofils. [156]

## 6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons rappelé les principales propriétés des nitrures GaN et AlN dans le type de structure hexagonale. Cependant la majeure partie des études rapportées jusqu'à ce jour ont été réalisées sur la phase hexagonale, celle-ci étant plus aisée à synthétiser. Nous avons donc vu dans ce premier chapitre les caractéristiques et les propriétés des nitrures GaN et AlN tant sur le plan structural, électronique, optique et piézoélectrique. Nous connaissons ses avantages (large gap direct selon toutes les compositions pouvant couvrir quasiment tout le spectre) et des points faibles (croissance difficile). Nous avons détaillé les différents substrats possibles pour l'épitaxie de matériaux nitrures ainsi que les technique de croissance et aussi les conditions de croissance par MOVPE.

Dans ce chapitre aussi, nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration. Sous forme de nanostructures, l'oxyde de zinc présente des propriétés nouvelles qui en font un matériau pour possibles applications surtout dans le domaine optique.

Quelques domaines d'application de l'oxyde de zinc ont été présentés tels que : les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes biocapteur (surface de fonctionnement)...etc.

Nous allons maintenant passer au deuxième chapitre décrivant l'hétérojonction, la polarisation et l'effet de gaz bidimensionnel (2DEG) dans le fonctionnement de transistor à haute mobilité électronique (HEMT)

## References

- [1] Warren C. Johnson, James B. Parsons, and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* 36, 2651 (1932).
- [2] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser, *Journal of Luminescence*, 4, 63 (1971).
- [3] J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser, *Journal of Luminescence*, 5, 84, (1972)
- [4] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* 4, 1211–1218 (1971).
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys* 28, L2112 (1989).
- [6] Sophie Barbet « Etude par microscopie à champ proche de matériaux III-N pour émetteurs électriques planaires », thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008)
- [7] N. Vellas. Etudes expérimentales de transistors HFET de la filière nitrure de gallium pour des applications de puissance hyperfréquences. Thèse de doctorat de physique appliquée de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [8] R.R. Reeber and K. Wang. Lattice parameters and thermal expansion of GaN. *J. Mater. Res.* 15(1), 2000, pp. 40-44.
- [9] S.L. Rumyantsev, M.S. Shur et M.E. Levinshtein. *Materials Properties of Nitrides. Summary in Gan-based Materials And Devices: Growth, Fabrication, Characterization & Performance*, éd. par M.S. Shur et R.S. Davis, World Scientific Publishing, Singapore, 2004, pp. 1-19.
- [10] B. Daudin, J. L. Rouvière, et M Arley, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2480 (1996).
- [11] E. S. Hellman, *MRS Internet JJ. Nitride Semicond. Res.* 3, 11 (1998).
- [12] J. L. Rouvière, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, et O. Briot, *Material Science and Engineering B* 50, 61 (1997).
- [13] M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar, et S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2635 (1997).
- [14] P. Han, Z. Wang, X. Duan, et Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3974 (2001).
- [15] L. Végard, *Z. Phys.*, 5, 17 (1921).
- [16] S. Nakamura S and Fasol G 1997 *Blue laser diode* (Berlin: Springer).
- [17] Davydov V Yu, Klochikhin A A, Seisyan R P, Emtsev V V, Ivanov S V, Bechstedt F, Furthmuller J, Harima H, Mudryi A V, Aderhold J, Semchinova O, Graul J 2002 *phys. stat. solidi (b)* 229 R1.
- [18] H.P. Maruska and J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327 (1969).
- [19] P.B. Perry et R.F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.* 33, 319 (1978).
- [20] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, *J. Appl. Phys.* 46, 3432 (1975).
- [21] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur. *Properties of advanced Semiconductor Materials*. Wiley interscience, 2001.
- [22] M. Leroux, *Materiaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoelectronique*. Hermes Science Publications, Paris, 2003.
- [23] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand and R.A. Abram *Electronic structure calculations on nitride semiconductors*, *Semiconductors science and Technology*. vol 14, n°1, P. 23-31, Jan. 1999.
- [24] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001)
- [25] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatu, N. Sawaki, et I. Akasaki, *J. Appl. Phys.* 61, 4540 (1987)

- [26] A. Salvador, G. Liu, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 67,3322 (1995)
- [27] M. O Manasreh, Phys. Rev. B. 53, 16425 (1996)
- [28] Q. Guo, et A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2453 (1994)
- [29] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Bouladakis, M. Alouani, et J. M. Wills, Phys. Rev. B 52,8082 (1995)
- [30] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, et J. J. Song, Appl. Phys. Lett. 66, 985 (1995)
- [31] F. Calle, F. J. Sánchez, J. M. G. Tijero, M. A. Sánchez, E. Calleja, R. Beresford, Semicond. Sci. Technol. 12, 1396 (1997)
- [32] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nafat, F. Semond, J. Massies, et P. Gibart, J. Appl. Phys. 86, 3721 (1999)
- [33] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, et S. Gonda, J. Appl. Phys. 85, 8386 (1999)
- [34] I. Vurgaftman, et J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003)
- [35] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride," Journal of Applied Physics, vol. 79, pp. 3343-3344, 1996.
- [36] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN," Physical Review B, vol. 53, p. 16310, 1996.
- [37] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," Journal of Applied Physics, vol. 94, pp. 3675-3696, 2003.
- [39] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-bandgap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," Journal of Applied Physics, vol. 76, pp. 1363-1398, 1994.
- [40] B. Gelmont, K. Kim and M. Shur, J. Appl. Phys. 74 (1993) 1818
- [41] M. Eickhof, O. Ambacher, G. Krötz et M. Stutzmann. Piezoresistivity of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN heterostructures. J. Appl. Phys. 90(7), 2001, pp. 3383-3386.
- [42] Stéphane VITTOZ, Modélisation et caractérisation de capteurs mécaniques intégrés à base d'hétérostructures AlGaN/GaN pour les environnements hostiles, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE (2006)
- [43] G.D. O'Clock et M.T. Duffy. Acoustic surface wave properties of epitaxially grown aluminum nitride and gallium nitride on sapphire. Appl. Phys. Lett. 23, 1973, pp. 55-57.
- [44] M.A. Littlejohn, J.R. Hauser, and T.H. Glisson. Monte Carlo calculation of the velocity-field relationship for gallium nitride. Appl. Phys. Lett. 26, 1975, pp. 625-628.
- [45] A.D. Bykhovski, V.V. Kaminski, M.S. Shur, Q.C. Chen, and M.A. Khan, Piezoresistive effect in wurtzite n-type GaN. Appl. Phys. Lett. 68(6), 1996, pp. 818.
- [46] F. Bernardini, V. Fiorentini et D. Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. Phys. Rev. B, 56, 1997, pp. R10024-R10027.
- [47] S. Shur, A.D. Bykhovski and R. Gaska, Pyroelectric and piezoelectric properties of GaN-based materials, MRS Proceedings, 537, G1.6, 1999.
- [48] F. Bernardini, V. Fiorentini et D. Vanderbilt. Accurate calculation of polarization-related quantities in semiconductors. Phys. Rev. B, 63, 2001, pp. 193201.
- [49] L. Liu et J. H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy, Materials Science & Engineering R: Reports R37, 61-127 (2002).
- [50] O. Ambacher, Growth and applications of group III-nitrides, Journal of Physics D, Applied Physics 31, 2653-710 (1998).

- [51] Z.R. Zytikiewicz, *Thin Solid Films* 412, 64–75 (2002).
- [52] F.Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian and J. MASSIES, *Phys. Stat. Sol. (a)* 188, 501 (2001).
- [53] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, The preparation and properties of vapour-deposited singlecrystal-line GaN, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327-9 (1969).
- [54] G. Nataf, B. Beaumont, A. Bouillé, S. Haouz, M. Vaille et P. Gibart : *J. Cryst. Growth*, 192:73, (1998).
- [55] Hicks, R.F. Metalorganic chemical vapor deposition. [Online] 05 27, 2007. [Cited: 02 01, 2012.] <http://www.seas.ucla.edu/prosurf/MOCVD.htm>.
- [56] Vanessa GORGE, Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITE PARIS-SUD 11, (2012).
- [57] Franck Omnès, Couches minces de nitrures d'éléments III et de diamant : de la croissance par CVD des semiconducteurs de grand gap aux applications, Mémoire d'Habilitation, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, (2008)
- [58] Pantzas, K., et al. Investigation of a relaxation mechanism specific to InGaN for improved, MOVPE growth of nitride solar cell materials. *Physica Status Solidi A*. 2012, Vol. 209, 25.
- [59] Gautier, S., et al. GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHy and NH<sub>3</sub>. *Journal of Crystal Growth*. 2007, Vol. 298, 428.
- [60] Wu, J. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *Journal of Applied Physics*. 2009, Vol. 106, 011101.
- [61]. Trybus, E., et al. Characteristics of InGaN designed for photovoltaic applications. *Physica Status Solidi c*. 2008, Vol. 5, 1843.
- [62]. Ho, I.-H. *Applied Physical Letters*. 1996, Vol. 69, 2701.
- [63] Stéphane fanget, matériaux et hétérostructures à base de nitrures d'éléments iii en phase cubique et hexagonale pour l'optoélectronique, thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de lyon, (2002)
- [67] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». *physica status solidi (b)* 247.6 (avr. 2010), p. 1424–1447 (cf. p. 22, 27).
- [68] C. Klingshirn. « ZnO: From basics towards applications ». *physica status solidi (b)* 244.9 (sept. 2007), p. 3027–3073 (cf. p. 22–23).
- [69]- PHILLIPS, J. C., Ionicity of the chemical bond in crystals, *Reviews of Modern Physics*, 42(3),p.317,(1970)
- [70]- Ozgur, U and all; A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98(4) , pp.041301–103,(2005)
- [71]- Bates, C. H., White,W. B., et Roy, R., New High-Pressure polymorph of zinc oxide, *Science*,137(3534) ,p. 993,(1962)
- [72]- Ashrafi, A. et Jagadish, C., Review of zincblende ZnO : stability of metastable ZnO phases, *Journal ofApplied Physics*, 102(7) , pp. 071101–12,(2007)
- [73]- Karzel, H. and all, Lattice dynamics and hyperfine interactionsin ZnO and ZnSe at high external pressures, *Physical Review B*, 53(17), pp. 11425, (1996)
- [74]- Catti, M., Noel, Y., et Dovesi, R., Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11), pp. 2183–2190,(2003)
- [76]- G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002)
- [77] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [79] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid \_lms* 1, 102 (1986)
- [80] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).

- [81] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* 122-123 (2007).
- [82] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [83] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165, 348(1999).
- [84] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35, 1193(2000).
- [85] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80(2002).
- [86] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, L71(1998).
- [87] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Ph ys. Res. B*169, 59(2000).
- [88] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*, 627, 201-202(1999).
- [89] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.* 79, 943(2001).
- [90] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. *J. App. Phys.* 84, 3912(1998).
- [91] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materails*, 26, 23 (2004).
- [92] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin soild films*, 107, 366(2000).
- [93] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa *Solid State Commun.* 103, 459 (1997).
- [94] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett*, 16, 146(1999).
- [95] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, *App. Phys. Lett*, 68, 403(1996).
- [96] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin*, 35, 54(1992).
- [97] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci*, 123, 201(2002).
- [98] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. *Mat. Sci & Eng*, B71, 301(2000).
- [99] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie. Paris, V, (1962).
- [100] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 285 (2005) 30.
- [101] M. Link , *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [102] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [103] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (1995) 2981.
- [104] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, **70** (1997) 2230.
- [105] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*, **57** (1953) 2850.
- [106] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, **76** (1954) 820.
- [107] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 428.
- [108] Yasua Iida, *AIST Today*, **3** (2003) 14.
- [109] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005)
- [110] W.I. Park, G.C. Yi, *Adv. Mater.*, 16, 12 (2004)
- [111] R. Könenkamp, R.C. Word, M. Godinez, *Nano Lett.*, 5, 2005 (2005)
- [112] Z.L. Wang, X.Y. Kong, Y. Ding, P.X. Gao, W.L. Hughes, R.S. Yang, Y. Zhang Y, *Adv. Func. Mat.*, 14, 943 (2004)
- [113] X. Wang, J. Zhou, C. Lao, J. Song, N. Xu, Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, 19, 1627 (2007)
- [114] C. Ye, Y. Bando, X. Fang, G. Shen, D. Golberg, *J. Phys. Chem. C*, 111, 12673 (2007)
- [115] L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, L.F. Voss, S.J. Pearton, H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, J. Jun, J. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 222106 (2005)

- [116] L. Liao, H.B. Lu, J.C. Li, H. He, D.F. Wang, D.J. Fu, C. Liu, W.F. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1900 (2007)
- [117] C. Badre, T. Pauporté, M. Turmine, D. Lincot, *Nanotechnology*, 18, 365705 (2007)
- [118] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.*, 17, 1512 (2005)
- [119] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.*, 4, 455 (2005)
- [120] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, R.L. Jones, J.R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 811 (1999)
- [121] C.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, *Semicond. Sci. Technol.*, 20, S22-S34 (2005)
- [122] S.C. Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, *Chem. Mater.*, 15, 3294 (2003)
- [123] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.J. Choi, *Adv. Funct. Mat.*, 5, 323 (2002)
- [124] W.I. Park, D.H. kim, S.W. Jung, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, 22, 4232 (2002)
- [125] Y. Zhang, R.E. Russo, S.S. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 043106 (2005)
- [126] J. Zuniga-Perez, A. Rahm, C. Czekalla, J. Lenzner, M. Lorenz, M. Grundmann, *Nanotechnology*, 18, 195303 (2007)
- [127] P. O'Brien, T. Saeed, J. Knowles, *J. Mater. Chem.*, 6, 1135 (1996)
- [128] L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3350 (2001)
- [129] D.S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien, *Chem. Comm.*, 15, 1651 (2002)
- [130] Z.R. Qiu, K.S. Wong, M.M. Wu, W.J. Lin, H.F. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2739 (2004)
- [131] A.L. Pan, R.B. Liu, S.Q. Wang, Z.Y. Wu, L. Cao, S.S. Xie, B.S. Zou, *J. Cryst. Growth*, 282, 125 (2005)
- [132] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.*, 12, 3773 (2002)
- [133] J. Duan, X.T. Huang, E. Wang, *Mat. Lett.*, 60, 1918 (2006)
- [134] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 14, 2575 (2004)
- [135] L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y.F. Zhang, R.J. Saykally, P.D. Yang, *Ang. Chem. Inter. Ed.*, 42, 3031 (2003)
- [136] M. Izaki, T. Omi, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L53 (1996)
- [137] Th. Pauporté, D. Lincot, *J. of Electroanal. Chem.* 517, 54 (2001)
- [138] Th. Pauporté, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 148, C310 (2001)
- [139] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 864 (1998)
- [140] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Com. Ren. Chi.*, 9, 717 (2006)
- [141] S.J. Limmer, E.A. Kulp, J.A. Switzer, *Langmuir*, 22, 10535 (2006)
- [142] M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 363, 123 (2002)
- [143] Sh. U. Yuldashev, S.W. Choi, T.W. Kang, *J. Kor. Phys. Soc.*, 42, S216 (2003)
- [144] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13519 (2005)
- [145] S.J. Lee, S.K. Park, C.R. Park, J.Y. Lee, J. Park, Y.R. Do, *J. Phys. Chem. C*, 111, 11793 (2007)
- [146] Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslima, G.Y. Wang, *Microelectronics Journal*, 36, 625 (2005)
- [147] M. Lai, D.J. Riley, *Chem. Mater.*, 18, 2233 (2006)
- [148] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.*, 8, 166 (1996)
- [149] Th. Pauporté, D. Lincot, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3817 (1999)
- [150] W.E. Mustain, J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A668 (2007)
- [151] S.P. Jiang, C.Q. Cui, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 3599 (1991)
- [152] S. Strbac, R.R. Adzic, *Electrochem. Ac.*, 41, 2903 (1996).
- [153] Xiangfeng Chu, Xiaohua Zhu, Yongping Dong, Tongyun Chen, Mingfu Ye, Wenqi Sun; "An amperometric glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase on

the platinum electrode modified with NiO doped ZnO nanorods”;*Journal of Electroanalytical Chemistry* 676 (2012) 20–26.

[154] Zhong Lin Wang ; « From nanogenerators to piezotronics—A decade-long study of ZnO nanostructures » ; *Materials Research Society* 2012.

[155] I. Mora Sero, J. Bisquert. *GDR Nanofils, Université Jaume I. Castello. Espagne* (2007).

[156] L. Clément et al. *Appl. Phys. Lett* (2000).

# Chapitre 2 :

**Etude des Transistors à haute mobilité  
électronique d'AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> pour  
l'application biocapteur**

## 1. Introduction

Le transistor de puissance au cœur de l'amplificateur de puissance, la conception, la fabrication, la caractérisation et la modélisation du transistor permettent d'atteindre les objectifs visés, que ce soit une puissance, un rendement, une consommation, une température... Les pages qui suivent donnent un aperçu des performances réalisées dans des laboratoires et chez des industriels spécialisés dans les transistors de puissance. Un exemple sera plus détaillé, le HEMT AlGaIn/GaN, qui est particulièrement intéressant au vu de ses potentialités, et du nombre d'équipes contribuant à améliorer ces dernières années. Les aspects technologiques seront cités de manière, non pas à détailler avec précision les phénomènes physiques justifiant telle ou telle caractéristique, mais plutôt à mettre en lumière les possibilités et les limites actuelles de ce type de transistor. Quelques résultats marquants sur les performances du transistor et ses applications potentielles permettront de donner une vue d'ensemble de l'état de l'art pour comprendre le fonctionnement d'un transistor de puissance.

## 2. Présentation des différents transistors de puissance

Il existe de nombreux types de transistors pour l'amplification en puissance et en haute fréquence avec pour chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Il existe deux grandes familles de transistor : les dipolaires à hétérojonction (HBT) et les unipolaires à effet de champ à hétérojonction (HFET).

Des HBT à base de matériau GaN ont été réalisés pour profiter des potentialités en tension de claquage et en densité de courant. Cependant, de nombreuses difficultés technologiques restent à surmonter, notamment la maîtrise des dopages N et P et surtout les fuites de courant au travers des dislocations traversantes [1], [2]. En conséquence, cette technologie est actuellement non mature et peu étudiée

### 2.1. Transistors à effet de champ

#### 2.1.1. Le MESFET

Ce type de transistors, apparu expérimentalement dans les années 1970, consiste à moduler la conductance d'un canal entre deux contacts ohmique sous l'action électrostatique d'une électrode de commande. Elle a permis d'imaginer une nouvelle filière de transistors innovants qui a écarté les inconvénients de ce type de technologie.

En effet, dès les années 1980 [3], le MESFET a été délaissé petit à petit au détriment d'une nouvelle filière de transistor à effet de champ à haute mobilité (HEMT) à fort densité de porteurs (GaAs, InP, GaN). Cette technologie a donc été abandonnée dans les années 1990, au profit de la puissance en hyperfréquence que présentent les HEMT

#### 2.1.2. Le HEMT

Ces transistors peuvent être désignés sous des appellations différentes : HFET, TEGFET ou plus communément HEMT. Le MODFET est une variante du HEMT pour lequel la couche barrière AlGaIn est dopée séquentiellement. La filière nitrure de gallium est en cours de développement notamment pour ses potentialités en puissance hyperfréquence. Les paramètres liés à la compréhension et au fonctionnement de ce type de transistor sont développés dans le cadre de ce travail de thèse.

### 2.1.3. LE MISHEMT

Le MISHEMT est un HEMT à grille isolée. Cette particularité permet de réduire les courants de fuites non négligeables que présente la commande de grille Schottky des transistors HEMTs et de pouvoir utiliser le composant en régime d'accumulation. Généralement, l'isolant utilisé est un diélectrique de type oxyde à forte permittivité ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) ou encore  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ...

## 3. Historique du transistor HEMT

La naissance du transistor HEMT (High Electron Mobility Transistor) date de peu après 1979 où Dingle et al. [9] ont eu l'idée d'utiliser des hétérojonctions du type GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , pour séparer spatialement les électrons libres des impuretés, ce qui favorise la mobilité dans ces hétérostructures à gaz d'électrons. Une invention conjointe entre Thomson CSF (France) et Fujitsu (Japon) [10] permet, par la suite, la conception des premiers transistors HEMT en 1980. En 1985, le HEMT est présenté comme un composant micro-onde unique ayant les plus faibles caractéristiques en bruit. Initialement, ce transistor était utilisé dans un radiotélescope à Nobeyama (Japon) qui présente un diamètre de 45 mètres. En refroidissant le composant à la température de l'hélium liquide, il est possible de capter un signal provenant d'une molécule interstellaire située à mille années lumières de la Terre. Plus tard, l'HEMT est implanté dans des récepteurs de télévision pour capter les signaux des satellites géostationnaires (36000km d'altitude). Puis petit à petit, ce composant se fera une place dans notre quotidien. Le HEMT constitue une évolution majeure du MESFET (Fet à jonction métal/semiconducteur) et prend le pas sur ce dernier depuis le début des années 1990.

Les premiers HEMTs GaN sur substrat saphir, silicium et carbure de silicium, apparaissent au milieu des années 90 [11]. Cependant ; des résultats très intéressants en termes de puissance et de fréquence sont trouvés seulement la fin des années 90 [12]. En 1999, S.T. Sheppard présente des travaux sur un transistor HEMT GaN (substrat SiC) avec une densité de puissance de 6,9 W/mm à 10GHz [13]. Au sein du laboratoire IRCOM, un transistor HEMT GaN sur substrat SiC issu du laboratoire Tiger de 1,2mm de développement de grille a délivré une puissance de sortie de 6,7 W (5,6 W/mm) avec un *PAE* de 40 % et un gain en puissance associé de 6,5dB à une fréquence de 10GHz lors de mesures grand signal en régime CW [14]. De très bons résultats sont aussi obtenus à partir de transistors HEMTs GaN sur substrat silicium avec des densités de puissance de 1,9 W/mm à 10GHz [15] allant jusqu'à 12 W/mm à 2,14GHz [16].

Très récemment, des sociétés comme CREE et SOITEC commencent à proposer des wafers GaN, tout en continuant leur production de wafers SiC beaucoup plus matures. Les travaux de K.K. Chu font état d'un transistor HEMT AlGaIn/GaN sur substrat GaN polarisé à 50 V sur le drain, ayant une densité de puissance de 9,4 W/mm avec un *PAE* associé de 40 % à 10 GHz [17]. Nous constatons donc que tous les résultats présentés jusqu'ici, et obtenus avec des transistors HEMTs à structure conventionnelle, ne dépassent pas les 10W/mm pour des applications bande X [18]. Or début 2004, un saut technologique vient d'être accompli avec l'ajout d'une métallisation de grille, appelée « Field plate » ou « overlapping gate », située au-dessus de la couche de passivation du composant. Ces nouvelles structures Field plate permettent d'atteindre des densités de puissance exceptionnelles [19] [20].

Ce composant est désormais largement utilisé en tant que composant faible bruit dans les systèmes de télécommunications terrestres et spatiales, dans les radiotélescopes, dans les récepteurs de télévision par satellite, ..., dans bon nombre de systèmes électroniques, des téléphones portables aux véhicules automobiles.

#### 4. Les HEMTs (Al, Ga)N/GaN

Depuis la première observation d'un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) à l'hétérojonction (Al, Ga)N/GaN en 1992 [4] et les premières performances en régime statique (DC) en 1993 [5] et en régime dynamique (RF) en 1996 [6], les domaines d'application du HEMT (Al, Ga)N/GaN ne cessent de se multiplier (HEMT = High Electron Mobility Transistor). De plus en plus, les applications faible bruit et faible consommation font partie de son domaine de prédilection, mais les hautes fréquences restent son application principale. C'est la maîtrise des techniques de croissance cristalline des composés III-N qui, ajoutée à la plus-value de l'utilisation de l'hétérojonction (Al,Ga)N/GaN, a permis le développement du HEMT III-N dont découle une nette amélioration fréquentielle comparé à son plus proche parent le MESFET GaN (Metal Semiconductor Field Effect Transistor). Aujourd'hui les traitements technologiques (profil de grille, traitement de surface, etc.) jouent un rôle de plus en plus important dans la course aux performances de ces transistors.

##### 4.1. Description de la structure du HEMT AlGaN/GaN

La structure d'un HEMT (Figure 1) est constituée essentiellement de trois matériaux différents : le substrat, un matériau à large bande interdite et un matériau à plus faible bande interdite. Comme nous l'avons vu précédemment, la jonction de ces deux derniers matériaux engendre la formation du gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface, dont la densité est modulée par la tension appliquée à la grille du composant. L'autre phénomène caractéristique du fonctionnement d'un HEMT, outre l'existence d'un gaz d'électrons, c'est la jonction Schottky créée par la jonction métal de grille et semiconducteur du substrat.



Figure. 1. Structure typique d'un transistor HEMT AlGaN/GaN

##### 4.1.1. Le substrat

C'est la couche sur laquelle on fait croître les matériaux par épitaxie. Dans notre cas un bulk GaN n'est pas à ce jour disponible à faible coût et en grande taille, les substrats de nitru

de gallium sont encore très peu utilisés ; on a alors recours à des substrats autres que GaN. Un mauvais choix de substrat peut causer lors de la croissance, des dislocations qui peuvent rendre le composant non fonctionnel. Les matériaux souvent utilisés sont le silicium, le saphir et le carbure de silicium servant de support mécanique et ayant une résistivité suffisante pour pouvoir présenter un caractère isolant notamment en hyperfréquence

#### 4.1.2. La couche de nucléation

C'est une couche mince de GaN qui sert à minimiser le désaccord de maille entre la couche tampon et le substrat et le taux de défauts structuraux (dislocations en particulier) et pour s'assurer d'avoir une bonne qualité cristallographique afin de faire croître la couche du cristal de GaN.

#### 4.1.3. La couche tampon

Cette couche est communément appelé buffer. Son caractère semi-isolant permet un transport électronique des électrons dans le canal 2D à haute mobilité. Pour cela, le dopage résiduel varie d'un procédé de dépôt à l'autre de  $10^{12}$  à  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  (nid).il est actuellement souvent remplacé par un bicouche GaN (canal)/AlGaIn (buffer) avec un taux d'aluminium de 10 à 15% pour accentuer davantage son caractère résistif , est constituée du matériau de plus faible largeur de bande interdite, dans notre cas il s'agit du nitrure de gallium (3.4eV); c'est dans la partie supérieure de cette couche que le gaz bidimensionnel est formée. Elle permet d'améliorer le confinement des électrons dans le canal en réduisant l'injection des porteurs vers le substrat.

#### 4.1.4. Le canal

Le canal est situé dans la couche de matériau à petit gap non intentionnellement dopée. C'est la plus importante partie du HEMT : c'est là où se crée le gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG). C'est la couche qui détermine les performances du composant à travers les propriétés de transport des électrons dans le matériau.

#### 4.1.5. L'espaceur

En anglais **spacer** ; cette couche est réalisée dans notre cas par le matériau de plus large gap(le nitrure de gallium-aluminium AlGaIn). Ce film non intentionnellement dopé possède une épaisseur de quelques nanomètres et permet de réduire les interactions électrons donneurs entre le gaz d'électrons et la couche dopée (donneuse). En effet, la proximité de ces particules entraînerait une interaction électrostatique connue sous le nom de Coulomb Scattering. Sans cette couche, les électrons du canal seraient fortement attirés par les atomes donneurs de la couche donneuse et seraient donc confinés à l'interface AlGaIn/GaN. Cette zone d'interface présente des défauts cristallins qui limitent la mobilité des électrons.

Plus cette couche est fine plus la concentration des charges dans le canal augmente, présentant ainsi une forte densité de courant, et réduisant aussi la résistance de source. Plus elle est épaisse, plus la densité des porteurs de charge diminue, augmentant ainsi la mobilité des électrons. Il y a donc un compromis par rapport à son épaisseur.

#### 4.1.6. La couche donneuse

C'est dans cette couche que la zone d'espace de charge se forme au niveau de la jonction Schottky de grille ainsi qu'aux abords de l'hétérojonction. C'est une couche de matériau grand gap AlGaIn dopée et qui fournit des électrons libres à la structure. Son dopage est généralement élevé, en utilisant le silicium qui y joue un rôle important car il contribue à l'augmentation de la concentration des électrons fournis. Elle permet de réguler les propriétés électriques du transistor à effet de champ. Les rugosités physico-chimiques à l'interface AlGaIn/GaN constituent une des limitations des performances de ces composants.

#### 4.1.7. La couche Cap layer

C'est une couche superficielle fine, formée par un matériau de faible bande interdite (le nitrure de Gallium), sur laquelle sont réalisés de bons contacts ohmiques de drain et de source. Cette couche est généralement fortement dopée, la finesse de son épaisseur permet de réduire la valeur des résistances de contact et donc celle des résistances d'accès. Elle permet aussi d'empêcher l'oxydation de la couche AlGaIn. Afin d'obtenir une bonne jonction Schottky de grille, un recess complet de cette épaisseur doit être réalisé sous le contact de grille.

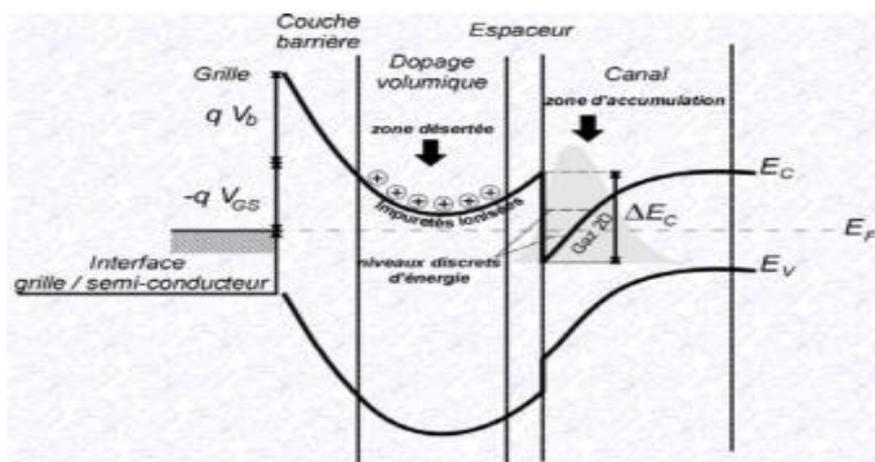
On peut ajouter une couche supplémentaire à grand gap AlGaIn non intentionnellement dopée : elle permet de réaliser un contact Schottky de grille, ou redresseur de bonne qualité. Elle est initialement épaisse et creusée par la suite pour améliorer le facteur de forme (rapport de la longueur de grille sur l'épaisseur totale de couche à grand gap) et ainsi mieux contrôler la densité des porteurs du canal par le potentiel de grille. En outre, le « recess » de la grille a pour but de réduire le phénomène de conduction parallèle connu sous le nom de MESFET parasite. En effet ; lorsque la couche dopée sous le contact Schottky n'est pas totalement dépeuplée de porteurs, la courbure de bande de conduction favorise le passage du courant par effet tunnel et il s'y crée un canal parallèle à celui de la couche non dopée à petit gap qui n'est autre que celui d'un transistor MESFET. Dans ce cas ; le courant contrôlé par l'électrode de grille est plus ou moins partiellement associé à des porteurs à faible mobilité, ce qui dégrade les performances du dispositif. Notons que cet effet parasite, qui détériore la transconductance  $g_m$  du transistor, apparaît lorsque le creusement de grille est insuffisant vis-à-vis de l'épaisseur et du dopage de la couche dopée à grand gap, ou que la grille n'est pas suffisamment polarisée en inverse. Il est important de noter que des structures non dopées sont également étudiées présentant une mobilité supérieure et une densité plus faible, dues aux phénomènes de polarisations spontanée et piézoélectrique [21].

## 4.2. Principe de fonctionnement d'un HEMT

Son principe de fonctionnement est basé sur la formation d'une hétérojonction qui est définie par la juxtaposition d'un matériau à grand gap  $E_{g1}$  et un matériau à petit gap  $E_{g2}$  qui implique la création d'une discontinuité de bande de conduction à l'interface entre deux matériaux (modèle d'Anderson). Lors de la jonction de deux semiconducteurs à bandes interdites différentes, les niveaux de Fermi s'alignent. La conservation des paramètres physiques de part et d'autre de l'interface entraîne des courbures des bandes de conduction et de valence, ainsi que des discontinuités à l'interface pour ces deux bandes.

Cette hétérojonction illustrée par la figure 2 entraîne la formation d'un puits de potentiel dans le matériau à petit gap où les électrons provenant de la couche donneuse se transfèrent et

s'accumulent. L'hétérojonction est caractérisée par la discontinuité de bande de conduction  $\Delta E_C$  entre les deux matériaux, plus la valeur de  $\Delta E_C$  sera élevée, le transfert des électrons de la couche donneuse vers le canal sera meilleur. En outre, plus le matériau constituant le canal sera à petit gap, les propriétés de transport (vitesse, mobilité) seront meilleurs, on note que dans la plus part des cas,  $\Delta E_C = \frac{2}{3} \Delta E_g$  [37].



**Figure. 2.** Structure de bande d'une hétérojonction en présence d'un potentiel de grille  
[\[http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/\]](http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/)

#### 4.2.1. L'hétérojonction AlGaN/GaN

Le principe du transistor à effet de champ à haute mobilité électronique repose sur l'ingénierie de structure de bande de l'hétérojonction. En effet, la discontinuité d'énergie de bande entre deux matériaux semiconducteurs juxtaposés permet de créer à l'interface, côté GaN, un gaz d'électrons un puits en 2 dimensions. Le transport des électrons s'en trouve alors largement facilité d'autant que le matériau SC GaN est non dopé. Notons que les pièges de surface ont un rôle essentiel dans le fonctionnement du transistor et qu'ils interviennent dans les mécanismes physiques expliquant l'origine des électrons dans le gaz 2D.

#### 4.2.2. Propriétés physiques

Des nombreux paramètres régissent le fonctionnement d'une hétérostructure AlGaN/GaN Le gaz d'électrons dans cette hétérostructure est induit par effets de polarisations internes au matériau. Les performances d'un transistor HEMT AlGaN/GaN, dépendent entres autres, de la qualité de la couche active où règne un champ électrique très intense. Ce dernier résulte des propriétés de polarisation spontanée et piézoélectrique du SC nitrure même pour des couches barrières non dopées. D'autres propriétés physiques telles que le taux d'aluminium x dans l'alliage  $Al_xGa_{1-x}N$ , l'épaisseur, le dopage de la couche barrière ainsi que la contrainte résiduelle, affectent la concentration de porteurs libres et le confinement du gaz 2D localisé à l'interface AlGaN/GaN.

##### 4.2.2.1. Polarités dans une hétérostrucutre

Le nitrure de gallium en phase hexagonale présente une orientation de la liaison Ga-N dans la direction  $\langle 0001 \rangle$  qui définit la polarité de la couche figure 3, l'ensemble des échantillons qui sont déjà étudiés présente une polarité à face gallium. Cette orientation est

imposée par la nature des atomes (Ga ou N) déposés en début de croissance de la couche de nucléation.

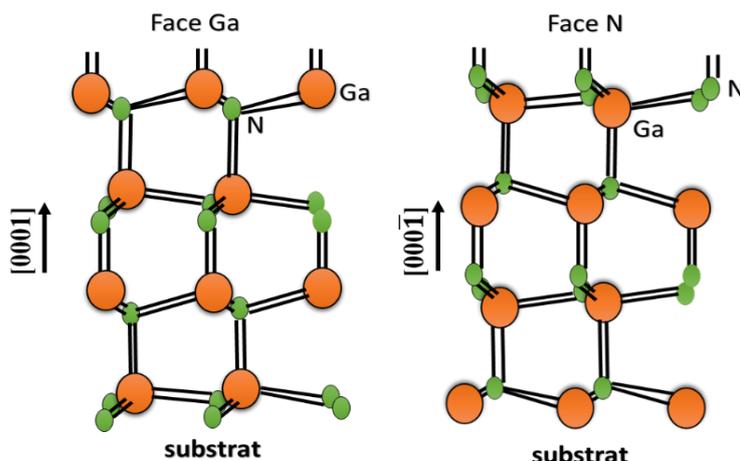


Figure. 3. Polarité des couches de GaN hexagonales (polarité gallium, polarité azote).

