

Le diamant : une mine de propriétés remarquables

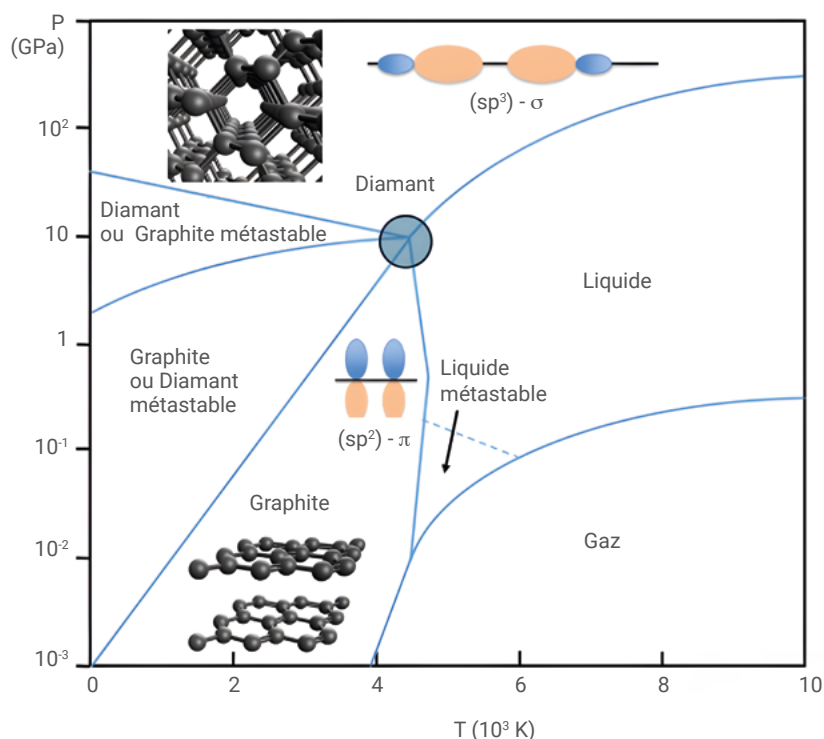
David Eon, Étienne Gheeraert, Julien Pernot (julien.pernot@neel.cnrs.fr) et Étienne Bustarret

Institut Néel (Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP), 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 09

Le diamant, du grec *αδαμασ* (indomptable, inaltérable), allie à une réputation de pierre éternelle de nombreuses propriétés fascinantes, dont nous résumons ci-dessous l'origine et la portée. Nous introduisons ensuite de façon plus détaillée les caractéristiques fondamentales qui permettent de comprendre comment et pourquoi de multiples aspects du diamant sont explorés aujourd'hui de façon transdisciplinaire et parfois exploités de longue date, ou plus récemment. Nous nous attardons sur certaines de ces caractéristiques et en mentionnons d'autres qui seront traitées plus en détail dans la suite du dossier.

Un cristal éternel... et métastable

Le diamant est un matériau exceptionnel bien connu pour son éclat quand il est poli et taillé, pour sa dureté mécanique, et surtout pour sa rareté à l'état naturel sur notre planète, qui en font l'un des matériaux les plus précieux. En brûlant dans l'air quelques diamants du trésor royal, et en identifiant le gaz carbonique qui en résultait, Lavoisier a montré qu'il s'agit d'une « pierre » de même composition chimique que le graphite. Au sein du cristal, chaque atome de carbone voit ses quatre orbitales de valence 2s et 2p hybridées pour former quatre orbitales sp^3 , pointées vers les quatre sommets d'un tétraèdre occupés par ses quatre premiers voisins. Il est ainsi chimiquement lié à quatre atomes de carbone par des liaisons covalentes de type σ , où les électrons de valence sont mis en commun (fig. 1 et fig. 2a). Malgré de multiples manifestations d'un caractère inaltérable que l'on retrouve dans son étymologie, le diamant est une phase cristalline cubique métastable, la phase stable à pression et température ambiantes (fig. 1) étant le graphite, une phase hexagonale.



