

## Abstract

Laser emission in organic semiconductors by optical excitation was first demonstrated by N. Tessler et al. in 1996. Tuning of the laser emission over the whole visible range and reduction of the laser threshold by orders of magnitude to  $0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  was achieved by optimization of the organic semiconductors and the resonators.

Such improvements of optically excited organic lasers are mandatory for the realization of future, organic laser diodes. In addition to the excellent optical properties, organic semiconductors enable high power and luminance efficiency  $> 132 \text{ Lm}/\text{W}$  and  $> 78 \text{ cd}/\text{A}$ , high internal quantum efficiency, brightness  $> 7.9 \times 10^6 \text{ cd}/\text{m}^2$  and lifetime  $> 10^9 \text{ h}$ . Due to this combination of good optical and electrical properties, organic semiconductors exhibit a high potential for the realization of future organic laser diodes. Furthermore, organic semiconductors allow simple and large area solution processing technique. Thus, optically excited and electrically driven organic lasers would be low cost and compact devices with the advantage of tuning (or selecting) the laser emission over (or from) the whole visible range. These properties make organic lasers suitable for applications in analytics and for data communication as well as for sensors. Thus, organic laser diodes would be advantageous alternatives compared to their inorganic counterparts.

The realization of organic laser diodes is so far prevented by numerous loss processes. Thus, no electrically generated laser emission from organic semiconductors has been achieved and not even an electrically functional laser device could be realized yet. The basic challenge for the realization of organic laser diodes is to embed the organic laser medium in an electrically contacted device while preserving its laser threshold. In this work, the approach of a thick multilayer device is used. For the first time, an electrically functional organic laser device is fabricated and characterized optically, electrically and optoelectrically. To give evidence for the feasibility of electrically generated laser emission in this device, major loss processes are characterized by optical spectroscopy techniques.

For organic laser diodes and optically excited organic lasers, crosslinkable, solution processed polyspirofluorene (PSF) polymers are characterized as potential laser media. Crosslinkable emitter- and hole transport materials are necessary to enable solution processed, multilayer devices. The PSF polymers exhibit low ASE thresholds of  $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  under nanosecond excitation, high optical gain up to  $53 \text{ cm}^{-1}$ , high stimulated emission cross-sections of  $\sim 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  and photoluminescence quantum yield up to 49 %. These are the best ASE properties of this kind of material class reported in the literature. In combination with high OLED efficiencies up to  $9 \text{ cd}/\text{A}$ , determined from standard OLEDs, these crosslinkable PSF polymers are promising laser media for organic laser diodes.

PSF polymer layers were embedded in an electrically functional ASE device to achieve high luminous efficiencies and low ASE thresholds by optical excitation in the presence of the strong absorbing and quenching electrodes. Refractive index, material and thickness of each layer of the device were optimized from electrical and optical point of view. Good optical properties were manifested in low attenuation of  $8 \text{ cm}^{-1}$  of the guided mode and in the low ASE thresholds of  $9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , almost as low as for a PSF polymer mono layer without electrodes ( $7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). Good optoelectrical and electrical properties of the device were manifested in a luminous efficiency of  $4.7 \text{ cd}/\text{A}$ , slightly below the efficiency of a standard PSF OLED with  $6 \text{ cd}/\text{A}$ . Important for a future organic laser diode with high threshold current densities is the stability of the constituent organic semiconductors at high current densities. We demonstrated high current densities up to  $0.5 \text{ kA}/\text{cm}^2$  in the organic materials used in the electrical functional ASE device. Current densities were limited by the current source, not by the materials.

To achieve feedback and thus laser emission in the organic gain medium, a new method is described to embed the resonator in the gain medium. The PSF polymers were

structured by interference lithography to insoluble DFB (distributed feedback) resonators. These polymer lasers exhibit thresholds as low as  $1.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  by optical excitation with nanosecond pulses. The laser emission can be tuned within the range of the optical gain (33 nm). Such DFB gratings were embedded in an electrically functional laser device by optimizing the refractive index, material and thickness of each layer from electrical and optical point of view. The final device exhibits a low optically excited laser threshold of  $4.9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , slightly increased compared to a device without electrodes ( $2.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). The losses of the guided mode were amounted to be  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Concomitantly the device exhibits good electrical properties, important for a future laser diode. This is manifested in a good luminous efficiency of  $6 \text{ cd}/\text{A}$ , identical to a standard OLED.

