

有机激光材料及器件的研究现状与展望

张琪 曾文进 夏瑞东

Current research and future development of organic laser materials and devices

Zhang Qi Zeng Wen-Jin Xia Rui-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 094202 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

反馈强度对外腔反馈半导体激光器混沌熵源生成的随机数序列性能的影响

Influence of feedback strength on the characteristics of the random number sequence extracted from an external-cavity feedback semiconductor laser

物理学报.2015, 64(8): 084204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.084204>

基于外光注入互耦合垂直腔面发射激光器的混沌随机特性研究

Chaotic randomness of mutually coupled vertical-cavity surface-emitting laser by optical injection

物理学报.2015, 64(2): 024209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024209>

互注入垂直腔表面发射激光器的多次偏振转换特性研究

Multiple polarization switching in mutually coupled vertical-cavity surface emitting lasers

物理学报.2015, 64(2): 024208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024208>

基于次谐波调制光注入半导体激光器获取窄线宽微波信号的实验研究

Acquiring narrow linewidth microwave signals based on an optical injection semiconductor laser under subharmonic microwave modulation

物理学报.2014, 63(24): 244204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.244204>

多波长红外激光二极管峰值光谱热漂移研究

Research on spectral peaks thermal-drifting in multi-wavelength infrared laser diode

物理学报.2014, 63(15): 154206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154206>

综述

有机激光材料及器件的研究现状与展望*

张琪# 曾文进# 夏瑞东†

(南京邮电大学, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 先进材料研究院, 江苏省先进材料协同创新中心, 南京 210023)

(2014年8月27日收到; 2014年11月15日收到修改稿)

有机激光器因其制备简单, 价格低廉和易于集成等优势, 一直以来备受科研工作者的关注. 与无机激光介质相比, 有机激光材料来源广泛, 并具有发射光谱宽, 吸收与发射截面积大等特性, 因而有很大的发展潜力. 本文从激光的基本原理出发, 对有机激光材料的种类、特性进行了归纳, 并总结了高效有机激光材料的普遍特征; 分类讨论了常见有机激光微腔的类型与特点, 对有机激光系统内增益与损耗之间的动态关系进行了探讨. 鉴于实现电抽运激光一直以来都是有机激光领域期待解决的难题, 本文重点讨论了当前电抽运有机激光的研究现状和发展瓶颈, 以及科研人员们对此问题的不懈探索和已有的工作基础. 最后总结了光抽运有机激光近年来的总体进展, 未来的研究方向, 这对于读者拓展新的研究思路有很好的参考和借鉴意义.

关键词: 有机发光, 有机激光, 光增益介质, 固体激光

PACS: 42.55.Px, 61.82.Pv, 42.70.Jk, 73.61.Ph

DOI: 10.7498/aps.64.094202

1 引言

自从50多年前, 人类第一次发明激光以来, 激光的应用已经进入各行各业, 包括科教、医疗、工业加工和光通信等领域. 2014年的诺贝尔物理学奖授予了赤崎勇、天野浩和中村修二, 以此表彰他们在蓝光LED以及GaN激光器^[1,2]等方面的巨大贡献. 激光增益介质来源十分广泛, 各种类型的激光光源发射波长已经覆盖紫外、可见、红外波段, 实现不同波长、不同能量等级和不同脉冲线宽的可控调节, 可以满足不同领域的应用要求.

尽管各类型的激光器构造与特点有所不同, 但是激光器一定具备三个最基本的构成元素: 增益介质, 抽运源, 谐振腔(如图1). 其中增益介质可以是气体、液体或者固体, 通过受激发射, 使得光波放大. 抽运源提供能量, 增益介质吸收能量后实现上下能级间粒子数反转. 而谐振腔的功能是实现光

波的反馈, 从而决定了出射光斑的空间与光谱的相干性.

有机激光的历史几乎与激光本身的历史一样长. 在众多的激光材料当中, π 共轭小分子或者聚合物是非常重要的一类, 经过长期发展已经形成了有机激光材料的丰富体系. 上世纪60年代中期Schafer报道了以 π 共轭高荧光效率的染料分子的溶液为增益介质的第一个有机激光现象^[3], 由于有机染料激光的发光光谱具有非常宽泛的可调范围, 使之广受关注. 但是最初的有机染料激光器本身设计笨重, 使用的溶剂有毒, 限制了其广泛应用. 为解决这些问题, 1967年^[4]就有学者建议将染料分布在固体的聚合物基体中是制造廉价、便携而简单的有机激光器的有效途径. 虽然人们持续在此方面投入研究, 但是商品化的有机固体激光器产品至今还没有出现. 究其原因, 既有有机材料的稳定性差这种固有的本征缺陷; 也有有机激光一般需要使用昂贵的抽运源(通常是脉冲式的)这样的外在因素.

* 国家自然科学基金(批准号: 61376023, 61136003)、国家重点基础研究发展计划(973项目)(批准号: 2015CB932203)、江苏省创新团队(批准号: IRT1148)江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)和南京邮电大学引进人才启动基金(批准号: NY212013, NY212034)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: iamrdxia@njupt.edu.cn

共同第一作者.

有鉴于此, 有机激光领域的研究者们一直在持续努力提高染料以及聚合物基体的光学稳定性, 降低激光阈值, 并且寻找廉价的替代抽运源, 以期拓展有机激光的应用. 随着有机发光二极管的飞速发展, 固态有机激光迎来了真正的转折点: 有机半导体^[5]的出现. 人们利用有机半导体制备了低阈值的薄膜有机激光器件, 并且保留有机材料的全部优点(发光光谱范围宽、制备简单, 价格低廉), 同时还具有便携的特点.

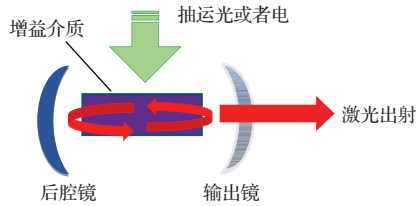


图1 激光器的三个要素示意(增益介质、抽运源、谐振腔. 一个典型的谐振腔一边是全反射镜, 另一边是部分反射镜. 使激光输出)

Fig. 1. Three key components of laser device, consisting of gain medium, pump source, resonant cavity. A typical resonant includes two reflection mirrors, a full-reflection mirror at one side, a partial-reflection mirror at the other side for laser output.

有机固态激光应用领域十分广泛. 首先, 由于有机激光器件制备方法简单, 输出波长可调范围广泛, 能提供超短脉冲输出, 使得有机材料在微型光谱检测系统有很大的应用前景. 类似的, 有机激光也可以用于化学传感领域. 例如, 人们利用共轭聚合物薄膜去检测三硝基甲苯^[6]. 这个应用的机理是三硝基甲苯的分子在聚合物薄膜表面引起荧光猝灭. 虽然这个检测使用的是简单的荧光, 但是它也向我们展示了当有机激光在阈值附近工作时是十分敏感的^[7]. 共轭聚合物也可以类似的被应用于特殊DNA排列以及金属离子的检测^[8,9]. 固体有机激光可以制备成薄膜, 所以他们很容易被集成入其他系统中(例如微流器件), 成为晶片(lab-on-a-chip)传感器的理想源材料^[10]. 另外, 光通信领域也是有机材料大展身手的舞台. 尽管在长距离光信号传播上, 尚没有一种材料可以与石英光纤相比较, 但是在相对短距离的数据通信方面, 例如车载或者入户光纤, 聚合物光纤因为其较低的价格将获得很大的优势. 而基于有机介质的光放大器因此具有简单以及可以和聚合物光纤在传播窗口(530, 570, 650 nm)相兼容的特性^[11].

在此基础上, 如何进一步实现与无机激光类似的电流驱动而非光抽运的有机激光二极管^[12,13],

成为有机激光领域数十年来的研究热点和前沿方向之一, 遗憾的是至今电抽运有机激光(有机激光半导体)仍未实现.

本文从激光材料的理论条件出发, 分析了有机 π 共轭分子的结构特性及其作为激光材料的可行性. 文中系统介绍了有机激光材料的种类和光物理特性. 通过对有机激光器的结构和激励方式的探讨, 从理论和应用两个层面综述了当前有机激光器件的现状和瓶颈, 对其未来的发展方向和研究思路进行了展望.

2 激光材料的理论条件

判定一种有机材料是否适宜作为激光材料的理论依据, 主要是从材料介质的能级结构和物化特性两方面来探讨(比如说主体或者基体材料对发光性能的影响):

1) 材料必须具有合适的能级态分布(图2). 受激发时可以实现粒子数反转, 这是获得激光的必要条件. 而要实现粒子数反转, 材料必须具有亚稳态能级, 二能级体系的材料是不能实现粒子数反转的.

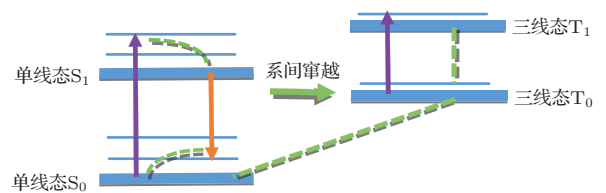


图2 有机激光材料的典型四能级系统(这个示意图表示的是染料的能级结构, 在有机半导体中激子间相互作用等更加复杂. 有时还要考虑三线态激子吸收以及三线态激子与单线态激子之间的相互作用)

Fig. 2. Schematic diagram of typical four-energy-level system of organic laser materials. It illuminates the energy structure of dyes. The structure becomes more complex if excitons interaction exists within organic semiconductors. In this case, the absorption of triplet exciton and the interaction effect between the triplet excitons and singlet excitons should also be taken into account.

2) 受激发射截面 σ_{em} 尽可能的大(这决定了增益 $g = \sigma_{em}\Delta N$ 以及抽运的阈值).

3) 基于Förster能量传递的主客体体系中, 主客体材料的分布半径必须在几个纳米范围内, 使Förster能量传递能够发生(即给体发射光谱和受体吸收光谱要有大的重叠, 并且截面积大).

4) 斯托克斯位移比较小, 即降低抽运能量转换

为热能的比例,易于提高激光的输出效率以及光稳定性.

5) 激发态吸收要小,在激光发射的波长附近损耗比较低(包括较低的激发态吸收以及系统吸收和散射损耗).

6) 系间窜越的比例低,三线态能级的吸收截面小,光增益谱线与三线态激子吸收的谱线重叠少,从而降低三线态的寿命(这些数据往往是未知的,但是它们受限于由光抽运有机激光获得的重复频率和脉宽).

7) 材料在固态条件下的荧光量子效率高(猝灭比较低, π - π 重叠比较弱).

8) 材料应当具有良好的理化性能,在氧气及水汽环境中有良好的稳定性,并且在强光抽运的条件下有良好的光学稳定性和均匀性.

对于有机材料而言, π 共轭体系的有机分子能级都是四能级系统.由于共轭聚合物在薄膜内的构象分布是无定型的,使得不同分子段的能级分布范围很宽.激发光入射在材料的不同能量位置,被吸收之后迅速转移到了能量最低的分子或分子片段处. Bässler 等使用高斯无序模型通过理论描绘了这一现象^[14,15], Samuel 等^[16-18]也报道了通过超快光学物理的研究在实验中观察到发射光谱随时间发生红移的现象.实验结果表明,大多数的红移发生在激发后的几个皮秒内.能量转移导致光发射总是出现在能量最低的激发态和基态之间,从而使光发射谱相对于吸收谱有一个较大的红移,避免了材料在光发射波长处的自吸收,从而可以有效地降低激光阈值.这一特性还使得不同能隙的两种材料能够组成混合发光体系.宽能隙材料吸收光后能量将向低能隙材料转移,并且发射出激光.如将红色激光染料2-甲基-4-二氰亚甲基-6-(4'-二甲胺苯乙烯)-四氢吡喃(DCM)4作为绿色主体材料三-(8-羟基喹啉)合铝的掺杂剂(图3);在蓝光主体中掺入绿光聚合物^[19]都观察到了激光现象.这个能量传递的过程可以用Föster能量转移机理解释^[20-22].使用含有宽能隙和窄能隙片段的共聚物是另一种使材料的吸收与发射尽可能分开的方法^[23,24].