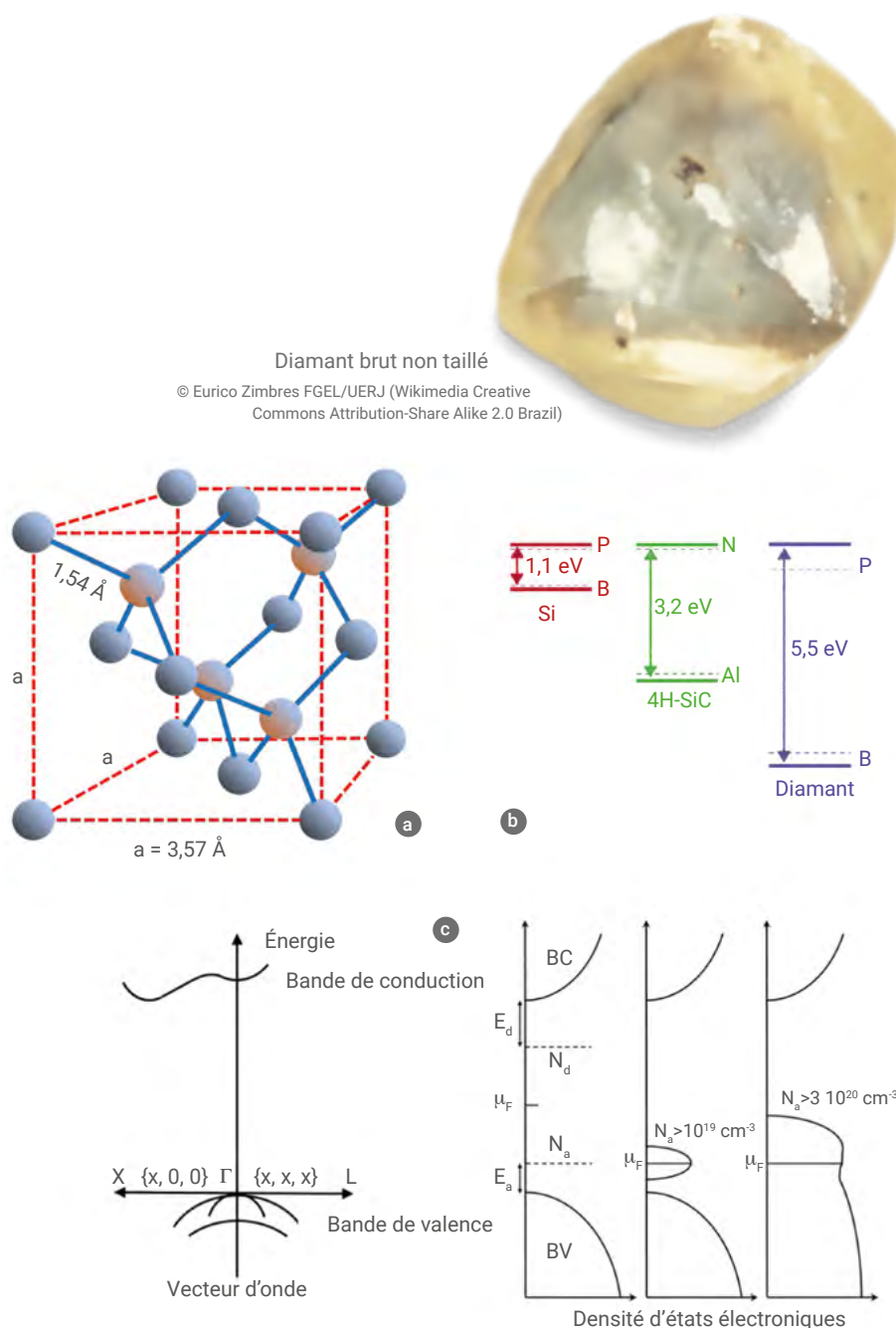
1. Diagramme de phase pression-température $P(T)$ du carbone. Le point triple, indiqué par un disque bleu, est situé à 10,8 MPa et 4600 K. En insert, des schémas de la répartition électronique dans les liaisons σ et π entre atomes de carbone hybridés respectivement sp^3 et sp^2 , qui forment les structures cristallines du diamant et du graphite également représentées. Dans le cas du diamant, la structure est tétraédrique et chaque atome de carbone est lié aux quatre atomes de carbone voisins par des liaisons σ , alors que dans le cas du graphite, la structure est hexagonale, et chaque atome de carbone est lié par des liaisons σ à trois atomes de carbone au sein d'un plan. L'hybridation est alors sp^2 , ce qui laisse pour chaque atome une orbitale p perpendiculaire au plan non hybridée, utilisée pour former la liaison π .

