

**Universitatea „Dunărea de Jos” din
Galați
Școala doctorală de Științe
Fundamentale și Inginerești
CNMF**



**NOVA University
of Lisbon
Doctoral School in
nanotechnologies and nanosciences
CENIMAT-I3N/FCT/UNL**



TEZĂ DE DOCTORAT

**Nanostructuri oxidice și hibride obținute
prin metode chimice din soluție pentru
aplicații electronice și optoelectronice**

Doctorand

Ana Violeta FILIP

**Conducător științific,
Prof. dr. chim. Viorica Domnica MUȘAT**

**Conducător științific în cotutelă,
Prof. dr. ing. Elvira Maria FORTUNATO**

Seria I5: Ingineria materialelor Nr.15

GALAȚI

2020

**Universitatea „Dunărea de Jos” din
Galați
Școala doctorală de Științe
Fundamentale și Inginerești
CNMF**



**NOVA University
of Lisbon
Doctoral School in
nanotechnologies and nanosciences
CENIMAT-I3N/FCT/UNL**



TEZĂ DE DOCTORAT

Nanostructuri oxidice și hibride obținute prin metode chimice din soluție pentru aplicații electronice și optoelectronice

Doctorand

Ana Violeta Filip

**Conducător științific,
Conducător științific în cotutelă
Președinte
Referenți științifici**

Prof.dr.chim. Viorica Mușat
Prof.dr.ing. Elvira Fortunato
Prof. dr.ing. Cătălin Fetecău
CSI dr.fiz. Lucian Pintilie
Prof.dr.ing. Ioan Vida-Simiti
Prof.dr.fiz. Nicolae Țigău

Seria I5 Ingineria materialelor Nr.15

GALAȚI

2020

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul **MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII**

Seria C: **Chimie**

Mulțumiri

Doresc să exprim mulțumirile mele conducătorului științific al tezei, **Prof. Dr. Chim. Viorica MUȘAT**, pentru încrederea acordată, pentru sprijinul moral și îndrumarea științifică de înaltă competență, precum și pentru răbdarea de care a dat dovadă de-a lungul acestor ani. Multumesc pentru condițiile create în cadrul Laboratorului de Nanotehnologii chimice de la CNMF-UDJG pentru a putea realiza în cele mai bune condiții, comparabile cu cele din laboratoare europene, sinteze din soluții ale nanomaterialelor oxidice și hibride.

Mulțumesc Doamnei **Prof. Dr. Elvira FORTUNATO**, conducătorul științific în cotutelă și Domnului Prof. **Rodrigo MARTINS** de la Facultatea de Științe și Tehnologie din Universitatea NOVA din Lisabona, Centrul de cercetare CENIMAT, care mi-au oferit șansa de a lucra în institutul pe care îl conduc, în cadrul unei echipe deosebite (*Dr. Ana Pimentel, Sofia Henriques Ferreira, Asal Kiazadeh, Daniela Gomes, Tomas Calmeiro*), colaborând într-un mediu colegial, profesionist și cu o infrastructură de cel mai înalt nivel.

Mulțumesc Domnului CS I Dr. Fiz. Lucian PINTILIE de la Institutul Național pentru Fizica Materialelor, Măgurele, Domnului Prof. Dr. Ing. Ioan VIDA-SIMITI de la Universitatea Tehnica din Cluj-Napoca și Domnului Prof. Dr. Fiz. Nicolae ȚIGĂU de la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați pentru ca mi-au făcut onoarea de a recenza teza și Domnului Prof. Dr. Ing. Cătălin FETECĂU președinte al comisiei de evaluare și susținere publică a tezei de doctorat.

Mulțumiri deosebite adresez membrilor comisiei de îndrumare, Prof. Dr. Fiz. Nicolae ȚIGĂU, Prof. Dr. Ing. Florentina POTECAȘU și Conf. Dr. Ing. Petrică ALEXANDRU, pentru toate sugestiile, ajutorul oferit la realizarea acestei teze și la formarea și dezvoltarea mea profesională.

Mulțumesc Domnului CS I Dr. Fiz. Silviu POLOȘAN (Institutul Național pentru Fizica Materialelor), Doamnei Prof. Dr. Chim. Rodica DINICĂ (Facultatea de Științe și Mediu), Doamnei CS I Dr. Ing. Munizer PURICA (INCD-IMT Bucuresti) și Domnului CS III Dr. Marius DUMITRU (Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației) pentru ajutorul în realizarea și interpretarea unor probe în vederea realizării acestei teze de doctorat, dar și pentru ideile și sfaturile acordate pentru șlefuirea acestui demers științific. Mulțumim Doamnei Prof. Dr. Chim. Rodica DINICĂ și pentru încredințarea a doi noi compuși organici sintetizați în grupul pe care îl coordonează, în vederea obținerii de filme semiconductoare pentru formarea de joncțiuni hibride cu nanostructurile ZnO-1D.

Doamnei CS III Dr. Ing. Lucica BOROICA și Domnului CS II Dr. Ing. Bogdan SAVA, de la Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, le sunt recunoscătoare pentru sprijinul acordat, sfaturile oportune și pentru răbdarea de care au dat dovadă la evoluția mea profesională și științifică.

Mulumesc programului ERASMUS+, în cadrul căruia am efectuat stagiul de cercetare de 3 luni la CENIMAT-I3N/FCT/UNL și proiectului PNII-PT-PCCA-2013-4-2104-D1-

NANOZON („Nanostructuri 1D și 2D pe bază de ZnO și procese tehnologice inovative pentru integrarea lor direct în dispozitive de sesizare gaze și de detecție a radiației UV”, Contract Nr.27/2014).

Tuturor colegilor mei de la „Laboratorul de Nanotehnologii chimice-LNC-CNMF și Laboratorul de Chimie organică de la Universitatea „Dunărea de Jos” le mulțumesc pentru frumoasa colaborare pe care am avut-o pe perioada stagiului doctoral.

Mulțumirile de final le adresez prietenilor mei, care m-au susținut cu răbdare și încredere, *părinților, surorilor și jumătății mele, Mihai Eftimie*, pentru că mi-au fost mereu alături și m-au sprijinit continuu în elaborarea tezei și nu numai!

Ana Filip

CUPRINS

	Pag. rez.	Pag. teză
Mulțumiri	i	iii
Introducere	v	Vii
Abrevieri	-	1
Lista de Figuri	-	3
Lista de Tabele	-	10
I. STADIUL ACTUAL PRIVIND OBȚINEREA DE MATERIALE NANOSTRUCTURATE OXIDICE ȘI HIBRIDE PENTRU DISPOZITIVE OPTOELECTRONICE		
Cap. 1. Nanostructuri oxidice și hibride	1	11
1.1. Aspecte generale privind materialele nanostructurate	1	11
1.2. Materiale oxidice nanostructurate 1D și nanostructuri hibride	1	12
1.3. Metode de obținere a materialelor nanostructurate	2	20
1.3.1. Metoda sol-gel de obținere a nanostructurilor oxidice și hibride	-	21
1.3.2. Metoda hidrotermală asistată de microunde pentru sinteza nanostructurilor 1D	2	24
Cap. 2. Dispozitive optoelectronice pe bază de nanostructuri oxidice și hibride	4	29
2.1. Structura și principiul de funcționare	4	29
2.1.1. Dispozitive emițătoare de lumină (LED)	-	30
2.1.2. Dispozitive organice cu emisie de lumină (OLED)	-	32
2.1.3. Dispozitive hibride cu emisie de lumină (HLED)	-	33
2.2. Caracteristicile dispozitivelor	5	38
2.2.1. Caracteristici optice	5	38
2.2.2. Caracteristici optoelectronice	-	41
2.3. Utilizarea nanostructurilor hibride pe bază de ZnO în dispozitive HLED	5	41
II. CONTRIBUȚII PROPRII LA OBȚINEREA DE MATERIALE NANOSTRUCTURATE OXIDICE ȘI STRUCTURI HIBRIDE PENTRU OPTOELECTRONICĂ		
Cap. 3. Metode utilizate la obținerea și caracterizarea nanomaterialelor și dispozitivelor obținute	6	43
3.1. Obținerea nanostructurilor 1D pe bază de ZnO	6	43
3.2. Obținerea joncțiunilor hibride anorganic (ZnO-1D)/organic	8	47
3.3. Depunerea contactelor	8	47
3.4. Metode de caracterizare a nanostructurilor și dispozitivelor aferente	8	48
3.4.1. Caracterizare morfologică și structurală	-	48
3.4.2. Caracterizare optică	-	49
3.4.3. Caracterizare electrică	-	49
3.4.4. Măsurarea proprietăților de foto/electroluminiscentă	-	50
Cap. 4. Nanostructuri ZnO-1D și hibride obținute prin creștere hidrotermală asistată de microunde	9	52
4.1. Morfologia nanostructurilor ZnO-1D	9	52
4.2. Structura chimică și cristalină	10	55
4.3. Proprietăți optice	12	57

Cuprins – continuare

	Pag. rez.	Pag. teză
Cap. 5. Nanostructuri 1D de ZnO pe substraturi sticlă/ITO obținute prin creștere hidrotermală asistată de microunde	14	65
5.1. Pregătirea substraturilor sticlă/ITO pentru creșterea ZnO-1D	14	65
5.2. Creșterea ZnO-1D pe substraturile sticlă/ITO	17	72
5.3. Caracterizarea structurală și morfologică a nanostructurilor	17	73
5.4. Proprietățile optice ale nanostructurilor	19	75
Cap. 6. Dispozitive hibride (HLED) pe bază de straturi ZnO-1D	20	77
6.1. Structura dispozitivelor construite	20	77
6.2. Dispozitive cu straturi ZnO NRs/PFO	22	79
6.2.1. Caracteristicile filmului organic PFO	22	79
6.2.2. Morfologia structurilor hibride ZnO NRs/PFO	-	81
6.2.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor	23	82
6.2.4. Proprietățile electrice ale dispozitivelor	-	84
6.2.5. Concluzii parțiale	-	84
6.3. Dispozitive cu straturi ZnO NRs/BP-NO ₂	24	85
6.3.1. Caracteristicile filmului organic BP-NO ₂	24	85
6.3.2. Morfologia structurilor hibride ZnO NRs/BP-NO ₂	25	87
6.3.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor	25	88
6.3.4. Proprietățile electrice ale dispozitivelor	-	91
6.3.5. Concluzii parțiale	-	92
6.4. Dispozitive cu straturi ZnO NRs/BP-Ph	26	92
6.4.1. Caracteristicile filmului organic BP-Ph	26	92
6.4.2. Morfologia structurilor hibride ZnO NRs/BP-Ph	27	94
6.4.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor	27	96
6.4.4. Proprietățile electrice ale dispozitivelor	-	100
6.4.5. Concluzii parțiale	-	101
6.5. Dispozitive cu straturi ZnO NRs/ amestec PFO&BP-NO ₂	29	101
6.5.1. Caracteristicile filmului organic PFO&BP-NO ₂	29	101
6.5.2. Morfologia structurilor hibride ZnO NRs/PFO&BP-NO ₂	30	103
6.5.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor	30	104
6.5.4. Proprietățile electrice ale dispozitivelor	-	109
6.5.5. Concluzii parțiale	-	109
6.6. Dispozitive cu straturi ZnO NRs/amestec PFO&BP-Ph	32	110
6.6.1. Caracteristicile filmului organic PFO&BP-Ph	32	110
6.6.2. Morfologia structurilor hibride ZnO NRs/PFO&BP-Ph	33	112
6.6.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor	33	113
6.6.4. Proprietățile electrice ale dispozitivelor	-	117
6.6.5. Concluzii parțiale	-	117
Cap. 7. Concluzii generale și contribuții proprii	35	120
7.1. Concluzii finale	35	120
7.2. Contribuții proprii	38	123
Listă de lucrări	39	126
Bibliografie	41	128

Introducere

Așa cum este cunoscut, proprietățile nanomaterialelor funcționale, oxidice sau hibride, pot fi modificate și adaptate pentru diferite aplicații prin alegerea cu atenție a parametrilor și metodei de sinteză, astfel încât aceasta să conducă la nanostructuri cu forme și dimensiuni precise, controlabile și reproductibile.

Materialele semiconductoare nanostructurate utilizate în electronică au atras atenția datorită tunabilității proprietăților optoelectrice generate de morfologia și dimensiunea lor la nanoscară.

Lucrarea de doctorat cu titlul „Nanostructuri oxidice și hibride obținute prin metode chimice din soluție pentru aplicații electronice și optoelectronice” și-a propus să utilizeze una dintre cele mai noi și eficiente abordări în sinteza de nanostructuri oxidice, prin utilizarea unei metode hibride constând în sinteza hidrotermală asistată de microunde.

Obiectivul general al lucrării a contat în studierea obținerii de matrice de nanostructuri semiconductoare 1D pe bază de oxid de zinc (ZnO-1D) ordonate și dense, crescute perpendicular pe diferite tipuri de substraturi și combinarea lor cu derivați organici noi cu grupări cromofore și potențial luminescente, în vederea realizării unor nanostructuri (joncțiuni) hibride cu proprietăți foto și/sau electroluminescente de tip HLED.

Obiective specifice:

1. Optimizarea parametrilor de creștere a matricelor ordonate și dense de ZNO-1D prin metoda hidrotermală asistată de microunde.
2. Optimizarea condițiilor de sinteză a matricelor de ZNO-1D pe substraturi de sticlă/ITO (electrod TCO) prin creștere hidrotermală asistată de microunde, în vederea integrării lor directe în dispozitive optoelectronice.
3. Optimizarea parametrilor de depunere a straturilor organice peste structurile ZnO-1D/ITO în vederea creării joncțiunii hibride ITO/ZnO-1D/derivat organic.
4. Realizarea dispozitivelor optoelectronice pe baza joncțiunilor hibride constituite din nanorodurile de ZnO și derivați organici noi cu grupări cromofore, ITO/ZnO-1D/derivat organic/Au, prin depunerea de electrozi de Au urmată de caracterizarea morfologică, structurală și electrooptică;
5. Investigarea morfologică, structurală, optică, electrică și optoelectronică a nanostructurilor și a dispozitivelor create.

Teza de doctorat a fost realizată în cotutelă cu doamna Prof. dr. Elvira Fortunato de la Departamentul de Știința Materialelor din cadrul Facultății de Științe și Tehnologie din Universitatea NOVA din Lisabona. Cercetările experimentale realizate în această teză au fost inițiate și desfășurate în cadrul Centrului de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale CNMF – Laboratorul de Nanotehnologii Chimice de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați și dezvoltate în colaborare cu Centrul de Investigare a Materialelor - Institutul de Nanostructuri, Nanomodelare și Nanofabricare CENIMAT de la Facultatea de Științe și Tehnologie din Universitatea NOVA din Lisabona (CENIMAT-I3N/FCT-UNL).

O parte dintre caracterizarile morfologice-structurale (SEM, XRD), optice și electrice au fost efectuate în cadrul Institutului Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor (INFLPR), a Institutului Național pentru Fizica Materialelor (INFIM) din Măgurele și a Institutului Național pentru Microtehnologii (INCD-IMT București).

Cercetările experimentale au fost posibile și datorită sprijinului financiar oferit de programul ERASMUS+, în cadrul căruia autoarea a efectuat un stagiul de cercetare de 3 luni

la CENIMAT-I3N/FCT/UNL, și proiectului PNII-PT-PCCA-2013-4-2104-D1-NANOZON („Nanostructuri 1D și 2D pe bază de ZnO și procese tehnologice inovative pentru integrarea lor direct în dispozitive de sesizare gaze și de detecție a radiației UV”, Contract Nr.27/2014).

Teza este structurată în două părți. Prima parte, „Stadiul actual privind obținerea de materiale nanostructurate oxidice și hibride pentru dispozitive optoelectronice”, cuprinde două capitole de sinteză a datelor actuale din literatura de specialitate privind metodele de obținere a nanostructurilor oxidice și hibride și informații despre dispozitivele optoelectronice pe bază acestora. Cea de a doua parte, „Contribuții proprii la obținerea de materiale nanostructurate oxidice și hibride pentru optoelectronică”, este alcătuită din cinci capitole care prezintă cecetările și rezultatele proprii privind sinteza nanostructurilor oxidice ZnO-1D și utilizarea lor la obținerea de structuri/joncțiuni hibride pentru aplicații în optoelectronică.

Capitolul 1. „Obținerea nanostructurilor oxidice și hibride” cuprinde aspecte generale despre metodele chimice din soluție de obținere a nanomaterialelor și o sinteză a datelor din literatură privind influența parametrilor de lucru asupra morfologiei și proprietăților nanostructurilor oxidice și hibride, în special pentru cele de oxid de zinc, în vederea utilizării acestora în dispozitive optoelectronice precum (H)LED-uri, celule solare și senzori.

Capitolul 2. „Dispozitive optoelectronice pe bază de nanostructuri oxidice și hibride” prezintă informații generale despre structura, modul de funcționare și metodele de caracterizare a dispozitivelor optoelectronice, precum și o sinteză din literatură privind utilizarea nanostructurilor hibride pe bază de ZnO în dispozitive HLED.

Capitolul 3. „Metode utilizate la obținerea și caracterizarea nanomaterialelor și a dispozitivelor opstudiate” conține descrierea metodelor folosite pentru obținerea nanostructurilor 1D pe bază de ZnO, a joncțiunii nanocompozite ZnO nanoroduri/compuși organici, depunerea contactelor și caracterizarea materialelor nanostructurate și a joncțiunilor aferente din punct de vedere morfologic, structural, optic și electric, precum și măsurarea proprietăților de fotoluminescență.

Capitolul 4. „Nanostructuri ZnO-1D și hibride obținute prin creștere hidrotermală asistată de microunde” discută rezultatele privind morfologia, structura chimică și cristalină, și influența acestora asupra proprietăților optice ale nanostructurilor de ZnO obținute pe substrat de sticlă prin metoda hidrotermală asistată de microunde.

Capitolul 5. „Nanostructuri 1D de ZnO pe substraturi sticlă/ITO obținute prin creștere hidrotermală asistată de microunde” prezintă rezultatele privind influența unor parametri de lucru asupra structurii și a proprietăților optice ale nanostructurilor 1D de ZnO obținute pe substrat sticlă/ITO (electrod TCO) prin metoda hidrotermală asistată de microunde.

Capitolul 6. „Diode hibride (HLED) pe bază de straturi ZnO-1D” prezintă morfologia, proprietățile optice, electrice și optoelectrice ale dispozitivelor cu **joncțiune hibridă anorganic (ZnO1D)/organic**. Ca și componentă (film) organic a(l) joncțiunii au fost folosiți următorii compuși: polimer comercial poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil), abreviat PFO, și o serie de compuși heterociclici aromatici cu diferite grupări cromofore (abreviați BP-NO₂ și BP-Ph), precum și amestecuri echimolare de PFO și derivați organici.

Capitolul 7. „Concluzii finale și contribuții” sintetizează concluzii rezultate în urma studiilor realizate în cadrul acestei teze, evidențiind principalele contribuții personale.

Lista de lucrări publicate sau prezentate la manifestări științifice, precum și lista referințelor bibliografice sunt prezentate la sfârșitul tezei.

Noutatea și originalitatea tezei constau în:

- Optimizarea parametrilor de obținere a filmelor subțiri sol-gel de ZnO pe substrat de sticlă acoperite cu electrozi de ITO, prin modulul de tratare termică post depunere cu sistem de încălzire rapidă RTA (rapid thermal annealing), comparativ cu încălzirea pe plită electrică.
- Obținerea de matrici nanostructurate de ZnO-1D ordonate, dense și omogene, crescute perpendicular pe substrat de sticlă/ITO prin metoda hidrotermală asistată de microunde.
- Caracterizarea complexă a unor noi filme organice pe bază de compuși heterociclici aromatici (abreviați în lucrare BP-NO₂ și BP-Ph) sintetizați în cadrul laboratorului de Chimie organică de la Facultatea de Științe și Mediu din UDJG (coordonat de dna Prof. Dr. R Dinică).
- Obținerea de dispozitive optoelectronice constituite din nanoroduri de ZnO și straturi organice noi cu grupări cromofore, sticlă/ITO/ZnO-1D/derivat organic/Au.
- Investigarea optoelectrică a noilor nanostructuri hibride obținute și a dispozitivelor create pe baza acestora.

Capitolul 1. Nanostructuri oxidice și hibride

1.1. Aspecte generale privind materialele nanostructurate

Materialele semiconductoare nanostructurate 1D suscită un interes deosebit din punct de vedere al cercetărilor, dar și al aplicațiilor, datorită proprietăților chimice și fizice speciale datorate confinării cuantice 1D, motiv pentru care se mai numesc și „fire cuantice”. Acestea prezintă un potențial foarte mare pentru aplicații în celule solare, diode emițătoare de lumină, tranzistori etc, care permit transportul direcționat al purtătorilor de sarcini electrice. În morfologiile 1D, generarea purtătorilor de sarcini electrice este mai mare pe direcția creșterii acestora (lungime), astfel transportul purtătorilor de sarcini este mai rapid și recombinarea purtătorilor de sarcini este împiedicată. Aceste nanostructuri creează anumite funcții (precum conductivitatea electrică) în dispozitivele care le conțin [1.4, 1.7, 1.9, 1.13-1.17].

1.2. Materiale oxidice nanostructurate 1D și nanostructuri hibride

Oxidul de zinc (ZnO) este unul din cei mai utilizați semiconductori de tip *n*, fiind ieftin, disponibil și simplu de fabricat. Este un material cu stabilitate termică și chimică la temperatura camerei, o energie a benzii interzise de 3,37eV și o stabilitate mai mare a excitonilor decât TiO₂ [1.38-1.39]. De asemenea, în comparație cu TiO₂, oxidul de zinc prezintă o mobilitate mai bună a electronilor. Datorită acestor proprietăți deosebite, oxidul de zinc este larg utilizat în multe domenii precum: electronica transparentă, optoelectronică, fotocataliză, în dispozitive piezoelectrice, senzori UV, senzori de gaze, senzori optici, celule solare, diode emițătoare de lumină, în structura agenților antibacterieni etc. [1.5,1.38-1.40].

Morfologia și proprietățile nanostructurilor 1D pe bază de oxid de zinc sunt influențate de metoda de sinteză și de parametrii de lucru (temperatura de reacție, timpul de reacție, precursorul). Așadar, prin manipularea condițiilor de reacție se pot sintetiza nanostructuri de ZnO cu diferite morfologii, precum nanoace [1.5], nanofire [1.4, 1.7], nanobaghete [1.7], nanoflori [1.5], nanoplachete [1.41].

Nanostructurile de ZnO pot fi crescute pe diferite tipuri de substraturi precum sticlă, siliciu (Si), materiale textile, oxid de indiu dopat cu staniu (In₂O₃:Sn, abreviat ITO – indium tin oxide), dar și substraturi polimerice (polietilenă tereftalată/PET, Policarbonat/PC) [1.43]. Astfel, nanostructurile de ZnO pot fi utilizate și în dispozitive cu structură hibridă organică-anorganică. De exemplu, mulți cercetători au utilizat nanostructuri de ZnO în diodele hibride emițătoare de lumină (HLED – hybrid light emitting diode) ca strat transportator de electroni (ETL – electron transport layer) [1.4-1.5,1.16,1.39,1.44-1.45].

Materialele hibridele nanostructurate conțin, de obicei, nanostructuri de oxizi metalici semiconductori și materiale organice. Sunt caracterizate prin mărimea și tipul precursorului organic sau anorganic. Ele combină abilitatea de autoasamblare a polimerilor (componentelor organice care se comportă ca matrice) și funcționalitatea compușilor anorganici încorporați în polimeri (folosiți ca nanomateriale de umplutură). În astfel de sisteme hibride, deși polimerul dictează modul de asamblare a nanostructurilor anorganice, caracteristicile componentului organic (de exemplu cristalinitatea) sunt afectate/îmbunătățite de componenta anorganică obținându-se astfel proprietăți electrice, termice, fizice și chimice mai bune decât cele ale materialele compozite convenționale. Așadar, proprietățile speciale ale nanomaterialelor

hibride se bazează pe interacțiunile interfaciale dintre componenta anorganică și cea organică. Un alt avantaj al acestora este faptul că prezintă o stabilitate coloidală mai mare prin pasivarea suprafeței componente anorganice 1D, reducând astfel tensiunea superficială dintre cele două componente (organică-anorganică) [1.48-1.51].

