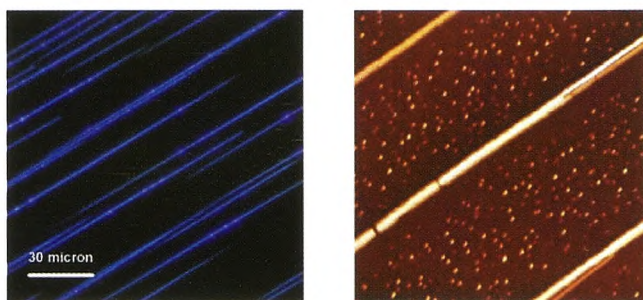


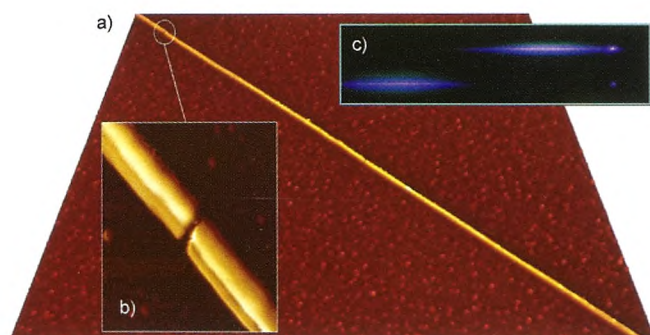
Organiske halvleder-nanoaggregater

Jonathan Brewer og Horst-Günter Rubahn, Fysisk Institut, Syddansk Universitet, Odense.

Den hurtige udvikling indenfor formindskelse af optoelektroniske komponenter og indenfor fotonik har skabt et voksende behov for udvikling, karakterisering og sammensætning af optoelektroniske komponenter med karakteristiske størrelser på nanometer-skala. Blandt de mulige anvendelser kan nævnes organiske dioder, som udsender polariseret lys, og organiske halvlederlasere. En dyb forståelse af optiske og elektroniske processer i nano-aggregater er derfor vigtig.



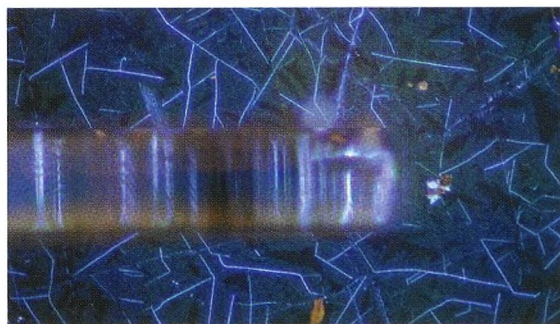
Figur 1. Til venstre et billede (mikroskopi) af para-hexaphenyl nanofibre på mica. Det blå lys følger excitationen af aggregaterne med UV lys ($\lambda = 360$ nm). Til højre et $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ billede af den samme prøve lavet med atomar kraft mikroskopi (AFM).



Figur 2. Lysledende nanofibre. a) AFM billede ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$), b) forstørrelse af huller i en nanofiber. c) mikroskopi billede af en nanofiber exciteret tæt på et hul (øverste billede) og $90 \mu\text{m}$ væk fra hullet (nederste billede).

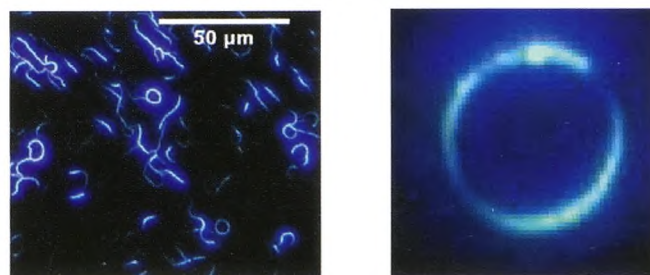
En lovende metode til fremstilling af enkeltstående aggregater af nanostørrelse udgøres af en kombination af selvorganiserende vækst og mere traditionel kontrol af vækstbetingelserne. Det gør det muligt at lave ordnede grupper af individuelle elektroniske en-

heder, hvor vi kan kontrollere størrelsen af og afstanden mellem de enkelte enheder samt deres indbyrdes orientering. Organiske molekyler som para-



