



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109792134 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 16

(21) 申请号 201880003730.3

(22) 申请日 2018.02.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109792134 A

(43) 申请公布日 2019.05.21

(30) 优先权数据  
2017-020797 2017.02.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/005362 2018.02.07

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/147470 EN 2018.08.16

(73) 专利权人 国立大学法人九州大学

地址 日本福冈县

专利权人 株式会社考拉科技

(72) 发明人 S·D·A·桑达纳亚卡 松岛敏则  
F·本切克 合志宪一  
J-C·里贝里 安达千波矢  
藤原隆

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
专利代理师 龚泽亮 庞东成

(51) Int.Cl.  
H01S 5/36 (2006.01)

审查员 朱海

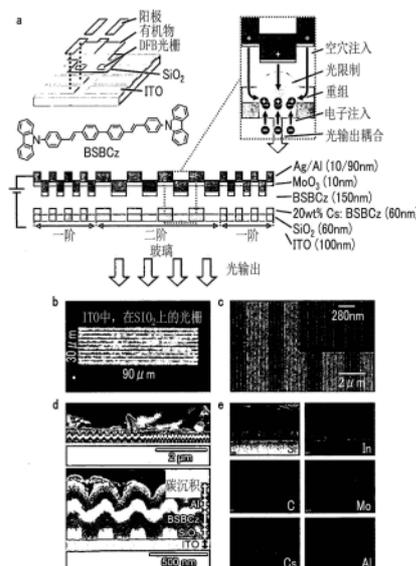
权利要求书2页 说明书17页 附图11页

(54) 发明名称

电流注入式有机半导体激光二极管、其制造方法及程序

(57) 摘要

本发明公开了一种电流注入式有机半导体激光二极管,其包括一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层,所述电流注入式有机半导体激光二极管在电流注入期间,激子密度的分布与谐振光模式的电场强度分布之间存在足够的重叠以发射激光。



1. 一种电流注入式有机半导体激光二极管,其包括:

一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层,所述光学谐振器结构具有凹槽被完全去除的光栅,或者具有在凹槽中露出电极的光栅,所述电流注入式有机半导体激光二极管在电流注入期间,激子密度的分布与谐振光模式的电场强度分布之间存在足够的重叠以发射激光。

2. 根据权利要求1所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,光学谐振器结构具有分布反馈(DFB)结构。

3. 根据权利要求2所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,光学谐振器结构由被一阶布拉格散射区域包围的二阶布拉格散射区域构成。

4. 根据权利要求2所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,二阶布拉格散射区域和一阶布拉格散射区域在光学谐振器结构中交替形成。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,所述一个以上的有机层的数量为两个以下。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,所述光放大层的厚度相对于所述一个以上的有机层的总厚度大于50%。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体为非晶体。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体的分子量小于1000。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体为非聚合物。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体具有至少一个二苯乙烯单元。

11. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体具有至少一个咪唑单元。

12. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体为4,4'-双[(N-咪唑)苯乙烯基]联苯(BSBCz)。

13. 根据权利要求1至4中的任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其具有所述有机层中的一个层作为电子注入层。

14. 根据权利要求13所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,所述电子注入层含有Cs。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其具有空穴注入层作为无机层。

16. 根据权利要求15所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,所述空穴注入层含有氧化钼。

17. 一种设计电流注入式有机半导体激光二极管的方法,所述二极管包括一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层,所述光学谐振器结构具有凹槽被完全去除的光栅,或者具有在凹槽中露出电极的光栅,所述方法包括:

选择二极管的材料并设计结构,从而增加模态增益 $g_m$ 的步骤,  
所述模态增益 $g_m$ 使用以下方程计算:

$$g_m = \frac{\sigma_{stim} \int_0^L \int_0^d |E(x,y)|^2 S(x,y) dy dx}{\int_0^L \int_0^d |E(x,y)|^2 dy dx},$$

其中, $\sigma_{stim}$ 是受激发射截面,L是二阶光栅区域的腔长度,d是有源膜厚度,S(x,y)是激子密度, $|E(x,y)|^2$ 是光学模式强度。

18.一种用于制造电流注入式有机半导体激光二极管的方法,所述二极管包括一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层,所述光学谐振器结构具有凹槽被完全去除的光栅,或者具有在凹槽中露出电极的光栅,所述方法包括:

评估在设计或现有二极管中的电流注入期间激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠的步骤;

改变所述二极管的材料和结构中的至少一个来设计新的二极管,从而增加模态增益 $g_m$ ;  
及

制造所述新的二极管的步骤,

其中,所述模态增益 $g_m$ 使用以下方程计算:

$$g_m = \frac{\sigma_{stim} \int_0^L \int_0^d |E(x,y)|^2 S(x,y) dy dx}{\int_0^L \int_0^d |E(x,y)|^2 dy dx},$$

其中, $\sigma_{stim}$ 是受激发射截面,L是二阶光栅区域的腔长度,d是有源膜厚度,S(x,y)是激子密度, $|E(x,y)|^2$ 是光学模式强度。

19.一种电流注入式有机半导体激光二极管,其通过权利要求18所述的方法制造。

20.一种存储在介质中的设计电流注入式有机半导体激光二极管的程序,其设计电流注入式有机半导体激光二极管以增加模态增益 $g_m$ ,所述二极管包括一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层,所述光学谐振器结构具有凹槽被完全去除的光栅,或者具有在凹槽中露出电极的光栅,

所述模态增益 $g_m$ 使用以下方程计算:

$$g_m = \frac{\sigma_{stim} \int_0^L \int_0^d |E(x,y)|^2 S(x,y) dy dx}{\int_0^L \int_0^d |E(x,y)|^2 dy dx},$$

其中, $\sigma_{stim}$ 是受激发射截面,L是二阶光栅区域的腔长度,d是有源膜厚度,S(x,y)是激子密度, $|E(x,y)|^2$ 是光学模式强度。

## 电流注入式有机半导体激光二极管、其制造方法及程序

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电流注入式有机半导体激光二极管及其制造方法。本发明还涉及用于设计电流注入式有机半导体激光二极管的程序。

### 背景技术

[0002] 光泵浦有机半导体激光器 (OSL) 的性能在过去的二十年得到了显著改善,这是因为高增益有机半导体材料的开发和高品质因子的谐振器结构的设计取得了重大进展<sup>1-5</sup>。有机半导体作为激光增益介质的优点包括高光致发光 (PL) 量子产率、大的受激发射截面、可见区域的宽发射光谱以及它们的化学可调性和易加工性。近年来在低阈值分布式反馈 (DFB) OSL 方面取得了进展,由此实现了通过电驱动纳秒脉冲无机发光二极管的光泵浦,并为新的紧凑型低成本可见激光技术提供了一条途径<sup>6</sup>。然而,最终目标还是电驱动的有机半导体激光二极管 (OSLD)。OSLD 的实现除了可以使有机光子和光电子电路完全集成之外,还将在光谱学、显示器、医疗器件 (例如视网膜显示器、传感器及光动力治疗器件) 及 LIFI 电信中开辟新的应用。

[0003] 阻碍通过有机半导体的直接电泵浦实现激射的问题主要是由于从电触点的光损耗和发生在高电流密度的三重态和极化子损失<sup>4,5,7-9</sup>。作为解决这些基本损失问题的方法,提出有如下:使用三重态猝灭剂<sup>10-12</sup>来抑制三重态吸收损失、基于单重态-三重态激子湮灭的单重态猝灭、减少器件有源区<sup>13</sup>以在空间上分离激子形成区域和发生激子辐射衰变的区域及最小化极化子猝灭的过程。然而,虽然已经在有机发光二极管 (OLED) 和光泵浦有机半导体DFB激光器<sup>5</sup>中取得了进展,但电流注入式OSLD仍未得到确切的验证。

[0004] 专利文献<sup>1</sup>描述了电流注入式OSLD的实现。根据文献,通过以下步骤制造了器件:器件将500nm间距的光栅(谐振器)形成于ITO膜上,接着通过气相沉积形成N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)的250nm厚的空穴传输层,然后用芳香族聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液通过旋涂进一步形成100nm厚的发光层,通过气相沉积形成250nm厚的2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑的电子传输层,并形成200nm厚的MgAg合金层。该文献描述了通过向该器件施加30V的电压来获得激光发射。然而,实际上通过旋涂将聚碳酸酯的二氯甲烷溶液涂布到TPD层上时,TPD层被溶解,因此很明显无法再现该器件。此外,该器件具有形成厚度均为250nm的有机空穴传输层和有机电子传输层,除此之外还形成有100nm厚的有机发光层,因此有机层的总厚度相当厚。向有机层总厚度如此厚的器件施加30V的直流电流,不可能获得激光振荡。

[0005] 其他专利文献<sup>2,3</sup>记载有实现电流注入式OSLD的可能性。然而,这些专利文献仅仅对电流注入式OSLD进行了一般性描述,并未提及任何确认到激光振荡的特定电流注入式OSLD。

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利公开2004-186599

[0008] 专利文献2:日本特开平10-321941

- [0009] 专利文献3:日本专利公开2008-524870
- [0010] 非专利文献
- [0011] 非专利文献1:Tessler,N.,Denton,G.J.&Friend,R.H.Lasing from conjugated-polymer microcavities.Nature 382,695-697 (1996)。
- [0012] 非专利文献2:Kozlov,V.G., Bulović,V.,Burrows,P.E.&Forrest,S.R.Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices.Nature 389,362-364 (1997)。
- [0013] 非专利文献3:Hide,F.等,Semiconducting polymers:A new class of solid-state laser materials.Science 273,1833 (1996)。
- [0014] 非专利文献4:Samuel,I.D.W.&Turnbull,G.A.Organic semiconductor lasers.Chem.Rev.107,1272-1295 (2007)。
- [0015] 非专利文献5:Kuehne,A.J.C.&Gather M.C.Organic lasers:Recent developments on materials,device geometries and fabrication techniques.Chem.Rev.116,12823-12864 (2016)。
- [0016] 非专利文献6:Tsiminis,G.等,Nanoimprinted organic semiconductor lasers pumped by a light-emitting diode.Adv.Mater.25,2826-2830 (2013)。
- [0017] 非专利文献7:Baldo,M.A.,Holmes,R.J.&Forrest,S.R.Prospects for electrically pumped organic lasers.Phys.Rev.B 66,035321 (2002)。
- [0018] 非专利文献8:Bisri,S.Z.,Takenobu,T.&Iwasa,Y.The pursuit of electrically-driven organic semiconductor lasers.J.Mater.Chem.C 2,2827-2836 (2014)。
- [0019] 非专利文献9:Samuel,I.D.W.,Namdas,E.B.&Turnbull,G.A.How to recognize lasing.Nature Photon.3,546-549 (2009)。
- [0020] 非专利文献10:Sandanayaka,A.S.D.等,Improvement of the quasi-continuous-wave lasing properties in organic semiconductor lasers using oxygen as triplet quencher.Appl.Phys.Lett.108,223301 (2016)。
- [0021] 非专利文献11:Zhang,Y.F.&Forrest,S.R.Existence of continuous-wave threshold for organic semiconductor lasers.Phys.Rev.B 84,241301 (2011)。
- [0022] 非专利文献12:Schols,S.等,Triplet excitation scavenging in films of conjugated polymers.Chem.Phys.Chem.10,1071-1076 (2009)。
- [0023] 非专利文献13:Hayashi,K.等,Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50nm.Appl.Phys.Lett.106,093301 (2015)。
- [0024] 非专利文献14:Gärtner,C.等,The influence of annihilation processes on the threshold current density of organic laser diodes.J.Appl.Phys.101,023107 (2007)。
- [0025] 非专利文献15:Sandanayaka,A.S.D.等,Quasi-continuous-wave organic thin film distributed feedback laser.Adv.Opt.Mater.4,834-839 (2016)。
- [0026] 非专利文献16:Aimono,T.等,100%fluorescence efficiency of 4,4'-bis[(N-

carbazole)styryl]biphenyl in a solid film and the very low amplified spontaneous emission threshold. *Appl. Phys. Lett.* 86, 71110 (2005)。

[0027] 非专利文献17: Sandanayaka, A.S.D.等, Toward continuous-wave operation of organic semiconductor lasers. *Science Adv.* 3, e1602570 (2017)。

[0028] 非专利文献18: Karnutsch, C.等, Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design. *Appl. Phys. Lett.* 90, 131104 (2007)。

[0029] 非专利文献19: Chénais, S. & Forget, S. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polym. Int.* 61, 390-406 (2012)。

[0030] 非专利文献20: Yokoyama, D.等, Spectrally narrow emissions at cutoff wavelength from edges of optically and electrically pumped anisotropic organic films. *J. Appl. Phys.* 103, 123104 (2008)。

[0031] 非专利文献21: Yamamoto, H.等, Amplified spontaneous emission under optical pumping from an organic semiconductor laser structure equipped with transparent carrier injection electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1401-1403 (2004)。

[0032] 非专利文献22: Wallikewitz, B.H.等, Lasing organic light-emitting diode. *Adv. Mater.* 22, 531-534 (2010)。

[0033] 非专利文献23: Song, M.H.等, Optically-pumped lasing in hybrid organic-inorganic light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.* 19, 2130-2136 (2009)。

[0034] 非专利文献24: Kim, S.Y.等, Organic light-emitting diodes with 30% external quantum efficiency based on horizontally oriented emitter. *Adv. Funct. Mater.* 23, 3896-3900 (2013)。

[0035] 非专利文献25: Uoyama, H.等, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* 492, 234-238 (2012)。

[0036] 非专利文献26: Matsushima, T. & Adachi, C. Suppression of exciton annihilation at high current densities in organic light-emitting diode resulting from energy-level alignments of carrier transport layers. *Appl. Phys. Lett.* 92, 063306 (2008)。

[0037] 非专利文献27: Kuwae, H.等, Suppression of external quantum efficiency roll-off of nanopatterned organic light-emitting diodes at high current densities. *J. Appl. Phys.* 118, 155501 (2015)。

[0038] 非专利文献28: Bisri, S.Z.等, High mobility and luminescent efficiency in organic single-crystal light-emitting transistors. *Adv. Funct. Mater.* 19, 1728-1735 (2009)。

