

FRITZ HENNEBERGER / NORBERT KOCH

Organisch/Anorganische Hybridmaterialien

»On-line« zu gehen, um Informationen zu bekommen oder auszutauschen, ist Bestandteil unseres alltäglichen Lebens geworden. Der Einsatz von Licht als Signalträger – ein Gebiet, das unter dem Begriff »Opto-Elektronik« zusammengefasst wird – hat dazu maßgeblich beigetragen. Der immer schnellere Zugriff auf immer größere Datenmengen bleibt dennoch eine zentrale Herausforderung. Dazu müssen immer komplexere opto-elektronische Funktionen in immer kleineren Volumina untergebracht werden. Die Suche nach geeigneten nanoskopischen Lichtemittern und -empfängern oder Verfahren und Anordnungen, die es gestatten, Licht auf der Nanometer-Skala ähnlich dem elektronischen Strom zu transportieren oder zu schalten, ist weltweit Gegenstand der aktuellen Forschung. Allerdings ist erkennbar, dass die heute eingesetzten Materialien weitgehend ausgereizt sind und so die Grenzen des Machbaren immer näher rücken. Im kürzlich etablierten Sonderforschungsbereich 951 »Hybrid Inorganic/Organic Systems for Opto-Electronics«, abgekürzt HIOS, sollen deshalb neuartige, in der Natur nicht vorhandene Hybridmaterialien entwickelt werden, die aus anorganischen Halbleitern, konjugierten organischen Molekülen und Metall-Nanostrukturen zusammengesetzt sind. Ziel ist es, die Vorteile der Einzelmaterialien zu kombinieren, Nachteile zu kompensieren und damit bessere und neuartige Funktionseigenschaften, die mit keinem der individuellen Konstituenten allein erreichbar wären, zu erhalten.

Die Revolution der letzten Jahrzehnte in den elektronischen und optischen Technologien beruht wesentlich auf der Fähigkeit, maßgeschneiderte Heterostrukturen aus unterschiedlichen Materialien herstellen zu können. Dabei hat man sich allerdings in der Vergangenheit auf Materialien einer bestimmten Klasse, z.B. anorganische kristalline Festkörper, beschränkt. HIOS geht einen Schritt weiter indem das Ziel darin besteht, gänzlich unterschiedliche Materialtypen miteinander »zu verheiraten«. Die Motivation hierfür wird aus der Gegenü-

Internet

www.physik.hu-berlin.de/sfb951



berstellung der drei Klassen von Materialien, die Gegenstand von HIOS sind, klar:

- Anorganische Halbleiter als schon lange etablierte opto-elektronische Materialien können mit höchster Reinheit und Strukturkontrolle auf der atomaren Längenskala hergestellt werden. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und effiziente elektrische Injektion – beides wichtige Voraussetzungen für den Einsatz in Bauelementen – aus. Die Licht-Materie-Kopplung ist allerdings vergleichsweise schwach und die Wellenlänge des Lichts, das sie aussenden oder empfangen können, lässt sich nur schwierig über weite Bereiche variieren.
- In den letzten zwei Jahrzehnten haben verstärkt konjugierte organische Moleküle und Polymere Einzug in die Opto-Elektronik gehalten. Ihre Vorzüge sind die extrem starke Kopplung an das Licht, dass die elektrischen und optischen Eigenschaften über die chemische Struktur in gewünschter Weise abstimmbare sind und das Potenzial, die ultimativ kleinsten Funktionselemente auf der Basis einzelner Moleküle verwirklichen können. Die praktisch erreichbare Ladungsträgerbeweglichkeit ist aber sehr gering und hohe elektrische Injektionsraten sind vergleichsweise schwierig zu erzielen.
- Metall-Nanostrukturen sind über sogenannte plasmonische Anregungen in der Lage, Licht im



Abb. 1

Die Institute für Chemie und Physik in Adlershof, aus denen die überwiegende Zahl von Teilprojekten im SFB kommt. Einsatz links oben: Das Logo des SFB 951 soll die Vereinigung der drei Materialklassen – anorganische Halbleiter, konjugierte organische Moleküle/Polymere und Metall-Nanostrukturen – in eine Hybridstruktur (HIOS) mit opto-elektronischer Funktionalität symbolisieren. Einsatz rechts oben: Zur Herstellung der Hybridmaterialien müssen neue Wachstumsverfahren entwickelt werden, z.B. im extremen Ultrahochvakuum. Einsatz rechts unten: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer planaren Hybridstruktur, in der eine Schicht von organischen p-Sexiphenylen-Molekülen in den anorganischen Halbleiter ZnO mit atomarer Genauigkeit eingebettet ist.