1.3. Metode de obținere a materialelor nanostructurate

1.3.2. Metoda hidrotermală asistată de microunde pentru sinteza nanostructurilor 1D

Metoda hidrotermală este o metodă de obținere din soluție apoasă la temperaturi joase (100-200°C) și la presiuni mai mari decât cea atmosferică (1-5 atm). Presiunea este creată cu ajutorul unui vas de politetrafluoretilenă (teflon $(C_2F_4)_n$) introdus într-un recipient rezistent la presiune (autoclavă) [1.38, 1.45].

Principiul metodei (Figura 1.20) constă în creșterea vitezei de reacție prin încălzire direct în tot volumul mediului de reacție. Mecanismul de reacție este constituit din reacții de hidroliză a reactanților (1) și reacții de condensare a produșilor de hidroliză (2) formați în prima etapă. În urma acestor reacții se obțin nanostructuri oxidice cu un grad ridicat de cristalinitate [1.45, 1.63].

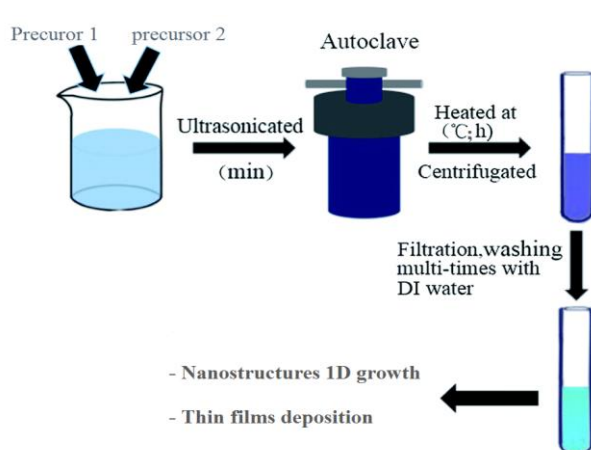


Fig. 1.20. Etapele metodei hidrotermale [1.63]

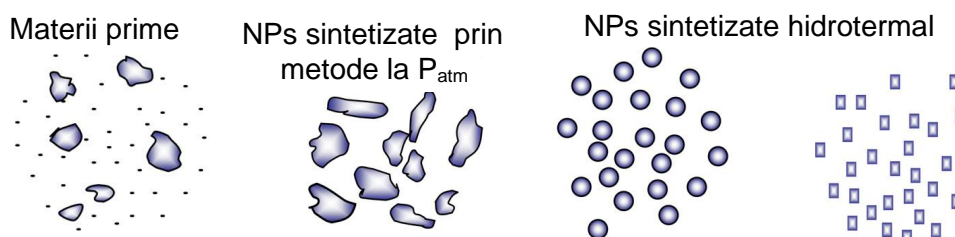


Fig. 1.21. Diferențe morfologice între nanoparticulele sintetizate prin metoda hidrotermală comparativ cu cele obținute prin metode convenționale [1.62]

Unul dintre cele mai mari avantaje ale acestei metode este încălzirea volumetrică, care asigură un regim omogen de temperatură în tot volumul de reacție (Figura 1.27). Alte avantaje ale sintezei hidrotermale sunt: timpul scurt de reacție, puritate și omogenitate ridicată a nanostructurilor obținute, posibilitatea de a controla dimensiunea, forma și cristalinitatea produsului final obținut prin modificarea parametrilor de lucru precum temperatura și timpul de reacție, tipul de solvent și de precursor etc. Se folosesc echipamente simple, cu consum energetic scăzut [1.41, 1.62, 1.64-1.65]. Această metodă crește reactivitatea chimică a reactantului, creând posibilitatea de a sintetiza și materiale care nu pot fi obținute prin metode în fază solidă [1.45, 1.66-1.67]. În Figura 1.21 se pot observa diferențele de morfologie între nanoparticulele sintetizate prin metoda hidrotermală și prin cele convenționale [1.62].

Metoda hidrotermală asistată de microunde este o metodă simplă, cu un consum redus de energie. Față de metoda hidrotermală clasică, cea asistată de microunde prezintă următoarele avantaje: îmbunătățește procesul de difuzie obținându-se puritatea fazelor cu un randament mai bun, grăunții sunt distribuiți mai uniform, timpul de sinteză este mai scurt (câteva minute față de câteva ore în metoda hidrotermală). Un alt avantaj îl reprezintă faptul că această metodă oferă posibilitatea de a obține diferite morfologii prin varierea puterii de iradiere cu microunde [1.38,1.43,1.67,1.70-1.72].

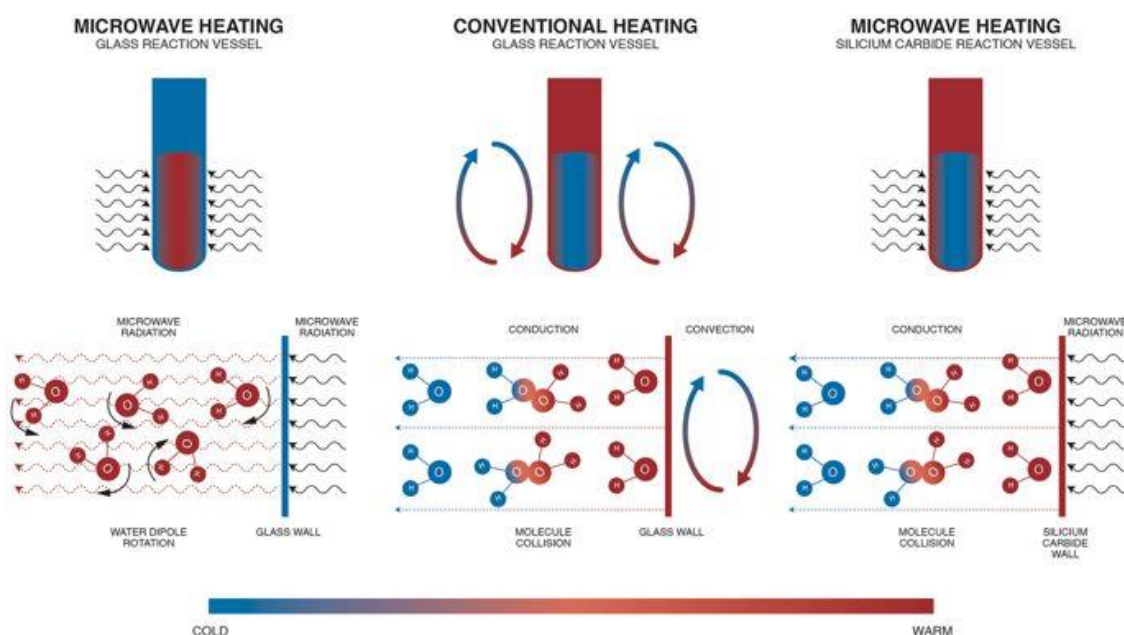


Fig. 1.27. Mecanismul de încălzire pentru diferite metode de încălzire [1.74]

Diferența fundamentală dintre cele două metode de sinteză hidrotermală (convențională și asistată de microunde) constă în **mecanismul de încălzire**. În cazul metodei hidrotermale convenționale, căldura este generată prin încălzirea elementelor radiative ale cuptorului și transferată apoi către probă prin radiație, conducție sau convecție (Figura 1.27). Ca atare, proba este încălzită neomogen, temperatura fiind mai ridicată la suprafața acesteia decât în mijlocul ei. În cazul metodei hidrotermale asistată de microunde, moleculele materialului absorb direct energia microundelor și apoi o transformă în căldură în interiorul lor, temperatura fiind transferată rapid și omogen în tot materialul [1.70, 1.72-1.75]. În Figura 1.27 se poate observa modul de încălzire a probelor prin metoda hidrotermală clasică în interiorul unei autoclave din oțel inoxidabil, comparativ cu metoda asistată de microunde care utilizează un vas de reacție transparent la microunde din politetrafluoroetilena (PTFE) [1.75].

Dispozitive optoelectronice pe bază de nanostructuri oxidice și hibride

2.1. Structura și principiul de funcționare

Dispozitivele de tip LED (light emitting diode) sunt dispozitive optoelectronice care convertesc energia electrică în energie luminoasă în mod direct, prin efect electro-optic. Sunt construite dintr-o joncțiune formată prin contactul direct dintre un material semiconductor de tip- n (în care purtătorii majoritari sunt sarcinile negative, electronii) și un material semiconductor de tip p (în care purtătorii de sarcini majoritari sunt golurile - sarcini încărcate pozitiv) [2.1, 2.3-2.5, 2.9].

În prezent se cunosc trei tipuri de dispozitive fotoemițătoare, în funcție de natura materialelor semiconductoare care compun joncțiunea: diode anorganice – LED (Inorganic Light Emitting Diodes), diode organice – OLED (Organic Light Emitting Diodes) și diode hibride – HLED (Hybrid Light Emitting Diodes).

Principiul de funcționare a unui dispozitiv de tip LED constă în conversia curentului electric în energie/radiație electromagnetică. Atunci când un curent electric trece prin LED, acesta generează o lumină în zona activă. La aplicarea tensiunii electrice, electronii din banda de valență acumulează suficientă energie pentru a putea trece în banda de conducție, creând astfel golurile în banda de valență. La scurt timp, acești electroni se reîntorc la starea lor inițială de energie joasă și se recombină cu golurile din banda de valență. Energia pierdută de electroni la recombinare este eliberată sub formă de fotoni de lumină (Fig. 2.9 a) [2.10-2.11]. Fundalul albastru îl reprezintă filmul organic care este alcătuit din specii moleculare ce transportă purtătorii de sarcini injectați de contactele metalice ale dispozitivului. Punctele roșii sunt moleculele/nanostructurile anorganice care sunt dispersate în matricea albastră.

În Figura 2.9 (b) se pune în evidență mecanismul de emisie a luminii atunci când stratul emițător este un material hibrid. În cazul dispozitivului HLED, în care stratul emițător este reprezentat de o structură hibridă multistrat, joncțiunea este creată la interfața dintre cele două straturi de materiale semiconductoare: semiconductorul anorganic de tip n (EML) și semiconductorul organic de tip p (HTL). La această interfață (zona activă) are loc recombinarea electronilor cu golurile, cu emiterea de lumină [2.21-2.22].

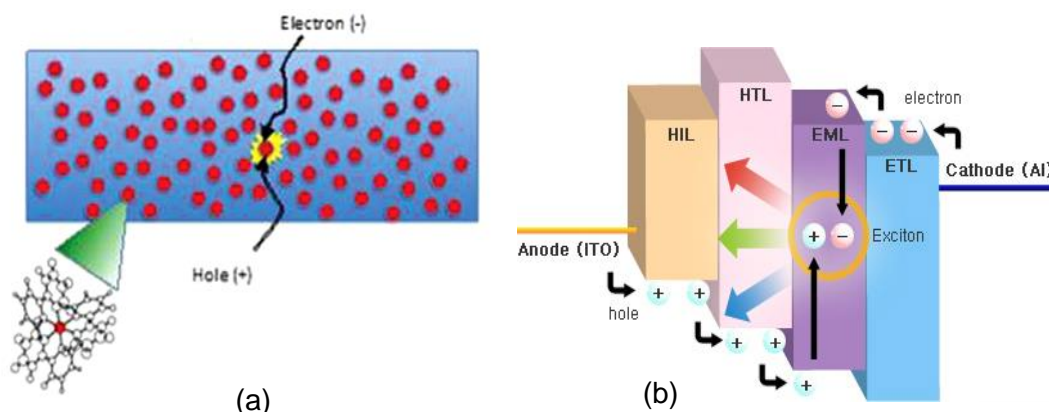


Fig. 2.9. Mecanismul de recombinare a electronilor cu golurile din interiorul materialului (a) și mecanismul de emisie a luminii într-un dispozitiv HLED (b) [2.21-2.22]

2.2. Caracteristicile dispozitivelor

2.2.1. Caracteristici optice

Din punct de vedere al proprietăților luminescente, nanostructurile 1D de oxid de zinc sunt caracterizate de două tipuri de emisie [2.32-2.35]:

1) emisie în ultraviolet, lângă marginea benzii UV (NBE – near band edge UV emission), cu maxime la 270 și 380 nm;

2) emisie în vizibil datorată nivelelor adânci (DLE – deep levels emission sau DBE – deep band emission), benzile de la 400 nm până la 750 nm.

Nanostructurile de oxid de zinc absorb și emit în spectrul vizibil datorită energiei mari de legare a excitonilor (aprox. 60 meV). Defectele acestora provenite din DLE fac ca tranzițiile electronilor să conducă la emisia de lumină în spectrul vizibil. Proprietățile de emisie a nanorodurilor (NRs) și a nanofirelor (NWs) depind de concentrația și tipul de defecte din interiorul acestora. A. Bera și col. [2.36] și Y.H. Leung și col. [2.37] au arătat că proprietățile de emisie ale nanostructurilor depind de morfologia acestora și de tratamentele termice aplicate în atmosferă controlată.

2.3. Utilizarea nanostructurilor hibride pe bază de ZnO în dispozitive tip HLED

Materialele hibride pe bază de ZnO sunt frecvent utilizate în ultimii ani pentru dispozitive optoelectronice de tip HLED datorită proprietăților menționate mai sus. Dispozitivul de tip HLED cu structură hibridă **Au/ZnO NRs/PFO/p-Si/Al** a fost obținut și analizat de Sadia Sarahnaz și colaboratorii acesteia (Figura 2.25) [2.39].

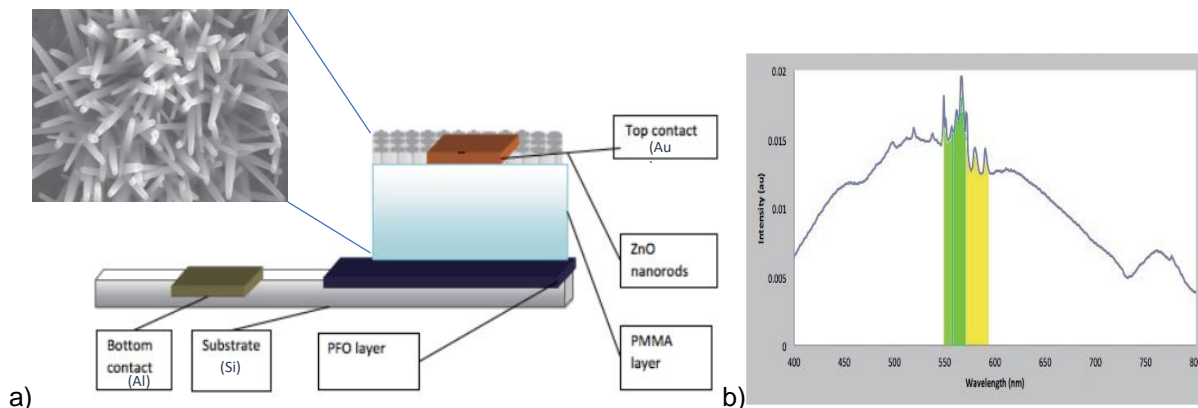


Fig.2.25. Reprezentarea dispozitivului hibrid cu structura **Au/ZnO NRs-PMMA/PFO/p-Si/Al** (a) și a caracteristicile optice (emisiile) ale acestuia (b) [2.39]

În dispozitivul din Figura 2.25, stratul organic este constituit din polimerul PFO – Poli(9,9-di-*n*-octilfluorenil-2,7-diil) cu proprietăți electroluminescente, deșus pe nanofirele de ZnO crescute prin metoda hidrotermală. Înainte de depunerea stratului de PFO, între nanorodurile obținute s-a deșus un strat de PMMA – poli(metilmecrilat), pentru a umple aceste spații, oferind astfel izolarea electrică a nanorodurilor [2.39]. Imaginea SEM (Figura 2.25 a) arată formarea nanorodurilor de ZnO, iar în Figura 2.25 (b) se observă răspunsul optic al dispozitivului (datorat zonei active creată la interfața ZnO NRs în PMMA/PFO) în intervalul de lungimi de undă corespunzătoare culorilor galben-verde.

Capitolul 3.

Metode utilizate la obținerea și caracterizarea nanomaterialelor și dispozitivelor studiate

3.1. Obținerea nanostructurilor 1D pe bază de ZnO

I. Obținerea nanostructurilor 1D pe bază de ZnO pe substrat de sticlă

Stratul de ZnO a fost depus pe substrat prin tehnica de centrifugare (spin-coating) și apoi tratat termic între 90-180°C. Nanostructurile de oxid de zinc au fost sintetizate prin metoda hidrotermală asistată de microunde (Cuptor cu microunde Samsung ME71A - puterea maximă de 800 W) variind puterea și timpul de iradiere.

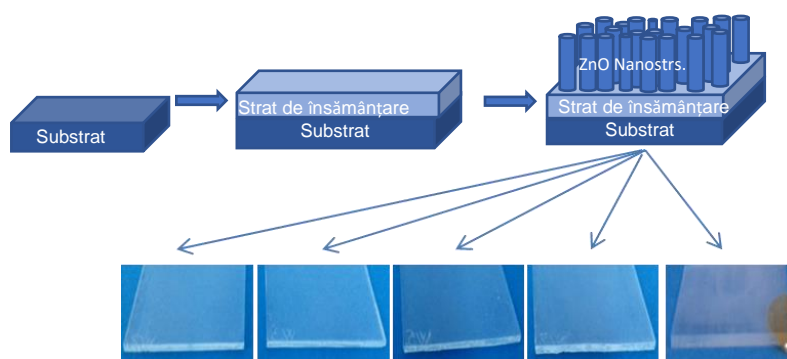


Fig. 3.2. Etapele creșterii NSs ZnO-1D

Tabelul 3.1. Codurile și parametrii de lucru pentru nanostructurile obținute prin metoda hidrotermală de sinteză asistată de microunde pe diferite substraturi

Cod probă	Substrat	Puterea de iradiere MW (W)	Durata de iradiere MW (min)
M1	Sticlă 1	350	3
M2	Sticlă 1	350	4
M3	Sticlă 1	350	5
M4	Sticlă 1	450	3
M5	Sticlă 1 cu ITO	350	3
M6	Sticlă 2	450	3
M7	Sticlă 3	450	3
M8	Sticlă 3	525	3
M9	Sticlă 3	600	3
M10	Sticlă 4 (PVD)	450	3
R1	Sticlă 1	-	-
R2	Sticlă 2	-	-
R3	Sticlă 2 cu ITO	-	-

Substratul pregătit anterior a fost imersat în soluția de creștere din autoclavă, cu stratul de însămânțare orientat în jos, pentru a împiedica atașarea nanoparticulelor de ZnO dispersate în soluție pe nanoroduri în timpul procesului de creștere [3.2]. Parametrii de lucru și codificarea probelor sunt prezentate în tabelul 3.1.

II. Obținerea nanostructurilor 1D pe bază de ZnO pe substrat de sticlă acoperită cu ITO

Substraturile pentru creșterea nanostructurilor au fost pregătite prin depunerea unui film subțire de ZnO prin metoda sol-gel, tehnica centrifugării, la diferite viteze de rotație. Au fost folosite două tipuri de tratament termic post-depunere, încălzire rapidă RTA (rapid thermal annealing) (Fig. 3.3) sau încălzire pe plită electrică.



Fig. 3.3. Aparat de tratament termic rapid (RTA) [CENIMAT/I3N/FCT/UNL]

S-au variat viteza de încălzire a probelor și durata de tratament termic, pentru a obține parametrii optimi de lucru. Pe baza rezultatelor obținute, au fost alese trei seturi de substraturi însămânțate (pentru creșterea ulterioară de nanoroduri) notate R1, R2 și R3 (Tabel 3.1). În cazul primelor două serii (R1 și R2), substratele au fost tratate termic cu sistemul RTA timp de 1 minut și, respectiv, 5 minute; pentru seria R3 tratamentul termic s-a efectuat pe plită. Pe aceste substraturi (R1-3) au fost crescute nanostructurile 1D de ZnO (notate ZnO-1D) prin metoda hidrotermală asistată de microunde, cu ajutorul reactorului CEM Discover SP (Figura 3.4). Pentru obținerea ZnO-1D s-a variat puterea de iradiere (50 W și 100 W), în timp ce temperatura (90°C) a rămas constantă. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru creșteri la 100 W. Probele ZnO-1D rezultate au fost notate cu R1N, R2N și R3N, în concordanță cu substratele folosite (R1, R2 și R3).

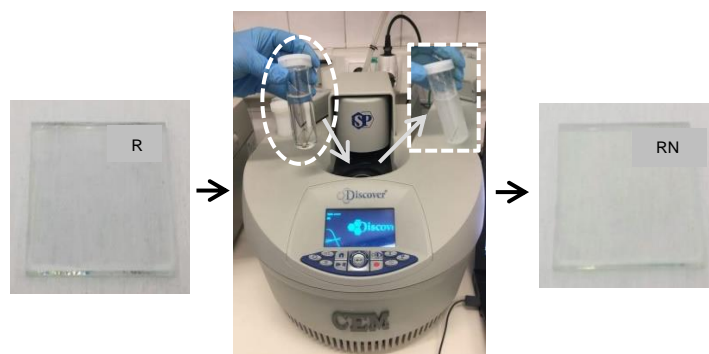


Fig. 3.4. Reactor pentru sinteze asistate de MW și imagini ale substratului înainte (R) și după (RN) sinteza asistată de MW a ZnO-1D [CENIMAT/I3N/FCT/UNL]

3.2. Obținerea joncțiunii hibride anorganic (ZnO-1D)/organic

Pentru crearea joncțiunilor hibride, au fost depuse diferite straturi organice prin metoda centrifugării la o viteză de rotație de 2000 rpm. Straturile depuse au fost tratate termic la aprox. 100 °C.

Soluțiile utilizate pentru depunerea stratului organic al joncțiunilor hibride s-au preparat după cum urmează:

1. Soluția de polimer comercial poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil), abreviat PFO, a fost obținută prin dizolvare în toluen și agitare magnetică.
2. Soluție de 1,1'-dietildicarboxilat-3,3'-bis(p-nitrobenzoil)-7,7'-bis(indolizină), abreviat BP-NO₂, a fost obținută prin dizolvare în cloroform sub agitare magnetică.
3. Soluția de 1,1'-dietildicarboxilat-3,3'-bis(benzoil)-7,7'-bis(indolizină), abreviat BP-Ph, a fost obținută prin dizolvarea compusului organic în cloroform.
4. Soluțiile de amestecuri PFO cu BP-NO₂ și PFO cu BP-Ph au fost obținute în cloroform.

3.3. Depunerea contactelor

Depunerea contactelor metalice a fost realizată prin metoda fizică de depunere din fază de vapori (PVD – physical vapor deposition), folosind aurul (Au) depus cu ajutorul unor măști (Figura 3.6).

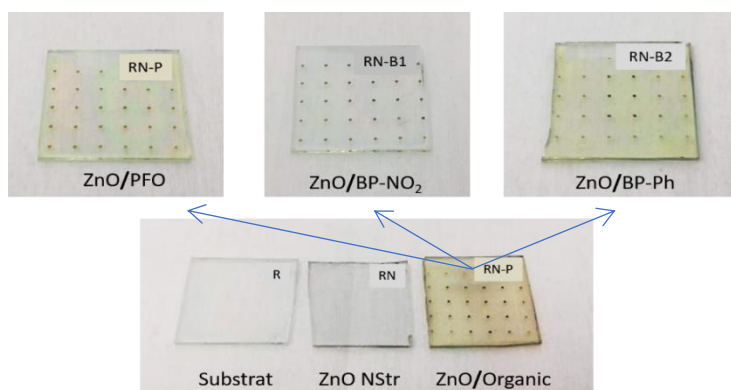


Fig. 3.6. Imagini ale dispozitivelor ITO/ZnO-1D/compus organic/Au create pentru măsurarea proprietăților de fotoluminescență; componenta organică a fost PFO, BP-NO₂ și BP-Ph

3.4. Metode de caracterizare a materialelor nanostructurate și dispozitivelor aferente

Pentru caracterizarea nanostructurilor 1D și a dispozitivelor aferente au fost folosite metode de analiză morfologică (SEM, AFM), structurală (XRD, FTIR), optice (T, R, E_g), electrice (curbe I-V) și optoelectronice (fotoluminescență, electroluminescență).