[0039] 非专利文献29: Tian, Y.等, Spectrally narrowed edge emission from organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 91, 143504 (2007)。

[0040] 非专利文献30: El-Nadi, L.等, Organic thin film materials producing novel blue laser. *Chem. Phys. Lett.* 286, 9-14 (1998)。

[0041] 非专利文献31: Wang, X., Wolfe, B. & Andrews, L. Emission spectra of group 13

metal atoms and indium hybrids in solid  $H_2$  and  $D_2$ . *J. Phys. Chem. A* 108, 5169-5174 (2004)。

[0042] 非专利文献32: Ribierre, J.C. 等, Amplified spontaneous emission and lasing properties of bisfluorene-cored dendrimers. *Appl. Phys. Lett.* 91, 081108 (2007)。

[0043] 非专利文献33: Schneider, D. 等, Ultrawide tuning range in doped organic solid-state lasers. *Appl. Phys. Lett.* 85, 1886-1888 (2004)。

[0044] 非专利文献34: Murawski, C., Leo, K. & Gather, M.C. Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 25, 6801-6827 (2013)。

[0045] 非专利文献35: Nakanotani, H. 等, Spectrally narrow emission from organic films under continuous-wave excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 231109 (2007)。

[0046] 非专利文献36: Nakanotani, H., Sasabe, H. & Adachi, C. Singlet-singlet and singlet-heat annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 213506 (2005)。

[0047] 非专利文献37: Nicolai, H.T., Mandoc, M.M. & Blom, P.W.M. Electron traps in semiconducting polymers: Exponential versus Gaussian trap distribution. *Phys. Rev. B* 83, 195204 (2011)。

[0048] 非专利文献38: Connell, G.A.N., Camphausen, D.L. & Paul, W. Theory of Poole-Frenkel conduction in low-mobility semiconductors. *Philos. Mag.* 26, 541-551 (1972)。

[0049] 非专利文献39: Pautmeier, L., Richert, R. & Bäessler, H. Poole-Frenkel behavior of charge transport in organic solids with off-diagonal disorder studied by Monte Carlo simulation. *Synth. Met.* 37, 271-281 (1990)。

[0050] 非专利文献40: Pope, M. & Swenberg, C.E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. New York: Oxford Univ. Press, 1999.

[0051] 非专利文献41: Setoguchi, Y. & Adachi, C. Suppression of roll-off characteristics of electroluminescence at high current densities in organic light emitting diodes by introducing reduced carrier injection barriers. *J. Appl. Phys.* 108, 064516 (2010)。

## 发明内容

[0052] 因此, 尚未提供有一种激光振荡电流注入式OSLD。本发明的目的在于提供一种激光振荡电流注入式OSLD。本发明人等通过深入研究的结果发现通过本发明可以实现该目的。本发明提供一种包括一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层, 并满足下述“2”至“16”中的至少一个和/或具有至少一个下述实施方式的电流注入式有机半导体激光二极管。本发明包括以下实施方式:

[0053] 1. 一种电流注入式有机半导体激光二极管, 其包括一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层, 所述电流注入式有机半导体激光

二极管在电流注入期间,激子密度的分布与谐振光模式的电场强度分布之间存在足够的重叠以发射激光。

- [0054] 2. 根据第1项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0055] 光学谐振器结构具有分布式反馈 (DFB) 结构。
- [0056] 3. 根据第2项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0057] 光学谐振器结构由被一阶布拉格散射区域包围的二阶布拉格散射区域构成。
- [0058] 4. 根据第2项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0059] 二阶布拉格散射区域和一阶布拉格散射区域在光学谐振器结构中交替形成。
- [0060] 5. 根据第1至4中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,所述一个以上的有机层的数量为两个以下。
- [0061] 6. 根据第1至5中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0062] 所述光放大层的厚度相对于所述一个以上的有机层的总厚度大于50%。
- [0063] 7. 根据第1至6中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体为非晶体。
- [0064] 8. 根据第1至7中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体的分子量小于1000。
- [0065] 9. 根据第1至8中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体为非聚合物。
- [0066] 10. 根据第1至9中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,包含在所述光放大层中的所述有机半导体具有至少一个二苯乙烯单元。
- [0067] 11. 根据第1至10中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0068] 包含在所述光放大层中的所述有机半导体具有至少一个咪唑单元。
- [0069] 12. 根据第1至11中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0070] 包含在所述光放大层中的所述有机半导体为4,4'-双[(N-咪唑)苯乙烯基]联苯 (BSBCz)。
- [0071] 13. 根据第1至12中的任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其具有作为所述有机层中的一个层的电子注入层。
- [0072] 14. 根据第13项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0073] 电子注入层含有Cs。
- [0074] 15. 根据第1至14中任一项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其具有空穴注入层作为无机层。
- [0075] 16. 根据第15项所述的电流注入式有机半导体激光二极管,其中,
- [0076] 空穴注入层含有氧化钼。
- [0077] 17. 一种设计电流注入式有机半导体激光二极管的方法,所述方法包括:
- [0078] 选择二极管的材料并设计结构,从而在电流注入期间增加激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠的步骤。
- [0079] 18. 一种用于制造电流注入式有机半导体激光二极管的方法,所述方法包括:
- [0080] 评估在设计或现有二极管中的电流注入期间激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠的步骤;

[0081] 改变所述二极管的材料和结构中的至少一个来设计新的二极管,从而增加电流注入期间激子密度分布与共振光学模式的电场强度分布之间的重叠;及

[0082] 制造所述新的二极管的步骤。

[0083] 19.一种电流注入式有机半导体激光二极管,其通过第18的方法制造。

[0084] 20.一种设计电流注入式有机半导体激光二极管的程序,其设计电流注入式有机半导体激光二极管以增加电流注入期间激子密度分布与共振光模式的电场强度分布之间的重叠。

## 附图说明

[0085] 图1:有机半导体DFB激光二极管结构。a)有机激光二极管的示意图。b、c)在ITO顶层形成的DFBSiO<sub>2</sub>光栅结构的5,000×和200,000×(插图)放大倍率的激光显微照片(b)和SEM照片(c)。d)完整OSLD的SEM横截面图。e)OSLD的EDX横截面图。为了提高低浓度Cs的可见度,增强了对比度。

[0086] 图2:OSLD的制造和结构。a)OSLD制造步骤的示意图。b)本发明中使用的ITO涂覆的玻璃基板的结构以及DFB光栅的一般结构。将不同光栅参数的详细值示于表1。c、d)在ITO顶层形成的混合级DFB光栅的EDX和SEM分析。这些照片证明能够实现与ITO电接触的可能性。

[0087] 图3:电泵浦有机半导体DFB激光器的电特性。a)表示有机物的最高占据分子轨道和最低未占分子轨道水平和无机物的功函数的OSLD的能级图。b)在3.0V的DC操作下的OSLD和基准OLED的显微照片。一阶光栅区域和二阶光栅区域的长度为1.68μm和1.12μm。c、d)脉冲操作(400ns的脉冲宽度和1kHz的重复频率)下的OLED和OSLD中的电流密度-电压(J-V)特性(c)和 $\eta_{\text{EQE}}$ -J特性(d)。

[0088] 图4:有机层中的空穴和电子传输。a、b)用于评估传输的仅具有空穴的器件(a)和仅具有电子的器件(b)的结构。c)以对数尺度和线性尺度(插图)表示的在DC操作(黑色符号)和脉冲操作(白色符号)下的仅具有空穴的器件(HOD)和仅具有电子的器件(EOD)中的代表性电流密度-电压(JV)特性。器件面积为200×200μm。这些J-V曲线表明在本发明中制造的激光二极管的高压区域中空穴和电子传输良好。由于空穴电流的陷阱限制,电子在低电压下的电流高于空穴。

[0089] 图5:具有不同DFB几何形状的OSLD的特性。a)在3.0V的DC操作下的OSLD的显微照片。使用相同的放大倍率拍摄显微照片,并且所有光栅垂直延伸。b、c、d)OSLD的电流密度-电压(J-V)和 $\eta_{\text{EQE}}$ -J的特性。e)将电致发光强度和FWHM作为J的函数。f)将在垂直于基板平面的方向上收集的发射光谱作为J的函数。

[0090] 图6:器件的直流特性和发射光谱。a、b)在DC操作下测得的OLED和OSLD的电流密度-电压(J-V)曲线(a)和 $\eta_{\text{EQE}}$ -J曲线(b)。c)无杂质的BSBCz膜(黑线)的PL光谱和OLED(红线)和低于激光阈值(蓝线)OSLD的EL光谱。

[0091] 图7:OSLD的激发特性。a)针对不同的注入电流密度,在垂直于基板平面的方向上收集的OSLD的发射光谱。电流密度高于3.5kA/cm<sup>-2</sup>时,激光发射波长下器件严重退化,由此导致背景EL相对于激光显著增加。b)接近激光阈值的发射光谱。c)将输出强度和FWHM作为电流的函数。d)将输出功率作为电流的函数。插图是在50V脉冲操作下的OSLD的照片。

[0092] 图8:OSLD发射的表征。a)在不同偏振角下测量的高于阈值的OSLD的发射光谱。偏

振强度在高于阈值(插图中的圆圈)时比低于阈值(插图中的三角形)时更强。在此,90°对应于与DFB光栅的凹槽平行的方向。b、c) CCD相机图像(b)和横截面(c)表示在不同电流密度来自OSLD的聚焦发射光束的空间高斯分布。d、e)将在阈值以上操作的OSLD的未聚焦光束投射在屏幕上。

[0093] 图9:光泵浦下OSLD的特性。a)用于测量图8b、图8c中的光束分布的测试设置。b)在低于阈值(i)、接近阈值(ii)及高于阈值(iii)的光激发下的OSL的特性、近场光束图像及横截面(参考表1的结构)。c)在低于阈值(iv)、接近阈值(v)及高于阈值(v)的光激发下的OSLD-6的特性、近场光束图像及横截面(参考表1的结构)。d)在高于阈值、接近阈值及低于阈值的光激发下的OSL的远场光束横截面以及高于阈值的模拟远场光束。关于高于阈值的插图是初始发射模式。e)在具有不同光激发密度的光泵浦下,在垂直于OSLD-6的基板平面的方向上收集的发射光谱。将具有光栅的SiO<sub>2</sub>上的BSBCz的稳态光致发光光谱显示为虚线。f)将OSLD-6的输出强度和FWHM作为光激发密度的函数。通过N<sub>2</sub>激光在337nm下激发3.0ns,并且器件处于环境温度。g、h、i)光泵浦OSL(g,参考表1中的结构),电泵浦OSLD(h)和光泵浦OSLD-6(i)的斜率效率。光泵浦器件的输入功率为光源的功率,并入射于OSL的有机薄膜侧和OSLD-6的玻璃侧。

[0094] 图10:BSBCz的三重态、自由基阳离子及自由基阴离子的吸收光谱。a)BSBCz的受激发射和三重态吸收截面光谱。从高于阈值的BSBCz纯膜测量OSL的发射光谱。b)为了研究组分之间的光谱重叠,分别测量了纯膜BSBCz(50nm,黑色)与复合膜BSBCz:MoO<sub>3</sub>和BSBCz:Cs,(1:1摩尔比,50nm;分别为蓝色和红色)的吸收光谱。使用吸收光谱仪(Lambda950,PerkinElmer)测量吸收光谱。还显示有BSBCz纯膜(绿色)的稳态PL光谱和源自光泵浦下的OSL的代表性激光发射光谱(橙色)以表明可以忽略BSBCz类OSLD中的极化子吸收。

[0095] 图11:光学和电模拟。a)仅具有空穴的器件(蓝色圆圈)、仅具有电子的器件(红色方块)及双极器件(黑色三角形)的实验(符号)和模拟(实线)J-V曲线。通过与图4中的单极器件进行拟合来提取模型参数,并将这些参数用于模拟双极器件。b)使用从单极器件(实线)提取的参数计算的迁移率已知<sup>41</sup>BSBCz中的空穴(蓝色)和电子(红色)的迁移率(符号)的比较。c)OSLD的实验(符号)和模拟(实线)J-V曲线。d)用于计算的OSLD结构示意图。e)在J=500mA/cm<sup>-2</sup>下OSLD的重组速率分布R的空间分布。f)DFB器件在y=0.11μm处的(e)的横截面。g)将平均激子密度作为OSLD和OLED的电流密度的函数。

[0096] 图12:OSLD的模拟。a)激子密度的空间分布S。b)扩展到包括一阶区域的结构在谐振波长λ<sub>0</sub>=483nm处的无源DFB谐振腔的电场分布。c)将模态增益作为电流密度的函数。d)在J=500A/cm<sup>-2</sup>的二阶区域中的一个周期的激子密度S(x,y)与光学模式|E(x,y)|<sup>2</sup>之间的空间重叠。将除光栅以外的层建模成平坦状(参考图11d),且y=0对应于BSBCz/MoO<sub>3</sub>的界限。

## 具体实施方式

[0097] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下可以参考本发明的代表性实施方式 and 具体实施例说明构成要素,但是本发明不限于这些实施方式和实施例。在本说明书中,由“X至Y”表示的数值范围表示分别包括数值X和Y作为下限值和上限值的范围。

[0098] 本文提及的所有文献和PCT/JP2017/033366的内容均通过引用并入本文。

[0099] 本发明的电流注入式OSLD包括至少一对电极、光学谐振器结构及一个以上的包含由有机半导体组成的光放大层的有机层。本发明的电流注入式OSLD具有在电流注入期间激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠足够至发射激光的结构。“在电流注入期间激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠足够至发射激光的结构”是一种能够产生激光振荡的结构,并且意味着以下所述的材料和结构的选择和组合。

[0100] 以下对本发明的构成和特征进行详细说明。

[0101] (光放大层)

[0102] 构成本发明的电流注入式OSLD的光放大层包括含有碳原子但不含金属原子的有机半导体化合物。有机半导体化合物优选由一个以上的选自包括碳原子、氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、磷原子和硼原子的原子组成。例如,可以举出由碳原子、氢原子及氮原子组成的有机半导体化合物。有机半导体化合物的优选的例子是具有二苯乙烯单元和咪唑单元中的至少一种的化合物,并且有机半导体化合物的更优选的例子是具有二苯乙烯单元和咪唑单元的化合物。二苯乙烯单元和咪唑单元可以被烷基等取代基取代,或者可以未经取代。有机半导体化合物优选为不具有重复单元的非聚合物。化合物的分子量优选小于1000,例如可以为小于750。光放大层可以包含两种以上的有机半导体化合物,但优选仅包含一种有机半导体化合物。