To gain information about the feasibility of electrically pumped lasing, the impact of electrical excitation on the simultaneously optically measured laser threshold was investigated. Current densities as low as  $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$  already cause a 15 % increase of the laser threshold. To identify the origin of the increase of the laser threshold, absorption, quenching and annihilation losses of the excited states in the emitter and hole transport layer were investigated by optical spectroscopy techniques. A strong, spectral overlap of the charge absorption and the range of laser emission was found. The losses were minimized by tuning the laser emission to the minimum of the charge absorption. The charge absorption cross section was determined to  $(1 \pm 0.25) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  at this spectral position, this is already an order of magnitude lower compared to the stimulated emission cross-section.

The constructed first electrically functional organic laser device is important for the realization of future organic laser diodes. The results are good evidence that electrically generated laser emission in organic semiconductors is possible by significant improvements of charge carrier mobility and reduction of charge absorption.

## Kurzzusammenfassung

In organischen Halbleitern konnte optisch angeregte Laseremission erstmals 1996 von N. Tessler et al. demonstriert werden. Durch die Optimierung der Materialien und Resonatoren gelang es Laseremission im gesamten sichtbaren Spektralbereich zu realisieren und die Einsatzschwelle für Laseremission nach optischer Anregung um mehrere Größenordnungen auf  $< 0,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  zu verringern.

Die Optimierung optisch angeregter, organischer Laser, insbesondere die Minimierung von Laserschwellen, stellt wesentliche Grundlagen für die Realisierung zukünftiger organischer Laserdioden dar. Neben den guten optischen Eigenschaften besitzen organische Halbleiter sehr gute Leuchteffizienz  $> 78 \text{ cd/A}$  und  $> 132 \text{ lm/W}$ , hohe interne Quanteneffizienz, hohe Helligkeiten  $> 7,8 \times 10^6 \text{ cd/m}^2$  und lange Lebensdauern  $> 10^9$  Stunden. Aufgrund der Kombination dieser guten optischen und elektrischen Eigenschaften bieten organische Halbleiter ein sehr hohes Potential zur Realisierung einer organischen Laserdiode. Ein weiterer Vorteil ist die unkomplizierte und kostengünstige Prozessierbarkeit organischer Halbleiter aus Lösung. Dadurch können optische und zukünftige elektrisch betriebene, organische Laser kostengünstig und kompakt hergestellt werden, und ihre Laseremission kann aus dem gesamten, sichtbaren Spektralbereich ausgewählt bzw. über diesen Bereich variiert werden.

Die Realisierung organischer Laserdioden wird durch eine Vielzahl von Verlustprozessen verhindert, so dass bisher weder elektrisch generierte Laseremission, noch ein elektrisch funktionalisiertes, organisches Laserbauteil dargestellt wurde. Eine grundlegende Herausforderung zur Realisierung organischer Laserdioden besteht in der Implementierung des Lasermediums in ein elektrisch kontaktierbares Bauteil, ohne dass die stark absorbierenden Elektroden die Laserschwelle des Lasermediums erhöhen. Mithilfe des Ansatzes eines Multischichtbauteils wird in dieser Arbeit zum ersten Mal ein elektrisch funktionalisiertes Laserbauteil mit niedriger, optisch angeregter Laserschwelle aufgebaut und charakterisiert. Als Lasermedium wurden vernetzbare, lösungsprozessierbare Polyspirofluorencopolymere (PSF) charakterisiert. Die PSF-Polymere besitzen sehr niedrige ASE (engl.: Amplified spontaneous Emission)-Schwellen von minimal  $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei Anregungspulsen im Nanosekundenbereich, hohe optische Verstärkung bis zu  $53 \text{ cm}^{-1}$ , Querschnitte der stimulierten Emission von  $\sim 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  und eine gute Photolumineszenzquantenausbeute von 49%. Damit zeigen die PSF-Polymere die besten, in der Literatur beschriebenen ASE-Eigenschaften für diese Materialklasse. Neben den exzellenten, optischen Eigenschaften zeichnen sich die PSF-Polymere durch gute Leuchteffizienzen von bis zu  $9 \text{ cd/A}$ , bestimmt aus Standard-OLEDs, für den Einsatz in zukünftigen organischen Laserdioden aus.