有机分子中三线态激子的存在会影响激光发射的行为.单线态的激子会通过系间窜越改变自身的自旋方向,并最终转化为三线态.三线态激子能量通常比单线态要低,并且三线态激子的寿命较长,导致了它们会不断累积.如图2所示, T_1 到 T_2 态的激发态吸收带隙非常宽,且与单线态荧光发射

光谱有重叠^[25].因此,固态有机激光只能发射短脉冲的激光(不同于液态的染料激光可以发射连续波长的激光,因为液体的存在使得介质可以不断的流动更新).最近的报道证实,抽运光入射后,在聚合物共混的主客体体系中激光只持续了几个纳秒^[26],而在小分子体系中如果是长脉冲的抽运光源激发的话,激光可以持续数十个纳秒^[27].

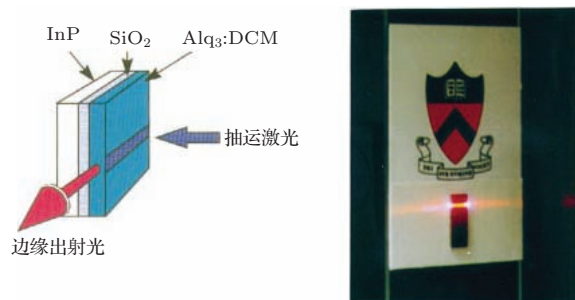


图3 左图是主客体混合体系平面光波导器件结构示意图,右图为混合材料最终发射红光的照片^[18],可以看到出射红光是发散的,且发散程度随着距离的增加而增加
Fig. 3. Left diagram demonstrates the device architecture of planar optical waveguide based on complex system of host/guest blend. Right figure shows the final picture of the red luminescence from the mixture materials^[18]. The red luminance appears disperse. The degree of divergence increases with the distance increasing.

3 有机激光材料的种类

常见几种具有代表性的有机激光材料的分子结构式如图4所示.根据有机激光材料的分子量大小和结构特性,通常可以分为有机染料、有机半导体和其他新材料几大类.

3.1 有机染料

把染料分子溶于液态的溶剂中便是最常见的有机激光介质的构成形式^[3].所以人们在考虑构造固体有机激光的时候,第一个尝试便是沿用这种类似的形式.染料分子是一种具有很高荧光量子效率的 π 共轭分子,可以是中性的或者离子型的:典型的例子有氧杂蒽类 xanthenes(若丹明 rhodamine 和荧光黄 fluorescein 家族)、香豆素、噁或者 pyrromethenes.因为邻近分子间的相互作用会造成浓度对荧光的严重猝灭,即使一种染料分子被分散在基质内发光很强,但是只要浓度过大,发光就会减弱,甚至不发光.在有机固体激光中,为了避免

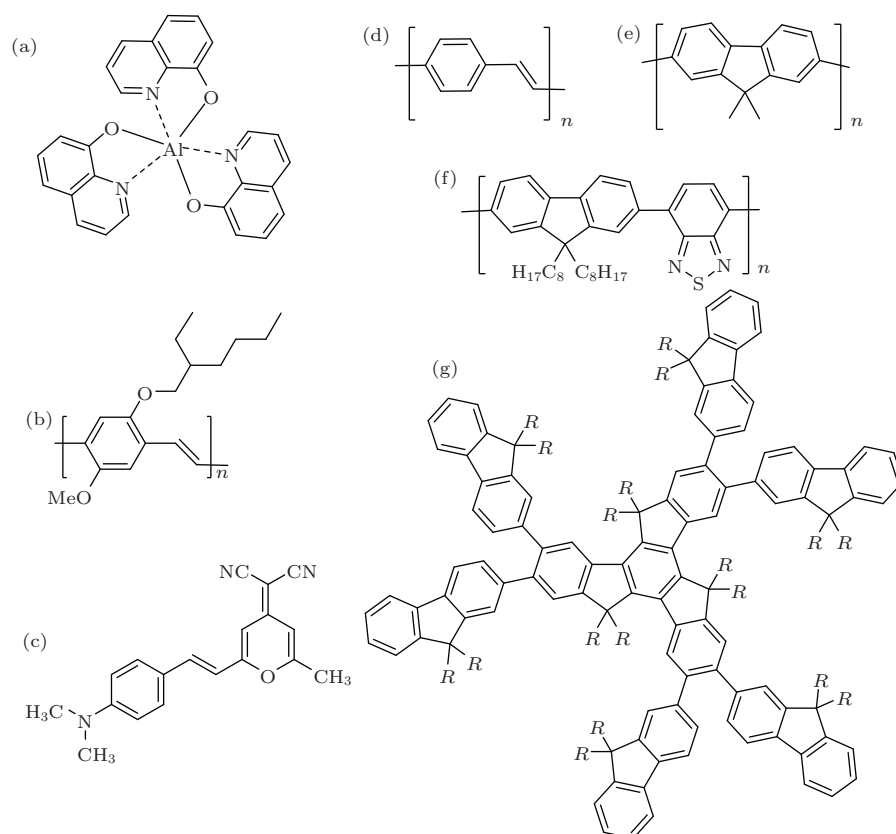


图4 几种常见的有机激光材料 (a) Alq₃; (b) MEH-PPV; (c) DCM; (d) PPV; (e) 聚芴; (f) F8BT; (g) 三并茚六臂大分子

Fig. 4. Several typical organic laser materials, including (a) Alq₃; (b) MEH-PPV; (c) DCM; (d) PPV; (e) polyfluorene; (f) F8BT; (g) 3-indence six-armed dendrimer.

浓度猝灭的发生, 最自然的做法就是将染料掺杂到固体基质内. 固态的主体可以是聚合物如甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以及其衍生物^[28], 或者玻璃以及使用溶胶凝胶法制备的有机无机混合材料^[29-32]. 最近也有人^[33]报道了将两种不同染料 (DCM 与 PM567) 共混后制备在二维光子晶体衬底上通过染料间能量传递获得低阈值 ($\sim 1.35 \mu\text{j/pulse}$) 激光.

3.2 有机半导体

有机半导体与无机半导体之间有类似之处, 比如它们在固态下都有很强的光发射并且它们都可以传输电荷. 但是它们之间也有很多不同: 一方面, 有机半导体大多都是无序的, 因而载流子迁移率比无机半导体低很多; 另一方面, 有机半导体的激子能量更大 ($\sim 0.5 \text{ eV}$), 所以这类材料的激子即使在室温下也能稳定存在, 所以有机半导体材料的阈值对温度的依赖比较小^[34]; 还有有机半导体的激发态寿命一般只有几个纳秒, 比无机半导体要短很多; 最后, 有机半导体的器件制备方法相对简单, 例如热蒸镀、旋涂、喷墨打印等. 基于构造上的不同,

我们可以把有机半导体分为三类: 有机晶体、小分子和聚合物.

3.2.1 有机晶体

有机材料蒽或者并五苯的单晶类似于无机材料的晶体^[35,36], 并且他们的电传导特性可以用能带理论加以解释. 这类单晶的生长很困难、成本高, 且驱动这类晶体所需的电压很高, 使其实际应用受到很大限制.

3.2.2 有机小分子

有机小分子半导体, 大多使用热蒸镀法制备薄膜, 最早应用于有机发光二极管, 目前已经商业化^[5,37]. 在这类有机半导体中, 大部分材料都是无定形态的, 而载流子的传输靠的是在局域化点之间的跳跃. 这种点到点的跳跃是一种概率事件, 它取决于分子间轨道的重叠程度. 任何一种 π 共轭材料的薄膜都在一定范围内有半导体的性质. 然而, 分子间的 π - π 堆叠以及各单元间的偶极子相互作用最终导致内在的荧光猝灭发生, 使材料的荧光效率很低. 这种猝灭对激光发射是十分不利的: 人们在分子设计方面尝试了许多方法来提高薄膜的光学

发射性能, 例如使荧光团单元相互分开, 或者减少 π - π 重叠^[38-40]. 树形化合物就是一类在激光领域具有潜力的材料: 树形分子^[41,42]的结构中包含一个发色团(如芘^[43])位于中心, 还有许多枝状的结构, 末端连接着表面修饰基团. 中心的发色团决定了材料的光学性质, 比如, 发射波长. 表面基团则赋予分子溶解性并作为空间间隔来防止 π - π 的高度堆叠. 同样的, 用于在螺化合物中耦合两种寡聚物的螺-键^[44,45], 使得分子几何构型可以扭转^[46], 并且保留了各个部分的光学特性.

人们最初想到的避免浓度猝灭的方法就是用物理的方法把发光单元分开. 例如将两种材料按一定比例混合形成主-客体结构, 具有活性的主体材料通过无辐射跃迁将能量传递给客体, 这种结构的原型便是 Alq₃: DCM^[18,47] (图 5). 在这个主-客体共混体系内, 抽运光的能量被能隙较大的主体材料 Alq₃ 吸收, 随后通过 Förster 能量传递^[21] 高效地转移给低能隙的客体材料 DCM. 与将 DCM 掺入惰性基体中(比如 PMMA)相比, 主-客体结构的优点在于: 1) 对于抽运能量的吸收更大, 2) 电荷可以通过 Alq₃ 传递, 3) 吸收与发射之间的斯托克斯位移增加, 并最终使得自吸收减少.

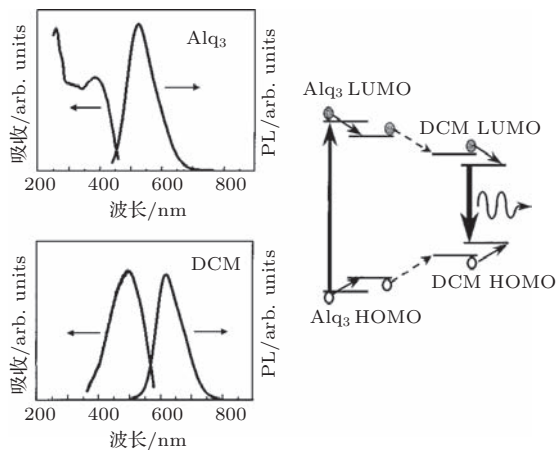


图 5 Alq₃/DCM 主客体能量传递示意图(右图), 左图为相对应的 Alq₃ 以及 DCM 的吸收和发射谱线图(可以看出 Alq₃ 主体吸收 UV 抽运光的能量, 并通过无辐射的偶极子间相互作用传递给客体 DCM; 这个能量传递过程的效率主要决定于主体发射光谱与客体吸收光谱之间的重叠程度^[21])

Fig. 5. Schematic diagram of energy transfer between host and guest was indicated in the right figure. Left is the corresponding figures of absorption and emission from Alq₃ and DCM. Energy of Alq₃ was transferred to DCM non-radiatively by the interaction of dipoles after Alq₃ absorbed the energy from the UV pump^[21].

3.2.3 共轭聚合物

共轭聚合物材料是有机半导体材料中极为重要的分支^[48]. 共轭聚合物即使在固态下也有很高的光致发光量子产率. 在许多大分子材料中已经观察到激光发射现象, 特别是在 PPV^[49-51] 和聚芴^[52-54] 的体系中. 并且, 基于 MEH-PPV 掺入 F8BT 这两种聚合物混合的主客体体系已经被证实有激光发射的现象^[26]. 类似的, Xia 还报道了 F8BT 与 P3HT 共混, 使得常用的太阳能电池给体 P3HT 实现低阈值激光发射^[55]; 以及通过 F8BT 链取向^[56] 改善平面波导性能, 降低激光阈值. Lin 报道了基于聚芳基芴的 β 相材料的激光发射现象, 激光阈值 ~ 40 nJ^[57].

3.3 其他新材料

最近, 许多新类型的材料也被应用于有机激光的领域. 例如拥有高度自排列结构的液晶材料^[58], 可以形成适用于激光的光学能隙. 增益的单元可以是液晶结构中有有机染料, 也可以是形成液晶的材料本身^[59]. 而 Gather 和 Yun 报道了一种更加新颖的激光增益介质, 它是一种光子生物学上常见的成像追踪材料, 即绿光蛋白质, 在此基础上获得了单细胞活体激光^[60]. 这种材料的未来应用可以是生物成像, 因为, 细胞在激光发射的情况下依然存活, 有望可以据此制备生物自聚集或者自加热的激光介质^[61]. 近两年来, 在有机太阳能电池领域, 基于有机无机杂化的卤化物钙钛矿材料因其超出预期的高能量转换效率引起了广泛的关注. 从 2006 年 Miyasaka 课题组报道的最初结果 2.2%; 到了 2013 年, Grätzel 课题组^[62] 和 Snaith 课题组^[63] 通过改善薄膜表面形貌控制, 已经将钙钛矿太阳能电池的效率提高到了 15% 左右; 2014 年, Service^[64] 已经报道了接近 20% 的能量转换效率. 除了在太阳能电池方面的巨大进展, 钙钛矿材料在激光方面的应用也受到人们广泛的关注. Xing 等在对钙钛矿材料激发态行为研究^[65] 的基础上, 进一步报道了钙钛矿材料的激光发射行为^[66], ASE 阈值 $10 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 拓展了钙钛矿材料在有机激光方面的应用. 但是由于钙钛矿薄膜的表面相对粗糙, 导致较高的光损耗, 激光发射的阈值会相对较高, 且钙钛矿材料作为激光增益介质, 其环境稳定性也需要进一步改进, 这些将成为钙钛矿激光的主要研究方向.