[0103] 用于本发明的有机半导体化合物可选自用于光激发有机半导体激光器的有机发光层时能够产生激光振荡的激光增益有机半导体化合物。最优选的有机半导体化合物之一是4,4'-双[(N-咪唑)苯乙炔基]联苯(BSBCz)(参考图1a中的化学结构)<sup>15</sup>,因为其组合具有优异的光学和电性能,例如在薄膜中的放大自发发射(ASE)的阈值(800ps脉冲光激发下为 $0.30\mu\text{Jcm}^{-2}$ )<sup>16</sup>低,并且在最大电致发光(EL)外部量子效率( $\eta_{\text{EQE}}$ )超过2%的OLED中,5 $\mu\text{s}$ 脉冲操作下,能够经受高达 $2.8\text{kA/cm}^{-2}$ 的电流密度的注入<sup>13</sup>。此外,80MHz的高重复频率和30ms的长脉冲光激发的激光最近在光泵浦BSBCz类DFB激光器<sup>17</sup>中得到了证实,其原因很可能是因为BSBCz膜的激光发射波长处的三重吸收损失极小。除了BSBCz以外,例如还可以使用当形成与文献16中的薄膜相同的薄膜并在800ps脉冲光激发条件下测量时,具有如下ASE阈值的化合物:优选为 $0.60\mu\text{Jcm}^{-2}$ 以下,更优选为 $0.50\mu\text{Jcm}^{-2}$ 以下,进一步优选为 $0.40\mu\text{Jcm}^{-2}$ 以下。另外还可以使用当形成与文献13中的器件相同的器件并在5 $\mu\text{s}$ 脉冲操作条件下测量时具有如下耐久性的化合物:优选为 $1.5\text{kA/cm}^{-2}$ 以上,更优选为 $2.0\text{kA/cm}^{-2}$ 以上,进一步优选为 $2.5\text{kA/cm}^{-2}$ 以上。

[0104] 构成本发明的电流注入式OSLD的光放大层的厚度优选为80至350nm,更优选为100至300nm,进一步优选为150至250nm。

[0105] (其他层)

[0106] 除了光放大层以外,本发明的电流注入式OSLD可以具有电子注入层、空穴注入层及其他层。这些可以为有机层或不含有有机材料的无机层。在电流注入式OSLD具有两个以上的有机层的情况下,优选仅具有有机层的层压结构而不含任何非有机层。此时,两个以上的有机层可以包含与光放大层中的有机化合物相同的有机化合物。有机层的异质界面的数量越少,电流注入式OSLD的性能越趋于良好,因此有机层的数量优选为3以下,更优选为2以下,最优选为1。当电流注入式OSLD具有两个以上的有机层时,光放大层的厚度优选大于有机层总厚度的50%,更优选大于60%,进一步优选大于70%。当电流注入式OSLD具有两个以上的

有机层时,有机层的总厚度例如可以为100nm以上,120nm以上,或170nm以上,并且可以为370nm以下,320nm以下,或270nm以下。电子注入层和空穴注入层的折射率优选小于光放大层的折射率。

[0107] 在具有电子注入层的情况下,将促进对光放大层的电子注入的物质添加至于电子注入层中。在具有空穴的情况下,将促进对光放大层的空穴注入的物质添加至空穴注入层中。这些物质可以是有机化合物或无机物质。例如,用于电子注入层的无机物质包括Cs等碱金属,并且其在包含有机化合物的电子注入层中的浓度例如可以大于1重量%或5重量%以上,或10重量%以上,并且可以为40重量%以下,或30重量%以下。电子注入层的厚度例如可以为3nm以上,10nm以上,或30nm以上,并且可以为100nm以下,80nm以下,或60nm以下。

[0108] 作为本发明的一优选实施方式,可以举出将电子注入层和光放大层作为有机层,并且将空穴注入层作为无机层的电流注入式OSLD。构成空穴注入层的无机物质包括氧化钼等金属氧化物。空穴注入层的厚度例如可以为1nm以上,5nm以上,或10nm以上,并且可以为100nm以下,50nm以下,或20nm以下。

[0109] (光学谐振器结构)

[0110] 本发明的电流注入式OSLD具有光学谐振器结构。光学谐振器结构可以为二维谐振器结构或一维谐振器结构。二维谐振器结构的例子包括环形谐振器结构和回音壁模式光学谐振器结构。还可以使用分布式反馈(DFB)结构和分布式布拉格反射器(DBR)结构。关于DFB,可以优选使用混合级DFB光栅结构。即,可以优选使用相对于激光发射波长的级数不同的DFB光栅结构的混合结构。其具体实例包括由被一阶布拉格散射区域包围的二阶布拉格散射区域构成的光学谐振器结构及二阶布拉格散射区域和一阶散射区域交替形成的混合结构。关于优选的光学谐振器结构的详细内容,可以参考以下的具体实施例。作为光学谐振器结构,电流注入式OSLD还可以具有外部光学谐振器结构。

[0111] 例如,光学谐振器结构可以优选形成于电极上。构成光学谐振器结构的材料包括SiO<sub>2</sub>等绝缘材料。例如,形成如下光栅结构:光栅的深度优选为75nm以下,更优选为选自10至75nm的范围。深度例如可以为40nm以上,或者可以小于40nm。

[0112] (电极)

[0113] 本发明的电流注入式OSLD具有一对电极。为了光输出,一个电极优选为透明。关于电极,可以考虑其功函数等而适当地选择本领域中常用的电极材料。优选的电极材料包括Ag、Al、Au、Cu、ITO等,但并不限于此。

[0114] (优选的电流注入式OSLD)

[0115] 在电流注入式OSLD中,激子由电流激发产生。通过扩大所产生的激子密度的分布区域与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠改善了电流注入式OSLD的激光振荡特性。即,当激子密度与光学谐振器结构的光学谐振模式重叠时可以改善激光振荡特性。能够通过改变电流注入式OSLD的结构和材料来控制激子密度分布和谐振光模式的电场强度分布。例如,能够通过使用具有光栅等的电流窄化结构,并通过控制光栅的深度和周期来控制分布。还能够通过以下方式控制分布:指定或控制光放大层的材料和厚度,并且如果存在电子注入层和空穴注入层,则也能够指定或控制其材料和厚度。此外,还可以考虑在以下的模拟算法中采用的条件来进行更精确的分配控制。优选的电流注入式OSLD具有的在电流注入期间激子密度的分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠程度为以下实施例示出的特

定电流注入式OSLD中的重叠程度以上。

[0116] 在本发明的电流注入式OSLD中,将有机光学增益层中的电子迁移率与空穴迁移率之比优选控制在1/10至10/1的范围内,更优选在1/5至5/1,还更优选在1/3至3/1,进一步优选在1/2至2/1。通过将比率控制在该范围内,能够容易地扩大激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠。

[0117] 在本发明的电流注入式OSLD中,由电流激发产生的激子优选为实质上不会湮灭。激子湮灭的损失优选小于10%,更优选小于5%,还更优选小于1%,进一步优选小于0.1%,还进一步优选小于0.01%,最优选为0%。

[0118] 本发明的电流注入式OSLD在激光发射波长下优选实质上没有极化子吸收损失。换言之,在极化子吸收光谱和有机半导体激光器的发射光谱之间优选不存在实质上的重叠。极化子吸收损失优选小于10%,更优选小于5%,还更优选小于1%,进一步优选小于0.1%,还进一步优选小于0.01%,最优选为0%。

[0119] 本发明的电流注入式OSLD的振荡波长优选实质上不与激发态、自由基阳离子或自由基阴离子的吸收波长区域重叠。它们中的吸收可能是由单重态-单重态、三重态-三重态或极化子吸收引起的。在激发态下的吸收损失优选小于10%,更优选小于5%,还更优选小于1%,进一步优选小于0.1%,还进一步优选小于0.01%,最优选为0%。

[0120] 本发明的电流注入式OSLD优选不含三重态猝灭剂。

[0121] (电流注入式OSLD的制作方法)

[0122] 本发明还提供一种电流注入式OSLD的制造方法,所述方法设计并制造电流注入式OSLD以扩大电流激发产生的激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠。在设计时,例如以光栅的深度和周期、光放大层及电子注入层和空穴注入层的构成材料和厚度等为基础的各种条件下进行模拟,由此评估激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠。作为在各种条件下进行模拟的结果,从评估为扩大重叠的产品中选择一个制造过程中没有问题的产品,并且可以实际制造如此选择的产品。因此,可以有效地提供激光振荡特性优异的电流注入式OSLD。

[0123] 在上述设计中,可以预先制作并使用用于电流注入式OSLD的设计程序,该程序具有使通过电流激发产生的激子的分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠扩大的功能。该程序可以存储在硬盘和光盘等介质中。

[0124] 而且,本发明还提供一种用于改善设计或现有的电流注入式OSLD的激光振荡特性的方法。根据模拟算法评估在设计或现有的电流注入式OSLD中的激子密度分布与谐振光模式的电场强度分布之间的重叠,而且即使分布重叠的材料和结构发生了变化,还是用相同的模拟算法来计算,因此,能够提供一种激光振荡特性得到改善的电流注入式OSLD。

[0125] 优选实施方式

[0126] 以下,将参考图1a所示的优选实施方式对本发明进行具体说明。然而,本发明的范围不应受到以下具体说明的限制。

[0127] 光泵浦有机半导体激光器(OSL)的性能在过去的二十年得到了显著改善,这是因为高增益有机半导体材料的开发和高品质因数的谐振器结构的设计取得了重大进展<sup>1-5</sup>。有机半导体作为激光增益介质的优点包括高光致发光(PL)量子产率、大的受激发射截面、可见区域的宽发射光谱以及它们的化学可调性和易加工性。近年来在低阈值分布式反馈

(DFB) OSL方面取得了进展,由此实现了通过电驱动纳秒脉冲无机发光二极管的光泵浦,并为新的紧凑型低成本可见激光技术提供了一条途径<sup>6</sup>。然而,最终目标还是电驱动的有机半导体激光二极管(OSLD)。OSLD的实现除了可以使有机光子和光电子电路完全集成之外,还将在光谱学、显示器、医疗器件(例如视网膜显示器、传感器及光动力治疗器件)及LIFI电信中开辟新的应用。

[0128] 阻碍通过有机半导体的直接电泵浦实现激射的问题主要是由于从电触点的光损耗和发生在高电流密度的三重态和极化子损失<sup>4,5,7-9</sup>。作为解决这些基本损失问题的方法,提出有如下:使用三重态猝灭剂<sup>10-12</sup>来抑制三重态吸收损失、基于单重态-三重态激子湮灭的单重态猝灭、减少器件有源区<sup>13</sup>以在空间上分离激子形成区域和发生激子辐射衰变的区域及最小化极化子猝灭过程。然而,虽然已经在有机发光二极管(OLED)和光泵浦有机半导体DFB激光器<sup>5</sup>中取得了进展,但电流注入式OSLD仍未得到确切的验证。

[0129] 以往的研究表明,若与电泵浦相关的额外损失完全得到抑制,则有可能需要超过数kA/cm<sup>2</sup>的电流密度才能实现OSLD的激光发射<sup>14</sup>。最有可能实现OSLD的分子是4,4'-双[(N-咔唑)苯乙烯基]联苯(BSBCz)(参考图1a中的化学结构)<sup>15</sup>,因为其组合具有优异的光学和电性能,例如在薄膜中的放大自发发射(ASE)的阈值(800ps脉冲光激发下为0.30μJcm<sup>-2</sup>)<sup>16</sup>低,并且在最大电致发光(EL)外部量子效率( $\eta_{EQE}$ )超过2%的OLED中,5μs脉冲操作下,能够经受高达2.8kA/cm<sup>2</sup>的电流密度的注入<sup>13</sup>。此外,80MHz的高重复频率和30ms的长脉冲光激发的激光最近在光泵浦BSBCz类DFB激光器<sup>17</sup>中得到了证实,其原因很可能是因为BSBCz膜的激光发射波长处的三重吸收损失极小。在此,本发明人等通过研究对源自直接由电激发的有机半导体膜的激光发射的第一实施例以及DFB SiO<sub>2</sub>光栅集成在器件的有源区域中的倒置型OLED结构中BSBCz薄膜类OSLD的完整表征进行说明。

[0130] 将本研究中研发的OSLD的结构和制造示意性地示于图1a及图2(有关实验过程的详细说明,参考材料和方法)。利用电子束光刻和反应离子蚀刻在氧化铟锡(ITO)玻璃基板上雕刻SiO<sub>2</sub>溅射层来形成面积为30×90μm的混合阶DFB光栅(图1b),并在基板上真空沉积有机层和金属阴极来完成器件。本发明人设计的混合阶DFB光栅具有分别提供较强的激光发射的光学反馈和有效的垂直输出耦合的一阶和二阶布拉格散射区域<sup>17,18</sup>。基于布拉格条件<sup>4,19</sup> $m\lambda_{\text{Bragg}} = 2n_{\text{eff}}\Lambda_m$ ,分别选择140nm和280nm的光栅周期( $\Lambda_1$ 和 $\Lambda_2$ )用于一阶和二阶区域,其中m是衍射级, $\lambda_{\text{Bragg}}$ 是布拉格波长,其公知的BSBCz中被设定为最大增益波长(477nm), $n_{\text{eff}}$ 是增益介质的有效折射率,在BSBCz中为1.70<sup>20,21</sup>。第一组器件(以下称作OSLD)的特征为一阶和二阶DFB光栅区域的个别长度域分别为1.12μm和1.68μm。

[0131] 图1c和图d的扫描电子显微镜(SEM)照片表明所制造的DFB光栅具有140±5和280±5nm的周期和约65±5nm的光栅深度。在蚀刻区域完全去除SiO<sub>2</sub>层以露出所述ITO对与有机层的电接触良好很重要,并利用能量分散型X射线光谱(EDX)分析(图2c、图d)进行了验证。将完整OSLD的SEM和EDX横截面图像示于图1d和图e。所有层的表面形态均呈现表面调制深度为50~60nm的光栅结构。虽然谐振激光模式与电极的相互作用有可能减少反馈结构的品质因子,但此类在金属电极上的光栅结构也会减少导入器件内的模式的吸收损失<sup>22,23</sup>。