Etant donné que le vecteur de polarisation spontanée est orienté de l'atome azote vers l'atome gallium, les structures à face Ga et à face N, présentent un vecteur de polarisation spontanée de signe opposé. Selon le type de contrainte ajouté à la polarité cristalline, la polarisation piézoélectrique totale s'oriente différemment comme l'illustre la figure 4. La conséquence de ce changement d'orientation de la polarisation totale se répercute sur la position du gaz 2D

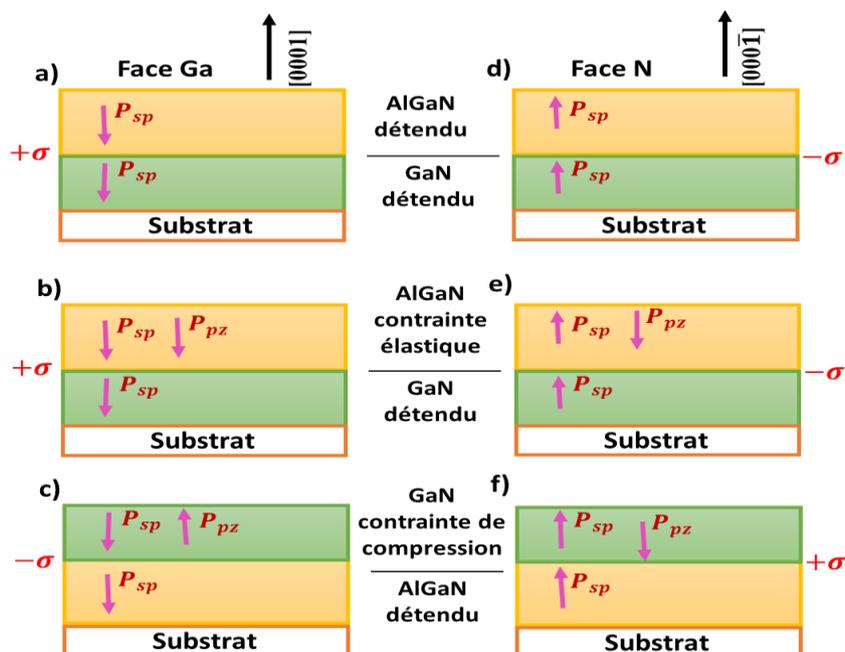


Figure. 4. Représentations des sens des vecteurs de polarisations spontanée et piézoélectrique dans la hétérostructure AlGaN/GaN à face gallium et à face azote en fonction de contrainte.

La structure à face azote ne constitue pas l'objet de ce travail et n'est pas étudiée quantitativement dans les parties qui suivront, il été montré théoriquement [22], que pour

réaliser une hétérojonction à transistor et faciliter la formation du gaz 2D, il est plus favorable de choisir des couches épitaxiées ayant une polarité à face Ga. Cette configuration mène à la formation d'une charge positive  $\sigma_{pz}$  à l'interface AlGaN/GaN côté AlGaN augmentée dans ce cas, d'une contrainte spontanée interne à la couche barrière AlGaN en tension [23]. Une charge égale et de signe opposé (négative) est induite sous la surface de la couche barrière AlGaN. Le champ électrique interne à AlGaN induit par ces charges de polarisation n'est pas homogène à proximité des jonctions à cause de la courbure de la bande en surface air/AlGaN et de la discontinuité de bandes à l'interface AlGaN/GaN.

Une accumulation des électrons à l'interface ( $-\sigma_{2DEG}$ ) côté GaN est observée de façon à compenser partiellement les charges de polarisation spontanée et piézoélectrique. Ces électrons sont supposés provenir des états de surfaces présents en surface d'AlGaN [24]. Les électrons dans le puits formé à l'interface AlGaN/GaN et situé à la couche tampon de GaN, peuvent aussi provenir de la barrière AlGaN si cette dernière est dopée type N. Notons cependant que la concentration en électrons dans le puits est importante ( $>10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) sans nécessairement avoir à doper la couche barrière AlGaN. L'injection de porteurs (électron) libres s'effectue à partir des contacts ohmiques [22].

Il est donc primordial de maîtriser parfaitement lors de la croissance, l'ordre des séquences des couches atomiques afin d'orienter le vecteur de polarisation spontanée dans le sens permettant l'obtention d'un gaz d'électrons 2D à l'interface AlGaN/GaN.

Dans une structure à polarité Gallium (Ga), la polarisation spontanée est dominante [25] et est dirigée de la surface vers le substrat, Elle induit des charges négatives à la surface et des charges de signes opposées, donc positives, ayant la même valeur à l'interface SC/substrat. Les charges négatives sont écrantés par les donneurs ionisés à la surface, Ceci provoque une courbure de bande dans la zone de déplétion dirigée vers les hautes énergies. A l'opposé, pour une même structure à polarité Azote (N), la polarisation spontanée change de sens. Les charges sont inversées et imposent une courbure de bande vers les basses énergies.

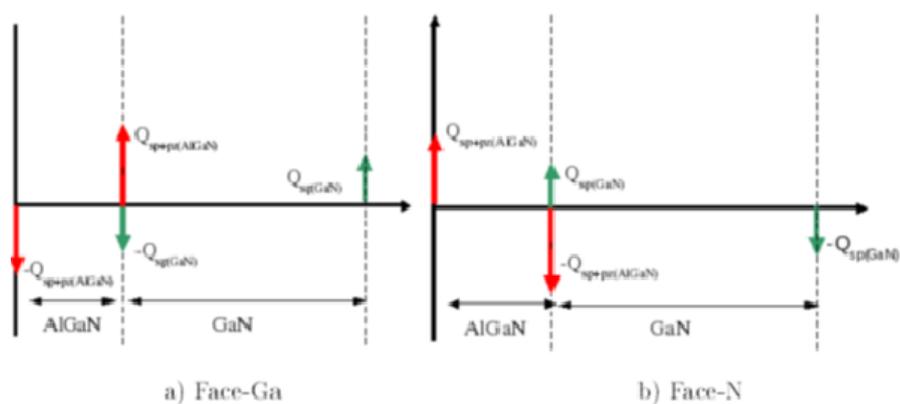


Figure. 5. Bilan des charges dans une hétérostructure AlGaN/GaN pour une structure wurtzite face-Ga et face-N [26]

## 5. Calcul de la densité de charge surfacique

A partir de la matrice des constantes élastique  $C_{ij}$ , donnée en chapitre 1, nous pouvons déterminer la contrainte biaxiale causée par le désaccord de maille dans le plan de base (plan perpendiculaire à l'axe c de croissance) et ainsi déduire la densité de charges en surface par la

polarisation total. Ce phénomène contribue à la densité d'électrons dans le gaz 2D. La contrainte en tension de la couche AlGaN, résultant de la différence des paramètres de maille entre les matériaux, induit une polarisation piézoélectrique négative dirigée dans le même sens que la polarisation spontanée. Ces deux effets s'ajoutent et forment alors une polarisation macroscopique existante ( $P_{tot}$ ) même en absence d'un champ extérieur. L'augmentation de cette contrainte biaxiale entraîne la déformation du paramètre de maille  $a(x)$  de la couche barrière  $Al_xGa_{1-x}N$  et agit sur la contrainte, dans le plan de base perpendiculaire à l'axe de croissance  $c$  et accentue davantage la polarisation totale. Basée sur une compréhension théorique de la dépendance non linéaire des effets de la polarisation spontanée et piézoélectrique, à partir du taux d'aluminium et de la contrainte, nous pouvons prévoir la polarisation induite de charges fixes en surface et à l'interface de l'hétérostructure  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ . La densité de charge de polarisation induite, associée dans l'espace à un gradient de polarisation, est donnée par [27]

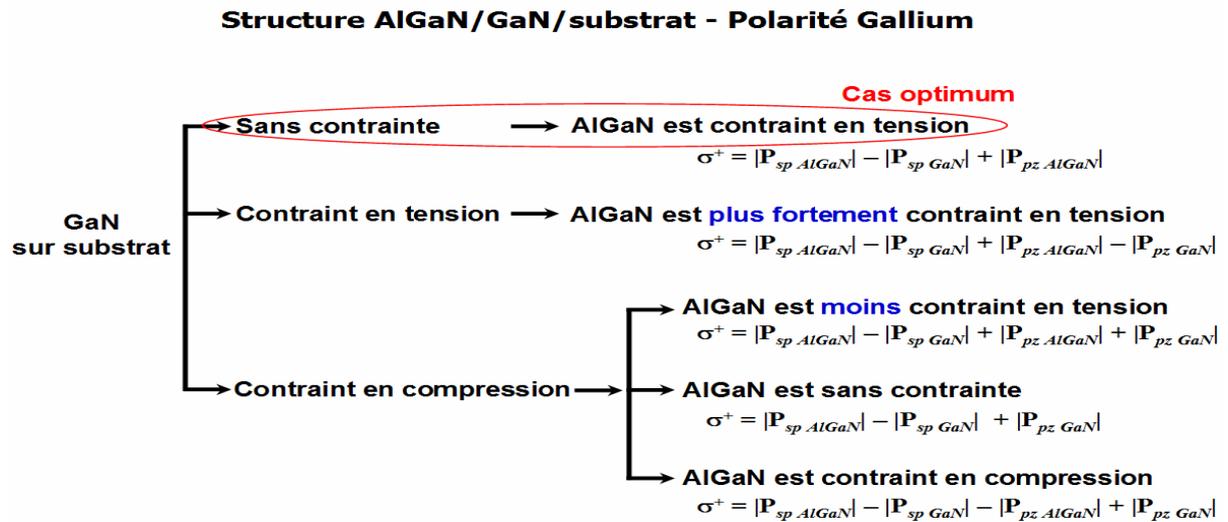
$$\sigma_p = -\nabla P = P_{GaN} - P_{AlGaN} \quad \text{Eq II.1}$$

La polarisation étant dirigée perpendiculairement à l'interface de l'hétérojonction AlGaN/GaN, ceci induit une densité de charge fixée à l'interface  $\sigma_{int}$ [22].

$$\sigma_{int} = P_{tot,GaN} - P_{tot,AlGaN} \quad \text{Eq II.2}$$

$$\sigma_{int} = [P_{sp} + P_{pz}]_{GaN} - [P_{sp} + P_{pz}]_{AlGaN} = (P_{pz,GaN} - P_{pz,AlGaN}) + (P_{sp,GaN} - P_{sp,AlGaN}) = \sigma(P_{sp}) + \sigma(P_{pz}) = \sigma(P_{sp} + P_{pz}) \quad \text{Eq II.3}$$

Restons dans le cas de la polarité gallium. Les vecteurs de polarisation spontanée ne changent pas avec la contrainte. Il n'y a que les vecteurs de polarisation piézoélectrique qui sont influencés par la contrainte. Nous avons 3 possibilités pour la contrainte de la couche GaN sur le substrat : sans contrainte, contrainte en tension et contrainte en compression. Chaque cas impose un état de contrainte pour la couche d'AlGaN et ainsi une densité de charge positive à l'interface (figure 6) [28]



**Figure. 6.** Les configurations de l'état de contrainte et de la densité de charges surfaciques de l'hétérostructure AlGaN/GaN [28].

## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN pour l'application biocapteur

Le premier cas est le cas de l'exemple précédent (Figure 6). C'est le cas optimum car la contrainte dans l'AlGaN n'est pas trop importante et les vecteurs de polarisation spontanée et piézoélectrique sont dans le même sens dans l'AlGaN.

Dans le deuxième cas le fait que la couche GaN soit contrainte en tension fait apparaître la polarisation piézoélectrique dans le GaN et augmente la contrainte de l'AlGaN en tension. Théoriquement, ce cas peut générer une densité de charge positive  $\sigma^+$  plus élevée à l'interface que le cas précédent, car l'augmentation de  $P_{pz,AlGaN}$  est plus importante que  $P_{pz,GaN}$  [28]. Cependant les niveaux de contrainte appliquée sur l'AlGaN seraient trop importants engendrant la formation de dislocations voire de craquelures et par suite la relaxation du matériau.

Dans le troisième cas, selon le niveau de contrainte en compression de la couche de GaN, la polarisation piézoélectrique dans l'AlGaN peut diminuer, s'annuler ou changer de signe. La polarisation piézoélectrique dans le GaN ne suffit pas pour compenser la chute de l'effet piézoélectrique dans l'AlGaN. La densité de charges positives à l'interface est nettement moins importante que celle obtenue dans les deux premiers cas. Ce cas n'est pas intéressant [28].

Pour la polarité azote, les densités de charges à l'interface suivent les mêmes évolutions que celles obtenues pour la polarité de gallium à la différence qu'elles sont négatives. Ceci implique la présence d'un gaz de trous à l'interface AlGaN/GaN. Cependant la mobilité des trous est largement plus faible que celle des électrons [28]. C'est pourquoi nous ne nous intéressons qu'à la structure AlGaN/GaN de polarisation gallium. On note la densité de charge surfacique de polarisation  $n_s = |\sigma_{int}|/q$  où  $q$  correspond à la charge élémentaire d'un électron

Le calcul de la densité de charge fixe présentée à l'interface de l'hétérojonction abrupte AlGaN/GaN, nécessite une connaissance des propriétés physiques de la couche  $Al_xGa_{1-x}N$  en fonction de la concentration de l'Aluminium  $x$  telle que le paramètre de maille  $a(x)$  de  $Al_xGa_{1-x}N$ , ainsi que les coefficients élastiques  $C_{13}$  et  $C_{33}$ , les coefficients piézoélectriques  $e_{13}$  et  $e_{33}$  et la couche de barrière AlGaN [22], [29] et sont données par :

### La constante de maille

$$a(x) = (-0.077x + 3.189) \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

### Coefficients élastiques

$$C_{13}(x) = (5x + 103) \text{ GPa},$$

$$C_{33}(x) = (-32 + 405) \text{ GPa},$$

### Coefficients piézoélectriques

$$e_{31}(x) = (-0.11x - 0.49) \text{ C/m}^2$$

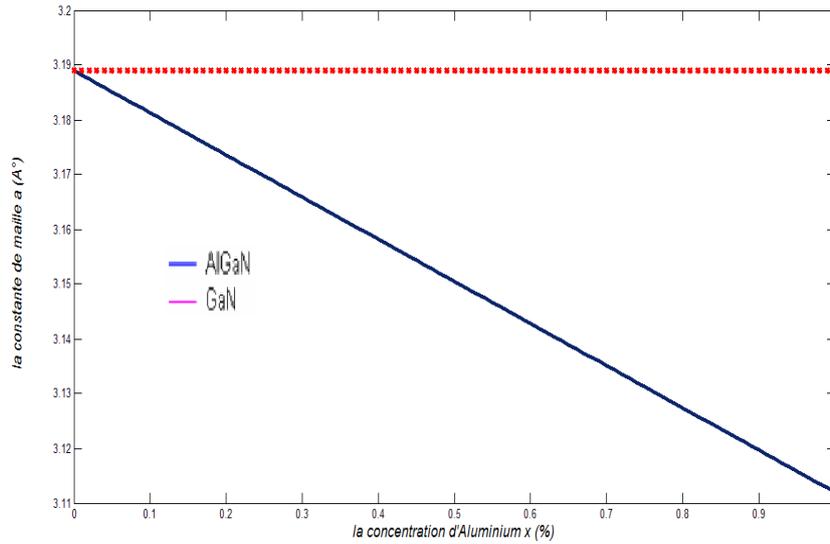
$$e_{33}(x) = (0.73x + 0.73) \text{ C/m}^2$$

### Polarisation spontanée

$$P_{sp} = (-0.052x - 0.029) \text{ C/m}^2$$

Nous présentons dans la figure 7 présente la variation de la constante de maille  $a$  de la couche  $Al_xGa_{1-x}N$  en fonction de la concentration d'Aluminium  $x$ . En augmentant le taux d'Al, une perturbation dans la maille se produit en raison de l'emplacement de l'atome d'Al dans le matériau GaN induisant ainsi une décroissance de la constante de maille  $a$ .

## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN pour l'application biocapteur



**Figure. 7.** La variation de la constante de maille  $a(x)$  en fonction de la concentration d'Aluminium.

Connaissant les paramètres physique de la couche GaN et AlGaN, il est alors possible de donner la relation entre la densité de charges fixes  $\sigma_{int}$  à l'interface et la fraction molaire d'aluminium ( $x$ ) [29]

$$\sigma_{int} = (P_{sp}(GaN) + P_{pz}(GaN)) - (P_{sp}(Al_xGa_{1-x}N) + P_{pz}(Al_xGa_{1-x}N)) \quad \text{Eq II.4}$$

Si la couche de GaN est totalement relaxée, c'est ce qui se produit dans les cas pratiques ou les couches GaN sont suffisamment épaisses, alors  $P_{pz}(GaN)$  devient nul et la relation se simplifie et devient

$$\sigma_{int} = (P_{sp}(GaN)) - (P_{sp}(Al_xGa_{1-x}N) + P_{pz}(Al_xGa_{1-x}N)) \quad \text{Eq II.5}$$

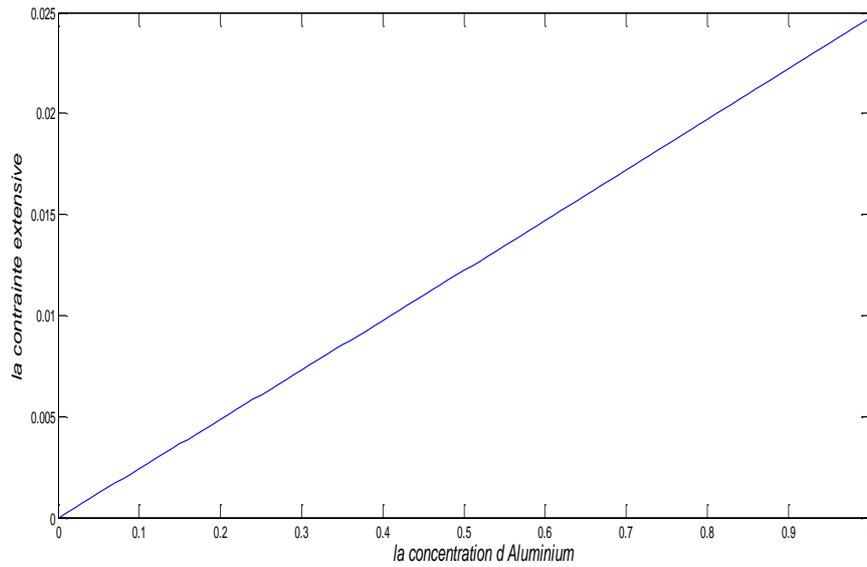
Où  $P_{pz}$  de la couche barrière  $Al_xGa_{1-x}N$  est donnée par

$$P_{pz}(Al_xGa_{1-x}N) = 2 * \varepsilon_{\perp} * \left( e_{31}(x) - \frac{e_{33}(x)c_{13}(x)}{c_{33}(x)} \right) \text{ C/m}^2 \quad \text{Eq II.6}$$

Où  $\varepsilon_{\perp}$  est la contrainte en tension laquelle évolué proportionnellement en fonction de la fraction molaire contenue dans la couche barrière AlGaN est donnée par la relation suivante et présentée dans la figure 8

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{GaN}(0) - a_{Al_xGa_{1-x}N}(x)}{a_{Al_xGa_{1-x}N}(x)} = \frac{a_{GaN}(0)}{a_{Al_xGa_{1-x}N}(x)} - 1 \quad \text{Eq II.7}$$

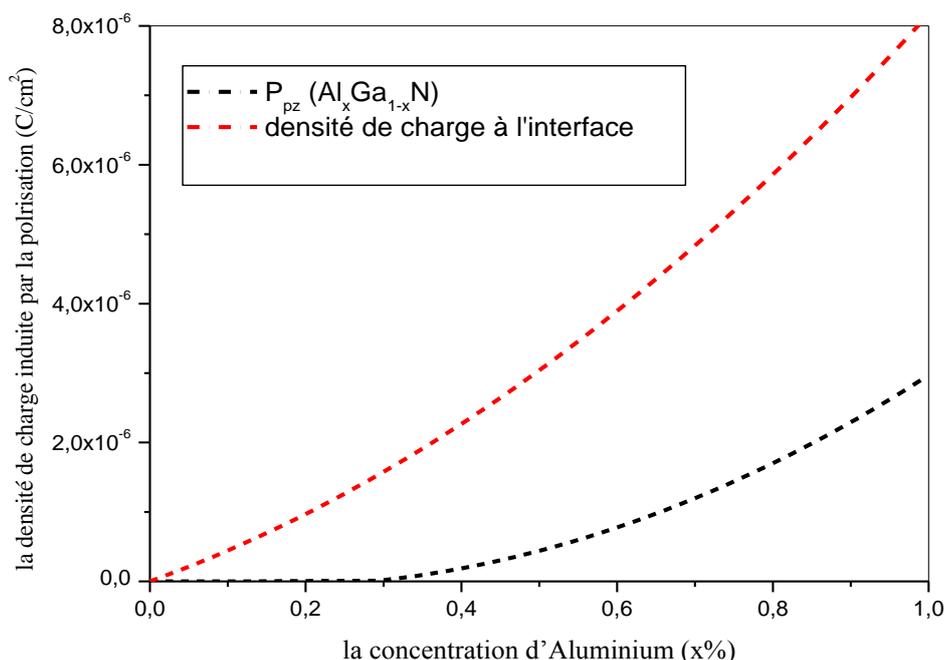
## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN pour l'application biocapteur



**Figure. 8.** la variation de la contrainte extensive en fonction de la concentration d'Aluminium x pour l'hétérostructure Al Ga N/ GaN à face Ga.

Pour la gamme d'épaisseur de 200-400 Å, la couche barrière devrait être entièrement tendue pour  $0 < x < 0,38$ , partiellement détendu pour  $0,38 < x < 0,67$ , et complètement détendu pour  $0,67 < x < 1$ . Ainsi, la fraction molaire de Al dépend de la polarisation piézoélectrique qui induite la densité de charge donnée par [30]

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{P}_{pz}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \left[ 2 * \frac{(a(0)-a(x))}{a(x)} * \left( e_{31}(x) - \frac{e_{33}(x)c_{13}(x)}{c_{33}(x)} \right) \right] \text{ pour } 0 < x < 0,38 \\ \left[ 2 * \frac{(2.33-3.5(x))}{\left( \frac{a(x)}{a(0)-a(x)} \right)} * \left( e_{31}(x) - \frac{e_{33}(x)c_{13}(x)}{c_{33}(x)} \right) \right] \text{ pour } 0,38 < x < 0,67 \\ 0 \text{ pour } 0,67 < x < 1 \end{array} \right. \quad \text{Eq II.8}
 \end{aligned}$$



**Figure. 9.** La densité de charge fixe causée par la polarisation à l'interface de l'hétérostructure AlGaN/GaN de face Ga en fonction de la concentration d'Al.

L'avantage de ces polarisations est la possibilité de créer un gaz bidimensionnel d'électrons (ou 2DEG pour Two Dimensional Electron Gas) de très forte densité et mobilité élevée à l'interface d'une hétérostructure AlGaN/GaN dont on parlera par la Suite.

## 6. Gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG)

Le principe de l'hétérojonction a été proposé par R.L. Anderson en 1962. La juxtaposition d'un matériau semiconducteur à grand gap (barrière) et d'un matériau semiconducteur à plus petit gap (canal) implique une discontinuité des bandes de conduction et/ou de valence à l'hétéro-interface. Un dopage intentionnel de la barrière permet la formation d'un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) dans le canal [31]. Par conséquent, les électrons sont spatialement séparés des donneurs ionisés dont ils sont issus, ce qui leur confère une mobilité bien supérieure à celle rencontrée dans le matériau massif (figure 10).

Dans le cas d'une hétérojonction (Al,Ga)N/GaN, la présence de forts champs de polarisation rend possible la formation d'un 2DEG d'une densité de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  sans qu'aucun dopage intentionnel de la barrière (Al,Ga)N ne soit nécessaire. En effet, des charges de polarisation positives apparaissent à l'interface (Al,Ga)N/GaN, et par interaction coulombienne celles-ci participent efficacement au confinement des électrons dans GaN. La première observation d'un gaz d'électrons bidimensionnel à l'hétérojonction (Al,Ga)N/GaN a été faite par M.A. Khan et al en 1992 [32]. Plusieurs sources d'électrons peuvent contribuer à cette accumulation d'électrons à l'hétéro-interface : la couche tampon GaN, la barrière AlGaN ou encore des états de surface. Cependant, la couche tampon GaN présente des

dopages résiduels trop faibles (estimés bien inférieurs à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), tandis que le dopage résiduel de la barrière (analyse SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire)  $\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{N}$ ,  $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) semble ne contribuer qu'en partie à la formation du 2DEG. Par conséquent, et même si l'origine physique des électrons du 2DEG est toujours sujette à controverse, les charges semblent être plus probablement liées à la présence de niveaux donneurs en surface [33-34] ou qui se comportent comme tels sous la surface [35]. Notons toutefois que d'autres modèles tels que celui d'Ibbetson [33] ou encore de Ridley [36] ne rendent pas complètement compte de l'évolution de la densité de charges dans le 2DEG avec l'évolution des structures (compositions et épaisseurs).

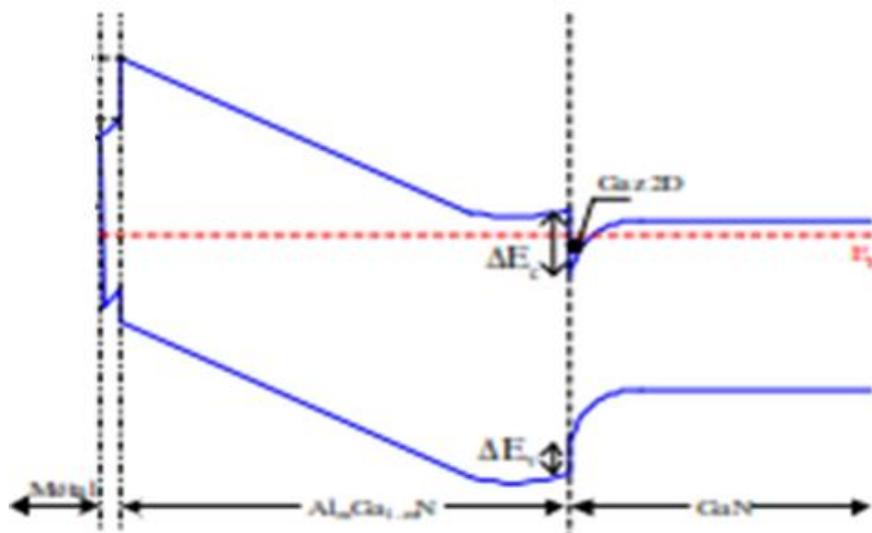


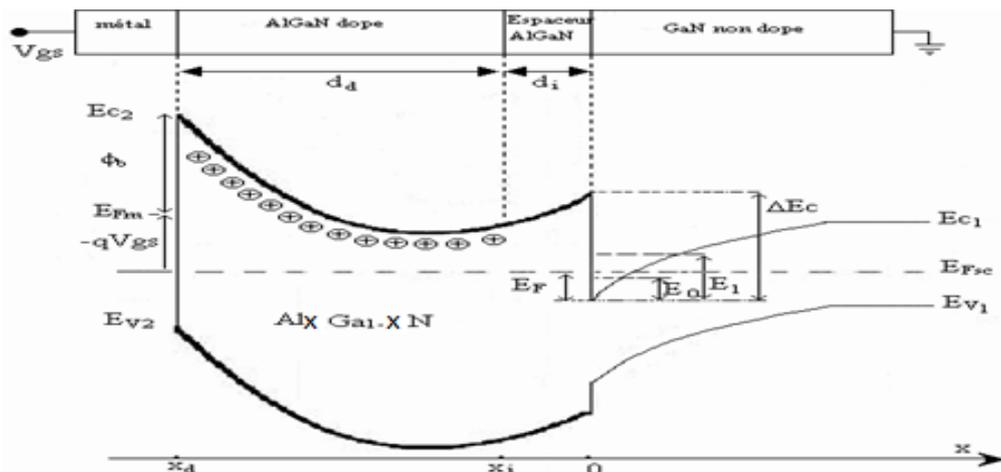
Figure. 10. Diagramme de bande énergétique d'une hétérojonction AlGaN/GaN [X]

### 6.1. Calcul de la densité d'électrons $n_s$ dans le canal 2DEG

La concentration des porteurs  $n_s$  dans le canal d'un transistor HEMT est un paramètre important, qui contribue aux performances en puissance du composant. A partir de l'équation de Poisson et de l'équation de Schrödinger, il est possible de calculer la concentration des porteurs induite par la polarisation électrique. Le calcul de cette densité est réalisé pour une structure HEMT dans le cas le plus général, c'est-à-dire comprenant une couche barrière AlGaN dopée noté  $d_a$  et un espaceur non dopé noté  $d_i$ . Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes [3] :

- 1- Le 2DEG est confiné dans un puits de potentiel à l'interface AlGaN/GaN côté GaN et seuls les deux premiers niveaux  $E_0$  et  $E_1$  (figure 11) sont peuplés.
- 2- L'axe  $x$  est dirigé vers la couche tampon GaN non dopé et son origine, est définie à l'hétérointerface AlGaN/GaN.

## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN pour l'application biocapteur



**Figure. 11.** Structure étudiée et son diagramme d'énergie associé [46].

### 6.1.1. La résolution par l'équation de Poisson

Le principe de la continuité du vecteur de déplacement électrique à l'interface AlGaN/GaN nous permet d'écrire :

$$\varepsilon_1 E_1(0) = \varepsilon_2 E_2(0) \quad \text{Eq II.9}$$

Où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont respectivement les constantes diélectriques du GaN et de AlGaN.  $E_1(0)$  et  $E_2(0)$  sont respectivement le champ électrique induit coté GaN et AlGaN. Pour calculer  $E_2(0)$ , il suffit d'intégrer l'équation de Poisson dans AlGaN successivement pour  $x_i < x < 0$  et  $x_d < x < x_i$  :

-pour  $x_i < x < 0$  (dans l'espaceur), la charge d'espace est nulle de sorte que le champ électrique est constant et en particulier égal à  $E_2(0)$

$$\frac{d^2v}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{dv}{dx} = Cte = -E_2(0) \quad \text{Eq II.10}$$

En appelant  $V_0$  le potentiel en  $x=0$  et  $V_{x_i}$  le potentiel à  $x=x_i$ ,  $d_i$  l'épaisseur de la couche «espaceur», une deuxième intégration donne :

$$V_{x_i} - V_0 = \int_0^{x_i} -E_2(0) dx = -E_2(0)x_i = E_2(0) d_i \quad \text{Eq II.11}$$

- Pour  $x_d < x < x_i$ , c'est-à-dire dans la région dopée AlGaN et dans la mesure où la déplétion est totale et que le dopage est homogène, la charge d'espace est  $qN_d$  ainsi :

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{qN_d}{\varepsilon_2} \quad \text{Eq II.12}$$

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{qN_d}{\varepsilon_2} x + Cte = -\frac{qN_d}{\varepsilon_2} (x - x_i) - E_{x_i} \quad \text{Eq II.13}$$

La continuité du vecteur de déplacement en  $x=x_i$ , permet d'écrire  $E_{x_i}=E_2(0)$ . Une deuxième intégration entre  $x_i$  et  $x_d$  donne

**Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaIn/GaN pour l'application biocapteur**

$$V_{xd} - V_{xi} = -\frac{qN_d}{2\varepsilon_2} d_d^2 + E_2(\mathbf{0})d_d \quad \text{Eq II.14}$$

Les expressions 11 et 14 permettent d'écrire l'expression de la différence de potentiel existant aux bornes de AlGaIn d'épaisseur  $d=d_i+d_d$

$$\Delta V = V_{xd} - V_0 = -\frac{qN_d}{2\varepsilon_2} d_d^2 + E_2(\mathbf{0})d \quad \text{Eq II.15}$$

Le diagramme énergétique de la figure 11 permet de relier cette différence de potentiel à la tension de polarisation  $V_{gs}$

$$\Delta V = V_{xd} - V_0 = -\frac{1}{q}(E_{c2}(x_d) - E_{c2}(\mathbf{0})) \quad \text{Eq II.16}$$

En appelant  $\phi_b$  la hauteur de la barrière Schottky métal/AlGaIn,  $\Delta E_c$  la discontinuité de bandes de conduction de l'hétérojonction AlGaIn/GaN et  $E_F$  l'énergie de dégénérescence dans le puits à l'interface de GaN, on peut écrire les relations suivantes :

$$E_{c2}(x) = E_{c1}(\mathbf{0}) + E_F - qV_{gs} + \phi_b \quad \text{Eq II.17}$$

$$E_{c2}(\mathbf{0}) = E_{c1}(\mathbf{0}) + \Delta E_c \quad \text{Eq II.18}$$

De sorte que  $\Delta V$  s'écrit :

$$\Delta V = -\frac{E_F}{q} + V_{gs} - \frac{\phi_b}{q} + \frac{\Delta E_c}{q} \quad \text{Eq II.19}$$

Les relations (15 et 19) donnent :

$$E_2(\mathbf{0}) = \frac{1}{d}(V_{gs} - \frac{E_F}{q} - V_{th}) \quad \text{Eq II.20}$$

Où la tension  $V_{th}$  est donnée par

$$V_{th} = \frac{\phi_b}{q} - \frac{\Delta E_c}{q} - \frac{qN_d}{\varepsilon_2} d_d^2 \quad \text{Eq II.21}$$

Nous devons maintenant calculer  $E_1(\mathbf{0})$  dans le GaN. Le GaN n'est pas dopé. La charge d'espace présente est essentiellement constituée par les électrons de la couche d'inversion. Le théorème de Gauss appliqué à un cylindre d'axe  $x'$  et de base unité dans le GaN permet d'écrire

$$E_1(\mathbf{0}) = -\frac{Q_1}{\varepsilon_1} = \frac{qn_s}{\varepsilon_1} \quad \text{Eq II.22}$$

La continuité de vecteur de déplacement à l'interface AlGaIn/GaN (4) et les relations (16 et 18) permettent d'établir la relation  $n_s(V_{gs}, E_F)$

$$n_s = \frac{\epsilon_2}{qd} (V_{gs} - \frac{E_F}{q} - V_{th}) \quad \text{Eq II.23}$$

La concentration totale des charges sera donc augmentée des charges induites par la polarisation propre au matériau. On peut donc exprimer  $n_s(V_{gs}, E_F, \sigma_{pol})$  [3]

$$n_s = \frac{\sigma_{pol}}{q} + \frac{\epsilon_2}{qd} (V_{gs} - \frac{E_F}{q} - V_{th}) \quad \text{Eq II.24}$$

Et on peut écrire :

$$n_s = \frac{\epsilon_2}{q(d_d+d_i)} (V_{gs} - \frac{E_F}{q} - V_{th}) \quad \text{Eq II.25}$$

D'où l'équation régissant l'évolution de la tension seuil :

$$V_{th} = \frac{\phi_b}{q} - \frac{\Delta E_c}{q} - \frac{qN_d}{\epsilon_2} d_d^2 - \frac{\sigma_{pol}}{\epsilon_2} (d_d + d_i) \quad \text{Eq II.26}$$

### 6.1.2. La résolution par l'équation de Schrödinger

La compréhension des phénomènes physiques gouvernant le fonctionnement du transistor HEMT et la formation d'un 2DEG nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [38]. Dans une structure HEMT, les porteurs sont confinés dans un puits de potentiel, qui est en première approximation de forme triangulaire et dont le mouvement est libre dans le plan xy et est quantifié dans la direction z. La quantification des états électroniques en sous-niveaux énergétiques permet de donner [39] :

$$E = E_i + \frac{\hbar^2 k_B^2}{2m_e} \quad \text{Eq II.27}$$

$m_e$  : est la masse effective d'électron, elle est égale à 0.22  $m_0$  où  $m_0$  est la masse de repos.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  est la constante de Plank.

La quantification en sous-bandes d'énergie  $E_i$  se fait suivant  $k_z$  et la variation pseudo continue se fait dans le plan xy suivant  $k_B$  avec  $k_B^2 = k_x^2 + k_y^2$  comme montré sur la figure 12. La presque totalité des électrons sont distribués dans les deux premiers niveaux d'énergie  $E_0$  et  $E_1$ , ainsi l'équation (28) peut être exprimée par

$$E = E_0 + E_0 + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m_e} \quad \text{Eq II.28}$$

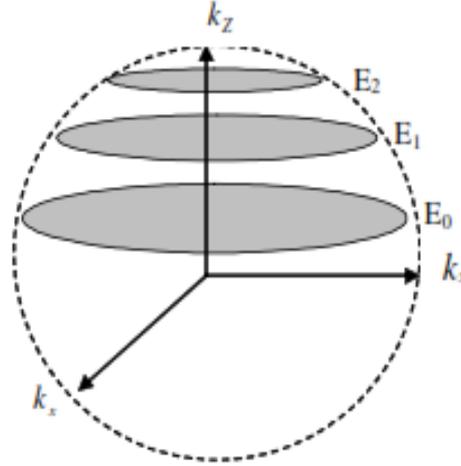


Figure. 12. Les états électroniques distribués dans l'espace [46].