Figur 3. Mikroskopi-billede af en konventionel lysleder (diameter $140 \mu\text{m}$) og nanofiber på en alkali-krystal.

phenylener er gode byggesten for nano-aggregater, idet de har en naturlig præference for selvorganiserende vækst, en udtalt dikroisme, effektiv udstråling ("luminescens") af blåt eller grønt lys, samt den egenskab, at farven af deres luminescens nemt kan ændres ved at ændre længden af molekylet. Når molekylerne anbringes på en dielektrisk overflade er deres molekyllære akse enten parallel med eller vinkelret på overfladen. Molekylernes orientering på overfladen kan kontrolleres ved at vælge de vækstbetingelser (fluksen af indkommende molekyler samt overfladetemperatur), som passer til den valgte overflade. Da den elektriske tærskelspænding for elektroluminescens er væsentlig lavere for molekyler, som er ligge parallelt med overfladen, end for molekyler, som står vinkelret på overfladen, er det vigtigt at kunne kontrollere orienteringen af molekylerne under deres vækst.

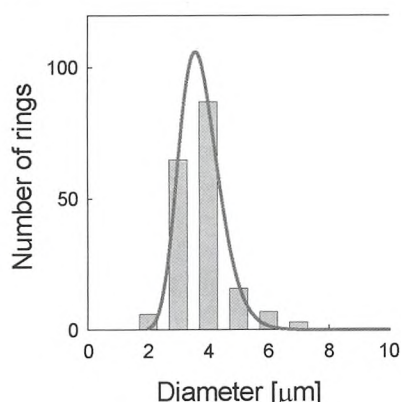


Figur 4. Mikroskopi-billeder af mikroringe på mica. Til højre ses en $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ forstørrelse af en isoleret ring.

På Fysisk Institut har vi vist at OMBE ("organic molecular beam epitaxy") vækst af para-hexaphenylene molekyler på en opvarmet muskovit-overflade (glimmer) resulterer i isolerede krystallinske nanofibre. Fibrene består af et parallelt lag af molekyler som

ligger langs de mikroskopiske dipoler på muskovit-overfladen, se figur 1 [1]. Aggregaternes tykkelse er fra ti til nogle hundrede nanometer, mens de har længder på op til mere end en millimeter. Forholdet mellem højden og bredden af nanofibre kan kontrolleres næsten uafhængigt af hinanden. På grund af den stærke dipol-binding mellem de enkelte molekyler danner nanofibre store områder (cm^2), hvor fibre er parallelt orienterede.

Den epitaxielle selvorganiserende vækst af nanofibre er drevet af molekylernes polarisationsevne, det elektriske felt på overfladen samt det forhold, at molekylerne har en større sandsynlighed for at vokse i en specifik retning. Nanofibre har enestående egenskaber, som gør dem egnede til brug i fysik, teknologi, kemi og biologi. Da fibrenes længder kan være helt op til en millimeter, er det muligt at observere dem med konventionel optisk mikroskopi samtidig med at man kan udnytte deres nanometer-dimensioner. Takket være fibrenes længde er det muligt at koble dem til mere komplekse systemer samtidigt med at de bevarer deres nanoskopiske (dvs. "nær-felts") egenskaber. Faktisk er koblingen mellem mikroskopiske og nanoskopiske dimensioner et af de største problemer i moderne fotonik og vore nanofibre kan muligvis være med til at løse dette problem.