[0132] 在本发明中制作的OSLD具备具有图3a所示的能级的简单的倒置型OLED结构:ITO(100nm)/20wt.%Cs:BSBCz(60nm)/BSBCz(150nm)/MoO<sub>3</sub>(10nm)/Ag(10nm)/Al(90nm)(操作实施例)。若在靠近ITO接触的区域向BSBCz膜掺杂Cs,则对有机层的电子注入得到改善,并

将MoO<sub>3</sub>作为空穴注入层(图4)。虽然最有效的OLED通常使用多层结构来使电荷平衡最优化24,25,但电荷在高电流密度下会聚集在有机异质界面26,而这有可能对器件性能和稳定性不利。本发明中制造的OSLD仅含有BSBCz作为有机半导体层(光放大层),并特别设计成有机异质界面的数量最少。本发明中还制造了没有SiO<sub>2</sub>DFB光栅的参考器件(以下称作OLED)以研究光栅对EL性能的影响。

[0133] 图3b示出在3.0V的直流(DC)操作下的OSLD和参考OLED的光学显微照片。除了上述DFB光栅以外,另5个DFB光栅几何形状(表1)在OSLD中进行了优化和表征。虽然EL从参考OLED的有源区域发射均匀,但可以发现来自在OSLD特别设计成促进垂直光输出耦合的二阶DFB光栅区域(图3b和图5)的更强的发射。在图2c和图2d示出在环境温度下,在脉冲条件(电压脉冲宽度400ns和重复频率1kHz)下的OSLD和OLED的电流密度-电压(J-V)和 $\eta_{\text{EQE}}$ -J特性,并在图6示出DC条件下获得的特性。虽然一些电流流过SiO<sub>2</sub>光栅上方的区域(根据模拟为约20%),但大多数电流流过曝光ITO上方的区域。为了简化和一致性,所有OSLD的电流密度的计算中均使用了曝光ITO面积,虽然这可能导致些许高估。

[0134] [表1]不同OSLD几何形状的参数

器件	w (μm)	l (μm)	Λ <sub>1</sub> (nm)	Λ <sub>2</sub> (nm)	w <sub>1</sub> (μm)	w <sub>2</sub> (μm)	A(μm <sup>2</sup> )
OLED	30	45	-	-	-	-	1,350
OSLD	30	90	140	280	1.68	1.12	1,350
OSLD-1	35	90	140	280	14.00	7.00	1,575
[0135] OS LD-2	90	30	140	280	1.68	1.12	1,350
OSLD-3	101	30	140	280	45.36	10.08	1,515
OSLD-4	30	90	134	268	1.608	1.072	1,350
OSLD-5	30	90	146	292	1.752	1.168	1,350
OSLD-6	560	800	140	280	1.68	1.12	224,000
OSL	5,000	5,000	140	280	15.12	10.08	-

[0136] 图2示出有关参数的不同光栅几何形状的值以及用于计算电流密度的总曝光ITO面积A。OSL是沉积在熔融石英基板上的光栅上的200nm厚的BSBCz层,但不包括接触。

[0137] 在参考OLED器件击穿之前的最大电流密度从DC操作下的6.6A/cm<sup>2</sup>上升至脉冲操作下的5.7kA/cm<sup>2</sup>,这是因为减少了脉冲操作下的焦耳加热<sup>13,27</sup>。在DC操作下,所有器件在低电流密度下显示高于2%的最大 $\eta_{\text{EQE}}$ ,并且在高于1A/cm<sup>2</sup>的电流密度下显示强的效率滚降,这可能是由于器件的热劣化。另一方面,脉冲操作下OLED中的效率滚降(图3c、图3d)始于高于110A/cm<sup>2</sup>的电流密度,这与以往的报告一致<sup>13</sup>。在脉冲操作下,OSLD中的效率滚降进一步得到抑制,而且 $\eta_{\text{EQE}}$ 甚至实质上增加大于200A/cm<sup>2</sup>而达到最大值2.9%。 $\eta_{\text{EQE}}$ 在高于2.2kA/cm<sup>2</sup>的电流密度急速下降的原因可能是由于器件的热劣化。

[0138] 虽然该OLED的EL光谱与无杂质的BSBCz膜的稳态PL光谱类似(图6c)且并不随电流密度的函数而变化,但来自OSLD的玻璃面的该EL光谱在脉冲操作下显示光谱线变窄且电流密度增加(图7a)。在低于650A/cm<sup>2</sup>的电流密度,在478.0nm处观察到对应于DFB光栅的阻带的布拉格倾角(图7b)。随着电流密度增加而超过该值时,在480.3nm处光谱线强烈变窄,这表明激光发射的开始。发现窄发射峰的强度比EL发射背景的增加更快,这可能与受激发射的非线性有关。

[0139] 将OSLD的输出强度和半峰全宽(FWHM)在图7c中绘制为电流的函数。虽然无杂质的

BSBCz膜的稳态PL光谱的FWHM约为35nm,但在高电流密度下OSLD的FWHM降低至低于0.2nm的值,其接近在本发明中使用的光谱仪的光谱分辨率的界限(对于57nm的波长范围为0.17nm)。输出强度的斜率效率随着电流的增加而突然变化,并且可用于确定 $600\text{A}/\text{cm}^{-2}$  (8.1mA)的阈值。高于 $4.0\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ 时,输出强度随着电流的增加而降低,这可能是由于导致器件击穿的急剧的温度上升,但发射光谱仍维持为锐系。上述增加和接下来的减少与 $\eta_{\text{EQE}}-J$ 曲线一致。在距离ITO玻璃基板(图7d)3cm处置于OSLD前方的功率计测量的最大输出功率在 $3.3\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ 下为0.50mW。这些观察到的EL特性强烈表明光放大在高电流密度下发生,并且在电流密度高于阈值时实现电驱动激光发射。

[0140] 对光束偏振和形状进行表征以进一步证明这是激光发射<sup>9</sup>。OSLD的输出光束沿着在来自一维DFB的激光发射中预期的光栅图案(图8a)进行强烈的线性偏振。聚焦OSLD发射的空间轮廓(图8b和图9a)明确证明存在直径约为0.1mm的高斯光束(图8c),并证明高于激光发射阈值时来自OSLD的输出光束具有优异的聚焦性。在屏幕上投射光束产生可获得在一维DFB中预期的扇形图案(图8d、图8e)。高于阈值时的急速劣化在此阶段防止了干涉测量,但发明人从公式 $L = \lambda_{\text{peak}}^2 / \text{FWHM}$ 估算出相干长度(L),在本发明的所有器件中为1.1-1.3mm,这也与激光一致,其中 $\lambda_{\text{peak}}$ 是峰值波长。在光激发下劣化较慢,并且相似器件结构的近场光束图案与有无电极无关地(图9b、图9c)相似,这进一步表明器件能够发射激光。另外,光激发下的远场图案也与激光发射一致(图9d)。

[0141] 发明人对激光发射请求权利之前,作为观察行为的原因必须排除在过去被误解为激光发射的几种现象<sup>9</sup>。来自本发明的OSLD的发射在垂直于基板平面的方向上检测到,并显示出明显的阈值行为,因此可以忽略从没有光放大的波长引导模式的边缘发射开始的线变窄<sup>20,28,29</sup>。ASE看似与激光发射类似,但本发明的OSLD中的FWHM( $<0.2\text{nm}$ )比有机薄膜(数nm)的典型ASE线宽窄得多,并且与光泵浦有机DFB激光器的典型FWHM( $<1\text{nm}$ )一致<sup>5</sup>。不经意激发ITO中的原子跃迁而获得的非常窄的发射光谱也被误认为是来自有机层的发射<sup>30</sup>。然而,图7a的OSLD的发射峰值波长为480.3nm,因此发射不可能来自在410.3、451.3及468.5nm具有原子光谱线的ITO<sup>31</sup>。

[0142] 若确实为来自DFB结构的激光发射,则OSLD的发射应具有谐振器模式的特性,并且输出应对激光谐振腔的任何变化非常敏感。因此,制造并表征具有不同DFB几何形状的OSLD,并标记为OSLD-1至OSLD-5(表1)(图5),从而确认能够按照预期调谐发射波长(常见于光泵浦有机DFB激光器)<sup>4,5,32,33</sup>。具有相同的DFB光栅周期的OSLD、OSLD-1、OSLD-2及OSLD-3(分别为480.3nm、479.6nm、480.5nm及478.5nm)的激光发射峰值几乎相同。此外,OSLD-1、OSLD-2及OSLD-3均具有低的最小FWHM(分别为0.20nm、0.20nm及0.21nm)和明确的阈值(分别为 $1.2\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ 、 $0.8\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ 及 $1.1\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ )。另一方面,具有不同的DFB光栅周期的OSLD-4和OSLD-5,分别在459.0nm、FWHM 0.25nm及阈值 $1.2\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ (OSLD-4)和501.7nm、FWHM 0.38nm及阈值 $1.4\text{kA}/\text{cm}^{-2}$ (OSLD-5)显示激光峰值。这些结果证明激光发射波长受到DFB几何形状的控制。

[0143] 为了验证电驱动OSLD的激光发射阈值与通过光泵浦获得的激光发射阈值一致,使用发出3.0ns脉冲的 $\text{N}_2$ 激光(激光发射波长为337nm),通过ITO侧,测量了光学泵浦OSLD(OSLD-6)的激光特性(图9e、图9f)。在光泵浦下的OSLD-6的激光峰值(481nm)与电泵浦下的OSLD的激光峰值(480.3nm)一致。当仅考虑耦合到器件的功率时(根据模拟为约18%),所测

得的光泵浦下的激光阈值约为 $77\text{Wcm}^{-2}$ 。使层厚度最优化以最小化因电极产生的光损失,其结果与从不具有两个电极( $30\text{Wcm}^{-2}$ )<sup>17</sup>的光泵浦BSBCz类DFB激光器获得的阈值相比阈值增加相对小。假设OSLD-6在高电流密度下中没有额外的损失机制,可以从光泵浦下的阈值预测电泵浦下的 $0.3\text{kA/cm}^{-2}$ 的激光阈值(详细的算法参考材料和方法)。因此,OSLD和OSLD-2(具有与OSLD-6相同的光栅周期)的阈值高于 $0.6\sim 0.8\text{kA/cm}^{-2}$ 时观察电泵浦下的激光发射是合理的。此外,斜率效率(图9g~图9i)在光泵浦和电泵浦下相似(分别为0.4%和0.3%),但在没有电极的光泵浦器件(6%)中明显高。

[0144] 这些结果表明,通常在高电流密度<sup>34</sup>下在OLED中发生的额外损失(包括激子湮灭、三重态和极化子吸收、高电场猝灭及焦耳加热)在BSBCz OSLD中基本得到抑制。这与在强脉冲电激发下的OSLD中未观察到EL效率滚降的事实完全一致。可以根据BSBCz和器件的特性来解释损失的抑制。如上述,BSBCz膜不显示显著的三重态损失(图10a)<sup>35</sup>,并且器件有源区的减少会使焦耳热辅助激子猝灭(Joule-heat-assisted exciton quenching)减少<sup>36</sup>。根据BSBCz:MoO<sub>3</sub>和BSBCz:CS的复合膜的测量,对于BSBCz中的自由基阳离子和自由基阴离子而言,可以忽略极化子吸收与发射光谱之间的重叠(图10b)。另外,虽然金属损失是OLED结构中的主要问题,但是本发明的OSLD中的DFB结构通过使光远离金属来减少这种损失。

[0145] 进行器件的电学和光学模拟以进一步证实OSLD中发生电流注入激光发射(图11)。使用从单极器件(图11a、图11b)的实验数据的拟合中提取的载流子迁移率,模拟与实验特性一致(图11a、图11c、图11d)的有或没有光栅的器件的J-V曲线,结果显示在具有光栅的器件中进行了与ITO良好地电接触的充分的蚀刻。重组速率分布(图11e、图11f)表示由于通过绝缘SiO<sub>2</sub>光栅从ITO电极周期性注入电子的器件内的周期性变化。类似于重组,激子密度(S)分布在整个有机层的厚度(图12a),但主要集中在SiO<sub>2</sub>不阻碍阴极到阳极的路径的区域。OSLD和OLED(图11g)的平均激子密度相似,这表明SiO<sub>2</sub>附近的激子的高积累补偿了光栅之间(没有注入区域)的低激子密度而显示与参考器件相似的激子密度。

[0146] 从二阶光栅的光输出耦合和形成波长引导损失的ITO层中的光捕获在OSLD的计算谐振波长 $\lambda_0=483$ 处,在光场的模拟电场分布 $E(x,y)$ 中清晰可见(图12b)。DFB谐振腔的特征在于制约因子 $\Gamma$ 为40%,品质因子为255,这与使用方程 $\lambda_{\text{peak}}/\text{FWHM}$ 从图7b计算的品质因子204一致。作为激光模式中光放大指标的模态增益( $g_m$ ),作为电流密度函数从激子密度分布和光场分布的重叠算出(详见材料和方法),其中BSBCz<sup>35</sup>的受激发射截面 $\sigma_{\text{stim}}$ 为 $2.8\times 10^{-16}\text{cm}^2$ ,并且在图12c中示出了二阶区域。高于 $500\text{A/cm}^{-2}$ 的高模态增益和增加模态增益与激光发射的观察一致。绝缘DFB结构通过强光学模式(图12b)的光栅波谷内部和上方的高激子密度的局部化而帮助增强与光学模式的耦合(图12a),其结果获得图12d所示的 $J=500\text{A/cm}^{-2}$ 的高值。

[0147] 总之,本发明证明通过谐振器和有机半导体的适当的设计和选择来抑制损失并增强耦合,从而能够实现来自电流驱动有机半导体的激光发射。本发明所述的激光发射已在多个器件中再现,并且被充分表征以排除可能被误认为激光发射的其他现象。此结果为本发明是有机半导体中电泵浦激光发射的首次发现这一主张的有力证据。BSBCz的低损失对于激光发射是不可或缺的,因此开发设计具有相似或改进性质的新激光分子的策略是下一重要步骤。本发明为有机光子学创造了新的机遇,并为有机半导体激光二极管技术的未来发展的奠定了基础,该技术简单、低廉、可调并且可以实现完全且直接集成的有机光电平

