

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALES
MOLECULES, MATERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

N° attribué par la

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Année 2011

Optical properties of ZnO nanostructures and ZnO/polymer composites

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des Nanomatériaux

Présentée

et soutenue publiquement par

Ishaq MUSA

Le 27 Septembre 2011, devant le jury ci-dessous

Président	M. OUVRARD Guy, Professeur d'Université, Nantes
Rapporteurs	M. IVANOV Victor, Professeur d'Université, Sofia M. JONUSAUSKAS Gediminas, Chargé de Recherches CNRS, Bordeaux
Examineurs	M. FAULQUES Eric, Directeur de Recherches CNRS, Nantes M. LMIMOUNI Kamal, Maître de Conférences, Lille M. NGUYEN Thien-Phap, Professeur d'Université, Nantes
Membres invités	M. DUVAIL Jean-Luc, Professeur d'Université, Nantes M. JOBIC Stéphane, Directeur de Recherches CNRS, Nantes

Directeur de thèse : Eric FAULQUES, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Co-encadrant : Thien-Phap NGUYEN, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

إلى أبي و أمي...
و إلى عبير...
والأحبة براء, فراس, و معتصم...
أهدي هذا العمل

To my Parents...

To ABEER...

And to BARAA, FERAS, and MOATASEM...

I dedicate this work.

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to take this opportunity to express my thanks to those who helped me with various aspects of conducting research and the writing of this thesis. First and foremost, I would like to acknowledge Dr. Eric Faulques and Prof. Thien-Phap Nguyen for supervision and guidance throughout this research and the writing of this thesis. I would also like to thank my committee members for their efforts and contributions to this work: I would additionally like to thank Dr. Stéphane Jobic, Dr. Jean-Luc Duvail, Dr. Jany Wéry, and Dr. Florian Massuyeau, Mr. Jean-Yves Mevellec for support and discussions during thesis work. I would also like to thank N. Gautier for performing the TEM experiments.

I appreciate the support of the French Consulate in Jerusalem and Al-Quds University in funding my PhD research.

Many thanks to my colleagues at Institut de Matériaux Jean ROUXEL (IMN).

And last, but not least, I would like to thank my wife Abeer for her support and help through the difficult times.

RESUMÉ

Introduction generale

L'oxyde de zinc, ZnO, sous sa forme wurtzite, est un semi-conducteur connu depuis le début du vingtième siècle. Ce matériau a connu un fort regain d'intérêt vers les années 2000 dû au fait que les méthodes permettant son élaboration se sont perfectionnées et parce ses propriétés physiques, mieux comprises de façon théorique, permettent d'envisager des applications variées en optoélectronique (lasers bleus notamment), en spintronique; et de prévoir son utilisation dans les nanotechnologies. On peut citer de manière non-exhaustive des propriétés piézoélectriques, l'électronique « transparente » pour les revêtements intelligents ou les cellules solaires, les diodes lasers, les afficheurs, les diodes électroluminescentes, et les capteurs chimiques capable par exemple de détecter des gaz ou des molécules biologiques.

ZnO appartient au groupe II-VI des semi-conducteurs. Il possède une large bande interdite, directe, d'énergie $E_g = \sim 3.7$ eV à 300 K. Cet oxyde cristallise presque exclusivement sous forme hexagonale wurtzite de groupe ponctuel C_{6v} ou 6 mm, et de groupe d'espace C_{6v}^4 ou $P6_3mc$. Les paires électrons-trous (excitons) créées dans ZnO ont une énergie de liaison élevée de 60 meV (25 meV dans GaN). Son énergie thermique de 26 meV à la température ambiante permet d'obtenir une émission excitonique suffisante pour de faibles énergies d'excitation. Ces propriétés excitoniques sont très intéressantes pour les dispositifs tels que diodes électroluminescentes et diodes laser émettant dans l'ultraviolet. De plus la structure cristalline de ZnO possède un grand nombre de défauts d'origine intrinsèque ou extrinsèque qui émettent de la lumière bleue, verte, jaune, orange et rouge. Un autre aspect très prometteur provient de la réduction de taille de la structure. Si la taille des cristallites devient comparable au rayon de Bohr (environ 3 nm pour ZnO) des effets de confinement quantique apparaissent avec pour conséquence un décalage vers le bleu de l'absorption et de l'émission, résultant de l'élargissement de la bande interdite et de l'apparition de niveaux électroniques discrets dans la bande de conduction.

Egalement, le dopage de type p de ZnO est un domaine d'investigation privilégié, puisqu'il peut mener à la réalisation dispositifs électroniques basés sur des homo- et hétérojonctions n-p. Parmi les espèces pouvant jouer le rôle d'accepteur on compte les

éléments dopants du groupe V : azote, phosphore, arsenic, antimoine. Outre que peu de groupes ont réussi à doper ZnO par N l'obstacle majeur à la réalisation de dispositifs ZnO:N provient de la difficulté à stabiliser ce type de dopage, et à le reproduire de façon fiable avec une forte concentration de trous et une mobilité élevée.

Cette thèse aborde également l'étude de composites. En effet, d'autres matériaux de type purement organique, c'est à dire à base de carbone, sont aussi des semi-conducteurs. Ces matériaux appartiennent à la classe des polymères conjugués et conducteurs qui montrent une riche variété de propriétés technologiques comme l'émission de lumière et la photoconductivité qui les rendent attractifs pour les dispositifs photoélectriques organiques, les diodes électroluminescents organiques (OLEDs), et les lasers.

Les OLEDs sont des candidats prometteurs pour les applications d'affichage car elles présentent de fortes (électro)luminescences, sont faciles à fabriquer par des process impliquant des solutions déposées par spin-coating et par impression dites « à jet d'encre », avec des matériaux dont la mise forme donne des surfaces actives très fine et flexibles par rapport aux écrans inorganiques, tout ceci à la température ambiante.

Les deux classes de matériaux ci-dessus décrits peuvent être « mélangés » ensemble pour former des nanocomposites à propriétés spécifiques obtenues en exploitant les effets de petites tailles des nanocristaux insérés dans des matrices de polymères conjugués. Ces systèmes hybrides intéressent les domaines de la nano-(opto)électronique organique, l'énergie et les capteurs. Ils permettent d'aborder les phénomènes de transport de charges, de séparation de charge, et transfert de charges, qui sont susceptibles d'intervenir dans chacun ou entre les composants en présence. Si l'on veut par exemple élaborer des dispositifs photoélectriques à partir de nanocomposites, les structures moléculaires et cristallines ainsi que les morphologies des composants doivent respecter des conditions strictes. La bande interdite du polymère conjugué doit être en correspondance avec le spectre solaire, tandis que l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) du polymère doit être alignée avec les niveaux de la bande de conduction des nanoparticules inorganiques. Des composites de nanoparticules de type n et de polymères conjugués de type p apparaissent intéressants pour la mise au point d'OLEDs UV. Dans le cas de ZnO, ce matériau absorbe fortement dans la gamme spectrale UV et

de ce fait peut être employé soit passivement pour protéger des dispositifs de l'oxydation et augmenter leur temps de vie, soit activement pour l'électronique du dispositif. D'un autre côté, les dérivés de deux polymères conjugués, le poly [2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) et le Polyfluorene (PF) sont utilisés dans de nombreux dispositifs émissifs à cause de leur très bonne stabilité et de leur bonne conductivité. Du fait que ZnO (type n) possède une mobilité électronique élevée par rapport à sa mobilité de trous, et qu'inversement les polymères conjugués (de type p) montrent une mobilité de trous plus élevée que celle des électrons, il y a certainement avantage à mélanger ces deux classes de matériaux afin de chercher à améliorer les propriétés émissives de l'ensemble par rapport à chacun des composants.

Cette thèse porte donc principalement sur l'étude de certaines propriétés optiques de nanostructures de ZnO sous forme de nanocristaux, films minces, et en tant que composant nanométrique dans des composites de polymères conducteurs.

La thèse est divisée en 5 parties. La première partie récapitule certaines propriétés de ZnO et des polymères conjugués (ou conducteurs). L'accent est mis sur les défauts de structure de ZnO et leur influence pour les propriétés émissives, et sur les avantages de travailler avec des nanoparticules pour les applications.

La seconde partie du mémoire décrit la synthèse de ces matériaux qui a été effectuée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, par différentes méthodes. Les nanocristaux de ZnO ont été fabriqués par des réactions de chimie douce. Une étude poussée sur la caractérisation morphologique et structurale est effectuée au moyen de la microscopie électronique et de la diffraction des rayons X, appuyée par quelques expériences de diffusion Raman. J'ai pu obtenir des particules de tailles 3, 5, 10 et 20 nm relativement mono disperses sauf pour la dernière catégorie. Ces particules ont été mélangées avec deux types de polymère conjugué pour élaborer des films minces composites. Les nanocristaux de ZnO, et leurs composites, ont été étudiés indépendamment par des méthodes principalement optiques, afin d'en dégager des comportements qui permettraient éventuellement de contribuer à des concepts de dispositifs simples. J'ai également étudié de façon plus sporadique des films minces de ZnO sur divers substrats et couches tampons, ainsi que des composites ZnO/nanotube de carbone multi feuillets.

Le troisième chapitre est relativement conséquent. Les appareillages expérimentaux que j'ai utilisés y sont décrits. Une étude des propriétés optiques des nanoparticules de ZnO est présentée, concernant notamment le comportement de l'absorption et de la photoluminescence des particules en fonction de leur taille. La preuve du confinement quantique des excitons dans les particules de ZnO est apportée par ces techniques avec une comparaison des « énergies de gap » (énergies du plus bas état excité) expérimentales suivie par une description succincte des modèles régissant ce confinement.

Vient ensuite l'analyse des propriétés émissives, notamment par spectroscopie résolue en temps. Les variations temporelles et spectrales de l'émission sont caractérisées en fonction de la taille et des défauts structuraux des nanostructures. Dans ce chapitre j'aborde également une brève étude sur les propriétés optiques i) de films minces (quelques centaines de nm) ZnO déposés sur silicium Si(100) avec ou sans couche tampon AlN, ii) de films minces (500-1500nm) ZnO déposés sur des nanotubes de carbone multi feuillets alignés verticalement par rapport à un substrat Si(100).

Je présente dans le quatrième chapitre l'élaboration et l'étude optique de nanocomposites obtenus en mélangeant des nanocristaux de ZnO avec des polymères conjugués tels que MEH-PPV et PF, connus pour leurs propriétés de photoluminescence et leur application aux diodes électroluminescentes. Là encore des propriétés émissives remarquables en fonction de la taille des particules insérées sont mises en évidence.

La conclusion du travail exposé ainsi que l'énoncé de quelques perspectives clos cette thèse par le cinquième chapitre.

Chapitre 1

Introduction

Propriétés de base de ZnO

Les propriétés physiques de ZnO sont résumées dans le tableau 1.1, basé sur les données glanées sur le ZnO cristallin en volume, c'est à dire sur des monocristaux dont la structure périodique est considérée comme infinie. Il est à noter que lorsque la dimension des matériaux semi-conducteurs se rétrécit sans cesse vers les tailles nanométriques ou d'échelle encore plus petite, certaines de leurs propriétés physiques subissent des changements connus sous l'appellation «effets de taille quantique».

Structure cristalline de ZnO et ses défauts

La plupart des composés semi-conducteurs des groupes II-VI cristallisent dans la structure wurtzite soit blende cubique ou hexagonale wurtzite. Dans de telles structures chaque anion est entouré par quatre cations aux sommets d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique est typique de la liaison covalente sp^3 , mais ces matériaux ont aussi un caractère substantiellement ionique. ZnO est un composé semi-conducteur des groupes II-VI et possède les structures cristallines de sel gemme (B1), de zinc blende cubique (B3) et wurtzite hexagonale (B4). Ces structures sont représentées schématiquement sur la figure 1.1. Cependant, la structure cristalline wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante par rapport au sel de roche et des structures zinc blende. La phase de sel gemme devient disponible à des pressions relativement élevées, par exemple au-dessus de 9.7GP. La structure blende de ZnO est stable seulement pour la croissance sur des substrats de structure cubique.

La structure wurtzite de ZnO a une maille élémentaire hexagonal de groupe d'espace C_{3v} ou $P6_3mc$ et paramètres de maille $a = b = 0,32495$ nm et $c = 0,52069$ nm. La structure Wurtzite hexagonale ZnO peut être simplement décrite comme un certain nombre de plans en alternance avec des ions O^{2-} et Zn^{2+} en coordination tétraédrique empilés alternativement le long de l'axe c . Chaque O^{2-} est entouré par quatre Zn^{2+} , au

sommet d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique caractérise des liaisons covalentes avec l'hybridation sp^3 .

Le thème des défauts de ZnO natifs est un domaine de recherche de plus en plus débattue lors de la dernière décennie car il est difficile de déterminer l'espèce dominante des défauts qui affectent le transport des électrons dans le ZnO, notamment pour les mécanismes de photoconductivité. Les défauts intrinsèques ou natifs sont des imperfections dans le réseau cristallin qui ne concernent que les éléments constitutifs. Il y a donc plusieurs types de défaut dans ZnO comme les lacunes (atomes manquants sur des positions régulières du réseau), les interstitiels (atomes supplémentaires occupant des interstices dans le réseau) et anti sites (un atome de Zn occupant un site dans le sous-réseau O ou vice versa). Ces défauts peuvent jouer un rôle important dans l'altération des propriétés électriques et optiques du semi-conducteur, affectant le dopage, la durée de vie des porteurs minoritaires et l'efficacité de luminescence, et sont directement impliqués dans les mécanismes de diffusion liés à la dégradation de la croissance du matériau dans les dispositifs potentiels. Ainsi, il est important de comprendre le comportement des défauts ponctuels dans ZnO afin d'envisager des applications réussies de dispositifs semi-conducteurs.

En général, le défaut natif est lié à la compensation du dopant accepteur ou donneur, à savoir les défauts donneurs vont se former plus facilement dans un matériau de type p alors que les défauts accepteurs sont plus facilement générés dans un matériau de type n. Les lacunes d'oxygène, le Zn interstitiel et le Zn anti-site qui sont associés à une carence en oxygène ou un excès de Zn sont considérés comme des défauts de type donneur, alors que les lacunes de Zn, l'oxygène interstitiel, et l'oxygène anti-site sont des défauts de type accepteur associés à une déficience de zinc ou un excès d'oxygène.

Plusieurs calculs des niveaux électroniques des défauts natifs dans le ZnO ont été rapportés dans la littérature. Il est avéré que l'émission verte la plus fréquemment observée dans les nanostructures de ZnO est une émission due aux défauts structuraux. Les niveaux calculés correspondant à l'énergie de divers défauts de ZnO sont présentés dans une figure de cette section. On voit sur cette figure que l'intervalle d'énergie à partir du bas de la bande de conduction du niveau O_{ZN} est $\sim 2,38$ eV, c'est donc énergie liée à une émission de lumière verte. L'intervalle d'énergie entre le bas de la bande de

conduction et le niveau O_i est d'environ 2,28 eV, également conforme à une émission dans le vert, mais la probabilité de former des O_i est faible en raison du grand diamètre de l'atome d'oxygène. La lacune V_{Zn} ne peut pas être liée à une émission verte, parce que l'intervalle d'énergie, 3,06 eV, est trop grand.

Applications de ZnO

En raison de l'intérêt grandissant pour ce matériau, les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par des méthodes simples et accessibles qui permettent d'obtenir des morphologies différentes. Quelques applications utiles de nanostructures de ZnO ont déjà été soulignées en introduction, tout en discutant de l'importance de ce matériau. Les espoirs futurs d'applications qui sont en partie déjà réalisées concernent divers domaines:

- les nanostructures de ZnO formeront un élément important pour la prochaine génération de dispositifs optoélectroniques tels que diodes électroluminescentes (DEL), les diodes laser.
- l'électronique transparente, basée sur la grande bande interdite de ZnO, sous la forme de transistors à effet de champ (FET) ou des transistors transparents en couches minces (TFT ou TTFT, respectivement), qui ne nécessitent pas forcément de jonction p-n.
- L'utilisation de ZnO: Al comme un oxyde fortement conducteur transparent (TCO).
- L'utilisation de ZnO comme un capteur de gaz, en raison de la forte sensibilité de sa conductivité de surface en présence de certains gaz environnants.
- L'utilisation de pointes de nanotubes ZnO en tant qu'émetteurs à effet de champ
- L'utilisation de ZnO pour la piézoélectricité conduit à la fabrication de capteurs de vibrations; de nanorésonateurs qui peuvent être utilisés pour contrôler le mouvement de pointes en microscopie à sonde locale; de nanogénérateurs, qui peuvent être utilisés dans la construction de capteurs sans fil, de dispositifs biomédicaux implantables et d'électronique portable. Les nano générateurs bases sur la piézoélectricité ont le potentiel de convertir l'énergie mécanique, vibratoire, hydraulique en électricité et d'alimenter des nanodispositifs .

- L'application dans les cellules solaires.

Il est à noter que 100 000 tonnes par an de ZnO sont déjà utilisées comme additif au béton ou à la gomme des pneus et en plus petites quantités comme additif pour l'alimentation humaine et animale, comme bloqueur UV dans les crèmes soleil, comme anti-inflammatoires dans les crèmes et les onguents, comme pigment blanc dans les peintures et les verres, comme catalyseur. etc.

Semi-conducteurs organiques à base de polymères

Les semi-conducteurs organiques sont un type de matériaux semi-conducteurs qui présentent des propriétés différentes des semi-conducteurs inorganiques conventionnels, tels que Si et Ge. Les propriétés uniques de ces matériaux organiques en font d'intéressants composants pour des applications qui sont très difficiles à réaliser avec les semi-conducteurs inorganiques conventionnels, tels que grande surface, éclairage flexible et affichage.

Les semi-conducteurs organiques sont composés de systèmes π -conjugués d'électrons, qui comprennent des simples et doubles liaisons carbone-carbone alternant dans leur structure moléculaire. Des exemples de polymères conjugués comprennent le polyacétylène, le poly (1,4-phenylenvinylene) (PPV), le poly [2-méthoxy-5-(2-éthylhexoxy)-p-phénylène vinylène) (MEH-PPV), et le polyfluorène (PF). Ces polymères conjugués sont intéressants pour des applications possibles. La raison pour laquelle il y a un vif intérêt dans de tels polymères conjugués réside dans une combinaison unique de propriétés que ces matériaux possèdent. Pour discuter de ces propriétés, il est utile de considérer comment les orbitales moléculaires π^* et π sont formées par la technique de combinaison linéaire des orbitales atomiques : deux des trois orbitales 2p sur chaque atome de carbone se combinent avec l'orbitale 2s pour former trois orbitales sp² hybridées.

Ces orbitales situées dans un plan, sont orientées à 120 degrés les unes des autres et forment trois orbitales moléculaires σ avec des atomes voisins, dont une avec l'hydrogène. La troisième p-orbitale est orientée perpendiculairement au plan orbital sp² de l'atome de carbone. Elle recouvre l'autre orbitale non-hybridée p sur les atomes de carbone voisins pour former une paire d'orbitales moléculaires: (liante) π et (anti-liante) π^* . Comme les électrons ne peuvent avoir que deux états de spin différents pour chaque orbitale (principe de Pauli) et comme la première règle de Hund stipule que le plus bas

niveau en énergie est celui maximisant la valeur du spin total, le niveau π -orbitaire liant, d'énergie inférieure, devient occupé, et le niveau d'énergie de la π^* - orbitale anti-liante, plus élevé, est inoccupé, pour une structure à l'état fondamental. La structure électronique résultante des polymères π -conjugués peut être comparée à celle des semi-conducteurs. La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est analogue à la bande de valence dans les semi-conducteurs, et la plus basse orbitale moléculaire occupée (LUMO) est analogue à la bande de conduction.

Dans les polymères conjugués, la différence d'énergie entre HOMO et LUMO dépend fortement de la conjugaison. Si le degré de conjugaison augmente, c'est-à-dire par exemple si le matériau contient plus de cycles benzéniques, l'écart d'énergie entre HOMO et LUMO diminue, et un décalage vers le rouge de l'absorption et de l'émission se produit. Ainsi, les propriétés optoélectroniques de molécules peuvent être ajustées en ajoutant différents groupes fonctionnels afin de modifier le degré de conjugaison, ce qui reflète la polyvalence des matériaux organiques. Un tableau montre un exemple d'absorption et d'émission pour une telle famille de polyacènes.

Excitons

Les excitons dans un semi-conducteur organique (inorganique) peuvent être formés soit par excitation optique ou injection électrique de trous et d'électrons. Dans l'excitation optique, un photon est absorbé par la molécule (cristal) suivie par l'excitation d'un électron du niveau HOMO / bande de valence (VB) sur le niveau LUMO / bande de conduction (CB), laissant un trou dans le niveau HOMO / VB. En injection électrique, les trous sont injectés dans la HOMO / VB à partir de l'anode, tandis que les électrons sont injectés dans la LUMO / CB par la cathode. Ces électrons et ces trous doivent se rencontrer à la jonction ou à la couche active pour former des paires électron-trou, à savoir des excitons. Les excitons dans les semi-conducteurs peuvent être classés selon deux types: l'exciton de Frenkel et l'exciton de Wannier-Mott. Dans l'exciton de Frenkel, la paire électron-trou est fortement liée et confinée dans la molécule ou le cristal, avec une énergie de liaison excitonique de 0,5-2 eV. Dans l'exciton de Wannier-Mott, l'électron et le trou sont faiblement liés (une énergie de liaison de quelques meV) et résident sur deux molécules séparées ou sont délocalisés sur le réseau. Le troisième type d'excitons, l'exciton de transfert de charge (CT), s'étend peu sur les unités voisines, par

opposition aux excitons de Wannier-Mott dans des matériaux inorganiques qui s'étendent sur de nombreux sites du réseau. Les excitons CT ont une énergie de liaison comprise entre celle des excitons de Frenkel et des excitons de Wannier.

Processus de transfert d'énergie

Les états excités peuvent subir plusieurs processus différents au niveau des interfaces avec un matériau différent. Lorsque la bande de valence et la bande de conduction (ou HOMO et LUMO) se situent entre les bandes de valence et conduction de l'autre matériau, une hétérojonction de type I est formée. Dans une hétérojonction de type II, la bande de valence et la bande de conduction du matériau actif sont toutes deux situées plus haut en énergie que les bandes correspondantes du matériau à l'interface. Le transfert d'énergie se produit typiquement dans des jonctions de type I, où un exciton se déplace du matériau possédant la plus haute bande interdite vers le matériau ayant une bande interdite placée plus bas en énergie.

Il y a deux mécanismes utilisés pour décrire le transfert des excitations entre un polymère conjugué et un nanocristal semi-conducteurs, appelés processus Dexter et Förster. Le taux de transfert d'énergie des deux mécanismes dépend du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur et aussi de la séparation entre le donneur et accepteur. Le mécanisme de Dexter concerne le transfert d'excitation via un processus d'échange et est habituellement associé au transfert de porteurs de charge unique. Il exige un recouvrement des fonctions d'onde entre les deux matériaux et constitue un mécanisme à courte portée généralement observé lorsque des nanocristaux sans ligand capant de surface sont mélangés avec des polymères conjugués.

Le mécanisme de Förster, d'autre part, est un mécanisme de transfert d'énergie via l'interaction coulombienne dipôle-dipôle. Généralement, le transfert d'énergie via le mécanisme de Förster peut se produire sur des distances de séparation plus longue que le mécanisme de Dexter parce qu'il est moins sensible à la distance donneur-accepteur. Le transfert d'énergie de Förster est souvent observé entre les polymères conjugués et des nanocristaux semi-conducteurs capés par un ou des ligands.

Diodes électroluminescentes organiques

Actuellement, la technologie OLED est présente dans les petits écrans, par exemple dans les lecteurs MP3, appareils photo numériques, téléphones portables, et même un téléviseur OLED produit par Sony est disponible. L'OLED est une technologie émergente qui utilise des matériaux organiques comme une couche active dans un processus qui transforme l'énergie électrique en énergie lumineuse. Dans un simple écran OLED, les matériaux organiques sont une couche en sandwich entre deux électrodes ayant une fonction de travail différente. La cathode est constituée généralement d'un film mince de métal tel que le calcium ou d'aluminium qui peut être évaporé sur la couche émissive. L'anode la plus couramment utilisée est une couche semi-transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO) déposée sur du verre. Les trous et électrons sont injectés par l'électrode de surface vers la couche active OLED, et l'énergie de recombinaison électron / trou peut être dissipée par l'émission de photons (OLED).

Le fonctionnement des OLED procède par quatre étapes: injection de charge dans la couche organique, transport de charge, recombinaison électron / trou et émission. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de la couche organique doivent être proches du niveau de Fermi du métal pour une injection de charge efficace. Une couche supplémentaire peut être ajoutée pour l'injection de charges additionnelles afin de travailler avec des niveaux d'énergie différents. La couche dopée p PEDOT: PSS est un exemple pour d'injection de trous. Lorsqu'Al est utilisé comme matériau de cathode, l'injection d'électrons peut être améliorée par un dépôt supplémentaire de LiF entre Al les couches organiques.

Le transport de charge dans les matériaux organiques se fait via un processus de saut de charges entre les orbitales voisines à la différence du mouvement au sein d'une bande de conduction. Ces sauts sont lents par rapport au mouvement des charges dans les conducteurs métalliques. De ce fait on ajoute des matériaux à transport de trous telles que le carbazole et les dérivés du triphénylamine et des couches de transport électronique comme [(tris (hydroxy-8) aluminium (= Alq3), sachant que Alq3 peut aussi être servir de couche émissive.

Chapitre 2

Synthese de l'oxyde de Zinc et etude de la morphologie des nanostructures

Introduction

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, le ZnO est un matériau luminescent bien connu qui peut être appliqué dans des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes, les lasers et les capteurs. Plusieurs auteurs ont rapporté diverses méthodes pour produire des nanoparticules de ZnO avec différentes tailles et des couches minces de ZnO.

On peut citer les méthodes du type « sol-gel », le dépôt par laser pulsé (PLD), les méthodes de décomposition thermique, de pulvérisation magnétron radiofréquence RF et dépôt de vapeur chimique (MOCVD). Parmi ces méthodes, les procédés sol-gel sont assez attrayants en raison de leur simplicité, par le fait que des matériaux à grande surface spécifique peuvent être obtenus, que des réactifs provenant de diverses sources peuvent être utilisés, et de leur bas coût. Dans ce chapitre, nous allons discuter du processus de synthèse de nanoparticules de ZnO avec des tailles différentes (de 3,5 à 20 nm) en utilisant des voies chimiques différentes. En outre, la synthèse de ZnO dopé à l'azote (ZnO: N) à différentes concentrations en N sera discutée. Ces derniers échantillons ont été fournis par un groupe de Rennes sous forme de poudre jaunâtre.

De plus, afin de mieux comprendre la nature et l'influence des défauts structurels dans ZnO sur les propriétés optiques, des films minces de ZnO obtenus par croissance épitaxiale sur substrat de silicium et de couche tampon de nitrure d'aluminium ont été déposés respectivement par pulvérisations magnétron DC et RF par le groupe PCM. Par ailleurs, divers échantillons de nanotubes de carbones multi-parois recouverts d'une couche de ZnO ont été préparés par pulvérisation cathodique RF.

Les nanoparticules de ZnO et couches minces de ZnO ont été analysées en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à

transmission (MET). Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) sur poudre ont été collectés à température ambiante (20 ° C), dans une géométrie Bragg-Brentano en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur Vantec et un monochromateur de germanium (Cu K-L3, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). La collecte des données a été réalisée dans la plage 2θ 20-100° avec un pas de 0,017° et un temps d'enregistrement total de 1 h, sauf pour la méthode de synthèse I (3h).

L'étude micro-Raman de poudres ZnO a été effectuée en choisissant une géométrie de rétrodiffusion à température ambiante sous excitation laser de longueur d'onde 514,5 nm, avec un spectrophotomètre Raman Jobin Yvon T64000.

Synthèses

Synthèse des nanoparticules de ZnO de taille 20 nm

Méthode I: des nanoparticules ZnO dont la taille moyenne est d'environ 20 nm ont été préparées à partir d'hydrate de nitrate de zinc (99%) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) selon la procédure précédemment rapportée par Uekawa et col. Le schéma de la procédure de synthèse de ces nanoparticules de ZnO est présenté dans cette section.

22.536 mg d'hydrate de nitrate de zinc et 3,09 mg de NaOH ont été ajoutés à 100 ml d'eau distillée (DW) séparément. L'hydrate de nitrate de zinc et d'hydroxyde de sodium ont été agités jusqu'à ce que la poudre soit dissoute complètement dans l'eau. Le mélange a été centrifugé pendant 20 mn. Le liquide surnageant a été retiré afin de garder la poudre précipitée. Une petite quantité de DW est ajoutée à celle-ci (l'équivalent de 5% de la quantité en volume de poudre au total) dans un récipient qui est secoué jusqu'à ce qu'un produit blanc et visqueux soit formé. Le mélange est agité avec Zn (OH) 2 et chauffé à une température de 75°C pendant 2 h, puis centrifugé pour séparer le surnageant du précurseur. Les produits précipités ont été lavés deux fois avec de l'éthanol, puis séchés, et chauffés à 220 pendant 2 h pour obtenir des nanoparticules de ZnO.

Synthèse des petites nanoparticules d'oxyde de zinc

Méthode II: Des solutions colloïdales de nanoparticules de ZnO (3,5 et 5,5 nm de diamètre) ont été obtenues selon la méthode décrite par ailleurs dans la littérature. Brièvement, 5,5 g de dihydrate d'acétate de zinc (98% +, Sigma Aldrich) a été chauffé dans 250 ml d'éthanol jusqu'à ce que la solution devienne claire. Cette solution a été portée à reflux pendant 1h, et 150 ml de solvant a été éliminé par distillation et remplacé

par la même quantité d'éthanol frais. 1,39 g d'hydroxyde de lithium monohydraté (Aldrich) a été ensuite ajouté à la solution dans un bain d'ultrasons à 0°C. Le mélange a été dispersé pendant 1 h et 2 h pour obtenir une solution transparente composée de nanoparticules de ZnO en suspension dont le diamètre apparent est d'environ 3,5 et 5,5 nm, respectivement. La solution a été filtrée par une membrane de 0,1 µm de taille de pores pour enlever le LiOH non dissous.

Méthode III: Pour synthétiser des nanoparticules de ZnO avec un diamètre de 10 nm, la méthode de Hoyer a été utilisée. La solution contenant les particules de 3,5 nm a été chauffée et mélangée avec 5% d'eau déminéralisée à 60°C pendant 10 mn. Durant cette procédure, une poudre blanche a été formée et précipitée, puis la solution a été centrifugée pour récupérer le précipité. Ensuite, le produit a été lavé avec un mélange éthanol - eau (19:1) et de nouveau centrifugé.

La dernière étape a été répétée quatre fois pour éliminer les composés ioniques physisorbés.

Synthèse de ZnO dopé à l'azote N

Les nanoparticules de ZnO dopées à l'azote (semi-conducteurs de type p, ZnO :N) ont été synthétisées par le groupe du Dr Franck Tessier, Université de Rennes, UMR CNRS 6226. L'insertion d'azote dans du ZnO appauvri en zinc a été obtenue sous conditions enrichies en oxygène avec ZnO₂ comme précurseur. La nitruration des nanoparticules de ZnO₂ a été réalisée sous atmosphère NH₃. Tous les échantillons ZnO₂ ont été chauffés à une température T_f finale allant de 220 à 550 °C et maintenus à cette température pendant 30 minutes. Les échantillons ont ensuite été refroidis à température ambiante en éteignant le four. Diffraction des rayons X est conforme à la structure de type ZnO wurtzite sans sous-produits détectés. Lorsque la température croît de 220 °C à 500 °C, la taille des cristallites augmente de 13 à 26 nm. La température T_f impacte fortement la composition chimique des échantillons ZnO: N. Les analyses chimiques révèlent une grande quantité d'azote pour tous les échantillons préparés à T_f inférieure à 320 °C tandis qu'au-dessus de cette température, la concentration d'azote se rapproche de zéro.

Préparation de couches minces de ZnO et de nanotubes de carbone multi feuillets (MWNT) recouverts de ZnO

La croissance épitaxiale de films minces d'oxyde de zinc sur substrat de silicium (100) à température ambiante en utilisant une couche tampon de nitrure d'aluminium a été effectuée par le groupe d'Abdou Djouadi, PCM, à l'IMN. Le nitrure d'aluminium a une structure hexagonale wurtzite similaire à celle de l'oxyde de zinc, avec paramètres de maille $a = 0,311$ nm et $c = 0,498$ nm. Des films minces d'oxyde de zinc peuvent donc être élaborés sur le nitrure d'aluminium par croissance épitaxiale, puisque l'inadéquation de maille entre ces deux matériaux est inférieure à 4% .

Les films minces d'oxyde de zinc et de nitrure d'aluminium ont été déposées par pulvérisation magnétron, une technique facile compatible avec les processus de fabrication en microélectronique à basse température, sur des substrats Si (100). En effet, les films AlN, ZnO ont été déposés en utilisant respectivement techniques magnétron DC et Radiofréquence (RF) dans une atmosphère réactive composée d'argon et d'azote dans le cas de AlN et dans une atmosphère d'argon pour le ZnO. Ces équipements ont déjà été décrits dans la littérature. En bref, les films d'AlN ont été déposés à la température ambiante dans un réacteur adapté équipé d'une cathode magnétron de 2 pouces et d'une cible d'aluminium pur (pureté 99,9995%). Les films d'AlN ont été déposés à 0,3 Pa sur le silicium (100). Les films de ZnO ont été déposés en utilisant un équipement similaire, en plasma d'argon, à 0,3 Pa et utilisant un système de magnétron RF avec une cible de ZnO de 3 pouces. L'épaisseur du film de ZnO est d'environ 500nm et les couches tampon d'AlN ont des épaisseurs différentes (600 et 1400 nm). En outre, plusieurs couches de ZnO avec diverses épaisseurs (500, 800, 1000, 1500 nm) ont été déposées directement sur des nanotubes de carbone multi parois alignés verticalement (MWNT) en utilisant la technique magnétron RF. Les propriétés optiques de ZnO avec et sans couche tampon sur substrat Si (100) et des MWNT recouverts par ZnO sur substrat Si (100) sont discutées dans le chapitre 3.

Morphologies

Dans cette section, nous allons discuter des compositions de la morphologie et des structures cristallines et chimiques des nanoparticules de ZnO, des films minces de ZnO avec couche tampon d'AlN, des échantillons nanotubes de carbone multi parois

recouverts de films de ZnO. Différentes techniques seront utilisées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), et la dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

.Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Le microscope électronique à balayage est un type de microscope capable de produire des images haute résolution de la topographie de surface de l'échantillon et capable d'analyser des caractéristiques microstructurales des objets solides. Les microscopes électroniques à balayage sont souvent couplés avec des spectromètres du type analyseur à dispersion d'énergie de rayons X. Quand un faisceau d'électrons énergétiques arrive sur l'échantillon, les rayons X sont générés avec des énergies différentes. Ceci permet d'analyser la composition chimique d'objets nanostructures.

La morphologie des nanostructures de ZnO et films minces de ZnO recouvrant des nanotubes de carbone multi-parois ont été étudiés par ces techniques. Dans cette section on peut voir des images MEB des nanocristaux de ZnO pulvérulent de taille moyenne de 22 nm, ainsi que le spectre de dispersion d'énergie des rayons X des nanocristaux de ZnO. Les pics autour 0,53 keV et à 1,03 keV proviennent de l'oxygène et du zinc, respectivement. Le pic à environ 0,25 keV découle de la métallisation de la surface de l'échantillon avec du carbone. Aucun autre pic provenant d'une autre phase chimique n'est observé. Une autre figure montre les images MEB des nanotubes de carbone multi feuillets sur substrat de silicium avant et après enrobage de ZnO par PECVD. Le diamètre moyen des MWNT est d'environ 10 nm et leur longueur est comprise entre 1 et 1.5 microns. Le dépôt de ZnO est uniforme le long du tube, et l'épaisseur de la couche de ZnO est d'environ 800 nm.

.Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'imagerie pour laquelle un faisceau d'électrons traverse un spécimen ultra-mince. Une image est formée par l'interaction des électrons transmis par l'échantillon; l'image est agrandie et focalisée sur un dispositif d'imagerie qui la visualise sur un écran fluorescent ou une pellicule photographique, ou par une caméra CCD. Aussi, les modèles de diffraction d'électrons sont utilisés pour déterminer la structure cristalline par le mode de diffraction.

Un microscope à haute résolution électronique en transmission (TEM-FEG Hitachi HF 2000) fonctionnant à 200 kV a été utilisé pour étudier la taille et la forme de nanoparticules de ZnO.

Une figure montre les images TEM nanoparticules de ZnO préparées par les différentes méthodes. Les nanoparticules de taille moyenne de ~ 20 nm préparés par la méthode I ont des formes hexagonales. Les images TEM montrant des nanoparticules monodisperses ZnO avec des tailles de 3,5, 5,5 et 10 nm préparées par les méthodes II et III sont présentées également. Sur une figure on a choisi une région pour la diffraction d'électrons qui indique que les nanocristaux de ZnO ont la structure wurtzite.

Diffraction des rayons X

Nous avons également analysé les diagrammes de DRX de nos particules de ZnO. Les pics de diffraction et des tendances observées peuvent être attribuées à la présence de cristallites wurzite hexagonale avec des paramètres de maille $a = 3.251 \text{ \AA}$ et $c = 5,208 \text{ \AA}$. Il n'y a pas de pics supplémentaires observés, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de produits complexes formés. Il faut noter ici que la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction augmente lorsque la taille des nanoparticules de ZnO diminue. La FWHM du pic (002) dans le diagramme XRD est couramment utilisée pour déterminer la taille moyenne des cristallites à l'aide de la formule de Debye-Scherrer. A partir de cette équation la taille des cristaux (en diamètre apparent) est estimée à 22, 10 et 4,5 nm pour les particules synthétisées par les méthodes I, III, et II, respectivement. Ces résultats sont à peu près cohérents avec les observations du TEM.

Affinement Rietveld

Il a donc été décidé de procéder à une analyse structurale par affinement Rietveld allant bien au-delà des simples déterminations par la formule de Debye-Scherrer. .

La méthode de Rietveld a été inventée et publiée par Hugo Rietveld en 1966, afin d'interpréter les données de diffraction de neutrons, et étendue à la diffraction aux rayons X par la suite. Cette méthode nécessite la connaissance de la structure cristalline. Si ce n'est pas le cas des méthodes du type LeBail et Pawley peuvent être utilisées pour trouver les paramètres de maille. La méthode de Rietveld utilise les paramètres sélectionnés qui sont affinés afin de minimiser la différence entre le modèle expérimental et un modèle

DRX calculé sur la base de la structure cristalline et des paramètres instrumentaux. Si la qualité de diffraction expérimentale est suffisamment élevée, la méthode peut affiner les positions atomiques, paramètres de maille, des paramètres thermiques et d'occupation fractionnaire, elle permet également de déterminer la proportion relative de chaque phase dans une poudre polyphasée, ainsi que la taille des cristallites.

Le signal de fond du diagramme est modélisé avec des fonctions spécifiques disponibles dans les programmes. Les pics de diffraction sont modélisés avec des fonctions telles que le profil pseudo-Voigt, Pearson, Caglioti ... La qualité de l'ajustement aux données expérimentales est estimée qualitativement par le signal différence avec le modèle, et quantitativement par la « figure de mérite » (qualité de l'ajustement, alias χ^2) et par le résidu R pondéré sur les profils des pics.

L'affinement structural a été effectué sur la diffraction de nos nanocristaux de ZnO par le Dr Philippe Deniard, IMN. Il a utilisé le code de Rietveld JANA2006 avec l'approche du paramètre fondamental afin de déterminer directement la contribution de l'échantillon à la largeur de raie. Avec un tel traitement, toutes les contributions du diffractomètre à la largeur de raie (rayon du diffractomètre, fentes et contributions radiales) sont prises en compte à partir d'une description physique directe. Ainsi, la seule contribution restant à la largeur de raie provient de l'échantillon (taille des cristallites) et peut directement être affinée lors de la procédure de Rietveld comme un paramètre significatif. Pour tous les affinements de structure, une approche systématique par analyse de cartes de Fourier a été calculée afin de vérifier qu'aucun pic de densité d'électrons avec une valeur absolue supérieure à $1\text{e}/\text{\AA}^3$ ne reste dans la structure après affinement.

Les paramètres de maille obtenus pour cette synthèse ($a = 3,2536\text{ (2) \AA}$, $c = 5,2086\text{ (4) \AA}$) sont en bon accord avec les données publiées vis à vis de l'incertitude standard. La même remarque est valable pour les matériaux issus des autres synthèses. L'absence de densité électronique restant dans la maille élémentaire témoigne de la qualité de l'affinement. Comme mentionné dans la section technique de caractérisation, l'élargissement des pics de Bragg découlant de la diminution de taille des cristallites peut être reproduit ou prédit directement à partir de la structure affinée grâce à l'approche des paramètres fondamentaux. Les résultats pour les méthodes I, II et III sont respectivement

24.2 (6), 4.5 (1), et 10.5 (2) nm. Il est intéressant de remarquer qu'une anisotropie de taille des particules est observée pour les synthèses avec les méthodes I et III : on constate une diminution de 5 nm de la taille selon l'axe c pour la première et une augmentation de 3 nm pour la seconde. Comme attendu pour les très petites particules, aucune anisotropie de taille n'est observée pour la méthode de synthèse II.

Spectroscopie Raman

Le mécanisme de la spectroscopie Raman est décrit sur le schéma des niveaux d'énergie de la figure présentée dans cette section. Un photon incident d'énergie $h\nu_0$ interagit avec une molécule ayant des niveaux d'énergie vibratoire $\nu_1, \nu_2 \dots$. La plupart du rayonnement incident est inchangé dans l'énergie. Le rayonnement est transmis, réfracté, réfléchi ou élastiquement diffusé à la même énergie. Toutefois, un faible pourcentage de l'énergie est perdue par diffusion inélastique avec la matière, et le faisceau diffusé contient diverses énergies quantifiées $h(\nu_0 - \nu_1), h(\nu_0 - \nu_2) \dots$ constituant le rayonnement Raman. Si $\nu_1, \nu_2, \dots$ sont proches de l'état fondamental, à la température ordinaire ces niveaux ont une importante population déterminée par la distribution de Boltzmann. Les molécules dans l'état vibrationnel excité peuvent aussi interagir avec les photons incidents et revenir à l'état fondamental. Par conséquent, les énergies $h(\nu_0 + \nu_1), h(\nu_0 + \nu_2), \dots$ peuvent également être observées. Les changements $h\nu_1, h\nu_2 \dots$ de la lumière diffusée d'énergie inférieure et supérieure à l'excitatrice sont dénommés diffusion Raman Stokes et anti-Stokes, respectivement. Plus d'information sur la spectroscopie Raman peut être trouvée par ailleurs.

Spectroscopie Raman des nanoparticules de ZnO

La spectroscopie Raman est connue pour être une méthode de caractérisation non destructive pour déterminer les propriétés vibratoires des cristaux de ZnO, de nanoparticules, et des films minces pourvu que l'énergie du laser excitant l'échantillon soit maintenue suffisamment basse pour éviter un échauffement local thermique, qui peut avoir un impact sur les fréquences Raman.

Comme nous l'avons vu, la structure wurtzite de ZnO appartient au groupe d'espace avec deux unités de formule dans une cellule primitive. Tous les atomes occupent les sites C3v.

Au total, le cristal ZnO infini présente 12 modes de vibrations, y compris les modes acoustiques dont la fréquence est non nulle pour des vecteurs d'onde de phonon non nuls ($A_1 + 2 E_1$). D'autres modes apparaissent comme harmoniques. Au point Γ de la zone de Brillouin (pour $q = 0$, au centre de zone) la théorie des groupes prédit les modes optiques donnés par les représentations suivantes : $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2 E_2$, avec $\Gamma_R = A_1 + E_1 + 2 E_2$ pour les modes Raman et $\Gamma_{\text{IR}} = A_1 + E_1$ pour les modes infrarouges:

Les phonons de symétrie A_1 et E_1 sont les phonons polaires qui se scindent en modes transverses optiques (TO) et longitudinaux optiques (LO) présentant des fréquences différentes. Les phonons non polaires avec une symétrie E_2 ont deux fréquences, E_2 (haute) est associée aux atomes d'oxygène et E_2 (basse) est associée au sous-réseau des atomes lourds de zinc. En outre, les modes B_1 de fréquence basse et B_1 de fréquence élevée sont normalement interdits et silencieux en IR et en Raman.

Un effet de confinement des phonons optiques a été observé dans des nanoparticules de ZnO avec des tailles différentes par d'autres auteurs. Richter et col. ont montré que les spectres Raman de semi-conducteurs nanocristallins sont décalés vers le rouge et élargis en raison de la relaxation de la règle de sélection du vecteur q dans les nanocristaux de taille finie. En raison du principe d'incertitude de Heisenberg, la règle de sélection Raman $q \sim 0$ n'est plus valable pour un domaine de taille finie. Ce cas signifie que les caractéristiques des matériaux nanométriques peuvent être liées à des vibrations à q différent de zéro. En d'autres termes, la participation des phonons loin du point Γ est possible, tout comme dans les carbones ou de silice nanocristallins. L'incertitude des phonons suit une loi $\Delta q \sim 1 / d$, où d est le diamètre des nanocristaux. Pour un cristal de dimensionnalité réduite par rapport à un solide ZnO cristallin, des modifications des spectres vibrationnels peuvent survenir telles que décalage vers le rouge et l'élargissement des bandes par rapport aux fréquences des phonons dans le cristal.

Toutes les expériences de diffusion Raman portées dans ce document ont été réalisées en configuration micro-Raman (spectrophotomètre Jobin Yvon T64000) à température ambiante avec le faisceau de 514,5 nm d'un laser à argon ionisé. La configuration utilisée était la rétrodiffusion à 180 degrés avec une direction de faisceau incident et diffuse perpendiculaire à la platine contenant la poudre de ZnO.

Une première figure montre les spectres Raman d'un monocristal de ZnO seul, les spectres sont enregistrés avec faisceau laser incident et perpendiculaire à la surface du cristal. Le pic à environ 433 cm^{-1} est attribué au mode non polaire optique E_2 (haut); les pics 1090 et 1158 cm^{-1} correspondent à la diffusion de second ordre ou multi phonons. Selon les calculs DFT rapporté par J. Serrano et col., la densité d'états des phonons de ZnO présente un écart de fréquence entre les modes acoustiques et optiques qui s'étend de 270 à 410 cm^{-1} . Le spectres du second ordre peut alors être divisé en trois régions, dont la première est la région des basses fréquences entre 160 à 540 cm^{-1} , dominée par les harmoniques acoustiques, la seconde est la région de haute fréquence entre 820 à 1120 cm^{-1} des modes optiques harmoniques et de combinaison, et la troisième est la région de fréquence intermédiaire entre 540 à 820 cm^{-1} , où l'on a une combinaison des phonons optiques et acoustiques. En outre, lorsque le cristal de ZnO est orienté différemment par rapport à la direction du faisceau laser, un pic apparaît à 378 cm^{-1} qui peut être attribué au mode A_1 (TO).

Nous présentons ensuite les spectres Raman typiques de nanocristaux de ZnO avec des tailles différentes ($5,5$, 10 , 20 nm). Nous observons le pic à 437 cm^{-1} qui est caractéristique de l'une des branches actives Raman et attribué au phonon optique non polaire E_2 haut. Une bande apparaît comme un épaulement à environ 410 cm^{-1} , et est attribuée au mode E_1 (TO). Les pics à 385 et 581 cm^{-1} sont attribués aux modes A_1 et E_1 (LO), respectivement, le dernier est associé à une déficience en oxygène. Les pics à 1054 et 1154 cm^{-1} peuvent être attribués aux processus de second ordre Raman. En outre, le phonon E_2 (haut) voit sa fréquence légèrement déplacée vers le rouge, son profil fortement élargi et son intensité devient beaucoup plus faible, pour les quantum dots de petite taille.