Nanometerbereich – also in Dimensionen, die viel kleiner sind als die Wellenlänge – zu lokalisieren und zu transportieren. Auf diese Weise kann man Nanoantennen und -resonatoren konstruieren, die als lokale Empfänger und Emitter von Photonen fungieren. Um praktische Funktionselemente zu erhalten, müssen die plasmonischen Anregungen effizient gepumpt bzw. die in ihnen deponierte Energie transportiert werden können. Dafür sind nun, wie gerade beschrieben, die beiden erstgenannten Materialien bestens geeignet.

Es liegt auf der Hand: Durch Amalgamieren der Einzelmaterialien in eine Hybridstruktur – ein reales Beispiel ist in Abb. 1 gezeigt – könnte man ihre Stärken vereinigen und Schwächen kompensieren. Bevor man allerdings die Entwicklung von Bauelementen gezielt in Angriff nehmen kann, muss zunächst grundlegende Arbeit geleistet werden. Durch Wechselwirkungen verändern sich nämlich die Konstituenten bei der Hybrid-Bildung, so dass

die Eigenschaften des Hybridsystems nicht aus denen der Einzelmaterialien einfach vorhergesagt werden können. Aggregieren beispielsweise »weiche« konjugierte organische Moleküle auf einer »harten« anorganischen Halbleiteroberfläche, so werden molekulare Struktur und elektronische Eigenschaften modifiziert. Die chemischen und physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die dies steuern, sind heute nur in Ansätzen bekannt. Die Beherrschung dieser neuen Freiheitsgrade ist Herausforderung und Chance zugleich und definiert das Ziel, zu dem sich das Konsortium aus Gruppen der Humboldt-Universität (Sprecherschaft), der Technischen Universität Berlin, der Universität Potsdam und vierer außeruniversitärer Einrichtungen (Fritz-Haber-Institut, Helmholtz-Zentrum Berlin, Max-Born-Institut, Paul-Drude-Institut) auf den Weg gemacht hat. Zentrale Fragestellungen, die es zu beantworten

Abb. 2

Die Projektstruktur von HIOS

SFB 951: Hybrid Inorganic/Organic Systems for Opto-Electronics Projektstruktur

Bereich A: Kontrolle des Wachstums, der Morphologie und der elektronischen Struktur

- A1 (Dzubiella): MD-Simulation
- A2 (Grill): Einzelmoleküle (STM)
- A3 (Hecht): Molekulare Bausteine
- A4 (Heimel): Funktionalisierung
- A5 (Henneberger): Epitaktische HIOS
- A6 (Kirstein, Rabe): Nanodraht-HIOS
- A7 (Klapp): Anisotropie in HIOS
- A8 (Koch): Energie-Niveau-Anpassung
- A9 (Kowarik): Wachstum in Echtzeit