Si cette métastabilité n'a aucune conséquence pratique à température ambiante une fois le cristal formé, elle explique pourquoi les joints de grain du diamant polycristallin sont riches en graphite et elle implique des stratégies de croissance sophistiquées qui seront décrites dans le deuxième article de ce dossier. Celles-ci visent à éviter l'apparition de phases graphitiques : soit en les gravant sélectivement en cours de croissance, soit en adoptant des pressions et des températures suffisamment élevées (supérieures à 10 GPa et quelques milliers de K) pour que le diamant devienne la phase cristalline la plus stable (fig. 1). Ces conditions peuvent être recréées en laboratoire, mais existent aussi dans le noyau de certaines planètes, ce qui a incité depuis 40 ans des auteurs de science-fiction comme Arthur Clarke, mais aussi des scientifiques, à imaginer que le cœur de Jupiter et, plus sérieusement, ceux de Neptune ou d'Uranus sont constitués de diamant.

Une structure cristalline aux propriétés mécaniques extrêmes

Plus précisément, les atomes de carbone constituant le diamant sont disposés (fig. 2a) sur deux sous-réseaux cristallins de maille cubique à faces centrées décalés d'un quart de diagonale du cube, selon une structure dite « diamant » qui est aussi celle du silicium et du germanium. La faible distance entre les premiers voisins ($1,54 \text{ \AA}$), qui est associée à une forte énergie (360 kJ/mole) des liaisons chimiques covalentes, ainsi que leur configuration tétraédrique, sont à l'origine de la dureté mécanique exceptionnelle du diamant. Celle-ci est mise à profit dans de nombreux outils de coupe, d'abrasion ou d'indentation des autres matériaux. L'extrême dureté du diamant varie suivant l'orientation cristalline de sa taille. On peut cependant le cliver suivant certaines directions, ce qui illustre la relative fragilité du monocristal. Ces caractéristiques mécaniques sont aussi à l'origine de plusieurs applications du diamant hors joaillerie, coupe ou polissage. Ainsi, les mélomanes savent qu'il équipe les aiguilles des phonographes lisant les disques vinyles, et même certains haut-parleurs, puisque des membranes polycristallines

>>>



2. Structure du diamant.

(a) Maille cristalline du diamant : chaque atome de carbone est lié à quatre voisins avec une symétrie tétraédrique et une distance interatomique de $1,54 \text{ \AA}$.

(b) Schéma du gap d'énergie entre bande de valence et bande de conduction pour le silicium, le carbure de silicium sous sa forme appelée 4H, et le diamant. Les valeurs de la largeur du gap du matériau pur sont indiquées et les niveaux d'énergie des dopants les plus efficaces pour chaque matériau sont représentés en pointillés à l'échelle. Ces dopants sont d'une part le bore (B) et l'aluminium (Al), qui possèdent un seul électron de valence p (2p et 3p respectivement) et qui conduisent à des niveaux proches du haut de la bande de valence, dits niveaux accepteurs d'électrons et d'autre part, l'azote (N) et le phosphore (P), qui possèdent trois électrons de valence p (2p et 3p respectivement) et qui conduisent à des niveaux proches du bas de la bande de conduction, dits niveaux donneurs d'électrons.

(c) (à gauche) Dispersion des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) selon le vecteur d'onde des électrons dans les deux directions de l'espace réciproque ΓX et ΓL et (à droite) évolution de la dépendance en énergie de la densité d'états électroniques du diamant pour un dopage croissant en bore (N_a est la concentration d'atomes de bore). Quand la concentration atteint 10^{19} cm^{-3} , les niveaux accepteurs forment eux-mêmes une bande d'énergie (bande d'impuretés) puis, lorsqu'elle atteint $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, cette bande fusionne avec la bande de valence, entraînant une conduction de type métallique en haut de la bande de valence. Le niveau de Fermi μ_F , qui traduit la répartition des électrons dans ce système, se trouve à peu près au milieu de la bande interdite lorsqu'il n'est pas dopé, dans la bande d'impuretés pour les taux de dopage intermédiaires, et dans la bande de valence pour les plus forts dopages.

>>>

de diamant ont permis de battre des records de haute fréquence d'émission sonore dans l'air. Les physiciens et les géologues, quant à eux, utilisent des enclumes en diamant (voir figure p. 5) pour soumettre leurs échantillons à des pressions uniaxiales de plusieurs dizaines de GPa comparables à celles qu'on rencontre dans le manteau terrestre.

Le faible nombre et donc la faible densité de nucléons de l'atome de carbone, le caractère non polarisé des liaisons chimiques et la très faible mobilité des défauts cristallins ponctuels comme les lacunes (sites du réseau cristallin où l'atome de carbone est manquant) expliquent une autre « dureté » du diamant, celle qui caractérise sa résistance aux radiations ionisantes. Cette résistance le rend particulièrement attrayant pour les applications à la détection et à l'optique des rayons X et à la détection d'autres particules de haute énergie, comme cela est détaillé dans le quatrième article de ce dossier.

