

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par
ELAYACHI Hanane
MAROUFI Fadila

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : Nanophysique
Thème :

***Contribution à la compréhension des propriétés, des méthodes
de synthèses et des applications du ZnO nanostructuré***

Soutenu le : 23 Juin 2020

Devant le jury :

Mr	D. Turki	Professeur	Président	U.Tiare
Mr	L. Hallis	M.A.A	Examineur.	U.Tiare
Mr	R.Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire	U.Tiare

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

El Hamdou li ALLAH qui nous a guidé par sa volonté et sa miséricorde vers le chemin de la lumière et le savoir.

A nos parents et à toute notre famille...

Remerciements

Je tiens à remercier vivement le Professeur **R.Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de Master, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de mon mémoire master.

Je remercie très sincèrement le Professeur D. Turki, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de mon mémoire de master.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur L. Hallis, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement tous mes enseignants et les responsables du département de physique.

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Défauts natives de l'oxyde de zinc (ZnO).....	10
3. L'asymétrie du dopage intrinsèque type-n et le type-p dans le ZnO	15
4. La sélection des dopants pour le ZnO type-p.....	18
5. Méthode du co-dopage	21
6. Le modèle d'accepteurs : $X_{Zn}-2V_{Zn}$ avec (X = P, As and Sb).....	25
7. Techniques de croissance du ZnO type-p	26
7.1. Dépôt par ablation laser : Pulse laser deposition (PLD)	26
7.2. Dépôt par jet moléculaire : Molecular-beam epitaxy (MBE)	31
7.3. Dépôt chimique en phase vapeur : Chemical vapor deposition (CVD).....	34
7.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur : CVD	34
7.3.2. Dépôt chimique métal-organique en phase vapeur : Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)	39
7.4. Pulvérisation cathodique magnétron: Magnetron sputtering	44
7.5. Dépôt chimique par voie Sol-gel	51
7.6. Spray pyrolysis ultrasonique : Ultrasonic spray pyrolysis (USP)	54
7.7. Dépôt par implantation ionique : Ion implantation	56
7.8. Méthode hydrothermale: Hydrothermal method	59
7.9. Dépôt hybride par jet :Hybrid beam deposition (HBD)	62
7.10. Autres Techniques de dépôt	63
7.10.1. Méthodes d'oxydations	63
7.10.2. Dépôt par plans atomiques : Atomic layer deposition	64
7.10.3. Dépôt par faisceaux d'électrons : E-beam deposition	66
7.10.4. Dépôt par la technique d'arc cathodique : Filtered cathodic vacuum arc technique (FCVA).....	66
8. ZnO non dopé de type-p	67
9. ZnO dopé type-p.....	68
9.1. Les accepteurs du Groupe V	69
9.1.1. L'Azote (Nitrogen).....	69
9.1.2. Le Phosphore (P).....	79
9.1.3. L'Arsenique (As)	83
9.1.4. L'Antimoine (Sb).....	86
9.2. Les accepteurs du Groupe IV (le carbone)	90
9.3. Les accepteurs du Groupe I	90
9.3.1. Les accepteurs du Groupe Ia (Li, Na et K)	90
9.3.2. Les accepteurs du Groupe Ib (Ag, Cu, Au)	95
10. L'ingénierie du gap et les matériaux ZnMgO de type-p	96
11. Le Ferromagnétisme dans le ZnO de type-p ($Mg_xZn_{1-x}O$)	103
12. Systèmes à base de ZnO de type-p	110
12.1. Diodes électro-luminescentes : LED.....	110
12.1.1. Homojonctions LED	112

12.1.2. Hétérojonctions LED	117
12.2. Diodes lasers (LDs)	120
12.3. Photo détecteurs	124
12.4. Transistor à effet de champ : Field-effect transistor (FET)	126
12.5. Détecteurs (Sensors)	128
12.6. Nano générateur piézoélectrique	129
13. Résumé et perspectives	132
Références	134

Préface

Pour alimenter une réflexion approfondie sur un sujet, il s'avère indispensable de prendre connaissance des faits et des opinions qui s'y rattachent. En d'autres termes, il s'agit d'acquérir et/ou de modifier des idées, au contact de celles des autres. La lecture est le moyen privilégié de communication de la pensée. Dans le cadre d'une recherche méthodique, se documenter équivaut donc à lire des concepts contenus dans des documents rédigés par d'autres.

Nomenclature

A^0X : Accepteurs neutres: neutral acceptor-bound excitons
AFM : Microscopie à force atomique : atomic force microscopy
CL: cathodoluminescence
CVD: Dépôt chimique en phase vapeur: chemical vapor deposition
DLTS: Spectroscopie deep-level transient spectroscopy
DAP: Paire donneurs-accepteurs: donor acceptor pair
DL : Niveau profond: deep level
 D^0X : Donneur neutre : neutral donor-bound excitons
DAP: Paire donneur-accepteur: donor-acceptor pair
DBX: Donneur – liaison –exciton: donor- bound-exciton
DOS : Dnsité d'état:density of state
DC: Courant direct: direct current
DMS: Semiconducteur magnétique délué: diluted magnetic semiconductor
EA: Energie d'activation des accepteurs: acceptor activation energy
EL: Eectroluminescence
Ef : Energie de formation: formation energy
EF : Energie de Fermi: Fermi energy
FA : Electron libre au niveau accepteur: free electron to acceptor level
FCVA : Filtered cathodic vacuum arc technique
FWHM: Largeur à mi-hauteur: full width at half maximum
FET: Transistor à effet de champ: field effect transistor
FTO : SnO_2 dopé fluor: fluorine-doped tin oxide
HBD: Hybrid beam deposition
 k_B : Boltzmann constant
LED: Light emission diode
LDs : Laser diodes
LDA: Approximation de la densité locale : Local density approximation
LE: Exciton localise: localized exciton
MBE: Dépôt par jet moléculaire epitaxial: molecular-beam epitaxy
MOCVD : Metal-organic chemical deposition
MOVPE: Metal-organic vapor phase epitaxy
MQW : Puits quantique multiples: multiple quantum well
MESFET: Metal-semiconductor field effect transistor
NBE: Bord de bandes: near band edge
NR : Nanorod
NW: Nanofil: nanowire
OMVPE: Organometallic vapor phase epitaxy
PL: Photoluminescence
PLD : Pulse laser deposition
RT : Température ambiante: room temperature
RF: Radiofréquence: radio frequency

RTA: Recuit thermique rapide: rapid thermal annealing
 SEM : Microscope électronique à balayage: scanning electron microscope
 SCCM: Standard-state cubic centimeter per minute
 SIMS: Secondary-ion-mass spectroscopy
 SQUID: Superconducting quantum interference devices
 T : Temperature
 Tc: Curie temperature
 TM: Métaux de transitions: transition-metal
 USP : Ultrasonic spray pyrolysis
 UV : Ultraviolet
 VBM: Maximum de la bande de valance:valence-band maximum

Définitions :

- Exciton : Un exciton est, en physique, une quasi-particule que l'on peut voir comme une paire électron-trou liée par des forces de Coulomb. Une analogie souvent utilisée consiste à comparer l'électron et le trou respectivement à l'électron et au proton d'un atome d'hydrogène. Ce phénomène se produit dans les semi-conducteurs et les isolants [<https://fr.wikipedia.org/wiki/Exciton>].

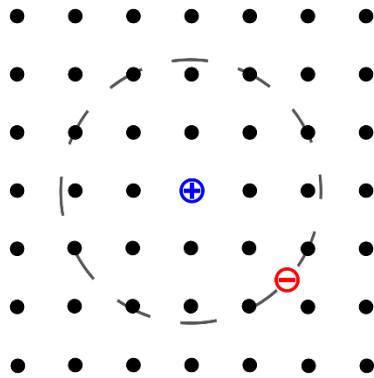


Figure : Exciton.

1. Introduction:

L'oxyde de zinc (ZnO) a reçu beaucoup d'attention durant ces dernières années pour ses larges propriétés dépendants de son dopage, incluant une large gamme de conductivité, du métallique à l'isolant, une grande transparence, piézoélectricité, une semi conductivité, ferromagnétisme à température ambiante, et les effets énormes comme détecteurs magnéto-optiques et chimiques [1–9]. Fig. 1 Dépeint le nombre de publications par année en relation avec le ZnO de 1920 à 2011[10]. On peut voir que la renaissance de la recherche sur le ZnO a commencé à partir des années 1990. Plus de 5000 publications contenant le ZnO dans le titre, le résumé ou bien les mots clés ; sont apparues en 2009.

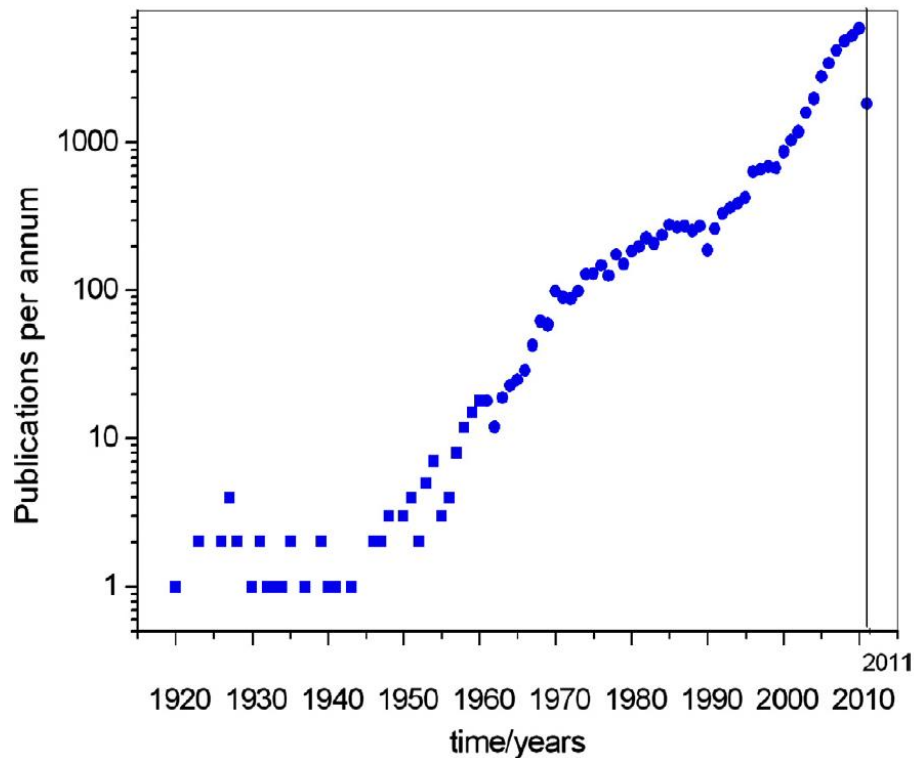


Figure 1 : Publications par année pour la recherché du mot ZnO dans le titre, abstract ou mots clés utilisant le moteur de recherché Scopus [10].

La vaste gamme de propriétés utiles du ZnO sont reconnues pendant longtemps. En effet, la recherche scientifique sur le ZnO a débuté graduellement durant les années 1930 [11]. Par exemple, les paramètres de maille et les propriétés optiques ont été étudié durant plusieurs décennies [11–13]. La Fig. 2 montre la structure wurtzite du ZnO et son gap. Plus d'information sur les propriétés basiques du ZnO peuvent être trouvés dans les références [2–4].

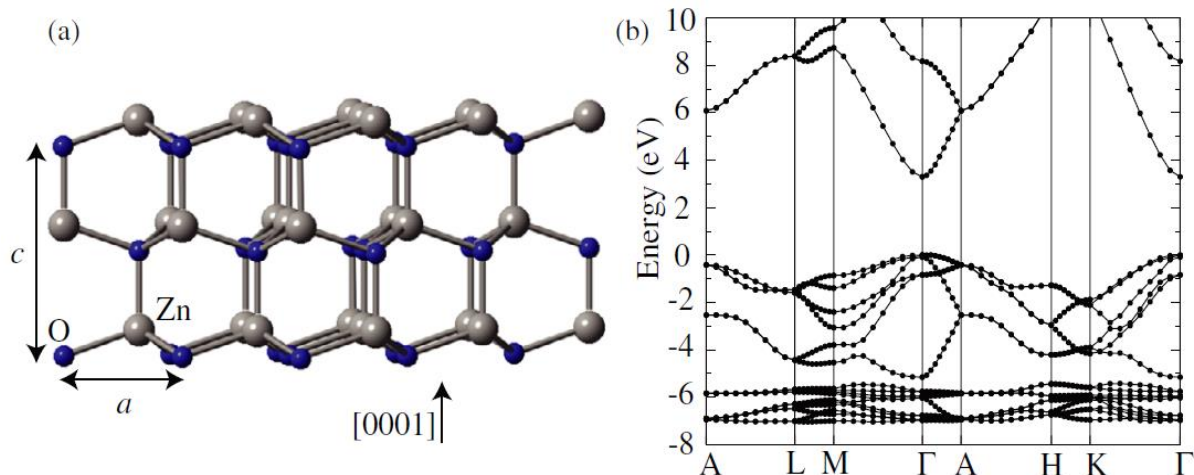


Figure 2 : Structure cristalline wurtzite du ZnO avec les paramètres de maille a et c indiqué sur (a), et le gap calculé en utilisant HSE hybrid functional dans (b). L'énergie du maximum de la bande de valence (VBM) est mise à zéro [9].

Comme un matériau technologique important, ZnO est considéré comme un matériau prometteur dans de nombreux domaines et est considéré comme un matériau prometteur dans de nombreux domaines, tels que, l'optoelectronique, détecteurs, actionneurs, énergie, sciences biomédicales et l'électronique de spin (spintronique), comme c'est présenté sur la Fig. 3 [2-8,14]. L'intérêt nouveau consacré au ZnO depuis les années 1990 est dicté par le succès des composants électroniques et optoélectroniques à base de GaN [15]. Le GaN et le ZnO ont pratiquement des propriétés similaires qui sont résumés sur le tableau 1 [6,7,16,17]. Par ailleurs, le ZnO a un nombre avantageux de propriétés comparés à ceux de GaN le rendant plus souhaitable pour la technologie des dispositifs optoélectroniques [2-8,18-24]:

- Le ZnO a une énergie de liaison excitonique de 60 meV à température ambiante (RT), qui est supérieure à celle du GaN (24 meV), résultant dans l'augmentation du rendement de luminescence et permet d'exploiter d'avantages de dispositifs à base des transitions excitoniques à température ambiante et plus (l'énergie thermique à RT est de l'ordre de 25 meV).
- Le gap du ZnO ($E_g = 3.4$ eV) peut être modulé (contrôler) dans une gamme de 3-4.5 eV en le dopant par du Cd ou le Mg.
- Le film de ZnO peut être fabriqué sur une grande surface et avec une bonne uniformité sur différents types de substrats, conduisant à une utilisation dans un domaine plus large, par contre le GaN est préparé uniquement sur certains types de substrats (SiC, Sapphire, Si).
- La température de croissance de ZnO de grande qualité est autour de 500 °C qui est très inférieure à celle du GaN (>1000 °C).

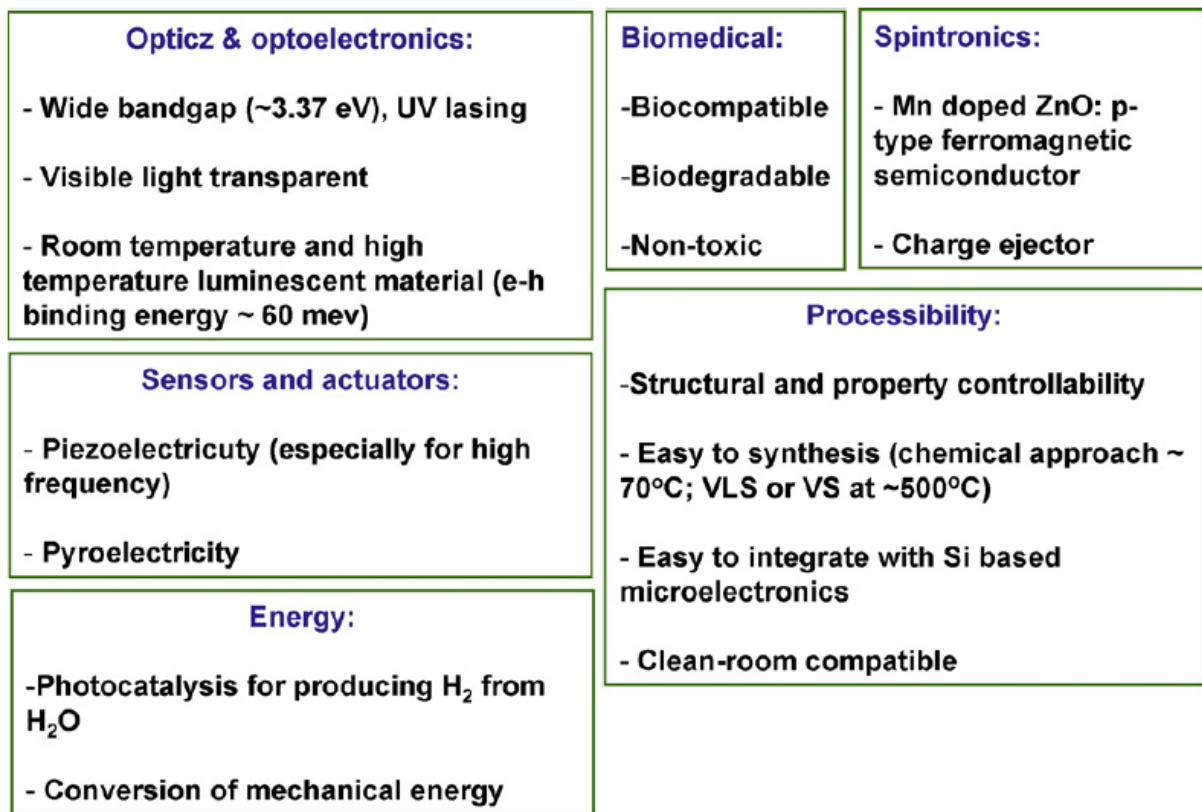


Figure 3: Résumé des applications et propriétés du ZnO [14].

- La technologie de croissance cristalline du ZnO est plus simple, has much simpler crystal-growth technology, et peut facilement être gravé par voie chimique, qui est moins cher que la méthode : gravure sec (dry-etching) destiné au GaN.
- Pour les applications spatiales, le ZnO présente une grande résistance aux radiations que le GaN.

La Fig. 4a montre la structure schématique d'une homostructurale p-i-n jonctions préparée par Tsukaza et al. [25]. La courbe I-V du dispositif montre la bonne rectification avec le voltage seuil de l'ordre 7 V (Fig. 4b). Le spectre d'électroluminescence (EL) de la jonction p-i-n (bleu) et le spectre de photoluminescence (PL) du film de ZnO type-p ZnO à 300 K est présenté sur la Fig. 4c, qui indique que le ZnO est un matériau potentiel dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques des courtes longueurs d'ondes, tels que les diodes électroluminescentes (LEDs) pour les écrans, et les photodétecteurs.

Property	GaN		ZnO
	Wurtzite	Zinc blende	Wurtzite
Lattice constant (nm)			
a_0	0.3189	0.452	0.3249
c_0	0.5185	0.45	0.5207
a_0/c_0	1.6259		1.602
Density (g/cm ³)	6.15		5.606
Thermal conductivity (W cm ⁻¹ C ⁻¹)	>2.1		0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient (C ⁻¹)			
a_0	5.59×10^{-6}	–	6.5×10^{-6}
c_0	3.17×10^{-6}	–	3.0×10^{-6}
Energy bandgap (eV)	3.51	3.3	3.4
Exciton binding energy (meV)	24	–	60
Electron effective mass	0.2	–	0.24
Electron hall mobility at room temperature (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	~1000	~1000	200
Hole effective mass	0.8		0.59
Hole hall mobility at room temperature (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	≤200	≤350	≤50
Electron saturation velocity (10 ⁷ cm ¹ s ⁻¹)	2–2.5	2	3.2

Tableau 1: Propriétés du GaN et du ZnO [6, 7, 16,17].

2. Défauts natifs (intrinsèques) du ZnO:

Le contrôle des défauts et des porteurs de charge associés est d'une importance capitale dans les applications qui exploitent la vaste gamme de propriétés des matériaux à base de ZnO puisque les défauts ont de grands effets sur le dopage, la durée de vie des porteurs minoritaires et le rendement de la de luminescence, et peuvent être directement impliqués dans les mécanismes de diffusion liés à la croissance, au traitement et à la dégradation des dispositifs. Il y a un certain nombre de défauts intrinsèques dans le ZnO avec différentes énergies d'ionisation : lacune d'O (V_O), lacune de Zn (V_{Zn}), Zn en interstitiel (Zn_i), O en interstitiel (O_i) et Zn en antisite (Zn_o). On sait que les interstitiels et les lacunes (vides) d'oxygène sont les principaux types de défauts ioniques [26–29]. Les niveaux d'énergie des défauts natifs du film de ZnO ont été calculés, comme le montre la fig. 5 [30]. Les structures atomiques et électroniques des défauts natifs du ZnO ont été largement étudiées, tant théoriquement qu'expérimentalement [26–34]. Cependant, il n'existe pas de modèle largement accepté pour les comprendre. Pour mieux comprendre les comportements type-p dans les matériaux de ZnO intrinsèques et l'auto-compensation dans les matériaux de ZnO non-dopés et dopés, nous présentons ici deux résultats typiques sur les défauts natifs dans les matériaux de ZnO.

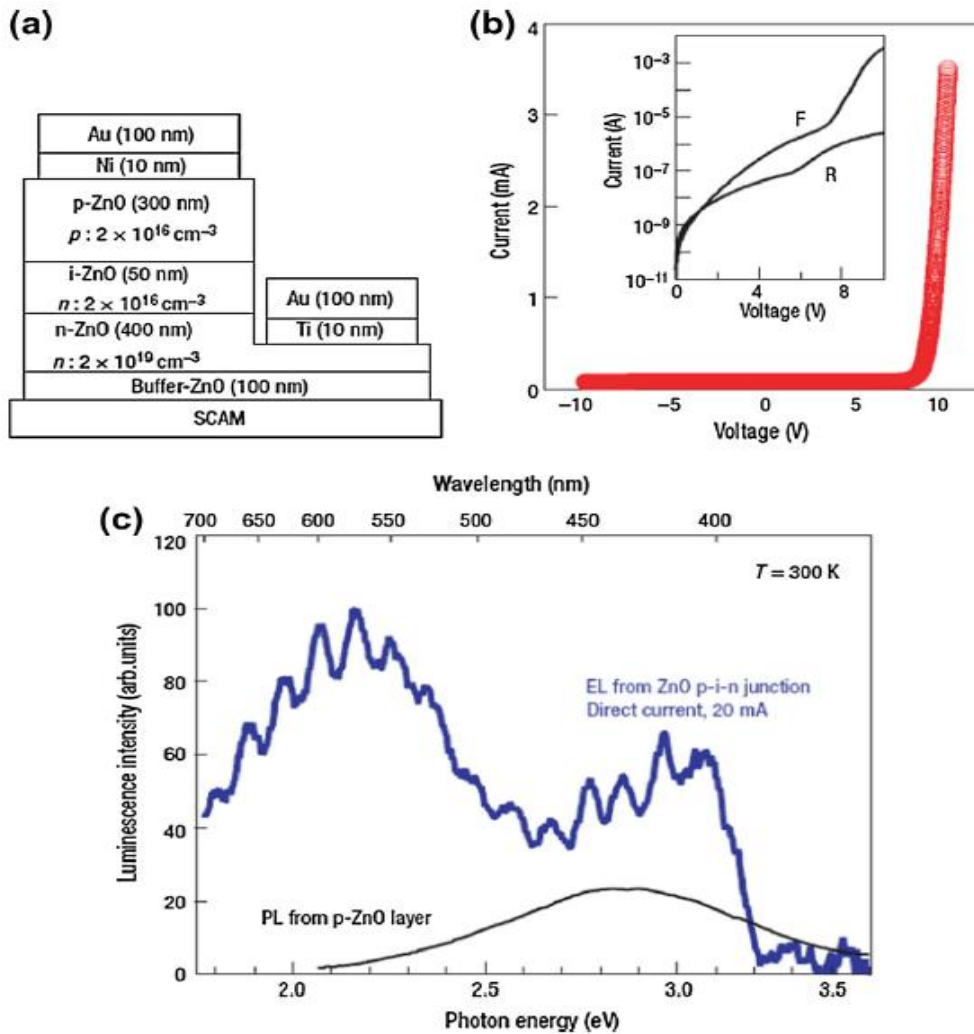


Figure 4: (a) Structure d'une jonction p-i-n (LED). (b) Caractéristique courant-tension de la jonction a p-i-n. dans l'inset ; échelle logarithmique dans courant avec F et R indiquant les conditions de polarisation vers l'avant et vers l'arrière, respectivement. (c) Spectre d'électroluminescence de la jonction p-i-n (bleu) et le spectre de photoluminescence (PL) d'un film de ZnO type-p mesuré à 300 K [25].

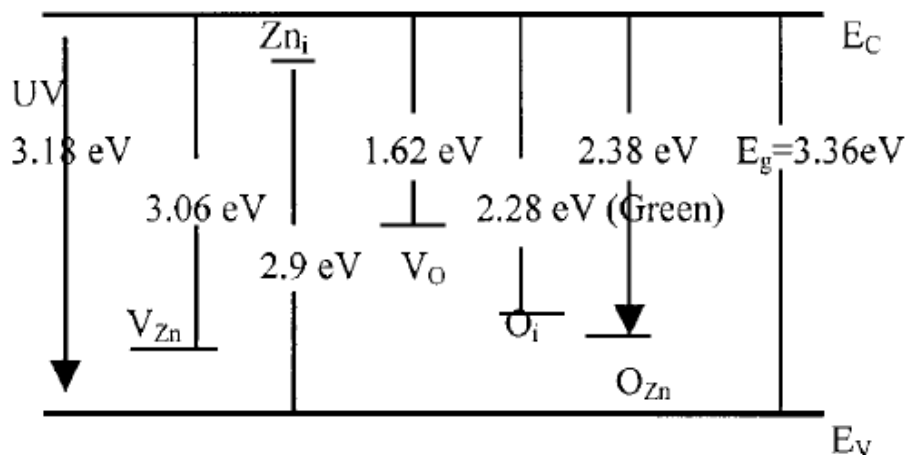


Figure 5 : Résumé des différents niveaux de défauts dans le ZnO [30].

Janotti et al. ont calculé l'énergie de formation des défauts natifs dans le ZnO en se basant sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que sur l'approche LDA + U pour surmonter le problème de l'écart de la bande interdite [26]. Dans cette théorie, la concentration d'un défaut dans un cristal dépend de son énergie de formation (E_f) sous la forme suivante :

$$C = N_{sites} \exp[-E_f / K_B T] \quad (1)$$

où E_f est l'énergie de formation, N_{sites} est le nombre de sites sur lesquels le défaut peut être incorporé, K_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Eq. (1) révèle qu'une faible énergie de formation implique une concentration d'équilibre élevée et qu'une énergie de formation élevée signifie qu'il est peu probable que le défaut se forme. Les énergies de formation des défauts peuvent être déterminées par :

$$E_f(\text{défaut}) = E_{totale}(\text{défaut}) - E_{totale}(\text{ZnO}) + \mu(\text{défaut}) + q(E_F + E_V) \quad (2)$$

où $E_{totale}(\text{défaut})$ est l'énergie totale d'une super-cellule contenant le défaut, comme V_O et V_{Zn} , $E_{totale}(\text{ZnO})$ est l'énergie totale d'un cristal parfait ZnO dans la même supercellule, μ est le potentiel chimique du défaut. Les énergies de formation des défauts natifs dans le ZnO ont été résumées dans le tableau 2. La fig. 6 montre les énergies de formation des défauts natifs pertinents dans le ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi [26].

Defect	q	n	E_f^{LDA}	E_f^{LDA+U}	E_f	(CB/VB) (%)
V_O	2+	0	-0.37	-0.60	-0.60	62/38
	+	1	0.64	0.81	1.91	
	0	2	0.69	1.34	3.72	
V_{Zn}	0	4	5.94	6.39	7.38	13/87
	-	5	6.02	6.49	7.55	
	2-	6	6.31	6.94	8.43	
Zn_i	2+	0	-0.10	-0.45	-0.45	87/13
	+	1	1.32	1.56	3.20	
	0	2	2.76	3.62	6.95	
$O_i(\text{oct})$	0	4	6.36	6.83	8.54	23/77
	-	5	6.63	7.22	9.26	
	2-	6	7.49	8.28	10.86	
$O_i(\text{split})$	2+	2	5.13	5.12	5.25	03/97
	+	3	5.01	5.02	5.24	
	0	4	4.93	4.97	5.24	
Zn_O	4+	0	0.14	-0.31	-0.31	54/46
	3+	1	0.48	0.44	1.57	
	2+	2	0.22	0.53	2.59	
	+	3	1.81	2.74	6.49	
	0	4	3.43	4.98	10.47	
O_{Zn}	0	4	9.94	10.04	13.15	41/59
	-	5	10.53	10.88	14.68	
	2-	6	11.08	11.76	16.45	

Tableau 2 : Énergie de formation calculée à $E_f = 0$ pour les défauts ponctuels natifs dans le ZnO dans des conditions où c'est riches en zinc. Résumé des valeurs corrigées de la LDA, LDA + U. n est l'occupation des états de défaut dans la bande interdite pour un défaut donné dans l'état de charge q . La dernière colonne est la le degré relatif de la bande de conduction par rapport au caractère de la bande de valence (CB/VB, exprimé en pourcentage) pour chaque état de défaut. Le le caractère de la bande de conduction de l'état de défaut est défini comme suit : $CB = \Delta\epsilon / \Delta E_g$ où $\Delta E_g = E_g^{LDA+U} - E_g^{LDA} = 0.71 \text{ eV}$. Toutes les énergies sont données en eV [26].

Dans des conditions riches en Zn, V_O a une énergie de formation plus faible que Zn_i (Fig. 6, riche en Zn), et devrait donc être plus abondante dans ZnO. Dans des conditions riches en O, l'énergie de formation du V_{Zn} est plus faible et le V_{Zn} devrait être dominant. Ils ont également étudié la structure atomique des défauts natifs dans le ZnO. Les relaxations atomiques locales autour des défauts natifs sont montrées dans la Fig. 7 [26].

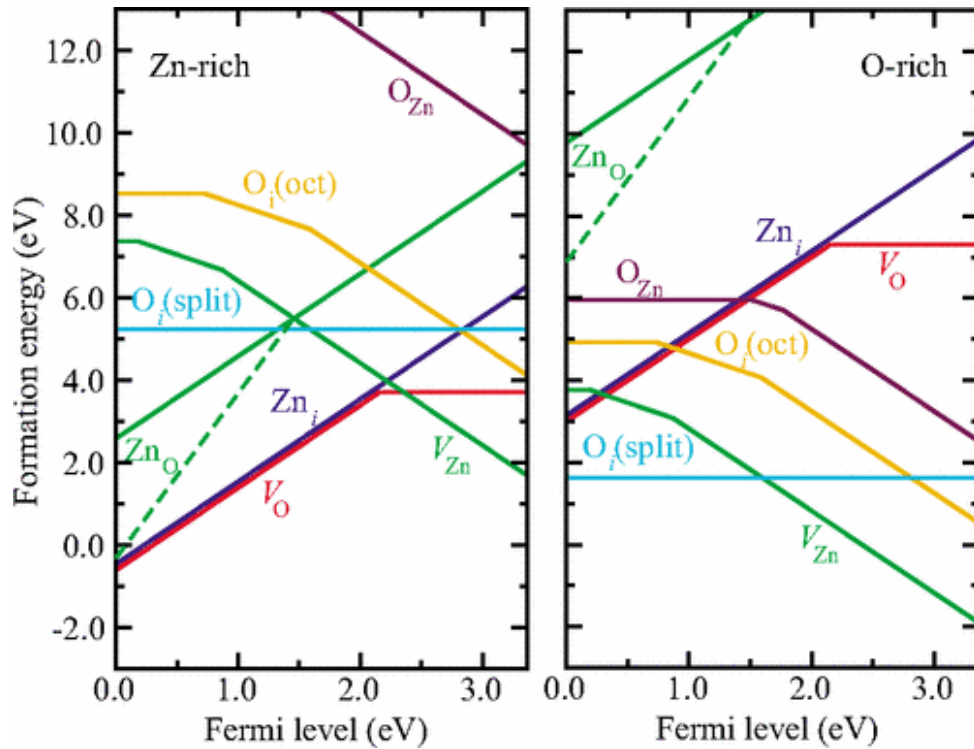


Figure 6 : Les énergies de formation en fonction de la position de niveau Fermi pour les défauts de point natif dans le ZnO. Résumé des résultats pour les conditions riches en Zn et en O. Le zéro du niveau Fermi correspond au maximum de la bande de valence. Seuls les segments correspondant aux états de charge d'énergie les plus bas sont indiqués. La pente de ces segments indique l'état de charge. Les plis dans les courbes indiquent les transitions entre différents états de charges. Réf. [26].

Vidya et al. ont étudié les énergies des défauts intrinsèques et de leurs complexes dans le ZnO par des calculs de la fonctionnel de densité (DFT) et ont constaté que les défauts : Zn en interstitiels et Zn-antisite étaient des donneurs peu profonds et les niveaux d'accepteurs provenant des lacunes V_{Zn} étaient relativement localisées, ce qui a rendu plutôt difficile l'obtention d'une conductivité de type p avec une mobilité des trous suffisante [29]. Les pics de luminescence observés dans le ZnO pourraient contribuer aux différents complexes de défauts intrinsèques.

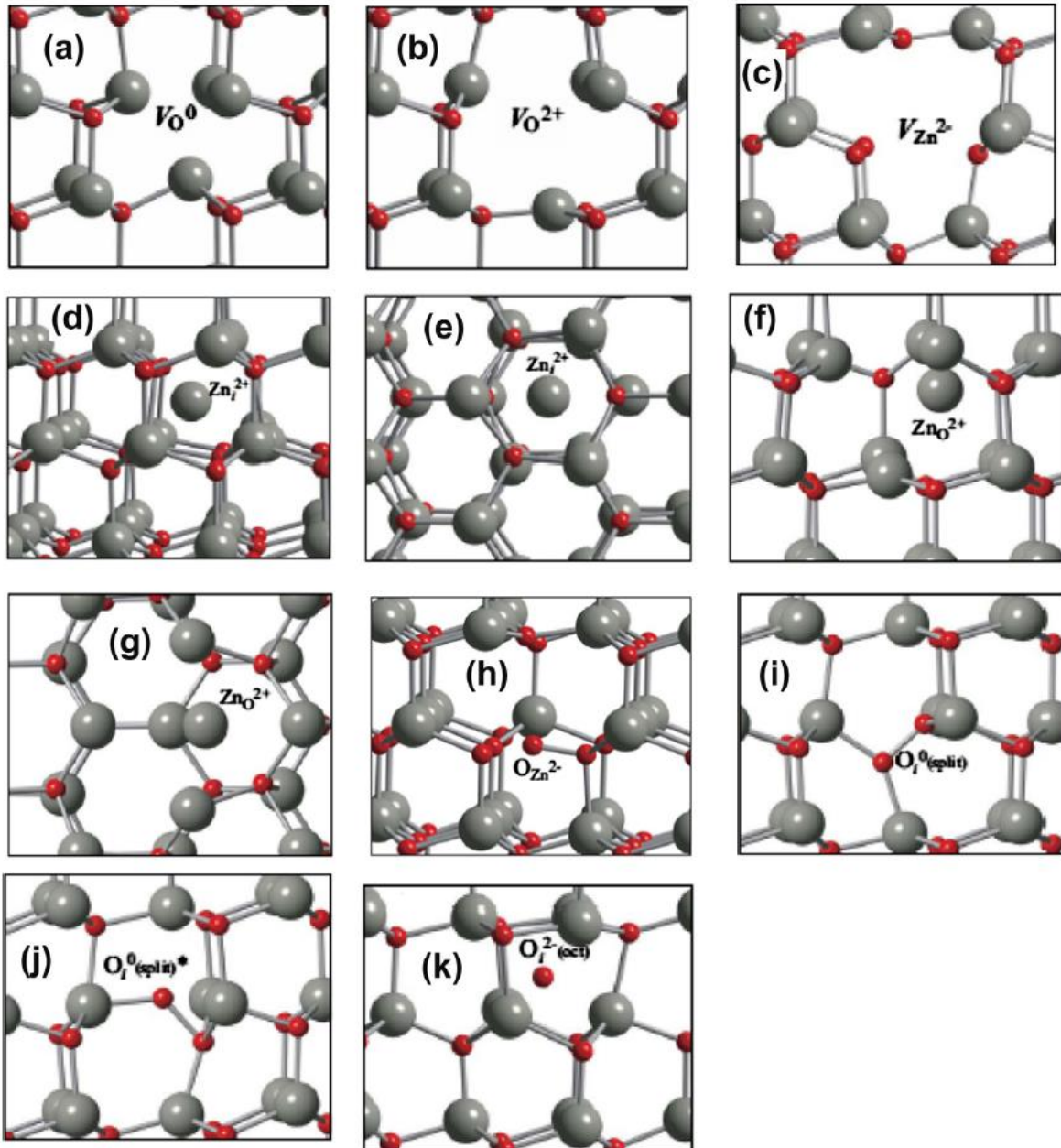


Figure 7 : Géométries atomiques locales des défauts natifs dans le ZnO : (a) lacune de O dans l'état neutre ; (b) lacune de O dans l'état de charge 2^+ ; (c) lacune de zinc dans l'état de charge 2^- ; (d) et (e) zinc en interstitielle dans l'état de charge 2^+ (Zn_i^{2+}) au site octaédrique stable, (d) vue latérale perpendiculaire à l'axe c, (e) vue supérieure parallèle à l'axe c ; (f) et (g) antisite de zinc à l'état de charge 2^+ (Zn_O^{2+}), (f) vue latérale perpendiculaire à l'axe c, (g) vue du dessus parallèle à l'axe c ; (h) antisite à l'oxygène O_{Zn} à l'état 2^- de charge (O_{Zn}^{2-}), (i)–(k) séparation de l'oxygène interstitielle électriquement inactive interstitielle, (i) dans la configuration la plus stable [O_i^0 (split)], (j) dans une configuration métastable O_i^0 [(split)*] et (k) Géométrie atomique locale de l'oxygène interstitiel électriquement actif au site octaédrique [O_i^{2-} (oct)].

3. Asymétrie de dopage de type n et p intrinsèque dans le ZnO :

Pour réaliser les diverses applications du ZnO dans les dispositifs optoélectroniques, il est essentiel de fabriquer des homojonctions p-n de haute qualité, c'est-à-dire que le dopage n-type et p-type de haute qualité est nécessaires pour le ZnO. Juste après dépôt, le ZnO présente souvent des niveaux élevés de conductivité involontaire de type n due aux défauts donneurs natifs et/ou due à l'incorporation d'hydrogène, et il est facile d'obtenir du ZnO de type n de haute qualité en le dopant par des éléments du groupe III, comme l'Al et le Ga.

Cependant, le ZnO montre une asymétrie dans sa capacité à être dopé p-type en raison de l'auto-compensation causée par des défauts indigènes : par exemple, dans une tentative de doper le matériau p type, certains défauts natifs qui agissent comme donneurs peuvent se former spontanément et compenser les accepteurs délibérément introduits [35-37]. Dans ce cas, E_F se rapproche du maximum de valence-bande (VBM), spontanément, l'énergie de formation de la charge des défauts donneurs diminue parce qu'ils vont remplir d'électrons le réservoir de Fermi, comme le montre la Fig. 8 [35].

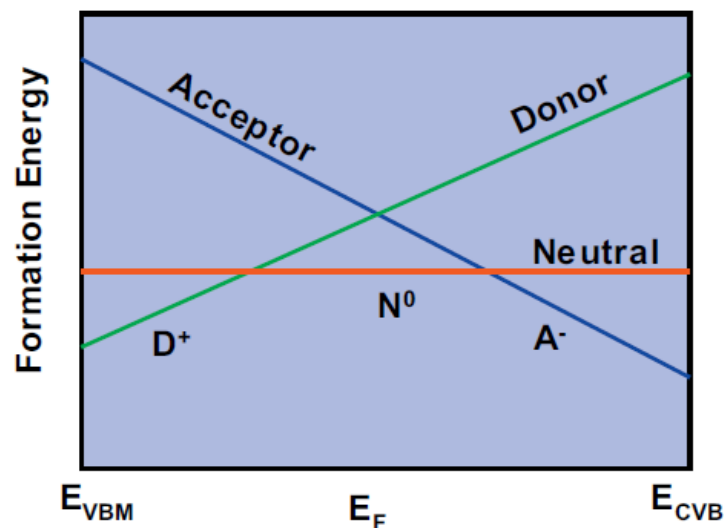


Figure 8 : Schéma de la dépendance de l'énergie de formation des défauts chargés sur la position de l'énergie de Fermi.

Zhang et al. ont étudié les mécanismes d'équilibre microscopique de l'asymétrie de dopage intrinsèque dans le ZnO [36]. Ils ont imaginé que le ZnO était en équilibre avec un réservoir de Zn et d'O, et ils ont calculé l'enthalpie de formation du défaut α de charge q par l'Eq. (3) et l'énergie de transition des défauts par l'Eq. 5 :

$$\Delta H^{(q,\alpha)} = \Delta E^{(q,\alpha)} + n_\alpha \mu_\alpha + q E_F \quad (3)$$

$$\text{Où : } \Delta E^{(q,\alpha)} = E^{(q,\alpha)}(\text{défaut} + \text{hôte}) + E(\text{uniquement l'hôte}) + n_\alpha \mu_\alpha(\text{solide}) + q E_V \quad (4)$$

Ici, $E^{(q,\alpha)}(\text{défaut} + \text{hôte})$ est l'énergie totale d'une cellule, y compris le matériau hôte et le défaut un état de charge q . $E(\text{uniquement l'hôte})$ est l'énergie totale de la cellule contenant seulement l'hôte. E_F est l'énergie Fermi, E_V est le maximum de ma bande de valence du cristal

hôte. n_α est le nombre d'atomes éliminés pendant la formation du défaut du cristal hôte au réservoir atomique.

$$\varepsilon\left(\frac{q}{q'}\right) = \frac{[\Delta E(q, \alpha) - \Delta E(q', \alpha)]}{(q - q')} \quad (5)$$

où q et q' sont deux états différents du défaut α . Si $E_F < E(q/q')$, le défaut est dans son état de charge supérieur (plus positif) q , tandis que si $E_F > E(q/q')$, le défaut passe à l'état de charge inférieur (moins positif) q' . Les enthalpies de formation des défauts de l'Eq. (3) et l'énergie de transition des défauts de l'Eq. (5) ont été résumées dans les tableaux 3 et 4, respectivement. Le tableau 3 montre que les défauts de type accepteur, tels que V_{Zn} et O_i , dans le ZnO, ont des énergies de formation élevées, indiquant une faible concentration à l'équilibre.

Defect	n_α	q	ΔE_{LDA}	$\Delta E_{LDA-corr}$
<i>Donorlike defects</i>				
V_O	-1	+2	-0.5	-3.0
		+1	0.8	1.5
		0	1.5	2.4
Zn_i	-1	+2	-0.2	-2.3
		+1	1.5	2.1
		0	3.4	6.2
Zn_O	-2	+2	0.2	0.4
		+1	2.0	5.2
		0	4.1	9.6
<i>Acceptorlike defects</i>				
V_{Zn}	+1	0	5.8	10.6
		-1	5.7	10.1
		-2	5.8	10.1
O_i	+1	0	6.2	9.7
		-1	6.4	10.4
		-2	7.4	12.1

Tableau 3 : Les énergies de formation de défauts (en eV) à la limite riche en Zn ($\mu_{Zn=0}$) et p-type ($\varepsilon_F = \varepsilon_{VBM}$) ZnO. n_α est le nombre d'atomes échangés avec le réservoir pendant la formation du défaut, et q est sa charge. Nous donnons les énergies de formation par la LDA et LDA-corrigées, Réf. [36].

Les énergies que les défauts de ZnO prennent à modifier leurs états de charge (énergie de transition de défaut) peut être obtenu à partir du tableau 4. La Fig. 9 révèle la formation des enthalpies de défaut en fonction de l'énergie Fermi au cas riche en Zn et en O après la correction LDA, respectivement. Zhang et al. ont attribué le dopage de type n au ZnO par des défauts natifs aux conditions suivantes [36] :

1- Les donneurs (V_O , Zn_i et Zn_O) doivent avoir des niveaux peu élevés, $E (+/0)$, $E (2+ / +)$ ou $E (2+ / 0)$, de sorte qu'ils produisent facilement des électrons. La condition est remplie pour Zn_i et Zn_O , mais pas pour V_O , parce que V_O est un centre négatif-U (Fig. 9 et Tableau 4).

2- Les donneurs doivent avoir une faible enthalpie de formation ΔH , même si E_F est élevé dans la bande interdite, de sorte que les donneurs deviennent abondants. Il est vrai pour V_O et Zn_i dans l'état riche Zn (Fig. 9a).

3- Les centres tueurs d'électrons (O_i , V_{Zn}) doivent avoir une haute enthalpie de formation, même si E_F est élevé dans l'intervalle, de sorte qu'ils ne se forment pas. C'est à peu près vrai pour les conditions riches en Zn, mais pas en O.

Par conséquent, le n-type intrinsèque dans le ZnO est dû à Zn_i en état riche en Zn, qui est en bon accord avec les résultats de l'expérience.

Donors (with respect to E_C)			Acceptor (with respect to E_V)		
(2+/1+)	(1+/0)	(2+/0)	(0/1-)	(1-/2-)	(0/2-)
<i>LDA values</i>					
V_O	0.9	0.1	0.4(-2.3)		
Zn_i	1.1(-1.6)	1.3(-1.4)	1.2		
Zn_O	1.2(-1.5)	1.5(-1.2)	1.4		
V_{Zn}			-0.4	0.1	0.0
O_i			0.2	1.0	0.6
<i>LDA-corrected values</i>					
V_O	1.2	-2.4	-0.6		
Zn_i	1.1	0.8	1.0		
Zn_O	1.5	1.1	1.3		
V_{Zn}			-0.5	0.0	-0.3
O_i			0.7	1.7	1.2

Tableau 4 : Les énergies de transition de défaut en eV. Les niveaux de donneur sont donnés par rapport au minimum de la bande de conduction (E_C), tandis que les niveaux d'accepteur sont donnés par rapport au maximum de la bande de valence (E_V). Les niveaux de donneur par la LDA avec bande interdite extrapolée à la valeur expérimentale sont donnés entre parenthèses. Réf. [36].

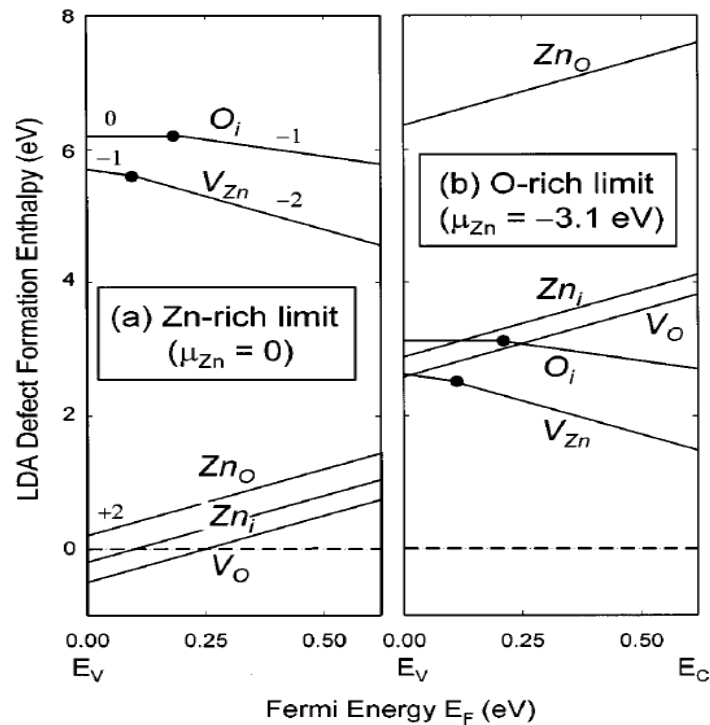


Figure 9 : Enthalpies de formation de défauts après la correction LDA en fonction de l'énergie Fermi E_F pour le cas où c'est riche en Zn ($\mu_{Zn} = 0$) ou riche en O ($\mu_{Zn} = 3.1$), respectivement. Les états de charge des défauts sont indiqués comme -2, -1 et +2. Les énergies de transition des défauts sont indiquées sous forme de points solides. Réimprimé avec la permission de la réf. [36].

Ils ont également considéré que les conditions pour le dopage de type p par des défauts natifs sont les suivantes [36] :

(a) Les accepteurs (O_i , V_{Zn}) doivent avoir des niveaux peu élevés ($0/-$), $(-/2-)$ ou $(0/2-)$ en ce qui concerne le VBM, de sorte qu'ils produisent facilement des trous. V_{Zn} est un accepteur peu profond, mais pas O_i (Fig. 9 et Tableau 4).

(b) Les accepteurs doivent avoir une faible enthalpie de formation ΔH même si E_F est faible dans l'intervalle, de sorte que les accepteurs deviennent abondants. Il n'est vrai que pour le cas où c'est riche en O, mais pas pour le cas où c'est riche en Zn (Fig. 9).

(c) Les centres tueurs de trous (V_O , Zn_i , ZnO) doivent avoir une haute enthalpie de formation, même si E_F est faible dans l'intervalle, de sorte qu'ils ne se forment pas. Cette condition n'est pas valable pour les conditions où c'est riche en Zn et en O.

Par conséquent, ils ont conclu que le ZnO ne pouvait pas être dopé de type p en équilibre thermique parce que (i) les enthalpies de formation des tueurs de trous V_O , Zn_i et ZnO sont faibles et (ii) dans des conditions riches en Zn, il était assez difficile de former des trous produisant des accepteurs.

4. Sélection du dopant de type p pour le ZnO :

Pour produire des niveaux de défaut peu profonds, il existe deux règles pour choisir un dopant approprié [35,37-40] :

(a) Un dopant approprié devrait favoriser les conditions de croissance qui supprimeront la formation de défauts de compensation, parce que la solubilité des dopants et la concentration des défauts intrinsèques sont tributaires des conditions de croissance. Yan et al. ont étudié les énergies de formation des défauts neutres de charge en fonction du potentiel chimique de l'O, comme le montre la Fig. 10 [35]. Sur la Fig. 10, on peut voir que dans des conditions O-pauvres, les énergies de formation des défauts « accepteurs-tueurs » (Zn_i , V_O et ZnO) sont diminuées et se forment, donc facilement, pour supprimer la formation des défauts « accepteurs-tueurs ». Les conditions riches en O sont préférables à la fabrication du ZnO de type p.

(b) Les dopants aux sites des cations dans les semi-conducteurs composés produisent généralement des niveaux d'accepteurs moins élevés que les dopants aux sites d'anions. Les dopants de substitution des cations peuvent causer moins de perturbations chez les VBM (maximum de la bande de valence) que chez les dopants aux sites d'anions. Pour les impuretés du groupe I, l'état VBM se compose principalement des orbitales anions p avec un petit mélange des orbitales cations p et d , puis le remplacement de Zn par des impuretés du groupe I conduit à de petites perturbations au maximum de la bande de valence (VBM). Par conséquent, les éléments du groupe I en tant que dopant de type p dans le ZnO ont un niveau d'accepteur plus faible par rapport aux éléments du groupe V, en particulier à P et As, comme le montre le Tableau 5 [37].

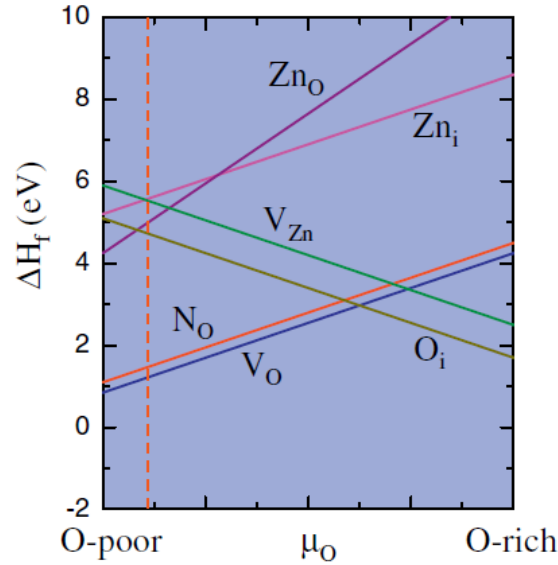


Figure 10 : Calcul des énergies de formation des défauts neutres en charge en fonction du potentiel chimique de l’O. La ligne pointillée indique l’état de croissance auquel (région de gauche) Zn_3N_2 se précipitera. Réf. [35].

Group I	R (Å)	ϵ_i (eV)	Group V	R (Å)	ϵ_i (eV)
Li	2.03	0.09	N	1.88	0.40
Na	2.10	0.17	P	2.18	0.93
K	2.42	0.32	As	2.23	1.15

Tableau 5 : Calcul des longueurs de liaison des plus proches voisins et des niveaux d’énergie des défauts pour les impuretés de substitution chargées négativement. Réf. [37].

Théoriquement, les éléments du groupe I comme dopants de type p dans le ZnO sont bien meilleurs que les éléments du groupe V. Cependant, pour le dopage des éléments du groupe I, l’efficacité est généralement limitée par la formation de l’interstitiel de compensation. Vidya et al. ont effectué des calculs de la fonctionnel de densité pour le ZnO dopé au Li en utilisant de grandes super-cellules et ont étudié le dopage au Li, les paires de Li et les complexes entre le Li et les défauts intrinsèques du ZnO [41]. Ils ont constaté que Li au site interstitiel octaédrique était plutôt stable dans des conditions riches en Zn et d’équilibre, tandis que le Li_{Zn} de type accepteur est devenu stable dans des conditions riches en oxygène. Li au site d’oxygène (donneur) n’était pas stable par rapport à Li_i et Li_{Zn} . Pour les défauts de paires Li, le double donneur $2Li_i$ n’était stable qu’à l’état extrêmement riche en Zn, le double accepteur $2Li_{Zn}$ était stable à l’état extrêmement riche en O.

Toutefois, la (Li_i-Li_{Zn}) qui était stable dans un état neutre était dominante dans un état d’équilibre. Ils ont également considéré les impuretés de Li + les défauts intrinsèques. Parmi les Li_{Zn} + les défauts intrinsèques, le type de donneurs $(Li_{Zn}-V_O)$ était stable dans un état riche en Zn et le type d’accepteur $(Li_{Zn}-V_{Zn})$ était stable dans un état riche en O. Lee et al. ont proposé

une méthode pour fabriquer le ZnO de type p à faible résistivité avec des éléments du groupe I : co-dopage avec des éléments du groupe I et l'H dans le ZnO [42]. La formation d'interstitiels compensateurs a été sévèrement supprimée, et la solubilité de l'accepteur a été grandement améliorée par la formation de complexes accepteurs de H. Après avoir extrait l'H de l'échantillon par recuit, on a pu obtenir le ZnO de type p à faible résistivité. Lin et al. ont préparé Na-H codoping ZnO films by PLD [43]. Le film a montré une haute résistivité près de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, en raison de la domination de $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-H}$ sur Na_{Zn} . Après recuit thermique rapide à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ d'azote, la résistivité est tombée à $196.7 \Omega \cdot \text{cm}$ et le film présentait une conduction de type p (concentration des porteurs : 2.48×10^{16} – $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), indiquant que les interstitiels Na ont été supprimés par le co-dopage par H et Na. Yan et al. ont estimé que les éléments du Groupe-Ib (Cu, Ag et Au) pouvaient être de meilleurs candidats que les éléments du groupe-Ia pour le dopage de type p du ZnO, car l'auto-compensation était très faible pour les éléments du Groupe-Ib dans le ZnO. Yan et al. ont également calculé la stabilité du centre AX pour le groupe-Ib en tant que dopant de type p dans le ZnO, révélant que les centres AX (un complexe de défauts profonds qui peut compenser les accepteurs) pour les impuretés du groupe-Ib n'étaient que métastables dans le ZnO [44]. Des films ZnO de type p à faible résistivité avec le dopant Ag ont été préparés par PLD et les films présentaient une concentration de trou de $2.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité de $0.9 \Omega \cdot \text{cm}$ et une mobilité de $3.03 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [45].

Fait intéressant, Hapiuk et al. ont étudié le dopage type p dans la *sodalite* de ZnO par des calculs de pointe et ont proposé que le dopage *endohedral* des structures de *cagelike* soit une méthode prometteuse pour l'obtention du dopage de type p du ZnO, même jusqu'à des niveaux dégénérés et O, F, Cl, Br, Te, et I sont de bons candidats possibles [46]. Les résultats doivent encore être prouvés par les expériences.

Lin et al. ont préparé Na-H codoping ZnO films by PLD [43]. Le film a montré une haute résistivité près de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, en raison de la domination de $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-H}$ sur Na_{Zn} . Après recuit thermique rapide à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ d'azote, la résistivité est tombée à $196.7 \Omega \cdot \text{cm}$ et le film présentait une conduction de type p (concentration des porteurs : 2.48×10^{16} – $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), indiquant que les interstitiels Na ont été supprimés par le co-dopage par H et Na. Yan et al. ont estimé que les éléments du Groupe-Ib (Cu, Ag et Au) pouvaient être de meilleurs candidats que les éléments du groupe-Ia pour le dopage de type p du ZnO, car l'auto-compensation était très faible pour les éléments du Groupe-Ib dans le ZnO. Yan et al. ont également calculé la stabilité du centre AX pour le groupe-Ib en tant que dopant de type p dans le ZnO, révélant que les centres AX (un complexe de défauts profonds qui peut compenser les accepteurs) pour les impuretés du groupe-Ib n'étaient que métastables dans le ZnO [44]. Des films ZnO de type p à faible résistivité avec le dopant Ag ont été préparés par PLD et les films présentaient une concentration de trou de $2.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité de $0.9 \Omega \cdot \text{cm}$ et une mobilité de $3.03 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [45].

Fait intéressant, Hapiuk et al. ont étudié le dopage type p dans la *sodalite* de ZnO par des calculs de pointe et ont proposé que le dopage *endohedral* des structures de *cagelike* soit une méthode prometteuse pour l'obtention du dopage de type p du ZnO, même jusqu'à des niveaux dégénérés et O, F, Cl, Br, Te, et I sont de bons candidats possibles [46]. Les résultats doivent encore être prouvés par les expériences.

5. Méthodes de co-dopage :

Bien que l'azote (Nitrogène) soit considéré comme un bon candidat pour obtenir le ZnO de type p, la solubilité de l'azote dans le ZnO est faible, ce qui entraîne une faible concentration des trous. Yamamoto et al. [47-49] ont suggéré la méthode de co-dopage pour fabriquer du ZnO de type p à haute conductivité, sur la base de calculs de structure de bande électronique *ab initio*. Yamamoto considère que l'accepteur (A) et le donneur (D) comme des co-dopants dans un rapport de $A/D = 2/1$ améliorent l'incorporation de l'accepteur, abaissant les niveaux d'accepteur et augmentant les niveaux de donneur. La Fig. 11 montre le diagramme schématique de l'énergie pour le semi-conducteur co-dopé de type p [49]. Le niveau accepteur (A) est abaissé et le niveau donneur (D) est augmenté avec la formation de complexes accepteur-donneur-accepteur lors du co-dopage, ce qui est causé par la forte interaction entre l'accepteur et les co-dopants donneurs réactifs.

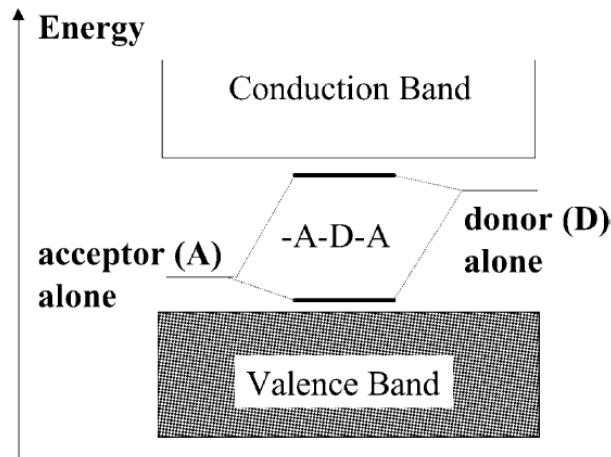


Figure 11 : Schéma énergétique du semi-conducteur codé de type p. Réf. [49].

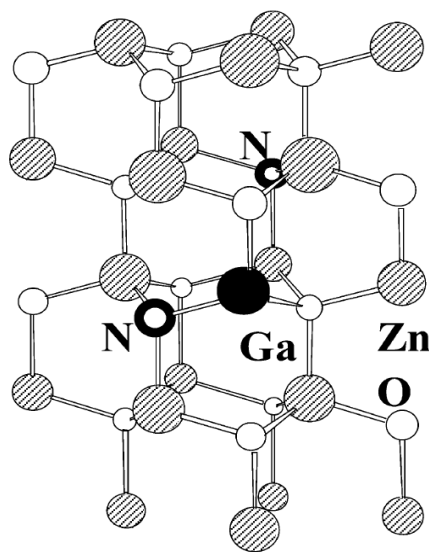


Figure 12: Structure cristalline d'une supercellule pour le ZnO:(2N,Ga) basée sur le calcul *ab initio* de l'énergie totale. Réf. [49].

La Fig. 12 montre la structure cristalline des supercellules pour le ZnO:(Ga,2N), les cristaux et la formation de complexes, les paires III–N (III = In, Al et Ga, étiquetées « Ga »), occupent les sites voisins les plus proches et un N plus éloigné, situé à l’endroit le plus proche site voisin dans la couche la plus proche de la couche comprenant la paire III–N [49]. La Fig. 13 montre la densité d’état (DOS) des états p aux sites N pour le ZnO:N et le ZnO:(III, N). Par rapport à la Fig. 13a, les pics DOS de la Fig. 13b–d se décalent vers le haut de la bande de valence, ce qui indique que les niveaux de N accepteurs sont diminués [47].

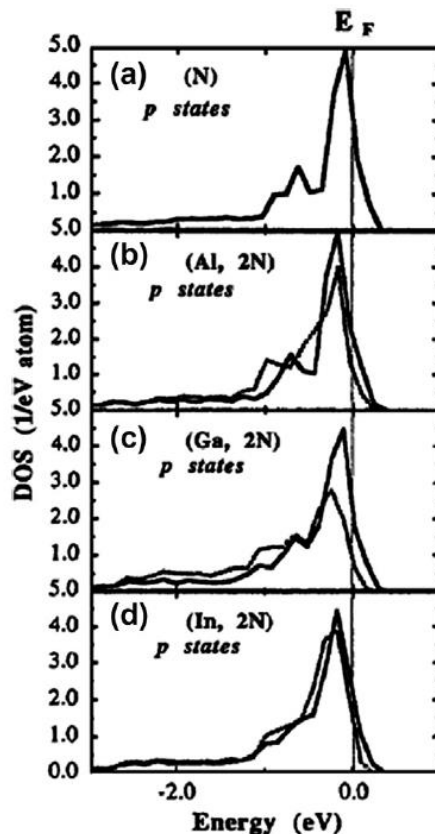


Figure 13 : (a) La DOS décomposé sur le site des états p aux sites N pour ZnO:N, (b) (ZnO:Al, 2N), (c) ZnO:(Ga, 2N), et (d) ZnO:(In, 2N). La courbe pointillée indique la DOS aux sites d’atomes N proches du co-dopant donneur réactif ; la courbe solide indique la DOS aux sites des plus proches voisins des atomes N. Réf. [47].

Avec Li comme accepteur et F comme co-dopant donneur réactif, Yamamoto et al. ont également proposé une approche de co-dopage pour obtenir une faible résistivité du ZnO type p [48]. Ils ont considéré que le dopage de type p utilisant l’impureté Li entraînait une augmentation remarquable de l’énergie de Madelung, entraînant l’instabilité des distributions de charges ioniques dans le ZnO:Li et la formation de V_O à proximité des sites de Li (Fig. 14). Pour supprimer la formation de défaut donneur (V_O) induit par le dopage Li et améliorer la solubilité de Li, F comme co-dopant donneur réactif a été introduit dans la structure de ZnO, formant des complexes Li–F–Li (Fig. 15), ce qui a causé des niveaux dans la bande interdite abaissés (élevés) accepteur (donneur). Les calculs d’énergie totale ont montré que le co-dopage avec les atomes de Li comme accepteur et F comme co-dopant donneur réactif était une méthode très efficace pour fabriquer du ZnO de type p à faible résistivité.

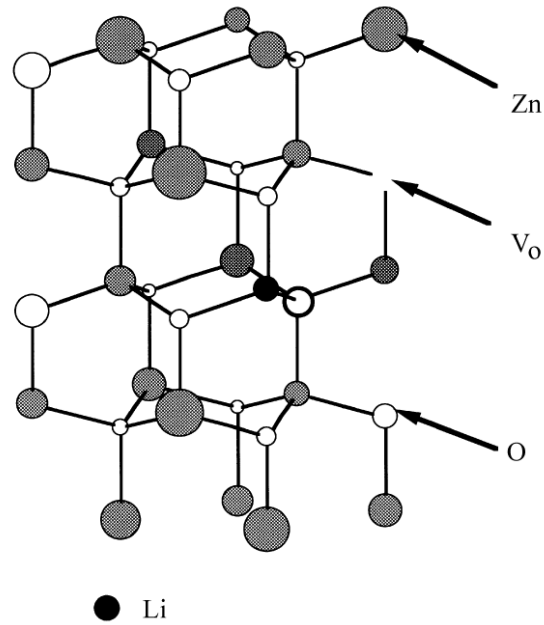


Figure 14 : Structure cristalline de la supercellule pour le ZnO:(Li_{Zn} et V_O). La distance entre le site Li et la lacune de l'O est de 3.83 Å. Réf. [48].

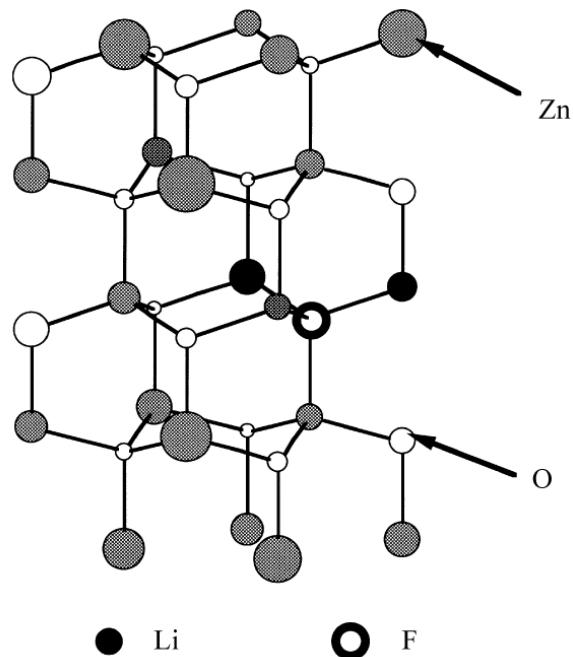


Figure 15 : Structure cristalline de la supercellule pour le ZnO co-dopé avec 2Li et F. Réf. [48].

Sur la base des travaux de Yamamoto et al., de nombreux groupes ont procédé à la codopage en utilisant différents dopants, tels que N–Al [50,51], N–Ag [52], N–P [53], P–In [54], N–Zr [55], N–B [56], Fe–N [57] et N–Mg [58] pour obtenir le ZnO de type p, théoriquement et expérimentalement.

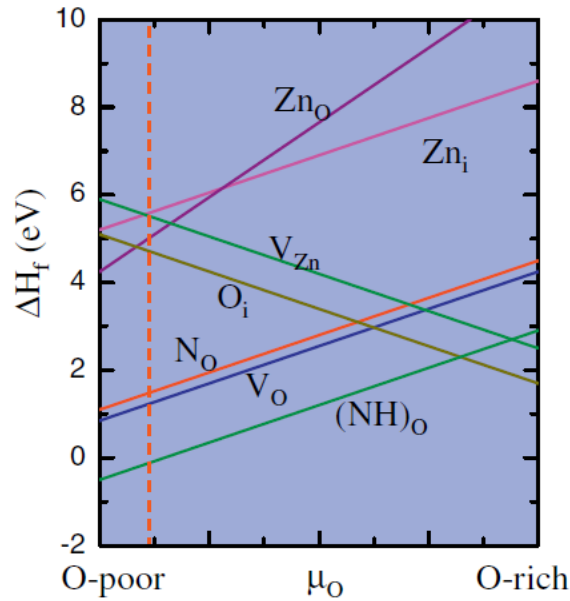


Figure 16 : Énergie de formation calculée du complexe $(NH)_O$ dans le ZnO. Réf. [35].

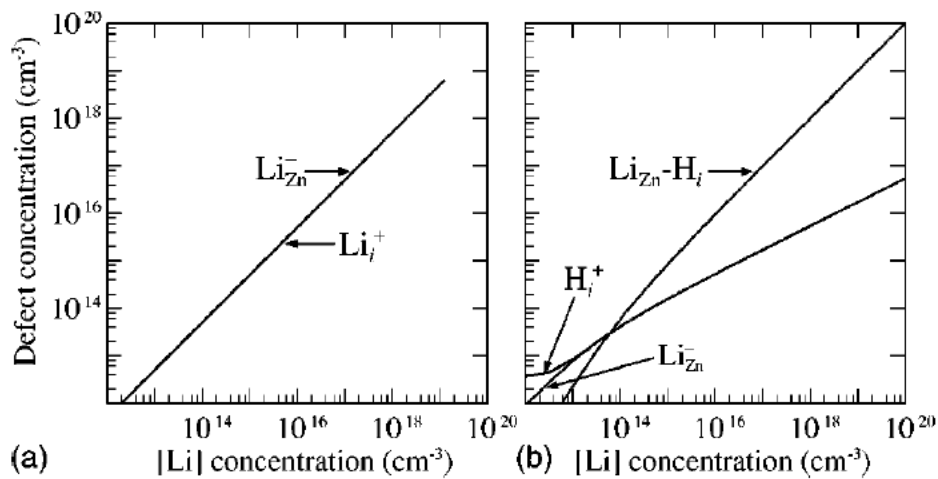


Figure 17 : Concentrations de défauts en fonction de la concentration totale de Li pour les cas (a) avec et (b) sans incorporation d'H. Réf. [42].

En outre, pour le dopage N dans le ZnO, la coexistence de H peut améliorer la solubilité et supprimer la formation de défauts de compensation en passivant le dopant N, formant des complexes NH $[(NH)O]$ sur les sites O [35]. Les complexes $(NH)O$ imitent électroniquement les sites O, ce qui entraîne une concentration plus élevée des complexes. La Fig. 16 montre l'énergie de formation calculée pour les complexes $(NH)O$ en fonction du potentiel chimique de l'O, ce qui indique que l'énergie de formation des complexes $(NH)O$ est inférieure à celle des autres défauts dans les conditions pauvres en O et la formation de défauts de compensation est supprimée. La conduction de type p peut être obtenue après avoir extrait H de l'échantillon par recuit. Lee et al. ont estimé que le co-dopage avec l'élément H, la solubilité de l'accepteur de groupe I dans le ZnO pourrait être fortement améliorée [42]. Dans le co-dopage ZnO de Li-H, la limite de solubilité de Li a été grandement améliorée, avec une concentration maximale de Li d'environ 10^{20} cm^{-3} (Fig. 17).