La densité d'état dans l'espace des énergies pour une sous bande est constante :

$$g(E) = \frac{m_e}{\pi\hbar^2} \quad \text{Eq II.29}$$

L'énergie  $E_i$  du bas de chaque sous bande est donnée, dans l'approximation du potentiel triangulaire par :

$$E_i = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3\pi^2 q}{2} E_{eff} \left(i + \frac{3}{4}\right)\right)^{\frac{2}{3}} \quad i = 0, 1, 2 \dots \quad \text{Eq II.30}$$

$E_{eff}$  : représente le champ électrique effectif présent dans la zone de charge d'espace, sa valeur moyenne est donnée par :

$$E_{eff} = \frac{q(N_{dep} + n_s/2)}{\epsilon_1} \quad \text{Eq II.31}$$

$N_{dep}$  la charge de déplétion, est négligeable devant  $n_s$  de sorte qu'en explicitant  $E_{eff}$  dans l'équation 26,  $E_i$  s'écrit :

$$E_i = \gamma_i n_s^{2/3} \quad \text{Eq II.32}$$

Avec

$$\gamma_i = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3\pi q^2}{4\epsilon_1} \left(i + \frac{3}{4}\right)\right)^{\frac{2}{3}} \quad i = 0, 1, 2 \dots \quad \text{Eq II.33}$$

La population électronique de chaque sous bande est donnée par :

$$n_s(i) = \int_{E_i}^{\infty} g(E) f(E) dE \quad \text{Eq II.34}$$

$$n_s(i) = \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T \text{Ln} \left( 1 + e^{\frac{(E_F - E_i)}{k_B T}} \right) \quad \text{Eq II.35}$$

$$n_s(i) = \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T \sum_i \text{Ln} \left( 1 + e^{\frac{(E_F - E_i)}{k_B T}} \right) \quad \text{Eq II.36}$$

Puisque seulement les deux première sous bandes ( $i=0$  et  $1$ ) sont peuplées, La densité superficielle totale d'électrons  $n_s = f(E_F)$  s'écrit donc :

$$n_s(i) = \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T \text{Ln} \left[ \left( 1 + e^{\frac{(E_F - E_0)}{k_B T}} \right) \left( 1 + e^{\frac{(E_F - E_1)}{k_B T}} \right) \right] \quad \text{Eq II.37}$$

L'utilisation de la résolution de l'équation de Schrödinger a permis d'expliquer la base physique du 2DEG dans le puits quantique et établir l'équation de la concentration de porteurs  $n_s$  en fonction du niveau de Fermi  $E_F$

Donc le système d'équation à résoudre est :

$$n_s = \frac{\varepsilon_2}{qd} (V_{gs} - \frac{E_F}{q} - V_{th}) \quad \text{Eq II.38}$$

$$n_s = \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T \text{Ln} \left[ \left( 1 + e^{\frac{(E_F - E_0)}{k_B T}} \right) * \left( 1 + e^{\frac{(E_F - E_1)}{k_B T}} \right) \right] \quad \text{Eq II.39}$$

Avec

$$E_0 = \gamma_0 n_s^{2/3} \quad \text{Eq II.40}$$

$$E_1 = \gamma_1 n_s^{2/3} \quad \text{Eq II.41}$$

$$\gamma_0 = \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{9\pi q^2}{16\varepsilon_1} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq II.42}$$

$$\gamma_1 = \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{21\pi q^2}{16\varepsilon_1} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq II.43}$$

$$\gamma_0 = 2.123 * 10^{-12} \quad , \quad \gamma_1 = 3.734 * 10^{-12} \quad [29]$$

La tension de seuil  $V_{th}$  est donnée par l'expression suivante où la dépendance de  $\varepsilon_2$  vis à vis de la fraction molaire d'aluminium  $x$  a été explicitée :

$$V_{th}(x) = \phi_b(x) - \Delta E_c(x) - \frac{qN_d}{2\varepsilon(x)} d_d^2 - \frac{\sigma(x)}{\varepsilon(x)} (d_d + d_i) \quad \text{Eq II.44}$$

En écrivant  $\varepsilon_2 = \varepsilon(x)$  [22], [29] avec :

$$\varepsilon(x) = 9.5 - 0.5x \quad \text{Eq II.45}$$

**Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN pour  
l'application biocapteur**

$\phi_b(x)$  est la hauteur de la barrière Schottky,  $\Delta E_c(x)$  est la discontinuité entre les bandes de conduction du AlGaN et le GaN,  $N_d$  est la densité de dopage de la couche AlGaN.

$$\phi_b(x) = 0.84 + 1.3x \quad \text{Eq II.46}$$

$$\Delta E_c(x) = 0.7[E_g(x) - E_g(0)] \quad \text{Eq II.47}$$

Où

$$E_g(x) = 6.13x + 3.42(1 - x) - x(1 - x) \quad \text{Eq II.49}$$

$$E_g(0) = 3.42 \quad \text{Eq II.50}$$

$\sigma(x)$  est la valeur absolue de l'équation (2). Le système de deux équations (38) et (39) n'a pas de solution analytique. Cependant, nous pouvons obtenir des solutions approchées dans trois gammes de polarisation spécifiques : régime de faible, moyenne et forte inversion.

### 6.1.2.1. Régime de faible inversion

Pour des faibles densités d'électrons à l'interface : le niveau de Fermi se situe en deçà de la première sous bande. Les exposants apparaissant dans l'équation (39) sont alors négatifs et un développement limité de type  $(Ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon)$  de cette équation permet de donner :

$$n_s = \frac{m_e}{\pi \hbar^2} k_B T e^{\frac{E_F}{k_B T}} \left[ \left( e^{\frac{(-E_0)}{k_B T}} + e^{\frac{(-E_1)}{k_B T}} \right) \right] \quad \text{Eq II.51}$$

Pour ce régime de polarisation électrique,  $E_0$  et  $E_1$  sont inférieurs à  $k_B T$  de sorte que :

$$n_s = 2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} k_B T e^{\frac{E_F}{k_B T}} \quad \text{Eq II.52}$$

Ainsi l'énergie de Fermi  $E_F$  est liée à la densité électronique par la relation :

$$E_F = k_B T Ln \left[ \frac{n_s}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} k_B T} \right] \quad \text{Eq II.53}$$

En reportant cette expression dans l'équation (37) et en supposant que la densité d'électrons est faible par rapport à la densité d'états associée aux deux premières sous bandes, rendant le terme logarithmique très inférieur à 1, on obtient :

$$n_s = 2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} k_B T e^{\left[ \frac{q(V_{gs} - V_{th}(x))}{k_B T} \right]} \quad \text{Eq II.54}$$

On notera qu'en régime de faible inversion, le puits de potentiel est plutôt large et pas trop profond, il en résulte que la quantification des états électroniques est faible et que la structure présente un décalage par rapport à un gaz d'électrons bidimensionnel.

### 6.1.2.2. Régime d'inversion modéré

Dans le régime d'inversion modéré, le niveau de Fermi se situe au fond du puits de potentiel, juste de quelques  $k_B T$  en-deçà de la bande de conduction. La structure opère alors tout près du seuil. Ainsi on peut réécrire l'équation (38) :

$$n_s = n_{s0} \left[ \frac{E_F}{k_B T} \right] \cong n_{s0} \left[ 1 + \frac{E_F}{k_B T} \right] \quad \text{Eq II.55}$$

En combinant l'équation (55) et (37), on trouve que :

$$E_F = \frac{q\varepsilon(x)k_B T \left( V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{q(d_d + d_i)n_{s0}}{\varepsilon(x)} \right)}{q^2(d_d + d_i)n_{s0} + \varepsilon(x)k_B T} \quad \text{Eq II.56}$$

Finalement, on obtient la relation liant  $n_s$  à  $V_{gs}$  en régime d'inversion modéré :

$$n_s(x) = n_{s0} e^{\left[ \frac{q\varepsilon(x) \left( V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{q(d_d + d_i)n_{s0}}{\varepsilon(x)} \right)}{q^2(d_d + d_i)n_{s0} + \varepsilon(x)k_B T} \right]} \quad \text{Eq II.57}$$

Où  $n_{s0}$  est la densité de porteurs à l'équilibre thermodynamique qui peut être obtenue par la solution auto cohérente [40].

### 6.1.2.3. Régime de forte inversion

En régime de forte inversion, la densité électronique dans le canal devient suffisamment importante pour que le niveau de Fermi passe au-dessus du bas de la deuxième sous-bande  $E_1$ . Les termes exponentiels dans l'équation (39) deviennent alors très supérieurs à 1 et nous pouvons écrire par approximation que :

$$n_s = \frac{m_e}{\pi \hbar^2} (2E_F - E_0 - E_1) \quad \text{Eq II.58}$$

D'où l'expression de  $E_F$  peut être déduite :

$$E_F = \frac{(E_0 + E_1)}{2} + \frac{\pi \hbar^2}{2m_e} n_s \quad \text{Eq II.59}$$

En explicitant les expressions de  $E_0$  et  $E_1$  on obtient :

$$E_F = \frac{\gamma_0 + \gamma_1}{2} n_s^{\frac{2}{3}} + \frac{\pi \hbar^2}{2m_e} n_s \quad \text{Eq II.60}$$

En reportant cette expression dans l'équation (38) on obtient :

$$n_s \left( 1 + \frac{\varepsilon(x)\pi \hbar^2}{2q^2 d m_e} \right) + \frac{\varepsilon(x)(\gamma_0 + \gamma_1)}{2q^2 d} n_s^{\frac{2}{3}} = \frac{\varepsilon(x)}{2d} (V_{gs} - V_{th}(x)) \quad \text{Eq II.61}$$

On peut finalement développer  $E_F$  dans la relation  $n_s$  fournit par l'approche électrostatique. La relation finale  $n_s$  indique que la densité du gaz d'électrons en régime de forte inversion suit une loi linéaire par rapport à la tension de grille :

$$n_s = \beta(V_{gs} - V_{th}(x)) \quad \text{Eq II.62}$$

Il est important d'insister sur le fait que ce modèle ne serait pas valide pour de faibles tensions de grille et a fortiori pour des tensions de grille proches de la tension de seuil. Mais, tant que cette condition est respectée, la constante  $\beta$  témoignera de l'influence des effets quantiques à l'interface AlGaIn/GaN.

$$\beta = \frac{2\varepsilon(x)qm_e}{2dq^2m_e + \varepsilon(x)\pi\hbar^2} \quad \text{Eq II.63}$$

La couche d'AlGaIn étant non intentionnellement dopée et  $V_{gs}$  est nul, la densité d'électrons à l'interface en fonction du taux d'aluminium dans le composé ternaire s'écrit sous la forme [22] :

$$n_s(x) = \frac{\sigma_{pol}(x)}{q} - \frac{\varepsilon_0\varepsilon(x)}{q^2d} (q\phi_B + E_F - \Delta E_c) \quad \text{Eq II.64}$$

## 7. Caractéristique du courant

Le courant de drain  $I_{ds}$  dans le canal du transistor HEMT  $Al_xGa_{1-x}N$  en fonction de la température  $T$ , de la fraction molaire de l'aluminium  $x$  et de la position  $m$  dans le canal est donné par [29] :

$$I_{ds} = Zq\mu(T, x) \left( n_s(T, m, x) \frac{dV_c(m)}{dm} + \frac{k_B T}{q} \frac{dn_s(T, m, x)}{dm} \right) \quad \text{Eq II.65}$$

$T$  : la température

$Z$  : la largeur de la grille.

$V_c(m)$ : le potentiel du canal à la position « $m$ » induit par la polarisation du drain

$\mu(T, m)$  : la mobilité des électrons qui est donnée par [41] :

$$\mu(T, m) = \frac{\mu_0(T)}{1 + \frac{1}{E_1} \frac{dV_c(m)}{dm}} \quad \text{Eq II.66}$$

Avec

$$E_1 = \frac{E_c v_{sat}}{(\mu_0 E_c - v_{sat})} \quad \text{Eq II.67}$$

$E_c$  : champ électrique de saturation.

$\mu_0$ : mobilité des porteurs en 2DEG à faible champ.

$v_{sat}$  : vitesse de saturation des porteurs.

La relation du courant de drain peut être écrite alors

$$I_{ds} = \frac{Zq\mu_0}{1 + \frac{1}{E_1} \frac{dV_c(m)}{dm}} \left( n_s(m) \frac{dV_c(m)}{dm} + \frac{k_B T}{q} \frac{dn_s(m)}{dm} \right) \quad \text{Eq II.68}$$

Le courant dans les différents régimes de fonctionnement peut être maintenant déterminé en utilisant les expressions correspondantes pour la concentration de la densité  $n_s$  2DEG, avec la tension de grille remplacée par la tension efficace de grille  $V_{gs}-V_c(m)$

### 7.1. Le Régime de faible inversion

En reportant l'équation. (49) dans l'expression du courant (65), le courant du drain obtenue dans le régime à faible inversion s'écrit

$$I_{ds} \left( 1 + \frac{1}{E_1} \frac{dV_c(m)}{dm} \right) = \left( 2Zq\mu_0(T) \left( \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T - \frac{c_1}{Zq\varepsilon(x)} \right) \right) e^{\left( \frac{q(V_{gs}-V_c(m))-V_{th}(T,x)}{k_B T} \right)} \frac{dV_c(m)}{dm} \quad \text{Eq II.69}$$

Ou

$$c_1 = Zq \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T \varepsilon(x) \quad \text{Eq II.70}$$

En intégrant l'équation (56) sur le long du canal L, avec les conditions aux limites suivantes

$$V_c(m)|_{m=0} = I_{ds} R_s \quad \text{Eq II.71}$$

$$V_c(m)|_{m=L} = V_{ds} - I_{ds} (R_s + R_d) \quad \text{Eq II.72}$$

Avec  $R_s$  et  $R_d$  sont les résistances parasites de la source et du drain.

L'équation  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  pour le régime de faible inversion obtenue est :

$$I_{ds} \left( L + \frac{V_{ds}}{E_1} \right) - I_{ds}^2 \left( \frac{2R_s+R_d}{E_i} \right) = \left( 2Zq\mu_0(T) \left( \frac{m_e}{\pi\hbar^2} k_B T - \frac{c_1}{Zq\varepsilon(x)} \right) \right) e^{\left( \frac{q(V_{gs}-V_{th}(T,x))}{k_B T} \right)} \left( e^{\left( \frac{-qI_{ds}R_s}{k_B T} \right)} - e^{\left( \frac{q(I_{ds}(2R_s+R_d)-V_{ds})}{k_B T} \right)} \right) \quad \text{Eq II.73}$$

### 7.2. Le Régime d'inversion modérée

$$I_{ds} \left( 1 + \frac{1}{E_1} \frac{dV_c(m)}{dm} \right) = \left( \frac{Zq^3\mu_0 n_{s0}^2 (d_d+d_i)}{q^2 (d_d+d_i) n_{s0} + \varepsilon(x) k_B T} \right) e^{\frac{q\varepsilon(x) \left( V_{gs}-V_c(m)-V_{th}(x) - \frac{q(d_d+d_i)n_{s0}}{\varepsilon(x)} \right)}{\varepsilon(x)}} \frac{dV_c(m)}{dm} \quad \text{Eq II.74}$$

En intégrant le long du canal L

$$I_{ds} \left( L + \frac{V_{ds}}{E_1} \right) - I_{ds}^2 \left( \frac{2R_s + R_d}{E_1} \right) = \left( \frac{Zq^2\mu_0(T)n_{s0}^2}{\frac{\varepsilon(x)}{(d_d+d_i)}} \right) e^{\left( \frac{V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{q(d_d+d_i)n_{s0}}{\varepsilon(x)}}{\frac{q^2(d_d+d_i)n_{s0} + \varepsilon(x)k_B T}{q\varepsilon(x)}} \right)} \left( e^{\left( \frac{-q\varepsilon(x)I_{ds}R_s}{q^2(d_d+d_i)n_{s0} + \varepsilon(x)k_B T} \right)} - e^{\left( \frac{-q\varepsilon(x)(I_{ds}(2R_s+R_d) - V_{ds})}{q^2(d_d+d_i)n_{s0} + \varepsilon(x)k_B T} \right)} \right) \quad \text{Eq II.75}$$

### 7.3. Le régime de forte inversion

Comme le dispositif fonctionne principalement dans le régime de forte inversion, donc le courant dans ce régime détermine les performances du transistor pour les applications à haute puissance. En reportant l'expression de  $n_s$  dans (55) on obtient :

$$I_{ds} \left( 1 + \frac{1}{E_1} \frac{dV_c(m)}{dm} \right) = \left( \frac{2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}Zq^2\mu_0(T)\varepsilon(x)}{2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}q^2(d_d+d_i) + \varepsilon(x)} \right) \left( V_{gs} - V_c(m) - V_{th}(x) - \frac{k_B T}{q} \right) \frac{dV_c(m)}{dm} \quad \text{Eq II.76}$$

En intégrant l'équation (62) le long du canal avec les conditions aux limites on obtient :

$$I_{ds}(T, x) = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 - 4\alpha_1\alpha_3}}{2\alpha_1} \quad \text{Eq II.77}$$

Où

$$\alpha_1 = \left( \frac{q^2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}Z\mu_0(T)\varepsilon(x)}{2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}q^2(d_d+d_i) + \varepsilon(x)} \right) (R_d^2 + 2R_sR_d) - \left( \frac{2R_s+R_d}{E_1} \right) \quad \text{Eq II.78}$$

$$\alpha_2 = L + \frac{V_{ds}}{E_1} + \left( \frac{2q^2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}Z\mu_0(T)\varepsilon(x)(2R_s+R_d)(V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{k_B T}{q}) - V_{ds}(R_s+R_d)}{2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}q^2(d_d+d_i) + \varepsilon(x)} \right) \quad \text{Eq II.79}$$

$$\alpha_3 = \left( \frac{2q^2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}Z\mu_0(T)\varepsilon(x)}{2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}q^2(d_d+d_i) + \varepsilon(x)} \right) \left( \frac{V_{ds}^2}{2} - V_{ds} \left( V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{k_B T}{q} \right) \right) \quad \text{Eq II.80}$$

Le courant de saturation dans le régime de forte inversion peut être obtenu à partir de l'équation (76) :

$$I_{dsat} = \left( \frac{2q^2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}Z\mu_0(T)E_c\varepsilon(x)}{2\frac{m_e}{\pi\hbar^2}q^2(d_d+d_i) + \varepsilon(x)} \right) \left( V_{gs} - V_{th}(x) - V_{dsat} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad \text{Eq II.81}$$

Où  $V_{dsat}$  la tension de saturation qui l'on obtient à partir des équations (77) et (81) :

$$V_{dsat} = \frac{-\beta_2 + \sqrt{\beta_2^2 - 4\beta_1\beta_3}}{2\beta_1} \quad \text{Eq II.82}$$

Où

$$\beta_1 = \left( \frac{4q^2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} Z \alpha_1 \mu_0(T) E_c \varepsilon(x)}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} q^2 (d_d + d_i) + \varepsilon(x)} \right)^2 \left( 1 + \frac{R_s + R_d}{\alpha_1 E_c} \right) + \left( \frac{4q^2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} Z \alpha_1 \mu_0(T) E_c \varepsilon(x)}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} q^2 (d_d + d_i) + \varepsilon(x)} \right) \left( \frac{E_1 + 2E_c}{E_1 E_c} \right) \quad \text{Eq II.83}$$

$$\beta_2 = \left( \frac{4q^2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} Z \alpha_1 \mu_0(T) E_c \varepsilon(x)}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} q^2 (d_d + d_i) + \varepsilon(x)} \right) \left( (V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{k_B T}{q}) \left( \frac{E_c - E_1}{E_1 E_c} \right) - L \right) - \left( \frac{4q^2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} Z \alpha_1 \mu_0(T) E_c \varepsilon(x)}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} q^2 (d_d + d_i) + \varepsilon(x)} \right)^2 \left( \frac{R_s + R_d}{\alpha_1 E_c} + \left( 2 + \frac{R_s + 2R_d}{\alpha_1 E_c} \right) (V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{k_B T}{q}) \right) \quad \text{Eq II.84}$$

$$\beta_3 = \left( \left( \frac{4q^2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} Z \alpha_1 \mu_0(T) E_c \varepsilon(x)}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} q^2 (d_d + d_i) + \varepsilon(x)} \right) (V_{gs} - V_{th}(x) - \frac{k_B T}{q}) \right)^2 \left( 1 + \frac{R_s + 2R_d}{\alpha_1 E_c} \right) + \left( \frac{8q^2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} L Z \alpha_1 \mu_0(T) E_c \varepsilon(x)}{2 \frac{m_e}{\pi \hbar^2} q^2 (d_d + d_i) + \varepsilon(x)} \right) \quad \text{Eq II.85}$$

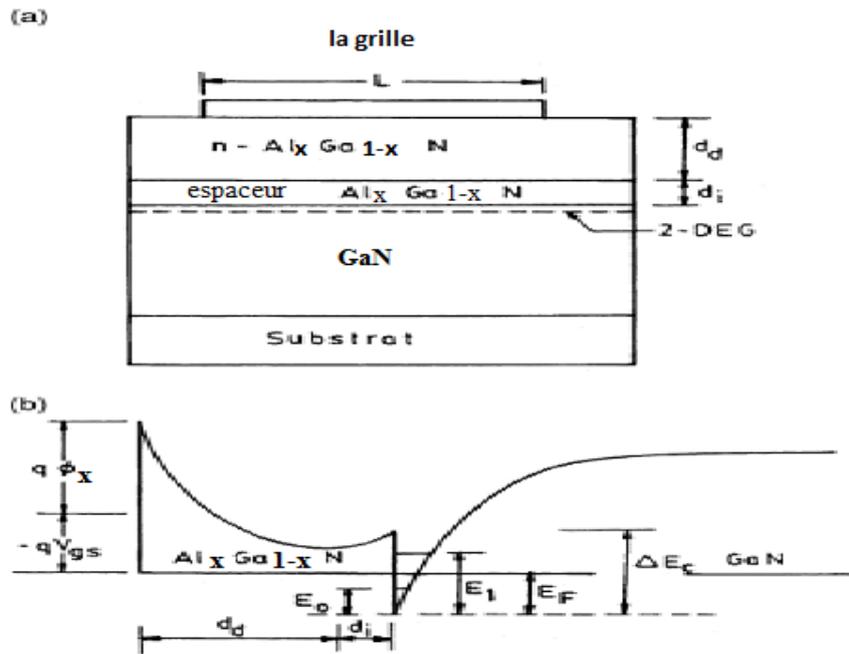


Figure. 13. Une Schéma de HEMT AlGaIn / GaN montrant les couches sous la grille, et (b) le profil de bande d'énergie de HEMT AlGaIn / GaN [47].

## 8. Caractéristiques statiques I<sub>ds</sub>(V<sub>ds</sub>)

La figure 14 représente les caractéristiques statiques classiques d'un HEMT. Il s'agit ici de définir le courant I<sub>ds</sub> circulant entre le drain et la source lorsque l'on fait croître la tension V<sub>ds</sub> en maintenant la tension de commande grille-source V<sub>gs</sub> à une valeur constante. Sur ces courbes, trois régimes de fonctionnement sont observés :

Le régime ohmique (a) : le courant I<sub>ds</sub> croît de façon linéaire en fonction des tensions V<sub>ds</sub> et V<sub>gs</sub>. Cette zone est délimitée par les valeurs V<sub>knee</sub> et I<sub>dsmax</sub>.

## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaIn/GaN pour l'application biocapteur

Le régime de saturation (b) : le courant  $I_{ds}$  est quasi-constant vis-à-vis de la tension drain-source mais croît avec la tension grille-source.

L'avalanche (c) : le courant  $I_{ds}$  " s'emballe " jusqu'à destruction du composant.

Nous apportons ici quelques détails sur ces trois zones de fonctionnement du transistor :

(a) Pour de faibles valeurs de la tension drain-source : plus cette tension augmente et plus la mobilité des électrons dans le canal augmentent, induisant un accroissement du courant  $I_{ds}$ . Plus la vitesse de saturation des électrons est faible et plus la limite supérieure  $V_{knee}$  de cette zone sera petite.

(b) Au-delà de la tension  $V_{ds} = V_{knee}$  (appelée tension de coude) : les électrons du canal atteignent leur vitesse de saturation. En conséquence, le courant  $I_{ds}$  atteint un certain niveau de saturation pour une tension de commande donnée.

(c) Lorsque le champ dans le canal atteint la valeur du champ critique de claquage, un phénomène d'avalanche se produit. En effet ; lorsque le champ atteint cette valeur correspondant à une tension drain-source  $V_{bd}$  (appelée tension de claquage ou breakdown voltage en anglais), de plus en plus d'électrons et de trous sont libérés jusqu'à une augmentation brutale et irréversible du courant  $I_{ds}$  ; le composant est finalement détruit. Cette caractéristique est particulièrement importante en grand signal, car elle indique la limite des tensions de commande du transistor.

Pour modéliser le courant drain-source d'un HEMT, il faut prendre en compte la contribution de trois éléments :

- Le courant principal résultant du déplacement des électrons du gaz bidimensionnel dans le puits quantique à l'interface de l'hétérojonction.
- Le courant de l'effet MESFET parasite sous la grille, dû à une déplétion incomplète.
- Les éléments parasites résistifs des chemins d'alimentation de drain, grille et source du transistor qui induisent des chutes des tensions  $V_{ds}$  et  $V_{gs}$ , et donc une diminution du courant  $I_{ds}$  et de la transconductance extrinsèque.

On observe que le courant  $I_{ds}$  croît quand la tension de commande  $V_{gs}$  augmente.

Lorsque l'on applique une tension de grille de plus en plus négative, le niveau de Fermi baisse par rapport aux énergies mises en jeu dans le canal, entraînant une diminution de la densité d'électrons dans le canal et donc une diminution du courant  $I_{ds}$ . La concentration des porteurs dans le canal dépend fortement de l'épaisseur et du dopage de la zone de grand gap.

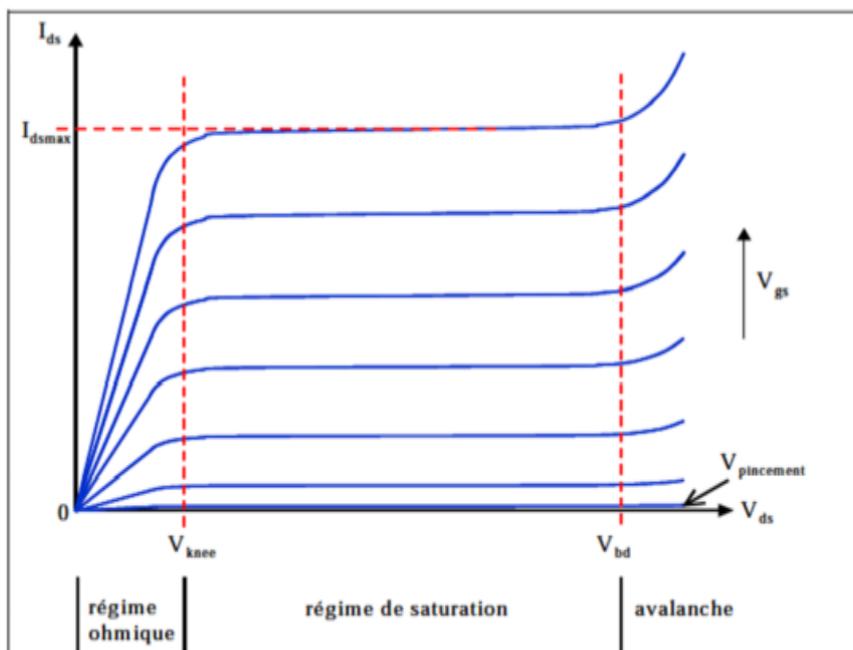


Figure. 14. Caractéristiques I(V) classiques d'un HEMT [48].

## 9. Les biocapteurs

### 9.1. Généralités sur les biocapteurs

L'idée de biocapteur est née du besoin d'analyse en temps réel sans traitement préalable de l'échantillon et sans manipulation de produits dangereux [49]. Le marché et les applications des biocapteurs sont très larges. Ils concernent non seulement le domaine médical pour le diagnostic [50-51], mais aussi les analyses environnementales [52-53] et l'agroalimentaire [50, 54, 55-56]. Le développement des biocapteurs a débuté dans les années 1960 avec l'introduction des premières électrodes à enzymes. Elles se sont étendues dans les années 1980 par la commercialisation de biocapteurs ampérométriques pour la mesure du glucose et en 1990 dans le domaine médical. Plus de 40 biocapteurs ont été commercialisés pour le diagnostic médical, pour mesurer les paramètres aussi divers que le taux de glucose, taux de cholestérol et certains analytes comme l'urée, les lactates [57]. Ces dernières années, le domaine des biocapteurs a connu un développement remarquable sous la pression de plusieurs facteurs selon les domaines d'application :

- le besoin en capteurs fiables (pharmacie) ;
  - rapidité de mesure (monitoring médical) ;
  - la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés ;
  - la recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédicale ou environnementale.
- L'utilisation des techniques de microélectronique dans le domaine des biocapteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût ;

Pour le contrôle de la qualité des aliments et produits alimentaires, l'industrie agroalimentaire a de plus en plus besoin de techniques analytiques fiables et peu coûteuses. Ce besoin provient d'une part d'une demande des organismes de régulation mais aussi d'un plus grand intérêt porté par le consommateur à la fiabilité des produits qu'il consomme. La

contribution des techniques analytiques devient de plus en plus importante pour le contrôle des matières premières, la vérification du contenu des produits, l'évaluation de leur fraîcheur et aussi la détection des contaminants. Plusieurs de ces techniques reposent le plus souvent sur des approches conventionnelles de mise en culture et d'enrichissement préalable. Ceci conduit à un procédé long, coûteux et ne permet pas une intervention rapide dans la chaîne alimentaire. Les techniques alternatives comme les biocapteurs qui allient un élément biologique sélectif (anticorps, enzyme ...) à un transducteur permettent de quantifier rapidement certains constituants des matrices alimentaires et jouent ainsi un rôle prépondérant dans le contrôle de la qualité des aliments. Leur caractère compact, leur grande spécificité, leur sensibilité et leur caractère portatif font d'eux une des meilleures alternatives aux techniques existantes.

## 9.2. Architecture d'un biocapteur

De façon générale, un biocapteur est constitué d'un composé biologique appelé biorécepteur, immobilisé sur une surface, et d'un transducteur, qui convertit la variation d'une grandeur physique engendrée par la reconnaissance biorécepteur-analyte cible en un signal généralement électrique, facile à exploiter dans l'étape de traitement des données. L'architecture classique d'un biocapteur est décrite schématiquement à la figure 15

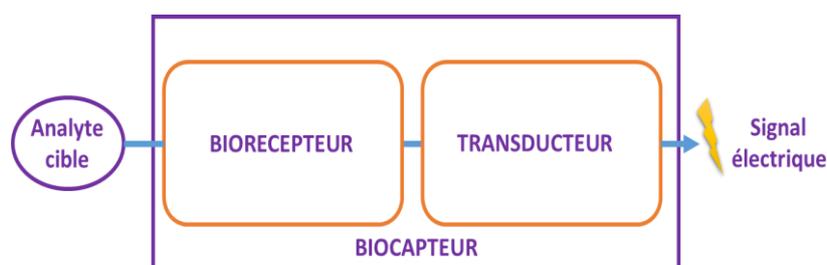


Figure. 15. Schéma de principe de l'architecture d'un biocapteur

### 9.2.1. Le biorécepteur

Les biocapteurs mettent en jeu des mécanismes de reconnaissance moléculaire entre des composés sondes immobilisés sur une surface solide (biorécepteurs) et des composés cibles à détecter dans un milieu (analytes). Le biorécepteur est choisi pour interagir de manière spécifique avec le composé cible. Il permet l'identification sélective de l'espèce à détecter en assurant la reconnaissance moléculaire ; associée ou non à la transformation de l'espèce. L'immobilisation du biorécepteur est une problématique délicate lors de la réalisation d'un biocapteur. Elle peut être physique (ex : utilisation d'une membrane) ou chimique (ex : formation de liaisons covalentes). Les biorécepteurs peuvent être de différentes natures : enzymes, anticorps, acides nucléiques,...

### 9.2.2. Le transducteur :

Le transducteur convertit la grandeur physique affectée par la reconnaissance de la molécule cible en un signal généralement électrique. Les principes de transduction utilisés dans les biocapteurs sont nombreux : ils peuvent être optiques, mécanique, électrochimique, ... Nous les détaillerons par la suite.

### 9.3. Caractéristiques recherchées pour un biocapteur :

Plusieurs caractéristiques sont particulièrement déterminantes pour les biocapteurs.

-la sensibilité : elle peut se définir comme le rapport de la variation du signal mesurable sur la variation de la quantité de molécules apportées. On parle également de seuil limite de détection. Ce seuil représente la plus petite quantité de molécules détectable par le système, c'est-à-dire générant une variation de signal mesurable.

-la sélectivité : la sélectivité est la capacité du capteur à reconnaître la molécule cible et seulement celle-ci.

-le temps de réponse : le temps de réponse est le temps nécessaire au capteur pour reconnaître la molécule cible, auquel s'ajoute le temps éventuellement nécessaire à la préparation d'un échantillon analysable.

-l'intégration : l'intégration recouvre à la fois la possibilité de mettre en parallèle les dispositifs d'obtenir une plus grande quantité d'information et le fait de les interfacer facilement avec une électronique de traitement de signal. Elle est souvent corrélée à la miniaturisation des dispositifs.

-la versatilité : un biocapteur est dit versatile s'il peut détecter une grande variété de biomolécules.

-la réversibilité : il s'agit de la capacité du capteur à revenir à son état initial après une mesure et à être ainsi réutilisé plusieurs fois.

-le coût : le coût de fabrication du capteur pourra être plus ou moins important selon sa réversibilité, selon la manière dont on va l'utiliser (réseau de capteurs ou dispositif ponctuel) et selon l'utilisateur ciblé (grand public ou spécialiste).

Après avoir défini d'une manière générale le terme « biocapteur », nous allons revenir plus en détails sur chacun des éléments de son architecture, à savoir le biorécepteur et le transducteur [58].

### 9.4. Principe de fonctionnement des biocapteurs

Un biocapteur est issu de l'association d'un élément biologique (enzyme, anticorps, antigène, fragment d'ADN, d'ARN, microorganisme) possédant une fonction de reconnaissance spécifique et un élément transducteur (électrode, microbalance à quartz, fibre optique) qui assure le transfert de l'événement biologique « reconnaissance de l'analyte » et la transforme en un signal exploitable (électrique ou lumineux).

La qualité du biorécepteur conditionne l'efficacité du dispositif en termes de sélectivité, sensibilité, répétabilité et reproductibilité. La couche bioreceptrice doit répondre à certains critères : une bonne conservation de l'immunoréactivité, une quantité importante de molécules immobilisées avec un faible taux de dénaturation et une bonne stabilité vis-à-vis des variations de pH, de force ionique [49].

Trois grands types de biomolécules sont généralement utilisés comme éléments de reconnaissance. On distingue : les enzymes, les immunoespèces (anticorps, antigènes), et les acides nucléiques. Dans le cas des biocapteurs enzymatiques, la mesure de l'analyte se fait par détection d'un produit de la réaction chimique provoquée par l'enzyme immobilisée, ou par détection d'une conséquence physique de cette réaction. Les biocapteurs basés sur des immunoespèces (immunocapteurs) détectent l'analyte par l'intermédiaire des modifications physiques de la couche sensible, modifications induites par la formation des complexes immuns (effets de géométrie, de masse, modification de propriétés électriques). Les biocapteurs qui utilisent les fragments d'ADN exploitent l'appariement de deux monobrins d'oligonucléotides complémentaires. Avec un microréseau d'ADN, il est possible d'identifier la séquence d'un gène et de détecter des mutations génétiques.

## 10. Types de biorécepteurs et de transducteurs

Il existe un grand nombre de biorécepteurs et de transducteurs dans la littérature. Le choix est fait en fonction de l'application finale du biocapteur et des contraintes du problème. La figure 16 suivante représente les différents types de biorécepteurs et de transducteurs.