Quant à la forte densité atomique ($1,76 \cdot 10^{23}$ at/cm³) et à la haute énergie de liaison covalente, elles sont à l'origine du fort indice de réfraction et de la transparence qui contribuent, en piégeant la lumière, à l'éclat des pierres taillées. Ces caractéristiques sont aussi reflétées par l'inertie chimique et l'énergie de surface élevée du matériau, qui expliquent entre autres les difficultés de son hétéroépitaxie (voir le deuxième article de ce dossier). Avec la faible mobilité des dislocations (et donc une ductilité insignifiante), elles ont aussi pour conséquence la quasi-impossibilité de faire diffuser des impuretés au sein d'un cristal de diamant, ce qui en fait une véritable capsule temporelle conservant jusqu'à maintenant (grâce à sa métastabilité) des inclusions riches d'information sur les milieux et les processus géologiques ayant donné lieu à sa formation (voir encadré 1).

Si l'on revient à des conditions « normales » de température et de pression, le fait que le cristal de diamant est constitué d'atomes légers fortement liés implique des fréquences de résonance et une vitesse de propagation du son élevées. Les vibrations internes du réseau (dont les modes sont appelés « phonons » dans l'approche quantique), traduisant l'agitation thermique du cristal, ont des fréquences élevées, et transportent une quantité d'énergie importante (165 meV pour le phonon le plus énergétique). La forte conductivité thermique qui en résulte, supérieure à celle de tous les autres matériaux, permet de dissiper un échauffement local depuis des composants électroniques ou électro-optiques sensibles vers des puits de chaleur éloignés. Ces « ponts thermiques » ne constituent pas pour autant un canal de fuite électrique, le diamant non dopé étant un excellent isolant électrique.

L'AZOTE DANS LE DIAMANT :

UN TRACEUR D'HISTOIRE GÉOLOGIQUE

Encadré 1



Un diamant est toujours très pur, qu'il soit naturel ou synthétique. Mais on y détecte toujours un peu d'azote, notamment dans les cristaux naturels. À la formation du cristal, l'azote s'incorpore en site substitutionnel isolé. Avec le temps, à haute température dans le manteau terrestre et assisté par les lacunes de carbone, l'azote diffuse et forme des complexes, à commencer par des paires (centre A), puis, après encore davantage de temps, des complexes constitués de 3 ou 4 atomes d'azote entourant une lacune de carbone (centres dits N3 et B). L'observation des différents sites de l'azote, associée à celle de la diffusion de l'isotope ¹³C [5], permet ainsi aux géologues de donner des informations sur l'âge du diamant et la profondeur à laquelle il s'est formé. Sachant que les diamants peuvent remonter à la surface avec des inclusions, ce sont des messagers très précieux pour étudier la composition du manteau terrestre. Un diamant issu de Juina, région du Mato Grosso au Brésil, a ainsi remonté à la surface une petite inclusion de la zone de transition du manteau terrestre d'une profondeur comprise entre 410 et 660 km [6]. Et cette inclusion s'est révélée très riche en eau. Si cette inclusion est représentative de la composition moyenne de la zone de transition, alors la quantité d'eau est équivalente à la totalité des océans de la surface de la Terre, un peu comme l'océan intérieur du *Voyage au centre de la Terre* de Jules Verne. Outre ce clin d'œil littéraire, cette découverte a des conséquences importantes dans la compréhension de la propagation des ondes sismiques.

Dans un autre domaine, le dosage de l'azote permet de différencier les diamants naturels des synthétiques, un enjeu vital pour la joaillerie à l'heure où ces derniers inondent en silence les bijouteries. Les joailliers rejoignent ainsi les géologues et les physiciens dans l'étude des défauts et des mécanismes de diffusion dans le diamant.

