

II.1. Introduction

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol [1], sa température de fusion 1975°C [2], sa masse volumique 5.6 g/cm⁻³.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Fig.II.1).

L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

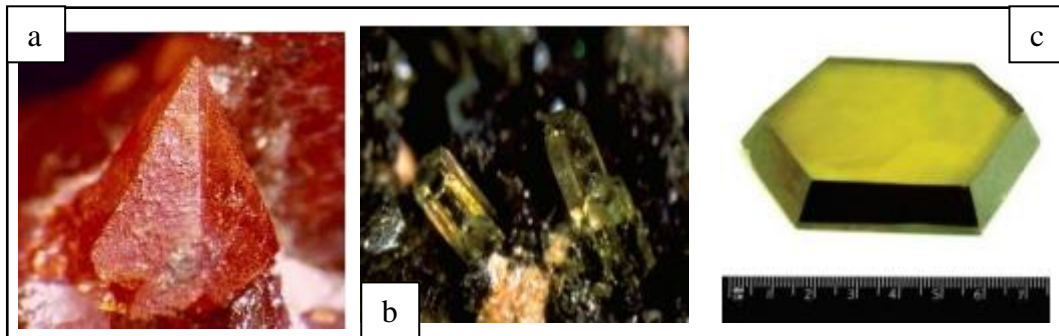


Fig.II.1. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60 meV. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines d'applications a été prouvée comme dans les capteurs de gaz [3, 4,5], les cellules solaires à hétérojonction [6,7], les systèmes utilisant le processus photo catalytique [8,9], les diodes électroluminescentes (LED) [10], les systèmes à laser [11], les électrodes transparentes [12]. Il présente l'avantage de pouvoir être élaboré par diverses techniques sous forme de films minces ou sous forme de nanocristaux de poudres soit par pulvérisation magnétron RF [13,14], évaporation par faisceau d'électrons [15], évaporation réactive [16], dépôt par laser pulsé (PLD) [17], sol-gel [18,19], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [20], la pyrolyse par pulvérisation [21] et la méthode hydrothermale [22,23].

II.2. Propriétés physiques

II.2.1. Structure cristalline

La plupart des composés II-VI cristallisent suivant les structures suivantes : zinc-blende, Rocksalt ou Wurzite.

Ces différentes phases dépendent essentiellement des conditions d'élaboration du matériau étudié (température, pression, substrat, etc...). Dans le cas de l'oxyde de zinc, qui est connu aussi sous le nom de zincite à l'état naturel, la structure Wurzite est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression.

Cette structure hexagonale (groupe d'espace P63mc [24]) peut être décrite par un double empilement des plans (0001) selon la direction [0001] et suivant la séquence ABAB (Fig II.2). De plus, le ZnO est un matériau polaire à cause de sa structure Wurzite anisotrope. On peut y distinguer une polarité dite 'zinc' notée (0001) ou (+c) et une polarité 'oxygène' notée (000-1) ou (-c).

Les paramètres de maille du ZnO sont : $a = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$. Ces derniers dépendent de plusieurs facteurs comme la température, la présence de contraintes et la présence de défauts et d'impuretés. Chaque anion (O^{2-}) est entouré de quatre cations (Zn^{2+}) qui se trouvent au sommet d'un tétraèdre, et réciproquement. Cette coordinence 4 correspond à des liaisons covalentes de type sp^3 .

Le cristal réel de ZnO présente des atomes de zinc et d'oxygène légèrement décalés par rapport à la structure Wurzite idéale avec un ratio expérimental $c/a = 1,603$ inférieur à celui de la valeur d'une structure hexagonale compacte qui vaut $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ [25]. Cette différence peut être expliquée par le caractère ionique de la liaison Zn-O dû à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène, et qui permet en outre d'augmenter le gap par rapport à un matériau qui présente seulement des liaisons covalentes [26].