台。

[0148] 材料和方法

[0149] (器件的制造)

[0150] 使用中性洗涤剂、纯水、丙酮及异丙醇并通过超声波清洗氧化铟锡 (ITO) 涂层玻璃基板 (100nm厚ITO, Atsugi Micro Co.), 然后进行UV-臭氧处理。将会成为DFB光栅的100nm厚度的SiO<sub>2</sub>层在100°C溅射到ITO涂层玻璃基板上。溅射期间的氩气压力为0.66Pa。将RF功率设定为100W。使用异丙醇并通过超声波再次清洗基板, 然后进行UV-臭氧处理。用六甲基二硅氮烷 (HMDS) 以如下方式处理了SiO<sub>2</sub>表面: 以4,000rpm旋涂15秒并用120°C退火120秒。将从ZEP520A-7溶液 (ZEON Co.) 中形成的厚度约为70nm的抗蚀剂层以4,000rpm在基板上旋涂30秒, 并在180°C烘烤了240秒。

[0151] 使用JBX-5500SC系统 (JEOL), 以0.1nCm<sup>-2</sup>的最优剂量进行电子束光刻在抗蚀层上绘制了光栅图案。在电子束照射后, 将图案在室温下用显影剂溶液 (ZED-N50, ZEON Co.) 进行了显影。使用图案化的抗蚀剂层作为蚀刻掩模, 同时使用EIS-200ERT蚀刻系统 (ELIONIX) 并用CHF<sub>3</sub>对基板进行了等离子体蚀刻。为了从基板上完全去除抗蚀剂层, 使用FA-1EA蚀刻系统 (SAMCO) 用O<sub>2</sub>对基板进行了等离子体蚀刻。最优化蚀刻条件以从DFB中的凹槽中完全去除SiO<sub>2</sub>, 直到露出ITO。用SEM (SU8000, Hitachi., Ltd.) 观察在SiO<sub>2</sub>表面上形成的光栅 (图1c)。进行EDX (在6.0kV, SU8000, Hitachi., Ltd.) 分析来证实从DFB的沟槽的完全去除了SiO<sub>2</sub> (图2c、图2d)。使用冷场发射SEM (SU8200, Hitachi High-Technologies)、能量色散X射线光谱仪 (XFlash FladQuad5060, Bruker Japan k.k) 及聚焦离子束系统 (FB-2100, Hitachi High-Technologies k.k.) 测量了并由神户制钢所 (kobe steel., ltd.) SEM和EDX横截面。) (图1d, 图1e)。

[0152] 通过常规超声波清洗了DFB基板。然后在1.5×10<sup>-4</sup>Pa的压力下, 通过在基板上的总蒸发速率为0.1-0.2nms<sup>-1</sup>的热蒸发对有机层和金属电极进行了真空沉积, 从而制造了具有氧化铟锡 (ITO) (100nm)/20wt%BSBCz:Cs (60nm)/BSBCz (150nm)/MoO<sub>3</sub> (10nm)/Ag (10nm)/Al (90nm) 结构的OSLD。除DFB光栅外, ITO表面上的SiO<sub>2</sub>层也起到绝缘体的作用。因此, OLED的电流流动区域限于BSBCz与ITO直接接触的DFB区域。还制备了具有相同电流流动区域的有源区域为30×45μm的参考OLED。

[0153] (器件表征)

[0154] 所有器件均使用玻璃盖和UV固化环氧树脂封装在充氮手套箱中, 以防止由水分和氧气引起的任何劣化。在室温下使用积分球系统 (A10094, Hamamatsu Photonics k.k.) 测量了OSLD和OLED的电流密度-电压-η<sub>EQE</sub> (J-V-η<sub>EQE</sub>) 特性 (DC)。为了测量脉冲, 使用脉冲发生器 (NF, WF1945) 在环境温度下向器件施加具有脉400ns的冲宽度、1ms的脉冲周期、1kHz的重复频率及变化的峰值电流的矩形脉冲。使用这些条件, 发明人可以在电击穿之前, 将在1kA/cm<sup>-2</sup> (接近阈值) 时为50脉冲, 在2kA/cm<sup>-2</sup>时为20脉冲, 在3kA/cm<sup>-2</sup>时为10脉冲的施加到正常作动的OSLD。在此工作中制造了大约500个器件, 产率约为5%。使用放大器 (NF, HSA4101) 和光电倍增管 (PMT) (C9525-02, Hamamatsu Photonics k.k.) 测定了脉冲驱动下的J-V-亮度特性。在多通道示波器 (Agilent Technologies, MSO6104A) 上监测了PMT响应和驱动方波信号。将用PMT-响应EL强度和校正因子算出的光子除以用电流计算的注入电子数来计算了η<sub>EQE</sub>。使用激光功率计 (OPHIR Optronics Solution Ltd., StarLite 7Z01565) 测量了输出

功率。

[0155] 为了测量光谱,用连接有光纤并设置在离器件3cm处的多通道光谱仪(PMA-50, Hamamatsu Photonics k.k.)将光浦和电泵浦OSLD的发射激光收集在垂直于器件表面。通过使用CCD相机(光束轮廓分析仪WimCamD-LCM,DataRay)检查OSLD的光束轮廓。为了确定光泵浦OSLD-6和OSL的特性,通过透镜和狭缝将来自氮气激光器(NL100,N<sub>2</sub>激光器,Stanford Research System)的脉冲激发光聚焦在器件的6×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>区域中。激发波长为337nm,脉冲宽度为3ns,重复频率为20Hz。激发光相对于器件平面的法线以约20°入射到器件上。使用一组中性密度滤光片控制了激发强度。使用图10中的分光荧光计(FP-6500,JASCO Corporation)和图6中的光谱仪(PMA-50)监测了稳态PL光谱。使用具有近场光学器件(A4859-06,Hamamatsu Photonics)的激光束分析仪(C9334-01,Hamamatsu Photonics k.k.)和拍摄了OSL和OSLD-6的近场图案,并且用相同的激光束分析仪和近场光学器件(A3267-11,Hamamatsu Photonics)拍摄了OSL的远场图案。

[0156] 使用以下方程从光学阈值确定电激光阈值的下限

$$[0157] \quad J = 2 \frac{P_{th} \lambda / hc \eta_{out} \phi_{PL} e}{\eta_{EQE}},$$

[0158] 其中,P<sub>th</sub>、λ、h、c、η<sub>out</sub>、φ<sub>PL</sub>、η<sub>EQE</sub>及e分别为光泵浦阈值和波长、普朗克常数、光的速度、器件输出耦合效率、BSBCz的光致发光量子产率、BSBCz类OSLD的外部量子效率及基本电荷。该方程简单地解出在电激发下产生的单重态速率应与在P<sub>th</sub>的光激发下的单重态速率相同的电流密度。该方程不考虑在高电流密度下的在电激发下发生的额外损失机制。本发明中使用η<sub>out</sub> 20%和φ<sub>PL</sub> 76%(表2)。发明人迭代在图3d中的几个值以在η<sub>EQE</sub>与J之间的优选的一致性,并最终将η<sub>EQE</sub>定为2.1%。第2个因素是用于说明本发明人在计算本文中OSLD的电流密度时仅使用总光栅面积的一半的经曝光的ITO区域这一事实。

[0159] (器件的建模和参数)

[0160] 使用Comsol Multiphysics 5.2a软件进行谐振DFB腔的光学模拟。使用Comsol软件的射频模块中的有限元法(FEM),求出每个频率的亥姆霍兹方程的解。每层由其复折射率和厚度表示。计算域限于由被一阶光栅包围的二阶光栅组成的一个超晶胞。将Floquet周期性边界条件适用于横向边界,而散射边界条件适用于顶部域和底部域。由于TM模式受阻,仅考虑TE模式,这是因为TM模式的损失比TE模式更多(由于金属吸收)。

[0161] 使用Silvaco公司技术计算机辅助设计(Technology Computer Aided Design: TCAD)软件,使用耦合到泊松方程的二维不依赖时间的漂移-扩散方程和电荷载流子的连续性方程来描述通过OSLD的电荷传输。使用抛物状的态密度(D OS)和麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)统计表示电子和空穴浓度。高斯分布用于对有机半导体内的陷阱分布进行建模<sup>37</sup>。电荷载流子迁移率被认为与场相关,并具有Pool-Frenkel形式<sup>38,39</sup>。在该模型中,没有考虑能量紊乱,因此发明人假设爱因斯坦关系的有效性而从电荷载流子迁移率计算电荷载流子扩散系数。重组率R是由朗之万模型定义<sup>40</sup>。通过考虑激子扩散、辐射和非辐射过程来解决单重态激子的连续性方程。

[0162] 拟合仅具有空穴的器件和仅具有电子的器件的实验数据(参考图4中的能量图和结构)来提取电荷载流子迁移率。将在模拟中使用的拟合迁移率参数和其他输入参数的值

示于表2。提取的值用于模拟具有ITO/20wt%Cs:BSBCz (10nm)/BSBCz (190nm)/MoO<sub>3</sub> (10nm)/Al结构的双极OLED器件。阴极 (ITO/20wt%Cs:BSBCz) 的功函数为2.6eV, 阳极 (MoO<sub>3</sub>/Al) 的功函数为5.7eV。计算DFB光栅对OSLD电性能的影响, 并与参考器件 (无光栅) 进行比较。模态增益 $g_m$ 使用以下方程从 $S(x, y)$  和光学模式强度 $|E(x, y)|^2$ 计算:

$$[0163] \quad g_m = \frac{\sigma_{\text{stim}} \int_0^L \int_0^d |E(x, y)|^2 S(x, y) dy dx}{\int_0^L \int_0^d |E(x, y)|^2 dy dx},$$

[0164] 其中, L是腔长度 (仅二阶光栅区域), d是有源膜厚度。

[0165] 使用OptiFDTD软件包 (Optiwave) 模拟近场图案和远场图案。使用FDTD方法模拟近场图案。根据这些模式, Fraunhofer近似用于计算远场图案。将完全匹配层和周期条件用作边界条件。

[0166] [表2] 光学和电模拟的参数。

参数	BSBCz	BSBCz:Cs	单位
$\epsilon_r$	4	4	-
$E_{\text{HOMO}}$	5.8	5.8	eV
$E_{\text{LUMO}}$	3.1	3.1	eV
$N_{\text{HOMO}}$	$2 \times 10^{-19}$	$2 \times 10^{-19}$	$\text{cm}^{-3}$
$N_{\text{LUMO}}$	$2 \times 10^{-19}$	$2 \times 10^{-19}$	$\text{cm}^{-3}$
$N_{\text{tp}}$	$2.8 \times 10^{-17}$	-	$\text{cm}^{-3}$
$E_{\text{tp}}$	0.375	-	eV
$\sigma_{\text{tp}}$	0.017	-	eV
$\mu_{n0}$	$6.55 \times 10^{-5}$	$6.55 \times 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu_{p0}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$F_{n0}$	175,561	175,561	$\text{Vcm}^{-1}$
$F_{p0}$	283,024	283,024	$\text{Vcm}^{-1}$
$k_r$	$0.6 \times 10^9$	$0.6 \times 10^9$	$\text{s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}$	$0.18 \times 10^9$	$0.89 \times 10^9$	$\text{s}^{-1}$
$\phi_{\text{PL}}$	0.76	0.4	-
$L_s$	18	18	nm

[0168]  $\epsilon_r$ 是材料的相对介电常数。 $E_{\text{HOMO}}$ 和 $E_{\text{LUMO}}$ 分别是最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 的能级。 $N_{\text{HOMO}}$ 和 $N_{\text{LUMO}}$ 是HOMO和LUMO级别状态的密度。 $N_{\text{tp}}$ 是陷阱的总密度,  $E_{\text{tp}}$ 是高于HOMO级别的陷阱的能量深度,  $\sigma_{\text{tp}}$ 是高斯分布的宽度。 $\mu_{n0}$ 和 $\mu_{p0}$ 是零场迁移率。 $F_{n0}$ 和 $F_{p0}$ 分别是电子和空穴的特征电场。 $k_r$ 是辐射衰变常数,  $k_{\text{nr}}$ 是非辐射衰变常数。 $\phi_{\text{PL}}$ 是光致发光量子产率。 $L_s$ 是激子扩散长度。作为近似值, 将BSBCz:CS迁移率设定为与BSBCz相同, 其与实验数据拟合良好, 因此并没有进一步改进迁移率。