Un semiconducteur à bande interdite très large, et à la surface très versatile

Nous avons déjà mentionné une autre propriété bien connue du diamant : sa transparence dans le spectre visible, qui résulte de l'existence d'une « bande interdite » (c'est-à-dire sans états accessibles aux porteurs de charge électrique) dont la largeur est nettement supérieure à l'énergie des rayons lumineux auxquels l'œil est sensible. Cette forte largeur résulte de la forte énergie de liaison, qui est liée à la faible distance séparant les atomes de carbone dans le cristal. Comme cela est représenté sur la figure 2c, la bande interdite (ou *gap*, en anglais) sépare la bande de valence, c'est-à-dire la région d'énergie la plus haute dont tous les états sont remplis par les électrons, de la bande de conduction. Cette dernière, située à une énergie supérieure, est partiellement remplie d'électrons dans les métaux, mais vide d'électrons dans le cas qui nous intéresse ici, celui des semiconducteurs et des isolants (à température nulle et en l'absence d'excitation extérieure). L'absorption de lumière (qui entraîne l'excitation d'un électron de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction) n'intervient ainsi qu'à partir de 5,47 eV pour le diamant, ce qui correspond à une longueur d'onde d'environ 225 nm, dans le proche ultra-violet (UV).



© Laboratoire LPSM (CNRS-Université Sorbonne Paris Nord).

3. Quelques photographies de diamants synthétiques.

(a) Diamant incolore synthétisé par la méthode *High Pressure High Temperature* (HPHT) (environ $15 \times 15 \text{ mm}^2$).

(b) Diamant HPHT de couleur jaune contenant des impuretés d'azote dont la concentration peut atteindre 100 ppm, soit 100 atomes d'azote pour 10^6 atomes de carbone ($4 \times 4 \text{ mm}^2$).

(c) Diamant de couleur bleue synthétisé par la méthode *Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition* (MPCVD) et dopé au bore à une concentration de 5×10^{18} atomes/cm³.

(d) Diamant MPCVD de couleur rose dopé à l'azote. C'est l'association d'un atome d'azote à une lacune de carbone qui donne la couleur rose quand cette association dépasse la concentration d'un ppm (1 centre NV pour 10^6 atomes de carbone).

Le mouvement des électrons se décrit avec des ondes dont le vecteur d'onde parcourt un espace appelé « espace réciproque » qui repère les directions de propagation d'une onde dans le cristal. Du fait des symétries du cristal et des énergies en jeu, les bandes d'énergie ont des limites qui dépendent du vecteur d'onde (fig. 2c). Dans le cas où le maximum (en énergie) de la bande de valence n'a pas le même vecteur d'onde que le minimum de la bande de conduction, on parle de semiconducteur à bande interdite « indirecte ». Cette propriété du diamant, qu'il partage avec ses homologues le silicium et le germanium, limite fortement son potentiel d'application directe à l'émission ou à l'absorption de lumière d'énergie supérieure à la bande interdite.

En revanche, à la surface du cristal, la forte densité de liaisons pendantes, résultant de la forte énergie de liaison et de la rigidité des sites tétraédriques, conjuguée à la richesse et à la biocompatibilité de la chimie du carbone, offre un terrain de choix pour le greffage réversible de molécules, avec de

nombreuses applications aux capteurs chimiques et biologiques [1]. En particulier, la terminaison de surface affecte fortement la mouillabilité du diamant par les liquides : par exemple, pour l'eau, celle-ci est beaucoup moins forte pour une surface hydrogénée (très hydrofuge) que si elle est oxydée (présence de ponts éther et de terminaisons carbonyles, carboxyles ou encore hydroxyles). Par ailleurs, une terminaison par l'hydrogène ou par des amines de cette surface élève l'énergie des bandes de valence et de conduction, le minimum de la bande de conduction pouvant alors se retrouver au-dessus du niveau du vide (le niveau d'énergie à partir duquel les électrons peuvent quitter spontanément le matériau), c'est-à-dire que l'affinité électronique de la surface devient négative, notamment pour l'orientation [111]. Cette propriété, qui peut être utilisée pour des sources d'électrons à cathode froide, explique en partie, par la production d'électrons solvatés, les performances du diamant dans le domaine de l'électrochimie (voir ci-dessous).