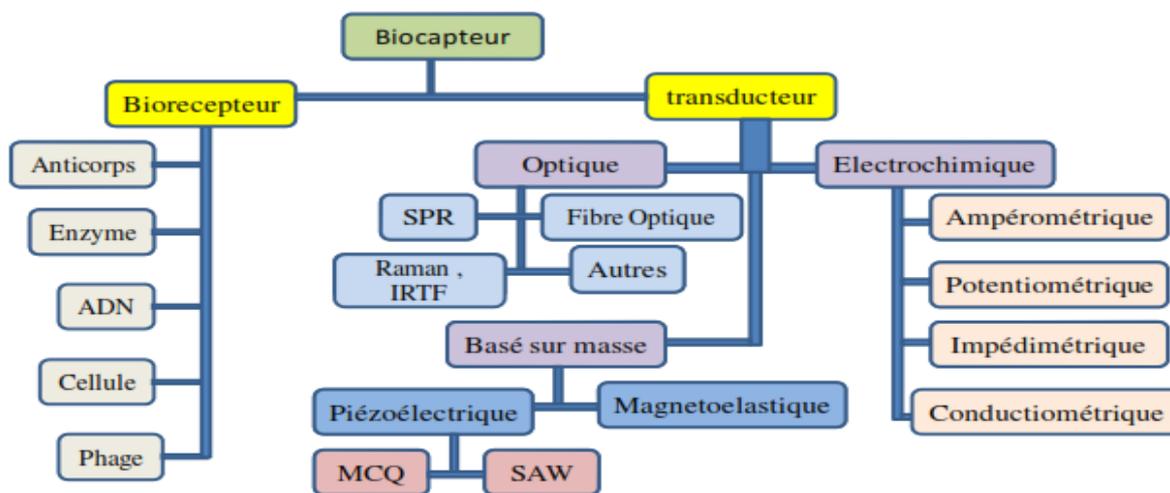


Figure. 16. Familles de biorécepteurs et de transducteurs

## 11. LES BIOCAPTEURS A GLUCOSE

### 11.1. Le diabète et la mesure de la glycémie

Les biocapteurs à glucose ont un domaine d'application varié. Par exemple, ils peuvent être employés dans le secteur agroalimentaire pour évaluer la fraîcheur d'une viande ou suivre un processus de fermentation [59]. Cependant, la très grande majorité de la recherche et des applications actuelles est focalisée sur la mesure de la glycémie. Chaque année, environ six milliards de contrôles glycémiques sont réalisés par des malades atteints de diabète [60], ce qui fait du glucose la substance la plus communément analysée [61].

Le diabète est une maladie chronique qui apparaît lorsque le pancréas ne produit pas suffisamment d'insuline (diabète de type 1) ou que l'organisme développe une résistance à l'insuline qu'il produit (type 2). L'insuline est une hormone qui régule la concentration de glucose dans le sang et les tissus. Ainsi, les personnes atteintes de diabète sont affectées de fortes variations dans leur glycémie. Quand un patient sain présente des concentrations de

glucose dans le sang généralement comprises entre 4 mM et 8 mM, la glycémie du diabétique peut rapidement varier dans une large gamme entre 2 mM et 30mM [60]. Sans traitement adapté, les conséquences d'un diabète peuvent s'avérer particulièrement graves pour la santé du patient. Entre autres, le diabète peut largement accroître les risques de maladies cardiovasculaires, d'insuffisance rénale chronique, de neuropathie ou de cécité [61]. Le risque général de décès chez les diabétiques serait au minimum deux fois plus important que chez les patients sains. Par ailleurs, la prévalence du diabète est en très forte augmentation dans toutes les régions du monde. Le nombre de cas estimé était de 30 millions en 1985 et a presque décuplé en 25 ans (285 millions). Les dernières projections prévoient 440 millions de malades en 2030 [62] et l'Organisation mondiale de la santé estime que le nombre de décès par diabète va doubler entre 2005 et 2030 [63].

Si une composante génétique semble indiscutable [64-65], l'augmentation récente et considérable des cas ainsi que leur emplacement géographique mettent en évidence une forte corrélation entre l'évolution du mode de vie et l'incidence du diabète. Ainsi, le meilleur traitement est probablement préventif et résiderait dans une alimentation plus saine et une activité physique régulière [66]. En attendant, les personnes atteintes de diabète sont contraintes d'équilibrer leur glycémie pour éviter autant que possible les complications de santé susmentionnées. Pour ce faire, elles doivent rapidement consommer un aliment sucré à l'apparition d'une hypoglycémie ou s'administrer la bonne proportion d'insuline lors d'une hyperglycémie. Attendre les symptômes d'une mauvaise glycémie pour agir n'étant que peu recommandable, cela met en relief l'impérieuse nécessité qu'a le diabétique de pouvoir contrôler sa glycémie de manière simple, fiable, rapide et bon marché à l'aide d'un capteur à glucose.

Aujourd'hui, la majorité des mesures de glycémie effectuées par les patients eux-mêmes sont réalisées de manières électrochimiques à l'aide de bandelettes réactives jetables contenant des enzymes. Ces mesures ponctuelles contribuent largement à améliorer la qualité de vie des diabétiques qui y ont accès. Il est cependant vrai que l'information ainsi fournie n'est que parcellaire et ne permet pas toujours d'établir un équilibre glycémique idoine. De ce fait, de nombreuses recherches ont aussi été effectuées pour parvenir à une mesure de la glycémie en continu. Depuis une dizaine d'années, des biocapteurs à glucose implantables dans les tissus sous-cutanés permettent d'évaluer la glycémie d'un patient pendant quelques jours consécutifs. Ce type de capteurs in vivo utilise généralement la GOx comme biocatalyseur [66], mettant à profit sa bonne stabilité en milieu physiologique.

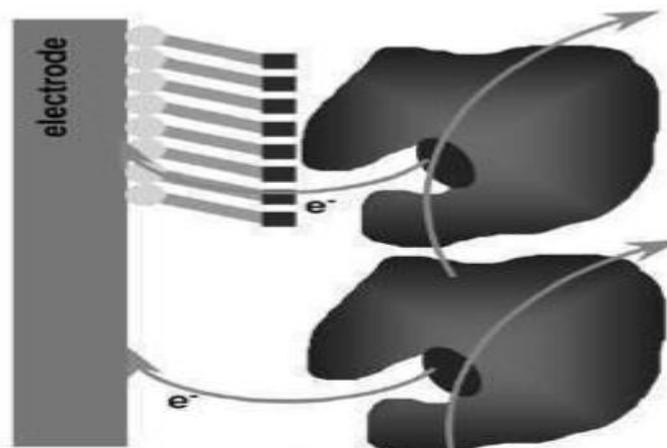
Les recherches sont encore colossales dans l'optique d'améliorer les propriétés de ces capteurs à glucoses et de proposer des modèles ad hoc. L'objectif ultime serait de mettre au point un dispositif correspondant à un pancréas artificiel. Il pourrait coupler un biocapteur à glucose in vivo de longue durée de vie à un appareil capable d'injecter automatiquement la quantité strictement nécessaire d'insuline.

Que les mesures de glycémie soient réalisées de manière ponctuelle par bandelettes ou en continu in vivo, elles sont très majoritairement électrochimiques et effectuées à l'aide de bioélectrodes enzymatiques. Les mesures peuvent parfois être coulométriques, mais restent ampérométriques dans la plupart des cas [67, 60, 61]. Depuis presque un demi-siècle, de nombreuses méthodes ont été mises au point pour permettre de mesurer des concentrations de glucose par ampérométrie. Etant donnée la quantité phénoménale de travaux effectués à ce sujet, nous nous proposons de présenter sommairement les grandes familles de biocapteurs, leurs principes généraux ainsi que les principaux atouts et inconvénients qui leur sont attribués.

Le présent descriptif nous permettra, par la même occasion, d'introduire les fondements du transfert des électrons depuis l'enzyme jusqu'à électrode.

### 11.1.1. Les biocapteurs de troisième génération

Dans la troisième génération de biocapteur, le principe est ici d'avoir un transfert d'électron direct entre l'enzyme et l'électrode via le site actif de l'enzyme (figure 17). Ceci se fait tout en gardant une séparation spatiale minimale entre les deux sites (accepteur et donneur d'électrons).



**Figure. 17.** Principe des biocapteurs ampérométriques de troisième génération.

Ces systèmes présentent l'avantage de limiter fortement les interférences que l'on peut rencontrer lors de dosage dans des milieux complexes [68], et ce du fait que le potentiel de travail est très bas, proche du potentiel rédox de l'enzyme. Cependant très peu d'enzymes permettent le transfert direct des électrons avec des électrodes dites conventionnelles. Cet état de fait fut à l'origine de la nécessité de développer de nouveaux matériaux d'électrode.

Récemment, une électrode à base de nanotubes de carbone dopé bore a été développée par l'équipe de Jinhua Chen [69]. Cette électrode sur laquelle a été greffé le glucose oxydase présente une bonne stabilité dans le temps et une très bonne sensibilité ( $111,57 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) et sélectivité. D'autres travaux, basés sur l'utilisation de sels organiques, ont été développés par Rafael Rodriguez-Amaro *et al* [70]. Ce biocapteur présente tout comme le précédent une très bonne stabilité dans le temps.

Les biocapteurs ampérométriques de troisième génération présentent théoriquement une bonne sélectivité et de ce fait possèdent un fort potentiel de développement. C'est pourquoi, bien d'autres matériaux d'électrode et de configurations ont été proposés, notamment ces dernières années. Néanmoins, très peu de biocapteurs ampérométriques de troisième génération le sont réellement. En effet, la plupart des technologies développées, hormis certaines à base de nanotubes de carbone qui permettent une connexion intime avec le site actif de l'enzyme [71], nécessitent l'incorporation de médiateur dans le matériau d'électrode.

Lors de ces cinquante dernières années, un effort conséquent a donc été fait dans le développement de biocapteurs à glucose pour proposer des systèmes et des technologies de plus en plus innovants afin de répondre à la demande du secteur (tableau 2). Cependant, malgré le

## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaIn/GaN pour l'application biocapteur

grand nombre de systèmes proposés ces dernières années, bien d'autres défis restent à relever afin d'améliorer et de fiabiliser aussi bien la stabilité que la sensibilité de ces biocapteurs.

Date	Type de biocapteur	Référence
1974	Biocapteur accepteur d'électrons	[72]
1975	Premier biocapteur commercial	YSI Inc.
1982	Démonstration du biocapteur in vivo (monitoring)	[73]
1984	Biocapteur de deuxième génération	[74]
1987	Premier biocapteur personnel	Medisense Inc.
1999	Premier biocapteur in vivo commercial	Minimed Inc.
2000	Premier biocapteur portable non invasif (monitoring)	Cygnus Inc.

**Tableau. 2.** Quelques repères historiques sur le développement de biocapteurs électrochimiques à glucose.

## 12. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit l'effet de la polarisation du GaN et son alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , l'hétérostructure AlGaIn/GaN, la formation du gaz 2D d'électrons et le principe de fonctionnement des HEMTs AlGaIn/GaN.

Nous avons vu que la densité du gaz 2D d'électrons dépend du taux d'aluminium, de l'épaisseur de la barrière et le dopage. Le gaz 2D d'électrons d'une structure HEMT AlGaIn/GaN standard (constituée d'une barrière d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  épitaxiée sur GaN). Ce gaz de forte densité et à mobilité élevée rend les HEMT AlGaIn/GaN très prometteurs pour les applications de forte puissance de haute fréquence et aussi dans le domaine biologique et biomédical.

Nous avons parlé du principe de fonctionnement d'un HEMT AlGaIn/GaN et nous avons établi les relations  $n_s(V_{gs})$  et  $I_{ds}(V_{gs}, V_{ds})$ .

Nous avons donné un aperçu bibliographique sur le capteur et plus particulièrement le biocapteur de glucose et son principe de fonctionnement

### Référence

- [1] D.Pavlidis, « Recent Advances in III-V nitride Electronic Devices », Electron Devices Meeting, IEDM technical Digest, IEEE, international (2004) 795-798
- [2] S. Heckmann, « Contribution au développement d'une filière de transistors bipolaires à hétérojonction de très forte puissance en bandes L et S pour applications de Télécommunications civiles et radar » Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003)
- [3] M.Bon, A.Scavennec, « Transistors et circuits intégrés à l'hétérostructure III-V », Techniques de l'ingénieur, traité de l'électronique, 450 (1999) 2
- [4] M. A. Khan, J. N. Kuznia, J. M. V. Hove, N. Pan and J. Carter, Applied Physics Letters 60, 3027-3029 (1992).
- [5] M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia and D. T. Olson, Applied Physics Letters 63, 1214-1215 (1993).
- [6] Y. F. Wu, B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, S. P. Denbaars and U. K. Mishra, Electron Device Letters 17, 455 (1996).
- [7] U. K. Mishra, L. Shen, T. E. Kazior and Y. F. Wu, Proceedings of the IEEE 96, 287-305 (2008).
- [8] Nicolas BARON, Optimisation de l'épitaxie sous jets moléculaires d'hétérostructures à base de GaN : application aux transistors à haute mobilité d'électrons sur substrat silicium, Thèse de doctorat, l'UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS, (2009)
- [9] R. Dingle ; H.L. Stormer ; A.C. Gossard ; and W. Wiegmann « Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices» Applied Physics Letters, vol. 33, no. 7, pp. 665–667, 1978.
- [10] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, and K. Nanbu « A new field-effect transistor with selectively doped GaAs/n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterojunctions » Japanese Journal of Applied Physics, vol. 19, pp. L225–227, May 1980.
- [11] Y.F. Wu, B.P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, S.P. Denbaars, U.K. Mishra « Measured microwave power performance of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MODFET » IEEE Electron Device Lett., vol. 17, pp. 455-457, 1996.
- [12] S.T. Sheppard, K. Doverspike, W.L. Pribble et al. «High power microwave AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs on semi-insulating silicon carbide substrates» IEEE Electron Device Lett., vol. 20, pp. 161-163, April 1999.
- [13] S. T. Sheppard, K. Doverspike, W. L. Pribble, S. T. Allen, J. W. Palmour, L. T. Kehias, T.J. Jenkins, High-power microwave AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs on semi-insulating silicon carbide substrates, IEEE Electron Device Lett., vol. 20, pp. 161-163, Apr. 1999.
- [14] C. Charbonniaud, T. Gasseling, S. De Meyer, R. Quéré, J.P. Teyssier, D. Barataud, J.M Nébus, T.Martin, B. Grimbert, V. Hoel, N. Caillas, E. Morvan, « Power Performance Evaluation of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs through Load Pull and Pulsed I-V Measurements», GAAS 2004, 11-12 Oct, 2004 Amsterdam.
- [15] A. Minko, V. Hoël, E. Morvan, B. Grimbert, A. Soltani, E. Delos, D. Ducatteau, C. Gaquière, D.Théron, J. C. De Jaeger, H. Lahreche, L. Wedzikowski, R. Langer, and P. Bove, « AlGa<sub>N</sub>-Ga<sub>N</sub> HEMTs on Si With Power Density Performance of 1.9 W/mm at 10 GHz », IEEE Electron Device Letters, VOL. 25, NO. 7, pp. 453–455, July 2004.
- [16] W. Johnson, Member, IEEE, E. L. Piner, A. Vescan, Member, IEEE, R. Therrien, P. Rajagopal, J. C. Roberts, Member, IEEE, J. D. Brown, Member, IEEE, S. Singhal, and K. J. Linthicum, «12 W/mm AlGa<sub>N</sub>-Ga<sub>N</sub> HFETs on Silicon Substrates», IEEE Electron Device Letters, VOL. 25, NO. 7, pp. 459–461, July 2004.
- [17] K. K. Chu, P. C. Chao, M. T. Pizzella, R. Actis, D. E. Meharry, K. B. Nichols, R. P. Vaudo, X. Xu, J. S. Flynn, J. Dion, and G. R. Brandes, «9.4-W/mm Power Density AlGa<sub>N</sub>-Ga<sub>N</sub> HEMTs on Free-Standing Ga<sub>N</sub> Substrates», IEEE Electron Device Letters,

VOL. 25, NO. 9, September 2004.

- [18] Yi-Feng Wu, Member, IEEE, David Kapolnek, James P. Ibbetson, Primit Parikh, Member, IEEE, Bernd P. Keller, and Umesh K. Mishra, Fellow, IEEE, «Very-High Power Density AlGaIn/GaN HEMTs», IEEE Transactions on Electronic Devices, VOL. 48, NO. 3, March 2001.
- [19] A. Chini, D. Buttari, R. Coffie, S. Heikman, S. Keller ; U.K. Mishra, «12W/mm power density AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire substrate», Electronics Letters, Vol. 40, No 1, January 2004.
- [20] Y. F. Wu, A. Saxler, M. Moore, P. Smith, S. Sheppard, P. M. Chavarkar, T. Wisleder, U. K. Mishra, and P. Parikh, “30-W/mm GaN HEMTs by field plate optimization”, IEEE Electron Device Lett, vol. 25, pp. 117–119, Mar. 2004.
- [21] S. De Mayer « Etude d'une nouvelle filière de composants HEMTs sur technologie nitrure de gallium. Conception d'une architecture flip-chip d'amplificateur distribué de puissance à très large bande », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.
- [22] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 85, NUMBER 6, 15 MARCH 1999
- [23] E.T. Yu, G.J. Sullivan, P.U. Asbeck, C. D. Wang. D. Qiao, S. S. Lau, “Measurement of piezoelectrically induced charge in GaN/AlGaIn heterostructure field-effect transistors”, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2794-2796
- [24] J. P. Ibbetson, P.T. Fini, D. Ness DenBaars, J. S. Speck, U.K. Mishra. “Polarization effects, surface states, and the sources of electrons in AlGaIn/GaN heterostructures field effect transistors”, Appl. Phys. Lett 77 (2000) 250-252
- [25] B. J. Rodriguez, A. Gruverman, A. I. Kingon, R. J. Nemanish, O. Ambacher, “Piezoreponse force microscopy for polarity of GaN”, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 4166-4168
- [26] Ludovic LACHEZE, « ETUDE ET SIMULATION PHYSIQUE DES EFFETS PARASITES DANS LES HEMTs AlGaIn/GaN », thèse de doctorat, L'UNIVERSITE DE BORDEAUX, (2009)
- [27] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eichhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilok, B. Scaff, L. F. Eastman, “Photoluminescence in n-doped In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N/In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N multiple quantum wells”, J. Phys. Condens. Matter. 14 (2002) 3399
- [28] Nicolas Vellas, “Etudes Expérimentales de Transistors HFET de la Filière Nitrure de Gallium pour des Application de Puissance Hyperfréquences” Thèse de doctorat de l'Université de Lille, France, le 18 décembre 2003, p.40-62.
- [29] Rashmi, A. Kranti, S. Haldar, R. S. Gupta, “ An accurate charge control for spontaneous and piezoelectric polarization dependent two- dimensional electron gas sheet charge density of lattice mismatched AlGaIn/GaN HEMTs”, Solid State Electronics , 46 (2002) 621-630
- [30] Ambacher O, Foutz B, Smart J, Shealy JR, Weimann NG, Chu K, et al. Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures. J Appl Phys 2000;87:334–44.
- [31] R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Applied Physics Letters 33, 665-667 (1978).
- [32] M. A. Khan, J. N. Kuznia, J. M. V. Hove, N. Pan and J. Carter, Applied Physics Letters 60, 3027-3029 (1992).
- [33] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck and U. K. Mishra, Applied Physics Letters 77, 250-252 (2000).

## Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaIn/GaN pour l'application biocapteur

- [34] G. Koley and M. G. Spencer, *Journal of Applied Physics* 90, 337-344 (2001).
- [35] L. Hsu and W. Walukiewicz, *Journal of Applied Physics* 89, 1783-1789 (2001).
- [36] B. K. Ridley, *Applied Physics Letters* 77, 990-992 (2000).
- [37] Pascal Chevalier, transistors à effet de champ à hétérojonction sur matériaux III-V pour applications hyperfréquences cours Tec 35, Eudil, Ecole polytechnique universitaire de Lille, (1999).
- [38] R. Chu, "Properties of Gallium nitride-based heterostructures", Thèse de B.Sc. Hong Kong, University of science and technology (2002).
- [39] H. Mathieu, "Cours de Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", Edition Dunod, Paris (2001).
- [40] A. Christou, "Charge transport in low-dimensional nitride semiconductor heterostructures", *Elsevier Physica B* 296 1-3 (2001) 264-270.
- [41] Ruden PP, Albrecht JD, Sutandi A, Binari SC, Anastasiou KI, Ancona MG, et al. Extrinsic performance limitations of AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistors. *MRS Internet J Nitride Semicond Res* 1999;4S1(G6.35).
- [42] K. A. Rickert, A. B. Ellis, Jong Kyu Kim, Jong-Lam Lee, F. J. Himpsel, F. Dwikusuma and T. F. Kuech, "X-ray photoemission determination of the Schottky barrier height of metal contacts to n-GaN and p-GaN" *Journal of Applied Physics* 92, 6671 (2002).
- [43] Nicolas Vellas, "Etude expérimentales de transistors HFET de la filière nitrure de gallium pour des applications de puissance hyperfréquences" Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, le 18 décembre 2003, p.114-115.
- [44] D. Qiao, L. S. Yu, S. S. Lau, J. M. Redwing, J. Y. Lin and H. X. Jiang, "Dependence of Ni/AlGaIn Schottky barrier height on Al mole fraction" *Journal of Applied Physics* 87, 801 (2000).
- [45] Parvesh Gangwani, Ravneet Kaur, Sujata Pandey, Subhasis Haldar, Mridula Gupta, R.S. Gupta, "Modeling and analysis of fully strained and partially relaxed lattice mismatched AlGaIn/GaN HEMT for hightemperature applications", *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 781\_793
- [46] Olivier Pajona, "Transistors HEMT métamorphiques sur substrat GaAs pour applications de télécommunications à très haut débit : mesures statiques et dynamiques pour intégration des effets parasites dans des modèles" Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, le 29 mai 2006.
- [45] D.C. Look, et al., *Solid State Commun.* 102 (1997) 297\_300.
- [46] Jean-Claude GERBEDOEN ; « Conception et réalisation technologique de transistors de la filière HEMTs AlGaIn/GaN sur substrat silicium pour l'amplification de puissance hyperfréquence » ; thèse de doctorat ; l'Université Lille 1 Sciences et Technologies (2009)
- [47] Stéphane VITTOZ ; « Modélisation et caractérisation de capteurs mécaniques intégrés à base d'hétérostructures AlGaIn/GaN pour les environnements hostiles » ; thèse de doctorat ; L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE (2011).
- [48] Aster Guilhem ; « fiabilité des dispositifs HEMT en technologie GaN » ; thèse de doctorat ; l'université de Toulouse (2012).
- [49] Bizet, K., Gabrielli, C., Perrot, H. and Thérasse, J., La microbalance à quartz électrochimique : perspectives d'application en biologie médicale. *LmmunoanalBiolSpéc* 1995. 10: 205- 211.
- [50] Alocilja, E. C. and Radke, S. M., Market analysis of biosensors for food safety. *Biosensors and Bioelectronics* 2003. 18: 841- 846.
- [51] Dufaitre-Patouraux, L., Vague, P. and Lassmann-Vague, V., Technologie et fiabilité de l'autosurveillance glycémique : historique et état actuel. *Diabetes Metab* 2003. 29 : 2S7-2S14.

- [52] Dzyadevych, S. V., Soldatkin, A. P., Arkhypova, V. N., El'skaya, A. V., Chovelon, J.-M., Georgiou, C. A., Martelet, C. and Jaffrezic-Renault, N., Early-warning electrochemical biosensor system for environmental monitoring based on enzyme inhibition. *Sensors and Actuators B* 2005. 105: 81–87.
- [53] Michel, C., Ouerd, A., Battaglia-Brunet, F., Guigues, N., Grasa, J.-P., Bruschi, M. and Ignatiadis, I., Cr (VI) quantification using an amperometric enzyme-based sensor: Interference and physical and chemical factors controlling the biosensor response in ground waters. *Biosensors and Bioelectronics* 2006. 22: 285–290.
- [54] Paddle, B. M., *Biosensors for chemical and biological agents of defence interest. Biosensors & Bioelectronics* 1996. II: 1079- 1113.
- [55] Mello, L. D. and Kubota, L. T., Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chemistry* 2002. 77: 237–256.
- [56] Ciucu, A. A., Negulescu, C. and Baldwin, R. P., Detection of pesticides using an amperometric biosensor based on ferophthalocyanine chemically modified carbon paste electrode and immobilized bienzymatic system. *Biosensors and Bioelectronics* 2003. 18: 303 - 310.
- [57] Girard-Egrot, A. P., Chauvet, J. P., Boullanger, P. and Coulet, P. R., IgG1glycolipidic LB films obtained by vertical deposition of an interfacial film formed through proteo-liposome spreading at the air/water interface. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces* 23 (2002) 319–325 2002. 23: 319–325.
- [58] GaelleLehoucq, « Transistors à nanofils de silicium top-down.Application à la détection biologique », thèse de doctorat, université de paris, (2010).
- [59] L. D. Mello and L. T. Kubota, *Food Chemistry* 77:237 (2002).
- [60] A. Heller and B. Feldman, *Chemical Reviews* 108:2482 (2008).
- [61] J. Wang, *Chemical Review* 108:814 (2008).
- [62] J. E. Shaw, R. A. Sicree, and P. Z. Zimmet, *Diabetes Research and Clinical Practice* 87:4 (2010).
- [63] Organisation mondiale de la santé, « Diabète », <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs312/fr/index.html#R1> (Novembre 2009).
- [64] E. A. Andersson, K. Pilgaard, C. Pisinger, M. N. Harder, N. Grarup, K. Faerch, P. Poulsen, D. R. Witte, T. Jorgensen, A. Vaag, T. Hansen, and O. Pedersen, *Diabetologia* 53:1908 (2010).
- [65] E. Bonifacio and A. G. Ziegler, *Endocrinology and Metabolism Clinics of North America* 39:513 (2010).
- [66] E. Oberg, *Integrative Medicine* 6:18 (2007).
- [67] B. Feldman, « Electrochemical blood glucose test strips for people with diabetes », <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-g01-glucose.htm> (octobre 2009).
- [68] I. Gill, A. Ballesteros, Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol–gel encapsulated biologicals. *Trends in Biotechnology* 18 (2000) 282-296.
- [69] N.L. Akers, C.M. Moore, S.D. Minter, Development of alcohol/O<sub>2</sub> biofuel cells using salt-extracted tetrabutylammonium bromide/Nafion membranes to immobilize dehydrogenase enzymes. *ElectrochimicaActa* 50 (2005) 2521-2525.
- [70] A.K. Poulsen, A.M. Scharff-Poulsen, L.F. Olsen, Horseradish peroxidase embedded in polyacrylamide nanoparticles enables optical detection of reactive oxygen species. *Analytical Biochemistry* 366 (2007) 29-36.
- [71] M.C. Rodríguez, G.A. Rivas, Highly Selective First Generation Glucose Biosensor Based on Carbon Paste Containing Copper and Glucose Oxidase. *Electroanalysis* 13 (2001) 1179-1184.
- [72] L. C. Clark, Monitoring and control of blood and tissue O<sub>2</sub> tensions. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 2 (1956), 41.
- [73] L.C. Jr. Clark; C. Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 102, (196) 229-45.

**Chapitre 2 : Etudes des transistors à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN pour  
l'application biocapteur**

[74] M. Pellissier, F. Barrière, A.J. Downard, D. Leech, Improved stability of redox enzyme layers on glassy carbon electrodes via covalent grafting. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 835-838.

## Chapitre 3 :

Caractérisation de biocapteur à base de  
HEMT pour détection de glucose dans la  
microcirculation sanguine

## 1. Introduction

Une technologie prometteuse de détection biologique utilise le transistor à haute mobilité d'électrons AlGa<sub>N</sub> / GaN (HEMT). Les structures HEMT ont été développées dans le chapitre 2 pour l'utilisation dans le domaine d'amplification de puissance hyperfréquences en raison de leur grande mobilité gaz bidimensionnelle d'électrons (2DEG) et sa vitesse de saturation. Le canal conducteur 2DEG de HEMT AlGa<sub>N</sub> / GaN est très proche de la surface et très sensible à l'adsorption d'analytes. Les capteurs HEMT peuvent être utilisés pour la détection des gaz, des ions, des valeurs de pH, des protéines et d'ADN [1]. La concentration électrons (2DEG) de HEMT est induite par la polarisation piézoélectrique et spontanée de la couche AlGa<sub>N</sub> dans la structure de hétérojonction du HEMT AlGa<sub>N</sub> / GaN très importante surtout dans la géométrie wurtzite.

Dans ce chapitre on va étudier un microsystème qui est un capteur biologique a base HEMT d'AlGa<sub>N</sub> / GaN, nous présentons l'utilisation de nanotige de ZnO sur HEMT AlGa<sub>N</sub> / GaN pour détecter électriquement le glucose. Le glucose est spécifiquement reconnu par l'enzyme GOx ancrée à la zone d'embarquement (grille) en raison des interactions électrostatiques entre les nanotubes de ZnO chargés positivement et GOX chargé négativement. Nous avons étudié théoriquement une gamme de concentrations de glucose. Nous nous sommes intéressés principalement à l'élaboration des modèles numériques basés sur la l'équation de poisson permettant l'étude de la variation de densité du gaz d'électron bidimensionnelle (2DEG) dans le transistor HEMT et la loi de diffusion de fick pour l'électrode de détection. Les résultats ont montré que la densité du gaz d'électron bidimensionnelle (2DEG) de transistor HEMT à l'interface d'AlGa<sub>N</sub>/GaN dépend de la concentration de glucose.

## 2. Biocapteurs à base de matériaux III-N

L'exploitation des hétérostructures AlGa<sub>N</sub>/GaN en tant que capteurs chimiques a été mise en avant au début des années 2000. Certains spécialistes de la détection chimique se sont aperçus que la charge créée par la polarisation spontanée de l'AlGa<sub>N</sub> entraînait l'adsorption en surface des ions et atomes de charge positive du milieu extérieur. Ce phénomène influençait la densité du 2DEG. Il était ensuite possible d'en déduire la concentration de l'espèce adsorbée dans la phase liquide ou gazeuse du milieu. Un tel capteur a été démontré par Stutzmann et al. Dès 2002 en utilisant une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/GaN simple [2]. Mais de l'aveu des auteurs, un long travail d'étude et d'optimisation restait à produire avant que ces capteurs ne deviennent compétitifs.

Depuis, la recherche sur les matériaux III-N comme base pour des capteurs chimiques et biochimiques s'est amplifiée [3]. L'inertie chimique du GaN en fait un candidat idéal pour les biocapteurs et un concurrent sérieux pour le diamant. Cependant, l'utilisation de l'AlGa<sub>N</sub> comme surface de détection impose l'amélioration de son état de surface. Dans ce genre d'applications, les techniques de dépôt des matériaux sont un enjeu encore plus critique qu'en microélectronique. Cimalla et al. [4] Mettent ainsi en avant différents traitements de surface conçus pour améliorer la sensibilité et la biocompatibilité de l'AlGa<sub>N</sub>. Il apparaît rapidement que les procédés utilisés habituellement dans les biotechnologies ne sont pas adaptées aux nitrures d'éléments III-N. Cette conclusion met en exergue le besoin de techniques adaptées à ces matériaux. En effet, les auteurs insistent sur leurs possibilités théoriquement supérieures aux polymères utilisés classiquement. Ils sont aussi plus faciles à se procurer et à des coûts moindres que pour le diamant [4].

## Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

Hasegawa et al. Démontrent en 2008 que l'interface liquide-solide entre l'AlGaN et les solutions aqueuses permet de s'approcher mieux que jamais du potentiel de Nernst qui est la limite théorique pour ce genre d'interaction. Si leur étude permet de mieux appréhender le comportement des nitrures d'éléments III-N pour la détection chimique en phase liquide, elle met encore une fois en avant certains phénomènes parasites de contamination déjà soulevés par Cimalla et al. et qui limitent la stabilité temporelle de ces capteurs [5].

En revanche, le GaN et l'AlN excellent dans la détection chimique en phase gazeuse. Des capteurs d'hydrogène performants reposant des hétérostructures AlGaN/GaN ont ainsi été proposés [6]. Profitant des avantages de ces matériaux pour les conditions hostiles, le principe de capteurs pouvant détecter plusieurs gaz à la fois et adaptés aux hautes températures a été établi. Malheureusement, les résultats obtenus se heurtent à nouveau au manque de connaissances théoriques et de modèles décrivant le fonctionnement de ces capteurs à haute température [7].

### 2.1. Biocapteurs à base de transistor à haute mobilité électronique d'AlGaN/GaN

Une technologie de détection prometteuse utilise le transistor à haute mobilité électronique d'AlGaN / GaN. La structure HEMT a été développée pour une utilisation dans les amplificateurs de puissance de micro-ondes en raison de leur haute mobilité de gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) et la vitesse de saturation. Le canal 2DEG de HEMT AlGaN / GaN est très proche de la surface et extrêmement sensible à l'adsorption des analytes. Les capteurs HEMT peuvent être utilisés pour la détection des gaz, des ions, des valeurs de pH, les protéines et l'ADN.

Les matériaux à base de GaN sont également stable chimiquement, ce qui les rend très adapté pour le fonctionnement dans les environnements chimiques. En raison de la grande mobilité électronique, les transistors à haute mobilité électronique à base de GaN (HEMT) peuvent fonctionner à très haute fréquence avec une plus grande tension de claquage, une meilleure conductivité thermique, et des largeurs de bande plus large que Si ou GaAs.

Une application potentielle vis à vis de la structure de HEMT c'est le capteur. La haute concentration de transport d'électrons dans le HEMT à base de nitrure est induite par polarisation piézoélectrique de la couche contrainte d'AlGaN dans l'hétérostructure de HEMT d'AlGaN / GaN et la polarisation spontanée est très grande dans la géométrie wurtzite. L'approche générale pour détecter des espèces biologiques utilise un capteur à semi-conducteur (HEMT) consiste à fonctionnaliser la surface de détection par exemple la région de grille de HEMT d'une couche ou d'une substance qui se lie sélectivement aux molécules d'intérêt.

C'est l'un des facteurs clés pour fabriquer un biocapteur sensible et utile dans la vie. Les capteurs HEMT ont été utilisés pour la détection des gaz, des ions, des valeurs de pH, des protéines, de l'ADN et de la température avec une bonne sélectivité par la modification de la surface dans la région du HEMT (grille). Le canal 2 DEG est connecté à une source de type ohmique et des contacts de drain. Le courant drain-source est modulé par un troisième contact c'est la grille de type Schottky sur la partie supérieure du canal 2 DEG. Pour des applications de détection, le troisième contact est influencé par le milieu de détection, c'est à dire les cibles de détection font des changements de charges sur la région de fonctionnement et se comportent comme une grille. Lorsque les analytes chargés s'accumulent sur la zone de grille, ces charges

### Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

constituent une polarisation et modifient la résistance 2DEG. Cette technique de détection électrique est simple, rapide et pratique. Le signal de détection de la grille est amplifié par l'intermédiaire du courant drain-source et ce capteur permet d'être très sensibles à des applications de détection. Le signal électrique peut également être facilement quantifiée, enregistrée et de transmettre les informations.

Dans le dispositif HEMT, la surface de détection est généralement fonctionnalisée avec un anticorps ou une couche d'enzyme. Typiquement, une couche de Au est déposée sur la région de la grille de HEMT tant que une plate-forme pour fixer un produit chimique. Le capteur HEMT à base d'AlGa<sub>N</sub> / GaN utilise l'immobilisation de GO<sub>x</sub> sur les nanotiges de ZnO comme une grille du HEMT. La détection du glucose a été mesurée par l'intermédiaire du courant de drain du HEMT avec la variation de charge des nanotiges ZnO et le signal de détection a été amplifié par l'intermédiaire du HEMT. Bien que la réponse du capteur en fonction HEMT soit similaire à celle d'un capteur électrochimique. La quantité d'échantillon dépend de la dimension de la zone de grille. Les capteurs répondent au glucose à la présence l'enzyme GO<sub>x</sub>. Dans le tableau suivant en résumé les couches fonctionnelles de surface utilisées dans le capteur HEMT [8].