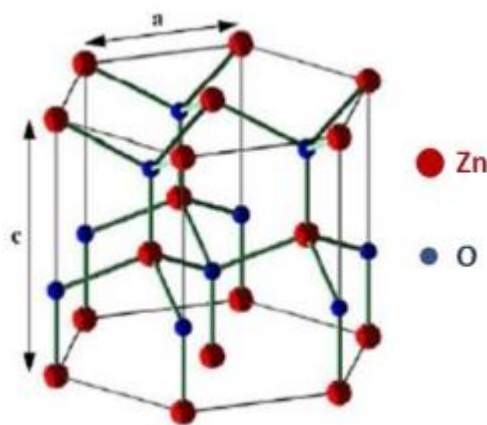


Fig.II.2. Structure Wurzite du ZnO.

II.2.2. Structure de bande électronique

La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau. Dans le cas du ZnO, la structure de bande montre que c'est un semi-conducteur à gap direct (Fig.II.3.a), à savoir que son maximum de la bande de valence et son minimum de la bande de conduction se trouvent alignés dans l'espace des 'k' au centre de la zone de Brillouin (point Γ).

Une structure de bande simplifiée de ZnO (Fig.II.3.b), centrée autour du point Γ , a été proposée par Meyer et col. [27]. Elle est constituée de trois bandes de valences notées A, B et C par ordre décroissant d'énergie. Les différences d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence sont données dans le tableau II.1.

Le gap direct de ZnO est de 3.437 eV à 1.6 K [27]. L'énergie de ce gap (E_g) a tendance à diminuer en augmentant la température. Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendré par la dilatation thermique, mais c'est aussi lié aux interactions électrons-phonons où la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent aussi avec la température.

De ce fait, l'énergie de la bande interdite du ZnO suit la relation semi-empirique de Varshni [28] qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semi-conducteurs avec la température :

$$E_g = E_g(0) \frac{\alpha T^2}{\beta + T^2} \quad \text{II}$$

où α et β sont deux variables qui dépendent de la nature du matériau. Dans le cas du ZnO,

$\alpha = 0.00067$ et $\beta = 672$ [29]

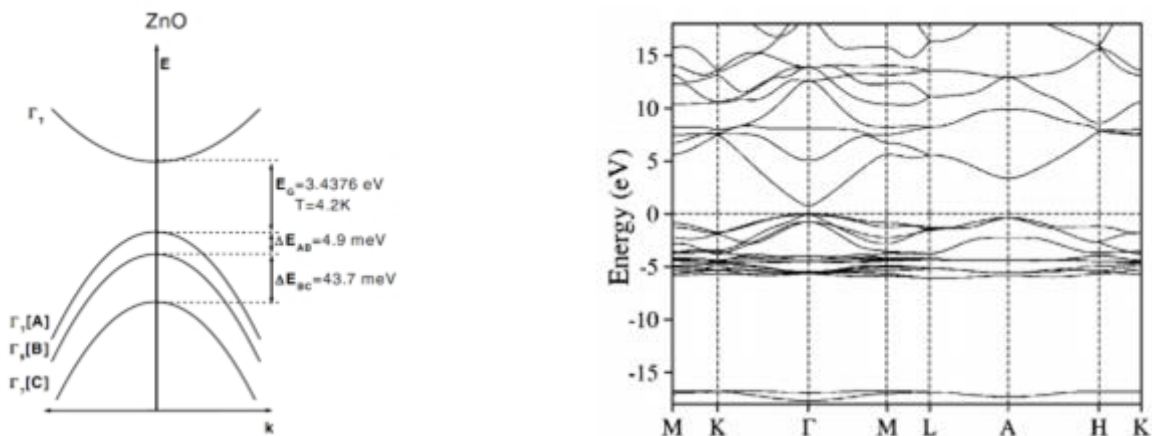


Fig. II.3. (a) structure de bande de ZnO [33] (b) Structure de la bande de valence du ZnO

Près du point Γ [27].

Tableau II.1. Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de Valence à 1.6 K [27].

