

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit grundlegenden Untersuchungen zu organischen Halbleitermaterialien und –bauelementen in Hinsicht auf die Realisierung elektrisch betriebener organischer Halbleiterlaser. Die Vorteile organischer optischer Verstärkungsmedien liegen in der unkomplizierten Verarbeitung sowie in der enormen Bandbreite der erreichbaren Laserwellenlängen, die den gesamten sichtbaren Bereich ohne Lücken abdecken und sogar bis in den nahen UV und Infrarot Bereich reichen. Für die Realisierung einer organischen Laserdiode wird es aufgrund der sehr limitierten Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern von essentieller Bedeutung sein, Resonatorstrukturen zu verwirklichen, die eine niedrige Laserschwelle mit hoher Stromtragfähigkeit verbinden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden organische Laser mit räumlich verteilter Rückkopplung (DFB; engl. distributed feedback) hergestellt, welche auf den konjugierten Polymer-Materialien BN-PFO¹ und F8DP² sowie auf dem kleine Moleküle Wirts-Gast-System Alq₃:DCM³ basieren. Bei blau emittierenden BN-PFO DFB Lasern konnte Lasertätigkeit im Wellenlängenbereich von 438 bis 459 nm gezeigt werden. Mit einem optimierten DFB Laser zweiter Ordnung wurde eine Laserschwelle von 280 pJ/Puls erreicht, welche auf 160 pJ/Puls reduziert werden konnte, indem ein DFB Resonator erster Ordnung eingesetzt wurde. Diese sehr niedrigen Laserschwellen deuten darauf hin, dass BN-PFO ein sehr vielversprechendes organisches Lasermaterial darstellt. Darüber hinaus wurde ein DFB Konzept evaluiert, welches auf der Kombination von Rückkopplung in erster und zweiter Ordnung basiert. Ein Bereich zweiter Ordnung, welcher effizient Laserstrahlung aus dem Resonator heraus beugt und somit zu einer Oberflächenemission führt, wurde in einen Bereich erster Ordnung eingebettet, der eine effiziente Rückkopplung und somit eine hohe Resonatorgüte bewirkt. Zusammen mit dem Polyfluoren-Derivat F8DP als aktivem Lasermaterial konnten mit diesem Konzept sehr niedrige Laserschwellen im Bereich von 45 pJ/Puls (ca. 36 nJ/cm²) realisiert werden, welche damit im Bereich der besten jemals veröffentlichten Laserschwellen für organische Laser liegen.

¹ Statistisches Copolymer, welches aus 2,7-(9,9-dioctylfluorene) Monomereinheiten und einem kleinen Anteil von statistisch eingebauten 6,6'-(2,2'-octyloxy-1,1'-binaphthyl) Gruppen besteht.

² Poly(9,9-dioctylfluorene-co-9,9-di(4-methoxy)phenylfluorene)

³ Alq₃: Aluminium-tris-(8-hydroxychinonlin); DCM: 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

Diese DFB Laser wurden mit Hilfe von frequenzverdreifachten Nd:YVO₄ Lasern oder optisch parametrischen Oszillatorsystemen optisch angeregt. Die resultierenden organischen Lasersysteme sind zwar vielfältig einsetzbar, für viele Anwendungen wäre es jedoch wünschenswert, wesentlich kompaktere und preiswertere Laserquellen zur Verfügung zu haben. Eine organische Laserdiode könnte in diesem Fall Verwendung finden, doch solange diese noch nicht realisiert ist, lohnt es sich, auch andere Optionen in Betracht zu ziehen. Eine dieser Optionen stellt das indirekte elektrische Pumpen dar. Hierzu bieten sich z.B. (In)GaN Laserdioden an, deren Ausgangsleistung und Zuverlässigkeit in den letzten Jahren stark verbessert wurden. Darüber hinaus hat sich ihr Preis im Zuge der Blu-Ray/HD-DVD Entwicklung drastisch reduziert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, organische Laser mit handelsüblichen (In)GaN Laserdioden optisch anzuregen. Dabei wurde Laseremission mit Wellenlängen im gesamten sichtbaren Spektralbereich erzeugt. Darüber hinaus können diese hybriden organisch/anorganischen Laser abstimmbare gemacht werden, indem man z.B. auf einem DFB-Substrat mehrere Gitterperioden realisiert und so durch mechanisches Verschieben des Lasersubstrates vor der Pumpquelle eine jeweils andere Emissionswellenlänge erhält. Dies stellt einen bedeutenden Schritt in Richtung kompakter und preiswerter hybrider organisch/anorganischer Lasersysteme dar, welche die Basis für vielfältige innovative Anwendungen (wie z.B. Laser-basierte Analysesysteme oder medizinische Sensoren) bieten können.