Detection	Mechanism	Surface functionalization
H <sub>2</sub>	Catalytic dissociation	Pd,Pt
Pressure change	Polarization	Polyvinylidene difluoride
Botulinum toxin	Antibody	Thioglycolic acid/antibody
Proteins	Conjugation/hybridization	Aminopropylsilane/biotin
pH	Adsorption of polar molecules	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO
Hg <sup>2+</sup>	Chelation	Thioglycolic acid/Au
KIM-1	Antibody	KIM-1 antibody
Glucose	GO <sub>x</sub> immobilization	ZnO nanorods
Prostate-specific antigen	PSA antibody	Carboxylate succinidyl ester/PSA antibody
Lactic acid	LO <sub>x</sub> immobilization	ZnO nanorods
Chloride ions	Anodization	Ag/AgCl electrodes; InN
Breast cancer	Antibody	Thioglycolic acid/c-erbB antibody
CO <sub>2</sub>	Absorption of water/charge	Polyethylenimine/starch
DNA	Hybridization	3-Thiol-modified oligonucleotides
O <sub>2</sub>	Oxidation	InGaZnO

**Tableau. 1.** Les couches fonctionnelles utilisées dans le capteur HEMT [8]

### 3. Capteurs à base de transistor haute mobilité d'électrons pour détection de glucose

Notre travail consiste à étudier les transistors à haute mobilité électronique de nitrure d'aluminium de gallium AlGa<sub>N</sub> / GaN (HEMT). Ils ont montré des résultats prometteurs pour les applications de biodétection, car ils comprennent un canal d'électrons induit par polarisation piézoélectrique et la polarisation spontanée de la couche contrainte AlGa<sub>N</sub>. Les charges positives à la surface de couche de HEMT sont induites par le gaz d'électrons bidimensionnel situé à l'interface d'AlGa<sub>N</sub>/ GaN. Les moindres variations de la température peuvent influencer sur la charge de surface du HEMT, ce qui modifie la concentration d'électrons dans le canal à

### Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

l'interface AlGaN/ GaN. Le temps typique pour la détection de capteur à base de HEMT AlGaN/GaN est en 5 à 20 secondes. En outre, en raison de leur bande d'énergie, le système de matériau AlGaN/GaN est très stable chimiquement. Avec immobilisation de surfaces appropriées, des capteurs HEMT AlGaN / GaN ont été utilisés pour différentes applications de détection : tels que la détection de gaz d'hydrogène, du monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, d'ammonium, ainsi que la détection de liquide pour détecter des protéines, de la valeur du pH dans les solutions, l'acide lactique, le cancer du sein dans la salive, de l'ADN, le cancer de la prostate, du glucose, des ions chlorure et d'ions de mercure.

Pour la détection de glucose, le HEMT AlGaN / GaN de région grille est immobilisée avec une enzyme oxydase à travers les nanotiges de l'oxyde de zinc (ZnO). L'enzyme glucose oxydase (GOx) est utilisé couramment dans des biocapteurs pour détecter les niveaux de glucose chez les patients diabétiques. En raison de l'importance de difficulté d'immobilisation du glucose, de nombreuses études ont porté sur les techniques d'immobilisation de glucose avec des nanotubes de carbone, les nanomatériaux de ZnO, et des particules d'or. Les nanomatériaux à base de ZnO sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés non toxiques, faible coût de fabrication, et l'interaction électrostatique favorable entre ZnO et GOx.

Dans cette partie, nous présentons la fabrication d'un dispositif d'intégration HEMT AlGaN / GaN en fonction de glucose. Structure de couche épitaxiale de HEMT AlGaN / GaN de fabrication, et la séquence de blocage de la zone grille du transistor HEMT pour détecter le glucose sont également discutés.

#### 3.1. La fabrication de dispositifs

La structure de HEMT est généralement constitué de 3µm d'épaisseur de GaN couche tampon non dopée, 30 Å d'épaisseur de Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N couche espaceur, et une épaisseur de 220 Å. de Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N dopé Si couche active. Les couches épitaxiales dopées et non dopées sont cultivées par dépôt chimique en phase vapeur d'organométallique sur la couche tampon fine de GaN puis sur le substrat de saphir. Mesa isolement est réalisée avec plasma à couplage inductif avec décharge à base de Cl<sub>2</sub> / Ar. Les contacts ohmiques sont produits par Ti/Al/Pt/Au, déposés par faisceau d'électrons et modelés par décollage et recuits à 850 °C. 4% de polyméthacrylate de méthyle utilisé pour encapsuler les régions de source / drain, juste la zone de grille reste ouverte pour permettre aux solutions liquides d'accéder à la surface. La région de grille est fonctionnalisée avec des produits chimiques différents selon les applications de détection [12].

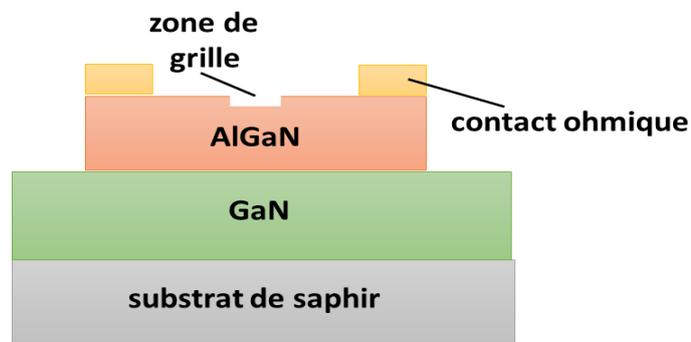
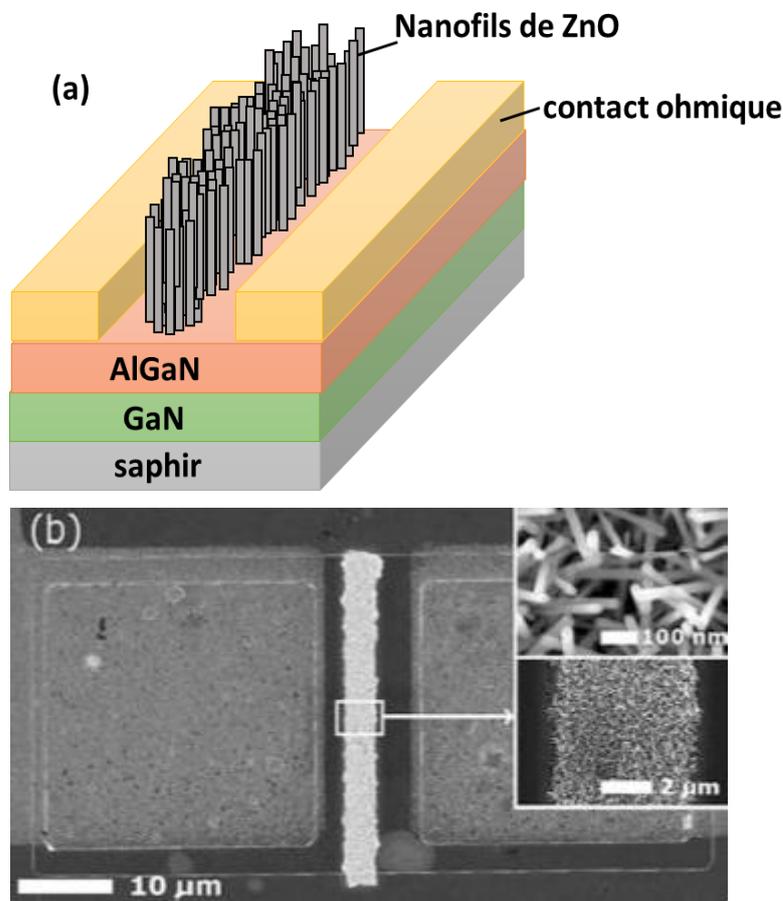


Figure. 1. schématique du HEMT sans grille

## Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

Pour la détection du glucose, un choix très dense de 20-30 nm de diamètre et de 2  $\mu\text{m}$  de hauteur de nanotiges de ZnO qui ont été cultivées sur la zone d'embarquement 20 \*50  $\mu\text{m}$ . Dans la figure 2 montre d'expositions étroite des rangées de nanotige de ZnO développées sur la grille. La superficie totale de fonctionnement a été augmentée de façon significative avec les nanotiges de ZnO La matrice de nanotiges fournit un micro-environnement pour immobiliser GOx chargé négativement, tout en conservant son activité biologique, pour l'interaction de l'enzyme glucose oxydase (GOx) et de glucose à la grille de HEMT AlGaN / GaN. La solution de GOx a été préparée avec 10 mg/ml de concentration dans une 10 mM solution saline tampon de phosphate (pH de 7,4, Sigma Aldrich). Après la fabrication de biocapteur, 5  $\mu\text{l}$  de solution GOx (~100U / mg, Sigma Aldrich) a été introduit avec précision à la surface du HEMT en utilisant un traceur pico-litres. La puce du capteur a été maintenue à 4 ° C dans la solution pendant 48 h pour l'immobilisation GO sur la surface de nanotige ZnO suivies intensivement d'un lavage pour éliminer le GOx non immobilisé [13].



**Figure. 2. a.** Schéma de la grille de nanotige ZnO de HEMT AlGaN / GaN  
**b.** image de la grille de nanotige ZnO

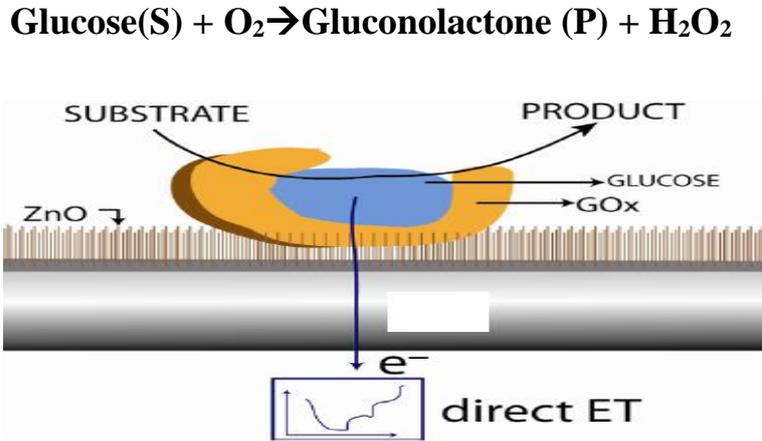
### 3.2. Description du modèle mathématique de biocapteur HEMT D'AlGaN/GaN

#### 3.2.1. Partie HEMT :

Nous avons déjà montré le modèle mathématique de Transistors à haute mobilité électronique dans le chapitre II.

### 3.2.2. Partie électrode

Le biocapteur HEMT d'AlGaIn/GaN est constitué d'une électrode à enzyme (ZnO / GOx) (figure 3), comprenant une membrane à enzyme immobilisée disposée sur la surface (ZnO) de la sonde électrochimique. Considérons le diagramme du substrat (S) (Glucose) de conversion électrochimique de produit (P) (Gluconolactone).



**Figure. 3.** Vue schématique du transfert d'électrons ZnO/GOx [14]

Dans les calculs, nous supposons la géométrie symétrique de l'électrode et de la distribution homogène de l'enzyme immobilisée sur les nanotiges (ZnO). La loi de Fick conduit aux équations suivantes, décrit la réaction de couplage catalysée par une enzyme (GOx) dans le (ZnO) dans le régime diffusif.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{VP}{K_M + P} \quad 0 < x < d, \quad 0 < t < T \quad \text{Eq III.1}$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{VP}{K_M + P} \quad 0 < x < d, \quad 0 < t < T \quad \text{Eq III.2}$$

Où  $x$  et  $t$  présentent l'espace et le temps respectivement.  $S(x, t)$  et  $P(x, t)$  désignent les fonctions de la concentration du substrat (glucose) et le produit de réaction (Gluconolactone), respectivement.  $V$  est la vitesse réalisable enzymatique avec la quantité d'enzyme, lorsque l'enzyme est complètement saturé avec le substrat.  $K_M$  représente la constante de Michaelis,  $d$  est l'épaisseur de la couche d'enzyme,  $D_S$  et  $D_P$  sont les coefficients de diffusion du substrat et produit, respectivement,  $T$  est la fin du temps de fonctionnement du biocapteur à analyser.

Soit  $x = 0$  correspond à la surface de l'électrode, tandis que  $x = d$  représente l'interface de la solution. Le fonctionnement du biocapteur commence quand un substrat apparaît au-dessus de la surface de l'électrode. Il est utilisé dans les conditions initiales ( $t = 0$ ):

$$S(x,0)=0, \quad s(d,0)=S_0, \quad 0 \leq x < d$$

$$P(x,0)=0, \quad 0 \leq x \leq d$$

## Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

Où  $S_0$  est la concentration du substrat dans la solution.

Le potentiel de l'électrode est choisi pour maintenir la concentration de substrat de zéro à la surface de l'électrode. Lors de la conversion électrochimique, le produit est fabriqué. Le taux de la production de produits à l'électrode est proportionnel à la vitesse de conversion du substrat. Lorsque le substrat est bien agité à l'extérieur de l'électrode, puis la couche de diffusion ( $0 < x < d$ ) reste à une épaisseur constante. Par conséquent, la concentration de substrat, ainsi que les produits sur la surface de l'enzyme reste constante tandis que les contacts de biocapteurs, la solution de substrat. Il est utilisé dans les conditions aux limites

( $0 < t = T$ ) données par:

$$S(0,t)=0, s(d,t)=S_0$$

$$D_P \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_S \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad \text{Eq III.3}$$

$$P(d,t)=0$$

Le courant est mesuré comme une réponse d'un capteur biologique dans un essai physique. Le courant dépend de flux du substrat S (glucose) à la surface de l'électrode, c'est à dire à la frontière  $x = 0$  En conséquence, la densité  $i$  du courant peut être obtenue de manière explicite à partir de la loi de Faraday et la loi de Fick en utilisant le reflux de la concentration de S du glucose à la surface de l'électrode :

$$i = n_e F D_S \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=0} = n_e F D_P \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad \text{Eq III.4}$$

où  $n_e$  est un nombre d'électrons impliqués dans un transfert de charge à la surface de l'électrode, et F est constante de Faraday,  $F = 9,65 \times 10^4 \text{C} / \text{mol}$

$$D_S = D_P = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

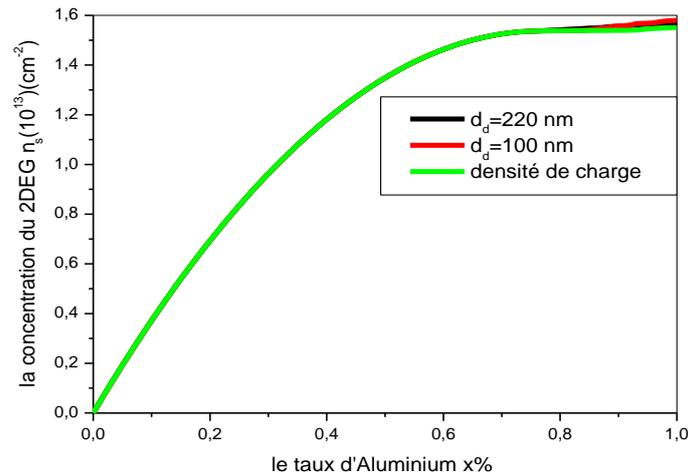
$$K_M = 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3 \quad n_e = 2$$

### 4. Resultats obtenus de la simulation

#### 4.1. L'Influence de taux d'Aluminium sur $n_s$ du 2DEG et La couche d'AlGaN étant non intentionnellement dopée et $V_{gs}$ est nul

Nous montrons dans la figure 4 la variation de la concentration du 2DEG dans le puits quantique en fonction de (x) dans la couche  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , sa valeur est importante, pour x variant de 0.1 jusqu'à 0.6 obtenus par l'équation 25 de chapitre II

## Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

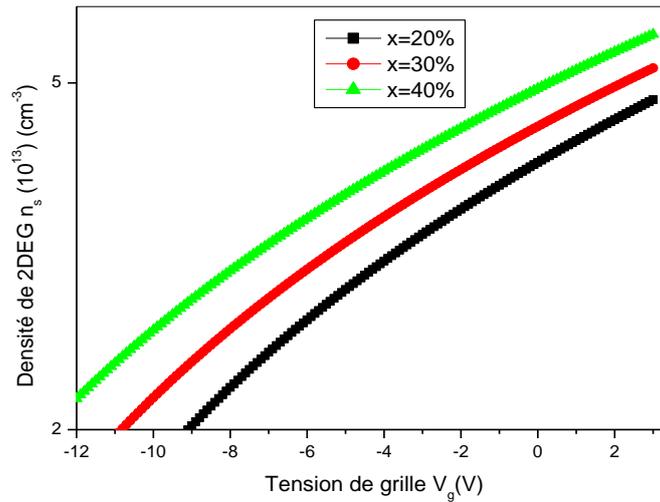


**Figure. 4.** la concentration du 2DEG en fonction du taux d'Aluminium  $x$  et de l'épaisseur de la couche AlGaN pour l'hétérostructure AlGaN/GaN de face Ga.

On remarque que la concentration du 2DEG augmente jusqu'à  $1,462 \cdot 10^{13}$ . Si on fait varier l'épaisseur de la couche AlGaN pour les deux valeurs  $d=100$  nm et  $d=220$  nm, comme le montre la figure, on constate que la concentration du 2DEG dépend faiblement de l'épaisseur de la couche AlGaN. Cette augmentation est due à une densité de charge  $\sigma_{pol}$  additionnelle apparue afin de maintenir la chute de tension à travers la couche barrière constante on remarque aussi que la concentration du 2DEG se rapproche de la densité de charge fixe induite par la polarisation de l'interface AlGaN/GaN.

### 4.2. Influence de la polarisation de grille et du taux d'aluminium $x$ sur la densité de 2DEG

Nous montrons dans la Figure 5 la dépendance de la densité de 2 DEG ( $n_s$ ) sur la polarisation de grille appliquée ( $V_g$ ) de trois structures de dispositifs différents d'AlGaN / GaN (20%,30%,40%), qu'une augmentation du taux d'aluminium dans la couche barrière  $x$  induit une discontinuité de bande de conduction plus prononcée et permet d'améliorer le confinement des électrons dans le puits de potentiel.

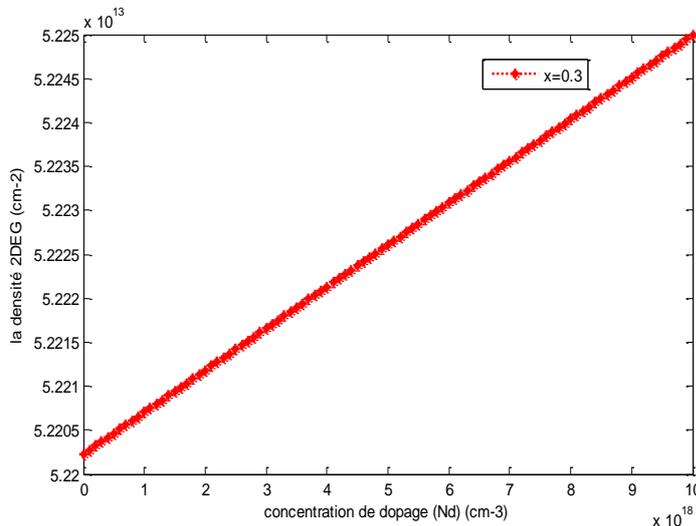


**Figure. 5.** Variation de la densité du gaz bidimensionnel d'électrons avec la tension de la grille pour plusieurs valeurs de la fraction molaire  $x$  de l'aluminium

Par ailleurs, elle s'accompagne d'une augmentation de la densité d'électrons 2DEG et induit une dégradation de la tension de seuil. Les grandes valeurs de  $N$  sont attribuées à la présence de charges induites de polarisation en AlGaN / GaN HEMT.

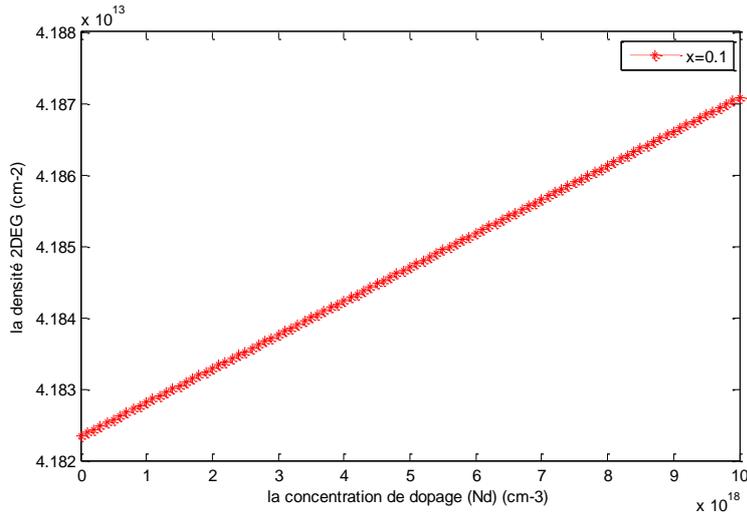
### 4.3. Influence du dopage sur la densité de 2DEG

Nous avons tracé dans la Figure 6 et 7, les résultats calculés pour la dépendance de la densité 2DEG sur la concentration de dopage ( $N_d$ ) en AlGaN pour des fractions molaires différentes d'Al (0.3 et 0.1).



**Figure.6.** La dépendance de la densité 2DEG sur la concentration de dopage ( $N_d$ ) en AlGaN pour  $x=0.3$

### Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

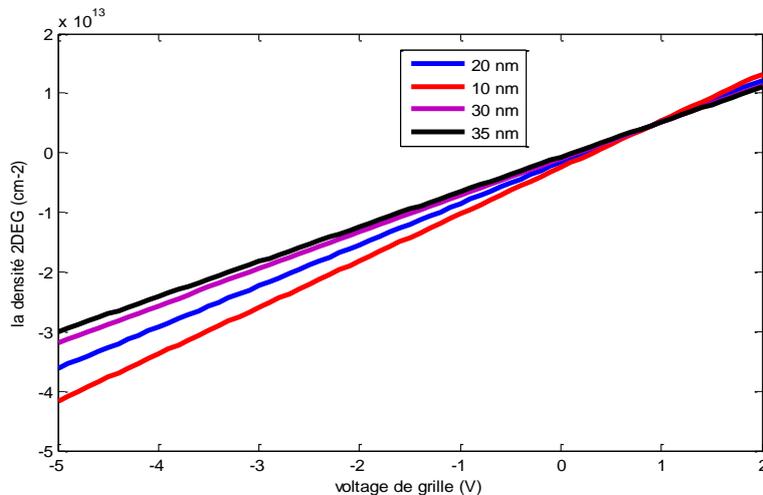


**Figure.7.** La dépendance de la densité 2DEG sur la concentration de dopage (Nd) en AlGaIn pour  $x=0.1$

Nous observons que les électrons de la densité 2DEG augmentent lorsque la densité de dopage augmente, la concentration d'électrons de 2DEG peut être plus grande que la densité de charge de polarisation à l'hétérojonction. Toutefois, la contribution des impuretés donneuses supplémentaires sur la concentration d'électrons à l'hétérojonction AlGaIn / GaN est moins efficace, et la densité d'électron de la couche donneuse AlGaIn est augmenté.

#### 4.4. Influence de la polarisation de grille et l'épaisseur de la couche barrière AlGaIn sur la densité de 2DEG

Nous obtenons dans la figure 8 la dépendance de la concentration d'électrons  $n_s$  du 2DEG en fonction de la tension appliquée à la grille V. On constate une augmentation de  $n_s$  associé à une dégradation de la tension de seuil du transistor HEMT lorsque l'épaisseur dd de la couche barrière AlGaIn augmente.



**Figure. 8.** Variation de la densité électronique dans le 2DEG en fonction de la tension appliquée à la grille pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la couche AlGaIn

Les valeurs de  $n_s$  peuvent être attribuées à la présence des charges induites par la polarisation totale à l'interface de l'hétérojonction AlGaN/GaN. La pente des courbes  $n_s$ -V nous permet de retrouver la valeur de la capacité de la structure qui est liée à la distance entre le gaz d'électrons bidimensionnel et la grille du transistor, c'est à dire l'épaisseur de la couche AlGaN. On constate que la tension est plus sensible à la variation de l'épaisseur de la couche AlGaN, qu'à une variation du taux d'aluminium  $x$ .

#### 4.5. Influence de l'épaisseur de la couche barrière AlGaN sur $n_s$ du 2DEG

Dans La figure 9 nous représentons la variation de la densité d'électrons  $n_s$  dans le 2DEG en fonction de l'épaisseur de la couche barrière AlGaN dopée et pour différents taux d'aluminium  $x$ . Ces données permettent d'estimer l'épaisseur critique de la couche barrière AlGaN à partir de laquelle il y a présence d'électrons dans le puits pour un taux d'aluminium donné de la couche barrière AlGaN.

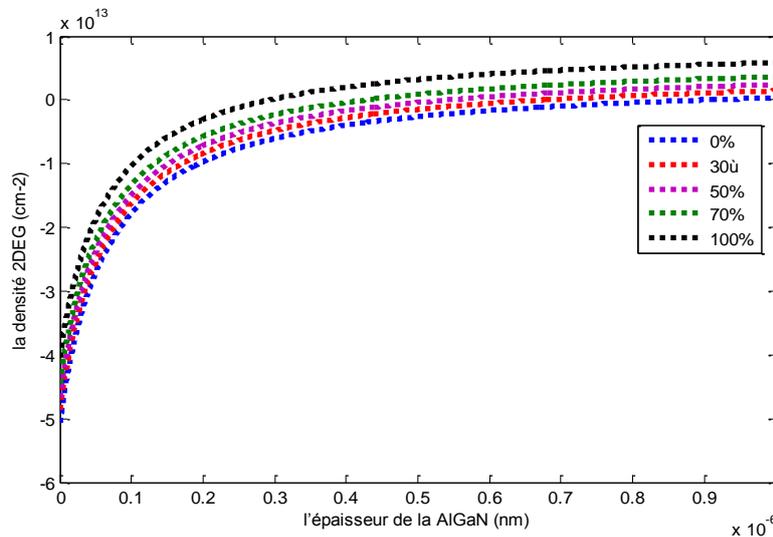
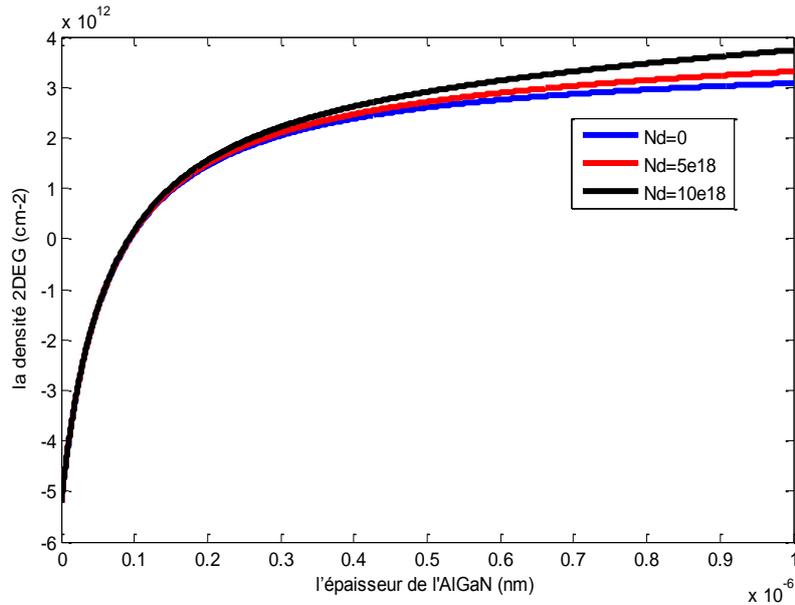


Figure. 9. Variation de la densité 2DEG en fonction de l'épaisseur AlGaN pour une structure pour différents taux d'aluminium

#### 4.6. Influence du dopage et la couche barrière AlGaN sur $n_s$

Dans un autre tracé (La figure 10) nous montrons la variation de la concentration du 2-DEG avec une épaisseur de couche de barrière dopée AlGaN pour différentes valeurs de densité de dopage. On remarque que l'épaisseur et le dopage de la couche AlGaN augmente, la densité (2-DEG) augmente également comme plus grand nombre d'électrons libres sont disponibles pour peupler le canal de (2-DEG).

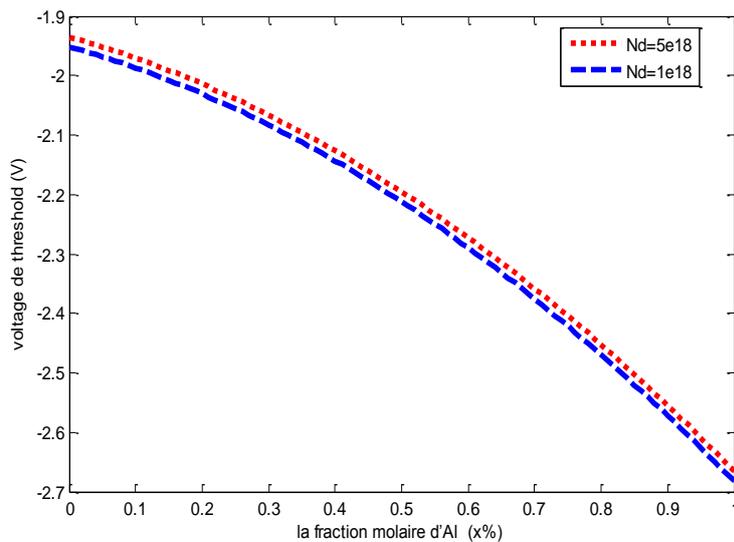


**Figure. 10.** Variation de la concentration du 2-DEG en fonction de l'épaisseur  $d_d$

Nous remarquons que la sensibilité de la densité  $n_s$  dépend de l'épaisseur de couche élevée à des concentrations de dopage supérieures. En outre, la concentration de dopage de la couche AlGaN a un impact plus important sur l'augmentation (2-DEG). Ainsi, une combinaison de grand épaisseur ( $d_d$ ) et petit dopage ( $N_d$ ) qui peuvent générer même (2-DEG) est un meilleur choix pour la plus faible capacité de grille.

#### 4.7. Influence de concentration de l'aluminium (Al) sur la tension seuil $V_{th}$

Nous illustrons dans la figure 11, la dépendance de  $V_{th}$  de la fraction molaire Al ( $x$ ) pour une concentration de la couche AlGaN. Nous remarquons que l'étude de la polarisation totale donne une relation non linéaire entre  $V_{th}$  et  $x$



**Figure. 11.** Variation de voltage threshold  $V_{th}$  en fonction de la fraction molaire d'Al

## Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

Nous remarquons aussi une diminution de la tension de seuil avec la croissance de  $x$ . La dépendance de la tension de seuil dépend de la concentration de dopage de la couche AlGaN et des épaisseurs différentes sont représentées sur la figure. La tension de seuil diminue avec l'augmentation de la densité de l'aluminium et de l'épaisseur de la couche barrière AlGaN dopé. En HEMT AlGaN / GaN, la tension de seuil est dominé par la densité de charge de polarisation induite

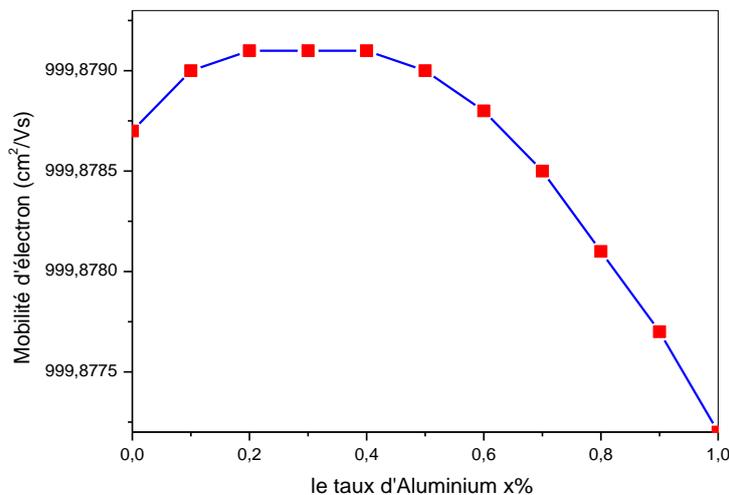
### 4.8. La mobilité du gaz bidimensionnel d'électrons

Les performances d'un transistor réalisé sur une hétérostructure AlGaN/GaN dépendent principalement des propriétés intrinsèques (la densité et la mobilité) du gaz 2D d'électrons. Comme nous l'avons vu, la densité d'électrons  $n_s$  dans le gaz 2D dépend surtout de l'épaisseur de la barrière et de sa composition en aluminium. La mobilité des électrons quant à elle dépend de nombreux mécanismes de diffusion élastiques et inélastiques des porteurs sur les défauts de la structure : impuretés ionisées, rugosité d'interface, phonons acoustiques et optiques, désordre d'alliage, dislocations traversantes. Ces mécanismes sont plus ou moins dominants selon la température et le taux d'aluminium.

Compte tenu de tous ces facteurs limitant, plusieurs études ont calculé l'évolution de la mobilité du gaz 2D d'électrons en fonction de la température et du taux d'aluminium [9][10][11]. Nous présentons dans le paragraphe suivant la variation de la mobilité en fonction du taux d'aluminium.

#### 4.8.1. Mobilité d'électron en fonction de fraction molaire Al

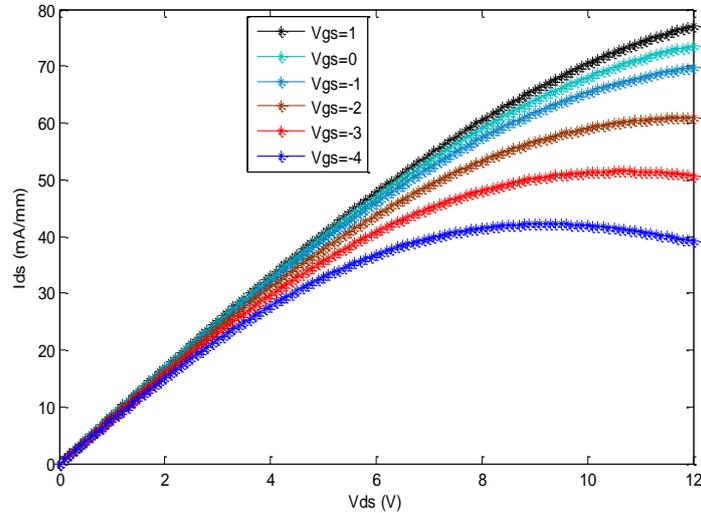
Nous montrons dans la figure 12 que la mobilité est quasiment constante jusqu'à  $x = 30\%$ . Au-delà, elle diminue avec le taux d'aluminium. En effet, les taux d'aluminium élevés conduisent à des densités d'électrons élevées où le gaz d'électrons en moyenne se rapproche de l'interface AlGaN/GaN et se trouve par conséquent plus affecté par la structure de celle-ci. Notons également que la qualité de la barrière diminue et que l'impact des diffusions élastiques liées au désordre d'alliage augmente avec l'augmentation du taux d'aluminium.



**Figure. 12.** Mobilité des électrons dans AlGaN en fonction de la fraction de mole Al

#### 4.9. Caractéristiques statiques $I_{ds}(V_{ds})$

Ce courant montre un maximum qui définira le courant de saturation et la tension de saturation. Nous dans La Figure 13 montre un réseau de caractéristiques  $I_{ds}$  ( $V_{ds}$ ,  $V_{gs}$ )

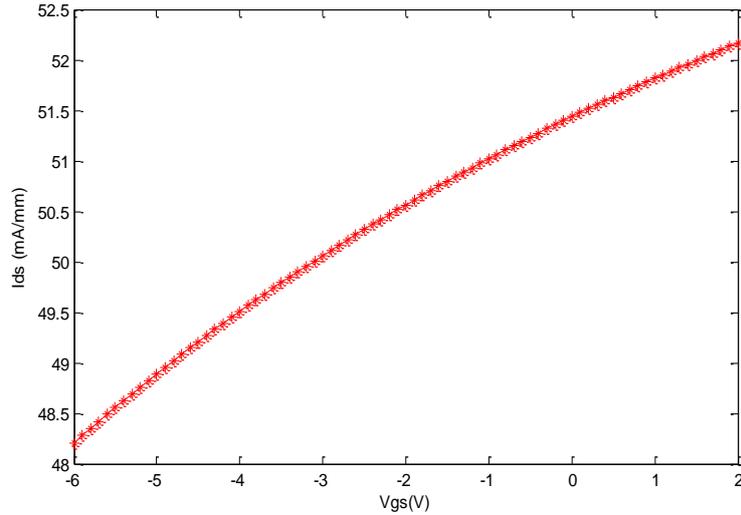


**Figure. 13.** Courbes  $I_{ds}(V_{ds})$  du HEMT AlGa /Ga pour différentes tension de grille.

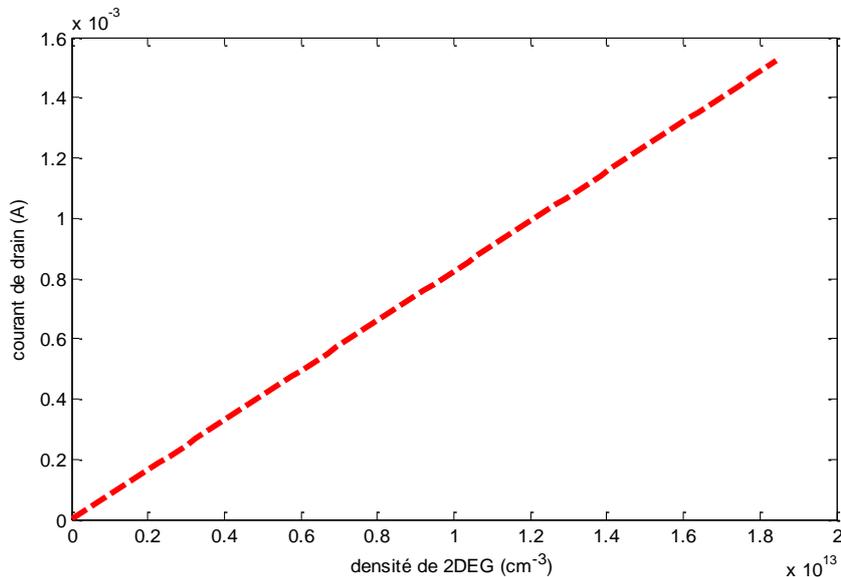
Nous pouvons observer sur la Figure 13 deux régimes distincts du courant  $I_{ds}$ : un régime dit «linéaire» ou ohmique, dans lequel le courant de drain  $I_{ds}$  croît avec la tension appliquée  $V_{ds}$ , et un régime dit «saturé» où le courant de drain  $I_{ds}$  est sensiblement constant et indépendant de la tension  $V_{ds}$  appliquée. Cette saturation est principalement due au pincement du canal en sortie de grille et complété par la saturation de la vitesse des électrons en fonction du champ électrique.