Des impuretés qui jouent un rôle crucial

À l'état naturel, les diamants transparents sont souvent colorés, du fait de la présence d'atomes d'impuretés et de leur configuration au sein du réseau (on parle de « centres colorés »). Les états électroniques qui leur sont associés, dont la population dépend de l'histoire de la pierre (recuits, pression, irradiation), ont en effet leur propre réponse optique dans le visible. L'impureté de loin la plus répandue est l'azote, qui donne une couleur jaune au diamant lorsqu'il est isolé (fig. 3), et rose lorsqu'il est couplé à une lacune de carbone, mais des diamants de couleur orange, rouge, violette, verte et bleue existent aussi à l'état naturel, sans parler de ceux pour lesquels c'est la main humaine qui a donné cette teinte... Plus généralement, les détails de la signature spectrale d'un diamant éclairé dans l'UV sont utilisés en joaillerie pour vérifier l'origine de la pierre, qui reste un gros enjeu économique puisqu'elle permet de distinguer les pierres taillées artificielles des diamants naturels, et parfois de retracer l'histoire de ces derniers, voire d'identifier la mine d'où ils ont été extraits. Outre ces propriétés optiques de luminescence, les états électroniques localisés induits par ces atomes d'impureté, éventuellement associés à des défauts cristallins (lacunes), donnent lieu à des propriétés magnéto-optiques parfois remarquables et riches d'applications, comme cela est décrit dans le troisième article de ce dossier.

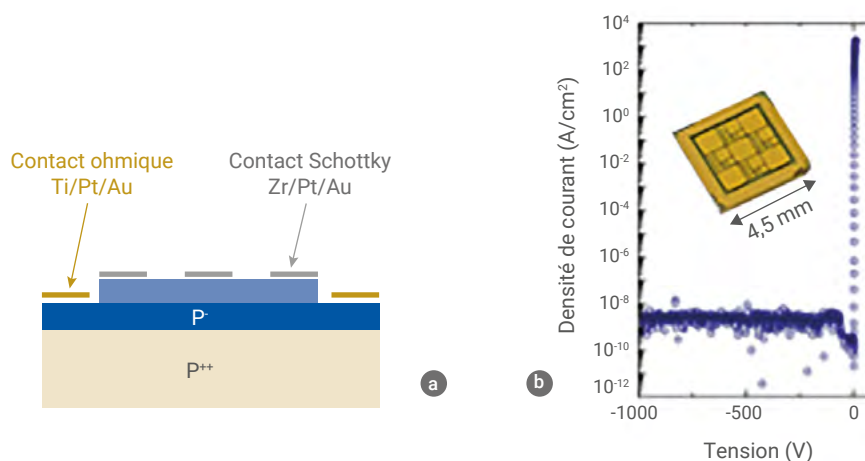
Enfin, l'incorporation substitutionnelle d'impuretés pendant la croissance peut avoir un effet sur la conductivité électrique : c'est le principe du « dopage » d'un semi-conducteur (fig. 2b et 2c), qui introduit de nouveaux états électroniques dans le *gap*. Celui du diamant est d'environ 5,5 eV, largement supérieur à ceux du germanium (0,7 eV) ou du silicium (1,1 eV). Malgré cette valeur élevée, il est possible d'obtenir des couches de diamant avec une conductivité variant sur 15 ordres de grandeur grâce au contrôle du dopage avec des atomes de bore (concentration N_a de 10^{15} atomes/cm³ à 10^{21} atomes/cm³). Ceux-ci introduisent des états accepteurs d'électrons (fig. 2b) et l'ionisation de ces états rend possible la libération de porteurs de charge positive mobiles (les « trous »), faisant passer le

>>>



Le diamant dopé est un semiconducteur aux propriétés électroniques exceptionnelles, qui promet des performances de conversion d'énergie électrique hors de portée des composants actuellement fabriqués dans les industries du silicium, du nitrure de gallium (GaN) et du carbure de silicium (SiC). Hormis sa conductivité thermique et son champ électrique de claquage élevé, le diamant possède une autre propriété très importante lui permettant de faire la course en tête pour des applications en électronique de puissance : des valeurs de mobilité de porteurs de charge élevées. En effet, lors de la conversion d'énergie électrique, il est important d'avoir des commutateurs (diodes Schottky ou transistors) capables de supporter des tensions électriques de plusieurs kilovolts tout en limitant les pertes électriques lors du passage du courant dans l'état passant. Une approche évidente consiste à développer des dispositifs basés sur des concepts proches de ceux développés pour les semi-conducteurs à grand *gap*, comme SiC ou GaN. Incrémentale, cette vision limite l'exploitation de nouveaux dispositifs à des concepts déjà établis, qui n'exploitent pas pleinement la nouvelle échelle énergétique offerte par le diamant. En effet, celle-ci ouvre de nombreuses possibilités pour des concepts et des dispositifs originaux qui restent, en partie, à inventer. La communauté des chercheurs travaillant sur les composants électroniques en diamant a innové et inventé de nouveaux modes de fonctionnement grâce, notamment, à de nouveaux concepts mettant en jeu la très large bande interdite du diamant comme le transistor à déplétion profonde. Parmi les résultats récents les plus significatifs, on peut citer la réalisation i) d'une diode Schottky (fig. E1) présentant des champs de claquage supérieurs à 7,7 MV/cm avec une densité de courant à l'état passant de 1000 A/cm² à 6 V et un facteur de mérite de Baliga record (qui qualifie la capacité à supporter des tensions élevées tout en limitant les pertes) de 244 MW/cm² [7] ; ii) un transistor latéral en diamant à terminaison hydrogène présentant une densité de courant à l'état passant de plus de 100 mA/mm et capable de supporter une tension de plus de 1500 V dans l'état bloqué [8] ; iii) un MESFET^(a) haute tension (1500 V) [9] ; iv) un JFET^(a) haute tension/haute température (600 V à 200°C) [10] ; v) un FET^(a) permettant d'atteindre un courant de 50 mA dans l'état passant [11].