3.4 有机激光材料的比较

不同的有机激光材料, 包括惰性基体中的染料、主客体体系、共轭聚合物、小分子和枝状化合物等等, 可以根据固体形态、分子间作用、光学性能的不同特点加以分类.

3.4.1 固体形态的区别

首先, 通过制备方法的不同, 我们可以区分出块状的增益介质和薄膜材料. 块状增益材料是几毫米到几厘米尺度的棒, 被打磨抛光到一定的光学精度, 然后安装在具有宏观尺寸的激光微腔内^[67]. 这种棒的制备一般是把有机发光体嵌入到单体中, 比如甲基丙烯酸甲酯, 然后再聚合^[67], 或者把发光体用溶胶凝胶法置入到玻璃当中^[68]. 而薄膜材料就可以利用热蒸镀或者溶液法制备. 假若小分子(包括染料)是中性的, 则可以使用蒸镀, 但是聚合物因为分子量太大就不行. 溶液法制备方法包括了旋涂^[69], 浸涂, 刮刀法^[70]或者喷墨打印^[71]. 聚合物大多都可以用溶液法制备薄膜, 小分子只要溶解性好也是一样. 一些溶解性不佳的聚合物可以通过在侧链上加上功能化的基团, 或者在主链上共聚一些溶解性好的嵌段, 来增大聚合物的溶解性. 另外还有一些非共轭的聚合物比如PMMA也是可溶的, 这样只要把染料掺杂进去, 就也可以达到溶液法制备薄膜的目的.

3.4.2 分子间作用的区别

染料和半导体分子间相互作用存在不同, 而这种差异对激光行为造成的影响也可以在宏观的尺度上而非分子尺度上加以区分. 在有机半导体的薄膜或者主客体体系中, 激-激猝灭, 激子扩散, 光生载流子以及周围环境^[72-75]都可以猝灭激发态, 从而使得此类激光介质的光物理性质与简单的四能级结构所表现出来的有很大不同, 这些现象在共轭聚合物体系中已经被广泛研究^[74,76]. 并且在主客体体系中也是真实存在的: 比如Alq₃: DCM混合体系的激光动力学受到Förster传递动力学^[77]以及客体DCM的单线态激子被主体Alq₃的光生三线态激子猝灭的同时影响, 相反的, 如果是把发光体加入到惰性的基体中, 分子间作用就会减少并且激光物理的行为就会相对简单一些. 在这个意义上看, 在光学惰性的基体中的染料和有机半导体的激光特性的不同与分子间作用是很有关系的.

3.4.3 光学性能的区别

染料和有机半导体之间有许多类似的性质, 比如这两种材料的发射光谱都很宽, 且可以通过对结构的调控来对发射光谱进行调节, 而且都是准四能级结构的材料. Samuel和Turnbull^[78]认为在讨论有机半导体相对于染料的不同, 必须考虑到以下三点: 1)有机半导体在薄膜中依然有很好的光致发光量子产率, 而有机染料则需要充分的稀释才行, 这使得有机半导体在固态下对于抽运光的吸收和增益要强于染料, 2)有机半导体可以通过旋涂或者打印制备成薄膜器件, 3)有机半导体能够传输载流子(尽管迁移率还远不及无机半导体材料, 见下面讨论), 这点对于电抽运尤其重要.

然而在实际情况中这些标准其实都不是绝对的, 大多数时候是模棱两可的, 许多分子几乎不能完全符合以上的某一条规律. 它们可能在溶液中有很高的荧光量子效率(符合人们对于染料的经典定义), 但是他们同时又可在薄膜中表现出良好的发光特性以及激光行为, 这些也证明他们有半导体的性质. Ishow等^[39]报道了不对称结构的星型三芳胺衍生物starbust triarylamine derivatives, 在环己烷溶液和薄膜中都表现出了0.2到0.8范围内的荧光量子效率; 并且这种材料制备的薄膜在光抽运激光中也表现出了极低的阈值^[40]; 另外在OLED器件中可以使用20 nm厚度的此种材料的薄膜作为载流子传输层^[38]; 值得一提的是此种材料既可以蒸镀也可以用溶液法制备. 这个例子中的材料同时混合了染料及有机半导体性质, 说明了这两种分类之间存在一定的重叠和模糊之处. 历史上, 人们之所以提出区别于染料的有机半导体的概念, 主要是出于电抽运器件中传输载流子的实际需要. 正因为目前阶段大部分有机激光的实验和研究是在光抽运的条件下开展的, 所以严格的区分染料和半导体似乎并不是很有必要.

4 有机激光材料的光物理特性

4.1 增益效应

激光器之所以能工作是因为其中包含的能对光波进行放大的增益介质. 与单纯的光子吸收不同, 如果入射光子与被激发的增益材料相互作用, 并且从激发态额外释放一个与入射光子频率、方向都一致的光子, 这个过程就被称为受激发射. 也就是说当光波经过在增益介质内传播, 发射出了更多

的光子、产生了更强的光强, 并且随着距离的增加呈指数关系增强.

受激发射理论最早由爱因斯坦提出, 并且他进一步指出粒子数反转是实现受激发射的必要条件, 而粒子数反转只能在三能级或者四能级系统中才能实现.

4.2 吸收截面

有机激光介质的吸收截面 σ_{abs} 在所有材料中是最大的, 一般都在 10^{-16} cm^2 的量级上. 在一个纯净的小分子薄膜中, 如果分子的密度 $n \approx \rho \times N_A / M = 1.3 \times 6.10^{23} / 460 \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, (ρ 表示的是薄膜的密度, N_A 表示阿伏伽德罗常数, M 表示分子量, 这里使用的是 Alq_3 的数据), 可以推测处有机材料中光被完全吸收的典型厚度为 $L_{\text{abs}} = (\sigma_{\text{abs}} n)^{-1} \sim 100 \text{ nm}$. 由上可得: 首先, 基于有机增益材料的薄膜激光器件可以实现; 其次, 由于吸收与受激发射截面积的量级是一致的, 有机增益介质的高增益也是可以预期的^[79].

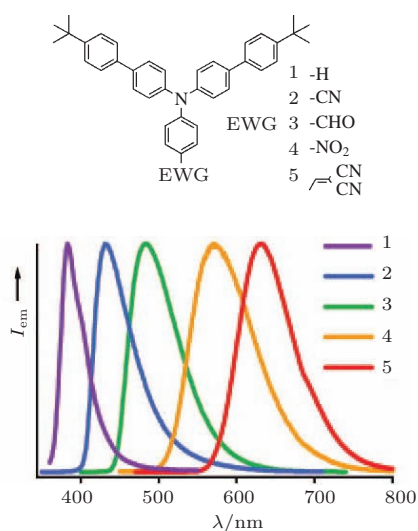


图6 (网刊彩色) 化学结构调整改变有机材料激光发射波长的示意(在三苯胺上连接上不同的拉电子基团, 随着拉电子能力的增强光谱发生红移^[39])

Fig. 6. (color online) Schematic of wavelength tuning of organic laser materials by adjusting the chemical structures. Red shift was observed due to the enhancement of electron withdrawing by connecting different functional groups of electron-withdrawing on the triphenylamine^[39].

4.3 发射光谱

有机材料的荧光光谱很宽, 这使得在一个比较大的范围内调节发射光谱的波长成为可能. 无机激

光, 受材料本身以及晶格匹配的限制, 发射波长一般来说是固定的. 有机激光材料受益于化学结构的灵活性, 可以通过改变分子结构来调节光波的发射范围: 改变有效共轭长度, 或者改变分子或者某个嵌段上的 π 轨道电子云的分布. 例如, 多并苯系列材料, 从苯开始增加苯环至并五苯, 可以导致吸收谱的红移^[80]. 另一个有效的化学调控的方法是利用不对称的推拉电子结构, 改变分子内的电子传输特性. 随着吸电子基团的增加, 材料激发态的偶极距会增大: 则在薄膜内或者在一定极性的条件下, 斯托克斯位移就会增加, 并最终导致发射红移.

4.4 有机激光材料的测试

判断某一种材料是否有光学增益行为(即能否作为激光材料)以及增益的大小, 通常采用瞬态吸收实验或放大自发辐射(amplified spontaneous emission, ASE)测试作为判定分析的手段.

4.4.1 瞬态吸收测试

瞬态吸收实验是一种通过物质受光激发对其光化学反应过渡态的变化进行超快测量的纯光学测试. 样品被一个瞬时脉冲激发, 产生光激发态, 随后用一个延时的探测脉冲来测量因为激发态引起的样品透光率的变化. 如果测量的时间分辨率和激光脉冲的脉宽在同一量级(一般来说是 100 fs), 通过调整抽运以及探测脉冲之间的延迟时间的长短, 就可以得到透射光强随时间改变的性质. 新形成的光生激发态会吸收一部分特定波长的光, 其他波长的光则会因为基态粒子数较少而只有极少一部分被吸收. 如果在样品中有净增益, 则探测脉冲在经过样品后会因为受激发射而增强. 图7中展示了一个瞬态吸收的例子, Ruseckas等^[81]报道了利用 poly[3-(2, 5-dioctyl-phenyl)-thiophene] 薄膜进行的瞬态吸收实验, ΔA 的正值部分与激发态的吸收有关, 而负值部分与基态吸收以及受激发射有关. 材料的净增益光谱取决于材料的增益光谱以及激发态和基态的吸收, 净增益为材料的增益减去吸收. 曾有一系列关于 poly(p-phenylene vinylene) 即 PPV 材料观察到了激光发射现象报道, 且人们也对其中的动力学开展了研究^[76,81-83]. 这些研究一方面证实了有机材料中可能获得很大的光增益; 另一方面也指出了增益寿命较短, 只有皮秒量级. 激发态的寿命短对于激光材料来说是一个缺点: 因为这这就要求抽运源的重复频率高, 以保持粒子数反转, 但是过高的抽运

源重复频率会导致激发态间的相互猝灭, 这是一个无辐射的过程.

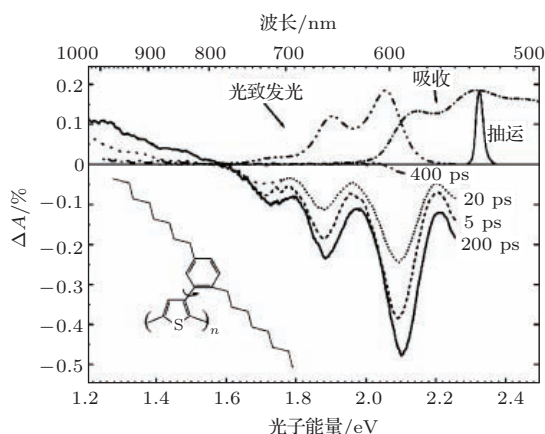


图7 插图为 poly[3-(2, 5-dioctyl-phenyl)-thiophene] 的结构式, 在 1.8 到 2.15 eV 之间的吸收衰减主要因为受激发射, 图中也可看到增益随光谱位置以及时间变化的的情况. 瞬态吸收测试更多的是从内在机理方面去对材料增益进行测量, 并且可以对整个发射光谱进行超速探测, 给出光学增益的动力学 [81]

Fig. 7. Transient absorption of poly[3-(2, 5-dioctyl-phenyl)-thiophene] (inset) corresponding to the excitation at different energy level from 1.8 to 2.15 eV. The variation of gain related to the wavelength and the time change was clearly indicated [81].