Nous montrons dans la figure 14 la caractéristique de transfert qui traduit une augmentation de courant en fonction de la tension de grille liée à un mécanisme d'ionisation se produisant dans le canal entre la grille et le drain, là où existe le plus fort champ électrique, et on peut définir aussi la transconductance comme étant la pente de la caractéristique  $I_d$ - $V_g$ . Dans le HEMT étudié le contact de grille est nécessaire pour contrôler la charge de 2DEG et donc le courant comme se présente dans la figure 15. Ce contacte est de type Schottky dans les HEMTs

## Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine



**Figure. 14.** Variation de courant de drain ( $I_{ds}$ ) en fonction de voltage de grille ( $V_g$ ) pour  $Al_{0.30}Ga_{0.70}N$

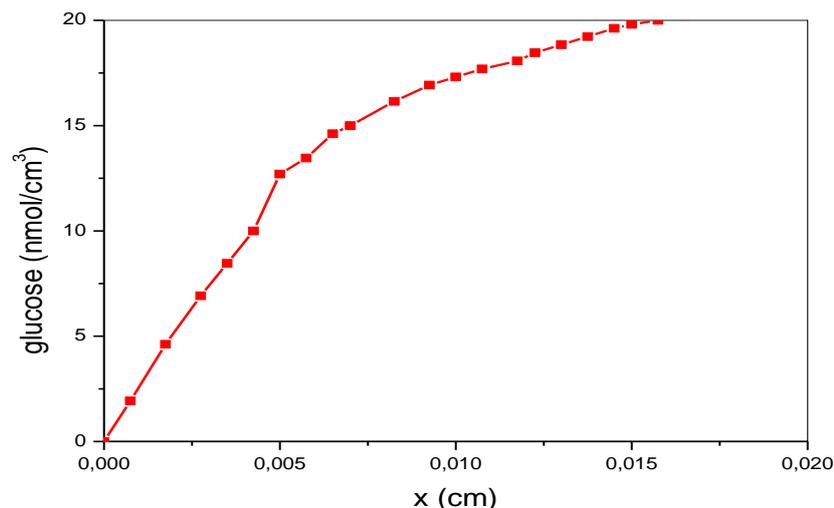


**Figure. 15.** Variation de courant de drain ( $I_{ds}$ ) en fonction de la densité 2DEG pour  $Al_{0.30}Ga_{0.70}N$

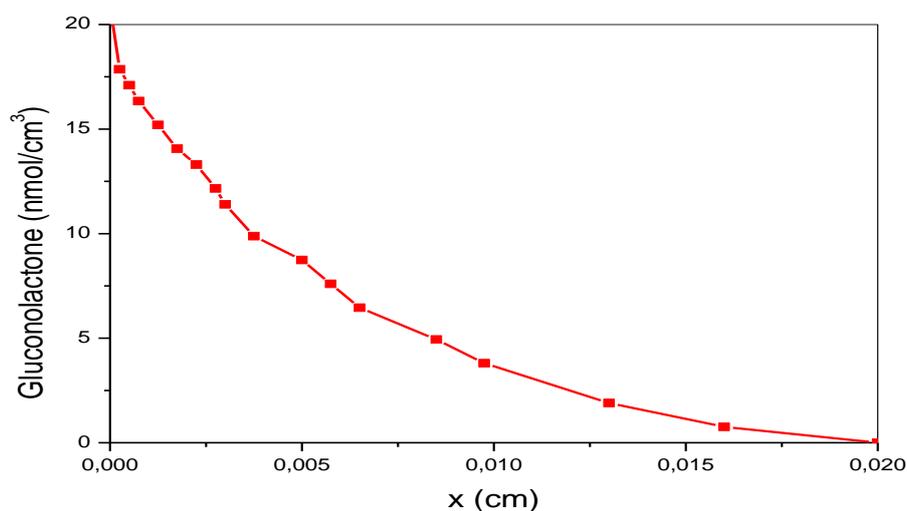
### 4.10. Description de l'analyte

Nous montrons dans Les figures 16 et 17 la distribution du substrat et du produit dans l'électrode. Il est évident que le gradient de ces deux composés est constant dans toute la nanotige de ZnO. La répartition non linéaire de concentration des deux composés. Le gradient de concentration des substrats augmente considérablement avec l'augmentation de la vitesse enzymatique Par voie de conséquence, le courant de biocapteur augmente également. La réponse est supérieure c'est-à-dire le taux enzymatique est grand. L'épaisseur  $d$  de l'électrode est une caractéristique de biocapteurs ( $AlGaN/GaN$ ) de nanotige (ZnO) et d'enzyme (GOx) qui influe également le comportement général des biocapteurs. Elle montre la variation de la concentration de substrat sur l'électrode.

### Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine

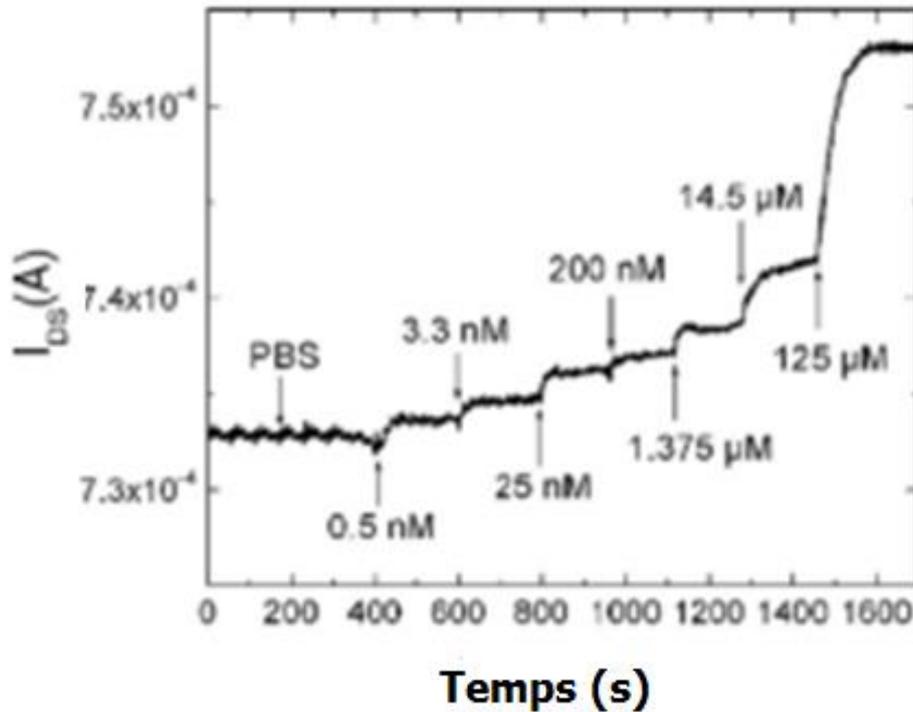


**Figure. 16.** Le profil de la concentration du glucose dans l'électrode



**Figure. 17.** Le profil de la concentration de gluconolactone dans l'électrode

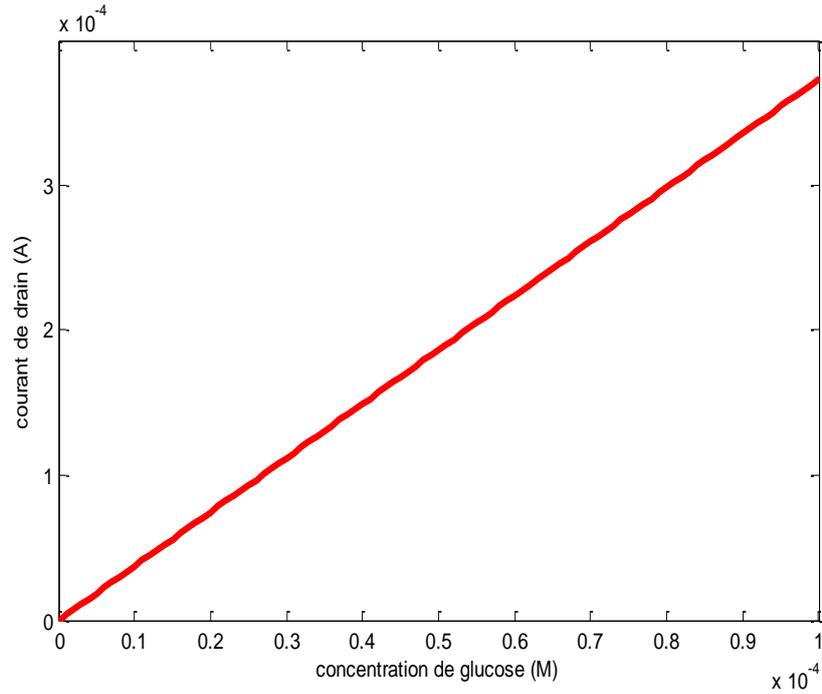
La figure 18 montre la détection de glucose en temps réel dans la solution à l'aide de la variation du courant de drain avec une polarisation constante de 250 mV. Pas de changement en cours de l'addition de la solution à environ 200 s, montrant la performance et la stabilité du dispositif (HEMT). En contraste marqué, la variation de courant a montré une réponse rapide de moins de 5 s si la cible de glucose a été ajoutée à la surface, la détection du glucose en utilisant des nanotigs, de ZnO avec GOx immobilisation est basée sur la mesure électrochimique. La densité de courant est mesurée lorsque le potentiel appliqué entre les nanomatériaux et l'électrode de référence. La détection du glucose a été mesurée à travers le courant de drain du HEMT avec une variation des charges sur les nanotiges de ZnO et le signal de détection a été amplifié à travers le HEMT.



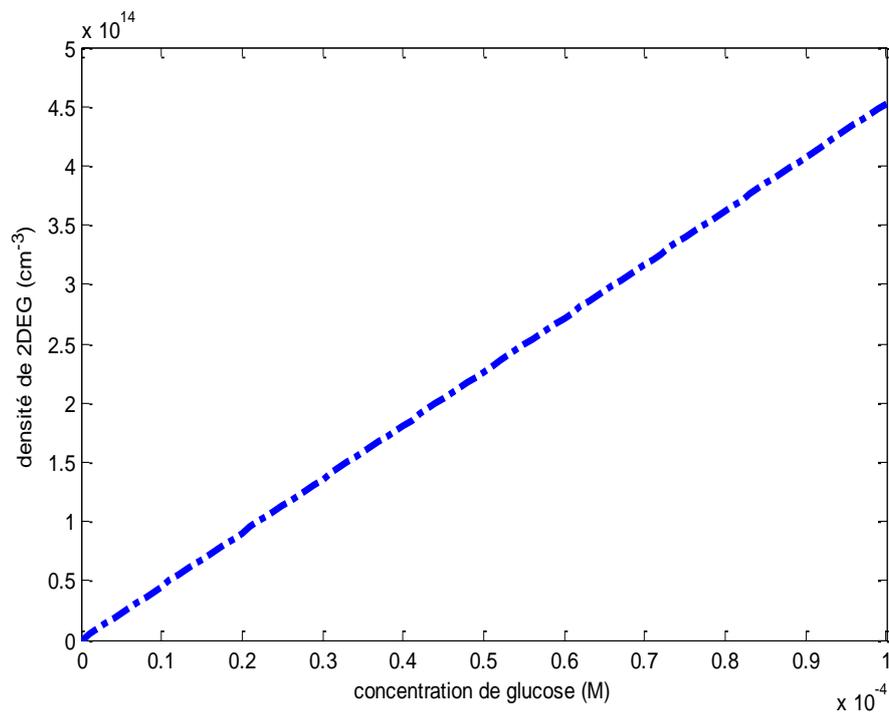
**Figure. 18.** Changement de consommation de courant en fonction du temps avec l'exposition successive de glucose [13]

Dans Les figures 19 et 20 nous montrons une détection de glucose traduite par une augmentation de courant et la densité de 2DEG, où résulte une relation entre la concentration du glucose et la densité de 2DEG qui traduit le courant utilisé de plus en plus dans les mesures ampérométrique. Les courbes montrent la variation de la densité et le courant à la zone de fonctionnement GOx/ZnO en fonction de la concentration de glucose. Ce résultat montre un rapport linéaire entre la densité et la concentration en glucose dans la gamme étudiée (1-100  $\mu$ M). On conclut qu'au fur et à mesure que la concentration du glucose augmente, la densité ou le rendement de la surface de fonctionnement pour la détection augmente. L'électrode de détection qui a été connectée à la grille de HEMT d'AlGaN/GaN et qui contrôle le canal 2DEG déjà montré dans le chapitre 2, donne une réponse à la détection de glucose. Cette augmentation de détection due à la réaction entre le glucose et l'électrode de GOX/ZnO mène à un transfert d'électron aux nanotiges de ZnO. Alors la distribution des nanotiges de ZnO jouent un rôle très important dans le temps de réponse, la détection et la configuration de capteur HEMT.

### Chapitre 3 Caractérisation de biocapteur à base de HEMT pour détection de glucose dans la microcirculation sanguine



**Figure. 19.** Variation du courant de drain en fonction de la concentration de glucose



**Figure. 20.** Variation de la densité de 2DEG en fonction de la concentration de glucose

## 5. Conclusion

En conclusion, nous avons montré un biocapteur de glucose robuste utilisant un HEMT à des nanotiges de ZnO fonctionnant comme une grille de HEMT.

En immobilisant l'enzyme GOx sur les nanofils de ZnO sur une plate-forme de Au. Nous avons montré une simulation de la dépendance de glucose avec le courant de drain du transistor HEMT, avec le temps de réponse relativement rapide des nanotiges de ZnO qui ont une haute sensibilité de détection du glucose.

Ces résultats démontrent la capacité d'effectuer des mesures d'intérêt biologique, fonctionnant sur une surface d'embarquement (grille) externe connecté à la borne de HEMT. On utilise cette approche pour mesurer les petits volumes de solutions de glucose à des concentrations variant entre 1 et 100  $\mu\text{M}$ .

La fabrication de biocapteur HEMT d'AlGaIn/GaN avec la grille ZnO / GOx peut également être étendue à immobiliser des enzymes pour d'autres molécules bioactives et aussi d'autre nanostructure pour former des électrodes souples pour les études de biocapteurs.

## Reference

- [1] Bizet, K., Gabrielli, C., Perrot, H. and Thérasse, J., La microbalance à quartz électrochimique : perspectives d'application en biologie médicale. *ImmunoanalBiolSpéc* 1995. 10: 205- 211.
- [2] M. Stutzmann et al. GaN-based heterostructures for sensor applications. *Diamond and Related Materials* 11, 2002, pp. 886–891.
- [3] S.J. Pearton et al. GaN-based diodes and transistors for chemical, gas, biological and pressure sensing. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 2004, pp. R961-R994.
- [4] I. Cimalla et al. AlGaIn/GaN biosensor – effect of device processing steps on the surface properties and biocompatibility. *Sens. Actu. B*, 123, 2007, pp. 740-748.
- [5] H. Hasegawa et M. Akazawa. Mechanism and control of current transport in GaN and AlGaIn Schottky barriers for chemical sensor applications. *Appl. Surf.Sci.* 254, 2008, pp. 3653–3666.
- [6] X.H. Wang et al. Hydrogen sensors based on AlGaIn/AlN/GaN HEMT. *Micro. Journal* 39, 2008, pp. 20-23.
- [7] J. Jakovenko et al. GaN, GaAs and Silicon based Micromechanical Free Standing Hot Plates for Gas Sensors. *Proc. Chem.* 1, 2009, pp. 804–807.
- [8] S.J. Pearton, F. Ren, Yu-Lin Wang, B.H. Chu, K.H. Chen, Wantae Lim, Jenshan Lin, D.P. Norton, C.Y. Chang, “Recent advances in wide bandgap semiconductor biological and gas sensors”. *Progress in Materials Science* 55 (2010) 1–59
- [9] K. A. Rickert, A. B. Ellis, Jong Kyu Kim, Jong-Lam Lee, F. J. Himpsel, F. Dwikusuma and T. F. Kuech, “X-ray photoemission determination of the Schottky barrier height of metal contacts to n–GaN and p–GaN” *Journal of Applied Physics* 92, 6671 (2002).
- [10] Nicolas Vellas, “Etude expérimentales de transistors HFET de la filière nitrure de gallium pour des applications de puissance hyperfréquences” Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, le 18 décembre 2003, p.114-115.
- [11] D. Qiao, L. S. Yu, S. S. Lau, J. M. Redwing, J. Y. Lin and H. X. Jiang, “Dependence of Ni/AlGaIn Schottky barrier height on Al mole fraction” *Journal of Applied Physics* 87, 801 (2000).
- [12] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* 104, 031101 (2008).
- [13] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, T. E. Morey et al., *Appl. Phys. Lett.* 91, 252103 (2007).
- [14] Vania Rangelova, Antonia Pandelova, Nikolai Stoianov, “Inhibitor multienzyme biosensor system Indynamicmode – phosphate measurement”, *ACTA TECHNICA CORVINIENSIS– BULLETIN of ENGINEERING*, Tome IV (2011) ISSN: 2067-3809.

**Conclusion**

**générale**

L'objectif de notre étude était de modéliser et de simuler un microsysteme qui est un capteur biologique à base de transistor à haute mobilité électronique (HEMT) d'AlGaIn/GaN pour la détection de glucose dans les solutions biologique.

A travers notre étude, la technologie de fabrication du biocapteur repose sur un transistor HEMT AlGaIn/GaN à grille diélectrique (sans grille métallique), l'oxyde de zinc ZnO constitue le biorécepteur de cette structure mais peut tout aussi bien jouer le rôle de la couche sensible de détection à la présence de l'enzyme glucose oxydase (GOx) auprès de la couche sensible crée un potentiel dans cette région qui se traduit par un changement de charge dans le dispositif. Le rôle du canal conducteur 2DEG de HEMT AlGaIn / GaN, tres proche de la couche sensible, est la détection du glucose dans le sang.

Ainsi les travaux présentés dans ce mémoire ont consisté aux développements d'un modèle décrivant les interactions entre les différents phénomènes physiques et biologique se produisant soit dans le HEMTet dans la grille modifiée, pour cela il était nécessaire de coupler entre plusieurs équations régissant les phénomènes électriques, chimiques et biologiques. Nous avons par la suite étudié l'adaptation da couche sensible (ZnO/GOx) dans le modèle. Nous nous sommes intéressés principalement à l'élaboration des modèles numériques basés sur la l'équation de poisson permettant l'étude de la variation de densité du gaz d'électron bidimensionnelle (2DEG) dans le transistor HEMT et la loi de diffusion de fick pour l'électrode de détection. Les résultats ont montré que la densité du gaz d'électron bidimensionnelle (2DEG) de transistor HEMT à l'interface d'AlGaIn/GaN dépend de la concentration de glucose.

Le premier chapitre de cette thèse a été consacré à présenter un état de l'art des matériaux nitrures appliqués au domaine biologique. Après avoir rappelé brièvement quelques notions des propriétés physiques des nitrures d'élément III et l'oxyde de zinc telles que la large bande d'énergie interdite, une mobilité électronique raisonnable, un fort champ de claquage et une grande stabilité chimique qui ont permis à ce système de matériaux d'être un bon candidat pour les applications hyperfréquences à haute puissance et haute température

Nous avons exposé dans le deuxième chapitre la technologie de réalisation d'un transistor à haute mobilité électronique (HEMT). Dans le cadre du développement de ce type de composant, nous avons constamment gardé à l'esprit le but final de la thèse ; il est nécessaire d'avoir un modèle physique de simulation permettant de décrire l'hétérojonction AlGaIn/GaN et les principes fondamentaux du fonctionnement électrique d'un transistor HEMT. Dans ce modèle, nous avons introduit le dispositif HEMT dans le domaine biologique pour l'application biomédicale (détection de glucose).

Le troisième chapitre a été consacré à l'ensemble des résultats issus de l'étude de biocapteur HEMT. Nous avons présente la mobilité des électrons 2DEG en fonction de plusieurs paramètres utilisé dans le biocapteur HEMT à base III-N pour la détection de substances biologiques dans des cellules, du sang ou de solutions. Cet effet se traduit par la détection de diverses modifications chimiques et électriques dans le milieu qui est en contact avec les dispositifs (HEMTs) sans métallisation de grille du transistor de haute mobilité d'électrons. Les capteurs HEMT peuvent ainsi être utilisés pour détecter des gaz, des ions, des valeurs de pH, des protéines et de l'ADN. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure HEMT da base de hétérojonction AlGaIn-/ GaN utilisé dans la construction de biocapteurs. Le principe de fonctionnement du HEMT est basé sur les propriétés des gaz à haute mobilité bidimensionnel (2 DEG) et de la vitesse de saturation élevée de canal 2DEG, qui est très proche de la surface de fonctionnement constitué de ZnO/GOX et sensible à l'absorption d'analytes.

Nous utilisons ce microsysteme pour la detection de glucose present dans les solutions sanguines.

Et comme perspective on cherche à developper un capteur biologique à base des HEMT d'AlGaIn/GaN et de trouver un matériaux multifonctionnel déposé sur la zone de detection de la grille de HEMT pour detecter plusieurs analytes à la fois.

# Publications

# Biological detection by high electron mobility transistor (HEMT) based AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>

Oussama Zeggai\*, Amaria Ould-Abbas, Mama Bouchaour, Hichem Zeggai, Nordine Sahouane, Malika Madani, Djamel Trari, Meriem Boukais, and N.-E. Chabane-Sari

Research Unit of Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bakr Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algeria

Received 27 June 2013, accepted 13 November 2013

Published online 20 January 2014

**Keywords** AlGa<sub>N</sub>, heterojunction, HEMT, 2DEG, GO<sub>x</sub>

\* Corresponding author: e-mail zeggai\_oussama@yahoo.com

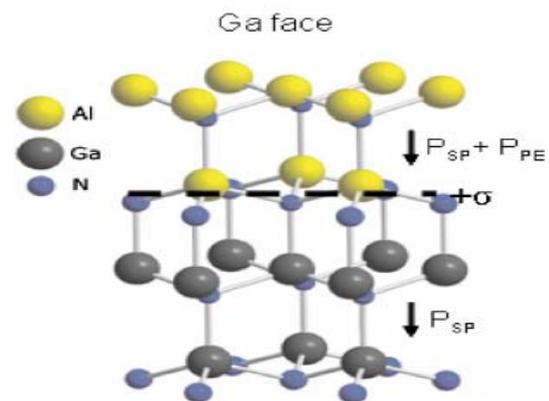
Materials based on gallium nitride are characterized by a wide bandgap. The excellent chemical, physical and electronic properties give them a place in various fields: electronics, optoelectronics, photovoltaics, military, biological and medical. The use of biosensors based III-N has been confirmed for the detection of biological substances in cells, blood or in solutions. This effect of detection results in various chemical and electric changes in a medium that is contacted with the devices without gate metallization of a high electron mobility transistor (HEMT).

HEMT sensors can thus be used to detect gases, ions, pH values, proteins and DNA. In this work, we are interested in HEMT-based heterostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> used in the construction of biosensors. The principle of operation of the HEMT is based on the properties of a high-mobility two-dimensional gas (2DEG) and high-speed saturation channel of a 2DEG AlGa<sub>N</sub> HEMT is very close to the surface that is very sensitive to absorption of analytes. We use this microsystem for detection of substances found in biological solutions.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 Introduction** A promising technology for biological detection uses high electron mobility transistors of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> (HEMT). HEMT structures were developed for use in the field of microwave power because of their high-mobility two-dimensional electron gas (2DEG) and saturation velocity. The conducting channel 2DEG of a AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT is very close to the surface and very sensitive to the adsorption of analytes. HEMT sensors can be used for the detection of gases, ions, pH, proteins and DNA [1]. The concentration electrons (2DEG) of HEMT is induced by piezoelectric and spontaneous polarization of AlGa<sub>N</sub> layer in the heterostructure of the AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT that is very important especially in the geometry wurtzite III-nitrides (Fig. 1) [2].

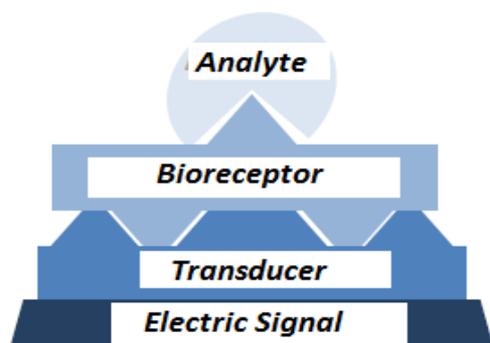
III-N wurtzite materials are chemically stable, and the bonding between N and Ga is ionic and proteins may easily be fixed to the surface of GaN. This is one of the key factors to make sensitive biosensors with a useful life. The current source–drain is modulated by a third contact, which is a gate of the Schottky type, on the upper part of the 2DEG channel. For sensing applications, the third contact is affected by the environment, i.e. detects changes in loads on the gate region and behaves as a sensing surface. When charged analytes accumulate in the boarding area,



**Figure 1** Schematic of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> lattice structure showing the presence of piezoelectric and polarized charge that induces an electron accumulation at the interface between the two materials [3].

they form a transient part and modify the 2DEG resistance. This technique of electrical detection is simple, fast and practical. The detection signal of the gate is amplified by the current drain–source and can be very sensitive for sen-

sor applications (Fig. 2). The electrical signal can also be easily quantified, recorded and transmitted.

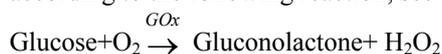


**Figure 2** Principle of operation of a biosensor [4].

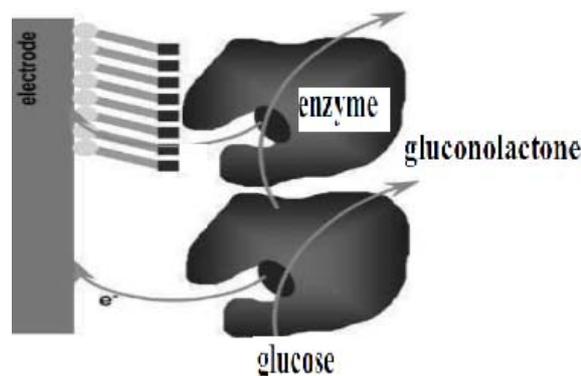
In our HEMT devices, the sensor surface is generally functionalized with an antibody or an enzyme layer. We monitored functionalization success by a number of methods. Typically, an Au layer is deposited on the gate region of the HEMT as a platform for attaching the chemicals and the antibodies layer.

When the surface is completely covered by the functional layers, the HEMT is not sensitive to water or buffer solutions. For detecting a hydrogen atom, the gate region is functionalized with a metal catalyst such as Pt or Pd. In other cases, an enzyme is immobilized to catalyze reactions, as used for the detection of glucose [1]. In the presence of the enzyme glucose oxidase, glucose reacts with oxygen to produce gluconic acid and hydrogen peroxide; this is the case that will be studied in this work. There are many other options for the detection of biological molecules of interest in the use of various proteins or antibody layers. The advantage of the HEMT approach can be produced in a single chip functionalized with different layers and allows the detection of a wide range of chemicals products.

Currently, glucose oxidase (GOx) is widely used in most glucose biosensors because of its stability and high selectivity for glucose, especially amperometric biosensors of glucose [5, 6]. It contains a cofactor, flavin adenine dinucleotide (FAD), which catalyses the oxidation of glucose according to the following reaction, see also Fig. 3 [7]:



Recently, nanorods of zinc oxide (ZnO) have been used in the application of biosensors with many benefits, including nontoxicity, biocompatibility, rate of electron transfer and easy preparation [9, 10]. The isoelectric point (IEP) of ZnO is around 9.5, making it possible to immobilize low IEP glucose by electrostatic adsorption in proper buffer solutions [11]. It was found that GOx immobilized on the ZnO nanorods increases its catalytic ability and promotes the direct electron transfer [9].



**Figure 3** Direct electronic transfer from the center redox of the enzyme to the electrode [8].

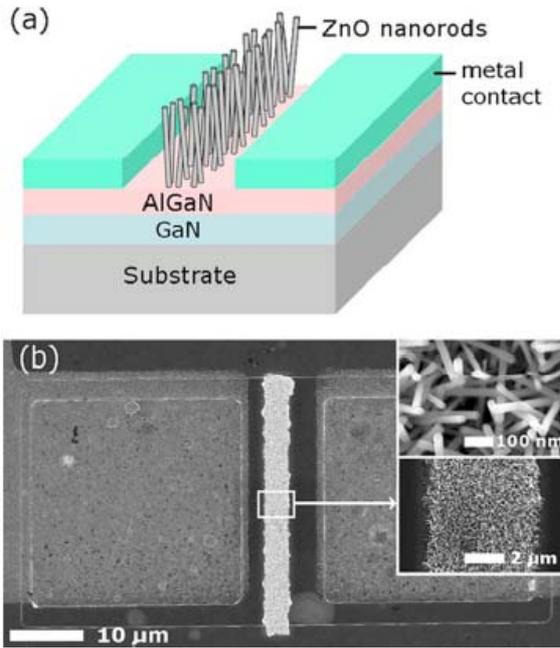
In this work, we present the use of nanorods ZnO on Al-GaN/GaN HEMT to detect glucose electrically. Glucose specifically recognized by the GOx anchored to the boarding area (gate) due to electrostatic interactions between the positively charged ZnO nanorods and negatively charged GOx. We studied a wide range of concentrations from 1  $\mu\text{M}$  to 100  $\mu\text{M}$ .

## 2 Experimental

### 2.1 Biosensor fabrication based on AlGaN/GaN HEMT

The HEMT structures typically consist of a 3- $\mu\text{m}$  thick undoped GaN buffer, a 30- $\text{\AA}$  thick  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  spacer, and a 220- $\text{\AA}$  thick Si-doped  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  cap layer. The epilayers grown on thick GaN buffers on sapphire substrates. Mesa isolation was performed by inductively coupled plasma etching with  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ -based discharges. Ohmic contacts were produced by e-beam deposited Ti/Al/Pt/Au patterned by lift off and annealed at 850  $^\circ\text{C}$ . 4% polymethyl methacrylate can be used to encapsulate the source/drain regions, with only the gate region open to allow liquid solutions to access the surface. The gate area is functionalized with different chemicals depending on the sensing applications.

For the detection of glucose, a highly dense 20–30-nm diameter and 2- $\mu\text{m}$  tall ZnO nanorods were grown on the  $4 \times 50 \mu\text{m}^2$  gate area. Figure 4 shows a closer view of a ZnO nanorod array grown on the gate area with different scales. The total area of the ZnO was increased significantly by the ZnO nanorods. The ZnO nanorod matrix provides a microenvironment for immobilizing negatively charged GOx, while retaining its bioactivity, and passes charges produced during the GOx and glucose interaction to the AlGaN/GaN HEMT. The GOx solution was prepared with a concentration of 10 mg/ml in 10 mM phosphate buffer saline (pH value of 7.4, Sigma Aldrich). After fabricating the device, 5  $\mu\text{l}$  of GOx (~100 U/mg, Sigma Aldrich) solution was introduced to the surface of the HEMT. The HEMT was kept at 4  $^\circ\text{C}$  in the solution for 48 h for GOx immobilization on the ZnO nanorod arrays followed by an extensively washing to remove the unimmobilized GOx. [12,13].



**Figure 4** (a) Schematic of ZnO nanorod-gated AlGaN/GaN HEMT. (b) SEM image of ZnO nanorod-gated AlGaN/GaN HEMT [12, 13].

### 3 Theoretical study of biosensor Al-GaN/GaN HEMT

**3.1 HEMT part** In this paper, a simple analytical model has also been presented for the structure AlGaN / GaN HEMT exposed to reaction centers. To a first approximation, for each positive or negative ion adsorbed at the free surface (gate), an electron is lost or gained in the 2DEG. The analytical model to calculate the change in current with response to the detection or the variation of concentration of glucose for the HEMT has been reported. This paper presents an analytical model for the floating gate HEMT sensor. However, the model can be extended to biased gate and gateless HEMTs based sensors. The drain current of HEMT device can be written as [14]

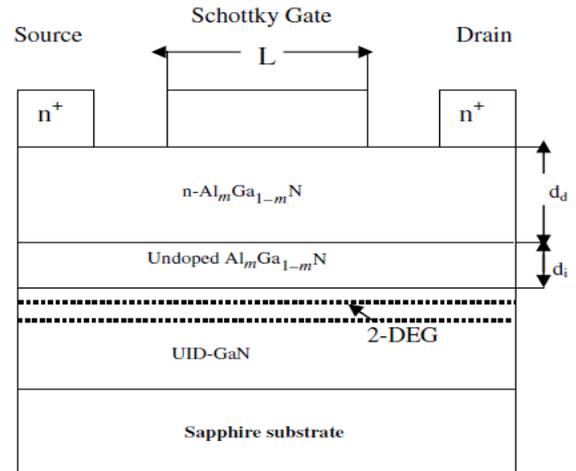
$$I_D = Wqn_s(x)v(x), \quad (1)$$

where  $W$  is the gate width,  $q$  is the electronic charge.  $x$  is the mole fraction of  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $n_s$  is the density of 2DEG channel of AlGaN/GaN HEMT shown in Fig. 5 and is obtained by solving the Poisson equation [15],  $n_s$  can be written therefore as follows:

$$n_s = \varepsilon(x)qd(V_g - V_{th}(x) - E_F), \quad (2)$$

$\varepsilon(x)$  is the dielectric permittivity of the mole fraction of aluminum ( $x$ ) is written in the form:

$$\varepsilon(x) = 9.5 - 0.5x, \quad (3)$$



**Figure 5** Schematic diagram of  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  HEMT [16].  $V_g$  is the gate voltage.

$d = (d_d + d_i)$  is the separation between the gate and the channel (2DEG) or  $d_d$  is the thickness of the doped AlGaN layer and  $d_i$  is the thickness of the undoped layer (spacer),  $E_F$  is the position of the Fermi level. The threshold voltage  $V_{th}$  is given by the following expression that depends on the temperature  $T$  and the molar fraction  $m$ :

$$V_{th}(T, x) = \varnothing(x) - \Delta E_c(T, x) - qN_b d_d^2 2\varepsilon(x) - \sigma(x)\varepsilon(x) / (d_d + d_i), \quad (4)$$

with  $\sigma(x)$  is the polarization induced charge density at the  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  heterostructure interface and given by the following function:

$$\sigma(x) = [P_{spontaneous}(Al_xGa_{1-x}N) - P_{spontaneous}(GaN) + P_{piezoelectric}(Al_xGa_{1-x}N)], \quad (5)$$

with

$$P_{piezoelectric}(Al_xGa_{1-x}N) = 2(a(0) - a(x)a(x)) * (e_{31}(x) - e_{33}(x)c_{13}(x)c_{33}(x)) C/m^2, \quad (6)$$

$$P_{spontaneous}(Al_xGa_{1-x}N) = -0.52x - 0.029 C/m^2, \quad (7)$$

$$P_{spontaneous}(GaN) = -0.029 C/m^2, \quad (8)$$

$\varnothing(x)$  is the height of the Schottky barrier metal/AlGaN based on the mole fraction of aluminum ( $x$ ), given by [16]:

$$\varnothing(x) = 0.84 + 1.3x. \quad (9)$$

The discontinuity of the conduction band  $\Delta E_c(T, x)$  at the interface of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  is written [16]:

$$\Delta E_c(T, x) = 0.70[E_g^{\text{AlGa}}(T, x) - E_g^{\text{GaN}}(T)]. \quad (10)$$

The gap width of the ternary  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  can be written as:

$$E_g^{\text{AlGa}}(T, x) = xE_g^{\text{AlN}}(T) + (1-x)E_g^{\text{GaN}}(T) - 0.6x(1-x). \quad (11)$$

The bandgaps of AlN and GaN binary follow the Varshni empirical law and are written [18]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 T + \beta, \quad (12)$$

$E_g(0)$  is the bandgap ( $T_0 = 0$  K),  $\alpha$  and  $\beta$  are constants and the  $E^{\text{GaN}}(0) = 3.39$  eV.