6. Modèle d'accepteurs $X_{Zn}-2V_{Zn}$ ($X = P, As$ and Sb) :

Les calculs de premier principe montrent que X_O (P_O , As_O et Sb_O) sont des accepteurs profonds et ont des énergies d'accepteurs d'ionisation élevées, en raison de leurs grands rayons ioniques par rapport à celui de l'O, ce qui rend impossible pour les X_O de rendre efficacement le ZnO type p [37,59]. Cependant, des expériences récentes ont montré que le ZnO de type p pouvait être préparé avec X comme dopant par diverses techniques [60–62]. Par conséquent, nous ne pouvons pas trancher sur les comportements de type p dans X dopé ZnO à celui de X_O , tout simplement. En se fondant sur le calcul de premier principe, Limpijumnong et al. ont proposé un modèle d'accepteur de $X_{Zn}-2V_{Zn}$ lié aux impuretés de grande taille incompatible au ZnO [63]. Dans ce modèle, l'atome X occupe des sites antisites Zn et non O, formant un accepteur $X_{Zn}-2V_{Zn}$. Par exemple, l'accepteur $As_{Zn}-2V_{Zn}$ se forme comme réaction suivante :



Et



La formation de complexes $As_{Zn}-2V_{Zn}$ est un processus complexe, impliquant à la fois l'optimisation de l'énergie Madelung et la transformation de l'atome As en une nouvelle coordination quintuple. Les détails du procédé sont présentés dans la réf. [63]. La Fig. 18 montre la structure atomique des complexes $As_{Zn}-2V_{Zn}$.

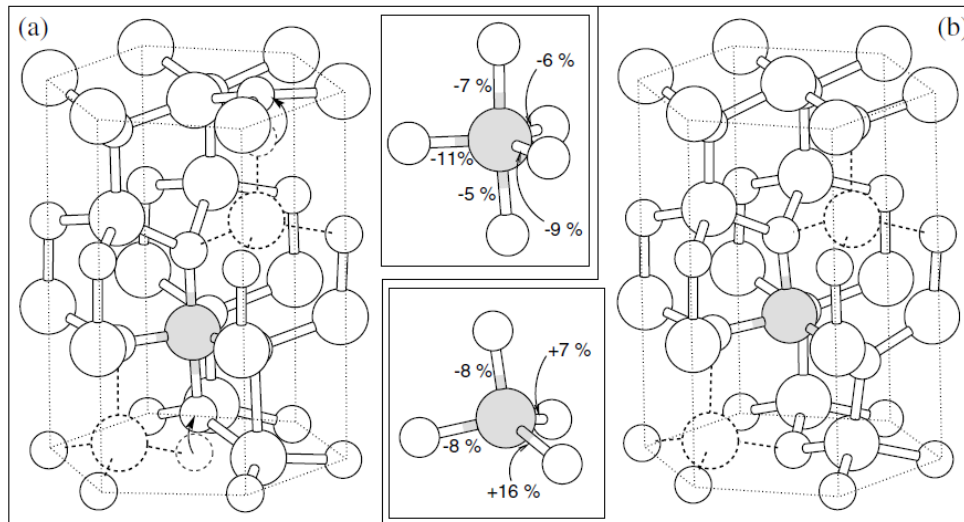


Figure 18 : Structures atomiques du complexe $As_{Zn}-2V_{Zn}$, (a) $q = 0$ et (b) $q = 3-$. Les petites sphères blanches sont les O, les grandes sphères blanches sont les Zn, les grandes sphères ombrées sont les As, et les grandes sphères pointillées sont les atomes de Zn manquants. Les flèches en (a) indiquent sélectivement les déplacements des atomes d'O avec de grandes relaxations atomiques. Les encadrés au milieu montrent les longueurs liées entre les atomes d'As et d'O voisins par rapport à celle de la liaison idéale Zn-O (en termes de différence en pourcentage). Réf. [63].

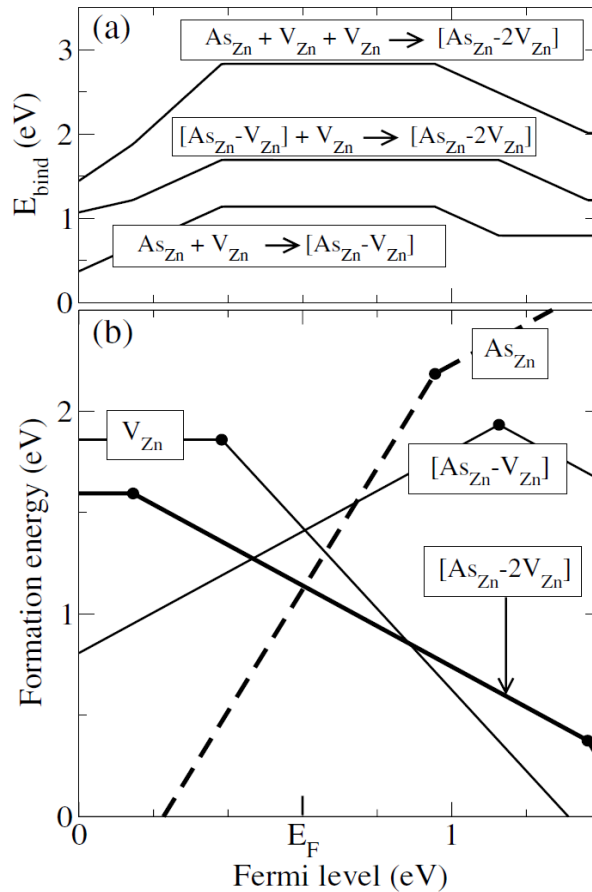


Figure 19 : (a) Energies de liaison calculées et (b) l'énergie de formation de défauts en fonction du niveau de Fermi pour divers complexes de défauts apparentés dans le ZnO, dans les conditions riche en O et riche en As ($\mu = 0$ et $\mu_{\text{As}} = -3.65$ eV). La pente des courbes reflète l'état de charge des défauts et les points solides indiquent les positions énergétiques auxquelles se produit le passage d'un état de charge à un autre. Réf. [63].

Ils ont également calculé l'énergie de formation des défauts dans les conditions riches en oxygène et en arsenic, comme le montre la Fig. 19. Les complexes $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ avaient une énergie de formation inférieure et pouvaient se former facilement, agissant comme accepteur dans le ZnO dopé. L'énergie d'ionisation des complexes $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ a été calculée à 0.15 eV (0.16 eV pour $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$).

7. Techniques de croissance du ZnO de type p :

Pour réaliser l'application du ZnO dans les dispositifs optoélectroniques, de nombreuses techniques de croissance, telles que le dépôt laser par impulsion (PLD), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), le dépôt chimique métal-organique (MOCVD), le pulvérisation cathodique magnétron, sont réalisés pour obtenir des matériaux de type p à faible résistivité.

7.1. Dépôt par impulsion (ablation) laser (Pulse laser deposition (PLD)) :

La PLD ou *Dépôt par impulsion laser* est maintenant largement utilisée pour le dépôt des matériaux en films, en particulier dans la recherche sur les oxydes. Le système se compose

d'une chambre à vide équipée de pompes, d'un support de cible et d'un rotateur, d'un réchauffeur de substrat, et est généralement équipé de divers manomètres, contrôleurs et autres instruments pour contrôler l'environnement de dépôt du système, comme indiqué schématiquement à la Fig. 20 [64].

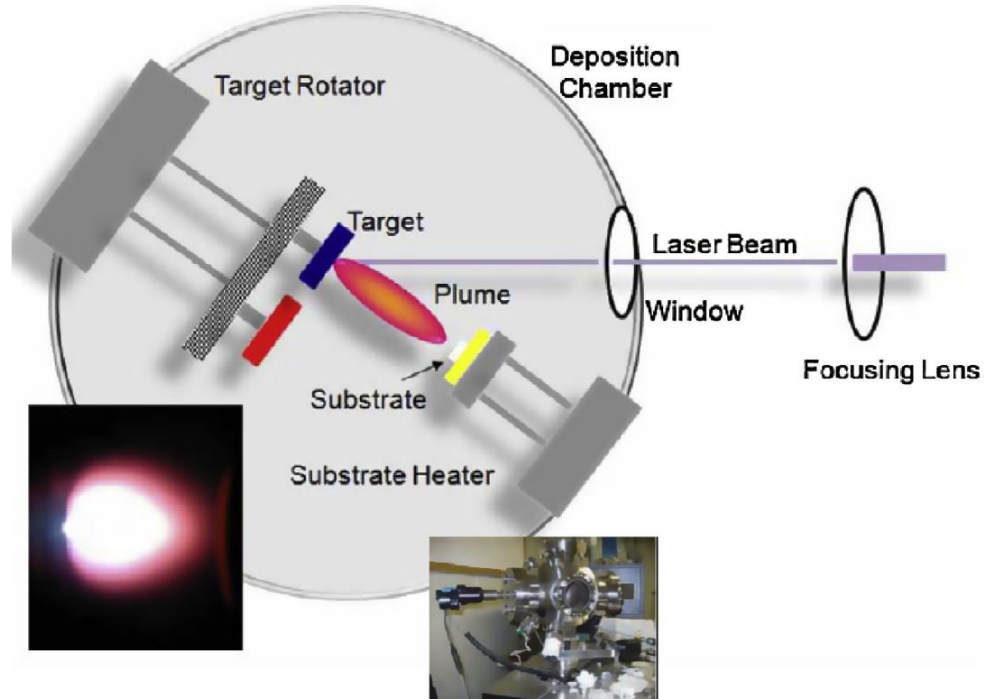


Figure 20 : Schéma d'un système de dépôt laser pulsé standard. Les images inset montrent des photographies réelles du panache (à gauche) et de la chambre à vide PLD (à droite). Réf. [64].

Dans la technique PLD, un laser pulsé est focalisé sur une cible du matériau et chauffé et vaporise localement la surface cible, produisant un plasma éjecté ou un panache d'atomes, d'ions et de molécules. Le panache s'éloigne de la cible avec une forte distribution de vitesse dirigée vers l'avant composé de différentes particules et dépôts sur le substrat placés à l'opposé de la cible. La méthode PLD présente plusieurs caractéristiques intéressantes, notamment le transfert stoechiométrique de matière de la cible, la génération d'espèces énergétiques, la réaction hyperthermale entre les cations enlevés et l'oxygène moléculaire dans le plasma d'ablation, et la compatibilité avec des pressions de fond allant d'un vide ultra-élevé à 100 Pa [2,64,65].

Oh et al. ont signalé la croissance des films de ZnO type p nominale non dopé sur des substrats Si(111) par dépôt pulsé-laser [66]. Dans leurs travaux, la chambre a été évacuée par une pompe turbo-moléculaire jusqu'à une pression de base de 1.5×10^{-6} Torr, la température du substrat était de 500 °C, et la densité d'énergie laser a été fixée à 1.7 J/cm^2 . Les films de ZnO non dopés ont été déposés à différentes pressions d'oxygène de 1.5×10^{-6} , 6×10^{-5} , 3×10^{-4} et 5.6×10^{-3} Torr. Toutes les couches de ZnO déposées étaient orientées sur l'axe *c*. Les mesures de l'effet Hall ont montré que des films de ZnO type p à concentration de $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ont été préparés à des pressions d'oxygène de 3×10^{-4} et 5.6×10^{-3} Torr.

Lin et al. ont étudié l'effet de la concentration de dopage Na sur les propriétés structurales et électriques des films ZnO déposé par PLD [67]. Dans les schémas de diffraction des rayons X (XRD) des échantillons, seuls les pics (002) et (004) typiques du ZnO ont été trouvés, démontrant une orientation préférentielle élevée (0002) et une structure wurtzite monophasé des films déposés. Les décalages des pics du ZnO (002) avec la teneur de la cible en Na augmentent, ont été progressivement attribués à l'expansion du réseau de ZnO en raison de la substitution des atomes de Na par ceux de Zn.

Les propriétés électriques des films ZnO dopés Na sont résumées dans le [Tableau 6](#) [67], indiquant que la conduction augmente des films ZnO dopés Na est passée de n-type à p-type avec la teneur en Na dans la cible et le film de ZnO dopé Na p-type avec une résistivité de 13.8 à 19 Ω .cm, une mobilité Hall de 0.12 à 1.42 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration de trou de 4.78×10^{17} à $4.66 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ont été obtenus, étant stable électriquement sur 9 mois.

Sample	Hole concentration (cm^{-3})	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)	Mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Carrier type
ZnO	7.33×10^{18} – 7.61×10^{18}	0.074–0.076	11–11.4	n
ZnO : Na _{0.001}	3.33×10^{18} – 4.98×10^{18}	0.39–0.41	3.09–4.74	n
ZnO : Na _{0.003}	1.41×10^{18} – 4.79×10^{18}	3.77	0.35–1.17	n
ZnO : Na _{0.005}	4.78×10^{17} – 4.66×10^{18}	13.8–19.5	0.12–1.42	p
ZnO : Na _{0.01}	3.52×10^{16} – 7.99×10^{17}	93–166	0.11–2.86	p
ZnO : Na _{0.005} 9 months later	4.08×10^{17} – 2.64×10^{18}	12.8	0.19–1.2	p

Tableau 6 : Propriétés électriques des films ZnO, ZnO:Na_{0.001}, ZnO:Na_{0.003}, ZnO:Na_{0.005}, ZnO:Na_{0.01} et propriétés électriques du film ZnO:Na_{0.005}, 9 mois après le dépôt. Réf. [67].

Vaithianathan et al. ont préparé des films de ZnO type p dopés sur des substrats Al₂O₃ à l'aide d'une cible Zn₃As₂/ZnO avec la technique : dépôt laser pulsé [68].

La [Fig. 21](#) montre un spectre XRD typique du film ZnO dopé As. Seules les réflexions de Bragg correspondant aux plans ZnO (002) et (004) apparaissent avec la réflexion du substrat Al₂O₃ (006), ce qui indique clairement que le film était orienté sur l'axe *c* avec la seule phase de ZnO. Les six pôles bien définis de la figure des pôles obtenus à partir des réflexions de ZnO{101} ([Fig. 21 Inset](#)) indiquent que le film est aligné sur le substrat de saphir dans le sens : dans le plan.

Les mesures Hall à la température ambiante ont indiqué que les films de ZnO dopés présentaient une conductivité de type p après recuit à 200 °C sous atmosphère de N₂ (recuit thermique rapide) pendant 2 min et les concentrations des trous variaient entre 2.48×10^{17} et $1.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L'exciton lié à l'accepteur neutre (A⁰X) des films de ZnO dopés de type p était de 3.354 eV [68]. Ils ont également procédé à un recuit thermique rapide de films de ZnO dopés P obtenu par PLD sous atmosphère d'oxygène et ils ont obtenu des films de ZnO de type p avec une concentration de 5.1×10^{14} – $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [69].

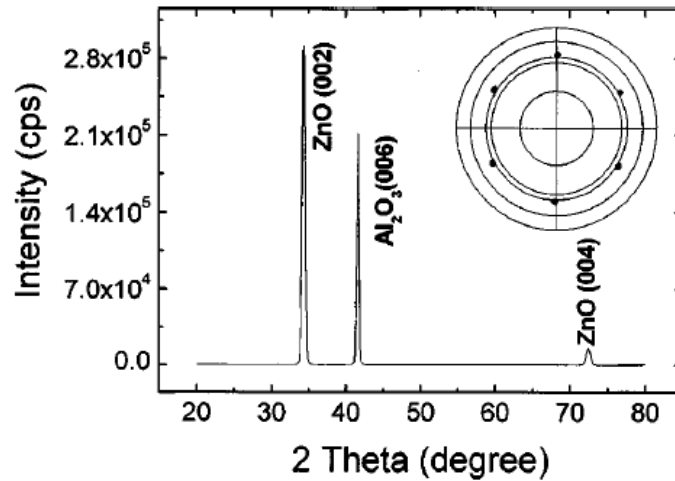


Figure 21 : Profil XRD typique obtenu à partir des films ZnO dopé As déposés à 600 °C par dépôt laser pulsé. L’encart (Inset) montre le résultat de la figure de pôle obtenu à partir des réflexions Bragg {101} de ZnO. Ces données XRD indiquent que les films ZnO dopé As sont bien alignés dans le plan et dans la direction hors plan. Réf. [68].

Kim et al. ont déposé des films de ZnO dopé N et co-dopé Zr–N sur des substrats de saphir et Si par PLD avec du N_2O comme source de N [55]. Un excimère KrF a été utilisé à une fréquence d’impulsion de 10 Hz et la densité d’énergie du faisceau laser à la surface cible était de 1.5 J/cm^2 avec une distance cible-substrat de 5.8 cm. Dans leurs expériences, les films de ZnO co-dopés Zr–N déposés à 500 °C et à 5×10^{-5} torr de N_2O présentaient une conduction de type p avec une faible résistivité de $0.026 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, une concentration des porteurs de $5.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité Hall de $4.38 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Ils ont préparé des hétérojonctions p–n en déposant des films de ZnO co-dopés Zr–N sur du Si n-type, en effet la courbe I–V de l’hétérojonction p–n a montré un comportement de rectification typique, comme le montre la Fig. 22, confirmant encore plus le type p de conduction des films de ZnO co-dopés Zr–N.

Lu et al. ont préparé des films de ZnO co-dopés N–Li par PLD avec un laser excimère KrF (Compex102, 248 nm, 25 ns) comme source d’ablation [70]. La cible était un disque céramique de haute pureté ZnO– Li_2O avec une teneur en Li de 0.1 at. % et N_2O était une source de N. La Fig. 23 montre les propriétés électriques des films ZnO:(Li,N) en fonction de la pression de N_2O variait de 5 à 25 Pa. Le résultat optimal a été réalisé à une pression 15 Pa de N_2O , avec une résistivité de $0.93 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, une mobilité de $\sim 0,75 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, et une concentration de trou de $8.92 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

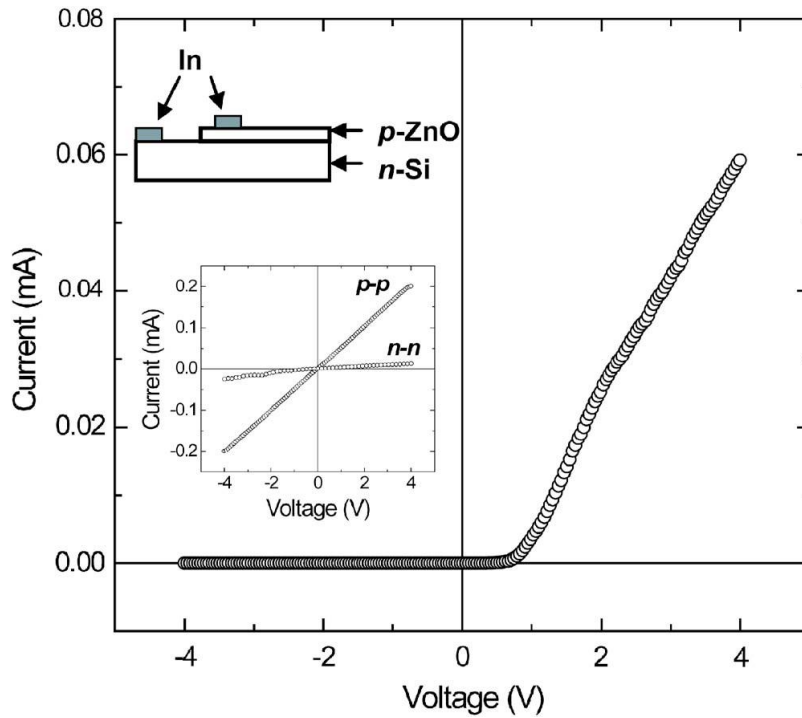


Figure 22 : Caractéristiques I-V d'une jonction p-n fabriquée en déposant un film ZnO:(Zr,N) de 300 nm d'épaisseur sur le substrat n-Si(100). L'encart (Inset) supérieur montre la structure schématique de la jonction p-n. L'encadré inférieur montre les courbes I-V mesurées à partir de deux contacts In sur les films p-ZnO (p-p) et n-Si (n-n). Réf [55].

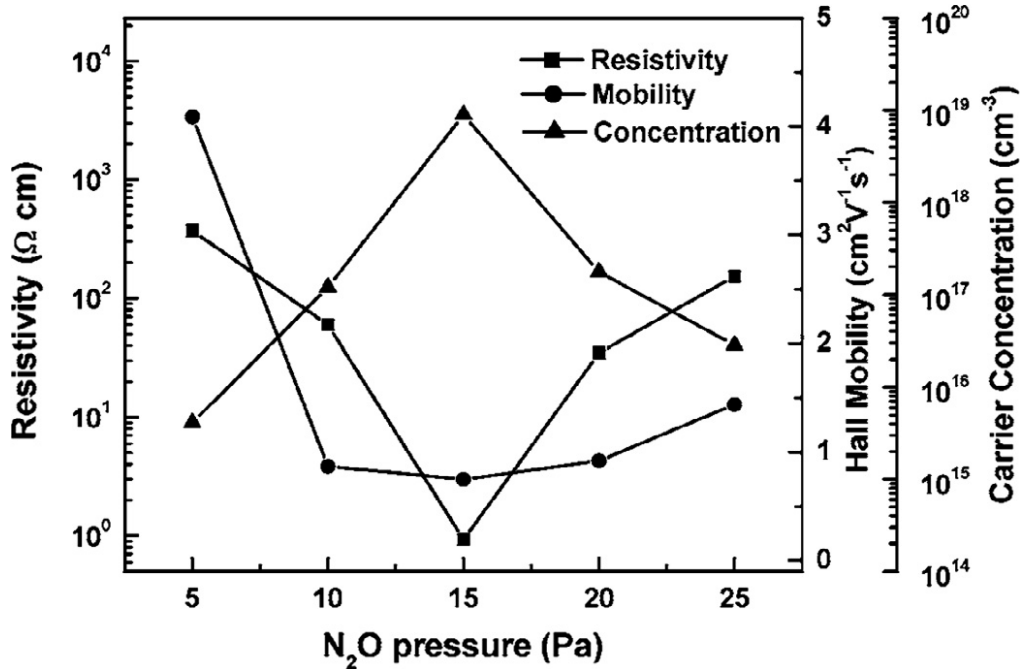


Figure 23 : Dépendance des propriétés électriques du ZnO:(Li,N) films sur la pression N_2O . Réf.[70].

7.2. Dépôt épitaxie par jet moléculaire : Molecular-beam epitaxy (MBE):

Le Dépôt épitaxie par jet moléculaire (MBE) est un processus qui produit des films épitaxiaux minces d'une grande variété de matériaux, allant des oxydes aux semi-conducteurs aux métaux. Il peut produire des films d'oxyde extrêmement purs et sans défaut en raison des niveaux de pureté élevés disponibles sur le marché des métaux et de l' O_2 , ainsi que de la faible énergie des espèces incidents [2,64,65,71-75]. Dans le processus MBE, le paramètre de croissance peut être contrôlé, précisément, en particulier, avec la rétroaction de la réflexion de diffraction des électrons à haute énergie, le mode de croissance des épicoûches (plans épitaxiaux) peut être surveillé en temps réel pendant la croissance.

Le système MBE moderne se compose normalement de plusieurs chambres à vide (chambre de croissance, chambre d'analyse, chambre d'introduction des substrats), chacune avec un système de pompage approprié, comme le montre la Fig. 24a [74]. La chambre de croissance est l'endroit où la partie critique du processus est occupée (Fig. 24b) [75].

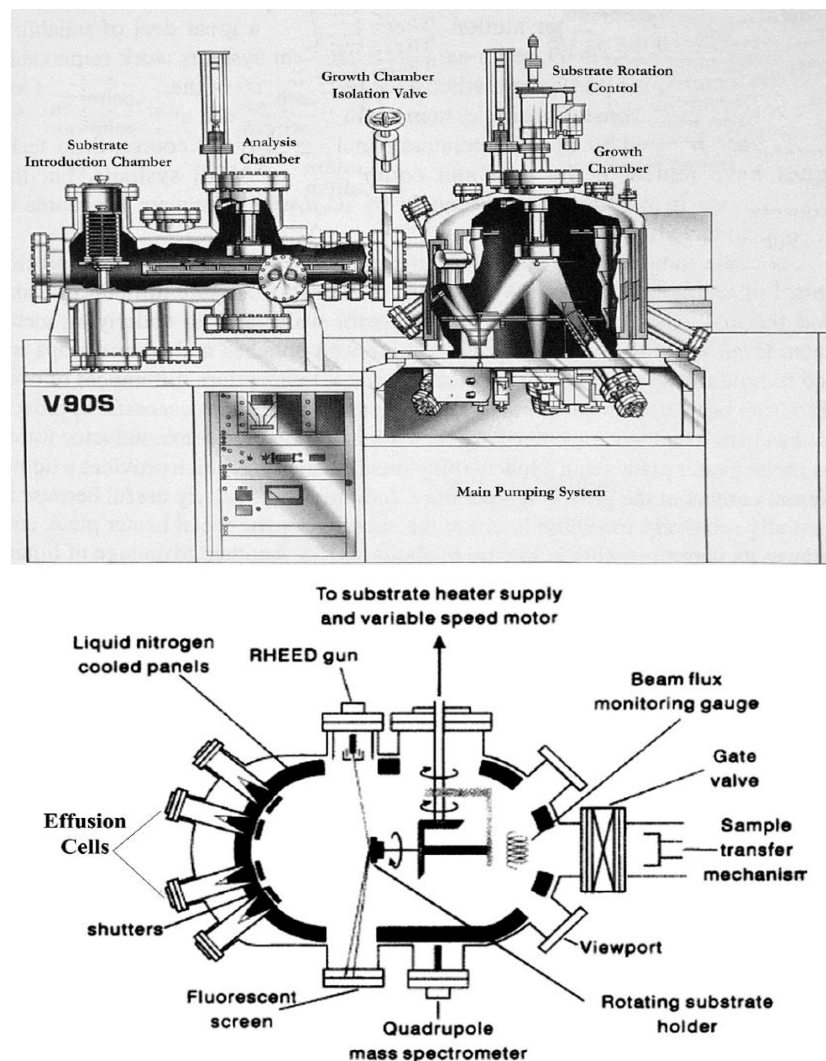


Figure 24: (a) Schéma d'un système MBE typique avec une chambre d'introduction de substrat à gauche, une chambre d'analyse et une chambre de croissance à droite. Réf [74,75].

Look et al. La couche de ZnO dopé N préparée par MBE sur un substrat massif de ZnO semi-isolant contenant du Li diffuser [76]. La source de Zn a été fournie par une cellule d'effusion à double zone à source solide, O et N provenaient respectivement des gazs O₂ et N₂ de haute pureté pour la recherche, et O et N étaient générés par une source de plasma RF fonctionnant à une puissance de 350 W. La température du substrat a varié de 450 à 700 °C. Les mesures de l'effet Hall à température ambiante ont révélé que la couche de ZnO dopée N présentait une conduction de type p. L'échantillon déposé à 525 °C présentait une résistivité de 40 Ω.cm, une mobilité de 2 cm²/V.s et une concentration de 9×10^{16} cm⁻³. La photoluminescence PL à basse température a montré qu'une ligne A⁰X associée au No était à 3.315 eV. Sun et al. ont étudié le transport par trous du ZnO de type p déposé par plasma assisté MBE [77]. Les films de ZnO dopés N de type p, d'une épaisseur de 850 nm, ont été déposés sur c-Al₂O₃ par P-MBE en utilisant le radical NO comme source d'oxygène et d'azote. À température ambiante, le film présentait une concentration de trou de 4.45×10^{17} cm⁻³, une résistivité de 78 Ω.cm, une mobilité de 0.18 cm²/V.s. Des mesures de l'effet Hall (T-Hall) avec la température allant de 85 à 140 K ont été mesurées (Fig. 25). La mobilité de Hall a diminué de 9.69 à 0.18 cm²/V.s, et la concentration des trous a augmenté de 3.87×10^{14} à 5.81×10^{16} cm⁻³ avec la température croissante. L'énergie d'activation de l'accepteur d'azote (E_A) dans les films de ZnO de type p était d'environ 75 meV.

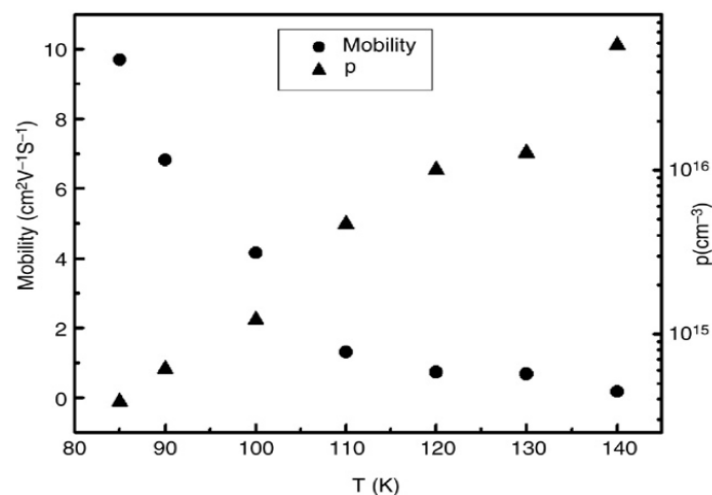


Figure 25 : La dépendance de la concentration des trous et de la mobilité par rapport à la température de 85 à 140 K pour le ZnO dopé N type p. Réf. [77].

Xiu et al. ont fait croître des films de ZnO dopés P de type p avec une concentration de $\sim 10^{18}$ cm⁻³ [60,78]. Dans leurs expériences, le zinc élémentaire de pureté (5N) a été évaporé avec une cellule d'effusion à basse température. Le plasma d'oxygène de pureté (5N) a été produit avec une source de plasma à radiofréquence. Le GaP a été utilisé comme source de dopant P. Les films ont été déposés à 720 °C avec un débit d'oxygène de 6SCCM. Les paramètres de croissance et les propriétés électriques du ZnO dopé P sont résumés dans le Tableau 7 et la Fig. 26 montre le taux de croissance en fonction de la température de la cellule de Zn, indiquant que le type de conduction du ZnO dopé P dépend à la fois de la température des cellules de Zn et du GaP [60].

Sample	Zn cell temperature (°C)	GaP cell temperature (°C)	Thickness (μm)	Conduction type	Carrier concentration (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /V s)
a	320	710	0.29	<i>n</i>	2.0 × 10 ¹⁹	31.3
b	340	710	0.53	Ambiguous	N/A	N/A
c	350	710	0.40	<i>p</i>	1.2 × 10 ¹⁸	4.2
d	360	710	0.55	Ambiguous	N/A	N/A
e	370	710	0.62	<i>n</i>	2.3 × 10 ¹⁸	45.2
f	350	680	0.40	<i>n</i>	7.8 × 10 ¹⁷	2.4
g	350	750	0.74	<i>p</i>	6.0 × 10 ¹⁸	1.5

Tableau 7 : Les paramètres de croissance et les propriétés électriques de P-dopé ZnO. Réf [60].

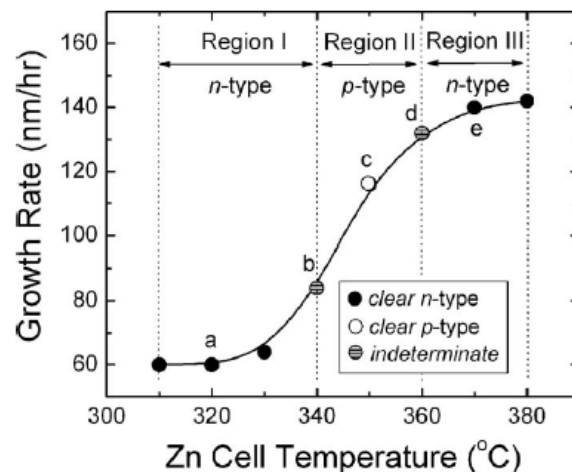


Figure 26 : Taux de croissance du ZnO dopé au phosphore en fonction de la température de la cellule Zn. Trois régions ont été identifiées : Région I – région extrêmement riche en oxygène (type n). Région II – région riche en oxygène (type p). Région III – stoechiométrique et région riche en Zn type n. Les échantillons a–e ont également été marqués dans cette figure. Les conditions de croissance se trouvent au [Tableau 8](#). Réf. [60].

T_s (°C)	Carrier concentration (/cm ³)	Hall mobility (cm ² /V s)	Resistivity (Ω cm)	Carrier type
360	1.84 × 10 ¹⁶	0.386	876	n
380	1.6 × 10 ¹⁶	0.370	1054	p
400	3.94 × 10 ¹⁶	0.618	256	p
420	1.61 × 10 ¹⁷	0.864	44.9	p
440	1.73 × 10 ¹⁷	0.203	178	p
480	4.59 × 10 ¹⁵	2.32	586	p

Tableau 8 : Propriétés électriques des films de ZnO dopés N déposés à des températures différentes. Réf [98].

Xiu et al. ont également préparé des films de ZnO dopés Sb de type p sur un substrat n-Si avec une mobilité à température ambiante de 25.9 cm²/V.s par MBE [79]. Les détails des conditions de croissance peuvent être trouvés dans la référence [79]. La [Fig. 27](#) montre la

mobilité Hall μ_H en fonction de la température. Les valeurs de 20.0 et 1900.0 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ont été mesurées à 300 et 40 K, respectivement, et la résistivité du film était d'environ 0.2 $\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante (inset de la Fig. 27). Les excitons des accepteurs liés (A^0X) du film de ZnO dopé Sb de type p sont de l'ordre de 3.360 et 3.358 eV.

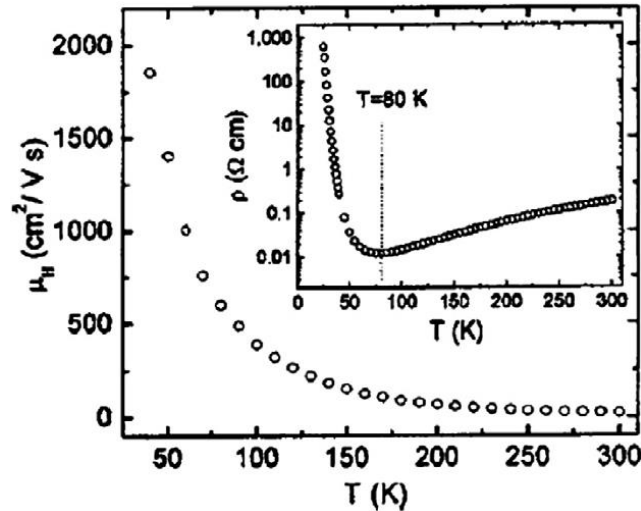


Figure 27 : Dépendance de la température de la mobilité Hall pour un film de ZnO dopé Sb. L'inset montre la dépendance de la résistance électrique à la température. Réf. [79].

Wang et al. ont signalé la croissance par MBE du ZnO dopé As de type p sur des substrats en Al_2O_3 en utilisant du Zn et le radical O pure (6N), comme précurseurs pour le film ZnO, puis les films ZnO juste déposé (as-deposited) ont été recuits avec une wafer de GaAs à l'air ambiant, et l'arsenic dans les GaAs s'est évaporé et s'est introduit dans les films de ZnO [80]. Lors du recuit à 565 $^\circ\text{C}$, le film présentait une conduction de type p avec une concentration de trou de $3.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et l'énergie d'activation des accepteurs était d'environ 164 meV. Les résultats de la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) ont montré que le pic $\text{As}3d$ était d'environ 44.8 eV, ce qui correspond à la liaison As-O, ce qui indique que les atomes d'arsenic peuvent occuper les sites de Zn.

7.3. Dépôt chimique en phase vapeur : Chemical vapor deposition (CVD) :

7.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

Le dépôt de vapeur chimique est un procédé chimique utilisé pour produire des matériaux solides de haute pureté et à haute performance [2,81,82]. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils qui réagissent et/ou se décomposent sur la surface du substrat pour produire le dépôt désiré. Souvent, des sous-produits volatils sont également produits, qui sont éliminés par le flux de gaz à travers la chambre de réaction. Cette technique est largement utilisée dans la fabrication de films épitaxiaux et de nanomatériaux. Il y a plusieurs modifications de cette méthode en fonction de le type de plasma, comme le plasma de micro-onde assisté CVD (MPCVD) et le plasma renforcé (Plasma enhanced) CVD (PECVD). Fig. 28 montre un schéma typique de plasma CVD.

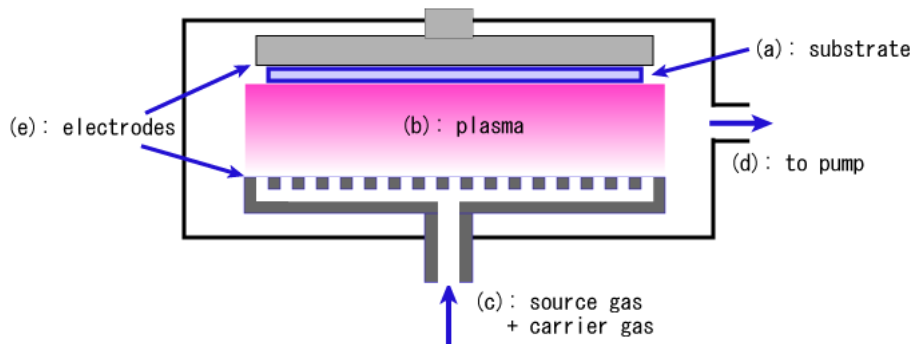


Figure 28 : Schéma du plasma CVD [81].

Des films de ZnO de type p non dopés ont été déposés sur des substrats en Si(100) et en quartz à différentes températures par CVD assisté d'un plasma [83]. Le diéthylzinc (DEZ, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) et le gaz O_2 ont été utilisés comme précurseurs et l'argon Ar a été utilisé comme gaz porteur de DEZ. Les films déposés à un débit d'oxygène très faible avaient une conduction de type n, tandis que les films déposés à des débits d'oxygène plus élevés présentaient une conduction de type p avec une concentration de trous de 2.2×10^{18} – $6.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de 200–272 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, et une résistivité de 4.7×10^{-3} et $9.7 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$.

Liu et al. ont signalé des microfils de ZnO dopés Na de type p d'un diamètre de 2 à 6 μm sur un écran de fer à l'aide d'un dépôt chimique en phase vapeur [84]. Ils ont étudié les propriétés de transport électrique du back-gated transistor à effet de champ d'un microfil de ZnO (FET) et ont constaté que l'augmentation monotone du courant de drainage (IDS) avec une polarisation de la grille de plus en plus négative (VGS), indiquant la conduction de type p du ZnO dopé Na (Fig. 29). La concentration et la mobilité des trous ont été estimées à $\sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et 2.1 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, respectivement. Les émissions de Na liées à l' A^0X (exciton lié à l'accepteur) étaient d'environ 3.35 eV.

Yuan et al. ont signalé la haute qualité bien alignée des nanofils (Nws) monocristallin de ZnO dopé N de type p déposés sur des substrats R-saphir (Fig. 30) en utilisant le N_2O comme gaz dopant par un procédé CVD réactif simple [85]. Le mélange du ZnO et du graphite (1:1 M) a été utilisé comme matériaux de base, l'argon a été utilisé comme gaz vecteur, l' O_2 et le N_2O ont été utilisés comme gaz réactifs à la croissance de nanofils (nanowires) de ZnO dopés N. Ils ont fabriqué des FET à base de nanofils de ZnO dopé N pour étudier les propriétés de transport électrique du nanofil en répandant la suspension de nanofils de ZnO dans l'alcool sur un wafer de $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{p}^+\text{-Si}$, suivi du dépôt d'électrodes Ti/Au sur des nanofils individuels par photolithographie et évaporation par faisceau électronique.

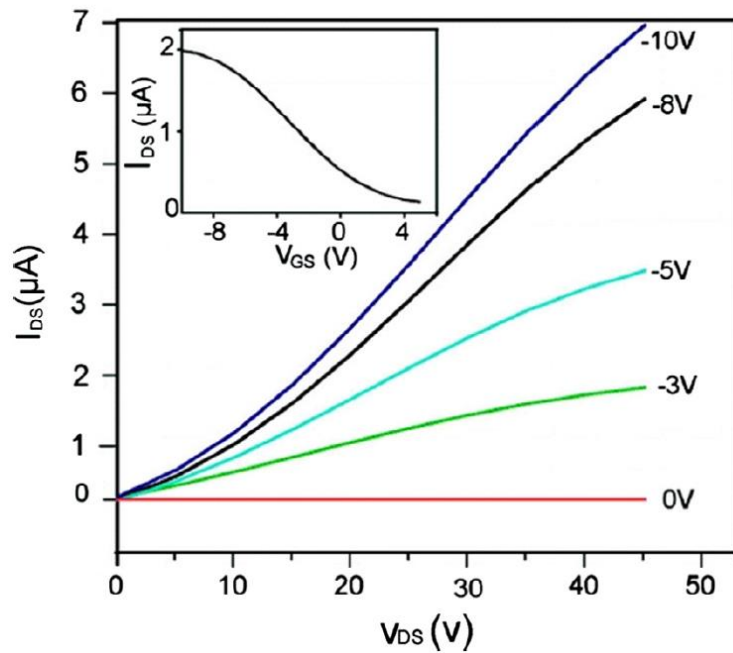


Figure 29 : Caractéristiques de sortie des transistors à effet de champ à microfil ZnO à différentes tensions de retour. L'inset montre le tracé I_{DS} - V_{GS} du microfil ZnO dopé Na à $V_{DS} = 20$ V. Réf. [84].

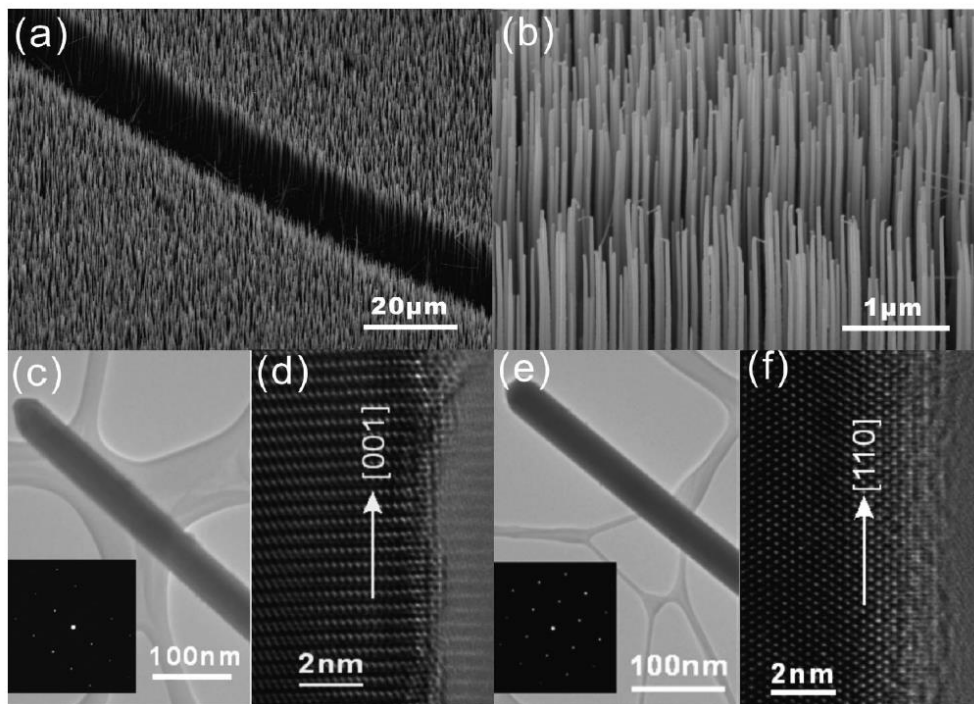


Figure 30 : Caractérisation morphologique et structurale des Nws (nanofils) de ZnO dopé N. (a, b) Images MEB des Nws du ZnO non dopé et dopé à l'azote, respectivement. (c) TEM basse résolution et SAED (Inset) des Nws de ZnO non dopé. (d) TEM haute résolution des Nws de ZnO. (e) TEM basse résolution et SAED (Inset) des Nws de ZnO dopés N. (f) TEM Haute résolution des NWs de ZnO dopé N. Réf [85].

La courbe I_{DS} - V_{DS} de FET basée sur des nanofils de ZnO dopé N montrait une dépendance opposée à V_g (Fig. 31), ce qui signifiait la conductivité de type p des nanofils. La concentration et la mobilité des trous ont été estimées à $(1-2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $10-17 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectivement. L'émission d'exciton lié à l'accepteur était de 3.356 eV. Barnes a préparé des films de ZnO dopé N de type p avec des concentrations typiques de trous de $6 \pm 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et des mobilités entre 0.5 et $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ par dépôt chimique en phase vapeur sous haute pression assistée d'un plasma [86].

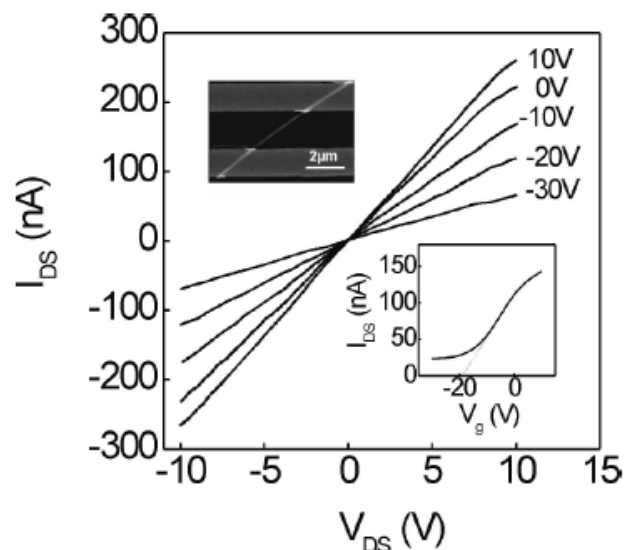


Figure 31 : Tracés de l' I_{DS} - V_{DS} des nanofils ZnO dopés à l'azote à différents V_g avec Ni (50 nm) comme électrode. Le diamètre du nanofil est de 100 nm et la longueur effective de la porte (gate) est de 2.5 μm . L'inset de gauche montre une image SEM du FET et l'inset de droite I_{DS} - V_g au $V_{DS} = 10 \text{ V}$. Réf. [85].

Xiang et al. ont étudié l'influence du recuit sur le type de conduction des nanofils dopés de ZnO déposé sur un substrat de saphir plan a par CVD [87]. Le mélange O_2/N_2 a été utilisé comme gaz porteur. Un mélange de poudre de ZnO, de poudre de Zn, de poudre de graphite (un rapport molaire de 1:1 ZnO/C) et de poudre de P_2O_5 a été utilisé comme source. Après la croissance de nanofils ZnO dopés P, ZnO:P Nws (nanowires) ont été recuit dans une atmosphère de gaz N_2 à 850 °C. Caractéristiques des FET de nanofils ZnO a montré que les deux nanofils tels que déposé ZnO dopé P et involontairement dopé ZnO Nws avait un comportement n-type et les nanofils de ZnO dopé P recuit présentait une conduction de type p avec une mobilité de $\sim 1.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (Fig. 32). La conduction p-type de ZnO:P recuit était assez stable et persiste pour le stockage dans l'air pendant plus de 2 mois avant de montrer un comportement n-type. Dans les spectres de PL à basse température du nanofil de ZnO:P recuit, deux excitons neutres liés à l'accepteur à 3.357 et 3.353 meV, respectivement, ont été observés.

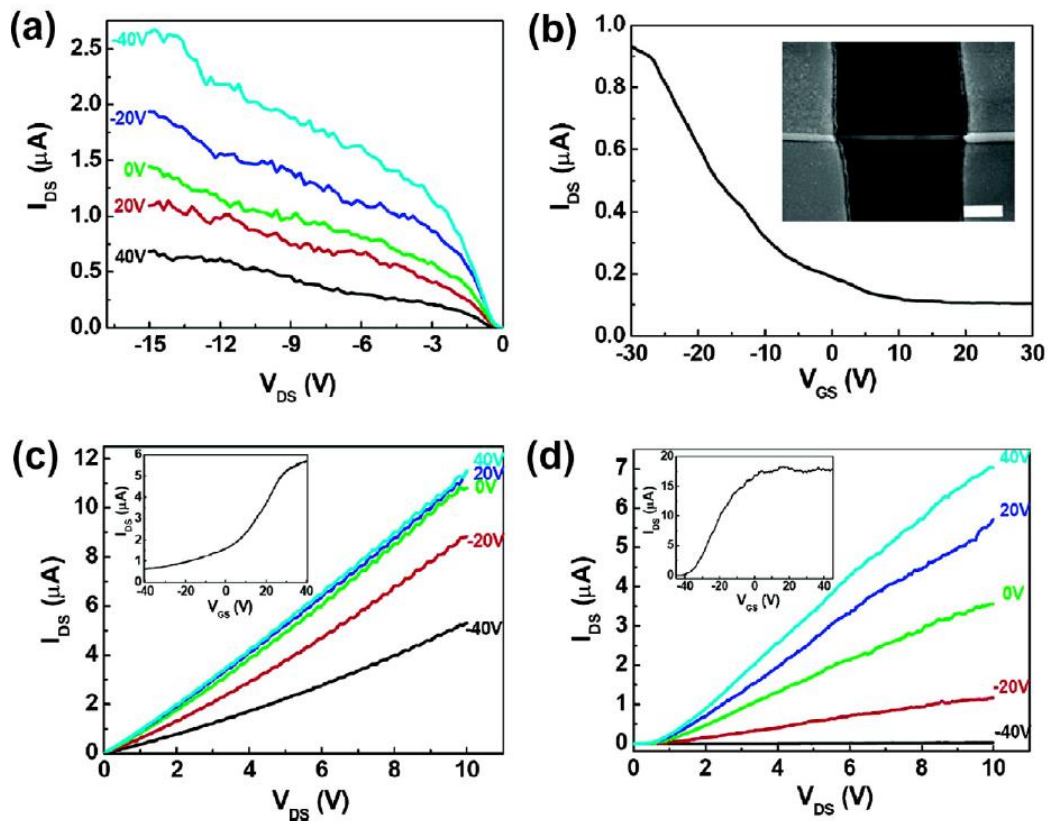


Figure 32: Tracés caractéristiques des FETs à base de ZnO en nanofils (nanowires). (a) I_{DS} – V_{DS} du nanofil de ZnO:P traité par le transistor RTA à différentes tensions arrière (Back-gate voltages). (b) Tracé I_{DS} – V_{GS} du transistor recuit du nanofil de ZnO:P à V_{DS} 15 V. Encart : image SEM du dispositif mesuré. La barre d'échelle est de 500 nm. (c) Tracés I_{DS} – V_{DS} du transistor à nanofil de ZnO:P tel qu'il a été développé aux différentes tensions de la porte arrière. Encart : tracé I_{DS} – V_{GS} correspondant au V_{DS} 6 V. (d) tracés I_{DS} – V_{DS} du transistor nanofil n-type de ZnO à différentes tensions arrière. Le tracé I_{DS} – V_{GS} correspondant au V_{DS} 15 V est affiché dans l'encart. Réf. [87].

Zhang et al. ont étudié l'électroluminescence ultraviolette (UV) de l'homojonction du nanofil de ZnO dopé As préparé par CVD [88]. Le mélange de poudres de ZnO et de graphite (le rapport molaire, 1:1) a été utilisé comme source de matériaux. Les réseaux de nanofils ZnO ont été déposés sur des substrats GaAs, puis les échantillons ont été recuits sous O_2 à 650 °C pendant 15 minutes pour réaliser la diffusion de As du substrat GaAs dans le ZnO. La courbe I–V de la structure n-ZnO/p-ZnO nanowire matrice ou réseau/GaAs après recuit a montré un comportement de rectification clair, indiquant la formation d'homojonction ZnO. De plus, une émission distincte de EL ultraviolette centrée à 382 nm a été obtenue à la température ambiante.

La Fig. 33 montre la microstructure des nanofils ZnO de type p dopés Sb déposés (cultivés) selon la méthode CVD par Wang et al. [89], révélant la nature monocristalline des nanofils de ZnO. Pour étudier les propriétés électriques du nanofil ZnO, les FET à base de nanofil ZnO ont été préparés par photolithographie standard. La courbe I_d – V_d du FET basée sur le nanofil de ZnO dopé au Sb montrait une dépendance opposée au V_g , indiquant le comportement type p du nanofil (Fig. 34). La concentration et la mobilité du trou ont été calculées à $6.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $0.037 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, respectivement. Wang et al. ont également préparé des homojonctions ZnO p–n basées sur des réseaux de nanofils de type p dopés Sb et des

couches minces de type n. Le comportement de rectification de la courbe I-V obtenu à partir des homojonctions a également prouvé la conduction de type p du nanofil ZnO dopé Sb [89].

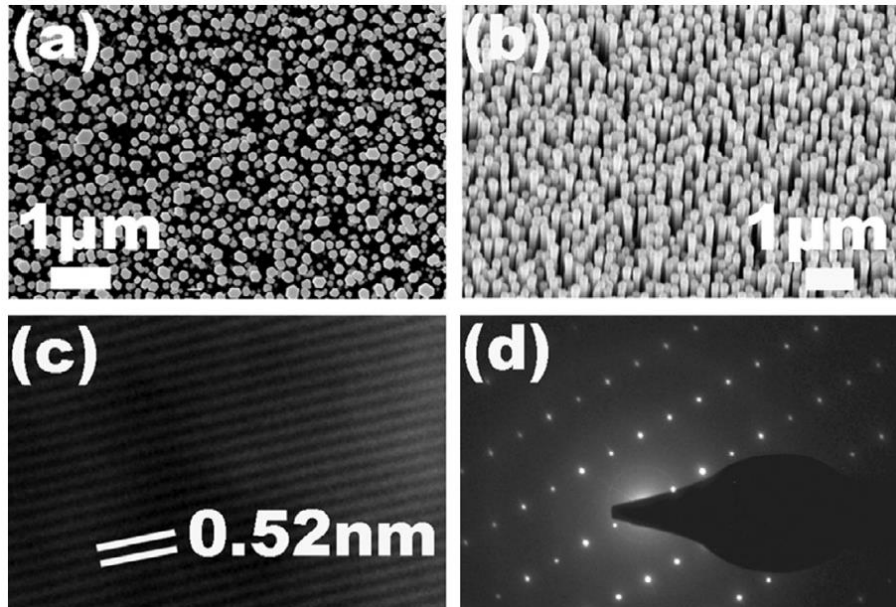


Figure 33 : (a) Vue de dessus et (b) images MEB à vue latérale de nanofils de ZnO de type p juste après croissance. (c) Image TEM haute résolution d'un nanofil unique. L'espacement entre deux couches atomiques est mesuré à 0.52 nm. (d) Schéma de diffraction des électrons de zone sélectionné, indiquant la caractéristique monocristalline du nanofil. Réf. [89].

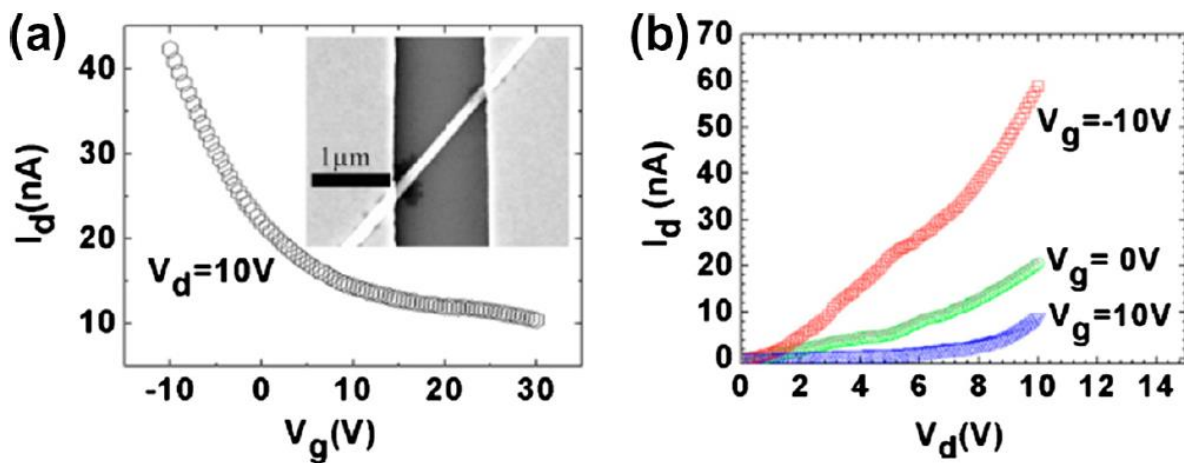


Figure 34 : (a) I_d - V_g courbe du FET nanofil de ZnO sous $V_d = 10$ V. Inset montre l'image SEM du NWFET. (c) I_d - V_d courbes du FET nanofil de ZnO enregistré à différentes tensions de porte (gate voltages). Réf. [89].

7.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur métal-organique (MOCVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur métal-organique, également connu sous le nom d'épitaxie de phase vapeur organométallique (OMVPE) et d'épitaxie de phase vapeur métal-organique (MOVPE), est une méthode de croissance par dépôt chimique en phase vapeur par

épitaxie des matériaux [2,6,90-93]. Elle présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de croissance des matériaux, telles qu'une excellente uniformité du film sur de grandes surfaces, une bonne couverture de phase, un contrôle facile et reproductible de la stoechiométrie du film via la composition de la phase gazeuse [91]. Il est couramment utilisé dans l'industrie électronique. Avec la MOCVD, les cations nécessaires à la croissance du film sont livrés comme constituants des molécules organométalliques. Pour la croissance du film d'oxyde avec MOCVD, les conditions types sont les suivantes : (i) une pression de procédé faible (0.7 à 13 mbar), (ii) un débit de gaz porteur (Ar et/ou N₂O) de 50 à 500 SCCM, et (iii) un débit de gaz oxydant (O₂ et/ou N₂O) de 100–2000 sccm et le débit du précurseur MO liquide de 0.07–1 ml/min [91]. De plus, la température du substrat est un autre paramètre important parce qu'elle détermine le taux de dépôt des précurseurs et a un effet important sur la structure des films. Les précurseurs MO liquides ou solides peuvent être dissous dans le liquide organique, mélangés et introduits dans la cellule d'évaporation, puis introduits dans le réacteur par le gaz porteur [91]. Fig. 35a et b présentent respectivement le schéma de la technique de distribution des liquides et le schéma d'un système MOCVD.

Huang et al. ont fabriqué des films de ZnO intrinsèques sous pression atmosphérique MOCVD sous divers rapports de débit de gaz de [H₂O]/[DEZn] (rapport VI/II) variant de 0.55 à 2.74 [94]. Fig. 36 montre les propriétés électriques à différents rapports [H₂O]/[DEZn]. On peut voir que les films de ZnO de type p avec une concentration de trou de l'ordre de $\sim 10^{17}$ cm⁻³ ont été réalisés à des rapports VI/II supérieurs à 1.0. Les émissions d'exciton liées aux accepteurs neutres du ZnO de type p étaient de 3.350 à 3.355 eV. En particulier, le film de ZnO de type p déposé avec [H₂O]/[DEZn] = 1.10 présentait la plus grande mobilité de 91.6 cm²/V.s et la plus faible résistivité de 0.369 Ω.cm. Ils attribuaient la conduction de type p des films de ZnO non dopés au défaut V_{Zn}.

Ma et al. ont préparé le ZnO de type p intrinsèque par MOCVD (MOVPE) en contrôlant la pression partielle d'oxygène pendant la croissance. Ils ont fixé le débit de DEZn à 6.45×10^{-5} mol/min et ont changé la pression partielle d'O₂ de 25 à 75 Pa [95]. Pour les films de ZnO à pression partielle O₂ supérieure à 55 Pa, les films présentaient une conduction de type p avec une concentration de 10^{14} à 10^{16} cm⁻³. Zeng et al. ont signalé que dans le ZnO de type p intrinsèque cultivé sur des substrats Al₂O₃ par dépôt de vapeur chimique à basse pression de métal et organique assisté par plasma, le zinc diéthylique étant la source de zinc et le plasma d'oxygène, la source d'oxygène [96]. Dans leurs expériences, le ZnO de type p intrinsèque avec une concentration de trou supérieure à 10^{17} cm⁻³ a été atteint aux températures de croissance de 250 et 300 °C.

Tan et al. ont signalé les films de ZnO dopés au carbone non intentionnellement déposés sur un substrat de saphir (0001) par MOCVD, puis recuits dans l'air, l'O₂ et le N₂ ambiant, respectivement, à 800 °C avec une pression atmosphérique pendant 1 h [97]. Le film recuit de ZnO montrait une conduction de type p et avait une mobilité et une concentration de trou assez élevées variant de 7.5 à 20.7 cm²/V.s et 1.4×10^{17} à 5.65×10^{18} cm⁻³, respectivement (Fig. 37a). L'énergie d'activation E_A et le rapport de compensation N_D/N_A ont été estimés à 50.2 meV et 0.11, respectivement (Fig. 37b).

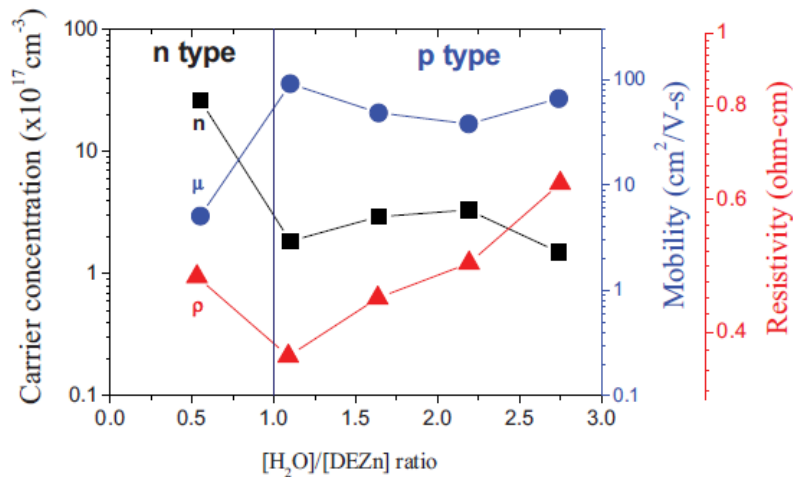


Figure 36 : Concentration, mobilité et résistivité des films de ZnO déposés à différents rapports VI/II. Réf. [94].

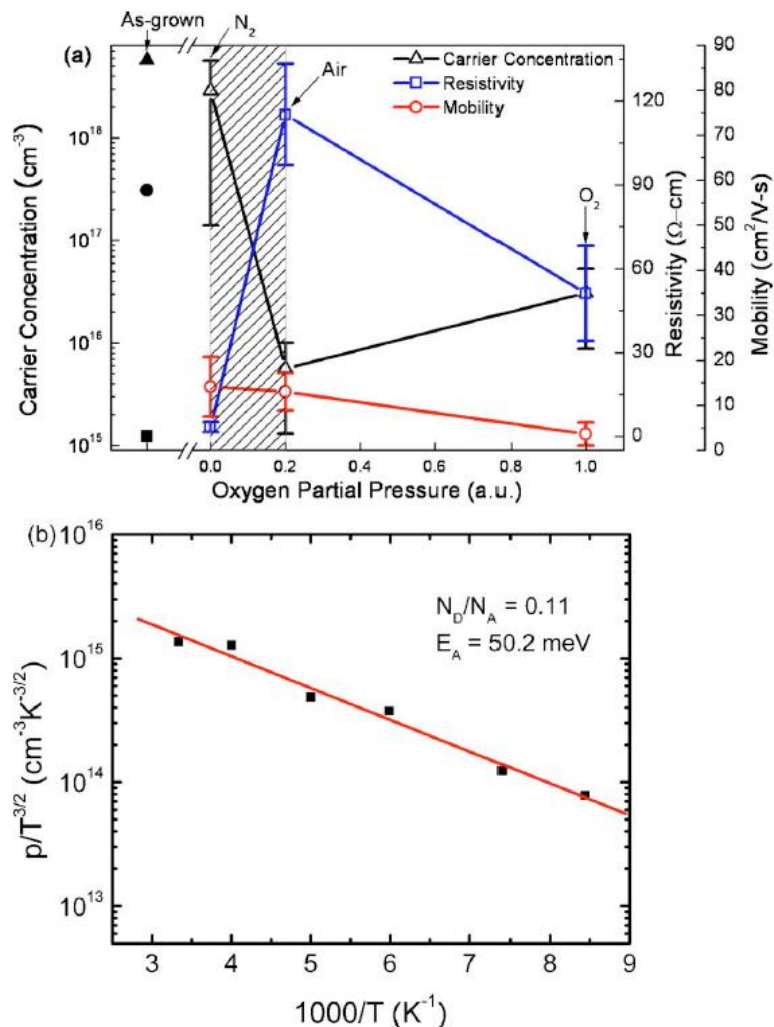


Figure 37: (a) Propriétés électriques des couches minces de ZnO caractérisées par la mesure de l'effet Hall. Les propriétés électriques de la couche mince de ZnO juste après dépôt ont été insérées comme référence et n'ont aucune relation avec la pression partielle d'oxygène (axe x). La zone ombragée montre la condition de recuit favorable pour obtenir le ZnO dopé Carbone de type p en couches minces. **(b)** Concentration du trou en fonction de la température de la couche mince de ZnO dopé C de type p. Réf. [97].

Xu et al. ont fabriqué des films de ZnO par MOCVD à basse pression sur des substrats de verre avec du diéthylzinc (DEZ) comme source organique et du NO et du N₂O comme source d'oxygène et de N [98]. Le Tableau 8 présente les propriétés électriques des films de ZnO dopés N déposés à différentes températures. Lorsque la température est de <380 °C, le film montre la conduction de type n, et lorsque la température ≥380 °C, les films présentent un comportement de type p avec des concentrations de 10¹⁵ à 10¹⁷ cm⁻³. Du et al. ont signalé les films de ZnO de type N dopés avec des concentrations de 5.5×10¹⁵ à 8.3×10¹⁷ cm⁻³ par MOVPE [99].

Wang et al. ont étudié des films de ZnO de type p avec le co-dopage (Ga,N) sur des substrats de saphir par MOVPE [100]. Le diéthylzinc (DEZn) était la source de zinc et le N₂O a été utilisé comme source d'oxygène, le diméthylhydrazine (DMHy) comme source d'azote, et le triméthylgallium (TMGa) et le DMYy comme source de gallium. Les mesures de Hall ont montré que le ZnO co-dopé (Ga,N) poussait à 500–550 °C avec une conduction de type p avec une concentration de trou d'environ 2.41×10¹⁸ cm⁻³ et une mobilité de trou d'environ 4.29 cm² V⁻¹.s⁻¹. L'énergie de l'accepteur a été estimée à 160 meV à partir des spectres de photoluminescence à basse température.

Pan et al. ont signalé que des couches minces de ZnO de type P dopées étaient déposés sur des substrats de quartz et de type N Si(100) par dépôt chimiques en phase vapeur métalorganiques [101]. Dans leurs expériences, le diéthylzinc a été utilisé comme source de zinc, et la poudre de haute pureté O₂ et P₂O₅ a été utilisée comme source d'oxygène et source de dopant P, respectivement. Ils ont utilisé un évaporateur thermique spécial pour évaporer le P₂O₅. Fig. 38 montre la dépendance des propriétés électriques des films de ZnO dopés P sur le quartz à la température d'évaporation. Les films de ZnO ont montré un comportement type p et les propriétés électriques optimales du ZnO déposé à 450 °C sur le quartz ont été atteints avec une résistivité de 14.9 Ω.cm, une mobilité de 0.227 cm² V⁻¹.s⁻¹, et une concentration de trou de 1.84 ×10¹⁸ cm⁻³.

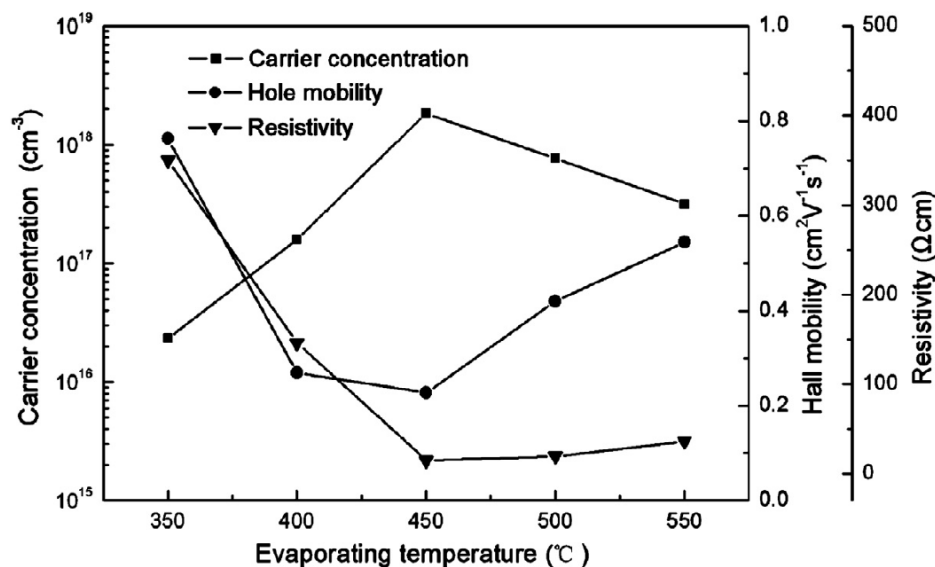


Figure 38 : La résistivité, la mobilité Hall et la concentration des porteurs de charges des couches minces de ZnO dopées P déposés sur des substrats de quartz en fonction de la température d'évaporation P (350–550 °C). Réf. [101].

Huang et al. ont préparé des films de ZnO sur des substrats GaAs sous pression atmosphérique MOCVD, puis les ont recuits à différentes températures de 500 à 650 °C [102]. La Fig. 39 montre les propriétés électriques des films de ZnO en fonction de la température de recuit du film. Les films de ZnO recuits présentaient un comportement type p avec des concentrations de 4.7×10^{18} à $8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

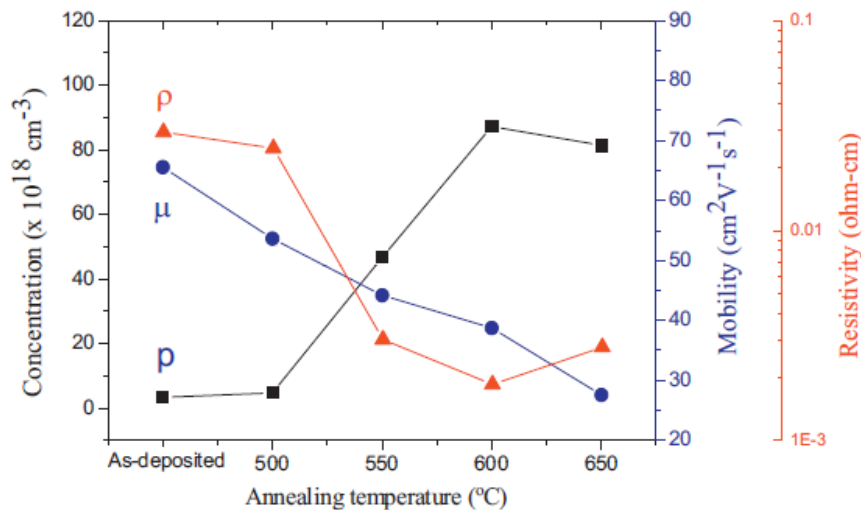


Figure 39 : Résistivité (ρ), mobilité (μ) et concentration des porteurs (p) des films de ZnO : juste après dépôt et post-recuits à différentes températures. Réf. [102].