Energie	
Eg A	3.4375 eV
Eg B	3.4425 eV
Eg C	3.4813 eV

II.2.3. Modes de vibration

Les modes de vibration sont importants pour la compréhension des propriétés électriques et optiques du matériau. Pour un cristal donné, le nombre total des modes de vibration N_v est donné par la relation suivante : $N_v = 3 \times r$ Où 'r' le nombre d'atomes non équivalents de la maille élémentaire. Pour la structure Wurtzite du ZnO, la maille élémentaire contient 4 atomes non équivalents. Ce qui fait que pour un vecteur d'onde donné, il existe 12 branches de vibrations pour ZnO dont 3 branches acoustiques et 9 branches optiques. **Fig.II.4** représente le diagramme de dispersion des phonons de ZnO [30]. Au point Γ de la zone de Brillouin, la représentation irréductible totale de ces modes vibrationnels, appartenant au groupe ponctuel de symétrie C_{6v} [31], est :

$$\Gamma_{tot} = 2 A_1 (1) + 2 B_1 (1) + 2 E_1 (2) + 2 E_2 (2) \quad II.2$$

où les modes A_1 et B_1 sont dégénérés une fois et les modes E_1 et E_2 sont dégénérés deux fois.

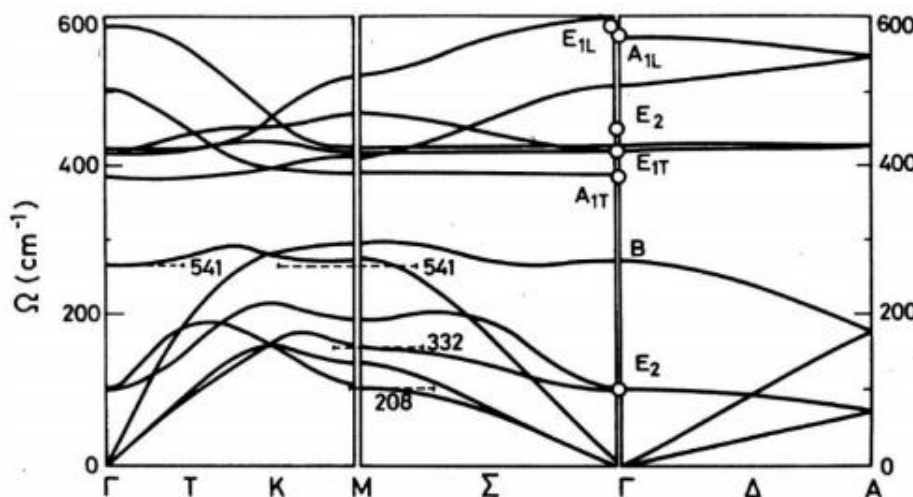


Fig. II.4. Courbe de dispersion des phonons de ZnO [30].

Pour les trois modes acoustiques, la représentation irréductible s'écrit :

$$\Gamma_{ac} = A_1 (1) + E_1 (2)$$

II.3

Alors que pour les neuf modes optiques, la représentation irréductible s'écrit :

$$\Gamma_{opt} = A_1 (1) + B_{1low} (1) + B_{1high} (1) + E_1 (2) + E_{2low} (2) + E_{2high} (2) \quad \text{II.4}$$

Les déplacements atomiques associés à ces modes sont représentés sur la Fig.II.5

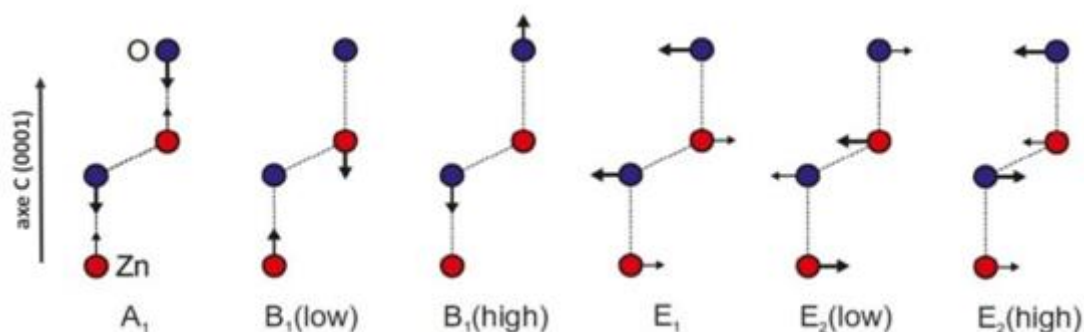


Fig. II.5. Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO [32].