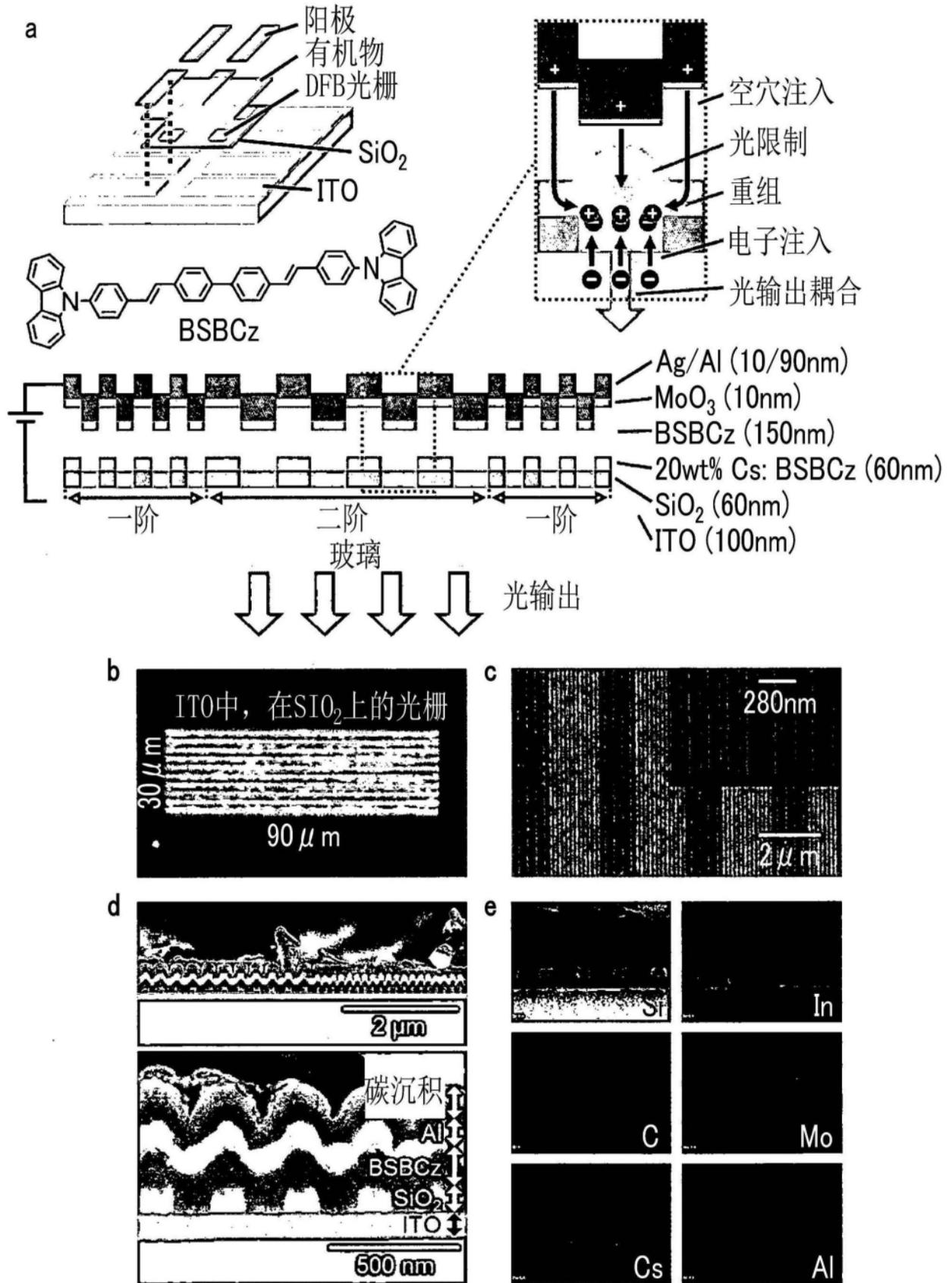


图1

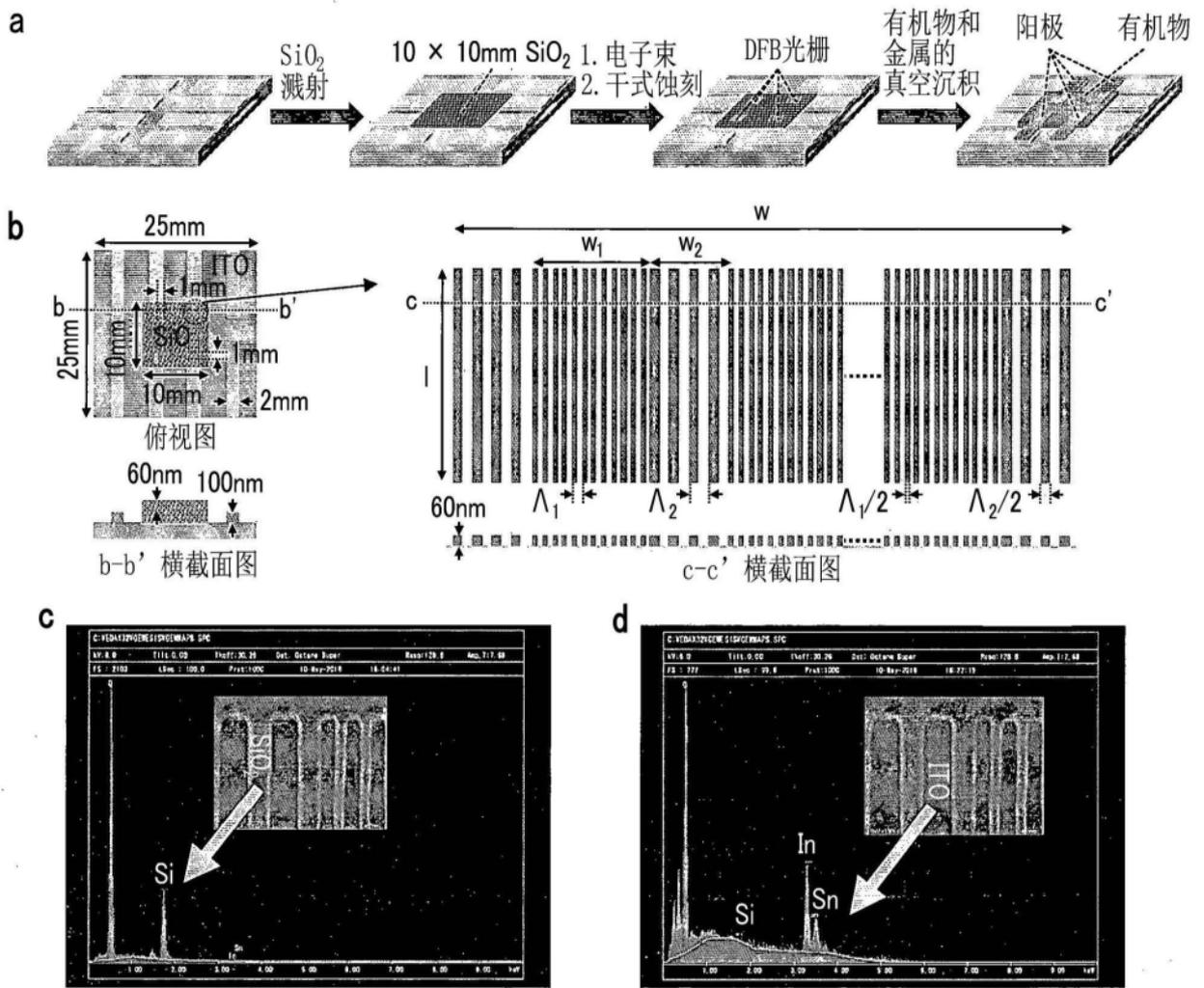


图2

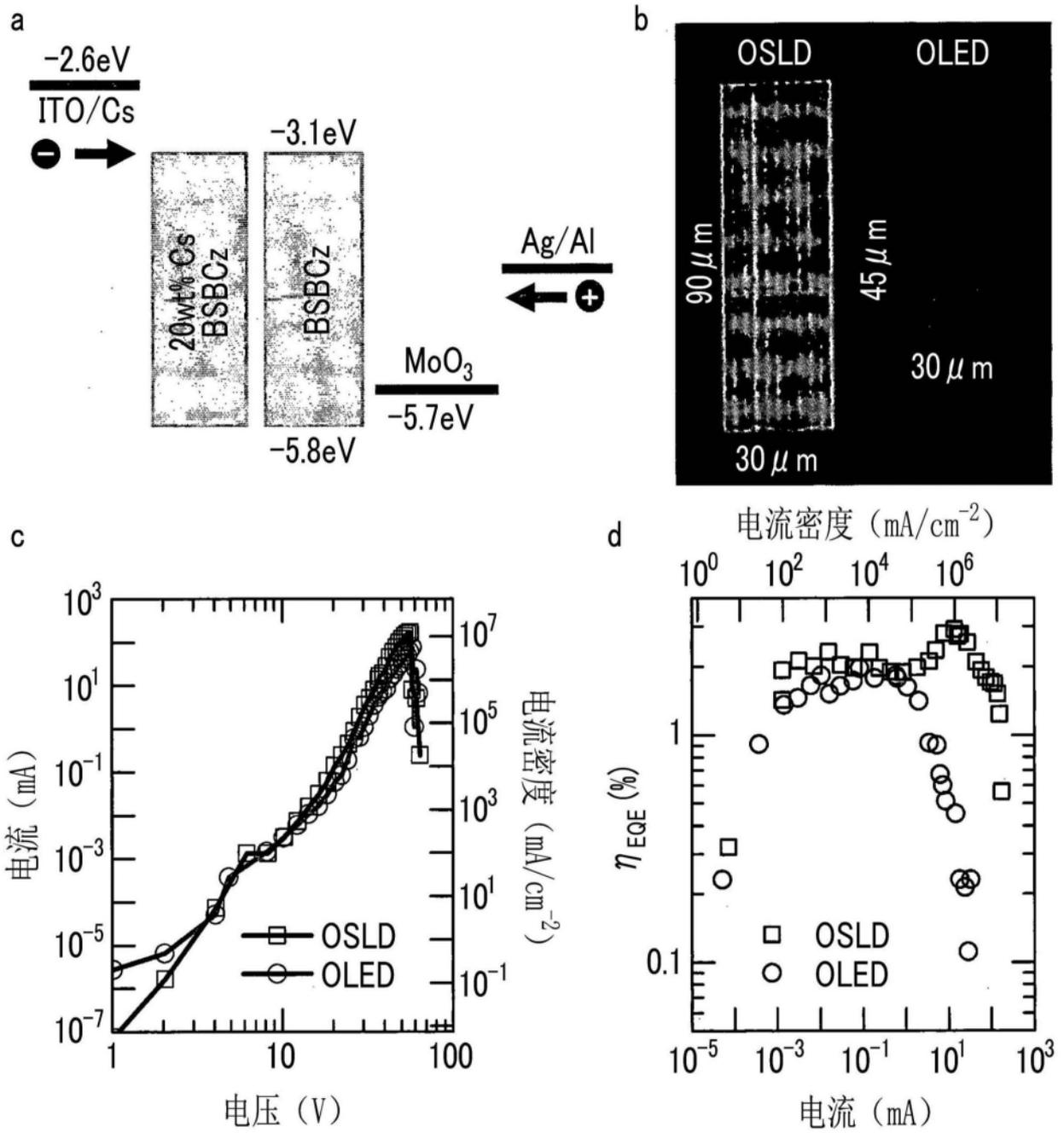


图3

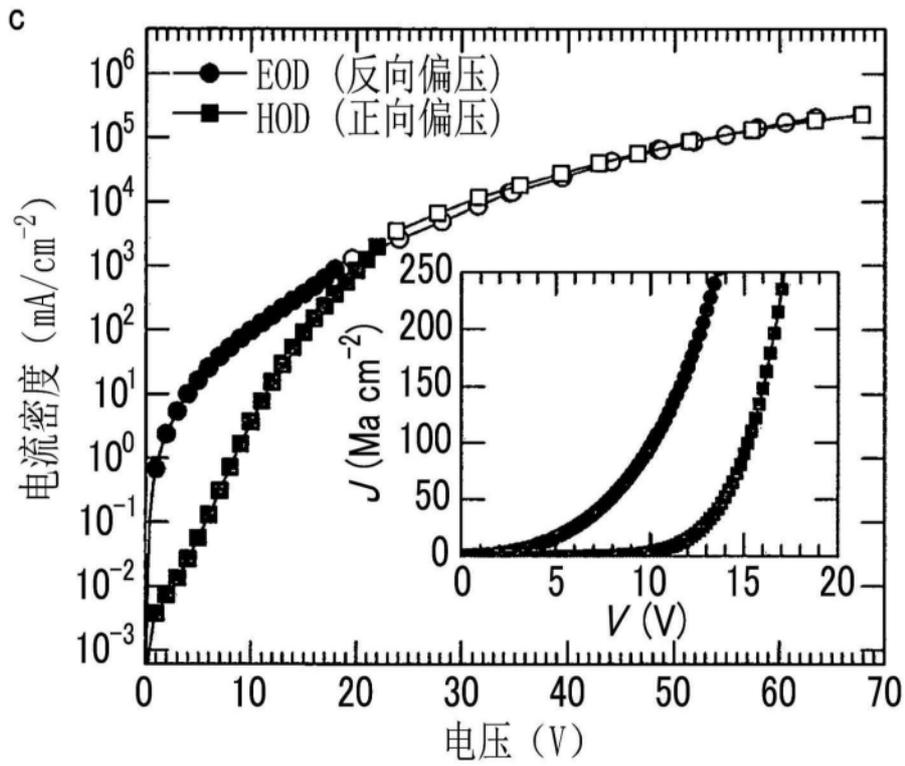
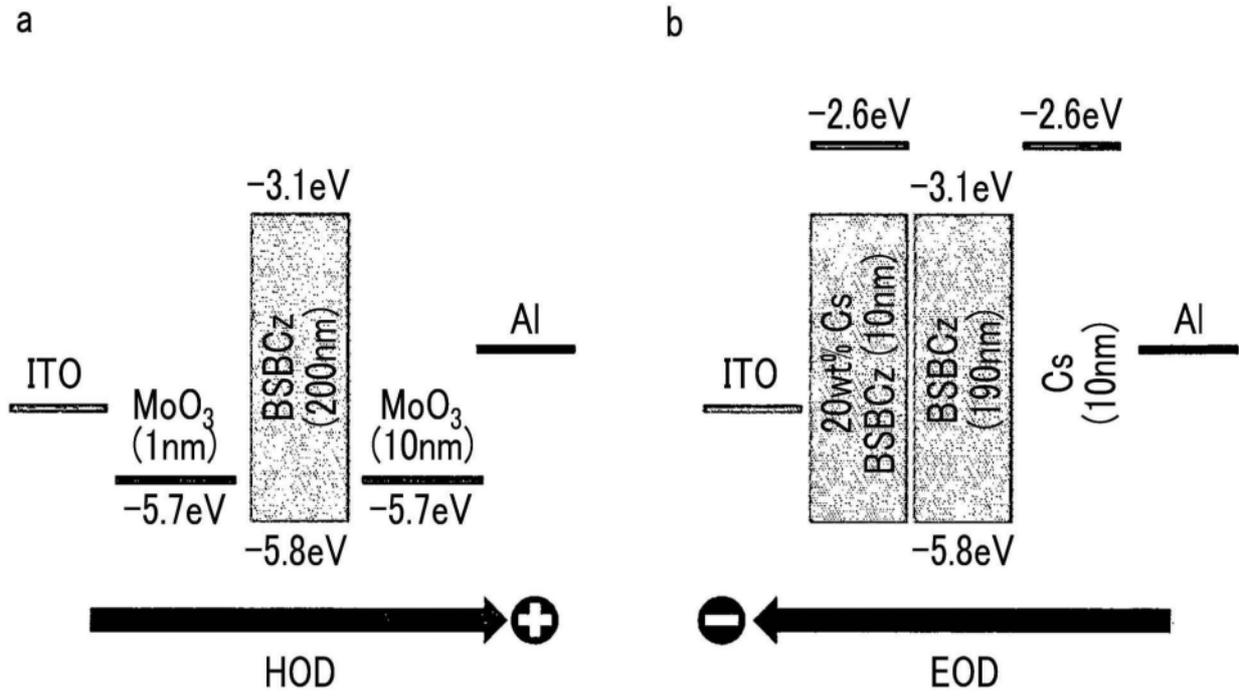