Bereich B: Exzitonische und plasmonische Kopplung, Ladungstransfer, Funktion

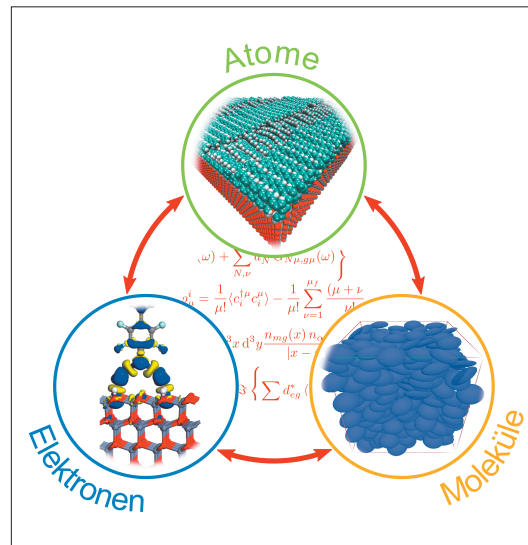
- B1 (Aichele/Benson): Plasmonische Nanoantennen
- B2 (Ballauff/Benson/Lu): SPASER
- B3 (Blumstengel): Elektronische Kopplung
- B4 (Knorr/Scheffler/Rinke): Elementaranregungen
- B5 (Elsässer/Kühn): Ultrakurzzeitdynamik
- B6 (May): Transfer/Optik
- B7 (Neher): Ladungsträgerinjektion
- B8 (Riechert/Grahn): Hybrid-LED
- B9 (Stähler/Wolf): Elektronische Struktur/Dynamik

Serviceprojekte

- Z1 (Hecht): Auftragssynthese
- Z2 (Kirmse): TEM
- Z3 (Henneberger): Verwaltung

Abb. 3

Viele tausende Moleküle können gleichzeitig simuliert werden, wenn sie als Teilchen mit charakteristischer Form und Eigenschaften abstrahiert werden (blaue Scheiben rechts unten). Soll die atomare Zusammensetzung von Molekülen und anorganischen Halbleitern (türkise bzw. rote Kugeln oben) berücksichtigt werden, sind detailreichere Einblicke möglich – allerdings für weniger Moleküle. Für noch kleinere Systeme ermöglichen schließlich quantenmechanische Berechnungen, die für die optischen und elektronischen Eigenschaften verantwortlichen Elektronen (blaue und gelbe Bereiche links unten) explizit zu beschreiben. Wechselseitiger Austausch von physikalischen Parametern schließt den methodischen Kreis über Detailstufen hinweg. (G. Heimel, Projekt A3)



gilt, sind die nach Methoden für die kontrollierte Herstellung dieser neuartigen Heterostrukturen, wie die elektronischen und optischen Wechselwirkungen zwischen den Hybridkomponenten kontrolliert und so schließlich für den jeweiligen Anwendungszweck maßgeschneiderte Funktionseigenschaften realisiert werden können. Die 21 Teilprojekte sind demgemäß in zwei thematische Aufgabenkreise und einen Servicebereich eingeteilt (Abb. 2). Experimentiertechnik auf höchsten Niveau (Wachstum im Ultrahochvakuum, Elektronen- und Rastersonden-Mikroskopie mit atomarer Auflösung, Röntgenanalytik und Photoelektronen-Spektroskopie, auch direkt während des Wachstums, optische Methoden, die höchste räumliche und zeitliche Auflösung und Sensitivität miteinander kombinieren, hochgenaue und komplementäre Ladungsträgertransport-Messungen, ...) und ein Hand-in-Hand-Gehen mit einer höchst anspruchsvollen theoretischen Behandlung auf verschiedenen Hierarchieebenen sind die Voraussetzung um nachhaltige Fortschritte zu erzielen. Im Folgenden seien einige typische Beispiele für die laufenden Projektarbeiten von HIOS beschrieben.