Măsurătorile de spectroscopie de fotoluminescență s-au efectuat cu un spectrofotometru JASCO J-815. Spectrele de fotoluminescență ale structurilor și dispozitivelor obținute au indicat emisii în spectrul vizibil (400-800nm) prin excitare la 400nm.

Capitolul 4.

Nanostructuri ZnO-1D obținute prin creștere hidrotermală asistată de MW

În sinteza nanostructurilor 1D ZnO prin metoda hidrotermală asistată de microunde, s-a urmărit efectul puterii radiației MW, timpului de sinteză și a numărului de straturi de însămânțare asupra morfologiei și a proprietăților optice ale matricilor de ZnO-1D obținute.

Nanostructurile au fost crescute pe substrat de sticlă și sticlă cu ITO (indium tin oxide), variind puterea și timpul de iradiere asupra probelor (Tabelul 3.1). Probele obținute au fost analizate morfologic (SEM), structural (XRD și FTIR) și optic (spectroscopie UV-Vis).

4.1. Morfologia nanostructurilor ZnO-1D

Din Figurile 4.3 și 4.5 se observă cum variază forma și dimensiunile NSs 1D ZnO crescute la 350 W, odată cu variația duratei de sinteză, dar și a tipului de substrat pe care au crescut. Astfel, diametrul NSs crește de la 360 la 431 nm atunci când timpul de sinteză crește de la 2 la 4 minute (Fig. 4.3). Pentru sinteza probelor M1 și M4 s-a urmărit variația puterii de iradiere cu microunde (a se vedea Tabelul 3.1). S-a observat că diametrul nanorodurilor scade de la 360 la 340 nm atunci când puterea MW crește de la 350 la 450 W (Figura 4.2 a și b, teza) [4.1].

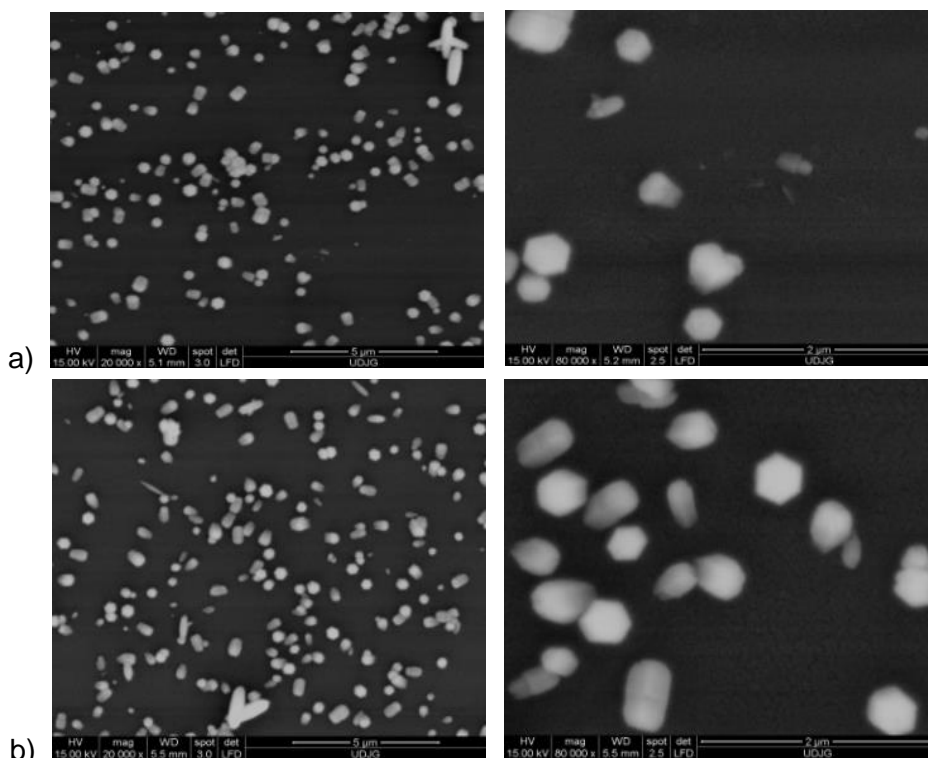


Fig. 4.3. Imaginile SEM (mărimi 5 μ m și 2 μ m), pentru nanostructurile M1 – 3 minute (a) și M2 - 4 minute (b) la 350 W [4.1]

În Figura 4.5 se pune în evidență efectul grosimii filmului sol-gel de ZnO asupra morfologiei nanostructurilor crescute la 450 W timp de 3 min (probele M4, M6, M7 și M10,

Tabel 3.1), ale căror imagini SEM sunt prezentate în Figura 4.5. Se observă că densitatea de nanoroduri crește cu grosimea stratului de ZnO [4.1].

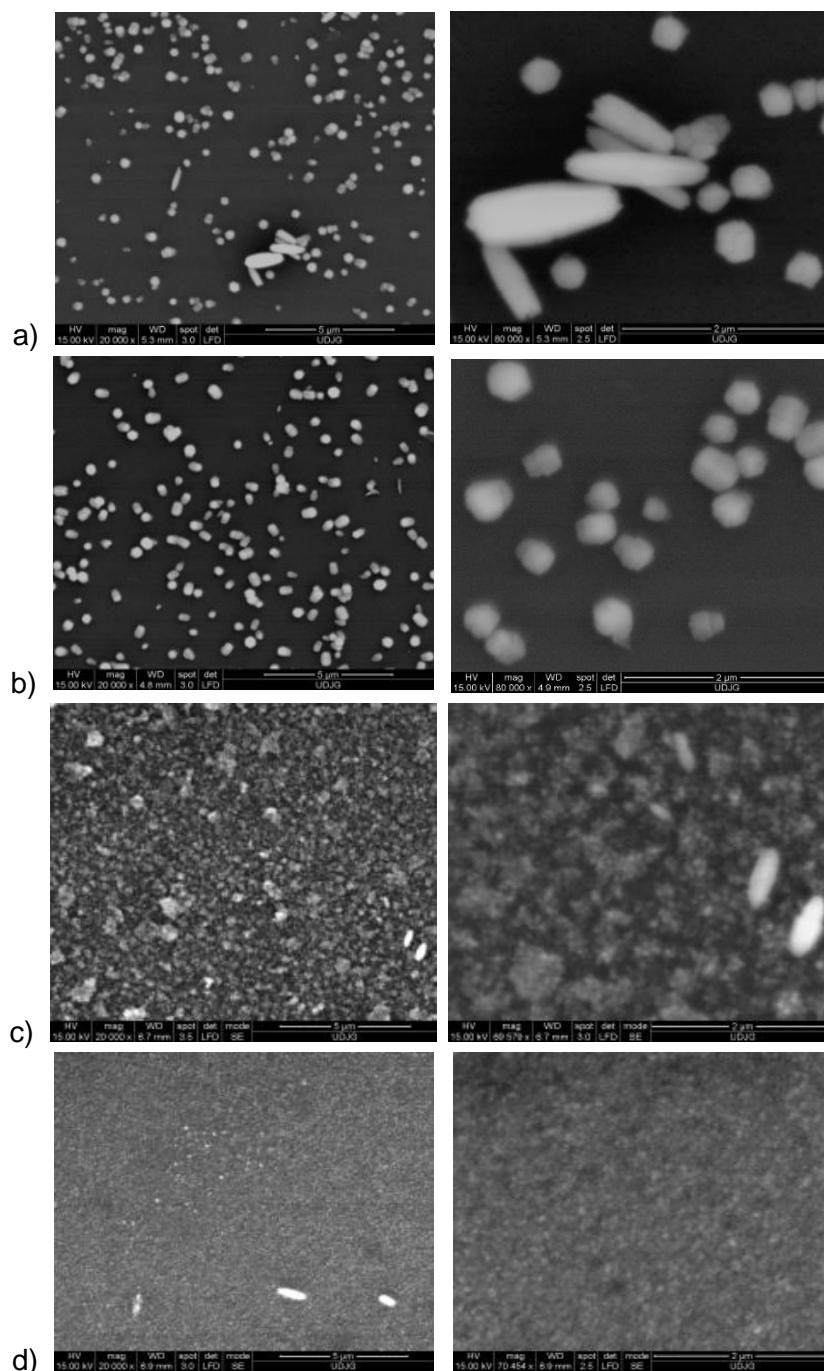


Fig. 4.5. Imagini SEM ale nanostructurilor obținute la 450 W timp de 3 minute cu diferite grosimi ale filmului de ZnO: M4 (a), M6 (b), M7(c) și M10 (d). [4.1]

4.2. Structura chimică și cristalină

Spectrele FTIR ale ZnO-1D obținute sunt prezentate în Figura 4.6. În intervalul $550\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ apar benzi de absorbție intense care pun în evidență formarea fazei de oxid de zinc,

pentru toate probele analizate. Prezența benzilor de absorbție caracteristice grupelor funcționale C-H (la 1457 cm^{-1}), N-H (la 1559 și 729 cm^{-1}) și COO (la 1717 cm^{-1}) indică urme de reactivi (HMTA și azotat de zinc) din soluția de creștere [4.2].

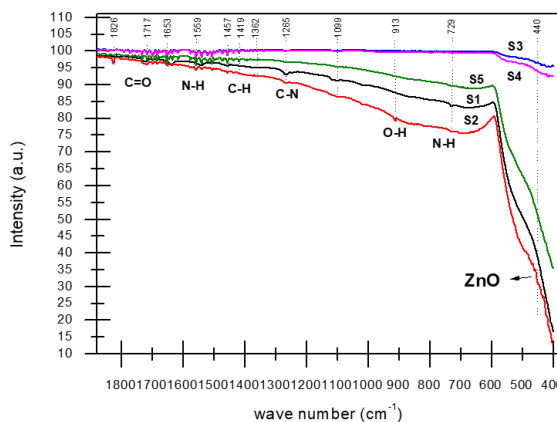


Fig. 4.6. Spectrele FTIR ale nanostructurilor de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde [4.2]

Structura cristalină a nanostructurilor a fost identificată prin difracție de raze X (Figurile 4.7-4.9), toate probele analizate prezentând nanostructuri pure de ZnO de tip wurtzit, nefiind detectate peak-uri care să corespundă unor impurități cristaline.

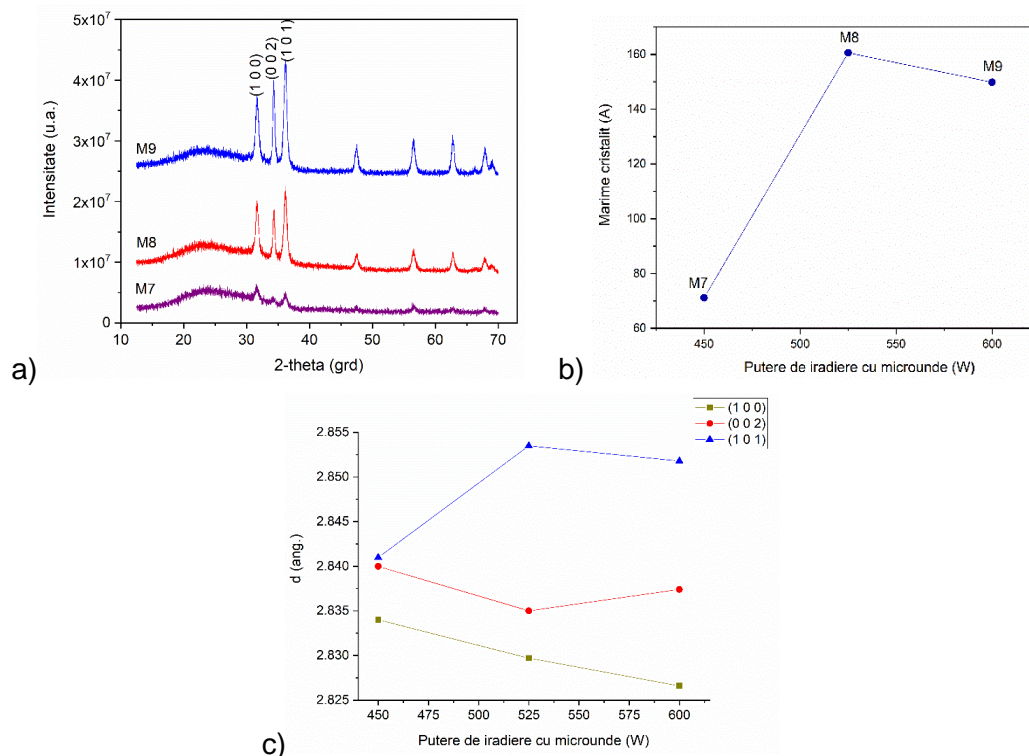


Fig. 4.7. Difractogramele de raze-X (a), variația mărimii cristalitului (b) și a distanței interplanare/ d (c) în funcție de puterea de iradiere cu microunde aplicată la creșterea nanostructurilor M7, M8 și M9.

Difractogramele prezentate în Figura 4.7 evidențiază efectul puterii MW utilizate la sinteză asupra gradului de cristalizare (a), dimensiunii de cristalit (b) și a distanței interplanare

(c) a nanostructurilor ZnO-1D obținute. Mărima cristalitului crește de la 71,1 nm pentru proba M7 iradiată cu 450 W la 160,6 nm pentru proba M8 iradiată cu 525 W. Pentru proba M9, crescută la 600 W, s-a înregistrat o ușoară scădere la 149,8 nm [4.2].

Efectul duratei de creștere asistată de MW (3-5 min, 350 W) asupra formării structurii cristaline a ZnO-1D este ilustrat în Figura 4.8 (aplicată probelor M1, M2 și M3). Mărima medie a cristalitului scade cu creșterea timpului de iradiere, de la 24,1 nm pentru proba M1 la 24,0 nm pentru proba M2, micșorându-se până la 15,3 nm pentru proba M3 care a fost iradiată timp de 5 minute.

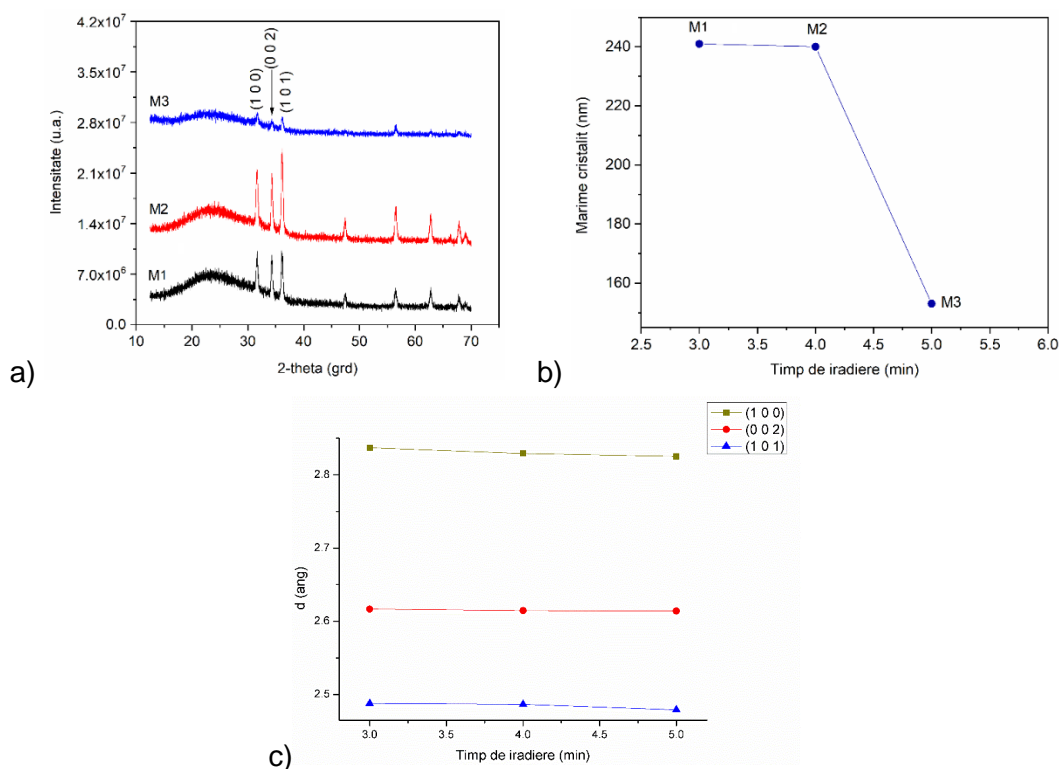


Fig. 4.8. Difractogramele de raze-X (a), variația mărimii cristalitului (b) și a distanței interplanare/d (c) în funcție de durata creștere a nanostructurilor M1, M2 și M3.

4.3. Proprietățile optice

Efectul puterii MW asupra proprietăților optice ale nanostructurilor de ZnO-1D crescute timp de 3 minute la 450, 525 și 600W (probele M7-M9) este prezentat în Figura 4.11. Spectrele UV-Vis arată o transmisie optică între 75 și 90 %. Reflexia este între 4,8-6,8 % în spectrul vizibil și în NIR și scade cu creșterea puterii de iradiere, indicând o creștere a rugozității stratului de ZnO-1D [4.2]. Valoarea energiei benzii interzise scade cu creșterea puterii MW de la 3,76 eV (proba M7) la 3,59 eV (proba M9) [4.2].

Mărirea duratei de sinteza asistată de MW influențează de asemenea semnificativ proprietățile optice ale nanostructurilor M1-M3 (Figura 4.13). Transmisia optică se încadrează între 50 și 75 % în spectrul vizibil, urcând până la 80 % pentru spectrul NIR, iar valoarea energiei benzii interzise variaza de la 3,73 la 3,64 eV.

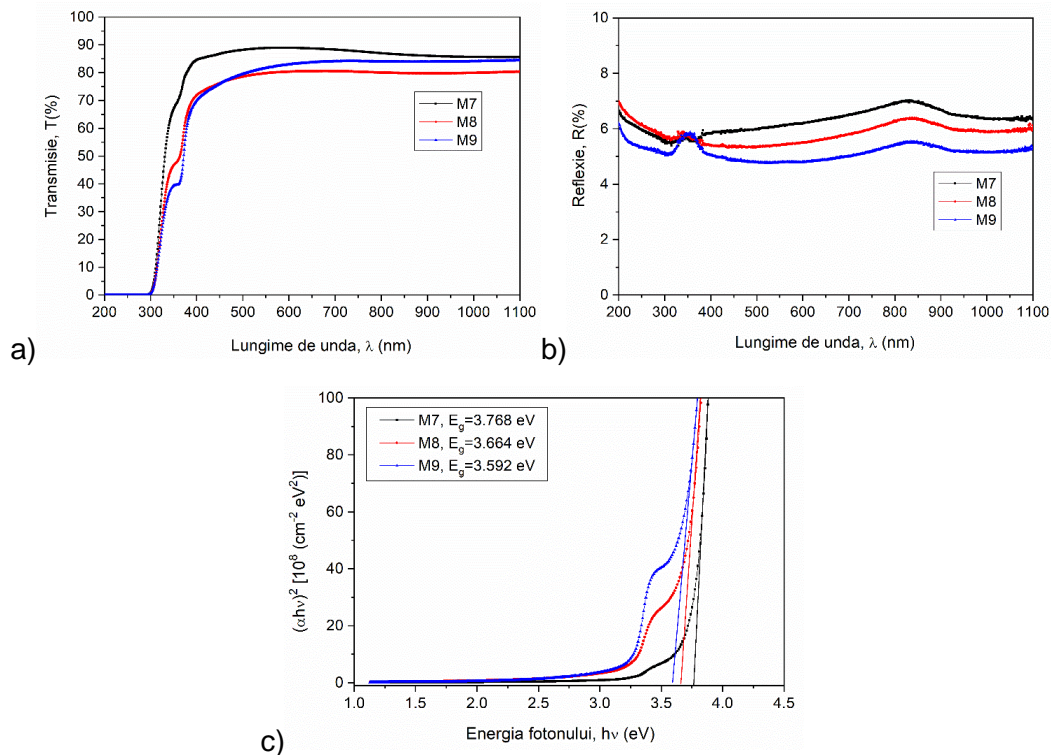


Fig. 4.11. Spectrele de transmisie, reflexie și valorile energiei benzii interzise (E_g) pentru nanostructurile M7, M8 și M9 [4.2]

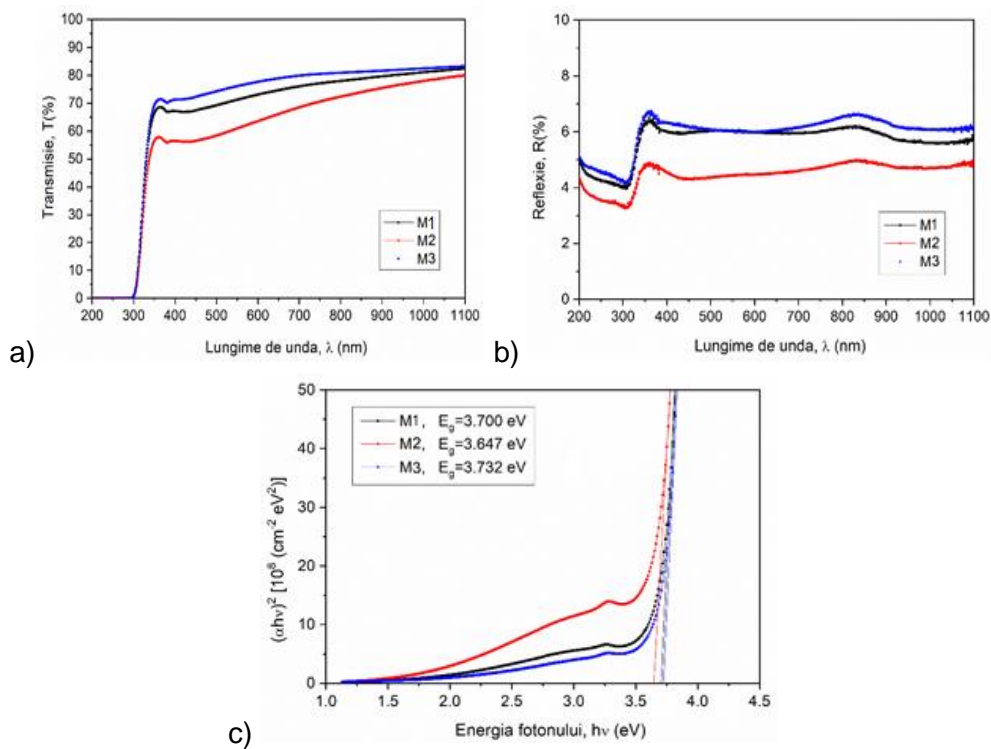


Fig. 4.13. Spectrele de transmisie (a), reflexie (b) și valorile energiei benzii interzise (c) pentru nanostructurile M1, M2 și M3

Analizele optice pentru probele M4, M6, M7 și M10 sunt prezentate în Figura 4.15. Pentru probele M4 și M6, transmisia optică variază între 60-80 %, iar pentru probele cu stratul de însămânțare mai gros (M7 și M10) transmisia crește până la 90 % [4.1].

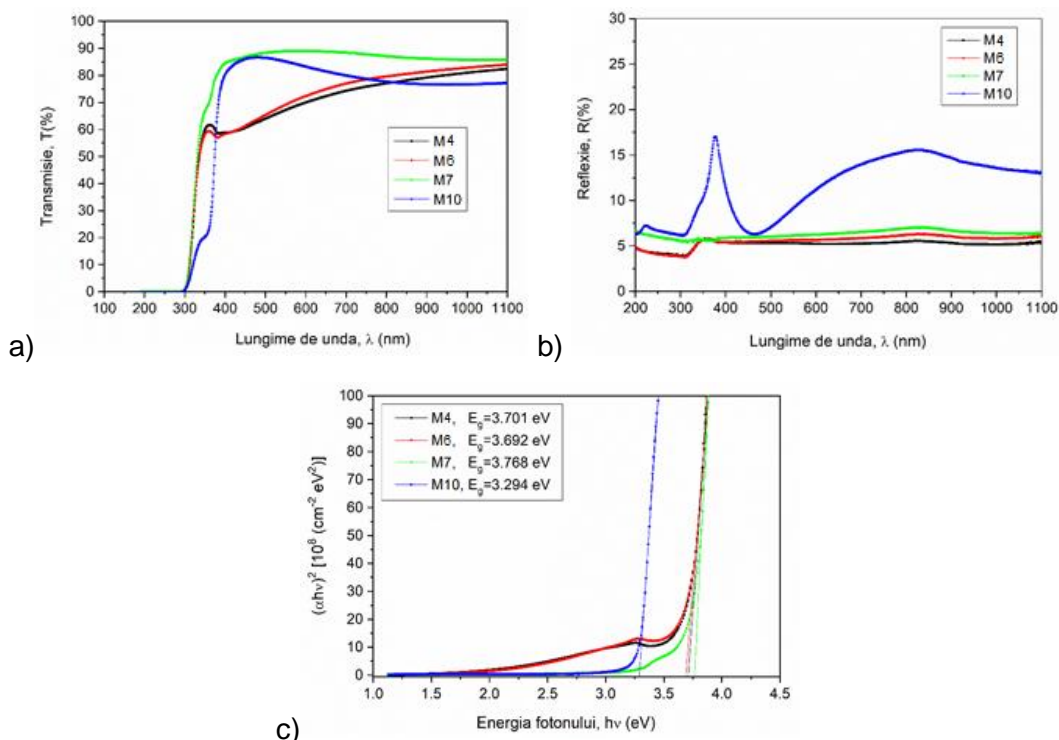


Fig. 4.15. Spectrele de transmisie (a), reflexie (b) și valorile energiei benzii interzise (E_g) (c) pentru nanostructurile M4, M6, M7 și M10 [4.1]

Valorile energiei benzii interzise cresc cu creșterea grosimii stratului de însămânțare de la 3,76 la 3,69 eV. Excepție face proba M10 a cărei strat de însămânțare este depus prin PVD [4.1].