4.4.2 放大自发辐射 (ASE) 测试

另外一种测试方法是 ASE 测试, 即放大自发辐射, 是相对简单的一种方法. ASE 测试是指自发辐射所产生的光, 在增益介质中受激辐射过程实现光学放大. 将有机活性增益材料在石英衬底上制成平面光波导. 抽运光通过光阑、狭缝以及柱面镜最终形成一个窄条入射在有机薄膜的表面, 材料发光沿着窄条的方向通过有机层内形成波导, 自发辐射会在波导内被受激发射放大. 如果材料有了净增益, 则会有出射光沿着窄条的端面在薄膜的侧面发射出来, 随着激发光强度的增加, 我们会观察到一个比起光致荧光光谱要窄得多的谱线, 这个现象被称为无镜面激射. 在 ASE 测试中, 薄膜内的自发辐射的作用类似于瞬态吸收测试中的探测脉冲. 并且端面出射光的强度会随着窄条的长度的变化表现出超线性的行为, 通过一些简单的数据处理, 便可以得到材料的净增益: 这个方法被称为变窄条测试法 (variable stripe length, VSL) [38,40,41]. 在 ASE 测试中输出光强 $I(\lambda)$ 与光增益系数 $g(\lambda)$ 有以下关系:

$$I(\lambda) = \frac{A(\lambda)I_p}{g(\lambda)} [\exp(g(\lambda)l) - 1],$$

$A(\lambda)$ 是一个与发射截面有关系的常数, I_p 抽运光的光强, l 是窄条的长度. 所以在 ASE 测试中通过改变窄条的宽度获得出射光的光强的变化, 再经过上式的计算处理就可以得到材料的增益 $g(\lambda)$. 这种测试材料增益的方法最先应用在无机半导体硫化镉中 [84], 后成为有机激光材料增益测试的通行做法 [41,85,86]. 使用这种方法测试得到的有机材料增益系数值大约在 10^0 — 10^2 cm^{-1} 的范围内. 另外如果将窄条的宽度固定, 而将其不断移动远离薄膜的边缘使得光在薄膜内要传播过一段没有抽运光照射的区域, 使用这个方法可以很方便的测定波导内的损耗. 有机共轭聚合物的薄膜波导损耗一般在 3 — 50 cm^{-1} 范围内, Berggren 等报道了在混合有机薄膜中波导损耗更低, 最低只有 0.6 cm^{-1} [87]. ASE 测试的突出优势在于它的方法比较简单, 且与波导激光器结构类似.

5 有机激光器的结构

5.1 光学谐振原理

如前所述, 由谐振腔引入的有效的反馈环路是组成任何激光系统的一个基本要素. 一个激光器首先有光增益物质通过受激发射对光进行放大, 然后通过反馈结构使得光波在谐振腔内来回振荡, 在谐振腔内部建立一个密集相干的光学区域. 这种光学反馈系统就被称为光学谐振腔或者光学微腔. 图 8 示意了两种最基本的光学微腔, 左边是最简单的一个微腔结构, 包括两个反射镜, 中间是增益介质. 其中一面镜片 (输出耦合镜) 是一个部分反射镜, 通过控制部分反射镜的反射率来控制从微腔内输出的光能量的大小. 右边是一个环形微腔的示意图, 环形微腔一般由三面以上反射镜组成, 增益介质被置于中间, 光波在微腔内形成回路.

微腔对于激光的输出能量也有决定因素, 并且对于激光的阈值以及输出效率也影响很大. 如果在一个微腔内能形成持续的振荡, 在一个环路来回内的增益介质内的增益必须至少与光学损耗相平衡. 所谓激光阈值, 是指当抽运源的能量达到某个值时, 一些光波的能量会随着抽运频率的增加而线性的增加, 这部分光就会成为高度相干的激光光束从微腔中输出. 因此, 光学微腔的损耗越低, 形成激光振荡所需的光学增益就会越低. 所以说低损耗的光学微腔可以有效的降低所需抽运源的强度.

激光在达到阈值前后的表现是截然不同的, 这

种现象可以理解成许许多多光学模式都转化成了能够发射出激光模式. 在抽运接近阈值时, 通常认为有 10^6 到 10^{10} 个光谱以及空间模式可能同时起振, 可能会发射各种波长或者空间模式的光. 随着抽运值提高, 各模式之间会产生竞争, 只有众多模式中的某一种最有利的模式会逐渐得到加强. 当抽运能量超过阈值时, 一种或几种模式(对于给定微腔损耗最低的)的受激发射将迅速占据光输出的主导地位, 在微腔内形成稳定的、彼此相干的光学振荡.

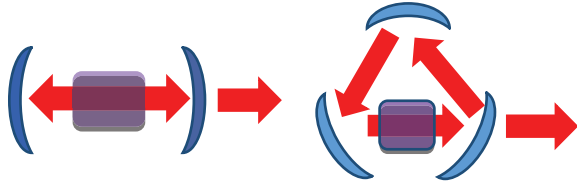


图8 左为线性 Fabry-Perot 微腔, 两面反射镜之间是增益介质; 右边是一个简单的环型谐振腔, 由三面反射镜围绕增益介质组成

Fig. 8. Left indicates the linear Fabry-Perot microcavity. The gain medium was located between two reflection mirrors. Right indicates a simple cycle resonant cavity, with the gain medium surrounded by three reflection mirrors.

微腔对于输出效率的影响体现在, 输出耦合损耗与微腔整体损耗之比决定了最终微腔输出的斜率效率. 为了得到高效率的激光, 有效输出耦合损耗必须在微腔整体损耗中占有较大的比例. 而整个微腔的损耗包括了微腔内各个部分的吸收、散射、镜面的透射等等因素. 为了优化激光的能量的输出属性, 必须选择一个低损耗的高质量的光学微腔.

5.2 谐振腔结构

激光谐振腔有很多的形状和构造, 通常都要比上文提到的最简单的线性 Fabry-Perot 微腔或者环微腔要复杂. 这些不同的设计有利于适应不同的增益介质. 最初的有机激光研究是把染料溶液置于宏观尺寸的微腔内完成的 [3,88]. 这类谐振腔通常包含了两面反射镜, 分别放置在聚合物块状固体或者装有有机溶液的透明容器两端. 其中一面镜子通常是一个衍射光栅: 通过旋转, 就可以选择在谐振腔内被反射并最终转化为激光的波长. 这种大尺寸的微腔通常有很大的输出能量, 能达到毫焦量级, 但是同时阈值也相当大.

在前文提到了把染料或者有机半导体加入到聚合物基体中的一个主要动机就是为了能够使用

简单廉价的溶液方法制备微米级别厚度的薄膜. 小分子的中性有机半导体还能够使用热蒸镀的方法来制备薄膜, 这种方法能够很好地控制膜的厚度和光学质量. 最简单的薄膜有机激光使用的谐振腔结构是二维的平面光波导结构. 在本文的后面将关注薄膜激光器件, 并简单的说明几种常见的薄膜激光器件的谐振腔结构.

5.2.1 平面光波导结构

在一个平面光波导结构中, 谐振腔的轴线平行于薄膜平面: 光子在增益介质中传播的距离很长(几个毫米), 这使得光波的增益很高. 在这种结构当中, 光是以波导的形式在折射率相对较高的有机层内传播, 两边分别是折射率比较低的基底(如石英)以及空气. 对于有机层来说, 大约几百纳米量级的厚度就可以提供很好的单模波导输出 [89]. 光学上的反馈可以通过以下几种途径获得.

5.2.1.1 Fabry-Perot 波导

在无机半导体激光二极管中, 为了形成微腔的镜面, 一种比较简便易行的做法便是把晶态的无机半导体沿解理面切割出平整的切面. 但是有机半导体大多是无定形态的, 所以这种切割的技术很难在有机薄膜上获得高质量的切面.

Kozlov 等 [18] 报道了基于 100 nm 厚 Alq_3 /DCM 异质结作为光增益介质, 使用 1 mm 长度的微腔 Fabry-Perot 谐振腔结构. 激光波与增益介质之间的相互作用距离很长, 激光阈值很低(大约 $1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), 量子斜率效率达到 70%. 但是最后获得的出射光斑的质量很差, 发散角很大, 这是由于在波导末端的亚波长小孔衍射.

5.2.1.2 分布反馈式激光

为了避免切面不平整的造成的界面高散射损耗和低镜面反射率, 使用衍射光栅是一种很有吸引力的选择. 使用周期性的衍射光栅可以在给定的波长范围内提供很高效率的反馈. 这种光栅可以很容易的集成到平面光波导结构中, 同时能有效的避免切割平面带来的缺陷. 在这个结构中, 周期性的光栅可以保证很高的反射系数, 同时激光波与有机增益介质长距离的相互作用可以保证低阈值的激射. 人们可以把这种周期式的表面结构分为两类, 即分布式布拉格谐振腔 (DBR) 和分布式反馈结构 (DFB).

一个 DFB 激光器是把活性材料的薄膜制备在具有光栅结构表面的基底上. 而光波在波导内传播

并被周期性的褶皱所散射. 如果散射波相干耦合, 就会在不同于光波谐振的方向上产生一个布拉格波. 这个物理过程的机理的描述需要用到 Kogelnik 和 Shank^[90] 提出的模式耦合原理. 对于一个给定光栅周期, 只有一些波长能够在入射波相反方向产生相干干涉并且产生反馈, 进而激射出激光. 反馈光波的带宽(中心布拉格波长附近的禁带宽度)与褶皱的深度有关系. 而中心布拉格波长 λ_{Bragg} 可以由下式描述:

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2n_{\text{eff}}\Lambda,$$

λ_{Bragg} 就是激光发射的波长, Λ 表示光栅结构的周期, m 是一个整数表示衍射的级数, n_{eff} 表示的是给定波导来说的有效折射率. 对于一级衍射, 即 $m = 1$ 我们可以得到 $\Lambda = \lambda/(2n_{\text{eff}})$. 对于这种结构来说, 一个比较大的问题是出射光需要通过高反射的布拉格镜输出, 并且由于波导的横断面积小所以出射光斑的离散很厉害. 使用二级衍射光栅可以避免以上两个问题: 对于二级衍射而言, $\Lambda = \lambda/n_{\text{eff}}$, 一部分光在垂直于波导平面的方向上被衍射, 最终实现面发射^[50,52]. 虽然二级衍射光栅的阈值比起一级衍射光栅可能会高一些, 但是这种光栅结构更加有利于光从微腔中的输出.

基于不同有机材料的简单一维 DFB 激光被广泛报道, 包括聚合物^[50,52,91,92] 和小分子^[43,45,93-96] 都有, 这些结果基本覆盖了可见光谱的全部范围. DFB 激光的另一个好处便是可以通过调节薄膜厚度(改变有效折射率)或者光栅结构的周期可以很方便地对激光发射波长进行调节. 以上这些机理在二维的 DFB 光栅中依然适用, 这种周期结构类似于二维光子晶体^[97,98], 厚度与折射率都是在两个维度上同时被调制. 最近以来, 对于方形、六边形、同心圆等这几类二维光栅研究很多. 在这些二维的谐振腔内, 光学反馈是在薄膜内的多个方向上同时作用, 这使得精确控制有机激光光斑的光谱以及空间特性光学能带调控成为可能. 例如 Bradley 等的课题组就报道了使用二维 DFB 结构^[52,99,100] 可以很显著地改善光栅的空间特性并且也可以降低激光的阈值^[99]. (远场的图案一般都与光栅的构型有关, 例如正方晶格光子晶体的远场图案是一个十字形光斑; 又或二维 DFB 光栅的远场图案是个方位角极化的环形^[100]). 近期全息聚合物分散液晶 (HPDLC) 也引起了许多学者的关

注^[33,101], 实际也只是 DFB 光栅的一种, 但是不需要复杂精密的电子束曝光和刻蚀.

5.2.1.3 DBR 激光

对于 DFB 而言一个潜在的问题就是在图案化的过程中引入表面的不平整, 厚度的调整有可能会因此带来非相干的散射, 并最终导致很高的损耗. DBR 结构的腔型同样可以获得低阈值的激光输出^[102]. 这种结构通过高低两种折射率的材料交替排列组成的周期结构, 每层材料的光学厚度为中心反射波长的 1/4. 因此是一种四分之一波长多层系统, 相当于简单的一组光子晶体. 相同的原理可以在波导中使用, 把宽度呈半波长整数倍的周期性图案集成到波导内. 在激光器中, 靠外的两边有纳米压印图案来确保布拉格反射^[40,103], 这些图案起到布拉格反射镜的作用, 来选择性地反射特定波长的光. 这种结构的好处是, 增益介质被沉积在没有光栅结构的位置(不同与 DFB), 所以材料本身是一个平面不会形成褶皱, 所以由有机薄膜散射带来的损耗被降低.