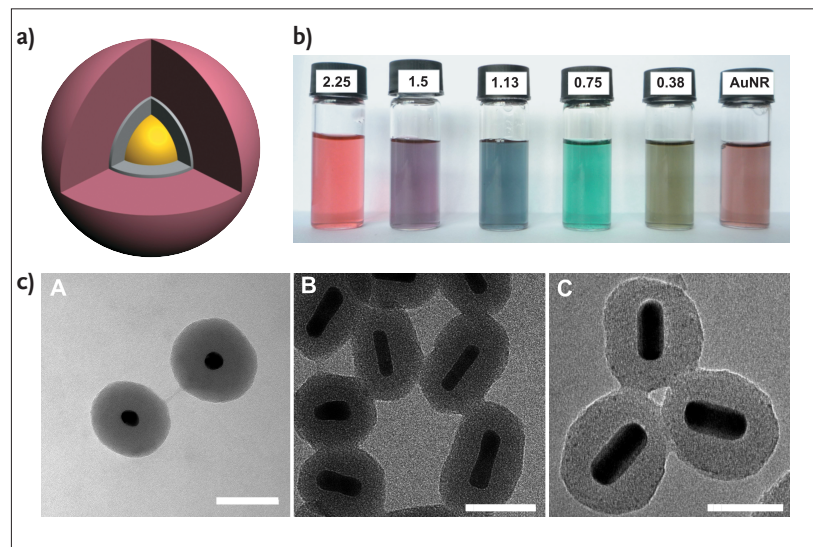
Die Beschreibung eines kombinierten anorganisch/organischen Gesamtsystems stellt die Theorie vor eine komplexe Herausforderung, die nur durch Kombination mehrerer Ansätze zu lösen ist (Abb. 3). Ausgenutzt wird hier, dass für unterschiedliche Phänomene unterschiedliche Längenskalen relevant sind. Mit sogenannten »coarse-grain« Methoden können kollektive Ordnungseffekte erforscht werden, die nur in einer gleichzeitigen Simulation von tausenden wechselwirkenden Molekülen zu Tage treten. Dabei liegt die »Grobkörnigkeit« darin, dass einzelne Moleküle durch abstrakte Körper repräsentiert werden, die Form und andere molekulare Kenngrößen widerspiegeln. Geht es darum, Wechselwirkungen zwischen Molekülen und anorganischen Halbleitern mit deren individueller chemischer Struktur in Verbindung zu bringen, so ist eine Beschreibung auf atomarer Ebene nötig. Hier kommt Molekulardynamik (MD) zum Einsatz, die bereits sehr detaillierte Einblicke in solche Fragestellungen gewährt. Da der Übergang von ganzen Molekülen auf einzelne Atome jedoch die benötigte Rechenzeit um ein Vielfaches erhöht, bringt der Gewinn an Detail Einschränkungen hinsichtlich der behandelbaren Systemgröße. Allerdings können auf höherer Ebene gewonnene Erkenntnisse bereits einfließen. Im Gegenzug können mit MD berechnete Parameter wiederum an coarse-graining Simulationen zurückgegeben werden. Um die optischen und elektronischen Eigenschaften von Hybridmaterialien zu beschreiben, ist schließlich ein weiterer Schritt hin zu noch mehr Detail nötig. Diese Eigenschaften werden nämlich durch die Elektronen im Hybridmaterial bestimmt. Entsprechende theoretische Methoden ermöglichen hier tiefe Einblicke in grundlegende physikalische Vorgänge. Allerdings steuert jedes einzelne Atom wiederum viele Elektronen zum Gesamtsystem bei, womit wieder Detail auf Kosten von beschreibbarer Systemgröße erkaufte wird. Solche

Simulationen sind also einerseits darauf angewiesen, von höherer Ebene Vorschläge für molekulare Anordnung zu bekommen, dafür können sie aber andererseits wertvolle Kenngrößen an weniger detailreiche Simulationen zurückgeben.

Die Miniaturisierung von Lasern in den Nanometerbereich würde völlig neue Perspektiven eröffnen, z.B. die Herstellung von super-schnellen optischen Computern, bei denen Lichtquanten die Verarbeitung und Speicherung von Informationen übernehmen, oder neue hochauflösende Diagnosemöglichkeiten in der Medizin und Biochemie. Die Verkleinerung konventioneller Laser-Systeme ist aber durch das Auftreten von Beugungseffekten limitiert, sobald die Abmessungen die Wellenlänge des Lichtes ($\approx 1 \mu\text{m}$) erreichen. Der Spaser (*Surface Plasmon* statt *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) bietet eine mögliche Lösung: Anstelle von Photonen in Resonatoren wird die stimulierte Emission von Plasmonen als kollektive elektronische Schwingungen an der Oberfläche eines Metall-Nanopartikels (MNP) ausgenutzt. Dieses Ziel verfolgen in HIOS gemeinsam Gruppen aus der Humboldt-Universität und dem Helmholtz-Zentrum Berlin. Das Design dafür grundsätzlich geeigneter Hybridstrukturen ist in Abb. 4 gezeigt. Im Kern befinden sich ein MNP aus Gold oder Silber – tausendmal kleiner als der Durchmesser eines menschlichen Haares. Als verstärkendes externes Medium dienen in eine Silika-Matrix eingebundene organische Moleküle, welche von außen angeregt werden. Bei der sehr anspruchsvollen Herstellung der Strukturen gibt es