Capitolul 5.

Nanostructuri 1D de ZnO pe substraturi sticlă/ITO obținute prin creștere hidrotermală asistată de microunde

5.1. Pregătirea substraturilor sticlă/ITO pentru creșterea ZnO-1D

Pentru pregătirea substraturilor sticlă/ITO în vederea creșterii nanostructurilor ZnO-1D s-a optimizat grosimea și cristalinitatea filmului sol-gel de ZnO depus pe substratul de sticlă/ITO. În Figura 5.1 a sunt reprezentate difractogramele de raze-X ale filmelor depuse la diferite viteze de rotații (2000 și 3000 rpm). Se observă că intensitatea peak-ului corespunzător planului (002) al filmului de oxid de zinc (ZnO) nu variază semnificativ, indicând astfel o cristalinitate asemănătoare pentru filmele obținute.

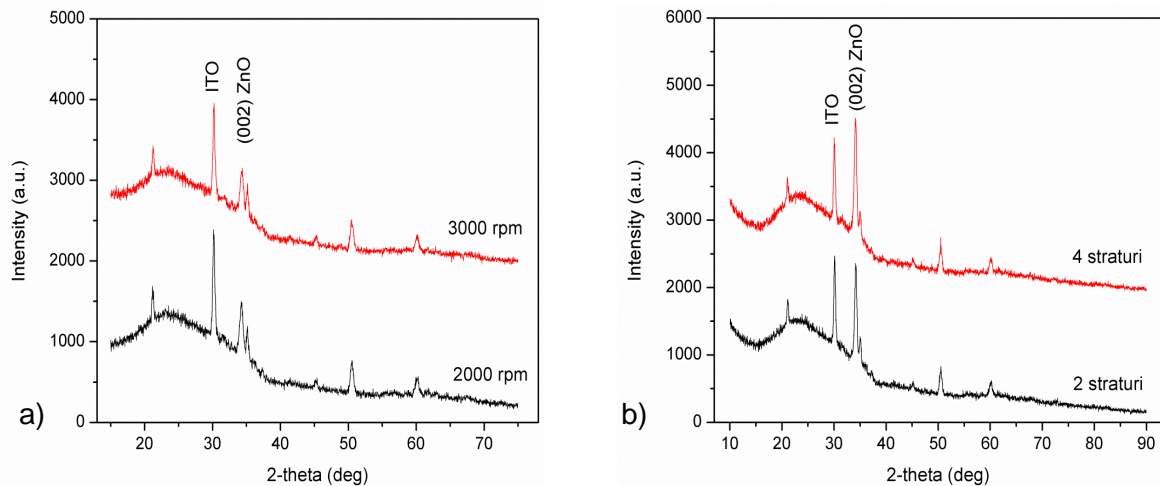


Fig. 5.1. Difractogramele de raze-X ale substraturilor depuse la diferite viteze de rotații (stanga) și cu număr diferit de straturi sol-gel (dreapta)

În cazul analizei XRD pentru probele cu 2 și 4 straturi de film subțire de ZnO (Figura 5.1 b) se observă că probele cu 4 straturi prezintă o ușoară creștere a intensității peak-ului de la 2-theta de $34,4^\circ$ corespunzător planului (002) al ZnO, sugerând o mai bună cristalizare față de cele cu 2 straturi.

Figura 5.3 prezintă difractogramele de raze-X pentru substraturile obținute prin variația temperaturii tratamentului termic aplicat după fiecare strat de film depus. Se observă o îmbunătățire semnificativă a cristalizării pe direcția planului (002) al ZnO pentru probele tratate la 200°C indicând o orientare preferențială de-a lungul axei-c a grăunților de cristalizare a stratului de ZnO.

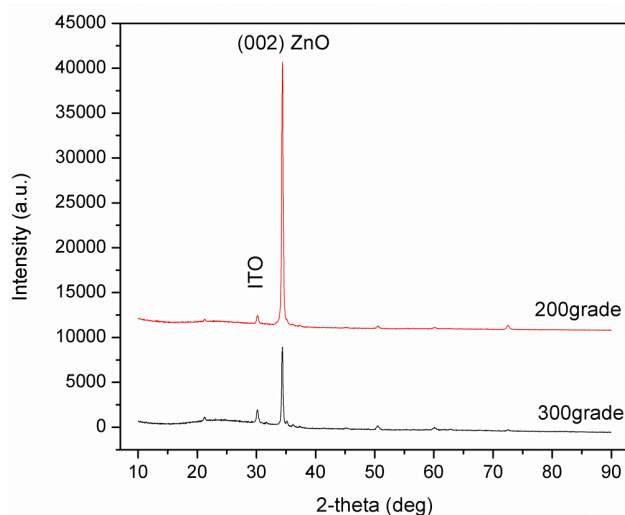


Fig. 5.3. Difractogramele de raze-X ale substraturilor obținute prin variația temperaturii tratamentului termic aplicat după depunerea filmului sol-gel.

Un alt parametru de lucru care s-a variat în vederea creării condițiilor optime de pregătire a substraturilor a fost tratamentul termic postdepunere.

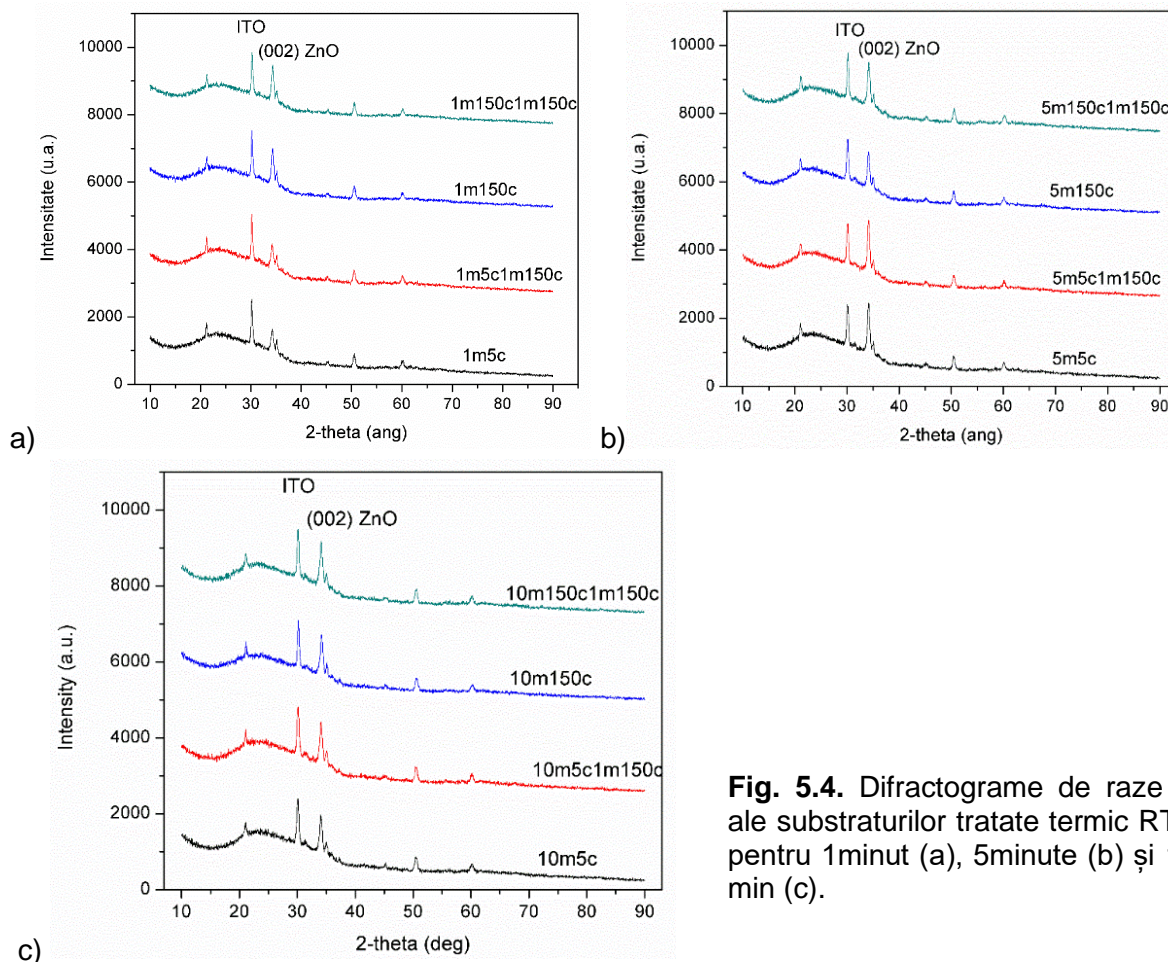


Fig. 5.4. Diffractograme de raze X ale substraturilor tratate termic RTA pentru 1minut (a), 5minute (b) și 10 min (c).

În cazul tratamentului termic timp de 1 minut (Figura 5.4 a) nu se observă variații semnificative ale picurilor. În cazul tratamentului de 5 min se observă o îmbunătățire a cristalinității probelor (Figura 5.4 b); pentru probele tratate termic pentru 10 minute, nu există variații semnificative (Figura 5.4 c). În concluzie, viteza de rotație pentru depunerea filmului de ZnO nu influențează semnificativ rezultatele. Din punct de vedere al tratamentului termic post-depunere, cele mai bune rezultate sunt în cazul probelor tratate termic la 500°C timp de 5 min.

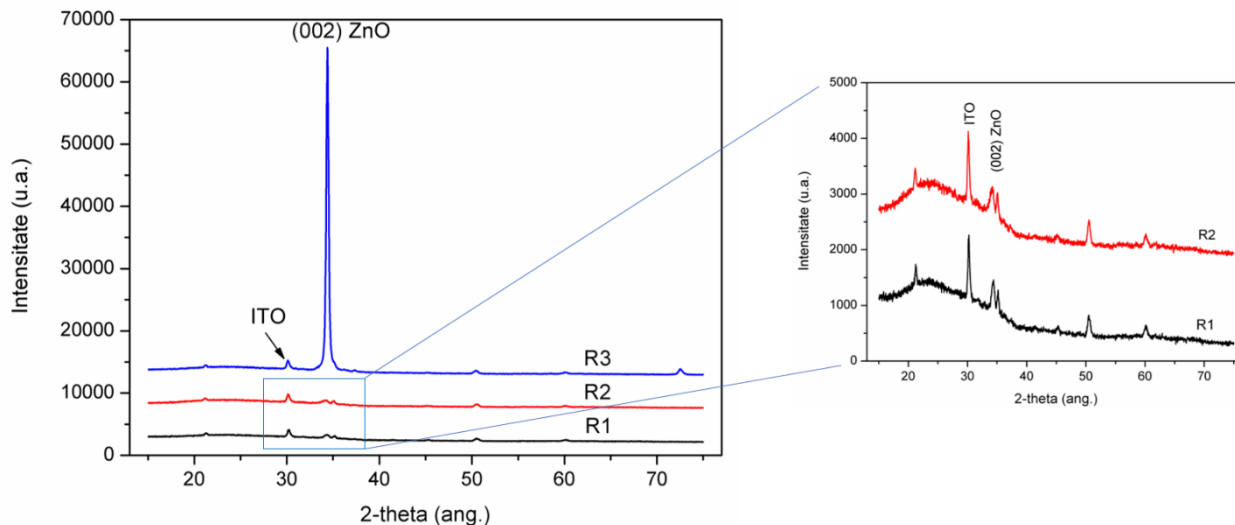


Fig. 5.5. Difractogramele de raze-X ale substraturilor R1, R2 și R3

Analiza structurală XRD prezentată în Figura 5.5 evidențiază o îmbunătățire semnificativă a cristalizării pe direcția planului (002) a structurii oxidului de zinc pentru substraturile de tip R3, indicând o orientare preferențială de-a lungul axei-c a cristalelor stratului de ZnO. Pentru probele R1 și R2 nu apar diferențe semnificative, ambele probe fiind tratate termic cu RTA, Rugozitatea probelor R1 și R2 este asemănătoare (1,047 μm și respectiv 1,017 μm), iar pentru R3 crește până la 1,127 μm .

Pentru toate cele trei tipuri de substraturi obținute transmisia optică este între 75 și 95 % în spectrul vizibil, iar în spectrul NIR între 60 și 90 %.

5.2. Creșterea ZnO-1D peste substraturile sticlă/ITO

Nanostructurile de ZnO (ZnO-1D) au fost crescute pe cele trei seturi prin metoda hidrotermală asistată de microunde, la o putere de iradiere de 100W timp de 15 minute. Concentrația soluției de creștere a fost de 0,025 M. Probele obținute au fost notate, în concordanță cu substraturile pregătite, astfel: R1N, R2N și, respectiv, R3N. Toate probele au fost caracterizate morfologic (SEM, AFM), structural (XRD) și optic. Probele cu nanostructuri de ZnO crescute pe cele trei seturi de probe prezintă o transmisie optică între 70 și 90 % în spectrul vizibil, iar în spectrul NIR transmisia scade până la 60 %, excepție făcând proba R3N pentru care transmisia rămâne de aproape 90 % și în NIR.

5.3. Caracterizarea structurală și morfologică a probelor obținute

Diagramele de raze-X prezentate în Figura 5.13 indică faptul că toate probele au peak-ul de difracție semnificativ la 2-theta de 34,4° corespunzător planului (002) al ZnO. Acest lucru arată că nanostructurile de ZnO obținute au o orientare preferențială de-a lungul axei-c și au crescut perpendicular pe suprafața substratului. Peak-ul de la unghiul 2-theta de 30,2° (al doilea ca intensitate din diagramele XRD din Figura 5.13 a–b) este specific substratului ITO. Celelalte picuri corespund doar structurii hexagonale de wurtzit a ZnO și a substratului ITO, alte impurități nefiind detectate demonstrând astfel puritatea nanostructurilor de oxid de zinc.

Creșterea intensității peak-ului corespunzător planului (002) al nanostructurilor R1N – R3N, comparativ cu cel al substraturilor R1 – R3, arată că nanostructurile prezintă o cristalinitate mare și au o aliniere verticală mult mai bună [5.9].

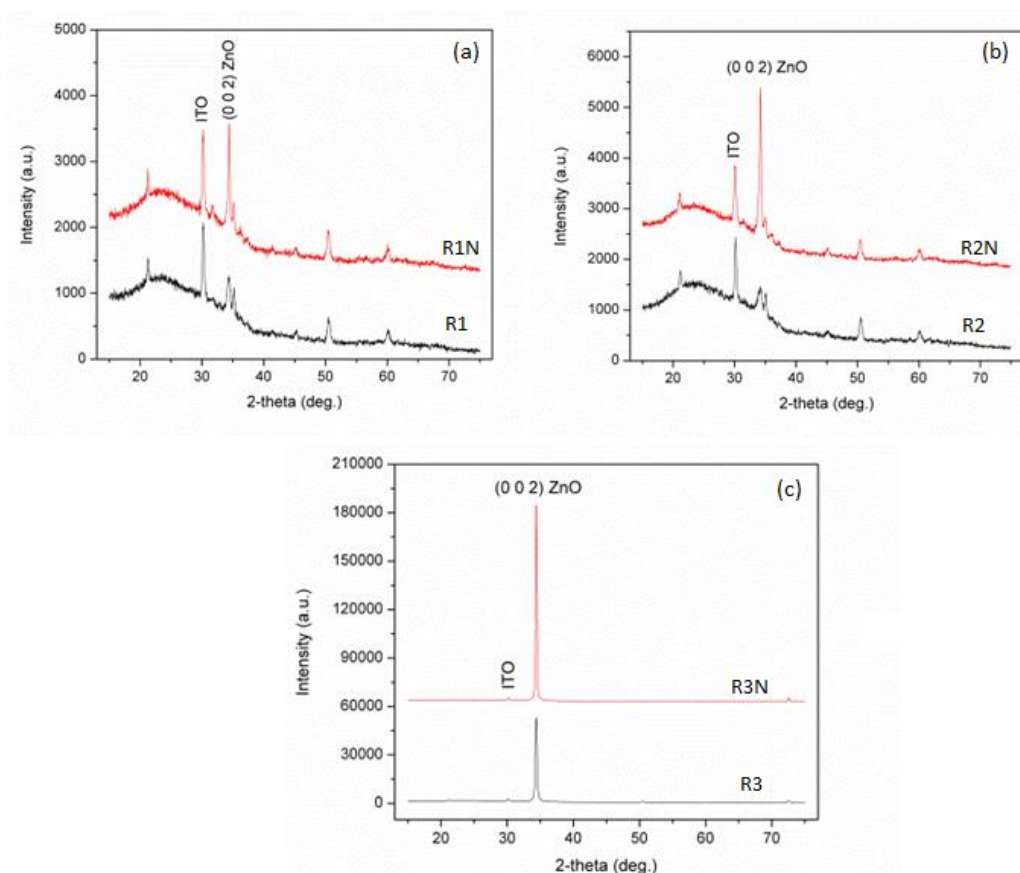


Fig. 5.13. Diagramele de raze-X ale nanostructurilor (RN1-RN3) crescute pe cele trei tipuri de substraturi (R1-R3)

Figura 5.13 c indică cel mai intens pic de difracție (002), cu este cea mai omogena structură și morfologie (Figura 5.14).

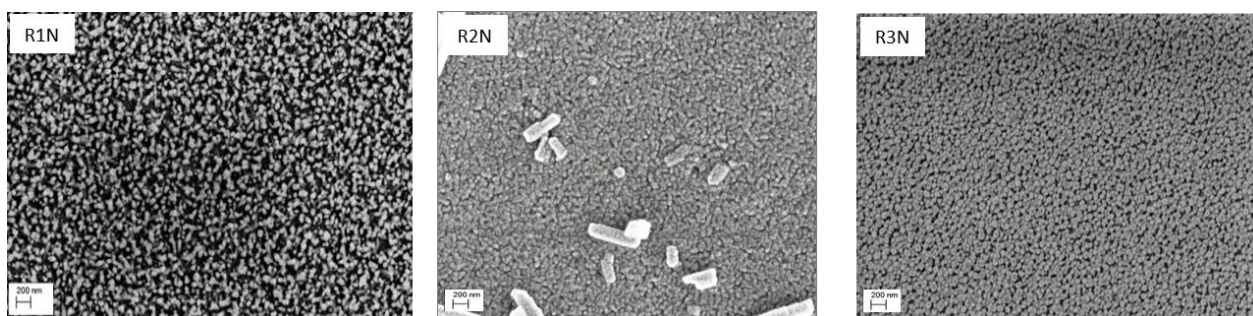


Fig. 5.14. Imaginile SEM ale nanostructurilor crescute pe cele trei tipuri de substraturi considerate (R1-R3)

Probele de tip R3N tratate termic pe plită la 500°C prezintă nanostructuri 1D verticale mai omogene și mai dense decât probele R1N. Probele R1N și R2N prezintă diferite tipuri de nanostructuri 1D.

5.4. Proprietățile optice ale nanostructurilor 1D obținute

Probele prezintă o transparență optică mare în spectrul vizibil, de peste 75 % (Figura 5.16). Spre deosebire de spectrele substraturilor (R1-R3), care indica o reflectivitate ridicată, spectrele straturilor de nanostructuri (R1N – R3N) crescute pe substraturile respective indică o transmisie ridicată, constantă în domeniul Vis, datorită morfologiei suprafeței cu nanostructurile de ZnO alinate vertical având o bună calitate de antireflexie [5.9]. Astfel, aceste probe au o creștere a transmisiei de până la 90 % în spectrul vizibil.

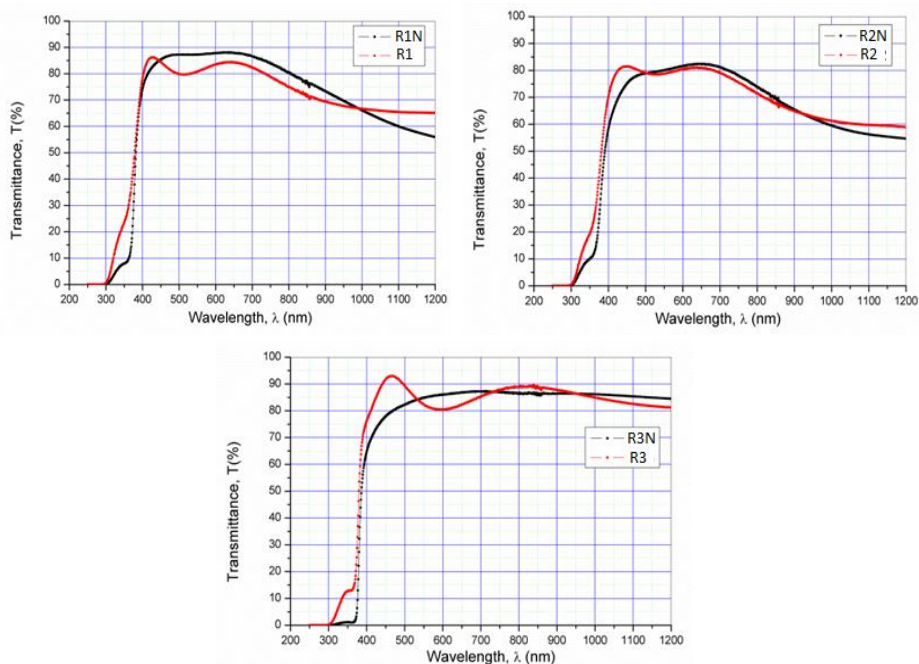


Fig. 5.16. Transmitanța nanostructurilor ZnO-1D în domeniul 250-1200 nm

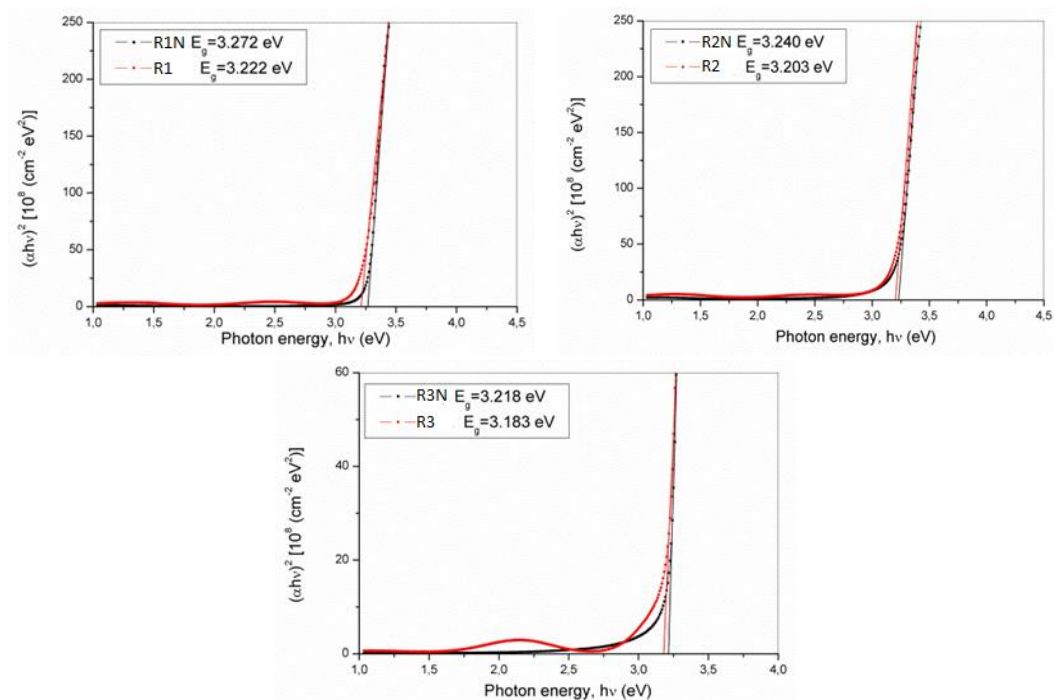


Fig. 5.17. Determinarea energiei benzii interzise (E_g) a nanostructurilor ZnO-1D (R1N-R3N), crescute pe cele trei tipuri de substrate (R1-R3)

Valorile energiei benzii interzise a probelor, calculate din graficul $(ah\nu)^2 \div f(h\nu)$, sunt reprezentate în Figura 5.17. Scăderea valorii energiei benzii interzise (efect „red-shift”) de la 3,272 eV (pentru proba R1N) la 3,218 eV (pentru proba R3N) poate fi atribuită creșterii cristalinității filmului depus, fapt susținut de creșterea peak-ului în difractogramele XRD din Figura 5.13.