7.4. Pulvérisation cathodique assistée d'un magnétron :

Le pulvérisation cathodique assistée d'un magnétron (pulvérisation DC, pulvérisation RF et pulvérisation réactive) est une technique de croissance populaire pour les études des couches minces en raison de son faible coût, la simplicité et la basse température de fonctionnement [2,64,65,91,103,104]. Lors du dépôt par pulvérisation, le matériau cible est bombardé d'ions énergétiques, comme Ar^+ , pour libérer des atomes cibles. Ces atomes sont ensuite déposés sur une surface de substrat voisine sous forme de mince couche. Le plasma nécessaire pour pulvériser les matériaux cibles peut être généré par diverses sources d'énergie. La pulvérisation plasma DC et RF sont couramment utilisés et combinés avec un champ magnétique de polarisation qui permet de contrôler l'énergie cinétique de l'espèce pulvérisée. Un taux de dépôt typique de 1 à 10 nm/min est obtenu par la pulvérisation cathodique assisté d'un magnétron avec une densité de puissance de 0.5 à 2 W/cm^2 et une pression de gaz de travail de l'ordre de 10^{-3} mbar [91]. Actuellement, le pulvérisateur magnétron a été utilisé pour fabriquer des matériaux semi-conducteurs, diélectriques, isolants, magnétiques et supraconducteurs oxyde ainsi que des catalyseurs, revêtements de protection, et plus encore. La Fig. 40 montre un schéma du système de pulvérisation magnétron et une photographie de la lueur typique de la cible de ZnO lors de la pulvérisation [103].

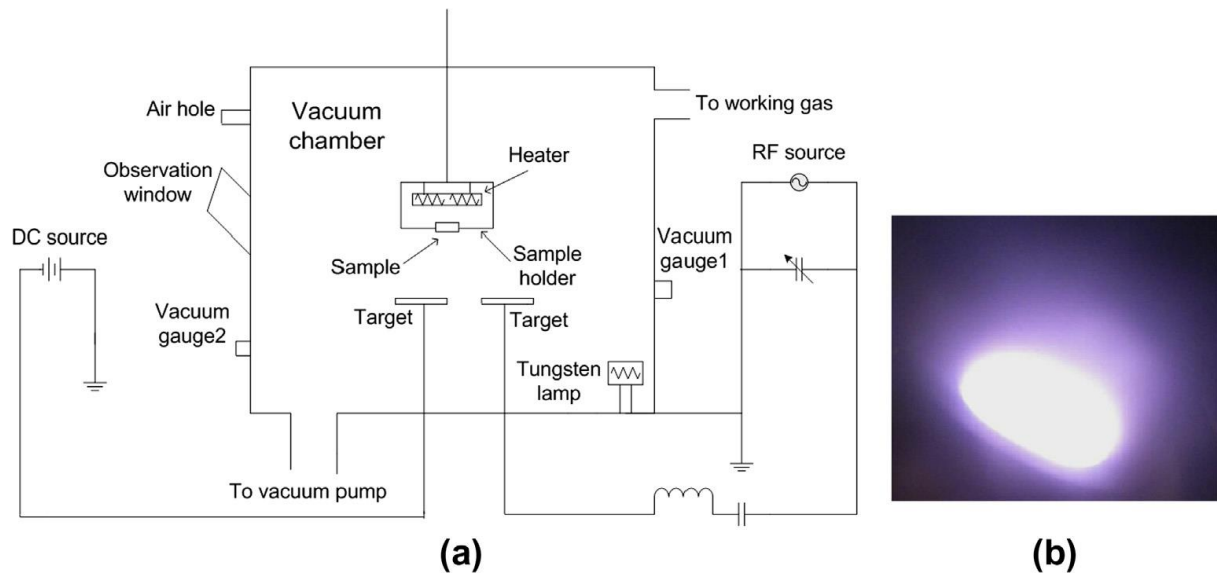


Figure 40 : (a) Schéma du système de pulvérisation magnétron DC/RF. (b) Photographie de la lueur typique de la cible de ZnO lors de la pulvérisation [103].

Zeng et al. ont signalé que les films de ZnO de type p dopés au Li étaient déposés sur des substrats de verre avec une concentration de 10^{15} à 10^{17} cm^{-3} par pulvérisation magnétron réactif à courant continu [105]. La cible de pulvérisation était un disque de métal de Zn mélangé avec 0.1 at.% de Li. De l' O_2 et de l'Ar de haute pureté ont été utilisés comme gaz de pulvérisation avec une pression totale constante de 4 Pa. Les films de ZnO de type p dopés au Li ont été déposés à une température comprise entre 450 et 600 °C. Le résultat optimisé a été obtenu à une température de substrat de 550 °C avec une résistivité de 16.4 $\Omega\cdot\text{cm}$, une mobilité Hall de 2.65 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, une concentration de trous de 1.44×10^{17} cm^{-3} . L'énergie d'activation de l'accepteur était d'environ 110 meV. Tang et al. ont utilisé le pulvérisateur magnétron RF pour fabriquer des films minces de type p dopés Li en pulvérisant des cibles de ZnO dopées Li à température ambiante. Lorsque le contenu en Li dans la cible est de 1 at.%, l'hétérojonction ZnO:Li/n-Si affichait un comportement de rectification, indiquant que le film de ZnO dopé au Li avait une conduction de type p [106].

Wu et al. ont préparé les couches minces de ZnO dopé K de type p sur des substrats de Al_2O_3 (0001) par pulvérisation magnétron RF, en utilisant la cible ZnO mélangée avec 1 wt.% de K_2O [107]. Les gaz de haute pureté d'Ar et d' O_2 fonctionnaient avec une pression totale constante d'environ 3 à 5 Pa. Les mesures de Hall ont montré que le ZnO est de type p était déposé à une température de substrat de 300 à 700 °C, avec une concentration de 10^{16} à 10^{17} cm^{-3} . Les films se composaient de colonnes à tassement dense perpendiculaires au substrat et avaient une grande douceur de la surface et les cristaux sont nanométriques (Fig. 41).

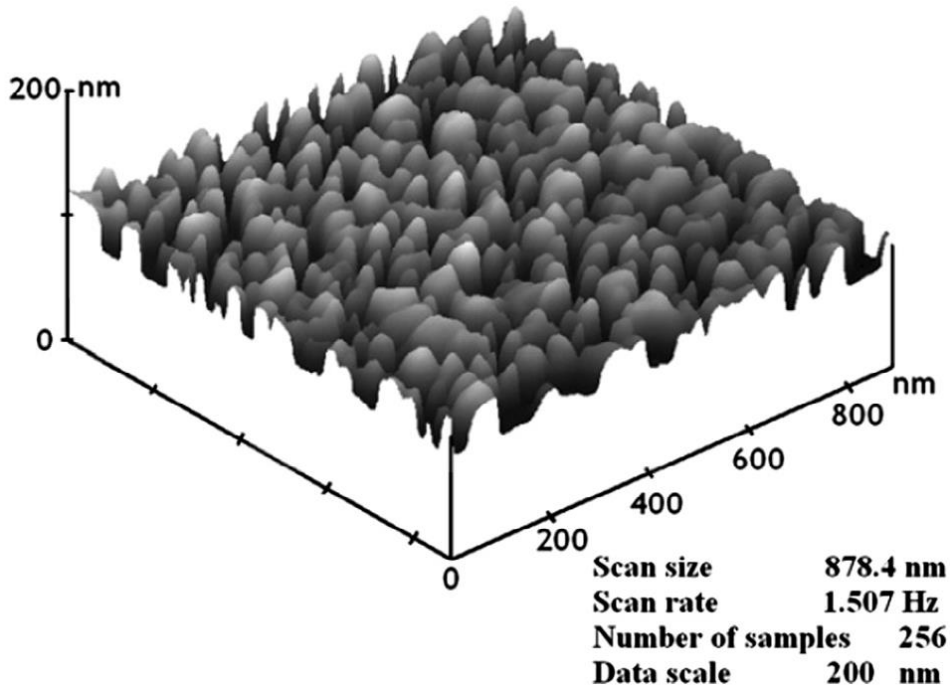


Figure 41 : Image 3D AFM de film de ZnO dopé K de type p, déposé sur un substrat d'Al₂O₃ (0001). Réf. [107].

Les films de ZnO co-dopés Al-N de type p ont été déposés par le pulvérisateur magnétron réactif en utilisant comme métal cible 0.4 at.% de Zn dopé à l'Al et l'N₂O comme gaz de pulvérisation [108]. Les films de ZnO co-dopés d'Al-N déposés sur le quartz à 500 °C présentaient un comportement de type p avec une concentration de 10^{18} cm^{-3} . Des hétérojonctions **p-ZnO/n-Si(100)** co-dopés Al-N et des homojonctions **p-Zno/ZnO dopé Al de type n** co-dopé Al-N ont été préparées et leurs courbes I-V ont montré un comportement rectifiant, confirmant la conduction type p des films de ZnO co-dopé Al-N. Kumar et al. ont préparé des films de ZnO co-dopés Ga-N de type p par pulvérisation d'une cible de ZnO:Ga₂O₃ dans une atmosphère de N₂O pur [109]. Des échantillons de ZnO de type p ont été fabriqués dans la plage de température de 450-600 °C et le film co-dopé déposé à 550 °C avait une résistivité la plus faible de 38 Ω.cm et une concentration de trou de $3.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'analyse de la structure et de la morphologie de la surface pour les films a révélé que les films avaient une haute qualité avec une structure colonnaire dense et d'orientation suivant l'axe *c*. Chen et al. ont réalisé des films de ZnO type p co-dopés In-N sur différents substrats par pulvérisation magnétron réactif DC [110]. Le In_xZn_{1-x} métallique a été utilisé comme cible pour le co-dopage, un mélange d'Ar et de N₂O était utilisé comme gaz de travail avec le rapport de 1:1 et la pression totale de 4 Pa. Le **Tableau 9** montre les propriétés électriques des films de ZnO co-dopés In-N à différentes températures. A basse température ($\leq 480 \text{ °C}$), les films montrent une haute résistivité et le type de conduction n'est pas confirmé, à température intermédiaire ($490 \text{ °C} \leq T \leq 580 \text{ °C}$), les films co-dopés de ZnO présentent un comportement de type p et à haute température ($T \geq 590 \text{ °C}$), le type de conduction des films change en type n à partir du type p. Ils ont considéré que le type de conduction des films de ZnO co-dopés pourrait être contrôlé en ajustant les conditions de croissance pendant le dépôt du film.

Temperature (°C)	Carrier type	Resistivity (Ω cm)	Hall mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Carrier concentration (cm^{-3})
400	...	1.70×10^5	1.36	2.70×10^{13}
450	...	1.31×10^5	2.73	1.75×10^{13}
460	...	7.45×10^4	3.07	2.73×10^{13}
470	...	1.37×10^4	2.98	1.53×10^{14}
480	...	1.39×10^4	2.15	1.21×10^{14}
490	<i>p</i>	4.15×10^3	1.11	1.78×10^{15}
500	<i>p</i>	2.32×10^3	0.746	2.52×10^{15}
510	<i>p</i>	640	0.245	3.98×10^{16}
520	<i>p</i>	120	0.363	1.43×10^{17}
530	<i>p</i>	69.4	0.711	1.26×10^{17}
540	<i>p</i>	23.7	0.752	3.51×10^{17}
550	<i>p</i>	45.8	0.815	1.67×10^{17}
560	<i>p</i>	67.9	1.62	5.69×10^{16}
570	<i>p</i>	128	1.19	4.09×10^{16}
580	<i>p</i>	211	1.58	1.87×10^{16}
590	<i>n</i>	2.77×10^3	1.93	1.17×10^{15}
600	<i>n</i>	793	0.113	6.94×10^{16}

Tableau 9 : Propriétés électriques des films de ZnO co-dopés In–N produits à différentes températures. Réf. [110].

Des films minces de ZnO co-dopés B–N ont été réalisés par la pulvérisation magnétron radiofréquence en utilisant la cible ZnO mélangé avec 1 at.% BN et un mélange d’argon et d’oxygène sous forme de gaz pulvérisateur [111,112]. Le type de conduction des films dépendait des rapports de pression partielle de l’oxygène dans le gaz de pulvérisation. Lorsque le rapport de pression partielle de l’oxygène était de 70 %, le film de ZnO co-dopé montrait une conduction de type p avec une concentration de trous de $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [111].

Kim et al. ont signalé la réalisation de ZnO de type p par dopage P et activation thermique du dopant [113]. Les films dopés P de ZnO ont été déposés sur un plan saphir par pulvérisation magnétron RF, en utilisant la cible ZnO mélangée avec 1 wt.% de P_2O_5 . Les films ZnO:P déposés présentaient une conductivité de type n et ces films ont été convertis en ZnO de type p par un procédé de recuit thermique rapide (RTA) à une température supérieure à 800 °C dans un milieu N_2 . Les films de ZnO:P type p avaient une concentration de 10^{17} à 10^{19} cm^{-3} , une mobilité de 0.53 à 5.51 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, une résistivité de 0.59 à 4.4 $\Omega.\text{cm}$. Les Figures 42 et 43 montrent la concentration et la mobilité des films de ZnO:P traités par recuit thermique rapide, respectivement.

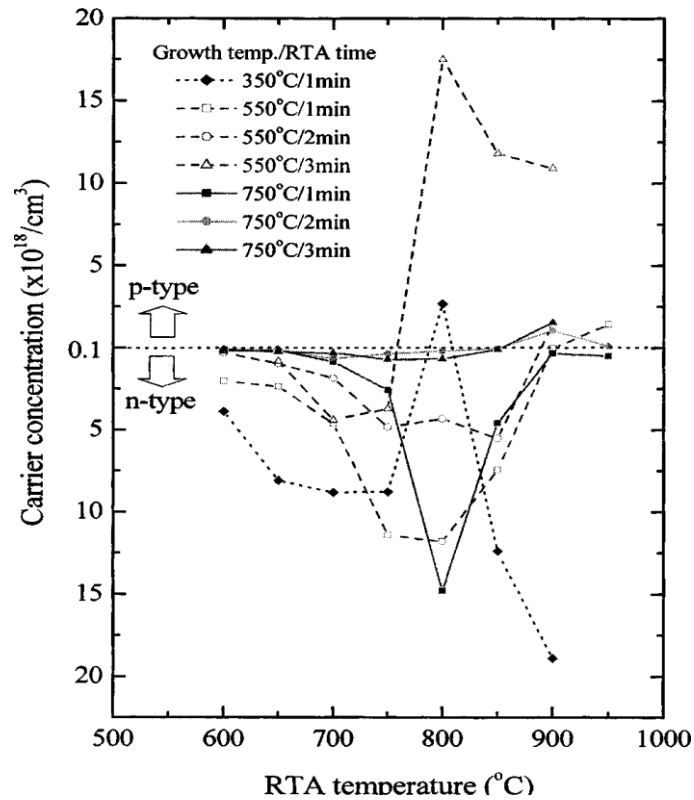


Figure 42 : Concentration des porteurs de charges des couches minces de ZnO dopé phosphore traitées par RTA, (état RTA; de 600 à 950 °C, 1-3 min, N₂ ambiant). Réf. [113].

Wang et al. ont préparé des films de ZnO co-dopés P–Ga sur des substrats de saphir par pulvérisation magnétron avec une cible de ZnO mélangée avec 5 wt.% P₂O₅ et 0.2 wt.% Ga₂O₃ [115]. Les films ont été déposés à 300 °C puis recuits à 600 °C pendant 40 min sous vide. Les films tels que développés ont montré un comportement de type n avec une concentration d'électron de 10¹⁸ cm⁻³, cependant, le type de conduction des films de ZnO co-dopés ont été changé en type p par recuit sous vide. La concentration des trous, la mobilité des porteurs et la résistivité des films de ZnO:P co-dopés P-Ga de type p étaient respectivement de 1.6×10¹⁸ cm⁻³, 9 cm²/V.s et 0.37 Ω.cm.

Wang et al. ont étudié des films de ZnO de type p dopés déposés par pulvérisation et diffusion thermique [116]. Des films de ZnO ont été déposés sur le substrat semi-isolant GaAs(001) à différentes températures (400, 500 et 600 °C) par pulvérisation magnétron RF avec une cible ZnO frittée, puis le traitement de recuit a été effectué dans la chambre de croissance pendant 60 min avec diverses conditions de recuit.

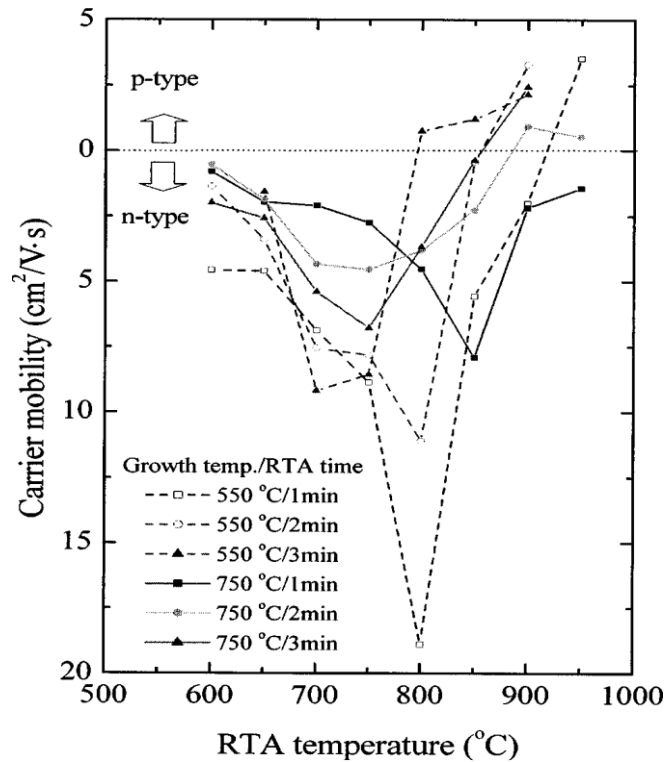


Figure 43 : Mobilité des porteurs de charges des films minces de ZnO dopés au phosphore traités par RTA. Réf. [113].

Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) des films de ZnO indiquaient que les films étaient d'une structure wurtzite monophasée et une orientation privilégiée le long de l'axe c . Dans le profil de profondeur de la spectroscopie de masse ionique secondaire (SIMS) des films de ZnO recuits, comme le montre la Fig. 44, Comme a été observé clairement et son profil de concentration était presque plat tout au long de la profondeur du film, indiquant que As a été diffusé dans le film de ZnO avec une distribution uniforme.

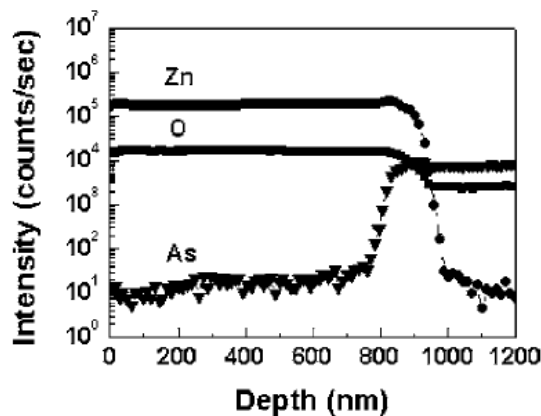


Figure 44 : Profil de profondeur SIMS du film de ZnO dopé As déposé à 400 °C, puis recuit à 750 °C dans un $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa d'oxygène ambiant. Réf. [116].

Les mesures de l'effet Hall ont montré que tous les films produits étaient de type n et ont été convertis en conductivité de type p avec des concentrations de $3.6 \cdot 10^{19}$ - $9.4 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ par recuit à 750 °C dans un vide.

Fan et al. ont préparé des films de ZnO de type p dopés déposés sur des substrats de SiO₂/Si en pulvérisant une cible céramique Zn₃-As₂/ZnO et sur du verre en co-pulvérisant des cibles de Zn₃As₂ et ZnO [117]. La température du substrat a varié de 200 à 500 °C. La Fig. 45 montre les concentrations de porteurs de charges du film de ZnO dopé As déposé sur le SiO₂/Si et les substrats de verre en fonction de la température du substrat. Les films déposés sur SiO₂/Si à 350 °C variaient de type n à p comme le montre la grande barre d'erreur et le film déposé à 400 °C présentait une conduction type p avec une concentration de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de $1.0 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ Une autre augmentation de la température du substrat réduirait la concentration du trou (Fig. 45 cercles rouges). Les films de ZnO dopés sur le verre avaient une dépendance de température très similaire à celle du substrat SiO₂/Si (Fig. 45 carrés bleus). Lorsque la température est supérieure à 350 °C, les films déposés sur verre présentaient un comportement stable de type p. En outre, le recuit peut changer le type de conduction des films de ZnO dopés de type n à p type (Fig. 45 encart). L'énergie de liaison de l'accepteur E_A a été estimée à 155 meV.

Yun et al. ont étudié les films de ZnO co-dopé Al-As déposés sur des substrats de SiO₂ en co-pulvérisant des cibles de ZnO et AlAs [118]. Des mélanges de haute pureté d'Ar et d'O₂ ont été utilisés comme gaz de travail. La puissance de la cible de ZnO a été fixée à 240W et la puissance de la cible AlAs a été modifiée de 80 à 200W pour changer le contenu Al et As. Après dépôt, les films de ZnO ont été recuits à 600 °C avec un débit constant d'O₂ ou de N₂ de 7.5 l/min pendant 5 min. Le Tableau 10 montre les propriétés électriques des films de ZnO co-dopés Al-As, indiquant que les films recuits sous atmosphère d'O₂ (échantillons 2, 3, 5 et 6) ont montré une conductivité de type p avec une concentration de trous 10^{17} à 10^{20} cm^{-3} , tandis que celles recuites dans N₂ (échantillon 1) présentaient un comportement de type n.

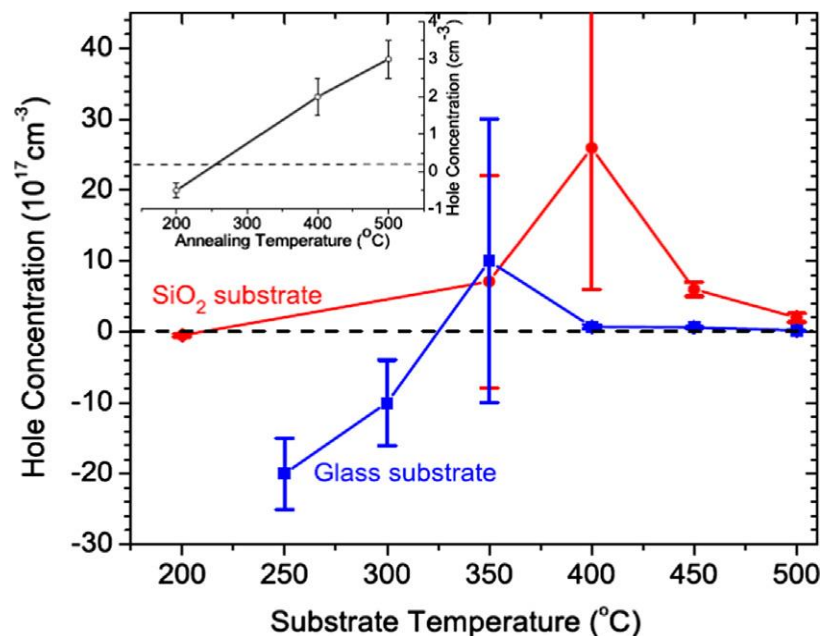


Figure 45 : Concentration des trous dans un film de ZnO dopée en fonction de la température croissante du substrat. Les cercles rouges et les carrés bleus représentaient respectivement les films déposés sur des substrats de SiO₂/Si et de verre. L'encart montre l'effet de recuit de l'échantillon de ZnO dopé de type n déposé sur SiO₂/Si à 200 °C. Réf. [117].

Sample description	Resistivity (Ω cm)	Hall mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Carrier concentration ($1/\text{cm}^3$)	Type of conductivity
Sample 1 (ZnO films deposited with 80 W and annealed in N_2)	0.991	4.23×10^{-2}	1.494×10^{20}	n
Sample 2 (ZnO films deposited with 80 W and annealed in O_2)	1	0.145	4.328×10^{19}	p
Sample 3 (ZnO films deposited with 120 W and annealed in O_2)	0.799	0.534	1.468×10^{18}	p
Sample 4 (as-deposited ZnO films prepared with 160 W)	13.817	0.633	7.135×10^{17}	n
Sample 5 (ZnO films deposited with 160 W and annealed in O_2)	12.337	0.976	5.187×10^{17}	p
Sample 6 (ZnO films deposited with 200 W and annealed in O_2)	2.122×10^{-2}	0.125	2.354×10^{20}	p

Tableau 10 : Résumé des résultats des mesures Hall à température ambiante pour les films de ZnO co-dopés Al-As. Réf. [118].

7.5. Procédé Sol-gel :

Le procédé sol-gel, également connu sous le nom de dépôt par solution chimique, est une méthode chimique humide largement utilisée dans le domaine des sciences des matériaux [119,120]. La méthode est principalement utilisée pour la préparation de matériaux à partir d'un précurseur. Dans le procédé sol-gel, le précurseur dans une solution homogène subit une succession de transformations : (a) hydrolyse du précurseur moléculaire ; (b) polymérisation par adjonction biomoléculaire successive d'ions, formant oxo-, hydroxyle ou ponts aquatiques; c) la condensation par déshydratation; d) la nucléation; e) la croissance [120]. Actuellement, deux voies sol-gel sont utilisées : les alkoxydes métalliques dans les solvants organiques ou les sels métalliques dans les solutions aqueuses. Fig. 46 montre les principales étapes de fabrication des couches minces et de la poudre par la méthode sol-gel.

Wang a préparé des films de ZnO dopés Li sur un substrat de Si de type n, par la méthode sol-gel en utilisant du nitrate de lithium (LiNO_3) comme source de Li [121]. Les spectres de XRD du ZnO ont montré que les films étaient polycristallins et que la taille du grain de cristal dépendait de la concentration de Li dans les films. Les mesures de l'effet Hall ont révélé que des films ZnO dopés Li sont de type p avaient été préparés et que la concentration, la mobilité et la résistivité des trous étaient de 3.98×10^{16} – $5.32 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 2.87 – $155 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et 1.10 – $12.34 \Omega.\text{cm}$, respectivement.

Dutta et al. ont signalé une hétérojonction p-ZnO/n-Si obtenue en déposant le film de ZnO co-dopé Al-N de type p sur un substrat n-Si par la technique sol-gel qui est peu coûteuse [122]. Dans leurs expériences, l'acétate d'ammonium [$\text{CH}_3\text{COONH}_4$] et le nitrate d'aluminium [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$], comme sources d'azote et d'aluminium, ont été ajoutés à 0.4 mol sol d'acétate de zinc 2-hydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$] avec le rapport atomique de Zn/N/Al de 1 :1:0.01, et le sol était enduit par spin-coating sur un substrat n-Si(100) nettoyé et séché à 120 °C à l'air, puis chauffé à 550 °C sous atmosphère d'oxygène.

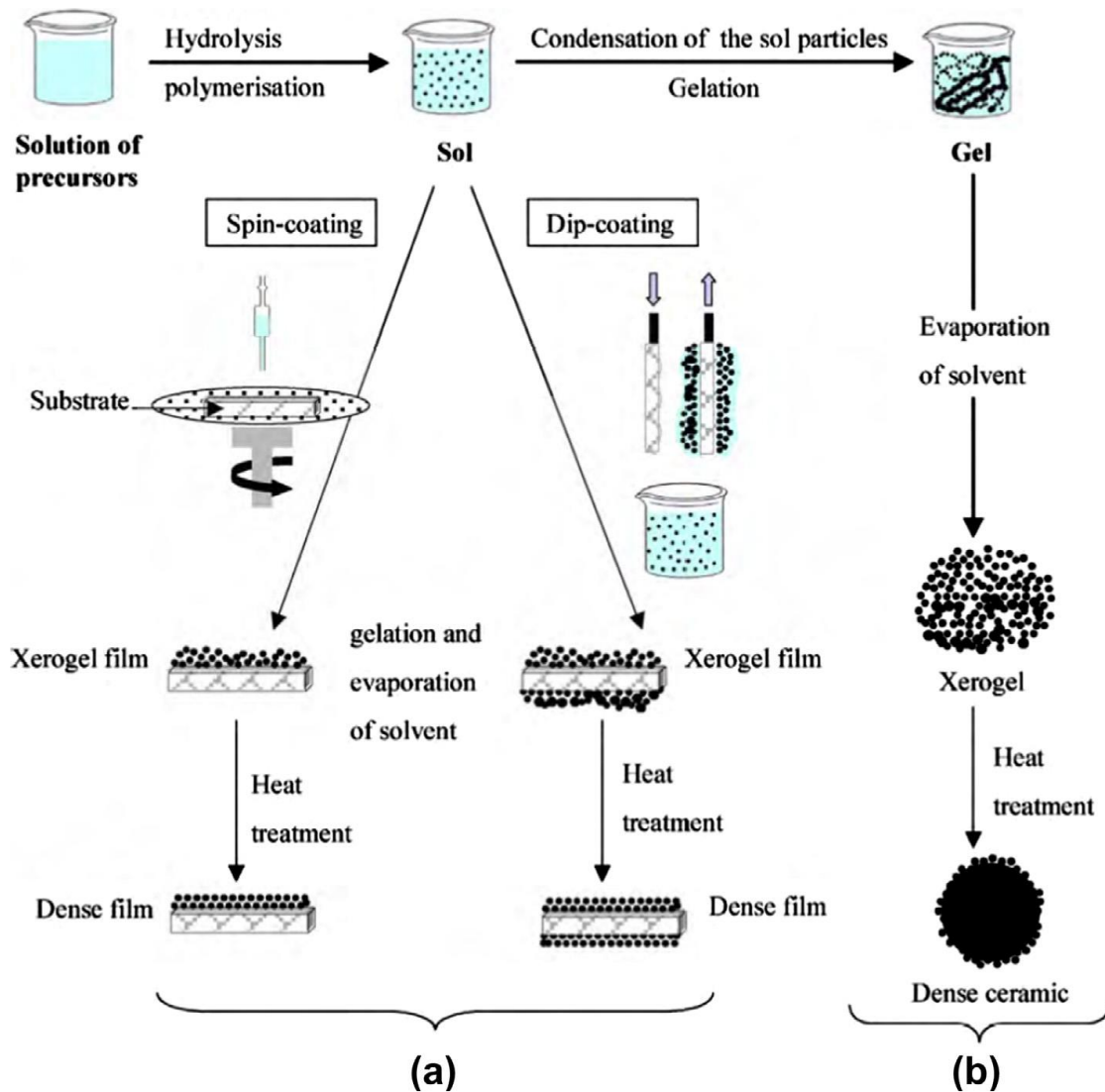


Figure 46 : Vue d'ensemble montrant deux exemples de synthèse par la méthode sol-gel. (a) Films d'un sol colloïdal. (b) Poudre d'un sol colloïdal transformée en gel. Réf. [120].

La caractéristique I-V de l'hétérojonction p-ZnO/n-Si de la Fig. 47 montre un bon comportement de rectification avec $I_F/I_R \sim 10$ à 4 V dans l'obscurité, indiquant que la conduction est de type p des films de ZnO co-dopés N-Al. Sous un éclairage UV (350 nm) et visible (450 nm), la tension d'activation de la jonction est devenue respectivement de 0.67 et 0.39 eV.

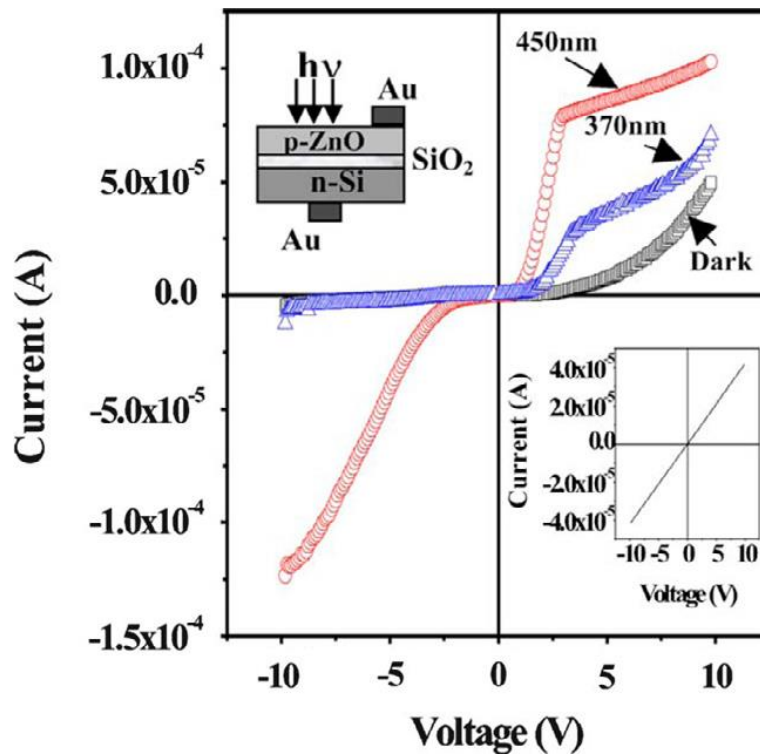


Figure 47 : Caractéristiques I–V de l’hétérojonction p-ZnO/n-Si. Les encadrés montrent le schéma schématique de l’hétérostructure p-ZnO/n-Si (en haut à gauche) et des caractéristiques I-V entre deux contacts en Or sur le ZnO (en bas à droite). Réf. [122].

Leung et al. ont reporté la fabrication de l’homojonction de ZnO p–n qui consistait en un réseau de nanofils ZnO de type n par une méthode hydrothermale recouverte d’un film de ZnO co-dopé Al-N de type p, par une méthode sol–gel, comme le montre la Fig. 48 [123]. Les films de ZnO de type p avaient une concentration de 10^{16} cm^{-3} , une mobilité de 125 à 217 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Le comportement de rectification clair de la courbe I–V obtenu à partir de l’homojonction (Fig. 49) a confirmé la conduction de type p des films de ZnO codopés Al-N.

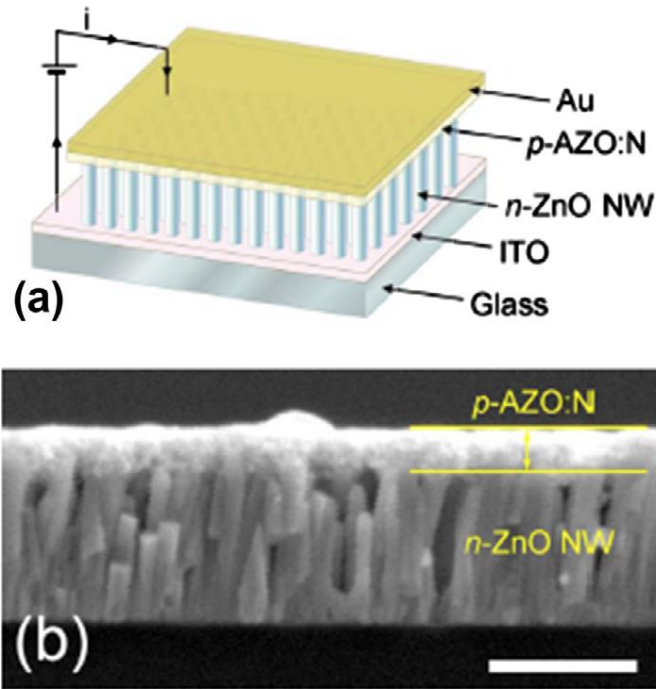


Figure 48 : (a) Schéma du dispositif d'homojonction de ZnO. Le circuit indique que le dispositif est connecté avec une polarisation positif. (b) Une image SEM de la section transversale du dispositif d'homojonction. La barre d'échelle est de 500 nm. Réf. [123].

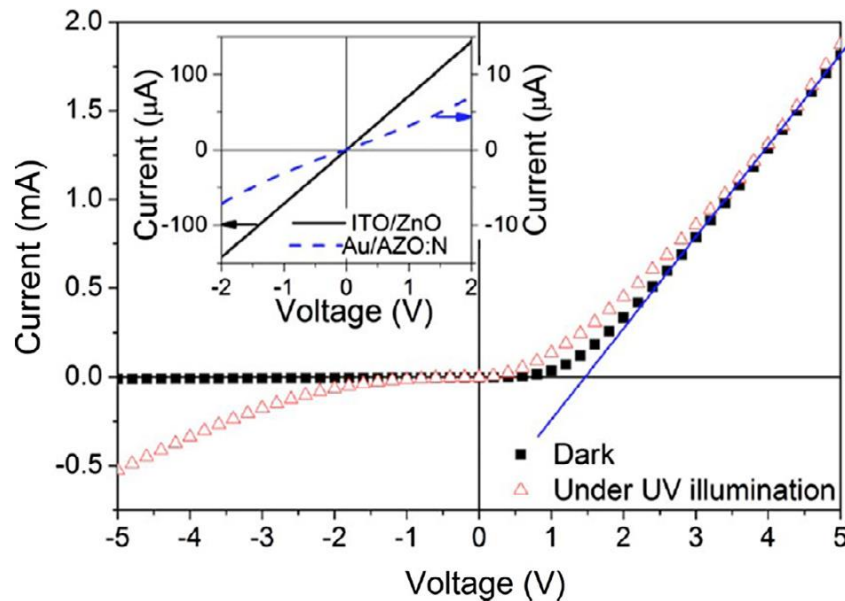


Figure 49 : Caractéristiques I–V du dispositif d'homojonction mesuré dans l'obscurité et sous éclairage UV (384 nm). L'encart montre les caractéristiques I–V du contact nanofils ITO/ZnO et du contact film Au/AZO:N. Réf. [123].

7.6. Pulvérisation ultrasonique pyrolyse (Ultrasonic spray pyrolysis : USP) :

La pyrolyse par pulvérisation ultrasonique est basée sur le dépôt thermique de la solution source par une buse ultrasonique sur la surface d'un substrat solide chauffé [124–127]. Chaque buse à ultrasons fonctionne à une fréquence de résonance déterminée par la longueur de la buse.

La technique peut être utilisée pour préparer instantanément les composés stoechiométriques et homogènes en pulvérisant les solutions avec les quantités désirées de cations dans la zone chaude d'un four électrique. La Fig. 50 montre le schéma du système de réacteur de pyrolyse par pulvérisation [124].

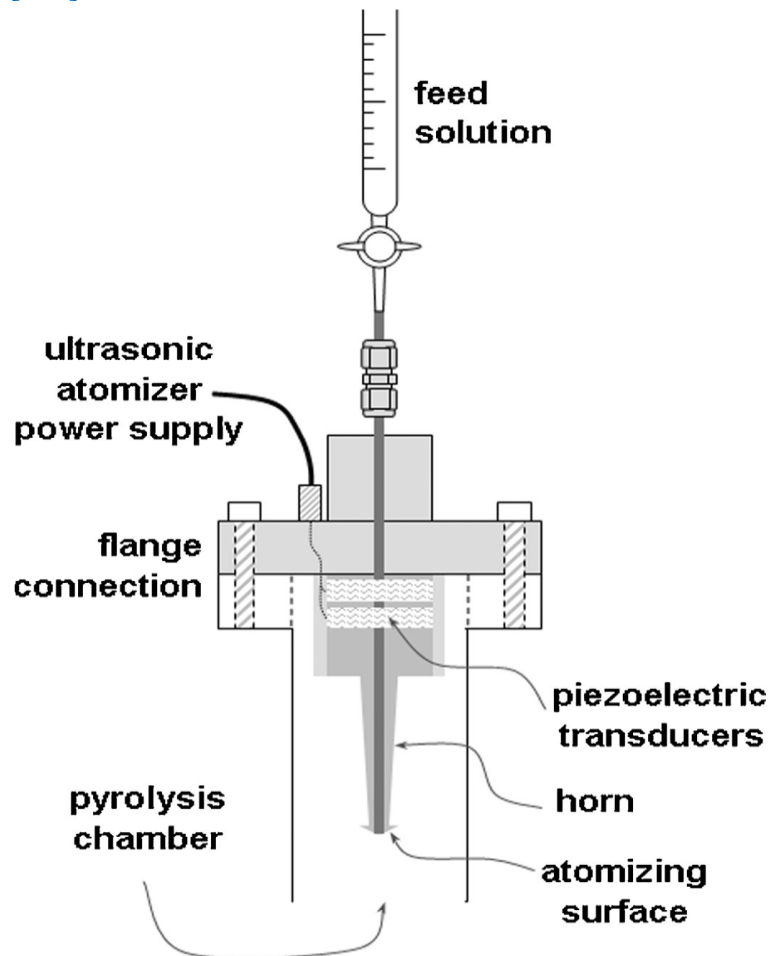


Figure 50 : Schéma du système de réacteur de pyrolyse par pulvérisation, y compris les détails du système d'alimentation et de l'emplacement de l'atomiseur à ultrasons dans la chambre de pyrolyse. Réf. [124].

Wang et al. ont fabriqué par pulvérisation ultrasonique pyrolyse une mince couche de ZnO de type p intrinsèque sur un substrat de saphir et ont étudié la relation entre les joints de grains et la conductivité de type p [128]. La solution aqueuse de nitrate de zinc (0,1 M) a été utilisée comme précurseur. Le N₂, l'air et l'O₂ de haute pureté ont été choisis comme gaz vecteurs. Ils ont constaté que le ZnO déposé avec divers gaz porteurs présentait différents types de conduction. Le film déposé avec N₂ avait une conduction de type n (Une résistivité : $3.53 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, une mobilité : $13.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, une concentration d'électrons : $1.34 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), le film ZnO préparé avec de l'air comme gaz porteur a montré une conduction de type p avec la haute résistivité (Une résistivité : $1.92 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, une mobilité : $127 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, et une concentration de trous : $2.57 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) et l'échantillon obtenu avec de l'O₂ comme gaz porteur a montré une conduction de type p avec une faible résistivité (Une résistivité : $2.18 \Omega \cdot \text{cm}$, une mobilité : $261 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, et une concentration de trous : $1.10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Ils ont considéré que l'O₂ absorbé dans les joints de grains causait la conduction de type p du film de ZnO et que la

couche inverse près de la limite du grain induit le gaz de trous quasi-bidimensionnel, ce qui entraîne une grande mobilité Hall du film de ZnO de type p.

Bian et al. ont signalé que les films de ZnO de type p dopés à l'azote étaient déposés sur des substrats de Si(100) par pulvérisation ultrasonique pyrolyse avec du Zn $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ comme sources de zinc et d'azote [129]. Les films montraient une structure polycristalline hexagonale wurtzite. Les mesures de l'effet Hall et de l'effet Seebeck ont indiqué que le ZnO:N présentait une conduction de type p avec une concentration de trous de $8.59 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $24.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, une résistivité de $3.02 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ et un coefficient de seebeck de 408.2 mV/K . Le comportement de rectification de la courbe I-V obtenu à partir de l'homojonction ZnO p-n indique également le succès de la synthèse du ZnO de type p. De même, Bian et al. ont également fabriqué du ZnO co-dopé N-In de type p par pulvérisation ultrasonique pyrolyse en utilisant de l'In $(\text{NO}_3)_3$ comme source [130]. La concentration de trous, la mobilité, la résistivité et le coefficient de seebeck des films ZnO de type p étaient respectivement de $2.44 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $155 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et $1.7 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ et 1477.1 mV/K . La Fig. 51 montre la dépendance de la mobilité Hall et de la résistivité en fonction de la température des films de ZnO co-dopés N-In [130].

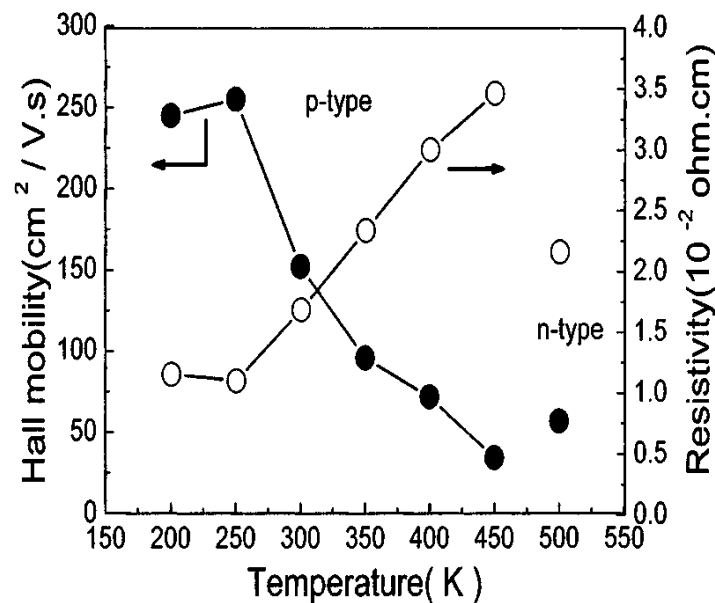


Figure 51 : Variation de la mobilité Hall et de la résistivité en fonction de la température du film de ZnO co-dopé N-In (entre 200-450 K : une conduction de type p; à 500 K : une conduction de type n). Réf. [130].

7.7. Implantation ionique :

L'implantation ionique est un processus d'ingénierie des matériaux par lequel les ions d'un matériau sont accélérés dans un champ électrique et impactés dans un autre solide [131,132]. Dans le processus, les atomes dopants sont volatilisés, ionisés, accélérés, séparés par les rapports masse-charge et dirigés vers une cible. Les atomes entrent dans le réseau cristallin, entrent en collision avec les atomes hôtes, perdent de l'énergie et finissent par se reposer à une certaine profondeur dans le solide. Fig. 52 montre le schéma d'un système d'implantation typique [131].

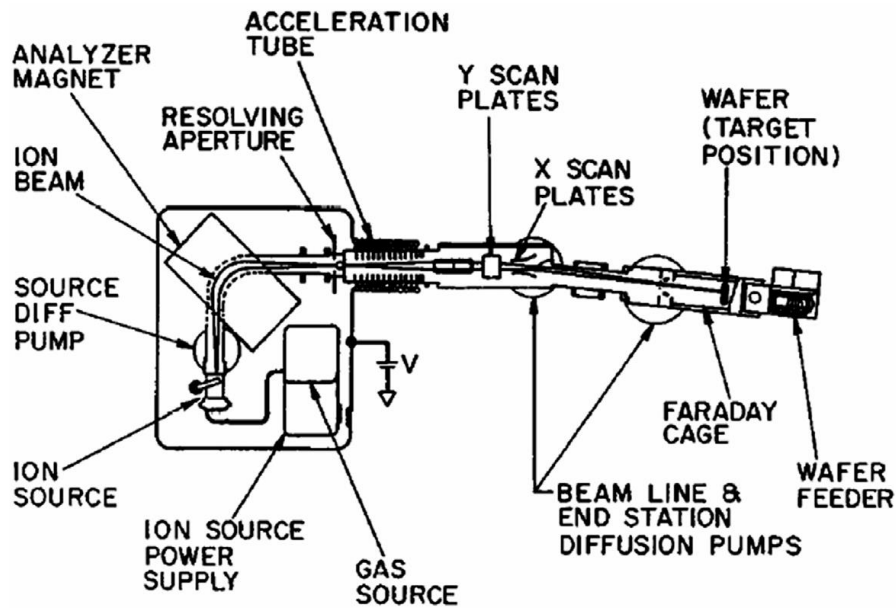


Figure 52 : Schéma d'une machine d'implantation ionique typique [131].

Actuellement, l'implantation ionique est largement utilisée pour modifier les propriétés physiques, chimiques et électriques des matériaux, y compris l'introduction de dopants dans les semi-conducteurs en raison de ses avantages, comme l'implantation sélective de certaines zones sur l'échantillon, la forte concentration des éléments d'implantation et le contrôle précis de la concentration de l'implant et de la répartition en profondeur.

Gu et al. ont déposé une homojonction ZnO p-n implantée par des atomes de N. Dans leurs expériences, l'ion N^+ a été implanté dans la face avant polie du cristal simple de ZnO à 300 °C, puis recuit à différentes températures (650-1200 °C) dans l'air [133]. La courbe I-V de l'homojonction est illustrée à la Fig. 53, ce qui indique que le type de conduction de la couche implantée N^+ était de type n et a été remplacé par le type p après le recuit. La concentration de trous de la couche de type p a été estimée à 10^{17} cm^{-3} .

Braunstein et al. ont étudié les films de ZnO implantés de As^+ déposés sur des substrats de SiO_2/Si par pulvérisation magnétron RF [134]. Des implantations ont été effectuées avec les échantillons retenus à la température de l'azote liquide, suivis d'un chauffage rapide in situ à 500-560 °C, puis les échantillons recuits à 900 °C dans l'oxygène, ou dans l'air. Les films de ZnO implantés de As^+ , en utilisant le procédé de recuit rapide par implantation à froid, sont devenues type p lors du recuit dans l'atmosphère d'oxygène, à 900 °C, avec une concentration de porteurs de charges légèrement supérieure à 10^{13} cm^{-2} . Yang et al. ont préparé des nanotiges de ZnO alignées verticalement sur un substrat Si(111) n-type par la méthode de transport en phase vapeur, puis ont effectué une implantation de As^+ perpendiculairement aux nanotiges de ZnO avec des ions de As^+ à 50 et 180 keV et à un dosage de 1×10^{14} ou $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [135].

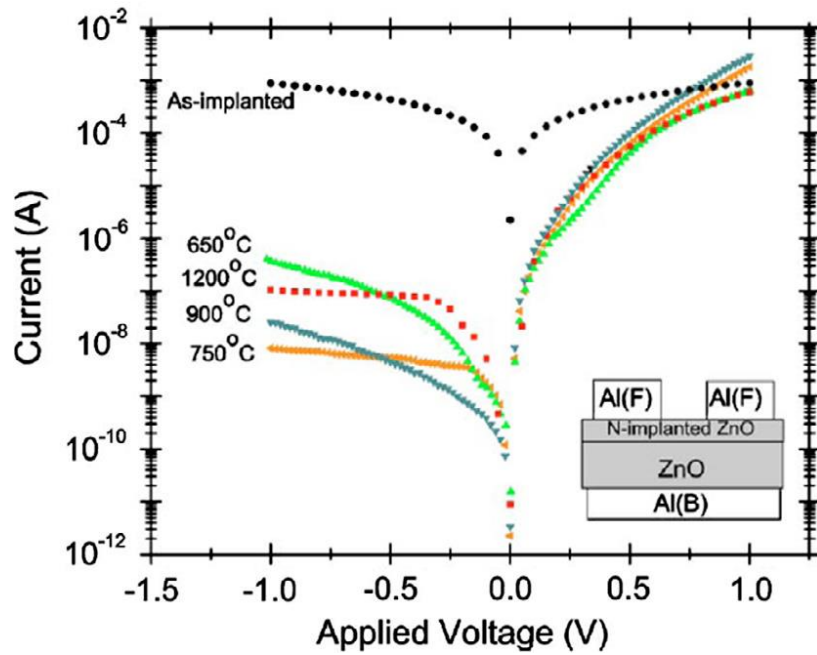


Figure 53 : Tracés I–V du ZnO non dopé implanté N⁺ à différentes températures de recuit post-implantation dans l’air. Les mesures I–V ont été effectuées sur la connexion Al(F)–Al(B). Réf. [133].

Les nanotiges de ZnO ont été recuites pendant 2 h à 750 °C sous vide (5×10^{-2} Torr) avec un flux d’O₂, formant une homojonction ZnO:As nanorods/n-ZnO nanorods (Fig. 54). Le comportement de rectification de la jonction p–n typique a été clairement détecté dans la courbe I–V obtenue à partir de l’homojonction des nanotiges (Fig. 55), ce qui indique que la conduction de type p des nanotiges de ZnO implantées de As⁺.

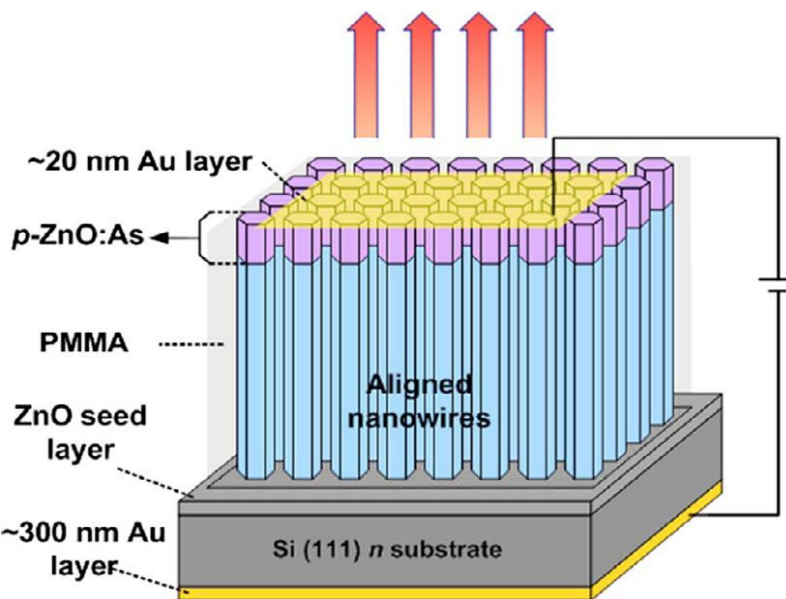


Figure 54 : Illustration schématique du dispositif d’homojonction p-ZnO:As/n-ZnO nanorod sur un substrat Si. Réf. [135].

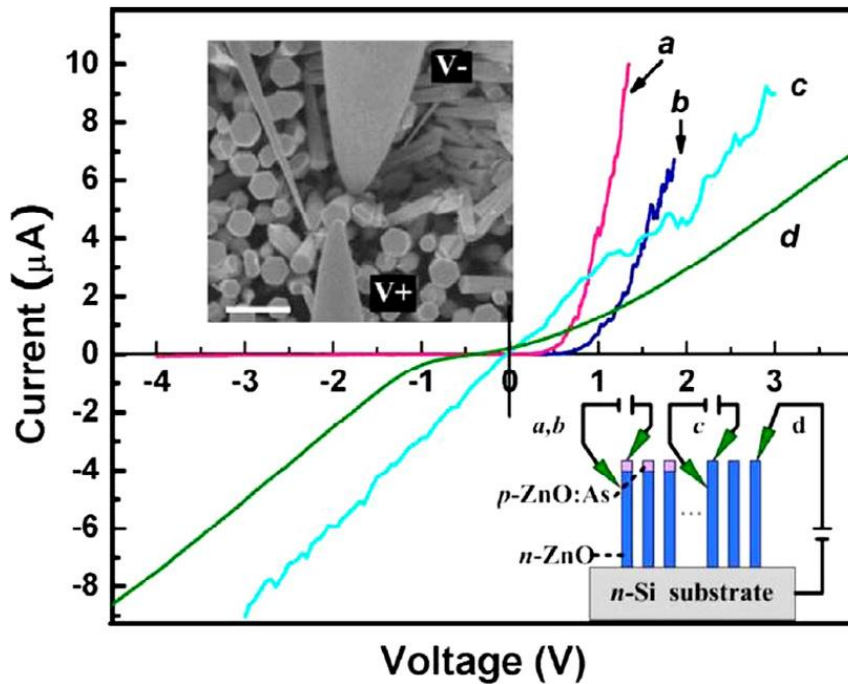


Figure 55 : Caractéristiques de tension d’une nanotige unique sondée par un nanomanipulateur Zyvex à température ambiante. L’encart inférieur droit montre leur diagramme schématique, et l’encart supérieur gauche montre une vue supérieure d’une image SEM de la sonde. Barre d’échelle : 1 μm . Réf. [135].

7.8. Méthode hydrothermale :

La méthode hydrothermale est une bonne approche pour la synthèse du ZnO en solide massif, en couches minces et sous forme de nanofils (NW : nanowire) avec l’utilisation de germe (seed layer) de ZnO sous forme de couches minces ou de nanoparticules [136–138]. Hsu et al. ont signalé que le type de conduction des nanotiges de ZnO déposés par procédé hydrothermal pouvait être contrôlé par de simples changements dans la préparation de la couche germe [139]. Ils ont préparé une nanotige de ZnO de type p sur un seul cristal de ZnO avec une concentration de trous de l’ordre de 10^{17} cm^{-3} en ajustant les propriétés de la couche germe (germe dérivée d’acétate de zinc, 200 °C; germe dérivée d’acétate de zinc, 350 °C et germe électrolysée) (Fig. 56). Les courbes I–V obtenues à partir de l’homojonction du cristal ZnO nanotige/ZnO ont révélé un comportement de rectification clair (Fig. 57b), indiquant que la conduction est de type p des nanotiges de ZnO. La conductivité type p dans les nanotiges de ZnO a été attribuée à une augmentation de la concentration de lacunes de zinc et à une diminution de la concentration d’impuretés donneuses.

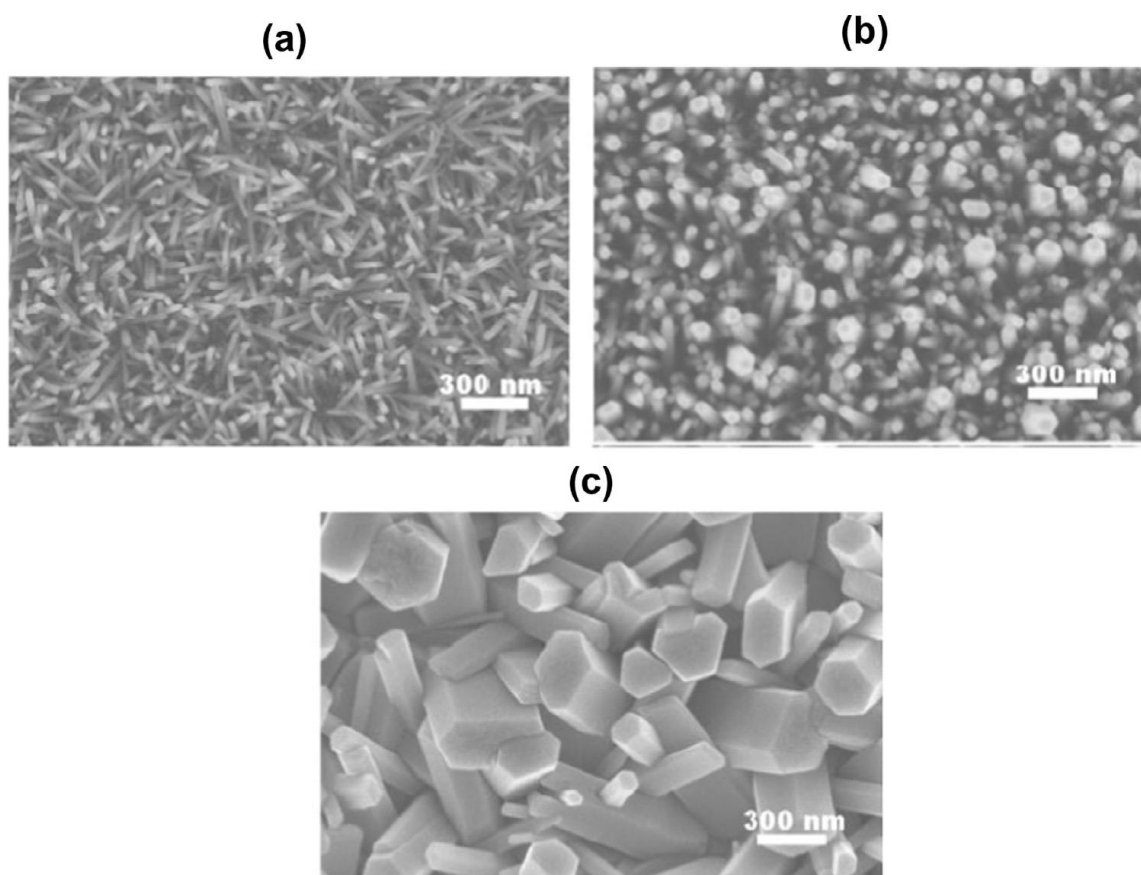


Figure 56 : Images MEB de nanotiges de ZnO avec différentes couches de germes. (a) Germe dérivée de l'acétate de zinc, 200 °C. (b) Germe dérivée de l'acétate de zinc, 350 °C. (c) Germe électrolysée. Réf. [139].

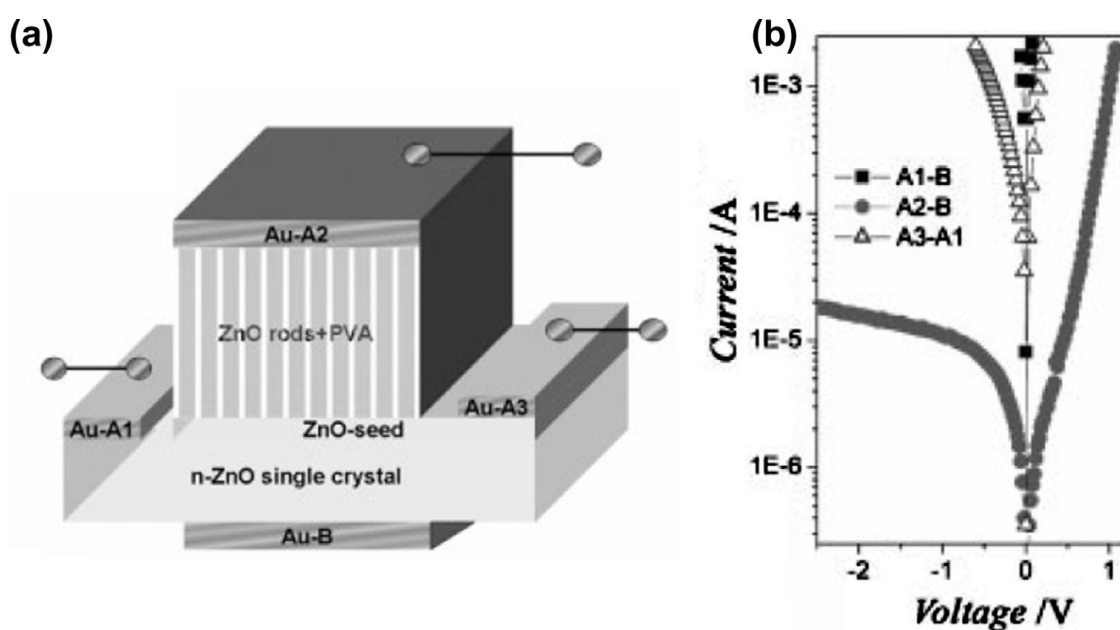


Figure 57 : (a) Schéma du dispositif d'homojonction de ZnO. (b) Courbe I-V pour les tiges et les germes après recuit à 200 °C. Réf. [139].

Lee et al. ont signalé des nanofils de ZnO dopés au Li avec une concentration de $1.68 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de $2.52 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ préparés par le procédé hydrothermal en utilisant du nitrate de lithium comme source de Li [140]. Deux pics d'excitons liés aux accepteurs à 3.282 et 3.294 eV ont été observés dans le spectre de photoluminescence (PL) à basse température du nanofil de ZnO dopé au Li de type p. La conduction de type p du nanofil ZnO dopé au Li a été confirmée par un transistor à effet de champ avec un seul nanofil ZnO:Li recuit comme canal p. La Fig. 58a et b montrent la sortie type p de courant de la source-au-drain (I_{DS}) -tension (V_{DS}) à différentes tensions de porte (gate) (V_G) et les caractéristiques de transfert du dispositif.

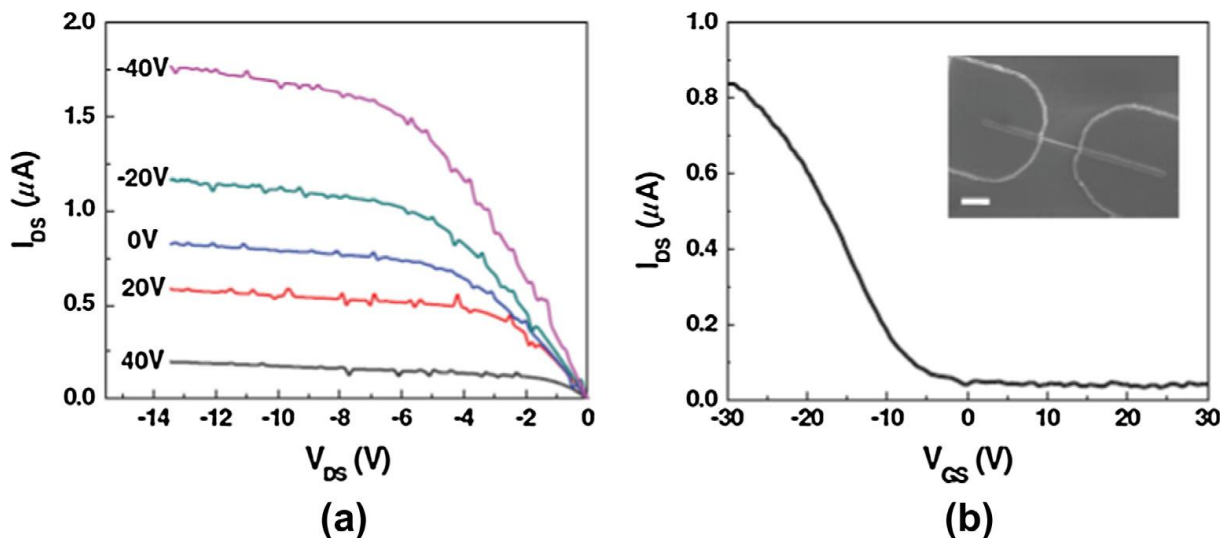


Figure 58 : Caractéristiques électriques d'un FET avec recuit du nanofil (NW) de ZnO:Li. (a) Propriétés de sortie d'un transistor à effet de champ à rétroportail avec un nanofil de ZnO:Li recuit. (b) Propriétés de transfert de recuit d'un NWFET ZnO:Li à $V_{DS} = 15 \text{ V}$. Réf. [140].

Ding et al. ont étudié des films de ZnO dopé N type p par une méthode de traitement hydrothermal [141]. Le film de ZnO de type n avec une concentration d'électrons de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a été déposé sur un substrat de Al_2O_3 suivant le plan c à l'aide de la technique d'épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma et a été coupé en quatre morceaux. L'un d'eux a été considéré comme un échantillon de culture ou germe, les trois autres ont été traités par différents procédés hydrothermiques. Les films de ZnO ont été inversés en conduction de type p avec une concentration de trous de $2.2 \times 10^{15} - 4.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $0.8 - 8.6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Les caractéristiques I-V de l'homojonction p-n de ZnO ont montré le comportement de rectification, confirmant la conduction de type p des films de ZnO:N. L'exciton lié à l'accepteur était à 3.353 eV et le niveau d'énergie de l'accepteur a été calculé à environ 112 meV.

Fang et al. ont signalé des nanotiges de ZnO de type p dopées au phosphore et des homojonctions p-n à base de nanotiges de ZnO fabriquées par procédé hydrothermal [142]. Ils ont préparé une pellicule de ZnO d'une épaisseur de 100 nm sur des substrats de Si(100) par pulvérisation magnétron sous forme de couche de germe, puis ils ont synthétisé des nanotiges de ZnO dopées P par procédé hydrothermal à l'aide d'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ comme source de Zn et de P, respectivement. Enfin, les nanotiges de ZnO dopées P ont été recuites à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h sous atmosphère d'Ar. Les nanotiges de ZnO non dopées

ont également été synthétisées selon la même procédure sans ajout de $\text{NH}_4\text{-H}_2\text{PO}_4$. Le pic de diffraction (002) de ZnO est dominant dans les spectres XRD, ce qui signifie que les échantillons ont l'orientation suivant l'axe c , comme le montre la Fig. 59. Le déplacement du pic (002) vers les angles plus grand après le dopage P indique bien que l'ion P s'est diffusé avec succès dans le réseau de ZnO (Fig. 59, inset). L'homojonction p-n LED a été fabriquée en faisant pousser des nanotiges de ZnO dopées P sur des nanotiges de ZnO non dopées. L'observation de pics liés à l'accepteur à 3.316 et 3.324 eV dans les spectres de PL des nanotiges de ZnO dopées au P et le comportement de rectification de l'homojonction p-n ont montré la conduction de type p des nanotiges de ZnO:P.

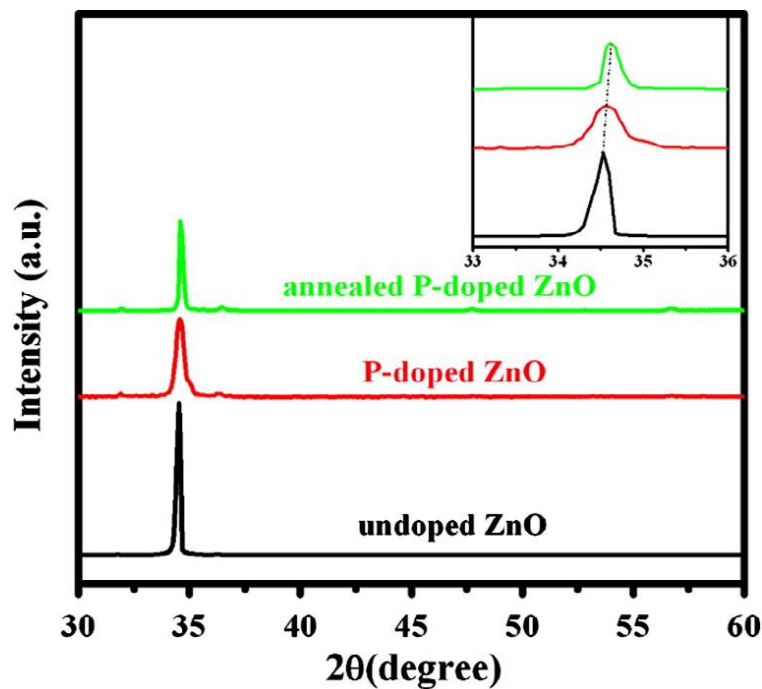


Figure 59 : Spectres d’XRD des nanotiges de ZnO pures et des nanotiges de ZnO dopées P. L’insert montre les spectres amplifiés pour le pic (002). Réf. [142].

7.9. Dépôt par jet/faisceau hybride (HBD : Hybrid beam deposition) :

Le dépôt par jet/faisceau hybride est une technique de croissance des matériaux (oxyde métallique) qui est développée à partir de techniques modifiées telles que la PLD, la MBE et la CVD. Il est largement utilisé dans la fabrication et le dopage des oxydes métalliques, comme le ZnO et le MgO [143]. Comparativement aux systèmes PLD, MBE et CVD, le HBD est très souple dans le choix des matériaux de base. La Fig. 60 montre le schéma d’un système HBD.

Les films de type P dopés ont été déposés sur des substrats de ZnO, de SiC et de saphir selon la méthode HBD [144–147]. Le plasma (Zn,O) a été produit par l’ablation de la cible de ZnO avec un faisceau laser et un faisceau moléculaire ; pour le dopage As, il a été fourni avec une cellule d’épandage (effusion cell) [144]. Les mesures de Hall ont montré que le type de conduction du film de ZnO dopé As converti du type n intrinsèque au type p hautement conducteur avec une concentration de dopant As supérieure à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les propriétés électriques optimales du film avaient une concentration de trous de $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité

de $35 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Les résultats de la PL de ZnO de type p ont révélé que deux niveaux d'énergie différents existant liés à As, dans la gamme de 110 à 170 meV, au-dessus du maximum de la bande de valence de ZnO. De plus, les dispositifs optoélectroniques de ZnO:As de type p, tels que les diodes d'émission lumineuse LED, les photodétecteurs et les transistors à effet de champ, ont été préparés par le HBD [146,147].