Es wird weltweit weiterhin intensiv an elektrisch betriebenen organischen Lasern geforscht. Im Verlaufe dieser Arbeit wurde eine selbstkonsistente numerische Simulationssoftware mitentwickelt und eingesetzt, welche eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedenster Materialparameter und Bauteilgeometrien auf die Laserschwelle von potentiellen organischen Laserdioden erlaubt. Es konnte rechnerisch gezeigt werden, dass die zu erwartenden Stromdichten zur Erreichung der Laserschwelle im Bereich von 500 bis 1000 A/cm² liegen. Die Hauptgründe für diese relativ hohen Schwellstromdichten sind

- die Wellenleiterverluste
- die Absorption durch Polaronen und angeregte Zustände
- bimolekulare Annihilationsprozesse

Es wurden zwei Konzepte zur Reduzierung der Wellenleiterverluste diskutiert: zum Einen die Verwendung von dünnen aktiven Filmen in Kombination mit verlustarmen transparenten leitfähigen Oxidschichten als Elektroden; zum Anderen dicke Multi-

schichtstrukturen mit Metallelektroden, wobei die organischen Schichten zur Realisierung einer besseren Leitfähigkeit dotiert werden sollten. Beide Konzepte scheinen zum jetzigen Stand gleichwertig zu sein und werden am LTI und von anderen Gruppen intensiv untersucht.

Auch die Verluste durch Polaronenabsorption und durch angeregte (Triplet-) Zustände müssen minimiert werden, um die Schwellstromdichte zu reduzieren. Zur Beurteilung dieser Prozesse wurde eine Kennzahl ζ eingeführt, welche die quantitative Beschreibung dieser Verluste ohne die genaue Kenntnis der absoluten Größe der Wirkungsquerschnitte dieser Prozesse erlaubt. ζ kann somit für die Auswahl von geeigneten organischen Materialien herangezogen werden. Unsere Rechnungen haben gezeigt, dass es notwendig ist, die Beweglichkeiten sowohl in den Ladungsträgertransportschichten als auch in der aktiven Schicht zu verbessern. Nur in diesem Fall kann eine signifikante Reduktion der Polaronenabsorption erreicht werden.

Darüber hinaus wurde der Einfluss bimolekularer Annihilationsprozesse auf die Schwellstromdichte potentieller organischer Laserdioden intensiv untersucht. Aus den durchgeführten Berechnungen ergab sich, dass diese Prozesse die Laserschwelle signifikant erhöhen. Aufgrund der bimolekularen Natur der Annihilationsprozesse hängt die berechnete Schwellstromdichte kritisch von der Schichtdicke der Emissionsschicht ab, und es konnte gezeigt werden, dass dicke Emissionsschichten (>200 nm) von Vorteil sind. Bei einer optimierten Emissionsschichtdicke von 400 nm wurde eine Schwellstromdichte von 560 A/cm^2 berechnet.