L'origine du décalage vers le rouge du pic E_2 (haute fréquence) dans des nanoparticules de ZnO peut être attribuée à des effets de confinement des phonons optiques ou à la présence de concentrations de défauts intrinsèques. Fonoberov et Balandin élaboré un modèle théorique pour expliquer et prédire les pics de phonons dans les nanocristaux wurtzite. D'autres modes Raman sont observés à environ 664 cm^{-1} et à environ 934 cm^{-1} pour les nanocristaux synthétisés par des méthodes sol.gel. Ces pics proviennent sans doute de groupes acétate présents dans les réactifs utilisés dans la

synthèse et sont attribués au fléchissement O-C-O et élongation C-C symétriques. Aucun sous-produit n'est détecté par diffraction des rayons X, il est donc probable que ces groupes chimiques sont adsorbés à la surface des particules de ZnO pendant ou après la synthèse, malgré un lavage soigneux des lots. Le groupe acétate donne un fort spectre Raman à cette excitation. Cela pourrait expliquer pourquoi les lignes intrinsèques de ZnO sont très faibles dans le spectre Raman.

Spectres Raman de nanocristaux ZnO: N

Afin d'étudier les modes de vibrations locales affectées par l'azote incorporé dans des nanocristaux de ZnO, des spectres Raman ont été enregistrés en utilisant aussi la raie laser à 514,5 nm. On compare les spectres Raman des nanocristaux de ZnO non dopé synthétisés par la méthode (I) et de ZnO dopés par N (ZnO: N). Plusieurs nouveaux pics Raman apparaissent après dopage à l'azote à 273, 508, 578, 640, 850 cm^{-1} . Ces pics ne sont pas observés dans les nanocristaux de ZnO non dopé. Hausike et col. ont obtenu des résultats similaires sur le ZnO codopé avec Ga et N. Lorsque le rapport N/Ga augmente les modes à 280, 510, 642 et 850 cm^{-1} augmentent en intensité.

Kaschner et col. ont également attribué la présence de caractéristiques Raman à 275, 510, et 642 cm^{-1} dans leur étude à des modes de vibrations localisés dus à l'azote. Ainsi, en combinant nos observations et leurs études, il est raisonnable de conclure que la formation de défauts complexes en raison de l'incorporation N dans ZnO provoque l'apparition des modes Raman observés à 273, 508, 640 et 850 cm^{-1} .

Chapitre 3

Propriétés optiques de nanostructures et films minces de ZnO

Dans ce chapitre, nous allons nous pencher sur ce qui est sans doute l'une des propriétés technologiques les plus importantes des nanostructures semi-conductrices - leur interaction avec la lumière. La capacité d'adapter les propriétés électroniques et optiques des nanostructures en contrôlant leur dimensionnalité, leur taille, et leur composition est principalement responsable du développement de dispositifs optoélectroniques efficaces à base d'oxyde de zinc (ZnO). ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (3,37 eV @ 300 K) capable de former des excitons de haute énergie de liaison (60 meV). Il a été considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour la prochaine génération de diodes électroluminescentes émettant dans l'ultraviolet (UV) et des dispositifs laser. En comparaison avec le GaN, ZnO a des avantages évidents pour des applications optoélectroniques en raison de la disponibilité des substrats monocristallins, des températures de croissance relativement faibles, et de sa grande énergie d'exciton par rapport à GaN (28 meV). ZnO présente la propriété remarquable d'émettre une forte photoluminescence (PL) à la température ambiante dans la gamme proche UV (luminescence excitonique directe dite NBE) et dans le spectre visible (défauts structuraux de ZnO). Ces deux émissions sont en compétition, l'une prévalant toujours sur l'autre suivant la composition du matériau.

En plus de la possibilité de réduire la luminescence de défauts afin d'optimiser l'émission NBE, la capacité d'introduire des défauts spécifiques ouvre la possibilité d'utiliser ZnO dans diverses LED de couleur ou des applications photovoltaïques. En fait, l'intensité relative de ces bandes d'émission dépend du processus de fabrication de nanoparticules de ZnO ou de couches minces de ZnO.

Récemment le dopage de ZnO est apparu comme étant porteur de possibilités considérables. L'azote est l'élément de choix pour être le dopant le plus approprié afin d'élaborer des ZnO semi-conducteurs de type p pour les technologies LED et lasers. Des études approfondies et des progrès impressionnants ont été accomplis vers la

compréhension de la nature de la photoluminescence de nanostructures de ZnO et des couches minces.

Beaucoup de techniques de spectroscopie ont été utilisés pour explorer les propriétés optiques de ZnO. Dans ce travail, la spectroscopie d'absorption optique, la photoluminescence résolue en temps et la photoluminescence stationnaire (PL) de ZnO seront discutées. A cet égard, l'effet de la taille des nanoparticules de ZnO liées à effet de confinement quantique a été mis en évidence. En outre, les films minces de ZnO avec et sans couche tampon d'AlN déposés sur substrat silicium, et les composites nanotubes de carbone multi-parois – ZnO seront étudiés.

Toutes les expériences de photoluminescences abordées dans ce chapitre ont été réalisées à l'aide

- d'un système laser femtoseconde (Spectra Physics Hurricane X),
- de systèmes à excitation continue : configurations Raman laser avec des excitations 363 nm (T64000 Jobin-Yvon) et 325 nm (Renishaw Invia Raman microscope, Université de Warwick),
- d'un fluorimètre Jobin-Yvon Fluorolog équipé d'une lampe au xénon (500 W).

Le spectre d'émission de ZnO contient deux bandes. Le maximum de la bande d'émission relativement intense et étroite dans le spectre UV est situé à environ 363 nm pour les plus faibles tailles de particules et sa position varie en fonction de la morphologie. Cette bande peut être attribuée à la bande d'émission des transitions du bord de bande dans les nanoparticules de ZnO.

Une bande d'émission plus large est observée dans la partie visible du spectre (vers 535 nm). Ce pic large est vraisemblablement dû à l'émission de lacunes ou de défauts qui sont intrinsèques à la plupart des méthodes de synthèse. En outre, l'intensité de l'émission visible augmente à mesure que la longueur d'onde d'excitation augmente.

Effet de confinement quantique

Les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs sont généralement déterminées par des transitions électroniques dans le matériau et les effets de diffusion/émission de lumière. Les électrons et les trous sont créés par excitation lumineuse dans les semi-conducteurs et s'associent sous forme d'excitons, résultant de paires électron-trou liées par interactions de Coulomb. Ainsi, la nature des propriétés

optiques des semi-conducteurs peut être comprise en étudiant les propriétés des excitons. La distance entre l'électron et du trou dans un exciton est appelé rayon de Bohr de l'exciton (a_B). Le rayon de Bohr typique d'un exciton dans un semi-conducteur est de quelques nanomètres. Dans les semi-conducteurs en volume, l'exciton peut se déplacer librement dans toutes les directions, tandis que dans les boîtes quantiques (« quantum dots ») l'exciton ne peut pas se déplacer librement dans n'importe quelle direction. Lorsque la taille d'un nanocristal semi-conducteur est réduite au même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton du matériau cristallin infini, c'est à dire à quelques nanomètres, les effets de confinement quantique se produisent et les propriétés optiques des excitons sont modifiées. Ces effets ont été observés par Berry et Brus pour des nanocristaux semi-conducteurs de taille réduite dans les dispersions colloïdales. Ces effets sont liés à l'augmentation de la bande interdite lorsque la taille des particules diminue, ce qui provoque un décalage vers le bleu des bandes d'absorption et d'émission.

Afin d'étudier la variation bande liée aux effets de confinement quantique, nous avons enregistré l'absorption optique pour différentes tailles de nanoparticules de ZnO. Les données d'absorption à température ambiante pour toutes les nanoparticules de ZnO sont présentées dans une figure de cette section. Cette figure montre que le bord de bande d'absorption, caractéristique de la transition excitonique, se trouve être décalé dans le bleu de 3,295 à 3,527 eV lorsque la taille des particules diminue. Cela est attribué aux effets de confinement. Les énergies expérimentales d'absorption se placent exactement sur la courbe théorique calculée par l'équation donnée dans ce chapitre, en prenant $m_e = 0,24$, $m_h = 0,45$ et $\epsilon = 3,7$ et en bon accord avec le modèle de confinement quantique. L'énergie du plus bas état excité est presque saturée pour les tailles supérieures à 20 nm. Il est clair que les nanoparticules ZnO de taille 3.5 à 5.5 nm se placent dans le régime de confinement quantique intermédiaire et que les nanocristaux de taille 10-20 nm induisent un régime de confinement faible. Dans la section suivante, nous analysons le spectre de photoluminescence de nanoparticules de ZnO pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Puisque le confinement quantique affecte la structure de bande électronique des semi-conducteurs, il est prévisible que les propriétés de photoluminescence des petites particules seront modifiées.

Photoluminescence transitoire

Les spectres transitoires PL de nanoparticules de ZnO ont été mesurés afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'émission. Toutes les nanoparticules présentent les deux bandes d'émission distinctes déjà décrites auparavant: le pic UV correspondant à la bande d'émission de l'exciton libre, et une bande d'émission large dans la région visible du spectre attribué à des défauts ponctuels intrinsèques, tels que les lacunes d'oxygène.

Intensités

Tout d'abord, l'observation la plus importante est que l'intensité relative de ces deux bandes d'émission transitoire dépend de la taille des nanoparticules. Nous avons rapporté dans une figure les rapports d'intensité des ces deux bandes en fonction de taille des particules. La bande PL « verte » culminant autour de 520-550 nm croit fortement avec la réduction de taille. Cet effet va de pair avec l'augmentation de la surface spécifique résultant de la diminution de la surface de particules individuelles.

Emission d'énergie

Nous pouvons voir un décalage vers le bleu du pic de PL UV (NBE), qui est déplace de 399 à 370 nm avec la réduction de taille. Le décalage vers le bleu s'explique naturellement par le confinement quantique qui écarte les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence, entraînant un décalage vers le bleu de l'énergie de transition quand la taille des nanoparticules diminue. Les résultats PL sont en accord avec les mesures d'absorption optique Les spectres stationnaires PL des nanoparticules de ZnO de différentes tailles obtenus sur un spectromètre Renishaw Invia microscope Raman avec une excitation 325 nm (Université de Warwick, Royaume-Uni) sont également présentés. Ils montrent un comportement similaire aux spectres de PL transitoire pour l'excitation 267 nm. Ces résultats sont en bon accord avec

Enfin, une autre preuve de confinement quantique dans nos particules est donnée par la détermination du décalage de Stokes E_s , qui caractérise la différence d'énergie entre le maximum d'absorption et le maximum d'émission E_{PL} . Nous définissons cette différence dans les boîtes quantiques comme $E_s = E - E_{PL}$ où E est l'énergie du plus bas état excité comme discuté dans ce chapitre. Pour les tailles de 10, 5,5 et 3,5 nm, $E_s = 0,044, 0,073, 0,331$ eV, respectivement. Nous constatons par conséquent une

augmentation drastique de E_s pour la plus petite taille. Ce comportement du décalage de Stokes fonction de la taille est attendu lors du confinement quantique.

Propriétés optiques de nanocristaux ZnO: N

Les questions techniques de dopage de type p du ZnO sont d'une importance capitale pour des applications dans des dispositifs optiques tels que les diodes lasers. Dans ces dispositifs, la présence des type n et p de ZnO est nécessaire. Tuskazaki et col. ont réussi à fabriquer une diode LED bleue à base de ZnO fonctionnant à température ambiante. Dans cette section, nous allons discuter les propriétés optiques de ZnO dopé avec N à différentes concentrations.

Nous avons comparé les spectres PL transitoires pour des nanoparticules non dopées de 20 nm et des nanoparticules de type p dopées à l'azote à « forte » concentration pour la longueur d'onde d'excitation de 267 nm. Les deux échantillons révèlent les deux bandes d'émission typiques déjà discutées, le pic UV NBE et le pic d'émission de défauts. Nous remarquons dans cette figure que les nanoparticules de ZnO non dopé montrent un pic UV à 386 nm et une bande de défauts centrée autour de 540 nm. Toutefois, pour les nanoparticules de ZnO dopé N, le pic UV est centré à 395 nm, tandis que l'émission défaut est centrée à 545 nm. Par conséquent, le pic UV est décalé de $\Delta\lambda = 9$ nm vers les basses énergies pour le ZnO dopé N. Des spectres stationnaires PL du non dopé et dopé ZnO ont été obtenus sur un spectromètre Renishaw Invia microscope Raman avec une excitation laser de 325 nm, qui est au-dessus du gap de ZnO. Dans ce cas, les nanoparticules de ZnO non dopés présentent un pic UV à 390 nm tandis que pour les nanoparticules de ZnO dopé N, le pic UV est centré à 413 nm et élargi. Ce pic pourrait provenir de la transition d'électrons à partir des niveaux donneurs peu profonds occupés par les lacunes d'oxygène ou à partir des niveaux situés au sommet de la bande de valence occupés par des atomes d'azote.

De plus l'incorporation de N dans ZnO conduit à un décalage vers le rouge et un élargissement du pic NBE. Nous avons également constaté que l'augmentation du taux d'azote dans la structure induit une augmentation de l'émission UV accompagnée par une diminution de l'émission visible.

PL transitoire de couches minces de ZnO avec et sans couche tampon d'AlN

Dans les sections précédentes, nous avons discuté des propriétés optiques des nanoparticules de ZnO. Dans cette section, nous présentons d'autres propriétés optiques intéressantes concernant des couches minces de ZnO déposées sur une couche tampon AlN élaborée sur substrat Si (100). Ces films pourraient participer à la fabrication de dispositifs optoélectroniques. En effet, la fabrication de telles couches est une technique facile couramment utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs et compatible avec la fabrication d'appareils microélectroniques par des processus à basse température sur substrat Si (100).

Les spectres PL du film mince d'oxyde de zinc sur un substrat silicium sans couche tampon ont tout d'abord été enregistrés. Un pic important apparaît à 389 nm, correspondant à l'émission NBE du ZnO. Il est tentant d'attribuer les autres pics d'émission à 411, 431, 500, 545 nm à des défauts intrinsèques tels que lacunes de zinc, interstitiels de zinc, lacunes d'oxygène, interstitiels d'oxygène, et anti sites zinc. Cependant, ces pics peuvent aussi provenir des effets d'interférence avec la couche de silicium. L'espacement entre eux est d'environ 40 nm, ce qui correspond grosso modo à l'espacement des franges d'interférence trouvé pour un film ZnO de 1000 nm d'épaisseur déposées sur Si. En fait, quand une épaisse couche tampon d'AlN est utilisée, ces pics ne sont pas tous observés.

Il faut également rappeler que les émissions de défauts dépendent du processus de fabrication de l'oxyde de zinc. Nous avons donc étudié des films de ZnO déposés sur substrat Si avec couche tampon AlN de différentes épaisseurs : 600 et 1400 nm. Les spectres montrent une forte émission UV à 393 nm et de faibles émissions à 432 et 512 nm. En supposant que les effets d'interférence peuvent être négligés ici, ces pics peuvent provenir de défauts ponctuels intrinsèques, interstitiels de zinc et lacunes d'oxygène respectivement. En augmentant l'épaisseur et en améliorant la cristallinité de la couche tampon d'AlN, la structure du film de ZnO s'améliore : on constate que la PL de défauts ponctuels intrinsèques est considérablement réduite tandis que l'émission UV à 405 nm est améliorée. Ces spectres PL sont caractéristiques de la qualité cristalline de ZnO / AlN / Si. Lorsque ZnO est directement déposé sur substrat de silicium, une couche de SiO₂ de 1 à 3 nm d'épaisseur se forme. La conséquence est une perte de stœchiométrie du ZnO et

l'apparition de zinc non lié sous forme de zinc interstitiel et de lacunes d'oxygène. L'utilisation d'une couche tampon d'AlN permet d'une part d'éviter la perte d'oxygène et d'autre part d'adapter les paramètres cristallographiques de la surface afin d'obtenir une croissance épitaxiale de ZnO.

PL transitoire de nanotubes de carbone multi feuillets recouverts par ZnO

Dans cette section, nous observons que des structures hybrides obtenues en recouvrant des nanotubes de carbone multi-parois alignés verticalement (MWNTC) par du ZnO émettent une forte luminescence UV. Nous présentons les spectres transitoires PL de ces structures élaborées en déposant différentes épaisseurs de ZnO (de 500 à 1500 nm) sur des MWCNT eux-mêmes obtenus par croissance perpendiculaire sur substrat Si (100). Une émission forte est observée à 395 nm correspondant à l'émission NBE de ZnO. Ceci est cohérent avec les spectres de PL de nano tiges de ZnO obtenues par des méthodes hydrothermales. L'émission UV diminue quand l'épaisseur du dépôt de ZnO augmente. Par ailleurs, l'intensité de l'émission visible résultant de défauts est beaucoup moins intense que l'émission UV.

Dans les spectres PL de ces composites ZnO / MWCNT, on peut remarquer que le pic UV à 390 nm a une intensité maximum pour une épaisseur de ZnO de 800 nm. Son intensité est 3 fois plus grande que le signal obtenu pour un échantillon de ZnO sur Si. Toutefois, cette intensité diminue avec une augmentation supplémentaire de l'épaisseur (jusqu'à 1500 nm) de ZnO mais reste encore plus intense que celle obtenue pour le ZnO / Si. Le pic d'émission UV relativement forte pour ces épaisseurs indique que dans ces cas, le film de ZnO est très cristallin et de bonne qualité structurale.

L'augmentation de l'intensité de l'émission NBE peut être expliquée par la morphologie en nano tiges des nanostructures de ZnO / NTC obtenues qui ont une extrémité de forme convexe (nano cônes vers le haut). D'autres phénomènes peuvent participer à cette amélioration d'intensité de l'émission NBE, tel que l'effet des plasmons de surface. En fait, l'influence d'un possible transfert de charge entre les deux matériaux ne peut pas être exclue.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la photoluminescence de nanomatériaux à base de ZnO avec différentes morphologies : nanoparticules, nanoparticules dopées azote, films minces sur couche tampon et sur nanotubes de carbone. Les résultats ont montré que l'intensité relative de PL des bandes UV et visible dépend de la réduction de la taille. La luminescence verte est réduite quand la taille des nanoparticules augmente. Par ailleurs, un décalage vers le bleu de la photoluminescence et du bord d'absorption est observé lorsque la taille des nanoparticules de ZnO diminue, ce qui indique un confinement quantique. La PL résolue en temps de nanocristaux de ZnO révèle que la durée de vie de l'exciton NBE doit être extrêmement courte, tandis que les émissions de défauts dans le visible sont de relativement longue durée.

De plus, un film d'oxyde de zinc PL obtenu par croissance sur substrat Si avec une couche tampon (AlN) d'épaisseur variable montre une forte émission de rayons UV à 395 nm et des émissions faibles à 432 et 512 nm. En augmentant l'épaisseur et en améliorant la qualité cristalline de la couche tampon d'AlN, la structure du film de ZnO est améliorée ce qui entraîne une réduction de PL des défauts et une amélioration de l'émission UV à 395 nm.

Chapitre 4

Nanocomposites

L'introduction de nanoparticules inorganiques de type n dans les polymères conjugués apparaît très efficace pour produire des dispositifs à performances stables. Bien que les nanoparticules utilisées soient généralement des oxydes métalliques (tels que l'oxyde de titane ou les oxydes de silicium), qui sont isolants, leur distribution à l'intérieur de la matrice polymère est telle que le transport de charge pourrait être amélioré. En particulier, les composites avec des nanoparticules d'oxyde de zinc de type n et des polymères conjugués de type p sont très intéressants pour les LED UV et des applications OLED. ZnO a une forte absorption dans la gamme UV et peut donc être aussi utilisé pour protéger les appareils contre l'oxydation afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs organiques. Parmi les polymères conjugués qui sont utilisés comme matières actives dans les OLED, le poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy) -1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) est employé dans de nombreux dispositifs émissifs en raison de sa grande stabilité et d'une bonne conductivité électrique.

Les composites faits de MEH-PPV et de nanoparticules ont été étudiés pour concevoir des matières actives stables dans les OLED afin d'améliorer leur vie. En utilisant de faibles concentrations de particules, l'émission de lumière par le film composite reste identique à celle du polymère vierge. Il a été démontré récemment que ces composites ont des concentrations en défauts inférieurs à ceux des polymères, ce qui entraîne un meilleur transport de charges et une meilleure efficacité des dispositifs.

Un autre type de polymère conjugué qui est intéressant dans notre recherche est le polyfluorène (PF) (et ses dérivés). Il peut être considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour une utilisation dans les OLED. Il possède un haut rendement quantique de photoluminescence, une bonne stabilité thermique, une mobilité de trous élevée, et il peut être fabriqué en solution. Il est de plus facile de fonctionnaliser la position C-9 avec deux groupes alkyle, ce qui entraîne généralement une bonne solubilité. Par ailleurs, la structure tétraédrique de l'atome C-9 garantit une bonne isolation du

squelette du polymère à l'état solide en forçant les groupes fonctionnels dans une disposition orthogonale par rapport au plan de fluorène. Comme le ZnO (type n) a une forte mobilité électronique, et que les polymères conjugués ont une mobilité des trous plus grande que celle des électrons, il est donc intéressant d'essayer de profiter des avantages des deux matériaux lorsqu'ils sont mélangés afin d'améliorer l'efficacité d'émission lumineuse.

Le présent chapitre décrit la formation et la caractérisation des nanocomposites en utilisant différents polymères conjugués et différentes tailles de nanoparticules de ZnO. Ces nanocristaux de ZnO sont intégrés dans la matrice polymère pour fabriquer des couches minces nanocomposites. Ces films composites seront étudiés en utilisant à la fois les techniques de photoluminescence stationnaire et résolue en temps.

Synthèse et caractérisations

Le MEH-PPV a été acheté chez Aldrich et utilisé sans purification. Dans la préparation de matériaux hybrides, les nanoparticules de ZnO avec des tailles différentes (5, 10 et 20 nm) ont été dispersées dans le toluène et la solution MEH-PPV a été préparée en dissolvant MEH-PPV dans le toluène avec une concentration de 10 mg / ml. Les solutions de matériaux hybrides contenant 0, 2, 5, 10 et 20% en poids de ZnO ont été obtenues en mélangeant la quantité requise de nanoparticules de ZnO avec MEH-PPV en solution et soumises à un traitement aux ultrasons pendant 4 heures pour améliorer la dispersion des nanoparticules de ZnO. Les films minces de matériaux hybrides ont été préparés par spin-coating de la solution sur des substrats de verre. Les échantillons ont été séchés et conservés dans le vide. Dans le cas de PF / ZnO, le polymère est dissous dans le toluène pour former des solutions avec une concentration de 8 mg / ml. Des échantillons composites ont été préparés en ajoutant des nanoparticules de ZnO dans des solutions de PF, suivi par traitement ultrasonique pendant 3 h afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules de ZnO.

Les deux films vierges PF et PF / ZnO minces ont été déposés par spin-coating sur du verre nettoyé ou des pastilles de KBr. La préparation de films minces nanocomposites est schématisée au début du chapitre.

Morphologie des nanocomposites

La morphologie des nanocomposites obtenus a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET). La micrographie MET des composites MEH-PPV-ZnO avec taille moyenne de 20 nm et concentration de 10% est présentée. Dans cette figure, les nanocristaux de ZnO ont une forme hexagonale caractéristique. En outre, on remarque que les nanoparticules de ZnO dans certaines régions sont bien dispersées alors que dans d'autres régions elles sont sous forme d'agrégats.

Spectroscopie Raman

Les spectres Raman de MEH-PPV et des films composites avec différentes tailles et différentes concentrations de ZnO ont été comparés. Les spectres Raman ne montrant aucune différence significative ni dans la forme ou l'intensité des bandes caractéristiques de MEH-PPV, cela implique qu'il n'y a aucun changement dans la longueur de conjugaison du polymère. La fréquence de la bande Raman à 965 cm^{-1} est attribuée au mode de flexion hors de la liaison CH du groupe vinylène. La bande à 1112 cm^{-1} résulte du mélange d'élongations C—C et C-H, la bande à 1282 cm^{-1} attribuée à l'élongation C=C du benzène. La plus forte bande Raman à 1582 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement symétrique du cycle phényle. Le bande à 1624 cm^{-1} est due a la vibration carbone-carbone (C=C) du groupe vinylène. Les bandes triples vers 1582 cm^{-1} sont particulièrement sensibles à la planéité de la chaîne et à la longueur de conjugaison des polymères à base de PPV. En outre, l'inspection du triplet indique que l'intensité relative des deux bandes à 1556 et 1624 cm^{-1} reste pratiquement inchangée pour les nanocomposites avec différentes concentrations de ZnO.

Ces résultats indiquent que la structure chimique et la bande interdite de MEH-PPV ne sont pas affectées par l'incorporation de nanoparticules de ZnO.

Absorption optique de MEH-PPV / ZnO

Nous présentons d'abord les spectres d'absorption UV-visible des composites en couches minces avec des nanoparticules de ZnO de différentes tailles (5, 10 et 20 nm) pour différentes concentrations (0, 2, 5, 10, et 20% en poids). Le film MEH-PPV pur présente un spectre d'absorption large avec un maximum à environ 498 nm. Il convient de noter que l'absorption optique augmente dans les composites lorsque la concentration du

ZnO nanoparticules augmente jusqu'à une limite inférieure à 5% de ZnO, ainsi qu'un décalage léger dans le bleu.

Afin d'acquérir une meilleure compréhension de l'absorbance optique des films minces nanocomposites contenant des nanoparticules de ZnO, nous avons soustrait les absorptions de plus faibles concentrations de celle de plus haute concentration. Nous pouvons observer que (i) le pic autour de 360 à 365 nm provient de la partie de ZnO pour les composites à particules de 10 et 20 nm, (ii) le décalage du pic autour de 560 nm avec différentes concentrations provient des longueurs de conjugaison de MEH-PPV.

Photoluminescence de composites polymère conjugué / ZnO

Dans cette section, nous allons discuter de la photoluminescence de nanocomposites utilisant les techniques de PL stationnaire et résolue en temps.

PL stationnaire de MEH-PPV/ZnO

Les mesures de PL stationnaire ont été réalisées en géométrie « face avant » avec un spectromètre Jobin-Yvon Fluorolog utilisant une lampe au xénon (500 W) comme une source d'excitation. Les matériaux composites en couches minces ont été excités à 400 nm. Nous présentons les spectres de PL du MEH-PPV vierge et les films composites MEH-PPV/ZnO à différentes concentrations (2, 5, 10, et 20% en poids) et différentes tailles de nanoparticules de ZnO (5, 10 et 20 nm). La PL des composites en film mince est améliorée lorsque la concentration de nanoparticules de ZnO diminue.

PL résolue en temps de MEH-PPV/ZnO

Les spectres de PL transitoire de films MEH-PPV vierge et de films de MEH-PPV/ZnO composites à différentes concentrations (2, 5, 10, et 20% en poids) et différentes tailles de nanoparticules de ZnO (5, 10 et 20 nm) sont présentes dans cette partie. Les spectres résolus en temps ont été intégrés sur 2 ns et l'émission PL est extraite des images complètes de caméra à balayage de fentes sans sélection de région d'intérêt. Le spectre de MEH-PPV montre un pic d'émission centré à 587 nm, et un épaulement à ~ 639 nm correspondant aux transitions vibroniques 0-0 et 0-1, respectivement. Tous les matériaux composites en couches minces présentent une amélioration de l'intensité de photoluminescence, et un léger décalage vers le bleu quand la concentration de ZnO nanoparticules diminue. Dans le cas de MEH-PPV/ZnO chargé en particules de 5 nm, l'intensité de PL augmente même avec une forte concentration de ZnO, alors que dans

MEH-PPV / ZnO chargés de particules de 10 et 20 nm, l'intensité de PL des composites diminue très fortement à haute concentration (20% en poids).

On peut observer que l'émission PL est renforcée jusqu'à 2% en poids pour tous les composites, puis diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules ZnO.

L'augmentation d'intensité de PL des composites peut être attribuée à la forte interaction entre les nanoparticules d'oxyde de zinc et du polymère conjugué. La suppression de l'émission de PL des composites suggère que les nanoparticules de ZnO offrent une voie alternative pour la relaxation des électrons excités en réduisant la possibilité d'émission radiative des excitons. Cette voie alternative est plus susceptible d'être un transfert de charge basé sur l'alignement des niveaux d'énergie de MEH-PPV et des nanoparticules de ZnO. La LUMO de MEH-PPV est située à -3,0 eV et l'HOMO à -5,3 eV. La bande de conduction du ZnO est localisée à -4,2 eV et sa bande de valence est à -7,6 eV. Par conséquent, les excitons photoexcités peuvent se dissocier aux interfaces MEH-PPV et ZnO pendant le processus de transfert de charge. Par ailleurs, il convient de noter à partir des tendances rapportées ici que la petite taille des nanoparticules de ZnO peut jouer un rôle important dans les polymères conjugués pour l'amélioration de l'émission de PL.

Nous avons excité les composites à 267 nm, ce qui revient à exciter les nanoparticules de ZnO en permettant le transfert d'énergie à partir de la bande UV. En effet l'énergie maximale de PL de ZnO est de 3,14 eV et celle de MEH-PPV de 2,1 eV, le transfert d'énergie ne peut donc se produire que de ZnO vers MEH-PPV. D'autre part, aucun changement n'a été observé dans la partie ZnO des spectres PL de matériaux composites. Notons qu'il est également possible de déclencher le transfert d'énergie du ZnO vers le polymère en excitant la bande de défaut "verte" de ZnO.

Afin de confirmer le transfert d'énergie à partir des nanocristaux de ZnO au MEH-PPV, nous avons mesuré le temps de déclin de PL des films de polymères composites avec différentes tailles 5, 10 et 20 nm et des concentrations différentes (0%, 2%, 10 %, 20% en poids). Dans toutes les figures, les déclins de PL peuvent être reproduits en considérant les équations de taux de recombinaison des excitons à partir de deux états excités 1 et 2 avec des durées de vie différentes tel que décrit au chapitre 3.

Les courbes d'ajustement, indiquées par des lignes continues dans ces figures sont cohérentes avec les courbes de décroissance expérimentale dans l'intervalle 0-2 ns.

Pour les films vierges MEH-PPV, les durées de vie de l'émission sont 41 ps et 173 ps. Pour le film composite MEH-PPV / ZnO - 20 nm contenant 2% en poids de ZnO, l'émission ces durées de vie sont de 80 ps, et 253 ps. Dans le film composite MEH-PPV / ZnO - 20 nm chargé à 20% en poids de ZnO, les durées de vie sont de 37 ps, et de 153 ps. Il est clair que de plus courtes durées de vie sont observés dans le cas des films vierges MEH-PPV et des composites très concentrés (20% en poids de ZnO). D'autre part, les matériaux composites avec une concentration différente en ZnO (2, 5, 10% en poids) ont des déclin plus longs. Nous pouvons conclure que la lorsque la concentration de ZnO augmente, le déclin de PL des composites devient plus rapide. Cela indique la présence d'un processus de relaxation nouveau pour MEH-PPV (par exemple un transfert d'énergie de Förster vers les particules de ZnO) qui devient de plus important quand la concentration augmente. La même observation a été faite ailleurs dans le cas de composites PBS et MEH-PPV. Ces résultats concordent avec ceux rapportés dans les systèmes similaires.

PL résolue en temps des polyfluorène / ZnO

Pour une investigation plus approfondie des propriétés optiques des nanocomposites, nous avons étudié un autre type de matériaux composites fabriqués en films minces à partir polyfluorène et de nanoparticules de ZnO. Les dérivés du polyfluorène (PF-OXE) ont été synthétisés par la méthode décrite précédemment. Les nanoparticules de ZnO ont été achetées chez Aldrich (réf. 544 906) et utilisés telles quelles.

Nous avons enregistré les spectres PL à température ambiante PL de ces nanoparticules de ZnO (taille 70-100 nm). Ces particules ont été excitées avec un laser pulsé femtoseconde à 267 nm. Le maximum de la bande PL dans l'UV est situé à 384 nm. Cette bande peut être attribuée comme précédemment à l'émission NBE. La cinétique de PL de ces nanoparticules de ZnO a été analysée. Les temps de décroissance de l'émission de cette bande UV sont de 140 ps et 438 ps. En comparaison avec les particules plus petites étudiées précédemment dans le chapitre 3, la bande UV a un déclin beaucoup plus long et une caractéristique biexponentielle.

Nous avons étudié les spectres de PL résolue en temps des films vierges de PF-OXE et de ses composites chargés en ZnO à 2 %, 10 %, et 15% en poids. Les spectres ont été enregistrés en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 267 nm à partir d'impulsions laser femto-seconde. La bande d'émission principale du PF-OXE est située à 554 nm, qui est une émission verte. On voit que l'émission est significativement améliorée par l'ajout de nanoparticules de ZnO dans la matrice polymère PF-OXE. L'intensité d'émission maximum est atteinte en ajoutant 10 % en poids de ZnO. En augmentant la concentration en ZnO avec des valeurs supérieures à 15%, l'émission est désactivée et l'intensité de PL est diminuée. On constate que la bande d'émission principale est progressivement améliorée et décalée vers le bleu quand la concentration de ZnO est augmentée jusqu'à la limite de 10% en poids. Le changement dans le comportement de la PL émissive peut être interprété de deux façons: effet de piégeage de charge et de séparation des chaînes. Le caractère de type n du ZnO suggère que le matériau peut piéger des électrons et permettre à plus de trous de se recombiner à l'interface du PF-OXE/ZnO. La probabilité de formation des excitons à l'intérieur de la couche composite est accrue et entraîne donc de meilleures propriétés luminescentes.

En ajoutant trop de ZnO, la plupart des électrons sont essentiellement bloqués autour de la surface du ZnO ce qui restreint la recombinaison du système composite PF-oxe/Zn. D'autre part, le décalage vers le bleu dans le spectre de luminescence est associé à des changements dans la longueur de conjugaison. Lorsque ZnO est incorporé dans le PF-OXE, ces nanoparticules de ZnO s'infiltrant dans la matrice polymère de manière à séparer les chaînes du polymère. En conséquence, la longueur de conjugaison du PF-OXE est réduite et un décalage vers le bleu en PL spectres est observé.

Les courbes de décroissance de la PL de ces films ont été étudiées en utilisant un modèle décrit précédemment. Les ajustements des courbes théoriques sont compatibles avec les courbes de décroissance expérimentale dans l'intervalle 0-2 ns. Le temps τ_2 de décroissance pour les films vierges PF-OXE et composites contenant 1, 2, 10 et 15% en poids de ZnO sont de 490, 535, 583, 569 et 549 ps, respectivement. Un temps de vie plus long est observé pour les composites PF-oxe/ZnO comparé au film vierge PF-OXE.

Conclusion

Nous avons étudié l'effet de différentes tailles et des concentrations de MEH-PPV/ZnO hybrides et PF / ZnO composites sur leurs propriétés optiques. Les spectres PL montrent une amélioration significative de l'intensité dans les matériaux composites lors de l'utilisation concentrations de nanoparticules faibles (<5% ZnO). En outre, il a également été observé que plus la taille des nanoparticules de ZnO est petite et plus l'efficacité d'émission dans les matériaux composites en couches minces est améliorée. Enfin, la PL de composites chargés en concentrations élevées de nanoparticules montre une diminution de la durée de vie par rapport aux matériaux composites avec des concentrations plus faibles. Dans ce cas, la durée de vie plus courte peut être attribuée à une interaction électronique entre les nanoparticules et les chaînes de polymère qui privilégie les voies non radiatives par transfert d'énergie.

Chapitre 5

Conclusion generale

Dans ce travail de thèse, une série de nanostructures d'oxyde de zinc de tailles différentes ont été synthétisées avec succès en utilisant différentes techniques de voie chimique. La morphologie et la taille des nanoparticules ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET). Les phases cristallines des poudres ont été déterminées en utilisant diffraction des rayons X. Ces techniques ont confirmé la formation de la structure wurtzite monophasée.

La spectroscopie Raman a été employée afin de mieux caractériser les nanostructures de ZnO . Nous avons observé de nouvelles bandes Raman près de 275, 505, 578 et 638 cm^{-1} provenant du dopage à l'azote dans les nanocristaux ZnO: N. Ces bandes sont absentes dans les spectres de nanocristaux de ZnO non dopé (de taille 20 nm). Nous avons étudié la photoluminescence (PL) de différents matériaux ZnO : nanoparticules non dopées et dopées N, films minces de ZnO avec couche tampon. La dépendance de la bande interdite optique a été également systématiquement étudiée. Les résultats ont montré que l'intensité relative de PL des bandes UV (exciton NBE) et visible dépendent de la réduction de la taille. La luminescence verte peut être désactivée quand la taille des nanoparticules augmente. Par ailleurs, un décalage vers le bleu de la photoluminescence et du bord d'absorption est observé lorsque la taille des nanoparticules de ZnO diminue, ce qui indique un début de confinement quantique. La PL résolue en temps de nanocristaux de ZnO révèle que la durée de vie de l'exciton NBE doit être extrêmement courte, tandis que l'émission de défauts dans le visible est relativement longue. De plus, les films d'oxyde de zinc croissant sur substrat Si avec des couches tampon AlN d'épaisseur différente montrent une forte émission UV à 395 nm et des émissions faibles à 432 et 512 nm provenant de défauts ponctuels intrinsèques, interstitiels de zinc et lacunes d'oxygène, respectivement. En augmentant l'épaisseur et en améliorant la qualité cristalline de la couche tampon d'AlN, la structure du film de ZnO est améliorée entraînant une réduction des émissions de défauts ponctuels intrinsèques

qui améliore l'émission UV à 395 nm. La PL de nanotube de carbone multi feuillets enrobés de ZnO a été étudiée et on constate que pour ces matériaux que l'émission UV est privilégiée au profit de l'émission visible. Cette émission varie en fonction de l'épaisseur de ZnO.

L'autre partie de ce travail a concerné l'étude de nanocomposites oxyde de zinc /polymères conjugués. Nous avons étudié l'effet de différentes tailles et concentrations de ZnO dans les composites MEH-PPV/ZnO et PF-OXE / ZnO sur leurs propriétés optiques. Les spectres PL montrent une amélioration significative d'intensité dans les matériaux composites lors de l'utilisation de concentrations de nanoparticules faibles (<5% ZnO). En outre, il a également été observé que plus la taille des nanoparticules de ZnO est petite plus l'efficacité d'émission dans les matériaux composites en couches minces est augmentée. Enfin, la durée de vie de PL dans les composites chargés en concentrations élevées de nanoparticules diminue par rapport aux matériaux composites avec des concentrations plus faibles. Dans ce cas, la durée de vie plus courte peut être attribuée à une interaction électronique entre les nanoparticules et les chaînes de polymère qui privilégie les voies non radiatives par transfert d'énergie.

Abstract

This thesis presents the synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanostructures. In addition, composite thin films made by incorporation of ZnO nanoparticles into conjugated polymer have also been fabricated and studied by optical characterization with special focus on PL measurements.

Well-crystallized plate-like and bare ZnO nanoparticles of various sizes (3.5 - 20 nm) were synthesized by different chemical routes without surface modification. The morphology and structure of the nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and time-resolved photoluminescence (PL). Strikingly, the intensity of the defect-related emission band is enhanced when the particle size is reduced. In a parallel manner, the energies of near band edge (NBE) UV emission and absorption onsets are blue shifted. The dynamical behavior of exciton confinement is reflected by very a short decay time of the NBE exciton, and by long-lived, multiexponential, intrinsic-defect emission in the green spectral range. This temporal investigation of PL gives strong indication that a quantum confinement effect exists in the electronic structure of ZnO nanoparticles well above the exciton Bohr radius, lasting at subnano/or nanosecond time scales. The observed size dependence of the UV and green emission intensities opens up the possibility of tailoring exciton properties of ZnO nanocrystals for their applications in light emitting diodes or in photovoltaic components. In the same context, the optical properties of ZnO thin films with and without AlN buffer layer will be shortly described as well as those of ZnO coated multi wall carbon nanotubes (MWCNTs). The effect of the various sizes and concentrations of hybrid MEH-PPV/ZnO and PF-oxe/ZnO composites on their optical properties are studied. The PL spectra showed a significant enhancement in intensity in composites when using low nanoparticle concentrations. Additionally, it was also observed that the smaller the size of ZnO nanoparticles the higher the emission efficiency in thin films composites.

Table of Contents

ACKNOWLEDGEMENT	2
RESUMÉ	3
ABSTRACT	43
TABLE OF CONTENTS	44
LIST OF FIGURES	47
LIST OF TABLES	54
CHAPTER 1 - INTRODUCTION AND BACKGROUND	55
1.1 Introduction.....	55
1.2 Basic properties of ZnO	58
1.3 Crystal structure of ZnO and defects	59
1.4 Applications of ZnO	61
1.5 Polymer-based organic semiconductors	62
1.6 Organic Light-Emitting Diodes	68
References.....	70
CHAPTER 2 - SYNTHESIS OF ZINC OXIDE (ZNO) AND MORPHOLOGY STUDIES	74
2.1 Synthesis	74
2.2 Synthesis of ZnO nanoparticles (size 20 nm)	75

2.3	Synthesis of smaller Zinc Oxide nanoparticles from sol. gel methods	75
2.4	Synthesis of N- doped ZnO	78
2.5	Preparation of ZnO thin film and ZnO-coated MWCNTs.....	79
2.6	Morphology Studies.....	81
2.6.1	Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy	81
2.6.2	Transmission Electron Microscopy.....	83
2.6.3	X-ray diffraction (XRD)	84
2.7	Raman spectroscopy	91
2.7.1	Raman spectroscopy of ZnO nanoparticles.....	93
2.7.2	Raman spectra of (ZnO:N) nanocrystals.....	97
	References.....	99

CHAPTER 3 - OPTICAL PROPERTIES OF ZNO NANOSTRUCTURES AND THIN FILMS

3.1	Introduction.....	102
3.2	Absorption and Photoluminescence in Semiconductors.....	103
3.3	Experimental Setup.....	107
3.3.1	Time resolved PL	107
3.3.2	Steady state PL (Fluorolog).....	109
3.4	Optical and emissive properties of ZnO nanoparticles	109
3.4.1	Optical absorption, Transient and Steady state PL of ZnO nanoparticles (20nm) Spectra	110
3.4.2	Transient and Steady state PL of ZnO nanoparticles (other sizes)	118
3.5	Quantum confinement effect	123

3.6	Optical properties of ZnO:N nanocrystals	133
3.7	Transient PL of ZnO thin films with and without AlN buffer layer	135
3.8	Transient PL of ZnO-coated MWCNTs	137
3.9	Conclusions.....	138
	References.....	140
CHAPTER 4 - NANOCOMPOSITES		143
4.1	Introduction.....	143
4.1	Experimental details	145
4.2.1	Synthesis.....	145
4.2.2	Investigation methods	146
4.3	Results and Discussion	146
4.3.1	Morphology of nanocomposites.....	146
4.3.2	Raman spectroscopy.....	148
4.3.3	Optical absorption of MEH-PPV/ ZnO	148
4.3.4	Photoluminescence studies of conjugated polymer/ZnO composites	152
	Steady state PL of MEH-PPV/ZnO	152
	Time resolved PL of MEH-PPV/ZnO.....	152
	Time resolved PL of Polyfluorene/ZnO	163
4.4	Conclusion	165
	References.....	166
CHAPTER 5 - SUMMARY		168
	Appendix A - List of Publications	170
	Appendix B - List of conferences	172

List of Figures

Figure 1.1: : Schematic representation of ZnO crystal structures: (a) cubic rocksalt (b) cubic zinc blende, and (c) hexagonal wurtzite [5].	59
Figure 1.2: Perfect and examples of defects in ZnO crystals , O vacancy (Vo) in neutral and 2+ charge states, and Zn interstitial (Zni) [40].....	61
Figure 1.3: Calculated defect levels within the ZnO bandgap. From left to right: Ultra violet, zinc vacancy, zinc interstitials, oxygen vacancies in neutral , oxygen vacancies in + charge, oxygen interstitials, and zinc antisites [41,42].	61
Figure 1.4: A flexible small molecule OLED display made by Universal Display Corporation (a), and plastic solar cells developed by Konarka (b). Images from Universal Display Corporation and Konarka Technologies, Inc.	63
Figure 1.5: Molecular structures of some organic semiconductors: polyacetylene, poly(1,4-phenylenvinylene) (PPV), poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene) (MEH-PPV), and Polyfluorene (PF).....	64
Figure 1.6: A scheme of molecular orbital formation in π -conjugated polymers: a) atomic orbitals of carbon, b) polyacetylene, top view, c) polyacetylene, side view. From ref [54]......	64
Figure 1.7: The analogy between π -conjugated polymers and semiconductors [54]	65
Figure 1.8: Figure 1.7 Diagram of three different types of excitations in molecular solid: Frankel exciton, Wannier-Mott exciton, and charge transfer exciton (CT) [55].	66
Figure 1.9 Schematic diagram of the valence and conduction band energies of type I and type II heterojunctions[58]......	67
Figure 1.10: Schematic diagram of working principle of OLEDs.....	69
Figure 2.1: Schematic diagram of the experiment for the synthesis of ZnO	76
Figure 2.2: Schematic diagram and setup for synthesis ZnO nanoparticles from sol.....	77
Figure 2.3: SEM images of ZnO powder nanoparticles with average size 20 nm (a) resolution 100 μ m (b) resolution 100 nm, synthesis of these particles from method I.	80
Figure 2.4: EDX spectrum of ZnO nanoparticles (size~20nm).	82
Figure 2.5: . Cross section SEM images of as prepared vertically aligned	82

Figure 2.6: SEM images of ZnO-coated vertically aligned multiwall carbon nanotubes ZnO/(MWCNTs) composite (Scale bare 1 μm) (a) 500, (b) 800, (c) 1000, and (d) 1500 nm [samples from PCM].....	83
Figure 2.7: TEM images of hexagonal ZnO nanocrystals dispersed in ethanol: (a) aggregation of ZnO; (b); highly dispersed ZnO in ethanol. Inset: single nanocrystals of size 15 nm.....	85
Figure 2.8: TEM images of ZnO nanoparticles prepared by Sol.gel methods. (a) Size 10 nm (Method III). High-resolution TEM image of individual ZnO nanocrystal. The single-crystal hexagonal structure is clearly apparent (b).....	86
Figure 2.9: Electron diffraction pattern evidencing well crystallized nanocrystals (size 10 nm)..	87
Figure 2.10: TEM images of ZnO nanoparticles prepared by Sol.gel methods. Size ~ 5 nm (Method II).....	87
Figure 2.11: High-resolution TEM image of ZnO nanoparticles size ~ 5 nm.....	88
Figure 2.12: High-resolution TEM image of ZnO nanoparticles size ~ 3.5 nm.....	88
Figure 2.13: Schematic diagram of Bragg's X-ray diffraction, reflection of X-rays from two planes of atoms.	89
Figure 2.14: XRD pattern of ZnO nanoparticles synthesized by different methods.	92
Figure 2.15: Energy level diagram showing the basic transition involved in Raman	93
Figure 2.16: Raman spectrum of ZnO single crystal. Spectra are measured in scattering geometry perpendicular and parallel to the surface of the crystals Inset: image photograph of ZnO single crystals (Excitation 514.5 nm).....	95
Figure 2.17: Raman spectrum of the typical ZnO nanoparticles with various sizes (5.5, 10, 20, nm) synthesized by different methods (Excitation 514.5 nm).....	95
Figure 2.18: Raman spectra of ZnO nanoparticles undoped synthesis by method I and ZnO doped by Nitrogen (Excitation 514.5 nm)	98
Figure 3.1: Schematic of optical absorption in bulk semiconductor (left). The three steps involved in photoluminescence (PL) spectroscopy, EXCITATION, RELAXATION and CAPTURE, and RECOMBINATION in nanostructures semiconductor (right).	104