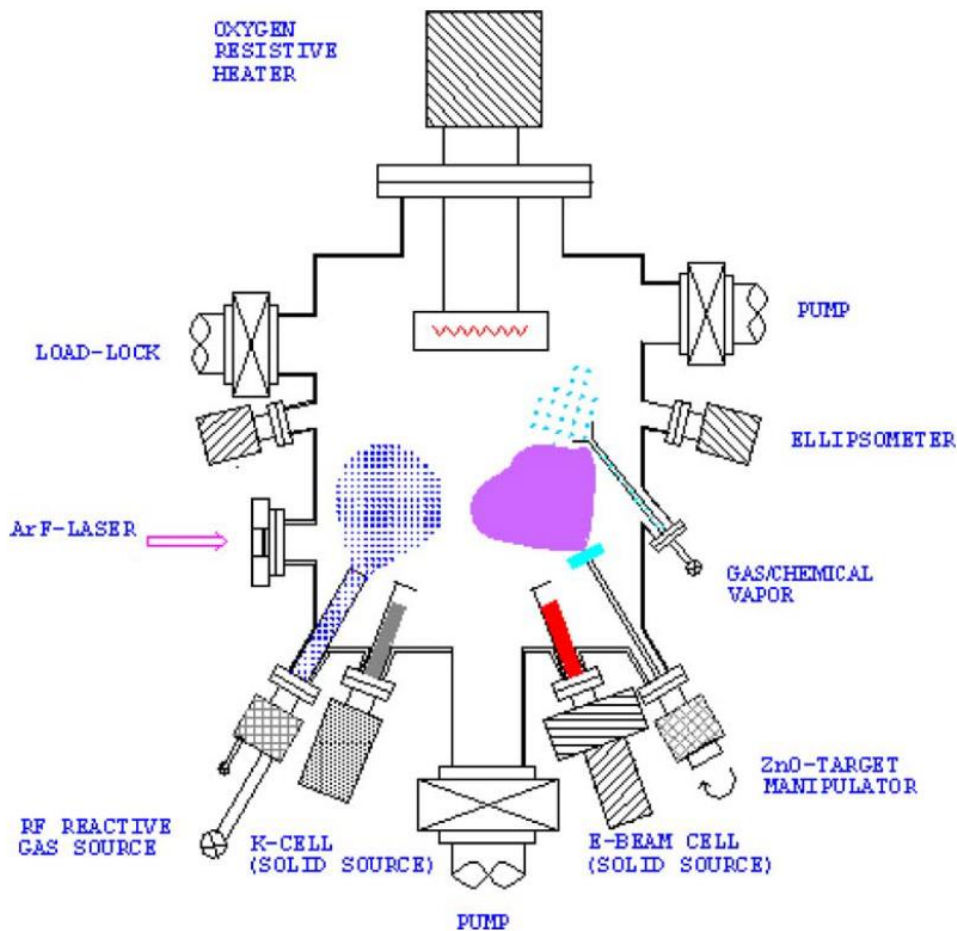


Figure 60 : Schéma de l'installation de croissance du HBD. Réf. [143].

7.10. Autres techniques :

Outre les méthodes mentionnées ci-dessus, il existe d'autres techniques à utiliser pour produire des matériaux à base de ZnO de type p ; comme la méthode d'oxydation [148–152], le dépôt en couche atomique [153–155], le dépôt en faisceau électronique [156–158] et la technique de l'arc sous vide cathodique filtré [159–161].

7.10.1. Méthode d'oxydation :

Nakano et al. ont étudié les films de ZnO dopés N préparés par oxydation thermique de films de Zn_3N_2 obtenues par pulvérisation [148]. Les films de Zn_3N_2 ont été fabriqués sur des substrats de quartz fondus par pulvérisation magnétron radiofréquence d'une cible de Zn

métallique dans un mélange d'Ar et de N₂, Les résultats de XRD ont montré que les films de Zn₃N₂ ont été transformés en phases polycristallines de ZnO avec une structure hexagonale après recuit. Les films Zn₃N₂ ont été convertis en phases polycristallines ZnO. Les mesures de l'effet Hall ont révélé que les films de ZnO:N oxydés à 500 et 600 °C avaient un comportement subtil entre les types n et p et que les films de ZnO:N recuits à 700 et 800 °C présentaient un comportement stable de type p avec une concentration de 10¹⁷ cm⁻³ (Fig. 61).

Przez dziecka et al. ont signalé le ZnO:Sb de type p préparé par oxydation thermique des films Zn-Sb [151]. Le matériau source du Zn-Sb a été déposé par pulvérisation magnétron sur des substrats de saphir orientés suivant l'axe *c*, puis les échantillons ont été oxydés par recuit dans une atmosphère en O₂ à des températures diverses de 600 à 900 °C. Les films de ZnO dopés Sb obtenus de cette façon avaient une conduction de type p avec une concentration de trou de ~10¹⁷ cm⁻³, une mobilité de ~7 cm²/V.s. Dans les spectres PL à basse température des films de ZnO dopés Sb de type p, l'émission A⁰X était d'environ 3.311 eV et l'énergie de liaison de l'accepteur E_A a été estimée à 137 meV.

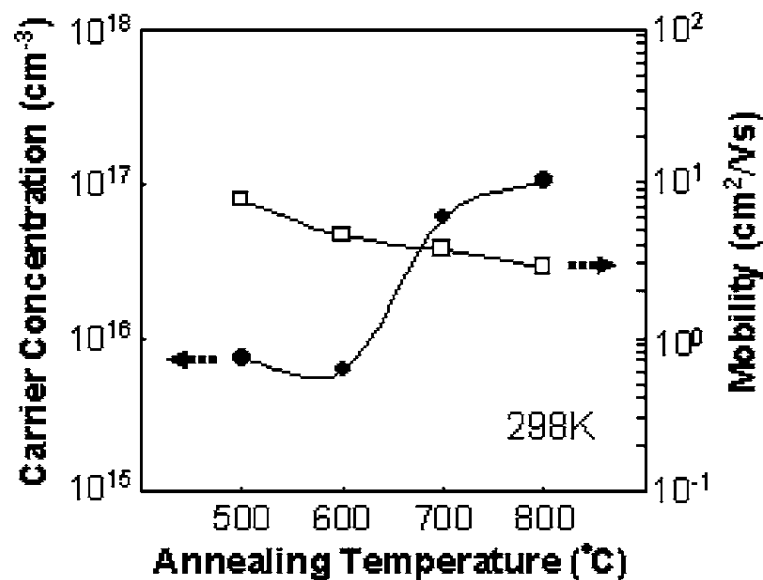


Figure 61 : Concentration et mobilité des porteurs de charges à température ambiante en fonction de la température de recuit oxydatif pour les films de ZnO:N. Réf. [148].

7.10.2. Dépôt en couches atomiques (Atomic layer deposition) :

Le dépôt en couches atomiques est une technique importante de dépôt de films, et il est utilisé pour préparer des films de ZnO de type p.

Dunlop et al. ont étudié les films de ZnO dopés N déposés par dépôt en couches atomiques sous pression atmosphérique entre 100 et 300 °C à l'aide de zinc diéthylique, d'eau et d'ammoniac comme source de Zn, d'O et d'N, respectivement [154]. Les échantillons en croissance présentaient une conduction de type n. Après un recuit à l'obscurité à basse température, le type de conduction des échantillons déposés à basse température (≤150 °C) est devenu de type p avec une concentration de ~10¹⁵ cm⁻³, une mobilité de 0.2 à 0.4 cm²/V.s. Alors que les échantillons se sont déposés à des températures plus élevées (≥200 °C), les

échantillons avaient des mobilités plus élevées (jusqu'à $6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Lee et al. ont préparé des films de ZnO de type N dopés sur des substrats de saphir (0001) par épitaxie de couche atomique avec le $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le NH_3 comme précurseur de zinc, un oxydant et une source de dopage, respectivement [153]. Tous les échantillons en croissance ont montré des caractéristiques de type n, et après recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une atmosphère d'oxygène de 1 atm pendant 1 h, tous ont été changés en conduction de type p avec une concentration de trous de 2.43 à $3.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de 0.81 à $1.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et une résistivité de 210 à $235 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$.

Les films de ZnO de type p ont été fabriqués par dépôt en couches atomiques sur des substrats semi-isolants de GaAs et suivis d'un recuit thermique rapide dans l'air ambiant oxygéné [155]. La Fig. 62 montre les propriétés électriques des échantillons à différentes températures [155]. On peut voir que le type de conduction a été changé de type n au type p par recuit thermique rapide à des températures supérieures à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et une concentration de trous de $3.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a été obtenue pour l'échantillon traité par RTA à $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

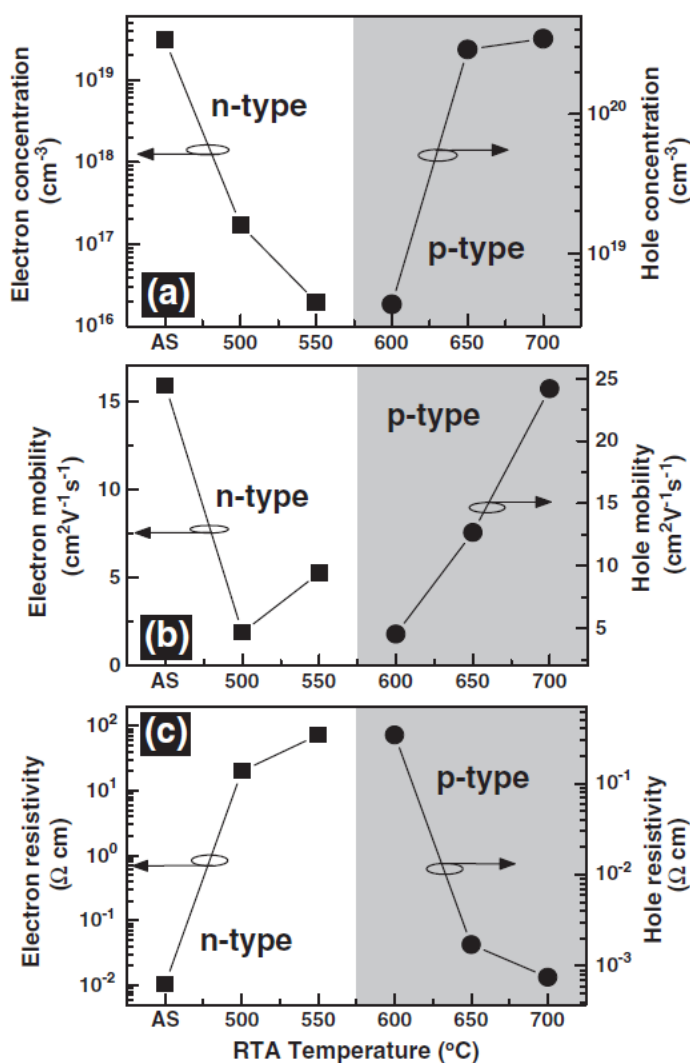


Figure 62 : (a) Concentration des porteurs de charge, (b) la mobilité et (c) la résistivité des films de ZnO en fonction de la température post-RTA. « AS » sur l'axe horizontal indique l'échantillon de ZnO tel que juste après dépôt (AS-deposited). Réf. [155].

7.10.3. Dépôt par faisceaux électroniques (E-beam deposition):

Le dépôt par faisceau électronique est une technique importante pour fabriquer des matériaux en films. Dans le processus, une anode cible est bombardée d'un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène chargé sous vide élevé, et les atomes de la cible sont transformés en phase gazeuse, puis se déposent sur le substrat, formant le film [156].

Kim et al. ont signalé que des couches minces de ZnO dopées à l'Ag étaient déposés sur des substrats de verre à 150 °C par évaporation par faisceau électronique à l'aide d'une cible ZnO:Ag₂O [157]. Les échantillons tels que déposés ont été recuits à des températures différentes de 350 à 650 °C. Les mesures par effet Hall ont montré que les échantillons tels que déposés et recuits à 350 °C présentaient une conduction de type p avec une concentration de trous de $(3.98 \text{ à } 5.09) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pour les échantillons recuits à une température supérieure à 350 °C, la résistivité était si élevée qu'elle dépassait la plage mesurable des mesures d'effet Hall, qui a été causée par la formation d'une grande quantité d'Ag₂ dans les films recuits à des températures plus élevées. Les états accepteur observés à 3.311 eV dans le spectre PL à basse température des films de ZnO:Ag a été attribué à Ag.

Kumar et al. ont étudié les couches minces de ZnO dopé As de type p en utilisant l'As₂O₃ comme matériau dopant de base par évaporation par faisceau électronique [158]. Les films de ZnO dopés As ont été déposés sur un substrat de verre, puis recuits à 400-600 °C sous atmosphère d'Ar pendant 60 min. Les films juste déposés ont eu une conduction de type n avec une concentration d'électrons de 10^{19} cm^{-3} , cependant, les échantillons recuits ont montré un comportement de type p avec une concentration de trous de $3.70 \times 10^{11} - 3.63 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

7.10.4. Technique d'arc sous vide cathodique filtré (FCVA : Filtered cathodic vacuum arc technique) :

L'arc sous vide cathodique est une technique de dépôt qui possède des caractéristiques uniques, comme une énergie ionique élevée, un taux d'ionisation élevé et des états de charge ionique multiples, selon les matériaux cathodiques [159,160]. L'arc de vide cathodique filtré (FCVA) fait référence à l'arc cathodique combiné avec les filtres magnétiques. Les détails de la technique se trouvent dans la réf. [159] et les lecteurs intéressés sont également dirigés vers un article complet sur l'oxyde métallique déposé par cette technique [160].

Yuen et al. ont rapporté une étude sur des films de ZnO de type p dopés As de haute qualité sur substrat de quartz à température ambiante en utilisant le Zn₃As₂ comme source d'As par FCVA [161]. Les films de ZnO dopés As ont montré une bonne orientation suivant l'axe *c* et de haute qualité cristalline. Les propriétés électriques des films de type p dépendaient de la distance entre le substrat et la cible (Fig. 63). La haute qualité du film de ZnO dopé As de type p a été atteint, qui avait une concentration de trou de $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et une résistivité de $0.05 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Le comportement de rectification de la courbe I-V obtenu à partir de l'homojonction p-n de ZnO sur un substrat en plastique a confirmé la conduction type p de films ZnO dopés As.

En outre, les matériaux de ZnO type p ont été déposés par dopage laser excimère [162], épitaxie de prise de faisceau radical [163] et par voie électrochimique [164,165], bien que les propriétés électriques des échantillons doivent être étudiées plus en détails.

La méthode de croissance de ZnO de type p ont été résumés dans le contenu ci-dessus, ici, pour mieux comprendre les effets de la méthode de croissance sur les propriétés électriques de ZnO de type p, les propriétés électriques typiques de ZnO :N de type p déposé sur du saphir par différentes méthodes de croissance sont comparés, comme le montre le [Tableau 11](#).

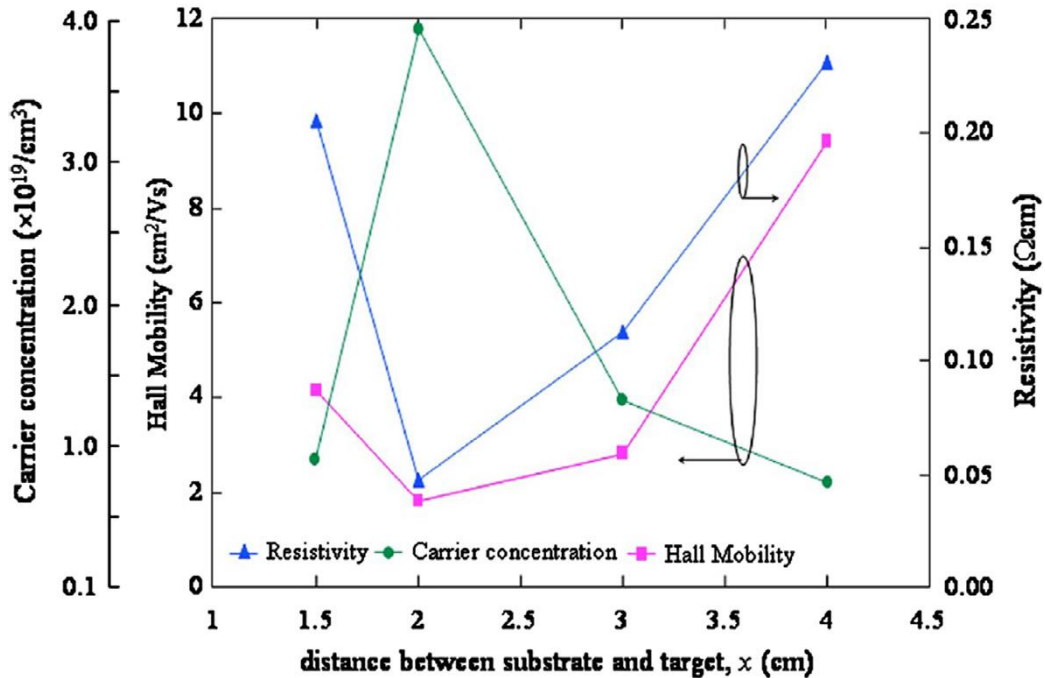


Figure 63 : Résistivité, mobilité Hall et concentration des porteurs de charge des films de ZnO:As déposés à température ambiante en fonction de la distance entre le substrat et la cible pulvérisée, x . Réf. [161].

Growth technique	Electrical properties			Source	Substrate	Ref.
	C (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)			
PLD	5.5×10^{19}	4.38	0.026	$\text{N}_2\text{O}(\text{Zr})$	Sapphire(000 1)	[55]
MBE	1.48×10^{17}	4.08	10.3	N_2	Sapphire(000 1)	[166]
MOCVD	$\sim 4 \times 10^{19}$	5	-	N_2O	Sapphire(000 1)	[167]
CVD	$(1-2) \times 10^{18}$	10-17	-	N_2O	α -Sapphire	[85]
DC magnetron sputtering	1.45×10^{18}	1.62	2.64	N_2O	Sapphire(000 1)	[168]
RF magnetron sputtering	3×10^{18}	154	0.0134	AlN	Sapphire	[169]
Ion implantation	1.68×10^{18}	3.76	4.8	Nitrogen ion (Al)	Sapphire(000 1)	[170]
Sol-gel	2.3×10^{16}	4.35	62.5	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Li)	Sapphire	[171]
Oxided	6.6×10^{17}	7.9	1.18	Zn_3N_2	Sapphire	[172]

Tableau 11 : Les propriétés électriques typiques de films de ZnO:N déposés par diverses techniques.

8. Matériaux ZnO non dopés de type p :

Parmi les défauts intrinsèques du ZnO, nous citerons V_{Zn} , de l' O_i et de l' O_{Zn} , ils agissent en tant qu'accepteurs et peuvent devenir des porteurs de charges dominants dans certaines conditions, en particulier dans des conditions ambiantes riches en O, ce qui entraîne la

conduction type p des matériaux ZnO [34–37]. Certains chercheurs ont fabriqué des matériaux ZnO de type p qui ont été non dopés par diverses techniques, comme le résume le [Tableau 12](#).

Growth technique	Electrical properties			Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)			
PLD	$(5.42-7.83) \times 10^{18}$	54.8-77.2	$(3.24-4.7) \times 10^{-3}$	Si(1 1 1)	2005, 2006	[66,173]
	1.5×10^{18}	15	-	Sapphire	2010	[174]
USP	$1.02 \times 10^{15}-2.5 \times 10^{17}$	0.22-4.16	$(1.1-14.8) \times 10^2$	Glass	2003	[175]
	1.1×10^{16}	261	2.18	Sapphire	2009	[128]
	$(4.05 \pm 0.16) \times 10^{14}$	193 \pm 11.43	121	Glass	2005	[176]
CVD	$4.5 \times 10^{14}-2.27 \times 10^{15}$	10.6-29	192.2-478.1	Si(1 0 0)	2007	[177]
	$(2.4-6.6) \times 10^{18}$	200-272	$(4.7-9.7) \times 10^{-3}$	Si(1 0 0), Quartz	2008	[83]
	$8.3 \times 10^{14}-1.6 \times 10^{16}$	3.74-9.23	42.7-2000	Sapphire	2004	[95]
MOCVD	$7.3 \times 10^{15}-2.1 \times 10^{17}$	1.86-2.6	12.7-269.8	Sapphire	2006	[96]
	1.85×10^{17}	91.6	0.396	p-Si	2010	[94]
	5×10^{15}	30-130	30-200	Si(1 0 0)	2001	[178]
DC magnetron sputtering	1.145×10^{17}	1201	4.54×10^{-2}	n-Si(1 0 0)	2009	[179]
RF magnetron sputtering	$5.7 \times 10^{17}-1.2 \times 10^{18}$	-	-	ZnO crystal, ITO glass Si, n-GaN, Pt-coated conductive oxide glass	2010	[139]
Hydrothermal	1.33×10^{15}	18.7	251.5	Sapphire	2012	[180]

Tableau 12 : Propriétés électriques des matériaux ZnO non dopés déposés par diverses techniques.

Oh et al. ont signalé des films de type p non dopés de ZnO avec une concentration de 10^{18} cm⁻³ déposés dans une atmosphère riche en Oxygène sur substrat Si par PLD [173]. Les films de ZnO étaient orientés suivant l'axe *c* et la qualité cristalline des films a été améliorée avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Les émissions près du bord de la bande de photoluminescence PL ont montré que les émissions A⁰X liées au V_{Zn} étaient de 3.347 eV. Ils ont considéré que le type particulier de défauts intrinsèques dans les films de ZnO non dopés dépendait de la pression d'oxygène, ce qui a conduit à un type de conductivité différent.

9. Dopage type p des matériaux ZnO :

Le ZnO à structure wurtzite présente un comportement de type n avec une concentration élevée d'électrons d'environ 10^{21} cm⁻³ en raison d'un écart par rapport à la stœchiométrie dû à la présence de défauts intrinsèques tels que les postes vacants d'O et les interstitiels de Zn [1–9]. Le ZnO est considéré comme un matériau prometteur pour les applications de dispositifs semi-conducteurs en raison de ses propriétés uniques, telles qu'un gap large et direct (3.37 eV) et une grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV). Pour réaliser ces applications, la première étape est la fabrication de matériaux ZnO de haute qualité de type n et de type p. Il est facile de préparer le ZnO de type n, même sans aucun dopage, cependant, la fabrication du ZnO

de type p par le dopage par des impuretés est assez difficile en raison de l'effet d'auto-compensation de défauts natifs et / ou incorporation de l'H [1-9]. De grands efforts ont été faits pour obtenir le ZnO de type p utilisé divers éléments comme dopants par différentes techniques, comme expliqué ci-dessous.

9.1. Les accepteurs du groupe V :

9.1.1. Nitrogène (azote) :

Parmi les dopants accepteurs qui remplacent l'oxygène se trouvant dans le ZnO, l'azote est considéré comme le candidat le plus prometteur pour produire une conduction de type p, car sa taille atomique et son énergie des états de valence $2p$ sont les plus proches de celles de l'oxygène [2]. Pour les matériaux ZnO dopés N, N remplace un site O, formant un accepteur peu profond avec une énergie de liaison de trous de 200 meV [28,181]. Un certain nombre de chercheurs ont fait de grands efforts pour réaliser du ZnO de type p avec N comme dopant, comme résumé dans le [Tableau 13](#).

Le N_2 , NO, N_2O , NH_3 , Zn_3N_2 , MMHy, DMHy, Diallylamine, CH_3COONH_4 , Urea et $(CH_2)_6N_4$ agissent comme source N dépendant des techniques de croissance.

Sur la base du premier principe, Yan et al. ont étudié le contrôle du dopage par les potentiels chimiques des impuretés [267]. Ils calculèrent les énergies de formation du N_O en fonction du potentiel chimique de l'O formé par le N atomique, comme le montre la [Fig. 64](#). Il est clair que les énergies de formation de N sur l'oxygène du NO et du NO_2 sont inférieures à celles du N_2O et du N_2 parce qu'elles n'impliquent pas de supplément d'énergie pour briser les liaisons N–N. Les énergies négatives de formation de N_O dans des conditions riches en Zn indiquent que les molécules de NO ou de NO_2 se substituent spontanément au site O, formant aucun défaut, alors que l'énergie supplémentaire est requise pour la formation de N_O à partir de N_2O et de N_2 en raison des énergies de formation positives de NO utilisant N_2O et N_2 comme source d'N. Par conséquent, le NO ou le NO_2 comme source d'N est un moyen plus efficace d'avoir le type p que le N_2O ou N_2 pour le ZnO. Le principal défi consiste à introduire l'accepteur (N_O) sans être submergé par les donneurs compensateurs.

Growth technique	Electrical properties			Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
DC magnetron sputtering	2 × 10 ¹⁵ – 3.2 × 10 ¹⁷	1.8–3.4	35–1500	NH ₃	α -Al ₂ O ₃ , p-Si(1 00)	2003	[182]
	2.25 × 10 ¹⁷	0.43	57.3	N ₂ O(Al)*	Glass	2004	[183]
	1.1 × 10 ¹⁷	0.3	160	N ₂ O(Al)	Glass	2004	[184]
	1.7 × 10 ¹⁶	1.32	278	NH ₃ (Al)	α -Al ₂ O ₃	2004	[185]
	3 × 10 ¹⁶ – 6 × 10 ¹⁷	0.35– 140	0.074– 1200	N ₂ O(Al)	Si, Quartz	2005	[108]
	2.2 × 10 ¹³ – 2.5 × 10 ¹⁷	0.07–8.3	57.3– 1.8 × 10 ⁵	N ₂ O(Al)	Glass	2005	[186]
	4.9 × 10 ¹⁶ – 5.6 × 10 ¹⁷	0.07–0.2	157–665	NH ₃ (Al)	Sapphire	2005	[187]
	2.52 × 10 ¹⁷	0.876	28.3	N ₂ O(Al)	Glass, Si(100)	2005	[188]
	1.1 × 10 ¹⁷	0.3	100	N ₂ O(Al)	Quartz	2005	[189]
	3.67 × 10 ¹⁷	2.06	8.2	N ₂ O(Al)	Glass, Si(100)	2005	[190]
	1.32 × 10 ¹⁸	0.087	54.8	N ₂ O(Al)	Glass quartz,	2005	[191]
	3.6 × 10 ¹⁷ – 2.7 × 10 ¹⁸	0.69– 159	0.03–24.7	N ₂ O(Al)	Sapphire, Si(1 00)	2005	[168]
	2.04 × 10 ¹⁸	0.979	3.12	N ₂ O(In)	Glass, Si, quartz, Sapphire	2005	[192]
	7.48 × 10 ¹⁷	0.341	24.5	NH ₃ (Al)	n-Si(100), Sapphire(0001)	2005	[193]
	3.42 × 10 ¹⁷	1.13	16.1	N ₂ O(In)	Glass	2006	[194]
	1.8 × 10 ¹⁵ – 5.4 × 10 ¹⁷	0.245– 1.62	7.85– 4.2 × 10 ³	N ₂ O(In)	Glass	2006	[110]
	5.3 × 10 ¹⁴ – 2.4 × 10 ¹⁷	0.052– 0.505	339– 2.33 × 10 ⁴	N ₂	Glass	2006	[195]
	3.2 × 10 ¹⁶ – 5.7 × 10 ¹⁷	0.036– 0.661	296–306	NH ₃ (Al)	α -Sapphire	2009	[196]
	2.5 × 10 ¹⁷	~60	0.4	N ₂	Si(001)	2009	[197]

N₂O(Al)*: N–Al codoping with N₂O as N source.

Tableau 13-I : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopés N déposés par la pulvérisation DC magnétron.

Growth technique	Electrical properties			Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ (Ω cm)				
RF	9×10^{16}	–	11.77	N ₂ (Ga)	–	2003	[198]
	3.9×10^{17}	–	38	N ₂ O(Ga)	Sapphire,	2006	[109]
	1.9×10^{15} – 2.1×10^{19}	0.09–20.8	.83– 3.31×10^2	N ₂	p-type Si(001) Corning glass	2006	[199]
	2.4×10^{18}	0.74	3.51	NO	α -Al ₂ O ₃	2007	[200]
Magnetron sputtering	1.2×10^{17}	0.1	456	N ₂	Quartz	2007	[201]
	1.06×10^{16}	15.8	40.18	NH ₃	SiO ₂ /Si	2007	[202]
	5.9×10^{15} – 5.0×10^{18}	2.35–6.58	0.53–162	AlN	Glass, n-Si(100)	2007	[203]
	3.9×10^{17} – 9.4×10^{19}	0.43–0.48	0.14–38	N ₂ O(Ga)	Sapphire	2008	[204]
	$(8.3 \pm 0.4) \times 10^{18}$	0.015 \pm 0.01	25.0 \pm 1	NH ₃ (Al)	Quartz	2008	[205]
	9×10^{15} – 3.5×10^{17}	5.6–10	1.8–15.6	N ₂ O(Al)	Corning glass, Si	2008	[206]
	3.03×10^{18}	154	0.0134	N ₂ (Al)	Sapphire	2009	[169]
	3.6×10^{16} – 1.2×10^{17}	4.4–11	2.3–50	N ₂ (B)	Quartz	2009	[112]
	$(1.19$ – $2.86) \times 10^{19}$	3.06–14.24	$(1.9$ – $7.8) \times 10^{-2}$	N ₂ (Al)	n-type Si(100)	2009	[207]
	2.3×10^{17}	–	–	N ₂ O(Al)	Diamond film	2009	[208]
	3.32×10^{18}	1.31	–	N ₂	Glass	2009	[209]
	8.2×10^{15}	2.3	–	N ₂	Glass, Si	2010	[210]
	2.4×10^{15} – 1.8×10^{17}	15–16	2.3–170	BN	Quartz	2010	[111,211]
	9.9×10^{16}	3.95	15.95	N ₂ (Al)	n-type Si(100)	2010	[212]
	1.5×10^{18}	9.4	–	AlN	Si	2011	[213]
2.7×10^{16} – 2.6×10^{19}	2.13–12.36	0.02–0.11	N ₂ (Al)	n-type Si(100)	2011	[214]	
$(8.3$ – $9.2) \times 10^{18}$	0.011–0.015	25.0–30.3	NH ₃	Quartz	2011	[215]	
$(1.45$ – $1.95) \times 10^{17}$	0.2–58	0.2–200	N ₂	Alumina, Si(100), Quar	2012	[216]	

Tableau 13-II : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopés N déposés par la pulvérisation RF magnétron.

Growth technique	Electrical properties			Source	Substrate	Year publi.	Ref.	
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ (Ω cm)					
MOCVD	4.6 × 10 ¹⁵ –1.7 × 10 ¹⁷	0.203–2.32	44.9–1054	NO	Glass	2004	[98]	
	6.5 × 10 ¹⁷	16.7	–	Diallylamine	Sapphire	2004	[217]	
	5.5 × 10 ¹⁵ –8.3 × 10 ¹⁷	3.6–17.3	1.74–65.4	N ₂	Sapphire(0001)	2005	[99]	
	2.9 × 10 ¹⁴ –8.4 × 10 ¹⁷	4.55–579	1.64–37.2	NO	Corning glass, Si	2006	[218]	
	2.41 × 10 ¹⁸	4.29	–	DMHy(Ga)	Sapphire(0001)	2007	[100]	
	3.9 × 10 ¹⁴ –6.1 × 10 ¹⁶	0.31–0.96	334.1–1.67 × 10 ⁴	NO, N ₂ O	Glass	2007	[219]	
	10 ¹³ –10 ¹⁵	–	10 ⁻¹ –10 ²	MMHy	Sapphire	2007	[220]	
	3.7 × 10 ¹⁶ –2.3 × 10 ¹⁸	0.23–2.04	1.72–735	N ₂	Sapphire	2007	[221]	
	(1.2–1.5) × 10 ¹⁶	0.48–1.82	287–863	NO	Glass	2007	[222]	
	8.95 × 10 ¹⁶	2.99	23.32	N ₂ O	Semi-insulating Si(100)	2008	[223]	
	1.16 × 10 ¹⁷	3.27	16.3	NO	Sapphire(0001)	2008	[224]	
	1.29 × 10 ¹⁷	2.15	22.5	NH ₃	Sapphire	2008	[225]	
	~4 × 10 ¹⁹	5	–	N ₂ O	Sapphire(0001)	2008	[167]	
	2.4 × 10 ¹⁶ –1.04 × 10 ¹⁷	0.55–1.38	84.7–187	NO	Sapphire	2009	[226]	
	8.94 × 10 ¹⁶	3.08	22.7	NH ₃	c-Sapphire	2011	[227]	
	CVD	3.7 × 10 ¹⁷	1.26	42	Ammonium acetate	α -Al ₂ O ₃	2002	[228]
		9.8 × 10 ¹⁷	0.97	20	Ammonium acetate	α -Al ₂ O ₃	2003	[229]
2.7 × 10 ¹⁶		0.3	1.6 × 10 ³	NH ₃	Fused silica	2005	[230]	
(6 ± 4) × 10 ¹⁷		0.5–1	–	N ₂ O	Silicon, Glass	2005	[231]	
(1–2) × 10 ¹⁸		10–17	–	N ₂ O	Sapphire	2008	[85]	

Tableau 13-III : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopés N déposés par MOCVD et CVD.

Growth technique	Electrical properties			N Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
PLD	$(3-6) \times 10^{18}$	0.1-0.4	2-5	N ₂ O	Fused silica	2001, 2002	[232,233]
	$6.2 \times 10^{16}-8.9 \times 10^{18}$	0.75-1.23	0.9-81.6	N ₂ O(Li)	Sapphire(000 1)	2006	[70]
	$1.8 \times 10^{16}-1.6 \times 10^{17}$	12.3-16.2	3-21.2	N ₂	Si, quartz, glass	2007	[234]
	$9.9 \times 10^{17}-5.5 \times 10^{19}$	4.38-17.51	0.03-0.36	N ₂ O(Zr)	Sapphire(000 1)	2007	[55]
	5×10^{17}	-	30	N ₂	Sapphire	2007	[235]
	6×10^{15}	7	222	N ₂	a-, r-, c-Sapphire	2007	[236]
	9.12×10^{18}	0.17	-	N ₂ O(Li)	Glass	2008	[237]
	1.3×10^{18}	-	5	Urea	p-Si	2009	[238]
	$3.5 \times 10^{16}-9.1 \times 10^{18}$	0.1-0.86	3.99-206	N ₂ O(Li)	Quartz	2009	[239]
	$(1.12-7.12) \times 10^{17}$	0.06-0.39	142.3	NO	Silicon	2009	[240]
	1.3×10^{15}	-	5	Urea	n-Si	2009	[241]
$1.4 \times 10^{16}-1.3 \times 10^{17}$	1.34-9.24	5.0-340	Urea	Glass	2010	[242]	
MBE	9×10^{16}	2	40	N ₂	Semi-insulating ZnO	2002	[76]
	10^{16}	-	-	MMHy	Sapphire	2002	[243]
	1.26×10^{18}	0.53	9.36	NO	Sapphire	2005	[244]
	4.45×10^{17}	0.18	78	NO	c-Al ₂ O ₃	2006	[77]
	$6.9 \times 10^{16}-1.2 \times 10^{18}$	0.22-0.96	-	NO	c-Al ₂ O ₃	2007	[245]
	1.8×10^{15}	2.4	-	N ₂	Sapphire	2007	[246]
	6.7×10^{17}	95.2	-	N ₂	GaN, GaAs, ZnTe	2007	[247]
	2.2×10^{16}	0.82	3.3×10^2	NH ₃	c-Al ₂ O ₃	2008	[248]
	$4.4 \times 10^{16}-1.8 \times 10^{17}$	0.18-4.12	10.3-197.1	N ₂	Sapphire(000 1)	2009	[166]
	8.22×10^{16}	1.36	60	NO(Li)	Sapphire	2010	[249]
	2.21×10^{16}	1.33	202.14	NO	Sapphire	2011	[250]
	1.87×10^{16}	0.26	1260	NO	Al ₂ O ₃	2011	[251]
	1.49×10^{16}	1.72	240	NO	Sapphire	2011	[252]

Tableau 13-IV : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopés N déposés par PLD et MBE.

Growth technique	Electrical properties			N Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
UPS	3.69×10^{19}	33.5	5.04×10^{-3}	CH ₃ COONH ₄ (In)	Si(100)	2004	[253]
	8.59×10^{18}	24.1	3.02×10^{-2}	CH ₃ COONH ₄	Si(100)	2004	[129]
	$2.1 \times 10^{18}-6.7 \times 10^{18}$	22.2-73.6	0.02-0.1	CH ₃ COONH ₄ (Al)	Si(100)	2004	[254]
	2.44×10^{18}	155	1.7×10^{-2}	CH ₃ COONH ₄ (In)	Si(100)	2007	[255]
	$1.8 \times 10^{17}-4.6 \times 10^{18}$	0.4-4.3	3.3-8.1	CH ₃ COONH ₄ (Al)	Glass	2007	[256]
	$1.1 \times 10^{17}-6.8 \times 10^{18}$	0.09-4.65	2.89-21.91	CH ₃ COONH ₄ (Al)	Glass	2007	[257]
	$5.3 \times 10^{15}-6.6 \times 10^{17}$	0.12-10.1	1.1-178.1	CH ₃ COONH ₄ (Ag)	Quartz	2008	[258]
Oxidized	$8.9 \times 10^{14}-5.8 \times 10^{17}$	0.1-91.5	83.2-220	Zn ₃ N ₂	Quartz	2003	[259]
	$(2-6) \times 10^{17}$	7-18	-	Zn ₃ N ₂	Sapphire, quartz	2005	[260]
	6.6×10^{17}	7.9	1.18	Zn ₃ N ₂	Sapphire, quartz	2005	[172]
	$\sim 10^{17}$	-	-	Zn ₃ N ₂	Quartz	2006	[148]
	2.7×10^{16}	0.3	-	Zinc oxynitride	Fused silica	2008	[152]
	8.4×10^{16}	1.43	52	Zn ₃ N ₂	Glass	2009	[261]

Tableau 13-IV : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopés N déposés par PLD et MBE.

Growth technique	Electrical properties			N Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ (Ω cm)				
Ion implantation	5.0 × 10 ¹⁶ – 7.3 × 10 ¹⁷ 1.68 × 10 ¹⁸	2.51–6.02	10.1– 15.3	Nitrogen ion	Si ₃ N ₄ /Si	2004	[262]
		3.76	4.8	Nitrogen ion (Al)	Sapphire	2008	[170]
	1.22 × 10 ¹⁸	2.19	2.33	Nitrogen ion (In)	Quartz	2008	[263]
	~10 ¹⁷	–	–	Nitrogen ion	ZnO(bulk)	2008	[133]
	(6.84–8.44) × 10 ¹⁹	0.87–1.11	0.11– 0.98	Nitrogen ion	Glass	2008	[264]
Sol-gel	5.14 × 10 ¹⁷	1.70	7.11	CH ₃ COONH ₄	Glass	2007	[265]
	2.7 × 10 ¹⁷	1.6	19	CH ₃ COONH ₄ (Al)	Glass, n-Si(100)	2008	[122]
	(1.9–3.2) × 10 ¹⁸	26.4–29.2	0.07– 0.12	CH ₃ COONH ₄	Quartz	2009	[266]
	2.3 × 10 ¹⁶	4.35	62.5	CH ₃ COONH ₄ (Li)	Sapphire	2010	[171]
	~10 ¹⁶	125–217	–	CH ₃ COONH ₄ (Al)	Glass with ITO film	2010	[123]
ALD	3.41 × 10 ¹⁶	0.81	210	NH ₃	Sapphire	2007	[153]
	3 × 10 ¹¹ –1 × 10 ¹⁵	0.2–6	–	NH ₃	Fused silica	2008	[154]
Hydro thermal	2.2 × 10 ¹⁵ – 4.4 × 10 ¹⁶	0.8–8.6	–	(CH ₂) ₆ N ₄	c-Al ₂ O ₃	2011	[141]
Radical beam gettinger epitaxy	1.4 × 10 ¹⁷ – 7.2 × 10 ¹⁷	0.9–1.2	120– 540	NO	Semi-insulating ZnSe	2009	[163]

Tableau 13-VI : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopés au N déposés par l'implantation ionique, sol-gel, ALD, Hydrothermal et par faisceau radical par piégeage épitaxie.

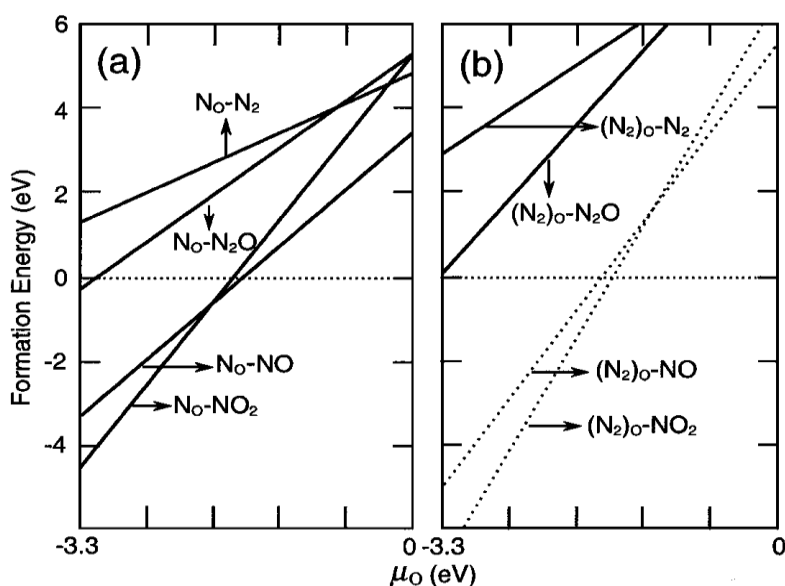


Figure 64 : (a) Calcul des énergies de formation du N_O en fonction du potentiel chimique de l'O formé par l'N atomique (retiré d'une molécule N₂ ou N₂O), le NO ou la molécule NO₂. $\mu_O = -3.3$ est la condition limite de richesse en Zn et $\mu_O = 0$ est la condition limite de richesse en O. (b) Calcul des énergies de formation d'un N₂O en fonction du potentiel chimique de l'O pour les défauts formés par les molécules N₂, N₂O, NO et NO₂. Réf. [267].

Selon les calculs du pseudopotentiel de premier principe, Lee et al. ont étudié le mécanisme de compensation de l'accepteur d'azote dans le ZnO en utilisant N_2 comme source d'azote [268]. Dans ce cas, pour le dopage N du ZnO, il y avait quatre défauts possibles liés au N, à savoir : (a) Le complexe interstitiel- O_i partagé, (b) La molécule N_2 sur un site O, (c) Le complexe N-accepteur-Zn-antisite et (d) Le complexe N-accepteur-Zn-interstitiel, comme le montre la Fig. 65. Ils ont constaté que pour les faibles concentrations de N, les accepteurs de N étaient principalement compensés par les lacunes d'O, tandis que les complexes N-accepteurs-zinc-antisite devenaient les principales espèces de compensation à mesure que la concentration de N augmentait.

De nombreux chercheurs ont étudié les états chimiques du N dans le ZnO :N de type p à partir des mesures XPS, les pics de N1s sont détectés à environ 398 eV correspondant au N_O , généralement, ce qui implique que les ions N remplacent les sites O ou forment le N_2 , puis s'incorporent sur les sites O du ZnO [196,204,224,226]. Un spectre XPS typique de N1s niveau de base pour le ZnO dopé N type p est montré sur la Fig. 66 [226]. Le pic à environ 400 eV peut être attribué à plusieurs défauts, tels que les complexes $(N_2)_O$, $(NC)_O$ ou N_O-Zn_i . Évidemment, N_O devrait dominer dans les matériaux de type p de ZnO:N.

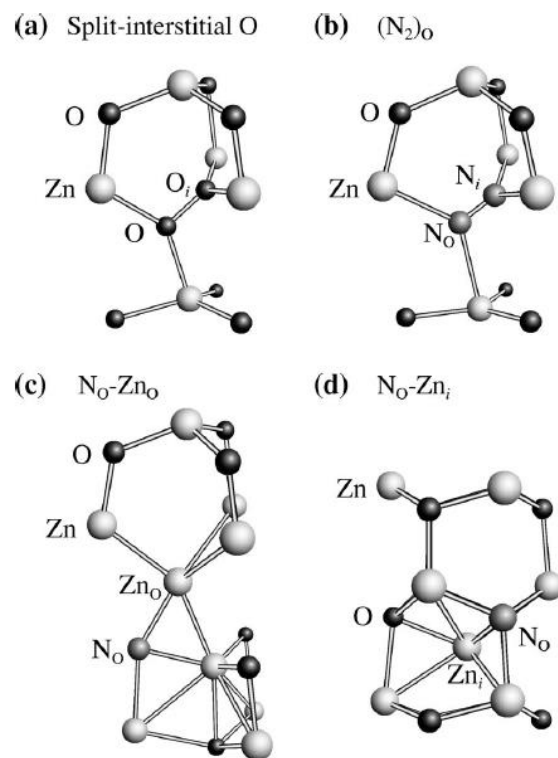


Figure 65 : Structures atomiques du (a) complexe interstitiel- O_i partagé, (b) molécule N_2 à un site O, (c) complexe N-accepteur-Zn-antisite et (d) complexe N-accepteur-Zn-interstitiel dans le ZnO. Réf. [268].

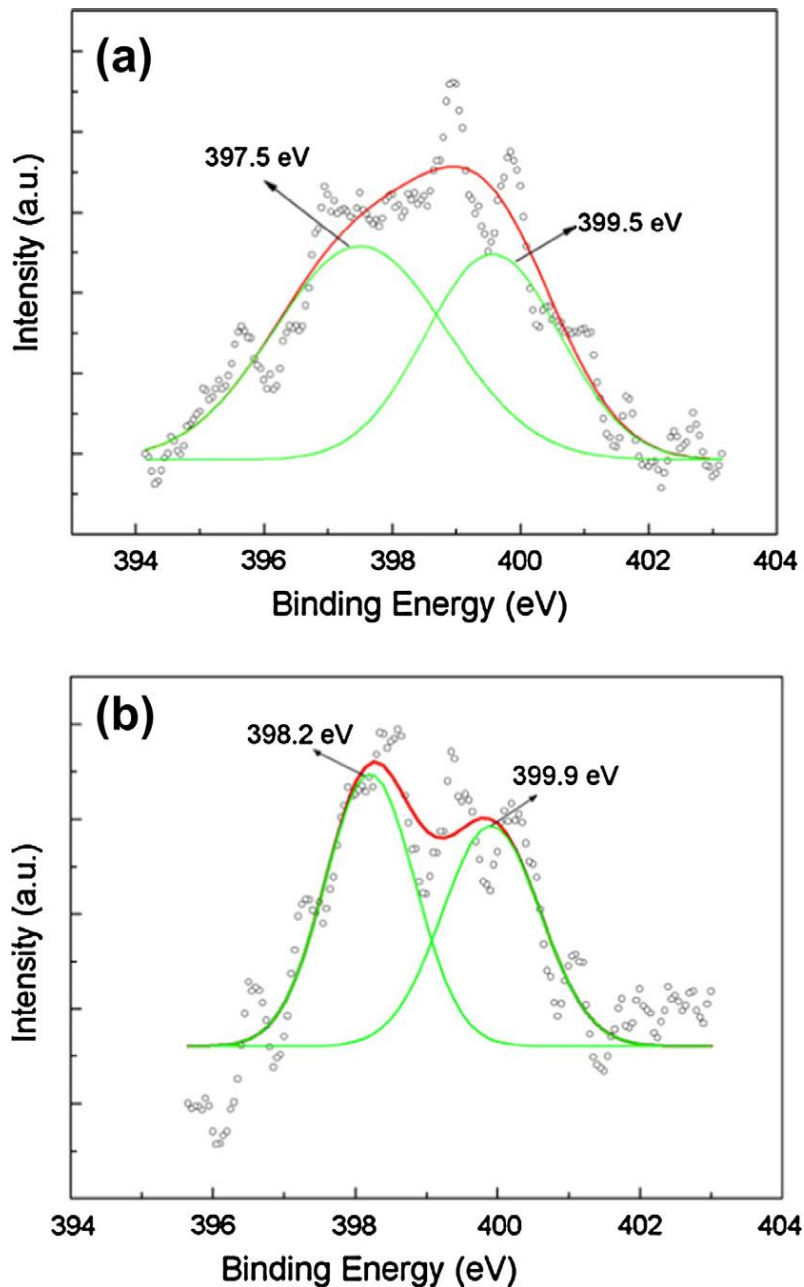


Figure 66 : Un spectre XPS typique de N1s niveau de base pour ZnO:N type p films déposés par MOCVD à différentes températures : (a) 390 °C et (b) 400 °C. Réf. [226].

Fons et al. ont étudié l'emplacement de l'azote dans le ZnO dopé N déposé sur la face (0001) de cristaux simples de ZnO par MBE avec absorption de rayons X à proximité de la structure du bord [269]. Les spectres d'absorption des rayons X expérimentaux et simulés sont illustrés à la Fig. 67. Pour N remplaçant les sites O, le spectre calculé est similaire à celui obtenu à partir de données expérimentales, qui présente une preuve directe que N occupe le site O dans le ZnO dopé N. Dans leurs études, il n'y a aucune preuve directe de la formation de N₂ incorporé sur le site de l'O.

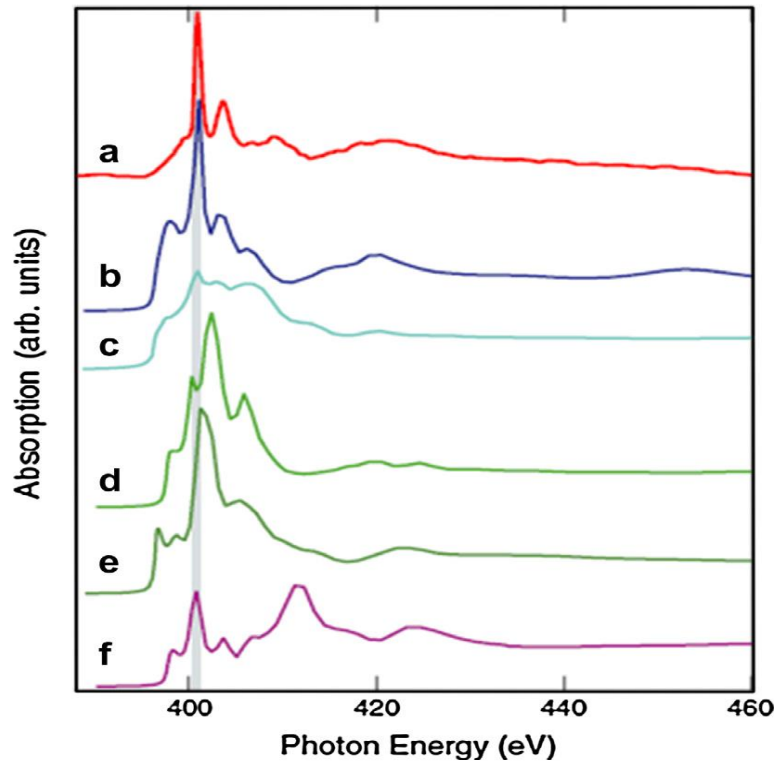


Figure 67 : Spectres d'absorption de rayons X expérimentaux (a) et simulés pour (b) N sur un site O, (c) N₂ sur un site O, (d) N sur un interstitiel tétraédrique, (e) N sur un site Zn et (f) N sur un interstitiel octaédrique. L'étape énergétique était 0.5 eV. Réf. [269].

Bien que le remplacement de N dans des sites O dans le ZnO:N type p soit soutenu par les résultats expérimentaux et théoriques, l'origine de sa conductivité de type p reste mystérieuse. Les études [270–272] n'ont pas confirmé la nature peu profonde du N dans le ZnO. Sur la base de calculs fonctionnels hybrides, Lyons et al. ont découvert que N_O était en fait un accepteur profond avec une énergie d'ionisation extrêmement élevée de 1.3 eV. Récemment, Liu et al. ont étudié la conduction de type p dans le ZnO dopé N par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité de premier principe et ont considéré que les complexes N_O-V_{Zn} agissaient comme un accepteur superficiel avec ϵ (0/-1) de 0.11 eV [273]. En fait, N_O-V_{Zn} a évolué à partir de l'état de double donneur de N_{Zn}-V_O (métastable), le mécanisme de dopage p était indépendant de la compensation spontanée des donneurs intrinsèques.

De façon expérimentale, Look et al. ont étudié la PL à basse température du film ZnO dopé N type p sur un substrat de ZnO solide massif contenant du Li diffusé et semi-isolant par MBE [76]. Fig. 68 montre les mesures PL à basse température du film ZnO solide massif et du film ZnO dopé N. Le fort pic à environ 3.32 eV est attribué à des excitons liés proches de l'accepteur. L'énergie d'activation du détecteur a été estimée à 0.17–0.2 eV à partir des mesures PL à la basse température.

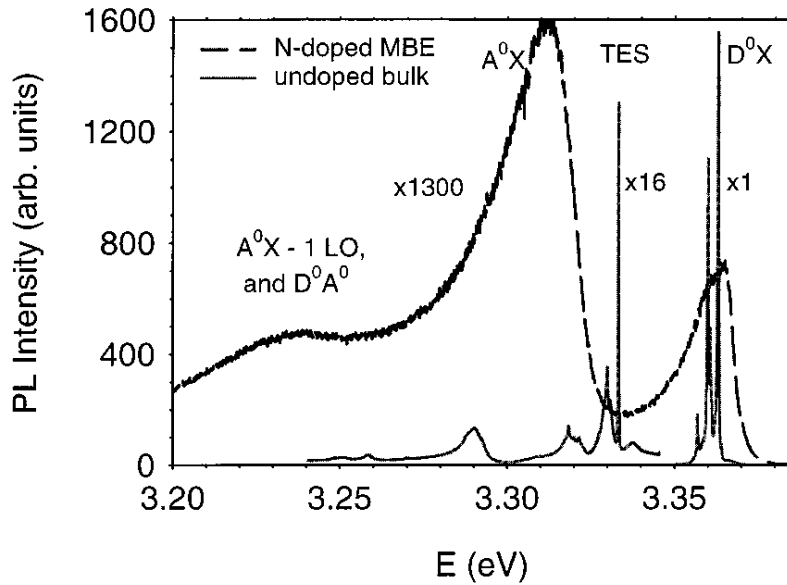


Figure 68 : Spectres PL, à 2 K, pour deux échantillons de ZnO, un échantillon en solide massif non dopé et une couche épitaxiale déposée par MBE dopée N. Réf. [76].

Outre les mesures à effet Hall, le type de conduction du semi-conducteur a également été confirmé par la mesure à effet Seebeck. Lorsque le coefficient de Seebeck est positif, le semi-conducteur présente une conduction de type p, sinon, c'est une conduction de type n. Le processus a été décrit dans la réf. [274]. La Fig. 69 montre la dépendance du coefficient de Seebeck du film ZnO co-dopé N–In sur la température. Dans leurs expériences, le coefficient Seebeck élevé de 1477.1 $\mu\text{V/K}$ a été obtenu à température ambiante pour le film de ZnO co-dopé N–In, ce qui indique que le film avait une conduction p stable à température ambiante (Un coefficient Hall : 2.67 cm^3/C ; une concentration des trous : $2.44 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; une mobilité : 155 $\text{cm}^2/\text{V.s}$; une résistivité : $1.7 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$).

La conversion de la conduction de p au type n du film est apparue à environ 517 K. Zhang et al. ont rapporté une étude sur un film de ZnO co-dopé de type p déposé sur des substrats Si par la technique USP [254]. Dans leurs expériences, les mesures Hall et Seebeck ont été utilisées pour étudier les propriétés électriques des films (Tableau 14). Le ZnO:N type p avec une faible résistivité de $1.7 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$, une grande mobilité : 73.6 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ et une forte concentration de porteurs de charges de $5.09 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et un coefficient Seebeck extrêmement élevé de 1204 $\mu\text{V/K}$ a été atteint.

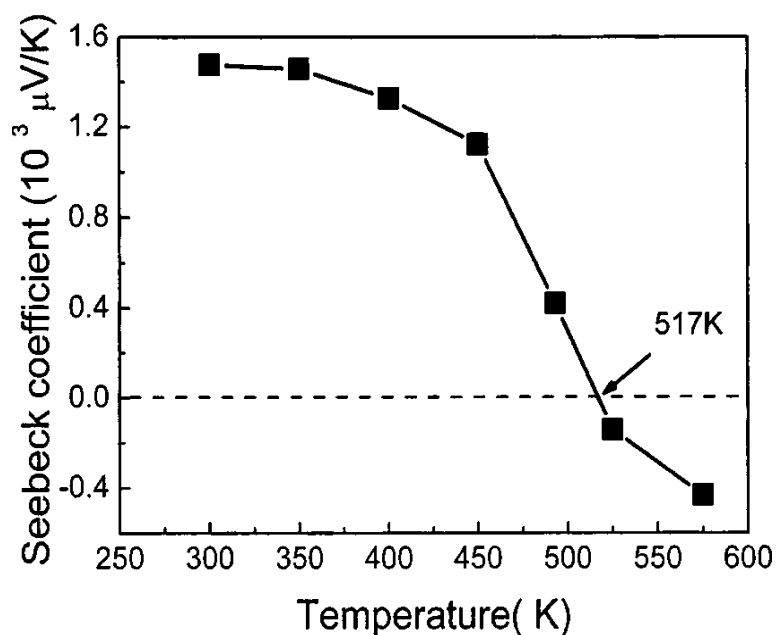


Figure 69 : Dépendance du coefficient de Seebeck du film de ZnO co-dopé N–In sur la température. Réf. [130].

Zn:N:Al ratios	Resistivity (Ω cm)	Carrier concentration (cm^{-3})	Hall coefficient ($\text{m}^2 \text{C}^{-1}$)	Hall mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Seebeck coefficient ($\mu\text{V K}^{-1}$)
1:3:0.03	1.0×10^{-1}	$+2.11 \times 10^{18}$	+9.88	27.8	+411
1:3:0.05	1.7×10^{-2}	$+5.09 \times 10^{18}$	+4.09	73.6	+1204
1:3:0.07	4.2×10^{-2}	$+6.67 \times 10^{18}$	+3.12	22.2	+464

Tableau 14 : Propriétés électriques des films de ZnO co-dopé N–Al déposés aux divers rapports atomiques de Zn:N:Al dans la solution de précurseurs. Réf. [254].

9.1.2. Le Phosphore :

Parmi tous les dopants accepteurs possibles dans le ZnO, le ZnO dopé P présente des concentrations de porteurs de charges élevées, des mobilités raisonnables et une faible résistivité, et le P est considéré comme un important dopant accepteur pour obtenir du ZnO de type p de haute qualité. De grands efforts ont été faits pour étudier le ZnO de type p avec P comme dopant. Les propriétés électriques du ZnO :P de type p avec diverses techniques sont résumées dans le [Tableau 15](#).

On sait qu'un P de substitution sur un site O du réseau forme un niveau accepteur profond et a une énergie d'ionisation élevée, ce qui rend impossible pour P_O de doper efficacement le ZnO le rendant type p. En se fondant sur les premiers principes, Lee et al. ont étudié la structure électronique de divers défauts liés au P dans le ZnO et l'efficacité du dopage de type p pour deux formes de sources de dopants P, comme le P_2O_5 et Zn_3P_2 [296]. Ils ont calculé les énergies de formation des défauts liés au P, comme le montrent les [Figures 70](#) et [71](#), et ont constaté que le ZnO de type p pouvait être atteint dans des conditions riches en O, cependant, l'énergie de formation des complexes $\text{P}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ était supérieure à celle de V_O avec

le P₂O₅ comme source de P et inférieure avec le Zn₃P₂ comme source de P dans des conditions riches en O.

Growth technique	Electrical properties			P Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
RF magnetron sputtering	1.0 × 10 ¹⁷ –1.7 × 10 ¹⁹	0.53–3.51	0.59–4.4	P ₂ O ₅	Sapphire	2003, 2005	[113,275]
	2.7 × 10 ¹⁶ –2.2 × 10 ¹⁷	4–13	10.4–19.3	P ₂ O ₅	n-Si(111)	2006	[114]
	1.9 × 10 ¹⁶ –3.8 × 10 ¹⁹	6.9–40.1	0.024–8.05	Zn ₃ P ₂	Glass, n-Si	2006	[276]
	~10 ¹⁷	25	1.0	P	Sapphire	2007	[277]
	1.6 × 10 ¹⁸	9	0.37	P ₂ O ₅ (Ga)	Sapphire	2007	[115]
	3.3 × 10 ¹⁷ –1.75 × 10 ¹⁹	2.3–3.25	0.11–3.97	P ₂ O ₅	Sapphire	2007	[278]
	1.8 × 10 ¹⁸ –1.3 × 10 ¹⁹	6.08–13.1	–	P	n ⁺ -Si(100)	2008	[279]
	2.36 × 10 ¹⁷	2.14	12.35	P ₂ O ₅	c-Al ₂ O ₃	2008	[280]
	1.28 × 10 ¹⁹	6.10	–	P	n ⁺ -Si(100)	2008	[281]
	4.71 × 10 ¹⁸	1.15	1.16	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ (0001)	2008	[282]
9 × 10 ¹⁵ –4.2 × 10 ¹⁶	2.91–3.39	51–205	Zn ₃ P ₂	Quartz, n-Si	2009	[283]	
3.9 × 10 ¹⁶ –1.5 × 10 ¹⁷	2.5–18.2	–	P ₂ O ₅	Sapphire	2010	[284]	
PLD	5.1 × 10 ¹⁴ –1.5 × 10 ¹⁷	2.38–39.3	17–330	Zn ₃ P ₂	Al ₂ O ₃	2005	[69]
	1.3 × 10 ¹⁷	1	49	P ₂ O ₅	Sapphire(0001)	2007	[285]
	(5.1–6.7) × 10 ¹⁷	1.52–6.63	1.85–6.16	P ₂ O ₅	Sapphire	2009	[286]
	~7 × 10 ¹⁶	~1	–	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	2009	[287]
	1.7 × 10 ¹⁷	13	2.63	P ₂ O ₅	–	2010	[288]

Tableau 15-I : Propriétés électriques des matériaux ZnO:P de type p déposés par pulvérisation magnétron RF et PLD.

Growth technique	Electrical properties			P Source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
MOCVD	2.0 × 10 ¹⁷ –1.6 × 10 ¹⁸	0.189–0.838	4.64–63.6	P ₂ O ₅	Glass	2005	[289]
	8.2 × 10 ¹⁶ –1.5 × 10 ¹⁷	0.7–4.2	–	PH ₃ (In)	Quartz	2007	[290]
	2.2 × 10 ¹⁶ –2.6 × 10 ¹⁸	0.14–1.56	6.49–181	P ₂ O ₅	Glass	2008	[291]
	1.84 × 10 ¹⁸	0.277	14.9	P ₂ O ₅	n-Si(100), Quartz	2008	[101]
CVD	2.2 × 10 ⁷	1.7	–	P ₂ O ₅	Sapphire	2007	[87]
	~5.0 × 10 ¹⁶	~40.4	–	P ₂ O ₅	Si(111)	2009	[292]
	(0.3–0.9) × 10 ¹⁷	0.2–0.5	–	Zn ₃ P ₂	Si	2009	[293]
MBE	(1.2–6.0) × 10 ¹⁸	1.5–4.2	0.7–1.2	GaP	r-Sapphire	2006	[60,78]
USP	5.3 × 10 ¹⁷	0.94	12.5	P ₂ O ₅ (N)	Quartz	2007	[294]
Thermal evaporation	~10 ¹⁸	–	–	P ₂ O ₅	Si(111)	2011	[295]

Tableau 15-II : Propriétés électriques des matériaux ZnO de type p dopés P déposés par MOCVD, CVD, MBE, UPS et évaporation thermique.

Par conséquent, pour le ZnO:P de type p, ils ont suggéré que les défauts V_{Zn} étaient les accepteurs dominants lors de l'utilisation de la source P₂O₅, tandis que les complexes P_{Zn}–2V_{Zn} étaient plus favorables à la source Zn₃P₂. Toutefois, sur le plan expérimental, les complexes P_{Zn}–2V_{Zn} sont le défaut le plus susceptible de former un niveau accepteur peu profond, même si le P₂O₅ est utilisé comme source de P.

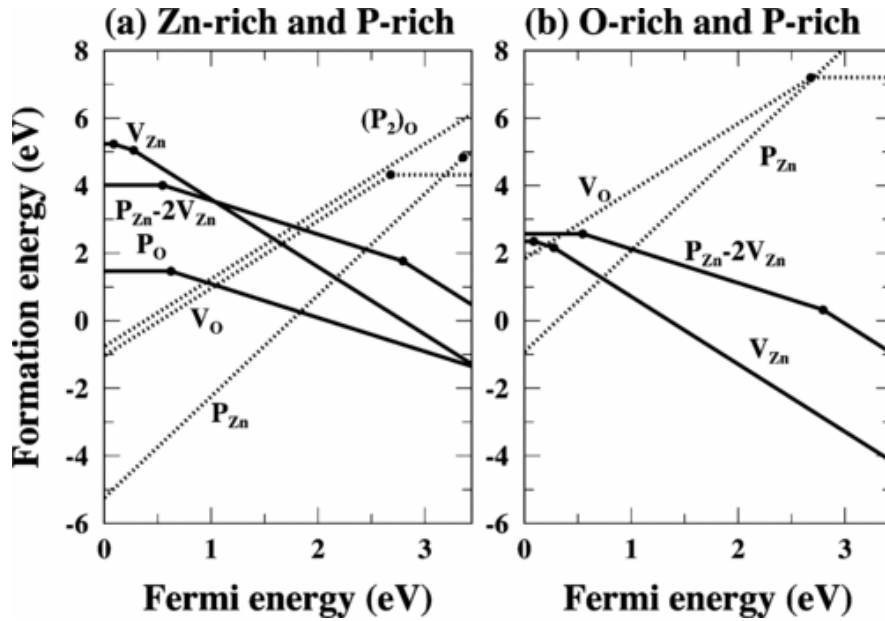


Figure 70 : Pour la source dopante utilisant une molécule P_4O_{10} , les énergies de formation calculées de divers donneurs (lignes pointillées) et accepteurs (lignes solides) dans des conditions riches en (a) Zn et en P sont tirées en fonction de l'énergie Fermi et comparées à celles pour (b) Conditions riches en O et en P. Pour les accepteurs comme P_O , $P_{Zn}-2V_{Zn}$ et V_{Zn} , les énergies de formation sont estimées dans la limite de dilution, et pour les donneurs $(P_2)_O$ et P_{Zn} , leurs énergies de formation comprennent la correction du gap. Réf. [296].

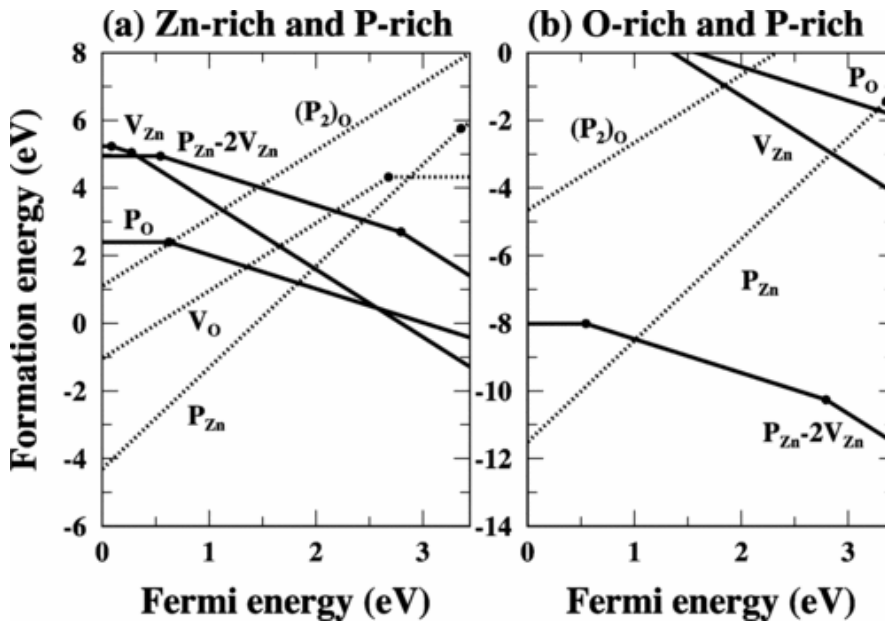


Figure 71 : Pour la source de dopant utilisant le Zn_3P_2 , les énergies de formation calculées de divers donneurs (lignes pointillées) et accepteurs (lignes pleines) dans les conditions (a) riches en Zn et en P sont tirées en fonction de l'énergie de Fermi et comparées à celles de (b) conditions riches en O et P. Pour les accepteurs comme P_O , $P_{Zn}-2V_{Zn}$ et V_{Zn} , les énergies de formation sont estimées dans la limite de dilution, et pour les donneurs $(P_2)_O$ et P_{Zn} , leurs énergies de formation comprennent la correction du gap. Réf. [296].

La Fig. 72 montre le spectre XPS du film de ZnO :P type p déposé sur n-Si(100) par MOCVD [101]. Le pic $P_{2p_{3/2}}$ centré à 135.2 eV est généralement attribué à la liaison P–O, ce qui implique que les substitués P sur le site Zn à ZnO, cependant, P_{Zn} n’entraînera pas de conductivité de type p parce qu’il s’agit d’un défaut donneur. Par conséquent, il y a un état accepteur lié à P dans la couche mince de ZnO dopé P de type p. Parmi tous les défauts liés au P, les complexes $P_{Zn}-2V_{Zn}$ sont considérés comme étant le défaut le plus susceptible de former un niveau d’acceptation peu profond.

Pour comprendre les états accepteurs du P dans le ZnO, les chercheurs ont étudié par les mesures PL à basse température du ZnO dopé P de type p [78]. Fig. 73 montre les spectres de PL des films de ZnO non dopés et dopés P déposés par MOCVD. Dans la Fig. 73c, les pics à 3.317, 3.258 et 3.179 eV peuvent être attribués à l’émission d’exciton lié à l’accepteur neutre (A^0X), à l’émission d’électron libre au niveau de l’accepteur (FA) et à la paire donneur-accepteur (DAP), respectivement. L’énergie d’activation de l’accepteur (E_A) peut être calculée par l’équation $E_A = E_{gap} - E_{FA} + k_B T/2$ où $E_A = 3.347$ eV était l’écart de bande (gap) intrinsèque du ZnO. Cela a donné une valeur de $E_A = 0.18$ eV en bon accord avec $E_A = 0.172$ eV estimée à partir des spectres d’émission PL dépendants de la température (Fig. 73d).