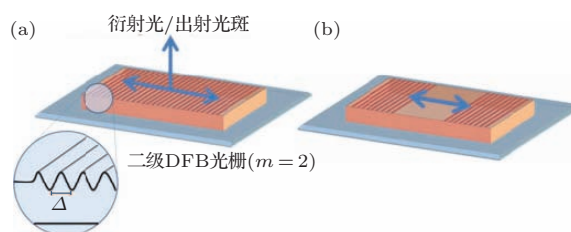


图9 (a) 为一维 DFB 光栅结构的示意图(在这个例子里面光栅为二级, 即 $\Delta = \lambda/n_{\text{eff}}$, 出射光从垂直于薄膜平面的方向上发射出来); (b) 示意了一个简单的 DBR 光栅结构, 可以看到中间的部分没有光栅结构, 因而有机材料不会直接沉积在光栅上.

Fig. 9. (a) Schematic of one-dimensional DFB grating; (b) schematic of simple DBR grating. Such design of structure includes a smooth middle part without grating, therefore, avoiding the direct deposition of organic materials on the grating.

5.2.2 微腔结构

5.2.2.1 垂直腔体表面发射微腔

另外一种构建谐振腔的想法是受到 OLED 器件的启发, 把激光增益介质放入到两组反射镜之间, 在垂直方向上构成所谓的 Fabry-Perot 谐振腔结构(谐振腔的轴线垂直于薄膜的平面). 这种结构在无机激光中已经得到了成功的应用, 名为表面发射的垂直微腔激光 (VCSELs). Tessler 等报道了以 PPV 作为增益介质, 使用一个宽带高反的 DBR 镜和一个部分反射的银镜作为输出耦合镜,

可以得到高 Q 值的激光^[104]. PPV被直接旋涂在DBR镜片的表面,厚度为100 nm,银镜随后被蒸镀在有机层的表面.只有几个纵模模式可以在微腔中有效振荡,当抽运光的能量超过激光阈值($200 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$),最终可以实现单模输出.受到这个工作的启发,很多基于不同的有机增益介质的平面微腔激光都被报道出来.如果把聚合物放在两面DBR镜之间^[105],或者在低温的条件下直接把DBR镜制备在聚合物的表面上^[106],微腔的 Q 值(与激光的阈值有关)可以进一步提高.还有一些研究者使用小分子作为激光介质:比如有课题组报道把Alq₃:DCM混合体系做在DBR-金属^[104]或者DBR-DBR^[58]微腔结构中.最近Sakata和Takeuchi报道了使用便携式UV激光二极管作为抽运光源的微腔激光^[107].Canazza等^[108]报道了全聚合物的基于PVK (polyvinylcarbazole)和CA(cellulose acetate)交替作为布拉格反射镜的DBR微腔,实现F8BT激光发射.Liao等^[109]也利用相似的结构,两种染料PM597和LD700作为活性材料获得了生物应用窗口700 nm左右的激光发射.

5.2.2.2 曲面微腔发射

因为有机材料可以很容易地制备成薄膜或者其他形状,所以很多在无机半导体中难以实现的新型构型可以很容易地利用有机材料实现.首先便是微环激光,把聚合物的薄膜沉积在光纤或者金属线的表面一圈,便可形成微环^[110,111].这对于无机材料来说很困难,但是对于有机聚合物材料来说,只需要把光纤直接浸入有机溶剂之中.在光纤一圈便形成了环状微腔^[112],光在聚合物与周围介质的界面上反射形成光波导.因为光纤一般直径都在几个毫米左右,光波绕光纤一圈要传播很长的距离,因此反馈模式通常混合了回音壁以及波导模式^[113,114].利用微环可以获得低阈值的激光,阈值大约 $1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[114,115].而抽运光可以从光纤的芯或者横截面输入,从而改善抽运光的光学图案^[116].

类似的,利用平板印刷以及刻蚀可以在有机薄膜上做出直径几毫米的圆碟形图案(图10(c)),形成微碟结构.微碟结构也同样使用回音壁结构,也可能混有Fabry-Perot振荡.如果碟的形状更加复杂^[117],比如方形或者五角星,那么最终输出的模式图案可能会很复杂,这便允许我们研究量子混沌以及混沌激光^[118].最近,Lu报道了使用有机单

晶做增益介质的on-chip微碟结构,并且通过使用PDMS封装使得激光的寿命增加了两倍^[119].

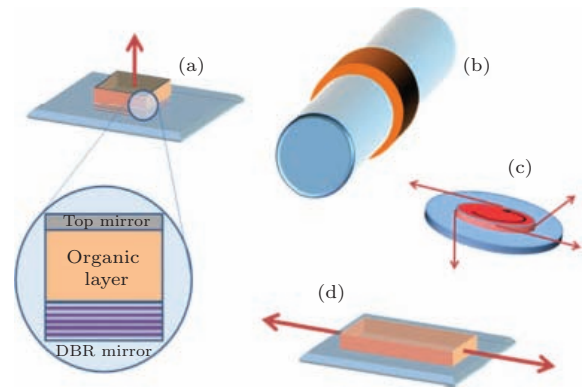


图10 各种类型的有机激光谐振腔结构 (a)垂直Fabry-Perot微腔; (b)微环谐振腔; (c)微碟谐振腔; (d)平面Fabry-Perot光波导

Fig. 10. Different resonant structures of organic laser. (a) Vertical Fabry-Perot micro-cavity, (b) micro-cycle resonant cavity, (c) micro-plate resonant cavity, (d) planar Fabry-Perot optical waveguide.

微球结构^[120],实质上便是三维的微碟结构.它可以通过叠印或者同时把几个微碟融在一个疏水的表面上构成一个液滴.这些微球结构共同的特征便是无序的发射,这是因为光在各个辐射方向上都有发射.往往需要再在谐振腔的结构上加以调整来控制这种无序发射的情况^[117].

5.2.3 垂直外延微腔面发射

DBR或者DFB,微碟或者微环激光有一个明显的缺点:出射光斑是不均衡或者说离散得很厉害,这严重的制约了有机激光的应用前景.相反地,如果是外延的大型尺寸的谐振结构中,使用染料掺杂的聚合物作为增益介质,就可以获得比较圆的,离散角小的光斑(光斑的离散性由给定横断面面积,衍射定律决定).但是这种结构是以牺牲薄膜器件的便携性和制备工艺简单为代价的.最近有人报道了将无机材料中常使用的VECSOL结构^[122]引入到有机激光器件,在薄膜激光器件中也可以获得规整、离散较小的光斑.一个VFCSOL器件包括了一个涂有有机材料的镜面,和一个可以移除的凹面镜.宏观尺寸下的微腔(通常是几个厘米)决定了激光的模式,并且TEM₀₀的横模模式在此微腔中被最终输出.这个器件结构也有极高的光转换效率^[123](大于50%)并且输出的能量也很大(大于30 μJ).这些结果比起DFB结构下的斜率效率(几个百分点)还是要高很多的.

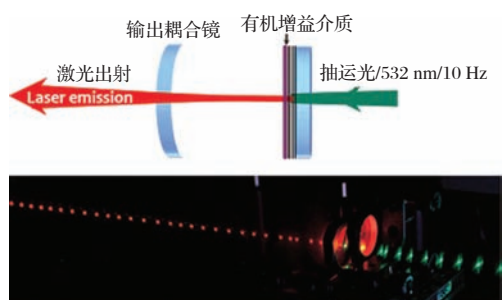


图 11 VECSOL 的机理图以及实际工作的照片^[121](上图右边是一个对于抽运光高透, 对于激光高反的镜片, 左边是个可移除的凹面镜)

Fig. 11. Mechanism schematic and the real picture^[121] of VECSOL. Left shows a removable concave mirror. Right indicates a mirror which is transparent to pumping light while highly reflective to laser.

6 有机激光器的研究现状及展望

抽运源是激光器的三个基本构成要素之一, 选择合适的方式激励有机材料的原子体系, 实现材料介质中的粒子数反转, 维持高能级的粒子数比低能级的粒子数多, 才能保证激光的连续输出. 目前有机激光器的研究分别基于电抽运和光抽运这两种不同的抽运源展开.

6.1 电抽运有机激光的研究现状

早在 1996 年^[12], 首个光抽运的有机固体激光器件就已报道. 并且电抽运有机固体激光被公认为可望成为新一代超轻便、廉价、可调谐、柔性激光器件的最重要的途径. 但是电抽运有机激光(或者称为有机激光二极管, OLD)至今仍未实现. 2000 年 Schön^[124] 报道了其使用并四苯晶体在电抽运有机激光方面的进展, 但是文章(也包括其署名的其他文章)随后被撤回^[125], 成为有机激光研究史上一个遗憾的造假事件. 陆续也有人声称自己在电抽运激光上取得了进展: Yokoyama 等^[126] 报道了边发射的 OLED 器件的光谱窄化的现象, 他把这些现象归结于受激发射. Tian 等^[127] 报道了相似地发现并且认为收集光信号时的不准确而非光增益, 是导致发射光发生非线性改变的原因^[125]. 在这两个例子中, 光谱窄化的现象都可以用在截止频率端的谐振漏模来解释^[126]. Liu 等报道一种基于 OLED 构型的电抽运微腔有机激光器件, 阈值低得不可思议^[128]. 但是 Samuel 等发文讨论并认为这些结果并非激光^[129]. 还有很重要的一点, 已经报道的所

谓的受激发射是在连续激发的条件下, 这本身就有问题^[126]: 如果能在光抽运的条件下发射连续激光本身就是一个非常重要的突破. (Nakanotani 报道过这方面的结果^[130], 但是因为与之前相同的原因, 即认为是谐振腔漏模, 而受到质疑).

6.2 电抽运有机激光的发展瓶颈

要实现电抽运有机激光是十分复杂且艰巨的任务^[27,131,132], 比起从前, 人们也更加清楚明白这其中的挑战. 虽然过去的十数年间, OLED 器件在发光和效率方面获得极大的进展, 但是这些进展并没有能直接转化到有机激光领域. 比如, OLED 领域的重大突破来自于对磷光材料中三线态激子的应用, 但是这对于有机激光领域毫无用处^[133]. 这一类材料 OLED 的效率几乎提高了 4 倍, 因为载流子复合产生的激子有 75% 都是三线态. 但是, 磷光并不适合激光(人们试图在磷光材料 Ir(PPy)₃ 或者 Btp₂Ir(acac) 中观察 ASE 现象的努力失败了^[134], 这是因为三线态 T₁—T_n (n 大于 1) 吸收能带在光谱上与 T₁ 到 S₀ 发射能带是相互重叠的, 导致了较低受激发射截面).

OLED 与激光之间最大的区别在于激光发射需要净增益(即光的放大超过了所有的损耗, 包括材料和环境的因素), 然而荧光发射是一个线性的无阈值体系: 因为 π 共轭系统的激发态寿命很短(通常几百皮秒至几个纳秒), 相比于 OLED, 激光需要更高的激子复合率. 为了估算驱动一个有机激光二极管所需的电流密度, 需要通过考虑光抽运激光器件结构中的损耗来间接计算. 从光抽运 DFB 激光的结果出发, 可以得出类似的电抽运激光器件的驱动电流密度大约为 100 A·cm⁻²: 这个数据是由 Alq₃: DCM 体系至于两层 Alq₃ 之间得到的^[135], 在 PPV 体系中也估算出类似的结果^[136]. 这个数值是一个下限值, 实际上, 在脉冲式的 OLED^[137] 或者发光场效应晶体管^[138] 中, 电流密度的数值已经可以达到 kA·cm⁻² 量级. 在酞菁铜的薄膜中, 电流密度可以达到 128 kA·cm⁻², 但是即便在如此大的电流密度之下, 我们仍然没有观察到激光发射行为. 这清楚地表明, 相较于光抽运而言, 电抽运有激光发射有更高的额外损耗. 这种损耗的来源之一是电极对激子的猝灭, 电极对光子的额外吸收, 载流子(偶极子)和三线态造成的猝灭. 下面我们就简单总结一下这些方面的影响.