图4

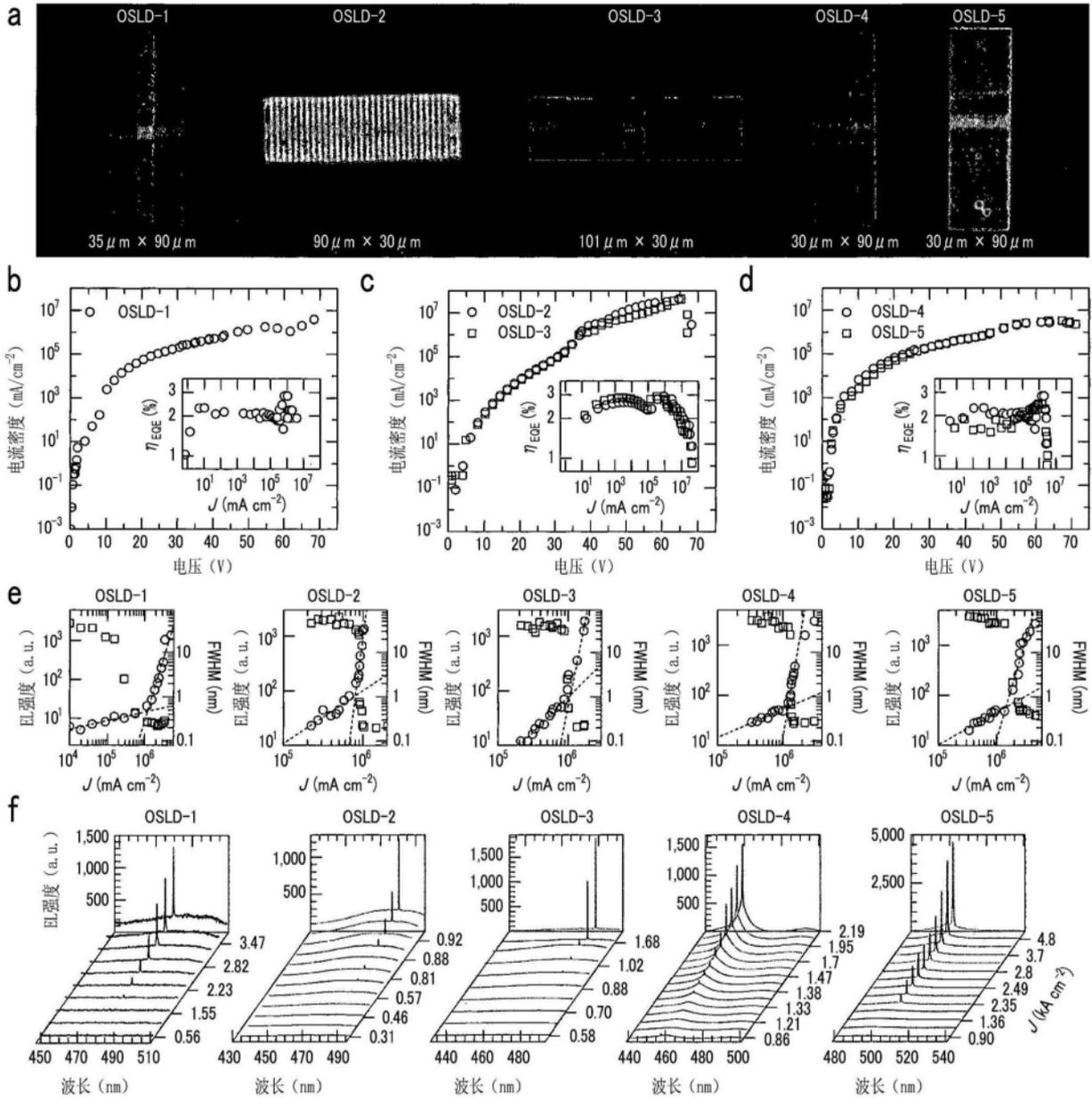


图5

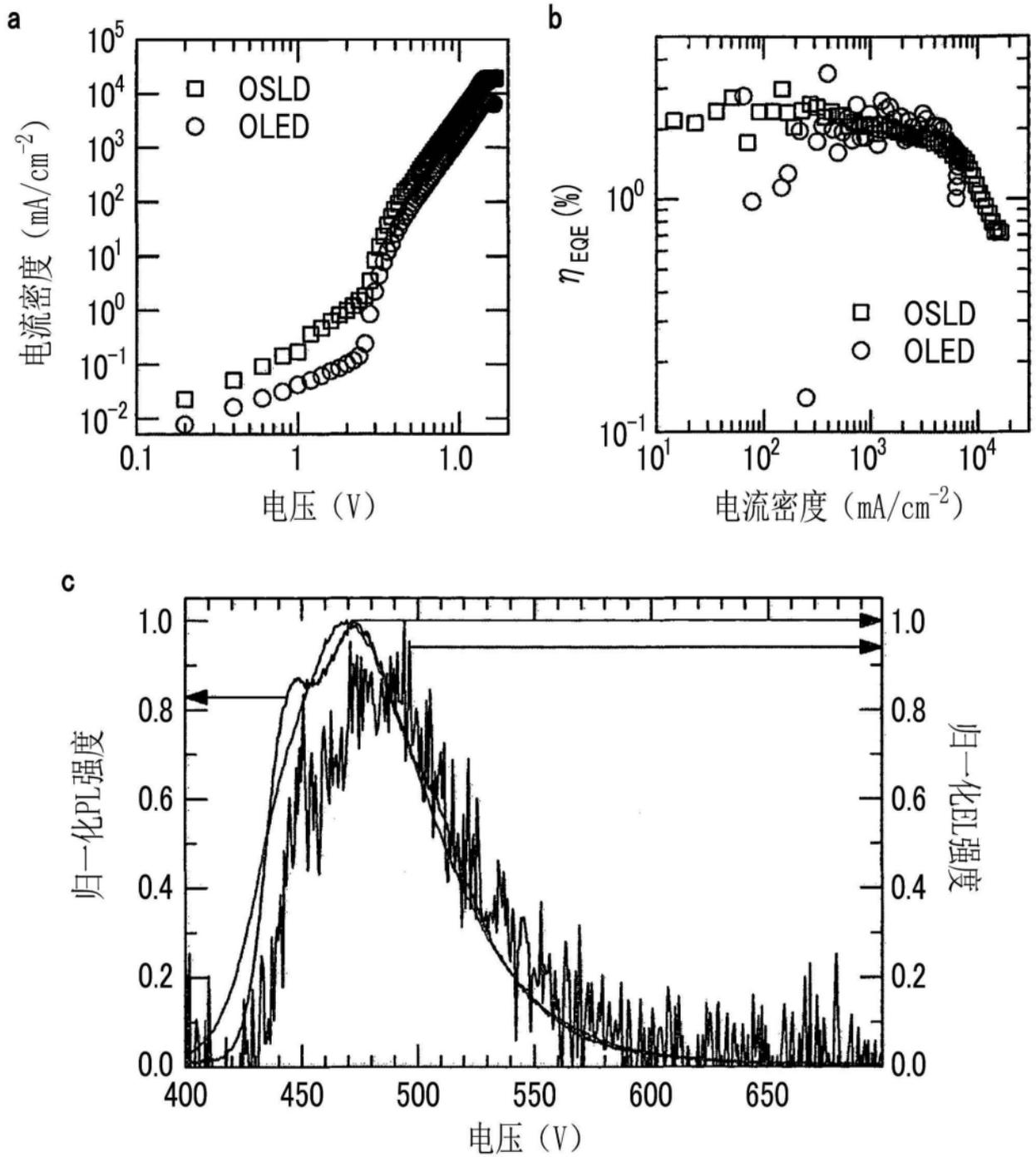


图6

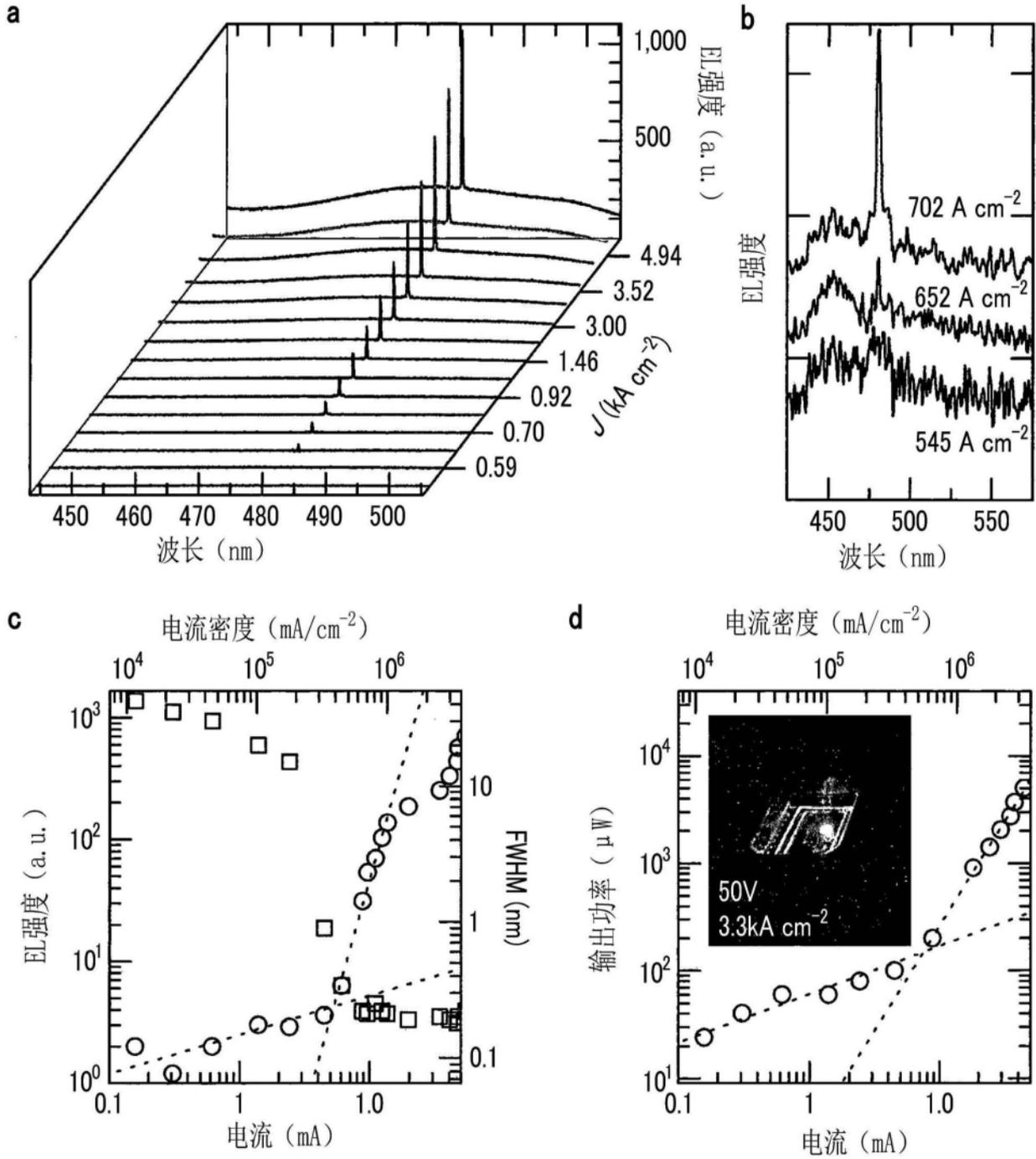


图7

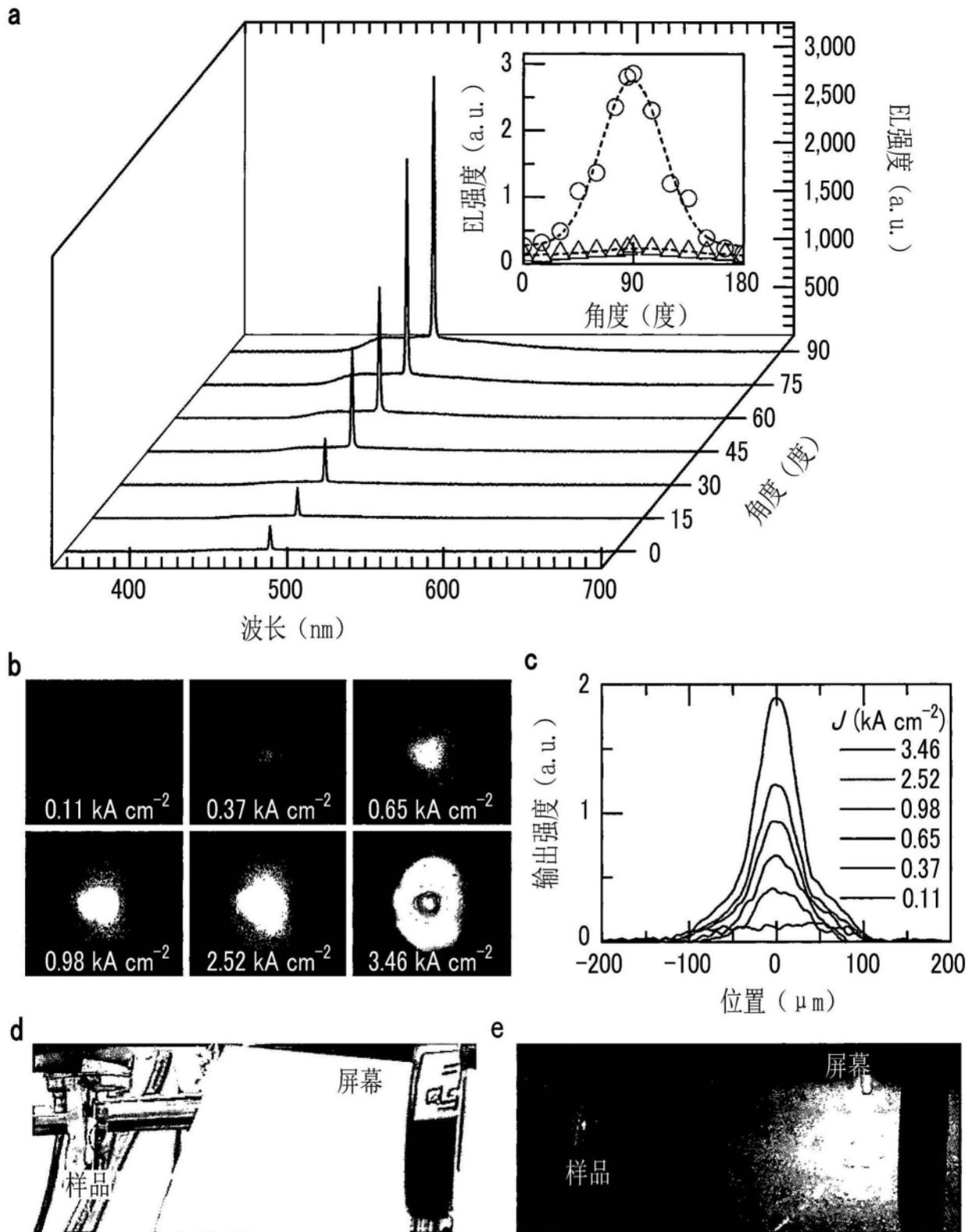


图8