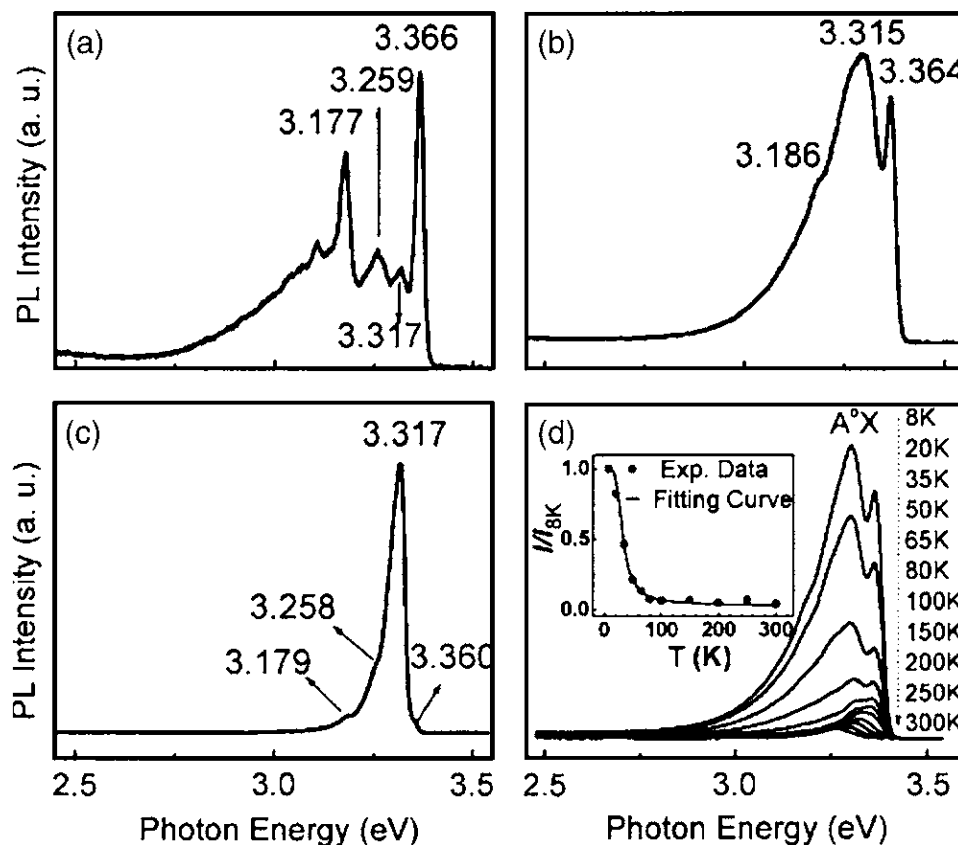


Figure 73 : Spectres de PL mesurés à $T = 8$ K pour (a) le ZnO (échantillon A), (b) le ZnO dopé au P avec une température de la chambre de séparation GaP de 710 °C (échantillon B), (c) le ZnO dopé P avec une température de la chambre de séparation GaP de 750 °C (échantillon C), et (d) montre les spectres de PL mesurés pour plusieurs températures sur la plage de 8 à 300 K (échantillon B). L’encart est l’intensité intégrée de l’émission A^0X en fonction de la température. Les points représentent les données expérimentales, et la ligne pleine est l’ajustement. Réf. [78].

9.1.3. L'Arsenique :

À l'instar de P, l'arsenic est également un important dopant accepteur asymétrique de grande taille pour obtenir le ZnO de type p. Les propriétés électriques du ZnO de type p : tel que déposés par différentes techniques ont été résumées dans le [Tableau 16](#).

L'arsenic a été considéré comme l'un des rares dopants de type p à obtenir pour obtenir le ZnO de type p de haute qualité, mais il y a un débat en cours sur le mécanisme de formation du ZnO de type p dopé en raison de la grande inadéquation des rayons ioniques d'As⁻³ (2.23 Å) avec l'O²⁻ (1.38Å). Le mécanisme ne peut être contribué à ce que As occupe simplement des sites O comme le remplacement de N par O dans ZnO:N type p. Théoriquement, Limpijumng et al. ont proposé que les complexes As_{Zn}-2V_{Zn} agissent comme accepteurs dans ZnO:As type p [63]. A savoir, l'As préfère énergiquement substituer le Zn (As_{Zn}) et par la suite induit et lie deux postes vacants du Zn (V_{Zn}) pour former un complexe As_{Zn}-2V_{Zn}. Nous avons mentionné le modèle dans le « X_{Zn}-2V_{Zn} acceptor model part ».

Growth technique	Electrical properties			As source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
PLD	10 ¹⁸ -10 ²¹	0.1-50	10 ⁻⁵ -10	GaAs	GaAs	2000	[297]
	2.5 × 10 ¹⁷ -1.2 × 10 ¹⁸	0.83-11.4	2.2-6.7	Zn ₃ As ₂	c-sapphire	2005, 2006	[68,298]
	10 ¹⁸ -10 ¹⁹	10-10 ²	10 ⁻³	As ₂ O ₃	Sapphire(0001)	2006	[299]
	4.5 × 10 ¹⁶ -	14.57-	.35-9.5	As ₂ O ₃	Si(100)	2008	[300]
	7.05 × 10 ¹⁶ (1.43-4.475) × 10 ²⁰	26.41 17.17-	-	GaAs	GaAs	2010	[301]
RF magnetron sputtering	4 × 10 ¹⁸	4	0.4	Zn ₃ As ₂	Quartz	2004	[302]
	3.6 × 10 ¹⁹ -1.3 × 10 ²⁰	5.5-29	-	GaAs	GaAs	2006	[116]
	9.684 × 10 ¹⁹	25.37	2.54 × 10 ⁻³	GaAs	GaAs	2006	[303]
	1.1 × 10 ¹⁶ -1.9 × 10 ¹⁷	0.565-2.64	57.2-217	Zn ₃ As ₂	Glass	2007	[304]
	9.1 × 10 ¹⁵ -	0.3-4.07	7.8-169	Zn ₃ As ₂	Glass	2007	[305]
	8.99 × 10 ¹⁷						
	5.2 × 10 ¹⁷ -	0.125-	0.02-12.34	AlAs	SiO ₂	2008	[118]
	2.35 × 10 ²⁰	0.976					
	(1.64-7.40) × 10 ¹⁶	0.605-1.53	103-248	Zn ₃ As ₂	Glass	2008	[306]
	2.12 × 10 ¹⁶ -	1.32-6.08	10.35-66.3	Zn ₃ As ₂	SiO ₂ /Si	2008	[307]
	3.03 × 10 ¹⁷						
	~6 × 10 ¹⁷	6	-	Zn ₃ As ₂	SiO ₂ /Si	2009	[117]
	5 × 10 ¹² -1 × 10 ¹⁶	-	-	Zn ₃ As ₂	Sapphire	2009	[308]
1.6 × 10 ¹⁵ -	1.30-5.85	22.9-2900	Zn ₃ As ₂	Sapphire	2010	[309]	
2.16 × 10 ¹⁷							
9.3 × 10 ¹⁵ -4.7 × 10 ²⁰	0.536-35.8	0.04-18.7	GaAs, AlN	GaAs	2012	[310,311]	

Tableau 16-I : Propriétés électriques des matériaux ZnO dopé As de type p déposés par pulvérisation PLD et magnétron RF.

Growth technique	Electrical properties			As source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
MOCVD	3.22×10^{18}	65.6	2.954×10^{-2}	GaAs	GaAs	2011	[102]
	4.2×10^{16} – 5.3×10^{17}	0.4–1.1	29.4–135.1	GaAs	ITO glass	2011	[61]
	1.7×10^{19}	36	0.01	GaAs	GaAs	2012	[312]
EBM	3.63×10^{17}	4.21	4.08	As ₂ O ₃	Glass	2008	[158]
	7.3×10^{18}	13.2	6.47×10^{-2}	As ₂ O ₃	Si(100)	2009	[313]
HBD	8×10^{16} – 4×10^{17}	6–35	2–13	As	Sapphire ZnO,SiC	2003	[144]
MBE	3.7×10^{17}	2.8	–	GaAs	Sapphire	2009	[80]
ALD	$(3.0\text{--}3.4) \times 10^{20}$	24.2–27.2	$(7.5\text{--}7.7) \times 10^{-4}$	GaAs	Semi-insulating GaAs	2011	[155]
FCVA	4×10^{19}	2	0.05	Zn ₃ As ₂	Plastic	2007	[161]
Ion implantation	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{13}$	(6.9 ± 0.1)	$(3.6 \pm 0.2) \times 10^5$	As	SiO ₂ /Si	2005	[134]
	6.08×10^{18} – 1.98×10^{19}	19–32.9	0.0486–0.0548	As(O)	n-Si(100)	2011	[314]

Tableau 16-II : Propriétés électriques des matériaux de ZnO dopés As de type p déposés s par MOCVD, implantation ionique, EBM, HBD, MBE, ALD et FCVA.

Kang et al. ont étudié le mécanisme de formation du ZnO dopé As de type p par XPS et les spectres PL à basse température [303]. Ils ont préparé ZnO:As type p films par la diffusion de recuit de As dans les films ZnO déposés sur le substrat GaAs. Fig. 74 montre les spectres XPS de niveau As3d de films minces de ZnO déposés sur substrat GaAs (100) avant et après recuit thermique à 500 °C. Dans le spectre niveau de cœur As3d d’XPS de ZnO:As type p, un pic à 42.6 eV, correspondant à As–O, est observé, ce qui indique que le As est dans son état d’oxydation et qu’il remplace le site de Zn.

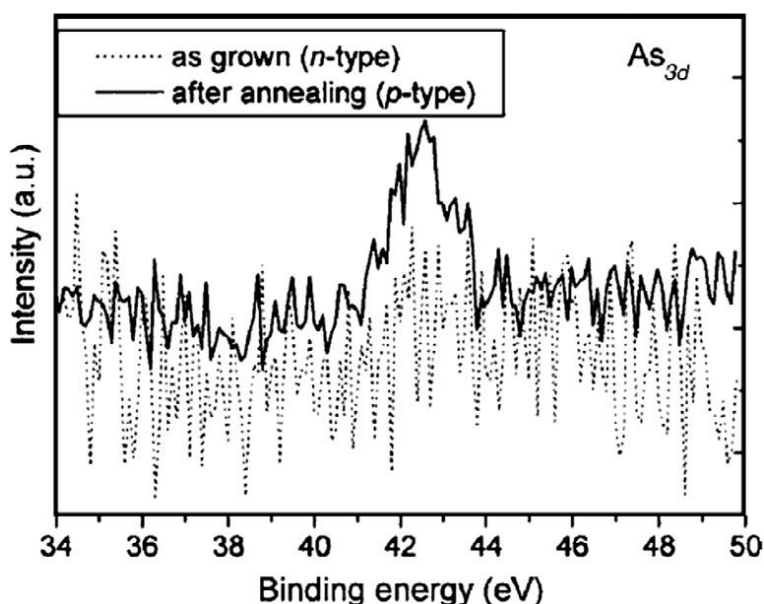


Figure 74 : Spectres XPS, niveau de cœur As3d du film mince de ZnO déposé sur un substrat GaAs (100) avant et après recuit thermique à 500 °C. Réf. [303].

Le spectre PL à 11 K de ZnO dopé As sur GaAs est montré à la Fig. 75. Le ZnO:As type p montre les pics A⁰X dominants (3.3437 eV) et les pics petits FA (3.2924 eV) et DAP (3.2346 eV) près du bord de la bande. La valeur de l’E_A est estimée à 0.1455 eV par l’équation : E_A =

$E_{gap} - E_{FA} + k_B T/2$ où $E_A = 3.347 \text{ eV}$ était l'écart de bande intrinsèque du ZnO. La valeur E_A (0.1455 eV) correspond à l'énergie d'ionisation (0.15 eV) d' $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ en tant qu'accepteur peu profond dans le ZnO; par conséquent, le mécanisme de dopage dans le ZnO a été suggéré comme modèle accepteur $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$. D'autres chercheurs ont fait état de résultats similaires [117].

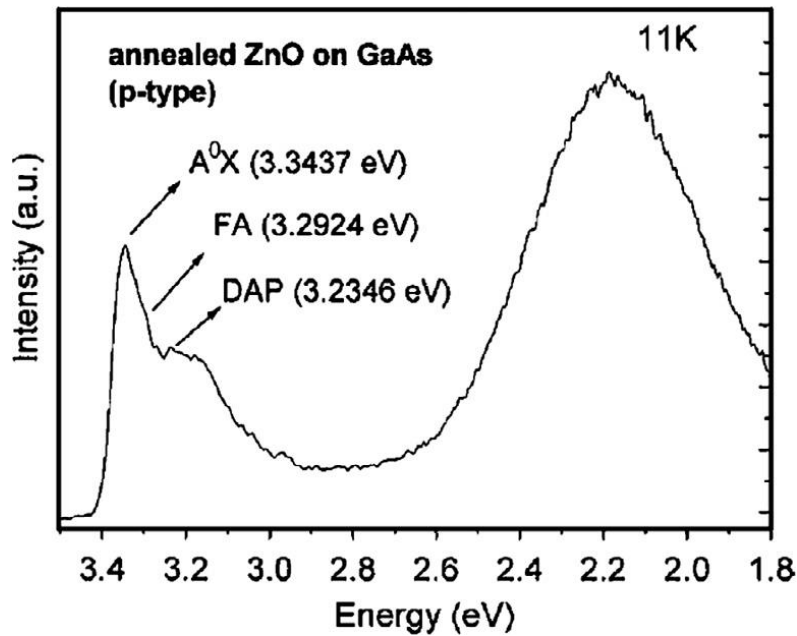


Figure 75 : Spectres PL à 11 K de ZnO dopé As de type p sur GaAs. Réf. [303].

Structure d'absorption des rayons X près du bord (XANES) la spectroscopie est une technique très puissante permettant d'obtenir directement de l'information sur une « empreinte digitale » des états chimiques et de la structure électronique locale des atomes incorporés dans les composés hôtes, même à une concentration diluée [315]. Limpijumng et al. ont étudié la microstructure d'As dans le ZnO dopé As par XANES [316]. Sur la base des premiers calculs, ils ont simulé les spectres XANES pour As à différents sites du ZnO et ont constaté que le spectre XANES simulé pour $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ correspondait aux données XANES déclarées par Vaithianathan et al. comme le montrent les Fig. 76a et b, alors que le spectre XANES simulé pour As_{O} était très différent des données XANES obtenues par Vaithianathan (Fig. 76a et d). Par conséquent, il est raisonnable de déduire que les complexes $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$, plutôt qu' As_{O} , agissent comme accepteurs dans le ZnO:As de type p.

Wahl et al. ont étudié l'emplacement dans la maille des atomes As implantés dans le ZnO au moyen de la conversion des canaux d'émission d'électrons à partir de ^{73}As radioactifs et ont constaté que les As n'occupaient pas des sites d'O de substitution, mais dans ses sites de Zn de substitution en grande majorité, comme le montre la Fig. 77, qui présentait la preuve directe de l'As comme impureté du site Zn et soutenait le modèle accepteur $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ pour le comportement de type p dans ZnO dopé As [317].

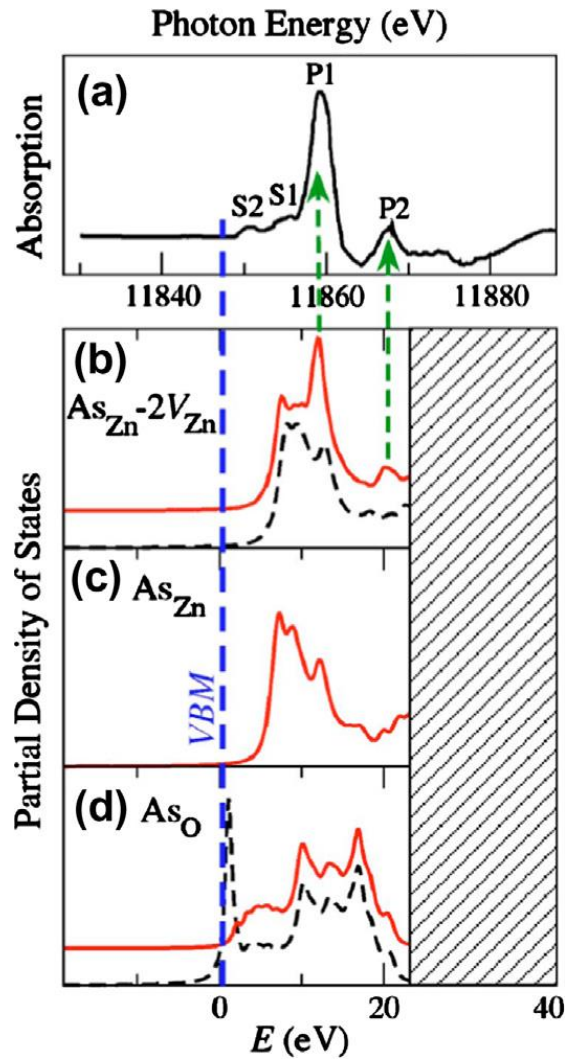


Figure 76 : (a) Spectre XANES du bord-K de As de ZnO :As de type p :Extrait de la Réf. [308]. (b)–(d) Calculs de densités d'états partielles projetées du site As et de la vitesse angulaire ($l = 1$) et vides (PDOSs) pour $As_{Zn}-2V_{Zn}$, As_{Zn} et As_O , respectivement. Pour As_{Zn} , seul le PDOS pour l'état (3^+) est affiché. Pour $As_{Zn}-2V_{Zn}$ et As_O , les PDOS pour les états neutre et (1^-)-charge sont représentés à l'aide de courbes pointillées et pleines, respectivement (lorsqu'elles sont tracées ensemble, les courbes pleines sont décalées des courbes pointillées pour plus de clarté). Tous les PDOS sont élargis par une Lorentzienne avec $FWHM = 1$ eV. Réf. [316].

9.1.4. L'Antimoine (Sb) :

Comme un autre dopant de type p de grande taille ne correspond pas au ZnO, l'antimoine est également utilisé pour fabriquer le ZnO de type p par diverses techniques, comme le résume le [Tableau 17](#). Le mécanisme de conduction de type p dans le ZnO dopé au Sb contribue à la formation de complexes accepteurs de $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$.

Growth technique	Electrical properties			Sb source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
MBE	6.0×10^{17} – 1.7×10^{18}	20–25.9	0.2–0.3	Sb	n-Si(100)	2005	[79]
	1.3×10^{17} – 1.8×10^{18}	20–28	0.2–1.7	Sb	n-Si(100)	2005	[318]
	1×10^{16}	10	6	Sb	p-Si(111)	2006	[319]
	1×10^{18}	22.4	0.27	Sb	n-Si(100)	2006	[62]
	9.6×10^{18}	16	0.04	Sb	n-Si(100)	2008	[320]
PLD	5×10^{16} – 2.9×10^{18}	0.012–1.75	2–65	Sb ₂ O ₃	Quartz	2007	[321]
	$(1.9$ – $2.2) \times 10^{17}$	0.5–7.7	4.2–60	Sb ₂ O ₃	Sapphire	2007	[322]
	3.78×10^{16}	3.74	44.18	Sb ₂ O ₃	n-Si(001)	2009	[323]
	$(4.88$ – $6.25) \times 10^{18}$	20.6–57.44	0.017–0.062	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (0001)	2010	[324]
RF magnetron sputtering	4.412×10^{17}	–	–	Sb ₂ O ₃	Sapphire	2009	[325]
	1.12×10^{18}	2.02	2.82	Sb	Si(100)	2011	[326]
MOCVD	1.27×10^{17}	1.60	30.82	TMSb	c-Sapphire	2008	[327]
	6.9×10^{17}	0.037	–	Sb	c-Sapphire	2011	[89]
CVD	4.5×10^{17} – 2.5×10^{18}	0.005–0.03	–	Sb ₂ O ₃	Sapphire	2011	[328]
Sintered	1.3×10^{19} – 3.3×10^{20}	2.6–12.1	0.016–0.3	Sb ₂ O ₃	–	2009	[329]
Oxided	$\sim 10^{17}$	~ 7	–	Zn–Sb	Sapphire	2007	[151]
Excimer laser irradiation	5×10^{20}	1.5	8×10^{-3}	Sb	n-Si(111)	2002	[162]

Tableau 17 : Propriétés électriques des matériaux de type P dopés au Sb déposés par diverses techniques.

La Fig. 78 montre un spectre Sb3d_{3/2} XPS typique de ZnO de type Pp dopé Sb déposé par PLD [321]. Le pic de 539.9 eV est attribué au collage Sb–O, ce qui implique que le Sb est en état d’oxydation et qu’il remplace le site Zn, formant un défaut Sb_{Zn}. Cependant, Sb_{Zn} agit en tant que donneur et ne peut pas entraîner un comportement de type p dans le ZnO. Selon le modèle accepteur X_{Zn}–2V_{Zn}, parmi tous les défauts liés au Sb, les complexes Sb_{Zn}–2V_{Zn} sont considérés comme le défaut le plus susceptible de former un niveau accepteur peu profond.

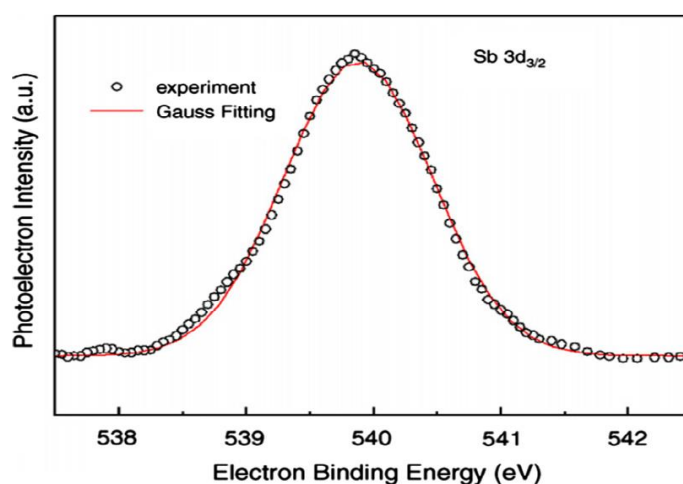


Figure 78 : Spectre XPS de niveau de cœur de Sb3d_{3/2} dans un film mince ZnO dopé Sb de type p déposé à 550 °C. Réf. [321].

L’emplacement du réseau d’ions implantés d’antimoine dans l’oxyde de zinc a été étudié par la canalisation d’émission β^- de l’isotope radioactif ¹²⁴Sb [330]. Le résultat a montré que la majorité des sites de Zn occupés par Sb, la fraction possible sur les sites d’O étant au

maximum de 5 à 6 %, comme le montre la Fig. 79, ce qui est similaire au résultat sur les ^{73}As implantés dans le ZnO (Fig. 77), et pris en charge le modèle accepteur $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ pour le comportement de type p dans le ZnO dopé Sb.

Xiu et al. ont étudié la PL des films de ZnO de type p dopés par Sb déposés sur n-Si(100) par épitaxie moléculaire [318]. La Fig. 80 montre les spectres de PL dépendants de la température de 8.5 à 300 K obtenus à partir de films ZnO:Sb type p avec une concentration de trou de $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les émissions à 3.358 et 3.296 eV (à 8.5 K) ont été identifiées comme étant A^0X et FA. L'énergie d'activation de l'accepteur (E_A) a été calculée à 0.14 eV par l'équation $E_A = E_{\text{gap}} - E_{\text{FA}} + k_B T / 2$, où $E_A = 3.347 \text{ eV}$ était l'écart de bande intrinsèque de ZnO. La valeur de rendement de 0.14 eV était en bon accord avec $E_A = 0.15 \text{ eV}$ estimée à partir des spectres d'émission PL dépendants de la température.

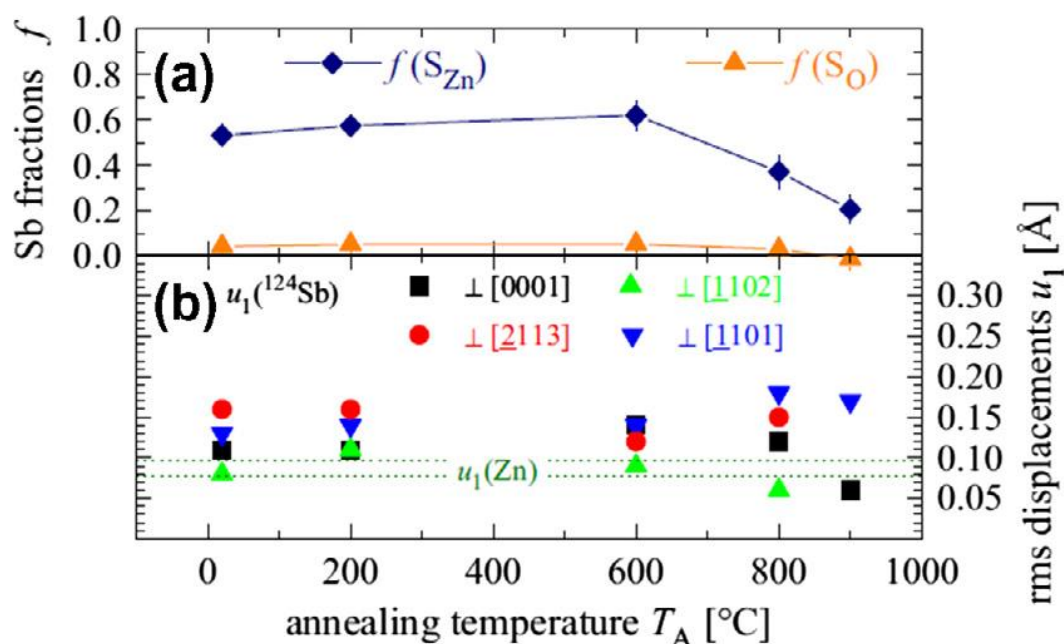


Figure 79 : (a) Fractions de ^{124}Sb sur les sites de Zn de substitution et fractions possibles sur les sites de substitution O en fonction de la température de recuit. (b) Les meilleures valeurs d'ajustement pour les déplacements rms des atomes émetteurs de ^{124}Sb à partir de sites S_{Zn} idéaux, perpendiculaires aux quatre directions cristallographiques mesurées. Les deux lignes pointillées indiquent la gamme de température ambiante rms déplacements des atomes de Zn. Réf. [330].

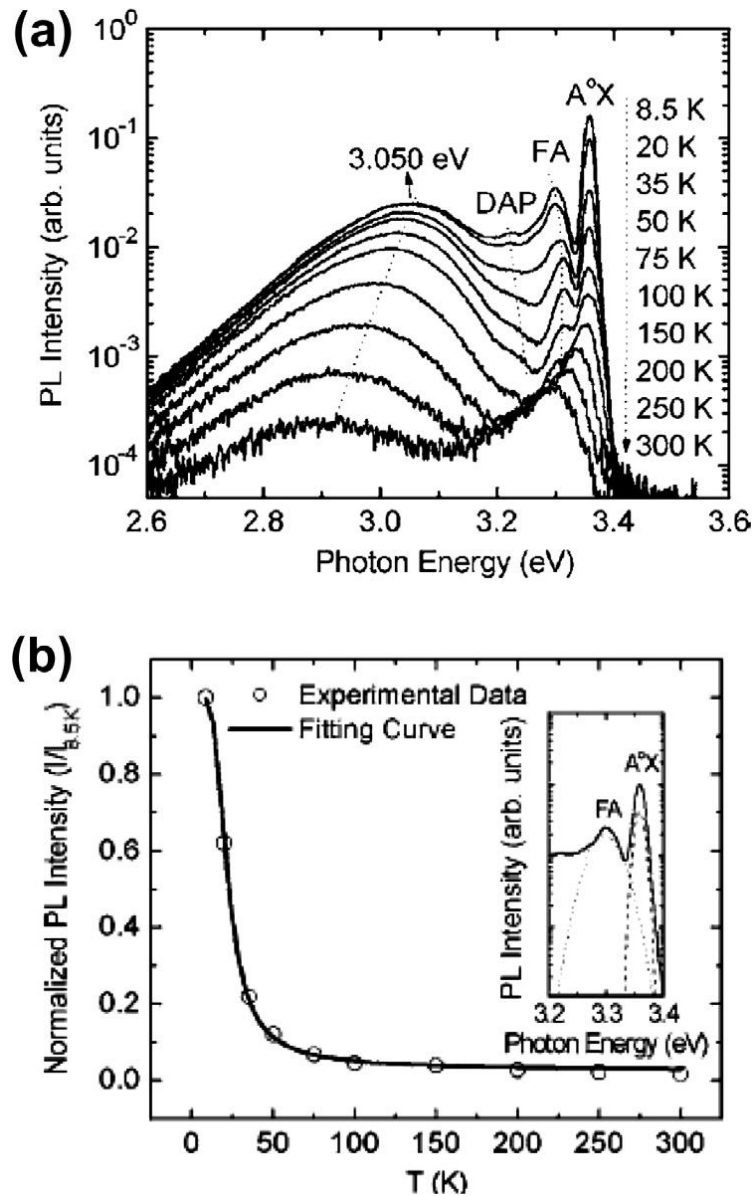


Figure 80 : (a) Spectres de PL mesurés à plusieurs températures sur la plage de 8.5 à 300 K pour le film de ZnO :Sb type p déposé par MBE. (b) L'intensité intégrée de l'émission A^0X en fonction de la température. Les points représentent les données expérimentales, et la ligne pleine est l'ajustement. L'encart montre que le spectre (à $T = 20$ K, ligne pleine) est résolu en deux pics individuels en utilisant un raccord multi-gaussien, qui correspond à l'émission A^0X (ligne pointillée) et l'émission FA (ligne pointillée). Réf. [318].

De plus, Lee et al. ont rapporté des résultats sur des films de ZnO dopés Bi de type p préparés par PLD [331]. Les films de type p présentaient une concentration de 5.36×10^{18} – $4.76 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de 5.9–8.9 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ et une résistivité de 0.022–0.13 $\Omega.\text{cm}$. L'énergie d'activation (E_A) de l'accepteur était de 0.123 eV.

9.2. Groupe-IV (carbone) :

On en sait très peu sur les impuretés du groupe IV dans le ZnO, cependant, Tan et al. ont signalé des films de ZnO de type p dopés au carbone par MOCVD [97]. Le film mince de ZnO type p présentait une mobilité Hall de 7.5 à 20.7 cm²/V.s et une concentration de trous de 1.4×10¹⁷ à 5.65×10¹⁸ cm⁻³ (Fig. 49a), et l'énergie d'activation E_A et le rapport de compensation ND/NA ont été estimés à 50.2 meV et 0.11 à partir de mesures d'effet Hall dépendantes de la température (Fig. 37b), respectivement. Selon le premier principe, ils ont calculé les énergies de formation des défauts liés au carbone dans le ZnO, à savoir le carbone de substitution (C_{Zn} et C_O), le carbone interstitiel (C_i) et les complexes carbone-oxygène sur le site du Zn ($C_{Zn} + 2O_i$).

Parmi ces défauts liés au C, C_{Zn} (donneur) et $C_{Zn} + 2O_i$ (accepteur) étaient deux formes de défauts prédominantes, et l'énergie de formation de C_{Zn} et $C_{Zn} + 2O_i$ a augmenté avec la diminution de la pression partielle d'oxygène (de l'oxygène riche à l'oxygène pauvre), comme le montre la Fig. 81. La conduction dans le ZnO de type p dopé C était due à la suppression de C_{Zn} dans le cadre d'un processus non équilibré (par exemple, le recuit sous atmosphère à faible teneur en oxygène) et $C_{Zn} + 2O_i$ est devenu un complexe accepteur dominant dans le ZnO.

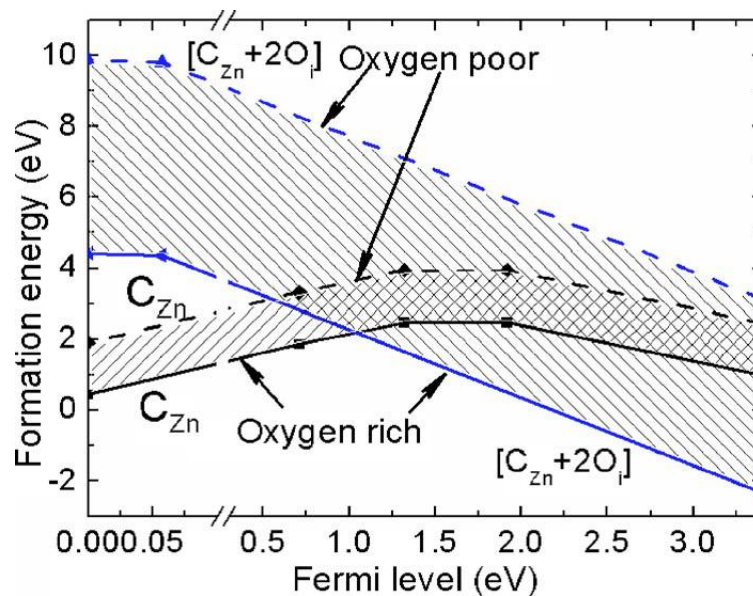


Figure 81 : Calcul des énergies de formation des défauts liés au Carbone en fonction du niveau de Fermi dans l'air ambiant pauvre en oxygène (ligne pointillée) et riche en oxygène (ligne solide). Le zéro du niveau Fermi est placé en haut de la bande de valence. Réf. [97].

9.3. Accepteurs du Group-I :

9.3.1. Groupe-Ia (Li, Na et K):

Théoriquement, les dopants aux sites de cations dans les semi-conducteurs composés produisent généralement des niveaux d'accepteurs plus faibles que les dopants aux sites d'anions, ainsi, parmi tous les dopants accepteurs possibles pour le ZnO de type p, les éléments du groupe I, comme le Li et le Na, qui devraient avoir de faibles niveaux accepteurs

[9,28,35,37]. Le ZnO de type p déposé par différentes techniques avec des éléments du groupe I comme dopants a été rapporté par plusieurs groupes de recherches, comme résumé dans le Tableau 18.

Les éléments du groupe I peuvent se comporter à la fois comme accepteur et comme donneur dans le ZnO. Les impuretés de substitution du groupe I sont des accepteurs et les impuretés du groupe I aux sites interstitiels sont des donneurs d'électrons [9,353]. L'efficacité de dopage de type p des éléments du groupe I est limitée par la formation d'interstitiels de compensation. Park et al. ont calculé la position des niveaux d'énergie de défaut des impuretés du groupe Ia relativement à la bande de valence maximale (énergie d'ionisation) [37]. Ils étaient de 0.09 eV pour Li_{Zn} , de 0.17 eV pour Na_{Zn} et de 0.32 eV pour K_{Zn} (Tableau 5).

Growth technique	Electrical properties			Li source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)				
PLD	1.8×10^{16} – 1.4×10^{18}	0.134–0.965	34–351	Li_2CO_3	Glass	2006	[332]
	6.04×10^{17}	1.75	5.9	Li_2O	Quartz	2006	[333]
	3.2×10^{17}	130	0.15	$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{Ni})$	Quartz	2011	[334]
DC magnetron sputtering	1.01×10^{17}	3.47	17.6	Li	Glass	2005	[335]
	8.7×10^{15} – 1.4×10^{17}	0.71–2.65	16.4–999	Li	Glass	2006	[105]
	$(1.23\text{--}1.68) \times 10^{15}$	0.66–1.08	$(2.23\text{--}7.05) \times 10^3$	Li	Glass	2006	[336]
	6.76×10^{15} – 1.33×10^{17}	0.932–1.47	50.2–629	Li	Glass	2006	[337]
RF magnetron sputtering	6.67×10^{17}	0.77	1.3	Li_2CO_3	Glass	2010	[338]
	2.47×10^{18}	0.22	0.22	Li_2CO_3	Glass	2011	[339]
DC pulsed sputtering	10^{16} – 10^{20}	0.6–2.9	.03–20.4	Li_2CO_3	Glass	2011	[340]
Sol-gel	3.98×10^{16} – 5.32×10^{18}	2.87–155	1.1–12.3	LiNO_3	n-Si(100)	2009	[121]
Oxided	8.934×10^{15}	1.03	678.34	Zn-Li	Quartz	2006	[341]
Hydrothermal	1.68×10^{11}	2.52	–	LiNO_3	Sapphire	2011	[140]

Tableau 18-I : Propriétés électriques des matériaux ZnO de type p dopés Li par diverses techniques.

Growth technique	Electrical properties			Na (K)source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)				
PLD	2.7×10^{16} – 3.7×10^{18}	0.10–2.94	14–166	Na_2CO_3	Quartz, Si	2008	[342]
	4.8×10^{17} – 4.7×10^{18}	0.12–1.42	13.8–19.5	Na_2CO_3	Glass, Si(111)	2008	[67]
	2.5×10^{16} – 1.1×10^{17}	0.29–1.28	196.7	Na_2CO_3	Quartz	2009	[43]
CVD	$\sim 1.3 \times 10^{16}$	~ 2.1	–	NaCl	Iron screen	2010	[84]
Sol-gel	4.0×10^{16}	0.2	781	NaCl	Si, glass	2011	[343]
	1.7×10^{15}	2.4	–	NaCl	n-Si	2012	[344]
Hydro-thermal	2.6×10^{19}	0.025	90.12	KOH	–	2010	[345]
	3.7×10^{14} – 3.8×10^{17}	0.038–11.8	–	KAc	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	2010	[346]
RF magnetron sputtering	3.2×10^{16} – 8.9×10^{17}	0.75–3.89	1.8–256.4	K_2O	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	2008	[107]

Tableau 18-II : Propriétés électriques des matériaux ZnO de type p dopés Na ou K, déposés selon diverses techniques.

Growth technique	Electrical properties			Ag (Cu)source	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
RF magnetron sputtering	5.5×10^{15} – 2.2×10^{16}	1.65– 1.83	152–692	Ag	Glass	2008	[347]
	$(1.1\text{--}1.6) \times 10^{17}$	1.9–5.1	11–20	Ag	n-Si(100)	2011	[348]
	1.8×10^{19} – 2.8×10^{20}	–	–	Cu	ITO glass	2007	[349]
PLD	4.9×10^{16} – 6.0×10^{17}	0.29– 2.32	34–54	Ag ₂ O	Sapphire(0001)	2006	[350,351]
	2.29×10^{18}	3.03	0.9	Ag ₂ O	Sapphire(0001)	2012	[45]
EBM	(3.98– $5.09) \times 10^{19}$	0.45– 1.69	(7.3– $34.7) \times 10^{-2}$	Ag ₂ O	Glass	2009	[157]
MBE	$(1.9\text{--}3.4) \times 10^{16}$	2.8–8.8	0.44–37.9	Cu	α -Al ₂ O ₃ , 6H:SiC	2008	[352]

Tableau 18-III : Propriétés électriques des matériaux ZnO de type p dopés Ag ou Cu, déposés selon diverses techniques.

En se fondant sur le calcul de premier principe, Wardle et al. ont étudié la structure de Li dans le ZnO et ont constaté que parmi les défauts liés au Li (Li_{Zn} , Li_{O} , Li_i , $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-Li}_i$ et $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-H}$), les complexes de $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-Li}_i$ étaient relativement stables, avec une énergie de dissociation de 1.5 eV, ce qui a limité le dopage de type p avec Li comme dopant [354]. Les complexes $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-Li}_i$ pouvaient être dissociés en faisant un recuit à 300 °C, en activant Li_{Zn} et en chassant Li_i . De même, ils ont également prédit que Na_{Zn} avait un niveau d'acceptation proche du sommet de la bande de valence à environ 0.3 eV et l'énergie de dissociation de 0.9 eV pour les complexes $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-Na}_i$. Lee et al. ont proposé le co-dopage par Li et Na avec H, formant des complexes accepteurs de H (Fig. 82), pour supprimer la formation d'interstitiels compensateurs et augmenter la concentration de Li_{Zn} et Na_{Zn} dans le ZnO [42]. Nous avons mentionné la méthode dans la partie « sélection du dopant de type p pour le ZnO ».

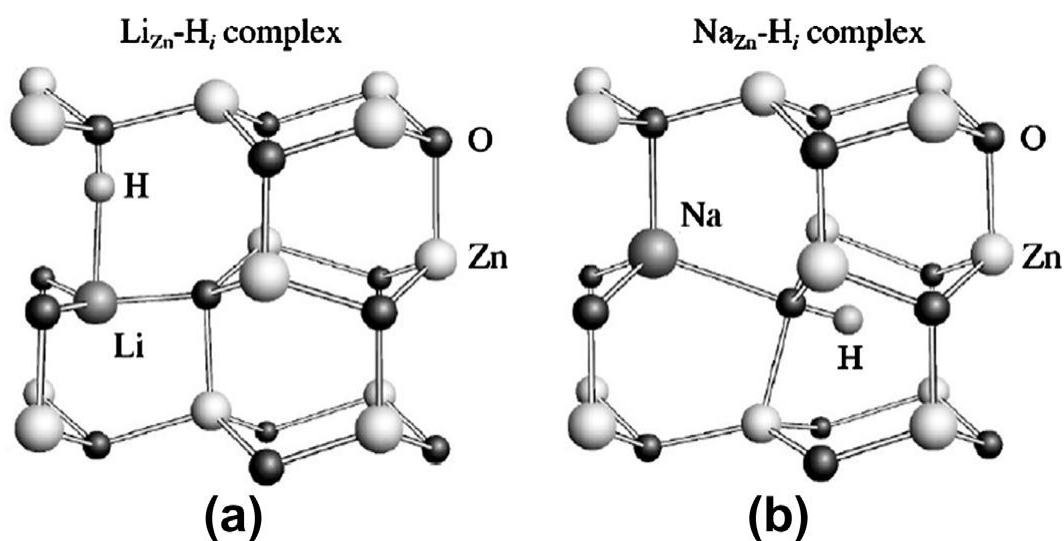


Figure 82 : Structures atomiques des complexes (a) $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-H}_i$ et (b) $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-H}_i$, avec les atomes H positionnés aux sites de liaisons centrées et les sites anti-liaisons, respectivement. Réf. [42].

Lu et al. ont étudié l'état de liaison chimique de Li dans le film de ZnO:Li type n et p déposé par PLD [333]. La Fig. 83 montre les spectres XPS de Li pour les films type n et p ZnO:Li. Les pics à 55,7 et 52,9 eV sont assignés à $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-O}$ et Li_i , qui montrent les formations de Li_{Zn} (accepteur) et Li_i (donneur). Il est clairement différent pour le pic Li_i dans le ZnO:Li film type n et p. Le pic de Li_i est beaucoup plus fort pour le ZnO type n, ce qui implique plus de compensation dans le ZnO:Li type n. Tsai et al. ont étudié la structure électronique locale du ZnO dopé au Li par XANES et EXAFS et ont constaté que le Li remplaçait le Zn^{2+} sans modifier la structure cristalline du ZnO [339].

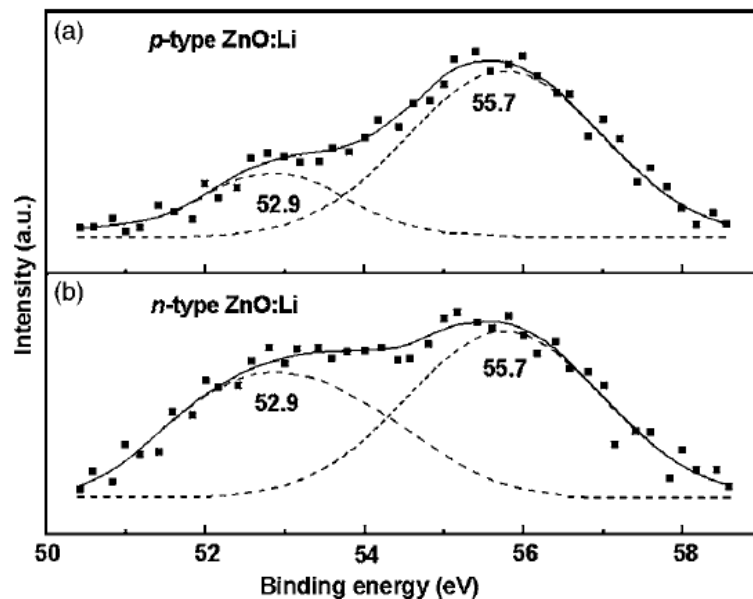


Figure 83 : Spectres XPS de Li1s pour les films de ZnO (a) type p et (b) type n préparés avec un contenu 0.6 at.% Li. Réf. [333].

Zeng et al. ont rapporté des travaux sur les films de ZnO:Li type p déposés par pulvérisation magnétron DC et ils ont estimé l'énergie d'activation de l'accepteur de Li_{Zn} dans les films ZnO type p, par des mesures d'effet Hall en fonction de la température et la mesure PL en fonction de la température respectivement [105]. La Fig. 84 montre les mesures Hall de en fonction de la température pour les films ZnO:Li de type p. L'énergie d'activation (E_A) de l'accepteur (Li_{Zn}) a été estimée à 110 ± 10 meV par la relation $p \propto T^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{E_A}{k_B T} \right]$. La valeur E_A estimée par les mesures PL était de 150 meV, ce qui était légèrement supérieur à celle de la valeur électrique [336]. Ils ont également signalé un niveau d'accepteur plus profond à 250 meV, qui a été attribué à des complexes liés au Li, comme $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-Li}_i$ et Li-AX [336].

Lin et al. ont rapporté les résultats des films de ZnO de type p dopés au Na déposés par PLD et ont étudié le mécanisme de conduction de type p [43]. Ils ont estimé que les conditions suivantes étaient nécessaires pour obtenir le ZnO dopé de type p : (1) la présence de H, (2) la concentration de dopage de Na et (3) les conditions riches en oxygène (thermodynamique) et non équilibrées (cinétique). Le co-dopage H a augmenté la concentration de Na dans le ZnO.

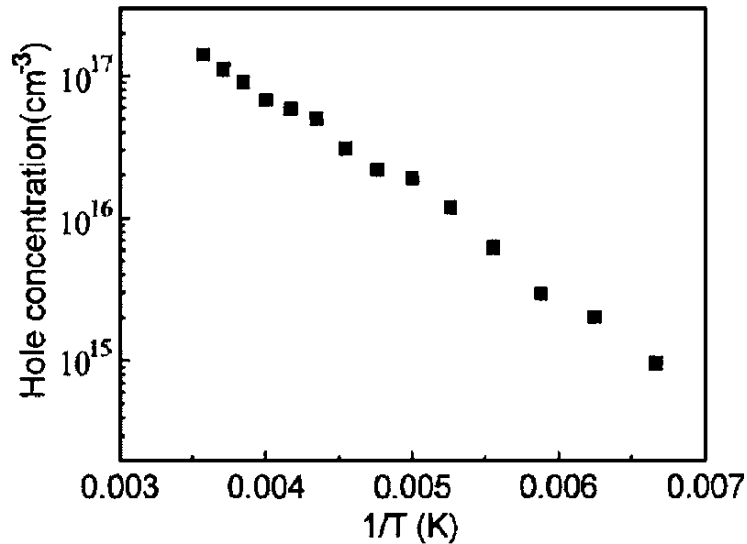


Figure 84 : Les mesures de l'effet Hall en fonction de la température montrent la variation de la concentration des trous en fonction de la température inverse pour l'échantillon déposé à 550 °C. Réf. [105].

La Fig. 85 montre les configurations atomiques tridimensionnelles pour les films de ZnO co-dopés Na–H non intentionnellement : (i) dans la Fig. 85a, bien que H soit incorporé dans le ZnO, la plupart des atomes Na forment Na_i en raison de l'énergie cinétique inférieure, et le Na_i a compensé la plupart des accepteurs Na_{Zn} , le ZnO dopé Na avec la configuration montre une conduction type n; (II) dans la Fig. 85b, avec la présence de H, la teneur en Na approprié, et l'énergie cinétique élevée, les acceptors Na_{Zn} deviennent les défauts dominants, et le ZnO dopé Na avec la configuration présente un comportement de type p; (III) sur la Fig. 85c, la concentration des accepteurs de Na_{Zn} limités n'est pas assez grande pour contrecarrer les défauts donneurs natifs, le ZnO dopé Na avec la configuration devient très résistif.

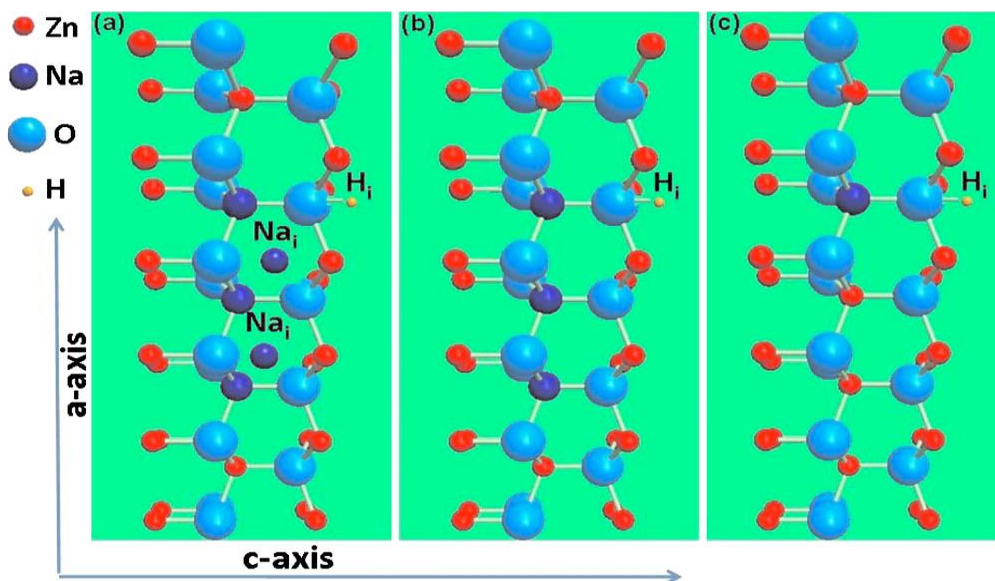


Figure 85 : Configurations atomiques tridimensionnelles pour les films de ZnO co-dopés Na–H non intentionnellement déposés dans trois régions de température : (a) 500–550 °C, (b) 600–650 °C et (c) au-dessus de 690 °C. Réf. [43].

9.3.2. Groupe-Ib (Ag, Cu, Au) :

Théoriquement, les éléments du Groupe-Ib ne préfèrent pas occuper le site interstitiel de ZnO et l'auto-compensation est très faible, par conséquent, les éléments du Groupe-Ib peuvent être de meilleurs candidats que les éléments du Groupe-Ia pour le dopage type p de ZnO [35,44]. Les films de type p de ZnO avec Ag et Cu comme dopants ont été signalés sur le [Tableau 18-III](#).

Les résultats du calcul de Yan et coll. ont montré que le niveau d'énergie de transition pour Ag_{Zn} était comparable à celui du N_O dans le ZnO. Le ZnO dopé N type p devrait être préparé dans un état pauvre en O pour incorporer N aux sites O, formant l'accepteur N_O [35,44]. Cependant, l'état pauvre en O enrichit également la formation des défauts donneurs (V_O , etc.), en compensant l'accepteur N_O , ce qui limite le comportement type p dans le ZnO. Pour le dopage Ag, Ag occupe les sites de Zn et le film doit être fabriqué dans des conditions riches en O, ce qui limite la formation de défauts donneurs et améliore la conduction de type p dans le ZnO. En outre, Ag_i (donneur) est assez difficile à former en raison de son énergie de formation élevée (Fig. 86). Par conséquent, Ag peut être un bon candidat que N pour obtenir le ZnO type p. Le résultat doit être prouvé dans les travaux, plus loin.

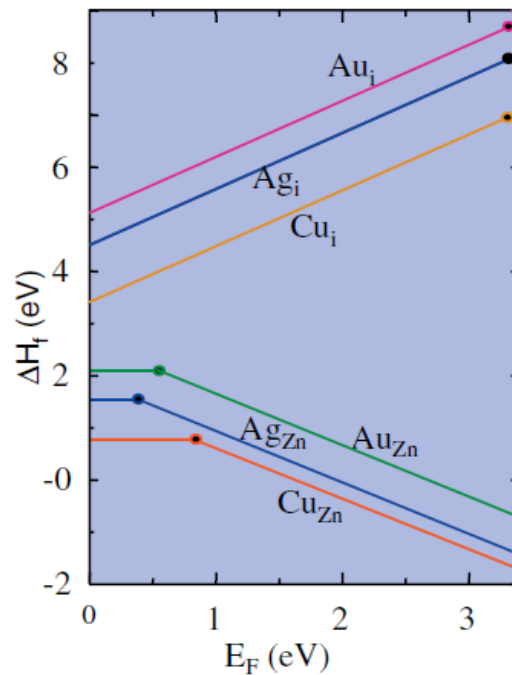


Figure 86 : Calcul des énergies de formation en fonction du niveau Fermi pour les éléments du Groupe-Ib dans le ZnO. Les points solides indiquent la position du niveau d'énergie de transition pour Cu, Ag et Au. Réf. [35].

Kang et al. ont rapporté que le ZnO :Ag type p déposé par PLD en utilisant l'Ag₂O comme source Ag et les films ont montré une concentration de trous de $4.9 \times 10^{16} - 6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $0.29 - 2.32 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et une résistivité de $34 - 54 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ [350]. Ils ont étudié la PL à basse température de ZnO:Ag type p (Fig. 87) et ont suggéré que le pic d'émission dominant à 3.317 eV était l'exciton lié à l'accepteur neutre (A^0X) et les pics à 3.218, 3.147, et 2.988 eV devraient confirmer les origines exactes.

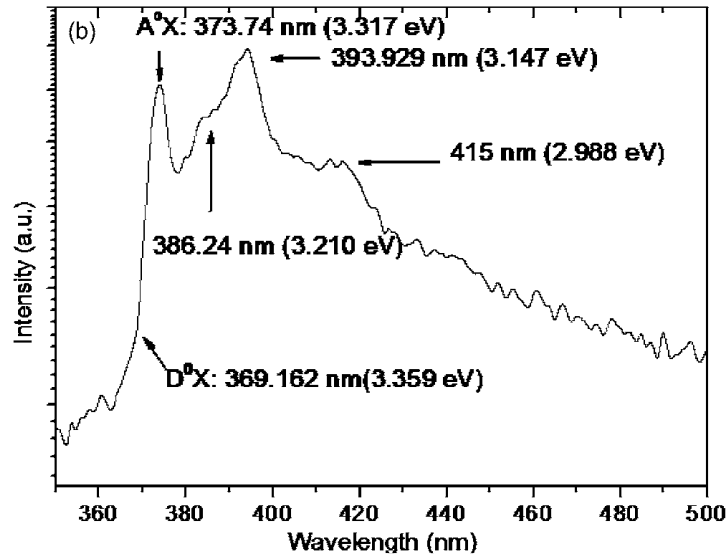


Figure 87 : Spectre PL des films de ZnO de type p dopés à 11 K. Réf. [350].

10. Ingénierie de l'énergie du gap et les matériaux ZnMgO de type p :

En plus de la fabrication de ZnO types n et p de haute qualité, la réalisation de l'application pour ZnO dans les dispositifs optoélectroniques de courte longueur d'onde dépend également des possibilités de l'ingénierie de l'énergie du gap. Il est bien connu que l'adaptation de l'énergie du gap dans les semi-conducteurs par l'ingénierie du gap est importante pour créer des barrières en couches et des puits quantiques avec les propriétés des matériaux correspondants, comme les constantes du réseau et l'affinité des électrons pour la fabrication de dispositifs hétéro-structuraux [2–9].

La technique de l'énergie du gap dans le ZnO peut être réalisée en formant un alliage avec le MgO, CdO ou BeO [355–361]. L'énergie du gap $E_g(x)$ du semi-conducteur ternaire $A_xZn_{(1-x)}O$ ($A = \text{Mg, Cd ou Be}$) peut être calculé par l'équation suivante [2] :

$$E_g(x) = (1 - x)E_{ZnO} + xE_{AO} - bx(1 - x),$$

où b est le paramètre d'inclinaison et E_{AO} et E_{ZnO} sont les énergies de gap des composés AO et ZnO, respectivement.

La Fig. 88 montre le paramètre de maille en fonction des valeurs de E_g à température ambiante de l'alliage $A_xZn_{(1-x)}O$ [355,358]. Par conséquent, théoriquement, l'énergie du gap de $A_xZn_{(1-x)}O$ peut être modulé en continu de 0.9 eV (CdO) à 10.6 eV (BeO) en changeant la concentration A.

Makino et al. ont étudié la structure et les propriétés optiques de $Cd_xZn_{(1-x)}O$ déposé sur des substrats de saphir (0001) et de $ScAlMgO_4$ par PLD [355]. L'énergie du gap a pu être estimé par $E_g(y) = 3.29 - 4.40y + 5.93y^2$. L'énergie du gap se rétrécissant à 2.99 eV a été atteint en incorporant le Cd^{2+} avec une concentration de Cd de 7%, comme le montre la Fig. 89. Les paramètres a et c de maille ont augmenté avec l'augmentation de la teneur en Cd dans le ZnO.

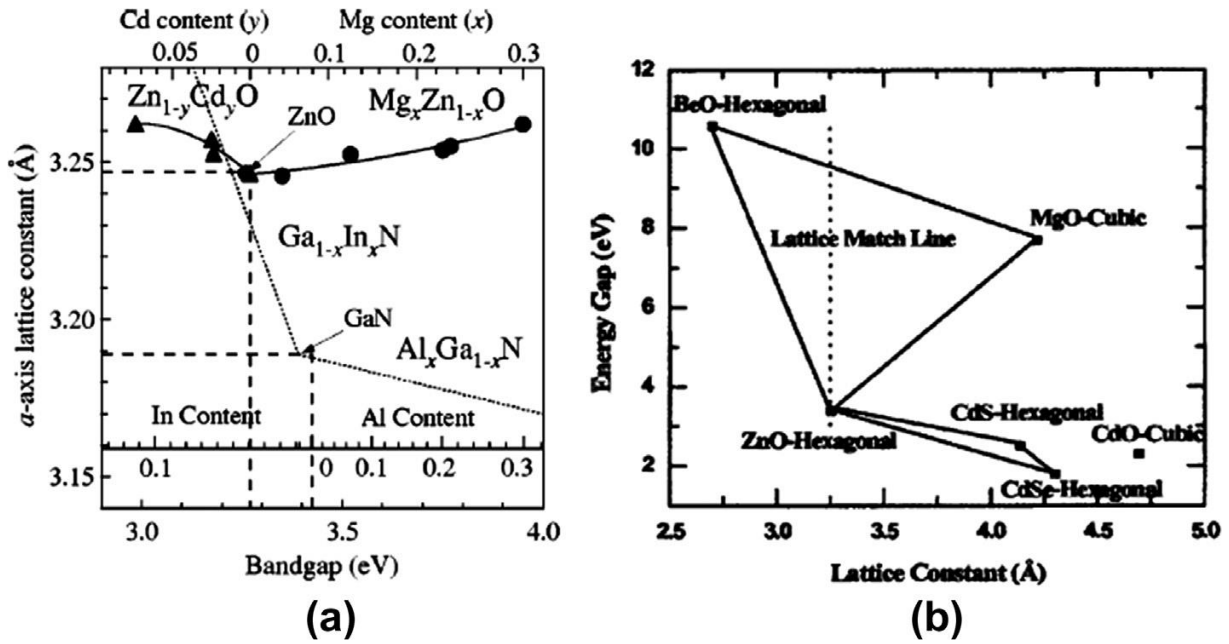


Figure 88 : (a) Propriétés optiques et structurales des films en alliage $Cd_yZn_{1-y}O$ et $Mg_xZn_{(1-x)}O$ cartographiés dans un plan de longueur d'axe a et d'énergie du gap à température ambiante. Les mêmes courbes pour les alliages (In,Ga) N et (Al,Ga) N sont également montrées. Les compositions en alliage sont montrées sur l'axe supérieur. Réf. [355]. (b) Energie du gap, constantes de grille et structures cristallines de composés II–VI sélectionnés. Réf. [358].

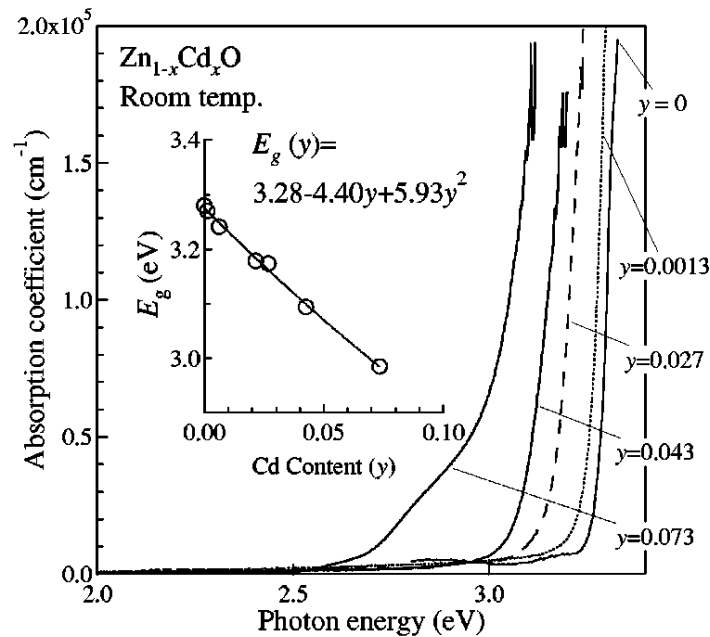


Figure 89 : Dépendance de la concentration (y) des spectres d'absorption des épiscouches $Cd_yZn_{1-y}O$ obtenues à température ambiante. Les courbes, de droite à gauche- correspondent à celles des échantillons avec $y = 0.0013, 0.027, 0.043,$ et 0.073 . Réf. [355].

Ohtomo et al. ont signalé que l'énergie du gap des films de $Mg_xZn_{(1-x)}O$ sur substrat en saphir (0001) par PLD, où x était la fraction atomique, serait augmenté à 3.99 eV à la température ambiante puisque la teneur en Mg a été augmentée à $x = 0.33$, et la ségrégation de phase de l'impureté MgO a été détectée pour la concentration supérieure de Mg (Fig. 90) [357].

Le paramètre de réseau a a augmenté et c a diminué avec la concentration croissante de Mg dans le ZnO.

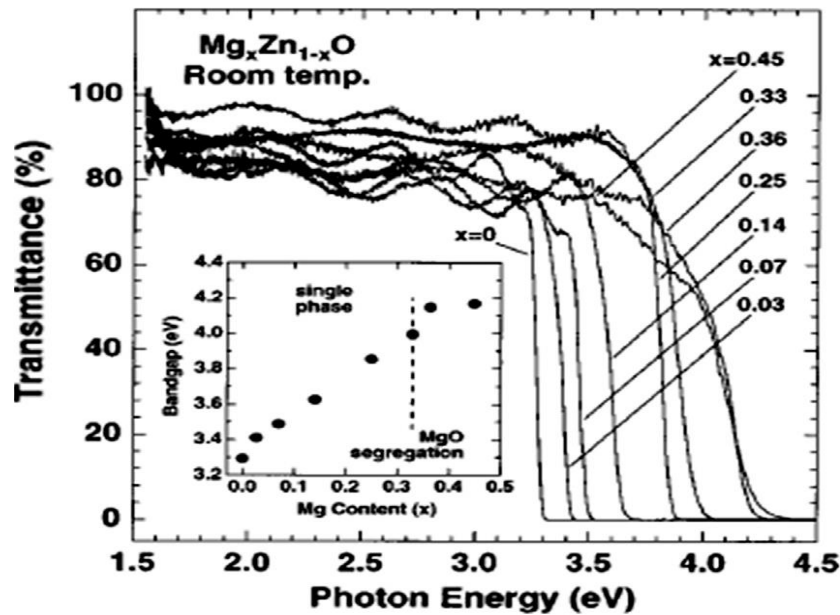


Figure 90 : Spectres de transmission des films $Mg_xZn_{(1-x)}O$ mesurés à la température ambiante. L'encadré montre l'écart de bande (E_g) déterminé à partir des spectres en supposant une dépendance $\alpha^2 \propto (h\nu^2 - E_g)$, où α et $h\nu$ sont respectivement le coefficient d'absorption et l'énergie photonique. Réf. [357].

Ryu et al. ont étudié l'énergie du gap de $Be_xZn_{(1-x)}O$ déposé sur du saphir par dépôt de faisceau hybride [358]. Aucune ségrégation de phase entre le ZnO et le BeO n'a été observée lorsque la teneur en Be a été changée de 0% à 100% et que l'écart de bande d'énergie de BeZnO a pu être varié sur la plage de 3.3 eV (ZnO) à 10.6 eV (BeO), comme le montre la Figure 91.

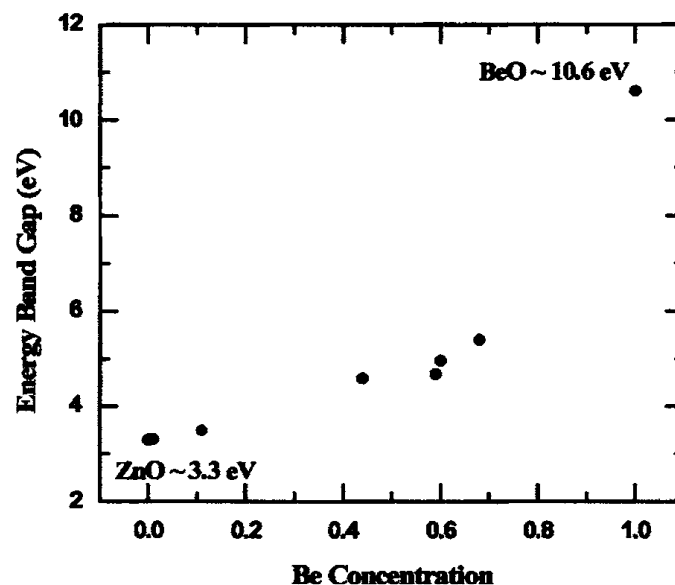


Figure 91 : Energie de gap de BeZnO en fonction de la concentration de Be en la fraction atomique. Réf. [358].

En se basant sur l'ingénierie du gap du ZnO, les chercheurs ont étudié les matériaux MgZnO de type p fabriqués par diverses techniques. Les propriétés électriques du MgZnO de type p sont résumées dans le **Tableau 19**. Les résultats typiques sont décrits ci-dessous.

Growth technique	Electrical properties			Dopant	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
PLD	2×10^{18}	0.01-0.001	100-1000	P	Platinum-coated Si	2004	[362]
	$\sim 10^{16}$	6	-	P	n ⁺ -ZnO:Sn	2005	[363]
	2.7×10^{16}	8.2	35	P	Sapphire	2005	[364,365]
	2×10^{18}	-	-	P	ZnO	2005	[366]
	2.1×10^{18}	0.21	14.2	Li	Glass	2007	[367]
	2.2×10^{17}	0.44	65	Li	Glass	2007	[368]
	$(1.83-2.9) \times 10^{16}$	0.437-2.25	126-620	Sb	Glass	2007	[369]
	$1.6 \times 10^{16}-4.6 \times 10^{17}$	0.164-0.302	45.4-1940	Li	Quartz	2008	[370]
	$1.2 \times 10^{17}-2.5 \times 10^{18}$	0.12-1.8	10-198	Li	Glass	2008	[371]
	$3.1 \times 10^{15}-5.5 \times 10^{18}$	0.08-2.16	2.85-931.9	K	Al ₂ O ₃	2011	[372]
	$4.9 \times 10^{14}-8.3 \times 10^{17}$	0.11-12	14-1100	Na	Quartz	2011	[373]
-	1.0-3.5	0.1-1.0	Na	Quartz,Si	2011	[374]	
MBE	6.1×10^{17}	6.42	1.6	N	c-Sapphire	2006	[375]
	$5.8 \times 10^{15}-3.3 \times 10^{16}$	-	-	-	c-Sapphire	2007	[376]

Tableau 19-I : Propriétés électriques des matériaux MgZnO de type p déposé par PLD et MBE.

Growth technique	Electrical properties			Dopant	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)				
DC magnetron sputtering	3.4×10^{18}	0.14	26	N(Al)	Glass	2006	[377]
	$1.4 \times 10^{16}-5.7 \times 10^{17}$	0.16-0.81	68.1-602	Li	Glass	2008	[378]
	$9.6 \times 10^{16}-1.02 \times 10^{17}$	1.04-1.17	55.5-58.5	N(Al)	Glass,quartz	2008	[379]
	9.6×10^{17}	1.4	4.6	N(In)	Glass	2009	[380]
	4.6×10^{16}	0.9	157.3	N(In)	Glass	2010	[381]
RF magnetron sputtering	$2.9 \times 10^{14}-1.1 \times 10^{16}$	0.095-1.177	$(2.9-21) \times 10^3$	N	Quartz	2006	[382]
	$4.0 \times 10^{15}-4.2 \times 10^{16}$	0.6-4.5	32.9-1031.5	Sb	c-sapphire	2006	[383]
	$2 \times 10^{16}-2 \times 10^{17}$	1-8	-	As	SiO ₂ /Si	2010	[384]
USP	8.31×10^{18}	11.7	6.4×10^{-2}	N(Al)	Quartz	2005	[385]
MOCVD	5.65×10^{17}	-	-	As	p-type GaAs	2011	[386]

Tableau 19-II : Propriétés électriques des matériaux MgZnO de type p cultivés par pulvérisation magnétron, USP et MOCVD.

Li et al. ont réalisé une conduction de type p dans le Mg_xZn_(1-x)O non dopé déposé sur saphir par MBE [376]. Dans leurs expériences, le type de conduction du film dépendait de la teneur en Mg, comme le montre la **Fig. 92**. Lorsque $0 \leq x \leq 0.05$, le film présentait une concentration d'électrons de 10^{17} à 10^{18} cm⁻³, cependant, comme $x \geq 0.10$, le type de conduction des films est passé à p avec une concentration de trous de 5.8×10^{15} à 3.3×10^{16} cm⁻³. Ils ont considéré que la quantité de V_{Zn} (accepteur) augmentait avec l'augmentation de la concentration de Mg dans le MgZnO, ce qui a entraîné l'augmentation de la concentration des trous et de la conduction de type p des films. La **Fig. 93** montre les graphiques de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les films de ZnO pure et MgZnO déposés à différentes températures de source Mg et le film recuit à 600 °C. On peut voir que l'énergie du gap des films a eu un blue-

shift (déplacement bleu) avec la température de source croissante, et l'énergie du gap du -film recuit bleu-shift en raison de la diminution du Zn et de l'augmentation de la teneur en Mg après recuit.

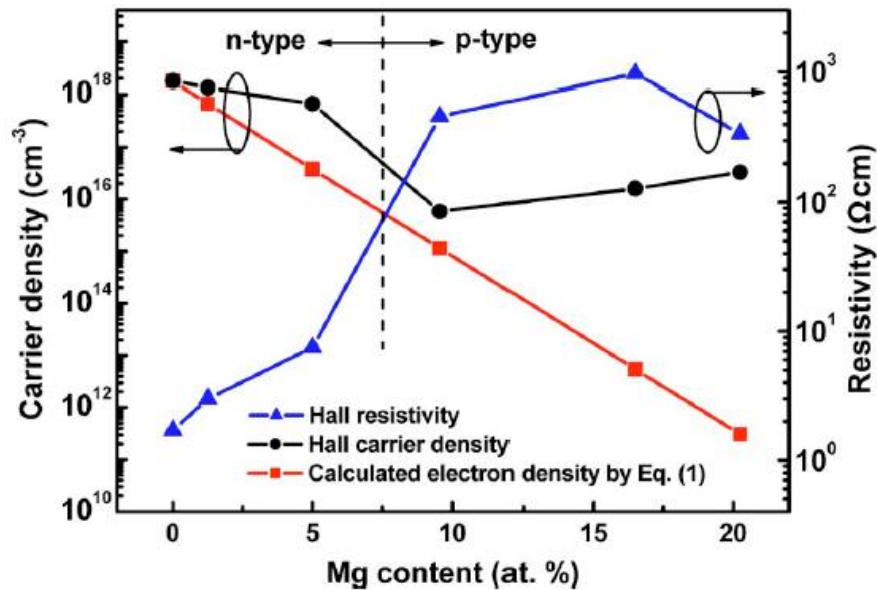


Figure 92 : Résistivité Hall et densité des porteurs de charges ainsi que le densité électronique calculée par $n = n_0 e^{-\Delta E/kT}$ en fonction de la teneur en Mg. Réf. [376].