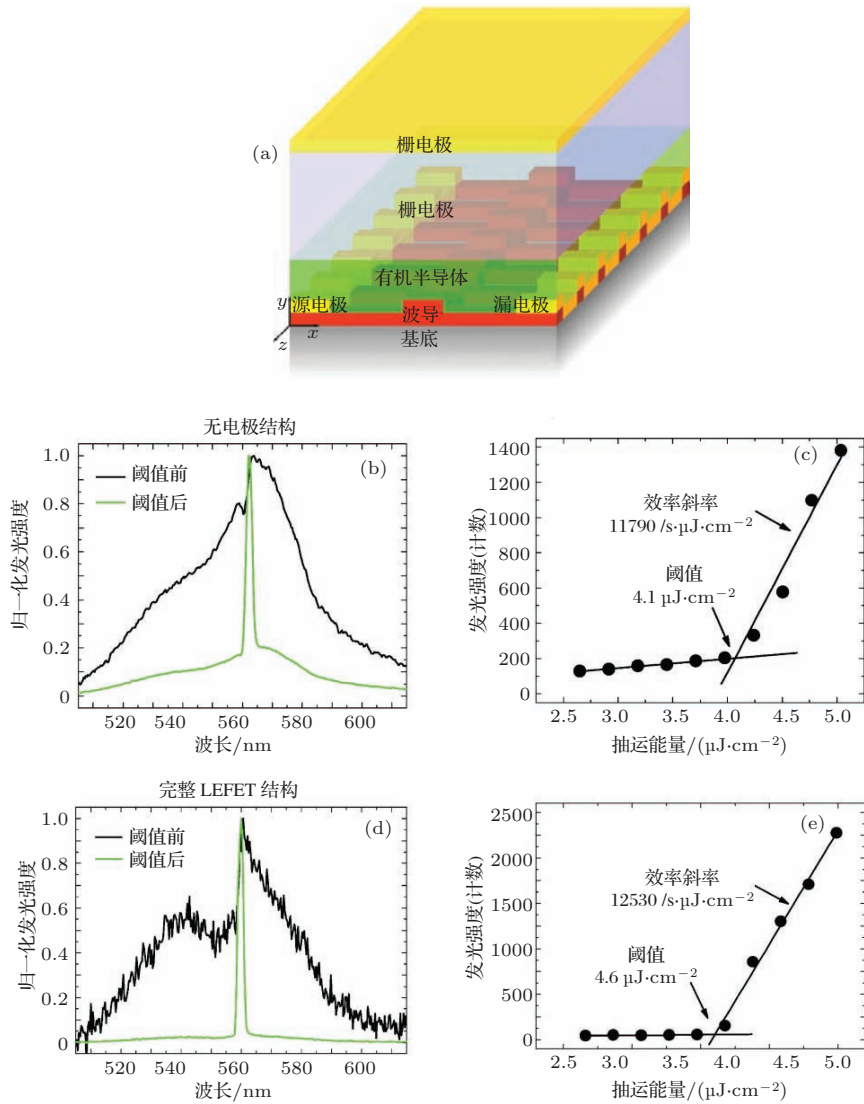


图 12 在 FELET 结构中应用 DFB 光栅结构的示意图^[46] (b), (c) 对应没有电极的器件光谱与输出输入曲线; (d), (e) 对应于有电极的器件的光谱与输出输入曲线
 Fig. 12. Structure schematic of FELET with the application of DFB^[46]. (b), (c) Corresponds to the spectrum and characteristic curve of input and output of the devices without electrodes; (d), (e) Corresponds to the spectrum and characteristic curve of input and output of the devices with electrodes.

6.2.1 金属电极的影响

首先, 用来电注入的金属电极是一个很大的损耗源. 在波导结构激光器中(比如DFB激光器)光抽运激光的阈值十分低, 这是因为光增益介质的相互作用距离很长, 此种激光器结构是未来电抽运有机激光二极管的一个重要设计思路. 但是, 从高反射系数的活性层中漏出的导模与金属电极的吸收恰好是重叠的. 由于这个原因, 导致在有金属电极的结构中, 即使是无源的接触, 阈值也会较相同的光抽运结构增加很多^[139]. 如果仔细的设计接触点的形貌那么光学模式与电极吸收之间的重叠就会大大减少^[140], 例如在TE₂波导模式的节点上置入

接触点^[141], 使用厚度比较厚的电荷传输导电聚合物, 使得模式离电极的距离较远^[142], 或者透明的导电氧化物作为两个电极^[143,144].

6.2.2 载流子的影响

载流子(偶极子)本身在电抽运有机激光器中就是一个很大的损耗源. 因为它们的吸收带很宽, 会覆盖器件的发射带, 吸收激光光子或者猝灭单线态^[131]. 关于偶极子吸收这方面的量化解释目前还很少: Rabe等^[145]利用spiro-bifluorene这种空穴传输材料做了一个对偶极子吸收截面精确清晰的测量, 发现数值是很低的: 在560 nm到660 nm之间 $\sigma < 2.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. 这个结果验证了偶极子

对于激光的影响更多的是以偶极子—激子猝灭^[72]为主,而非直接吸收光子.实际上电极以及偶极子的这些不利的影响都是与有机半导体的迁移率较低有关.在无定形态的有机半导体中,载流子迁移率大约处于 10^{-5} — 10^{-2} $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的量级范围之内,而想要获得一个比较大的电流密度,就必须在电极之间有大量的偶极子输运.比较低的载流子迁移率表明了电阻会相对高,为获得一个比较大的电场,电极与电极之间的距离必须足够近.一种比较有前途的激光器结构是有机场发光效应晶体管(OLEFET)^[146],这种结构的优点在于有望同时解决金属电极与偶极子带来困难.这种结构的关键在于场效应下获得的载流子迁移率远高于OLED结构块迁移率^[147],可以获得极高的电流,在OLEFETs中已经实现几个 $\text{kA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度^[138,148].这个结构也同样能够将发光区域限制在远离电极的位置,这也客观上减少了电极对激子的猝灭.最近,已有在LEFET结构中使用DFB光栅,获得光抽运激光发射的报道^[67].尽管OLEFETs的结构的有机激光进展已经超过了OLED结构^[149],但是人们尚未在此结构中获得电抽运的激光.

6.2.3 三线态激子的影响

三线态激子的存在对于实现有机激光二极管也是极大的阻碍,并且它与前两点相比也是最难克服的.电抽运条件下,三线态激子比起单线态激子在数量上就要多很多:第一,因为三线态与单线态的生成概率比为3:1;第二,三线态的寿命很长(毫秒级^[150]),在长脉冲或者高重复频率的结构中容易堆叠起来,(因而对于有机激光短脉冲的光抽运更容易实现低阈值激光输出).在光抽运条件下,三线态激子只通过系间窜越产生,在短脉冲下工作的器件而言,三线态损耗可忽略不计.三线态激子的主要危害来自于它们对激光光子的吸收(会增加微腔的损耗),以及它们通过Förster无辐射偶极子间的相互作用造成的单线态—三线态猝灭,最终猝灭单线态激子^[27].这些效应在本质上都没有区别,因为他们都与三线态—三线态吸收截面 σ_{T-T} 、单线态发射和三线态激发态 T_1 — T_n 的吸收之间的光谱重叠有关.同样的原因使得有机激光不适合做成连续发射激光.与极化子效应不同,三线态激子的问题要在长脉冲光抽运条件下加以研究.基于对Alq₃:DCM和BCzVBi:CBP体系的研究,观察到光泵开始后几十个纳秒之内,光的激射就被彻

底抑制,Giebink和Forrest^[27]因此总结道,客体的单线态与主体的三线态之间的激子猝灭在这里是占主导的机理. Lehnhardt等^[26]基于聚合物-聚合物(F8BT-MEH-PPV)的主客体体系的实验则证明了不同的观点:激光不论抽运光的脉冲的长短都只会持续几个纳秒,这表明STA(单—三线态猝灭)与TA(三线态吸收)都起着重要的作用.数学模拟的结果证明,即使在偶极子猝灭被完全消除的条件下,无论电流密度大小,三线态激子在主客体体系中依然是激光发射的主要阻碍^[27].

如上所述,在第一个有机半导体激光器出现的数十年之后的今天,有机激光二极管依然是一个巨大的挑战,许多研究者都在试图解释和发现阻碍实现电抽运的障碍^[151].随着有机半导体激光器研究的不断深入,科研工作者们对于电激发造成的额外损耗的机理的理解也更加深刻,并且尝试对于这些损耗加以量化评估.例如,Wallikewitz^[142]等使用一个工作状态下的OLED并且对它进行光激发,测量电流对于激光阈值的影响:他们发现即使在电流密度低至 $7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下,阈值还是增加了15%.前文提到的LEFET结构的应用,事实上也没有解决三线态激子损耗的问题.但是这些工作对于我们摆脱无机激光二极管传统理论的束缚,大胆地进行理论和实践的创新,从而实现有机激光二极管的真正突破有很重要的启示作用.

6.3 光抽运有机激光的研究进展和方向

正因为实现有机激光二极管面临着种种困难,所以有人开始探讨是否使用一种间接的方式来实现电抽运有机激光.即电荷载流子不是直接注入到共轭材料,而是驱动一个激光二极管或者LED,再通过这个二极管来光抽运有机材料.这个想法的出发点正是我们研究有机激光的最初用意:为复杂、笨重、成本高昂的无机激光器提供一个便宜、实用、紧凑的替代方案.在这种前提下,染料(在聚合物或者半导体的基体中(例如Alq₃)和有机半导体之间的区别就无关紧要了.下面将简述光抽运有机激光的最新进展,虽然这些进展并不是完全集成在同一个器件中的,但它们都从不同方面促进了有机激光领域的发展,提供新的研究方向.

6.3.1 间接电抽运有机激光

间接电抽运有机激光的想法是用电抽运的光源去光抽运有机材料.这个抽运光源必须是便宜、紧凑、高效的系统,而非像现在广泛使用的昂贵的

闪光灯抽运 Nd: YAG 激光、氮气激光或者钛蓝宝石激光. 非常紧凑的微芯片固体激光器被用来作为抽运光源^[95,100,121], 使得有机光源的尺寸大小大约只有一个小鞋盒那么大. 微芯片激光实际上还是一个很复杂的光源, 包括一个无机红外激光二极管和一个在脉冲模式下与饱和吸收体耦合发射红外光的激光晶体, 和一个频率调节系统, 使得激光输出 UV-蓝光以适应抽运有机材料的需要. 1996 年 Nichia Corp 制造的蓝色 InGaN 激光二极管, 是在降低成本和提高紧凑性方面的重要进展. 随着材料和工艺的不断发展和完善, InGaN 系列激光二极管的输出能量不断提高, 最终达到了可以抽运有机激光的量级^[92,103,107]. Yang 等^[152] 以及 Tsiminis 等^[153] 报道了使用无机非相干 LED 来抽运带有波导结构的有机激光器件的结果. 这些工作实现了非常紧凑的有机激光光源, 在激光器构造方面是很重要的进步. 这一重要进展开启了高度集成化的有机-无机混合激光器件的道路.

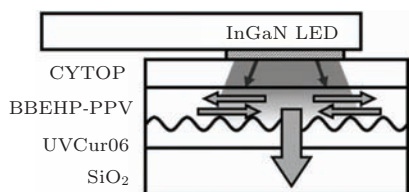


图 13 Samuel 课题组提出的使用 LED 光源抽运有机激光的机理示意, 其中使用的光栅为二维 DFB 光栅^[153]

Fig. 13. Device structure of organic laser device with LED as the pumping source and the application of two-dimensional DFB grating.

6.3.2 低阈值有机激光

激光阈值的定义是: 光波在微腔内传播一个环路的过程中光学增益刚刚超过了损耗时的抽运能量. 实现低阈值激光系统的一个内在驱动力, 是为了提高电光转换的全局效率, 并且降低用于驱动激光器件的抽运能量. 从长远的角度看, 电抽运激光在低损耗的结构中, 必然比较容易实现. 对于一个给定的有机材料而言, 激光阈值决定于激光光波与增益介质的相互作用距离, 以及微腔反射镜的质量. DFB 和 DBR 结构已经被证实能够产生低阈值的激光: 一个二维 DFB 激光的阈值的典型值大约是几个 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tsiminis 等^[154]) 到数十个 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[155], 但是也有更低的阈值报道, 比如在小分子混合物中 Kozlov 等^[135] 报道了低至 $200 \text{ nJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 而 Xia 等^[43] 报道了 $150 \text{ nJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在聚合物体系中也有人报道了 $40 \text{ nJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[7]. 一维光栅

的激光阈值是最低的, 但是输出光斑的质量却很差. 于是有人提出有效的思路: 把一维光栅和二维光栅结合起来达到同时降低阈值和提高输出光斑质量的效果, 在这种混合结构中的激光阈值低至 $36 \text{ nJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[156].