Es war nicht zu erwarten, dass solche relativ dicken organischen Schichten diesen hohen Stromdichten Stand halten können. In Experimenten zur Hochanregung von organischen Bauteilen konnten zwei typische Ausfallmechanismen identifiziert werden: dielektrische Durchbrüche und thermische Zerstörung. Damit kommt dem thermischen Management und Materialien mit guter Wärmefestigkeit große Bedeutung zu. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Verwendung hochwärmeleitfähiger Substrate (wie z.B. Silizium) als auch der Pulsbetrieb bei niedrigen Tastverhältnissen zu einer Verbesserung der Stromtragfähigkeit führen. In Experimenten mit photovernetzbaaren Lochtransportmaterialien hat sich gezeigt, dass es durchaus möglich ist, Stromdichten in der Größenordnung von 550 A/cm^2 im gepulsten Betrieb durch organische Materialien zu transportieren, ohne diese zu zerstören. Dieses sehr ermutigende Resultat zeigt, dass photovernetzte Polymer-Mehrschichtbauteile eine reelle Chance bieten, einen elektrisch betriebenen organischen Laser zu realisieren.

1 Introduction

Organic semiconductors have attracted a lot of attention as active electroluminescent materials over the last years. They combine novel optoelectronic properties with simple fabrication methods and the possibility to tune their chemical structure to give desired characteristics. Their spectrally broad emission range and high efficiency has prompted intense research towards organic light-emitting devices. Organic light-emitting diodes (OLEDs) have improved considerably over the last years [1-14] and now find widespread use in small displays for car radios, MP3-players, mobile phones, digital cameras, etc. Apart from LEDs, (inorganic) laser diodes are another type of optoelectronic device which are a major part of everyday life, as they e.g. enable efficient and fast telecommunications, or can be found in CD/DVD players, laser printers etc. Organic semiconductor lasers (OSLs) open up the prospect for compact, low-cost, disposable visible laser sources suitable for applications ranging from point-of-care medical diagnostics to sensing and displays. Their low threshold, ease of processing and tuneability all the way through the visible wavelength range are advantageous properties.

Optically pumped organic semiconductor lasers have been realized based on spin-coated conjugated polymer films as well as evaporated thin films of small organic molecules [15-23]. Lasing has been demonstrated for the full visible range [24-28], the near UV [16] and also for the near-infrared [29, 30]. These organic lasers were optically pumped by other lasers such as frequency-converted solid-state lasers, gas lasers or complex femtosecond laser systems, resulting in versatile but bulky and expensive laser sources. However, for many applications, e.g. for laser-based analytical techniques and sensors, much more compact and inexpensive all solid-state laser sources are required. The recent evolution of blue-violet emitting inorganic laser diodes and LEDs renders these devices attractive as pump sources for conjugated polymer lasers [23, 31-33]. For future electrically pumped organic lasers, as well as for (laser) diode-pumped devices, reduction of the organic laser threshold is of crucial importance [15, 34-36]. Parameters influencing the lasing threshold are the gain material itself, the resonator geometry and the film morphology. The challenges related to the electrical pumping of organic semiconductor lasers are manifold and complex, and hence an electrically pumped organic laser diode or even an electrically pumped organic optical amplifier has not been shown yet.

This thesis is structured as follows: in sections 2 and 3, the basics of organic semiconductor materials, devices and processing technology are introduced. Then, in sections 4.2 and 4.3, low-threshold operation of OSLs employing different conjugated polymers and resonator geometries are presented. In section 4.4, we will report on optical pumping of OSLs by the use of conventional inorganic (In)GaN laser diodes, resulting in extremely versatile and low-cost laser sources. In section 5, contributions towards the goal of an organic laser diode are presented. A numerical simulation tool is introduced (5.1), and numerous design rules deduced from the simulations are discussed (5.2). In section 5.3, investigations towards reducing the waveguide absorption in multilayer devices equipped with electrodes, which was identified as being a major loss channel, are presented. Another obstacle for the realization of an organic laser diode is the extremely high current density required to reach laser threshold. In the last section of chapter 5, device failure mechanisms are discussed and high current density excitation measurements are presented. The results of this thesis are summarized, and an outlook on how the electrically pumped organic laser could be realized is given in section 6.

2 An introduction to amorphous organic semiconductors

In this section, the most important basic physical aspects relevant to charge transport, luminescence, and lasing in amorphous organic semiconductors are reviewed. Beginning with the structural properties of organic materials (2.1) and the photophysical processes giving rise to absorption and emission (2.2), the microscopic processes of charge and energy transfer are considered (2.2). Turning to organic LEDs (OLEDs), the device operation is discussed in section 2.3. Finally, lasing mechanisms in the context of organic semiconductors are elucidated and appropriate laser resonators are introduced (2.4).