La Fig. 94 illustre les spectres de PL dépendants de la température de MgZnO de type n (Mg 1 at.%) et de type p (Mg 17 at.%). Dans les spectres PL à basse température de MgZnO de type n, trois pics à 3.377, 3.337 et 3.278 eV, correspondant à l'émission d'exciton libre (FE), des satellites à deux électrons des excitons neutres (D^0X)_{2e} et de la paire donneur-accepteur (DAP), respectivement, ont été observés, mais pour le MgZnO de type p, l'exciton neutre lié à l'accepteur (A^0X) à 3.538 eV a été détecté dans les spectres PL à basse température. L'émission A^0X a pu être attribuée à la recombinaison de l'exciton lié à V_{Zn} , ce qui indique que le trou dans le MgZnO non dopé provenait de la contribution de V_{Zn} . L'énergie de liaison et le niveau d'acceptation ont été estimés à 51 et 212 meV, respectivement.

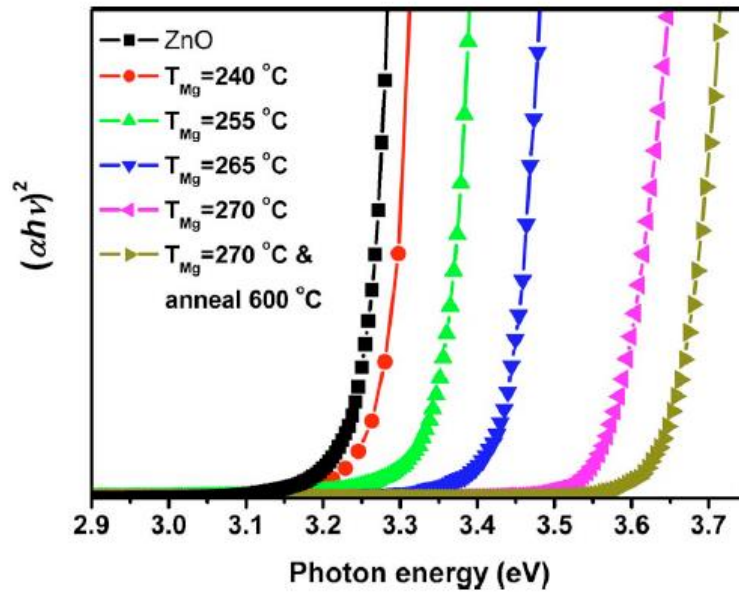


Figure 93 : Spectres d'absorption optique des films minces ZnO et MgZnO déposés à différentes températures de source Mg ainsi que MgZnO recuit à 600 °C. Réf. [376].

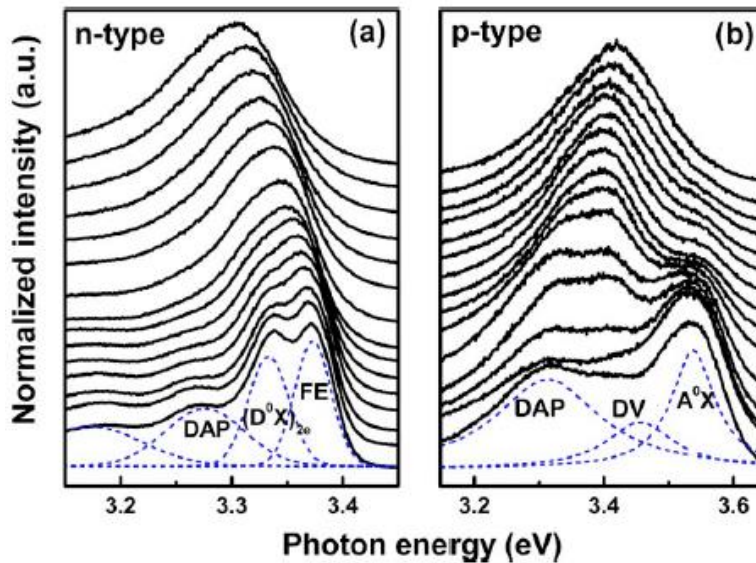


Figure 94 : Spectres de photoluminescence dépendants de la température de (a) couches minces de type n et (b) MgZnO de type p. De bas en haut, la température augmente de 85 à 300 K. Réf. [376].

Qiu et al. ont signalé des films $Mg_xZn_{(1-x)}O$ de type p ($0.11 \leq x \leq 0.28$) préparés sur verre par PLD [367]. Tous les films avaient une structure wurtzite monophasée avec une orientation préférentielle de l'axe c et les mesures Hall ont indiqué que les films avaient une conduction de type p et la résistivité a augmenté avec l'augmentation de la concentration de Mg. La concentration maximale des trous était de $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans le film $Zn_{0.89}Mg_{0.11}O$ avec une résistivité de $14.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et une mobilité Hall de $0.21 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La conduction de type p est attribuée au dopant Li. L'énergie du gap des films MgZnO dopés au Li est passé de 3.39 à 3.63

eV lorsque x est passé de 0.11 à 0.28, comme le montre la Fig. 95. Dans le spectre PL à basse température du film $\text{Zn}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{O}$ (Fig. 96), les pics à 3.45 et 3.37 eV ont été attribués comme A^0X et DAP, respectivement, et la séparation d'énergie entre les pics A^0X et DAP était de 80 meV. Le pic A^0X s'est déplacé du côté de l'énergie supérieure avec une augmentation de la température de 8 à 40 K en raison de la conversion de l'exciton lié en exciton libre à partir de la dissociation thermique de l' A^0X . Les énergies de liaison de l'accepteur pour le $\text{Zn}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{O}$ ont été calculées à 150 meV, ce qui correspond à la valeur de l'accepteur observée dans le ZnO dopé au Li. Par conséquent, la conduction du ZnO dopé au Li de type p était due à l'existence de l'accepteur Li (Li_{Zn}).

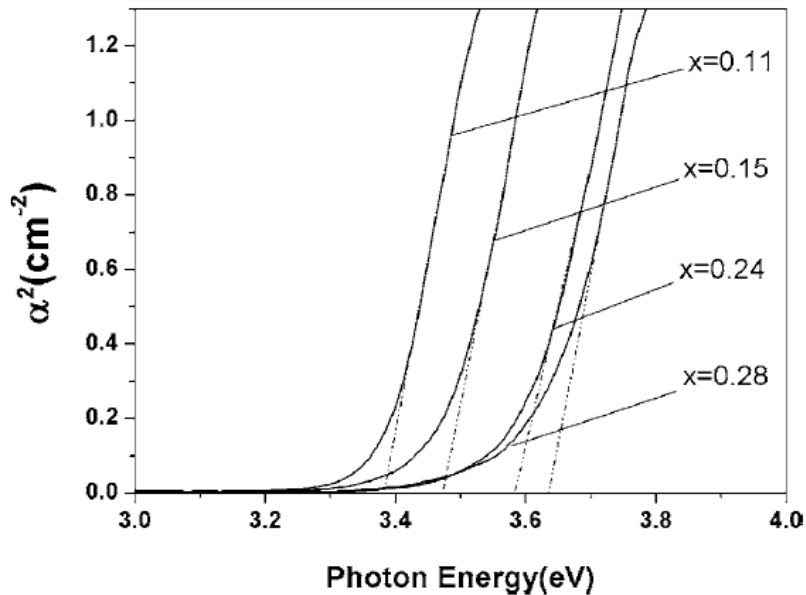


Figure 95 : Spectres d'absorption à température ambiante des films de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Li}$ 0.3 % mesurés dans une plage de 3.0 à 4.0 eV. Réf. [367].

Les films de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ dopés Sb de type p ($0 \leq x \leq 0.19$) ont été déposés par le pulvérisateur magnétron RF [383]. Le film $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}:\text{Sb}$ a montré un résultat optimisé avec une concentration de trous de $4.23 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $4.5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, et une résistivité de $32.9 \text{ } \Omega.\text{cm}$. Le comportement de rectification de la courbe I-V de la jonction ZnO type n/ ZnMgO:Sb type p a confirmé la conduction type p de films ZnMgO:Sb. La Fig. 97 montre les spectres de transmission mesurés pour les films ZnMgO:Sb à température ambiante. La transmission moyenne était supérieure à 85 % dans la région du visible, et l'énergie du gap des films avec un déplacement dans le bleu (Blueshift) est passé de 3.29 eV ($x = 0$) à 3.61 eV ($x = 0.19$). La fabrication de ZnMgO dopé Sb de type p pourrait être attribuée aux faits suivants : (a) Le dopage Sb a formé les porteurs de trous nécessaires (les complexes $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ ont agi comme des accepteurs). (b) l'ajout de Mg dans le ZnO a déplacé le bord de la bande de conduction à une énergie plus élevée et a augmenté l'écart de bande (gap) (Fig. 97), augmentant l'énergie d'activation des états donneurs et réduisant efficacement la concentration d'électrons de fond de type n.

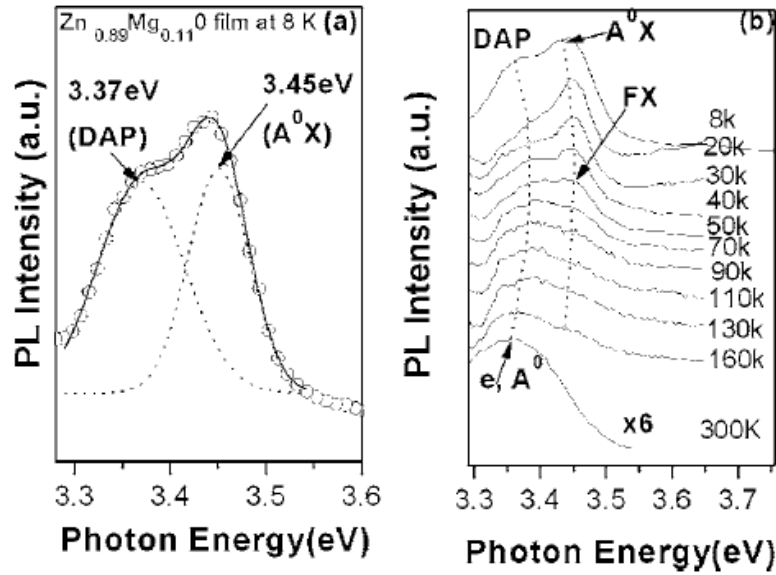


Figure 96 : Spectres PL des films de $Zn_{1-x}Mg_xO:Li$ 0.3 % dans la région spectrale ultraviolette. (a) Ajustement gaussien du spectre PL mesuré à 8 K du film $Zn_{0.89}Mg_{0.11}O:Li$ 0.3%. (b) Emission UV en fonction de la température du film $Zn_{0.89}Mg_{0.11}O:Li$ 0.3%. Réf. [367].

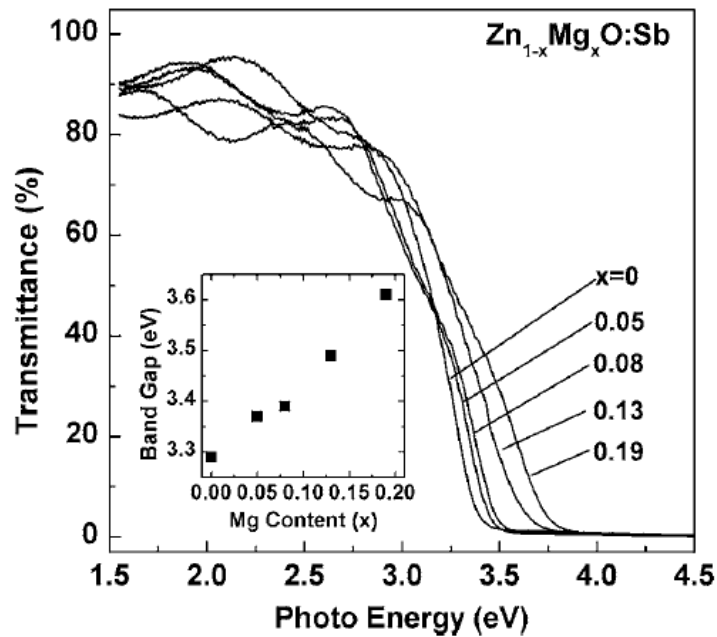


Figure 97 : Spectres de transmission des films $Zn_{1-x}Mg_xO:Sb$ ($0 \leq x \leq 0.19$) mesurés à la température ambiante. L'encart montre la dépendance de l'énergie du gap des films $Zn_{1-x}Mg_xO:Sb$ en fonction du contenu en Mg. Réf. [383].

11. Le ferromagnétisme dans le ZnO ($Mg_xZn_{1-x}O$) type p :

Un semi-conducteur magnétique (DMS) dilué est un composé avec des propriétés intermédiaires entre un semi-conducteur non magnétique et un élément magnétique, et est préparé en dopant un semi-conducteur non magnétique par des métaux de transition (TM). À l'heure actuelle, les DMS ont attiré beaucoup d'attention pour de nouvelles applications

potentielles de dispositifs dans les technologies de traitement de l'information en spin. Pour les applications spintroniques pratiques, la température Curie (T_c) des DMS ferromagnétiques devrait être suffisamment supérieure à 300 K afin d'utiliser la longue durabilité du spin sans champ magnétique à température ambiante [387,388]. En théorie, Dietl et al. ont calculé la température de Curie pour différents semi-conducteurs et ont prédit que les semi-conducteurs magnétiques à base de ZnO dopés au Co ou au Mn s'attendaient à un ferromagnétisme à haute teneur en T_c , comme le montre la Fig. 98 [389].

Selon la théorie proposée par Dietl et al. les trous d'un accepteur peu profond induisent les interactions à longue portée entre les spins localisés des deux côtés de la transition métal-isolant dans les semi-conducteurs magnétiques III-V et II-VI, par conséquent, le ferromagnétisme induit par le porteur de charge dans le semi-conducteur de type n peut être observé à basse température avec un donneur peu profond et le T_c élevé peut être réalisé dans des matériaux de type p.

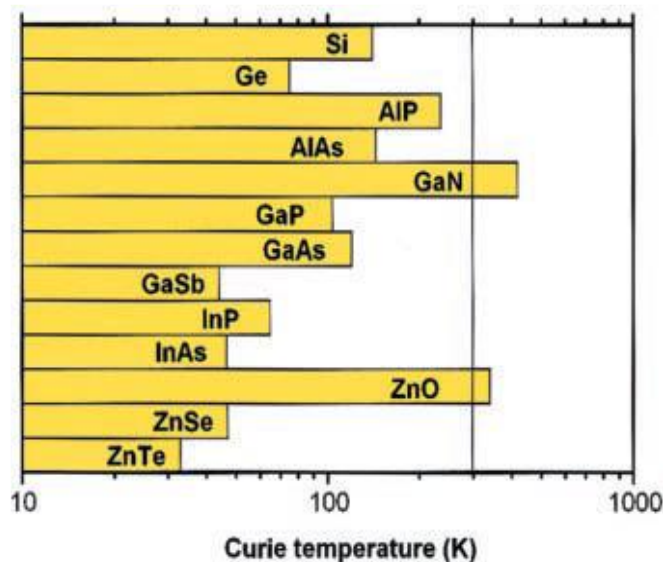


Figure 98 : Valeurs calculées de la température Curie T_c pour divers semi-conducteurs de type p contenant 5 % de Mn et 3.5×10^{20} trous par cm^3 . Réf. [389].

Sharma et al. ont signalé la première observation du ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante pour le ZnO dopé Mn dopé sous forme de céramique massive (Fig. 99) et les films déposés par PLD (Fig. 100) [390]. Le Mn avait un moment magnétique moyen de $0.16 \mu_B$ par ion. Pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ obtenu frittage en massif à plus de 600°C , des agrégats de Mn ont été produit et le ferromagnétisme a été supprimé ou disparu.

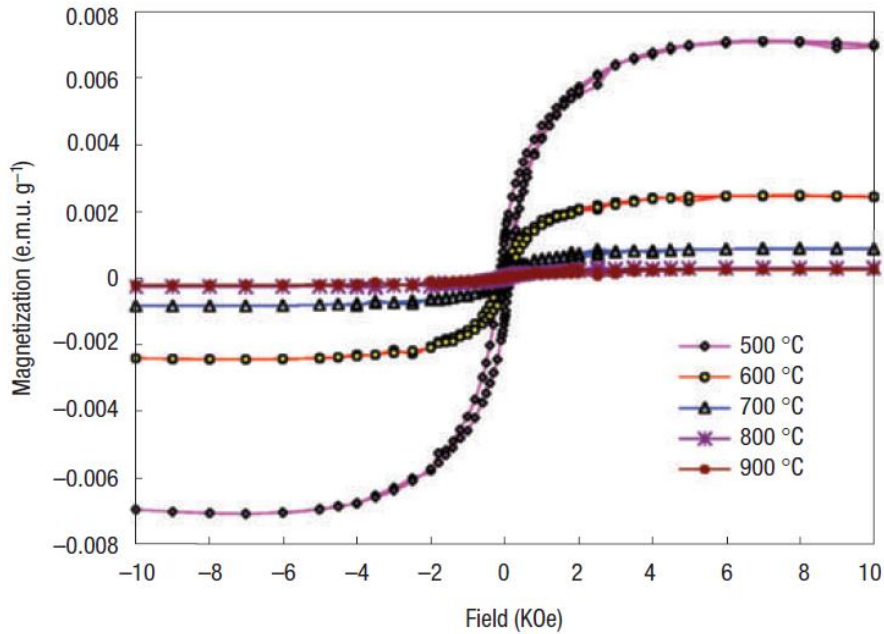


Figure 99 : Boucles d’hystérésis à température ambiante montrant la phase ferromagnétique pour la valeur nominale 2 at.%. Granules frittées de ZnO dopées à différentes températures allant de 500 à 900 °C. Réf. [390].

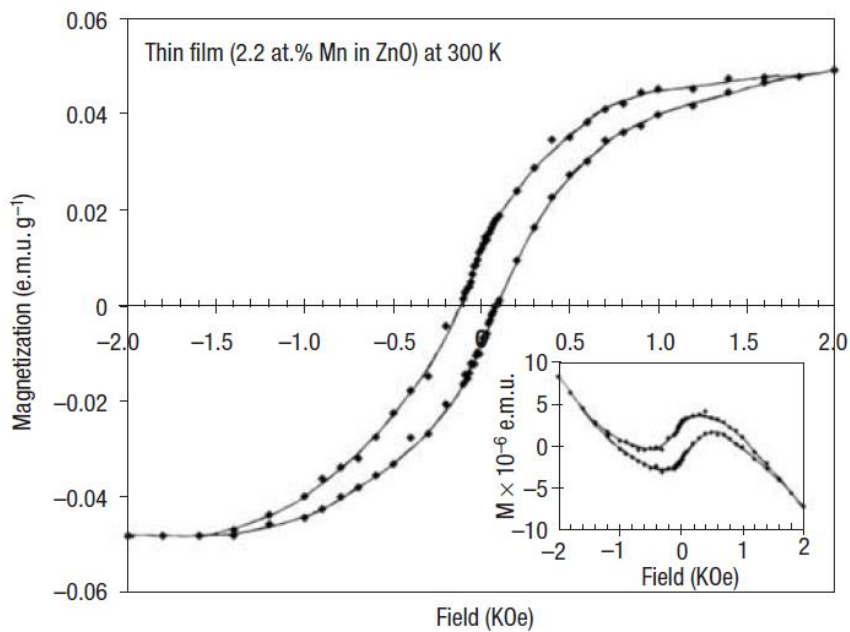


Figure 100 : Magnétisation à 300 K pour le film de $\text{Zn}_{0.978}\text{Mn}_{0.022}\text{O}$ déposé par PLD sur un substrat en quartz fondu. La courbe a été obtenue après soustraction de la contribution diamagnétique du substrat. Inset : les données obtenues à partir des mesures SQUID ainsi que la contribution diamagnétique provenant du substrat de quartz fondu. Réf. [390].

Actuellement, de grands efforts ont été faits pour préparer les matériaux ZnO avec ferromagnétisme à température ambiante en les dopant par des métaux de transition (Co, Mn, Fe, Ni et Cu) [387]. Cependant, la plupart des études portent sur des matériaux ZnO de type n. La littérature dans ce domaine est vaste, et le lecteur intéressé peut se référer aux documents

d'examen complet sur le ZnO [2,387]. Ici, seuls les résultats sur le ferromagnétisme des matériaux ZnO de type p sont présentés.

Sur la base de l'étude du ZnO de type p, certains chercheurs ont introduit le ferromagnétisme dans le ZnO de type p en le dopant par des éléments TM ou en contrôlant les conditions de croissance, comme le résume le [Tableau 20](#).

System	Electrical properties			T_c (K)	Substrate	Year publi.	Ref.
	C (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)				
Mn:ZnO	$(1.04-3.73) \times 10^{20}$	8.97-29.71	-	>300	Semi-insulating GaAs	2004	[391]
(As,Mn):ZnO	$1.1 \times 10^{17}-2.7 \times 10^{18}$	12.6-14.2	-	248	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	2008	[392,393]
(N,Mn):ZnO	2.8×10^{16}	-	0.09	>300	Silica	2008	[394]
(Cu,Co):ZnO	$2.8 \times 10^{16}-4.4 \times 10^{17}$	-	32.6-74.4	>300	Si, quartz	2009	[395]
C:ZnO	$\sim 5.0 \times 10^{17}$	-	-	>300	Silicon	2009	[396]
C:ZnO	$\sim 1.8 \times 10^{18}$	-	-	>300	Silicon	2009	[397]
(N,Mn):ZnO	$8.6 \times 10^{14}-1.0 \times 10^{18}$	0.08-1.76	73.25-4095	>300	Sapphire	2009	[398]
Li:ZnO	$1.6 \times 10^{16}-2.5 \times 10^{18}$	-	76.4-107.5	344-554	-	2009	[399]
(Li,Mn):ZnO	$(1.48-4.4) \times 10^{16}$	-	18-10 ³	> 300	Glass	2010	[400]
(Li,Ni):ZnO	$(2.4-8.2) \times 10^{17}$	-	-	>300	Sapphire	2010	[401]
Mg:ZnO	$(1.1-7.0) \times 10^{15}$	1.1-6.8	$(1.5-12) \times 10^2$	>300	c-Sapphire	2010	[402]
Li:ZnO	$4.1 \times 10^{17}-5.4 \times 10^{18}$	1.6-16.9	0.4-3.1	433-609	Quartz	2010	[403]
(Al,N):ZnO	5.27×10^{13}	2.96	259	>300	Quartz	2011	[404]

Tableau 20 : Propriétés électriques et T_c des matériaux ZnO de type p.

Kittilstved et al. ont étudié la manipulation chimique du ferromagnétisme à T_c élevé dans les systèmes $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ (type p) et $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ (type p) [405]. Dans leurs expériences, on a observé une nette différence dans les exigences de polarité des porteurs de charges pour le ferromagnétisme dans les systèmes $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ et $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$, comme le montre la [Fig. 101](#). On peut voir que les nanocristaux $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ couverts d'oxygène ont produit des films paramagnétiques et les nanocristaux couverts d'azote N ont produit des films ferromagnétiques ([Fig. 101a](#)), tandis que les nanocristaux $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ couverts d'oxygène ont produit à 300 K des films ferromagnétiques et les nanocristaux couverts d'azote N ont produit exclusivement des films paramagnétiques ([Fig. 101b](#)), ce qui est dû aux différentes structures électroniques de transfert de charge dans les deux cas. Les perturbations chimiques type p et n utilisées pour manipuler le ferromagnétisme dans les systèmes $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ et $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ ont également montré les comportements inverses ([Fig. 102](#)).

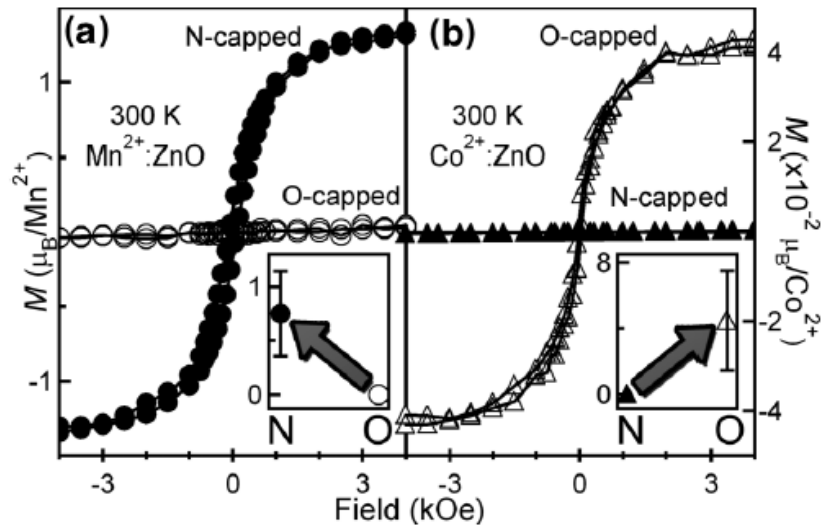


Figure 101 : Magnétisation à 300 K par rapport aux boucles de champ pour les films (a) 0.20 % $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ et (b) 3.5 % $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ préparés à partir de colloïdes couvert de N (\bullet , \blacktriangle) ou couvert d'O (\circ , \triangle). Insets : statistiques pour les moments de saturation ferromagnétique de 300 K obtenues à partir de films indépendants ≥ 10 pour chaque cas. Réf. [405].

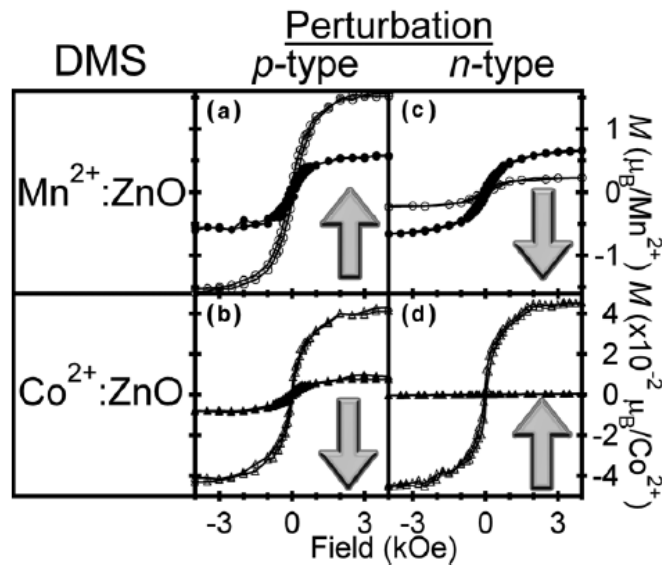


Figure 102 : Magnétisation 300 K par rapport aux boucles de champ pour des films de 0.20 % $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ et de 3.5 % $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ avant et après différentes perturbations type n ou p. Les flèches indiquent l'augmentation (up) ou la diminution (down) du ferromagnétisme de 300 K en cas de perturbation. Réf. [405].

Lim et al. ont signalé les propriétés ferromagnétiques des films $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ de type p déposés sur un substrat GaAs par pulvérisation magnétron RF [391]. Les comportements de type p dans les films avec une concentration de trous de $(1.04-3.73)\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ont été réalisés en activant la diffusion As. Les magnétisations résiduelles ont été estimées à 0.06 emu/cm^3 et 0.02 emu/cm^3 pour le $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ (concentration du trou : $1.04\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et le $\text{Zn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}$ (concentration de trous : $3.73\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), respectivement, indiquant les propriétés

ferromagnétiques par induits par trou dans les films $Zn_{1-x}Mn_xO$. Li et al. ont signalé que le ferromagnétisme dans le film $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ était enrichi par le co-dopage Li (dopant accepteur), comme le montre la Fig. 103 [406]. Le ferromagnétisme est passé de 0.012 emu/cm^3 de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ à 0.155 emu/cm^3 de $Zn_{0.86}Co_{0.05}Li_{0.09}O$, mais a diminué à 0.126 emu/cm^3 lorsque la teneur en Li était de 12 %. De même, Yi et al. ont signalé l'enrichissement du ferromagnétisme à température ambiante dans les films de ZnO dopés au C par le co-dopage N (Fig. 104), qui a été attribué à l'amélioration du moment de carbone par l'interaction de C et N, et la médiation efficace des moments magnétiques par des trous supplémentaires produits par le dopage N [407].

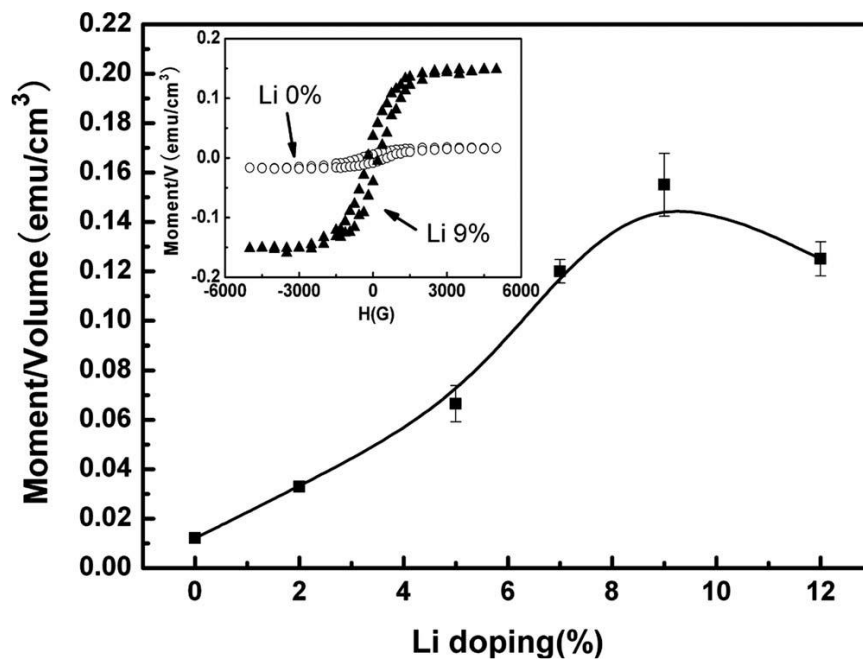


Figure 103 : Évolution de la magnétisation des films $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Li_xO$ en fonction de la valeur x détectée par VSM. L'encart montre les courbes M-H de $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}O$ et $Zn_{0.86}Co_{0.05}Li_{0.09}O$. Réf. [406].

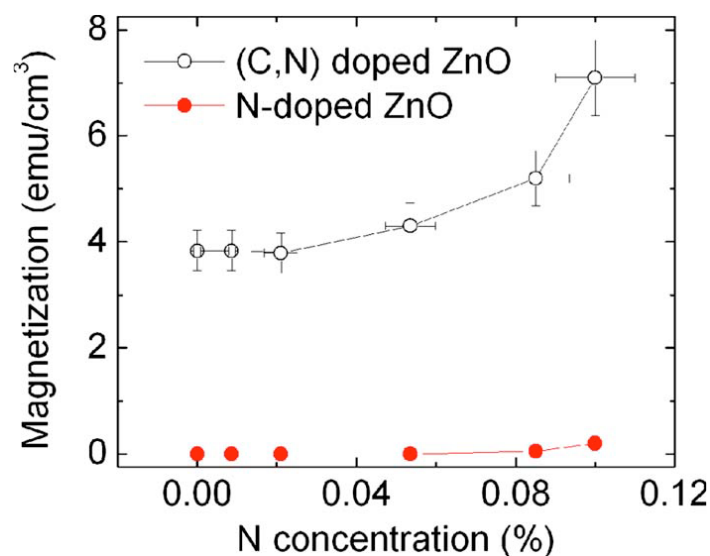


Figure 104 : Variation de la magnétisation des films ZnO et C-ZnO avec la concentration de dopage d'azote. Réf. [407].

Yan et al. ont étudié la structure locale de Mn et N dans les films de ZnO (Mn,N) déposés par CVD à l'aide de XANES [408]. La Fig. 105 montre les bords K de Mn et de N par XANES, les spectres expérimentaux Mn K-edge et N K-edge concordent parfaitement avec les spectres théoriques calculés, respectivement, indiquant que les impuretés co-dopants Mn et N ont été incorporées par substitution dans la matrice ZnO dans les films ZnO(Mn,N), à savoir, les dopants Mn et N ont occupé les sites Zn et O, respectivement. En théorie, Yan et al. ont estimé que l'enrichissement du ferromagnétisme à température ambiante dans le ZnO dopé au Mn par le co-dopage N était attribué à la substitution N au sites O dans le ZnO dopé Mn, qui a changé l'interaction des paires Mn–Mn voisins d'antiferromagnétique à celle ferromagnétique.

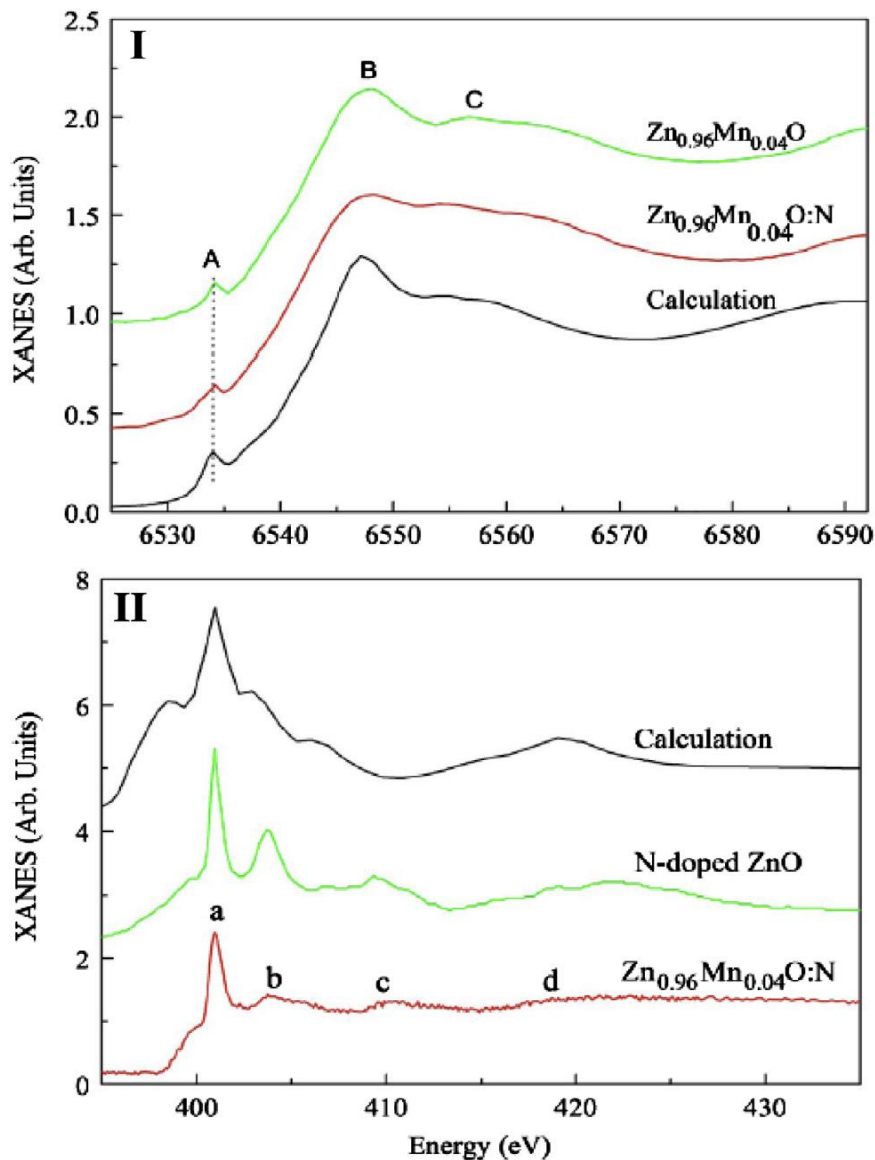


Figure 105 : (I) Spectres du bord K de Mn par XANES, expérimentaux pour les films minces $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$ et $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O:N$, et spectre calculé pour le ZnO avec certains sites Zn occupés par le Mn. (II) Spectres du bord K N par XANES, expérimentaux pour le film mince $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O:N$, ZnO dopé N, de Réf. [271], et le spectre calculé du ZnO dopé Mn avec substitution N de certains sites O. Réf. [408].

12. Dispositifs à base de ZnO de type p :

Sur la base de la fabrication de matériaux ZnO de type p, de grands efforts ont été faits pour préparer des dispositifs à base de ZnO, tels que les diodes d'émission de lumière (LED), les diodes laser, les photodétecteurs et les transistors, comme expliqué ci-dessous.

12.1. LED :

Le ZnO est un matériau idéal pour les LED, principalement parce que les électrons et les trous excédentaires forment des excitons étroitement liés, ce qui se traduit par une recombinaison très efficace près de la bande interdite à la température ambiante. Des progrès récents dans les matériaux permettent de réaliser des LED à base ZnO de type p. De nombreux chercheurs ont indiqué que les LED à base de ZnO de type p ont été préparées à l'aide de diverses techniques, comme le résumant les [Tableaux 21](#) et [22](#). Les résultats types sont présentés ci-après.

Growth technique	Structure	Light emission (nm)	p-type dopant	Year publi.	Ref.
MOCVD	p-ZnO/n-ZnO/ZnO substrate	372, 435, 520	N	2006	[409]
	p-ZnO/n-ZnO(bulk)	375, 430-600	N	2006	[410]
	p-ZnO/n-ZnO/Al ₂ O ₃	384	N	2006	[411]
	n-ZnO/p-ZnO/p-GaAs	380, 450-550	As	2007	[412]
	n-ZnO/p-ZnO/p-GaAs	388, 496	As	2007	[413]
	n-MgZnO/p-MgZnO/p-GaAs	443-590	As	2007, 2008	[414,415]
	p-ZnO/n-ZnO/Al ₂ O ₃	413, 537, 713	Sb	2008	[327]
	p-ZnO/n-ZnO(bulk)	379	N	2008	[224]
	n-ZnO/p-ZnO/n ⁺ -Si	460	P	2008	[416]
	p-ZnO/n-ZnO/Al ₂ O ₃	388, 517	N	2008	[225]
	p-ZnO/n-ZnO/semi-insulating Si	395, 490	N	2008	[223]
	n-ZnO/p-ZnO/ITO glass	410, 450, 510	As	2011	[61]
	PLD	p-ZnO/n-ZnO(bulk)	300-900	N	2001
n-ZnO/p-ZnO/n ⁺ -GaAs		413, 496	As	2007	[418]
n-ZnO/p-ZnO/n-Si		409, 492, 554	Na	2008	[67,342]
n-ZnO/n-MgZnO/p-MgZnO/p-ZnO/Al ₂ O ₃		392	P	2009	[287]
RF magnetron sputtering	p-ZnO/n-ZnO/Al ₂ O ₃	80, 640	P	2006	[419]
DC magnetron sputtering	p-ZnO/n(i)-ZnO/n-Si	390, 481(110 K)	N(Al)	2007	[420]

Tableau 21-I : Structure, méthode et émission des homojonctions LED p-ZnO préparées par MOCVD, PLD et pulvérisation magnétron.

Growth technique	Structure	Light emission (nm)	p-type dopant	Year publi.	Ref.
MBE	p-ZnO/n(i)-ZnO/ScAlMgO ₄	395, 420, 500	N	2005	[25,421]
	p-ZnO/n-ZnO/Al ₂ O ₃	430, 540 (200 K)	N	2006	[422]
	n-ZnO/p-ZnO/Al ₂ O ₃	423, 523 (100 K)	N	2007	[423]
	n-ZnO/p-ZnO/Al ₂ O ₃	438	N	2007	[424]
	p-ZnO/n-ZnO/n-Si	383, 490, 605	Sb	2008	[425]
	p-ZnO/n-ZnO/n-Si	388, 475, 610	Sb	2008	[426]
Ion implantation	p-ZnO(nanorod)/n-ZnO(nanorod)/ZnO/n-Si	380, 630	As	2008	[135]
	p-ZnO/n-ZnO(bulk)	530, 740	N	2008	[133]
	p-ZnO(nanorod)/n-ZnO(nanorod)/FTO/Al ₂ O ₃	UV, 510, 800	P	2009	[427]
CVD	n-ZnO/p-ZnO/GaAs	382, 510	As	2008	[428]
	p-ZnO/n-ZnO/n-Si	342, 480	P	2010	[429]
Hydrothermal	p-ZnO(nanorod)/n-ZnO(nanorod)/ZnO/n-Si	415, 450–650	P	2009	[142]
USP	n-ZnO/p-ZnO/GaAs	428, 508	As	2006	[430]
Excimer-laser doping	p-ZnO/n-ZnO(bulk)	370–380 (110 K)	P	2000	[431]
HBD	p-ZnO/p-BeZnO/n-BeZnO/n-ZnO	363, 388, 500	As	2006	[147]

Tableau 21-II : Structure, méthode et émission des homojonctions LED p-ZnO préparées par MBE, implantation ionique, CVD, hydrothermal, USP, dopage par laser-Excimer et HBD.

Growth technique	Structure	Light emission (nm)	p-type dopant	Year publi.	Ref.
MOCVD	p-ZnO/n-InP(bulk)	400–550	P	2007	[432]
	n-MgZnO/i-ZnO/p-MgZnO/p-GaAs	390, 496	As	2009	[433]
	n-MgZnO/i-ZnO/p-MgZnO/p-GaAs	UV, 490	As	2011	[386]
	p-ZnO/n-GaN/Al ₂ O ₃	390	N	2011	[227]
	p-ZnO/(InGaN/GaN)/n-GaN/Al ₂ O ₃	468	Sb	2011	[434]
PLD	p-ZnO/MgZnO/ZnO/n-ZnO:Ga/Al ₂ O ₃	385	P	2008	[435]
	p-ZnO/MgZnO/ZnO/n-ZnO:Ga/Al ₂ O ₃	385, 930 (263 K)	P	2008	[436]
RF magnetron sputtering	p-ZnO/n-GaAs/Al ₂ O ₃	409	P	2005	[437]
	p-ZnO/n-GaN/Al ₂ O ₃	380, 600–650	As	2009	[308]
	p-ZnO/n-Si	550	P	2010	[284]
USP	n-MgZnO/ZnO/p-MgZnO/GaAs	450, 520	N	2006	[438]

Tableau 22-I : Structure, méthode et émission des hétérojonctions LED p-ZnO préparées par pulvérisation MOCVD, PLD et magnétron RF et USP.

Growth technique	Structure	Light emission (nm)	p-type dopant	Year publi.	Ref.
MBE	p-ZnO/n-Si	381, 485, 612, 671 (9 K)	Sb	2008	[320]
	p-ZnO/n-6H:SiC	478, 520	Cu	2008	[352]
	p-ZnO/i-CdZnO/n-ZnO/n-Si	392, 459	Sb	2009	[439]
	p-MgZnO/n-ZnO(bulk)	380–400, 500	N	2010	[440]
	p-ZnO/MgZnO/ZnO/MgZnO/n-ZnO/Al ₂ O ₃	380,405	Sb	2011	[441]
Hydrothermal	p-ZnOnanorod/n-Si	380	N	2007	[442]
	p-ZnOnanorod/n-GaN	UV, visible, red-near infrared	–	2008	[139]
	p-ZnO/n-GaN/Al ₂ O ₃	372, yellow–orange	K	2010	[346]

Tableau 22-II : Structure, méthode et émission des hétérojonctions LED p-ZnO préparées par MBE, CVD et Hydrothermal.

12.1.1. Homojonction LED :

Tsukaza et al. ont signalé que la LED à base de p-ZnO dopée par N était à émission violette. Les films de ZnO et les dispositifs à LED ont été préparés par MBE avec N comme dopant de type p [25]. La structure et les propriétés de la LED ont été montrées à la Fig. 4. La concentration de trous de ZnO:N type p dans le dispositif était $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La courbe I-V du dispositif affichait une bonne rectification avec une tension seuil d'environ 7 V (Fig. 4b) et le spectre d'électroluminescence montrait une luminescence allant du violet aux régions vertes avec des franges d'interférence multi-réflexion (Fig. 4c), qui montrait un redshift par rapport à l'émission d'exciton du film i-ZnO (i : intrinsèque) (3.2 eV, UV). Cela est dû en partie à la faible concentration de trous dans le ZnO de type p : l'injection d'électrons de i-ZnO au ZnO type p a permis de surmonter l'injection de trous du ZnO type p au i-ZnO. En particulier, le pic côté haute énergie autour de 430 nm dans le spectre EL correspondait bien avec les spectres PL (Fig. 4c).

Chu et al. Préparés une homojonction LED p-ZnO:Sb/n-ZnO:Ga sur substrat n-Si(100) avec couches tampons MgO/ZnO par MBE [425]. Les mesures I-V ont démontré un comportement de rectification de la jonction p-n pour la structure basée sur le ZnO. La Fig. 106 montre les spectres de EL obtenus à partir de LED à un courant d'injection de 30 mA à différentes températures. Le spectre EL est dominé par un pic NBE à 373.5 nm (3.32 eV) et le pic passe de 373.5 à 383,3 nm pour une température variant de 9 à 300 K, ce qui est dû à la variation de l'écart de bande (énergie de gap) induite par la température. Ils ont considéré que le pic de NBE dans les spectres EL était de la recombinaison de l'exciton de bande à bande.

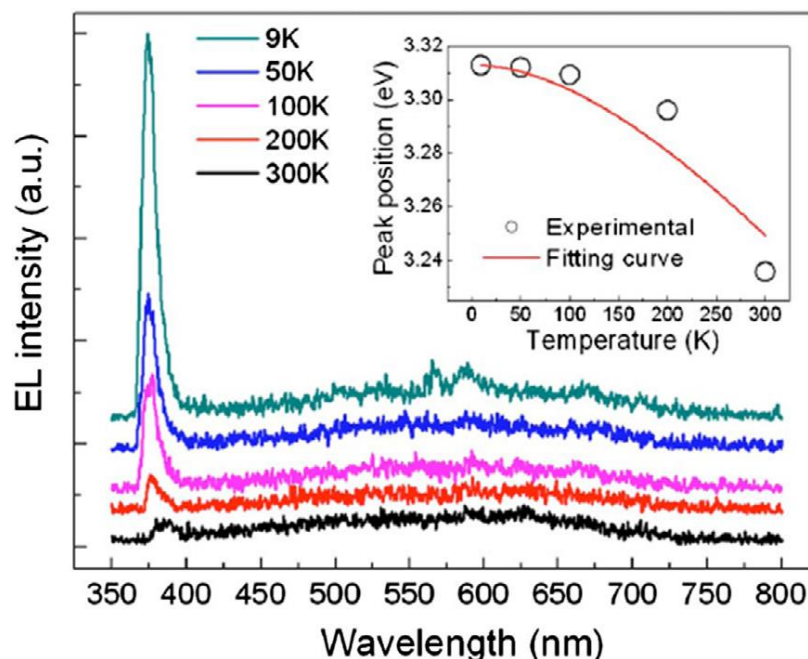


Figure 106 : Spectres EL dépendants de la température de la diode homojonction de 9 à 300 K sous le courant d'injection de 30 mA. Les spectres sont décalés à l'échelle y pour plus de clarté. Inset montre les positions de pic NBE comme des cercles creux en fonction de la température et le fit Varshni est exprimé en ligne continue. Réf. [425].

Outre le pic NBE, l'émission de niveau profond (DL) centrée à 605 nm (2.05 eV) avec un épaulement autour de 490 nm (2.53 eV) a été observée à la Fig. 106. L'intensité des émissions de NBE et de DL a augmenté avec l'augmentation du courant d'injection. Le redshif des pics NBE de 383.3 nm (30 mA) à 390.9 nm (100 mA) étaient dus à l'effet de chauffage accru sur l'écart de bande de ZnO pendant le fonctionnement des LED.

Sun et al. ont signalé l'émission de homojonctions LED n-ZnO:Ga/p-ZnO:N fabriquées par MOCVD [225]. Une couche tampon ZnO a été déposé sur le substrat saphir du plan *c*, puis ZnO dopé Ga type n avec une épaisseur de 1.5 μm a été déposée sur la couche tampon. Le ZnO:N avec l'épaisseur de 500 nm a été déposée sur le film ZnO:Ga type n. L'échantillon de ZnO a été recuit in situ dans le plasma N_2O ambient à 800 °C pendant 40 min. La Fig. 107 montre le comportement de rectification de I-V de la jonction p-ZnO:N/n-ZnO:Ga avec une tension de seuil de 3.4 V et l'insert de la Fig. 107 révèle les courbes I-V des contacts Au/Ni et Au/Zn sur les films p-type ZnO:N et n-type ZnO:Ga, respectivement, les contacts ohmiques sont formés pour les deux électrodes. La Fig. 108 montre le spectre EL de la température ambiante de la LED à base de ZnO à un courant d'injection de 40 mA. Les pics d'émissions de EL à 3.3 eV et 2.4 eV ont été attribués à l'émission près du bord de la bande (NBE) et à l'émission de DL, respectivement.

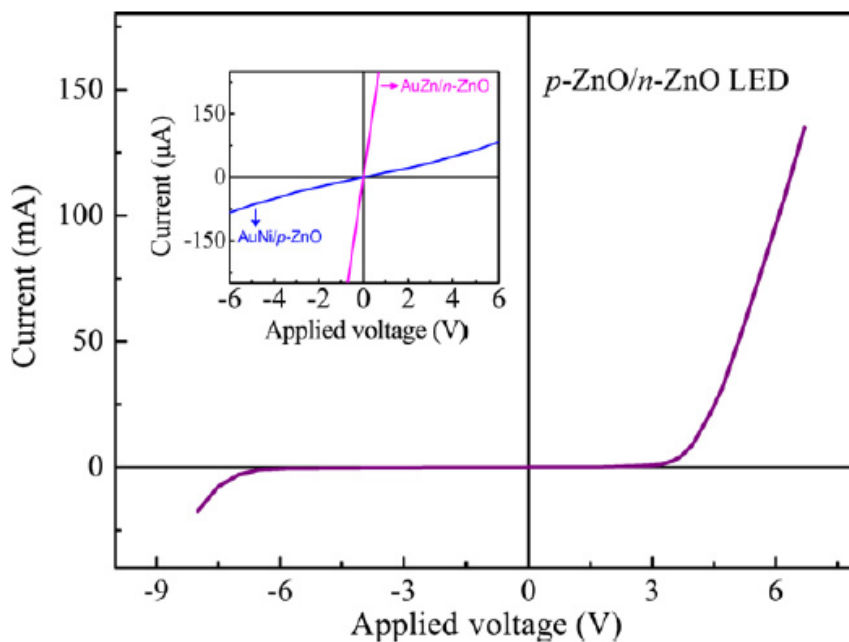


Figure 107 : Caractéristiques I-V de l'homojonction LED ZnO p-n à température ambiante. L'encart montre les caractéristiques I-V des contacts ohmiques Au-Zn et Au-Ni aux films ZnO de type n et p, respectivement. Réf. [225].

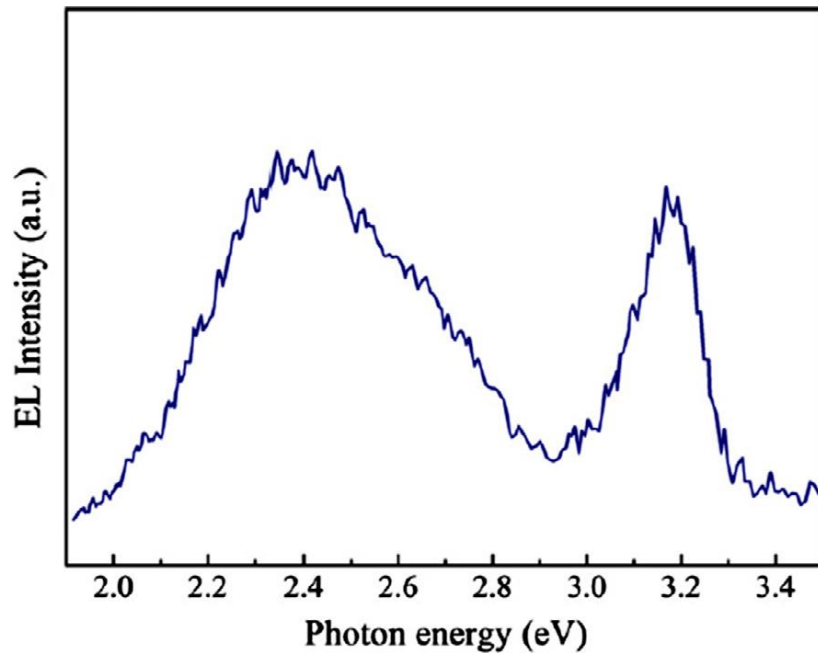


Figure 108 : Spectre EL de l'homojonction ZnO sous courant d'injection avant de 40 mA à température ambiante. Réf. [225].

La Fig. 109 montre les spectres EL de température ambiante provenant de l'homojonction LED à base de ZnO opérant à un courant avant de 20 et 40 mA [419]. Le spectre PL du film ZnO:P type p est également montré dans la Fig. 109. Tous les films ZnO et les dispositifs jonctions ont été fabriqués par la pulvérisation magnétron RF. L'émission de NBE à 380 nm (3.26 eV) et l'émission de DL à environ 640 nm (1.94 eV) ont été observées dans les spectres de EL et bien appariées avec le spectre de PL du film ZnO de type p, ce qui indique que la recombinaison des électrons et des trous s'est produite principalement dans la région du ZnO de type p. Les longueurs de diffusion des porteurs d'électrons dans le ZnO de type p et des trous dans le ZnO de type n ont été estimées à 290.2 et 97.8 nm respectivement, ce qui indique également que la recombinaison porteuse s'est produite principalement dans la région du ZnO de type p.

Sun et al. ont signalé une émission UV à partir d'une homojonction LED de nanotige de ZnO [427]. Des tiges de ZnO verticalement alignées de 200 à 500 nm de diamètre et de 3.5 μm de longueur ont été uniformément déposés sur des substrats de saphir (plan *c*) enduit d'oxyde d'étain (FTO) dopé au fluor par une méthode de transport en phase vapeur, et ont ensuite été implantés avec des ions P^+ avec 50 keV (dispositif I) et 100 keV (dispositif II) à un dosage de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ perpendiculaire aux tiges alignées. Les tiges de ZnO implantées ont été recuites à 900 °C dans une atmosphère d' O_2 pendant 1 h pour former un dopant P actif et former une homojonction p-n de nanotige de ZnO. La Fig. 110 montre les caractéristiques typiques de l'I-V de différentes régions dans une seule tige p-ZnO:P/n-ZnO alignée verticalement (dispositif I). La courbe I-V de la jonction p-n (b et c dans le panneau supérieur gauche de la Fig. 110) montre une caractéristique de rectification avec une tension seuil de $\sim 0.8 \text{ V}$ et la relation quasi linéaire de I-V dans les courbes p-p, n-n et n-FTO indique un comportement ohmique, confirmant la conduction de type p des nanotiges de ZnO dopés.

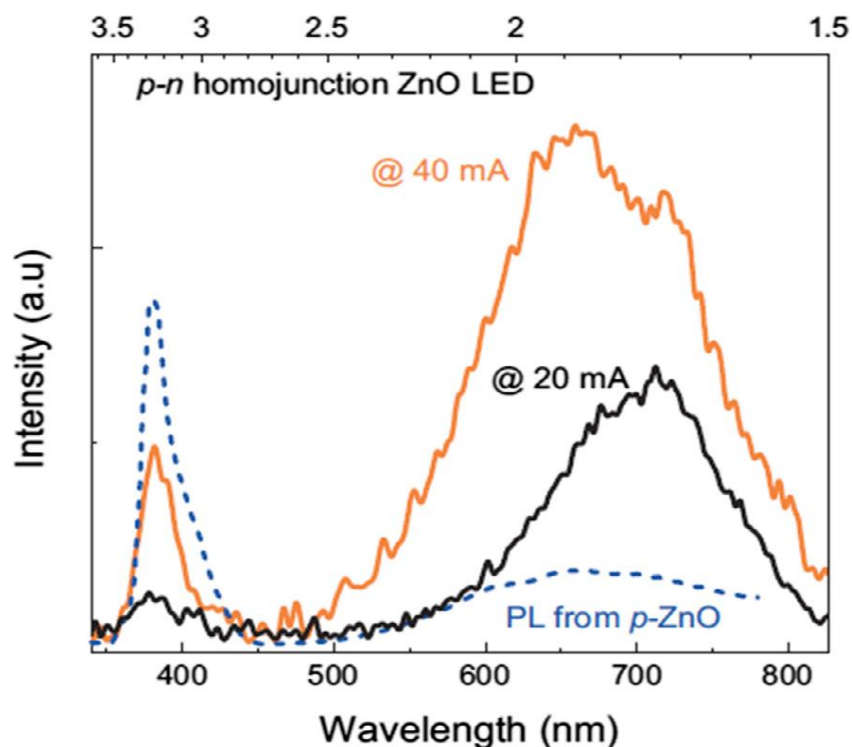


Figure 109 : Spectres EL d'une homojonction LED p-n ZnO fonctionnant avec des courants avant de 20 et 40 mA; spectre PL de ZnO de type p obtenu à température ambiante. Réf. [419].

La température ambiante des spectres EL des dispositifs I et II a été mesurée à différents courants d'injection, comme le montre la Fig. 111. Les pics d'émission UV étaient les caractéristiques dominantes des dispositifs I et II. L'émission verte à ~510 nm et une pointe proche de l'infrarouge à ~800 nm ont été observées pour le dispositif II, tandis que ces émissions liées aux défauts étaient beaucoup plus faibles pour le dispositif I, ce qui indique que plus de défauts produits dans les nanotiges de ZnO en raison de l'énergie implantée plus élevée. Pour les dispositifs I et II, les intensités d'émission UV ont augmenté linéairement avec le courant d'injection au-dessus d'un courant seuil (I_{th} = 18.6, et 23.5 mA pour les dispositifs I et II, respectivement). De même, Yang et al. ont préparé une homojonction LED p-n de ZnO en nanorods par As implanté [135]. L'émission UV centrée 380 nm avec une bande rouge large faible culminant à 630 nm a été observée pour la LED ZnO sous forme de nanorods.

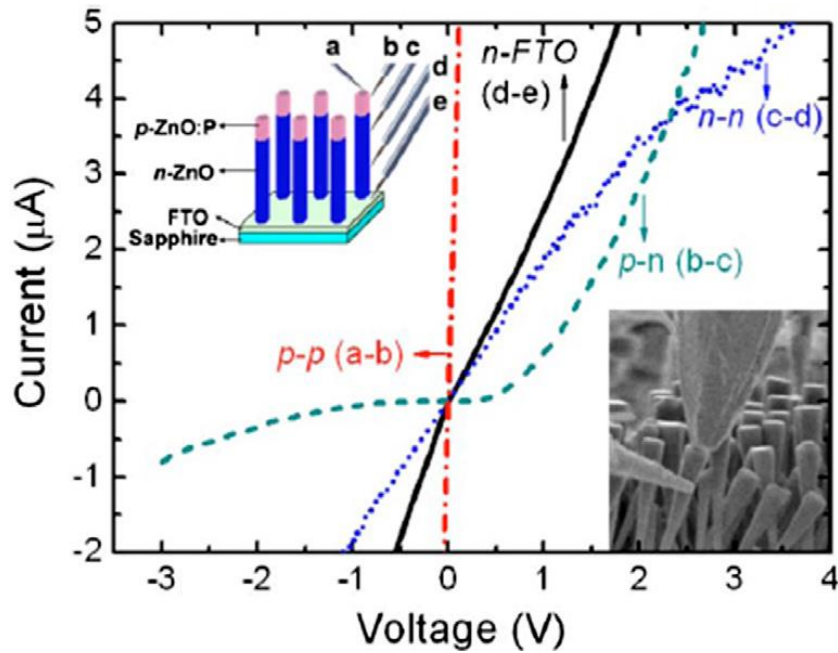


Figure 110 : Caractéristiques I–V des régions p–p, p–n, n–n et n-FTO dans une seule tige de ZnO. Les inserts supérieurs gauches et inférieurs droit montrent le schéma et une image SEM de l’exploration par nanomanipulateur *Zyvex*, respectivement. Réf. [427].

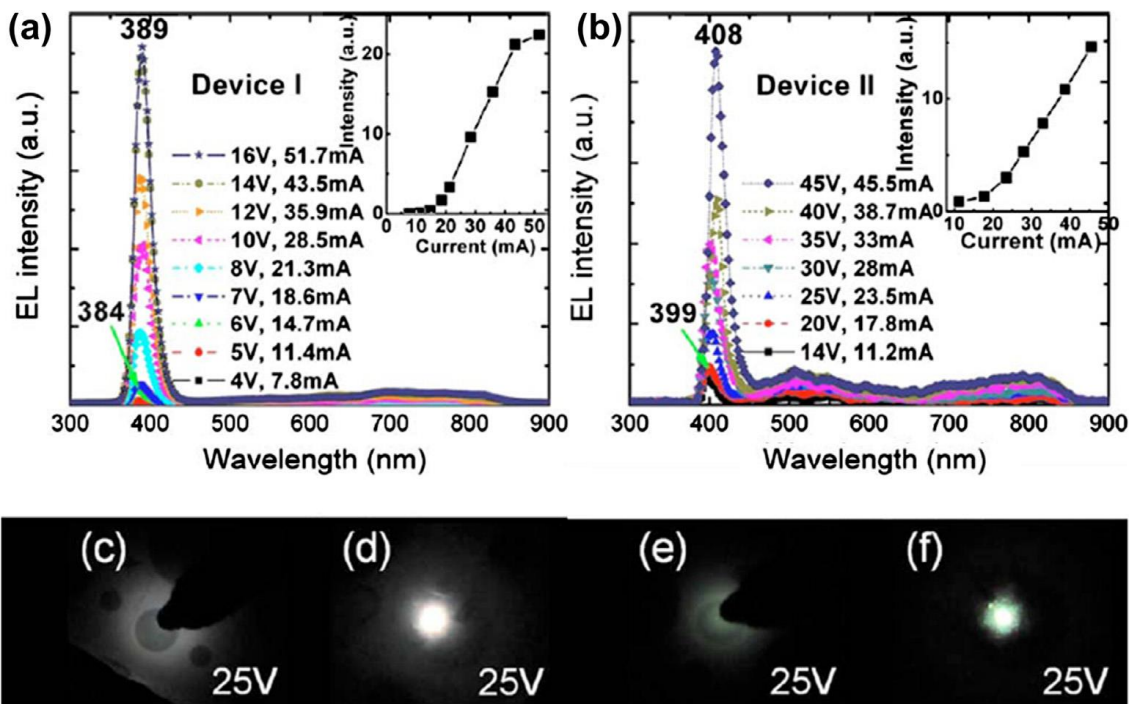


Figure 111 : Spectres EL des (a) dispositifs I et (b) dispositifs II sous différents courants d’injection, respectivement. Les encadrés indiquent l’intensité de la lumière UV en fonction du courant d’injection. Les photographies des émissions de lumière correspondantes prélevées sur les faces avant [(c) et (e)] (anode Au) et [(d) et (f)] face arrière du support saphir poli simple face dans ces deux dispositifs sous la même tension de polarisation de 25 V. Réf. [427].

12.1.2. Hétérojonction LED :

Park et al. ont préparé une LED hybride de p-ZnO:Sb/(InGaN/GaN) puit multiquantique /n-GaN par MOCVD [434]. La concentration des trous des films dopés p-ZnO était de $1.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Une EL bleue (468 nm) a été observée à partir de la LED hybride, comme le montre la Fig. 112. À mesure que l'injection de courant augmentait, l'intensité de la EL augmentait et la position de crête de la EL (Electroluminescence) était décalée vers le côté de la longueur d'onde longue, ce qui indique que la déformation dans le puits multiquantique était détendue par le ZnO type p dopé au Sb.

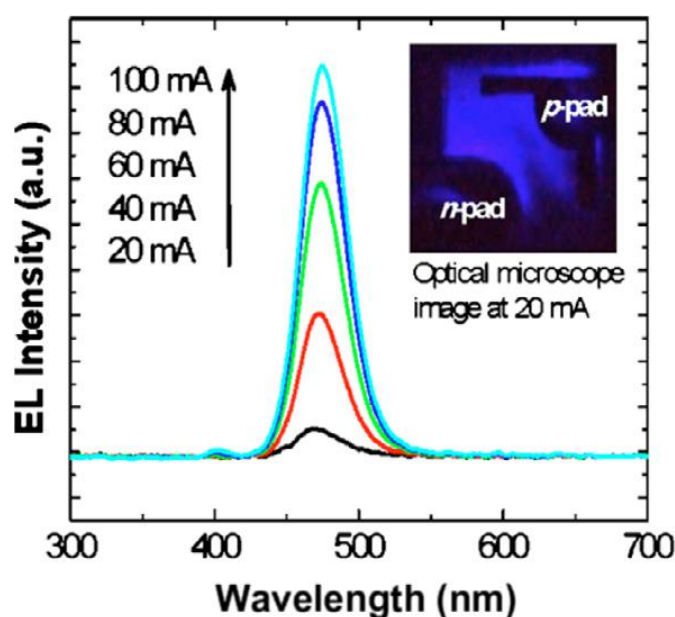


Figure 112 : Spectres EL avec un bleu 468 nm en fonction du courant d'injection des LED hybrides. Inset : l'image d'émission de LED hybrides à un courant d'injection de 20 mA à température ambiante. Réf. [434].

Mandalapu et al. ont préparé des hétérojonctions LED en faisant pousser des films p-ZnO dopés Sb sur un substrat n-type Si avec un mince couche tampon de ZnO non dopé c par MBE [320]. Dans les spectres EL des LED (Fig. 113a), quatre pics d'émission distincts autour de 381 (3.25 eV), 485 (2.5 eV), 612 (2.0 eV) et 671 nm (1.8 eV) ont été observés à partir des spectres à 9 K. Alors que les pics distincts (3.25–3.31, 2.99–3.04, 2.5, 1.95 et 1.84 eV) ont été observés dans les spectres PL du film ZnO dopé Sb (Fig. 113b), qui étaient à peu près les mêmes positions de longueur d'onde que celles des spectres EL. De plus, le rapport d'intensité des émissions de PL dans la région visible aux UV était également très semblable aux émissions de EL. Ces correspondances précises pour les spectres PL et EL indiquent que la couche de ZnO dopée par Sb a agi comme zone active pour la recombinaison radiative des électrons et des trous dans l'opération de diode. Les spectres EL de température ambiante sous différents courants d'injection sont illustrés sur la Fig. 114.

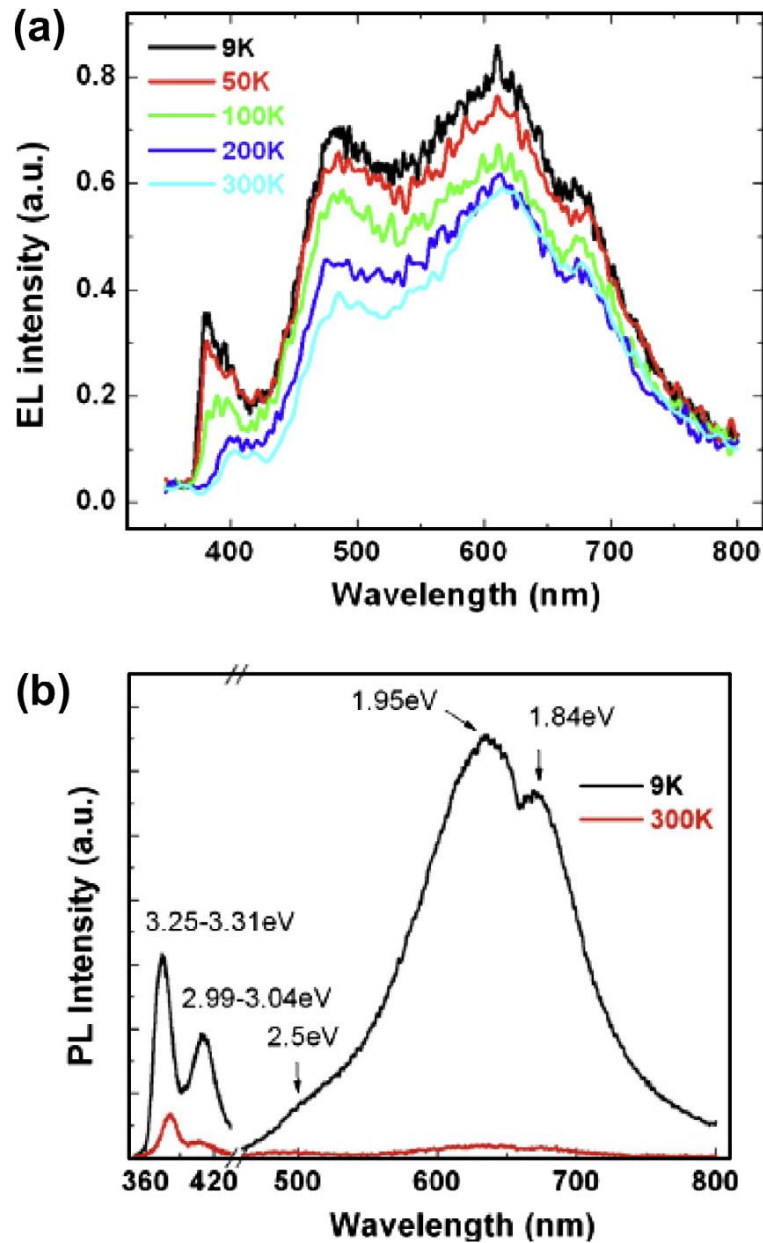


Figure 113 : (a) Spectres EL dépendants de la température obtenus à un courant d'injection de 110 mA. EL de LED est obtenu à 9, 50, 100, 200, et 300 K. (b) spectres PL de l'échantillon tel que cultivé à 9 K et 300 K. Réf. [320].

Nakahara et al. ont déposé du $p\text{-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ sur du Zn polaire de ZnO en un seul cristal par MBE en utilisant du NO-plasma ou du gaz NH_3 comme source N et ont préparé quatre hétérojonctions LED $p\text{-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/n\text{-ZnO}$ (LED A, B, C et D), comme le montrent les Fig. 115a et b [440]. Les caractéristiques I-V des LED ont montré une bonne rectification (Fig. 115c). On a observé une émission de rayonnement ultraviolet à proximité des bords de bande (382 nm) à partir des LED avec une puissance de sortie de $0.1 \mu\text{W}$ pour une LED dopée au plasma et de $70 \mu\text{W}$ pour une LED dopée au NH_3 avec un courant de polarisation de 30 mA (Fig. 115d).