**3.2 Electrode part** The GOx solution was prepared with a concentration of 10 mg/ml in a phosphate buffer saline solution of 10 mM (pH = 7.4, Sigma Aldrich). After fabrication of the device, 5  $\mu\text{l}$  of GOx solution ( $\sim 100$  U/ mg, Sigma Aldrich) was introduced to the surface of the HEMT (gate). This electrical detection technique is simple, fast, and convenient. The detecting signal from the gate is amplified through the drain–source current and makes this sensor very sensitive for sensor applications. This problem was solved numerically by Randles and Sevcik, then by Nicholson and Shain, and makes it possible to express the various characteristics of the intensity–potential curve according to the various parameters of the system. The current  $I$  is given by the Randles–Sevcik relationship [17]:

$$I = 0.4463nFAC\sqrt{DNFv}\sqrt{RT}, \quad (13)$$

$D$ : diffusion coefficient of the species.

$C$ : concentration of glucose.

$N$ : the number of electrons implied in the transfer.

$A$ : the surface of the electrode.

$v$ : scanning rate.

$F$ : Faraday constant.

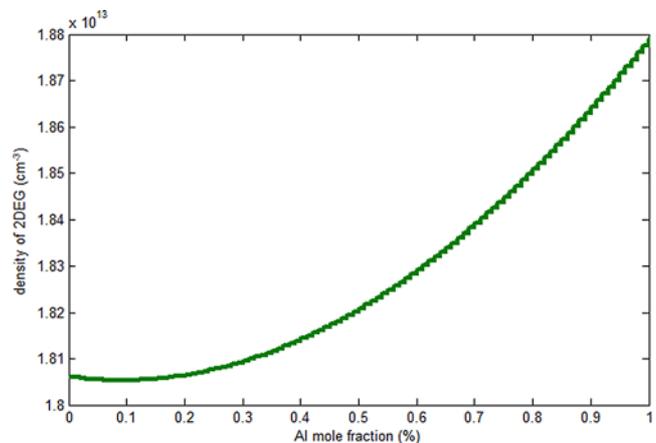
$R$ : the ideal gas constant.

The equation presented here describes the evolution of the current in the case of the glucose in solution. Material transport to the electrode is subjected to diffusion. In this case, the Randles–Sevcik law shows that the intensity is proportional to the square root of the scan rate. Species immobilized on the electrode surface will, however, not be subject to diffusion phenomenon. We can express the intensity recorded at the electrode as:

$$I = 0.25 NFAC.l.a, \quad (14)$$

where  $l$  is the thickness of the reservoir layer,  $C$  concentration in case the volume of the reservoir layer ( $A^*l$ ) and  $a = NFV/RT$ .

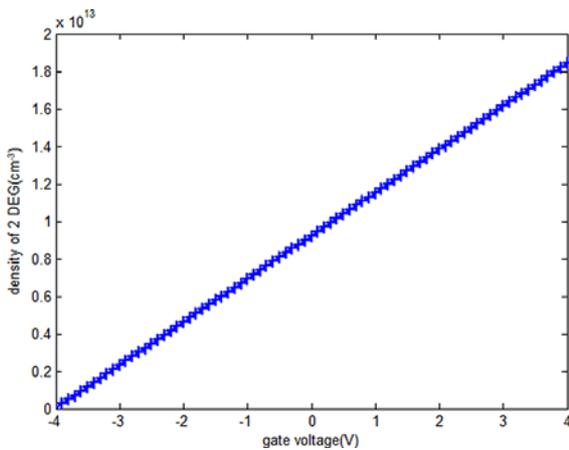
**4 Results and discussion** We show in Fig. 6 the variation of the density of the 2DEG in the quantum well according to the molar fraction of aluminum (%) in the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layer, and the value of the 2DEG is important, in the interval of varying Al from 0 up to 1%, the concentration of the 2DEG increases  $1.815 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  to  $1.888 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . In addition, this increase is proportional to the aluminum concentration and is due to the formation of a deep quantum well at the heterojunction ( $\text{AlGa}/\text{GaN}$ ), where there is a large conduction-band offset as well as a large discontinuity in the piezoelectric and spontaneous polarization that is favorable for an operational HEMT.



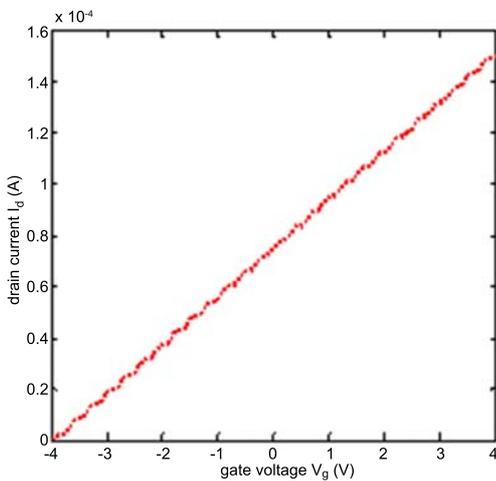
**Figure 6** Variation of the density of 2DEG with mole fraction for AlGa<sub>N</sub>.

The curve of the variation in density of 2DEG ( $n_s$ ) as a function of  $V_g$  shows that when the thickness ( $d_d$ ) of the donor layer has a value of AlGa<sub>N</sub> 220 Å, the concentration of the 2DEG increases (Fig. 7). Large values of  $n_s$  are attributed to the presence of polarization charges in the HEMT. The slope of the  $n_s$ – $V_g$  curves corresponds to the capacitance of the structure, which is related directly to the separation between the gate and the 2DEG, i.e. the thickness of AlGa<sub>N</sub> layer. As the AlGa<sub>N</sub> layer thickness increases, the slope of the  $n_s$ – $V_g$  curves beyond threshold decreases. This is due to the fact that gate capacitance decreases as ( $d_d$ ) increases. Thus, a higher value of AlGa<sub>N</sub> layer thickness is desirable to achieve a high value of 2DEG density and lower values of gate capacitance.

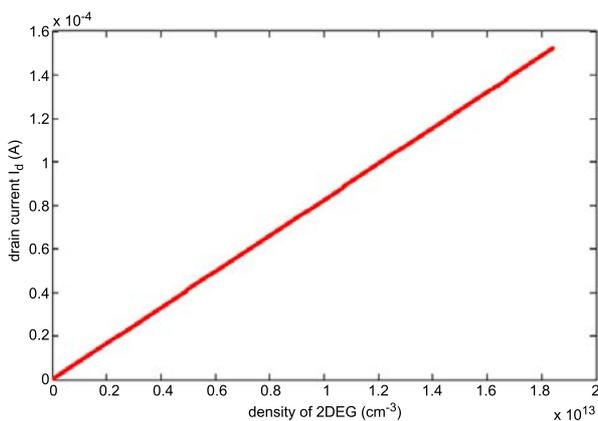
We show in Fig. 8 the characteristic of transfer that represents an increase in current according to the grid voltage that can be related to a mechanism of ionization that occurs in the channel between the grid and the drain, where the strongest electrical fields exists, and one can also define the transconductance as being the slope of the  $I_d$ – $V_g$  characteristic. In the studied HEMT, the gate contact is necessary to control the 2DEG charge and therefore the current appears as in Fig. 9. This contact is of the Schottky type in HEMTs.



**Figure 7** The 2DEG density versus  $V_g$  for a AlGaN/GaN heterostructure.



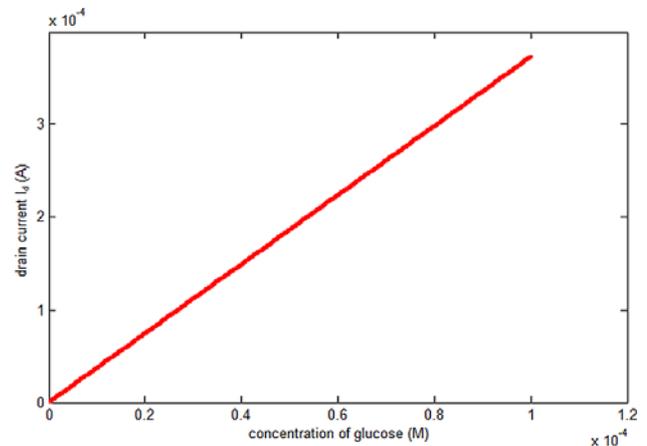
**Figure 8** Variation of drain current  $I_d$  with gate voltage  $V_g$  for  $Al_{0.30}Ga_{0.70}N$ .



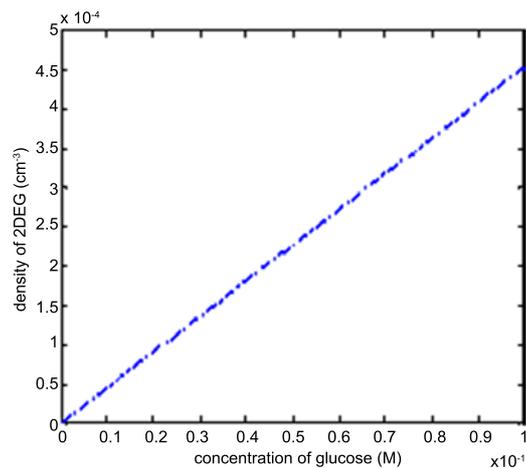
**Figure 9** Variation of drain current  $I_d$  with density of 2DEG for  $Al_{0.30}Ga_{0.70}N$ .

Figures 10 and 11 show a detection of glucose resulted in an increase in current and the 2DEG density, which results in a relationship between the glucose concentration and the

2DEG density, reflecting the current used increasingly in amperometric measurements. The curves show the variation of the density and the current in the operational zone of GOx/ZnO versus the glucose concentration. This result shows a linear relationship between the density and glucose concentration in the range studied (1–100  $\mu$ M). We conclude that as the glucose concentration increases, the density or the performance of the operating surface for the detection increases. The sensing electrode was connected to the gate of the AlGaN/GaN HEMT, which controls the channel 2DEG as already shown in Figs. 7 and 8, provides a route to glucose detection. This increase in detection due to the reaction between glucose and the electrode GOx/ZnO leads to an electron transfer to the ZnO nanorods. Then, the ZnO nanorods distribution play a very important role in the response time, detection and sensor configuration of the HEMT.



**Figure 10** Plot of drain current as a function of glucose concentration.



**Figure 11** Plot of density of a 2DEG as a function of glucose concentration.

## 5 Conclusion

In conclusion, we showed a glucose biosensor using a robust HEMT with ZnO nanorods acting as a gate of a HEMT. The sensor using the GOx immobilization on the ZnO nanorods was used as the gate of the HEMT. We note the dependence of glucose with the drain current of the HEMT, with relatively fast response time of the ZnO nanorods with a high sensitivity of glucose detection. These results show the capacity to take measurements of biological interest, functioning on a loading surface (gate) external connected on the terminal of a HEMT. This approach is used to measure small volumes of glucose solutions at concentrations ranging between 1 and 100  $\mu\text{M}$ . The biosensor fabrication of the AlGaIn/GaN HEMT with the grid ZnO/GOx can also be extended to immobilized enzymes and other bioactive molecules and also other nanostructures to form flexible electrodes for biosensor studies.

## References

- [1] S. J. Pearton, F. Ren, Y.-L. Wang, B. H. Chu, K.H. Chen, C. Y. Chang, W. Lim, J. Lin, and D. P. Norton, *Prog. Mater. Sci.* **55**, 1 (2010).
- [2] J. Jun, B. Chou, J. Lin, A. Phipps, S. Xu, K. Ngo et al., *Solid-State Electron.* **51**, 1018 (2007).
- [3] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* **104**, 031101 (2008).
- [4] G. Dubourg, Thèse de doctorat: Fabrication, caractérisation et application capteur de MEMS organiques à base de microleviers, Université Bordeaux I.
- [5] S. Liu and H. Ju, *Biosens. Bioelectron.* **19**, 177 (2003).
- [6] X. Chen and S. J. Dong, *Biosens. Bioelectron.* **18**, 999 (2003).
- [7] Z. Lin, J. Chen, and G. Chen, *Electrochim. Acta* **53**, 2396 (2008).
- [8] A. PrévotEAU, Thèse de doctorat: Electrodes enzymatiques à base d'hydrogels redox en vue de l'oxydation du glucose. effet de la déglycosylation du glucose oxydase et mise en évidence d'une réduction parasite de l'oxygène sur le médiateur redo, Université Bordeaux.
- [9] X. L. Zhu, I. Yuri, X. Gan, I. Suzuki, and G. X. Li, *Biosens. Bioelectron.* **22**, 1600 (2007).
- [10] X. W. Sun, J. X. Wang, and A. Wei, *J. Mater. Sci. Technol.* **24**, 649 (2008).
- [11] E. Topoglidis, A. E. G. Cass, B. O'Regan, and J. R. Durrant, *J. Electroanal. Chem.* **517**, 20 (2001).
- [12] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* **104**, 031101 (2008).
- [13] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, T. E. Morey et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252103 (2007).
- [14] C. S. Chang and H. R. Fetterman, *Solid-State Electron.* **30**, 485 (1987).
- [15] R. A. Krantia, S. Haldarb, and R. S. Gupta, *Solid-State Electron.* **46**, 621 (2002).
- [16] P. Gangwani, S. Pandey, S. Haldar, M. Gupta, and R. S. Gupta, *Solid-State Electron.* **51**, 130 (2007).
- [17] S. Ruffinatto, Le diamant pour la bioélectronique: De la fonctionnalisation chimique à la modification physique par des nanotubes de carbone, Université de Grenoble.
- [18] H. F. Huq and B. Polash, *Microelectron. J.* **42**, 923–928 (2011).

# Study on functionalizing the surface of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistor based sensors

A. OULD-ABBAS<sup>a</sup>, O. ZEGGAI<sup>a</sup>, M. BOUCHAOUR<sup>a</sup>, H. ZEGGAI<sup>a</sup>, N. SAHOUANE<sup>a</sup>, M. MADANI<sup>a</sup>,  
D. TRARI<sup>a</sup>, M. BOUKAIS<sup>a</sup>, N.-E. CHABANE-SARI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Research unit of Materials and Renewable energies (URMER), University Abou Bakr Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algeria

A promising sensing technology utilizes AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors (HEMTs). HEMT structures have been developed for use in microwave power amplifiers due to their high two dimensional electron gas (2DEG) mobility and saturation velocity. The conducting 2DEG channel of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs is very close to the surface and extremely sensitive to adsorption of analytes. HEMT sensors can be used for detecting gases, ions, pH values, proteins, and DNA. In this paper we review recent progress on functionalizing the surface of HEMTs for specific detection of glucose, kidney marker injury molecules, prostate cancer, and other common substances of interest in the biomedical field

(Received September 28, 2013; accepted November 7, 2013)

**Keywords:** HEMT, Semiconductor III-N, AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures, DNA, Sensor, 2DEG

## 1. Introduction

AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors (HEMTs) have shown great promise for broad-band wireless communication systems and advanced radar [1–2]. More recently these same structures have demonstrated the ability to perform as combustion gas sensors, strain sensors and also chemical, biological detectors [3–4]. In most cases, the application of some external change in surface conditions changes the piezoelectric-induced carrier density in the channel of the HEMT, have shown the strong sensitivity of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures to ions, polar liquids, hydrogen gas, glucose, kidney marker injury molecules, prostate cancer, and other common substances. In particular they have shown that it is possible to distinguish these different analytes (biological substances).

The strong polarization discontinuity at the AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> interface results in a positive polarization charge. This interface charge effect is compensated by a two-dimensional electron gas (2DEG) located at the Ga<sub>N</sub> side, thus, forming the conductive channel of a high-electron-mobility transistor (HEMT) [5–6]. The 2DEG density is modulated by changes in the surface potential of the HEMT and thus, devices without gate metallization directly sense charged particles and molecules adsorbed onto the exposed gate area [7–8]. For these reasons AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT devices are subject of intense investigation and have emerged as attractive candidates for pH and ion sensitive sensors or detectors for biological processes [9–10]. In this work, we investigate the different technological steps for sensor fabrication to various biological substances.

## 2. Description of the AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT

High Electron Mobility Transistor (HEMT) also known as Two-dimensional Electron Gas Field Effect Transistor (TEGFET) is Schottky gate heterojunction transistor whose basic structure is described in Fig. 1. The semiconductor bandgap difference between Ga<sub>N</sub> and its ternary alloy AlGa<sub>N</sub> causes the apparition of a gas called two-dimensional electron gas (2DEG) composed of free charges confined in a quantum well at the interface. The charge accumulation is made possible by the action of the spontaneous polarisation whose orientation is highly dependent on the deposition process [11]. The 2DEG acts as a transistor channel with high mobility carriers, ideal for high frequency power applications

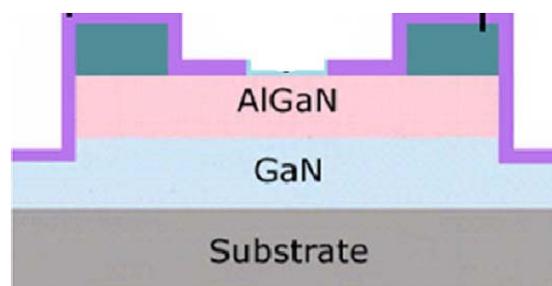


Fig. 1. schematic of HEMT.

The conducting (2DEG) channel of Ga<sub>N</sub>/ AlGa<sub>N</sub> based HEMTs is very close to the surface and its density changes under applied stress through piezoelectric polarization. This makes the device extremely sensitive to the ambient, which enhances detection sensitivity.

### 3. Biosensor fabrication

The HEMT structures typically consist of a 3  $\mu\text{m}$  thick undoped GaN buffer, 30  $\text{\AA}$  thick  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  spacer, and a 220  $\text{\AA}$  thick Si-doped  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  cap layer. The epilayers are grown on thick GaN buffers on sapphire substrates. The gate area of HEMT is functionalized with different chemicals depending on the sensing applications [12].

Table 1 shows a summary of the surface functionalization layers we have employed for HEMT sensors to date. There are many additional options for detection of biotoxins and biological molecules of interest by use of different protein or antibody layers. The advantage of the biofet approach is that large arrays of HEMTs can be produced on a single chip and functionalized with different layers to allow for detection of a broad range of chemicals or gases [13].

Table 1. Summary of the surface functionalization.

Detection	Mechanism	Surface functionalization
H <sub>2</sub>	Catalytic dissociation	Pd, Pt
Pressure change	Polarization	Polyvinylidene fluoride
Botulinum toxin	Antibody	Thioglycolic acid/antibody
Proteins	Conjugation/hybridization	Aminopropylsilane
pH	Adsorption of polar molecules	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO
KIM-1	Antibody	KIM-1 antibody
Glucose	GO <sub>x</sub> immobilization	ZnO nanorods
Prostate-specific antigen	PSA antibody	Carboxylate succinyl ester/PSA antibody
Lactic acid	LO <sub>x</sub> immobilization	ZnO nanorods
Chloride ions	Anodization	Ag/AgCl electrodes; InN
Breast cancer	Antibody	Thioglycolic acid/c-erbB antibody
CO <sub>2</sub>	Absorption of water/charge	Polyethyleneimine/starch
DNA	Hybridization	3-Thiol-modified oligonucleotides
O <sub>2</sub>	Oxidation	InGaZnO
Hg <sup>2+</sup>	Chelation	Thioglycolic acid/Au

### 4. Examples of biodetection

#### 4.1. Deoxyribonucleic acid (DNA) detection

The detection of deoxyribonucleic acid (DNA) oligomer hybridization to form duplex DNA using one immobilized strand on a surface is used in gene sequencing and diagnosis of genetic diseases.[14–15]

Existing methods to detect hybridization measure changes in the mass or optical and electrochemical properties and require prelabeling of the DNA target, special isotopes, fluorescence tags, or redox indicators [16–17].

Electrical detection of hybridization using semiconductor-based FETs have been reported previously.[18–19] Bauret al.[19] detected DNA hybridization on a functionalized GaN surface with fluorescence labeled DNA. It is generally considered that tethering DNA to Au films on the gate region of a FET provides a more reproducible result than using the native oxide on the GaN surface. The nature of interactions between gold surfaces and DNA are well established and are used to analyze duplex DNA sequences [20].

Fig. 2 shows a schematic cross section of the device with simple DNAs on the gold gate region and a photomicrograph of a completed sensor. The source-drain current-voltage characteristics were measured with the Au-gated region exposed to different DNA solutions. Three synthesized label-free 15-mer oligonucleotides (Sigma Genesys, St. Louis) were prepared to test DNA hybridization. Oligonucleotide probes, functionalized at the 3', ended with thiol group, and connected by a trimethylene linker, were prepared. The base sequence of this probe was 5'-AGATGATGAGAAGAA-3'-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-thiol and the complementary target was 5'-TTCTCTCATCATCT-3'. To test the immobilization of 3 thiol-modified ss-DNA on the surface of the HEMT, the Au-gated area of the fabricated HEMT was exposed to buffered solutions, followed by exposure to thiol-modified DNA (~100 s), and then target DNA (~200 s). Hybridization between probe DNA and matched or mismatched target DNA on the Au-gated HEMT was detected. The HEMT drain source current showed a clear decrease of 115  $\mu\text{A}$  as this matched target DNA was introduced to the probe DNA on the surface Fig. 3. Totally mismatched DNA was also used as a control and showed that nonspecific binding was absent [21-20-22].

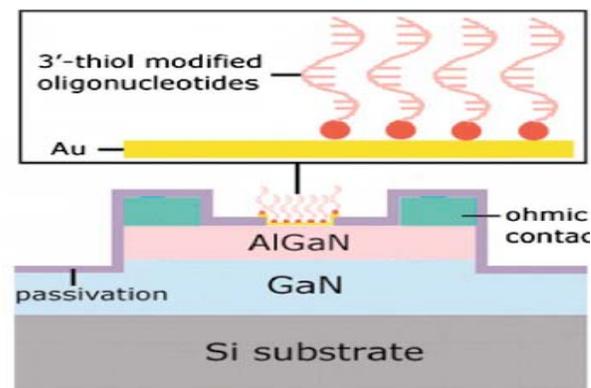


Fig. 2. Schematic of AlGaN/GaN HEMT with Au-coated gate area functionalized with 15-mer 3'-thiol-modified oligonucleotides.

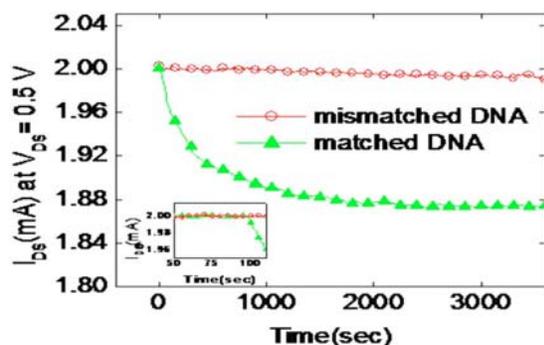


Fig. 3. Change in HEMT drain-source current at  $V_{DS}=0.5$  V as a result of hybridization between immobilized thiol-modified DNA and matched or mismatched target DNAs [21].

#### 4.2. Breast cancer

There is recent evidence to suggest that salivary testing for markers of breast cancer may be used in conjunction with mammography [23-24-25-26-27-28]. Saliva-based diagnostics for the protein c-erbB-2, have tremendous prognostic potential [29-30]. Soluble fragments of the c-erbB-2 oncoprotein and the cancer antigen 15-3 were found to be significantly higher in the saliva of women who had breast cancer than in those patients with benign tumors [31]. Other studies have shown that epidermal growth factor (EGF) is a promising marker in saliva for breast cancer detection [30-32]. These initial studies indicate that the saliva test is both sensitive and reliable and can be potentially useful in initial detection and follow-up screening for breast cancer. However, to fully realize the potential of salivary biomarkers, technologies are needed that will enable facile, sensitive, specific detection of breast cancer.

Antibody-functionalized Au-gated AlGaIn/GaN high electron mobility transistors (HEMTs) show promise for detecting c-erbB-2 antigen. The c-erbB-2 antigen was specifically recognized through c-erbB-2 antibody, anchored to the gate area. We investigated a range of clinically relevant concentrations from 16.7  $\mu\text{g/ml}$  to 0.25  $\mu\text{g/ml}$ .

The Au surface was functionalized with a specific bifunctional molecule, thioglycolic acid. We anchored a self-assembled monolayer of thioglycolic acid, HSCH<sub>2</sub>COOH, an organic compound and containing both a thiol (mercaptan) and a carboxylic acid functional group, on the Au surface in the gate area through strong interaction between gold and the thiol-group of the thioglycolic acid. The devices were first placed in the ozone/UV chamber and then submerged in 1 mM aqueous solution of thioglycolic acid at room temperature. This resulted in binding of the thioglycolic acid to the Au surface in the gate area with the COOH groups available for further chemical linking of other functional groups. The device was incubated in a phosphate-buffered saline (PBS) solution of 500  $\mu\text{g/ml}$  c-erbB-2 monoclonal antibody for 18 h before real time measurement of c-erbB-2 antigen.

After incubation with a PBS buffered solution containing c-erbB-2 antibody at a concentration of 1  $\mu\text{g/ml}$ , the device surface was thoroughly rinsed off with deionized water and dried by a nitrogen blower. The source and drain current from the HEMT were measured before and after the sensor was exposed to 0.25  $\mu\text{g/ml}$  of c-erbB-2 antigen at a constant drain bias voltage of 500 mV. Any slight changes in the ambient of the HEMT affect the surface charges on the AlGaIn/GaN. These changes in the surface charge are transduced into a change in the concentration of the 2DEG in the AlGaIn/GaN HEMTs, leading to the slight decrease in the conductance for the device after exposure to c-erbB-2 antigen.

Fig. 4 shows real time c-erbB-2 antigen detection in PBS buffer solution using the source and drain current change with constant bias of 500 mV. No current change can be seen with the addition of buffer solution around 50 s, showing the specificity and stability of the device. In clear contrast, the current change showed a rapid response in less than 5 s when target 0.25  $\mu\text{g/ml}$  c-erbB-2 antigen was added to the surface. The abrupt current change due to the exposure of c-erbB-2 antigen in a buffer solution was stabilized after the c-erbB-2 antigen thoroughly diffused into the buffer solution. Three different concentrations (from 0.25  $\mu\text{g/ml}$  to 16.7  $\mu\text{g/ml}$ ) of the exposed target c-erbB-2 antigen in a buffer solution were detected. The experiment at each concentration was repeated five times to calculate the standard deviation of source-drain current response. The limit of detection of this device was 0.25  $\mu\text{g/ml}$  c-erbB-2 antigen in PBS buffer solution.

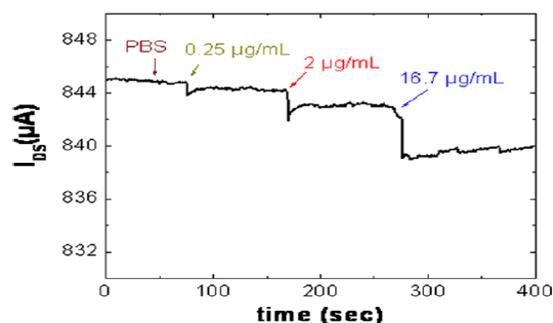


Fig. 4. Drain current of an AlGaIn/GaN HEMT over time for c-erbB-2 antigen from 0.25  $\mu\text{g/ml}$  to 17  $\mu\text{g/ml}$  [13].

#### 4.3. Biotoxinsensors

The objective of this application is to develop and test a technology for detecting logical toxins. To achieve this objective, we have developed high electron mobility transistors (HEMTs) that have been demonstrated to exhibit some of the highest sensitivities for biological agents. Specific antibodies targeting Enterotoxin type B (Category B, NIAID), Botulinum toxin (Category A, NIAID) and ricin (Category B, NIAID), or peptide substrates for testing the toxin's enzymatic activity, have been conjugated to the HEMT surface. While testing still needs to be performed in the presence of cross-contaminants in biologically relevant samples, the initial

results are very promising. A significant issue is the absence of a definite diagnostic method and the difficulty in differential diagnosis from other pathogens that would slow the response in case of a terror attack. Our aim is to develop reliable, inexpensive, highly sensitive, with response times on the order of a few seconds, which can be used in the field for detecting biological toxins. This is significant because it would greatly improve our effectiveness in responding to terrorist attacks.

#### 4.3.1. Botulinum

Antibody-functionalized Au-gated AlGaIn/GaN high electron mobility transistors (HEMTs) show great sensitivity for detecting botulinum toxin. The botulinum toxin was specifically recognized through botulinum antibody, anchored to the gate area. We investigated a range of concentrations from 0.1 ng/ml to 100 ng/ml.

The source and drain current from the HEMT were measured before and after the sensor was exposed to 100 ng/ml of botulinum toxin at a constant drain bias voltage of 500 mV, as shown in Fig. 5. Any slight changes in the ambient of the HEMT affect the surface charges on the AlGaIn/GaN. These changes in the surface charge are transduced into a change in the concentration of the 2DEG in the AlGaIn/GaN HEMTs, leading to the decrease in the conductance for the device after exposure to botulinum toxin.

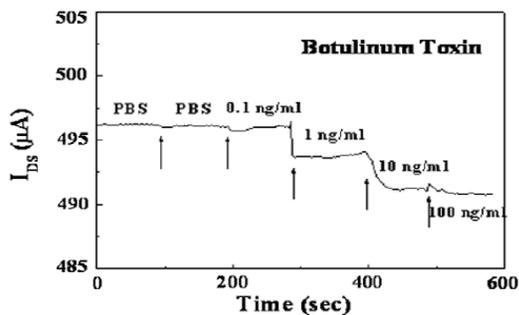


Fig. 5. Drain current of an AlGaIn/GaN HEMT versus time for botulinum toxin from 0.1 ng/ml to 100 ng/ml [13].

Fig. 5 shows a real time botulinum toxin detection in PBS buffer solution using the source and drain current change with constant bias of 500 mV. No current change can be seen with the addition of buffer solution around 100 s, showing the specificity and stability of the device. In clear contrast, the current change showed a rapid response in less than 5 s when target 1 ng/ml botulinum toxin was added to the surface. The abrupt current change due to the exposure of botulinum toxin in a buffer solution was stabilized after the botulinum toxin thoroughly diffused into the buffer solution. Different concentrations (from 0.1 ng/ml to 100 ng/ml) of the exposed target botulinum toxin in a buffer solution were detected. The sensor saturates above 10 ng/ml of the toxin. The experiment at each

concentration was repeated four times to calculate the standard deviation of source-drain current response. The limit of detection of this device was below 1 ng/ml of botulinum toxin in PBS buffer solution [13].

## 5. Conclusion

We have summarized recent progress in AlGaIn/GaN HEMT sensors. These devices can take advantage of the advantages of microelectronics, including high sensitivity, possibility of high-density integration, and mass manufacturability. The goal is to realize real-time, and inexpensive

There is great promise for using AlGaIn/GaN HEMT based sensors. Depending on the immobilized material, HEMT-based sensors can be used for sensing different materials. These electronic detection approaches with rapid response and good repeatability show potential for the investigation of airway pathology. The high surface area (gate) provides an ideal approach for enzymatic detection of biochemically important substances.

## References

- [1] V. Tilak, B. Green, V. Kaper, H. Kim, T. Prunty, J. Smart, et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **22**(11), 504 (2001).
- [2] B. Luo, J. W. Johnson, J. Kim, R. M. Mehandru, F. Ren, B. P. Gila, et al. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1661 (2002).
- [3] O. Ambacher, M. Eickhoff, G. Steinhoff, M. Hermann, L. Gorgens, V. Werss, et al. *Proc ECS*, **214**, 27 (2002).
- [4] M. Stutzmann, G. Steinhoff, M. Eickhoff, O. Ambacher, C. E. Nobel, J. Schallwig, et al. *Diamond Rel Mater.* **11**, 886 (2002).
- [5] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).
- [6] O. Ambacher, M. Eickhoff, A. Link, M. Hermann, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, Y. Smorchkova, J. Speck, U. Mishra, W. Schaff, V. Tilak, L. F. Eastman, *Phys. Stat. Sol. (c)* **0**, 1878 (2003).
- [7] R. Neuberger, G. Müller, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. (a)* **185**, 85 (2001).
- [8] M. Bayer, C. Uhl, P. Vogl, *J. Appl. Phys.* **97**, 033703 (2005).
- [9] B. S. Kang, F. Ren, L. Wang, C. Lofton, W. Tan Weihong, S. J. Pearton, A. Dabiran, A. Osinsky, P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 023508 (2005).
- [10] Y. Alifragis, A. Georgakilas, G. Konstantinidis, E. Iliopoulos, A. Kostopoulos, N. A. Chaniotakis, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253507 (2005).

- [11] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**(16), R10024 (1997).
- [12] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* **104**, 031101 (2008).
- [13] S. J. Pearton, F. Ren, Yu-Lin Wang, B. H. Chu, K. H. Chen, C. Y. Chang, Wantae Lim, Jenshan Lin, D. P. Norton, *Materials Science* **55**, 1 (2010).
- [14] I. J. Tinoco, *J. Phys. Chem.* **100**, 13311 (1996).
- [15] D.-S. Kim, H.-J. Park, H.-M. Jung, J.-K. Shin, P. Choi, J.-H. Lee, G. Lim, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **43**, 3855 (2004).
- [16] H. Su, K. M. R. Kallury, M. Thompson, A. Roach, *Anal. Chem.* **66**, 769 (1994).
- [17] D. I. Han, D. S. Kim, J. E. Park, J. K. Shin, S. H. Kong, P. C. Choi, J. H. Lee, G. Lim, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **44**, 5496 (2005).
- [18] T. Ohtake, C. Hamai, T. Uno, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **43**, L1137 (2004).
- [19] B. Baur, G. Steinhoff, J. Hernando, O. Purruicker, M. Tanaka, B. Nickel, M. Stutzman, M. Eickhoff, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 263901 (2005).
- [20] M. A. Garcia, S. D. Wolter, T. H. Kim, S. Choi, M. Losurdo, G. Bruno, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 013506 (2006).
- [21] B. S. Kang, S. J. Pearton, J. J. Chen, F. Ren, J. W. Johnson, R. J. Therrien, P. Rajagopal, J. C. Roberts, E. L. Piner, K. J. Linthicum, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122102 (2006).
- [22] D. Y. Petrovykh, H. Kimura-Suda, L. J. Whiteman, M. J. Tarlov, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5219 (2003).
- [23] J. S. Michaelson, E. Halpern, D. B. Kopans *Radiology*, **212**(2), 551 (1999).
- [24] T. Harrison, L. Bigler, M. Tucci, L. Pratt, F. Malamud, J. T. Thigpen, et al. *Spec Care Dent* **18**(3), 109 (1998).
- [25] C. Streckfus, L. Bigler, T. Dellinger, M. Pfeifer, A. Rose, J. T. Thigpen, *Clin Oral Invest.* **3**(3), 138 (1999).
- [26] C. Streckfus, L. Bigler, T. Dellinger, X. Dai, W. J. Cox, A. McArthur, et al. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* **91**(2), 174 (2001).
- [27] R. McIntyre, L. Bigler, T. Dellinger, M. Pfeifer, T. Mannery, C. Streckfus, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* **88**(6), 687 (1999).
- [28] C. F. Streckfus, L. R. Bigler, M. Zwick, *J Oral Pathol Med.* **35**(5), 292 (2006).
- [29] L. R. Bigler, C. F. Streckfus, L. Copeland, R. Burns, X. Dai, M. Kuhn, et al. *J Oral Pathol Med* **31**(7), 421 (2002).
- [30] W. R. Chase, *J Mich Dent Assoc.* **82**(2), 12 (2000).
- [31] C. Streckfus, L. Bigler, *Adv Dent Res.* **18**(1), 17 (2005).
- [32] S. Z. Paige, C. F. Streckfus, *Gen Dent.* **55**(2), 156 (2007).