2.1 Structural properties of organic materials

There exist numerous types of organic semiconductors relevant to lasing, and a classification is typically accomplished by a combination of their structural features and how they are processed: crystalline materials [37-46], small molecules [47-59], conjugated polymers [60-70], conjugated dendrimers [71-84] and spiro-linked compounds [16, 17, 25, 85-95]. Organic semiconductors are conjugated molecules, with the semiconducting properties arising from the overlap of molecular orbitals. The most common organic materials used in OLEDs can be classified into two categories: conjugated polymers and low molecular weight organic solids (*small molecules*). This distinction relates more to the methods used to process these materials than to the basic principles of operation of the final device.

Conjugated Polymers

The term polymer is used to describe a macromolecule that consists of many repeat units (Figure 1). If only one type of repeat unit (monomer) is present, then the polymer is referred to as a homopolymer. Two examples of homopolymers are polyethylene and poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO). If there is more than one monomer species, then the polymer is referred to as a copolymer (an example is poly(9,9-dioctylfluorene-co-9,9-di(4-methoxy)phenylfluorene) (F8DP). Copolymers can be further classified into alternating, block and statistical depending on their specific configuration. Since there is an enormous range of possible repeat units, the number of polymeric materials that can be manufactured is almost unlimited. Figure 2 illustrates some common conjugated polymers.

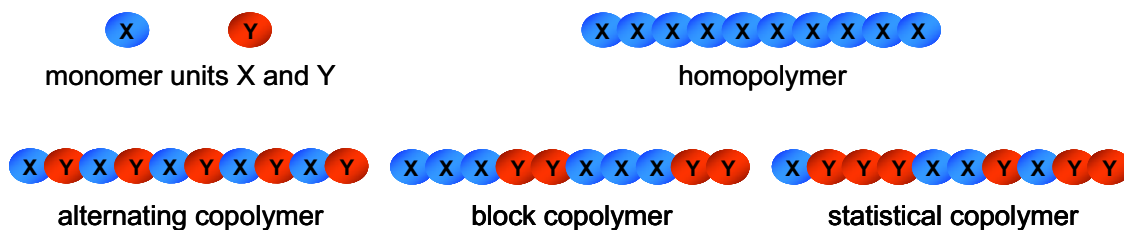


Figure 1: Examples of polymers formed by the combination of two monomer units.

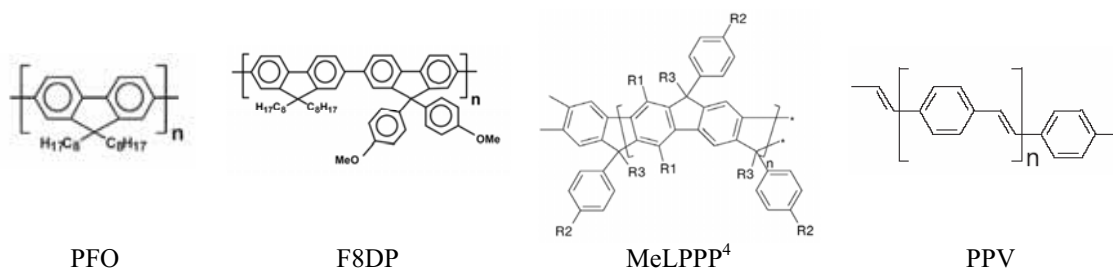


Figure 2: Chemical structures of the common conjugated polymers poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO), poly(9,9-dioctylfluorene-co-9,9-di(4-methoxy)phenylfluorene) (F8DP), methyl-substituted ladder-type poly(para-phenylene) (MeLPPP⁴) and poly(p-phenylene vinylene) (PPV).