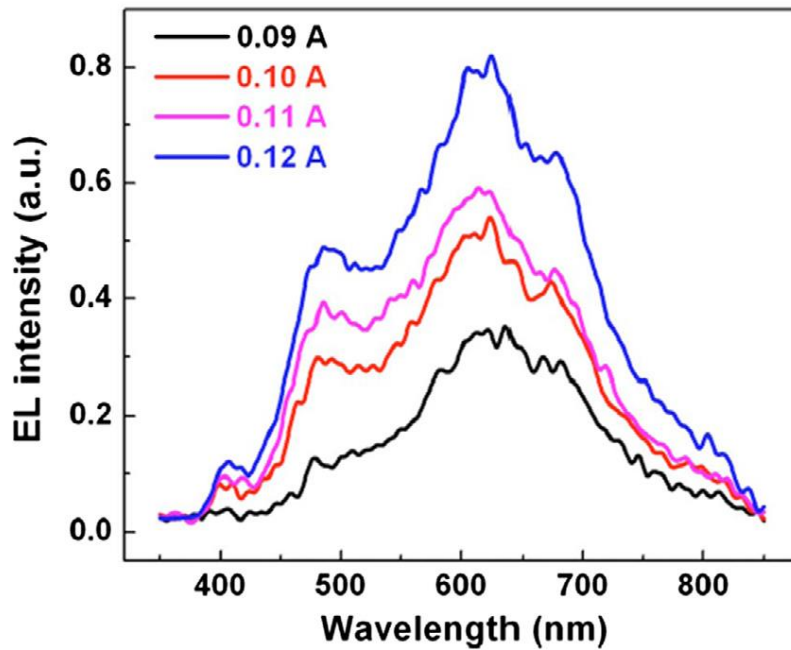


Figure 114 : Spectres EL dépendants du courant d’injection obtenus à température ambiante. Réf. [320].

La Fig. 116a montre les spectres d’émission NBE des LED B et D. Les énergies de crête EL étaient légèrement inférieures à l’énergie de crête PL de ZnO (ligne cassée), en raison de l’auto-absorption de l’émission de ZnO dans le substrat épais de ZnO et de l’effet de chauffage lorsque les LED fonctionnaient. En particulier, pour les LED, la puissance de sortie de 70 IW à 30 mA a pu être obtenue, ce qui permet de comparer avec la puissance de sortie Gan-based LEDs (Fig. 116b). Comme le montre la Fig. 116c, une partie de l’ultraviolet NBE a été convertie en vert lorsque la LED a été enduite d’une résine époxy de 0.1 mm d’épaisseur contenant 5 wt.% (BaEu)(MgMn) Al₁₀O₁₇ phosphore vert, ce qui permet d’exciter de nombreux phosphores existants développés pour le tube fluorescent, permettant un meilleur rendu des couleurs.

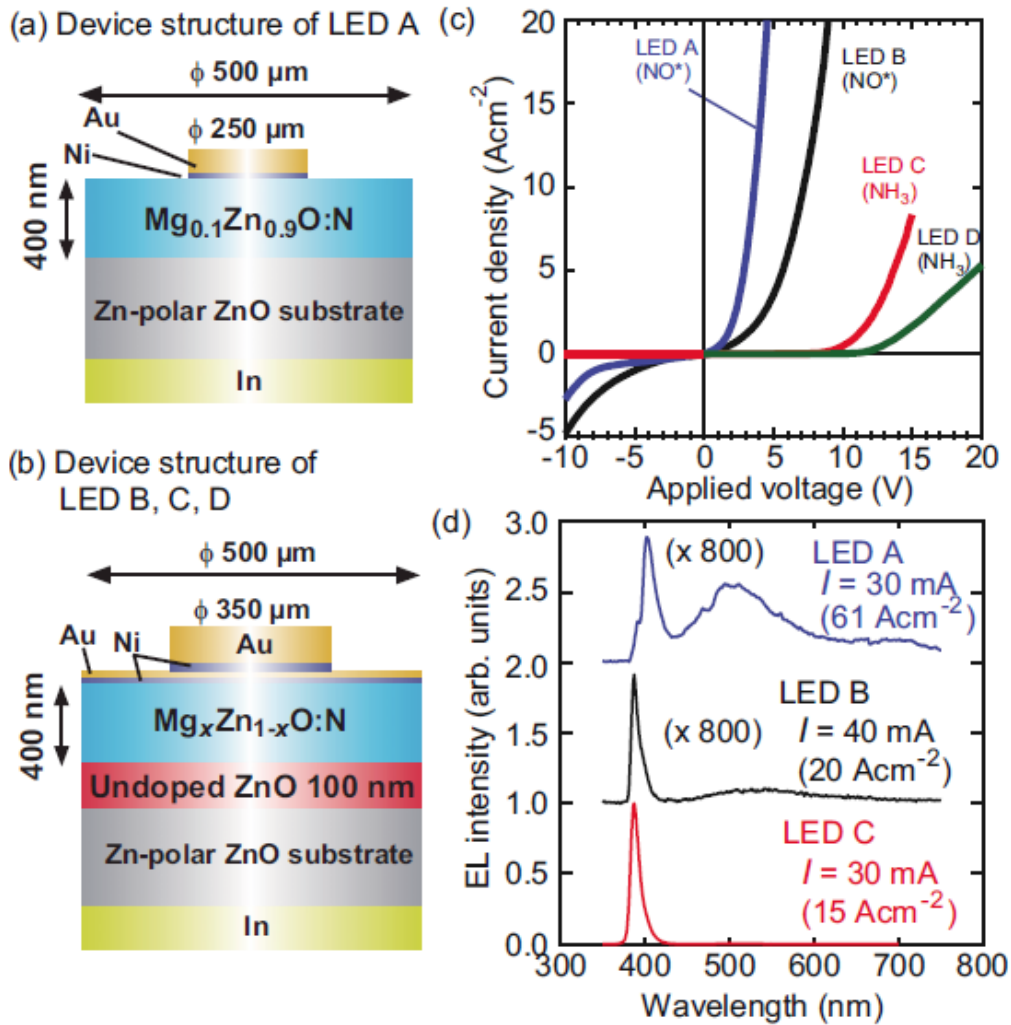


Figure 115. (a) et (b) représentent les schémas transversaux pour la LED A et ceux de B–D, respectivement. L'appareil avait un diamètre de 500 μm et l'arrière des substrats ZnO était lié à une plaque métallique avec In. L'électrode supérieure en (a) a été formée comme Au (200 nm)/Ni (10 nm) avec un diamètre de 250 μm. Celui de (b) se compose d'une électrode semi-transparente de Au (4 nm)/Ni (2 nm) d'un diamètre de 500 μm et d'un coussin de contact de Au (500 nm)/Ni (2 nm) d'un diamètre de 350 μm. (c) La courbe I–V de rectification mesurée pour les spectres LED A, B, C et D. (d) EL des LED A–C. Tous les spectres ont été mesurés à la température ambiante. Les conditions d'exploitation de biais sont également montrées. Réf. [440].

12.2. Diodes Laser (LDs) :

En raison de la grande énergie de liaison de l'exciton dans le ZnO, le ZnO est un candidat prometteur pour le développement de dispositifs laser ultraviolet à haute efficacité à température ambiante. L'émission laser du ZnO a été réalisé en pompant optiquement des particules désordonnées (lasers aléatoires), des nanofils (lasers nanofils), des nanopoints hexagonaux (lasers en mode galerie murmurant) et des films minces. Sur la base de la fabrication de matériaux ZnO de type p, les chercheurs ont développé les UV LDs basés sur la jonction p-n avec le ZnO type p comme couche de type p.

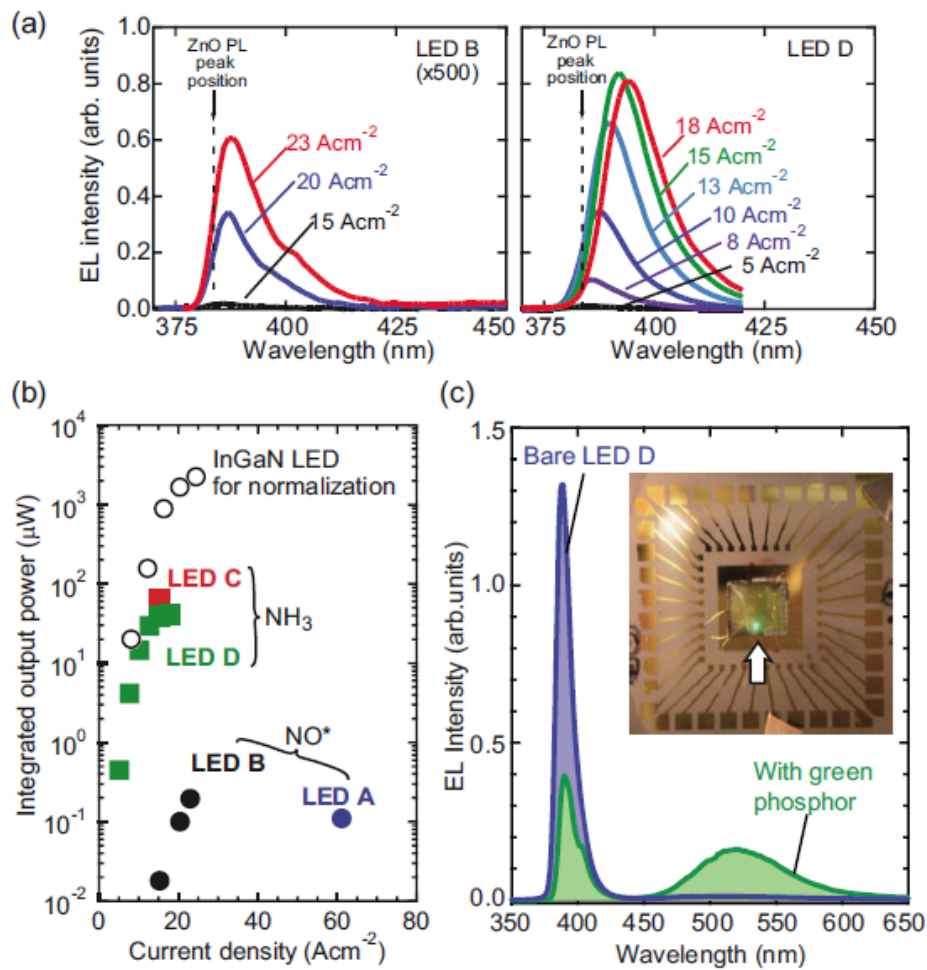


Figure 116 : (a) Spectres EL des LED B et D fonctionnant avec diverses densités de courant. (b) Intensité EL intégrée pour les spectres représentés dans (a) la LED B et D en fonction de la densité de courant appliquée. Les données pour la LED A et C sont également montrées. L'intégration a été effectuée dans une gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 450 nm. (c) Spectre EL pour la LED D sans et avec un revêtement de phosphore vert à un courant de fonctionnement de 40 mA. Inset est une image prise sous éclairage de laboratoire standard. L'émission du phosphore peut être clairement vue comme indiqué par une flèche. Réf. [440].

Chu et al. ont signalé les LDs à base de ZnO en faisant pomper des UV électriquement sur substrat Si [443]. Le ZnO dopé Sb de type p/ZnO dopé Ga avec un puits quantique MgZnO/ZnO/MgZnO intégré dans la jonction a été déposé sur Si par MBE, comme le montre la Fig. 117. Les films de diode étaient orientés sur l'axe c avec des structures nanocylindriques verticales de ZnO. La Fig. 118 montre les spectres EL des LDs biaisés à la température ambiante sous les tensions avant DC. L'émission spontanée est très faible sous le courant d'injection de 10 mA, et lorsque le courant d'injection augmente à 20 mA, des émissions UV nettes spectaculaires avec une largeur de ligne aussi étroite que 0.4 nm peuvent être observées dans le spectre d'émission large autour de 380 nm, ce qui indique que le gain est maintenant assez grand pour permettre au mode cavité de commencer l'émission laser. Le nombre et l'intensité des pics de mode de l'émission laser aigus sont enrichis dans la région spectrale entre 360 et

400 nm à mesure que le courant d'injection augmente de 20 à 60 mA, et le centre du spectre de l'émission laser redshifts en raison de la variation induite de l'énergie du gap par la température pendant le fonctionnement des LDs. Chu et al. ont également préparé un dispositif laser p-ZnO:Sb nanowire / n-ZnO film [444]. Fig. 119 montre les spectres de l'émission laser à pompage optique à température ambiante du dispositif. Des pics équidistants avec une séparation de 2.4 nm peuvent être observés (flèches pleines).

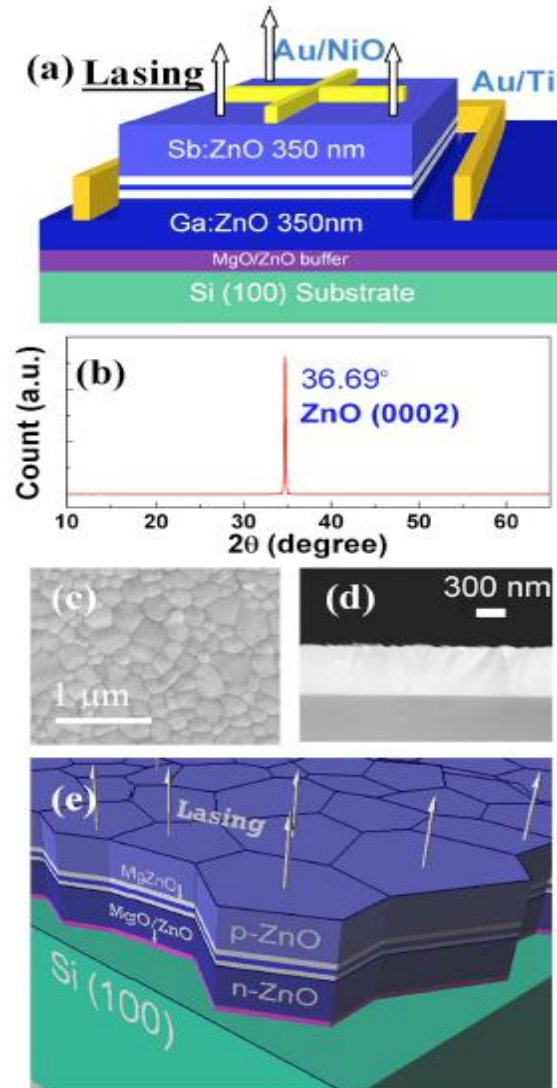


Figure 117 : (a) Schéma de la diode laser ZnO montrant un seul puits quantique intercalé entre les couches de type p et de type n. Le méssa de l'appareil avec contacts ohmiques Au/NiO et Au/Ti est également affiché. (b) XRD -2 scan de l'échantillon laser. Le résultat suggère que ZnO croît de préférence le long de la direction (0001) du réseau ZnO wurtzite. (c) Image SEM de la surface de l'échantillon. (d) Image SEM transversale de la diode ZnO. (e) Schéma des structures cylindriques du « film » de la diode Zno sur le substrat Si. Réf. [443].

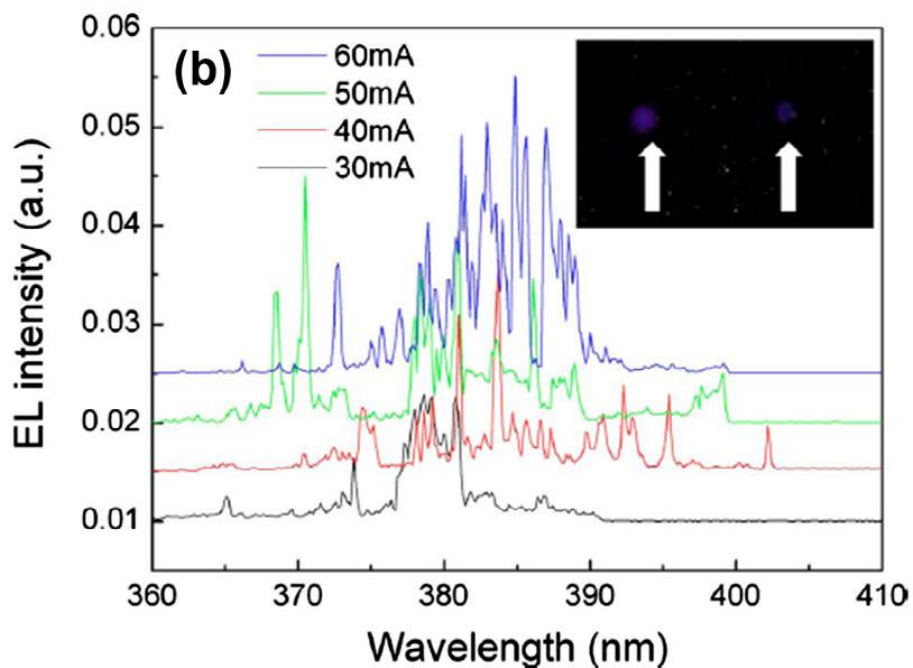
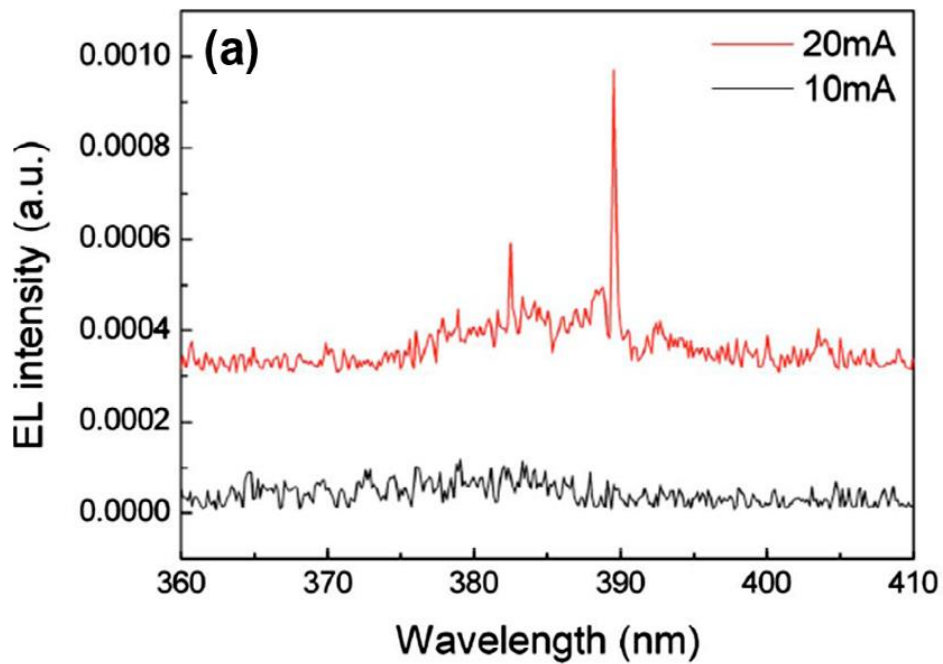


Figure 118 : (a) Spectres EL avec des courants d'injection faibles de 10 et 20 mA. L'effet émission laser est évident lorsque le courant d'injection atteint environ 20 mA. (b) spectres EL avec des courants d'injection plus élevés de 30 à 60 mA. Tous les spectres sont dans les rayons UV autour de 380 nm. Les spectres ont été décalés à l'échelle y pour plus de clarté. Dans l'inset est une image de microscope optique du dispositif de l'émission laser actionné à 30 mA. Les flèches indiquent des taches de l'émission laser isolées sur la surface de la diode. Réf. [443].

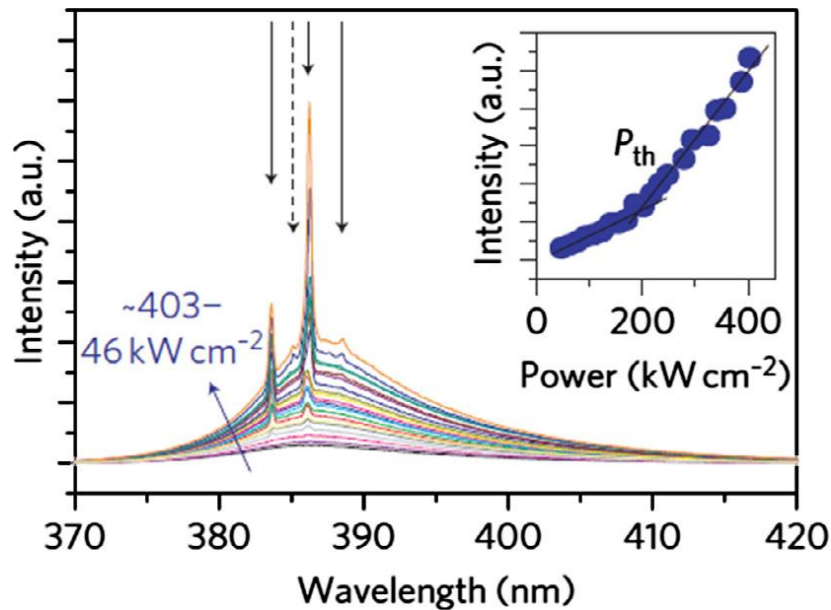


Figure 119 : Spectres de l'émission laser à pompage optique à température ambiante de 46 kW cm⁻² à 403 kW cm⁻² avec pas moyens de ~20 kW cm⁻². Les flèches pleines indiquent des pics de l'émission laser équidistants, et un espacement de 2.4 nm est extrait. Encart : intensité spectrale intégrée en fonction de la densité de puissance de pompage. Les lignes pleines représentent le seuil P_{th} (~180 kW cm⁻²). Réf. [444].

Des diodes laser UV préparées par Ryu et al. avec une densité de courant seuil de 420 A/cm² basée sur des films ZnO/BeZnO déposés par la technique HBD [445]. Les dispositifs avaient des structures hétérojonctions p-n avec une couche active de puits quantiques multiples (MQW) intercalée entre les couches de guidage-confinement. L'action de l'émission laser causée par une collision entre l'exciton et l'exciton inélastique a été observée à température ambiante par le pompage optique et électrique des MQW à base de ZnO/BeZnO et des dispositifs. L'énergie de liaison de l'exciton dans la région MQW était exceptionnellement grande (263 meV), ce qui était beaucoup plus grande que l'énergie du ZnO massif (60 meV).

Zhang et al. ont étudié le comportement des rayons laser ultraviolets entraînés électriquement à partir de l'hétérojonction de la matrice de nanoaiguilles p-ZnO dopée au phosphore/n-Si [446]. Dans leurs expériences, lorsque le courant appliqué vers l'avant a atteint 24 mA, les pics d'émission distincts du laser ultraviolet à 386.8, 390.4 et 394.0 nm ont été détectés à la température ambiante.

12.3. Photo-détecteur :

Actuellement, certains chercheurs ont préparé un photodétecteur à partir de matériaux ZnO de type p. Ryu et al. ont préparé un photodétecteur d'homojonction basé sur le ZnO de type p dopé par DBC [146]. Le ZnO juste dopé As dopé de type p avait une concentration de trou de l'esprit-1017 cm³ et le film intrinsèque n-type ZnO avait une concentration d'électron de 10¹⁷ cm⁻³. La courbe I-V du photodétecteur présentait un comportement de correction clair. La Fig. 120 montre la réactivité spectrale du dispositif de 200 à 700 nm de longueur d'onde. Un pic dominant (pic A) à 380 nm est observé, qui est associé à l'absorption des bords de la

bande proche. La réponse plus faible en visible (pic B à 460 nm) est attribuée à des défauts de niveau profond, et la réponse peut être réduite en améliorant la qualité du cristal de ZnO.

Mandalapu et al. ont signalé des photodiodes homojonctions basées sur des films de ZnO dopés Sb pour la détection des UV [319]. Dans leurs expériences, les homojonctions p-n à base de ZnO ont été déposées sur un substrat Si par MBE. Sb et Ga ont été utilisés comme dopants pour obtenir le ZnO de type p et n, respectivement. La courbe I-V du dispositif d'homojonction présentait des caractéristiques de rectification distinctes avec une tension seuil de 2 V. La Fig. 121 montre le spectre de photocourant du dispositif d'homojonction. La réponse photoélectrique s'étend de 250 nm et augmente régulièrement jusqu'à 350 nm (3.54 eV), ce qui correspond à l'énergie de gap effectif de ZnO. Une baisse de la réponse est observée à 365 nm (3,39 eV), ce qui est dû au bord d'absorption de Zno et indique également que la réponse idéale de l'appareil devrait se terminer. La réponse du photocourant dans la région visible est causée par la collecte de supports photogénérés dans le substrat Si.

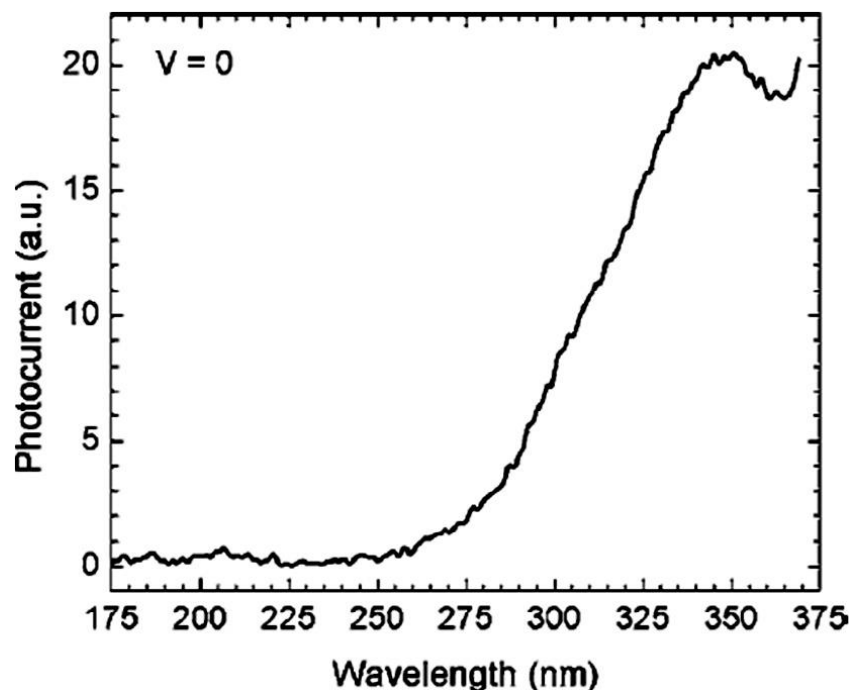


Figure 121 : Spectre photoélectrique de la diode homojonction dans le mode photovoltaïque de fonctionnement. Une bonne réponse dans la région UV est évidente. Réf. [319].

Huang et al. ont signalé que le détecteur UV ZnO avait été fabriqué en déposant les films de ZnO de type p dopés conjointement avec Al-N sur les films de ZnO de type n dopés avec Al [208]. Les films ont été préparés par le magnétron RF pulvérisation. La courbe I-V du photodétecteur montrait un comportement de rectification avec une tension d'allumage d'environ 2.0 V. Le pic de réponse du photodétecteur était d'environ 375 nm (3.31 eV), ce qui correspondait à l'énergie du gap du matériau ZnO. Pour le photodétecteur, le rapport courant UV/lumière visible était supérieur à deux ordres de grandeur.

Leung et al. ont fait la démonstration d'un photodétecteur à homojonction à réseau de nanofils ZnO. La matrice de nanofils de ZnO de type n a d'abord été fabriquée sur film ITO sur substrats de verre par procédé hydrothermique, puis le film ZnO (AZO:N) co-dopé Al-N a ensuite été déposé sur les nanofils de ZnO par procédé sol-gel, comme le montre la Fig. 49

[123]. La réponse spectrale du détecteur est indiquée à la Fig. 122, une sensibilité de crête à 384 nm est détectée, et la réceptivité du pic augmente de 2.5×10^{-2} A/W à 4 A/W à mesure que le bias inverse augmente de 0.1 à 3 V. Une réponse plus faible avec la lumière rouge (600–700 nm) est également observée, ce qui est probablement dû à la présence de niveaux des défauts profonds dans le matériau.

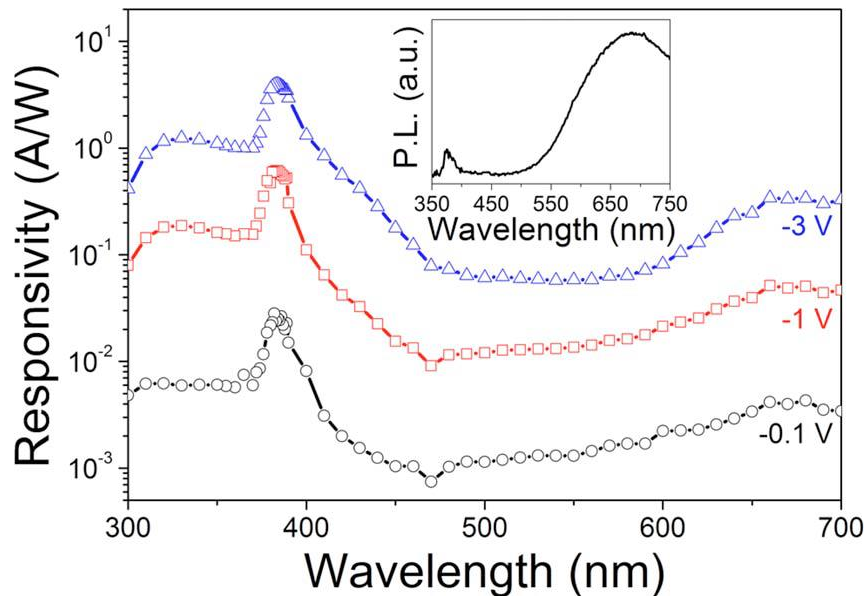


Figure 122 : Caractéristiques de photoréponse du dispositif à polarisation inverse de 0.1, 1 et 3 V. L'encart montre les spectres PL des couches de ZnO sous l'excitation de 325 nm. Réf. [123].

Dutta et al. ont préparé des films de ZnO co-dopés N–Al de type p sur substrat Si type n par la méthode sol–gel et ont étudié les propriétés de photoréponse de l'hétérojonction p–ZnO/n–Si [122]. La jonction présentait de bonnes caractéristiques de rectification avec un rapport de rectification de 10 à 4 V dans l'obscurité. Dans le spectre de courant photoélectrique de l'hétérojonction à une tension de polarisation de +5 V, deux maximums à environ 360 et 460 nm ont été détectés. Ils ont estimé que l'augmentation du courant photoélectrique au-dessous de 370 nm, par exemple 360 nm dans leur expérience, n'était pas très évidente probablement en raison du piégeage et de la libération lente des porteurs aux états de défaut dans le gap dans la couche de ZnO.

12.4. Transistor à effet de champ. Field-effect transistor (FET) :

Actuellement, les transistors à effet de champ ont une large gamme d'applications dans les domaines photonique et électronique. Avec les progrès de la recherche sur les matériaux ZnO de type p, les FET à base de matériaux de type p, en particulier les nanomatériaux ZnO de type p, ont été rapportés [84,85,87,89,140,146]. Certains chercheurs ont identifié le type de conduction des nanomatériaux ZnO avec les FET en raison de la difficulté de la mesure de l'effet Hall pour les nanomatériaux et de la différence des propriétés électriques pour les matériaux n-type et p-type dans les FET. Nous avons mentionné les propriétés électriques des

nanomatériaux ZnO de type p à base de FET dans la partie « techniques de croissance pour le ZnO de type p » (Figures 29, 31, 32, 34 et 58).

Le FET (MESFET) à semi-conducteur métallique avec film ZnO de type p comme couche de canal a été préparé par la technique DBC [146]. Les contacts Ohmic/Schottky pour le drain/source/porte des dispositifs ont été réalisés avec des métaux Ni et Ti. Le rapport entre la largeur du canal (Z) et la longueur du canal (L) du dispositif était d'environ 5.0. Fig. 123 montre les caractéristiques I_D - V_D du dispositif avec une longueur de canal de $5\ \mu\text{m}$. À mesure que la tension de vidange (V_D) augmente, les tensions de pincement et de rupture sont observées à la Fig. 123. Les amplitudes absolues du courant de vidange (I_D) et de la V_D en cas de panne sont augmentées à mesure que la tension de la porte (V_G) devient plus négative. La Fig. 124 affiche les caractéristiques I_D - V_G mesurées avec $V_D = 5\ \text{V}$, indiquant le canal p.

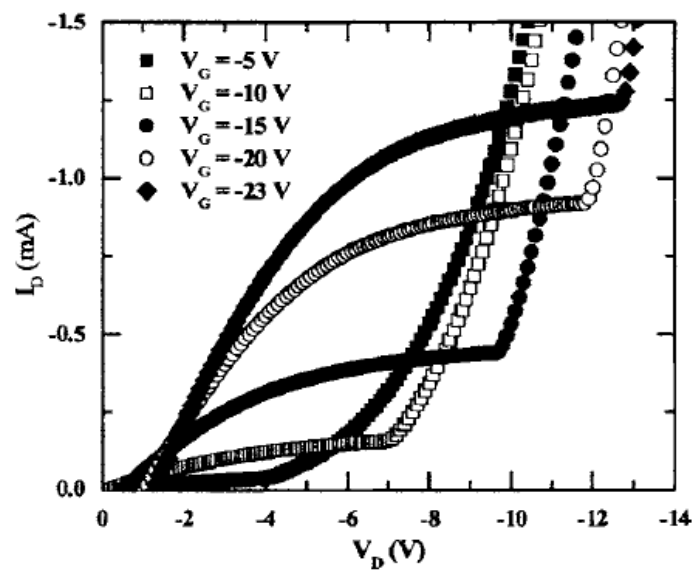


Figure 123 : Caractéristiques I_D - V_D pour un FET métal-semi-conducteur ZnO. Réf. [146].

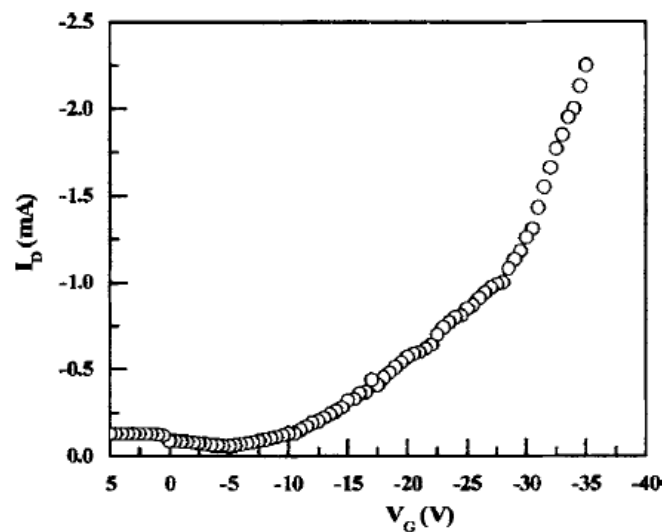


Figure 124 : Caractéristiques I_D - V_G pour un MESFET ZnO avec $V_D = 5\ \text{V}$. Réf. [146].

12.5. Capteurs : Sensors :

Certains chercheurs ont étudié la sensibilité de l'homojonction ou de l'hétérojonction avec la couche de ZnO de type p au gaz ou à l'humidité.

Hazra et al. ont préparé l'homojonction de ZnO par des techniques de pulvérisation CC/CVD et étudié la sensibilité de l'homojonction à l'hydrogène [447]. Les courbes I-V de l'homojonction montraient clairement un comportement de rectification à différentes températures (30, 300, 400 °C). La Fig. 125 montre la sensibilité de la jonction à l'hydrogène à différentes températures (300, 400 °C), indiquant que la sensibilité augmente avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène et la température. Le temps de réponse le plus faible obtenu dans leurs études était de 146 s avec 1000 ppm d'hydrogène à 400 °C. Liu et al. ont étudié la conversion de la conduction de type p en type n dans des films de ZnO non dopé par des mesures de détection de l'H₂ de ces films [174].

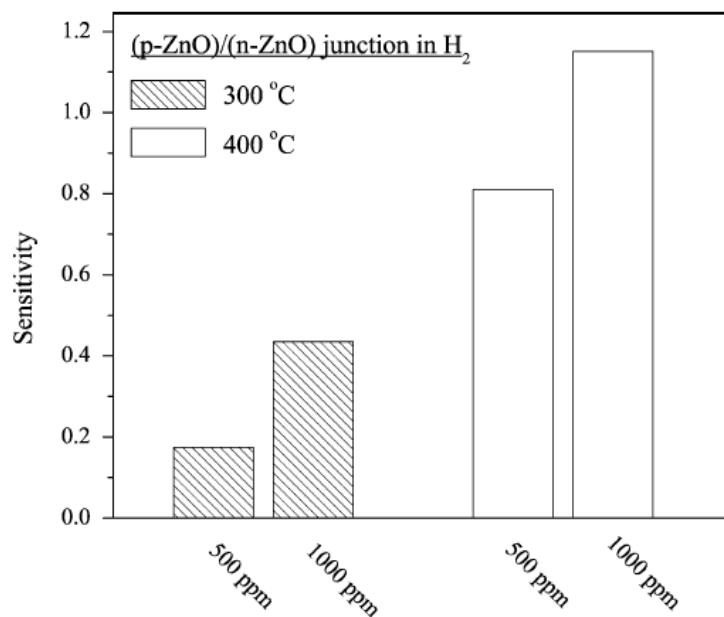


Figure 125 : Variation de sensibilité des homojonctions de ZnO par rapport de la concentration et la température. Réf. [447].

Une hétérojonction p-ZnO:N/n-Si a été fabriquée par PLD et la sensibilité à l'humidité a été étudiée [241]. Il est bien connu que les comportements de réponse (correspond au processus d'adsorption des molécules d'eau) et de récupération (correspond au processus de désorption des molécules d'eau) du dispositif est évalué pour déterminer sa performance en tant que capteur d'humidité. Le signal électrique du capteur d'hétérojonction est devenu stable dans les 12 secondes après avoir été exposé à une humidité particulière de 97 % (humidité relative), et est revenu à la valeur d'origine dans les 36 s. La variation maximale du courant (humidité relative de 30% à 97%) a été de 1,8 μ A. La résistance du capteur a montré une variation presque linéaire avec une humidité relative comprise entre 30 et 97 %.

12.6. Nano-générateur piézoélectrique :

Le nanogénérateur proposé en premier par Wang et al. convertit l'énergie mécanique aléatoire en énergie électrique en utilisant des réseaux de nanofils d'oxyde de zinc piézoélectrique, qui dépend du potentiel piézoélectrique créé dans les nanofils par une contrainte externe. Les détails concernant le nanogénérateur se trouvent dans la réf. [448].

Lu et al. ont signalé l'utilisation d'un nanogénérateur piézoélectrique à l'aide d'une matrice de nanofils ZnO de type p [293]. Les réseaux de nanofils ZnO dopés au P ont été cultivés sur (001) substrat de silicium par une méthode de dépôt de vapeur thermique utilisant Zn₃P₂ comme source de dopant. La conduction de type p du nanofil ZnO dopé par P a été confirmée par les caractéristiques électriques du nanofil ZnO à base de FET. Pour le nanofil ZnO de type p, la concentration du trou était de l'ordre de $(0,3 \text{ à } 0,9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et la mobilité était de l'ordre de $0,2 \text{ à } 0,5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. Fig. 126 montre la production d'énergie piézoélectrique à l'aide des réseaux de nanofils ZnO de type p. Les nanofils ZnO de type p produisent une tension de sortie piézoélectrique positive allant jusqu'à 50 à 90 mV une fois pliés par une pointe AFM. La tension de sortie est beaucoup plus élevée que celle (5 à 10 mV) que produit le nanofil de ZnO de type n en nanogénérateur (Fig. 127). Notez également que la tension de sortie est différente pour les nanofils de type p et n dans le nanogénérateur. Pour les nanofils de type p, la tension de sortie est positive (Fig. 126) et négative pour les nanofils de type n (Fig. 127). Le résultat peut être utilisé pour identifier le type de conduction du nanofil [240].

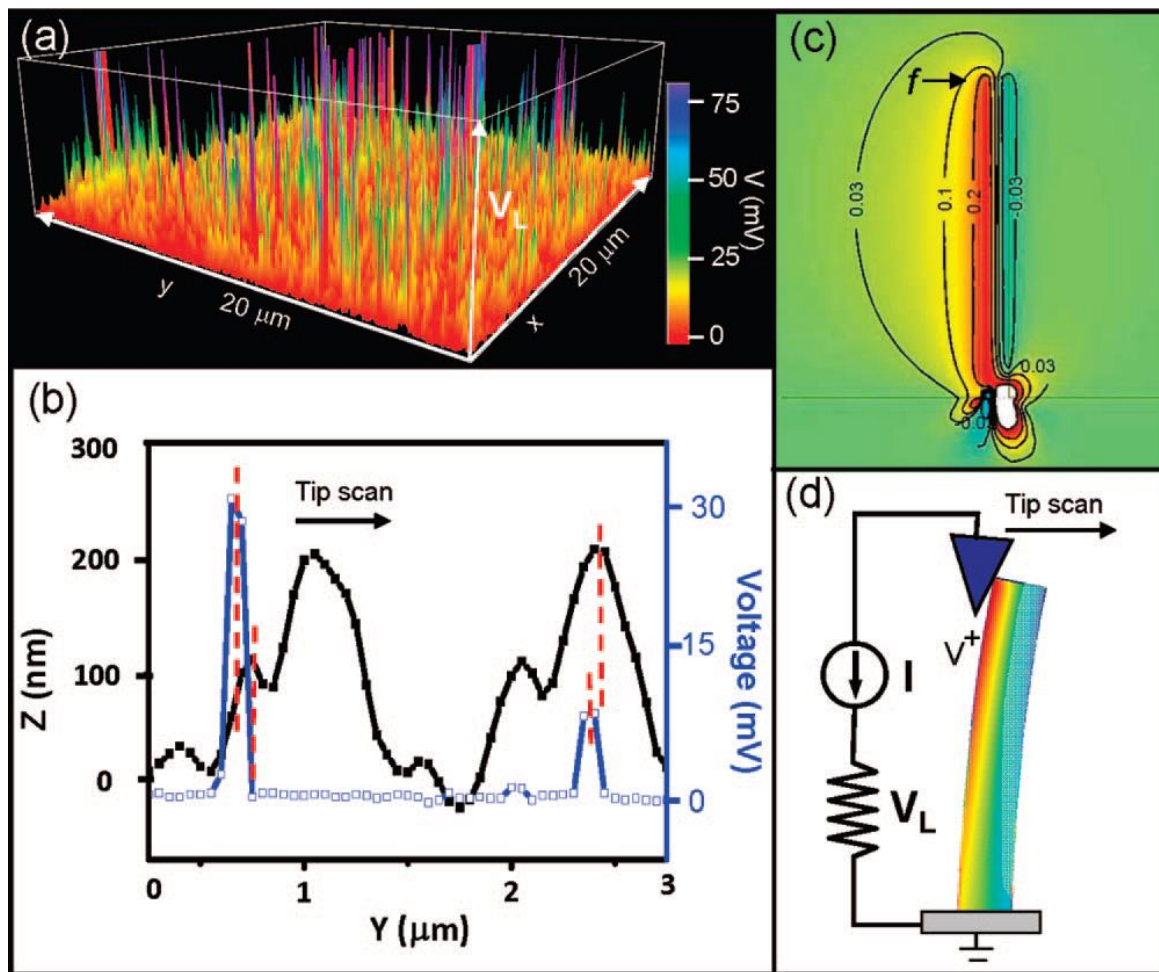


Figure 126 : Production d'énergie piézoélectrique à l'aide des réseaux de nanofils (NW) ZnO de type p. **(a)** Un tracé tridimensionnel de la tension de sortie à une charge externe est consigné lorsque la pointe de l'AFM est balayée à travers les réseaux NW. **(b)** Un profil de balayage de ligne typique de la topographie de l'AFM (noir) et les images de tension de sortie correspondantes (bleues) présentées en **(a)**. **(c)** Calcul de la distribution du potentiel piézoélectrique pour le nanofil de type p avec une concentration de dopage de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les détails du calcul sont donnés dans la réf. [293]. Pour faciliter la présentation, la forme de pliage du nanofil n'est pas présentée. Outre le tracé couleur, les contours équipotentiels pour $\phi = 0.03, 0.03, 0.1, \text{ et } 0.2 \text{ V}$ sont également superposés. La dimension du nanofil est un rayon $a = 25 \text{ nm}$ et $l = 600 \text{ nm}$ et la force externe est $f = 80 \text{ nN}$. **(d)** Schéma pour comprendre les caractéristiques de production d'électricité du nanofil de ZnO type p. Réf. [293].

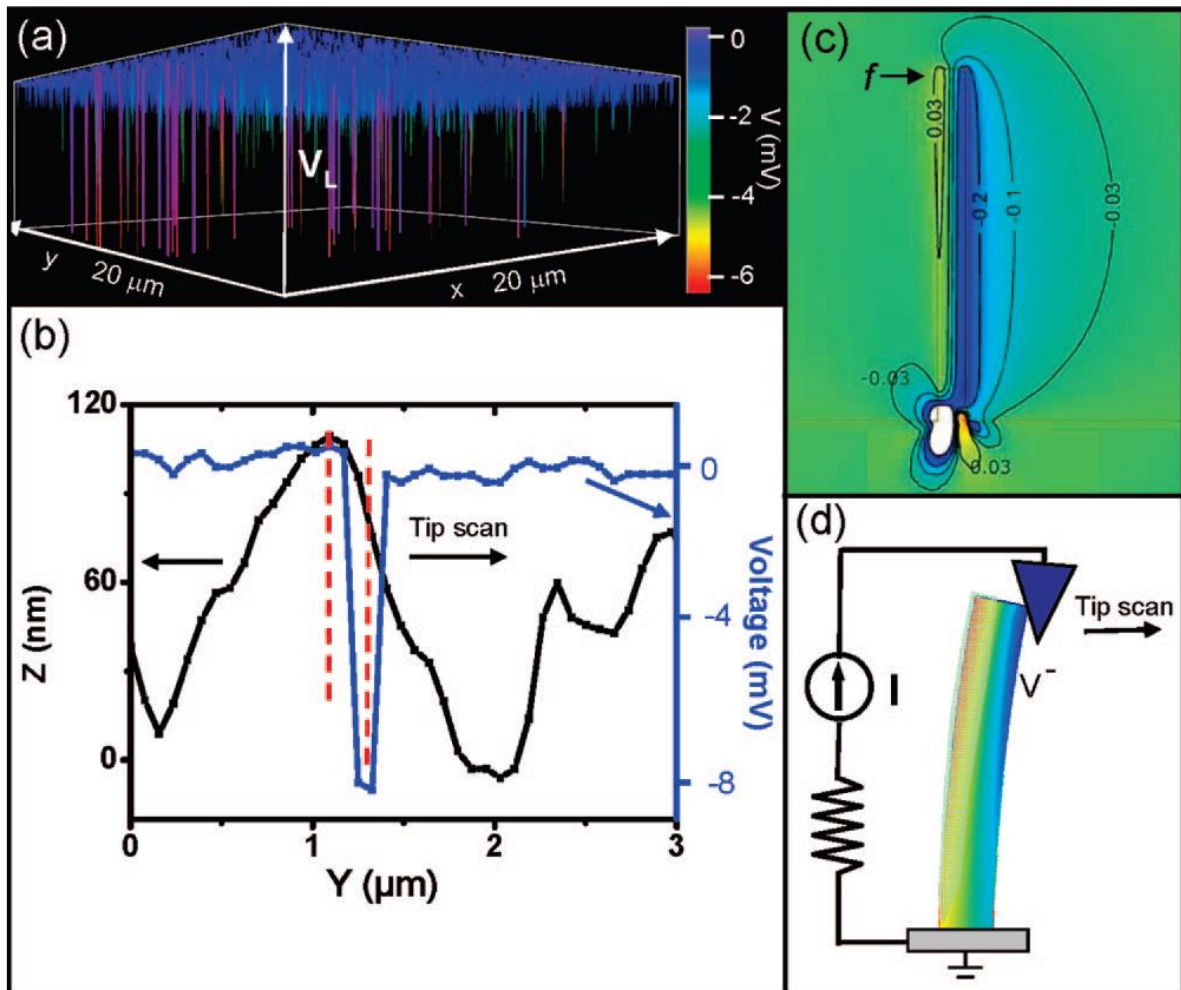


Figure 127 : Production d'énergie piézoélectrique à l'aide des réseaux NW de ZnO type n. **(a)** Un tracé tridimensionnel de la tension de sortie à une charge externe est consigné lorsque la pointe de l'AFM est balayée à travers les réseaux NW. **(b)** Un profil de balayage de ligne typique de la topographie de l'AFM (noir) et les images de tension de sortie correspondantes (bleues) présentées en **(a)**. **(c)** Calcul de la distribution du potentiel piézoélectrique pour le NO de type n avec une concentration de dopage de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les détails du calcul sont donnés en Réf. [449]. Pour une présentation facile, la forme de cintrage du nanofil n'est pas présentée. Outre le tracé couleur, les contours équipotentiels pour $\phi = 0.03, 0.03, 0.1$ et 0.2 V sont également superposés. La dimension du nanofil est un rayon $a = 25 \text{ nm}$, $l = 600 \text{ nm}$, et la force externe est $f = 80 \text{ nN}$. **(d)** Schéma pour comprendre les caractéristiques de sortie d'électricité du nanofil de ZnO de type n. Réf. [293].

13. Résumé et perspectives :

Le ZnO est un matériau prometteur pour les applications électroniques et optoélectroniques en raison de ses propriétés uniques et de certains avantages par rapport à d'autres matériaux à large intervalle (GaN, ZnS, etc.). La fabrication de matériaux ZnO de haute qualité de type p est une étape clé pour réaliser des applications potentielles de ZnO dans les appareils. Malgré les difficultés à atteindre le ZnO type p en raison de la forte auto-compensation, des progrès remarquables dans le ZnO de type p et les dispositifs ont été réalisés au cours des 10 dernières années, théoriquement et expérimentalement.

Le présent travail fournit un examen complet sur les matériaux ZnO de type p : la théorie, la croissance, les propriétés et les dispositifs. Parmi les défauts natifs dans le ZnO, V_{Zn} et O_i agissent comme des accepteurs, et V_{Zn} a l'énergie de formation inférieure. Théoriquement, les éléments du groupe-Ib peuvent être de meilleurs candidats que les éléments du groupe-Ia pour le dopage de type p du ZnO, le dopage est une méthode efficace pour préparer le ZnO de type p. Pour les impuretés mal appliquées de grande taille, le comportement dans le ZnO de type p peut être attribué au modèle accepteur $X_{Zn}-2V_{Zn}$. Outre le ZnO type p intrinsèque déposé sous atmosphère O-riche, les matériaux ZnO (MgZnO) type p ont été préparés par diverses techniques à l'aide des éléments du Groupe-I, IV et V. La concentration des trous est comprise entre 10^{11} et 10^{20} cm^{-3} . L'énergie du gap des matériaux ZnO de type p peut être modulé par l'ingénierie de l'énergie du gap. Un ferromagnétisme à température ambiante a été observé dans des matériaux ZnO (MgZnO) de type p. Divers dispositifs basés sur des matériaux ZnO de type p ont été fabriqués, et les propriétés de certains dispositifs ont atteint le niveau des dispositifs à base de GaN. Par conséquent, l'examen présente les progrès critiques de la science et de la technologie des matériaux ZnO de type p.

Le ZnO a de bonnes chances de fournir des appareils électroniques, photoniques et à base de spin. La fabrication contrôlable et reproductible de ZnO de type p de haute qualité est l'étape clé pour réaliser ces dispositifs, et des progrès encourageants ont été réalisés dans la phase de recherche. Cependant, il y a un certain nombre de questions importantes qui doivent faire l'objet d'une recherche plus approfondie pour faire la transition du ZnO à l'utilisation commerciale.

- (i) La réalisation de matériaux ZnO de type p avec une concentration de trous plus élevée, une plus grande mobilité et une résistivité plus faible. Pour ce faire, il faudra mieux contrôler l'auto-compensation des défauts et améliorer la solubilité du dopant accepteur dans le ZnO.
- (ii) Mieux comprendre le mécanisme du dopage type p dans le ZnO. Cela aidera à trouver les moyens de réaliser un niveau de dopage p plus élevé dans le ZnO.
- (iii) La réalisation d'une jonction p-n de haute qualité basée sur le ZnO de type p. La jonction p-n avec une bonne panne et des tensions de démarrage est nécessaire pour les dispositifs optoélectroniques.
- (iv) L'ingénierie de l'écart de bande dans le ZnO de type p. La structure quantique de puits est très importante pour certains dispositifs optoélectroniques, comme les LED et les LDs, et elle peut être réalisée par l'ingénierie de l'écart de bande (le gap). Par conséquent, la poursuite de l'enquête sur la modulation de l'énergie du gap par dopage MgO, BeO ou CdO dans le ZnO de type p est nécessaire pour développer des dispositifs pratiques basés sur le ZnO.

- (v) L'introduction du ferromagnétisme à température ambiante dans le ZnO de type p. Pour ce faire, il faudra doper les matériaux ZnO de type p avec les métaux de transition (Mn, Co, Cu) par des processus de dopage d'implant appropriés et mieux comprendre les défauts produits par l'étape d'implant.

Références:

- [1] Look DC. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater Sci Eng B* 2001;80:383.
- [2] Ozgur U, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Dogan S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys* 2005;98:041301.
- [3] Morkoc H, Ozgur U. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Berlin: Wiley-VCH; 2009.
- [4] Jagadish C, Pearton SJ, editors. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures processing, properties and applications. New York: Elsevier; 2006.
- [5] Nikel NH, Terukov E, editors. Zinc oxide – a material for micro- and optoelectronic applications. Netherlands: Springer; 2005.
- [6] Pearton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog Mater Sci* 2005;50:293.
- [7] Pearton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattices Microstruct* 2004;34:3.
- [8] Klingshirn C. ZnO: material, physics and applications. *ChemPhysChem* 2007;8:782.
- [9] Janotti A, Van de Walle CG. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep Prog Phys* 2009;72:126501.
- [10] <http://www.scopus.com>.
- [11] Bunn CW. The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proc Phys Soc* 1935;47:835.
- [12] Heller RB, McGannon J, Weber AH. Precision determination of the lattice constants of zinc oxide. *J Appl Phys* 1950;21:1283.
- [13] Reeber RR. Lattice parameters of ZnO from 4.20 to 296 K. *J Appl Phys* 1970;41:5063.
- [14] Wang ZL. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Mater Sci Eng R* 2009;64:33.
- [15] <http://www.ledsmagazine.com/news/2/3/39>.
- [16] Madelung O, editor. Semiconductors – basic data. Berlin: Springer; 1996. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/index.html>.
- [17] Norton DP, Heo YW, Ivill MP, Ip K, Pearton S, Chisholm MF, et al. ZnO: growth, doping & processing. *Mater Today* 2004;6:34.
- [18] Schmidt R, Rheinlande B, Schubert M, Spemann D, Butz T, Lenzner J, et al. Dielectric functions (1–5 eV) of wurtzite $Mg_xZn_{1-x}O$ (x 0.29) thin films. *Appl Phys Lett* 2003;82:2260.
- [19] Gruber T, Kirchner C, Kling R, Reuss F. ZnMgO epilayers and ZnO–ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region. *Appl Phys Lett* 2004;84:5359.
- [20] Look DC, Reynolds DC, Hemsley JW, Jones RL, Sizelove JR. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl Phys Lett* 1999;75:811.
- [21] Auret FD, Goodman SA, Hayes M, Legodi MJ, van Laarhoven HA, Look DC. Electrical characterization of 1.8 MeV protonbombarded ZnO. *Appl Phys Lett* 2001;79:3074.
- [22] Albrecht JD, Ruden PP, Limpijumngong S, Lambrecht WRL, Brennan KF. High field electron transport properties of bulk ZnO. *J Appl Phys* 1999;86:6864.
- [23] Bagnall DM, Chen YF, Zhu Z, Yao T. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett* 1997;70:2230.
- [24] Reynolds DC, Look DC, Jogai B. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. *Solid State Commun* 1996;99:873.
- [25] Tsukazak A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for ptype doping and light-emitting diode based ZnO. *Nat Mater* 2005;4:42.
- [26] Janotti A, Van de Walle CG. Native point defects in ZnO. *Phys Rev B* 2007;76:165202.
- [27] Kohan AF, Ceder G, Morgan D, Van de Walle CG. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys Rev B* 2000;61:15019.
- [28] McCluskey MD, Jokela SJ. Defects in ZnO. *J Appl Phys* 2009;106:071101.

- [29] Vidya R, Ravindran P, Fjellvag H, Svensson BG, Monakhov E, Ganchenkova M, et al. Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations. *Phys Rev B* 2011;83:045206.
- [30] Lin BX, Fu ZX, Jia YB. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl Phys Lett* 2001;79:943.
- [31] Meyer BK, Alves H, Hofmann DM, Kriegseis W, Forster D, Bertram F, et al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys Stat Sol (b)* 2004;241:231.
- [32] Oh DC, Kato T, Goto H, Park SH, Hanada T, Yao T, et al. Comparative study of photoluminescences for Zn-polar and O-polar faces of single-crystalline ZnO bulks. *Appl Phys Lett* 2008;93:241907.
- [33] Kappers LA, Gilliam OR, Evans SM, Halliburton LE, Giles NC. EPR and optical study of oxygen and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO. *Methods Phys Rev B* 2008;266:2953.
- [34] Tuomisto F, Ranki V, Saarinen K, Look DC. Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO. *Phys Rev Lett* 2003;91:205502.
- [35] Yan YF, Wei S-H. Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: origins and solutions. *Phys Stat Sol (b)* 2008;245:641.
- [36] Zhang SB, Wei S-H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B* 2001;63:075205.
- [37] Park CH, Zhang SB, Wei S-H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective. *Phys Rev B* 2002;66:073202.
- [38] Li JB, Wei S-H, Li SS, Xia JB. Design of shallow acceptors in ZnO: first-principles band-structure calculations. *Phys Rev B* 2006;74:081201(R).
- [39] Cai YQ, Li JB, Li SS, Xia JB, Yan YF, Wei S-H. Design of shallow acceptors in ZnO through compensated donor–acceptor complexes: a density functional calculation. *Phys Rev B* 2009;80:153201.
- [40] Duan XM, Stampfl C, Bilek MMM, McKenzie DR, Wei S-H. Design of shallow acceptors in ZnO through early transition metals codoped with N acceptors. *Phys Rev B* 2011;83:085202.
- [41] Vidya R, Ravindran P, Fjellvag H. Ab-initio studies on Li doping, Li-pairs, and complexes between Li and intrinsic defects in ZnO. *J Appl Phys* 2012;111:123713.
- [42] Lee EC, Chang KJ. Possible p-type doping with group-I elements in ZnO. *Phys Rev B* 2004;70:115210.
- [43] Lin SS, He HP, Lu YF, Ye ZZ. Mechanism of Na-doped p-type ZnO films: suppressing Na interstitials by codoping with H and Na of appropriate concentrations. *J Appl Phys* 2009;106:093508.
- [44] Yan YF, Al-Jassim MM, Wei S-H. Doping of ZnO by group-IB elements. *Appl Phys Lett* 2006;89:181912.
- [45] Myers MA, Lee JH, Bi ZH, Wang HY. High quality p-type Ag-doped ZnO thin films achieved under elevated growth temperatures. *J Phys: Condens Matter* 2012;24:145802.
- [46] Hapiuk D, Marques Miguel AL, Melinon P, Flores-Livas Jose A, Botti S, Masenelli B. p Doping in expanded phases of ZnO: an ab initio study. *Phys Rev Lett* 2012;108:115903.
- [47] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO. *Jpn J Appl Phys* 1999;38:166.
- [48] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method. *J Cryst Growth* 2000;214/215:552.
- [49] Yamamoto T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. *Thin Solid Films* 2002;420–421:100.
- [50] Katayama-Yoshida H, Yamamoto T. New valence control and spin control method in GaN and AlN by codoping and transition atom doping. *J Cryst Growth* 2001;231:428.
- [51] Duan XM, Stampfl C, Bilek MMM, McKenzie DR. Codoping of aluminum and gallium with nitrogen in ZnO: a comparative first-principles investigation. *Phys Rev B* 2009;79:235208.

- [52] Zuo CY, Wen J, Bai WL. First-principles investigation of N–Ag co-doping effect on electronic properties in p-type ZnO. *Chin Phys B* 2010;19:047101.
- [53] Tian R-Y, Zhao Y-J. The origin of p-type conduction in (P,N) codoped ZnO. *J Appl Phys* 2009;106:043707.
- [54] Chen ZH, Yao B, Zheng CJ, Yang T, Zhao TT, Shan CX, et al. Formation mechanism and properties of In, P codoped p-type ZnO thin film. *Chin J Lumin* 2009;30:12 [in Chinese].
- [55] Kim H, Cepler A, Osofsky MS, Auyeung RCY, Pique A. Fabrication of Zr–N codoped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett* 2007;90:203508.
- [56] Sui YR, Yao B, Hua Z, Xing GZ, Huang XM, Yang T, et al. Fabrication and properties of B–N codoped p-type ZnO thin films. *J Phys D: Appl Phys* 2009;42:065101.
- [57] Deng B, Guo ZY, Sun HQ. Theoretical study of Fe-doped p-type ZnO. *Appl Phys Lett* 2010;96:172106.
- [58] Chen LL, Xiong ZH, Wan QX, Li DM. Realization of p-type ZnO by (nN,Mg) codoping from first-principles. *Opt Mater* 2010;32:1216.
- [59] Zhu CY, Ling CC, Brauer G, Anwand W, Skorupa W. Deep level defects study of arsenic-implanted ZnO single crystal. *Microelectron J* 2009;40:286.
- [60] Xiu FX, Yang Z, Mandalapu LJ, Liu JL. Donor and acceptor competitions in phosphorus-doped ZnO. *Appl Phys Lett* 2006;88:152116.
- [61] Zhao W, Zhao L, Shi ZF, Xia XC, Li XP, Dong X, et al. Electroluminescence of the p-ZnO:As/n-ZnO LEDs grown on ITO glass coated with GaAs interlayer. *Appl Surf Sci* 2011;257:4685.
- [62] Mandalapu LJ, Xiu FX, Yang Z, Zhao DT, Liu JL. p-type behavior from Sb-doped ZnO heterojunction photodiodes. *Appl Phys Lett* 2006;88:112108.
- [63] Limpijumnong S, Zhang SB, Wei S-H, Park CH. Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic or antimony-doped p-type zinc oxide. *Phys Rev Lett* 2004;92:155504.
- [64] Martin LW, Chu Y-H, Ramesh R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. *Mater Sci Eng R* 2010;68:89.
- [65] Norton DP. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Mater Sci Eng R* 2004;43:139.
- [66] Oh MS, Kim SH, Seong TY. Growth of nominally undoped p-type ZnO on Si by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett* 2005;87:122103.
- [67] Lin SS, Ye ZZ, Lu JG, He HP, Chen LX, Gu XQ, et al. Na doping concentration tuned conductivity of ZnO films via pulsed laser deposition and electroluminescence from ZnO homojunction on silicon substrate. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:155114.
- [68] Vaithianathan V, Lee B-T, Kim SS. Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn₃As₂/ZnO target with pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett* 2005;86:062101.
- [69] Vaithianathan V, Lee B-T, Kim SS. Pulsed-laser-deposited p-type ZnO films with phosphorus doping. *J Appl Phys* 2005;98:043519.
- [70] Lu JG, Zhang WZ, Ye ZZ, Zhu LP, Wang L, Zhao BH, et al. Low-resistivity, stable p-type ZnO thin films realized using a Li–N dual-acceptor doping method. *Appl Phys Lett* 2006;88:222114.
- [71] Chambers SA. Epitaxial growth and properties of thinfilm oxides. *Surf Sci Rep* 2000;39:105.
- [72] Chambers SA. Epitaxial growth and properties of doped transition metal and complex oxide films. *Adv Mater* 2010;22:219.
- [73] Joyce BA. Molecular beam epitaxy. *Rep Prog Phys* 1985;48:1637.
- [74] Arthur JR. Molecular beam epitaxy. *Surf Sci* 2002;500:189.
- [75] Henini M. Molecular beam epitaxy from research to mass-production – Part 1. *III-Vs Rev* 1996;9:32.

- [76] Look DC, Reynolds DC, Litton CW, Jones RL, Eason DB, Cantwell G. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett* 2002;81:1830.
- [77] Sun JW, Lu WM, Liu YC, Shen DZ, Zhang ZZ, Li BH, et al. The activation energy of the nitrogen acceptor in p-type ZnO film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Solid State Commun* 2006;140:345.
- [78] Xiu FX, Yang Z, Mandalapu LJ, Liu JL, Beyermann WP. p-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett* 2006;88:052106.
- [79] Xiu FX, Yang Z, Mandalapu LJ, Liu JL, Beyermann WP. High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett* 2005;87:152101.
- [80] Wang SP, Shan CX, Li BH, Zhang JY, Yao B, Shen DZ, et al. A facile route to arsenic-doped p-type ZnO films. *J Cryst Growth* 2009;311:3577.
- [81] http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition.
- [82] Jensen KF. Chemical vapor deposition. *Adv Chem* 1989;221:199.
- [83] Nam KH, Kim H, Lee HY, Han DH, Lee JJ. Electrical and optical properties of undoped p-type ZnO films. *Surf Coat Technol* 2008;202:5463.
- [84] Liu W, Xiu FX, Sun K, Xie Y-H, Wang KL, Wang Y, et al. Na-doped p-type ZnO microwires. *J Am Chem Soc* 2010;132:2499.
- [85] Yuan GD, Zhang WJ, Jie JS, Fan X, Zapien JA, Leung YH, et al. p-Type ZnO nanowire arrays. *Nano Lett* 2008;8:2591.
- [86] Barnes TM, Olson K, Wolden CA. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide. *Appl Phys Lett* 2005;86:112112.
- [87] Xiang B, Wang PW, Zhang XZ, Dayeh SA, Aplin DPR, Soci C, et al. Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition. *Nano Lett* 2007;7:323.
- [88] Zhang JY, Li PJ, Sun H, Shen X, Deng TS, Zhu KT, et al. Ultraviolet electroluminescence from controlled arsenic-doped ZnO nanowire homojunctions. *Appl Phys Lett* 2008;93:021116.
- [89] Wang GP, Chu S, Zhan N, Lin YQ, Chernyak L, Liu JL. ZnO homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type nanowire array and n-type film for ultraviolet detection. *Appl Phys Lett* 2011;98:041107.
- [90] Kuech TF. Metal-organic vapor phase epitaxy of compound semiconductor. *Mater Sci Rep* 1987;2:1.
- [91] Schwarzkopf J, Fornari R. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films. *Prog Cryst Growth Charact* 2006;52:159.
- [92] Van Buskirk PC, Bilodeau SM, Poeder JF, Kirilin PS. Metalorganic chemical vapor deposition of complex metal oxide thin films by liquid source chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys* 1996;35:2520.
- [93] Wright PJ, Crosbie MJ, Lane PA, Williams DJ, Jones AC, Leedham TJ, et al. Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) of oxides and ferroelectric materials. *J Mater Sci Mater Electron* 2002;13:671.
- [94] Huang Y-C, Li Z-Y, Weng L-W, Lan S-M, Liao S-M, Lin T-Y, et al. Intrinsic p-type ZnO films fabricated by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. *J Vac Sci Technol A* 2010;28:1307.
- [95] Ma Y, Du GT, Yang SR, Li ZT, Zhao BJ, Yang XT, et al. Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J Appl Phys* 2004;95:6268.
- [96] Zeng YJ, Ye ZZ, Xu WZ, Lu JG, He HP, Zhu LP, et al. p-type behavior in nominally undoped ZnO thin films by oxygen plasma growth. *Appl Phys Lett* 2006;88:262103.
- [97] Tan ST, Sun XW, Yu ZG, Wu P, Lo GQ, Kwong DL. p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2007;91:072101.

- [98] Xu WZ, Ye YY, Zhou T, Zhao BH, Zhu LP, Huang JY. Low-pressure MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the dopant source. *J Cryst Growth* 2004;265:133.
- [99] Du GT, Ma Y, Zhang YT, Yang TP. Preparation of intrinsic and N-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett* 2005;87:213103.
- [100] Wang H, Ho HP, Lo KC, Cheah KW. Preparation of p-type ZnO films with (N,Ga) co-doping by MOVPE. *Mater Chem Phys* 2008;107:244.
- [101] Pan XH, Jiang J, Zeng YJ, He HP, Zhu LP, Ye ZZ, et al. Electrical and optical properties of phosphorus-doped p-type ZnO films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys* 2008;103:023708.
- [102] Huang YC, Weng LW, Uen WY, Lan SM, Li ZY, Liao SM, et al. Annealing effects on the p-type ZnO films fabricated on GaAs substrate by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. *J Alloy Compd* 2011;509:1980.
- [103] Predeep P, editor. *Optoelectronics-materials and techniques*. InTech; 2011.
- [104] Kelly PJ, Arnell RD. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* 2000;56:159.
- [105] Zeng YJ, Ye ZZ, Xu WZ, Li DY, Lu JG, Zhu LP, et al. Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor. *Appl Phys Lett* 2006;88:062107.
- [106] Tang LD, Wang B, Zhang Y, Gu YS. Structural and electrical properties of Li-doped p-type ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering. *Mater Sci Eng B* 2011;176:548.
- [107] Wu J, Yang YT. Deposition of K-doped p type ZnO thin films on (0001) Al₂O₃ substrates. *Mater Lett* 2008;62:1899.
- [108] Zhuge F, Zhu LP, Ye ZZ, Ma DW, Lu JG, Huang JY, et al. ZnO p–n homojunctions and ohmic contacts to Al–N-co-doped ptype ZnO. *Appl Phys Lett* 2005;87:092103.
- [109] Kumar M, Kim T-H, Kim SS, Lee BT. Growth of epitaxial p-type ZnO thin films by codoping of Ga and N. *Appl Phys Lett* 2006;89:112103.
- [110] Chen LL, Ye ZZ, Lu JG, Chu PK. Control and improvement of p-type conductivity in indium and nitrogen codoped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2006;89:252113.
- [111] Sui YR, Yao B, Yang GH, Cui HF, Huang XM, Yang T, et al. Deposition and properties of B–N codoped p-type ZnO thin films by RF magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2010;256:2726.
- [112] Sui YR, Yao B, Hua Z, Xing GZ, Huang XM, Yang T, et al. Fabrication and properties of B–N codoped p-type ZnO thin films. *J Phys D: Appl Phys* 2009;42:065101.
- [113] Kim K-K, Kim H-S, Hwang D-K, Lim J-H, Park S-J. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Appl Phys Lett* 2003;83:63.
- [114] Wang P, Chen NF, Yin ZG. P-doped p-type ZnO films deposited on Si substrate by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2006;88:152102.
- [115] Wang QP, Sun Z, Du J, Zhao P, Wu XH, Zhang XZ. Structural and optical properties of P–Ga codoping ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Opt Mater* 2007;29:1358.
- [116] Wang P, Chen NF, Yin ZG, Yang F, Peng CT, Dai RX, et al. As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process. *J Appl Phys* 2006;100:043704.
- [117] Fan JC, Zhu CY, Fung S, Zhong YC, Wong KS, Xie Z, et al. Arsenic doped p-type zinc oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2009;106:073709.
- [118] Yun EJ, Park HS, Lee KH, Nam HG, Jung M. Characterization of Al–As codoped p-type ZnO films by magnetron cosputtering deposition. *J Appl Phys* 2008;103:073507.
- [119] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>.
- [120] Znaidi L. Sol–gel-deposited ZnO thin films: a review. *Mater Sci Eng B* 2010;174:18.
- [121] Wang DY, Zhou J, Liu GZ. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol–gel method. *J Alloy Compd* 2009;481:802.