Les modes A1 et B1 oscillent suivant l'axe c [0001] tandis que les modes E1 et E2 représentent des vibrations dans le plan (0001) perpendiculaire à l'axe c. Parmi ces déplacements, on peut distinguer des modes polaires (A1 et E1), où les ions de même nature oxygène ou zinc vibrent en phase, et des modes non polaires (B1 et E2) dans lesquels les ions de même nature (oxygène ou zinc) vibrent en opposition de phase.

D'après la théorie des groupes, l'activité optique de ces modes diffère : les modes A1 et E1 sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge, les modes E2 ne sont actifs qu'en Raman alors que les modes B1 sont optiquement inactifs.

Le tableau.II.2 donne les valeurs des principaux modes de vibration de ZnO mesuré par Damen et col. en 1966 [33].

Mode	Frequency (cm ⁻¹)
E ₂	101
E ₂	437
E ₁ (transverse)	407
A ₁ (transverse)	380
E ₁ (longitudinal)	583
A ₁ (longitudinal)	574

Tableau.II.2. Fréquence des principaux modes de vibrations de ZnO [33].

La Fig.II.6 représente les spectres Raman d'une couche de ZnO correspondants aux différents modes de vibrations de ZnO pour les différentes configurations de mesures.

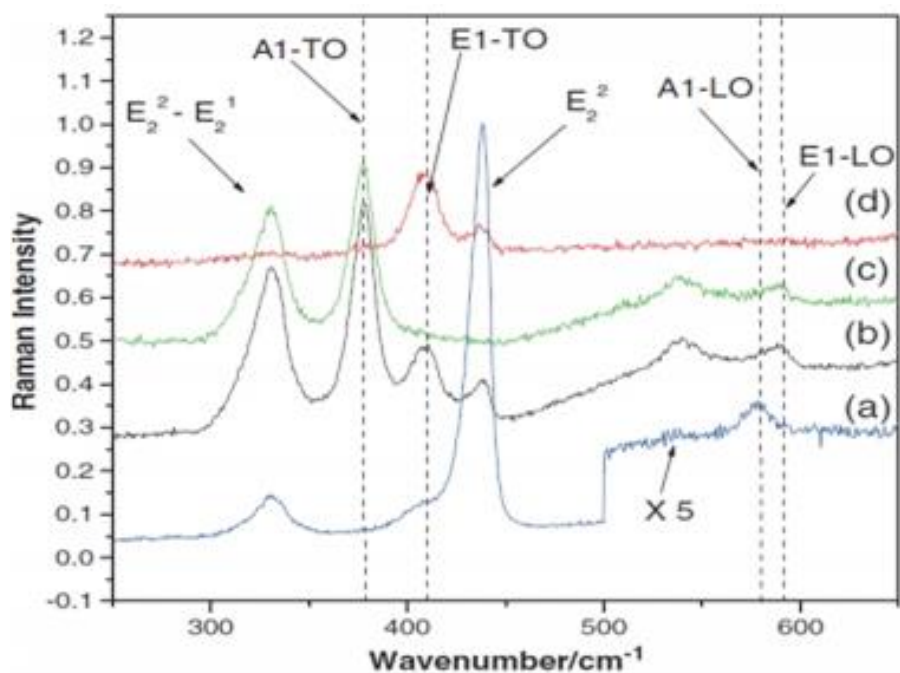
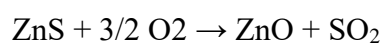


Fig.II.6. Spectres Raman d'une couche de ZnO

II.3. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [34]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, Il faut donc éviter l'utilisation à très forte température.

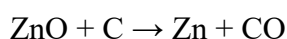
L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



$$\Delta H = - 445 \text{ kJ/mol de ZnS entre } 800 \text{ et } 1\ 000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie.

ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 ° C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres.

II.4. Propriété optique

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique.

La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e .

La Fig.II.7 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [35].