Toutes ces démonstrations ont permis de confirmer tout l'intérêt du diamant pour l'électronique de puissance. Afin de franchir le *gap* entre ces démonstrations et une réalité industrielle, il sera important de lever le verrou de la petite taille des substrats actuels en diamant afin de pouvoir réaliser des composants répondant aux exigences du marché de l'électronique de puissance.



E1. Diodes Schottky en diamant à contact en zirconium

(a) Schéma en coupe de la diode : la couche p++ est une couche de diamant fortement dopée au bore et à conduction métallique, assurant le contact ohmique de la diode ; la couche de diamant p- constitue la zone active de la diode et est au contraire faiblement dopée au bore ($N_a = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, épaisseur 1,3 μm).

(b) Caractéristique courant-tension de la diode montrant l'obtention d'une tension à l'état bloqué de 1 kV et d'une densité de courant à l'état passant de 10³ A/cm². Insert : photographie de diodes Schottky en diamant réalisées par microfabrication à partir d'un substrat de diamant synthétisé par la méthode HPHT et des couches dopées p++ et p- épitaxiées (voir le deuxième article de ce dossier sur les méthodes de synthèse). Les contacts Schottky sont les carrés intérieurs et le contact ohmique est la bande continue qui entoure tous les contacts Schottky.

(a) L'acronyme FET désigne un type de transistor dit à effet de champ (*Field Effect Transistor*), MESFET et JFET étant deux déclinaisons de FET (*MEtal Semiconductor FET* et *Junction FET*).

>>>

matériau d'un caractère isolant à celui d'un semiconducteur de type p, puis d'un métal (fig. 2c). Comme l'énergie d'ionisation (E_a) du bore isolé est de l'ordre de 360 meV, le taux d'ionisation thermique est très faible aux températures usuelles ($k_B T_{\text{ambiante}} = 26 \text{ meV}$), et la conductivité électrique du matériau dopé jusqu'à $5 \cdot 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$ dépend très fortement de la température. Au-delà de cette concentration, cette dépendance s'affaiblit notablement du fait de la formation d'une bande d'impuretés puis de la transition vers un état métallique (fig. 2c). Quand la concentration en trous est suffisante en haut de la bande de valence, ceux-ci absorbent collectivement la lumière infrarouge, voire la région rouge du spectre visible, et le diamant prend alors une teinte bleutée (fig. 3). L'incorporation substitutionnelle de dopants donneurs d'électrons (phosphore, azote) peut donner lieu à une conduction de type n. Elle est néanmoins plus délicate et nettement moins efficace, puisque les énergies d'ionisation (E_d) des états donneurs sont encore plus élevées.

Du fait de la forte énergie de ses liaisons covalentes et de la haute symétrie du cristal, le diamant non dopé constitue aussi un milieu diélectrique isolant reconnu pour sa bonne tenue aux champs électriques élevés avant claquage, ce qui le place (voir encadré 2) au cœur des perspectives pour la fabrication de composants pour l'électronique de puissance alliant haute tension ($> 3 \text{ kV}$) et fort courant ($> 100 \text{ A}$). Un simple coup d'œil sur les valeurs des largeurs de *gap* et des énergies d'ionisation des dopants pour les différents semi-conducteurs (silicium, carbure de silicium 4H et diamant) de la figure 2b permet de voir l'ampleur de la nouvelle gamme d'énergie offerte par le diamant. Par exemple, le dopant phosphore de type n dans le diamant se trouve à une profondeur d'énergie d'ionisation équivalente à celle du niveau de Fermi du silicium parfaitement intrinsèque, c'est-à-dire au milieu de la bande interdite de ce dernier. Cette nouvelle gamme d'énergie devrait permettre de repousser peu à peu les limites des performances des composants de puissance, comme mentionné dans l'encadré 2. Elle donne surtout accès à un nouveau terrain de jeu pour proposer de nouveaux concepts de dispositifs électroniques, en rupture avec ceux qui sous-tendent les composants actuels [2].