- [122] Dutta M, Basak D. p-ZnO/n-Si heterojunction: sol-gel fabrication, photoresponse properties, and transport mechanism. *Appl Phys Lett* 2008;92:212112.
- [123] Leung YH, He ZB, Luo LB, Tsang CHA, Wong NB, Zhang WJ, et al. ZnO nanowires array p-n homojunction and its application as a visible-blind ultraviolet photodetector. *Appl Phys Lett* 2010;96:053102.
- [124] Pingali KC, Rockstraw DA, Deng SG. Silver nanoparticles from ultrasonic spray pyrolysis of aqueous silver nitrate. *Aerosol Sci Technol* 2005;39:1010.
- [125] Aizawa M, Hanazwa T, Itatani K, Howell FS, Kishioka A. Characterization of hydroxyapatite powders prepared by ultrasonic spray-pyrolysis technique. *J Mater Sci* 1999;34:2865.
- [126] Tjong SC, Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. *Mater Sci Eng R* 2004;45:1.
- [127] Lee Youngjin, Kim Hagbong, Roh Yongrae. Deposition of ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Jpn J Appl Phys* 2001;40:2423.
- [128] Wang B, Min JH, Zhao Y, Sang WB, Wang CJ. The grain boundary related p-type conductivity in ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett* 2009;94:192101.
- [129] Bian JM, Li XM, Zhang CY, Yu WD, Gao XD. p-Type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions. *Appl Phys Lett* 2004;85:4070.
- [130] Bian JM, Li XM, Gao XD, Yu WD, Chen LD. Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett* 2004;84:541.
- [131] http://personal.cityu.edu.hk/_appkchu/AP4120/9.PDF.
- [132] Ziegler JF, editor. Ion implantation: science and technology. New York: Academic Press; 1984.
- [133] Gu QL, Ling CC, Brauer G, Anwand W, Skorupa W, Hsu YF, et al. Deep level defects in nitrogen-implanted ZnO homogeneous p-n junction. *Appl Phys Lett* 2008;92:222109.
- [134] Braunstein G, Muraviev A, Saxena H, Dhare N, Richter V, Kalish R. p type doping of zinc oxide by arsenic ion implantation. *Appl Phys Lett* 2005;87:192103.
- [135] Yang Y, Sun XW, Tay BK, You GF, Tan ST, Teo KL. A p-n homojunction ZnO nanorod light-emitting diode formed by As-ion implantation. *Appl Phys Lett* 2008;98:253107.
- [136] Zhang C-L, Zhou WN, Hang Y, Lu Z, Hou HD, Zuo YB, et al. Hydrothermal growth and characterization of ZnO crystals. *J Cryst Growth* 2008;310:1819.
- [137] Sun K, Wei W, Ding Y, Jing Y, Wang LZ, Wang DL. Crystalline ZnO thin film by hydrothermal growth. *Chem Commun* 2011;47:7776.
- [138] Baruah S, Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci Technol Adv Mater* 2009;10:013001.
- [139] Hsu YF, Xi YY, Tam KH, Djurišić AB, Luo JM, Ling CC, et al. Undoped p-Type ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method. *Adv Funct Mater* 2008;18:1020.
- [140] Lee JS, Cha SN, Kim JM, Nam HW, Lee SH, Ko WB, et al. p-Type conduction characteristics of lithium-doped ZnO nanowires. *Adv Mater* 2011;23:4183.
- [141] Ding M, Zhao DX, Yao B, Li BH, Zhang ZZ, Shen DR. The p-type ZnO film realized by a hydrothermal treatment method. *Appl Phys Lett* 2011;98:062102.
- [142] Fang X, Li JH, Zhao DX, Shen DR, Li BH, Wang XH. Phosphorus-doped p-type ZnO nanorods and ZnO nanorod p-n homojunction LED fabricated by hydrothermal method. *J Phys Chem C* 2009;113:21208.
- [143] Ryu YR, Lee TS, White HW. A technique of hybridbeam deposition for synthesis of ZnO and other metal oxides. *J Cryst Growth* 2004;261:502.
- [144] Ryu YR, Lee TS, White HW. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Appl Phys Lett* 2003;83:87.
- [145] Ryu YR, Lee TS, Leem JH, White HW. Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions and ohmic contacts to arsenicdoped p-type ZnO. *Appl Phys Lett* 2003;83:4032.

- [146] Ryu RY, Lee TS, Lubguban JA, White HW, Park YS, Youn CJ. ZnO devices: photodiodes and p-type field-effect transistors. *Appl Phys Lett* 2005;87:153504.
- [147] Ryu RY, Lee TS, Lubguban JA, White HW, Kim BJ, Park YS. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes. *Appl Phys Lett* 2006;88:241108.
- [148] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T, Taga T. Electrical characterization of p-type N-doped ZnO films prepared by thermal oxidation of sputtered Zn₃N₂ films. *Appl Phys Lett* 2006;88:172103.
- [149] Zou CW, Chen RQ, Gao W. The microstructures and the electrical and optical properties of ZnO:N films prepared by thermal oxidation of Zn₃N₂ precursor. *Solid State Commun* 2009;149:2085.
- [150] Kaminska E, Piotrowska A, Kossut J, Barcz A, Butkute R, Dobrowolski W, et al. Transparent p-type ZnO films obtained by oxidation of sputter-deposited Zn₃N₂. *Solid State Commun* 2005;135:11.
- [151] Przez'dziecka E, Kamin' ska E, Pasternak I, Piotrowska A, Kossut J. Photoluminescence study of p-type ZnO:Sb prepared by thermal oxidation of the Zn–Sb starting material. *Phys Rev B* 2007;76:193303.
- [152] Xiao ZY, Liu WC, Mu R, Zhao DX, Zhang JY. Stability of p-type conductivity in nitrogen-doped ZnO thin film. *Appl Phys Lett* 2008;92:052106.
- [153] Lee CM, Park SY, Lim JM, Kim HW. Growth of p-type ZnO thin films by using an atomic layer epitaxy technique and NH₃ as a doping source. *Mater Lett* 2007;61:2495.
- [154] Dunlop L, Kursumovic A, MacManus-Driscoll JL. Reproducible growth of p-type ZnO:N using a modified atomic layer deposition process combined with dark annealing. *Appl Phys Lett* 2008;93:172111.
- [155] Cheng Y-C, Kuo Y-S, Li W-H, Shyue J-J, Chen MJ. Stable p-type ZnO films grown by atomic layer deposition on GaAs substrates and treated by post-deposition rapid thermal annealing. *Thin solid films* 2011;519:5558.
- [156] http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_beam_physical_vapor_deposition.
- [157] Kim IS, Jeong E-K, Kim DY, Kumar M, Choi SY. Investigation of p-type behavior in Ag-doped ZnO thin films by E-beam evaporation. *Appl Surf Sci* 2009;255:4011.
- [158] Kumar M, Choi SY. Fabrication of As-doped p-type ZnO thin films using As₂O₃ as doping source material by E-beam evaporation. *Appl Surf Sci* 2008;255:2173.
- [159] http://en.wikipedia.org/wiki/Cathodic_arc_deposition.
- [160] Tay BK, Zhao ZW, Chua DHC. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique. *Mater Sci Eng R* 2006;52:1.
- [161] Yuen C, Yu SF, Leong ESP, Lau SP, Pita K, Yang HY, et al. Room temperature deposition of p-type arsenic doped ZnO polycrystalline films by laser-assist filtered cathodic vacuum arc technique. *J Appl Phys* 2007;101:094905.
- [162] Aoki T, Shimizu Y, Miyake A, Nakamura A, Nakanishi Y, Hatanaka Y. p-Type ZnO layer formation by excimer laser doping. *Phys Stat Sol (b)* 2002;229:911.
- [163] Rogozin IV. Nitrogen-doped p-type ZnO thin films and ZnO/ZnSe p–n heterojunctions grown on ZnSe substrate by radical beam gettering epitaxy. *Thin solid films* 2009;517:4318.
- [164] Chen XY, Fang F, Ng AMC, Djurišić AB, Cheah KW, Ling CC, et al. Nitrogen doped-ZnO/n-GaN heterojunctions. *J Appl Phys* 2011;109:084330.
- [165] Thomas MA, Cui JB. Electrochemical route to p-type doping of ZnO nanowires. *J Phys Chem Lett* 2010;1:1090.
- [166] Wang D, Zhang JW, Peng YP, Bi Z, Bian XM, Zhang XA, et al. Plasma-activated nitrogen-doped p-type ZnO thin films with multi-buffer-layers grown on sapphire (0001) by L-MBE. *J Alloy Compd* 2009;478:325.
- [167] Liu W, Gu SL, Ye JD, Zhu SM, Wu YX, Shan ZP, et al. High temperature dehydrogenation for realization of nitrogen-doped p-type ZnO. *J Cryst Growth* 2008;310:3448.

- [168] Lu JG, Zhu LP, Ye ZZ, Zhuge F, Zhao BH, Huang JY, et al. p-Type ZnO films by codoping of nitrogen and aluminum and ZnO based p–n homojunctions. *J Cryst Growth* 2005;283:413.
- [169] Lee JH, Lee JS, Cha SN, Kim JM, Seo DS, Im WB, et al. Realization of high mobility p-type co-doped ZnO:AlN film with a high density of nitrogen-radicals. *Thin Solid Film* 2009;517:3950.
- [170] Xue WS, Zu XT, Shao LX, Yuan ZL, Xiang X, Deng H. Preparation of p-type ZnO:(Al,N) by a combination of sol–gel and ionimplantation techniques. *Chin Phys B* 2008;17:2240.
- [171] Ravichandran C, Srinivasan G, Lennon C, Sivanathan S, Kumar G. Investigations on the structural and optical properties of Li, N and (Li,N) co-doped ZnO thin films prepared by sol–gel technique. *Mater Sci Semicond Process* 2010;13:46.
- [172] Kaminska E, Piotrowska A, Kossut J, Barcz A, Butkute R, Dobrowolski W, et al. Transparent p-type ZnO films obtained by oxidation of sputter-deposited Zn₃N₂. *Solid State Commun* 2005;135:11.
- [173] Oh MS, Kim SH, Park SJ, Seong TY. Type conversion of intentionally undoped ZnO layers grown by pulsed laser deposition. *Superlattices Microstruct* 2006;39:130.
- [174] Liu YX, Zhang HL, Zhang ZX, Xie YZ, Xie EQ. Conversion of p-type to n-type conductivity in undoped ZnO films by increasing operating temperature. *Appl Surf Sci* 2010;257:1236.
- [175] Ji ZG, Yang CX, Liu K, Ye ZZ. Fabrication and characterization of p-type ZnO films by pyrolysis of zinc-acetate–ammonia solution. *J Cryst Growth* 2003;253:239.
- [176] Hazra SK, Basu S. Stable p-ZnO thin films by oxygen control using reverse spray dynamics. *Solid State Commun* 2005;133:245.
- [177] Dai LP, Deng H, Chen JJ, Wei M. Realization of the intrinsic p-type ZnO thin film by SSCVD. *Solid State Commun* 2007;143:378.
- [178] Tuzemen S, Xiong G, Wilkinson J, Mischuck B, Ucer KB, Williams RT. Production and properties of p–n junctions in reactively sputtered ZnO. *Physica B* 2001;308–310:1197.
- [179] Liu Y-Y, Lin H-J, Park C-B. Analysis of photoluminescence for N-doped and undoped p-type ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering method. *Trans EEM* 2009;10:24.
- [180] Ding P, Pan XH, Huang JY, Lu B, Zhang HH, Chen W, et al. Growth of p-type a-plane ZnO thin films on r-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Mater Lett* 2012;71:18.
- [181] Wang LZ, Giles NC. Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2004;84:3049.
- [182] Ye Z-Z, Lu J-G, Chen H-H, Zhang Y-Z, Wang L, Zhao B-H, et al. Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron Sputtering. *J Cryst Growth* 2003;253:258.
- [183] Lu JG, Ye ZZ, Zhuge F, Zeng YJ, Zhao BH, Zhu LP. p-Type conduction in N–Al co-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2004;85:3134.
- [184] Ye Z-Z, Zhuge F, Lu J-G, Zhang Z-H, Zhu L-P, Zhao B-H, et al. Preparation of p-type ZnO films by Al + N-codoping method. *J Cryst Growth* 2004;265:127.
- [185] Yuan GD, Ye ZZ, Zhu LP, Zeng YJ, Huang JY, Qian Q, et al. p-Type conduction in Al–N co-doped ZnO films. *Mater Lett* 2004;58:3741.
- [186] Lu JG, Zhu LP, Ye ZZ, Zhuge F, Zeng YJ, Zhao BH, et al. Dependence of properties of N–Al codoped p-type ZnO thin films on growth temperature. *Appl Surf Sci* 2005;245:109.
- [187] Ye Z-Z, Qian Q, Yuan GD, Zhao BH, Ma DW. Effect of oxygen partial pressure ratios on the properties of Al–N co-doped ZnO thin films. *J Cryst Growth* 2005;274:178.
- [188] Zeng YJ, Ye Z-Z, Lu JG, Zhu LP, Li DY, Zhao BH, et al. Effects of Al content on properties of Al–N codoped ZnO films. *Appl Surf Sci* 2005;249:203.
- [189] Zhege F, Zhu LP, Ye ZZ, Lu JG, Zhao BH, Huang JY, et al. Effects of growth ambient on electrical properties of Al–N co-doped p-type ZnO films. *Thin Solid Films* 2005;476:272.
- [190] Lu JG, Zhu LP, Ye ZZ, Zeng YJ, Zhuge F, Zhao BH, et al. Improved N–Al codoped p-type ZnO thin films by introduction of a homo-buffer layer. *J Cryst Growth* 2005;274:425.

- [191] Zhang ZH, Ye ZZ, Ma DW, Zhu LP, Zhou T, Zhao BH, et al. Preparation and characteristic of p-type ZnO films by Al–N codoping technique. *Mater Lett* 2005;59:2732.
- [192] Chen LL, Lu JG, Ye ZZ, Lin YM, Zhao BH, Ye YM, et al. p-Type behavior in In–N codoped ZnO thin film. *Appl Phys Lett* 2005;87:252106.
- [193] Yuan GD, Ye ZZ, Zhu LP, Qian Q, Zhao BH, Fan RX, et al. Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2005;86:202106.
- [194] Chen LL, Ye ZZ, Lu JG, He HP, Zhao BH, Zhu LP, et al. Co-doping effects and electrical transport in In–N doped zinc oxide. *Chem Phys Lett* 2006;432:352.
- [195] Wang C, Ji ZG, Xi JH, Du J, Ye ZZ. Fabrication and characteristics of the low-resistive p-type ZnO thin films by DC reactive magnetron sputtering. *Mater Lett* 2006;60:912.
- [196] Yuan GD, Ye ZZ, Huang JY, Zhu LP, Perkins CL, Zhang SB. X-ray photoelectron spectroscopy study of Al- and N-co-doped ptype ZnO thin films. *J Cryst Growth* 2009;311:2341.
- [197] Gur E, Tuzemen S, Dog˘an S. Temperature-dependent electrical characterization of nitrogen-doped ZnO thin film: vacuum annealing effect. *Phys Scripta* 2009;79:035701.
- [198] Singh AV, Mehra RM. p-Type conduction in codoped ZnO thin films. *J Appl Phys* 2003;93:396.
- [199] Tu ML, Su YK, Ma CY. Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radiofrequency magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2006;100:053705.
- [200] Lu JG, Liang QN, Zhang YZ, Ye ZZ, Fujita S. Improved p-type conductivity and acceptor states in N-doped ZnO thin films. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:3177.
- [201] Yao B, Guan LX, Xing GZ, Zhang ZZ, Li BH, Wei ZP, et al. p-Type conductivity and stability of nitrogen-doped zinc oxide prepared by magnetron sputtering. *J Lumin* 2007;122–123:191.
- [202] Jung ES, Kim HS, Cho HK, Kim JH. The effects of thermal annealing in NH₃-ambient on the p-type ZnO films. *Superlattices Microstruct* 2007;42:62.
- [203] Liu DS, Sheu CH, Lee CT. Aluminum-nitride codoped zinc oxide films prepared using a radio-frequency magnetron cosputtering system. *J Appl Phys* 2007;102:033516.
- [204] Kumar M, Lee BT. Improvement of electrical and optical properties of Ga and N co-doped p-type ZnO thin films with thermal treatment. *Appl Surf Sci* 2008;254:6446.
- [205] Tang LD, Zhang Y, Yan XQ, Gu YS, Qin Z, Yang Y. Preparation and characteristics of transparent p-type ZnO film by Al and N co-doping method. *Appl Surf Sci* 2008;254:4508.
- [206] Chou SM, Hon S-H, Leu IC. Synthesis of p-type Al–N codoped ZnO films using N₂O as a reactive gas by RF magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2008;255:2958.
- [207] Kumar M, Kim SK, Choi SY. Formation of Al–N co-doped p-ZnO/n-Si(100) heterojunction structure by RF co-sputtering technique. *Appl Surf Sci* 2009;256:1329.
- [208] Huang J, Wang LJ, Xu R, Tang K, Shi WM, Xia YB. Growth of p-type ZnO films and fabrication of ZnO photodiode-based UV detectors. *Semicond Sci Technol* 2009;24:075025.
- [209] Huang SY, Xu S, Chai JW, Cheng QJ, Long JD, Ostrikov K. p-Type doping of ZnO by means of high-density inductively coupled plasmas. *Mater Lett* 2009;63:972.
- [210] Karamdel J, Dee CF, Majlis BY. Characterization and aging effect study of nitrogen-doped ZnO nanofilm. *Appl Surf Sci* 2010;256:6164.
- [211] Sui YR, Yao B, Yang JH, Gao LL, Yang T, Deng R, et al. Post-annealing influence on electrical properties and photoluminescence of B–N codoping ZnO thin films. *J Lumin* 2010;130:1101.
- [212] Kumar A, Kumar M, Singh BP. Induction of p-type conduction in sputtered deposited Al–N codoped ZnO thin films. *Opt Commun* 2010;283:3994.
- [213] Yao SL, Hong JD, Lee CT, Ho CY, LiU DY. Determination of activation behavior in annealed Al–N codoped ZnO Films. *J Appl Phys* 2011;109:103504.
- [214] Kumar M, Kar JP, Kim IS, Choi SY, Myoung JM. Growth of p-type ZnO thin film on n-type silicon substrate and its application as hybrid homojunction. *Curr Appl Phys* 2011;11:65.

- [215] Tang LD, Wang B, Zhang Y. The effect of NH₃ concentrations on the electrical properties of N-doped ZnO and study on mechanism. *J Alloy Compd* 2011;509:384.
- [216] Dhara S, Giri PK. Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film. *Thin Solid Films* 2012;520:5000.
- [217] Rommeluere JF, Svob L, Jomard F, Mimila-Arroyo J, Amiri G, Lusson A, et al. Nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Phys Stat Sol (c)* 2004;1:904.
- [218] Li XN, Asher SE, Limpijumngong S, Keyes BM, Perkins CL, Barnes TM, et al. Impurity effects in ZnO and nitrogen-doped ZnO thin films fabricated by MOCVD. *J Cryst Growth* 2006;287:94.
- [219] Lu Y-F, Ye ZZ, Zeng YJ, He HP, Zhu LP, Zhao BH. Low-temperature growth of p-type ZnO thin films via plasma-assisted MOCVD. *Chem Vap Deposition* 2007;13:295.
- [220] Gangil S, Nakamura A, Ichikawa Y, Yamamoto K, Ishihara J, Aoki T, et al. p-Type nitrogen-doped ZnO thin films on sapphire (11 $\bar{2}$ 0) substrates by remote-plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth* 2007;298:486.
- [221] Zeng YJ, Ye ZZ, Xu WZ, Liu B, Che Y, Zhu LP, et al. Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films. *Mater Lett* 2007;61:41.
- [222] Lu YF, Ye ZZ, Zeng YJ, Xu WZ, Zhu LP, Zhao BH. Effects of RF power variation on properties of N-doped p-type ZnO thin films grown by plasma-assisted MOCVD. *Opt Mater* 2007;29:1612.
- [223] Sun J-C, Liang H-W, Zhao J-Z, Bian J-M, Feng Q-J, Wang J-W, et al. Realization of ultraviolet electroluminescence from ZnO homojunction fabricated on silicon substrate with p-type ZnO:N layer formed by radical N₂O doping. *Chin Phys Lett* 2008;25:4345.
- [224] Zeng YJ, Ye ZZ, Lu YF, Xu WZ, Zhu LP, Huang JY, et al. Plasma-free nitrogen doping and homojunction light-emitting diodes based on ZnO. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:165104.
- [225] Sun JC, Liang HW, Zhao JZ, Bian JM, Feng JQ, Hu LZ, et al. Ultraviolet electroluminescence from n-ZnO:Ga/p-ZnO:N homojunction device on sapphire substrate with p-type ZnO:N layer formed by annealing in N₂O plasma ambient. *Chem Phys Lett* 2008;460:548.
- [226] Zhu Y, Lin SS, Zhang YZ, Ye ZZ, Lu YF, Lu JG, et al. Temperature effect on the electrical, structural and optical properties of N-doped ZnO films by plasma-free metal organic chemical vapor deposition. *Appl Surf Sci* 2009;255:6201.
- [227] Sun JC, Feng QJ, Bian JM, Yu DQ, Li MK, Li CR, et al. Ultraviolet electroluminescence from ZnO-based light-emitting diode with p-ZnO:N/n-GaN:Si heterojunction structure. *J Lumin* 2011;131:825.
- [228] Lu JG, Ye ZZ, Wang L, Zhao B-H, Huang J-Y. Preparation and properties of N-doped p-type ZnO films by solid-source chemical vapour deposition with the c-axis parallel to the substrate. *Chin Phys Lett* 2002;19:1494.
- [229] Lu JG, Ye ZZ, Wang L, Huang JY, Zhao BH. Structural, electrical and optical properties of N-doped ZnO films synthesized by SS-CVD. *Mater Sci Semicond Process* 2003;5:491.
- [230] Xiao ZY, Liu YC, Zhang JY, Zhao DX, Lu YM, Shen DZ, et al. Electrical and structural properties of p-type ZnO:N thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Semicond Sci Technol* 2005;20:796.
- [231] Barnes TM, Olson K, Wolden CA. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide. *Appl Phys Lett* 2005;86:112112.
- [232] Guo X-L, Tabata H, Kawai T. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source. *J Cryst Growth* 2001;223:135.
- [233] Guo X-L, Tabata H, Kawai T. p-Type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N₂O plasma. *Opt Mater* 2002;19:229.
- [234] Epurescu G, Dinescu G, Moldovan A, Birjega R, Dipietrantonio F, Verona E, et al. p-Type ZnO thin films grown by RF plasma beam assisted pulsed laser deposition. *Superlattices Microstruct* 2007;42:79.

- [235] Novotny M, Duclere J-R, McGlynn E, Henry MO, O’Haire R, Mosnier J-P. Nitrogen doping of ZnO thin films grown by plasma-assisted pulsed-laser deposition. *J Phys: Conf Ser* 2007;59:505.
- [236] Chakrabarti S, Doggett B, O’Haire R, McGlynn E, Henry MO, Meaney A, et al. Characterization of nitrogen-doped ZnO thin films grown by plasma-assisted pulsed laser deposition on sapphire substrates. *Superlattices Microstruct* 2007;42:21.
- [237] Zhang YZ, Lu JG, Ye ZZ, He HP, Zhu LP, Zhao BH, et al. Effects of growth temperature on Li–N dual-doped p-type ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 2008;254:1993.
- [238] Majumdar S, Chattopadhyay S, Banerji P. Electrical characterization of p-ZnO/p-Si heterojunction. *Appl Surf Sci* 2009;255:6141.
- [239] Zhang YZ, Lu JG, Ye ZZ, He HP, Chen LL, Zhao BH. Identification of acceptor states in Li–N dual-doped p-type ZnO thin films. *Chin Phys Lett* 2009;26:046103.
- [240] Lin SS, Song JH, Lu YF, Wang ZL. Identifying individual n- and p-type ZnO nanowires by the output voltage sign of piezoelectric nanogenerator. *Nanotechnology* 2009;20:365703.
- [241] Majumdar S, Banerji P. Moisture sensitivity of p-ZnO/n-Si heterostructure. *Sens Actuator B: Chem* 2009;140:134.
- [242] Majumdar S, Banerji P. Hopping conduction in nitrogen doped ZnO in the temperature range 10–300 K. *J Appl Phys* 2010;107:063702.
- [243] Almamun Ashrafi ABM, Suemune I, Kumano H, Tanaka S. Nitrogen-doped p-type ZnO layers prepared with H₂O vapor-assisted metalorganic molecular-beam epitaxy. *Jpn J Appl Phys* 2002;41:1281.
- [244] Liang HW, Lu YM, Shen DZ, Liu YC, Yan JF, Shan CX, et al. p-Type ZnO thin films prepared by plasma molecular beam epitaxy using radical NO. *Phys Stat Sol (a)* 2005;202:1060.
- [245] Sun JW, Lu YM, Liu YC, Shen DZ, Zhang ZZ, Yao B, et al. Nitrogen-related recombination mechanisms in p-type ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Appl Phys* 2007;102:043522.
- [246] Polyakov AY, Smirnov NB, Govorkov AV, Belogorokhov AI, Kozhukhova EA, Markov AV, et al. Persistent photoconductivity in p-type ZnO(N) grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett* 2007;90:132103.
- [247] Przez’dziecka E, Kamin’ ska E, Korona KP, Dynowska E, Dobrowolski W, Jakiela R, et al. Photoluminescence study and structural characterization of p-type ZnO doped by N and/or As acceptors. *Semicond Sci Technol* 2007;22:10.
- [248] Cao P, Zhao DX, Zhang JY, Shen DZ, Lu YM, Yao B, et al. Optical and electrical properties of p-type ZnO fabricated by NH₃ plasma post-treated ZnO thin films. *Appl Surf Sci* 2008;254:2900.
- [249] Zhang BY, Yao B, Li YF, Zhang ZZ, Li BH, Shan CX, et al. Investigation on the formation mechanism of p-type Li–N dual-doped ZnO. *Appl Phys Lett* 2010;97:222101.
- [250] Liu WW, Yao B, Zhang ZZ, Li YF, Li BH, Shan CX, et al. Doping efficiency, optical and electrical properties of nitrogen-doped ZnO films. *J Appl Phys* 2011;109:093518.
- [251] Chen XY, Zhang ZZ, Yao B, Jiang MM, Wang SP, Li BH, et al. Effect of compressive stress on stability of N-doped p-type ZnO. *Appl Phys Lett* 2011;99:091908.
- [252] Chen XY, Zhang ZZ, Yao B, Jiang MM, Wang SP, Li BH, et al. Control of N/N₂ species ratio in NO plasma for p-type doping of ZnO. *J Appl Phys* 2011;110:053305.
- [253] Bian JM, Li XM, Chen LD, Yao Q. Properties of undoped n-type ZnO film and N–In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Chem Phys Lett* 2004;393:256.
- [254] Zhang CY, Li XM, Bian JM, Yu WD, Gao XD. Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films. *Solid State Commun* 2004;132:75.
- [255] Ye HB, Kong JF, Shen WZ, Zhao JL, Li XM. Temperature-dependent photoluminescence of undoped, N-doped and N–In codoped ZnO thin films. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:5588.
- [256] Zhang XD, Fan HB, Zhao Y, Sun J, Wei CC, Zhang CS. Fabrication of high hole-carrier density p-type ZnO thin films by N–Al co-doping. *Appl Surf Sci* 2007;253:3825.

- [257] Zhang XD, Fan HB, Sun J, Zhao Y. Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 2007;515:8789.
- [258] Wang JW, Bian JM, Liang HW, Sun JC, Zhao JZ, Hu LZ, et al. Enhanced p-type ZnO films through nitrogen and argentine codoping grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Chin Phys Lett* 2008;25:3400.
- [259] Wang C, Ji ZG, Liu K, Xiang Y, Ye ZZ. p-Type ZnO thin films prepared by oxidation of Zn₃N₂ thin films deposited by DC magnetron sputtering. *J Cryst Growth* 2003;259:279.
- [260] Kamin' ska E, Piotrowska A, Kossut J, Butkute R, Dobrowolski W, Łukasiewicz R, et al. p-Type conducting ZnO: fabrication and characterisation. *Phys Stat Sol (c)* 2005;2:1119.
- [261] Zou CW, Chen RQ, Gao W. The microstructures and the electrical and optical properties of ZnO:N films prepared by thermal oxidation of Zn₃N₂ precursor. *Solid State Commun* 2009;149:2085.
- [262] Lin CC, Chen SY, Cheng SY, Lee HY. Properties of nitrogen-implanted p-type ZnO films grown on Si₃N₄/Si by radiofrequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2004;84:5040.
- [263] Kong C-Y, Qin G-P, Ruan H-B, Nan M, Zhu R-J, Dai T-L. Effect of post-annealing on microstructural and electrical properties of N⁺ ion-implanted into ZnO:In films. *Chin Phys Lett* 2008;25:1128.
- [264] Tsai S-Y, Lu Y-M, Hon M-H. Fabrication of low resistivity p-type ZnO thin films by implanting N⁺ ions. *J Phys: Conf Ser* 2008;100:042037.
- [265] Poghosyan AR, Li XN, Manukyan AL, Grigoryan SG, Vardanyan ES. Sol-gel method of p-type zinc oxide films preparation. *Proc SPIE* 2007;6698:66981D.
- [266] Nian H, Hahn SH, Koo KK, Shin EW, Kim EJ. Sol-gel derived N-doped ZnO thin films. *Mater Lett* 2009;63:2246.
- [267] Yan YF, Zhang SB, Pantelides ST. Control of doping by impurity chemical potentials: predictions for p-type ZnO. *Phys Rev Lett* 2001;86:5723.
- [268] Lee EC, Kim Y-S, Jin Y-G, Chang KJ. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Phys Rev B* 2001;64:085120.
- [269] Fons P, Tampo H, Kolobov AV, Ohkubo M, Niki S, Tominaga J, Carboni R, Boscherini F. Direct observation of Nitrogen location in molecular beam epitaxy grown nitrogen-doped ZnO. *Phys Rev Lett* 2006;96:045504.
- [270] Lyons JL, Janotti A, Van de Walle CG. Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO. *Appl Phys Lett* 2009;95:252105.
- [271] Lany S, Zunger A. Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of NO in ZnO. *Phys Rev B* 2010;81:205209.
- [272] Tarun MC, Zafar Iqbal M, McCluskey MD. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO. *AIP Adv* 2011;1:022105.
- [273] Liu L, Xu JL, Wang DD, Jiang MM, Wang SP, Li BH, et al. p-Type conductivity in N-doped ZnO: the role of the NZn-VO complex. *Phys Rev Lett* 2012;108:215501.
- [274] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_effect.
- [275] Hwang D-K, Kim H-S, Lim J-H, Oh J-Y, Yang J-H, Park S-J. Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2005;86:151917.
- [276] Yu ZG, Wu P, Gong H. Control of p- and n-type conductivities in P doped ZnO thin films by using radio-frequency sputtering. *Appl Phys Lett* 2006;88:132114.
- [277] Ahn CH, Kim YY, Kang SW, Cho HK. Phosphorus-doped ZnO films grown nitrogen ambience by magnetron sputtering on sapphire substrates. *Physica B* 2007;401-402:370.
- [278] Kwon BJ, Kwack HS, Lee SK, Cho YH, Hwang DK, Park SJ. Optical investigation of p-type ZnO epilayers doped with different phosphorus concentrations by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2007;91:061903.

- [279] Ding RQ, Zhu HQ, Zeng QG. Fabrication of p-type ZnO thin films via magnetron sputtering and phosphorus diffusion. *Vacuum* 2008;82:510.
- [280] Oh MS, Hwang DK, Choi YS, Kang JW, Park SJ. Microstructural properties of phosphorus-doped p-type ZnO grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2008;93:111905.
- [281] Ding RQ, Zhu HQ, Wang Y. Realization of phosphorus-doped p-type ZnO thin films via diffusion and thermal activation. *Mater Lett* 2008;62:498.
- [282] Hwang DK, Oh MS, Choi YS, Park SJ. Effect of pressure on the properties of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio frequency-magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2008;92:161109.
- [283] Hu GX, Gong H, Wang Y, Liu HF. Properties of ZnO influenced by P concentration. *J Appl Phys* 2009;106:123522.
- [284] Kim YY, Han WS, Cho SK. Determination of electrical types in the P-doped ZnO thin films by the control of ambient gas flow. *Appl Surf Sci* 2010;256:4438.
- [285] Allenic A, Guo W, Chen YB, Katz MB, Zhao GY, Che Y, et al. Amphoteric phosphorus doping for stable p-type ZnO. *Adv Mater* 2007;19:3333.
- [286] Zhao ZW, Hu LZ, Zhang HQ, Sun JC, Bian JM, Liang HW, et al. Effect of different substrate temperature on phosphorusdoped ZnO thin films prepared by PLD on sapphire substrates. *Chin Phys Lett* 2009;26:057305.
- [287] Shukla G. ZnO/MgZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique. *J Phys D: Appl Phys* 2009;42:075105.
- [288] Wang YP, Zhou JQ, Lu Q, Liu LL, Zhang X, Wu XJ. Study of structural and electrical properties of phosphorus-doped p-type ZnO thin films. *Jpn J Appl Phys* 2010;49:041103.
- [289] Chen FG, Ye ZZ, Xu WZ, Zhao BH, Zhu LP, Lv JG. Fabrication of p-type ZnO thin films via MOCVD method by using phosphorus as dopant source. *J Cryst Growth* 2005;281:458.
- [290] Ye ZD, Gu SL, Li F, Zhu SF, Zhang R, Shi Y, et al. Correlation between carrier recombination and p-type doping in P monodoped and In-P codoped ZnO epilayers. *Appl Phys Lett* 2007;90:152108.
- [291] Jiang J, Zhu LP, Wang JR, Gu XQ, Pan XH, Zeng YJ, et al. Effects of phosphorus doping source temperatures on fabrication and properties of p-type ZnO thin films. *Mater Lett* 2008;62:536.
- [292] Li PJ, Liao ZM, Zhang XZ, Zhang XJ, Zhu HC, Gao JY, et al. Electrical and photoresponse properties of an intramolecular p-n homojunction in single phosphorus-doped ZnO nanowires. *Nano Lett* 2009;9:2513.
- [293] Lu M-P, Song JH, Lu M-Y, Chen M-T, Gao YF, Chen L-J, et al. Piezoelectric nanogenerator using p-type ZnO nanowire arrays. *Nano Lett* 2009;9:1223.
- [294] Vlasenflin TH, Tanaka M. p-Type conduction in ZnO dual-acceptor-doped with nitrogen and phosphorus. *Solid State Commun* 2007;142:292.
- [295] Huong NT, Tuyen NV, Hong NH. Structural properties of P-doped ZnO. *Mater Chem Phys* 2011;126:54.
- [296] Lee WJ, Kang JG, Chang KJ. Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO. *Phys Rev B* 2006;73:024117.
- [297] Ryu YR, Zhu S, Look DC, Wrobel JM, Jeong HM, White HW. Synthesis of p-type ZnO films. *J Cryst Growth* 2000;216:330.
- [298] Vaithianathan V, Lee YH, Lee BT, Hishita S, Kim SS. Doping of As, P and N in laser deposited ZnO film. *J Cryst Growth* 2006;287:85.
- [299] Xu N, Xu YL, Li L, Shen YQ, Zhang TW, Wu JD, et al. Arsenic doping for synthesis of nanocrystalline p-type ZnO thin films. *J Vac Sci Technol A* 2006;24:517.
- [300] Shen YQ, Hu W, Zhang TW, Xu XF, Sun J, Wu JD, et al. Arsenic-doped ZnO films fabricated on silicon substrates by pulsed laser ablation. *Mater Sci Eng A* 2008;473:201.
- [301] Nagar S, Chakrabarti S. Evidence of p-doping in ZnO films deposited on GaAs. *Thin Solid Films* 2010;518:4542.

- [302] Look DC, Renlund GM, Burgener II RH, Sizelove JR. As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process. *Appl Phys Lett* 2004;85:5269.
- [303] Kang HS, Kim GH, Kim DL, Chang HW, Ahn BD, Lee SY. Investigation on the p-type formation mechanism of arsenic doped p-type ZnO thin film. *Appl Phys Lett* 2006;89:181103.
- [304] Fan JC, Xie Z, Wan Q, Wang YG. As-doped p-type ZnO films prepared by cosputtering ZnO and Zn₃As₂ targets. *J Cryst Growth* 2007;307:66.
- [305] Fan JC, Xie Z, Wan Q, Wang YG. Dependence of conduction type of ZnO films prepared by sputtering a Zn₃As₂/ZnO target on substrate temperature and thermal treatment. *J Cryst Growth* 2007;304:295.
- [306] Fan JC, Xie Z. Effects of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of As-doped ZnO films. *Mater Sci Eng B* 2008;150:61.
- [307] Fan JC, Xie Z. As-doped p-type ZnO films grown on SiO₂/Si by radio frequency magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2008;254:6358.
- [308] Choi HK, Park JH, Jeong SH, Lee BT. Realization of As-doped p-type ZnO thin films using sputter deposition. *Semicond Sci Technol* 2009;24:105003.
- [309] Kumar A, Kumar M, Singh BP. Fabrication and characterization of magnetron sputtered arsenic doped p-type ZnO epitaxial thin films. *Appl Surf Sci* 2010;256:7200.
- [310] Balakrishnan L, Gowrishankar S, Premchander P, Gopalakrishnan N. Dual codoping for the fabrication of low resistive p-ZnO. *J Alloy Compd* 2012;512:235.
- [311] Balakrishnan L, Gowrishankar S, Gopalakrishnan N. Fabrication of tridoped p-ZnO thin film and homojunction by RF magnetron sputtering. *Ceram Int*; 2012. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.075>>.
- [312] Liang JH, Chen YJ, Wang YC. Preparation of p-type ZnO film on the GaAs substrate by thermal annealing treatment. *Surf Coat Technol*; 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.079>.
- [313] Kumar M, Kar JP, Kim IS, Choi SY, Myoung JM. Fabrication of As-doped p-type ZnO thin film and ZnO nanowire inserted p– n homojunction structure. *Appl Phys A* 2009;97:689.
- [314] Kim CO, Shin DH, Kim S, Choi S-H, Belay K, Elliman RG. Effect of (O,As) dual implantation on p-type doping of ZnO films. *J Appl Phys* 2011;110:103708.
- [315] Vaithianathan V, Lee BK, Chang CH, Asokan K, Kim SS. Characterization of As-doped, p-type ZnO by X-ray absorption nearedge structure spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2006;88:112103.
- [316] Limpijumnong S, Smith MF, Zhang SB. Characterization of As-doped, p-type ZnO by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy: theory. *Appl Phys Lett* 2006;89:222113.
- [317] Wahl U, Rita E, Correia JG, Marques AC, Alves E, Soares JC. Direct evidence for As as a Zn-site impurity in ZnO. *Phys Rev Lett* 2005;95:215503.
- [318] Xiu FX, Yang Z, Mandalapu LJ, Zhao DT, Liu JL. Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett* 2005;87:252102.
- [319] Mandalapu LJ, Yang Z, Xiu FX, Zhao DT, Liu JL. Homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type ZnO for ultraviolet detection. *Appl Phys Lett* 2006;88:092103.
- [320] Mandalapu LJ, Yang Z, Chu S, Liu JL. Ultraviolet emission from Sb-doped p-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes. *Appl Phys Lett* 2008;92:122101.
- [321] Pan XH, Ye ZZ, Li JS, Gu XQ, Zeng YJ, He HP, et al. Fabrication of Sb-doped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 2007;253:5067.
- [322] Guo W, Allenic A, Chen YB, Pan XQ, Che Y, Hu ZD, et al. Microstructure and properties of epitaxial antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett* 2007;90:242108.
- [323] Pan XH, Guo W, Ye ZZ, Liu B, Che Y, He HP, et al. Optical properties of antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition. *J Appl Phys* 2009;105:113516.

- [324] Samanta K, Bhattacharya P, Katiyar RS. Raman scattering studies of p-type Sb-doped ZnO thin films. *J Appl Phys* 2010;108:113501.
- [325] Kim DH, Cho NG, Kim KS, Han SH, Kim HG. Structural and electrical properties of Sb-doped p-type ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering. *J Electroceram* 2009;22:82.
- [326] Yang T, Yao B, Zhao TT, Xing GZ, Wang H, Pan HL, et al. Sb doping behavior and its effect on crystal structure, conductivity and photoluminescence of ZnO film in depositing and annealing processes. *J Alloy Compd* 2011;509:5426.
- [327] Zhao JZ, Liang HW, Sun JC, Bian JM, Hu LZ, Zhang HQ, et al. Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO: Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal-organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:195110.
- [328] Lin Y, Shatkhin M, Flitsyan E, Chernyak L, Dashevsky Z, Chu S, et al. Minority carrier transport in p-ZnO nanowires. *J Appl Phys* 2011;109:016107.
- [329] Qin JM, Yao B, Yan Y, Zhang JY, Jia XP, Zhang ZZ, et al. Formation of stable and reproducible low resistivity and high carrier concentration p-type ZnO doped at high pressure with Sb. *Appl Phys Lett* 2009;95:022101.
- [330] Wahl U, Correia JG, Mendonca T, Decoster S. Direct evidence for Sb as a Zn site impurity in ZnO. *Appl Phys Lett* 2009;94:261901.
- [331] Lee JW, Subramaniam NG, Lee JC, Kumar SS, Kang TY. Study of stable p-type conductivity in bismuth-doped ZnO films grown by pulsed-laser deposition. *EPL – Europhys Lett* 2011;95:47002.
- [332] Xiao B, Ye ZZ, Zhang YZ, Zeng YJ, Zhu LP, Zhao BH. Fabrication of p-type Li-doped ZnO films by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 2006;253:895.
- [333] Lu JG, Zhang YZ, Ye ZZ, Zeng YJ, He HP, Zhu LP, et al. Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2006;89:112113.
- [334] Kumar ES, Chatterjee J, Rama N, DasGupta N, Rao MSR. A codoping route to realize low resistive and stable p-type conduction in (Li,Ni):ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3:1974.
- [335] Zeng YJ, Ye ZZ, Xu WZ, Chen LL, Li DY, Zhu LP, et al. Realization of p-type ZnO films via monodoping of Li acceptor. *J Cryst Growth* 2005;283:180.
- [336] Zeng YJ, Ye ZZ, Lu JG, Xu WZ, Zhu LP, Zhao BH. Identification of acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2006;89:042106.
- [337] Chen LL, He HP, Ye ZZ, Zeng YJ, Lu JG, Zhao BH, et al. Influence of post-annealing temperature on properties of ZnO:Li thin films. *Chem Phys Lett* 2006;420:358.
- [338] Chiu KC, Kao YW, Jean JH. Fabrication of p-type Li-doped ZnO films by RF magnetron sputtering. *J Am Ceram Soc* 2010;93:1860.
- [339] Tsai SY, Hon MH, Lu YM. Annealing effect on conductivity behavior of Li-doped ZnO thin film and its application as ZnO-based homojunction device. *J Cryst Growth* 2011;326:85; Tsai SY, Hon MH, Lu YM. Local electronic structure of lithium-doped ZnO films investigated by X-ray absorption near-edge spectroscopy. *J Phys Chem C* 2011;115:10252.
- [340] Chiu KC, Jean JH. Effects of processing parameters on electrical properties p-type Li-doped ZnO films by DC pulsed sputtering. *J Am Ceram Soc* 2011;XX:1.
- [341] Wang XH, Yao B, Zhang ZZ, Li BH, Wei ZP, Shen DZ, et al. The mechanism of formation and properties of Li-doped p-type ZnO grown by a two-step heat treatment. *Semicond Sci Technol* 2006;21:494.
- [342] Lin SS, Lu JG, Ye ZZ, He HP, Gu XQ, Chen LX, et al. p-Type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction lightemitting diodes. *Solid State Commun* 2008;148:25.
- [343] Lai JJ, Lin YJ, Chen YH, Chang HC, Liu CJ, Zou YY, et al. Effects of Na content on the luminescence behavior, conduction type, and crystal structure of Na-doped ZnO films. *J Appl Phys* 2011;110:013704.

- [344] He GR, Lin YG. Current transport mechanism of heterojunction diodes based on the sole gel p-type ZnO and n-type Si with H₂O₂ treatment. *Mater Chem Phys*; 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.049>.
- [345] Gupta MK, Sinha N, Singh BK, Kumar B. Synthesis of K-doped p-type ZnO nanorods along (100) for ferroelectric and dielectric applications. *Mater Lett* 2010;64:1825.
- [346] Tay CB, Chua SG, Loh KP. Stable p-type doping of ZnO film in aqueous solution at low temperatures. *J Phys Chem C* 2010;114:9981.
- [347] Duan L, Gao W, Chen RQ, Fu ZX. Influence of post-annealing conditions on properties of ZnO:Ag films. *Solid State Commun* 2008;145:479.
- [348] Duan L, Yu CH, Ni L, Wang Z. ZnO:Ag film growth on Si substrate with ZnO buffer layer by rf sputtering. *Appl Surf Sci* 2011;257:3463.
- [349] Ahn K-S, Deutsch T, Yan YF, Jiang CS, Perkins CL, Turner J, et al. Synthesis of band-gap-reduced p-type ZnO films by Cu incorporation. *J Appl Phys* 2007;102:023517.
- [350] Kang HS, Ahn D, Kim JH, Kim GH, Lim SH, Chang HW, et al. Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant. *Appl Phys Lett* 2006;88:202108.
- [351] Ahn BD, Kang HS, Kim JH, Kim GH, Chang HW, Lee SY. Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO. *J Appl Phys* 2006;100:093701.
- [352] Kim JB, Byun D, Ie SY, Park DH, Choi WK, Choi JW, et al. Cu-doped ZnO-based p–n heterojunction light emitting diode. *Semicond Sci Technol* 2008;23:095004.
- [353] Lander JJ. Reactions of lithium as a donor and an acceptor in ZnO. *J Phys Chem Solids* 1960;15:324.
- [354] Wardle MG, Goss JP, Briddon PR. Theory of Li in ZnO: a limitation for Li-based p-type doping. *Phys Rev B* 2005;71:155205.
- [355] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Shiroki R, Tamura K, et al. Band gap engineering based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O ternary alloy films. *Appl Phys Lett* 2001;78:1237.
- [356] Janotti A, Van de Walle CG. Absolute deformation potentials and band alignment of wurtzite ZnO, MgO, and CdO. *Phys Rev B* 2007;75:121201(R).
- [357] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H, Sakurai Y, et al. Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett* 1998;72:2466.
- [358] Ryu RY, Lee TS, Lubguban JA, Cormann AB, White HW, Leem JH, et al. Wide-band gap oxide alloy: BeZnO. *Appl Phys Lett* 2006;88:052103.
- [359] Choopun S, Vispute RD, Yang W, Sharma RP, Venkatesan T, Shen H. Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase Mg_xZn_{1-x}O alloy films. *Appl Phys Lett* 2002;80:1529.
- [360] Yang C, Li XM, Gu YF, Yu WD, Gao XD, Zhang YW. ZnO based oxide system with continuous bandgap modulation from 3.7 to 4.9 eV. *Appl Phys Lett* 2008;93:112114.
- [361] Shan FK, Kim BI, Liu JX, Liu ZF, Sohn JY, Lee WJ, et al. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *J Appl Phys* 2004;95:4772.
- [362] Heo YW, Kwon YW, Li Y, Pearton SJ, Norton DP. p-Type behavior in phosphorus-doped (Zn,Mg)O device structures. *Appl Phys Lett* 2004;84:3474.
- [363] Yang H, Li Y, Norton DP, Pearton SJ, Jung S, Ren F, et al. Characteristics of unannealed ZnMgO/ZnO p–n junctions on bulk (100) ZnO substrates. *Appl Phys Lett* 2005;86:172103.
- [364] Ip K, Li YJ, Norton P, Pearton SJ, Ren F. Low-resistance Au and Au/Ni/Au Ohmic contacts to p-ZnMgO. *Appl Phys Lett* 2005;87:071906.
- [365] Li JY, Heo YW, Kwon Y, Ip K, Pearton SJ, Norton DP. Transport properties of p-type phosphorus-doped (Zn,Mg)O grown by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett* 2005;87:072101.
- [366] Lopatiuk O, Burdett W, Chernyak L, Ip KP, Heo YP, Norton DP, et al. Minority carrier transport in p-type Zn_{0.9}Mg_{0.1}O doped with phosphorus. *Appl Phys Lett* 2005;86:012105.

- [367] Qiu MX, Ye ZZ, He HP, Zhang YZ, Gu XQ, Zhu LP, et al. Effect of Mg content on structural, electrical, and optical properties of Li-doped Zn_{1-x}Mg_xO thin films. *Appl Phys Lett* 2007;90:182116.
- [368] Pan XH, Ye ZZ, Li JS, Zeng YJ, Gu XQ, Zhu LP, et al. Fabrication of p-type ZnMgO films via pulsed laser deposition method by using Li as dopant source. *Appl Surf Sci* 2007;253:6060.
- [369] Pan XH, Ye ZZ, Zeng YJ, Gu XQ, Li JS, Zhu LP, et al. Preparation of p-type ZnMgO thin films by Sb doping method. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:4241.
- [370] Pan XH, Ye ZZ, Huang JY, Zeng YJ, He HP, Gu XQ, et al. p-Type behavior in Li-doped Zn_{0.9}Mg_{0.1}O thin films. *J Cryst Growth* 2008;310:1029.
- [371] Zhang YZ, He HP, Ye ZZ, Huang HH, Lu JG, Qiu MX, et al. Preparation and photoluminescent properties of p-type Li-doped ZnMgO thin films. *Mater Lett* 2008;62:1418.
- [372] Zhang LQ, Ye ZZ, Huang JY, Lu B, He HP, Lu JG, et al. Fabrication and properties of p-type K doped Zn_{1-x}Mg_xO thin film. *J Alloy Compd* 2011;509:7405.
- [373] Xue Y, He HP, Jin YZ, Ye ZZ. Effects of rapid thermal annealing on the structural and electrical properties of Na-doped ZnMgO films. *Appl Surf Sci* 2011;257:5927.
- [374] He HP, Lin SS, Yuan GD, Zhang LQ, Zhang WF, Luo LB, et al. Single-crystalline sodium-doped p-type ZnO and ZnMgO nanowires via combination of thin-film and nano techniques. *J Phys Chem C* 2011;115:19018.
- [375] Wei ZP, Yao B, Zhang ZZ, Lu YM, Shen DZ, Li BH, et al. Formation of p-type MgZnO by nitrogen doping. *Appl Phys Lett* 2006;89:102104.
- [376] Li YF, Yao B, Lu YM, Wei ZP, Gai WQ, Zheng CJ, et al. Realization of p-type conduction in undoped Mg_xZn_{1-x}O thin films by controlling Mg content. *Appl Phys Lett* 2007;91:232115.
- [377] Ye YM, Ye ZZ, Chen LL, Zhao BH, Zhu LP. Fabrication of p-type ZnMgO codoped with Al and N using dc reactive magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2006;253:2345.
- [378] Chen LX, Ye ZZ, Lin SS, He HP, Zeng YJ, Zhao BH, et al. Fabrication and post-anneal activation of p-type ZnMgO:Li film using dc reactive magnetron sputtering. *Mater Lett* 2008;62:2554.
- [379] Zeng YJ, Jian ZX, Ye ZZ, Gao GH, Lu YF, Zhao BH, et al. Growth of Al–N codoped p-type ZnMgO thin films on different substrates. *Superlattices Microstruct* 2008;43:278.
- [380] Gong L, Ye ZZ, Lu JG, Zhu LP, Huang JY, Zhao BH. Formation of p-type ZnMgO thin films by In–N codoping method. *Appl Surf Sci* 2009;256:627.
- [381] Gong L, Ye ZZ, Lu JG. In–N codoped p-type ZnMgO thin films with band gap engineering. *Vacuum* 2010;85:365.
- [382] Cong CX, Yao B, Xing GZ, Xie YP, Guan LX, Li BH, et al. Control of structure, conduction behavior, and band gap of Zn_{1-x}Mg_xO films by nitrogen partial pressure ratio of sputtering gases. *Appl Phys Lett* 2006;89:262108.
- [383] Wang P, Chen NF, Yin ZG, Dai RX, Bai YM. p-Type Zn_{1-x}Mg_xO films with Sb doping by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2006;89:202102.
- [384] Fan JC, Ding GW, Fung S, Xie Z, Zhong YC, Wong KS, et al. Shallow acceptor and hydrogen impurity in p-type arsenicdoped ZnMgO films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Semicond Sci Technol* 2010;25:085009.
- [385] Zhang X, Li XM, Chen TL, Zhang CY, Yu WD. p-Type conduction in wide-gap Zn_{1-x}Mg_xO films grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett* 2005;87:092101.
- [386] Dong X, Wang H, Wang J, Zhao W, Zhao L, Shi ZF. Fabrication of the p-MgZnO/ZnO/n-MgZnO double-heterojunction by MOCVD. *J Phys: Conf Ser* 2011;276:012093.
- [387] Pan F, Song C, Liu XJ, Yang YC, Zeng F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Mater Sci Eng R* 2008;62:1.
- [388] Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat Mater* 2010;9:965.

- [389] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* 2000;287:1019.
- [390] Sharma P, Gupta A, Rao KV, Owens FJ, Sharma R, Ahuja R, et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nat Mater* 2003;2:673.
- [391] Lim SW, Jeong MC, Ham MH, Myoung JM. Hole-mediated ferromagnetic properties in Zn_{1-x}Mn_xO thin films. *Jpn J Appl Phys* 2004;43:280.
- [392] Lee S, Shon Y, Kang TW, Yoon CS, Kim EK, Kim DY. Dependence of ferromagnetic properties on conductivity for As-doped p-type Zn_{0.93}Mn_{0.07}O layers. *Appl Phys Lett* 2008;93:022113.
- [393] Lee S, Shon Y, Kim DY. Temperature-dependent photoluminescence study of As-doped p-type (Zn_{0.93}Mn_{0.07})O layer. *Thin Solid Films* 2008;516:4889.
- [394] Lu ZL, Mo ZR, Zou WQ, Wang S, Yan GQ, Liu XC, et al. Room-temperature ferromagnetism in p-type (Mn, N)-codoped ZnO thin films achieved by thermal oxidation of sputtered Zn₃N₂:Mn films. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:115008.
- [395] Cao P, Zhao DX, Shen DZ, Zhang JY, Zhang ZZ, Bai Y. Cu⁺-codoping inducing the room-temperature magnetism and p-type conductivity of ZnCoO diluted magnetic semiconductor. *Appl Surf Sci* 2009;255:3639.
- [396] Herng TS, Lau SP, Wang L, Zhao BC, Yu SF, Tanemura M, et al. Magnetotransport properties of p-type carbon-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2009;95:012505.
- [397] Herng TS, Lau SP, Wei CS, Wang L, Zhao BC, Tanemura M, et al. Stable ferromagnetism in p-type carbon-doped ZnO nanoneedles. *Appl Phys Lett* 2009;95:133103.
- [398] Wu KP, Gu SL, Tang K, Zhu SM, Xu MX, Zhang R, et al. Mn incorporation induced changes on structure and properties of Ndoped ZnO. *J Appl Phys* 2009;106:113710.
- [399] Chawla S, Jayanthi K, Kotnala R K. Room-temperature ferromagnetism in Li-doped p-type luminescent ZnO nanorods. *Phys Rev B* 2009;79:125204.
- [400] Zou CW, Wang HJ, Yi ML, Li M, Liu CS, Guo LP, et al. Defects related room temperature ferromagnetism in p-type (Mn,Li) co-doped ZnO films deposited by reactive magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2010;256:2453.
- [401] Kumar ES, Venkatesh S, Rao MSR. Oxygen vacancy controlled tunable magnetic and electrical transport properties of (Li,Ni)-codoped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2010;96:232504.
- [402] Li YF, Deng R, Yao B, Xing GZ, Wang DD, Wu T. Tuning ferromagnetism in Mg_xZn_{1-x}O thin films by band gap and defect engineering. *Appl Phys Lett* 2010;97:102506.
- [403] Yi JB, Lim CC, Xing GZ, Fan HM, Van LH, Huang SL, et al. Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO. *Phys Rev Lett* 2010;104:137201.
- [404] Lee YH, Lee JC, Min JF, Su CW. Comparison of ferromagnetism in n- and p-type magnetic semiconductor thin films of ZnCoO. *J Magn Magn Mater* 2011;323:1846.
- [405] Kittilstved KR, Norberg NS, Gamelin DR. Chemical manipulation of high-TC ferromagnetism in ZnO diluted magnetic semiconductors. *Phys Rev Lett* 2005;94:147209.
- [406] Li J-J, Hao W-C, Xu H-Z, Wang T-M, Shi J. Enhancement of ferromagnetism in Zn_{0.95}Co_{0.05}O films by lithium codoping. *J Appl Phys* 2009;106:063915.
- [407] Yi JB, Shen L, Pan H, Van LH, Thongmee S, Hu JF, et al. Enhancement of room temperature ferromagnetism in C-doped ZnO films by nitrogen codoping. *J Appl Phys* 2009;105:07C513.
- [408] Yan WS, Sun ZH, Liu QH, Li ZR, Shi TF, Wang F, et al. Structures and magnetic properties of (Mn,N)-codoped ZnO thin films. *Appl Phys Lett* 2007;90:242509.
- [409] Liu W, Gu SL, Ye JD, Zhu SM, Liu SM, Zhou X, et al. Blue–yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique. *Appl Phys Lett* 2006;88:092101.
- [410] Xu WZ, Ye ZZ, Zeng YJ, Zhu LP, Zhao BH, Jiang L, et al. ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* 2006;88:173506.

- [411] Pan M, Rondon R, Cloud J, Rengarajan V, Nemeth W, Valencia A, et al. ZnO based light emitting diodes growth and fabrication. *Proc SPIE* 2006;6122:61220M.
- [412] Dong X, Zhu HC, Zhang BL, Li XP, Du GT. ZnO-based homojunction light-emitting diodes fabricated by metal–organic chemical vapor deposition. *Semicond Sci Technol* 2007;22:1111.
- [413] Sun JC, Zhao JZ, Liang HW, Bian JM, Hu LZ, Zhang HQ, et al. Realization of ultraviolet electroluminescence from ZnO homojunction with n-ZnO/p-ZnO:As/GaAs structure. *Appl Phys Lett* 2007;90:121128.
- [414] Dong X, Zhang BL, Li XP, Zhao W, Xia XC, Zhu HC, et al. Study on the properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ -based homojunction lightemitting diodes fabricated by MOCVD. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:7298.
- [415] Dong X, Zhang BL, Li XP, Zhao W, Shen RS, Zhang WT, et al. Effect of the magnesium composition on the properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ -based homojunction light-emitting diodes. *Semicond Sci Technol* 2008;23:045020.
- [416] Liang HW, Feng QJ, Sun JC, Zhao JZ, Bian JM, Hu LZ, et al. Room temperature electroluminescence from the ZnO homojunction grown on an n+-Si substrate by metal–organic chemical vapor deposition. *Semicond Sci Technol* 2008;23:025014.
- [417] Guo XL, Choi JH, Tabata CH, Kawai T. Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural lightemitting diode. *Jpn J Appl Phys* 2001;40:177.
- [418] Liu WF, Bian JM, Hu LZ, Liang HW, Zang HQ, Sun JC, et al. Electroluminescence from a ZnO homojunction device grown by pulsed laser deposition. *Solid State Commun* 2007;142:655.
- [419] Lim JH, Kang CK, Kim KK, Park IK, Hwang DK, Park SJ. UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature audio frequency sputtering. *Adv Mater* 2006;18:2720.
- [420] Ye ZZ, Lu JG, Zhang YZ, Zeng YJ, Chen LL, Zhuge F, et al. ZnO light-emitting diodes fabricated on Si substrates with homobuffer layers. *Appl Phys Lett* 2007;91:113503.
- [421] Tsukazaki A, Kubota M, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani K, Ohno H, et al. Blue light-emitting diode based on ZnO. *Jpn J Appl Phys* 2005;44:643.
- [422] Jiao SJ, Zhang ZZ, Lu YM, Shen DZ, Yao B, Zhang JY, et al. ZnO p–n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates. *Appl Phys Lett* 2006;88:031911.
- [423] Zhang ZZ, Wei ZP, Lu YM, Shen DZ, Yao B, Li BH, et al. p-Type ZnO on sapphire by using O₂–N₂ co-activating and fabrication of ZnO LED. *J Gryst Growth* 2007;301–302:362.
- [424] Wei ZP, Lu YM, Shen DZ, Zhang ZZ, Yao B, Li BH, et al. Room temperature p–n ZnO blue–violet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett* 2007;90:042113.
- [425] Chu S, Lim JH, Mandalapu LJ, Yang Z, Li L, Liu JL. Sb-doped p-ZnO/Ga-doped n-ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes. *Appl Phys Lett* 2008;92:152103.
- [426] Kong JY, Chu S, Olmedo M, Li L, Yang Z, Liu JL. Dominant ultraviolet light emissions in packed ZnO columnar homojunction diodes. *Appl Phys Lett* 2008;93:132113.
- [427] Sun XW, Ling B, Zhao JL, Tan ST, Yang Y, Shen YQ, et al. Ultraviolet emission from a ZnO rod homojunction light-emitting diode. *Appl Phys Lett* 2009;95:133124.
- [428] Zhang JY, Li PJ, Sun H, Shen X, Deng T-S, Zhu K-T, et al. Ultraviolet electroluminescence from controlled arsenic-doped ZnO nanowire homojunctions. *Appl Phys Lett* 2008;93:021116.
- [429] Chen M-T, Lu MP, Wu Y-J, Song JH, Lee C-Y, Lu M-Y, et al. Near UV LEDs made with in situ doped p–n homojunction ZnO nanowire arrays. *Nano Lett* 2010;10:4387.
- [430] Du GT, Liu WF, Bian JM, Hu LZ, Liang HW, Wang XS, et al. Room temperature defect related electroluminescence from ZnO homojunctions grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett* 2006;89:052113.
- [431] Aoki T, Hatanaka Y, Look DC. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Appl Phys Lett* 2000;76:3257.

- [432] Zhu HC, Zhang BL, Li XP, Dong X, Li WC, Guan H, et al. Green electroluminescence from ZnO/n-InP heterostructure fabricated by metalorganic chemical vapour deposition. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:5080.
- [433] Dong X, Liu YB, Huang KK, Zhao W, Ye Y, Xia XC, et al. Study on the p-MgZnO/i-ZnO/n-MgZnO light-emitting diode fabricated by MOCVD. *J Phys D: Appl Phys* 2009;42:235101.
- [434] Park TY, Choi YS, Kim SM, Jung GY, Park SJ, Kwon BJ, et al. Electroluminescence emission from light-emitting diode of p- ZnO/(InGaN/GaN) multiquantum well/n-GaN. *Appl Phys Lett* 2011;98:251111.
- [435] Kim HS, Lugo F, Pearton SJ, Norton DP, Wang YL, Ren F. Phosphorus doped ZnO light emitting diodes fabricated via pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett* 2008;92:112108.
- [436] Wang Y-L, Kim HS, Norton DP, Pearton SJ, Ren F. Dielectric passivation effects on ZnO light emitting diodes. *Appl Phys Lett* 2008;92:112101.
- [437] Hwang D-K, Kang S-H, Lim J-H, Yang E-J, Oh J-Y, Yang J-H, et al. p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes. *Appl Phys Lett* 2005;86:222101.
- [438] Bian JM, Liu WF, Liang HW, Hu LZ, Sun JC, Luo YM, et al. Room temperature electroluminescence from the n-ZnMgO/ZnO/ p-ZnMgO heterojunction device grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Chem Phys Lett* 2006;430:183.
- [439] Li L, Yang Z, Kong JY, Liu JL. Blue electroluminescence from ZnO based heterojunction diodes with CdZnO active layers. *Appl Phys Lett* 2009;95:232117.
- [440] Nakahara K, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Fujii T, Nishimoto Y, et al. Nitrogen doped Mg_xZn_{1-x}O/ZnO single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates. *Appl Phys Lett* 2010;97:013501.
- [441] Chu S, Zhao JZ, Zuo Z, Kong JY, Li L, Liu JL. Enhanced output power using MgZnO/ZnO/MgZnO double heterostructure in ZnO homojunction light emitting diode. *J Appl Phys* 2011;109:123110.
- [442] Sun MH, Zhang Q-F, Wu J-L. Electrical and electroluminescence properties of As-doped p-type ZnO nanorod arrays. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:3798.
- [443] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong JY, Liu JL. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Appl Phys Lett* 2008;93:181106.
- [444] Chu S, Wang GP, Zhou WH, Lin YQ, Chernyak L, Zhao JZ, et al. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nat Nanotechnol* 2011;6:506.
- [445] Ryu YR, Lubguban JA, Lee TS, White HW, Jeong TS, Youn CJ, et al. Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices. *Appl Phys Lett* 2007;90:131115.
- [446] Zhang J-Y, Zhang Q-F, Deng T-S, Wu J-L. Electrically driven ultraviolet lasing behavior from phosphorus-doped p-ZnO nanonail array/n-Si heterojunction. *Appl Phys Lett* 2009;95:211107.
- [447] Hazra SK, Basu S. Hydrogen sensitivity of ZnO p-n homojunctions. *Sens Actuators B: Chem* 2006;117:177.
- [448] Wang ZL. Nanogenerators for self-powered devices and systems. Atlanta: Georgia Institute of Technology; 2011. <<http://hdl.handle.net/1853/39262>>.
- [449] Gao YF, Wang ZL. Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire. *Nano Lett* 2009;9:1103.

ملخص

وفي السنوات العشر الماضية، اجتذب زرو، بوصفه أشباه الموصلات، اهتماما كبيرا بسبب خصائصه الفريدة، مثل قدرة الإلكترون على الحركة، والفجوة الواسعة والمباشرة، والطاقة الكبيرة الملزمة. وقد تم اعتبار ZnO مادة واعدة لتطبيقات الأجهزة الإلكترونية، كما أن تصنيغات زنك و p-n عالية الجودة هي الخطوات الأساسية لتحقيق هذه التطبيقات. ومع ذلك، فإن المنشطات من نوع p التي يمكن الاعتماد عليها من المادة لا تزال تحديا كبيرا بسبب التعويض الذاتي من عيوب المتبرعين الأصليين (V_{O} و Zn_i) و / أو دمج الهيدروجين. وقد بُذلت جهود كبيرة للحصول على عقار زنك من نوع p بواسطة المنشطات عناصر مختلفة مع تقنيات مختلفة. ولقد تحقق تقدم ملحوظ، سواء من الناحية النظرية أو من الناحية التجريبيا. وقد بُذلت جهود كبيرة للحصول على عقار زنك من نوع p بواسطة المنشطات عناصر مختلفة مع تقنيات مختلفة. ولقد تحقق تقدم ملحوظ، سواء من الناحية النظرية أو من الناحية التجريبيا. في هذه الورقة، نناقش مواد ZnO من النوع p: النظرية والنمو والخصائص والأجهزة بشكل شامل. نناقش أولاً العيوب الأصلية في ZnO. من بين العيوب الأصلية في ZnO، O_i و V_{Zn} تعمل كجهات متقبلة. ثم نقدم نظرية المنشطات p-type في ZnO، وتلخيص تقنيات النمو ل p-type ZnO وخصائص المواد p-type ZnO. نظرياً، يتم تقديم مبادئ اختيار الدوبانت من نوع p، وطريقة تناول المنشطات و طراز $X_{Zn}-2V_{Zn}$ الذي يقبل. ومن الناحية التجريدية، وإلى جانب ZnO من النوع p المتأصل الذي نما في بيئة غنية بالأزوكال، أعدت مواد ZnO من النوع p باستخدام تقنيات مختلفة باستخدام عناصر المجموعة الأولى والرابعة والخامسة. نولي اهتماماً خاصاً بالفجوة بين نطاقات ZnO من نوع p بواسطة هندسة الفجوة بين النطاقات وفيرمونغنيتي لدرجة حرارة الغرفة التي تتم ملاحظتها في ZnO من النوع p. وأخيراً، نقوم بتلخيص الأجهزة استناداً إلى مواد ZnO من النوع p.

Abstract

In the past 10 years, ZnO as a semiconductor has attracted considerable attention due to its unique properties, such as high electron mobility, wide and direct band gap and large exciton binding energy. ZnO has been considered a promising material for optoelectronic device applications, and the fabrications of high quality p-type ZnO and p-n junction are the key steps to realize these applications. However, the reliable p-type doping of the material remains a major challenge because of the self-compensation from native donor defects (V_{O} and Zn_i) and/or hydrogen incorporation. Considerable efforts have been made to obtain p-type ZnO by doping different elements with various techniques. Remarkable progresses have been achieved, both theoretically and experimentally. In this paper, we discuss p-type ZnO materials: theory, growth, properties and devices, comprehensively. We first discuss the native defects in ZnO. Among the native defects in ZnO, V_{Zn} and O_i act as acceptors. We then present the theory of p-type doping in ZnO, and summarize the growth techniques for p-type ZnO and the properties of p-type ZnO materials. Theoretically, the principles of selection of p-type dopant, codoping method and $X_{Zn}-2V_{Zn}$ acceptor model are introduced. Experimentally, besides the intrinsic p-type ZnO grown at O-rich ambient, p-type ZnO (MgZnO) materials have been prepared by various techniques using Group-I, IV and V elements. We pay a special attention to the band gap of p-type ZnO by band-gap engineering and room temperature ferromagnetism observed in p-type ZnO. Finally, we summarize the devices based on p-type ZnO materials.

Résumé

Au cours des 10 dernières années, ZnO en tant que semi-conducteur a attiré beaucoup d'attention en raison de ses propriétés uniques, telles que la grande mobilité des électrons, la largeur de la bande interdite directe et une grande énergie de liaison excitonique. Le ZnO a été considéré comme un matériau prometteur pour les applications de dispositifs optoélectroniques, et les fabrications de ZnO de type-p et de jonction p-n de haute qualité sont les étapes clés pour réaliser ces applications. Cependant, le dopage fiable de type-p du matériau reste un défi majeur en raison de l'auto-amplification de défauts de donneur natifs (V_O et Zn_i) et/ou l'incorporation d'hydrogène. Des efforts considérables ont été faits pour obtenir le ZnO de type p en le dopant par différents éléments et avec différentes techniques. Des progrès remarquables ont été réalisés, tant théoriques, qu'expérimentales. Dans ce travail, nous discuterons les matériaux ZnO type-p tenant compte de la théorie, la croissance, les propriétés et les dispositifs, de manière exhaustive. Nous discuterons en premier lieu les défauts natifs dans le ZnO. Parmi les défauts natifs dans ZnO, V_{Zn} et O_i agissant comme des accepteurs. Nous présentons ensuite la théorie du dopage de type p dans le ZnO, et résumons les techniques de croissance pour le ZnO de type p et les propriétés des matériaux de type p. Théoriquement, les principes de sélection des dopants de type p, de la méthode de co-dopage et du modèle accepteur $X_{Zn}-2V_{Zn}$ sont introduits. De façon expérimentale, outre le ZnO de type p intrinsèque synthétisé dans un milieu riche en O, des matériaux de type p (MgZnO) ont été préparés par diverses techniques utilisant des éléments des groupes I, IV et V. Nous accordons une attention particulière à la bande interdite du ZnO de type p, par l'ingénierie de la bande-interdite et le ferromagnétisme à température ambiante observé dans le ZnO de type p. Enfin, nous résumons les dispositifs basés sur ses matériaux de type p.