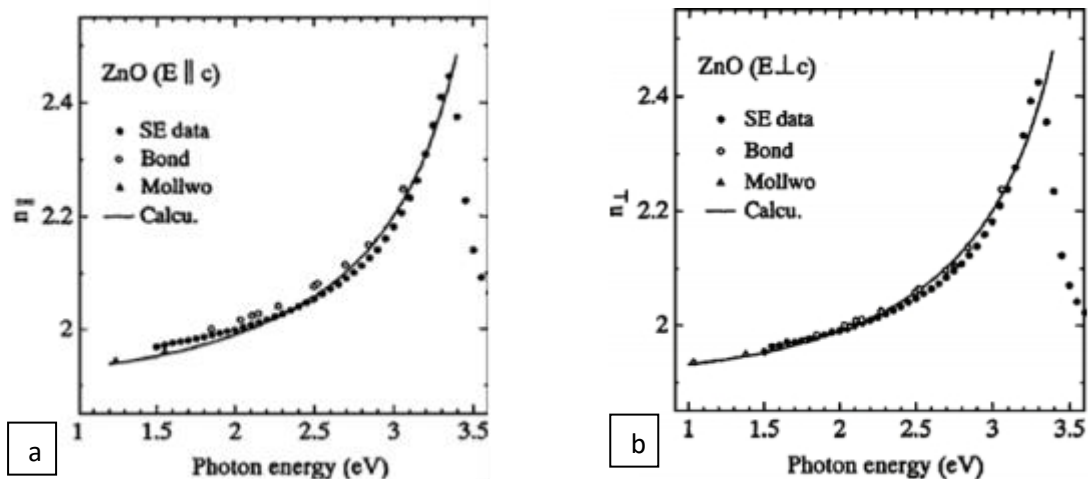


Fig.II.7. Dispersion des indices de réfraction n_o (a), n_e (b).

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV [36], comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 20 meV.

L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semi-conducteur ZnS (20 meV), GaN (21 meV) [37], Si (14,7 meV), AsGa (4,2 meV) [38], ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

II.5. Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [39-40]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [41]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédées de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [42-43].

Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques.

Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

II.6. Les nanoparticules de ZnO

II.6.1. Propriétés structurales

Taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, les propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux. Outre les couches minces 2D, les nano piliers 1D et autres nanoparticules 0D, il existe un grand nombre de nanostructures de ZnO exotiques comme les nano rubans, les nano tétrapodes, les nano roses des sables, nano hélices, etc... Ces structures peuvent être obtenues par voie physique grâce à différentes méthodes de synthèse telles la MOCVD, la MBE, la CVDetc..., Quelques exemples de nanostructures de ZnO sont présentés sur la figure (II.8), il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. Cette anisotropie est due à la présence de plan de charge selon les direction (0001) et (000 $\bar{1}$) respectivement chargés négativement et positivement. L'existence des tels plans est déstabilisante pour l'édifice considéré à cause du fort moment dipolaire qu'ils induisent.

Afin de minimiser leur énergie les nanostructures vont chercher à ne pas présenter de tels plans, ce qui a pour effet une croissance anisotrope selon l'axe c pouvant mener à des structures en hélices ou en piliers. Ce type de mécanisme est le même que celui mis en jeu lors de la croissance de nano cristaux de Na Cl qui ne présentent que des plans libres (100) neutres.

Ces plans de charges peuvent se stabiliser selon divers mécanismes impliquant une reconstruction de surface ou l'adsorption d'une molécule telle CO ou H. [44]