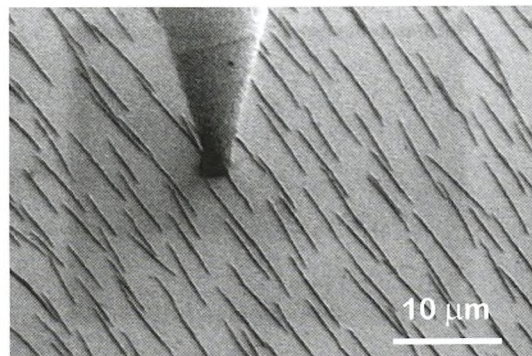
Figur 5. Fordeling af ringenes størrelse på mica.

Nanofibres vækst er meget følsom overfor fluksen af indkommende molekyler samt overfladens temperatur. Lokale ændringer i temperatur gør det derfor muligt at få aggregaterne til at vokse på veldefinerede områder på en overflade. Vi har demonstreret lokal vækst ved at opvarme overfladen med en Argon ion-laser (bølgelængde 514 nm) [2]. Ved at kombinere laser-opvarmning med den rigtige fluks af molekyler er det muligt at styre de karakteristiske dimensioner (højde, bredde og længde) samt den relative afstand mellem aggregaterne.

Som et første skridt i udvikling af anvendelser af nanofibre har vi med en kombination af lokal eksitations- og fluorescens mikroskopi vist, at de enkelte fibre kan virke som nanostørrelse-bølgeledere for blå lys (figur 2) [3,4]. Deres diameter kan nemt varieres over området fra ikke-bølgeledning til ledning

med en enkelt elektromagnetisk svingningsmode.

Figur 2a viser et AFM ("Atomic Force Microscopy") billede af bølgeledning i nanofibre. Lyset i fiberen er genereret ved at fokusere ultraviolet lys på den (figur 2c). Lyset bevæger sig langs fiberen og stråler ud gennem huller i fiberen med størrelser på omkring 10 nanometer. Ved at ændre afstanden mellem eksitations-lysets impakt og hullerne i fiberen ser vi, at lyset ledes over en afstand på mindst 100 μm .



Figur 6. Elektron mikroskopi-billede af en SNOM spids (scanning near field optical microscopy) som direkte måler lyset fra nanofibre. (H.Sturm, BAM, Berlin).

På baggrund af disse eksperimenter har vi udviklet en klassisk elektrodynamisk model som kan beskrive fibrenes bølgeledningsegenskaber. Dette gør det muligt for os at finde den komplekse dielektriske funktion af organiske aggregater af nanostørrelse. Kendskab til denne funktion er vigtigt for at kunne komme med forudsigelser om de optiske egenskaber af mere komplekse systemer.

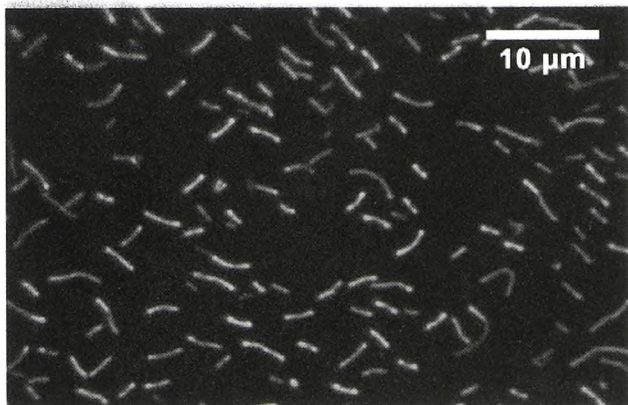
Fabrikationen af nanostørrelse-lysledere er et vigtigt skridt i retningen af at kunne skabe nanostørrelse optoelektroniske kredsløb. Dette kan ses i figur 3 hvor man kan sammenligne størrelsen af en konventionel lysleder med de nye enkelt-mode lysledende nanofibre.

Nanofibrenes ulineære optiske respons tillader os desuden at bestemme orienteringen af molekulære domæner langs deres akse. Resultaterne kompletterer morfologiske målinger lavet med AFM.