Figure 3.2: PL spectra of ZnO/AlN/Si. The two curves correspond to relatively low and high excitation density fluence, respectively, and show a clear enhancement of peaks as the laser power density increases.....	107
Figure 3.3: Schematics of the setup installed at IMN, Nantes.....	108
Figure 3.4: Image of the Streak camera Hamamatsu C7700 and the read-out CCD camera OrcaII.	108
Figure 3.5: Image of the setup Fluorolog.....	110
Figure 3.6: Absorption spectra near the band edge of ZnO dispersed in ethanol solution.	110
Figure 3.7: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) of ZnO nanopowder. (a) 3D-streak camera image of ZnO excited at 267 nm(b). Room temperature, size 20 nm, Sweep time 1 ns.	111
Figure 3.8: Time-resolved PL spectra of defect emission of ZnO nanopowder of size 20nm (excitation: 400nm, temporal scale 10ns.).	112
Figure 3.9: Steady-state PL spectra of ZnO nano powder at room temperature (Excitation with continuous wavelength laser line at 363 nm).....	112
Figure 3.10: Time-resolved PL kinetics of ZnO nanoparticles (a) UV band (b) defect band of size 20 nm.The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in text.	117
Figure 3.11: : Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) of ZnO nanoparticle with various sizes synthesized by Sol.gel. Method (a) 3.5 (b) 5.5,(c) 10 nm. Inset figure, 3D- streak camera images. Sweep times 10 ns.	119
Figure 3.12: Steady-state PL spectra of ZnO nano particles at room temperature (Excitation with 330 and 360 nm) (Left); Green emission photograph of colloidal ZnO nanoparticles under irradiation with 365 nm ultraviolet light from a UV lamp are presented on the right.	120
Figure 3.13: A schematic overview of the relaxation processes that take place upon photoexcitation of a ZnO particle. The band edges are shown as well as a deep trap level in the bulk of the particle. At the surface of the nanoparticle, an energy distribution of an O^{2-}/O^- state is shown. The arrows indicate transitions represented by T. The subscript to this letter indicates the transition pathway from initial to final	

state of the electron. These states are conduction band (c), the valence band (v), the surface (s). (A) The exciton relaxes to its ground state which gives rise to the UV emission. (B) The hole gets trapped in a surface state Os²⁻ – which is oxidized to Os⁻ . (C) The trapped hole is transfer to the oxygen vacancy Vo[•] which is oxidized to Vo^{••} . (D) Recombination process of electron in conduction band with the trapped hole resultant the visible emission [20,21].	121
Figure 3.14: : Time-resolved PL kinetics of ZnO nanoparticles (a) UV band (b) defect band of size 3.5 nm. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in text.	123
Figure 3.15: Schematic representation of the change of energy gap from bulk to nanocrystal, which causes a blue shift in the band energy. The valence band (full, black) and conduction band (empty, white) are denoted as VB and CB respectively.	126
Figure 3.16: (a) Absorption spectra near the band edge for various ZnO nanoparticle sizes. (b) Dependence of the lowest excited state vs ZnO nanoparticle diameters as calculated from the model described in the text (solid line). Squares correspond to the optical absorption onsets determined experimentally. Circles are the energies values deduced from the particle sizes observed by TEM and reported in Eq. 3 23.	129
Figure 3.17: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) for ZnO nanoparticle various sizes (3.5, 5.5, 10, and 20 nm) (a). Sweep time 10 ns. Continuous-wave PL spectra (excitation 325 nm) of ZnO nanoparticles (b).	130
Figure 3.18: Variation of the transient PL intensity ratio of the green band and the UV band against particle size. The intensities are determined from the respective areas of the two bands.	131
Figure 3.19: UV peak emission with two different excitation wavelengths as a function of particle size (a) and estimate of the Stokes shift variation with size by taking emission energies obtained for an excitation of 325nm (b).	132
Figure 3.20: : PL spectra of undoped n-type and N-doped p-type ZnO nanoparticles with different excitation wavlength. (a) Time resolved PL, measured at room	

temperature with excitation wavelength 267nm. (b) Stationary PL spectra obtained on a Renishaw Invia Raman microscope spectrometer with excitation 325 nm. ...	134
Figure 3.21: Time-resolved PL spectra of ZnO:N at different N concentrations (a,b), measured at room temperature with excitation wavelength 267 nm.	134
Figure 3.22: : Room temperature time-resolved PL spectrum from Zinc oxide thin film grown on a Si(100) substrate without a buffer layer. Excitation wavelength 267 nm. Time integration: 10 ns.	136
Figure 3.23: Room temperature time-resolved PL spectrum from Zinc oxide thin film grown on Si(100) substrate with a AlN buffer layer (a) 600nm, (b) 1400 nm. Time integration: 10 ns.....	136
Figure 3.24: Room temperature time-resolved PL spectrum from Zinc oxide coated MWCNTs grown on Si(100) substrate. The thickness of ZnO coatings are 500,800, 1000, and 1500 nm. Time integration: 10 ns.	137
Figure 4.1: Schematic diagram of the MEH-PPV poly ([2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) (a) and polyfluorene (PF) (b)..	144
Figure 4.2: Schematic diagram of preparation of ZnO/ Polymer nanocomposites.....	145
Figure 4.3: TEM image for MEH-PPV-ZnO nanocomposites corresponding to 20 nm nanoparticles and(10%) concentration, (a) low resolution and(b) high resolution.	147
Figure 4.4: Raman spectra of pure MEH-PPV and MEH-PPV/ZnO nanocomposites with various sizes of ZnO and different concentration.(a) 5 nm, (b) 10 nm, and (c) 20 nm.	149
Figure 4.5: Absorption spectra for thin films of pristine MEH-PPV (0%) and ZnO nanoparticles composites (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm, of concentration from 2 to 20 wt % ZnO.	150
Figure 4.6: Subtracted absorption of high concentration ZnO nanoparticles in composites from low concentration.	151
Figure 4.7: Steady state PL spectra (excitation: 400nm) for thin films of pristine MEH-PPV and MEH-PPV/ ZnO nanoparticles composites using particle size of (a) 5 nm (b) 10 nm (c) 20 nm with concentration varying from 2 to 20 wt % ZnO.....	153

Figure 4.8: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) for thin films of pristine MEH-PPV and MEH-PPV/ZnO nanoparticle composites using particle size of (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm of concentration from 2 to 20 wt % ZnO, (d) 3D- streak camera image of MEH-PPV/ZnO-5 nm and concentration 2wt% excited at 267 nm. The time integration is 2 ns.....	154
Figure 4.9: Variation of PL peak intensity of composite thin films as a function of ZnO particle concentration (0 wt%, 2 wt%, 5, 10 wt%, 20 wt %) and various sizes (5, 10, and 20 nm) (excitation: 267nm).....	155
Figure 4.10: Energy level diagram for ZnO and MEH-PPV (CB = conduction band,...	156
Figure 4.11: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine MEH-PPV and composites containing (b) 2%, (c) 10%, (d) 20%, ZnO 5-nm nanoparticles. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in chapter 3. The decay times for 0, 2, 10, and 20 wt% composites are = 173 ps, 226 ps, 188 ps , and 173 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images.	157
Figure 4.12: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine MEH-PPV and composites containing (b) 2%, (c) 10%, (d) 20%, ZnO 10-nm nanocrystals. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in chapter3. The decay times for 0, 2, 10, and 20 wt% composites are = 173 ps, 231 ps, 198 ps , and 137 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images	158
Figure 4.13: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine MEH-PPV and composites containing (b) 2%, (c) 10%, (d) 20%, ZnO 20 nm nanocrystals. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in the text. The decay times for 0, 2, 10, and 20 wt% composites are = 173 ps, 253 ps, 182 ps , and 153 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images.	159
Figure 4.14: Variation of PL decay times of composite thin films as a function of different concentrations of ZnO nanoparticles (0 wt%, 2 wt%, 5, 10 wt%, 20 wt %) and various sizes (5, 10, and 20 nm).....	160
Figure 4.15: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) of ZnO nanopowder (size 70 - 90 nm) time integration 1 ns. Inset: time-resolved PL decay of ZnO nanoparticles. The solid-lines are the fitting results of the decay using the model described in chapter 3 (left). 3D- streak camera image of ZnO (right).	162

Figure 4.16: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) for thin films of pristine PF- oxe and PF-oxe/ ZnO nanoparticle composites of concentration from 1 to 15 wt % ZnO. The time integration is 1 ns.	162
Figure 4.17: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine PF-oxe and composites containing (b) 1%, (c) 2%, (d) 15%, ZnO nanocrystals. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in the chapter 3. The decay times for 0, 1, 2, and 15 wt% composites are $\tau = 490$ ps, 535 ps, 583 ps, and 549 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images.....	164

List of Tables

Table 1-1: Physical properties of wurtzite ZnO [11,35].	58
Table 1-2: An example of molecular structure of the Benzene and Naphthalene molecules, together with the wavelength of the main absorption and emission peak [53].	65
Table 2-1: Chemical compositions of some as-prepared compounds in function of T_f , and time reaction.	78
Table 2-2: Observed Raman peak positions for the single crystals and nanoparticles	96
Table 2-3: Summary of Raman features of ZnO and ZnO:N	98
Table 4-1. PL decay times (τ_1 , τ_2 , τ_{mean}), percentage contributions to the emission of levels 1 and 2 (in parentheses), and relative exponential weight (A_1/A_2) for the transient PL of the different samples investigated of MEH-PPV and nanocomposites with various sizes ZnO and different concentrations. The sample list is ordered ..	161

Chapter 1 - Introduction and Background

1.1 Introduction

Wurtzite zinc oxide (ZnO) is a well known semiconductor, with research going back to the first quarter of the last century [1]. In the past decade, the research interest in ZnO was renewed because improved processing and better theoretical understanding raised future hopes for various applications in optoelectronics, spintronics, and nanotechnology [2-5]. ZnO belongs to the group of II-VI compound semiconductors with direct and wide band gap ($E_g = \sim 3.7$ eV at 300 K) [5]. It crystallizes almost exclusively in the hexagonal wurtzite type structure (point group C_{6v} or 6 mm, space group C_{6v}^4 or $P6_3mc$) [1]. It has attracted considerable attention in research due to its unique properties and versatile application in piezoelectronic devices, transparent electronics, and chemical sensors [6-10]. Also, ZnO possesses high exciton binding energy of 60 meV. The strong exciton binding energy, which is much larger than that of GaN (25 meV) as well as the thermal energy at room temperature (26 meV) can ensure an efficient exciton emission at room temperature under low excitation energy [11]. It makes very attractive for use in optoelectronic devices such as light emitting diodes and Laser diodes emitting in the ultraviolet spectral range. Furthermore, ZnO possesses a large number of extrinsic and intrinsic deep-level impurities and complexes (clusters) that emit light of different colors, including violet, blue, green, yellow, orange and red [12-14]. Another area of interest is that based on the length scale of the ZnO structure. As the size approaches that of the Bohr radius (the Bohr radius of ZnO is 3 nm) [15], quantum confinement effects will occur causing blue shifting of the emission as a result of bandgap widening [16].

P-type doping of ZnO is a major issue in optoelectronic applications. Among the potential impurities acting as acceptors, the group V dopants nitrogen (N), phosphorus (P), arsenic (As), and antimony (Sb) are the most promises [3]. A few articles have reported success in creating p-type doping of ZnO via nitrogen [17,18]. But, there is still a main obstacle for the commercialization of many ZnO doped based devices due to the stability and reproducible p-type doping with high hole concentration and mobility.

However, conjugated polymers exhibit a great variety of technologically relevant properties for example, absorption and emission of light or electrical and photoconductivity thus making them very attractive materials for use in electronic devices such as organic photovoltaic devices (OPVs) and organic light emitting diodes (OLEDs) [19-24].

Organic light emitting diodes are promising candidates for display and illumination applications, because of their high photoluminescence and electroluminescence. In addition, OLEDs have many advantages over display technologies due to the fact that fabrication process is easy, with thinner, brighter, fast response, wide viewing angle [25], and flexible materials which can be processed from solution by spin coating or inkjet printing at room temperature [26,27].

Nowadays, nanocomposites of conjugated polymers and inorganic nanoparticles are of great interest in research. These materials not only have many potential applications in electronics, energy conversion, sensors and etc., but also provide unique opportunities to study the fundamental charge transfer and charge transport processes in low-dimensional systems [28-30]. For example, in order to develop efficient photovoltaic devices based on the nanocomposites, the molecular structures and morphologies of these composites have to meet several strict conditions [31]. The band gap of the conjugated polymer has to overlap effectively with the solar spectrum, and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the polymer and the conduction band of the nanoparticle have to align each other for possible electron transfer [32]. Recent investigations in research for OLEDs demonstrate that introducing n-type inorganic nanoparticles into conjugated polymers is efficient to produce stable and high performance devices. In particular, composites of n-type zinc oxide (ZnO) nanoparticles and p-type conjugated polymers are very interesting for UV LEDs and OLEDs applications. ZnO has strong absorption in the UV light range and therefore can be used to protect the devices from oxidation to increase the lifetime of organic devices [33,34]. Among the conjugated polymers which are used as active materials in OLEDs, poly [2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) and polyfluorene (PF) derivatives are used in numerous emitting devices due to its high stability and good electrical conductivity. As ZnO (n-type) have high electron mobility over it is hole mobility and

conversely conjugated polymer show high hole mobility over their is electron mobility, one can take advantages from properties of both materials when mixed together in order to improve the light emission efficiency.

Because of the above mention, my thesis project will be focused on ZnO nanocrystals and conjugated polymers. At this point we have synthesized ZnO nanocrystals using different chemical routes to give different particles sizes of 3.5, 5.5, 10, and 20 nm. These ZnO nanoparticles will be mixed with different conjugated polymers to fabricate thin films of nanocomposite. These composite films will be investigated and studied optically. The overall goal of the thesis is to elaborate a basic research to produce device based on nanocomposites.

The thesis divided into five chapters. In this chapter the goals of our research of the thesis are presented. The general background topics of ZnO and conjugated polymer are discussed, including the basic properties of zinc oxide (ZnO), structure and defect in ZnO, conjugated polymer and organic light emitting diodes . The various advantages and applications of nanostructured ZnO are also introduced.

The synthesis of ZnO nanoparticles with various sizes (3.5 - 20 nm) by different chemical routes presented in chapter two. The characterization of the morphology and structure of the nanoparticles will be discussed.

Chapter three of the thesis is about the setup of experiments and optical properties of ZnO nanostructures. In this chapter, different technique of PL measurements will be presented. The emission properties of ZnO particles with different particle sizes are studied. In addition, optical absorption and quantum confinement effect of ZnO will be discussed. Also, the optical properties of ZnO thin films with and without AlN buffer layer are studied as well as ZnO coated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs).

The nanocomposites made from conjugated polymer and various sizes of ZnO nanoparticles will be presented in chapter four. In this chapter, the elaboration and structural characterization of nanocompsites are studied. Also, the optical properties of nanocompsite thin films using different PL techniques will be discussed. The thesis concludes with a summary of the work done presented in chapter five.

1.2 Basic properties of ZnO

The basic physical properties of ZnO are summarized in Table 1.1, based on reported data on bulk ZnO [11]. It is worth noting that as the dimension of the semiconductor materials continuously shrinks down to nanometer or even smaller scale, some of their physical properties undergo changes known as the “quantum size effects” [35].

Table 1-1: Physical properties of wurtzite ZnO [11,35].

Properties	Value
Crystal structure	wurtzite (stable phase at room temp.) or zinc blende or rocksalt
Lattice parameters (T=300 K)	For hexagonal wurtzite
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
Density	5.606 g/cm ³
Melting point	1975 °C
Relative dielectric constant $\epsilon_r = \epsilon_{static}/\epsilon_0$	8.66
Energy Gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Exciton binding Energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron mobility (T = 300 K)	200 cm ² /Vs
Hole effective mass	0.59
Hole mobility (T = 300 K)	5-50 cm ² /Vs

1.3 Crystal structure of ZnO and defects

Most of the group-II-VI compound semiconductors crystallize in either cubic zinc-blende or hexagonal wurtzite structure. In such structures each anion is surrounded by four cations at the corners of a tetrahedron, and *vice versa*. This tetrahedral coordination is typical of sp^3 covalent bonding, but these materials also have a substantial ionic character. ZnO is a II-VI compound semiconductor and has crystal structures of rocksalt (B1), cubic zinc blende (B3), and hexagonal wurtzite (B4). These structures are shown schematically in figure 1.1 [5]. However, the wurtzite crystal structure is thermodynamically stable at room temperature compared to the rock salt and zinc blend structures. The rocksalt phase becomes available at relatively high pressures e.g. above 9.7GP [5,36]. Also the zinc-blende ZnO structure is stable only for growth on cubic substrates structure [37,38].

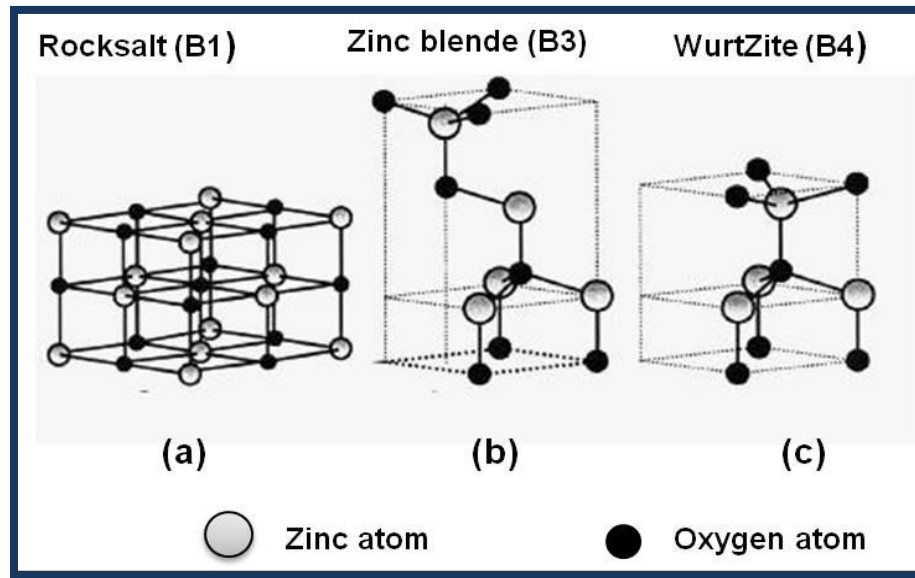


Figure 1.1: : Schematic representation of ZnO crystal structures: (a) cubic rocksalt (b) cubic zinc blende, and (c) hexagonal wurtzite [5].

The wurtzite structure of ZnO has a hexagonal unit cell space group C_{6v}^4 or $P6_3mc$ and lattice parameters $a = b = 0.32495$ nm, and $c = 0.52069$ nm. Hexagonal wurtzite ZnO can be simply described as a number of alternating planes composed of tetrahedrally coordinated O^{2-} and Zn^{2+} ions stacked alternatively along the c-axis. Each O^{2-} is

surrounded by four Zn^{2+} at the corner of a tetrahedron, and vice versa. This tetrahedral coordination characterizes covalent bonds with sp^3 hybridisation.

The topic on ZnO native defects has become increasingly debated during the last decade since it is difficult to determine the dominant defect species that affect the electron transport in ZnO, the photoconductivity and photoresponse. The native or intrinsic defects are imperfections in the crystal lattice that involve only the constituent elements. They are several types of defect in ZnO such as vacancies (missing atoms at regular lattice positions), interstitials (extra atoms occupying interstices in the lattice) and antisites (a Zn atom occupying an O lattice site or vice versa) [39,40]. These defects can play a strong role in altering the electrical and optical properties of a semiconductor, affecting doping, minority carrier lifetime and luminescence efficiency, and are directly involved in the diffusion mechanisms connected to growth, processing and device degradation. Thus, the behavior of point defects in ZnO is an important issue to understand it for successful application in semiconductor devices [39].

In general, the native defect is related to the compensation of predominant acceptor or donor dopant, i.e donor defects are easier to form in p-type whereas acceptor defects are easier formed in n-type materials. The O-vacancy, Zn interstitial and Zn anti-site, which are associated with O deficiency or Zn excess are considered as donor type defects, while Zn vacancy, O interstitial, and O anti-site are acceptor-type defects associated with Zn deficiency or O excess [40]. Figure 1.2 shows an example of perfect and different native defects in ZnO crystals.

Several calculations of the native defect levels in the ZnO have been reported. [41-43]. The calculated defect energy levels in ZnO are shown in figure 1.3. It is seen from this figure that the energy interval from the bottom of the conduction band to the O_{Zn} level is ~ 2.38 eV which is related to green emission. The energy interval between the bottom of the conduction band and the O_{i} level ~ 2.28 eV also approximately conforms to the green emission, but the probability of forming O_{i} is small due to large diameter of oxygen atom. The V_{Zn} could not be related to the green emission, because the energy interval, 3.06 eV, is too large [41]. It is reported that, the green emission is the most commonly observed as defect emission in ZnO nanostructures [44] .

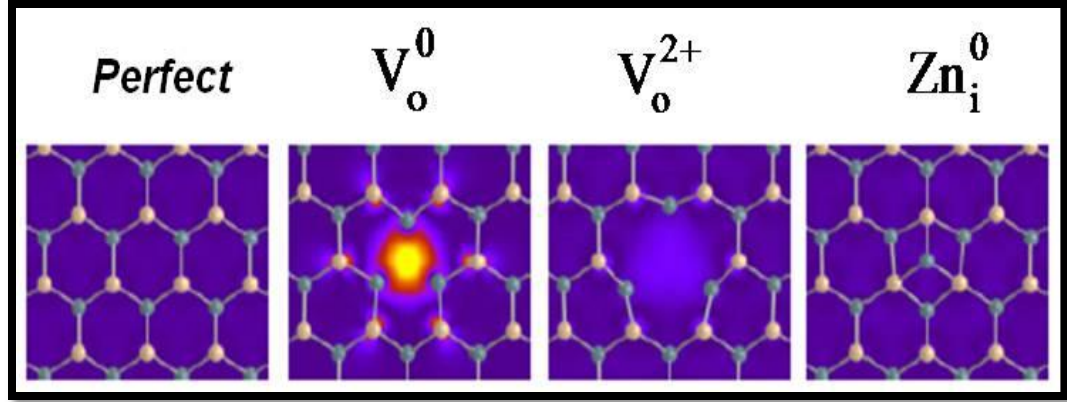


Figure 1.2: Perfect and examples of defects in ZnO crystals , O vacancy (V_o) in neutral and 2+ charge states, and Zn interstitial (Zn_i) [40].

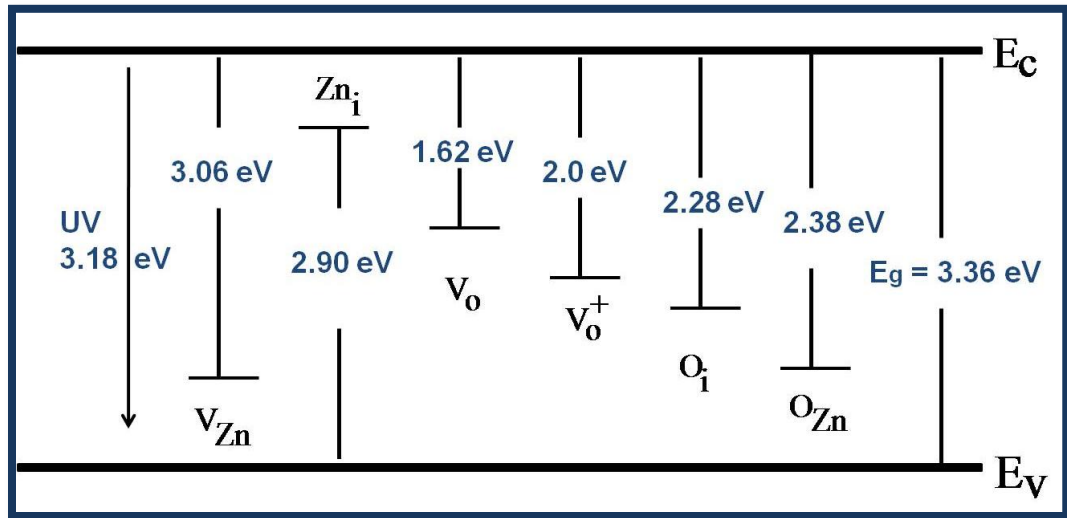


Figure 1.3: Calculated defect levels within the ZnO bandgap. From left to right: Ultra violet, zinc vacancy, zinc interstitials, oxygen vacancies in neutral , oxygen vacancies in + charge, oxygen interstitials, and zinc antisites [41,42].

1.4 Applications of ZnO

Due to interest of the material, ZnO nanostructures have been synthesized by means of simple and accessible methods to get different morphology. Some useful applications of ZnO nanostructures have already been highlighted in introduction while discussing the importance of this material. The future hopes of applications which are partly already in use or close to it are [1]:

- It is hoped that ZnO nanostructures will form an important component for the next generation of optoelectronic devices, such as light emitting diodes (LEDs) [18] , and laser diodes (LDs) [45].
- Transparent electronics, based on the large band gap of ZnO, e.g.in the form of field effect transistors (FET) or (transparent) thin film transitions (TFT or TTFT, respectively), which do not necessarily require a p–n junction [46-48] .
- The use of ZnO:Al as a highly conductive transparent oxide (TCO) [49].
- The use of ZnO as a gas sensor, due to the strong sensitivity of its (surface-) conductivity on the surrounding gas atmosphere [50]
- The use of pointed nanorods as field emitters [33],
- The use of ZnO for piezoelectric materials leads to the fabrication of vibrational sensors; nanoresonators which can be used to control the tip movement in scanning probe microscopy; nanogenerators, which can be used in the construction of wireless sensors, implantable biomedical devices and portable electronics. The piezo-based nanogenerators have the potential of converting mechanical, vibrational, or hydraulic energy into electricity and powering nanodevices [51].
- The application in solar cells [52].

It is worth noting that the ZnO is used already by 100 000 tons per year as additive to concrete or to the rubber of tires and in smaller quantities as additive to human and animal food, as UV blocker in sun creams, as anti-inflammatory component in creams and ointments, as white pigment in paints and glasses, as catalyst etc.. [1].

1.5 Polymer-based organic semiconductors

Organic semiconductors are type of semiconductor materials that exhibit different properties from conventional inorganic semiconductors, such as Si and Ge [53]. The unique properties of organic materials made them interesting in applications that are very difficult to achieve by conventional inorganic semiconductors, such as large-area, flexible lighting and displays, etc. Figure 1.4 shows an example of organic semiconductor materials.

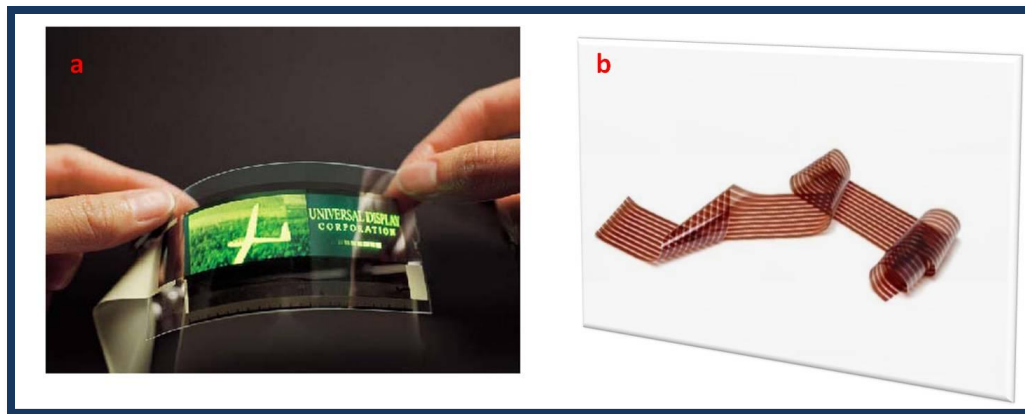


Figure 1.4: A flexible small molecule OLED display made by Universal Display Corporation (a), and plastic solar cells developed by Konarka (b). Images from Universal Display Corporation and Konarka Technologies, Inc.

The organic semiconductor compounds are composed of conjugated π -electron systems, which appear as alternating single and double carbon-carbon bonds in their molecular structure. Figure 1.5 representative examples of conjugated polymers include polyacetylene, poly(1,4-phenylenvinylene) (PPV), poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene] (MEH-PPV), and Polyfluorene (PF). These conjugated polymers are interesting for possible application in research. The reason for such strong interest in conjugated polymers is lies in a unique combination of properties these materials possess. To discuss these properties, it is helpful to consider how π and π^* molecular orbitals are formed from the point of view of the linear combination of atomic orbitals technique (Fig. 1.6c)[54]. Two of three 2p orbitals on each carbon atom combine with the 2s orbital to form three sp^2 hybrid orbital's. These orbital's lie in a plane, are directed at 120° to one another and form three σ molecular orbitals

with neighboring atoms, including one with hydrogen. The third p-orbital on the carbon atom points perpendicular to the sp^2 -orbital plane as shown in figure 1.6. It overlaps with the other non-hybrid p-orbitals on neighboring carbon atoms to form a pair of molecular orbital's: (bonding) π and (anti-bonding) π^* . Since electrons can have two different spin states, the lower energy bonding π -orbital gets occupied, and the higher energy anti-bonding π^* - orbital is left unoccupied. The resulting electronic structure of π -conjugated polymers is similar to that of semiconductors (see figure 1.7) [54].

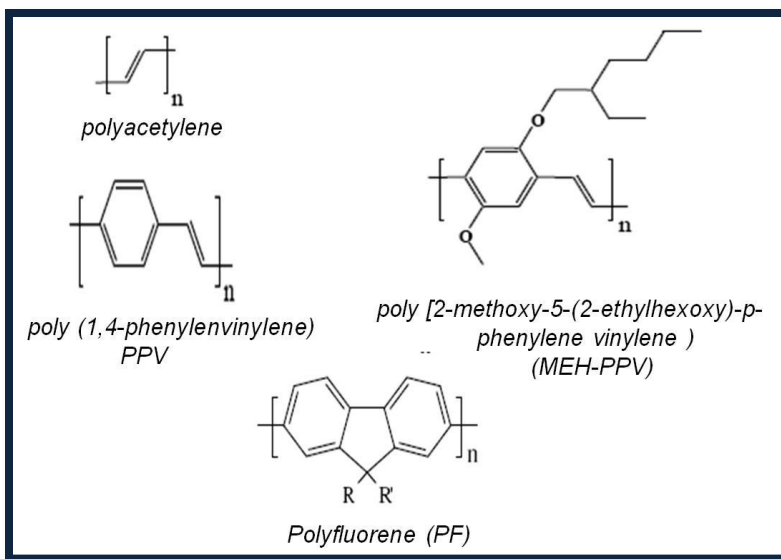


Figure 1.5: Molecular structures of some organic semiconductors: polyacetylene, poly(1,4-phenylenvinylene) (PPV), poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene) (MEH-PPV), and Polyfluorene (PF).

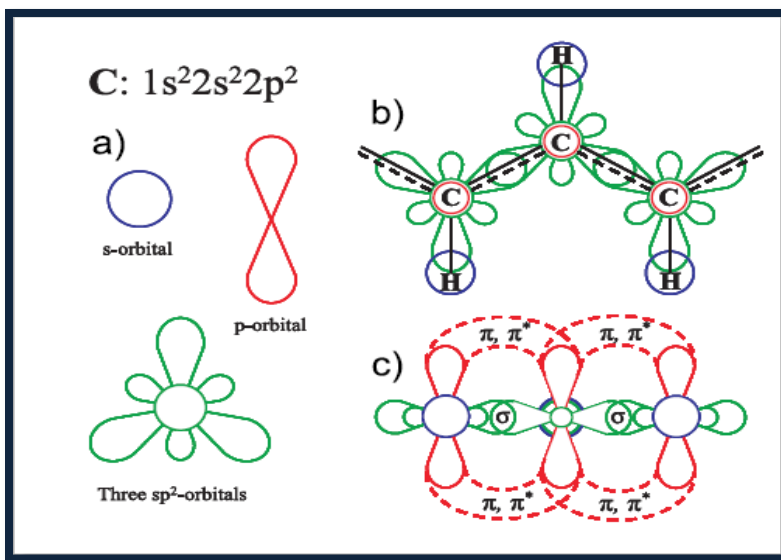


Figure 1.6: A scheme of molecular orbital formation in π -conjugated polymers: a) atomic orbitals of carbon, b) polyacetylene, top view, c) polyacetylene, side view. From ref [54].

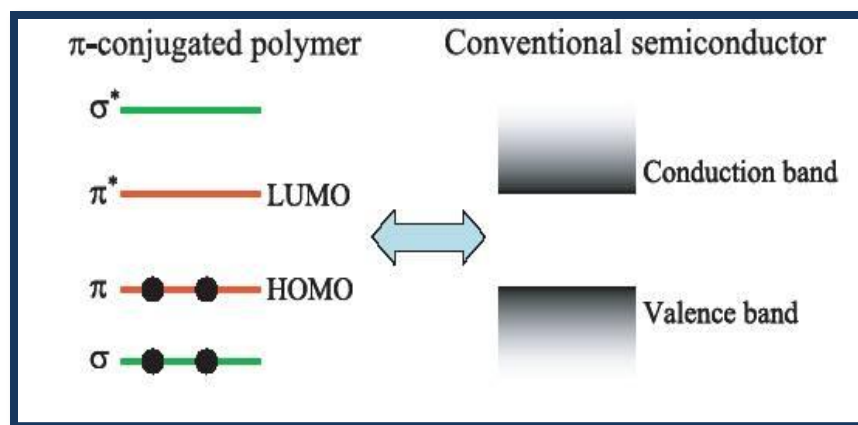
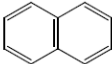


Figure 1.7: The analogy between π -conjugated polymers and semiconductors [54]

The highest occupied molecular orbital (HOMO) is analogous to the valence band edge in semiconductors, and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) analogous to the conduction band edge.

In conjugated polymers, the energy difference between HOMO and LUMO strongly depends on the level of conjugation in a molecule. It is reported that, as the degree of conjugation increases i.e. (more benzene rings) the energy gap between HOMO and LUMO decreases, and red-shift of the absorption and emission occurs. Thus, the optoelectronic properties of molecules can be tuned by adding different functional groups to modify the conjugation level, which reflects the versatility of organic materials. Table 1.2 shows an example of absorption and emission for such a family of polyacenes [53] .

Table 1-2: An example of molecular structure of the Benzene and Naphthalene molecules, together with the wavelength of the main absorption and emission peak [53].

Molecule	structure	Absorption (nm)	Emission (nm)
Benzene		205	278
Naphthalene		286	321

Excitons

The exciton in an organic/inorganic semiconductor can be formed either by optical excitation or electrical injection of holes and electrons. In the optical excitation, a photon is absorbed by the molecule/crystals, followed by excitation of an electron from HOMO level/valence band (VB) on to LUMO level/conduction band (CB), leaving a hole in the HOMO level/VB. In electrical injection, the holes are injected into the HOMO (VB) from the anode, while electrons are injected into LUMO (CB) by the cathode. These electrons and holes should meet at the junction or in the active layer to form electron-hole pairs, namely excitons. The excitons in semiconductor can be classified by two types: Frenkel exciton and Wannier-Mott exciton as shown in figure 1.7. In Frenkel exciton, the electron - hole pair is strongly bounded and confined within one molecule, with exciton binding energy of 0.5-2 eV [55,56]. In Wannier-Mott exciton, the electron and hole are weakly bounded (a binding energy of a few meV) and resides on two separated molecules. or extended in the lattice. The third type of exciton, charge-transfer (CT) exciton, which is extending slightly over neighboring units as opposed to Mott-Wannier excitons in inorganic materials which extend over many lattice sites. The CT exciton has a binding energy between Frenkel and Wannier exciton.

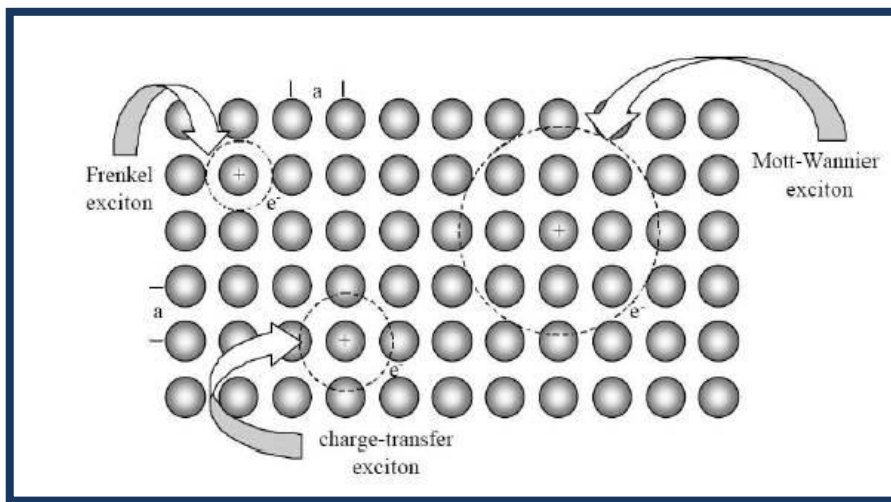


Figure 1.8: Figure 1.7 Diagram of three different types of excitations in molecular solid: Frankel exciton, Wannier-Mott exciton, and charge transfer exciton (CT) [55].

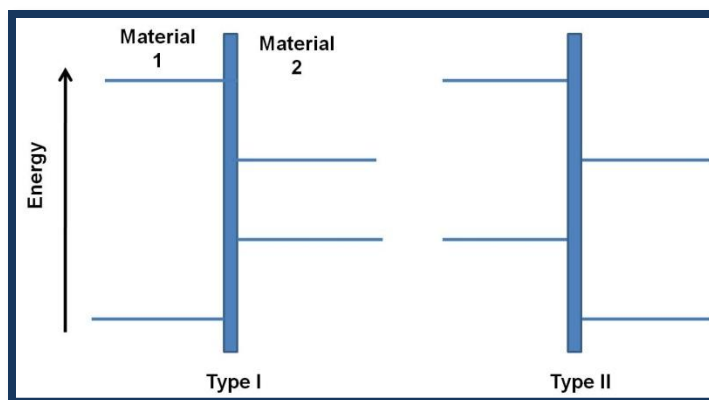


Figure 1.9 Schematic diagram of the valence and conduction band energies of type I and type II heterojunctions[58].

Energy Transfer processes

Excited states can undergo several different processes at interfaces with a different material. When the valence and conduction band (or HOMO and LUMO) lie between the two bands for the other material, a type I heterojunction is formed. In a type II heterojunction, the valence and conduction band of one material are both higher in energy than the corresponding bands of the other material. Energy transfer typically occurs at type I junctions, where an exciton moves from the higher to lower bandgap material [59].

There are two mechanisms used to describe the transfer of excitations between a conjugated polymer and a semiconductor nanocrystal, referred to as Dexter and Förster processes [60,61]. The energy transfer rate of both mechanisms depends on the spectral overlap between the emission spectrum of the donor and the absorption spectrum of the acceptor and also on the separation between the donor and acceptor. The Dexter mechanism relates to excitation transfer via an exchange process and is usually associated with the transfer of single charge carriers. It requires overlap of the wave functions between the two materials and is a short-range mechanism typically observed when nano crystals (NCs) without a surface capping ligand are blended with conjugated polymers. The Förster mechanism on the other hand is an energy transfer mechanism via the Coulomb dipole-dipole interaction. Typically the transfer of energy via the Förster mechanism can occur over longer separation distances than the Dexter mechanism due to

the fact it is less sensitive to the donor-acceptor distance. Förster transfer of energy is often observed between conjugated polymers and ligand capped semiconductor nanocrystals [60].

1.6 Organic Light-Emitting Diodes

Currently, the OLED technology is present in small displays, e.g. in MP3-players, digital cameras, mobile phones, and even an OLED TV screen produced by Sony was available. The OLEDs is an emerging technology that uses organic materials as an active layer in a process that converts electric energy into light energy. In a simple OLED, the organic layer materials are sandwiched between two electrodes of different work functions. The cathode typically consists of a thin film of metal such as calcium or aluminum, which can be evaporated onto the emissive layer. The anode most commonly used is a semi-transparent indium-tin oxide (ITO)-coated glass. At the electrode surfaces holes and electrons are injected into OLEDs of the organic layer. Upon electron/hole recombination energy can be dissipated by the emission of photons OLEDs.

In principle operation of OLEDs, there are four processes: charge injection into the organic layer, charge transport, electron/hole recombination and emissive decay. For additional charge injection a layer can be added to adapt the different energy levels. The layer p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) is an example for hole injection. If Al is used as cathode materials electron injection can be enhanced by the additional deposition of a Lithium fluoride (LiF) layer between Al and the organic layers.

Charge transport in organic materials takes place via a hopping process of charges between neighboring orbitals instead of movement within a conduction band. These charges movement are slow compared to that in metallic conductors, therefore additional hole transport such as (carbazol and triphenylamine derivatives) and electron transport layers [(tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (=Alq₃) are added, Although Alq₃ can be serve as emissive layer [61].

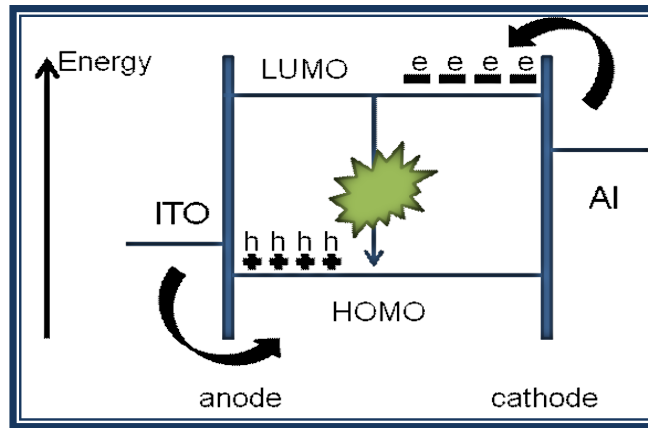


Figure 1.10: Schematic diagram of working principle of OLEDs.

References

- [1] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt, *Physica Status Solidi (b)* 247 (2010) 1424-1447.
- [2] M. Schumm, Julius-Maximilians-University ,Wurzburg, 2008.
- [3] D.C. Look, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 2006.
- [4] C. Klingshirn, *Physica Status Solidi (b)* 244 (2007) 3027-3073.
- [5] U.Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [6] Z.L. Wang, J. Song, *Science* 312 (2006) 242 -246.
- [7] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, *Solar Energy* 77 (2004) 739-747.
- [8] S.Y. Lee, E.S. Shim, H.S. Kang, S.S. Pang, J.S. Kang, *Thin Solid Films* 473 (2005) 31-34.
- [9] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, Z.L. Wang, *Nano Letters* 8 (2008) 3035-3040.
- [10] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, *Sensors and Actuators B: Chemical* 144 (2010) 472-478.
- [11] J.G. Lu, Z. Fan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 ,1561-1573.
- [12] M. Willander, O. Nur, Q.X. Zhao, L.L. Yang, M. Lorenz, B.Q. Cao, J. Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H.S. Kwack, J. Guinard, D. Le Si Dang, *Nanotechnology* 20 (2009) 332001.
- [13] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013502.
- [14] W. Liu, S.L. Gu, J.D. Ye, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y. Hang, C.L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 092101.
- [15] S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, D.M. Hofmann, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 047603.

- [16] A. van Dijken, E.A. Meulenlamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1715-1723.
- [17] K.-K. Kim, H.-S. Kim, D.-K. Hwang, J.-H. Lim, S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 63.
- [18] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat Mater* 4 (2004) 42-46.
- [19] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978) 1013-1015.
- [20] A.J. Heeger, *Angew. Chem* 113 (2001) 2660-2682.
- [21] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* 113 (2001) 2642-2648.
- [22] W.E. Moerner, S.M. Silence, *Chemical Reviews* 94 (1994) 127-155.
- [23] M.X. Chen, E. Perzon, N. Robisson, S.K.M. Jonsson, M.R. Andersson, M. Fahlman, M. Berggren, *Synthetic Metals* 146 (2004) 233-236.
- [24] E. Bundgaard, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 954-985.
- [25] M. Fujita, K. Ishihara, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, T. Tsuji, H. Nakada, N. Shimoji, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 3669-3677.
- [26] J. Huber, S. Mecking, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 6314-6317.
- [27] A.C. Arias, S.E. Ready, R. Lujan, W.S. Wong, K.E. Paul, A. Salleo, M.L. Chabinyc, R. Apte, R.A. Street, Y. Wu, P. Liu, B. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3304.
- [28] B.A. Gregg, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4688-4698.
- [29] B.C. Sih, M.O. Wolf, *Chem. Commun.* (2005) 3375.
- [30] K.M. Coakley, Y. Liu, C. Goh, M.D. McGehee, *MRS Bulletin* 30 (2005) 37-40.
- [31] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, *Science* 295 (2002) 2425 -2427.
- [32] R. Jetson, K. Yin, K. Donovan, Z. Zhu, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 417-421.

- [33] K.-B. Chen, H.-Y. Chen, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *J Polym Res* 13 (2005) 237-245.
- [34] Z. Guo, S. Wei, B. Shedd, R. Scaffaro, T. Pereira, H.T. Hahn, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 806.
- [35] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293–340.
- [36] J.M. Recio, M.A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward, J.S. Olsen, *Physical Review B* 58 (1998) 8949.
- [37] D. Elizabeth Pugel, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2220.
- [38] A. Ashrafi, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101.
- [39] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [40] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 034302.
- [41] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943.
- [42] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafellicci Jr, M.R. Davolos, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 749-754.
- [43] A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 946.
- [44] A.B. Djurisić, Y.H. Leung, *Small* 2 (2006) 944-961.
- [45] W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2787.
- [46] Y.W. Heo, L.C. Tien, Y. Kwon, D.P. Norton, S.J. Pearton, B.S. Kang, F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2274.
- [47] A.C. Mofor, A.S. Bakin, B. Postels, M. Suleiman, A. Elshaer, A. Waag, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1401-1404.
- [48] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, *Thin Solid Films* 366 (2000) 63-68.
- [49] B.H. Kong, M.K. Choi, H.K. Cho, J.H. Kim, S. Baek, J.-H. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) K12-K14.
- [50] H.-J. Lim, D.Y. Lee, Y.-J. Oh, *Sensors and Actuators A: Physical* 125 (2006) 405-410.
- [51] Z.L. Wang, J. Song, *Science* 312 (2006) 242.
- [52] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat Mater* 4 (2005) 455-459.

- [53] Y. Zheng, Nanostructured Thin Films for Organic Photovoltaic Cells and Organic Light-emitting Diodes, PhD.thesis, UNIVERSITY OF FLORIDA, 2009.
- [54] O. Mirzov, Single-molecule Spectroscopy of Π Conjugated Polymers, DOCTORAL DISSERTATION, LUND UNIVERSITY, 2008.
- [55] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn, Organic Electronics 1 (2000) 5-13.
- [56] M. Chandross, S. Mazumdar, S. Jeglinski, X. Wei, Z.V. Vardeny, E.W. Kwock, T.M. Miller, Phys. Rev. B 50 (1994) 14702.
- [57] E. Tong Hoke, Charge and Energy Transfer in Nanocrystal-Polymer Blends, University of Cambridge, 2006.
- [58] N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos, Phys. Rev. B 54 (1996) 17628.
- [59] T.-W.F. Chang, S. Musikhin, L. Bakueva, L. Levina, M.A. Hines, P.W. Cyr, E.H. Sargent, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4295.
- [60] J.H. Warner, A.R. Watt, E. Thomsen, N. Heckenberg, P. Meredith, H. Rubinsztein-Dunlop, The Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 9001-9005.
- [61] D. Reizenstein, Donor-Acceptor Conjugated Polymers for Application in Organic Electronic Devices, Julius-Maximilians university Wurzburg, 2010.

Chapter 2 - Synthesis of zinc oxide (ZnO) and morphology studies

2.1 Synthesis

As we discussed in the previous chapter, ZnO is a well known luminescent material which can be applied in optoelectronic devices such as light emitting diodes, lasers, and sensors [1-3]. Several authors have reported various methods to produce ZnO nanoparticles with different size in diameters and ZnO thin films such as sol-gel methods [4], pulsed laser deposition (PLD) [5], thermal decomposition methods [6], RF magnetron sputtering [7] and metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [8]. Among these methods, sol-gel processes are quite attractive due to simplicity, large area, various source materials, and low cost [9]. In this chapter, we will discuss the synthesis process of ZnO nanoparticles with various sizes (3.5-20 nm) using different chemical routes. Also, the synthesis of ZnO doped with nitrogen (ZnO: N) at different N concentrations will be discussed. The nanocrystals samples were provided by a group of Rennes in yellowish powder forms.