6.3.3 宽波长有机激光

π -共轭材料的发光范围一般来说都是在可见光范围. 在更大的波长, 无辐射衰减取代了荧光发射, 最终导致了荧光量子效率随着发射波长的增加而衰减. 在短波的一边, 蓝光和紫外的发光体通常因为小的 π 共轭发光核缺乏刚性而导致光稳定性差, 并且需要使用深紫外的高能光子来抽运 (双光子抽运的蓝光聚芴激光也已被报道^[157]).

由于紫外光在光谱学上的应用潜力巨大, 研究者们一直努力寻找适合的材料. 硅芴 (Silafluorenes)^[158] 以及螺旋复合物 (spiro-compounds)^[156] 都是具有潜力的紫外发光体备选项: 人们通过热蒸镀的方法制备 spiro-terphenyl 薄膜, 获得了迄今有机半导体激光发射的最低的波长 361.9 nm ^[159]. 在通讯、生物以及未来等离体方面的应用需求将持续的驱动人们探索高效的深红以及红外光增益介质以及激光器件. 已有人报道了在 DFB 结构中实现了 890 到 930 nm 的激光发射^[160], 甚至有人报道了在 Fabry-Perot 结构中, 使用商业染料 LDS 950 掺杂进 fluorinated polyimide 波导得到了 970 nm 的激光发射^[161]. 在这个体系中的光学增益比较小 (14 cm^{-1}), 激光阈值相对高 ($100 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$). 另外也有人报道了在 IR1051 染料的体系中^[162], 使用 1064 nm 光作为抽运源, 在发射波长为 $1.3 \mu\text{m}$, 增益数值为 11 cm^{-1} .

另外一种彻底解决波长跨度限制的方法, 就是使用非线性光学器件来把有机材料发出的可见光调谐到 UV 或者 IR 的范围之内. 对于这类非线性光学系统必须有高峰值和好的光斑质量, 才能保证其有较高的能量转换效率. 在实际的应用中使用一个外延的谐振腔是比较简单易行的方案. Chandra 等在 pyrromethene 染料体系中使用一个外倍频器获得了在 289 nm 附近可调的紫外发射激光^[163]. Forget 等^[164] 利用 VECSEL 的开放式结构, 使用腔内倍频的原理, 解决了发射强度较小的问题. 文章中构建的器件相当紧凑 (1 cm 长), 使用旋涂 Rhodamine 640: PMMA 混合物作为活性层, 利用腔内外置的无机 BBO 晶体实现倍频, 最终获得能量 $1 \mu\text{J}$ 在 315 nm 附近发射的可调紫外单

色光.

6.3.4 波长可调谐的有机激光

在实际的应用中有机激光器必须要能够解决波长的可调谐性问题. 在微腔激光器中, 发射波长与活性层厚度有直接联系. Schtte等^[165]通过使用楔形结构实现了在Alq₃: DCM的发射波长在595 nm到650 nm之间的连续调节. 楔形结构是通过在蒸镀的过程中使用掩模板来使得膜厚在180到1850 nm之间改变得到的. 类似的, Rabbani-Haghighi等^[121]在VECSOL的结构中利用旋涂造成的膜厚不均(通常在边缘膜厚比较厚)得到了40 nm调节范围的激光发射. 最近, Mhibik报道了在VECSOL结构的基础上利用不同的染料, 在同一器件结构内获得了从蓝光到红光的超大范围波长调制^[166].

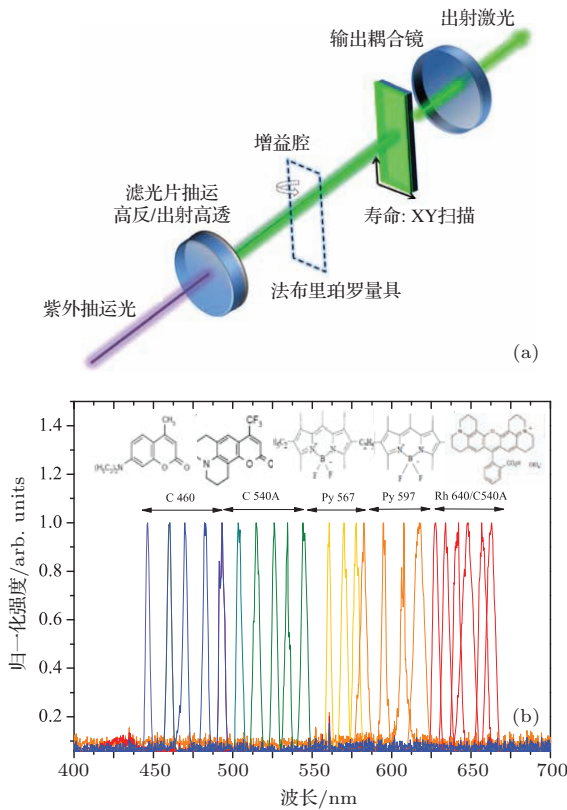


图14 (a)为Mhibik等使用的VECSOL结构示意图; (b)为波长调制的光谱合成图, 可以看到调节范围从440 nm延伸到670 nm, 使用了五种不同的染料^[166]

Fig. 14. (a) Indicates the VECSOL structure applied by Oussama Mhibik; (b) shows the integrated spectra with the wavelength tuning^[166].

DFB以及DBR激光器可以通过改变光栅结构来简单的改变激光的波长, 但是这需要许多不同的光栅来实现这种可调性^[167]. 人们因而考虑制造可以实现连续调节的光栅结构, 例如使用可

拉伸的柔性材料作为光栅的衬底. Wenger等^[168]报道了把F8BT掺入到PDMS的基体中, 实现了在570 nm周围20 nm可调的激光发射, 就是利用了柔性材料可拉伸的特点. Göernn等^[169]报道了使用F8BT/MEH-PPV混合体在PDMS沉底上获得类似的光谱可调性. 这种混合材料在拉应力的作用下不易产生裂痕, PDMS上有通过比较复杂工艺制成的周期性光栅结构, 在应力下可以改变光栅的结构. 在DFB以及DBR激光中, 激光发射波长也与波导的有效折射率有关. 这也允许人们通过另一种途径来改变发射波长, 例如将纳米图案做成楔形的形状^[170], 或者将活性层沉积在有楔形形状的高折射率层表面^[171]. 基于有机半导体的双波长发射激光也引起了人们的关注, Diao报道了基于DFB结构的MEH-PPV和DCM的双波长发射激光, 分别由不对称光波导以及带漏模的光波导来调制光发射^[172].

6.3.5 高转化和高输出的有机激光

大多数的有机薄膜激光器件的报道都集中在光谱的窄化, 或者阈值的测量, 但是一般不关注激光器件输出能量. 其中一个原因是有机激光的输出能量很低, 难以测量. 并且输出光斑的离散性和不均一性也导致准确测量面临困难. 然而, 在一些报道中, 我们也看到了输出能量和斜率效率的报道. 例如, 在Kozlov等^[18]的早期研究报道了使用Alq₃: DCM2作为增益介质在Fabry-Perot波导结构中量子斜率效率达到70%, 相应的能量转换效率达到35%(输出能量比上输入能量), 最大输出能量为0.9 nJ. 纳焦范围内的输出能量在有机半导体激光中是典型的^[99,100], 因为激发态的数量比较少. 对于很多应用而言, 这样的输出能量已经够用了, 因为其脉冲持续时间很短, 所以相对应的峰值能量可以达到瓦特量级. 最近Rabbani-Haghighi等^[123]报道了在VECSOL结构中获得的最大57%的输出输入转换效率, 输出能量也达到微焦的量级.

6.3.6 高光斑质量的有机激光

在最初的有机激光研究中, 光斑质量(空间相干性)并不是主要的研究方向. 如前所述, 光斑的质量与谐振腔的结构十分相关^[100,173]并且对于薄膜波导激光而言, 输出通常是多模的光斑. 但是想要得到单横模发射的激光也是可能的: 在DFB结构中面发射激光可以做到近衍射极限并且表现出低的离散性^[99,174], 在一维DFB光栅中可以获得扇形

的光斑(虽然不是均一性高斯圆斑). 对于边发射, 波导的开口很小且边缘质量很差(特别是旋涂的薄膜), 使得这类激光器的输出通常是一个高离散性且不均一的光斑. 在垂直微腔结构中, 由于微腔的对称性获得 TEM_{00} 的激光发射变得相对容易, 但是一般这类器件的输出能量都较低. 使用外延的微腔来控制输出激光的横模有希望同时解决高输出能量和高质量输出光斑的问题^[121].

6.3.7 长寿命的有机激光

所有种类的有机材料在高能激发的情况下, 性能都会很快发生退化. 在OLED领域对于器件寿命研究已经进行了很多年, 得益于封装技术的提高以及材料性能的改善, OLED器件的寿命已经可以达到 10×10^6 h的水平^[175]. 因为有机激光中, 为了达到阈值必须有很高的峰值抽运能量, 所以与OLED相比, 有机激光的寿命问题似乎更难解决. 许多已有的文献都没有给出寿命测试的统一方法的标准, 导致要想直接比较不同材料与器件结构的有机激光寿命是很困难的. 但是一般认为在 10^5 — 10^7 个脉冲之后, 输出会下降2倍(在真空条件下, 无论在微腔^[21]还是在DFB^[174,176]中). 科学的封装是提高寿命最有效的方法: 寿命在仔细封装的前提下可以提高2500倍^[176]. 有效寿命因此可以达到数小时的量级(决定于重复频率), 这种寿命水平也可以满足许多应用的需求了. 另外一种提高寿命的方法纳米封装. 把材料制成纳米尺寸, 然后把纳米级的荧光发光体加入到聚合物主体中. 这个聚合物主体就被当成了一个氧气和水汽的隔绝体^[177], 这样也可以显著提高激光器的寿命.

7 结 论

综上所述, 有机 π 共轭材料由于微观上的四能级结构特性和宏观上的制备成本优势, 不仅符合实现激光发射的理论条件, 而且有望成为一种具有广阔应用前景的理想激光材料. 本文总结了有机激光材料的种类, 从固体形态、分子间作用和光学性能等三个方面进行比较和分析. 系统介绍有机激光材料的增益效应、吸收截面和光谱特性等光物理性能及相应的测试方法. 通过阐述微腔谐振腔的理论原理和实现激光反馈的有效途径和方式, 分析和比较了有机激光器件常用的垂直腔体光发射、曲面腔体光发射和垂直外延微腔发射等三种微腔结构. 根据电抽运和光抽运两种不同的激励方式,

分析和总结了当前电抽运的有机激光器的研究现状和发展瓶颈, 以及光抽运有机激光器的研究方向.

感谢南京邮电大学材料科学与工程学院赖文勇、徐巍栋、李祥春、桑明、刘景关和余舟的讨论.