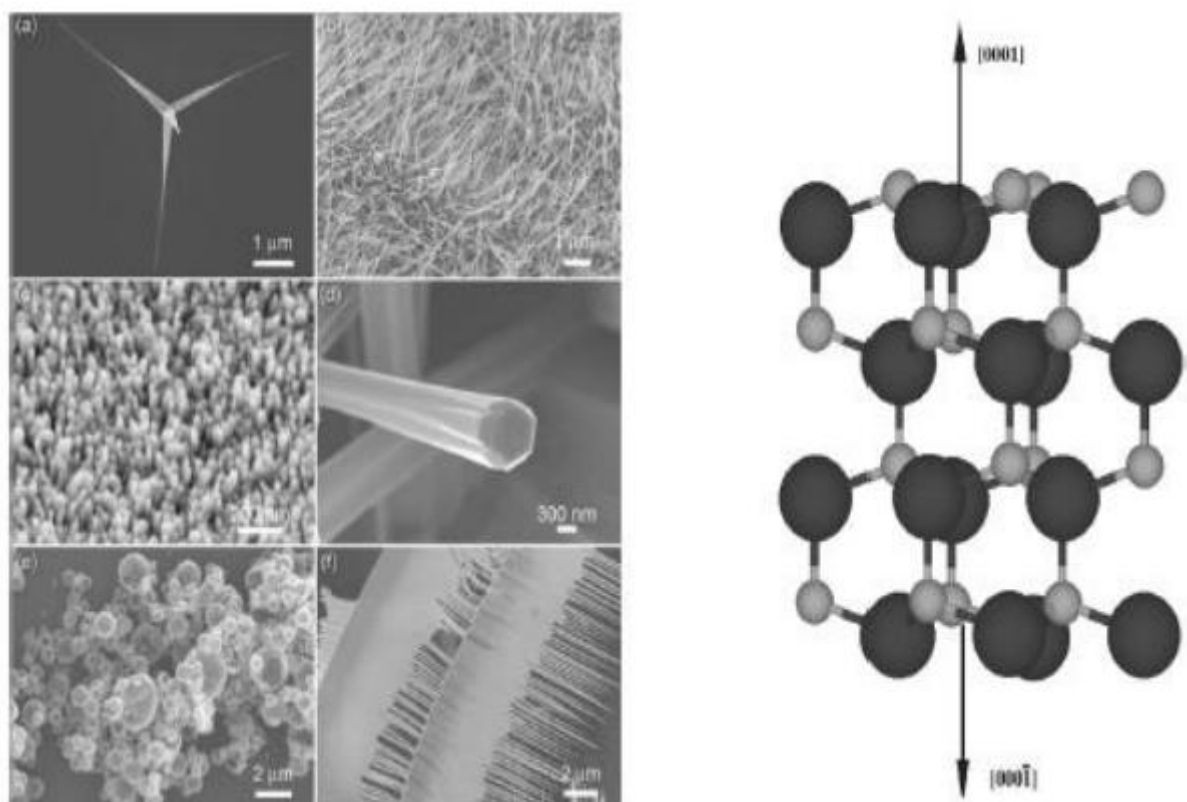


Fig.II.8. A gauche sont illustrés différents types des nanostructures : a) Tétrapodes, b) nano-aiguilles, c) nano piliers, d) coques, e) nanopiliers facettés, f) rubans/peigne. [45]

II.6.2. Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation à température ambiante des nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de formes contrôlées, lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers la haute énergie est observé. C'est ce qui

peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, soit bleu ou encore blanche, correspondant à la superposition des deux premières.

Les propriétés optiques peuvent être largement modifiées par la nano structuration. Cependant compte tenu de la faible extension spatiale de l'exciton (2,3 nm), les modifications dues aux effets quantiques des tailles ne sont accessibles qu'à des tailles inférieures à 10 nm. Propriétés de luminescence liées aux défauts vont elles aussi être influencées indirectement par la nano structuration.

En effet, certains défauts cristallins, et particulièrement ceux dont l'extension spatiale est de l'ordre de plusieurs nanomètres, comme les dislocations ou les défauts d'empilements, seront logiquement influencés par la nano structuration. À l'inverse, la part importante de surface disponible sur les échantillons nanostructures constitue un réservoir des défauts dont le nombre et le type dépendent de la qualité de la surface considérée.

L'influence de la nano structuration sur les défauts constitue donc un subtil équilibre entre la création de défauts en surface et la passivation des défauts étendus en volume dont le résultat n'est pas connu à l'avance. [46]

II.6.3. Propriétés électriques et électroniques

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux.

Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans des nombreux domaines comme l'élaboration des capteurs photosensibles dans l'ultraviolet des capteurs chimiques ou de laser émettant dans l'ultraviolet.

La nanoparticule la plus simple consiste idéalement en un cristal de petite taille de forme sphérique ou cubique appelé puits quantique. Bien qu'elle n'existe pas dans la nature, la notion de puits quantiques permet d'appréhender les caractéristiques fondamentales des nanoparticules.

Les propriétés électroniques des nano cristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs des charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nano cristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets :

-L'apparition des transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.

-Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Les nanomatériaux possèdent une grande densité des défauts de structure (défauts ponctuels, joints des grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux : conductivité électrique et diffusion atomique.

II.7. Les applications de ZnO

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera :

II.7.1. Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (Fig.II.9) [47].

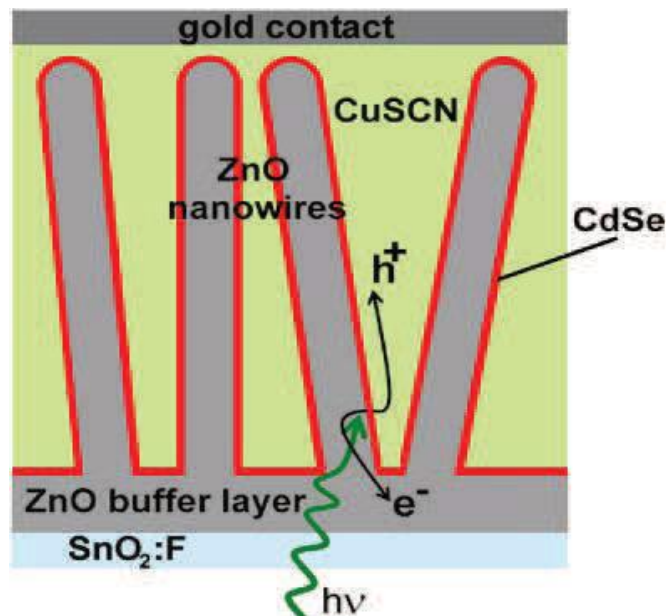


Fig.II.9. Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p [47].

II.7.2. Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques.

Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [48].

Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanofils (Fig.II.10) [49].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

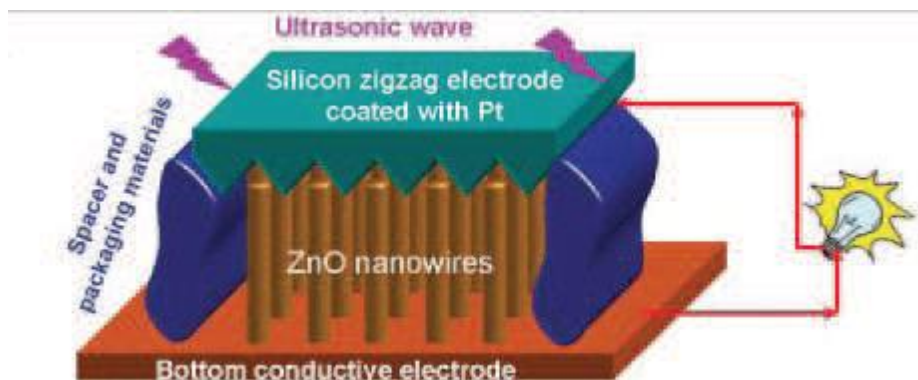


Fig.II.10. Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [49].

II.7.3. Les Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [50], d'importants travaux de recherche sont menés actuellement pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

II.7.4. Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [51]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [52].

II.7.5. Les Vitrages intelligents & couche de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV.

De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [53] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons revu les propriétés et les applications les plus intéressantes de ZnO tel que les propriétés physiques, optiques, électriques et nous avons conclu que l'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nano poudre. Il est piézoélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique, ce qui justifie son utilisation dans différents domaines.