PSF Polymere wurden in das elektrisch funktionalisierte ASE Bauteil implementiert, um in Gegenwart der absorbierenden Elektroden niedrige ASE-Schwellen und gleichzeitig hohe Leuchteffizienzen zu realisieren. Dazu wurde das Material, dessen Brechungsindex und die Dicke jeder Schicht unter optischen und elektrischen Aspekten optimiert. Die exzellenten optischen Eigenschaften in diesem Bauteil zeigen sich anhand von niedrigen Wellenleiterverlusten der geführten Mode von  $8 \text{ cm}^{-1}$  und der damit einhergehenden niedrigen ASE-Schwelle von  $9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Die ASE-Schwelle ist nahezu unverändert im Vergleich zu einem unkontaktierten Bauteil ( $7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). Gleichzeitig zeichnet sich das elektrisch funktionalisierte ASE-Bauteil durch eine gute Leuchteffizienz von  $4,7 \text{ cd/A}$  aus, die nur geringfügig niedriger ist als bei einer Standard-OLED ( $6 \text{ cd/A}$ ). Zudem ist für den Einsatz als zukünftige, organische Laserdiode die Beständigkeit der Materialien gegenüber hohen Stromdichten wichtig. Dies konnte durch Stromdichten von  $0,5 \text{ kA}/\text{cm}^2$  für die im elektrisch funktionalisierten ASE-Bauteil verwendeten Materialien demonstriert werden. Die maximale Stromdichte war einzig durch die Stromquelle limitiert.

Zur Realisierung der Laseremission und Resonatoren in den Polymeren wurde eine neuartige Strukturierungsmethode verwendet. Dabei wurden die PSF-Polymere mittels holographischer Lithographie zu DFB (engl.: distributed feedback)-Resonatoren strukturiert. Die Schwelle der Polymerlaser wurde bei optischer Anregung im Nanosekundenbereich auf  $1,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  minimiert und die Laseremission konnte über den Bereich der optischen Verstärkung (33 nm) verschoben werden. Diese Polymerlaser wurden in das elektrisch funktionalisierte Laserbauteil implementiert, wobei der Brechungsindex, das Material und die Dicke jeder Schicht unter optischen und elektrischen Aspekten optimiert wurde. Die hervorragenden optischen Eigenschaften zeigten sich anhand der niedrigen Wellenleiterdämpfung der geführten Mode von  $6 \text{ cm}^{-1}$  und der niedrigen Laserschwelle von  $4,9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Die Erhöhung der Laserschwelle im Vergleich zu einem unkontaktierten Bauteil ( $2,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) konnte minimiert werden. Gleichzeitig zeigt das Bauteil gute elektrische Eigenschaften anhand guter Leuchteffizienz von  $6 \text{ cd}/\text{A}$ , identisch zu der Standard-OLED.

Um eine Aussage über die Realisierbarkeit einer organischen Laserdiode zu ermöglichen, wurde der Einfluss elektrischer Anregung auf die simultan optisch gemessene Laserschwelle bestimmt. Bereits geringe Stromdichten von  $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$  führten zur Verringerung der optischen Verstärkung, und damit zur Erhöhung der optisch bestimmten Laserschwelle um 15 %. Als Ursachen der Verluste wurden Annihilations-, Absorptions- und Löschprozesse angeregter Zustände im Lasermedium und den Lochtransportschichten untersucht. Sowohl im Lochleiter als auch im Lasermedium überlappt die Ladungsträgerabsorption stark mit der Fluoreszenz- und Laseremission. Die Verluste durch Ladungsträgerabsorption im elektrisch funktionalisierten Laserbauteil wurde minimiert, indem die Laseremission auf das Minimum der Ladungsträgerabsorption des Lochleiters verschoben wurde. Dort wurde der Querschnitt der Polaronenabsorption zu  $(1 \pm 0,25) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bestimmt. Positiv anzumerken ist, dass dieser Wert eine Größenordnung geringer ist im Vergleich zum Querschnitt der stimulierten Emission.

Das aufgebaute, erste elektrisch funktionalisierte organische Laserbauteil ist eine wichtige Grundlage für die Realisierung zukünftiger, organischer Laserdioden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass elektrisch erzeugte Laseremission in organischen Halbleitern durch signifikante Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. Ladungsträgerabsorption erreicht werden kann.