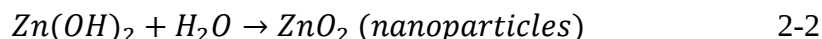
Additionally, to better understand the nature and the influence of structural defects in ZnO on optical properties, thin films of ZnO epitaxial growth on silicon substrate and aluminum nitride buffer layer were deposited respectively by DC and RF magnetron sputtering [group PCM]. Furthermore, various thickness layer samples of ZnO coated on multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by RF sputtering.

ZnO nanoparticles and ZnO thin films were analyzed using scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected at room temperature (20°C), in a Bragg-Brentano geometry using a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Vantec position-sensitive detector and a germanium monochromator (Cu K-L3, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Data collection was carried out in the 20-100° 2 θ range with a 0.017° step and a total recording time of 1 h, excepted for synthesis method I (3h).

Micro-Raman spectra on ZnO powders were performed in a backscattering geometry at room temperature under laser excitation wavelength 514.5 nm, using a Jobin Yvon T64000 Raman spectrophotometer.

2.2 Synthesis of ZnO nanoparticles (size 20 nm)

Method I: ZnO nanoparticles with average size of about 20 nm were prepared from zinc nitrate hydrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) and sodium hydroxide (NaOH) according to the procedure previously reported by Uekawa et al [10]. Figure 2.1 presents the schematic diagram of the synthesis procedure of ZnO nanoparticles (20 nm). 22.536 mg of zinc nitrate hydrate and 3.09 mg of NaOH were added to 100 ml of distilled water (DW) separately. Zinc nitrate hydrate and sodium hydroxide were stirred until the powder dissolves completely in DW. The mixture was centrifuged for 20 mn. The supernatant liquid was removed in order to keep the precipitated powder. A small amount of DW is added to it (equivalent to 5% of the total powder amount) in a vessel which is shaken until a white and viscous product is formed. The mixture is stirred with $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and heated at a temperature of 75°C for 2 h, then centrifuged to separate the supernatant from the precursor. The precipitated products were washed twice with ethanol, then dried, and heated at 220°C for 2 h to obtain the ZnO nanoparticles. The chemical reactions for the formation of ZnO nanocrystals can be formulated as



2.3 Synthesis of smaller Zinc Oxide nanoparticles from sol. gel methods

Method II: Colloidal solutions of ZnO nanoparticles (3.5 and 5.5 nm in diameter) were obtained according to the method described elsewhere [11,12]. Briefly, 5.5 g of zinc acetate dehydrate (98+%, sigma Aldrich) in 250 ml of ethanol was heated until the solution became clear. This solution was refluxed for 1hr, and 150 ml of the solvent was removed by distillation and replaced by the same amount of fresh ethanol.



Figure 2.1: Schematic diagram of the experiment for the synthesis of ZnO nanoparticles with average size 20 nm.

1.39 g of lithium hydroxide monohydrate (Aldrich) was subsequently added to the solution in an ultrasonic bath at 0 °C . The mixture was dispersed for 1h and 2 h to obtain a transparent solution consisting of ZnO nanoparticles in suspension with apparent diameters of about 3.5 and 5.5 nm, respectively. The solution was filtered through a 0.1 µm membrane filter to remove undissolved LiOH.

Method III: To synthesize ZnO nanoparticles with a diameter of 10 nm, the method of Hoyer was used [13,14]. The solution containing the 3.5 nm particles was heated and mixed with 5% of deionized water at 60 °C for 10 mn. During this procedure, a white powder was formed and precipitated, then the solution was centrifuged to recover the precipitate. Afterward, the product was washed with an ethanol – water mixture (19:1) and again centrifuged. The last step was repeated four times to remove physisorbed ionic compounds.

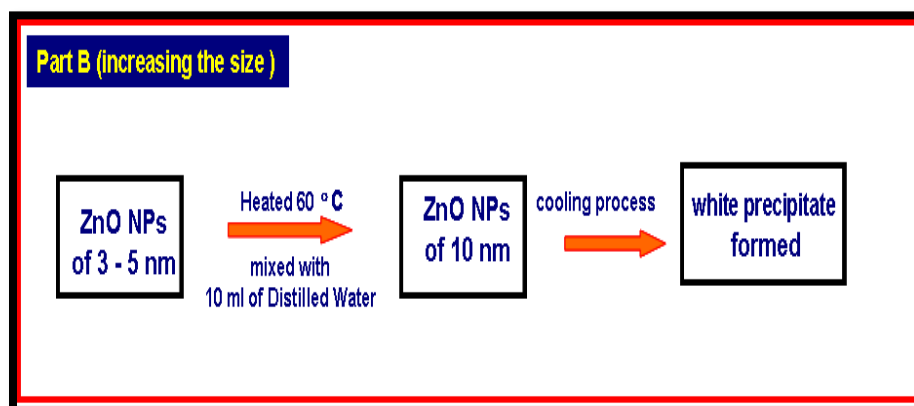
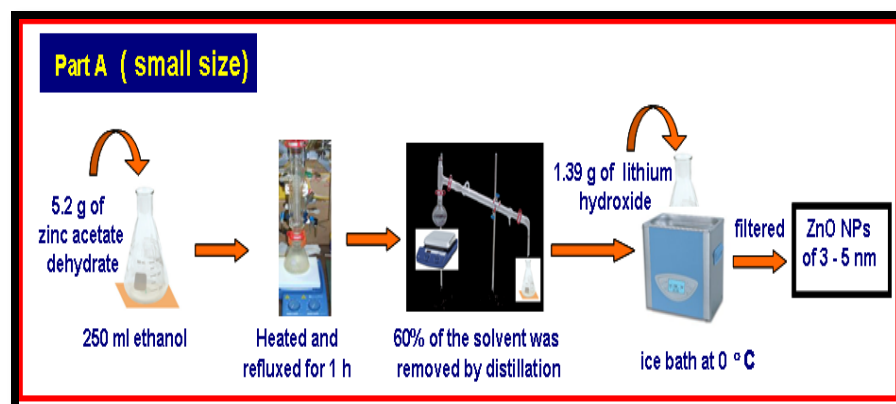


Figure 2.2: Schematic diagram and setup for synthesis ZnO nanoparticles from sol. gel methods II and III (A) synthesis of small sizes (3.5-5.5 nm) (B) increasing the size of ZnO nanoparticles and (C) image of the experimental setup.

2.4 Synthesis of N- doped ZnO

Nanoparticles of N-doped ZnO (p-type semiconductor) have been synthesized by the group of Dr. Franck Tessier, University of Rennes, UMR CNRS 6226. The nitrogen insertion in Zn-poor ZnO has been obtained under oxygen rich conditions with ZnO₂ as precursor. The nitridation of the ZnO₂ nanoparticles was carried out under NH₃ atmosphere. All ZnO₂ samples were heated to a final temperature T_f ranging from 220 to 550°C and maintained at this temperature for 30 minutes. Samples were then cooled down to room temperature by turning off the furnace. X-ray diffraction is consistent with ZnO wurtzite structure type with no by-products detected. On going from 220°C to 500°C, the crystallite size increases from 13 to 26 nm. T_f strongly impacts the chemical composition of ZnO:N samples: chemical analyses reveal a large amount of nitrogen for all samples prepared at T_f lower than 320°C while above this temperature, the nitrogen concentration approaches zero. The chemical compositions of some as-prepared compounds in function of T_f are presented in the Table 2.1.

Table 2-1: Chemical compositions of some as-prepared compounds in function of T_f , and time reaction.

T_f	Time of reaction	Chemical composition	% m O	% m N	% m Zn
220°C	30 min	$Zn_{1.0}O_{1.26}N_{0.08}$	23.63	1.502	76.37
250°C	30 mi	$Zn_{1.0}O_{1.38}N_{0.2}$	25.27	3.688	74.73
190°C	2h	$Zn_{1.0}O_{1.26}N_{0.12}$	23.57	2.323	76.43
190°C	3h	$Zn_{1.0}O_{1.24}N_{0.11}$	23.3	2.009	76.7

2.5 Preparation of ZnO thin film and ZnO-coated MWCNTs

Epitaxial growth Zinc oxide thin films on (100) silicon substrate at room temperature using an aluminum nitride buffer layer were prepared by the group of Abdou Djouadi, PCM, at IMN. Aluminum nitride has a hexagonal wurtzite structure similar to that of zinc oxide, with lattice parameters $a = 0.311$ nm and $c = 0.498$ nm. Zinc oxide thin films can be grown on aluminum nitride by means of lattice-matching epitaxy, since the lattice misfit between these two materials is lower than 4% [15].

Zinc oxide and aluminum nitride films were deposited respectively by DC and RF magnetron sputtering. ZnO and AlN thin films were deposited by magnetron sputtering, an easy technique compatible with the microelectronic process, at low temperature on Si (100) substrates. Indeed, AlN and ZnO films were deposited using respectively DC and RF magnetron sputtering systems, in reactive atmosphere composed of argon and nitrogen in the case of AlN and argon atmosphere for ZnO. These equipments have been previously described in the literature [16]. Briefly, AlN films were deposited at room temperature in a customized reactor equipped with a 2 inches magnetron cathode and a pure aluminum target (purity 99.9995%). AlN films were deposited at 0.3 Pa. on bare silicon (100). ZnO films were deposited using similar equipment, in Argon plasma, at 0.3 Pa and using a RF magnetron sputtering system with 3 inches ZnO target. The film thickness of ZnO is about 500nm and the buffer layers of AlN have different thicknesses (600 and 1400 nm). In addition, several ZnO layers with various thicknesses (500, 800, 1000, 1500 nm) were coated directly on the as prepared vertically aligned multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) by [group PCM-IMN-Nantes]. The samples were prepared as the following. MWCNTs were grown on (001) doped silicon by Distributed Electronic Cyclotron Resonance (DECOR)-PECVD in a plasma chamber. Briefly few nanometers thick of amorphous carbon was deposited as a buffer layer by IPVD system, then nickel nanoparticles catalysis (50 ~nm in diameter) were electrochemically deposited prior to MWCNTs growth. The MWCNTs were grown by (DECOR)-PECVD in acetylene plasma, diluted in ammonia (1:4), at a constant substrate temperature of 600 °C (Pressure: 1.4 Torr ; Microwave power: 125 W). After that, zinc oxide (ZnO) was deposited on the as prepared vertically aligned MWCNTs by RF magnetron sputtering from 4 inches diameter of ZnO target. Argon (99.999%) as an inert gas was introduced through a mass

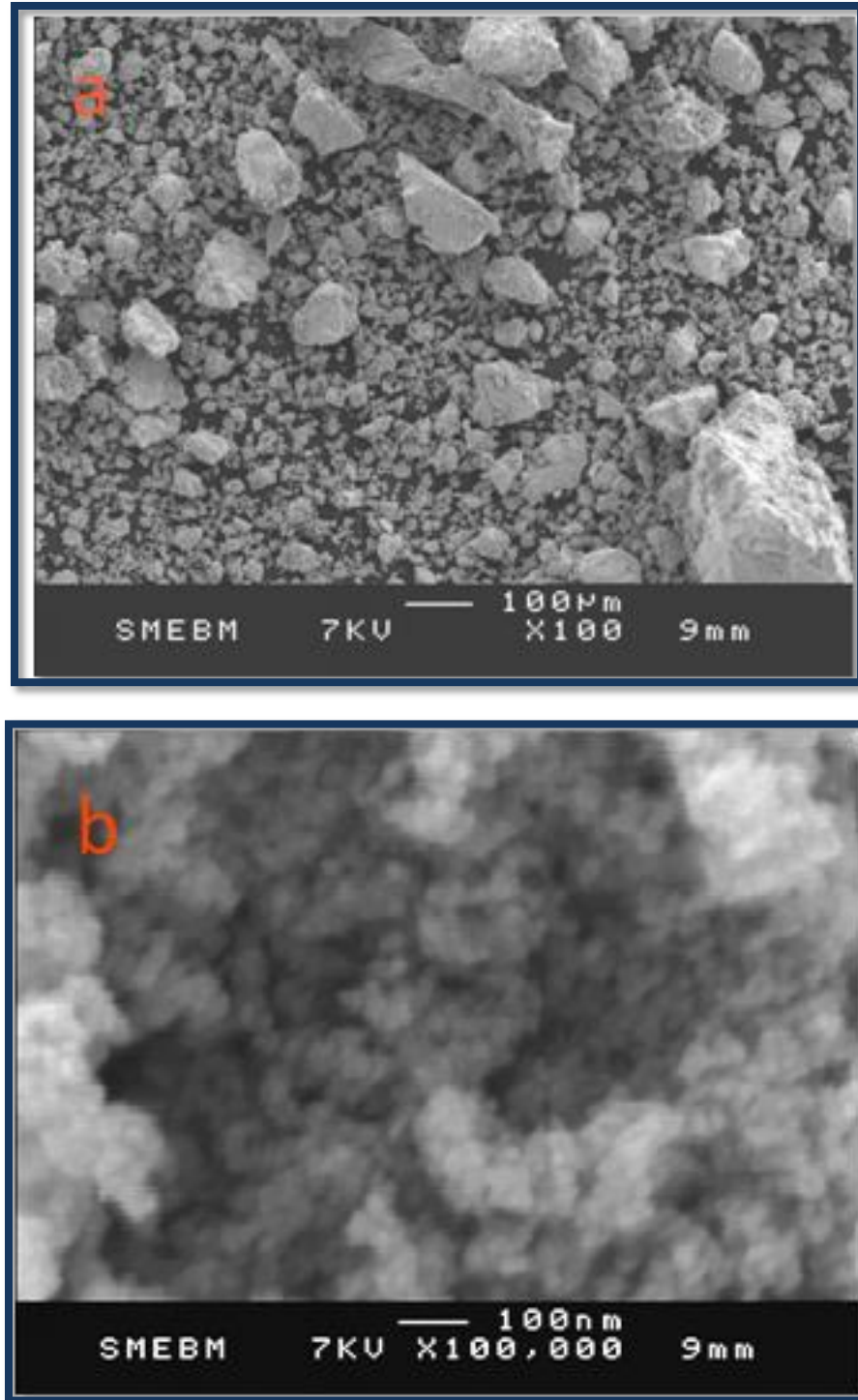


Figure 2.3: SEM images of ZnO powder nanoparticles with average size 20 nm (a) resolution 100 μm (b) resolution 100 nm, synthesis of these particles from method I.

flow controller. Sputtering deposition was performed under a gas pressure of 1.5 Torr without intentional heating. The input power was kept at 350 W. The thickness of the ZnO as measured with a surface profilometer on glass or silicon (Si) substrate loaded in the same reactor during ZnO deposition on MWCNTs was about 500 nm, 800 nm, 1000 nm and 1500 nm. The optical properties of ZnO with and without buffer layer on Si (100) substrate and ZnO-coated MWCNTs on Si (100) substrate will be discussed in chapter 3.

2.6 Morphology Studies

In this section we will discuss the investigation of morphology, crystal structures, and chemical compositions of ZnO nanoparticles, ZnO thin films with AlN buffer layer, and ZnO layer coated multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) using different techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and energy dispersive X-ray (EDX).

2.6.1 Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy

The scanning electron microscope (SEM) is a type of microscope capable of producing high resolution images of sample surface topography and analysis of the microstructural characteristics of solid objects. Scanning electron microscopes are often coupled with X-ray analyzer such as energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). When an energetic electron beam impinges on the sample, X-rays are generated with different energies. This allows analyzing the chemical composition of object nanostructures. Morphology of the ZnO nanostructure and thin layer of ZnO coated multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were studied both by JEOL (JSM 6400 F) and JEOL (JSM 5800 LV). Figure 2.3 shows SEM images of the ZnO powder nanocrystals in average size 22 nm, also a representative energy dispersive X-ray (EDX) spectrum of the ZnO nanocrystals is shown in figure 2.4. The peaks centered around 0.53 keV and at 1.03 keV come from Oxygen and Zinc, respectively. The peak around 0.25 keV arises from the metallization of the surface sample with carbon. No other peak of any other materials is observed. Figure 2.5 shows SEM image of the as prepared vertically aligned MWCNTs deposited on silicon substrate. The MWCNTs have a length between 1 to 2 μm and an

average diameter of ~ 50 nm. Figure 2.6 (a-d) shows the SEM images of ZnO coated MWCNTs with difference thickness 500, 800, 1000 and 1500 nm respectively.

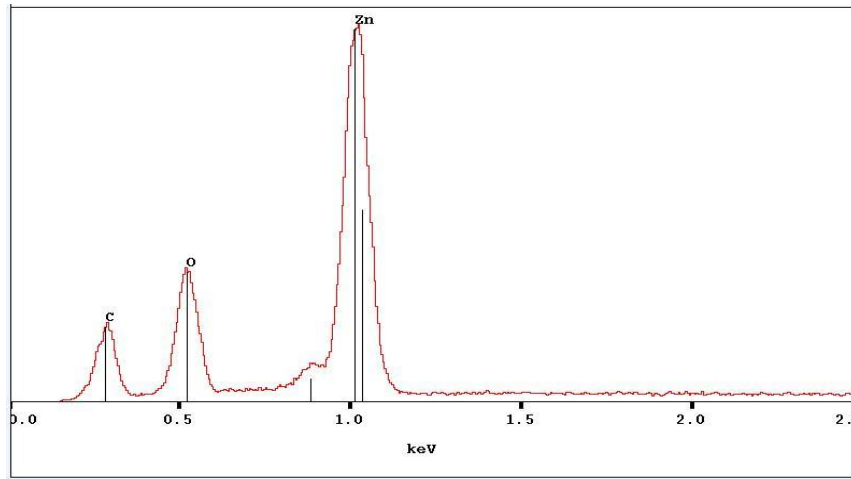


Figure 2.4: EDX spectrum of ZnO nanoparticles (size $\sim$ 20nm).

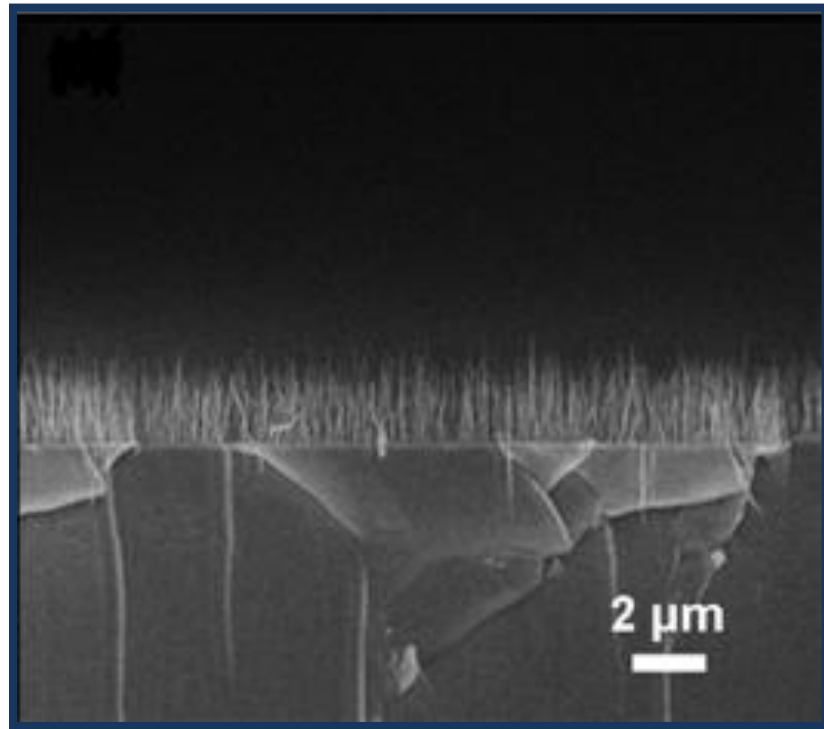


Figure 2.5: . Cross section SEM images of as prepared vertically aligned of a Multi-walled carbon nanotube(MWCNT) top side.

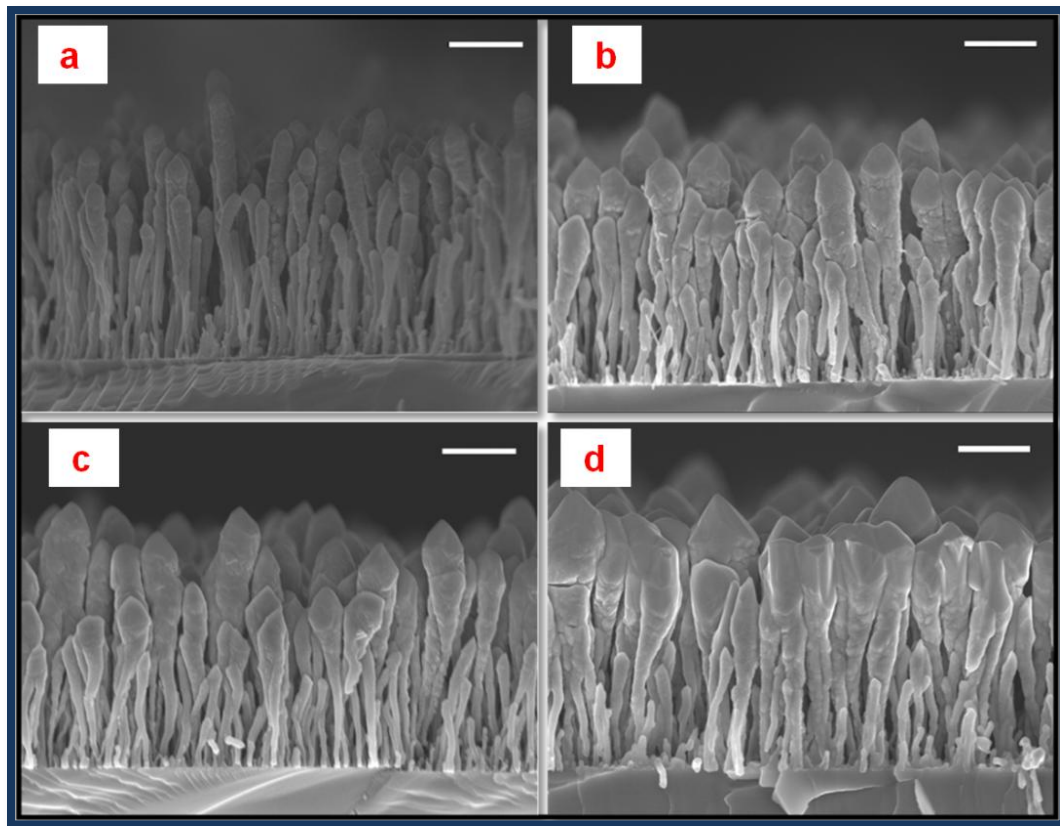


Figure 2.6: SEM images of ZnO-coated vertically aligned multiwall carbon nanotubes ZnO/(MWCNTs) composite (Scale bare 1 μm) (a) 500, (b) 800, (c) 1000, and (d) 1500 nm [samples from PCM].

2.6.2 Transmission Electron Microscopy

Transmission electron microscopy (TEM) is an imaging technique whereby a beam of electrons is transmitted through an ultra thin specimen, interacting with the specimen as it passes through. An image is formed from the interaction of the electrons transmitted through the specimen; the image is magnified and focused onto an imaging device to appear on a fluorescent screen or layer of photographic film, or to be detected by a CCD camera. Also, electron diffraction patterns are used to determine the crystalline structure by the diffraction mode. A high-resolution transmission electron microscope (TEM-FEG Hitachi HF 2000) operating at 200 kV was used to investigate the size and shape of ZnO nanoparticles.

Figure 2.7 (a,b) shows TEM images of ZnO nanoparticles prepared by the methods I. In this figure, the average size ZnO nanoparticles ~20 nm and shows the hexagonal shape. Representative TEM images of monodisperse ZnO nanoparticles with average size 10 nm prepared by method III shown in figure 2.8 (a). Although a high-resolution TEM image of individual ZnO nanocrystal shown in figure 2.8 (b). The single-crystal hexagonal structure is clearly apparent. Figure 2.9 is the selected-area electron diffraction pattern of size 10 nm, which indicates structurally clean ZnO nanocrystals with the wurtzite structure. Figure (2.10-2.12) shows ZnO nanoparticles prepared by methods II

2.6.3 X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction is a powerful and non-destructive technique to analyze all kinds of matter such as powders, fluids and crystals. XRD gives information about crystalline phase, orientation, composition, quality, lattice parameters and defects. Every crystalline solid has its unique characteristics X-ray powder pattern, which may be used as a “fingerprint” for its identification. The size and the shape of unit cell for any compound can be determined by using the diffraction of X-rays. Figure 2.13 illustrates the reflection of X-rays from two planes of atoms. A crystal lattice is a regular array of atoms and they are arranged in a way that a series of parallel planes are separated by space distance d . If an X-ray beam with wavelength λ strikes a crystalline material at an incident angle θ then the scattered ray is determined by Bragg's law:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad 2-4$$

where n is integer number, λ is the wavelength of incident beam, d is the spacing between diffracting planes, and θ is the incident angle. By changing the angle θ , the Bragg's law conditions are satisfied by different d -spacing in polycrystalline materials. The plot of angular positions (diffraction angle θ) and intensities of the resultant diffracted peaks produces a pattern, which are characteristics of the materials.

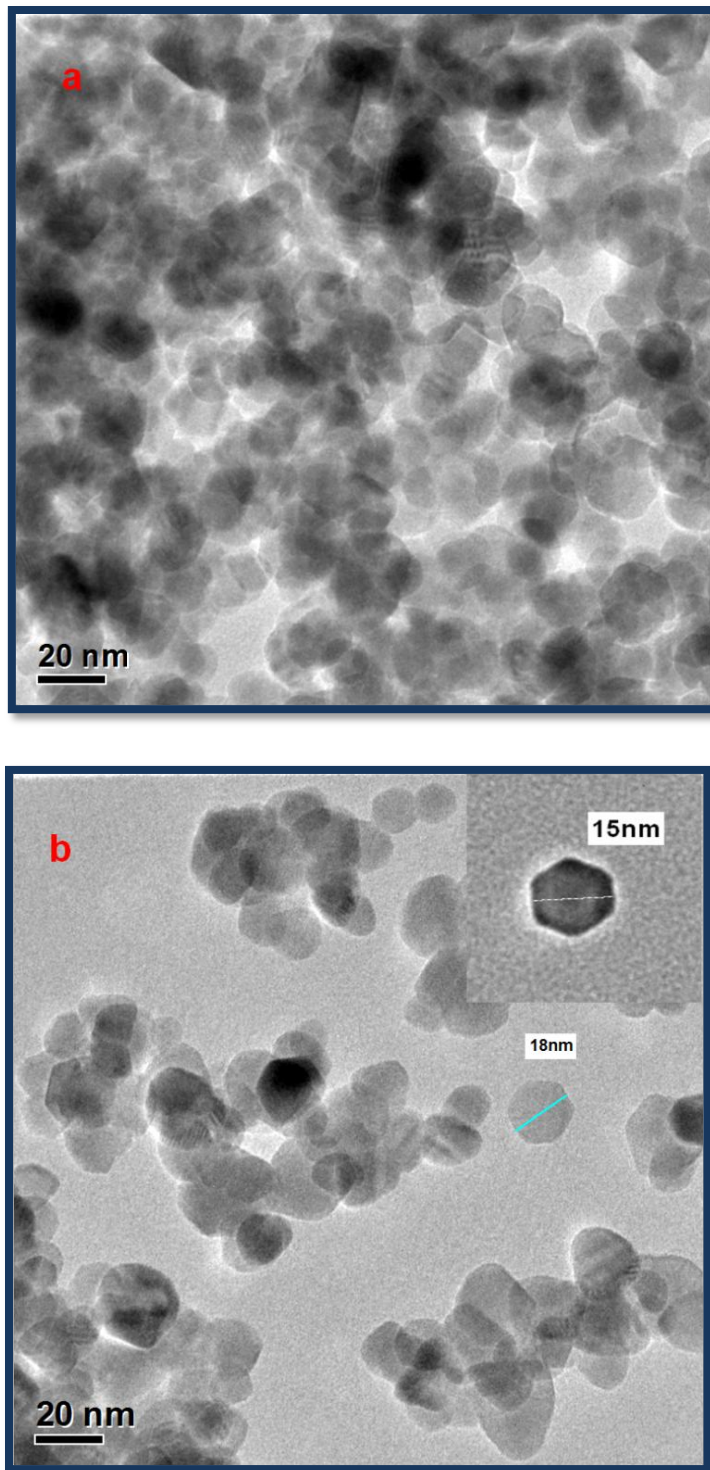


Figure 2.7: TEM images of hexagonal ZnO nanocrystals dispersed in ethanol: (a) aggregation of ZnO; (b); highly dispersed ZnO in ethanol. Inset: single nanocrystals of size 15 nm

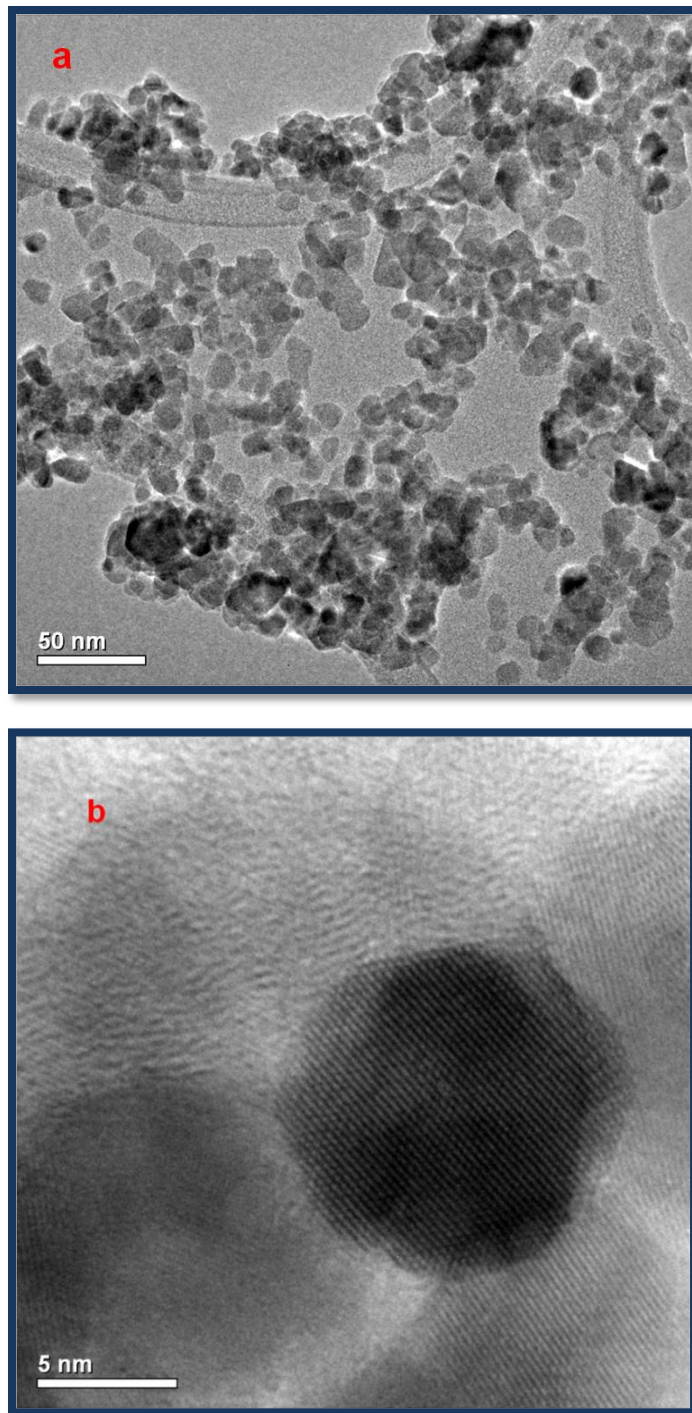


Figure 2.8: TEM images of ZnO nanoparticles prepared by Sol.gel methods. (a) Size 10 nm (Method III). High-resolution TEM image of individual ZnO nanocrystal. The singal-crystal hexagonal structure is clearly apparent (b).

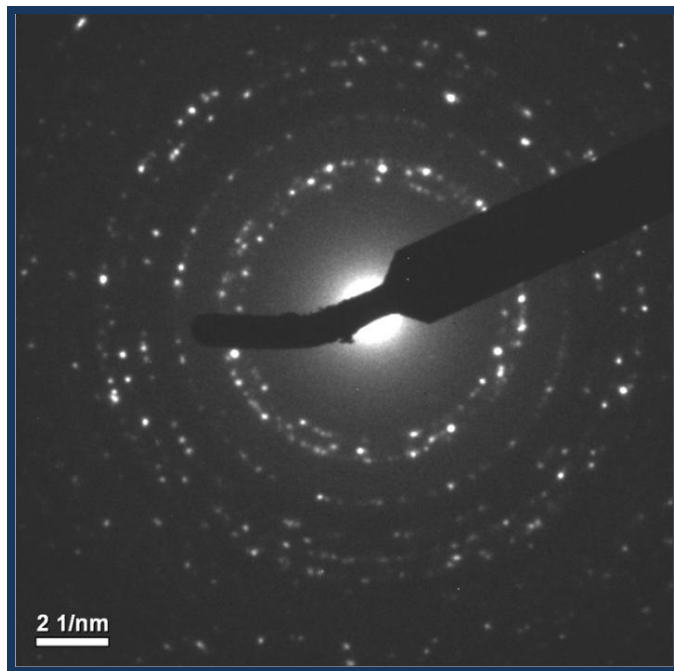


Figure 2.9: Electron diffraction pattern evidencing well crystallized nanocrystals (size 10 nm)..

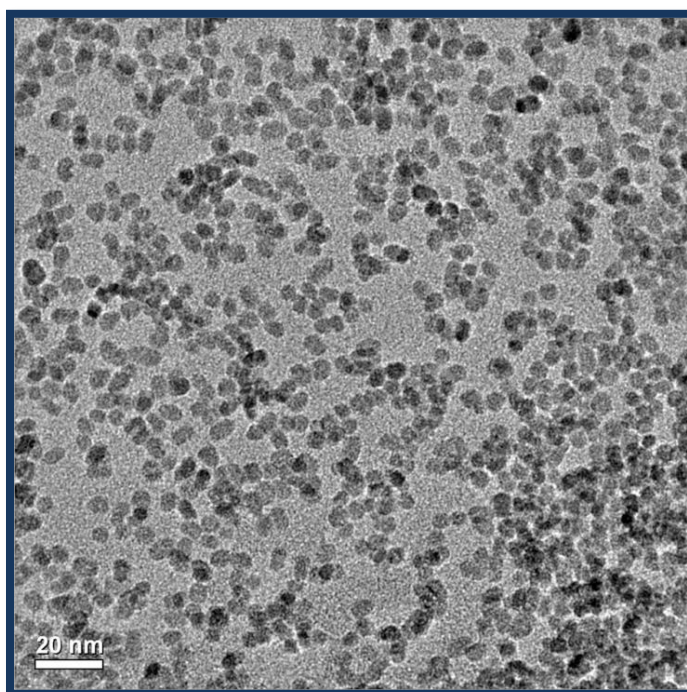


Figure 2.10: TEM images of ZnO nanoparticles prepared by Sol.gel methods. Size ~5 nm (Method II).

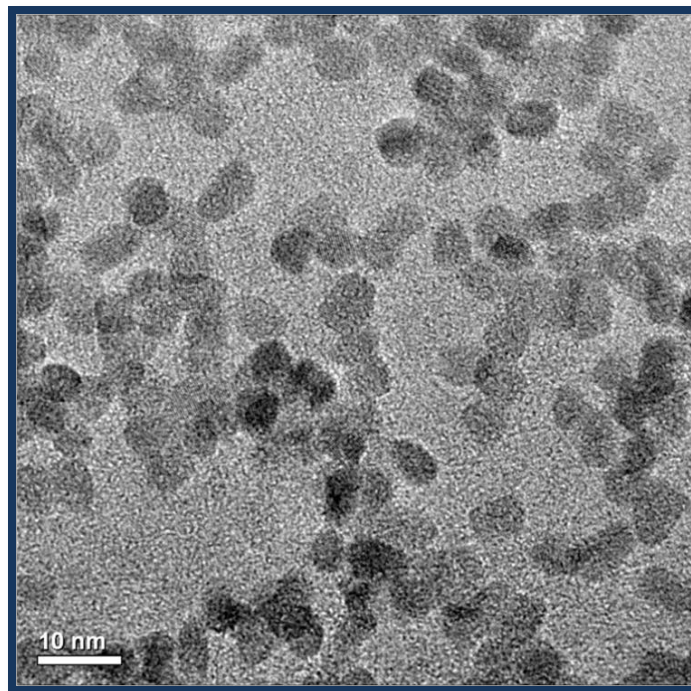


Figure 2.11: High-resolution TEM image of ZnO nanoparticles size ~ 5 nm.

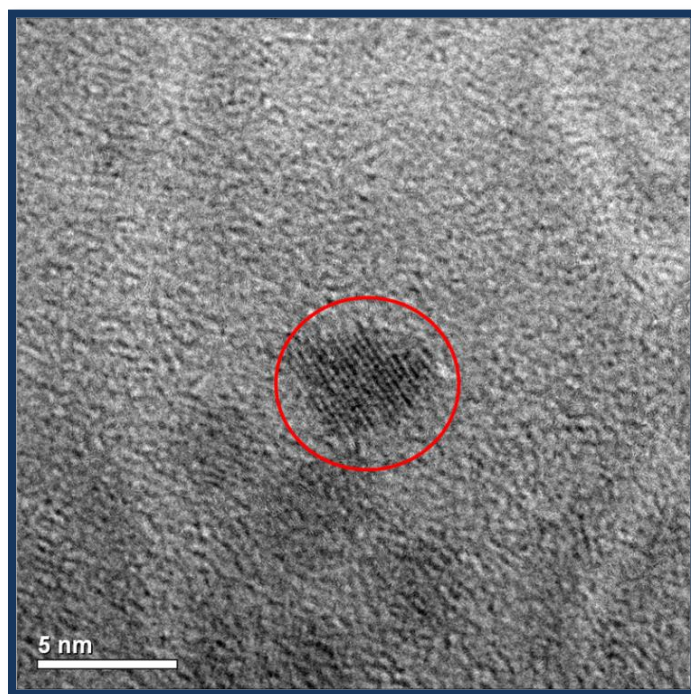


Figure 2.12: High-resolution TEM image of ZnO nanoparticles size ~ 3.5 nm.

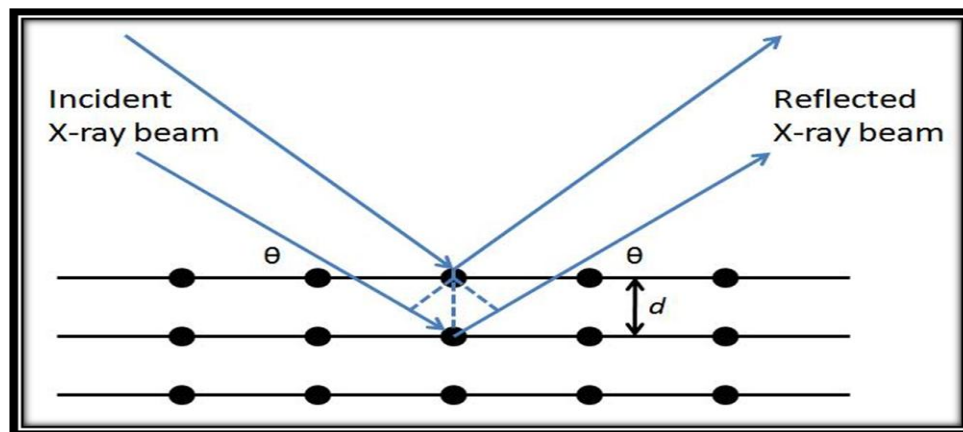


Figure 2.13: Schematic diagram of Bragg's X-ray diffraction, reflection of X-rays from two planes of atoms.

Figure 2.14 (a-c) displays the XRD patterns of the ZnO nanoparticles synthesized by the three methods. The diffraction peaks and observed patterns can be attributed to the presence of hexagonal wurzite crystallites with cell constants $a = 3.251\text{\AA}$ and $c = 5.208\text{\AA}$. No excess peaks are observed, which indicates that no complex products were formed. It should be noted here that the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peaks increase while decreasing the size of ZnO nanoparticles. The FWHM of the peak (002) in the XRD pattern is routinely used to determine the mean crystalline size using the Debye-Scherrer formula [17]:

$$d \approx 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad 2-5$$

where d is the average size of the particles, λ is the wavelength of X-rays = 0.15406 nm , β is the FWHM of the diffraction, and θ is the diffraction angle. From this equation and the experimental patterns the crystalline size is estimated to be 22, 10, and 4.5 nm for particles synthesized by method I, III, and II, respectively. These results are approximately consistent with the observations from TEM.

Figure 2.9 is a selected-area electron diffraction pattern, which indicates that structurally clean ZnO nanocrystals were obtained, with the wurzite structure type determined by XRD. It was therefore decided to conduct a structural analysis beyond the simple Debye-Scherrer scheme by Rietveld refinement.

The Rietveld method has been invented and reported by Hugo Rietveld in 1966, in order to interpret neutron powder diffraction data, and extended to X-ray powder diffraction later on. This method requires the knowledge of the crystal structure. If this is not the case the LeBail or Pawley methods can be used to find the lattice parameters. The Rietveld method uses selected parameters which are refined to minimize the difference between the experimental XRD pattern and a calculated pattern model based on the crystal structure and instrumental parameters. Provided the quality of experimental diffraction pattern is sufficiently high, the method can refine atomic positions, lattice parameters, thermal parameters, and fractional occupancy, determine the relative proportion of each phase in multiphase powder, and determine the crystallite size.

The background of the pattern is modeled with specific functions available in the programs. The diffraction peaks are modeled with profile functions such as pseudo-Voigt, Pearson, Caglioti... The quality of the fit to the data is estimated qualitatively with the difference pattern, and quantitatively by the figure-of-merit GoF (goodness of fit, aka χ^2) and by the residuals R like the weighted factor:

$$R_{wp} = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad 2-6$$

where w_i is the statistical weight of the peak, Y_{io} , and Y_{ic} are observed and calculated peak profiles, respectively. In principle, χ^2 should not be less than or close to 1.

Structural refinement was performed on our ZnO nanocrystals diffraction patterns by Dr. Philippe Deniard, IMN. He used the Rietveld JANA2006 code [18] with the fundamental parameter approach [19] to directly determine the sample contribution to the linewidth. With such a treatment, all the diffractometer contributions to the linewidth (diffractometer radius, receiving slits, divergence slits, Soller's slits and radial contributions) are taken into account from a direct physical description. Thus the only remaining contribution to the linewidth comes from the sample (crystallite size) and can directly be refined during the Rietveld procedure as a meaningful parameter. For all the structure refinements, a systematic difference Fourier map was calculated to verify that no electron density peak with an absolute value higher than $1e/\text{\AA}^3$ remained in the structure after refinement.

Figure 2.14 upper panel shows the Rietveld refinement of the powder of 10-nm quantum dots obtained by method III. The cell parameters obtained for this synthesis ($a = 3.2536(2) \text{ \AA}$, $c = 5.2086(4) \text{ \AA}$) are in good agreement with published data within three times the standard uncertainty. The same remark is valid for materials issued from the other syntheses. The absence of remaining electron density in the unit cell ($-0.8 \text{ e/\AA}^3 < \rho < 0.54 \text{ e/\AA}^3$) testifies to the quality of the refinement with figure-of-merit GoF (χ^2), and R_B , R_{wp} factors of: 1.84, 1.61, and 9.28, respectively. As mentioned in the characterization technique section, the Bragg peaks broadening (see Figure 2.14 (a)) arising from crystallite size lowering can be directly obtained from the structure refinement thanks to the "fundamental parameter approach". The results for the methods I, II, and III are respectively 24.2(6), 4.5(1), and 10.5(2) nm. It is worth noticing that particle size anisotropy is observed for syntheses method I and III with a 5 nm lowering of the size along the c axis for the former and a 3 nm increasing for the latter. As expected for very small particles, no size anisotropy is observed for the synthesis method II.

2.7 Raman spectroscopy

The mechanism of Raman spectroscopy is described on the energy level diagram shown in Figure 2.15. An incident photon of energy $h\nu_0$ interacts with a molecule having vibrational energy levels $\nu_1, \nu_2, \dots$. Most of the incident radiation is unchanged in energy. The radiation is transmitted, refracted, reflected or elastically scattered at the same energy. However, a few percentage of the energy is lost by inelasting scattering with the matter, and the scattered beam contains various quantified energies $h(\nu_0 - \nu_1)$, $h(\nu_0 - \nu_2)$... constituting the Raman scattering radiation. If $\nu_1, \nu_2, \dots$ are close to the ground state, at ordinary temperatures these levels will have a significant population determined by the Boltzmann distribution. In this case the molecules in the vibrational excited state can interact with the incident photon and return to the ground state. Therefore, energies $h(\nu_0 + \nu_1)$, $h(\nu_0 + \nu_2)$, ... can also be observed. The shifts $h\nu_1, h\nu_2, \dots$ of scattered light to lower and higher energy are known as Stokes and anti-Stokes Raman scattering, respectively. More details about Raman spectroscopy can be found elsewhere [20].

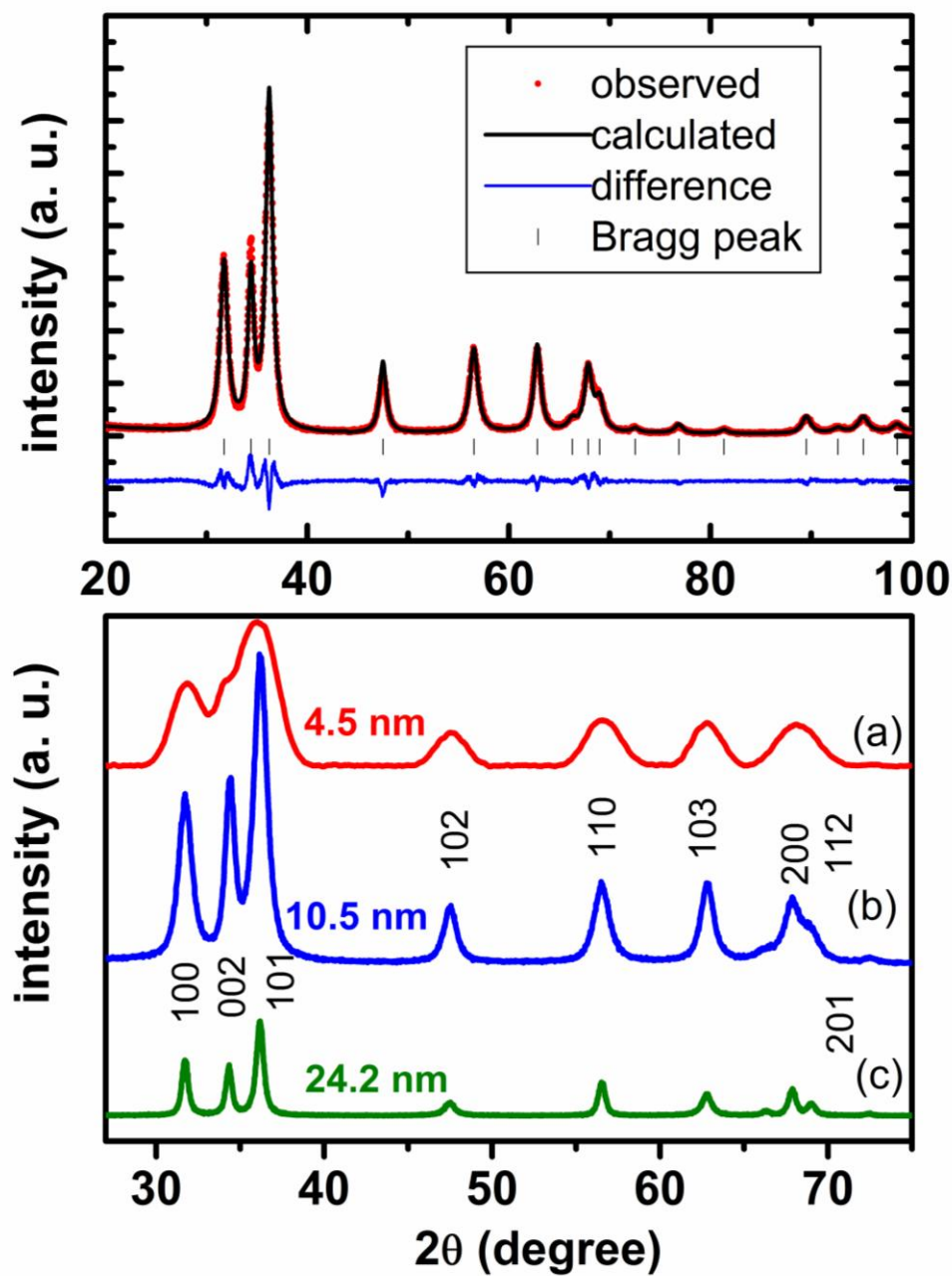


Figure 2.14: XRD pattern of ZnO nanoparticles synthesized by different methods.