Capitolul 6.

Diode hibride (HLED) pe bază de straturi ZnO 1D

6.1. Structura dispozitivelor studiate

Dispozitivele studiate în teză au fost construite pe substrat de sticlă acoperită cu electrod transparent de ITO. Joncțiunea a fost realizată în două etape: creșterea hidrotermală asistată de MW a nanostructurilor ZnO-1D, urmată de depunerea prin spin-coating a filmul de compus organic semiconductor. Etapa finală a fost depunerea PVD a electrozilor de aur (Au). Pentru depunerea stratul organic au fost utilizate soluții ale următorilor compuși: polimerul comercial poli(9,9-di-*n*-octilfluorenil-2,7-diil) abreviat PFO, compusul organic 1,1'-Dietildicarboxilat-3,3'-bis(p-nitrobenzoil)-7,7'-bis(indolizină) abreviat BP-NO₂, compusul organic 1,1'-Dietildicarboxilat-3,3'-bis(benzoil)-7,7'-bis(indolizină) abreviat BP-Ph, precum și amestecuri echimolare dintre polimerul PFO și fiecare din cei doi compuși organici, BP-NO₂ și BP-Ph. Schema generală de obținere a dispozitivelor studiate este reprezentată în Figura 6.1.

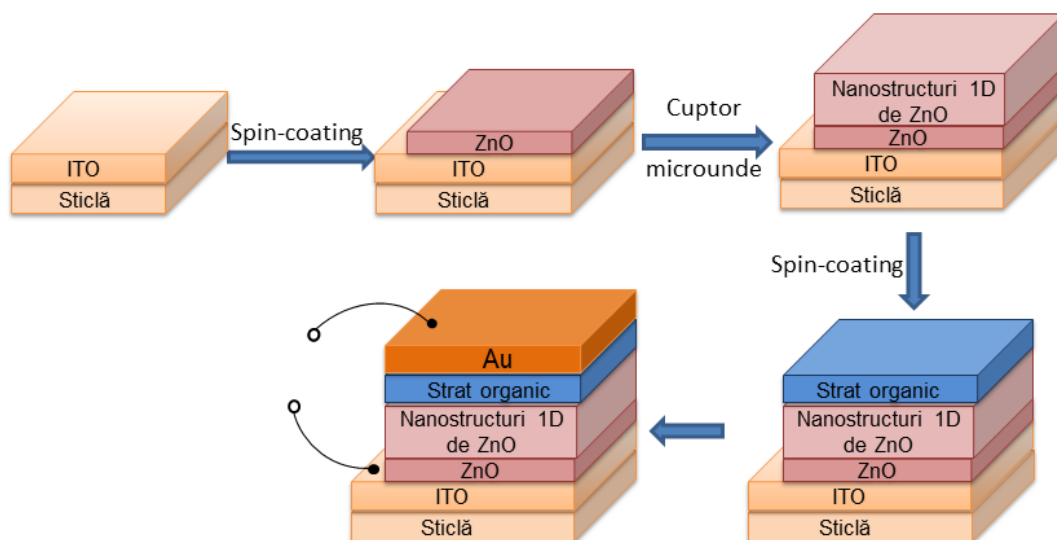


Fig. 6.1. Schema generală de obținere a dispozitivelor hibride studiate

Structura dispozitivelor optoelectronice HLED studiate este prezentată în Figura 6.2. Pentru optimizarea proprietăților s-a variat numărul de straturi de polimer depus peste nanostructurile ZnO-1D.

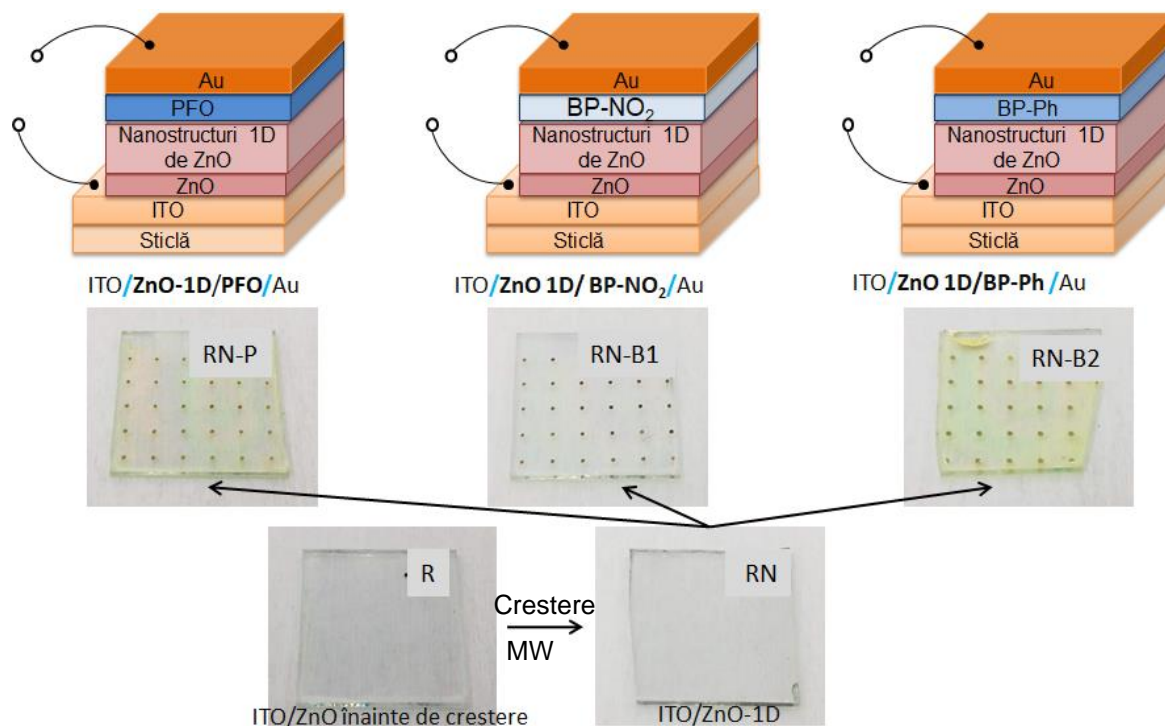


Fig. 6.2. Structura dispozitivelor HLED cu joncțiune hibridă

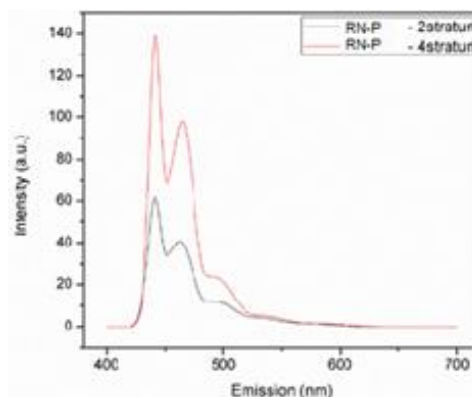


Fig. 6.3. Fotoluminescența probelor cu diferite grosimi ale stratului organic de PFO

Creșterea grosimii stratului organic (PFO) duce la creșterea intensității radiației de fotoluminescență (Figura 6.3).

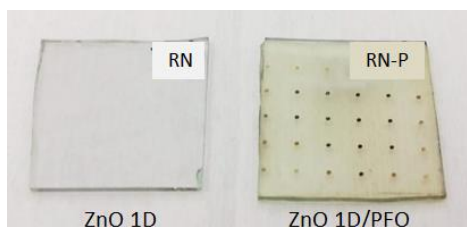


Fig. 6.4. Strat ZnO-1D crescut pe substrat de sticlă (stânga) și dispozitiv hibrid Sticlă/ITO/ZnO-1D/strat organic (PFO)/top electrozi Au (deapta).

În Figura 6.8 sunt prezentate, comparativ, imaginea unui strat de nanostructuri ZnO 1D și a joncțiunii creată de stratul de ZnO-1D și filmul organic.

6.2. HLED cu straturi ZnO NRs/PFO

6.2.1. Caracteristicile filmului organic PFO

Polimerul organic semiconductor poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-di-il), abreviat PFO, este utilizat în crearea multor dispozitive optoelectronice, inclusiv HLED-uri [6.1-6.2]. Filmul de PFO pe substrat de sticlă prezintă o calitate optică bună, transmisia optică fiind de peste 80 % între 450 și 1200 nm (prezentată în Figura 6.7), și prezintă un pic de absorbție la 385 nm [6.3-6.4].

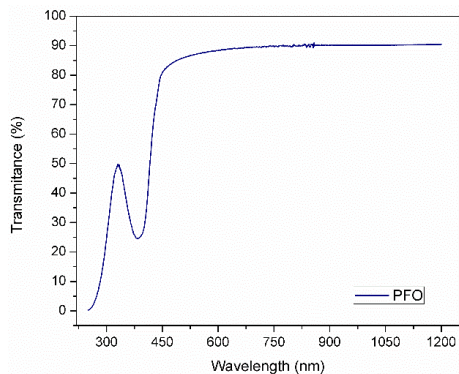


Fig. 6.7. Transmisia optică a filmului PFO pe sticlă

Diagrama de cromaticitate CIE poziționează filmul de PFO în zona de albastru-purpuriu a spectrului culorilor văzute de ochiul uman (Figura 6.8). Absorbția maximă este la 439 nm.

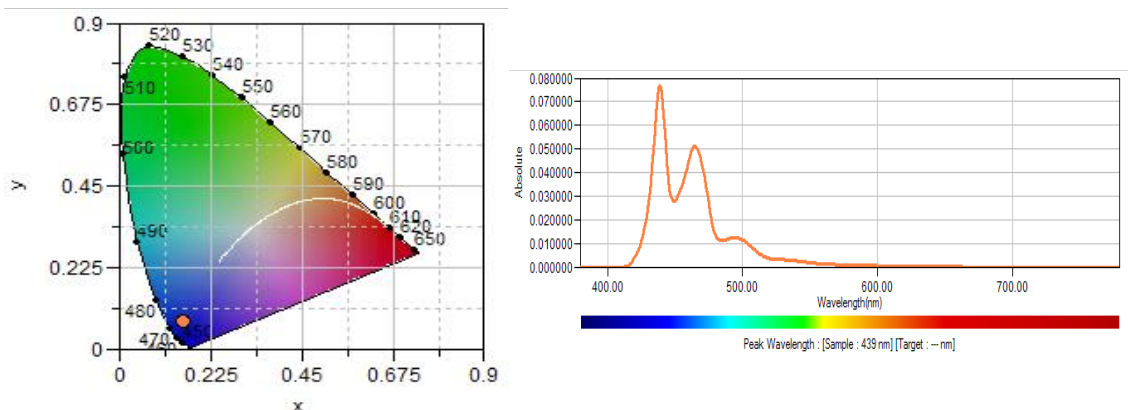


Fig. 6.8. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a filmului PFO pe sticlă

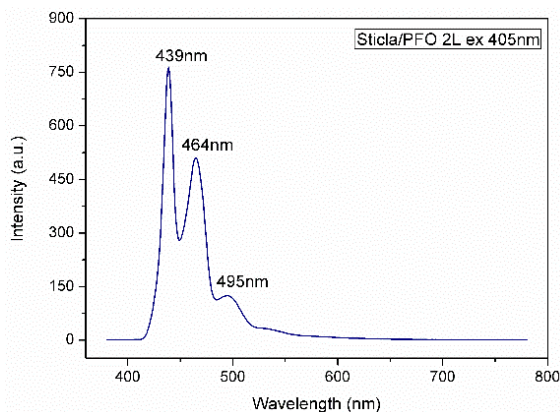


Fig.6.9. Spectrul de fotoluminescență al filmului PFO pe sticlă

Fotoluminescența filmului de PFO pe sticlă a fost măsurată în urma excitării probei la 405 nm. Spectrul obținut (Figura 6.9) prezintă un peak-uri ascuțit la 439 nm (ce indică formarea fazei β a filmului de PFO) și alte două peak-uri, la 464 și 495 nm. Aceste benzi de emisie sunt atribuite emisiilor excitonice din lanțurile PFO unice care interacționează slab [6.3].

6.2.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor

Din spectrele prezentate în Figura 6.11 se poate observa că absorbția maximă pentru dispozitivul cu substratul tratat termic pe plită, proba R3N-P (Figura 6.11 b), este la aproximativ 400 nm cu un umăr la 370 nm, corespunzătoare ZnO și filmului PFO. În cazul dispozitivului cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (proba R1N-P, Figura 6.11 a), transmisia optică scade destul de mult în intervalul 450-600 nm și rămâne sub valorile probei tratate RTA pe tot intervalul Vis-NIR.

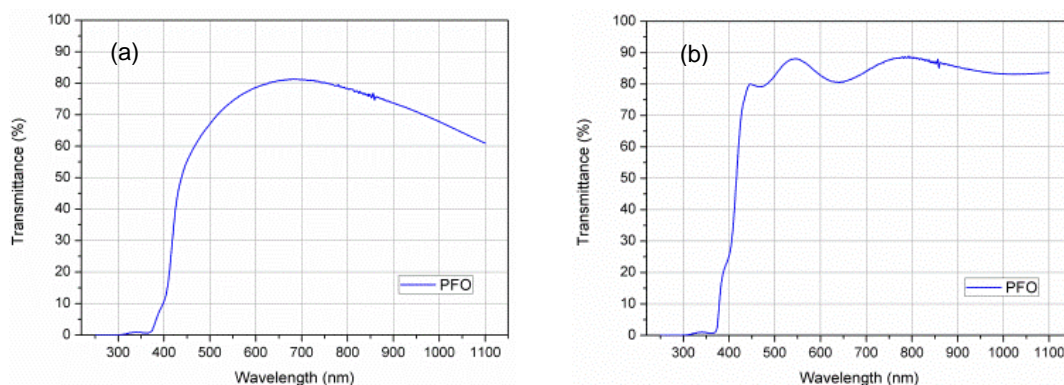


Fig. 6.11. Transmisia optică a dispozitivelor ZnO-1D(NRs)/PFO, în care nanorodurile de ZnO au fost crescute pe substraturile tratate termic prin RTA (a) și pe plită (b).

Transmisia optică pentru dispozitivul R3N-P cu substratul tratat termic pe plită este mai mare (peste 80 % pe întreg spectru vizibil și NIR), comparativ cu cea a dispozitivului R1N-P cu substratul tratat termic cu sistemul RTA care are valori între 50 și 80 % în spectrul vizibil, scăzând de la 80 la 60 % în spectrul NIR (datorită suprafeței neuniforme).

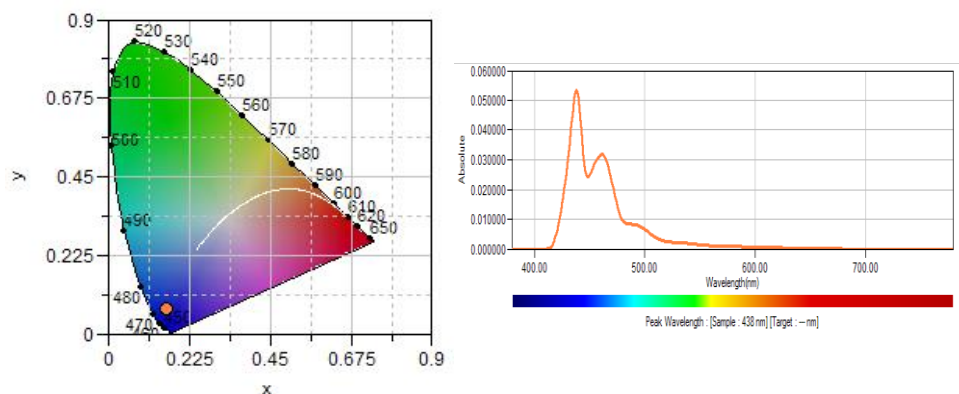


Fig. 6.13. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO-NRs/PFO

Diagrama de cromaticitate CIE a dispozitivului R3N-P este prezentată în Figura 6.13. Coordonatele de cromaticitate sunt (0.1621, 0.0748) și poziționează dispozitivul în zona de albastru-purpuriu. Din spectrul de absorbție se observă că dispozitivul are absorbția la 438 nm – culoarea albastră în spectrul vizibil.

6.3. HLED cu straturi ZnO NRs/BP-NO₂

6.3.1. Caracteristicile generale ale filmului organic BP-NO₂

Compusul organic abreviat BP-NO₂, 1,1'-Dietildicarboxilat-3,3'-bis(p-nitrobenzoi)-7,7'-bis(indolizină), este un compus nou sintetizat, care a fost studiat pentru a fi utilizat la obținerea dispozitivelor HLED. Filmul de BP-NO₂ are o transparență optică de peste 85 % atât în spectrul vizibil, cât și în NIR, iar absorbția maximă este la aproximativ 300 nm. Valoarea energiei benzii interzise este de 3,891 eV și este prezentată în Figura 6.18.

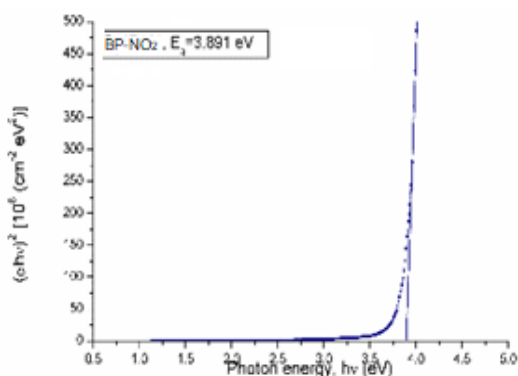


Fig. 6.18. Calculul valorii benzii interzise pentru filmul BP-NO₂ pe sticlă

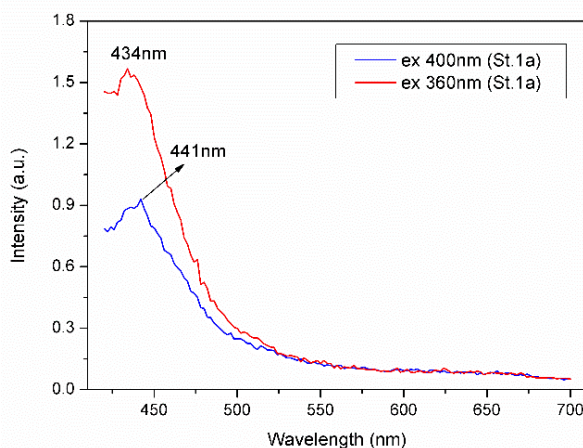


Fig. 6.19. Spectrul de fotoluminescență al filmului BP-NO₂ pe sticlă

Fotoluminescența filmului BP-NO₂ pe sticlă este prezentată în Figura 6.19 și a fost măsurată la lungimile de undă de excitare 360 și 400 nm.

6.3.2. Morfologia structurii hibride ZnO NRs/BP-NO₂

Din imaginile SEM pentru joncțiunea ZnO NRs/BP-NO₂ cu substratul tratat termic RTA (Figura 6.20) se observă o distribuție foarte densă a nanostructurilor ZnO-1D și o dispunere neuniformă cu anumite discontinuități a filmului organic pe suprafața acestora.

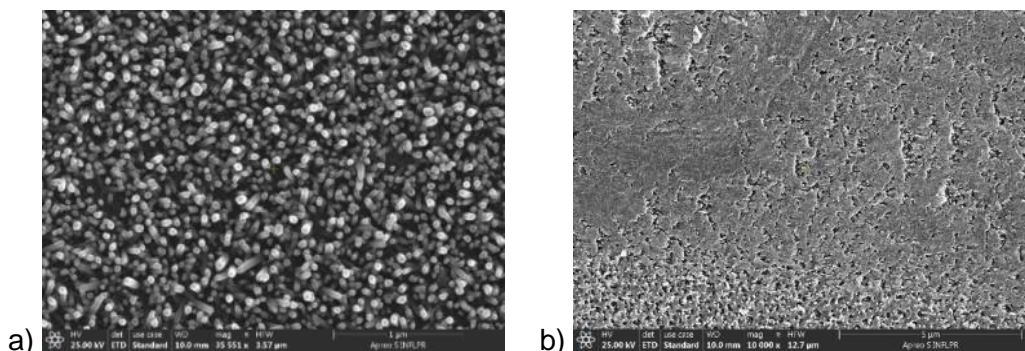


Fig. 6.20. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivului creat de aceste nanostructuri cu BP-NO₂ (b), pe substratul tratat termic cu sistemul RTA

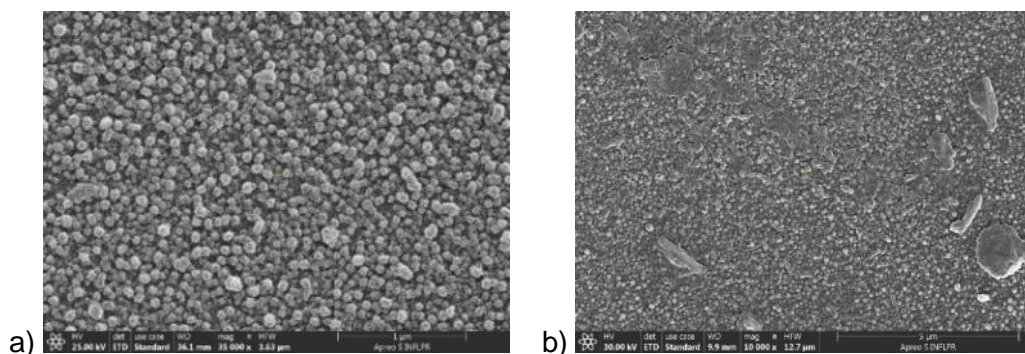


Fig. 6.21. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO-1D crescute pe substratul tratat termic pe plită (a) și a filmelor BP-NO₂ depuse peste nanostructurile ZnO-1(b)

În Figura 6.21 sunt prezentate imaginile SEM pentru ZnO-1D (a) și pentru joncțiunile create de aceste nanostructuri cu organicul BP-NO₂ (b). Deși filmul organic este mult mai omogen distribuit pe suprafața nanofirelor de ZnO, se observă totuși anumite neuniformități.

6.3.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor

Toate dispozitivele hibride cu stratul organic BP-NO₂, ZnO NRs/BP-NO₂, au transmisia optică de peste 60 % în domeniul Vis-NIR. Valorile energiei benzii interzise ale acestor dispozitive variază în funcție de grosimea filmului organic, și scad comparativ cu cele ale filmului de BP-NO₂ pe sticlă (3,89 eV).

În Figura 6.25 sunt prezentate spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/BP-NO₂ obținute prin excitare UV cu diferite lungimi de undă. Toate dispozitivele prezintă un singur peak reprezentativ între 430 și 440 nm. Dispozitivul obținut pe substratul tratat termic RTA (Figura 6.25 a) prezintă două peak-uri la 438 și la 630 nm. Pentru dispozitivul construit pe substratul tratat termic pe plită (Figura 6.25 b), peak-ul reprezentativ este deplasat spre

stânga (de la 438 la 434 nm), ceea ce indică o posibilă interacție a grupărilor $-NO_2$ cu stratul de ZnO sau o degradare a acestuia în urma tratamentelor aplicate în timpul obținerii. Peak-ul de la 630 nm apare și în acest caz.