---

\*Corresponding author: aouldabbes@yahoo.fr

# Modelling the Influence of the Oxygen Concentration in the Gas Mixture (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) at Thermodynamic Equilibrium

O. Zeggai

Research Unit of Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bakr Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algeria

A. Ould-Abbas

Research Unit of Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bakr Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algeria

H.Zeggai

Research Unit of Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bakr Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algeria

## ABSTRACT

Knowledge of the chemical composition of plasma is required for calculations and modeling in thermal plasmas. Indeed, from the knowledge of this composition can be calculated thermodynamic properties, transport coefficients and the radiative properties of a plasma environment. In this work, we propose to study the influence of thermodynamic equilibrium concentration of oxygen in a gas mixture N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Particularly we study the evolution of the species density in the plasma created according to the temperature and pressure variables for O<sub>2</sub> mixtures. A thermodynamic equilibrium, when you want to take into account a large number of species, two main methods are usually employed, one is based on the law of mass action and the other on minimization of the Gibbs. We decided in our study to the law of mass action and the method of Newton-Raphson. The results show that when the plasma is in thermodynamic equilibrium densities of the different species present in plasma that are functions of temperature and pressure. They are not independent because they are bound by certain laws of thermodynamic equilibrium

## Keywords

Plasma, heat transfer, law of mass action, thermodynamic equilibrium, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

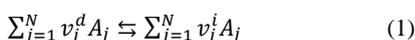
## 1. INTRODUCTION

Nowadays, the pollution of the atmosphere has become a major environmental issue due to the rapid growth of industrial and technological development that requires high energy consumption. In the case of fossil fuels, this necessarily leads to an increase of emissions by industry, automotive, housing, etc ... gaseous air pollutants such as volatile organic compounds (VOCs) and various oxides (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, ozone, etc ...).

In this work we are interested in modeling the chemical composition at thermodynamic equilibrium of a gas mixture (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Thus the law of mass action (law Saha and Guldberg and Waage law) allows the thermodynamic equilibrium to determine the concentrations of different species (N, N<sub>2</sub>, electrons). We analyze in particular the influence of the concentration of oxygen (O<sub>2</sub>) (1, 10, 50, 90 and 99% of (O<sub>2</sub>)) and pressure (0.01 bar 1bar -10 bar) on the evolution of density of the two species: N, N<sub>2</sub>, the mixture was subjected to a power ranging from 1000 to 20000K.

## 2. MODELLING

Plasmas are home to a large number of chemical reactions that can be written as:



Where ( $v_j^i, v_j^d$ ) are the stoichiometric coefficients of the inverse and direct reactions, N is the number of chemical species present in the mixture ( $A_j$ ) is the symbol of the chemical species (j).

If the external conditions the plasma (pressure, temperature) are kept constant, for example by atmospheric pressure and by the electric field, then the chemical equilibrium is reached when the state functions are invariable. Therefore, we can write for the free energy:

$$\left( \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i \right)_{N_{j \neq i}} \right)_{T_s, i, P} = 0 \quad (2)$$

( $dN_i$ ) is the variation in the number of species (i). For reaction (1) we have

$$dN_i = v_i \quad (3)$$

By introducing the chemical potential, the relation (2) becomes:

$$\sum_{i=1}^N u_i v_i = 0 \quad (4)$$

We have seen that the chemical potential ( $u_i$ ) is expressed in terms of the chemical potential calculated at the reference pressure (P<sub>0</sub>):

- At thermal equilibrium:
- $$u_i = u_i^0 + RT \ln \frac{RT n_i}{p^0} \quad (5)$$
- . With a thermal disequilibrium:

$$\prod_i (n_i)^{RT v_i} = e^{-\sum_i v_i e_i^0} \prod_i \left( \left( \frac{2\pi m_i k T_{tr i}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} R v_i T_{tr i}} \frac{R v_i T_{rot i}}{Z_{rot i}} \frac{R v_i T_{vib i}}{Z_{vib i}} \frac{R v_i T_{ex i}}{Z_{ex i}} \right) \quad (8)$$

We note that the thermal equilibrium we find the formula (7). These two relationships are the mass action laws governing the balance of the constituents of a chemical reaction in thermal equilibrium and thermal non-equilibrium.

If we apply the formula (8) to the ionization



We find the law of Saha

$$\frac{n_{A^+} + n_{e^-}}{n_A} = 2 \left( \frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z_{int A^+}}{Z_{int A}} \exp \left( \frac{-E_i}{RT} \right) \quad (10)$$

Where ( $E_i$ ) is the ionization energy

Similarly, if we apply the formula (8) to the dissociation of the type:



We find the law of Guldberg and Waage

$$\frac{n_A + n_A}{n_{AB}} = \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int A} z_{int B}}{z_{int AB}} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (12)$$

Where ( $E_d$ ) is the dissociation energy of the molecule AB.

The law of mass action out of thermal equilibrium is similar to that established by Potapov [1]. We find, asking the same assumptions internal temperature relationships used by many authors [2, 3, 4] under the name amended Saha equation for calculation of composition. In this case assumptions about internal temperatures are:

$$\begin{cases} T_{vib} = T_{rot} = T_{ex diat} = T_{tr1} = T_1 \\ T_{tre-} = T_{ex at} = \theta T_{tr1} = T_e \end{cases}$$

Under these conditions, we are led to the following relationship:

- For the ionization of atomic species:

$$n_e \left( \frac{n_{A^+}}{n_A} \right)^{\frac{1}{\theta}} = 2 \left( \frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int A^+}(T_e)}{z_{int A}(T_e)} \exp\left(\frac{-E_i}{RT_e}\right) \quad (13)$$

- For the ionization of polyatomic species:

$$n_e \left( \frac{n_{B^+}}{n_B} \right)^{\frac{1}{\theta}} = 2 \left( \frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int B^+}(T_e)}{z_{int B}(T_e)} \exp\left(\frac{-E_i}{RT_e}\right) \quad (14)$$

- For the dissociation of a diatomic species:

$$\frac{n_A + n_A}{n_{AB}} = \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int A}(T_e) z_{int B}(T_e)}{z_{int AB}(T_e)} \exp\left(\frac{-E_d}{RT_e}\right) \quad (15)$$

Solving this system of equations (chosen according to the case study) is to find concentrations that make the derivative of the free energy zero for each chemical reaction, which is to find the minimum of the free energy for each reaction.

The resolution of this non-linear system of equations was performed by the method of Newton - Raphson. We linearized thereof limited by a Taylor series expansion

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

In this work we analyze in particular the influence of the concentration of oxygen (O2) (1, 10, 50, 90 and 99% O2) and pressure (0.01 bar - 0.1 bar - 1 bar - 5 bar and 10 bar) on the change in density of eight species: N, N2. The mixture was subjected to a power ranging from 1000 to 20000K.

In Figures .1. For 6 we have shown the development of species density N, N2 as a function of temperature (1000 - 20000K) for several different concentrations of oxygen (O2) (1, 10, 50, 90 and 99%) and three variable pressures (0.01 atm, 1 atm, and 10ATM). The pressure is kept constant for every case of density analysis.

#### 3.1 Case for 0.01atm pressure

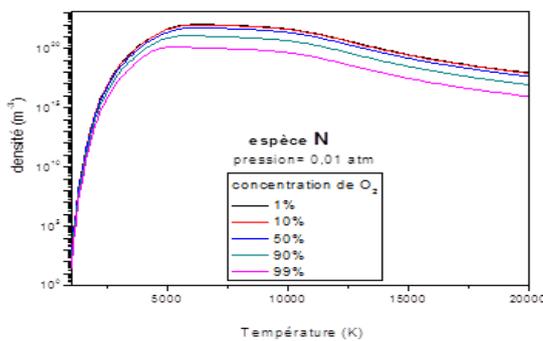


Fig.1 Evolution of species density N depending on the temperature for several different concentrations of oxygen (O2) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 0.01 atm

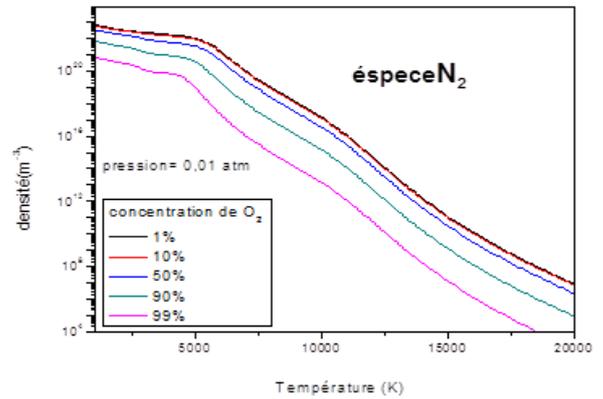
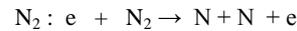


Fig .2 Evolution of species density N<sub>2</sub> depending on the temperature for several different concentrations of oxygen (O2) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 0.01 atm

The Figures.1 and 2 represents the change in the density of the species N, N2 based on the temperature (1000-20000 K) for several different concentrations of oxygen (O2) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 0.01 atm.

We note that for the N case the difference between the concentrations 1% and 99% is larger than 50% and 1%. We also observe that the growth of nitrogen is very fast between 1000 and 5000K. This growth is due to the dissociation of the nitrogen molecule



For temperatures above 5000K density stabilizes to 12000K because of reverse reactions, then it gradually decreases until 20000K because the N atom enters the establishment of other species ( $N^+$ ,  $(N_2)^+$  ...) this all concentrations.

For the species N<sub>2</sub> we observe a general decrease throughout the simulation of this species. Firstly, the first decline is slow and happens between 5000K (concentration 99%) and 7000K (concentration 99%) is due to the dissociation of the nitrogen molecule. Then the second reduction happens beyond 7000K is faster than the first. It is due to several reactions creations of other species such as  $(N_2)^+$ , NO, N<sub>2</sub>O. We observe a difference between the different concentrations begins to be significant from 50%.

### 3.2 Case for 1 atm pressure

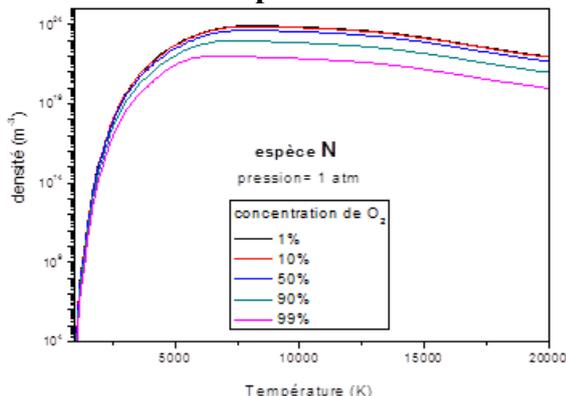


Fig 3. Evolution of species density N depending on the temperature for several different concentrations of oxygen (O<sub>2</sub>) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 1atm

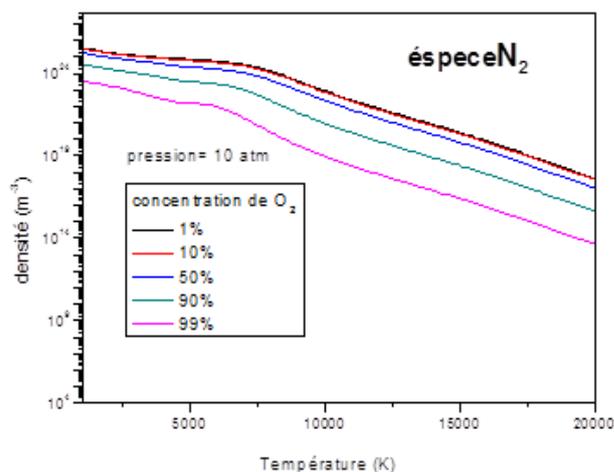


Fig 6. Evolution of species density N<sub>2</sub> depending on the temperature for several different concentrations of oxygen (O<sub>2</sub>) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 10 atm

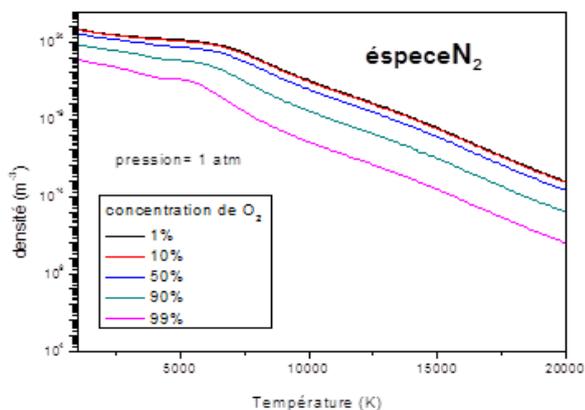


Fig 4. Evolution of species density N<sub>2</sub> depending on the temperature for several different concentrations of oxygen (O<sub>2</sub>) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 1atm

We have shown in Figures 3 and 4, the evolution of the density of the same species as above, but this time for a constant pressure 1 atm. We note in general as for Figures 1 the same rate of change of density, but the values increase with respect to those corresponding to 0.01 atm.

### 3.3 Case for 10 atm pressure

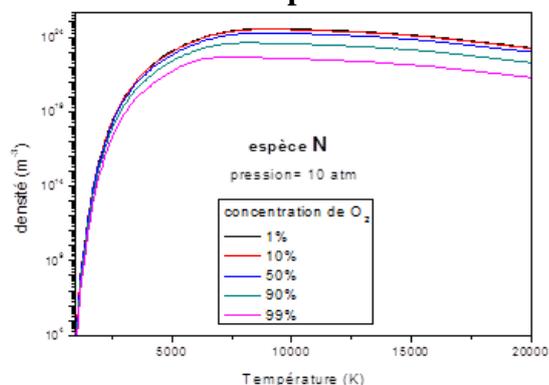


Fig 5. Evolution of species density N depending on the temperature for several different concentrations of oxygen (O<sub>2</sub>) (1, 10, 50, 90 and 99%) and a constant pressure 10 atm

We conclude our analysis of the evolution of the density of the same species as above with the case of applying pressure (10 atm). The curves are shown in Figures 5 and 6. Again, we observe the same behavior of density variation, always with an increase compared to the previous values, because of the gas law.

## 4. CONCLUSION

The chemical reactions in such a plasma are numerous and complex. Nevertheless, we can explain the movement of ionization and dissociation reactions by the ideal gas law. Indeed, for a given temperature, the pressure increases the number of particles per unit volume increases.

Analysis of these graphs shows that the influence of the concentration of the chemical species composition is very important for all species, especially for high pressures and high temperatures. However, it depends on each species for example, the influence of N radical concentration is significant from 15000K while for other species it is significant for specific temperatures. This influence is different because of the energy of dissociation and ionization which are different for all of these species.

## 5. REFERENCES

- [1] Potapov A.V « chemical equilibrium of multitemperature systems » High Temp, Vol.4, p 48-51, 1996
- [2] Aubreton J. Laboratoire de Matériaux Céramiques et traitement de Surface, Limoges Communication personnelle.
- [3] Bonnefoi C. « contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures : exemple de mélange Argon-hydrogène », thèse d'état, 1983, Limoges
- [4] Eymard M. these de 3<sup>ème</sup> de cycle, n° 3101, 1984, Toulouse

## CONTRIBUTION TO THE MODELING OF A 2DEG CURRENT A HIGH ELECTRON MOBILITY TRANSISTOR BASED ON GAN/ALGAN HETEROSTRUCTURES

*Oussama Zeggai, Ammaria Ould-Abbas, and Hichem Zeggai*

Research Unit of Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bakr Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algeria

Copyright © 2014 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**ABSTRACT:** The development of systems using microwaves for military telecommunications and consumer, requires discrete components and power that can operate at high frequencies. It is efficient components for operating systems such as high electron mobility transistor (HEMT).

The potential of transistors HEMTs based heterostructure AlGaN / GaN high interest to the international scientific community and are certainly the most currently studied worldwide. They have emerged as attractive candidates for applications in high voltage, high frequency to microwave power. By the spontaneous and piezoelectric polarization, they have the facility to produce a two-dimensional electron gas (2DEG) at the interface with a high concentration without doping intentional. The market for power components based on this material is booming for many applications.

In this article we studied some properties of nitride materials existing in the structure for a better functioning of the component, it is necessary to have a physical simulation model for describing the heterojunction AlGaN / GaN, and the fundamental principles of electrical operation a HEMT transistor. In this model, this electron mobility 2DEG depending on the gate voltage in the transistor channel and the Al concentration.

**KEYWORDS:** SEMICONDUCTOR, ALGAN, GAN, HETEROJUNCTION, HEMT, 2DEG.

### 1 INTRODUCTION

Since its resurgence in the early 1990s, gallium nitride (GaN) has been considered as a very interesting and very promising semiconductor material for its potential applications in optoelectronics for the emission and absorption in the ultraviolet and power electronics. In this area, the physical properties of III nitrides element such as wide band gap energy, a reasonable electron mobility, a high breakdown field and high chemical stability have allowed this material system to be a good candidate for high power microwave applications, and high temperature. Demonstrated the first high electron mobility transistor (HEMT) based on a heterostructure AlGaN / GaN has confirmed the great potential for this sector approached [1]. Today, these components have almost the best compromise between power and frequency in a wide range of applications. Spread applications of power electronics through communications without son to the radar stations and bases and soon they will cover the area of millimeter waves.

Transistors high electron mobility GaN / AlGaN (HEMT) have recently received considerable attention because of their potential use for high voltage operation and high power at microwave frequencies [2,3]. The performance of heterostructure AlGaN / GaN is assigned to a high density two-dimensional electron gas (2DEG) at the heterointerface limited. Due to the effects of the spontaneous and piezoelectric polarization in heterostructures AlGaN / GaN, the density of 2DEG interface obtained in AlGaN / GaN is as high as  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [4]. In the HEMT, a high current capacity results from the combination of high carrier density and good transmission characteristic. It is therefore essential to further improve the mobility and density of 2DEG in the channel, the conduction band offset between AlGaN and GaN and the large piezoelectric effect (fig 1). In AlGaN / GaN HEMT, the charge bias, the conduction band discontinuity and the molar fraction are important parameters which affect the carrier density (2DEG) at the interface. The existence of spontaneous polarization fields and piezoelectric change the

2DEG density. An increase in the aluminum composition (mole fraction) increases the density of two-dimensional electron gas and the electrons are closer to the interface.

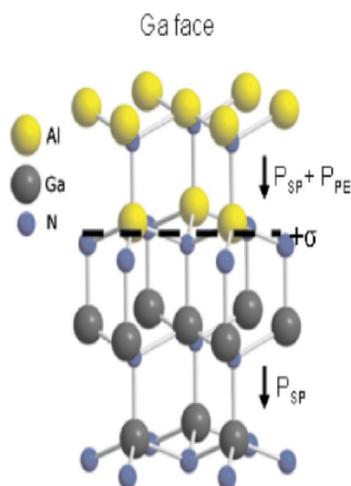


Fig. 1. Schema structure of AlGaN / GaN indicating the presence of the polarized piezoelectric load interface between the two materials [5].

In this work, we highlight the structure of the AlGaN alloy, the variation of the lattice parameter of this structure depends on the concentration of aluminum (Al%) which affects the energy band which also varies depending on the temperature. A model was constructed showing the variation of the current density functions of the concentration of the aluminum (Al%) and the gate voltage ( $V_g$ ).

## 2 STRUCTURE OF DEVICE

The HEMT structure as shown in Figure 2 was used to verify the analytical model. It generally consists of 3  $\mu\text{m}$  thick GaN buffer layer undoped, 30  $\text{\AA}$  thick  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  spacer layer, and a thickness of 220  $\text{\AA}$  of  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  doped Si active layer. The doped epitaxial layers are grown undoped and by phase organometallic chemical vapor deposition on the thin buffer layer GaN and the sapphire substrate. Mesa isolation is realized with inductively coupled plasma. The ohmic contacts are made of Ti / Al / Pt / Au, deposited by electron beam [6].

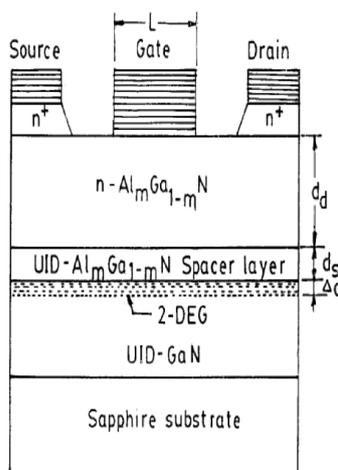


Fig. 2. Cross section HEMT AlGaN / GaN [7].

### 3 MODEL FORMULATION

The basic structure of HEMT AlGa<sub>x</sub>N / GaN considered in this analysis is illustrated in Figure 2. To determine the carrier concentration of the 2DEG channel from the charge density induced by the polarization from equation 1, we use the following approximations [8].

$$n_s = \frac{\varepsilon(x)}{qd} (V_g - V_{th}(x) - E_F)$$

V<sub>g</sub>: voltage the gate

E<sub>F</sub>: Fermi energy level

ε (x): The dielectric permittivity as a function of the aluminum mole fraction (x) can be written as [9]:

$$\varepsilon(x) = 9.5 - 0.5x$$

The threshold voltage V<sub>th</sub> is given by the following expression which depends on the temperature T and the molar fraction x [10]:

$$V_{th}(T, x) = \phi(x) - \Delta E_c(T, x) - \frac{qN_D d_d^2}{2\varepsilon(x)} - \frac{\sigma(x)}{\varepsilon(x)} (d_d + d_s)$$

With:

σ (x): The charge density at the interface of a heterostructure Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN Face Ga and given by the following function [9]:

$$\sigma(x) = [P_{spontaneous}(Al_xGa_{1-x}N) - P_{spontaneous}(GaN) + P_{piezoelectric}(Al_xGa_{1-x}N)]$$

With

$$P_{piezoelectric}(Al_xGa_{1-x}N) = 2 \left( \frac{a(0) - a(x)}{a(x)} \right) * \left( e_{31}(x) - \frac{e_{33}(x)c_{13}(x)}{c_{33}(x)} \right) \text{ C/m}^2$$

$$P_{spontaneous}(Al_xGa_{1-x}N) = -0,52x - 0,029 \text{ C/m}^2$$

$$P_{spontaneous}(GaN) = -0,029 \text{ C/m}^2$$

Where a (x) is constant lattice Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, e<sub>31</sub> (x) and e<sub>33</sub> (x) are piezoelectric constants, c<sub>13</sub> (x) and c<sub>33</sub> (x) are elastic constants, and a (0) is the value of lattice GaN = 3.189 Å.

d = (d<sub>d</sub> + d<sub>s</sub>) is the separation between the gate and the channel (2DEG) or d<sub>d</sub> is the thickness of the doped AlGa<sub>x</sub>N layer and d<sub>s</sub> is the thickness of the undoped layer (spacer).

ϕ (x): The height of the Schottky barrier metal / AlGa<sub>x</sub>N based on the mole fraction of aluminum (Al), given by [9]:

$$\phi(x) = 0.84 + 1.3x$$

The discontinuity of the conduction band ΔE<sub>c</sub>(T, x) at the interface Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN is written [10]:

$$\Delta E_c(T, x) = 0.70 [E_g^{AlGaN}(T, x) - E_g^{GaN}(T)]$$

The width of the gap of the ternary Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N can be written as:

$$E_g^{AlGaN}(T, x) = xE_g^{AlN}(T) + (1 - x)E_g^{GaN}(T) - 0.6x(1 - x)$$

The width of the band gap of GaN following the empirical law of Varshni and writes [11]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + \beta}$$

E<sub>g</sub> (0) is the bandgap temperature (T<sub>0</sub>=0K), E<sub>g</sub> (0) = 3.39 eV for GaN. The adaptation of the parameters Varshni equation for bandwidth variation with temperature are α (meV / K) and β = -1.08 (K) = 745

#### 4 RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the variation of the lattice constant ( $a$ ) of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layer depending on the concentration of aluminum ( $x$ ). By increasing the rate of (Al), a perturbation in the lattice occurs because the location of the Al atom in the GaN material thereby inducing a decrease of the lattice constant  $a$ .

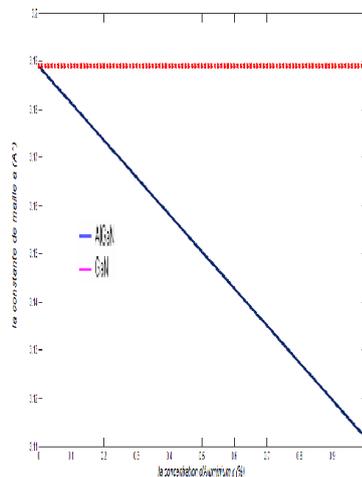


Figure 3. The variation of the lattice constant  $a$  ( $x$ ) as a function of the concentration of aluminum.

Figure 4 shows the effect of temperature on the energy gap of GaN and AlGaN for the  $x = 0.3$  as an example, which shows a decrease in the energy (GaN, AlGaN) by increasing the temperature and this effect is due to the thermal expansion which modifies the interatomic distances in the crystal lattice, which causes a change of the positions of the valence band and the conduction band as well the electron-phonon interactions that change the width of the forbidden band

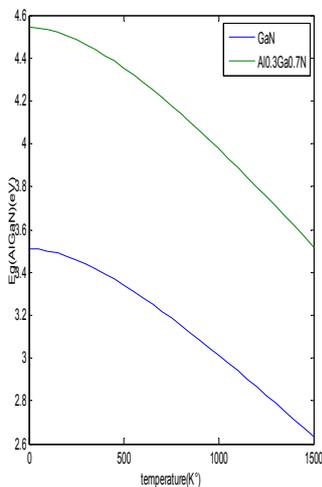
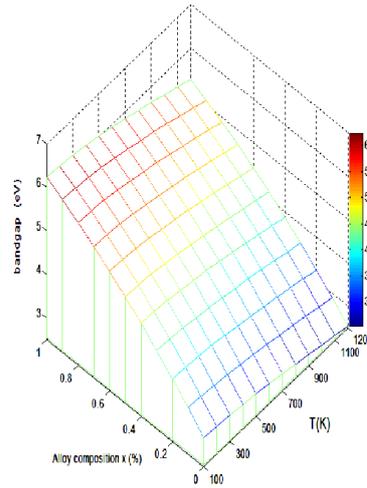


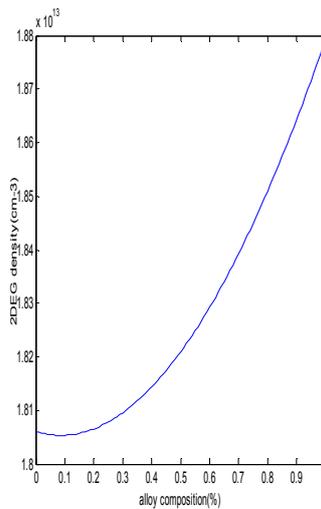
Fig. 4. Bandgap of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  versus temperature

Figure (5) represents the variation of the energy gap as a function of increasing temperature and the aluminium concentration  $x$  (of 0% to 1%), a disturbance in the forbidden energy which involves a decrease in forbidden depending on two parameters band is shown.



**Fig. 5. Bandgap of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N versus Al content x and temperature**

Figure 6 shows the variation of the density of the 2DEG in the quantum well as a function of the mole fraction of aluminum (%) in the layer of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, and the 2DEG is important value, in the range of Al variation of 0 to 1%, the 2DEG concentration increases. And this increase proportional to the aluminum content due to the spontaneous and piezoelectric polarization in the interface of the heterostructure of AlGa<sub>n</sub> / GaN to Ga face is favorable for a HEMT operation.



**Figure 6. Variation of density of 2DEG with mole fraction for AlGa<sub>n</sub>**

We note in Figure 7, the increase of the 2DEG density (Ns) according to the gate bias (Vg). The major values (ns) are attributed to the presence of polarization charges in the HEMT. The slope of this curve corresponds to the capacity of the structure, which is directly related to the separation between the gate and the (2-DEG), more precisely to the donor layer of AlGa<sub>n</sub>, the density increases further more capacity and performance increase, and to have a high density (2-DEG), and the lower ability of gate, avoid the disappearance of channel HEMT.

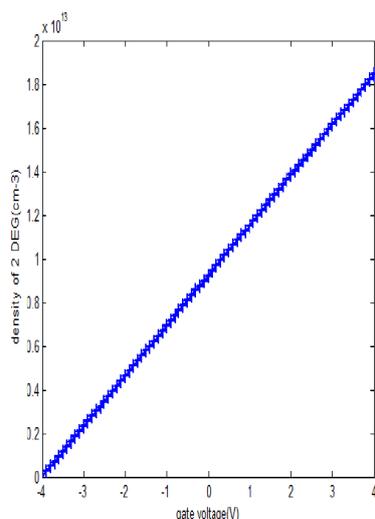


Fig. 7. The 2DEG density verse  $V_g$  for AlGaIn/GaN heterostructure

## 5 CONCLUSION

The basic principle of a high electron mobility transistor (HEMT) is to take advantage of the properties of high mobility two-dimensional electron gas a 2DEG from the physical separation of free electrons ionized donors which they come . The HEMTs are electronic devices operating at high frequencies with very high speeds through the appropriate base material. The HEMTs are electronic devices operating at high frequencies with very high speeds through the appropriate base material. The GaN hexagonal structure is a promising candidate for these transistors thanks to its physical properties

In this model, we studied the effect of the Al mole fraction and the gate voltage for the 2DEG density using the variation of the band gap with temperature and the mole fraction of (Al), which also indicate the dependency spontaneous and piezoelectric polarization on the Al composition is extremely useful for determining the performance of the device for high performance applications.

The results of this analysis show clearly that the increase of the gate voltage leads to an increase of the 2DEG density. These behaviours depend upon the thickness of the 2DEG channel and the Al molar fraction

## REFERENCES

- [1] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. W. Burm, and M. S. Shur, "Microwave performance of a 0.25  $\mu\text{m}$  gate AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistor," Applied Physics Letters, vol. 65, no. 9, pp. 1121–1123, 1994.
- [2] Chen Z, Pei Y et al 2009 Appl. Phys. Lett. 94 112108
- [3] Chang C T, Hsiao S K, Chang E Y, Lu C Y, Huang J C and Lee C T 2009 IEEE Electron. Device Lett. 30 213
- [4] Ambacher O, Smart J et al 1999 J. Appl. Phys. 85 3222
- [5] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, and S. J. Pearton, Elec-trical detection of biomaterials using AlGaIn/GaN high electron mobility transistors, J. Appl. Phys. 104, 031101 (2008).
- [6] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, T. E. Morey et al, Enzymatic glucose detection using ZnO nanorods on the gate region of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors , Appl. Phys. Lett. 91, 252103
- [7] ManjuKorwal, S. Haldar, Mridula Gupta, and R. S. Gupta, Parasitic resistance and polarization dependent polynomial-based non-linear analytical charge-control model for algan/gan modfet for microwave frequency applications, Microwave and Optical Technology Letters / Vol. 38, No. 5, September 5 2003
- [8] P. Jeong, W. S. Moo, and C. L. Chin, "Thermal modeling and measurement of AlGaIn-GaNHFETs built on sapphire and SiCsubstrates,"IEEE Trans Electron Device, vol. 51, no. 11, pp. 1753-1759, 2004.

- [9] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, and L. F. Eastman ,Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures, *Journal Of Applied Physics* volume 85, number 6 (1999)
- [10] Jiang Xia, Yang Ruixia, Zhao Zhengping, Zhang Zhiguo, Feng Zhihong, Analytical Model and Simulation for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> High Electron Mobility Transistor, 2011 International Conference on Internet Computing and Information Services
- [11] HasinaF.Huq ,BashirulPolash, Physics-based numerical simulation and device characterizations of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs with temperature effects, *Microelectronics Journal* 42 (2011) 923–928

## Résumé

Les matériaux nitrures présentent un grand intérêt pour la réalisation de dispositifs de détection dans toute la gamme spectrale allant de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV) grâce à la grande variation de leur largeur de bande interdite (environ 0.8 eV pour InN, 3.5 eV pour GaN, et 6.3 eV pour AlN). En effet, ce sont des matériaux thermiquement et mécaniquement très robustes.

Depuis sa réapparition au début des années 1990, le nitrure de gallium (GaN) a été considéré comme un matériau semiconducteur très intéressant et très prometteur pour ses potentialités d'application en optoélectronique pour l'émission et l'absorption dans l'ultra-violet et en électronique de puissance. Dans ce domaine, les propriétés physiques des nitrures d'élément III telles que la large bande d'énergie interdite, une mobilité électronique raisonnable, un fort champ de claquage et une grande stabilité chimique ont permis à ce système de matériaux d'être un bon candidat pour les applications hyperfréquences à haute puissance et haute température. La démonstration du premier transistor à haute mobilité électronique (HEMT) à base d'une hétérostructure d'AlGaIn/GaN est venue confirmer le grand potentiel pressenti pour cette filière. Aujourd'hui, ces composants possèdent pratiquement le meilleur compromis puissance-fréquence dans un large domaine d'utilisation. Les applications s'étalent de l'électronique de puissance en passant par les communications sans fils jusqu'aux radars et stations de bases et bientôt ils couvriront le domaine des ondes millimétriques.

Dans notre recherche, l'intérêt majeur réside à étudier des transistors à haute mobilité électronique à base d'AlGaIn/GaN utilisés dans les biocapteurs pour les applications biologique et biomédicale. Nous sommes intéressé à la structure de HEMT à base de hétérostructures d'AlGaIn/GaN utilisé dans la construction de biocapteurs, afin de montrer le principe de fonctionnement de HEMT basé sur la mobilité électronique de gaz bidimensionnel (2DEG) et la vitesse de saturation de canal (2DEG) qui est très proche de la surface de fonctionnement (grille) pour la détection de analytes présentes dans des solutions biologiques.

## Abstract

Nitrides materials are of great interest for the production of sensor devices in the whole spectral range from the infrared (IR) to ultraviolet (UV) through the wide variation in their band gap (about 0.8 eV for InN, 3.5 eV for GaN, and 6.3 eV for AlN). Indeed, these are thermally and mechanically robust materials.

Since its re-emergence in the early 1990s, gallium nitride (GaN) has been considered as a semiconductor material very interesting and promising for its potential application in optoelectronics for the emission and absorption in the ultraviolet and power electronics. In this field, the physical properties of group-III nitrides such as broadband forbidden energy, a reasonable electron mobility, a high breakdown field and high chemical stability have allowed this system to be a good material candidate for microwave applications of high power and high temperature. The demonstration of the first high electron mobility transistor (HEMT) based on a heterostructure AlGaIn / GaN has confirmed the great potential tipped to this sector. Today, these components have almost the best compromise power frequency over a wide range of use. Applications spread of power electronics through the son without radar and communications to the base stations and soon they will cover the field of millimeter waves.

In our research, the main interest is to study high electron mobility transistors based on AlGaIn / GaN used in biosensors for biological and biomedical applications. We are interested in the HEMT structure based heterostructures AlGaIn / GaN used in biosensor construction, in order to show the principle of operation of HEMT based on the mobility of two-dimensional electron gas (2DEG) and the speed of saturation channel (2DEG) that is very close to the operation surface (gate) for the detection of analytes present in biological solutions.

## ملخص

المواد نيتريد ذات أهمية كبيرة لإنتاج أجهزة الكشف في المدى الطيفي كامل من الأشعة تحت الحمراء (IR) للأشعة فوق البنفسجية (UV) مع اختلاف الفجوة من الفرة الكبيرة (حوالي 0.8 eV ل InN، 3.5 eV ل GaN و 6.3 eV ل AlN). والواقع أن المواد هي حراريا جدا ومقاومة ميكانيكيا

منذ إعادة ظهور في 1990s في وقت مبكر، فقد اعتبر نيتريد الغاليوم (الجاليوم) كمادة أشباه الموصلات مثيرة جدا للاهتمام و لتطبيقه و اعدة في الإلكترونيات الضوئية للانبعاث و امتصاص الأشعة فوق البنفسجية في والالكترونيات والكهرباء. في هذا المجال، وقد سمحت الخواص الفيزيائية للترددات مجموعة III مثل النطاق العريض ممنوع الطاقة، والتنقل الإلكتروني معقول، حقل انهيار عالية والاستقرار الكيميائية عالية هذا النظام ليكون مادة جيدة مرشح لتطبيقات الميكروويف عالية الطاقة وارتفاع درجة الحرارة. أكدت البيان العملي أول الترانزستور عالية التنقل الإلكتروني (HEMT) على أساس AlGaIn / GaN heterostructure إمكانات كبيرة يميل لهذا القطاع. اليوم، هذه المكونات لها تقريبا أفضل تردد القوة بشأن مجموعة واسعة من الاستخدام. تطبيقات انتشار الالكترونيات والكهرباء عبر الاتصالات اللاسلكية إلى محطات الرادار وقاعدة، وسرعان ما سوف تغطي مجال موجات المليمتر.

في بحثنا، فإن الفائدة الرئيسية هي دراسة الترانزستورات التنقل الإلكتروني عالية على أساس AlGaIn / GaN المستخدمة في أجهزة الاستشعار لتطبيقات البيولوجية والطبية الحيوية. ونحن مهتمون في هيكل HEMT على أساس AlGaIn / GaN heterostructure المستخدمة في البناء جهاز الاستشعار البيولوجي، من أجل إظهار مبدأ تشغيل HEMT على أساس تنقل ثنائي الأبعاد الغاز الإلكتروني (DEG2) وسرعة تشبع قناة (DEG2) التي هي قريبة جدا من السطح عملية (بوابة) للكشف عن التحاليل الموجودة في الحلول البيولوجية.