Small Molecules

Small molecule materials are low molecular weight organic solids. Very prominent examples are organic crystalline materials such as e.g. anthracene, the model organic photoconductor which was already studied in the early 20th century [45, 46, 96-98]. Other widely used small molecule materials (Figure 3) are the hole transport materials TPD⁵ and α -NPD⁶, fluorescent dopants like DCM⁷, DCM2⁸ or Coumarin derivatives, and the electron-transport materials Alq₃⁹, TPBI¹⁰, PBD¹¹ [87, 99] and spiro-linked materials [16, 85, 88, 91, 100, 101]. The prototypical small molecule material system in the context of lasing is the guest-host system Alq₃:DCM, which is presented in more detail in section 3.1.3.2.

⁴ R₁ = n-C₆H₁₃; R₂ = n-C₁₀H₂₁; R₃ = CH₃

⁵ N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-benzidine

⁶ N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1' biphenyl-4,4'' diamine. Often, α -NPD is also called NPD, NPB or α -NPB.

⁷ 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

⁸ 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(julolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran

⁹ Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

¹⁰ 2,2',2''-(1,3,5-phenylene)tris[1-phenyl-1H-benzimidazole]

¹¹ 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole

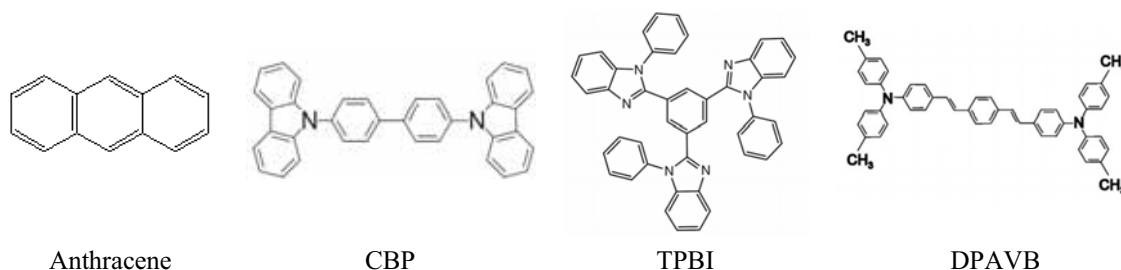


Figure 3: Chemical structures of the common small-molecule materials anthracene, 4,4'-di(N-carbazolyl)biphenyl (CBP), 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene (TPBI), and 1,4-bis(2-(4-(N,N-di(p-tolyl(amino)phenyl)vinyl)benzene) (DPAVB).

Semiconducting properties of conjugated molecules

Conjugated molecules are carbon-based materials. Their semiconducting properties arise from the *conjugation*, i.e. the presence of alternating single and double bonds along their backbone. The electronic configuration of an isolated atom of carbon is $1s^2 2s^2 2p^2$. The two electrons in the 2p orbital are unpaired, giving carbon the possibility of forming two bonds with other neighbouring atoms. This is indeed the case for some carbon compounds, but in most occurrences carbon is present in tetravalent form. For carbon to form four bonds, an electron is lifted from the 2s sub-shell into the higher lying 2p orbital. This increase in energy is largely outweighed by the formation of the two extra bonds [46]. The 2s and the three 2p orbitals can then undergo a mixing process to produce degenerate hybrid sp orbitals. In the case of total hybridization (sp^3), all four original orbitals (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) are combined to produce four new, equivalent hybrid orbitals. In partial sp^2 hybridization only three new orbitals are formed, while an original 2p state remains unaffected. The bonds formed from these orbitals are called σ -bonds. The carbon bonds in semiconducting polymers can be usually described by sp^2 hybridization. The three sp^2 hybrid orbitals are all coplanar and oriented at an angle of about 120° with respect to each other, while the p_z orbital is perpendicular to the plane of sp^2 hybridization. This is the type of structure as it is found e.g. in benzene (see Figure 4 a), which represents a prototypical case of a conjugated molecule. The p_z orbital of each carbon atom in the benzene ring is perpendicular to the plane containing all the carbon atoms, and there is an overlap between neighbouring p_z orbitals. These overlapping p_z orbitals create so-called π -bonds, which form a delocalised electron system below and above the plane of the carbon atoms. The electrons of the π -bonds are not fixed to certain atoms but are free to move along the backbone of the carbon chain.