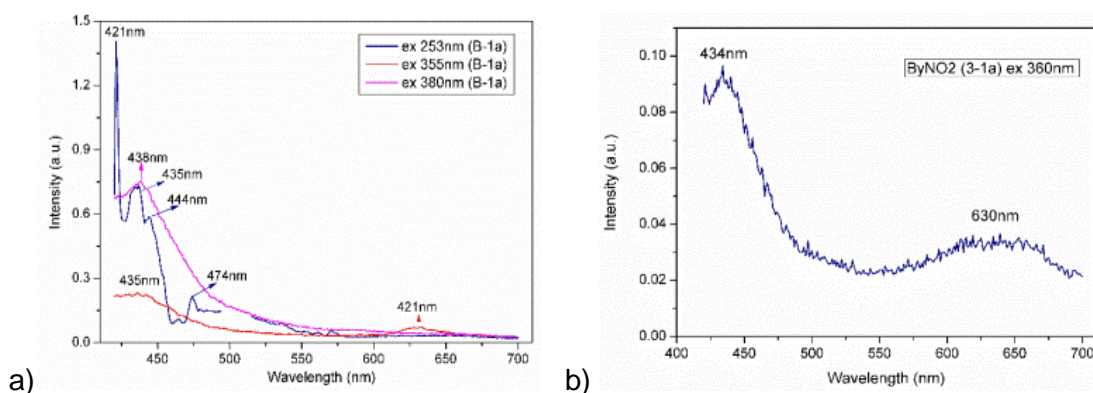


Fig. 6.25. Spectrele de fotoluminescență pentru joncțiunile ZnO NRs/BP- NO_2 formate pe substratul tratat termic RTA (a) și substratul tratat termic pe plită (b)

6.4. HLED cu straturi ZnO NRs/BP-Ph

6.4.1. Caracteristicile generale ale filmului organic BP-Ph

Un alt compus organic utilizat în obținerea dispozitivelor HLED a fost 1,1'-Dietildicarboxilat-3,3'-bis(benzoil)-7,7'-bis(indolizină), abreviat BP-Ph ($C_{36}H_{28}N_2O_6$). Filmul de BP-Ph pe sticlă prezintă o transmisie de 80 % în intervalul 470-1100 nm, iar valoarea energiei benzii interzise este de 2,726 eV.

În urma excitării cu radiația de 400 nm, spectrul de fotoluminescență a filmului BP-Ph pe sticlă indică emisii la 440 și 535 nm.

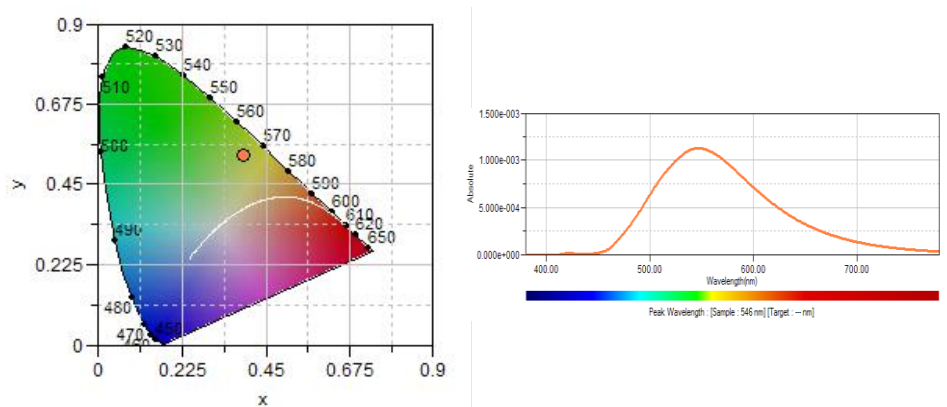


Fig. 6.32. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a organicului BP-Ph pe sticlă

Diagrama de cromaticitate CIE a organicului BP-Ph pe sticlă este prezentată în Figura 6.32. Coordonatele de cromaticitate sunt (0.3906, 0.5334) și poziționează organicul în zona verde-galben a spectrului văzut de ochiul uman. Spectrul de absorbție indică pentru acest compus organic o absorbție la 546 nm.

6.4.2. Morfologia structurii hibride ZnO NRs/BP-Ph

Morfologia dispozitivelor ZnO NRs/BP-Ph este prezentată în Figurile 6.33 și 6.34 cu ajutorul imaginilor SEM la mărirea de 5 microni. În cazul dispozitivului ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (Figura 6.33), filmul organic creează structuri ca niște plachete înguste și lungi, distribuite neuniform peste stratul de ZnO NRs. În cazul dispozitivelor ZnO NRs/BP-Ph pe substratul tratat termic pe plită (Figura 6.34), filmul de BP-Ph este uniform distribuit peste ZnO NRs, structurile de plachete nemaifiind prezente, datorită suprafeței stratului de ZnO NRs care prezintă NRs mai dense.

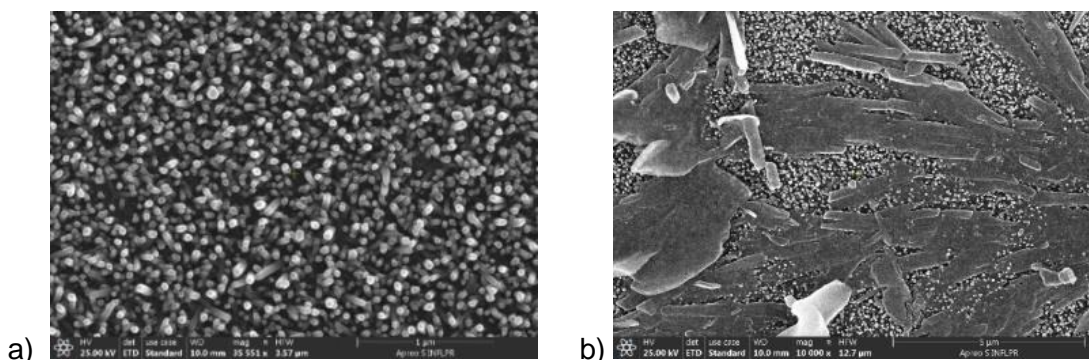


Fig. 6.33. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivului creat de aceste nanostructuri cu organicul BP-Ph (b) pe substratul tratat termic cu sistemul RTA

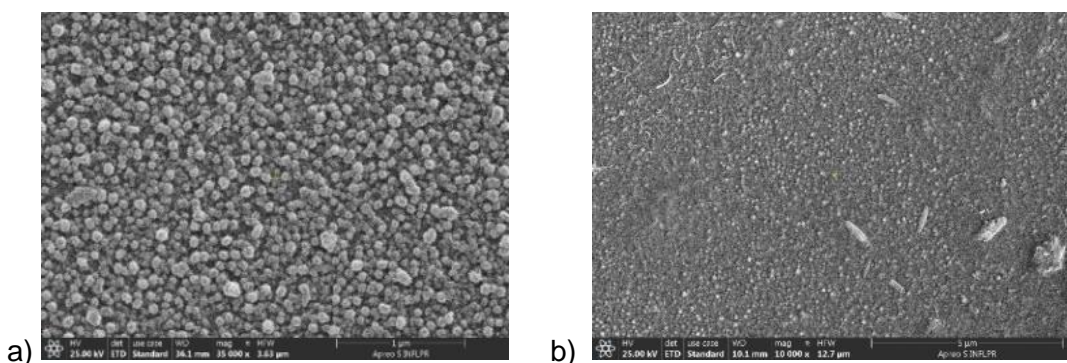


Fig. 6.34. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivelor create de aceste nanostructuri cu BP-Ph (b) pe substratul tratat termic pe plită.

6.4.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor

Dispozitivul ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic rapid cu sistemul RTA prezintă valoarea ce mai scăzută a energiei benzii interzise de 2,468 eV, dispozitivele cu substratul tratat termic pe plită având 2,683 eV.

Spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/BP-Ph sunt prezentate în Figura 6.38 pentru diferite lungimi de undă de excitare. Dispozitivul ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (a) prezintă peak-uri la 506 și 540 nm. Dispozitivul cu substratul tratat termic pe plită (b) are peak-urile de fotoluminescență la 442 și 530nm.

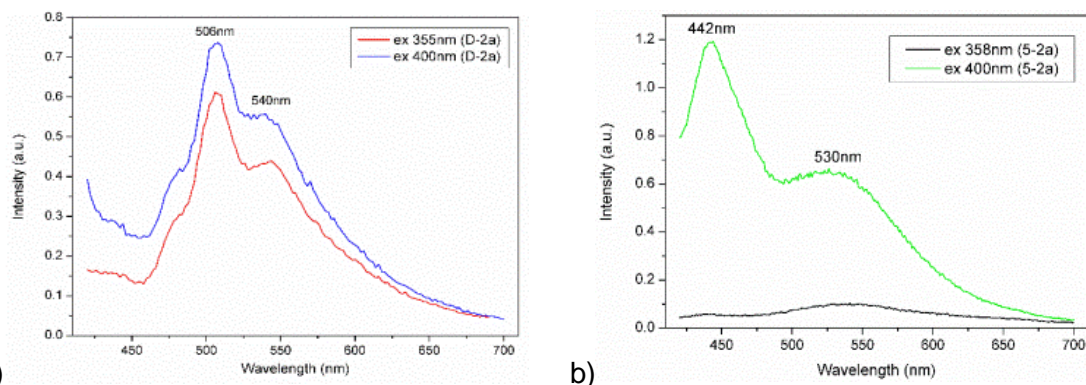


Fig. 6.38. Spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (a) și cu substratul tratat termic pe plită (b)

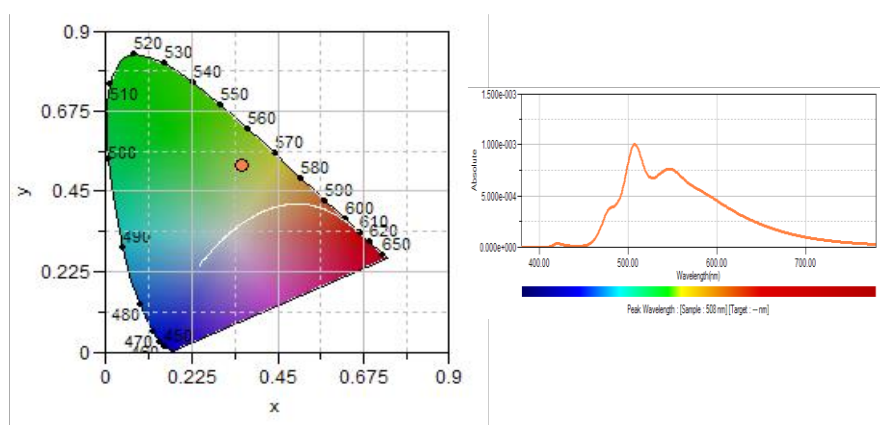


Fig. 6.39. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA timp de 1 minut

În Figurile 6.39-6.41 sunt prezentate diagramele de cromaticitate ale dispozitivelor create. Toate dispozitivele create cu organicul BP-Ph emit în zona verde-galben a spectrului culorilor văzute de ochiul uman (diagrama CIE). Acestea au coordonatele: (0.3555, 0.5243) pentru dispozitivului ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA timp de 1 minut având peak-ul de absorbție la 508 nm; (0.3942, 0.5178) pentru dispozitivului ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic pe plită timp de 60 minute având peak-ul de absorbție la 547 nm.

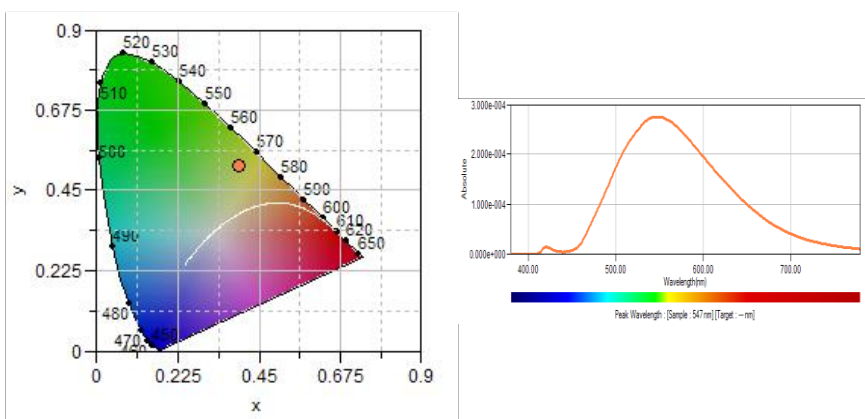


Fig. 6.40. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic pe plită timp de 60 minute

Dispozitivului ZnO NRs/BP-Ph cu substratul tratat termic pe plită timp de 60 minute prezintă o deplasare spre dreapta a maximului absorbției față de primul dispozitiv datorită, probabil, influenței ZnO NRs care au morfologia diferită față de primul caz (a se vedea capitolul 5). În cazul celui de-al treilea dispozitiv apare influența nanoparticulelor de Au de pe suprafața filmului organic.

6.5. Structuri hibride cu straturi ZnO NRs/amestec PFO&BP-NO₂

6.5.1. Caracteristicile filmului organic PFO&BP-NO₂

Transmisia optică pentru filmul PFO&BP-NO₂ este de peste 80 % în spectrul vizibil de la 450 până la 800 nm și pe întreg spectrul NIR. Energia benzii interzise este de 2,884 eV. Fotoluminescența filmul PFO&BP-NO₂ pe sticlă prezentată în Figura 6.46 arată peak-uri la 432 și 453 nm pentru excitări la 360 și 400 nm.

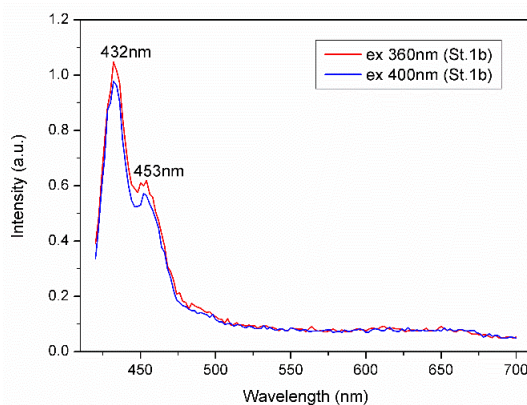


Fig. 6.46. Fotoluminescența filmul PFO&ByNO₂ pe sticlă

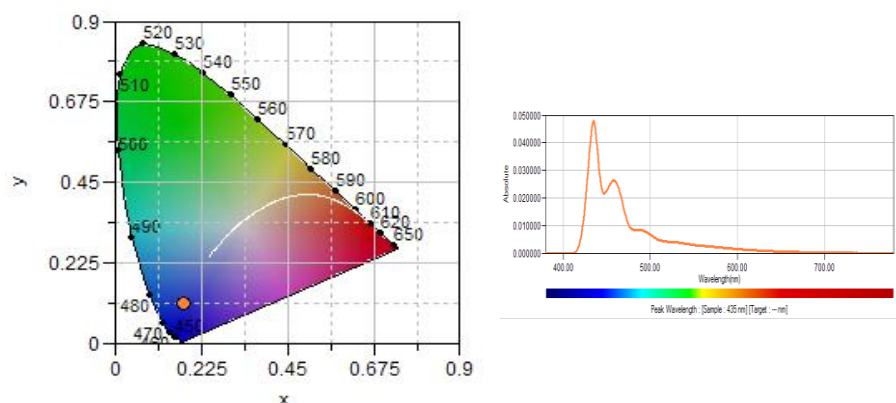


Fig. 6.47. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție al filmului organic PFO&BP-NO₂ pe sticlă

În Figura 6.47 este prezentată diagrama de cromaticitate a filmului organic PFO&BP-NO₂ pe sticlă. Are coordonatele (0.1786, 0.1108) și este poziționat în zona de albastru-purpuriu a spectrului culorilor văzute de ochiul uman. Peak-ul de absorbție este la 435 nm.

6.5.2. Morfologia structurii hibride ZnO NRs/PFO&BP-NO₂

Morfologia dispozitivelor ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ este prezentată în Figurile 6.48 și 6.49 cu ajutorul imaginilor SEM făcute la mărire de 5 μm. Filmele acoperă uniform stratul de ZnO NRs pentru toate dispozitivele create.

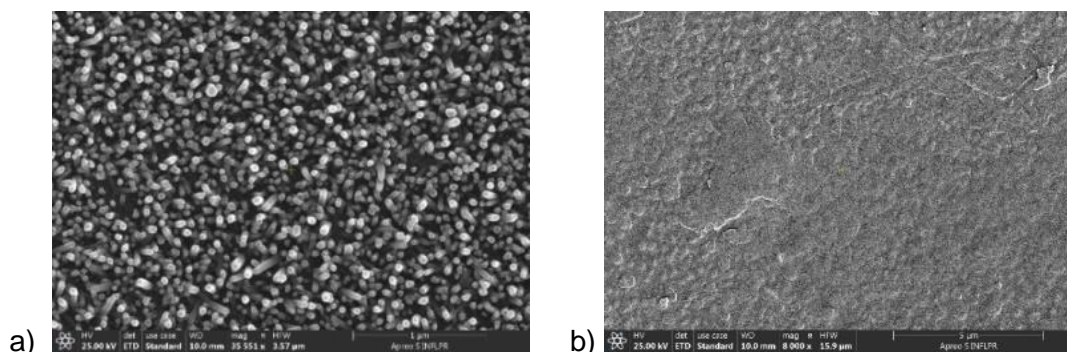


Fig. 6.48. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivului creat de aceste nanostructuri cu organicul PFO&BP-NO₂ (b) pe substratul tratat termic cu sistemul RTA

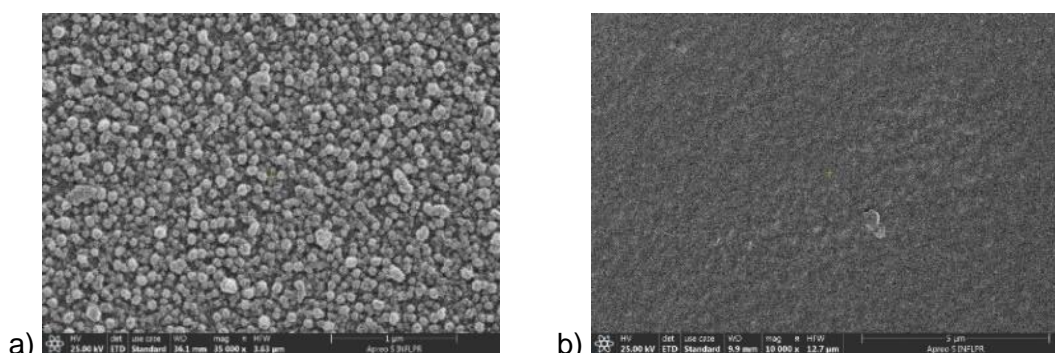


Fig. 6.49. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivelor create cu PFO&BP-NO₂ (b) pe substratul tratat termic pe plită

6.5.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor

Dispozitivele ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ prezintă o transmisie între 70 și 85 % între 450 și 1200 nm, excepție făcând R1N-P+B1 care are o scădere de la 70 la 60 % între 1100 și 1200 nm.

Dispozitivul ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ cu substratul tratat termic cu sistemul RTA prezintă valoarea ce mai scăzută a energiei benzii interzise de 2,347 eV.

Spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ sunt prezentate în Figura 6.53 pentru diferite lungimi de undă de excitație. Dispozitivul ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ cu substratul tratat termic cu sistemul RTA prezintă peak-uri la 433, 457 și 490 nm (Figura 6.53 a). Dispozitivul cu substratul tratat termic pe plită (Figura 6.53 b) are peak-urile de fotoluminescență la 434, 457, 490 și 530nm.

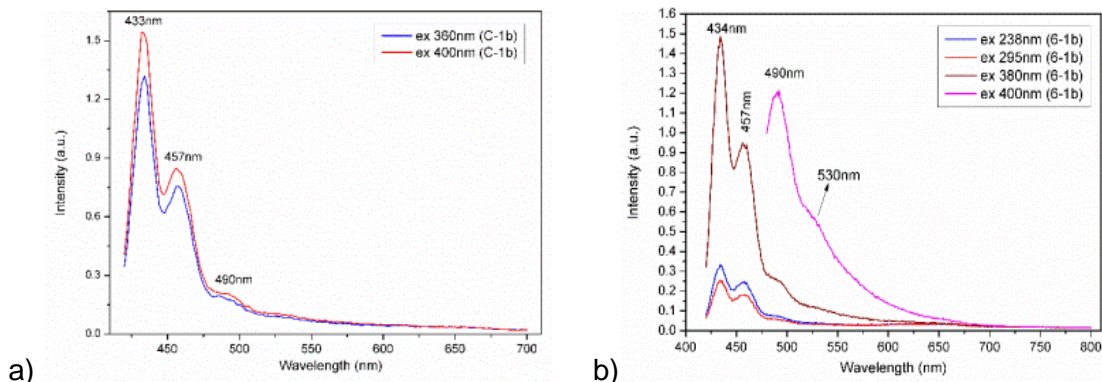


Fig. 6.53. Spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/PFO-ByNO₂ cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (a) și cu substratul tratat termic pe plită (b)

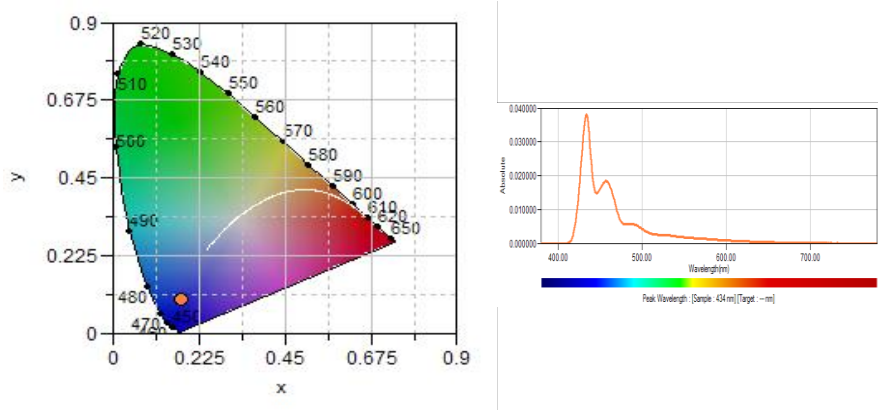


Fig. 6.54. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ cu substratul tratat termic cu sistemul RTA timp de 1 minut

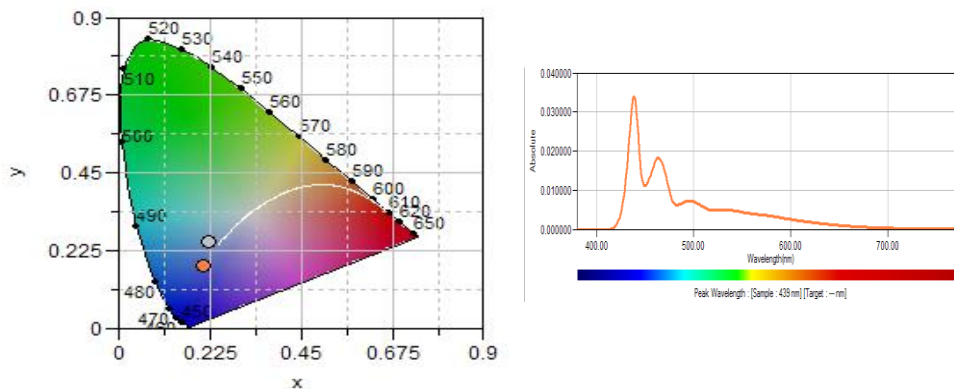


Fig. 6.55. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ cu substratul tratat termic pe plită timp de 60 minute

În Figurile 6.54–6.55 sunt prezentate diagramele de cromaticitate ale dispozitivelor create. Toate dispozitivele create cu organicul PFO&BP-NO₂ sunt poziționate în zona albastră a spectrului culorilor văzute de ochiul uman (diagrama CIE). Acestea au coordonatele: (0.1761, 0.0986) pentru dispozitivului ZnO NRs/PFO&BP-NO₂ cu substratul tratat termic cu sistemul RTA timp de 1 minut având peak-ul de absorbție la 434 nm; (0.2085, 0.1828) pentru dispozitivului ZnO NRs/PFO–BP-NO₂ cu substratul tratat termic pe plită timp de 60 minute având peak-ul de absorbție la 439 nm.