(a) Method II, (b) Method III and (c) Method I from Sol.gel method

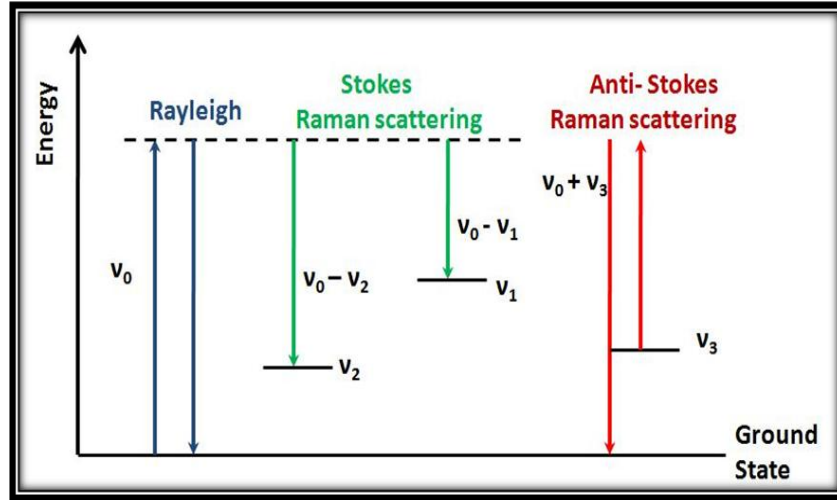


Figure 2.15: Energy level diagram showing the basic transition involved in Raman scattering from energy levels of $h\nu_i$, when excited by energy of $h\nu_0$. The frequency difference between the scattered light and the monochromatic excitation source is conventionally called Raman shift. Therefore, a Raman shift of zero corresponds to Rayleigh scattering.

2.7.1 Raman spectroscopy of ZnO nanoparticles

Raman spectroscopy is known to be a nondestructive characterization method for determining the vibrational properties of ZnO crystals, nanoparticles, and thin films [21] provided the laser energy exciting the sample is kept sufficiently low to avoid local thermal heating which may impact on the Raman frequencies [22]. The wurtzite structure of ZnO belongs to the space group $C_{6v}^4(P6_3mc)$ with two formula units in a primitive cell [23]. All atoms occupy the C_{3v} sites.

In total the ZnO infinite crystal presents 12 vibrational modes including the acoustical modes whose frequency is $\neq 0$ at phonon wavevector $q \neq 0$ ($A_1 + 2E_1$). Other modes appear as overtones. At the Γ point of the Brillouin zone (for $k = 0$ at the center) group theory predicts the following set of optical modes:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad 2-7$$

The Raman active and IR active modes are given by the representations

$$\Gamma_R = A_1 + E_1 + 2E_2 \quad 2-8$$

and

$$\Gamma_{IR} = A_1 + E_1 \quad 2-9$$

respectively.

The phonons of A_1 and E_1 symmetry are polar phonons and split into transverse-optical (TO) and longitudinal-optical (LO) phonon components exhibiting different frequencies. Nonpolar phonon modes with symmetry E_2 have two frequencies, E_2 (high) is associated with oxygen atom and E_2 (low) is associated with heavy Zn sublattice. All the modes mentioned above are first-order Raman-active modes according to the Raman selection rule. In addition, B_1 (low) and B_1 (high) modes are normally forbidden and silent in IR and Raman [23].

An optical phonon confinement effect was observed in ZnO nanoparticles with various sizes [24]. Richter et al [25] showed the Raman spectra of nanocrystalline semiconductors are red-shifted and broadened due to the relaxation of the q-vector selection rule in finite size nanocrystals. Due to the Heisenberg uncertainty principle, the fundamental $q \sim 0$ Raman selection rule is relaxed for a finite-size domain. This case means that features of nanosized materials can be related to finite-q vibrations of the corresponding bulk material. In other words, the participation of phonons away from the Γ -point (or Brillouin-zone center) is possible, just as in nanocrystalline carbon or nanocrystalline silica [26]. The phonon uncertainty goes roughly as $\Delta q \sim 1/d$, where d is the diameter of nanocrystals or quantum dots. For a crystal of reduced dimensionality compared to bulk ZnO, a slightly change of vibrational spectra may occur such as red shift and broadening relative to bulk phonon frequencies.

All Raman scattering experiments discussed in this work were conducted in micro-Raman configuration (Jobin Yvon T64000 Raman spectrophotometer) at room temperature with the 514.5 nm line of an argon ion laser. The used scattering configuration was 180° backscattering with incident and scattered light directions perpendicular to the sample holder containing the ZnO powder.

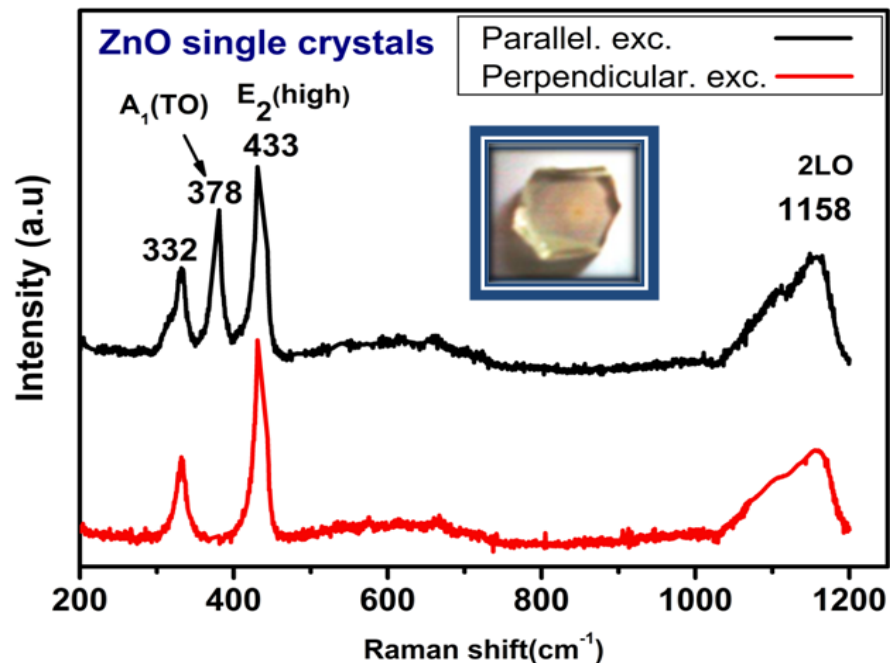


Figure 2.16: Raman spectrum of ZnO single crystal. Spectra are measured in scattering geometry perpendicular and parallel to the surface of the crystals Inset: image photograph of ZnO single crystals (Excitation 514.5 nm).

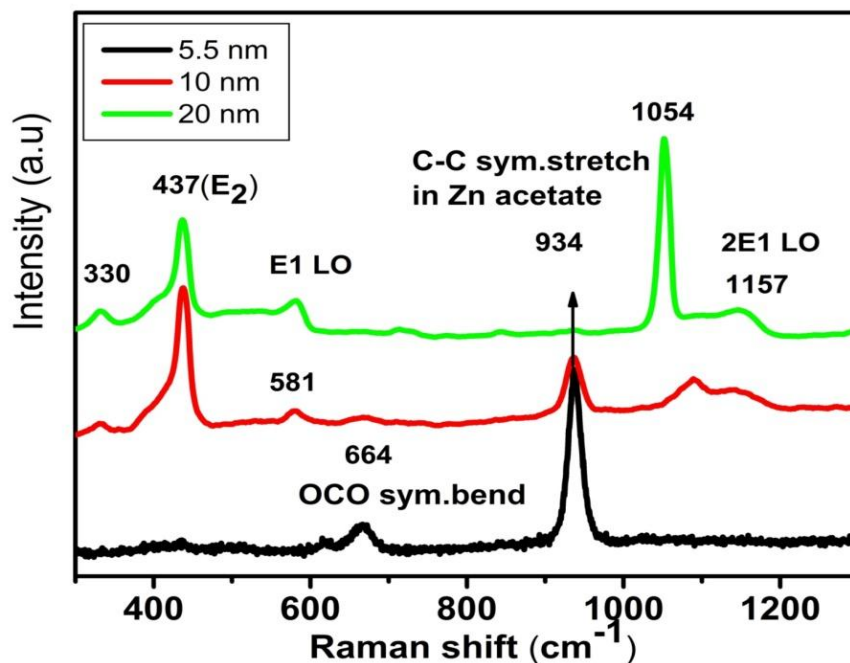


Figure 2.17: Raman spectrum of the typical ZnO nanoparticles with various sizes (5.5, 10, 20, nm) synthesized by different methods (Excitation 514.5 nm).

Table 2-2: Observed Raman peak positions for the single crystals and nanoparticles of diameter 20, 10, 5.5 nm and their optical phonon.

Crystals	Peak position (cm^{-1})			Optical phonon
	20 nm	10nm	5.5 nm	
332	332	332	332	2 nd order
378				A ₁ (TO)
	410	410	-	E ₁ (TO)
433	437	437.5	437(broad)	E ₂ (high)
-	581	581	-	1E ₁ (LO)
-	-	664	664	OCO sym.bend
-	-	934	934	C-C sym.stretch
1095	1054	1092	-	Multi-phonon
1158	1157	1157	-	2E ₁ (LO)
1158	1157	1157	-	2E ₁ (LO)

Figure 2.16 shows the Raman spectra of a ZnO single crystal, the spectra are recorded in scattering geometry with the incident laser line parallel and perpendicular to the surface of the crystal. Due to the different surface orientations of c-and a-plane sample, different Raman modes are allowed or forbidden. In this Figure, the peak at about 433 cm^{-1} is assigned to the non-polar optical phonon E₂ (high) mode; the peaks at 332 and 1158 cm^{-1} corresponds to second-order scattering. According to DFT calculations reported by J. Serrano et al [27] the phonon density of states (PDOS) of ZnO presents a frequency gap between acoustic and optical modes that extends from 270 to 410 cm^{-1} . The second order spectra may then be divided by into three regions, the first one is low-frequency region between 160 to 540 cm^{-1} , dominated by acoustic overtones, the second is high frequency region between 820 to 1120 cm^{-1} formed by optical overtones and combination, and the third one is the intermediate-frequency region between 540 to 820 cm^{-1} where optical and acoustic phonon combination occur. In

addition, when the ZnO crystal is oriented parallel (a-plane) to the laser beam direction, a peak appears at 378 cm^{-1} which can be assigned to the A_1 (TO) mode [28].

Figure 2.18 shows the Raman spectrum of typical ZnO nanocrystals, with various sizes (5.5, 10, 20 nm). In this figure, we observed the peak at 437 cm^{-1} which is characteristic of one of the Raman active branches and attributed to ZnO nonpolar optical phonons in E_2 (high) mode. A band appears as a shoulder at about 410 cm^{-1} , and is ascribed to the E_1 (TO) mode. The peaks at 332 and 581 cm^{-1} which are attributed to the ZnO A_1 mode and the E_1 (LO) mode, respectively, are associated with oxygen deficiency [29] and the peaks at 1054 and 1154 cm^{-1} have been assigned to second order Raman process [30] or to multi phonons contributions. In addition, one can see that the non – polar optical phonon E_2 (high) can be red shifted and strongly broadened and much weaker for small sized quantum dots. The origin of E_2 (high) peak red-shift in ZnO nanoparticles can be ascribed to optical phonon confinement effects or to the presence of intrinsic defects concentrations [31,32]. Additional Raman modes are observed at about 664 cm^{-1} and at about 934 cm^{-1} in Figure 2.18 for nanocrystals synthesized by sol.gel methods. These peaks originate from acetate groups present in reactants used in the synthesis and are ascribed to the OCO symmetric bend and C-C symmetric stretch [33]. No by-products are detected by X-ray diffraction; it is therefore likely that these chemical groups are bonded to the surface of ZnO particles during or after synthesis despite careful washing of the batches. The acetate group gives a strong Raman spectrum at this excitation. This might explain why the intrinsic ZnO lines are very weak in the Raman spectrum. Table 2-2 lists the observed Raman peaks and their optical phonons.

2.7.2 Raman spectra of (ZnO:N) nanocrystals

In ZnO, nitrogen can acts as a donor as well as an acceptor. If a single N atom substitutes for O (N_O), it is a single acceptor (1^-). However if diatomic (N_2) substitutes for an O atom forming $(NN)_O$, it acts as a double donor (2^+) [34]. In order to investigate the local vibration modes affected by nitrogen incorporated into ZnO nanocrystals, Raman spectra were obtained using also the 514.5 nm line of an Ar⁺ laser.

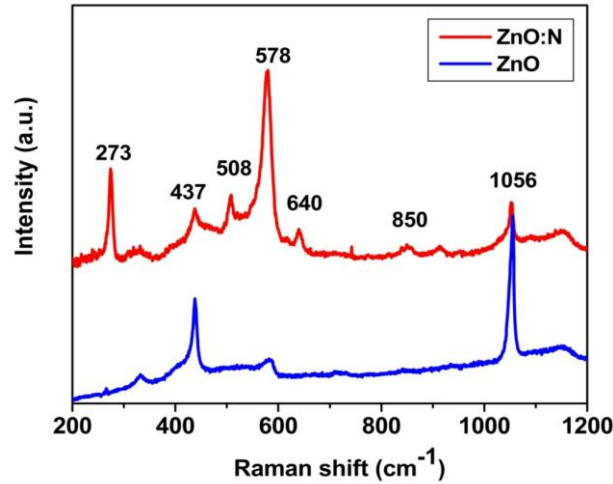


Figure 2.18: Raman spectra of ZnO nanoparticles undoped synthesis by method I and ZnO doped by Nitrogen (Excitation 514.5 nm) .

Figure 2.18 shows the Raman spectra of undoped ZnO nanocrystals synthesised by method (I) and ZnO doped by N (ZnO:N). First, comparing with undoped ZnO, several new Raman peaks appear with nitrogen doping near 273, 508, 578, 640, 850 and a weak peak at 1056 . These peaks are not observed in the undoped ZnO nanocrystals. Hausike et al. [35] observed similar finding on ZnO co-doped with Ga and N. As the nitrogen to gallium content ratio increases, the impurity modes at 280, 510, 642, and 850 are enhanced. Kaschner et al [36] also attributed the presence of Raman features at 275, 510, and 642 in their study to nitrogen-related local vibration modes. Thus, combining our observation and their studies, it would be reasonable to say that the formation of complex defects due to N incorporation causes the Raman peaks at 273, 508, 640, and 850 . The summary of the Raman features of ZnO and ZnO doped with nitrogen is given in Table 2-3.

Table 2-3: Summary of Raman features of ZnO and ZnO:N

Sample	Raman features (ZnO) (cm^{-1})	Raman features (Nitrogen- related) (cm^{-1})
Pure ZnO powder	332, 437, 581, 1056, 1154	None
ZnO:N		273, 508, 640, 850

References

- [1] Eric A. Meulenkamp, The Journal Of Physical Chemistry B 102 (1998) 5566-5572.
- [2] J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz, N.O.V. Plank, S. Romanov, C.M. Sotomayor-Torres, M.E. Welland, J. Mater. Chem. 18 (2008) 5259.
- [3] Kavita Borgohain and Shailaja Mahamuni 1998 Semicond. Sci. Technol. 13 1154, (n.d.).
- [4] L. Spanhel, M.A. Anderson, Journal Of the American Chemical Society 113 (1991) 2826-2833.
- [5] I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied Surface Science 212-213 (2003) 349-352.
- [6] L. Jing, Z. Xu, J. Shang, X. Sun, W. Cai, H. Guo, Materials Science and Engineering A 332 (2002) 356-361.
- [7] Z. Xingwen, L. Yongqiang, L. Ye, L. Yingwei, X. Yiben, Vacuum 81 (2006) 502-506.
- [8] V. Sallet, C. Thiandoume, J.F. Rommeluere, A. Lussion, A. Rivière, J.P. Rivière, O. Gorochoy, R. Triboulet, V. Munoz-Sanjose, Materials Letters 53 (2002) 126-131.
- [9] S.K. Mohanta, S.H. Lee, B.H. Kong, H.K. Cho, Journal Of Crystal Growth 311 (2009) 1539-1544.
- [10] N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwarra, F. Mori, Y.J. Wu, K. Kakegawa, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 929-934.
- [11] D. Haranath, S. Sahai, A.G. Joshi, B.K. Gupta, V. Shanker, Nanotechnology 20 (2009) 425701.
- [12] V. Noack, A. Eychmüller, Chemistry Of Materials 14 (2002) 1411-1417.
- [13] P. Hoyer, R. Eichberger, H. Weller, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **97**, 630 (1993).
- [14] T.-R. Kuo, C.-L. Wu, C.-T. Hsu, W. Lo, S.-J. Chiang, S.-J. Lin, C.-Y. Dong, C.-C. Chen, Biomaterials 30 (2009) 3002-3008.
- [15] C. Jin, R. Narayan, A. Tiwari, H. Zhou, A. Kvit, J. Narayan, Materials Science and Engineering B 117 (2005) 348-354.
- [16] F. Couzinie-Devy, N. Barreau, J. Kessler, Thin Solid Films 516 (2008) 7094-

7097.

[17] J.C. Nie, J.Y. Yang, Y. Piao, H. Li, Y. Sun, Q.M. Xue, C.M. Xiong, R.F. Dou, Q.Y. Tu, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 173104.

[18] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. *JANA 2006, a Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, 2000.*

[19] Cheary, R.W. & Coelho, A.A., *Journal of Applied Crystallography* **31**, 862-868 (1998); and references therein.

[20] Jeanette G. Grasselli, eds., *Analytical Raman Spectroscopy*, n.d.

[21] A. Umar, B. Karunagaran, E.-K. Suh, Y.B. Hahn, *Nanotechnology* 17 (2006) 4072-4077.

[22] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, Appl. Phys. Lett. 86, 053103 (2005).

[23] J. M. Calleja and M. Cardona, Phys. Rev. B 16 (1977) 3753.

[24] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, L. Guo, *Solid State Sciences* 11 (2009) 865-869.

[25] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, *Solid State Communications* 39 (1981) 625-629.

[26] V.G. Ivanov, B. Aguilar Reyes, E. Fritsch, E. Faulques, *J. Phys. Chem. C*, (2011) and references therein.

[27] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B 69 (2004) 094306.

[28] Ramon Cuscó, Phys. Rev. B 75 (2007) 165202.

[29] L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta, C.A. Grimes, *Nanotechnology* 17 (2006) 5117-5123.

[30] K. A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A. Balandin, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 124313.

[31] V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 1085-1097.

[32] I. Calizoa, K.A. Alimb, V. A. Fonoberova, S. Krishnakumara, M. Shamsa, A.A. Balandin and R. Kurtz, *Proc. of SPIE Vol. 6481, 64810N*, (2007)

[33] R.D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, H.J. Sue, *Chemical Physics Letters* 411 (2005) 150–154.

- [34] L.L. Kerr, X. Li, M. Canepa, A.J. Sommer, Thin Solid Films 515 (2007) 5282-5286.
- [35] N. Hasuike, H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, H. Matsui, H. Saeki, H. Tabata, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5807-S5810.
- [36] A. Kaschner, U. Haboeck, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H.R. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1909.

Chapter 3 - Optical properties of ZnO nanostructures and thin films

3.1 Introduction

In this chapter we will investigate what is arguably one of the most technological important properties of semiconductor nanostructures- their interaction with light. The ability to tailor the electronic and optical properties of nanostructures by controlling their dimensionality, size and composition is mainly responsible for the development of efficient optoelectronic devices based on Zinc oxide (ZnO). ZnO is a wide band gap (3.37 eV @ 300 K) n-type semiconductor with high exciton binding energy (60 meV)[1-4]. It has been considered as one of the most promising candidates for the next generation of ultraviolet (UV) light emitting diodes and lasing devices [5,6]. In comparison with GaN, ZnO has some obvious advantages for optoelectronic applications due to the availability of single crystal substrates, relatively low growth temperatures, and a large exciton binding energy compared to 28 meV in GaN [7,8]. Most interest in ZnO is due to its sharp emission photoluminescence (PL) at room temperature near UV range which originates from excitonic mechanism and from a broad emission band in the visible region spectrum [9] linked to ZnO structural defects. Since recombination regimes of defect emissions are in direct competition with near band edge (NBE) emissions, their origin is of considerable interest. In addition to the desire to reduce defects emissions in order to optimize NBE emission, the ability to engineer specific defects opens the possibility of using ZnO in various colored LEDs or photovoltaic applications. Actually, the relative intensity of these emission bands depends on the fabrication process of ZnO nanoparticles or ZnO thin films.

Recently, there has been considerable interest in the doping of ZnO. Nitrogen is thought to be most suitable dopant to achieve P-type ZnO semiconductors [10], which is the bottleneck technology for ZnO LEDs and Lasers [11] . Extensive studies have been carried out in ZnO nanostructures and impressive progress has been made towards understanding the nature of the efficient photoluminescence from ZnO nanostructures

and thin films[12-15] . Many spectroscopy techniques have been used for exploring the optical properties of ZnO. In this work, optical spectroscopy, steady-state, and time-resolved photoluminescence (PL) of ZnO will be discussed. To this respect, the effect of ZnO nanoparticle size related to quantum confinement effect has been investigated . In addition, the optical properties of nanometric ZnO particles doped with nitrogen (ZnO: N) at different N concentrations provided will be discussed. Furthermore, ZnO thin films with and without buffer layer AlN deposited on Si substrate, and ZnO-coated multiwall carbon nanotube composite will be studied. All photoluminescence experiments discussed in this chapter were carried out using

- a femtosecond laser system (Spectra Physics Hurricane X),
- continuous-wave (CW) laser Raman setups with excitations 363 nm (T64000 Jobin-Yvon) and 325 nm (Renishaw Invia Raman microscope, University of Warwick),
- a Jobin-Yvon Fluorolog spectrometer equipped with a xenon lamp (500 W).

3.2 Absorption and Photoluminescence in Semiconductors

The wavelike nature of EM radiation can be viewed as an oscillating electric / magnetic field that couples to electrons in matter via the Coulomb interaction. In principle, the absorption or emission of a photon can be considered as an inelastic carrier scattering process in which an electron makes transitions between different states in the semiconductor band structure with the participation of a photon. As for any carrier scattering process, energy and momentum must be conserved, i.e.

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega_{ph} \quad 3-1$$

$$\vec{K}_f = \vec{K}_i \pm \vec{q}_{ph} \quad 3-2$$

where the + and – signs correspond to the processes of photon absorption and emission respectively. In strong contrast to the situation encountered for phonon scattering, the photon momentum ($\hbar|q|_{ph} = \hbar\omega/c \cong 10^{-27}$) is negligible when compared with the momentum of a typical electron. As a consequence $k_f \sim k_i$ and inter-band optical transitions in bulk materials are always “vertical” in k-space, occurring

between the conduction and valence bands. This is shown schematically in the figure 3.1 for processes in which photons are absorbed and emitted respectively.

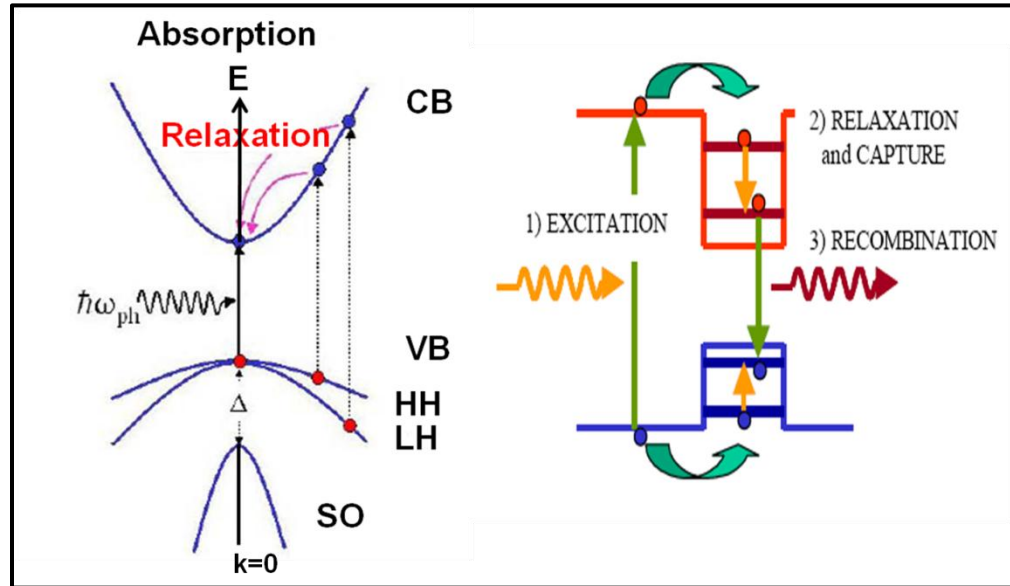


Figure 3.1: Schematic of optical absorption in bulk semiconductor (left). The three steps involved in photoluminescence (PL) spectroscopy, EXCITATION, RELAXATION and CAPTURE, and RECOMBINATION in nanostructures semiconductor (right).

The vertical nature of the optical transitions immediately provides us with some information about the expected form of the energy dependence of the optical absorption strength in bulk materials. This relationship is known as the absorption spectrum. We would expect that the absorption strength should be extremely weak for photon energies below the band gap ($E < E_g$), as electron and hole states separated by the photon energy do not exist, and show a pronounced onset close to the band gap of the material $E_g \sim \hbar\omega_{ph}$. Furthermore, as the photon energy increases ($E > E_g$), the absorption strength should increase due to the increasing 3D-like density of states and the possible participation of higher lying valence and conduction states such as the split off valence band (labeled SO in figure 3.1).

Photoluminescence (PL) involves the illumination of the semiconductor sample with a beam of monochromatic photons (usually from a lamp, cw or pulsed laser). If the

photon energy is greater than the band gap of the sample then the photons are absorbed and create free electrons and holes in the semiconductor. These electrons and holes rapidly relax to the lowest energy states in the system and may diffuse spatially and be captured into quantum wells, wires or dots that are incorporated into the structure. At the end, electrons and holes occupying the lowest energy states rapidly form Coulomb bound electron-hole pairs called **excitons** which *recombine* to generate photons that are emitted from the sample.

The emitted light is known as *luminescence* and is spectrally analysed by first dispersing it in a spectrometer and then measuring the intensities of the various wavelength components using a suitable detector. Because the energy relaxation rate for carriers is much faster than their recombination rate the carriers generally reach the lowest energy (ground state) before they recombine. If the structure is not uniform over the area probed in a PL measurement then photons with different energies will be produced and the resultant PL spectrum will be spectrally broadened. This **inhomogeneous broadening** hence provides information concerning the structural uniformity of the system. In addition to radiative recombination the carriers may recombine non-radiatively (interband transition without emitting a photon). If non-radiative recombination is significant then the intensity of the PL will be reduced. Although it is difficult to make absolute measurements of the optical efficiency (from which the relative radiative and non-radiative recombination rates can be obtained) the relative efficiencies of different samples can be compared and the temperature dependence of the PL intensity can be measured which may provide information about the nonradiative processes.

In general, quantum dots in ensembles do not have the same shape, size and composition, and therefore the resultant spectrum is inhomogeneously broadened. However the emission of intensity depends on the pump power of laser, as the laser power is increased the average number of electrons and holes in each dot increases.

This situation can be compared to the filling of a container with a small hole in the bottom with water. The faster water is poured into the container the greater will be the depth of the water. The depth increases to the point where the rate at which waters runs out of the hole equals the incoming rate [16].

For low pump power (i.e. low photoexcitation density) the PL bandshape in bulk semiconductors is asymmetric and takes the form:

$$I_{PL}(\hbar\omega) = cst \times (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_g)}{k_B T}\right] \quad 3-3$$

where $\hbar\omega$ is the emitted photon energy.

If the laser power is increased to reach high photoexcitation densities, one should observe a broadening of the emission due to the change of exciton concentration which modifies the electron density of states, and due also to a deviation from the exponential dependence in the above formula. In case of saturation, all defect levels (donors D which contribute to free electrons and acceptors A contributing to holes) are excited and lead to a shift to higher energy of the emission. However, laser heating may induce oppositely a shift toward lower energy.

We did not observe for ZnO nanocrystals drastic change of the emission bandshape as the laser power is increased. One of the reasons is that the emission is mainly dominated by the NBE exciton recombination which does not involve defect levels. Furthermore, most of our experiments were recorded at the same photoexcitation density for all the quantum dot sizes probed, in nearly the same conditions. Therefore, the results obtained for samples of different sizes can be compared safely since laser heating and photoexcitation densities are similar between experiments.

We note that it is not straightforward to adjust the PL bandshape of NBE emission with one or more theoretical profiles of the above model. Asymmetry is therefore expected to be related not only to this exponential dependence but also to the size distribution of our dots, to some laser heating and to the contribution of the defect emission band lying on the low energy side.

For complicated structures including defects, the PL spectrum may show many emission features with each feature arising from a different part of the structure or a different defect. In the figure 3.2 an example PL spectra of ZnO/AlN/Si thin film shows enhancement of the peaks as the power density of laser increases.

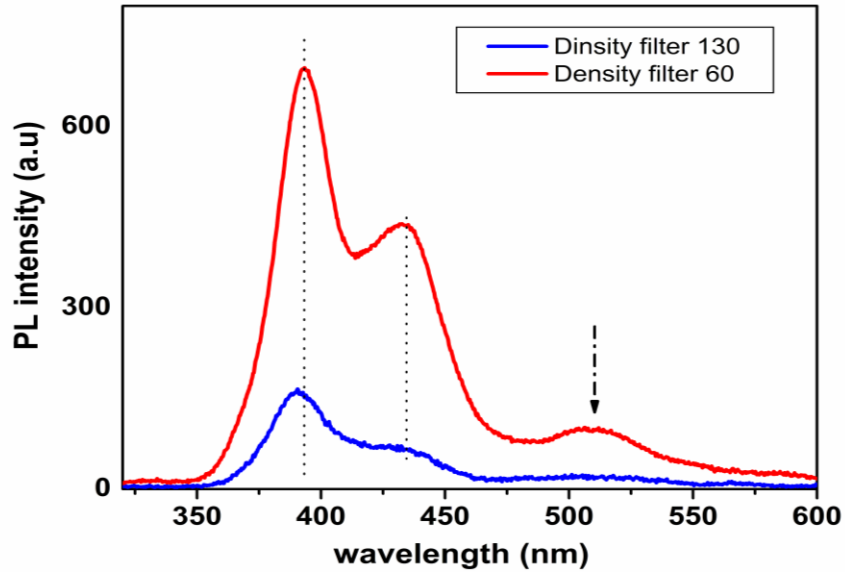


Figure 3.2: PL spectra of ZnO/AlN/Si. The two curves correspond to relatively low and high excitation density fluence, respectively, and show a clear enhancement of peaks as the laser power density increases.

3.3 Experimental Setup

3.3.1 Time resolved PL

Time resolved laser spectroscopy is used to determine luminescence lifetime of the semiconductor material and possible decay mechanism from the excited state. It is the powerful tool for studying materials, giving information about the nature of excitation and energy transfer mechanisms which cannot be obtained from steady state measurement. Figure 3.3 shows schematically the experimental setup which consists of two main parts, the excitation system and the detection system. Ultrafast laser pulses are produced by a regenerative amplified laser system Hurricane X from Spectra Physics. The excitation wavelength can be tuned with an Optical Parametric Amplifier (OPA) and by a second or triple harmonic generation (SHG/THG) box. The setup is able to deliver 82 fs pulses at 1 kHz repetition rate (mean power 1 W) with wavelengths ranging between 266 nm and 10 microns. It is possible to work also in single shot mode.

At the output of the OPA or the SHG, the laser beam impinging on the sample is properly filtered and cleaned in order to give a single, narrow exciting spectral line whose

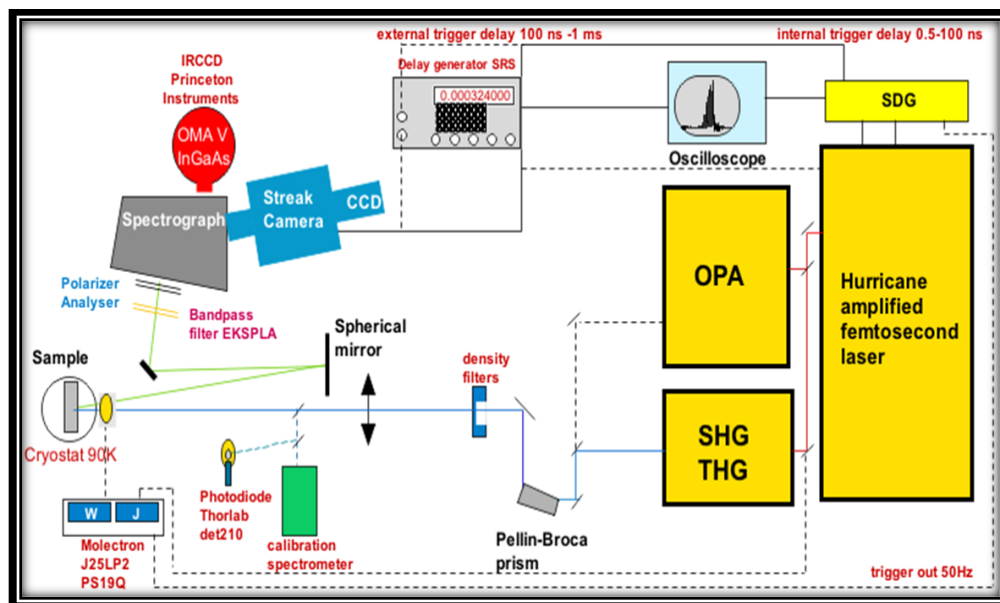


Figure 3.3: Schematics of the setup installed at IMN, Nantes.

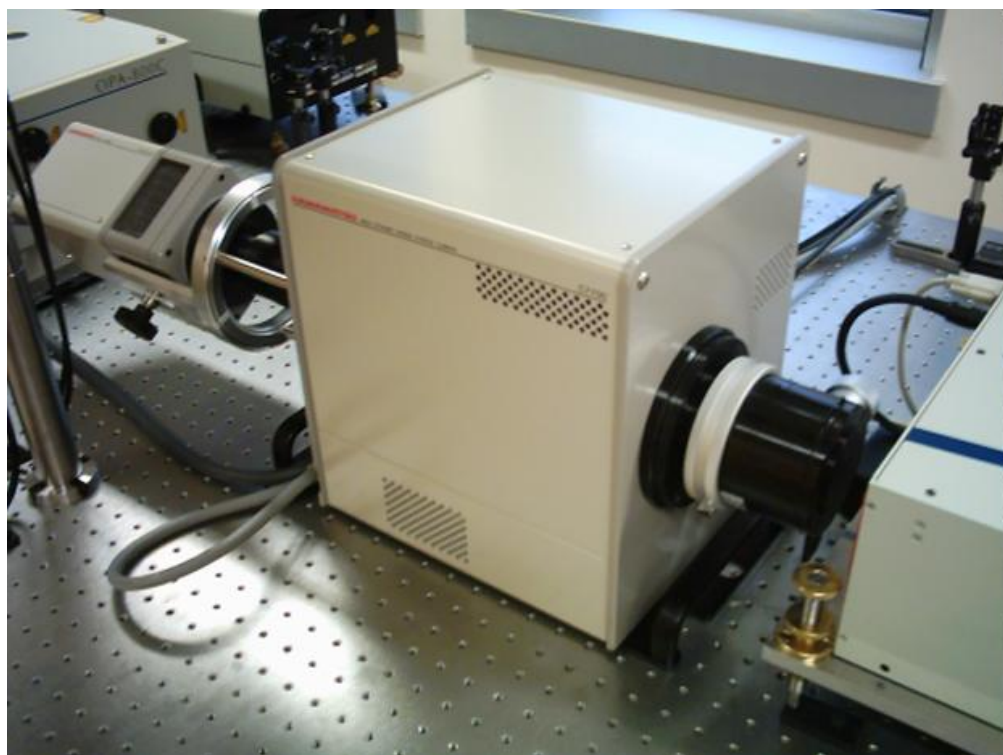


Figure 3.4: Image of the Streak camera Hamamatsu C7700 and the read-out CCD camera OrcaII.

intensity can be varied with density filters for photon fluence measurements. Band pass filters are placed in front of the spectrometer slit to avoid the exciting laser light entering through the streak camera slit. In this work, most of the transient photoluminescence (PL) signals were collected by a macroscopic optical configuration because of better operating conditions with a number of degrees of freedom. Time-resolved photoluminescence spectra are dispersed through an Oriel MS260i imaging spectrograph equipped with a grating of 150 grooves/mm ($f = 1/4$). The 3D time-resolved emission spectra are detected with a high dynamic range Hamamatsu C7700 streak camera of temporal resolution < 5 ps and read out with an ORCA II CCD camera (1344x1024 pixels) cooled at -60°C (figure 3.4). The temporal sweep ranges of the streak camera can be set between 500 ps and 1 ms. The streak camera sweep can be directly triggered up to 290 ns by the synchronization delay generator of the Hurricane laser. In most of our experiments the sweep times were 1 ns (UV band) and 10 ns (defect G band). In addition to the transient “operate” mode, the streak camera can be also set in “focus” mode in order to acquire stationary PL spectra.

3.3.2 Steady state PL (Fluorolog)

The measurement procedure shown in figure 3.5 works as follows: On the excitation side a 500 Watt Xenon lamp delivers a broad band radiation spectrum from 200 to 1500 nm with a maximum intensity between 250 and 600 nm. The radiation is spectrally selected and guided to the sample box by a double monochromator system which allows a high noise reduction in order to enable a signal to noise ratio better than 4000. The modular setup of this equipment allows an easy change of the excitation source. On the emission side we can collect UV/VIS signal with photo multiplier.

3.4 Optical and emissive properties of ZnO nanoparticles

In this section we will discuss the optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the methods which are described in chapter two. The optical absorption and photoluminescence with different excitation sources will be studied.



Figure 3.5: Image of the setup Fluorolog.

3.4.1 Optical absorption, Transient and Steady state PL of ZnO nanoparticles (20nm) Spectra

The room-temperature UV-vis absorption spectra of the ZnO nanoparticles were obtained using a Varian Cary Scan UV-Vis spectrophotometer. Figure 3.6 shows the UV-vis spectra were taken with ZnO nanocrystals dispersed in ethanol. The absorption spectra have a narrow absorption peak located at about 360 nm, which is almost the same as the value of the bulk.

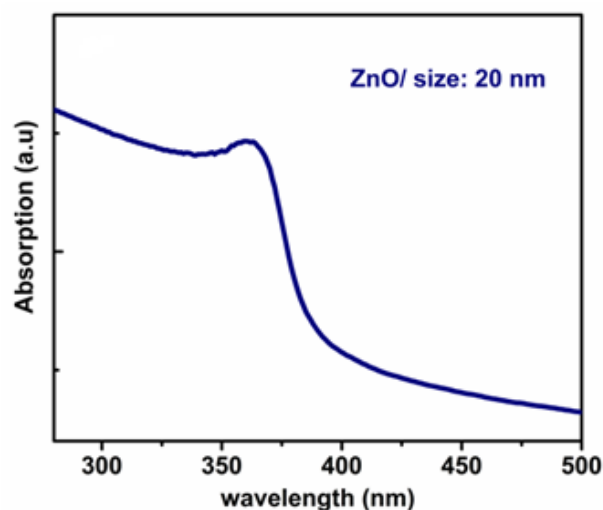


Figure 3.6: Absorption spectra near the band edge of ZnO dispersed in ethanol solution.

The photoluminescence properties of the ZnO nanoparticles (size-20 nm) synthesized by method I were examined at room temperature using different setups and excitation sources. The first setup is the femtosecond laser system with excitation sources 267 and 400 nm. The other setup is provided by a steady-state CW Raman spectrometer equipped with a laser line of 363 nm. It is well known that the PL spectrum of ZnO at room temperature typically consists of a UV emission band and a broad emission band, as shown in Figure 3.7 (a).

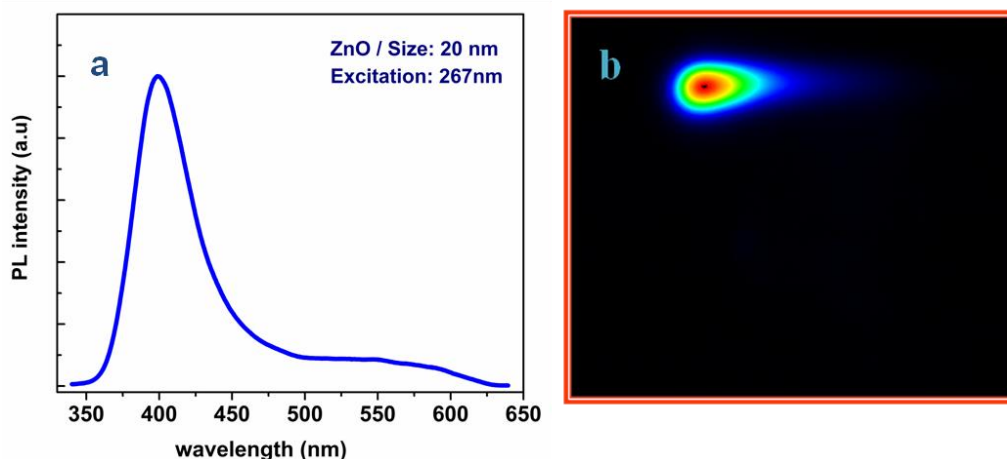


Figure 3.7: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) of ZnO nanopowder. (a) 3D- streak camera image of ZnO excited at 267 nm(b). Room temperature, size 20 nm, Sweep time 1 ns.

In this Figure, the UV emission band was intense and centered at 396 nm which is related to a near band-edge transition of ZnO typical of the recombination of the free excitons. The broad emission band in the visible region of the spectrum between 450 and 700 nm, is linked to ZnO point defects, and also called deep level emission band. This green emission occurring around 580 nm in Figure 3.8 is particularly enhanced by the use of the 400 nm laser line. Here, it could be related to the presence of the singly ionized oxygen vacancies. This band is not very intense in Figure 3.7 (a) suggesting our 20-nm ZnO particles have low-level oxygen vacancies. The defect emission band has been ascribed to several defects in the crystal structures of ZnO such as oxygen vacancy (V_o) [17,18], Zn-vacancy (V_{zn}) [19], and Zn-interstitial (Zn_i) [20,21]. In our experiment the emission of defects is centered at 550 nm, therefore the origin of these defects may arise

from oxygen interstitial. On the other hand, the intensity of defects emission is strong and red shifted when excited at 400 nm as shown in Figure 3.8 . Further investigation to explore the defect emission is provided by the use of a laser line at 363 nm. Figure 3.9 shows the steady-state PL spectra of ZnO 20-nm nano-powder at room temperature. In this figure the UV band and the visible bands are centered at 380 nm and 620 nm, respectively. This experiment shows that the defects emission of ZnO nanoparticles depends on excitation wavelength.

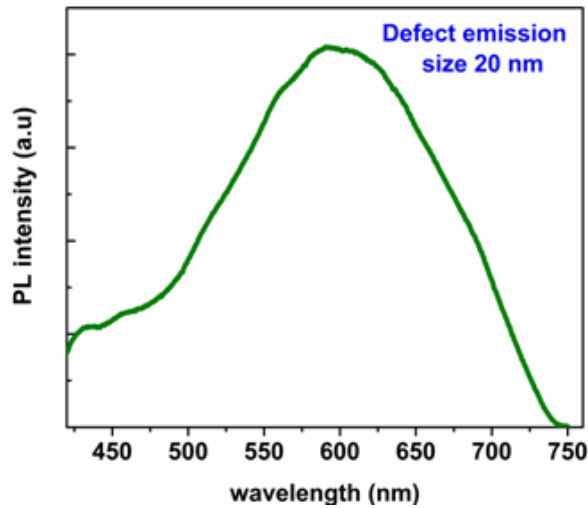


Figure 3.8: Time-resolved PL spectra of defect emission of ZnO nanopowder of size 20nm (excitation: 400nm, temporal scale 10ns.).

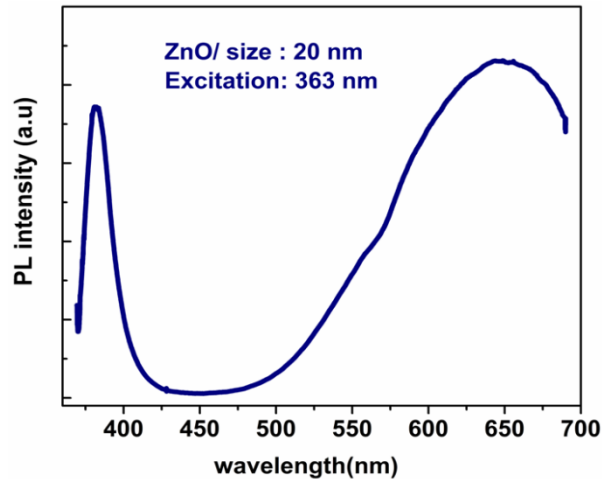


Figure 3.9: Steady-state PL spectra of ZnO nano powder at room temperature (Excitation with continuous wavelength laser line at 363 nm).

PL decays

For all the time-resolved PL experiments presented here, the PL decays could be fitted by considering rate equations of exciton recombination from only two excited states $|1\rangle$ and $|2\rangle$, thus involving a simple 3-level electronic system as depicted in the schemes below. The fitting curves, indicated as solid lines in Figure 3.10 for 20-nm size are consistent with the experimental decay curves in the range 0-1 ns. The total decaying population of recombining excitons n can be expressed by

$$n = A_1 n_1 + A_2 n_2 \quad 3-4$$

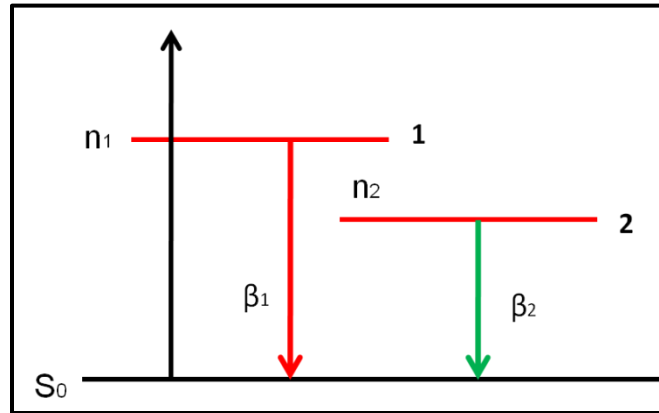
where n_1 and n_2 are the populations of excited states (levels $|1\rangle$ and $|2\rangle$, respectively), A_1, A_2 are proportional to the PL intensity from level $|1\rangle$ and $|2\rangle$, respectively.