Abb. 5

Silber-Nanodrähte, gewachsen in einem röhrenförmigen Template aus Farbstoffmolekülen. Links: Abbildung mittels Elektronenmikroskopie. Rechts: schematische Darstellung der röhrenförmigen Molekülaggregate, gebildet aus Cyaninfarbstoffmolekülen; Mitte unten: Cryo-elektronenmikroskopische Aufnahme mit hoher Vergrößerung, die neben einem Stück Silberdraht auch die Farbstoff-Hülle erkennen lässt. (S. Kirstein, J. P. Rabe, Projekt A6)



durch Ausnutzung neuer Synthesewege, wie Abb. 4 demonstriert, schon große Fortschritte. Nun müssen diese einzeln nanooptisch adressiert und zur Stimulation gebracht werden.

Ein anderer Weg, Metall-Nanostrukturen herzustellen, ist in Abb. 5 dargestellt. Mit Hilfe eines röhrenförmigen molekularen Templates gelingt es, extrem dünne Silberdrähte mit einem Durchmesser von weniger als 7 Nanometern in einer wässrigen Lösung aus Silbersalz wachsen zu lassen. In der Elektronenmikroskopie-Aufnahme links sind

Abb. 4

a) Aufbau der Kern-Schale-Hybridstruktur für den Spaser: MNP mit Goldkern (gelb), dünner Silika-Schale (grau) und Silika-Matrix (rot) mit eingebetteten organischen Molekülen. b) Lösungen verschiedener Silber/Gold-MNP. Die unterschiedliche Farbe zeigt die Änderung der Plasmonen-Frequenz durch Größe und Zusammensetzung der MNP an. c) Transmissionselektronenmikroskopische Bilder der hergestellten MNP (A: Sphärische Form, B: Stäbchenförmige Gold-MNP, C: Stäbchenförmige Gold/Silber-MNP, jeweils mit Silika-Schale), Maßstabsskala: 50 nm. (M. Ballauff, O. Benson, Yan Lu, Projekt B2)

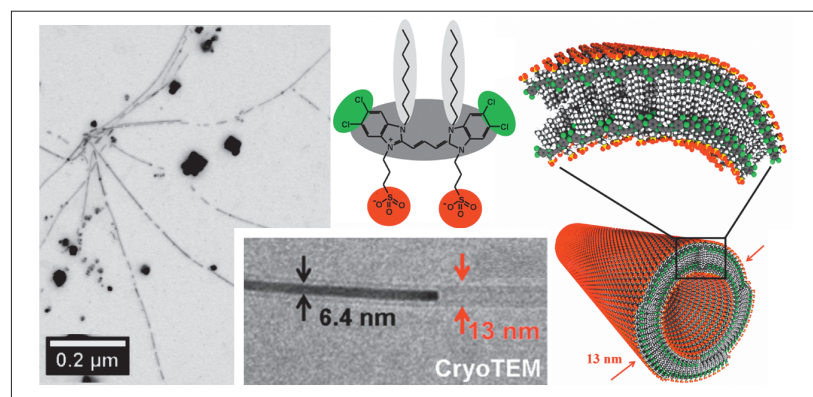
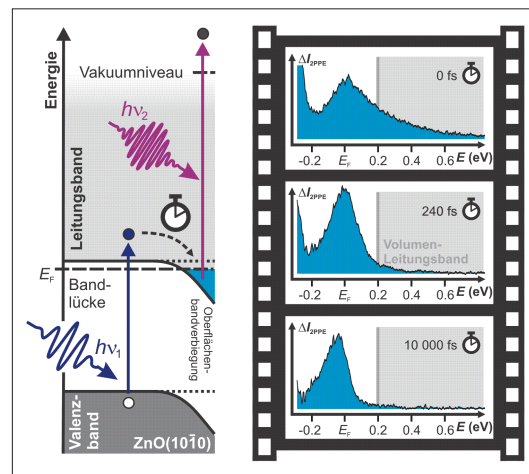