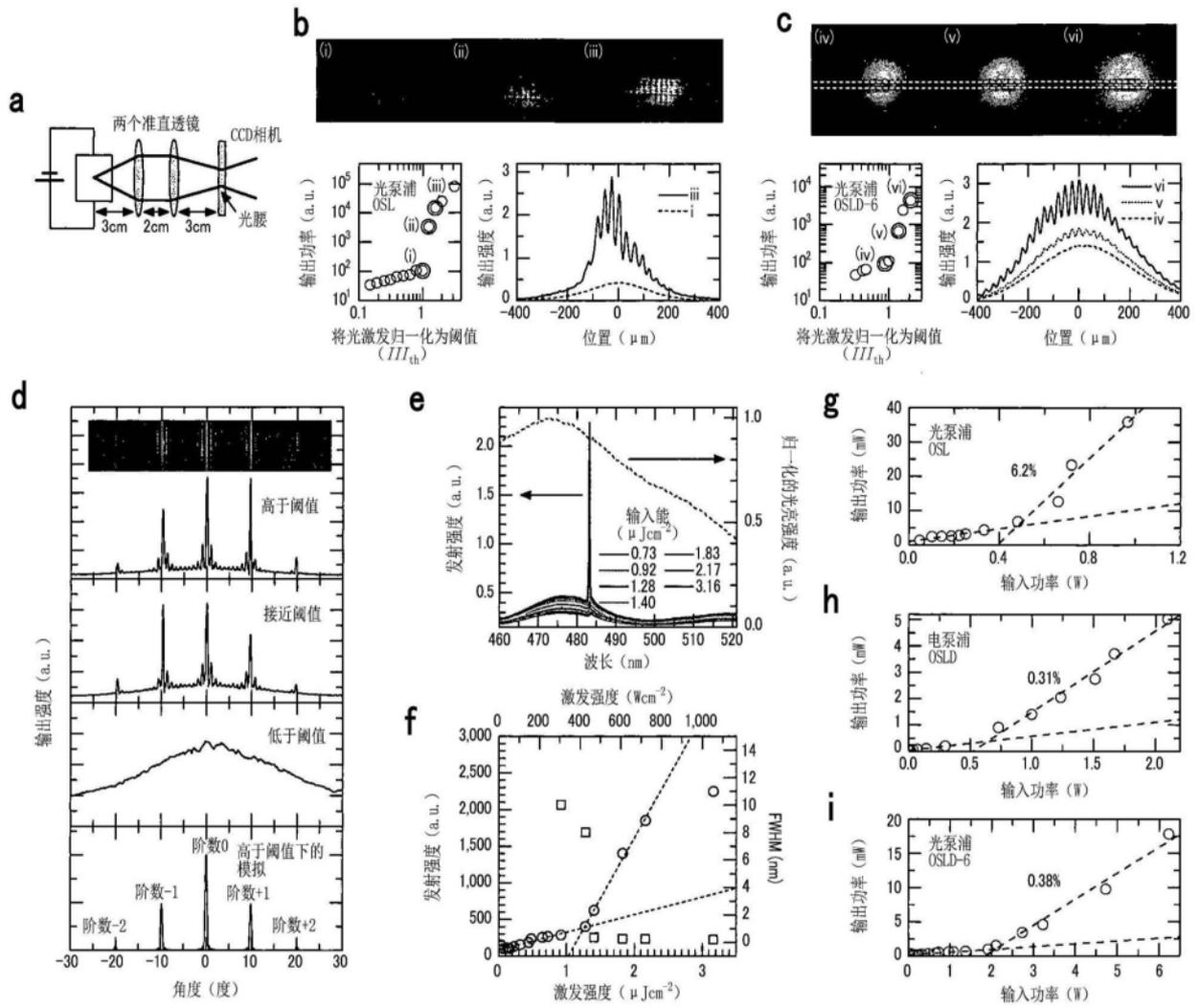


图9

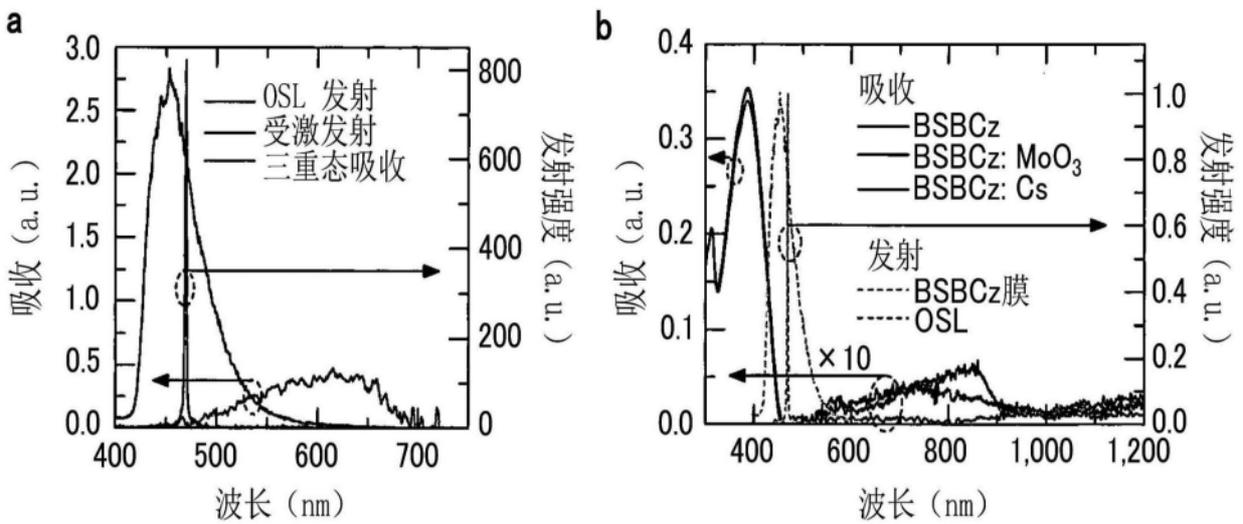


图10

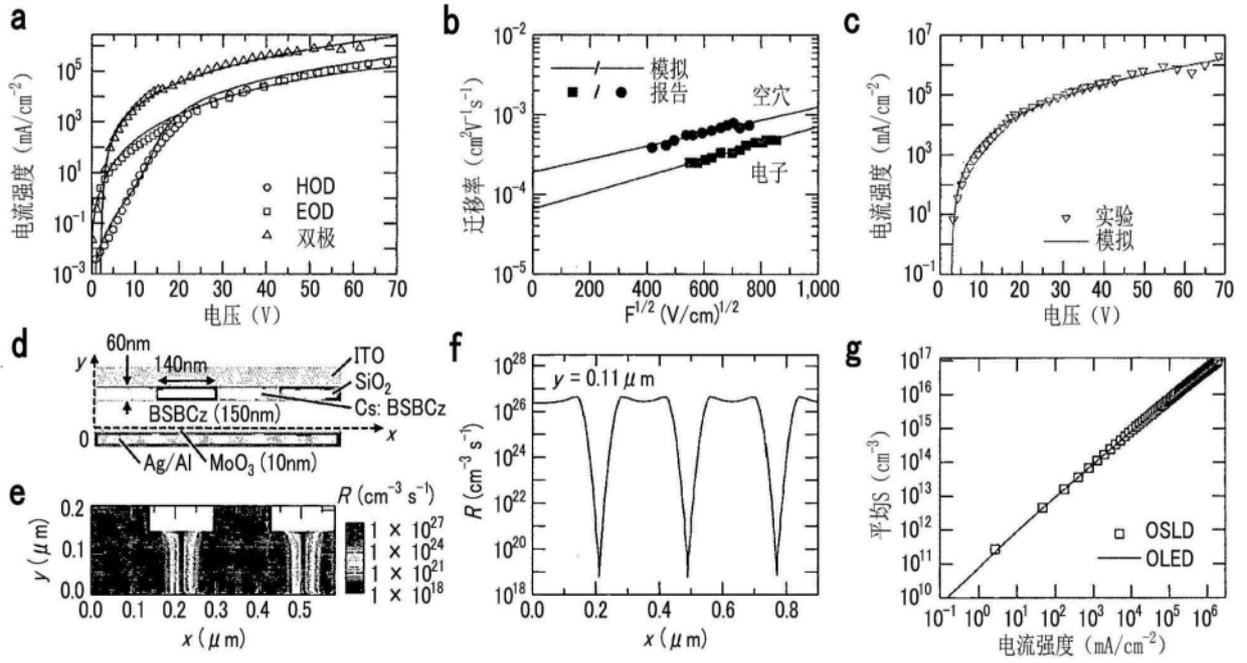


图11

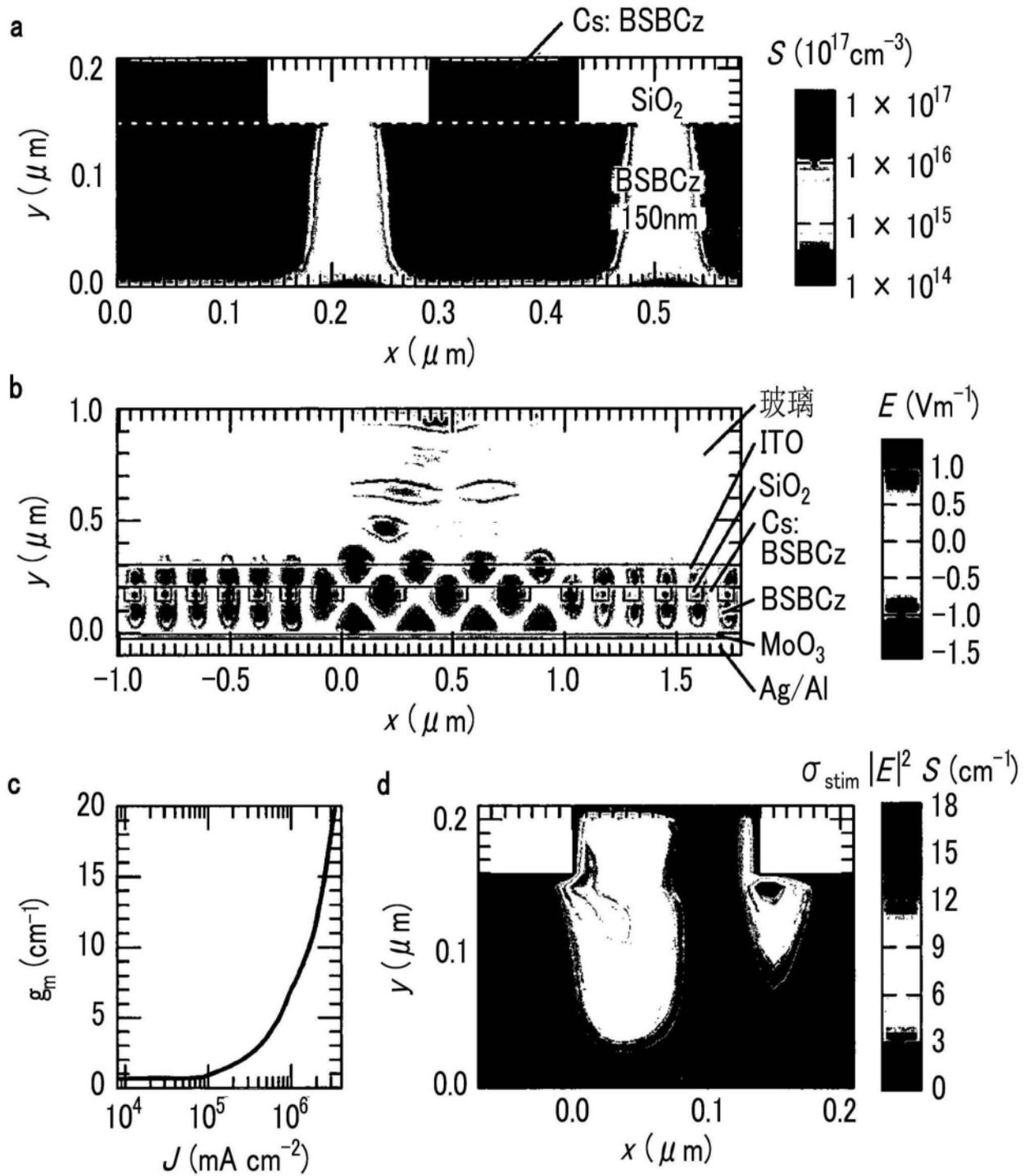


图12