If the levels are non coupled, i.e. independent, we take the following kinetics:

$$dn_1/dt = G(t) - \beta_1 n_1 \quad 3-5$$

$$dn_2/dt = G(t) - \beta_2 n_2 \quad 3-6$$

in which the laser excitation, well above the confinement energy and the “gap” of the dots, can pump simultaneously both levels. β_1 and β_2 are the inverses of the lifetimes τ_1 and τ_2 (decay rates).



Initial conditions should be chosen with care. We set $n_1(-\infty)=0$ and $n_2(-\infty)=0$, which means that the levels are not populated a long time before the pulse.

$G(t)$ is the exciton generation rate or laser pulse functional, convoluted with the apparatus function, which can be approximated by a Gaussian function.

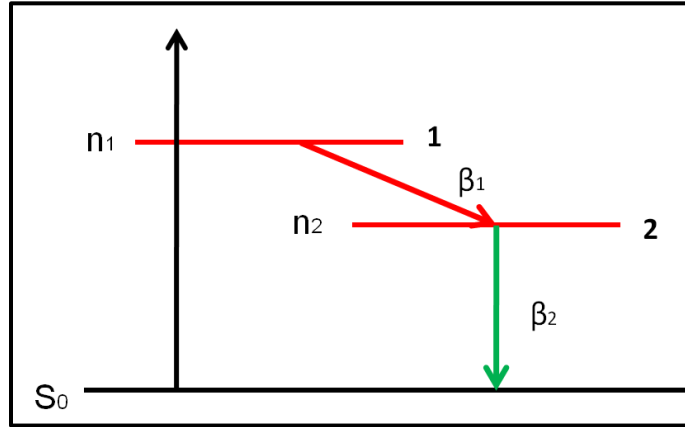
$$G(\tau) = \frac{J e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{(\tau-\tau_0)^2}{\sigma^2}\right)}}{\sqrt{2\pi} \sigma} \quad 3-7$$

The choice of the Gaussian function is arbitrary. It is always possible to introduce a temporal shape for the laser which can be described with a squared hyperbolic secant (sech^2) function appropriate for mode-locked lasers. The sech^2 pulse has slightly larger wings than the Gaussian pulse. However, this will require a numerical integration to solve the differential equations. Also, it is not possible to neglect the pulse and to cancel it in the rate equations because this will affect the determination of the decay time constants in the temporal ranges of our experiments.

There is also another possibility that the excited singlet states $|1\rangle$ and $|2\rangle$ are coupled with $|1\rangle$ decaying on $|2\rangle$ and $|2\rangle$ decaying to the ground state S_0 . The rate equations write as:

$$\frac{dn_1}{dt} = G(t) - \beta_1 n_1 \quad 3-8$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \beta_1 n_1 - \beta_2 n_2 \quad 3-9$$



By solving differential equations for two independent excited levels one can find that:

$$\begin{aligned}
n = \frac{1}{2}J & \left[A_1 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_1^2 + \beta_1\tau_0 + \beta_2\tau\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}(\tau - \beta_1\sigma^2 - \tau_0)}{\sigma}\right) + A_1 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_1^2 + \beta_1\tau_0 + \beta_2\tau\right)} \right. \\
& + A_2 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_2^2 + \beta_2\tau_0 + \beta_1\tau\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}(\tau - \beta_2\sigma^2 - \tau_0)}{\sigma}\right) \\
& \left. + A_2 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_2^2 + \beta_2\tau_0 + \beta_1\tau\right)} \right] e^{(-\tau(\beta_1 + \beta_2))}
\end{aligned}$$

For two coupled excited levels the formula giving the total decaying population can be analytically expressed as

$$\begin{aligned}
n = -\frac{1}{2}\frac{1}{\beta_1 - \beta_2} & \left[J \left(-A_1 e^{\left(\frac{1}{2}\beta_1^2\sigma^2 + \beta_2\tau\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}(\tau - \beta_1\sigma^2)}{\sigma}\right) \right) \beta_1 \right. \\
& + A_1 e^{\left(\frac{1}{2}\beta_1^2\sigma^2 + \beta_2\tau\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}(\tau - \beta_1\sigma^2)}{\sigma}\right) \beta_2 - A_1 e^{\left(\frac{1}{2}\beta_1^2\sigma^2 + \beta_2\tau\right)} \beta_1 \\
& + \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}(\tau - \beta_1\sigma^2)}{\sigma}\right) \left. \right] \left[+A_1 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_1^2 + \beta_1\tau_0 + \beta_2\tau\right)} \right. \\
& + A_2 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_2^2 + \beta_2\tau_0 + \beta_1\tau\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}(\tau - \beta_2\sigma^2 - \tau_0)}{\sigma}\right) \\
& \left. + A_2 e^{\left(\frac{1}{2}\sigma^2\beta_2^2 + \beta_2\tau_0 + \beta_1\tau\right)} \right] e^{(-\tau(\beta_1 + \beta_2))}
\end{aligned}$$

Where we have omitted the t_0 offset of the pulse (setting $t_0 = 0$).

An average decay time τ_{mean} can be defined in order to show the trend of the exciton migration time,

$$\tau_{\text{mean}} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad 3-10$$

For clarity, one can define the percentage p_i of the relative population of recombining species contributing to each of the decay times (A_i, τ_i) by the following formula:

$$p_i\% = A_i\tau_i / \sum A_i\tau_i \quad 3-11$$

It is important to note that the decay rates obtained in a time-resolved PL experiment involve radiative (R) and non-radiative (NR) processes, i.e. in all equations $\beta = \beta_R + \beta_{NR}$. In principle, the knowledge of the luminescence quantum yield Φ from stationary experiments coupled to time-resolved data can allow the determination of the non radiative constants.

The temporal dependence of the UV band emission is very close to that of the laser signal. The life time of the band cannot be determined because it is bellow the temporal resolution of the setup. For the visible band (defect G band), the emission has lifetimes $\tau_1 = 62$ ps, $\tau_2 = 667$ ps. It is clear that the recombination lifetimes of the exciton arising from band to band transition is short and shows non-exponential decay, while the decay times of PL due to defects are relatively long and shows fair biexponential decay characteristic.

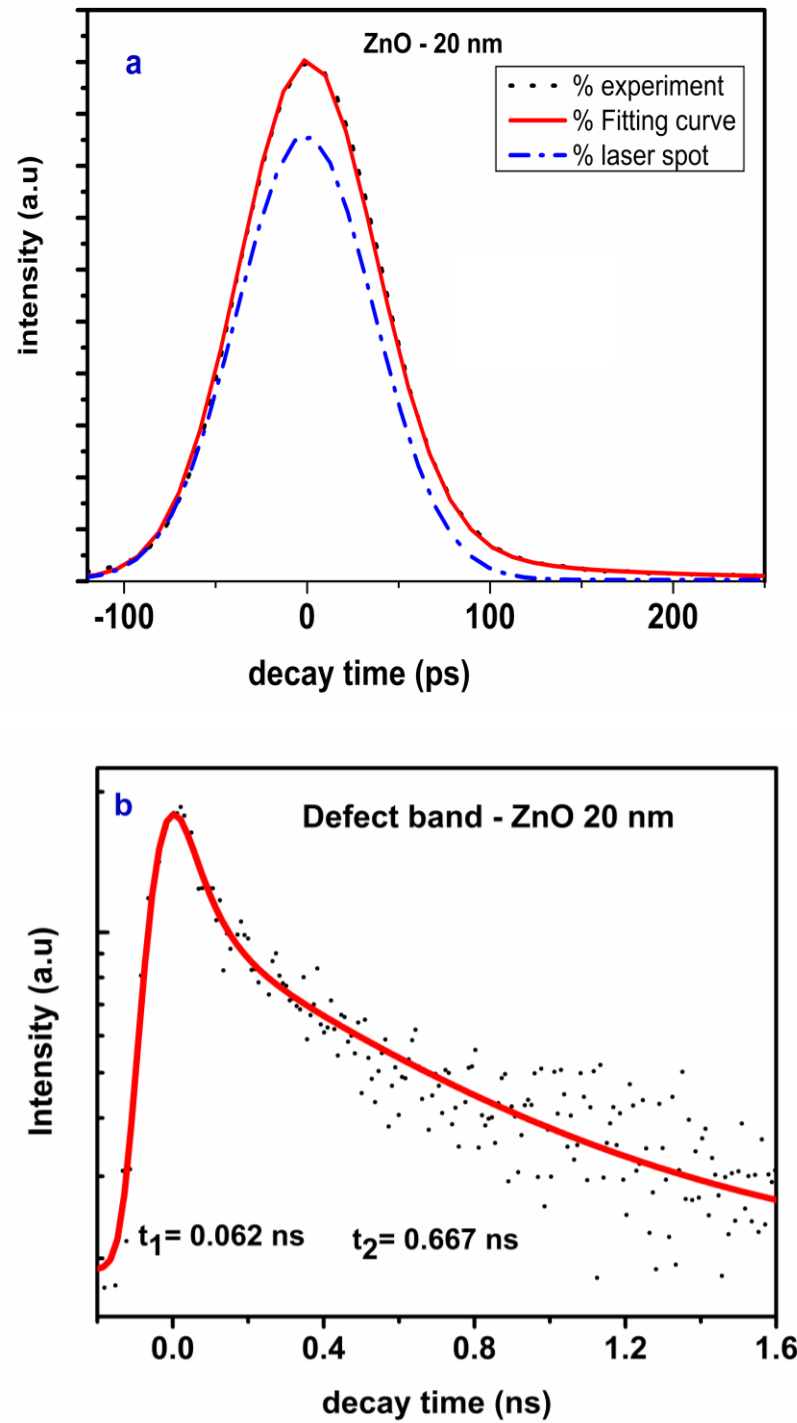


Figure 3.10: Time-resolved PL kinetics of ZnO nanoparticles (a) UV band (b) defect band of size 20 nm. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in text.

3.4.2 Transient and Steady state PL of ZnO nanoparticles (other sizes)

In this section, we will discuss the investigation of optical properties for various sizes of ZnO nanoparticles, which were synthesized by the methods described in chapter two. Figure 3.11 shows the room-temperature PL spectra of various sizes (3.5, 5.5, and 10 nm) of ZnO nanoparticles. These particles were excited with a femtosecond pulsed laser at 267 nm. All nanoparticles show two distinctive emission bands [18] whose relative intensity depends on size of nanoparticles. The broad band around 520-550 nm is enhanced with size reduction, i.e., with the enlargement of surface area of the quantum dots.

For further investigation, steady state PL measurements were collected from the front face geometry of the samples with a Jobin-Yvon Fluorolog spectrometer using a xenon lamp (500 W) as an excitation source. Figure 3.12 shows PL spectra from a drop cast and dry film of ZnO nanoparticles (size 3.5 nm) on glass substrate. As in the previous experiments, the emission spectrum contains two bands. The maximum of the relatively weak and narrow emission band in the UV spectrum is located at 363 nm. This band can be assigned to the band-edge emission from ZnO nanoparticles.

A more intense broad emission band is observed in the visible part of the spectrum (535 nm). As discussed above, this broad peak is presumably due to emission from vacancies or defects that are intrinsic to most synthesis methods. In addition, the intensity of the visible emission increases as the excitation wavelength increases as shown in Figure 3.12.

Van Dijken et al [23] found the exciton and visible emissions are size dependent and proposed a mechanism for luminescence of ZnO summarized below.

Figure 3.13 shows a scheme of the radiative relaxation processes that take place upon photoexcitation of a ZnO quantum dot. The non-radiative recombination processes which occur after photoexcitation of a ZnO quantum dots are not presented in this scheme. In this figure, the band edges are shown as well as a deep trap level in the bulk of the particle, V_o^* . The energy distribution of an O^{2-}/O^- state at the surface of the particle is shown. The electronic transitions are indicated with arrows.

If a ZnO quantum dot is excited with photon energy, an exciton is created and several processes occur.

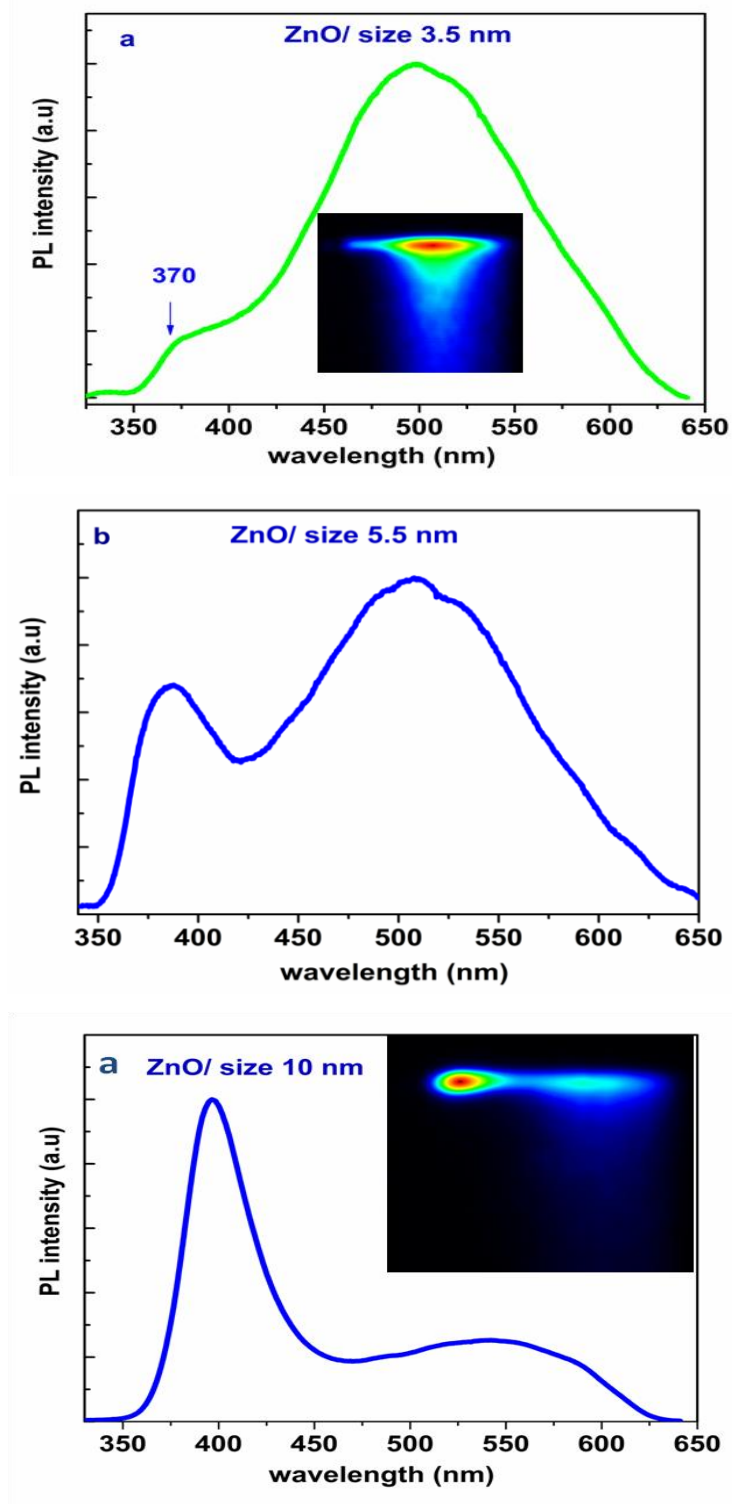


Figure 3.11: : Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) of ZnO nanoparticle with various sizes synthesized by Sol.gel. Method (a) 3.5 (b) 5.5,(c) 10 nm. Inset figure, 3D- streak camera images. Sweep times 10 ns.

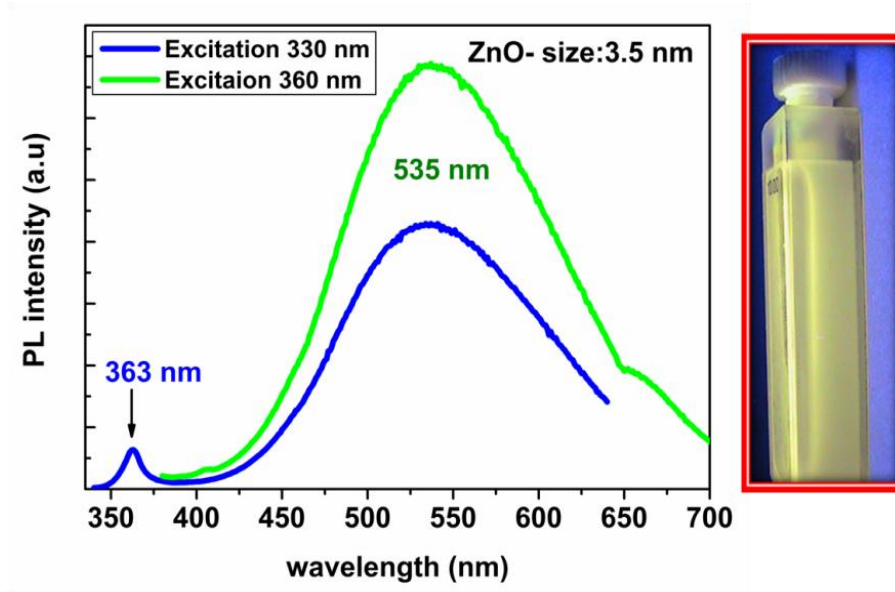


Figure 3.12: Steady-state PL spectra of ZnO nano particles at room temperature (Excitation with 330 and 360 nm) (Left); Green emission photograph of colloidal ZnO nanoparticles under irradiation with 365 nm ultraviolet light from a UV lamp are presented on the right.

The three competitive processes on the excitonic level illustrated in figure 3.13 (a-c) are: radiative recombination with transition rate T_{cv} , resultant emission of a UV-photon (A), trapping of the hole at the surface state O_s^{2-} with transition rate T_{sv} (while the electron remains in the conduction band with rate), which is oxidized to O_s^- (B), and trapping of the electron at the surface T_{cs} (while the hole remains in the valence band). In this case, the trapped hole is transferred to the oxygen vacancy $V_o^\bullet$ which is oxidized to $V_o^{\bullet\bullet}$ (C). The transition probabilities (P) for these processes are:

$$P_{cv} = \frac{T_{cv}}{T_{cv} + T_{sv} + T_{cs}} \quad 3-12$$

$$P_{sv} = \frac{T_{sv}}{T_{cv} + T_{sv} + T_{cs}} \quad 3-13$$

$$P_{cs} = \frac{T_{cs}}{T_{cv} + T_{sv} + T_{cs}} \quad 3-14$$

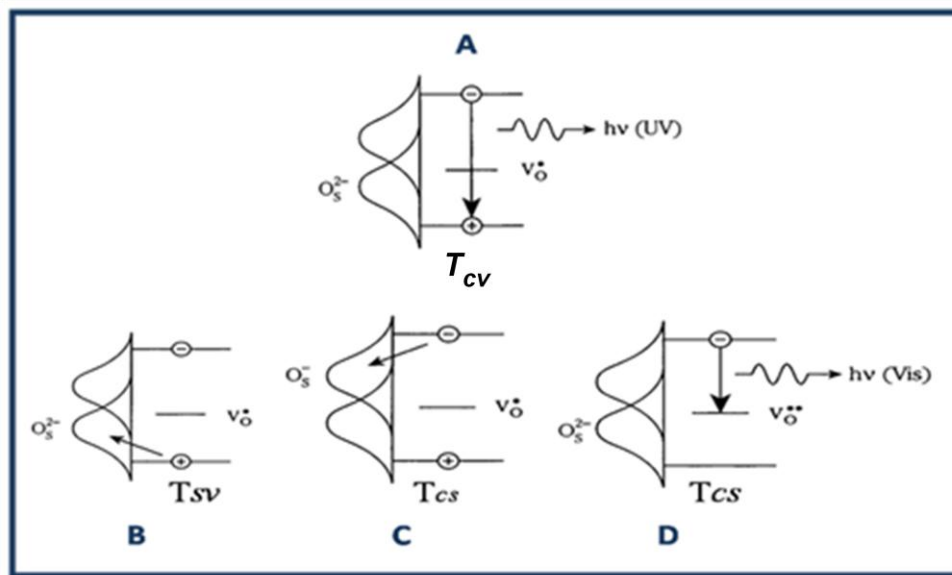


Figure 3.13: A schematic overview of the relaxation processes that take place upon photoexcitation of a ZnO particle. The band edges are shown as well as a deep trap level in the bulk of the particle. At the surface of the nanoparticle, an energy distribution of an O^{2-}/O^- state is shown. The arrows indicate transitions represented by T. The subscript to this letter indicates the transition pathway from initial to final state of the electron. These states are conduction band (c), the valence band (v), the surface (s). (A) The exciton relaxes to its ground state which gives rise to the UV emission. (B) The hole gets trapped in a surface state O_s^{2-} which is oxidized to O_s^- . (C) The trapped hole is transfer to the oxygen vacancy V_o^* which is oxidized to V_o^{} . (D) Recombination process of electron in conduction band with the trapped hole resultant the visible emission [20,21].**

The transition rates for both surface trapping processes decrease as the particles size increases since the surface -to- bulk ratio decreases. The transition rate of the exciton recombination from conduction band to valence band will not be strongly influenced by the particle size and therefore the intensity of the UV emission will increase as the size of ZnO nanoparticles increases, as is shown in Figure 3.7 (a) and Figure 3.11. The other process is the recombination of electron in conduction band with the trapped hole which give rise the visible emission as shown in Figure 3.13 (D). This visible emission arises from the natural defect chemistry of ZnO which can have several types of point defects

depending on fabrication process such as interstitial atom or vacancies, both anionic and cationic.

Various studies in the literature of electron paramagnetic resonance (EPR) have shown that oxygen vacancies containing one electron ($V_o^\bullet$) are the predominant paramagnetic defects [12,22,23]. These defects in crystalline ZnO are represented by a level approximately 2 eV below the conduction band edge [24] and it has been proposed they are the recombination centers for the visible emission in ZnO. The ($V_o^\bullet$) center can only serve as the recombination center for the visible emission after formation of a ($V_o^{\bullet\bullet}$) center has taken place as shown in figure 3.13. Other works in the literature [29,30] propose that the visible emission originates from the transition involving a shallow donor and a deep trap.

The PL kinetics of ZnO nanoparticles of size 3.5 nm for exciton and defect band is shown in figure 14. The kinetics could be fitted by the method described in previous section. The temporal dependence of the UV band emission of size 3.5 nm is very close to that of the laser signal as we noted previously. For the visible band ascribed to structural defects, the emission decays in $\tau_1 = 645$ ps, $\tau_2 = 8.37$ ns. In comparison of ZnO size 20 nm, this result shows that the emission of the defect band is longer-lived as the size of ZnO nanoparticles decreases. In the literature, 90 ps UV emission decay was observed at room temperature in bulk ZnO sample [31]. This time scale is in a good agreement with our fast decay measurements.

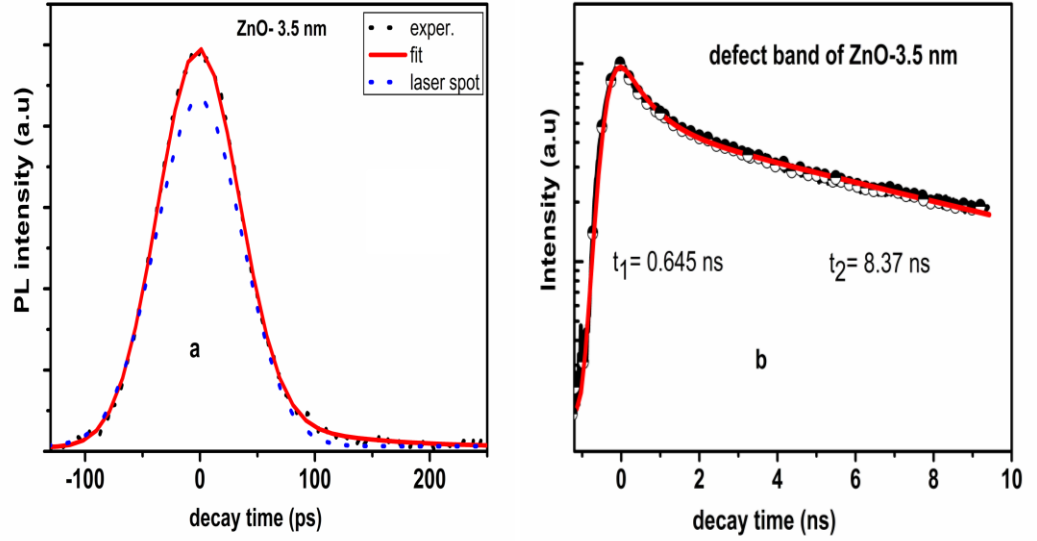


Figure 3.14: : Time-resolved PL kinetics of ZnO nanoparticles (a) UV band (b) defect band of size 3.5 nm. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in text.

3.5 Quantum confinement effect

The optical properties of semiconductor materials are usually determined by electronic transitions within the material and light scattering effects. The electrons and holes existing in a semiconductor material form excitons, resulting from Coulomb bound electron-hole pairs. Thus, the optical nature of semiconductors can be understood by investigating the properties of the excitons. The distance between the electron and the hole within an exciton is called Bohr radius of the exciton (a_B). Typical exciton Bohr radius of semiconductors is of a few nanometers. In bulk semiconductors, the exciton can move freely in all directions while in quantum dot the exciton can not move freely in any direction. When the size of a semiconductor nanocrystals is reduced to the same order as the Bohr radius of bulk exciton, i.e., to a few nanometers, quantum confinement effect occurs and the optical properties of exciton are changed. Such effects were observed by Berry [28,29] and Brus [34] for reduced sized semiconductor nanocrystals in colloidal dispersions. They can be related to the increase of the band gap when particle size decreases, which causes a blue shift in the band gap as shown schematically in Figure 3.15.

The Bohr radius (a_B) is given by:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2} \quad 3-15$$

where ε is the dielectric constant of the medium supposed isotropic, e is the electronic charge, $\hbar$ is the Planck constant and μ the reduced effective mass of the electron and the hole ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$), m_e^* and m_h^* are the effective mass of the electron and hole in unit m_0 respectively. The resulting Bohr radius is much larger than that of hydrogen atom, since the effective of mass of the charge carriers are a small fraction of the electron rest mass m_0 . The values of Bohr radius a_B for the common semiconductor are in the range of 1-10 nm, and for ZnO between 1.8 -2.4 nm. On the theoretical side analysis, the optical properties of semiconductor nanocrystals depend strongly on the ratio of the nanocrystals radius to the Bohr exciton radius of the bulk. Depending on this ratio, the confinement of the nanocrystals can be classified to three different regimes. As charged particles, electrons and holes have two potentials: the interaction Coulomb potential and the spherical well potential that quantify the kinetic energies of the exciton. The Coulomb energy scales as $e^2/\varepsilon R$, whereas the exciton kinetic energy in the well of radius R scales as $\hbar^2/2\mu R^2$. Therefore, the relative magnitude of the two potentials enables us to distinguish between these different regimes [31] as the following:

i) Case1: Weak confinement regime:

In this regime, the Coulomb energy is much larger than the confinement energy, and the particle size is much larger than the Bohr radius $R \gg a_B$. In this case, the *exciton* is confined as a whole and the quantification of the movement of the center of mass is accomplished. Then the envelope wave function of the *exciton* is the product of two wave functions describing the movement of the *exciton* with respect to the center of mass, and the movement of the center of mass confined in the infinite spherical well. By solving the Schrödinger equation, the lowest exciton energy is given by:

$$E_n = E_g - E_{ex} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2MR^2} \quad 3-16$$

where E_g is the band gap energy of the bulk, $M = m_e^* + m_h^*$, R is a radius of potential well, n is quantum number, and E_{ex} is the exciton binding energy which can be estimated by using the first order perturbation theory as

$$E_{ex} = \langle 00 | W_{e,h} | 00 \rangle = \iint \psi_0(r_e) \psi_0(r_h) W_{e,h}(r_e, r_h) \psi_0(r_e) \psi_0(r_h) d^3 r_e d^3 r_h \quad 3-17$$

where $W_{e,h}$ is the transitions probability.

The energy of $(n+1)^{th}$ optical transition is

$$E_{n+1} = E_g - E_{ex} + \frac{\pi^2 \hbar^2 (n+1)^2}{2MR^2} \quad 3-18$$

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2MR^2} (2n+1) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{4MR^2} (n+1/2) = \alpha (n+1/2) \quad 3-19$$

where

$$\alpha = \frac{\pi^2 \hbar^2}{4MR^2} \quad 3-20$$

ii) Case 2: Strong confinement regime:

The Coulomb interaction energy for electron and hole in this regime is negligible with respect to confinement energy and the particle size is much smaller than Bohr radius $R \ll a_B$. In this case, both electron and hole are confined separately. The movement of both carriers is independent and they are considered separately confined in the infinite spherical potential. Confinement energies of the electron and hole depend only on n and l quantum numbers and can be written as

$$E_{n,l}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m_{(e,h)}^* R^2} \quad 3-21$$

where $\alpha = \hbar^2 / 4MR^2$ have constant values depending on quantum numbers n, l : $\alpha_{1,0} = \pi$, $\alpha_{1,1} \approx 1.43\pi$, $\alpha_{1,1} \approx 1.83\pi$, etc... M is the effective mass of the exciton (exciton center of mass) [48]. In a crude approximation M is the sum of the effective masses of the hole and the electron; $M = m_e^* + m_h^*$, which corresponds to the case of a Wannier exciton.

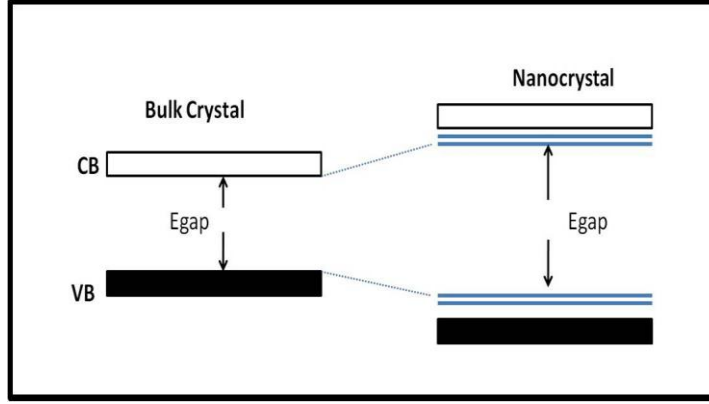


Figure 3.15: Schematic representation of the change of energy gap from bulk to nanocrystal, which causes a blue shift in the band energy. The valence band (full, black) and conduction band (empty, white) are denoted as VB and CB respectively.

Calculation of selection rules for dipolar transitions shows that in the optically allowed transitions, the quantum numbers n and l are conserved. By perturbation approach, the Coulomb energy is calculated and the total energy of the first optical transition 1S-1S ($n_e=n_h=1, l_e=l_h=0, m_e=m_h=0$),[48] is given by

$$E_{1s-1s} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2 \mu_{e,h}} - \frac{1.736e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad 3-22$$

where ($E_{coulomb} = \frac{1.736e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$) is the Coulomb energy correction for electrons in the 1S level.

iii) Case 3: Intermediate confinement regime:

Here, the Coulomb energy is no longer negligible with respect to confinement energy, and in this regime the particle size $R \approx a_B$. In general, the electron and the hole have large different effective masses $m_e < m_h$, so that, the electron is the lightest particle, and only its movement is confined. To overcome this problem, the results of strong confinement are taken as starting point to diagonalize the Hamiltonian and to use a variational calculation or a perturbative calculation to take into account the Coulomb interaction.

Now, the relationship between optical absorption and size of nanocrystals can be obtained using the Hamiltonian of the hydrogenic exciton in the effective mass model. In this model the energy of the lowest excited state writes as:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2 \mu_{e,h}} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad 3-23$$

where R = is the particle radius, ϵ_0 the permittivity of free space, and E_{Ry}^* the effective

Rydberg energy ($E_{Ry}^* = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}$).

In this expression, the first term is the gap energy of the bulk crystal (3.5eV). The second additive term is the total kinetic energy of the confined electron and hole. The third term originates from the fact that for very small particles the Coulomb interaction may be treated as a perturbation. This term represents the interaction of the unperturbed electron and the charge density of the hole which lowers the energy. Finally the fourth term comes from an additive Coulomb attraction because the actual charge density is different from the sum the two unperturbed charges and lowers also the energy. Here, the Coulomb coefficient (1.786) is an exact analytic figure resulting from the integration of the electronic potential assuming a wave function $\Psi(r)$ 1s and a charge density $\rho(r) = \Psi^2$.

From equation (3.23), one can see that when the radius of semiconductor particle decreases, the energy for the lowest excited states increases. In other words, as the particle become smaller, the band gap increases and blue shift occur.

In order to investigate the band gap variation related to the quantum confinement effects, optical absorption for different sizes of ZnO nanoparticles has been obtained. The absorption data at room temperature for all ZnO nanoparticles are shown in Figure 16 (a). From this figure, it can be observed that the excitonic peak/absorption band edge is found to be blue shifted from 3.295 to 3.527 eV as the particle sizes decreases and this could be attributed to the confinement effects. Figure 16 (b) shows that the absorption onset depicting the energy of the lowest excited state of the exciton depends on the ZnO nanoparticles sizes. The experimental absorption onset energies fall exactly on the theoretical curve calculated by Equation (3.23) by taking $m_e = 0.24$, $m_h = 0.45$ and $\epsilon = 3.7$, in good agreement with the quantum confinement model. The energy of the lowest

excited state is almost saturated while extending to the upper size limit of 20 nm [32]. From Equation (3.15) the Bohr radius a_B of ZnO is ~ 2.4 nm. From Figure 16 (b), it is clear that ZnO nanoparticles of size 3.5–5.5 nm lie in the intermediate regime $R \approx a_B$ and ZnO of size 10–20 nm lie in the weak confinement regime $R > a_B$. In the following section, we analyze the photoluminescence spectrum of ZnO nanoparticles based on different excitation wavelengths.

Since the quantum confinement affects the electronic band structure of the semiconductors, it is expected that for small particles the photoluminescence properties will be changed.

The transient PL spectra of ZnO nanoparticles were measured in order to investigate the influence of nanoparticles size on the emission. Figure 3.17 (a) shows the room-temperature transient PL spectra for different sizes (3.5, 5.5, 10, 20 nm). All nanoparticles show the two distinct emission bands already described before: the UV peak corresponding to the ZnO band-edge emission of the free exciton[33] , and a broad emission band in the visible region of the spectrum attributed to intrinsic point defects such as oxygen vacancies[15,18] .

Intensities

First, the most important observation is that the relative intensity of two PL bands depends on the size of the nanoparticles. The relative intensity of these two transient emission bands depends on the size of the nanoparticles. In Figure 3.18 we have reported the intensity ratios of UV and defect-related PL bands vs. particle size determined by their respective peak areas. The green PL band peaked around 520-550 nm is strongly enhanced with size reduction, i.e., with the increase of the total surface area in the particle ensemble volume resulting from the decrease of the individual particles surface and larger surface area to volume ratio [38].

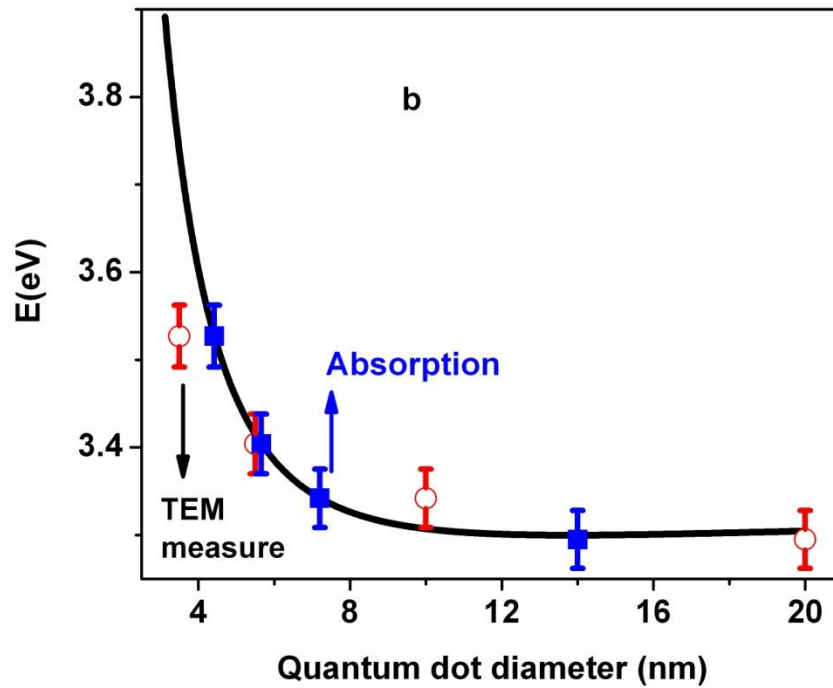
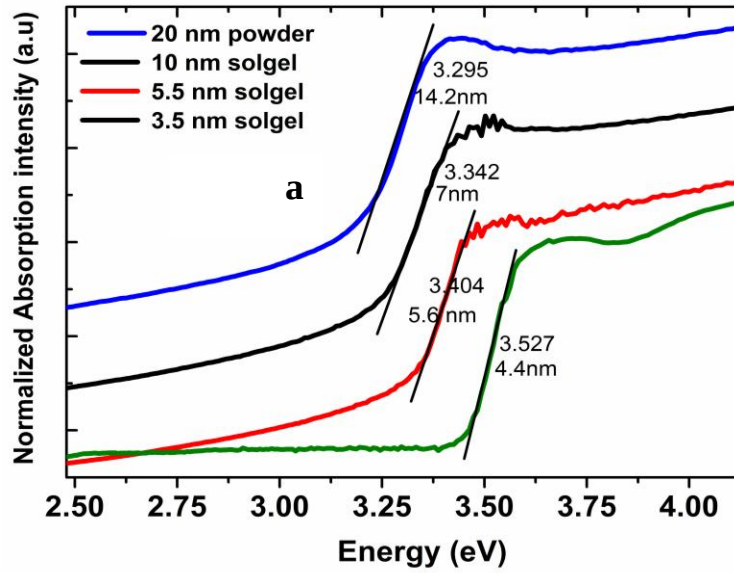


Figure 3.16: (a) Absorption spectra near the band edge for various ZnO nanoparticle sizes. (b) Dependence of the lowest excited state vs ZnO nanoparticle diameters as calculated from the model described in the text (solid line). Squares correspond to the optical absorption onsets determined experimentally. Circles are the energies values deduced from the particle sizes observed by TEM and reported in Eq. 3 23.

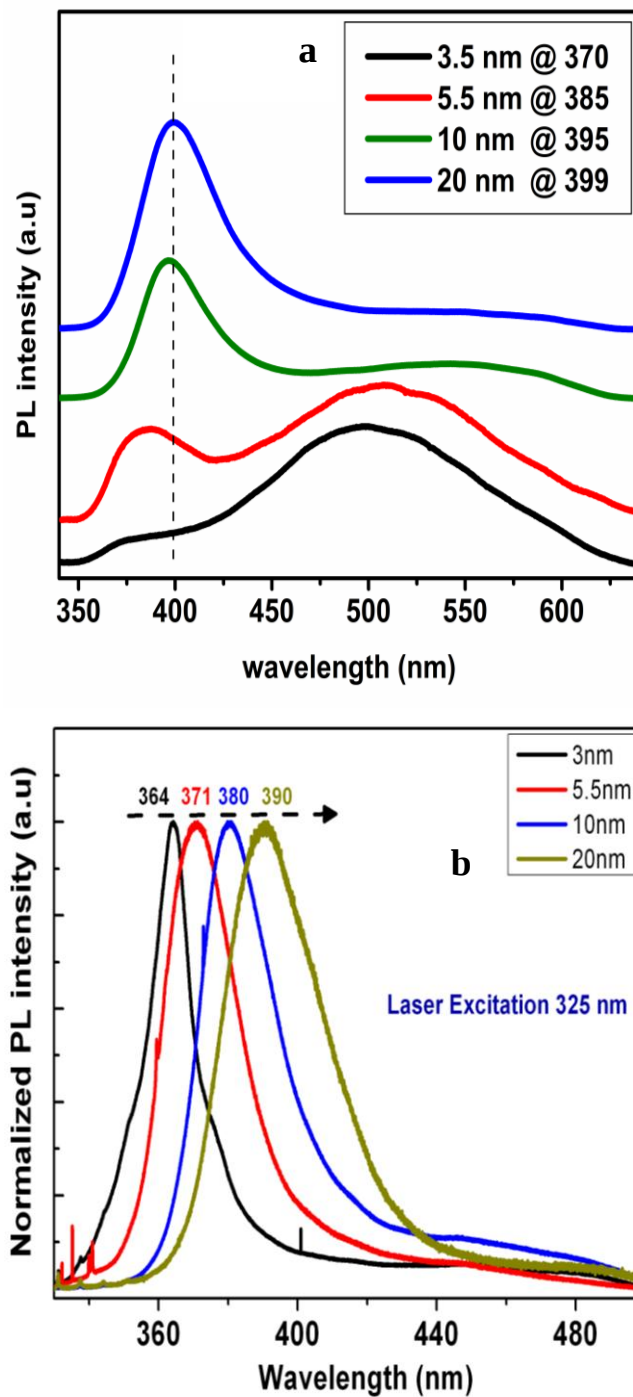


Figure 3.17: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) for ZnO nanoparticle various sizes (3.5, 5.5, 10, and 20 nm) (a). Sweep time 10 ns. Continuous-wave PL spectra (excitation 325 nm) of ZnO nanoparticles (b).

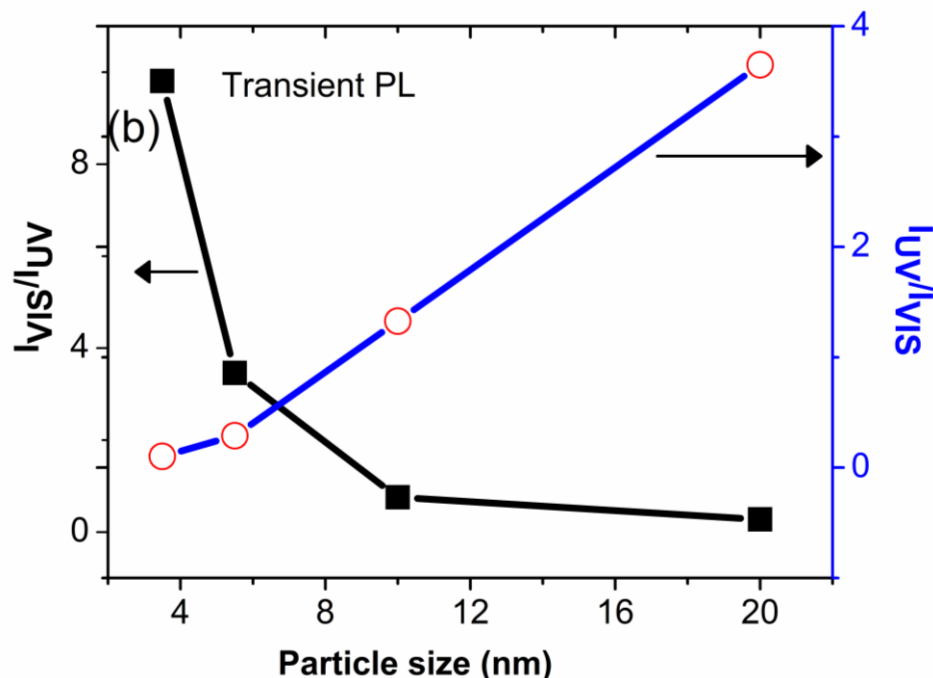


Figure 3.18: Variation of the transient PL intensity ratio of the green band and the UV band against particle size. The intensities are determined from the respective areas of the two bands.

Emission energy

Second, in Figure 3. 17(a), we can see a clear blue shift of the UV peak from 399 to 370 nm with size reduction. The blue shift behavior is naturally explained by the expected quantum confinement, which generally shifts the energy levels of the conduction and valence bands apart, causing a blue shift in the transition energy as the size of nanoparticles decreases as we discuss these phenomena previously. The PL results are in agreement with optical absorption measurements shown in Figure 3.16. Figure 3.17 (b) displays the normalized room-temperature stationary PL spectra of various sizes of ZnO nanoparticles obtained on a Renishaw Invia Raman microscope spectrometer with excitation 325 nm (University of Warwick, UK). They present a behavior similar to the transient PL spectra excited at 267 nm. These results are in a good agreement which obtained in literature [38].

The UV peak emissions with different excitation wavelengths as a function of particle size are summarized in Figure 3.19. For both experiments we find the same trend: the UV Peak emission increases as the particle size increases.

Finally, another evidence for quantum confinement in our particles is given by the determination of the Stokes shift E_s , which characterizes the energy difference between the maximum absorption transition and the maximum emission energy E_{PL} .

We define this difference in quantum dots as

$$E_s = E - E_{PL}$$

where E is the energy of the lowest excited state as discussed previously.

For sizes of 10, 5.5, and 3.5 nm, $E_s = 0.044$, 0.073, and 0.331 eV, respectively.

We find therefore a drastic increase of E_s for the smaller size. This behavior of E_s vs. size is expected when quantum confinement takes place.

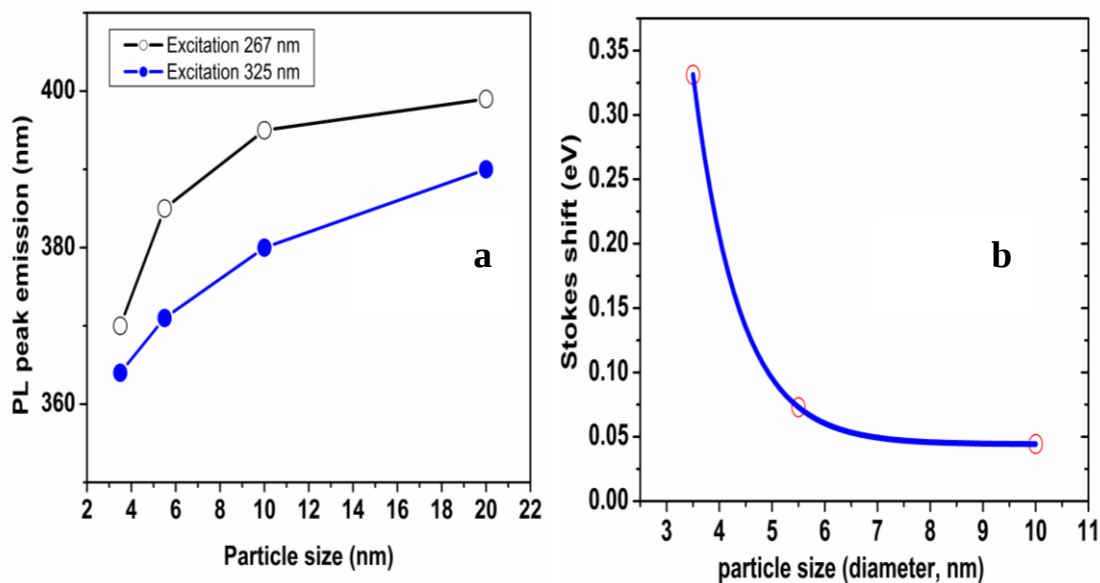


Figure 3.19: UV peak emission with two different excitation wavelengths as a function of particle size (a) and estimate of the Stokes shift variation with size by taking emission energies obtained for an excitation of 325nm (b).

3.6 Optical properties of ZnO:N nanocrystals

The technical issues of p-type doping of ZnO are of importance for applications in optical devices such as diode lasers. In order to make such devices, both n-type and p-type doped ZnO are required. Tuskazaki et al. [35] succeeded in the fabrication of a ZnO based blue light-emitting diode LED operated at room temperature. In this section we will discuss the optical properties of ZnO doped with N at different concentrations.