6.6. Structuri hibride cu straturi ZnO NRs/amestec PFO&ByPh

6.6.1. Caracteristicile generale ale filmului organic PFO&ByPh

Un al doilea amestec de compuși folosit ca strat organic în construcția dispozitivelor hibride a fost format din PFO și BP-Ph. Filmul PFO&BP-Ph pe sticlă prezintă o transmisie între 60-80 % pe intervalul 500-1100 nm, iar valoarea energiei benzii interzise este de 2,748 eV.

Spectrul de fotoluminescență al filmului PFO&BP-Ph pe sticlă (Figura 6.61) arată peak-uri la 433, 456 și 490 nm, pentru excitări la 360 și 400 nm.

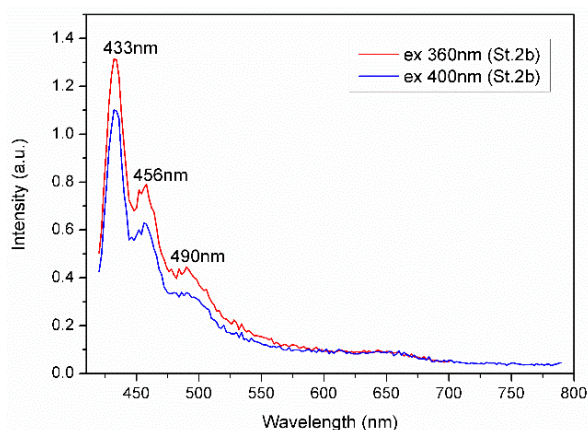


Fig. 6.61. Spectrul de fotoluminescență al filmului PFO&BP-Ph pe sticlă

În Figura 6.62 este prezentată diagrama de cromaticitate a filmului organic PFO–BP-Ph pe sticlă. Are coordonatele (0.1966, 0.1886) și este poziționat în zona de albastră a spectrului culorilor văzute de ochiul uman. Peak-ul de absorbție este la 434 nm.

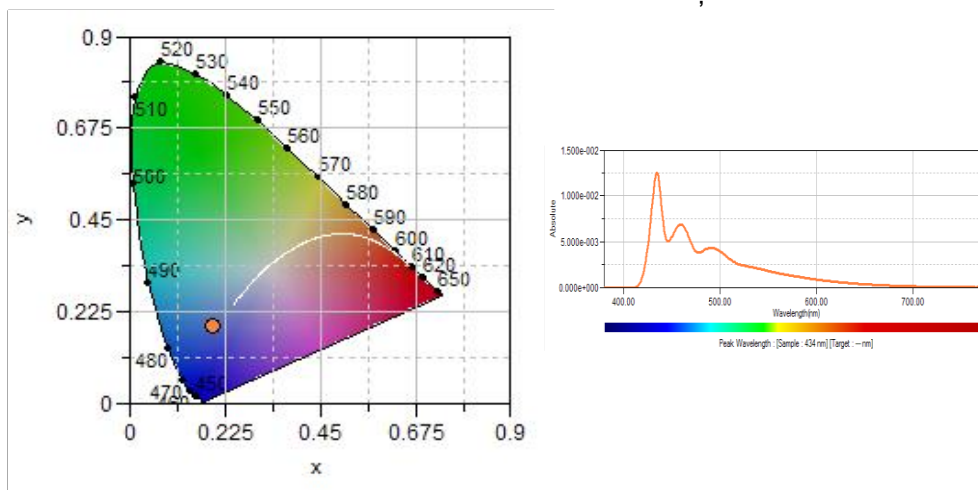


Fig. 6.62. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a filmului organic PFO&BP-Ph pe sticlă

6.6.2. Morfologia structurii hibride ZnO NRs/PFO&BP-Ph

Imaginile SEM din Figurile 6.63 și 6.64 prezentată morfologia dispozitivelor ZnO NRs/PFO&BP-Ph. Se observă că filmele acoperă uniform stratul de ZnO NRs pentru toate dispozitivele create.

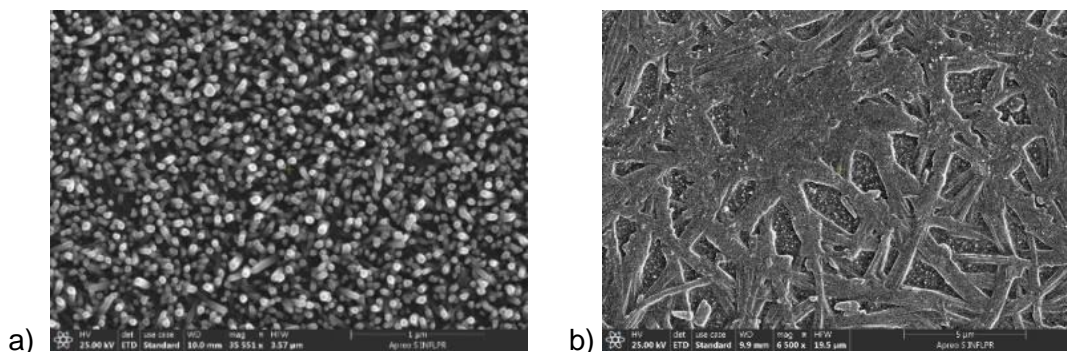


Fig. 6.63. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivului creat de aceste nanostructuri cu organicul PFO&BP-Ph (b) pe substratul tratat termic cu sistemul RTA

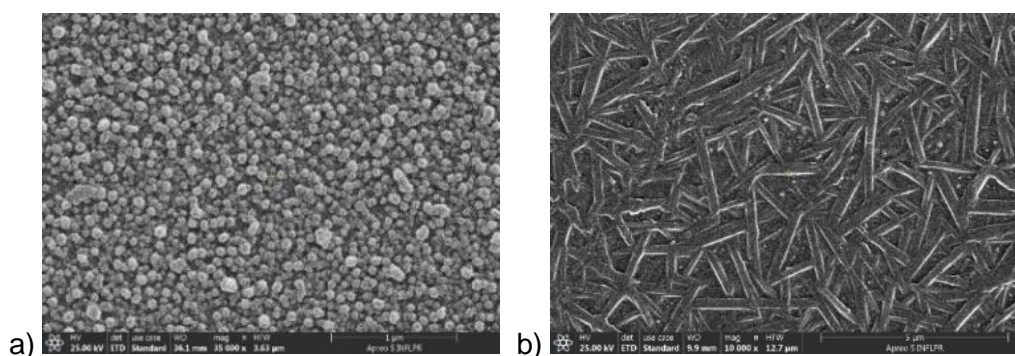


Fig. 6.64. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO (a) și a dispozitivelor create cu PFO&BP-Ph fără (b), pe substratul tratat termic pe plită.

6.6.3. Proprietățile optice ale dispozitivelor

Dispozitivul ZnO NRs/PFO&BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA prezintă valoarea ce mai mare a energiei benzii interzise de 3,174 eV, dispozitivele cu substratul tratat termic pe plită având 2,858 eV.

Spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/PFO-BP-Ph sunt prezentate în Figura 6.68 pentru diferite lungimi de undă de excitare. Dispozitivul ZnO NRs/PFO&BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (Figura 6.68 a) prezintă peak-uri la 434, 458 și 490 nm. Dispozitivul cu substratul tratat termic pe plită (Figura 6.68 b) are peak-urile de fotoluminescență la 434, 458, 490 și 540 nm.

În Figurile 6.69 – 6.70 sunt prezentate diagramele de cromaticitate ale dispozitivelor create. Toate dispozitivele create cu organicul PFO&BP-Ph sunt poziționate în zona albastră a spectrului culorilor văzute de ochiul uman (diagrama CIE).

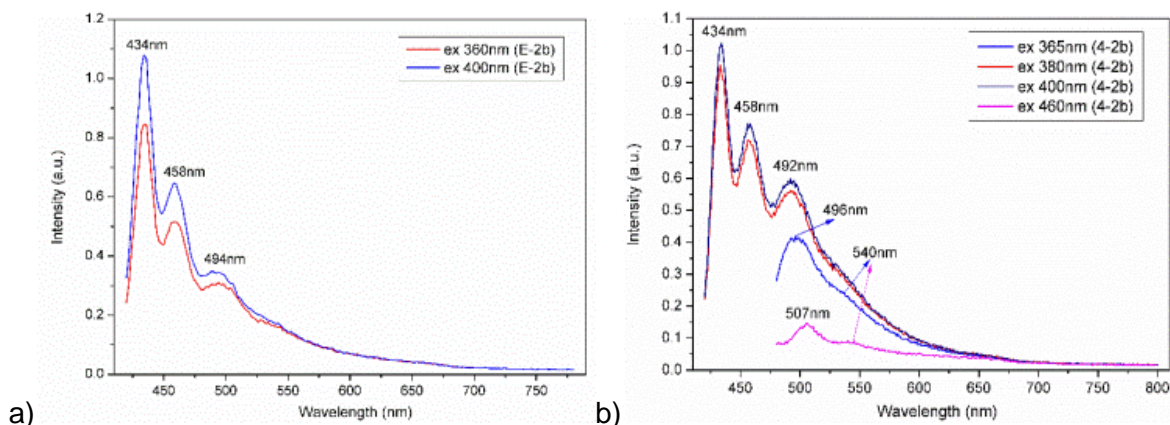


Fig. 6.68. Spectrele de fotoluminescență pentru dispozitivele ZnO NRs/PFO&BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA (a) și cu substratul tratat termic pe plită (b).

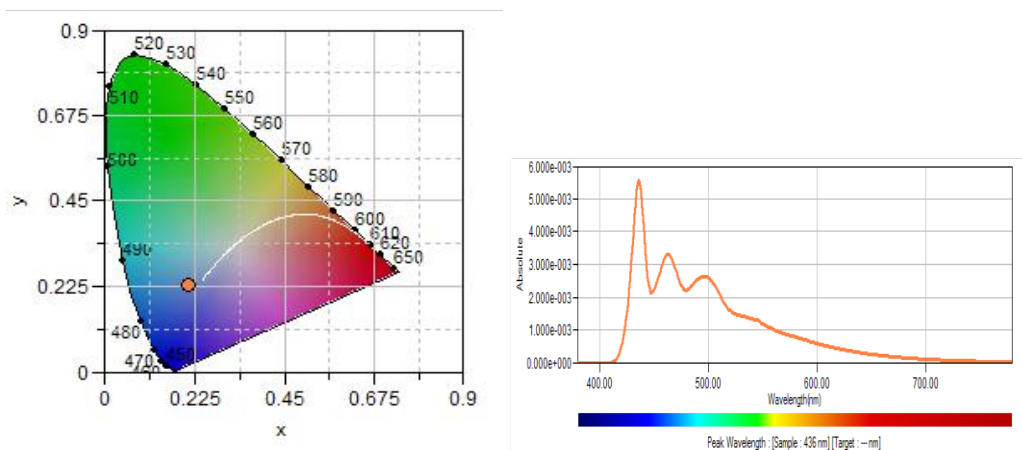


Fig. 6.69. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO NRs/PFO&BP-Ph cu substratul tratat termic cu sistemul RTA

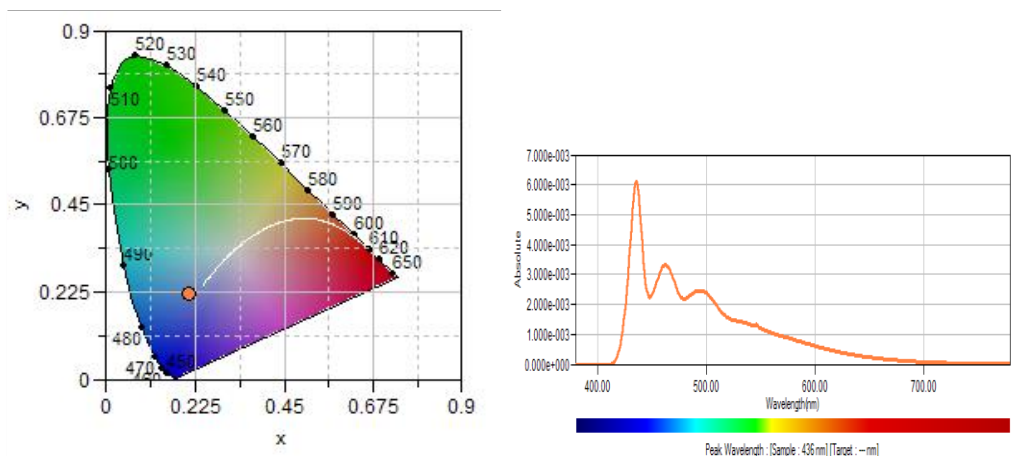


Fig. 6.70. Diagrama de cromaticitate CIE și spectrul de absorbție a dispozitivului ZnO NRs/PFO&BP-Ph cu substratul tratat termic pe plită

Coordonatele pentru dispozitivele ZnO NRs/PFO&BP-Ph cu substratul tratat termic RTA sau cu substratul tratat pe plită, având peak-urile de absorbție la 436 nm, au fost (0.2085, 0.2308) și respectiv (0.2104, 0.2238). Pentru dispozitivului ZnO creat pe substratul tratat termic pe plită, cu absorbție la 436 nm, coordonatele au fost (0.2082, 0.2297).

Capitolul 7. Concluzii finale și contribuții personale

7.1. Concluzii finale

În acord cu obiectivele propuse, în continuare se prezintă concluziile finale ale studiilor efectuate în cadrul tezei.

- **Referitor la sinteza de matrici ZnO nanostructurate 1D (ZnO-1D) prin metoda hidrotermală asistată de microunde**, au fost efectuate două studii de creștere în regim hibrid (hidrotermal & MW), primul pe substrat de sticlă (Capitolul 4) și cel de al doilea pe substrat de sticlă acoperite cu film ITO (electrod transparent) (Capitolul 5), în ambele cazuri substratul a fost înșămânțat cu strat sol-gel de ZnO.
 - Având în vedere influența majoră pe care o are morfologia și cristalinitatea stratului de înșămânțare asupra morfologiei nanostructurilor nou create, am studiat influența tratamentului termic post-depunere la obținerea acestui strat;
 - Modificând tipul de încălzire (rapidă în regim RTA sau pe plită în aer), precum și durata (1, 5 și 60 min) tratamentului post-depunere a filmului sol-gel, se pot realiza modificări semnificative asupra structurii, morfologiei și proprietăților nanostructurilor ZnO crescute hidrotermal pe straturile înșămânțate.
 - În **cazul nanostructurilor crescute pe substrat de sticlă în cuptor cu microunde**, prin optimizarea morfologiei și structurii stratului de înșămânțare, dar și a altor parametri experimentali (putere MW, temperatura și durată), au fost obținute nanostructuri de ZnO-1D (NRs) cu diferite dimensiuni și orientări de creștere în raport cu suprafața substratului.
 - Toate nanostructurile ZnO obținute (nanoroduri și nanobenzi) au o structură de tip wurtzită cu orientare preferențială de-a lungul axei-c, crescută perpendicular sau ușor înclinat pe substrat.
 - În general, nanostructurile obținute au avut diametrul cuprins între 340 și ~430 nm, variind în funcție de parametrii de lucru. Astfel, diametrul nanorodurilor scade de la 360 la 340 nm când puterea MW la care se realizează sinteza crește de la 350 la 450 W. Creșterea timpului de sinteză asistată de MW de la 3 la 4 min (350 W) conduce la o creșterea a diametrului nanostructurilor de ZnO de la 360 la 431 nm.
 - Nanostructurile ZnO-1D aliniate vertical și bine cristalizate care asigură proprietăți antireflexie bune arată o creștere a transparenței până la 90 %. Energia de bandă interzisă a eșantioanelor obținute scade de la 3,37 eV (ZnO vrac) la valori cuprinse între 3,27-3,22 eV .
 - În **cazul substratelor de sticlă acoperite cu film conductor ITO**, studiate pentru facilitarea introducerii directe a NSs ZnO-1D în dispozitive electrice și optoelectronice, au fost obținute cu succes, **în reactoare cu microunde**, matrice de NS 1D sau amestecuri de nanostructuri de ZnO-1D (NRs) și 2D (nanobenzi) cu distribuție omogenă și orientare perpendiculară pe aceste substrat; diametrul NSs 1D a variat între 52-70 nm, funcție de substratul folosit.
 - Probele cu nanostructuri ZnO (notate R1N-R3N) crescute pe trei tipuri de substraturi optimizate (notate R1-R3), având valori medii ale diametrului de ~ 52, ~70 și respectiv ~ 60 nm, prezintă transmisie optică între 70 % și 90 % în spectrul vizibil; în spectrul NIR transmisia scade până la 60 %, excepție făcând proba R3N pentru care transmisia rămâne de aproape 90 % și în NIR.

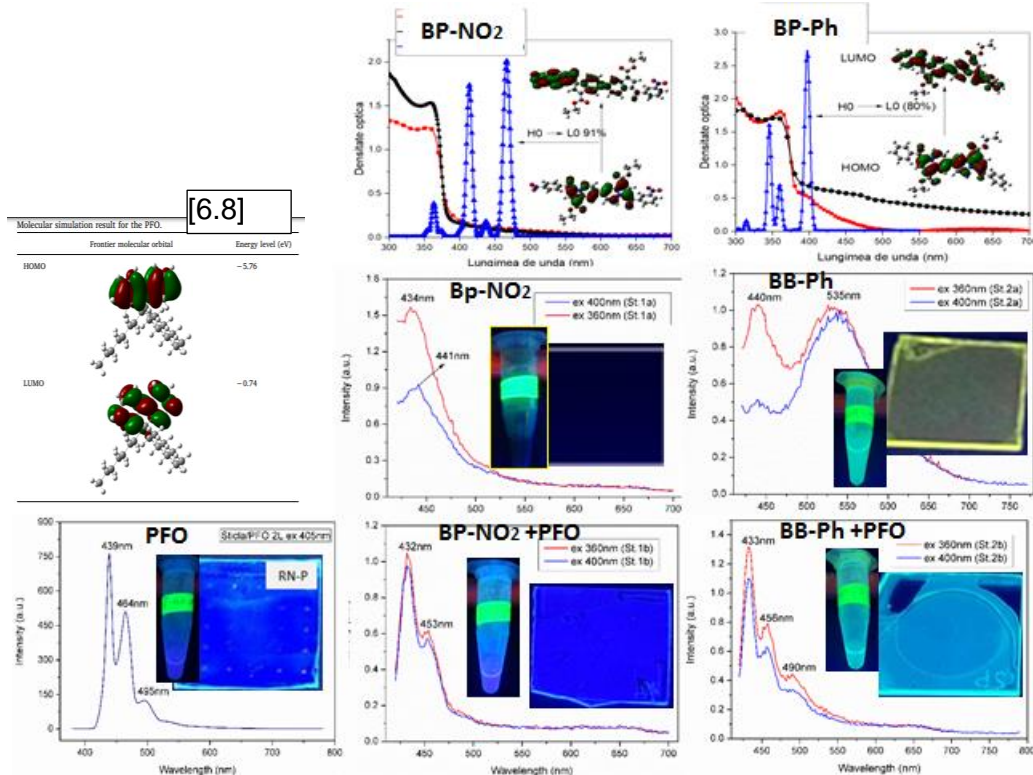
- Curbele I-V ale nanostructurilor menționate anterior au pus în evidență un foarte bun contact Ohmic, aspect important pentru integrarea în dispozitive electrice/electronice. Nanostructurilor crescute pe substrat de înșămânțare tratat RTA au o valoare mai ridicată a conductivității, datorită suprafeței specifice mai mari și în consecință a creșterii concentrației purtătorilor de sarcină localizați pe această suprafață.
- Emisiile slabe de fotoluminescență în domeniile verde și galben-portocaliu au fost atribuite vacanțelor de O^{2-} și respectiv oxigenului interstițial din rețeaua de wurtzită a ZnO.
- **Referitor la proprietățile optice și electronice ale filmelor subțiri pe bază de noi compuși organici heterociclici aromatici cu azot** din clasa indolizinei, studiați pentru a realiza joncțiuni hibride cu nanostructurile ZnO-1D crescute pe substraturi cu ITO:
 - Au fost utilizați doi noi compuși aromatici, luând ca referință în studiu un semiconductor organic mult utilizat în dispozitive OLED, OFET și OPV, cunoscut cu abrevierea PFO.
 - Compusul abreviat BP-Ph conține gruparea cromoforă nesaturată $>C=O$, în timp ce compusul abreviat BP-NO₂ conține în plus și gruparea cromoforă nesaturată -NO₂, cu efecte electromer și inductiv atragătoare de e^- (-E și -I) mai puternice decât gruparea carbonil. Este de așteptat ca acești compuși să se comporte în mod diferit.
 - Filmele acestor compuși, precum și a amestecurilor lor echimolare cu PFO, au fost analizate morfologic (SEM), structural (FTIR) și optic (spectre UV-VIS-NIR și PL).
 - Filmele prezintă un aspect foarte omogen (PFO) și relativ omogen cu autoasamblare (BP-NO₂ și BP-Ph) și au transmisie optică între 60 și 80% în intervalul spectral 500-1100 nm.
 - Pentru evaluarea comportării optice și electronice a noilor compuși organici aromatici cu grupări cromofore, au fost calculate valorile energiei benzii interzise HOMO-LUMO (E_g), din spectrele de transmisie ale filmelor acestor compuși.
 - S-a efectuat, de asemenea, un calcul de chimie cuantică folosind teoria funcțională a densității de sarcină DFT (la INFM Magurele) pentru calculul valorilor benzii HOMO-LUMO ale celor doi noi compuși organici studiați.
 - Pe baza valorilor E_g măsurate (2.73 și 3,89 eV) și calculate (3.00 și 3.56 eV) pentru BP-NO₂ și respectiv BP-Ph, compușii investigați, în special BP-Ph poate fi încadrat în clasa semiconductorilor organici (2 - 4 eV) [J.C.S. Costa et al, Optical materials, 58 (2016) 51-60].
 - Cei doi compuși au comportare diferită; în cazul compusului BP-NO₂, rezultat prin introducerea a două grupări nitril (-NO₂) puternic electromere în molecula de BP-Ph. s-a măsurat a o creștere cu 1,16 eV a valorii E_g, ceea ce determină o deplasare hipsocromă a tranzițiilor și explică lipsa de emisii de fotoluminescență în Vis.
- **Referitor la dispozitivele hibride construite pe nanostructuri de ZnO-1D cu compuși organici din clasa indolizinei**, acestea au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, optic și electronic:
 - Filmul organic depus peste nanostructurile de ZnO are un aspect compact, uniform și aderent în cazul cazurile PFO/pe toate substratele, BP-Ph/pe substrat tratat pe plită și a amestecului PFO & BP-NO₂/pe substrat tratat RTA și este neuniform și discontinuu în cazul BP-Ph/pe substrat tratat RTA. În cazul filmului depus din amestecul PFO&BP-Ph, s-au observat microstructuri auto-asamblate dirijate după anumite direcții, cel mai probabil direcționate de interacțiile hidrofobe dintre lanțurile alchilice ale PFO.