Abb. 6

Zwei-Photonen-Photoemission an der Wasserstoff-terminierten (1010)-Oberfläche von ZnO. Links: Schema der Messung. Der gestrichelte Pfeil kennzeichnet die Relaxation der primär angeregten Elektronen, bevor sie durch den zweiten Laserpuls über das Vakuumniveau angehoben werden und den Halbleiter mit einer durch ihren Relaxationsgrad bestimmten kinetischen Energie verlassen können. E_F ist die Fermi-Energie, bis zu der die Elektronen die Energiezustände im thermodynamischen Gleichgewicht besetzen. Rechts: Verteilung der Photoelektronen über der Energie E für die drei angegebenen Zeitverzögerungen der beiden Laserpulse ($h\nu_1$ und $h\nu_2$) (Julia Stähler, M. Wolf, Projekt B9).



Drähte gezeigt, die noch nicht vollständig ausgewachsen sind und daher Unterbrechungen aufweisen. Innerhalb der Drähte findet man einkristalline Bereiche von mehr als 100 Nanometer Länge. Das Wachstum der Drähte wird durch die einhüllende supramolekulare Struktur begrenzt, wobei die Hülle erhalten bleibt. Die röhrenförmige Struktur bildet sich in wässriger Lösung spontan durch Selbstassoziation der amphiphilen Cyaninfarbstoffmoleküle. Solche Drähte können in der Elektronik eingesetzt werden, um beispielsweise kleinste Leiterbahnen zu verwirklichen. Bemerkenswert ist aber weiter, dass durch die Aggregation der Moleküle in der Farbstoffhülle die Wellenlänge des Lichts, das sie absorbieren oder emittieren, in den roten Spektralbereich verschoben wird (»J-Aggregate«) – ein typisches Beispiel für die Erzeugung neuer Eigenschaften durch die Wechselwirkung der Einzelkomponenten im Hybridmaterial mit vielversprechenden Anwendungsperspektiven. Es gibt auch erste Erfolge auf ähnliche Weise Halbleiter-Nanodrähte zu erzeugen, die ganz neue opto-elektronische Funktionseigenschaften erwarten lassen.

Die Lichtabsorption und -emission von anorganischen sowie organischen Halbleitern geschieht

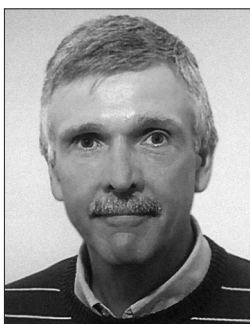
über Elektron-Loch-Paare oder Exzitonen. In Hybridmaterialien ist das Verhalten dieser Quasi-Teilchen an den Grenz- und Oberflächen von zentraler Bedeutung. Mit Hilfe der Methode der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) kann ihre Dynamik mit Femtosekunden-Zeitauflösung beobachtet werden ($1 \text{ fs} = 0,000\,000\,000\,000\,001 \text{ s}$). Hierbei fungiert, wie in Abb. 6 links schematisch gezeigt, ein ultrakurzer Laserpuls ($h\nu_1$) als »Startschuss« für das Experiment, indem er Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband hebt. Die Elektronenpopulation wird dann mit einem zweiten fs-Laserpuls ($h\nu_2$) »fotografiert«, d.h. das angeregte Elektron absorbiert ein zweites Photon und hat dadurch genügend Energie, um oberhalb des Vakuumniveaus außerhalb des Halbleiters nachgewiesen zu werden (Photoemission). Die Energie der Photoelektronen spiegelt wider, wie sich die primär angeregten Elektronen über die Energiezustände des Halbleiters verteilen. Indem man den zeitlichen Abstand zwischen dem anregenden ($h\nu_1$) und dem abfragenden Laserpuls ($h\nu_2$) variiert, kann nun die zeitliche Entwicklung dieser Verteilung beobachtet werden. Die 2PPE-Spektren für eine spezifische Oberfläche des Halbleiters ZnO – einer der Favoriten für die Bildung von Hybridstrukturen – decken interessante Effekte auf. Das Leitungsband des ZnO ist hier an der Oberfläche so weit nach unten gebogen, dass es die Fermi-Energie kreuzt, was auf einen metallischen Zustand der Oberfläche hinweist, während ZnO im Inneren ein Halbleiter ist. Die rechte Seite von Abb. 6 zeigt drei Momentaufnahmen: exakt zum Zeitpunkt der Anregung sowie 240 fs und 10 000 fs später. Es ist unmittelbar zu erkennen, dass die angeregten Elektronen im Volumenleitungsband bereits nach 240 fs größtenteils verschwunden sind und parallel dazu das Photoemissionssignal bei kleineren Energien ansteigt. Selbst nach 10 000 fs sind Elektronen in diesem Energiebereich noch deutlich nachweis-