The transient PL spectra of undoped n-type and high concentration N-doped (ZnO:N) p-type ZnO nanoparticles (size 20 nm) is shown in Figure 3.20 (a) for the excitation wavelength of 267 nm. Both undoped and high concentration N-doped (ZnO:N) nanoparticles reveal the two typical emission bands already discussed, the near band edge UV peak and the defect band emission peak. We notice in this figure that the undoped ZnO nanoparticles show a UV peak at 386 nm and the defect band centered around 540 nm. However, for the N doped ZnO nanoparticles, the UV peak is centered at 395 nm, while the defect emission is centered at 545 nm. Therefore, the UV peak is shifted by $\Delta\lambda = 9$ nm toward the low energy for the N doped ZnO. Figure 3.20(b) shows the stationary PL spectra of the undoped and doped ZnO. The measurements were obtained on a Renishaw Invia Raman microscope spectrometer with a laser excitation of 325 nm, which is above the band gap of ZnO. In this case the undoped ZnO nanoparticles exhibit a peak at UV 390 nm while for the N doped ZnO nanoparticles, the UV peak is centered at 413 nm and broadened. This peak might originate from the electron transition from shallow donor level occupied by oxygen vacancies and doping nitrogen atoms occupying the top of valence band levels [36]. Furthermore the incorporation of N into ZnO leads to a redshift and a broadening of the NBE peak reported in literature for N doped ZnO [41].

Figure 3.21 (a,b) shows the time resolved PL, measured at room temperature with excitation wavelength 267 nm of N doped ZnO with different N concentrations. We again observe the UV and defect emission bands. It should be noted that for the low doped sample the defect emission is intense and centered around 550 nm, while in the case of high doped samples this defect emission is reduced. Thus by increasing the concentration of nitrogen in ZnO the near band edge emission is increased and the defect photoluminescence is reduced.

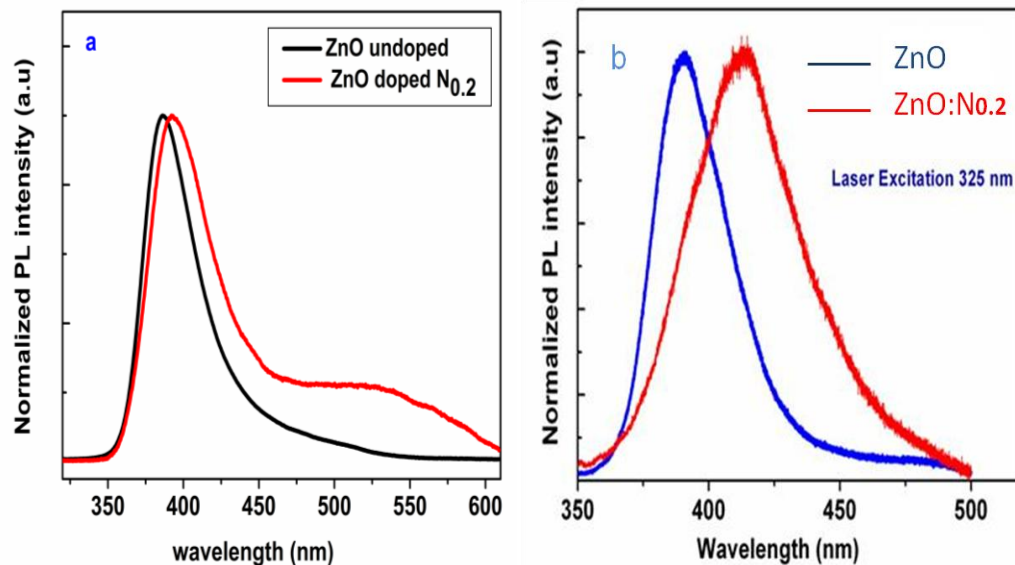


Figure 3.20: : PL spectra of undoped n-type and N-doped p-type ZnO nanoparticles with different excitation wavelength. (a) Time resolved PL, measured at room temperature with excitation wavelength 267nm. (b) Stationary PL spectra obtained on a Renishaw Invia Raman microscope spectrometer with excitation 325 nm.

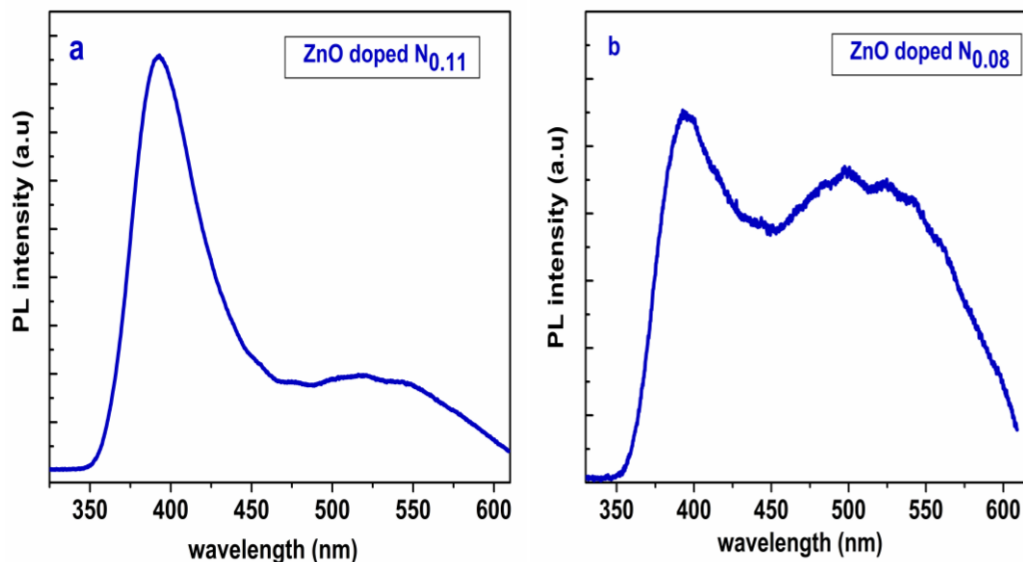


Figure 3.21: Time-resolved PL spectra of ZnO:N at different N concentrations (a,b), measured at room temperature with excitation wavelength 267 nm.

3.7 Transient PL of ZnO thin films with and without AlN buffer layer

In previous sections we discussed the optical properties of ZnO nanoparticles. In this section, we present other interesting optical properties of ZnO thin films deposited on top of a buffer layer grown on Si(100) substrates. Such films are amenable for applications to opto-electronic devices. Indeed, the fabrication of such layers is an easy technique commonly used in semiconductor industry and compatible with the microelectronic process fabrication of devices at low temperature on Si(100) substrates.

Figure 22 shows PL spectra of Zinc oxide thin film grown on a Si substrate without a buffer layer. The strong peak at 389 nm, corresponding to the band-edge emission of the ZnO due to the free exciton [37]. It is tempting to ascribe the emission peaks at 411, 431, 500, 545 nm to the intrinsic point defect such as, zinc vacancy, zinc interstitials, oxygen vacancies, oxygen interstitials, and zinc antisites [20,42,43]. However, these peaks may also stem from interference effects with the silicon layer. The spacing observed between them is about 40 nm, which roughly corresponds to interference fringe spacing found for 1000 nm thick ZnO deposited on Si [44]. In fact when a thick buffer layer of AlN is used, these peaks are not observed.

It is also reported that the defect emissions depend on the fabrication process of zinc oxide [45]. Transient PL spectra of zinc oxide film grown on Si substrate with different buffer layer (AlN) thickness of 600 and 1400 nm are shown in Fig. 23 (a, b). In Figure 23 (a), a strong UV emission at 393 nm and weak emissions at 432 and 512 nm were observed. Assuming interference effects can be neglected here, these peaks may come from intrinsic point defects, zinc interstitials and oxygen vacancy respectively. By increasing the thickness and improving the crystal quality of the buffer layer AlN, the structure of the ZnO film improves and the PL emission from intrinsic point defect is significantly reduced while the UV emission at 405 nm is enhanced as shown in Figure 23 (b). These PL spectra are characteristic of the crystalline quality of ZnO/AlN/ Si thin films. When ZnO is directly deposited on silicon substrate, a 1 nm to 3 nm thick SiO₂ layer is formed. The consequence is a loose of stoichiometry in ZnO and the appearance of non-bonded Zn as zinc interstitials and of oxygen vacancies. The use of an AlN buffer layer enables on one hand to avoid such an oxygen deficiency and on the other hand to adapt the crystallographic parameters of the surface in order to grow epitaxial ZnO.

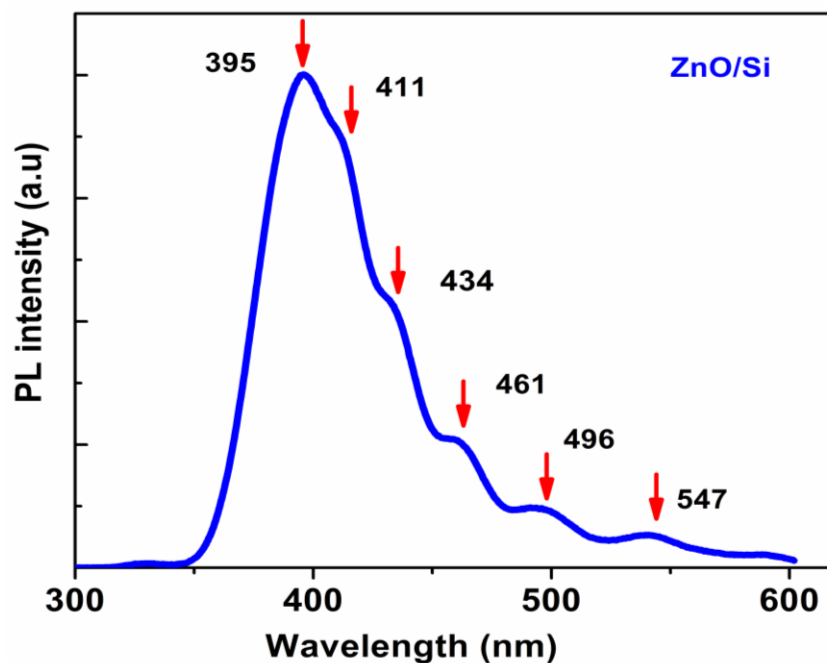


Figure 3.22: : Room temperature time-resolved PL spectrum from Zinc oxide thin film grown on a Si(100) substrate without a buffer layer. Excitation wavelength 267 nm. Time integration: 10 ns.

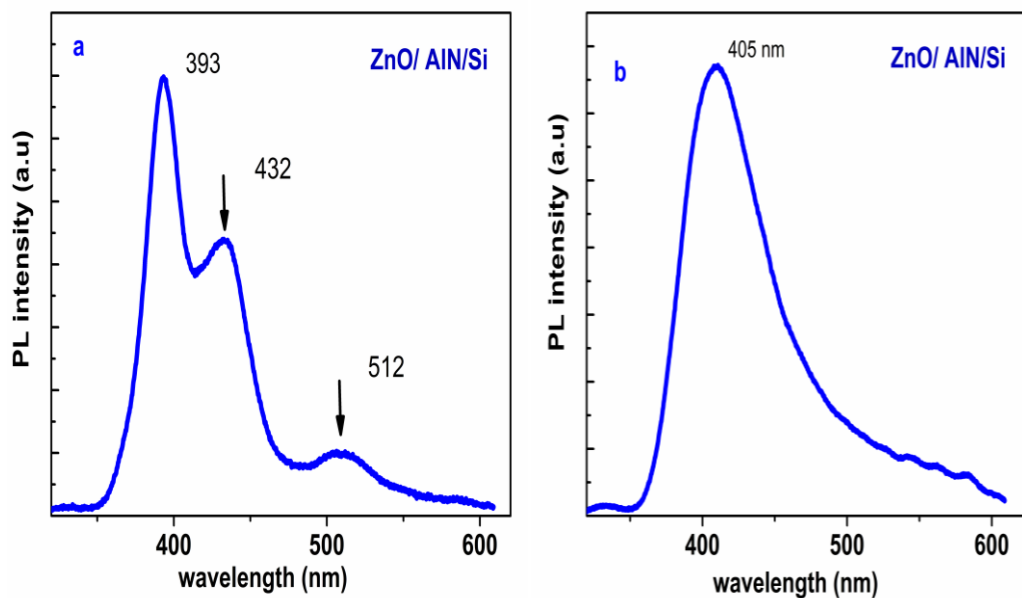


Figure 3.23: Room temperature time-resolved PL spectrum from Zinc oxide thin film grown on Si(100) substrate with a AlN buffer layer (a) 600nm, (b) 1400 nm. Time integration: 10 ns.

3.8 Transient PL of ZnO-coated MWCNTs

In this section, we unravel an interesting observation of strong UV luminescence enhancement from hybrid structures obtained by ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Figure 3.24 shows the room-temperature transient PL spectra of ZnO coatings with various thickness deposited on MWCNTs hybrid structure grown on Si(100) substrate. A strong UV emission peak occurs at about 395 nm corresponding to the near-band-edge emission of ZnO microcrystals. This is consistent with generally obtained PL spectra of ZnO nanorods grown by hydrothermal methods [46]. The PL UV emission is decreased as the thickness of ZnO deposition increases. Furthermore, the intensity of visible emission arising from the defects is much less intense than the UV emission.

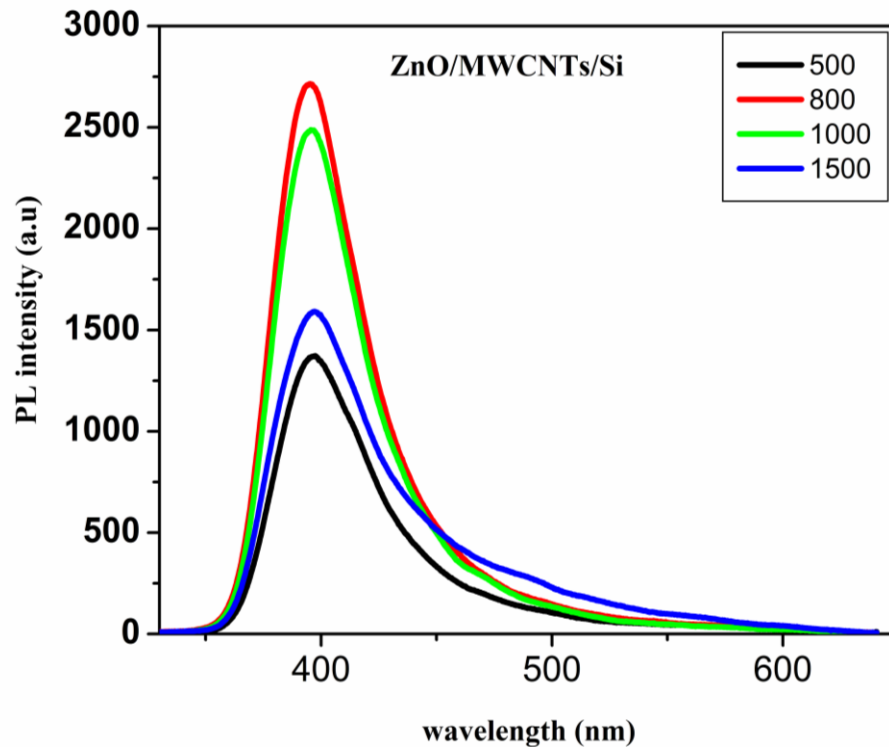


Figure 3.24: Room temperature time-resolved PL spectrum from Zinc oxide coated MWCNTs grown on Si(100) substrate. The thickness of ZnO coatings are 500,800, 1000, and 1500 nm. Time integration: 10 ns.

In the ZnO/MWCNT composites PL spectra, one can notice that the broad and asymmetric UV peak at 390 nm increases and reaches a maximum value for 800 nm ZnO thickness. Its intensity is 3 times larger than the signal obtained for the ZnO/Si sample. However, this intensity decreases with further increasing the thickness up to 1500 nm of ZnO on MWCNTs but still remains more intense than the one obtained for ZnO/Si. The relatively sharp UV emission peak for higher thicknesses indicates that in these case the ZnO film is highly crystalline and of good structural quality.

The increase of the band edge emission intensity may be explained by the nanorods structure of the ZnO/MWCNTs obtained nanostructures with a convex end shape (nano cones at the top). One can observe (see Chapter 2) that such a nanorod-like structure with higher specific surface is more marked for lower thicknesses (800-1000 nm). Other parameters may participate to this intensity enhancement of the band edge emission such as surface Plasmon effect [45]. In fact, the influence of MWCNTs to the ZnO band-edge emission by charge transfer cannot be ruled out. Some investigations are still in progress in order to better understand the PL enhancement behaviour of these new ZnO/MWCNTs composites that seem to be promising for the development of new optical devices.

3.9 Conclusions

In this chapter, we have highlighted the photoluminescence for different morphology of ZnO such as nanoparticles, N-doped ZnO, thinfilms of ZnO using buffer layer. The size dependent optical bandgap is systematically investigated. The PL results showed the relative intensity of ultraviolet (UV) and visible emissions bands depend on the size reduction. The green luminescence can effectively be quenched as the size of nanoparticles increases. Moreover, a blue-shift of photoluminescence and absorption edge is observed as the size of ZnO nanoparticles diminishes, which indicates a quantum confinement regime beginning for quite large sizes below about 20 nm. Time-resolved PL of ZnO nanocrystals reveal that the lifetime of the NBE exciton should be extremely short, while the defect-related visible emission is relatively long-lived and exponential.

Additionally, the PL zinc oxide film growing on Si substrate with different thickness buffer layer (AlN) shows a strong UV emission at 395 nm and weak emissions

at 432 and 512 nm. It comes from the intrinsic point defect, zinc interstitials and oxygen vacancy respectively. By increasing the thickness and improving the crystal quality of the buffer layer AlN, the ZnO film improved and the PL emission from intrinsic point defect significantly reduced and enhanced the UV emission at 395 nm.

References

- [1] A.B. Djuricic, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 103107.
- [2] A.B. Djuricic, Y.H. Leung, W.C.H. Choy, K.W. Cheah, W.K. Chan, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2635.
- [3] C.-min HOU, K.-ke HUANG, Z.-min GAO, X.-shan LI, S.-hua FENG, Y.-tao ZHANG, G.-tong DU, Chemical Research in Chinese Universities 22 (2006) 552-555.
- [4] J.H. Jun, H. Seong, K. Cho, B.-M. Moon, S. Kim, Ceramics International 35 (2009) 2797-2801.
- [5] K. Bando, T. Sawabe, K. Asaka, Y. Masumoto, Journal of Luminescence 108 (2004) 385-388.
- [6] J. Fallert, R.J.B. Dietz, M. Hauser, F. Stelzl, C. Klingshirn, H. Kalt, Journal of Luminescence 129 (2009) 1685-1688.
- [7] A. Allenic, W. Guo, Y.B. Chen, M.B. Katz, G.Y. Zhao, Y. Che, Z.D. Hu, B. Liu, S.B. Zhang, X.Q. Pan, Adv. Mater. 19 (2007) 3333-3337.
- [8] K. Reimann, M. Steube, D. Fröhlich, S.J. Clarke, Journal of Crystal Growth 189-190 (1998) 652-655.
- [9] D. Bera, L. Qian, S. Sabui, S. Santra, P.H. Holloway, Optical Materials 30 (2008) 1233-1239.
- [10] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501.
- [11] Q. Ou, K. Shinji, A. Ogino, M. Nagatsu, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 205104.
- [12] R. Maity, S. Das, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 25 (2005) 605–612.
- [13] N.J. Kim, S. Choi, H.J. Lee, K.J. Kim, Current Applied Physics 9 (2009) 643–646.
- [14] S. Erdal, A. Serdar, Y. Mehmet, Y. Mustafa Tolga, K. Tevhit, E. Mehmet, Journal of Nanomaterials 2012 (2011).
- [15] G.V. Lashkarev, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, A.I. Ievtushenko, I.I. Shtepliuk, V.D. Khranovskyy, Low Temp. Phys. 37 (2011) 226.

- [16] J.J. Finley, Semiconductor science and nanotechnology, Fundamentals and Application, <http://www.wsi.tum.de/Research/FinleygroupE24/Teaching,Technical> University Munich, 2004.
- [17] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 403.
- [18] J.S. Kang, H.S. Kang, S.S. Pang, E.S. Shim, S.Y. Lee, Thin Solid Films 443 (2003) 5-8.
- [19] M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher, Journal of Luminescence 54 (1992) 35-42.
- [20] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943.
- [21] J. Zhong, A.H. Kitai, P. Mascher, W. Puff, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3644-3649.
- [22] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, J. Appl. Phys. 106 (2009) 071101.
- [23] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, The Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 1715-1723.
- [24] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, The Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 1715-1723.
- [25] A.L. ROEST, (2003).
- [26] M. Anpo, Y. Kubokawa, The Journal of Physical Chemistry 88 (1984) 5556-5560.
- [27] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7983.
- [28] F.A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company: Amsterdam (1964) p 691.
- [29] S.A. Studenikin, M. Cocivera, J. Appl. Phys. 91 (2002) 5060.
- [30] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.E. Van Nostrand, R. Jones, J. Jenny, Solid State Communications 106 (1998) 701-704.
- [31] N. Janßen, K.M. Whitaker, D.R. Gamelin, R. Bratschitsch, Nano Letters 8 (2008) 1991-1994.
- [32] C.R. Berry, Phys. Rev. 153 (1967) 989.
- [33] C.R. Berry, Phys. Rev. 161 (1967) 848.
- [34] L. Brus, The Journal of Physical Chemistry 90 (1986) 2555-2560.

- [35] L. Irimpan, V.P.N. Nampoore, P. Radhakrishnan, J. Appl. Phys. 104 (2008) 113112.
- [36] J.C. Nie, J.Y. Yang, Y. Piao, H. Li, Y. Sun, Q.M. Xue, C.M. Xiong, R.F. Dou, Q.Y. Tu, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 173104.
- [37] A. Sasaki, W. Hara, A. Matsuda, N. Tateda, S. Otaka, S. Akiba, K. Saito, T. Yodo, M. Yoshimoto, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 231911.
- [38] K. Suzuki, H. Kondo, M. Inoguchi, N. Tanaka, K. Kageyama, H. Takagi, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 223103.
- [39] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Nat Mater 4 (2005) 42-46.
- [40] H. Wei, Y. Wu, L. wu, C. Hu, Materials Letters 59 (2005) 271-275.
- [41] S.Y. Bae, H.C. Choi, C.W. Na, J. Park, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 033102.
- [42] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H.M. Zhong, W. Lu, J.H. Yang, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 211912.
- [43] N.O. Korsunskaya, L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh, L.Y. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, Journal of Luminescence 102-103 (2003) 733-736.
- [44] Y.-G. Wang, N. Ohashi, H. Ryoken, H. Haneda, J. Appl. Phys. 100 (2006) 114917.
- [45] Y. Gong, T. Andelman, G.F. Neumark, S. O'Brien, I.L. Kuskovsky, Nanoscale Res Lett 2 (2007) 297-302.
- [46] X.L. Li, C. Li, Y. Zhang, D.P. Chu, W.I. Milne, H.J. Fan, Nanoscale Res Lett 5 (n.d.) 1836-1840.
- [47] M. Dutta, D. Basak, (2009).
- [48] L.Irimpan, V. P. N. Nampoore, and P. Radhakrishnan, J. Appl. Phys. **104**, 113112 (2008)

Chapter 4 - Nanocomposites

4.1 Introduction

Conjugated polymers have attracted increasing interest since their discovery in the 1970s [1], because of their potential in photonic and optoelectronic applications such as electroluminescence [2] and photovoltaic [3-6]. Organic light emitting diodes (OLEDs) are promising candidates of display and illumination applications, because of their high photoluminescence and electroluminescence. In addition, OLEDs have many advantages over display technologies due to the fact that fabrication process is easy, thinner, brighter, fast response, and wide viewing angle [7].

Recent investigations of potential materials for OLEDs demonstrate that introducing n-type inorganic nanoparticles into conjugated polymers is efficient to produce stable and high performance devices [8]. Although the used nanoparticles are usually metal oxides (such as titanium or silicon oxides), which are insulating, their distribution inside the polymer matrix is such that the charge transport could be improved and the performance of the devices is improved. In particular, composites of n-type zinc oxide (ZnO) nanoparticles and p-type conjugated polymers are very interesting for UV LEDs and OLEDs applications. ZnO has strong absorption in the UV light range and therefore can be used to protect the devices from oxidation to increase the lifetime of organic devices [9,10]. Among the conjugated polymers which are used as active materials in OLEDs, poly [2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) is used in numerous emitting devices due to its high stability and good electrical conductivity. Composites made of MEH-PPV and nanoparticles have been investigated to provide stable active materials in OLEDs in order to enhance their lifetime [11]. Using low particle concentrations, light emission by the composite film remains identical to that of the pristine polymer. It has been recently demonstrated that such composites have lower defect concentrations than those of polymer [12], which results in a better charge carrier transport and a better efficiency of devices. Another type of conjugated polymer which is interesting in our research is Polyfluorene (PF)

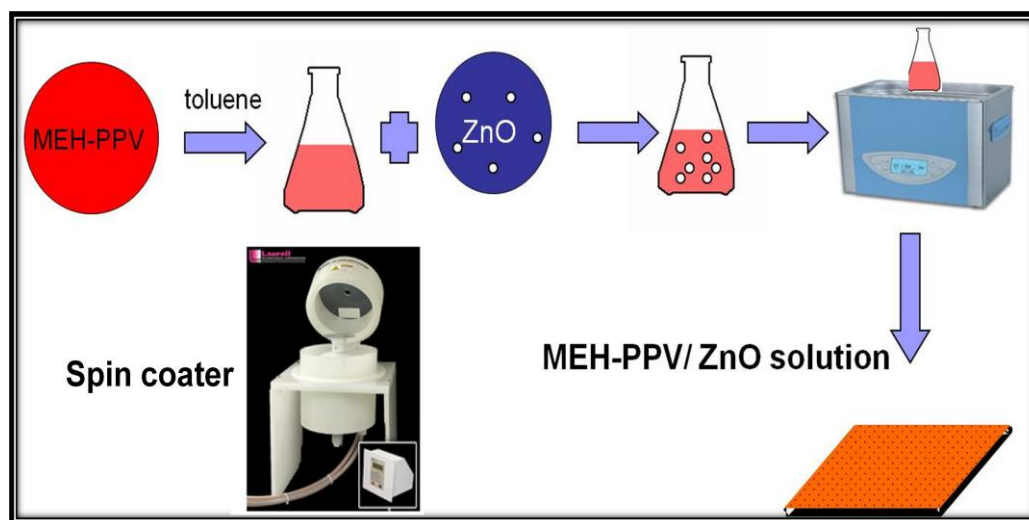


Figure 4.2: Schematic diagram of preparation of ZnO/ Polymer nanocomposites.

4.1 Experimental details

In this section, we will discuss the preparation of nanocomposite thin film samples, and investigations of these samples using different techniques.

4.2.1 Synthesis

The MEH-PPV were purchased from (Aldrich) and used without purification. In the preparation of hybrid materials, the ZnO nanoparticles with various sizes (5, 10 and 20 nm) were dispersed in toluene, and the MEH-PPV solution was prepared by dissolving MEH-PPV in toluene with a concentration of 10 mg/ml. Solutions of hybrid materials with 0, 2, 5, 10, and 20 wt% ZnO were obtained by mixing the required amount of ZnO nanoparticles with MEH-PPV solution and subjected to ultrasonic treatment for 4 hours to improve the dispersion of ZnO nanoparticles. Thin-films of hybrid material were prepared by spin coating the solution on glass substrates. The samples were dried and kept in vacuum. In case of PF-oxe/ZnO, the polymer was dissolved in toluene to form solutions with a concentration of 8 mg/ml. Composite samples were prepared by adding ZnO nanoparticles into PF-oxe polymer solutions, followed by ultrasonication for 3 h to improve the dispersion of ZnO nanoparticles. Both pristine PF-oxe and PF-oxe/ZnO thin

films were deposited via spin coating onto cleaned glass substrates or KBr pellets. The thickness of all thin film samples approximately about 100 nm. The preparation of thin film nanocomposites is shown schematically in figure 4.2.

4.2.2 Investigation methods

The surface morphology characterization were carried out by field emission gun transmission electron microscope (FEG-TEM;Hitachi HF 2000) operating at 200 kV. The Raman spectra were obtained using BRUKER RFS 100 spectrophotometer. UV-visible absorption spectra of composite films were obtained using a Varian Cary Scan UV-Vis spectrophotometer. Steady state PL spectra were collected from the front face geometry of the samples with a Jobin-Yvon Fluorolog spectrometer using a xenon lamp (500 W) as an excitation source. Time-resolved PL measurements obtained by femtosecond laser system. The details of this setup were discussed previously in chapter 3.

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Morphology of nanocomposites

The morphology of the obtained nanocomposite was investigated by transmission electron microscopy (TEM) techniques. The TEM micrograph of MEH-PPV- ZnO composites corresponding to average size 20 nm and 10% concentration is displayed in Figure 4.3. In this figure, the ZnO have a characteristic hexagonal shape. Also, it can be noticed that the ZnO nanoparticles in some regions are well dispersed and other regions are aggregates.

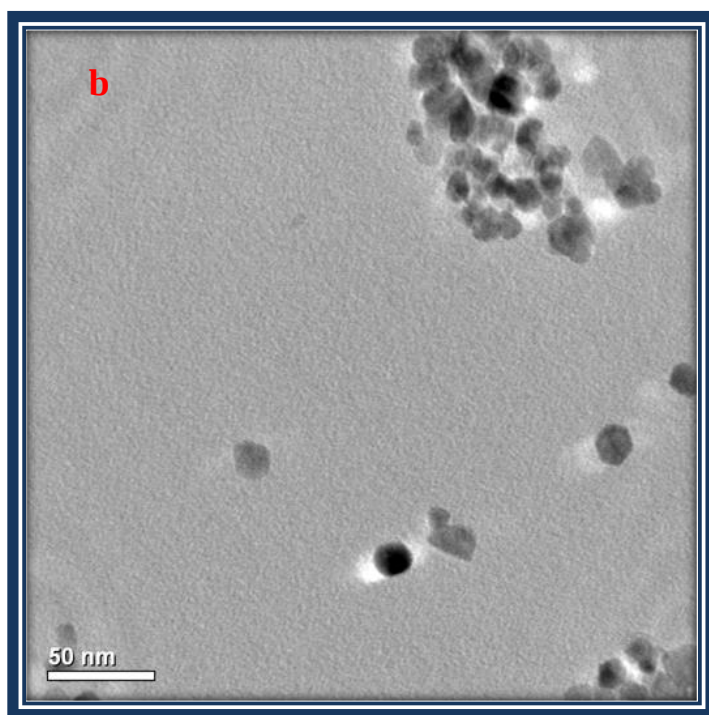
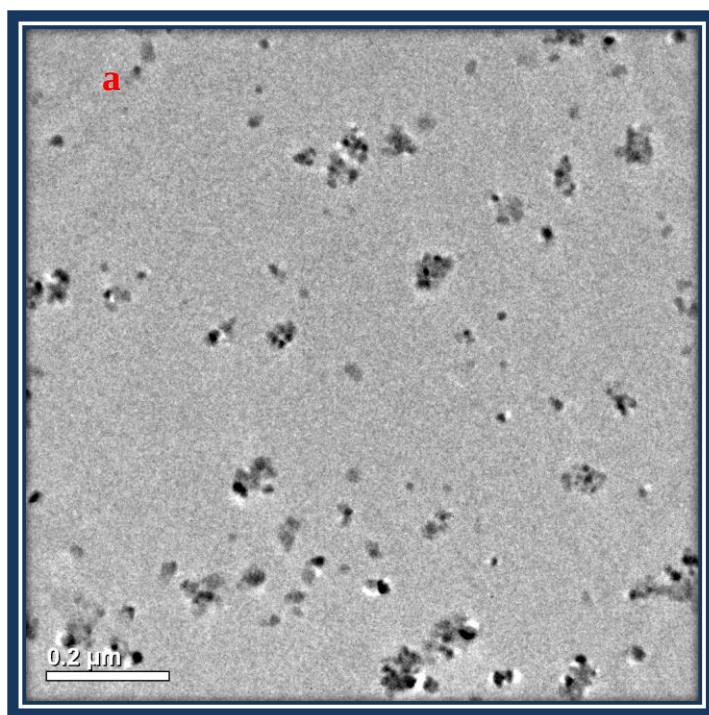


Figure 4.3: TEM image for MEH-PPV-ZnO nanocomposites corresponding to 20 nm nanoparticles and(10%) concentration, (a) low resolution and(b) high resolution.

4.3.2 Raman spectroscopy

Figure 4.4 shows the Raman spectra of pure MEH-PPV and of composite films with various sizes and different concentrations of ZnO. The Raman bands of MEH-PPV and composites are in agreement with previous report [21]. The Raman spectra showed no significant differences in either the shape or the intensity of the characteristic bands of MEH-PPV, this implied that there are no changes in the conjugation length [22]. The Raman band frequencies at 965 cm^{-1} is assigned to the out-of-plane CH bending mode of the vinylene group [7,8]. The band at 1112 cm^{-1} arises from mixture of C – C stretching and C–H in-plane bending liberation, the band at 1282 cm^{-1} ascribed to C = C stretching band of benzene. The strongest Raman band of 1582 cm^{-1} is assigned to the symmetric stretching vibration of the phenyl ring [25]. The 1624 cm^{-1} band is assigned to the carbon-carbon (C = C) stretching vibration of the vinylene group [24]. The triplet bands around 1582 cm^{-1} are particularly sensitive to the chain planarity and conjugation length of PPV-based polymers [26]. In addition, the inspection of the triplet indicates that the relative intensities of two bands at 1556 and 1624 cm^{-1} remain virtually unchanged for the nanocomposites with ZnO concentrations. These results indicate that the chemical structure and the gap energy of MEH-PPV are not affected by the incorporation of ZnO nanoparticle [21].

4.3.3 Optical absorption of MEH-PPV/ ZnO

Figure 4.5 shows the room-temperature UV-visible absorption spectra of thin film composites with ZnO nanoparticles of various sizes (5, 10 and 20 nm) and concentrations (0, 2, 5, 10, and 20 wt %). The pristine MEH-PPV exhibits a broad absorption spectrum peaked at about 498 nm. It should be noted that the optical absorption increased in composites when the concentration of the ZnO nanoparticles increases up to a limit of < 5% ZnO as well as, a slightly blue shift can be observed as shown in figure 4.5.

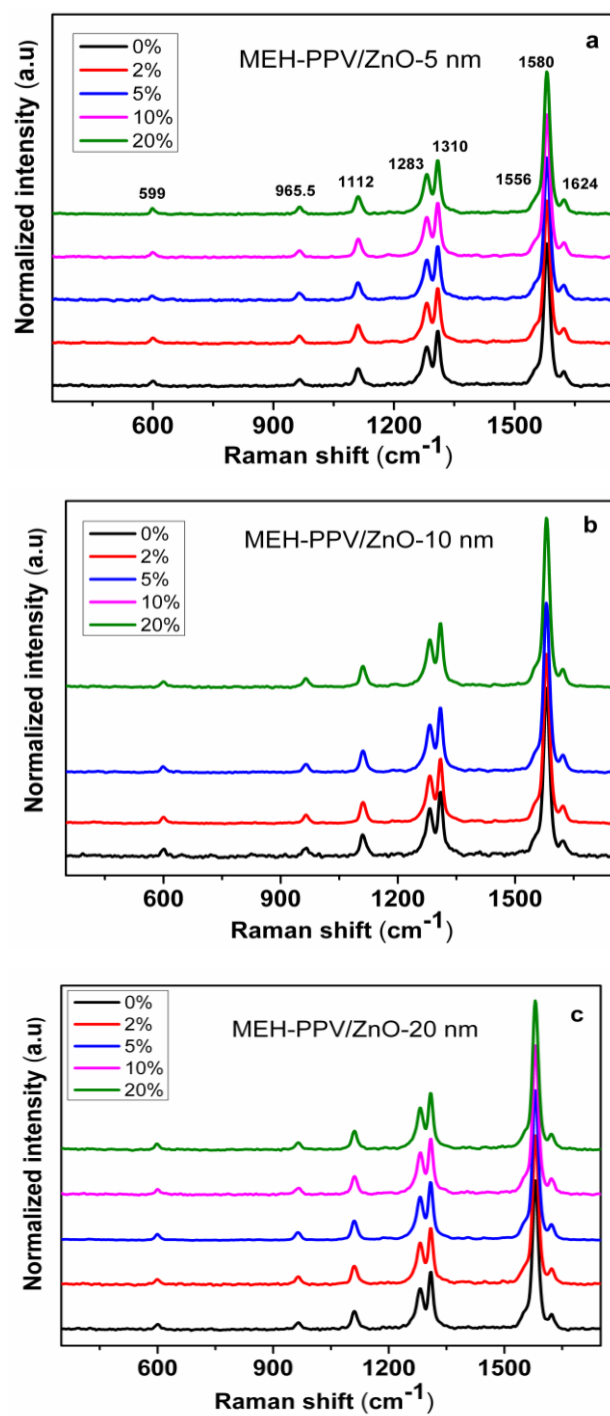


Figure 4.4: Raman spectra of pure MEH-PPV and MEH-PPV/ZnO nanocomposites with various sizes of ZnO and different concentration.(a) 5 nm, (b) 10 nm, and (c) 20 nm.

In order to gain a better understanding of the optical absorbance of the nanocomposites thin films containing ZnO nanoparticles, we subtracted the absorption of high concentration from low concentration as shown in figure 4.6. From this figure, we can be observed (i) the peak around 360-365 nm arises from ZnO in case of 10 and 20 nm ZnO nanoparticles, (ii) The peak shifts around 560 nm with different concentrations arises from conjugated length of MEH-PPV. Also, it can be concluded that, the bigger sizes of ZnO in composites are interesting for photovoltaic applications from the observation of strong absorption of ZnO in polymer matrix.

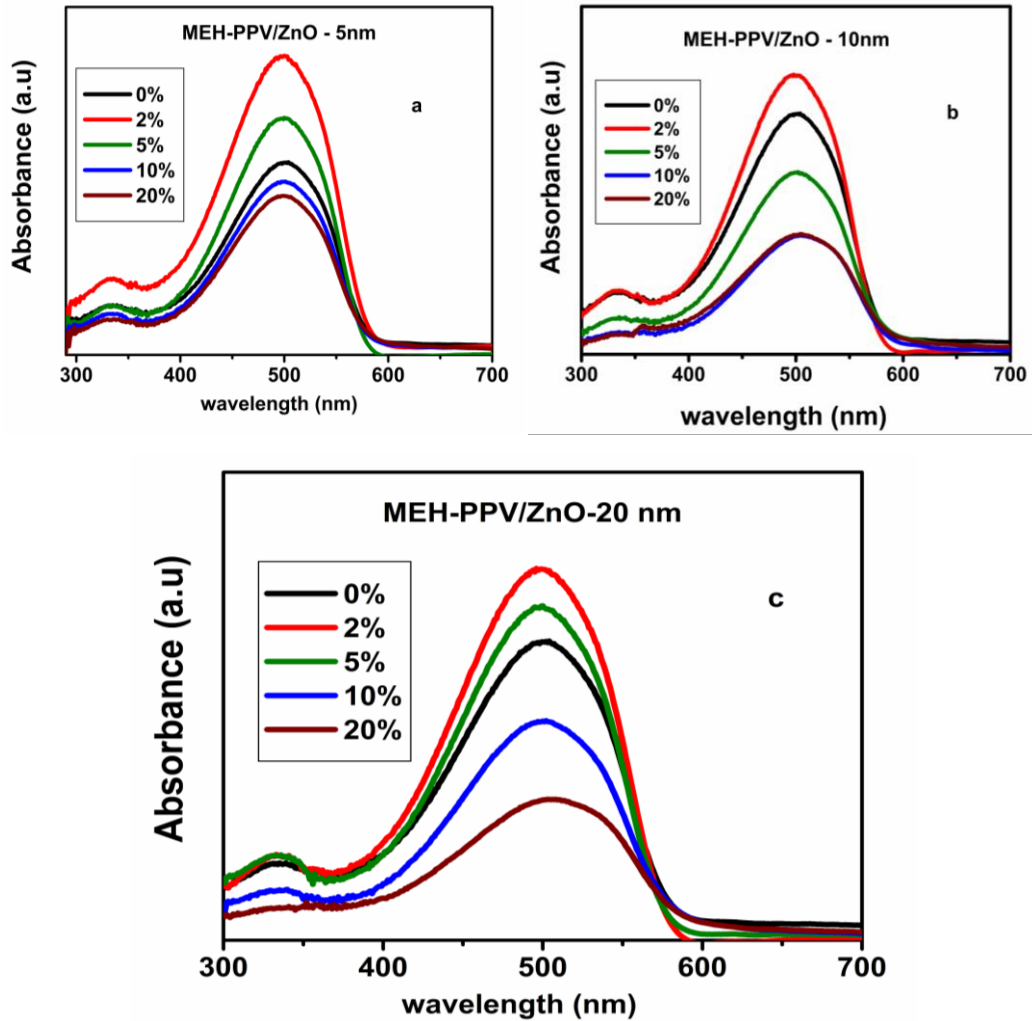


Figure 4.5: Absorption spectra for thin films of pristine MEH-PPV (0%) and ZnO nanoparticles composites (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm, of concentration from 2 to 20 wt % ZnO.

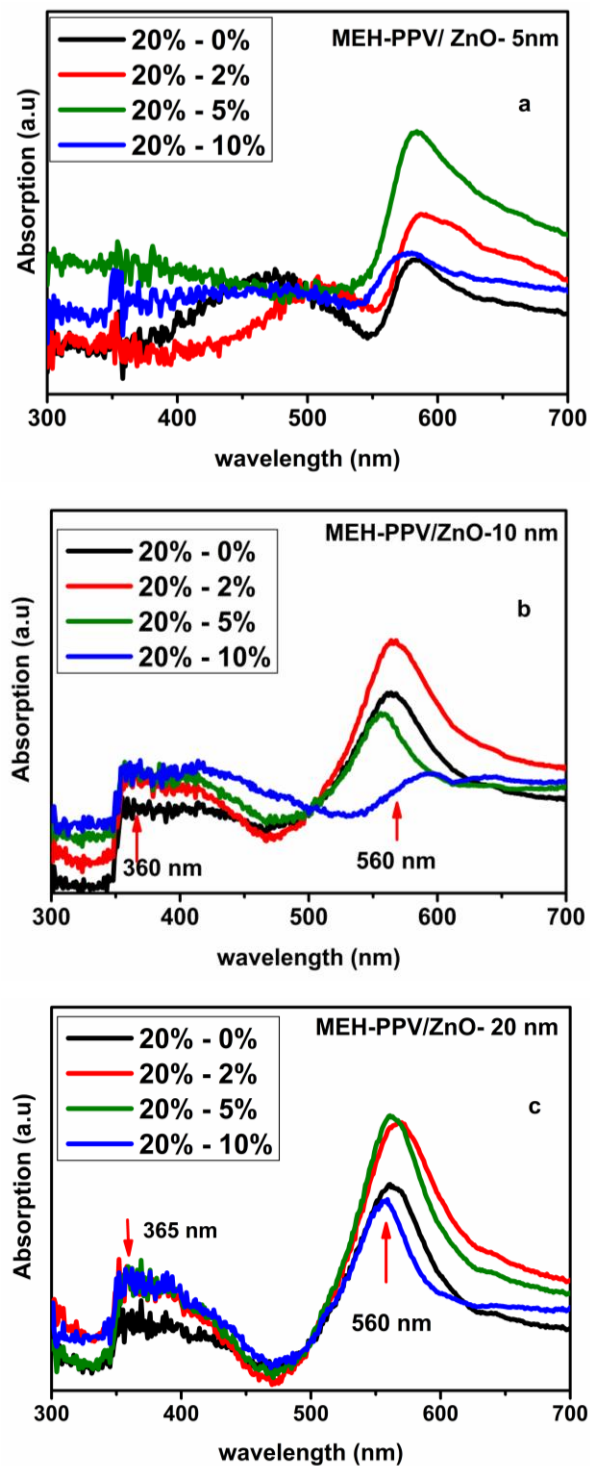


Figure 4.6: Subtracted absorption of high concentration ZnO nanoparticles in composites from low concentration.

4.3.4 Photoluminescence studies of conjugated polymer/ZnO composites

In this section we will discuss the photoluminescence of nanocomposites using different PL techniques such as steady state PL and time resolved PL measurements.

Steady state PL of MEH-PPV/ZnO

The steady state PL measurements were performed on the front face geometry of the samples with a Jobin-Yvon Fluorolog spectrometer using a xenon lamp (500 W) as an excitation source. The sample of thin film composites were excited at 400 nm. Figure 4.7 (a, b, and c) presents the steady state PL spectra of pristine MEH-PPV and MEH-PPV/ZnO composite films with different concentrations (2, 5, 10, and 20 wt %) and various sizes of ZnO nanoparticles (5, 10, and 20 nm) at room temperature. The PL emission of thin film composites is enhanced as the concentration of ZnO nanoparticles decreases as shown in figure 4.7.

Time resolved PL of MEH-PPV/ZnO

The transient PL spectra of pristine MEH-PPV and MEH-PPV/ZnO composite films with different concentrations (2, 5, 10, and 20 wt %) and various sizes of ZnO nanoparticles (5, 10, and 20 nm) at room temperature are displayed in figure 4.8 (a, b, and c), respectively. The time resolved spectra were integrated on 2 ns and the PL emission is extracted from full streak camera images as shown in figure 4.8 (d). The spectrum of MEH-PPV shows an emission peak centered at ~ 587 nm, and a shoulder at ~ 639 nm corresponding to the 0-0 and 0-1 vibronic transitions respectively. It can be clearly observed from figures 4.7 and 4.8 that all thin film composites exhibit an enhancement of photoluminescence intensity, and a slight blue shift as the concentration of ZnO nanoparticles decreases. In the case of MEH-PPV/ZnO using 5 nm particles, the intensity of PL increased even with high concentration of ZnO, while in MEH-PPV / ZnO of sizes of 10 and 20 nm, the PL intensity of composites is quenched at high concentrations (20 wt %). Figure 4.9 illustrates the peak intensity dependence of composites films as a function of concentration of ZnO for different sized ZnO nanoparticles. From this figure, it can be observed that the PL emission is enhanced up to 2 wt % for all composites and then gradually decreases with increasing concentration of

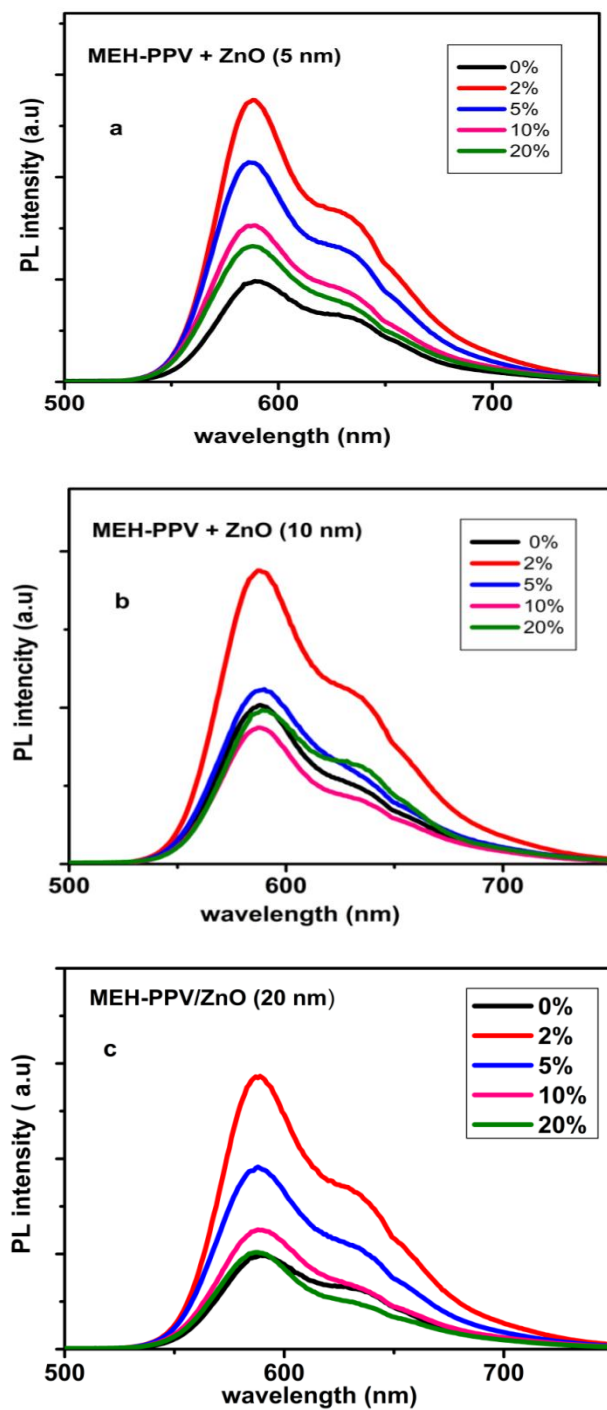


Figure 4.7: Steady state PL spectra (excitation: 400nm) for thin films of pristine MEH-PPV and MEH-PPV/ ZnO nanoparticles composites using particle size of (a) 5 nm (b) 10 nm (c) 20 nm with concentration varying from 2 to 20 wt % ZnO.