Par ailleurs, quand il est suffisamment dopé pour pouvoir servir d'électrode ($N_a > 10^{19} \text{ atomes/cm}^3$), le diamant présente, du fait de son inertie chimique, une très large fenêtre de potentiel électrochimique dans l'eau (plus large que celles du platine, du cuivre ou du carbone vitreux), ce qui, combiné à la faible valeur des courants parasites, à sa résistance à la pollution électrochimique et à sa biocompatibilité, en fait une électrode de choix. Grâce à cette large plage où des électrons solvatés peuvent être générés à la surface du diamant, des réactions réputées hors d'atteinte en milieu aqueux ont pu être provoquées, comme la réduction du CO_2 en CO ou de N_2 en NH_3 , et plus récemment la production de radicaux OH en jouant sur l'hydrophobie de la surface [3]. De plus, la conductivité électrique de la surface dépend fortement de ses terminaisons chimiques. Ainsi, la surface hydrogénée du diamant non dopé est particulièrement conductrice, au point de constituer le canal de certains transistors à effet de champ en diamant. Enfin, le

matériau rendu métallique par dopage ($N_a > 3 \cdot 10^{20} \text{ atomes/cm}^3$) présente d'autres propriétés qui résultent d'un fort couplage entre les trous et le réseau. Ce fort couplage électron-phonon pourrait à lui seul expliquer la supraconductivité découverte en 2004 en dessous de quelques kelvins dans le matériau massif polycristallin puis dans les couches monocristallines [4].

Comme on l'a vu dans ce panorama introductif allant de la dureté extrême à la biocompatibilité et de l'électrochimie à la supraconductivité en passant par la géologie et l'électronique de puissance, et comme le lecteur pourra le constater dans les autres articles de ce dossier, le diamant est un cristal aux propriétés physiques et chimiques particulièrement diverses et... brillantes ! Celles-ci se reflètent sur les nombreuses facettes d'un matériau qui reste un joyau transdisciplinaire, tant du point de vue des belles questions scientifiques qu'il suscite ou permet d'aborder, que des nombreuses applications auxquelles il ouvre la voie. ■



- 1• E. Scorsone, "Smart Material for Smart Sensors: Addressing Future Challenges in Bio/Chemical Sensing with Diamond", *ECS Meeting Abstracts* **MA2020-01** (2020) 1920.
- 2• N. Donato *et al.*, "Diamond power devices: state of the art, modelling, figures of merit and future perspective", *Journal of Physics D* **53** (2020) 093001.
- 3• A.H. Henke *et al.*, "Enhancing electrochemical efficiency of hydroxyl radical formation on diamond electrodes by functionalization with hydrophobic monolayers", *Langmuir* **35** (2019) 2153-63.
- 4• E.A. Ekimov *et al.*, "Superconductivity in diamond", *Nature* **428** (2004) 542-5 ; E. Bustarret *et al.*, "Dependence of the superconducting transition temperature on the doping level in single-crystalline diamond films", *Physical Review Letters* **93** (2004) 237005.
- 5• K.T. Koga *et al.*, "Carbon self-diffusion in a natural diamond", *Physical Review B* **72** (2005) 024108.
- 6• D. G. Pearson *et al.*, "Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond", *Nature* **507** (2014) 221-224.
- 7• A. Traoré *et al.*, "Zr/oxidized diamond interface for high power Schottky diodes", *Applied Physics Letters* **104** (2014) 052105.
- 8• H. Kwarada, "High voltage p-channel MOSFETs using two-dimensional hole gas", in *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* 1st ed., eds. S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot et M. Suzuki, Woodhead Publishing (2018).
- 9• H. Umezawa *et al.*, "Diamond Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor With Breakdown Voltage Over 1.5 kV", *IEEE Electron Device Letters* **35** (2014) 1112-1114.
- 10• T. Iwasaki *et al.*, "600 V Diamond Junction Field-Effect Transistors Operated at 200° C", *IEEE Electron Device Letters* **35** (2014) 241-243.
- 11• D. Michez *et al.*, "Over 50 mA Current in Interdigitated Diamond Field-Effect Transistor", *IEEE Electron Device Letters* **45** (2024) 2058-2061.