Da væksten af nanoaggregaterne er drevet af elektriske dipolfelter på overfladen af underlaget kan man ved at fjerne felterne få vækst af aggregater med forskellige former. En eksempel er vist i figur 4. Efter at have skyllet muskovitoverfladen med vand eller methanol for at fjerne nogle af overfladens kationer, ser vi dannelse af bukkede fibre samt ringe af mikrometerstørrelse, som har en smal størrelsesfordeling (figur 5). Rumlig opløst femtosekund to-foton afbildning af de enkelte ringe har afsløret at de er én-krystallinske [5].

Vi har altså demonstreret, at komplekse organiske aggregater kan laves forholdsvis nemt ved vakuumdeponering på modificerede eller funktionaliserede overflader. En anden måde at skabe mere komplekse aggregater på er at flytte dem efter at de er blevet dannet. For at gøre dette er det nødvendigt at flytte en-

hederne langs overfladen eller til et helt andet underlag. Figur 6 viser, at det er en svær opgave, da der er et misforhold mellem størrelsen af typiske manipulationsredskaber (som f.eks. en spids genstand) og nanofibre. Indledende forsøg med at flytte nanofibre har dog vist, at det er muligt. Disse forsøg er rettet imod at lave organiske felt-effekt transistorer og lysudsendende dioder, som skal udnytte højt-krystallinske to-dimensionale halvleder-lag. For at kunne optimere komponenternes egenskaber er det nødvendigt at undersøge nanofibres vækst med andre organiske molekyler. Figur 7 er et billede af nanonåle lavet af α -4T molekyler, som har en kraftig grøn luminescens.



Figur 7. α -4T nanonåle.

Afsluttende vil vi bemærke, at nanofibre i princippet udviser potentiale for opbygning af en ny type organisk nanolaser, idet materialet, som er et højt-forstærkende halvledende medium, effektivt kan pumpes af eksterne fotoner eller med elektroner. Support-substratet har lav absorption og fibre yder stærk "confinement" på grund af deres form, samt en tilstrækkelig tilbagekobling ved enderne eller ved brudsteder, som kan laves forskellige steder langs fibre.

Referencer:

- [1] Balzer F. og Rubahn H. G. (2001) "Dipole-Assisted Self-Assembly of Light-Emitting p-nP Needles on Mica.", *Appl. Phys. Lett.*, bind 79, side 3860–3862.
- [2] Balzer F. og Rubahn H. G. (2002) "Laser-Controlled growth of needle-shaped organic nanoaggregates" *Nano Letters*, bind 2, side 747–750.
- [3] Balzer F., Bordo V. G., Simonsen A. C. og Rubahn H. G. (2003) "Isolated hexaphenyl nanofibers as optical waveguides" *Appl. Phys. Lett.*, bind 82, side 10–12.
- [4] Balzer F., Bordo V. G., Simonsen A. C. og Rubahn H. G. (2003) "Optical waveguiding in individual nanometer-scale organic fibers", *Phys. Rev. B*, bind 67, side 115408.
- [5] Balzer F., Beermann J., Bozhevolnyi S. I., Simonsen A. C., og Rubahn H. G. (2003) "Optically active organic microrings", *Nano Letters*, bind 3, side 1311–1314.



Jonathan Brewer Ph.D.-studerende ved Fysisk Institut, Syddansk Universitet.



Horst-Günter Rubahn er lektor ved Fysisk Institut, Syddansk Universitet.

PFEIFFER VACUUM

Forskerens

**"One-Stop-Shop"
Massespektrometer:
massrange op til 2048 amu**

**Alt nødvendigt tilbehør:
Pumpesystem, In-let system,
kammer, ventiler, skueglas,
gennemføringer, fittings og
tryksensorer**

Helium læksøger QualyTest™

Tel. 4352 3800 Fax 4352 3850
efa@pfeiffer-vacuum.dk