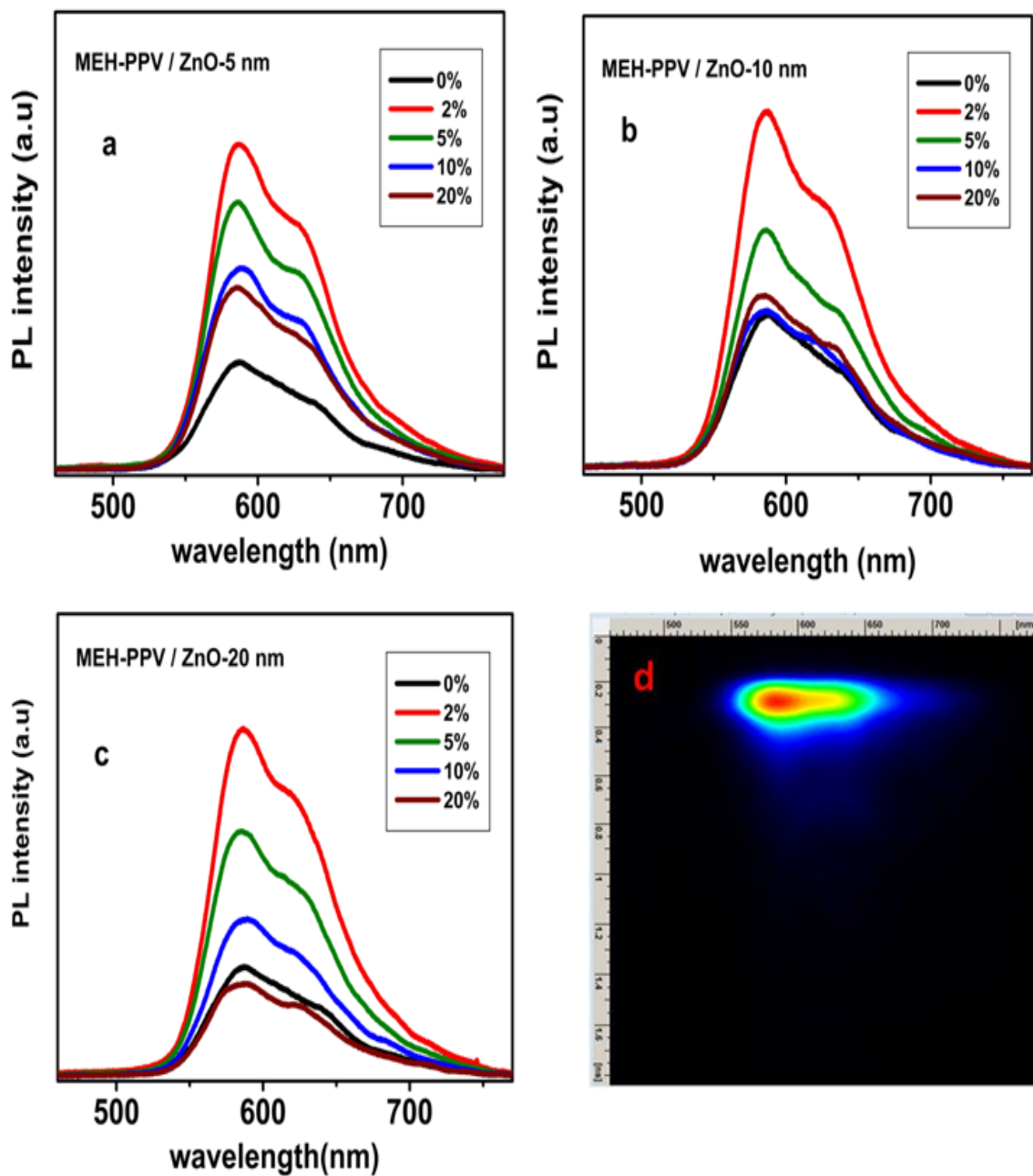


Figure 4.8: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) for thin films of pristine MEH-PPV and MEH-PPV/ZnO nanoparticle composites using particle size of (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm of concentration from 2 to 20 wt % ZnO, (d) 3D- streak camera image of MEH-PPV/ZnO-5 nm and concentration 2wt% excited at 267 nm. The time integration is 2 ns.

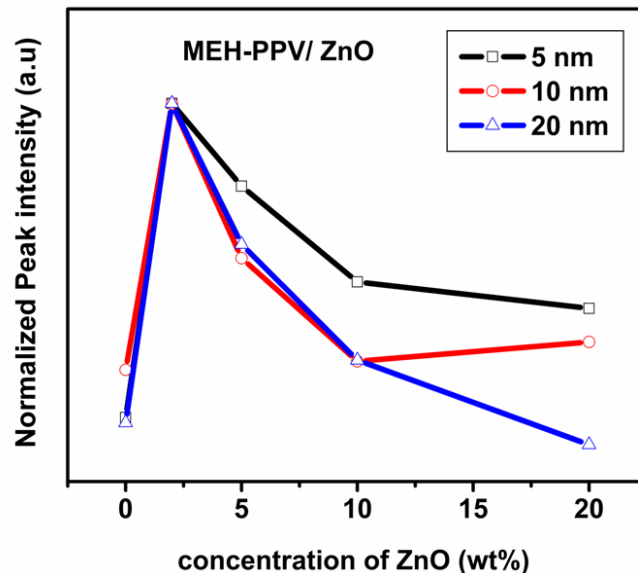


Figure 4.9: Variation of PL peak intensity of composite thin films as a function of ZnO particle concentration (0 wt%, 2 wt%, 5, 10 wt%, 20 wt %) and various sizes (5, 10, and 20 nm) (excitation: 267nm).

ZnO nanoparticles. The PL enhancement of composites can be attributed to the strong interaction between the zinc oxide nanoparticles and conjugated polymer [11,12]. The quenching of PL emission of composites suggests that the ZnO nanoparticles provide an alternative pathway for relaxation of excited electrons and reduce the possibility of radiative emission of the excitons. This alternative pathway is most likely to be a charge transfer based on the energy level alignment of MEH-PPV and ZnO nanoparticles. The LUMO of MEH-PPV is -3.0 eV and the HOMO is -5.3 eV. The conduction band of ZnO is -4.2 eV and the valence band is -7.6 eV (figure 4.10). Therefore, the photoexcited excitons can dissociate at MEH-PPV and ZnO interfaces during the charge transfer process [29]. Additionally, it should be noted from the trends reported here that the small size of ZnO nanoparticles may play an important role in conjugated polymers in improving the performance of the PL emission.

It is also possible to trigger energy transfer from ZnO to the polymer by exciting the “green” defect band of ZnO as seen in figure 3.6 and 3.9 chapter 3. For time-resolved experiments, we excited the composite at 267 nm, and therefore we excite the ZnO nanoparticles by allowing energy transfer from the UV band, since the maximum PL

energy of ZnO (3.14 eV) and that of MEH-PPV (2.1 eV), energy transfer can only occur from ZnO to MEH-PPV. On the other hand, no changes have been observed in the ZnO part of the PL spectra of composites.

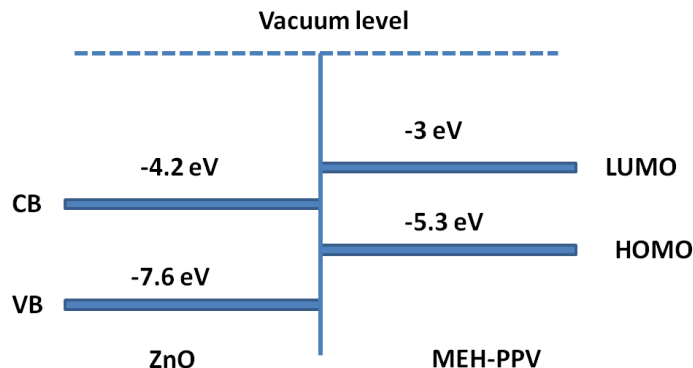


Figure 4.10: Energy level diagram for ZnO and MEH-PPV (CB = conduction band, VB = valence band, LUMO = lowest unoccupied molecular orbital, HOMO = highest occupied molecular orbital).

In order to confirm the of energy transfer from ZnO nanocrystals to MEH-PPV, we measured the time-resolved PL decay of polymer composite films. Figures 4.11, 4.12, and 4.13 shows the PL kinetics of the polymer matrix in a thin film of MEH-PPV/ZnO nanoparticles with various sizes 5, 10, and 20 nm and different concentrations (0 wt%, 2 wt%, 10 wt%, 20 wt%). In all figures, the PL decays could be fitted by considering the rate equations of exciton recombination from two excited states 1 and 2 with lifetimes τ_1 , τ_2 as described in chapter 3. The fitting curves, indicated as solid lines in these figures are consistent with the experimental decay curves in the range 0-2 ns. . The average decay time τ_{mean} can be defined as $[\tau_{mean} = P_1(\%) \tau_1 + P_2(\%) \tau_2]$. The weight p_i corresponding to the relative population of photogenerated charges contributing to each of the decay times (A_i, τ_i) is calculated by $p_i = A_i \tau_i / \sum A_i \tau_i$ and is reported in parentheses next each decay component. Results of lifetimes for MEH-PPV pristine and composites films are summarized in **Table I**.

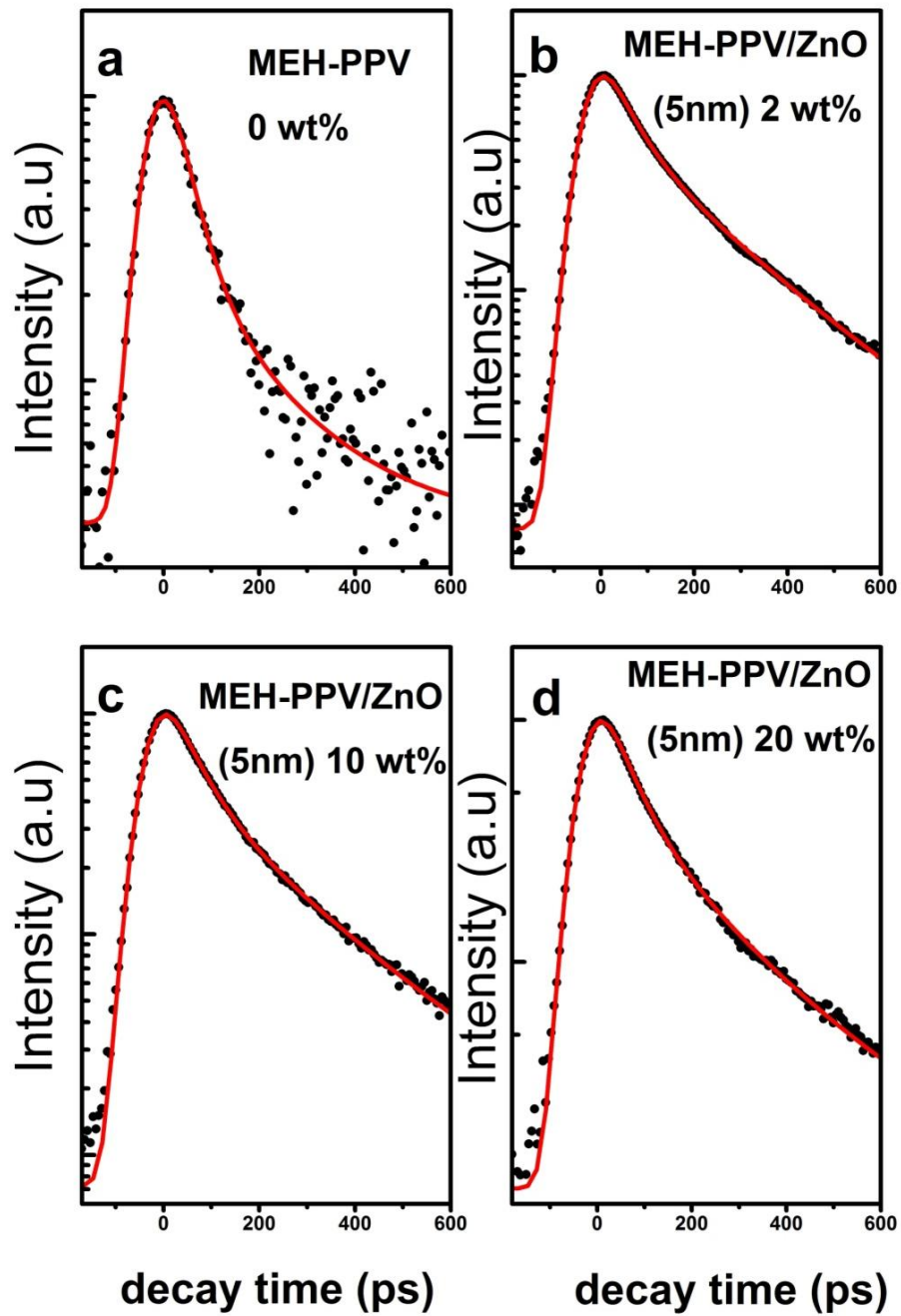


Figure 4.11: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine MEH-PPV and composites containing (b) 2%, (c) 10%, (d) 20%, ZnO 5-nm nanoparticles. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in chapter 3. The decay times for 0, 2, 10, and 20 wt% composites are = 173 ps, 226 ps, 188 ps, and 173 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images.

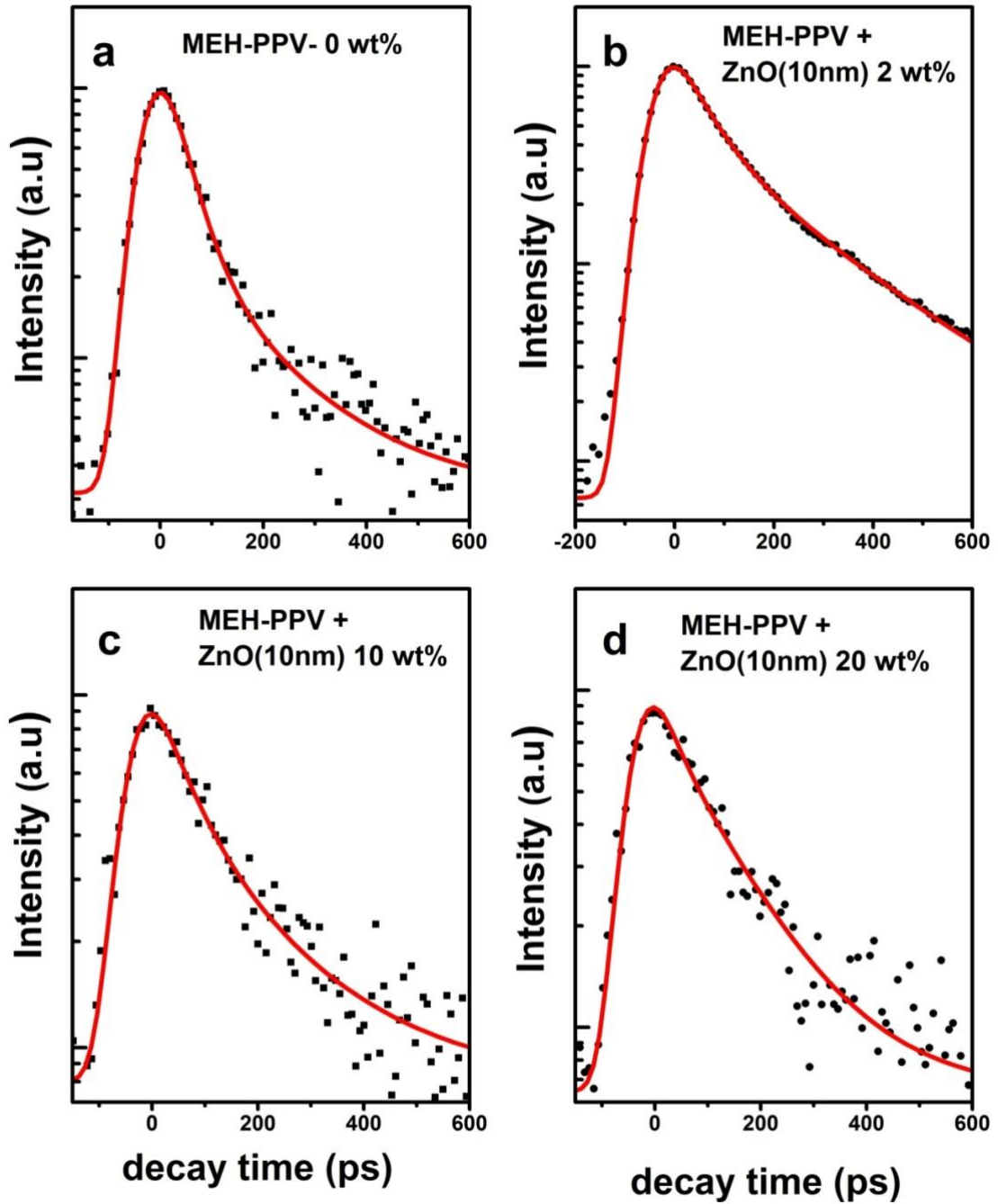


Figure 4.12: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine MEH-PPV and composites containing (b) 2%, (c) 10%, (d) 20%, ZnO 10-nm nanocrystals. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in chapter3. The decay times for 0, 2, 10, and 20 wt% composites are = 173 ps, 231 ps, 198 ps , and 137 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images

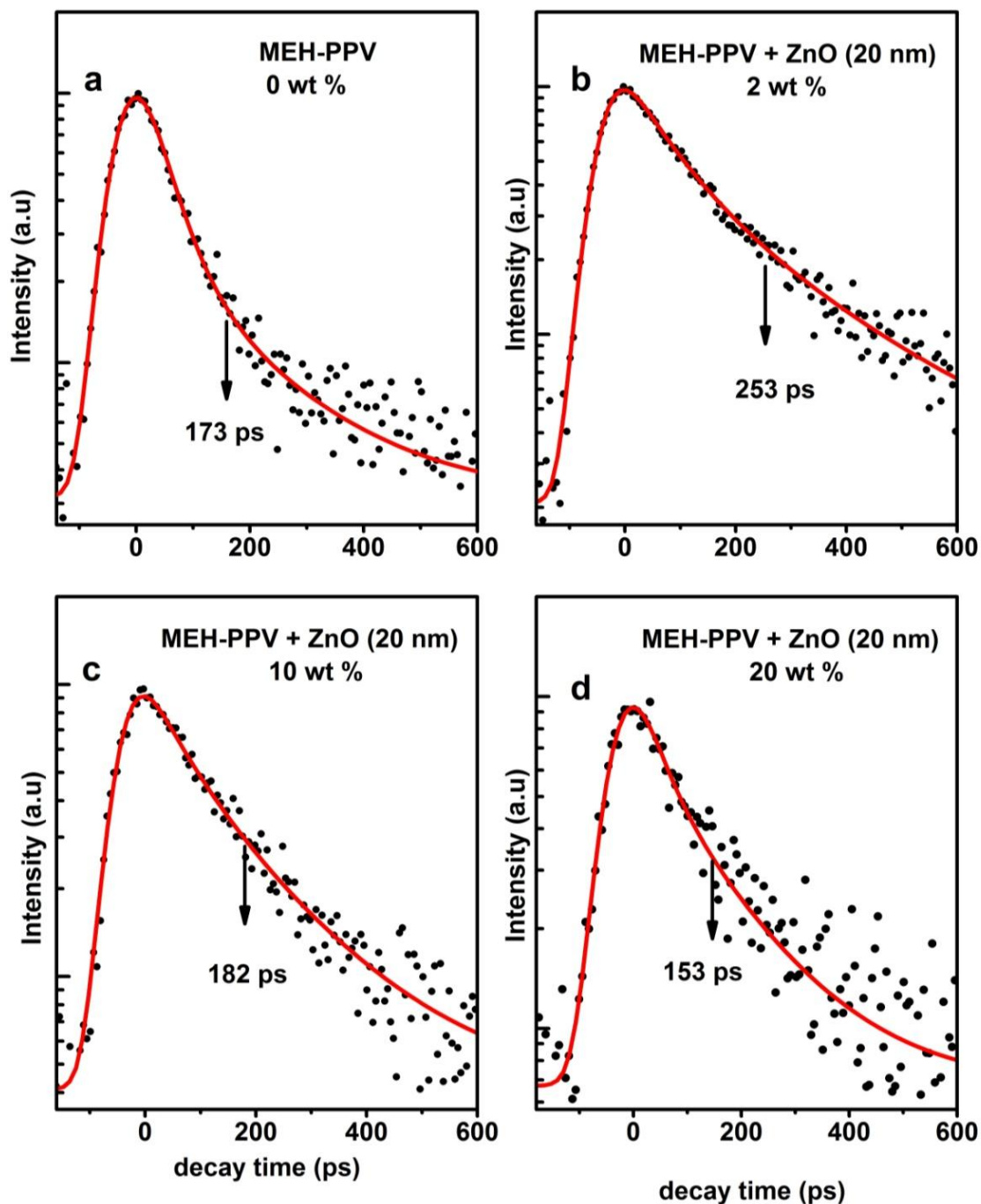


Figure 4.13: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine MEH-PPV and composites containing (b) 2%, (c) 10%, (d) 20%, ZnO 20 nm nanocrystals. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in the text. The decay times for 0, 2, 10, and 20 wt% composites are = 173 ps, 253 ps, 182 ps, and 153 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images.

From this table, the values of τ_2 , and τ_{mean} of composite thin films decrease by increasing the concentration of ZnO nanoparticles in polymer. For the pristine MEH-PPV film, the lifetimes of the emission are $\tau_1 = 41$ ps, $\tau_2 = 173$ ps. For the composite film MEH-PPV/ ZnO - 20 nm containing 2 wt % ZnO, the emission has lifetimes $\tau_1 = 80$ ps, $\tau_2 = 253$ ps. In the MEH-PPV/ ZnO - 20 nm composite film loaded at 20 wt % ZnO, the lifetimes are $\tau_1 = 37$ ps, $\tau_2 = 153$ ps. It is clear that shorter lifetimes are observed in the case of pristine MEH-PPV and highly concentrated composite (20 wt% of ZnO). On the other hand, composites with different concentration of ZnO (2, 5, 10 wt %) have longer decays. Figure 4.14 compiles the PL decay time τ_2 of all polymer composite films as a function of concentration and size of ZnO. From this figure, we can conclude that as the ZnO concentration increases the PL decay of the composites becomes faster. This indicates the presence of a new relaxation process for MEH-PPV (i.e., Förster energy transfer to ZnO nano particles) that becomes more dominate as the concentration increased. The similar observation was found in case of PbS and MEH-PPV composites [1]. These results agree with those reported of PL lifetime decay in similar systems [30].

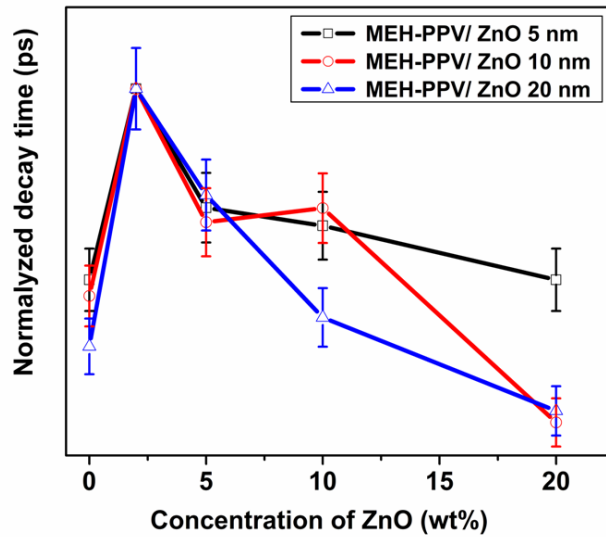


Figure 4.14: Variation of PL decay times of composite thin films as a function of different concentrations of ZnO nanoparticles (0 wt%, 2 wt%, 5, 10 wt%, 20 wt %) and various sizes (5, 10, and 20 nm).

Table 4-1. PL decay times (τ_1 , τ_2 , τ_{mean}), percentage contributions to the emission of levels 1 and 2 (in parentheses), and relative exponential weight (A_1/A_2) for the transient PL of the different samples investigated of MEH-PPV and nanocomposites with various sizes ZnO and different concentrations. The sample list is ordered according to the notation of figures 4.11, 4.12, and 4.13.

samples	A_1/A_2	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_{mean} (ps)
MEH-PPV – 0 wt%	9.9	41 (70%)	173 (30%)	80
MEH-PPV/ ZnO-20 nm-2 wt%	4.03	80 (56%)	253 (44%)	156
MEH-PPV/ ZnO-20 nm-5 wt%	3.076	53 (48%)	220 (52%)	140
MEH-PPV/ ZnO-20 nm-10 wt%	2.991	66 (52%)	182 (48%)	121
MEH-PPV/ ZnO-20 nm-20 wt%	3.14	37 (43%)	153 (57%)	103
MEH-PPV/ ZnO-10 nm-2 wt%	4.78	59 (55%)	231 (45%)	136
MEH-PPV/ ZnO-10 nm-5 wt%	3.01	45 (41%)	194 (59%)	132.5
MEH-PPV/ ZnO-10 nm-10 wt%	4.27	62 (57%)	198 (43%)	120
MEH-PPV/ ZnO-10 nm-20 wt%	2.41	18 (24%)	137 (76%)	111
MEH-PPV/ ZnO-5 nm-2 wt%	3.54	55 (46.3%)	226 (53.7%)	146
MEH-PPV/ ZnO-5 nm-5 wt%	4.2	48(51%)	193(49%)	119
MEH-PPV/ ZnO-5 nm-10 wt%	3.54	53(50%)	188(50%)	120
MEH-PPV/ ZnO-5 nm-20 wt%	4.57	51(58%)	173(42%)	95

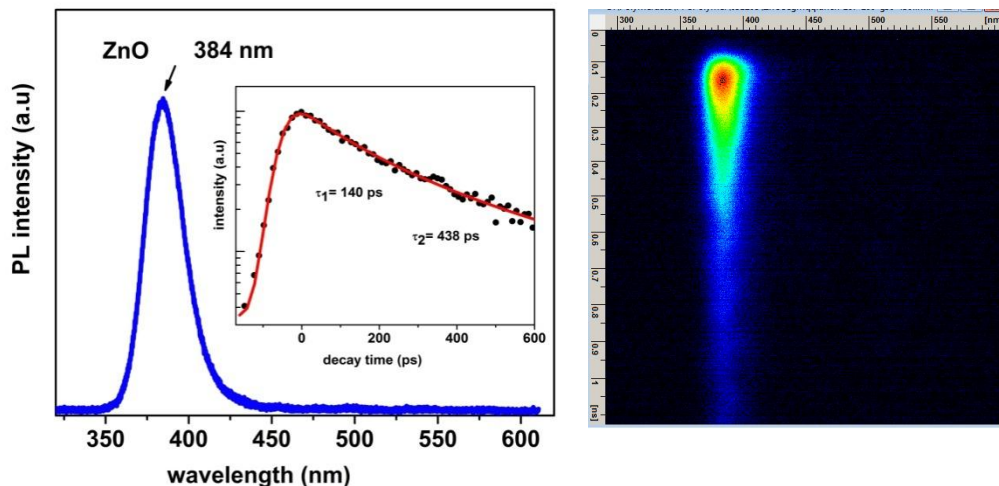


Figure 4.15: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) of ZnO nanopowder (size 70 -90 nm) time integration 1 ns. Inset: time-resolved PL decay of ZnO nanoparticles. The solid-lines are the fitting results of the decay using the model described in chapter 3 (left). 3D- streak camera image of ZnO (right).

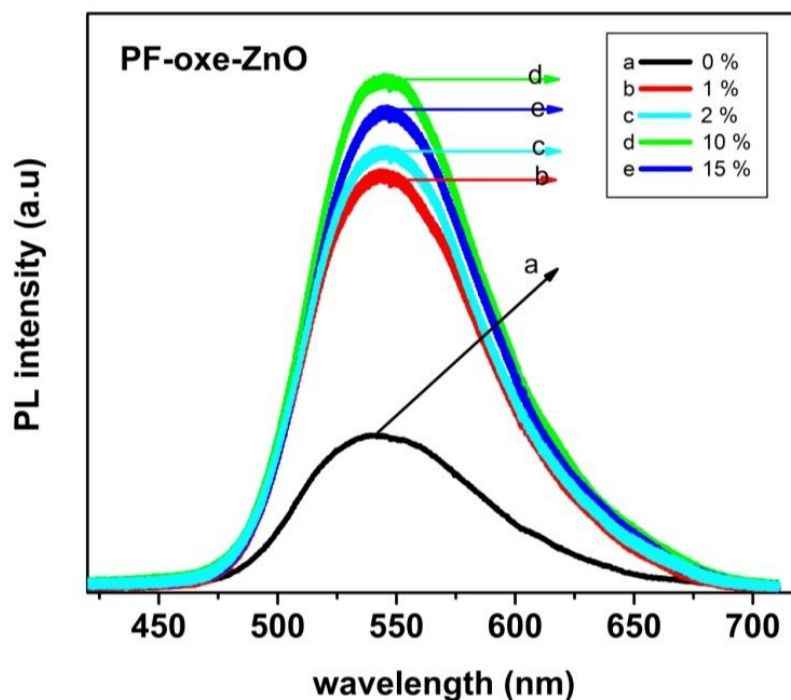


Figure 4.16: Time-resolved PL spectra (excitation: 267nm) for thin films of pristine PF-oxe and PF-oxe/ ZnO nanoparticle composites of concentration from 1 to 15 wt % ZnO. The time integration is 1 ns.

Time resolved PL of Polyfluorene/ZnO

For further investigation of optical properties of nanocomposites, we studied another type of thin films composites made from polyfluorene and ZnO nanoparticles. The polyfluorene derivatives (PF-oxe) were synthesized by the method reported previously [31]. ZnO nanoparticles were purchased from Aldrich (ref. 544906) and used as received.

Figure 4.15 shows the room-temperature PL spectra of ZnO nanoparticles (size 70-100 nm). These particles were excited with a femtosecond pulsed laser at 267 nm. The maximum of the UV band spectrum is located at 384 nm. This band can be assigned to the band-edge emission from ZnO nanoparticles. The PL kinetics of ZnO nanoparticles for UV band is shown in inset figure 4.15. The decay times of the emission of the UV band are $\tau_1 = 140$ ps, and $\tau_2 = 438$ ps. In comparison, with previous particles in chapter 3, the UV band is relatively long and show fair biexponential decay characteristic.

Figure 4.16 shows the time resolved PL spectra of pristine PF-oxe and its composites with 1 wt.%, 2 wt.%, 10 wt.%, and 15 wt.% of ZnO nanoparticles. The spectra were recorded using an excitation wavelength of 267 nm from femto-second pulse laser. The main emission band of PF-oxe is located at 554 nm, referring to green emission. It is seen that PL emission is significantly enhanced by adding ZnO nanoparticles into PF-oxe polymer matrix, and a maximum PL emission intensity is reached by adding 10 wt.% of ZnO. By increasing ZnO with a concentration higher than 15%, the PL emission is somewhat quenched and PL intensity is decreased. It can be seen that the main emission band is gradually enhanced and blue shifted as ZnO concentration is increased up to limit 10 wt%. The change in PL emissive behavior can be interpreted in two ways: charge trapping effect and chain separation. The n-type character of ZnO suggests that the material can trap electrons and allows more holes to recombine through the interface of PF-oxe and ZnO. The probability of exciton formation inside composite layer is increased and thus enhanced luminescent properties. By adding too much ZnO, most electrons are mainly blocked around the surface of ZnO and restricted the recombination population for the PF/ZnO composite system.

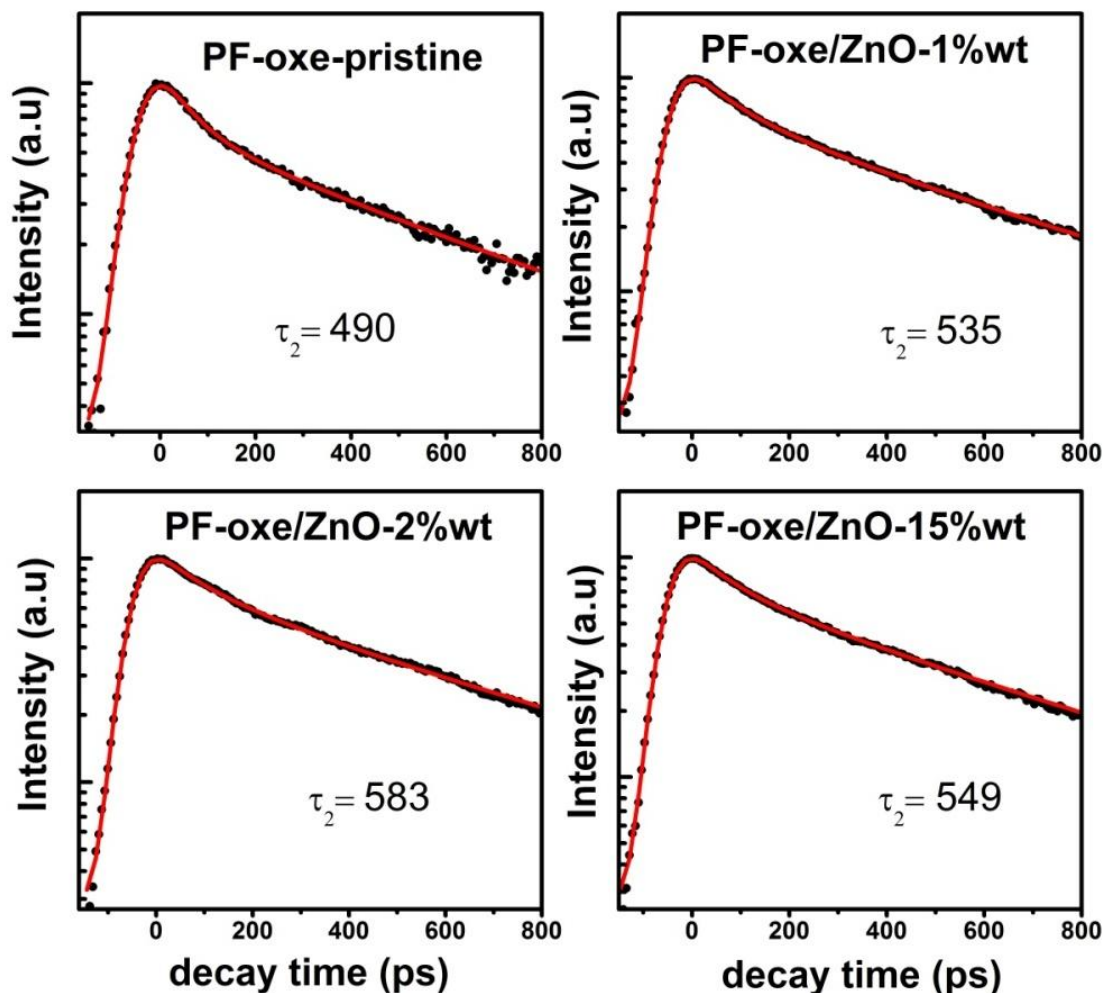


Figure 4.17: Time-resolved PL kinetics of (a) pristine PF-oxe and composites containing (b) 1%, (c) 2%, (d) 15%, ZnO nanocrystals. The solid-lines are the fitting results of the kinetics using the model described in the chapter 3. The decay times for 0, 1, 2, and 15 wt% composites are = 490 ps, 535 ps, 583 ps , and 549 ps, respectively. Decays are extracted from full streak camera images.

On the other hand, the blue shift in the luminescence spectrum is associated with changes in the conjugation length [6]. When ZnO is incorporated into PF, these ZnO nanoparticles would insert into polymer matrix and thus PF polymers chains will be segregated. As a consequence, the conjugation length of PF is reduced and a blue shift in PL spectra is observed. Indeed, using such a short wavelength, we are able to excite the ZnO nanoparticles since they exhibit a UV band at 384 nm as shown in figure 4.15.

The PL decay curves of the previous films are shown in figure 4.17. The PL decay time was fitted using a model described previously. The fitting curves (solid lines) in figure 4.16 are consistent with the experimental decay curves in the range 0–2 ns. The decay time τ_2 for the pristine PF and the composite containing 1, 2, 10 and 15 wt. % ZnO are 490, 535, 583, 569, and 549 ps, respectively. Longer PL decay is observed for PF-oxe/ZnO composites compare with pristine PF, implying stronger PL emission for composite films. The result is in accordance with time-resolved PL experiments.

4.4 Conclusion

We have studied the effect of the various sizes and concentrations of hybrid MEH-PPV/ZnO and PF/ ZnO composites on their optical properties. The PL spectra showed a significant enhancement in intensity in composites when using low nanoparticle concentrations (< 5% ZnO). Additionally, it was also observed that the smaller the size of ZnO nanoparticles the higher the emission efficiency in thin films composites. Finally, the PL of composites containing high concentrations of nanoparticles showed a decrease in lifetime compared to composites with lower concentrations. In this case, shorter lifetimes can be ascribed to an electronic interaction between nanoparticles and polymer chains promoting nonradiative pathways by energy transfer.

References

- [1] J.H. Warner, A.R. Watt, E. Thomsen, N. Heckenberg, P. Meredith, H. Rubinsztein-Dunlop, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 9001-9005.
- [2] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, E.H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3459.
- [3] N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 17628.
- [4] J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3120.
- [5] Y. Zhao, Z. Xie, C. Qin, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 604-608.
- [6] R.-H. Lee, L.-W. Liu, *Dyes and Pigments* 84 (2010) 190-202.
- [7] M. Fujita, K. Ishihara, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, T. Tsuji, H. Nakada, N. Shimoji, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 3669-3677.
- [8] M.V.M. Rao, Y.K. Su, T.-S. Huang, M.-L. Tu, S.-S. Wu, C.-Y. Huang, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) H832-H836.
- [9] Q. Li, S. Chen, W. Jiang, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2007) 412-416.
- [10] Z. Guo, S. Wei, B. Shedd, R. Scaffaro, T. Pereira, H.T. Hahn, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 806.
- [11] S.A. Carter, J.C. Scott, P.J. Brock, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1145.
- [12] C.-W. Lee, C. Renaud, C.-S. Hsu, T.-P. Nguyen, *Nanotechnology* 19 (2008) 455202.
- [13] U. Scherf, E.J.W. List, *Advanced Materials* 14 (2002) 477-487.
- [14] D. Neher, *Macromolecular Rapid Communications* 22 (2001) 1365-1385.
- [15] W.-Y. Lai, R. Zhu, Q.-L. Fan, L.-T. Hou, Y. Cao, W. Huang, *Macromolecules* 39 (2006) 3707-3709.
- [16] A. Babel, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* 36 (2003) 7759-7764.
- [17] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, W.W. Wu, E.P. Woo, *Advanced Materials* 11 (1999) 241-246.
- [18] M. Bajpai, R. Srivastava, M.N. Kamalasanan, R.S. Tiwari, S. Chand, *Synthetic Metals* (2010).

- [19] J. Kang, J. Jo, Y. Jo, S.Y. Lee, P.E. Keivanidis, G. Wegner, D.Y. Yoon, *Polymer* 49 (2008) 5700-5704.
- [20] J.P. Zou, P. Le Rendu, I. Musa, S.H. Yang, Y. Dan, C.T. That, T.P. Nguyen, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3997-4003.
- [21] C. Ton-That, M.R. Phillips, T.-P. Nguyen, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 2031-2034.
- [22] S.H. Yang, P. Le Rendu, T.P. Nguyen, C.S. Hsu, *Rev. Adv. Mater. Sci* 15 (2007) 144–149.
- [23] A.Sakamoto,Y.Furukawa,M.Tatsumi, *J. Phys. Chem* 96 (1992) 1490.
- [24] I. Orion, J.P. Buisson, S. Lefrant, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7050.
- [25] E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery, B. Dulieu, S. Lefrant, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 16519.
- [26] Q.G. Zeng, Z.J. Ding, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 5171-5178.
- [27] N. V. Konoshchuk, L. N. Grebinskaya, V. D. Pokhodenko, *Theoretical and Experimental Chemistry* 44 (2008) 339-344.
- [28] H. Geng, Y. Guo, R. Peng, S. Han, M. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 1293-1299.
- [29] R. Jetson, K. Yin, K. Donovan, Z. Zhu, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 417-421.
- [30] N. Yamasaki, M. Watanabe, K. Masuyama, Y. Miyake, H. Kubo, A. Fujii, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 101502.
- [31] K.-B. Chen, H.-Y. Chen, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *J Polym Res* 13 (2005) 237-245.

Chapter 5 - Summary

In this work thesis, a series of different sizes of zinc oxide nanostructures in form powders and sol-gel were successfully synthesized using different chemical route techniques. The effect of varying ratios of zinc/titanium precursors was investigated. The morphology and size of the nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The crystalline phases of the powders were determined using X-ray diffraction. The XRD and TEM confirmed formation of single-phase wurtzite structure. To determine the molecular structures of the ZnO nanostructures Raman spectroscopy were employed. We have observed that new Raman features near 275, 505, 578 and 638 cm^{-1} occur for nitrogen doped ZnO (ZnO: N) nanocrystals. These bands are absent in spectra of undoped ZnO nanocrystals (size 20 nm).

We have studied the photoluminescence for different morphology of ZnO such as nanoparticles, N-doped ZnO, thin films of ZnO using buffer layer. The size dependent optical bandgap is systematically investigated. The PL results showed the relative intensity of ultraviolet (UV) and visible emissions bands depend on the size reduction. The green luminescence can effectively be quenched as the size of nanoparticles increases. Moreover, a blue-shift of photoluminescence and absorption edge is observed as the size of ZnO nanoparticles diminishes, which indicates a quantum confinement regime beginning for quite large sizes below about 20 nm. Time-resolved PL of ZnO nanocrystals reveal that the lifetime of the NBE exciton should be extremely short, while the defect-related visible emission is relatively long-lived and exponential.

Additionally, the PL zinc oxide film growing on Si substrate with different thickness buffer layer (AlN) shows a strong UV emission at 395 nm and weak emissions at 432 and 512 nm. It comes from the intrinsic point defect, zinc interstitials and oxygen vacancy respectively. By increasing the thickness and improving the crystal quality of the buffer layer AlN, the ZnO film improved and the PL emission from intrinsic point defect significantly reduced and enhanced the UV emission at 395 nm. Although, the photoluminescence of the ZnO coated MWCNTs have studied. It is found that the UV

emission is more intense than the visible emission. Also, the enhancement of UV emission varies with the variation of ZnO thickness.

The other part in this work is the zinc oxide/ polymer nanocomposites. We have studied the effect of the various sizes and concentrations of hybrid MEH-PPV/ZnO and PF-oxe/ ZnO composites on their optical properties. The PL spectra showed a significant enhancement in intensity in composites when using low nanoparticle concentrations (< 5% ZnO). Additionally, it was also observed that the smaller the size of ZnO nanoparticles the higher the emission efficiency in thin films composites. Finally, the PL of composites containing high concentrations of nanoparticles showed a decrease in lifetime compared to composites with lower concentrations. In this case, shorter lifetimes can be ascribed to an electronic interaction between nanoparticles and polymer chains promoting nonradiative pathways by energy transfer.

Appendix A - List of Publications

Publications related to thesis:

- *Investigation of the optical properties of polyfluorene/ZnO nanocomposites*
J.P. Zou , P. Le Rendu , **I. Musa** , S.H. Yang , Y. Dan , C. Ton That , T.P. Nguyen
Thin solid Films, Volume 519, Issue 12, 1 April 2011, Pages 3997-4003.
- *Investigations of optical properties of MEH-PPV/ ZnO nanocomposites by photoluminescence spectroscopy*
Ishaq Musa, F. Massuyeau, E. Faulques, T. P. Nguyen
Submitted in revision form to Synthetic Metal
- *Quantum confinement in bare ZnO nanocrystals produced by soft chemistry routes*
Ishaq Musa, F. Massuyeau, P. Deniard, J. L Duvail, S. Jobic, and E. Faulques
Submitted.
- *Structural and photoluminescence characterization of vertically aligned MWCNTs coated with ZnO by magnetron sputtering.*
N. Ouldhamadouche, A. Achour, **I. Musa**, K. Ait aissa, F. Massuyeau, P.Y. Jouan, M Kechouane, L. Le Brizoual, E. Faulques, N. Barreau, M.A. Djouadi.
Accepted, Thin solid Films

Publications not related to thesis:

- *Influence of Annealing Treatment of Nano-Hydroxyapatite Bioceramics on the Vibrational Properties*

C. S. CIOBANU, E. ANDRONESCU, A. STOICU, O. FLOREA, P. LE COUSTUMER, S. GALAUPd, A.DJOUADI, J.Y. MEVELLEC, **I. MUSA**, F. MASSUYEAU, A. M. PRODAN, KHALID LAFDI, R. TRUSCA, I. PASUK, D. PREDOI.

Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 6, No 2, April – June 2011, p. 609 – 624

- *. Structural and vibrational study of europium doped hydroxyapatite nanocrystalline powders synthesized by co-precipitation method.*

C.S. Ciobanu, E. Andronesc, **I. Musa**, F. Massuyeau, I. Pasuk, D. Predoi

Submitted to Journal of Solid State Chemistry

- *Study of The Morphology of Polyacrylamide Silica fumed Nanocomposite Thin Films*
Mukhles Sowwan ,Maryam Faroun, **Ishaq Musa**, Imad Ibrahim,Sami Makharza, Wadie Sultan,and Hasan Dweik .

International Journal of physical sciences .Vol.3 (6),PP 144-147, June 2008

Appendix B - List of conferences

- *Investigation of optical properties of polyfluorene/ZnO nanocomposites*
J. P. Zou, P. Le Rendu, **I. Musa**, S. H. Yang, Y. Dan, T. P. Nguyen
- **EMRS Spring meeting 2010, from 07 June to 11 June, 2010 – Strasbourg**
(Oral Communication)
- *Investigations of optical properties of MEH-PPV/ ZnO nanocomposites by photoluminescence spectroscopy*
Ishaq Musa, F. Massuyeau, E. Faulques, T. P. Nguyen
International conference on conducting materials, November 3-7, 2010
Sousse-Tunisia
(Oral Communication)
- *ZnO nanocrystals for biosensors*
E. Faulques, **Ishaq Musa**, B. Chavillon, F. Massuyeau, J. Wéry, L. Cario,
S. Jobic
International Conference "Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects" 5-8 Octobre 2009, Kharkov, Ukraine.
- *Synthesis and optical investigation of ZnO nanocrystals*
I. Musa, S. Jobic, F. Massuyeau, E. Faulques .
EMRS Spring meeting 2011, from 09 May to 13 May, 2011, Nice
- *Zinc oxide coated carbon nanotubes composites and their photoluminescence properties*
N. Ouldhamadouche, A. Achour, **M. ishaq**, F. Massuyeau, K. Ait aissa, P.Y. Jouan,
L. Le Brizoual, E. Faulques, N. Barreau, M.A. Djouad.
EMRS Spring meeting 2011, from 09 May to 13 May, 2011, Nice
- *Surface characterization of europium doped nano-hydroxyapatite.*
C.S. Ciobanu, E. Andronescu, I. Pasuk, F. Ungureanu, S. Iconaru, **I. Musa**, F.
Massuyeau, A. M. Djouadi , P. Le Coustum.
EMRS Spring meeting 2011, from 09 May to 13 May, 2011, Nice.