Bibliographie

- [1]. T. Ootsuka, Z. Liu, M. Osamura, Y. Fukuzawa, R. Kuroda, Y. Suzuki et al., *Thin Solid Films* 476, 30–34 (2005) Fig.
- [2]. Y. Mao, S. Ma, X. Li, C. Wang, F. Li, X. Yang, J. Zhu, L. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 298, 109–115 (2014)
- [3]. A. Dongmin, L. Yan, L. Xiaoxue, Z. Yunling, D. Guozhi, *Colloids Surf. A* 447, 81–87 (2014)
- [4]. J. Xu, K. Fan, W. Shi, K. Li, T. Peng, *Sol. Energy* 101, 150–159 (2014)
- [5]. H. Yin, P.S. Casey, *Mater. Lett.* 121, 8–11 (2014)
- [6]. P. Liu, Y. Guo, Q. Xu, F. Wang, Y. Li, K. Shao, *Ceram. Int.* 40, 5629–5633 (2014)
- [7]. W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qina, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang, *Solid State Commun.* 152, 147–150 (2012)
- [8]. H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, C. Zhou, X. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* 94, 013503–013506 (2009)
- [9]. J.M. Szarko, J.K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S.R. Leone, S. Li, Y. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 404, 171–176 (2005)
- [10]. C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi B* 71, 547–556 (1975)
- [11]. Y. Chen, X.L. Xu, *Phys. B* 406, 3121–3124 (2011)
- [12]. H.B. Zhou, H.Y. Zhang, L.W. Han, J.C. Han, *Superlattices Microstruct.* 64, 563–568 (2013)
- [13]. I.S. Kim, E.K. Jeong, D.Y. Kim, M. Kumar, S.Y. Choi, *Appl. Surf. Sci.* 255, 4011–4014 (2009)
- [14]. J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma, S. Li, *Thin Solid Films* 357, 98–101 (1999)
- [15]. G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25, 12–21 (2015)
- [16]. T. Fukudome, A. Kaminaka, H. Isshiki, R. Saito, S. Yugo, T. Kimura, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B* 206, 287–290 (2003)
- [17]. L. Miao, S. Tanemura, L. Zhao, X. Xiao, X.T. Zhang, *Thin Solid Films* 543, 125–129 (2013)
- [18]. D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, *J. Cryst. Growth* 273, 111–117 (2004)
- [19]. A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyu, A.N. Tiwari, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 101, 283–288 (2012)
- [20]. S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, *J. Alloys Compd.* 486, L24–L26 (2009)
- [21]. H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. Hong, G.D. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 25, 199–206 (2015)
- [22]. V. Devi, M. Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, D.M. Phase, R. Kumar, B.C. Joshi, *Superlattices Microstruct.* 83, 431–438 (2015)
- [23]. M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Curr. Appl. Phys.* 13, 697–704 (2013)
- [24] U. Özgür, Y. I. Alivov and al., *J. Appl. Physics* 98, 041301 (2005).
- [25] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, V 1, John Wiley & Sons (1963).
- [26] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao and al., *J. Appl. Physics* 76, 1363 (1994).
- [27] B. K. Meyer, H. Alves and al., *Phys. Stat. Solidi (b)* 241, No. 2, 231 (2004).
- [28] Y. P. Varshni, *Physica* 34, 149 (1967).
- [29] C. Boemare, T. Monteiro and al., *Physica B* 308, 985 (2001).
- [30] J. M. Calleja and M. Cardona, *Physical Review B* 16, 3753 (1977).
- [31] R. Loudon, *Advances in Physics* 13, 423 (1964).
- [32] T. C. Damen, *Physical Review* 142, Num. 2 (1966).
- [33] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina and al., *Physical Review B* 65, 075207 (2002).
- [34] M. R. Wagner, *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO*,
- [35] J. Kumar Behera, *Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles*, National institute of technology India , 2010
- [36] S.M. Size, ‘*Physics of Semiconductor devices*’, Ed. John wiley & Sons, New York, 1981

Chapitre II : Étude bibliographique sur le ZnO

- [37] H. Norde, *Journal of applied physics*, 50 (1979) 5052.
- [38] T.C. Lee, S. Fung, C.D. Bellin, H.L. Au. *Journal of applied physics*, 72 (1992) 4739.
- [39] R. M. Cibilis, R. H. Buitrago, *Journal of applied physics*, 58 (1985) 1075.
- [40] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [41] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [42] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25 (1986) 776-779.
- [43] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *Applied Physics. Letters*, 80 (2002) 3518.
- [44] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1998) 19.
- [45] Wang, N, Cai, Y, et Zhang, R, *Growth of nanowires*, *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 60(1-6), pp. 1–51, 2008.
- [46] Souria smmar, *élaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins*
Thèse de Doctorat, Université Annaba, 2011.
- [47] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [48] Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, *Nature*, 451 (2008) 809-813.
- [49] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [50] C. Klingshirn, *A European Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry*, 8 (2007) 782.
- [51] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212.
- [52] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [53] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.