- Toate joncțiunile cu filmul PFO&BP-Ph prezintă o transparență optică între 50 și 75 % în intervalul spectral 500-1100 nm, cu până la 20 % mai scăzută decât în cazul filmelor organice respective depuse direct pe sticlă. Joncțiunile cu filmul BP-NO₂ au toate o transparență ridicată, peste 70-75 %.
- Morfologia și structura cristalină a matricei nanostructurate de ZnO-1D, pe care au fost depuse filmele organice studiate, influențează emisia în vizibil a filmelor studiate.
- Din variația valorilor MOMO-LUMO (E_g), s-a observat că, dincolo de diferențele date de structura lui cristalină (a se citi defecte structurale), matricea ZnO-1D în asociere cu filmul de ITO au un puternic efect asupra structurii electronice a joncțiunii, producând o scădere importantă a valorilor E_g și o deplasare batocromă a emisiei de luminescență.
- Din datele oferite de spectrele de PL, am analizat influența grupării funcționale din stratul organic și a prezenței semiconductorului organic PFO (în amestec cu compușii organici studiați) asupra proprietăților de fotoluminescență a dispozitivelor hibride obținute.
- Compusul BP-NO₂ nu prezintă practic fenomen de fotoluminescență, datorită faptului că gruparea -NO₂ este o grupare cromoforă cu puternic efect electromer (-E) și inductiv (-I). În aceste structuri, efectul grupării asupra delocalizării electronilor π* este major, așa cum se observă și din rezultatele simulării moleculare DFT (v. Fig mai jos), electronii excitați fiind blocați pe nivele acceptoare din banda interzisă, ceea ce împiedică recombinarea cu golurile de electroni și, deci, emisia de luminescență.
- În cazul BP-Ph, în absența grupării -NO₂ cu efect electromer (-E) puternic, scade influența asupra conjugării/delocalizării electronilor, realizându-se o structură de benzi care permite recombinarea și apariția fenomenului de fotoluminescență.
- Efectul este mai puternic în cazul cuplării PFO cu BP-Ph (E_g scade de la 2,970 la 2.748 eV), fapt observat și din deplasarea puternică a benzii de emisie din domeniul albastru violet (PFO) către verde-albastru (turcuoaz).
- Rezultatele obținute au condus la concluzia că în configurațiile ITO/ZnO-1D s-au realizat diode *p-n* cu barieră de ITO, iar în configurațiile ITO/ZnO-1D/film Organic s-au realizat joncțiuni multiple de tip $p_{ITO}-n_{ZnO-1D}-p_{org}$, care au condus la scăderea curentului în dispozitiv.

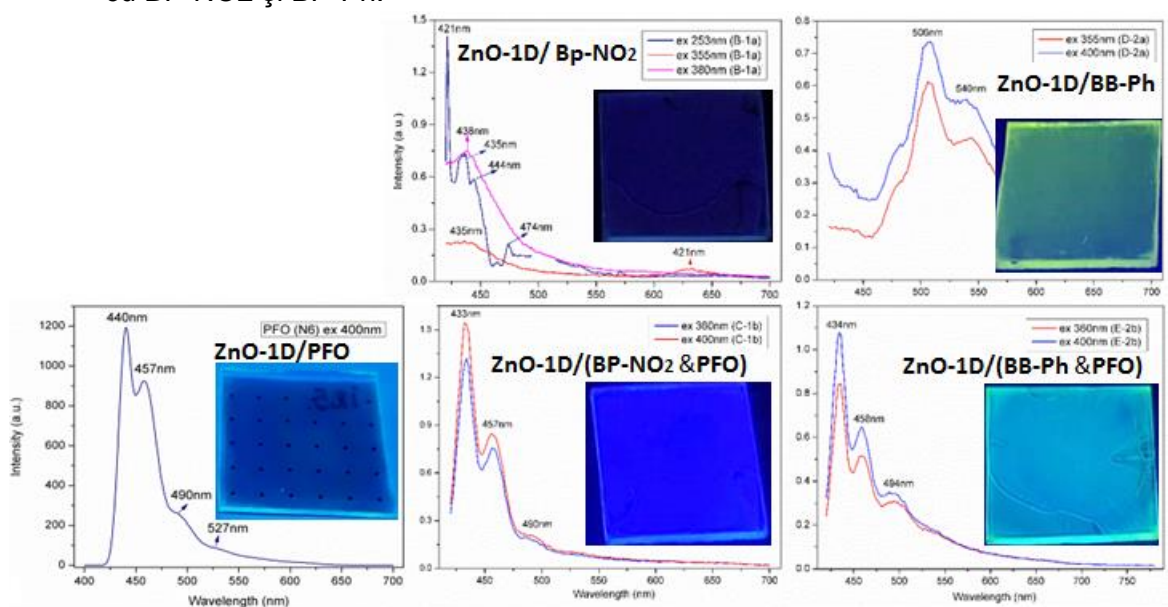
7.2. Contribuții personale

Principalele contribuții personale în realizarea acestei teze au constat în:

- Optimizarea tratamentului termic post-depunere a filmului sol-gel de ZnO utilizat ca strat de însămânțare la creșterea nanostructurilor ZnO-1D.
- Optimizarea metodei de creștere în regim hibrid (hidrotermal & MW) a matricilor compacte și omogene de nanostructuri verticale ZnO-1D și 2D pe substrat de sticlă acoperite cu film conductor & transparent ITO, în vederea integrării lor directe în dispozitive optoelectronice.
- Obținerea și caracterizarea optică și electronică a unor filme pe bază de noi compuși organici semiconductor de tip OSCs (Organic Semiconductor Crystals) din clasa derivaților heterociclici aromatici cu N (indolizine), abreviați în lucrare cu BP-NO₂ și BP-Ph, sintetizați în Laboratorul de Chimie organică din UDJG.

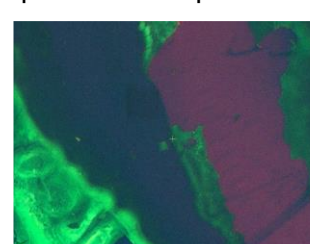


- Punerea în evidență a efectului nanostructurilor ZnO-1D asupra benzilor de emisie în vizibil a filmelor noilor compuși organici semiconductori de tip OSCs, notati in lucrare cu BP-NO2 și BP-Ph.



- Realizarea și caracterizarea optoelectronică a unor de dispozitive transparente de tip HLED cu joncțiune hibridă Sticlă/ITO/ZnO-1D/film organic/Au și Sticlă/ITO/ZnO-1D/film organic/AuNPs/Au(electrod).

- Punerea în evidență a fenomenului de catodoluminescență în cazul structurii hibride sticla/ITO/ZnO-1D/BP-Ph (Fig. dreapta).



Listă de lucrări

Lucrări publicate

- Viorica Musat, **Ana Filip**, Nicolae Tigau, Rodica Dinica, Elena Herbei, Cosmin Romanitan, Iuliana Mihalache, Munizer Purica, *1D Nanostructured ZnO Layers by Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis*, Revista de Chimie, 69 [10] (October 2018) 2788-2793, WOS: 000451925300037, ISSN:0034-7752, SRI 2017: 0,164, ISI – IF=1,1412.
- **Ana Filip**, Viorica Musat, Nicolae Tigau, Alina Cantaragiu, Cosmin Romanitan, Munizer Purica, *Substrate Effect on the Morphology and Optical Properties of ZnO Nanorods Layers Grown by Microwave-Assisted Hydrothermal Method*, Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS, Volume 2018 – October, Article number 8539811, Pages 265-268, 41st International Semiconductor Conference, CAS 2018; Sinaia; Romania; 10–12 October 2018; Category number CFP18CAS-ART; Code 142787, DOI: 10.1109/SMICND.2018.8539811, Electronic ISBN: 978-1-5386-4482-9, ISI-Proceedings.
- **Ana Filip**, Viorica Musat, Nicolae Tigau, Silviu Polosan, Ana Pimentel, Sofia Ferreira, Daniela Gomes, Tomás Calmeiro, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *ZnO nanostructures grown on ITO coated glass substrate by hybrid microwave-assisted hydrothermal method*, trimisa spre publicare la Optik- I.S.I. Journal-Elsevier (Ref. No. IJLEO-D-19-04981).

Lucrări prezentate la conferințe și manifestări științifice:

- **Ana Filip**, Ana Pimentel, Nicolae Țigău, Silviu Poloșan, Alina Iftode, Elvira Fortunato, Viorica Mușat; *Optical and electrical properties of ZnO/PFO hybrid nanostructures for optoelectronic applications*, Conferința Școlilor Doctorale, 13-14 Iunie 2019, Galați, România – prezentare orală OP.5.1.11 Secția 5.1;
- **A. Filip**, V. Mușat, N. Țigău, A. Cantaragiu, C. Romanitan, Munizer Purica; *Substrate effect on the morphology and optical properties of ZnO nanorods layers grown by microwave-assisted hydrothermal method*, Conferința „International Semiconductor Conference” CAS2018, 10-12 Octombrie 2018, Sinaia, România – prezentare poster N&MN.8 Session: Nanoscience; Micro-and nanophotonics;
- **Ana Filip**, Ana Pimentel, Sofia Ferreira, Elena Emanuela Herbei, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, Viorica Mușat; *Increasing the efficiency of electroluminescent layer in hybrid light emitting devices (HLEDs) using organic polymers*, Conferința Școlilor Doctorale, 7-8 Iunie 2018, Galați, România – prezentare orală OP.5.1.4 Secția 5.1 – Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings;
- V. Mușat, **A. Filip**, N. Țigău, R. Dinică, M. Purica, *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of 1D nanostructured ZnO based layers for optoelectronic applications*, Conferința „14th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies”, 4-7 Iulie 2017, Thessaloniki, Grecia – prezentare poster P1-4 Workshop 1: Plasmonics - Nanoelectronics & clean energy;
- **Ana Filip**, Viorica Mușat, *Materiale nanostructurate 1D pe bază de ZnO pentru dispozitive emițătoare de lumină (LED)*, Workshop-ul „Impactul Nanotehnologiilor și Nanomaterialelor asupra Dezvoltării Industriale și Calității Vieții” (UGALnano), 9 iunie 2017, Galați, România – prezentare orală L2;

- **Ana Filip**, Viorica Mușat; *1D and 2D nanostructured semiconductive materials for light-emitting nano devices*, Conferința Școlilor Doctorale, 8-9 Iunie 2017, Galați, România – prezentare orală OP.3.4 Section 3 – Functional material & nanotechnologies;
- Viorica Mușat, Munizer Purica, Elena Budianu, Adrian Dinescu, Florin Comănescu, **Ana Filip**, Nicușor Baroiu, *1D and 2D ZnO and Al:ZnO interconnected nanostructures for sensing applications*, Conferința ROMPHYSICHEM 16, 21-23 Septembrie 2016, Galați, România – prezentare poster S05-P9 Section 5 – Advanced materials science;
- V. Mușat, **Ana Filip**, N. Țigău, P. Alexandru, L. Frangu, R. Belea; *ITO/Cu:ZnO Nanostructured thin solid films for transparent electronics*, Conferința Școlilor Doctorale, 2-3 Iunie 2016, Galați, România – prezentare poster PP.3.2 Section 3 – Functional materials & nanotechnologies;

Bibliografie selectivă

Capitolul 1.

[1.4] C.-Y. Chang, F.-C. Tsao, C.-J. Pan, G.-C. Chi, H.-Ta Wang, Jau-Juin Chen, F. Ren, D.P. Norton, S. J. Pearton, Kuei-Hsien Chen, Li-Chyong Chen, *Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p - n junction*, Applied Physics Letters, 88(17) (2006) 173503-2, ISSN 1077-3118, doi: 10.1063/1.2198480;

[1.5] H. Chen, S. Y. Ma, H. Y. Jiao, G. J. Yang, X. L. Xu, T. T. Wang, X. H. Jiang, Z. Y. Zhang, *The effect microstructure on the gas properties of Ag doped zinc oxide sensors: Spheres and sea-urchin-like nanostructures*, Journal of Alloys and Compounds, 687 (2016) 342–351, ISSN 0925-8388, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.153>;

[1.6] M. Mazilu, *Filme oxidice nanostructurate 1D obținute prin metode chimice din soluție*, Teză de doctorat, 2012.

[1.7] Zhong Lin Wang, *Nanowires and nanobelts: materials, properties and devices – metal and semiconductor nanowires*. Springer, 2003, New York, ISBN 978-0-387-28745-4(e-Book), DOI 10.1007/978-0-387-28745-4;

[1.8] V. Mușat, *Filme subtiri multifunctionale*. Cermi, 2007, Iași, ISBN 978 973 667284-2;

[1.9] Junfeng Yan, Manzhong Xu, Fengjiao Zhang, Xiongfei Ruan, Jiangni Yun, Zhiyong Zhang, Fuyou Liao, *Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of SnO₂ nanowire array and pinecone-like nanoparticles on ITO substrate*, Materials Letters 165 (2016) 243–246, ISSN: 0167-577X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.082>;

[1.15] B. Sadeghi, *Synthesis and Application of Nanorods*, Nanorods, Dr. Orhan Yalçın (Ed.), 2012, InTech, ISBN: 978-953-51-0209-0, <http://www.intechopen.com/books/nanorods/synthesis-and-application-of-nanorods>;

[1.16] V. Musat, E. Fortunato, M. Purica, M. Mazilu, A. M. B. Do Rego, B. Diaconu, T. Busani, *Multifunctional zinc oxide nanostructures for a new generation of devices*, Materials Chemistry and Physics, 132 (2–3) (2012) 339–346, ISSN 0254-0584, doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.026;

[1.17] M.-B. Bouzoura, A. E. Naciri, A. Moadhen, H. Rinnert, M. Guendouz, Y. Battie, A. Chaillou, M.-A. Zaibi, M. Oueslati, *Effects of silicon porosity on physical properties of ZnO films*,

Materials Chemistry and Physics, 175 (2016) 233–240, ISSN 0254-0584,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.026>;

[1.41] Naif Ahmed Alshehri, Aled R. Lewis, Cameron Pleydell-Pearce, Thierry G.G. Maffei, *Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications*, Journal of Saudi Chemical Society, 22 (2018) 538–545, ISSN 1319-6103,
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.09.004>;

[1.42]***,

http://www.marketwatch.ro/articol/14783/Dispozitive_bazate_pe_nanofire_singulare/

[1.43] P. Dash, A. Manna, N.C. Mishra, S. Varma, *Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 107 (2019) 38–46, ISSN 1386-9477,
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.007>;

[1.51] J. Yuan, A. H.E. Müller, *One-dimensional organic-inorganic hybrid nanomaterials*, Polymer, 51 (2010) 4015-4036, ISSN 0032-3861, doi:10.1016/j.polymer.2010.06.064;

[1.55] V. Musat, E. Fortunato, M. Mazilu, T. Busani, B. Diaconu, M. Dobre, *Solution-based synthesis of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12 (9) (2010) 1909–1914, ISSN 1454-4164;

[1.66] Z. Li, X. Niu, Z. Lin, N. Wang, H. Shen, W. Liu, K. Sun, Y. Q. Fu, Z. Wang, *Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature*, Journal of Alloys and Compounds, 682 (2016) 647–653, ISSN 0925-8388,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.311>;

[1.67] K. Ocakoglu, Sh.A. Mansour, S. Yildirimcan, Ahmed A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 148 (2015) 362–368, ISSN 1386-1425, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.106>;

[1.70] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications*, Journal of Alloys and Compounds, 494 (2010) 175–189, ISSN 0925-8388, doi:10.1016/j.jallcom.2010.01.068;

[1.71] G. Byzynskia, A. Prado Pereira, D. P. Volanti, C. Ribeiro, E. Longo, *High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 353 (2018) 358–367, ISSN 1010-6030, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.032>;

[1.74] Nick Sweyggers, Niels Alewaters, Raf Dewil, Lise Appels, *Microwave effects in the dilute acid hydrolysis of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural*, Scientific Reports 8:7719 (2018), ISSN 2045-2322, DOI:10.1038/s41598-018-26107-y;

[1.75] Roberto Rosa, Chiara Ponzoni, Cristina Leonelli, *Direct Energy Supply to the Reaction Mixture during Microwave-Assisted Hydrothermal and Combustion Synthesis of Inorganic Materials*, Inorganics 2 (2014) 191-210, ISSN 2304-6740, doi:10.3390/inorganics2020191;

Capitolul 2

[2.10]***, <https://www.quora.com/How-does-LED-work-1>

[2.11]***, <https://www.netkiduniya.com/2019/04/full-detail-led-light-emitting-diodes.html>

[2.22]***, <http://www.rinyngroup.com/oled-material.html>;

[2.23] Chih-Yang Chang, Fu-Chun Tsao, Ching-Jen Pan, Gou-Chung Chi, Hung-Ta Wang, Jau-Juin Chen, F. Ren, D. P. Norton, S. J. Pearton, Kuei-Hsien Chen, Li-Chyong Chen, *Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p-n junction*, Applied Physics Letters 88 (2006) 173503, E-ISSN 1077-3118, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2198480>;

[2.32] O.D. Jayakumar, V. Sudarsan, C. Sudakar, R. Naik, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi, *Green emission from ZnO nanorods: Role of defects and morphology*, Scripta Materialia 62 (2010) 662–665, ISSN: 1359-6462, doi:10.1016/j.scriptamat.2010.01.020;

[2.35] A. Wadeasa, G. Tzamalīs, P. Sehati, O. Nur, M. Fahlman, M. Willander, M. Berggren, X. Crispin, Solution processed ZnO nanowires/polyfluorene heterojunctions for large area lightening, Chemical Physics Letters 490 (2010) 200–204, ISSN 0009-2614, doi:10.1016/j.cplett.2010.03.050;

[2.36] A. Bera, D. Basak, *Correlation between the microstructure and the origin of the green luminescence in ZnO: A case study on the thin films and nanowires*, Chemical Physics Letters 476 (2009) 262–266, ISSN: 0009-2614, doi:10.1016/j.cplett.2009.06.049;

[2.37] Y.H. Leung, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, M.Y. Guo, F.Z. Liu, A.B. Djurisić, W.K. Chan, X.Q. Shi, M.A. Van Hove, *Green emission in ZnO nanostructures—Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies*, Applied Surface Science 271 (2013) 202–209, ISSN: 0169-4332, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.160>;

[2.39] S. Sarahnaz, O. P. Gujela, N. V. Afzulpurkar, *Fabrication of Light Emitting Diode with ZnO Nanorods on Polymer Coated Silicon Substrate*, Conference: 2013 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), At Suzhou, China; DOI: 10.1109/3M-NANO.2013.6737435;

Capitolul 3

[3.2] R. Soleimanzadeh, M. S. S. Mousavi, A. Mehrfar, Z. K. Esfahani, M. Kolahdouz, K. Zhang, *Sequential microwave-assisted ultra-fast ZnO nanorod growth on optimized sol-gel seed layers*, Journal of Crystal Growth 426 (2015) 228–233, ISSN 0022-0248, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.06.005>;

[3.6] B.L. Hayes, *Microwave Synthesis – Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing, 2002, U.S.A., ISBN 0-9722229-0-1;

[3.7]***, <http://cem.com/en/discover-sp>;

[3.23] Ana Pimentel, Sofia Henriques Ferreira, Daniela Nunes, Tomas Calmeiro, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Microwave Synthesized ZnO Nanorod Arrays for UV Sensors: A Seed Layer Annealing Temperature Study*, Materials 9 (2016) 299 (15p), open access, ISSN 1996-1944, doi:10.3390/ma9040299;

[3.29]***, <https://archive.cnx.org/contents/81bb0311-98ee-4cfc-b3c8-0eab6aeace37@2/photoluminescence-spectroscopy-and-its-applications>

[3.30]***, <https://www.edinst.com/blog/photoluminescence-differences/>;

[3.32] M. S. Nixon, A. S. Aguado, *Appendix 4: Color images. Feature Extraction & Image Processing for Computer Vision*, Feature Extraction & Image Processing for Computer Vision

(Third edition) (2012) 541–600, ISBN 978-0-12-396549-3, doi:10.1016/b978-0-12-396549-3.00019-7, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123965493000197>;

Capitolul 4

[4.1] **Ana Filip**, Viorica Musat, Nicolae Tigau, Alina Cantaragiu, Cosmin Romanitan, Munizer Purica, *Substrate effect on the morphology and optical properties of ZnO nanorods layers grown by microwave-assisted hydrothermal method*, Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS, Volume 2018-October, Article number 8539811, Pages 265-268, 41st International Semiconductor Conference, CAS 2018, Sinaia, DOI: 10.1109/SMICND.2018.8539811;

[4.2] Viorica Musat, **Ana Filip**, Nicolae Tigau, Rodica Dinica, Elena Herbei, Cosmin Romanitan, Iuliana Mihalache, Munizer Purica, *1D Nanostructured ZnO Layers by Microwave – Assisted Hydrothermal Synthesis*, Revista de Chimie 69[10] (October 2018) 2788-2793, ISSN: 0034-7752, WOS: 000451925300037;

Capitolul 5

[5.3] Ana Pimentel, Sofia Henriques Ferreira, Daniela Nunes, Tomas Calmeiro, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Microwave Synthesized ZnO Nanorod Arrays for UV Sensors: A Seed Layer Annealing Temperature Study*, Materials 9 (2016) 299 (15p), open access, ISSN 1996-1944, doi:10.3390/ma9040299;

[5.8] **A. Filip**, V. Musat, N. Tigau, A. Cantaragiu, C. Romanitan, M. Purica, *Substrate Effect on the Morphology and Optical Properties of ZnO Nanorods Layers Grown by Microwave-Assisted Hydrothermal Method*, 2018 International Semiconductor Conference (CAS), Sinaia, Romania, (2018) 265-268, ISSN 1545-827X, DOI: 10.1109/SMICND.2018.8539811;

[5.9] Roshidah Rusdi, Azilah Abd Rahman, Nor Sabirin Mohamed, Norashikin Kamarudin, Norlida Kamarulzaman, *Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures*, Powder Technology 210 (2011) 18–22, ISSN 0032-5910, doi:10.1016/j.powtec.2011.02.005;

[5.10] S. Benramache, O. Belahssen, A. Guettaf, A. Arif, *Correlation between crystallite size–optical gap energy and precursor molarities of ZnO thin films*, Journal of Semiconductors 35 [4] (2014) 042001, ISSN 1674-4926, <https://doi.org/10.1088/1674-4926/35/4/042001>;

[5.11] R. Bahramian, H. Eshghi, A. Moshaii, *Influence of annealing temperature on morphological, optical and UV detection properties of ZnO nanowires grown by chemical bath deposition*, Materials and Design 107 (2016) 269–276, ISSN 0264-1275, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.047>;

[5.12] Sarunya Klubnuan, Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk, *Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method*, Optical Materials 53 (2016) 134-141, ISSN 0925-3467, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.045>;

[5.13] Sheng Xu, Zhong Lin Wang, *One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties*, Nano Research 4 [11] (2011) 1013-1098, ISSN 1998-0124, DOI 10.1007/s12274-011-0160-7;

Capitolul 6

- [6.1] Rodica M. Dinica, Claudio Pettinari, Synthesis of Substituted 7,7'-bis-Indolizines via 1,3-Dipolar Cycloaddition under Microwave Irradiation, *Heterocyclic Communications*, 7 [4] (2001) 381-386, ISSN 2191–0197, <https://doi.org/10.1515/HC.2001.7.4.381>;
- [6.2] Rodica Dinica, Bianca Furdui, Geta Cârâc, Constantin Stanciu, Fluorescent N-Heterocycles Via One-Pot Tandem Reactions, *Chem. J. Mold.*, 4 (2) (2009) 82-85, ISSN 2345-1688, DOI: [dx.doi.org/10.19261/cjm.2009.04\(2\).06](https://doi.org/10.19261/cjm.2009.04(2).06);
- [6.3]***, <https://www.ossila.com/products/pfo-f8-19456-48-5?variant=19689534881888>;
- [6.4]***, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/571652?lang=en®ion=RO>;
- [6.5] Yun-Yue Lin, Chun-Wei Chen, Wei-Che Yen, Wei-Fang Su, Chen-Hao Ku, Jih-Jen Wu, Near-ultraviolet photodetector based on hybrid polymer/zinc oxide nanorods by low-temperature solution processes, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 233301, E-ISSN 1077-3118, doi: 10.1063/1.2940594, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2940594>.
- [6.7] W. Wu, J.M. Bian, J.C. Sun, C.H. Cheng, Y.X. Wang, Y.M. Luo, A comparative study of ZnO film and nanorods for ZnO/polyfluorene inorganic/organic hybrid junction, *Journal of Alloys and Compounds* 534 (2012) 1–5, ISSN: 0925-8388, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.067>;
- [6.8] Ying Xin, Xiaofeng Zhao, Hongyan Zhang, Shuhong Wang, Cheng Wang, Dongge Ma, Pengfei Yan, Bistable electrical switching and nonvolatile memory effect in poly (9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl) and multiple-walled carbon nanotubes, *Organic Electronics* 74 (2019) 110–117, ISSN: 1566-1199, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.07.003>.
- [6.10] X. Yao, X. Xin, Y. Zhang, J. Wang, Z. Liu, X. Xu, Co₃O₄ nanowires as high capacity anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 521 (2012) 95–100, ISSN 0925-8388, doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.047;
- [6.11] Jose C.S. Costa, Ricardo J.S. Taveira, Carlos F.R.A.C. Lima, Adelio Mendes, Luís M.N.B.F. Santos, Optical band gaps of organic semiconductor materials, *Optical Materials* 58 (2016) 51-60, ISSN: 0925-3467, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.041>.