bar. Folglich findet ein effizienter Transport von Elektronen an die Oberfläche statt. Das Vorhandensein dieser oberflächennahen Ladungsträger ist entscheidend dafür, welche elektronische oder exzitronische Kopplung an organisch/anorganischen Hybridgrenzflächen ausgebildet wird.

Die gezeigten Beispiele sind bewusst aus dem Bereich der Grundlagenforschung gewählt. Naturgemäß stehen solche Fragen zu Beginn im Vordergrund. Die Umsetzung des neu erworbenen Wissens in Konzepte für Funktions- und Bauelemente wird im Laufe des Sonderforschungsbereichs immer stärker an Gewicht gewinnen. Dennoch soll dies, so weit wie möglich, parallel und ohne zeitlichen Verzug geschehen. So ist die Entwicklung einer Hybrid-Leuchtdiode schon Ziel der ersten Förderperiode und die Anmeldung eines Patents hierfür ist bereits erfolgt.

Opto-elektronische Forschung auf dem Gebiet der einzelnen Materialklassen ist in Deutschland, auch durch Sonderforschungsbereiche und andere Verbände, sehr gut etabliert. HIOS aber ist ein bundesweit einzigartiges Unternehmen, da es den interdisziplinären Ansatz von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern aus der Organischen und Physikalischen Chemie, Theoretischen Physik, Halbleiter- und Makromolekülphysik, Optik, Materialwissenschaft und der Physik von Bauelementen darstellt, in einer konzertierten Aktion alle drei Materialgruppen in ihrem Zusammenspiel nachhaltig zu erforschen. Das Überwinden traditioneller Fächergrenzen sowie die Entwicklung einer gemeinsamen Sprache und Experimentiertechnik sind dabei Mehrwerte per se.

Unter Mitarbeit von Georg Heimel, Julia Stähler, Stefan Kirstein und Yan Lu.



Prof. Dr. Fritz Henneberger

Jg. 1951. ist seit 1993 Professor für Physikalische Grundlagen der Photonik des Instituts für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin. Er ist Sprecher des SFB 951 und Geschäftsführender Direktor des Zentrums für Moderne Optik der Humboldt-Universität.

Forschungsschwerpunkte: Epitaxie und optische Eigenschaften von Nano- und Quantenstrukturen, Hybridkonzepte für die Photonik, Halbleiter-Spintronik, Nichtlineare Dynamik von Halbleiterlasern.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Physik

Newtonstraße 15 • D-12489 Berlin

E-Mail: fh@physik.hu-berlin.de

<http://photonik.physik.hu-berlin.de/>



Prof. Dr. Norbert Koch

Jg. 1971, ist seit 2009 Professor für Supramolekulare Systeme am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin und leitet eine gemeinsame Forschergruppe am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie. Er ist stellvertretender Sprecher des SFB 951.

Forschungsschwerpunkte: Struktur und elektronische Eigenschaften von organischen Halbleitern, Physik und Chemie von Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Materialien für die Elektronik und Opto-Elektronik, Hybrid-Konzepte für die Photovoltaik.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Physik

Newtonstraße 15 • D-12489 Berlin

E-Mail: norbert.koch@physik.hu-berlin.de

<http://sms.physik.hu-berlin.de>