参考文献

- [1] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [2] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [3] Schafer F P, Schmidt W, Volze J 1966 *Appl. Phys. Lett.* **9** 306
- [4] Soffer B H, McFarlan Bb 1967 *Appl. Phys. Lett.* **10** 266
- [5] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [6] Yang J S, Swager T M 1998 *JACS* **120** 11864
- [7] Rose A, Zhu Z G, Madigan C F, Swager T M, Bulovic V 2005 *Nature* **434** 876
- [8] Gaylord B S, Heeger A J, Bazan G C 2003 *JACS* **125** 896
- [9] Tang Y L, He F, Yu M H, Feng F D, An L L, Sun H, Wang S, Li Y L, Zhu D B 2006 *Macromol. Rapid Commun.* **27** 389
- [10] Vannahme C, Klinkhammer S, Lemmer U, Mappes T 2011 *Opt. Express* **19** 8179
- [11] Amarasinghe D, Ruseckas A, Turnbull G A, Samuel I D W 2009 *Proc. IEEE* **97** 1637
- [12] Hide F, DiazGarcia M A, Schwartz B J, Andersson M R, Pei Q B, Heeger A J 1996 *Science* **273** 1833
- [13] Tessler N, Denton G J, Friend R H 1996 *Nature* **382** 695
- [14] Rauscher U, Bassler H, Bradley D D C, Hennecke M 1990 *Physical Review B* **42** 9830
- [15] Rudenko A I, Bassler H 1991 *Chem. Phys. Lett.* **182** 581
- [16] Kersting R, Lemmer U, Mahrt R F, Leo K, Kurz H, Bassler H, Gobel E O 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3820
- [17] Samuel I D W, Crystall B, Rumbles G, Burn P L, Holmes A B, Friend R H 1993 *Synth. Met.* **54** 281
- [18] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, Forrest S R 1997 *Nature* **389** 362
- [19] Gupta R, Stevenson M, Heeger A J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4874
- [20] Dogariu A, Gupta R, Heeger A J, Wang H 1999 *Synth. Met.* **100** 95
- [21] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, Baldo M, Khalfin V B, Parthasarathy G, Forrest S R, You Y, Thompson M E 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4096
- [22] Sheridan A K, Buckley A R, Fox A M, Bacher A, Bradley D D C, Samuel I D W 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6367
- [23] Brouwer H J, Krasnikov V V, Hilberer A, Wildeman J, Hadziioannou G 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 3404
- [24] Rabe T, Hoping M, Schneider D, Becker E, Johannes H H, Kowalsky W, Weimann T, Wang J, Hinze P, Nehls B S, Scherf U, Farrell T, Riedl T 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1188

- [25] Peterson O G, Webb J P, McColgin W C, Eberly J H 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 1917
- [26] Lehnhardt M, Riedl T, Weimann T, Kowalsky W 2010 *Physical Review B* **81** 165206
- [27] Giebink N C, Forrest S R 2009 *Physical Review B* **79** 073302
- [28] Gritsai Y, Sakhno O, Goldenberg L M, Stumpe J 2014 *J. Opt.* **16** 035103
- [29] Ahmad M, King T A, Ko D K, Cha B H, Lee J 2002 *Journal of Physics D-Applied Physics* **35** 1473
- [30] Faloss M, Canva M, Georges P, Brun A, Chaput F, Boilot J P 1997 *Appl. Opt.* **36** 6760
- [31] Rahn M D, King T A 1995 *Appl. Opt.* **34** 8260
- [32] Yariv E, Reisfeld R 1999 *Opt. Mater.* **13** 49
- [33] Liu L, Huang W, Diao Z, Peng Z, Mu Q Q, Liu Y, Yang C, Hu L, Xuan L 2014 *Liq. Cryst.* **41** 145
- [34] Kozlov V G, Bulovic V, Forrest S R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2575
- [35] Bernanose A, Comte M, Vouaux P 1953 *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **50** 64
- [36] Pope M, Magnante P, Kallmann H P 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2042
- [37] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3610
- [38] Forget S, Chenais S, Tondelier D, Geffroy B, Gozhyk I, Lebental M, Ishow E 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 064509
- [39] Ishow E, Brosseau A, Clavier G, Nakatani K, Tauc P, Fiorini-Debuisschert C, Neveu S, Sandre O, Leaustic A 2008 *Chem. Mater.* **20** 6597
- [40] Rabbani-Haghighi H, Forget S, Chenais S, Siove A, Castex M-C, Ishow E 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033305
- [41] Jordan G, Flammich M, Ruther M, Kobayashi T, Blau W J, Suzuki Y, Kaino T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 161114
- [42] Ribierre J C, Tsiminis G, Richardson S, Turnbull G A, Samuel I D W, Barcena H S, Burn P L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 081108
- [43] Xia R, Lai W-Y, Levermore P A, Huang W, Bradley D D C 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2844
- [44] Nakanotani H, Akiyama S, Ohnishi D, Moriwake M, Yahiro M, Yoshihara T, Tobita S, Adachi C 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2328
- [45] Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, Johannes H H, Kowalsky W, Weimann T, Wang J, Hinze P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1659
- [46] Johansson N, Salbeck J, Bauer J, Weissortel F, Broms P, Andersson A, Salaneck W R 1998 *Adv. Mater.* **10** 1136
- [47] Berggren M, Dodabalapur A, Slusher R E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2230
- [48] Heeger A J 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 681
- [49] Chen Y, Herrnsdorf J, Guilhabert B, Kanibolotsky A L, Mackintosh A R, Wang Y, Pethrick R A, Gu E, Turnbull G A, Skabara P J, Samuel I D W, Laurant N, Dawson M D 2011 *Org. Electron.* **12** 62
- [50] Holzer W, Penzkofer A, Pertsch T, Danz N, Brauer A, Kley E B, Tillmann H, Bader C, Horhold H H 2002 *Applied Physics B-Lasers and Optics* **74** 333
- [51] Scherf U, Riechel S, Lemmer U, Mahrt R F 2001 *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **5** 143
- [52] Heliotis G, Xia R, Bradley D D C, Turnbull G A, Samuel I D W, Andrew P, Barnes W L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2118
- [53] Leclerc M 2001 *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **39** 2867
- [54] Yap B K, Xia R, Campoy-Quiles M, Stavrinou P N, Bradley D D C 2008 *Nat. Mater.* **7** 376
- [55] Xia R, Stavrinou P N, Bradley D D C, Kim Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 123107
- [56] Xia R D, Campoy-Quiles M, Heliotis G, Stavrinou P, Whitehead K S, Bradley D D C 2005 *Synth. Met.* **155** 274
- [57] Lin J-Y, Zhu W-S, Liu F, Xie L-H, Zhang L, Xia R, Xing G-C, Huang W 2014 *Macromolecules* **47** 1001
- [58] Coles H, Morris S 2010 *Nat. Photonics* **4** 676
- [59] Munoz A, Palffy-Muhoray P, Taheri B 2001 *Opt. Lett.* **26** 804
- [60] Gather M C, Yun S H 2011 *Nat. Photonics* **5** 406
- [61] Meech S 2011 *Nat. Photonics* **5** 387
- [62] Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Graetzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [63] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [64] Service R F 2014 *Science* **344** 458
- [65] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Graetzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [66] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [67] Gwinner M C, Khodabakhsh S, Song M H, Schweizer H, Giessen H, Sirringhaus H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1360
- [68] Deshpande A V, Rane J R, Jathar L V 2009 *Journal of Fluorescence* **19** 1083
- [69] Chang C C, Pai C L, Chen W C, Jenekhe S A 2005 *Thin Solid Films* **479** 254
- [70] Ding I K, Melas-Kyriazi J, Cevcey-Ha N-L, Chittibabu K G, Zakeeruddin S M, Graetzel M, McGehee M D 2010 *Org. Electron.* **11** 1217
- [71] Yoshioka Y, Jabbour G E 2006 *Synth. Met.* **156** 779
- [72] Gaertner C, Karnutsch C, Lemmer U, Pflumm C 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 023107
- [73] List E J W, Kim C H, Naik A K, Scherf U, Leising G, Graupner W, Shinar J 2001 *Physical Review B* **64** 155204
- [74] List E J W, Scherf U, Mullen K, Graupner W, Kim C H, Shinar J 2002 *Physical Review B* **66** 235203
- [75] Osterbacka R, Wohlgenannt M, Shkunov M, Chinn D, Vardeny Z V 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8905
- [76] Kraabel B, Klimov V I, Kohlman R, Xu S, Wang H L, McBranch D W 2000 *Physical Review B* **61** 8501
- [77] Koschorreck M, Gehlhaar R, Lyssenko V G, Swoboda M, Hoffmann M, Leo K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 181108
- [78] Samuel I D W, Turnbull G A 2007 *Chem. Rev.* **107** 1272
- [79] McGehee M D, Diaz-Garcia M A, Hide F, Gupta R, Miller E K, Moses D, Heeger A J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1536

- [80] Coulson C A 1948 *Proc. Phys. Soc. London* **60** 257
- [81] Ruseckas A, Theander M, Valkunas L, Andersson M R, Inganas O, Sundstrom V 1998 *J. Lumin.* **76-7** 474
- [82] Denton G J, Tessler N, Harrison N T, Friend R H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 733
- [83] Frolov S V, Vardeny Z V, Yoshino K 1998 *Physical Review B* **57** 9141
- [84] Shaklee K L, Leheny R F 1971 *Appl. Phys. Lett.* **18** 475
- [85] McGehee M D, Gupta R, Veenstra S, Miller E K, Diaz-Garcia M A, Heeger A J 1998 *Physical Review B* **58** 7035
- [86] Xia R D, Heliotis G, Bradley D D C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3599
- [87] Berggren M, Dodabalapur A, Slusher R E, Bao Z 1997 *Nature* **389** 466
- [88] Moses D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 3215
- [89] Xia R D, Heliotis G, Hou Y B, Bradley D D C 2003 *Org. Electron.* **4** 165
- [90] Kogelnik H, Shank C V 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2327
- [91] Rabe T, Gerlach K, Riedl T, Johannes H H, Kowalsky W, Niederhofer J, Gries W, Wang J, Weimann T, Hinze P, Galbrecht F, Scherf U 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081115
- [92] Riedl T, Rabe T, Johannes H H, Kowalsky W, Wang J, Weimann T, Hinze P, Nehls B, Farrell T, Scherf U 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 241116
- [93] Pisignano D, Anni M, Gigli G, Cingolani R, Barbarella G, Favaretto L, Sotgiu G B V 2003 *Synth. Met.* **137** 1057
- [94] Pisignano D, Persano L, Visconti P, Cingolani R, Gigli G, Barbarella G, Favaretto L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2545
- [95] Riechel S, Lemmer U, Feldmann J, Berleb S, Muckl A G, Brutting W, Gombert A, Wittwer V 2001 *Opt. Lett.* **26** 593
- [96] Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, Johannes H H, Kowalsky W, Weimann T, Wang J, Hinze P 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043104
- [97] Baumann K, Stoefler T, Moll N, Raino G, Mahrt R F, Wahlbrink T, Bolten J, Scherf U 2010 *J. Opt.* **12** 065003
- [98] Baumann K, Stoferle T, Moll N, Mahrt R F, Wahlbrink T, Bolten J, Mollenhauer T, Moormann C, Scherf U 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 171108
- [99] Heliotis G, Xia R D, Turnbull G A, Andrew P, Barnes W L, Samuel I D W, Bradley D D C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 91
- [100] Turnbull G A, Andrew P, Barnes W L, Samuel I D W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 313
- [101] Huang W, Chen L, Xuan L 2014 *Rsc Advances* **4** 38606
- [102] Tsutsumi N, Ishibashi T 2009 *Opt. Express* **17** 21698
- [103] Vasdekis A E, Tsiminis G, Ribierre J C, O'Faolain L, Krauss T F, Turnbull G A, Samuel I D W 2006 *Opt. Express* **14** 9211
- [104] Bulovic V, Kozlov V G, Khalfin V B, Forrest S R 1998 *Science* **279** 553
- [105] Schulzgen A, Spiegelberg C, Morrell M M, Mendes S B, Kippelen B, Peyghambarian N, Nabor M F, Mash E A, Allemand P M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 269
- [106] Persano L, Camposeo A, Del Carro P, Mele E, Cingolani R, Pisignano D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 121111
- [107] Sakata H, Takeuchi H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 113310
- [108] Canazza G, Scotognella F, Lanzani G, De Silvestri S, Zavelani-Rossi M, Comoretto D 2014 *Laser Phys. Lett.* **11** 035804
- [109] Liao Z, Zhou Y, Cui Y, Yang Y, Wang Z, Qian G 2014 *Applied Physics B-Lasers and Optics* **115** 583
- [110] Frolov S V, Vardeny Z V, Yoshino K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1802
- [111] Scholten K, Fan X, Zellers E T 2014 *Lab. Chip* **14** 3873
- [112] Ramos-Ortiz G, Spiegelberg C, Peyghambarian N, Kippelen B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2783
- [113] Baktur R, Pearson L W, Ballato J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 043102
- [114] Wang X, Liao Q, Kong Q, Zhang Y, Xu Z, Lu X, Fu H 2014 *Angewandte Chemie-International Edition* **53** 5863
- [115] Frolov S V, Fujii A, Chinn D, Vardeny Z V, Yoshino K, Gregory R V 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2811
- [116] Dou S X, Toussaere E, Ben-Messaoud T, Potter A, Josse D, Kranzelbinder G, Zyss J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 165
- [117] Lebental M, Lauret J S, Zyss J, Schmit C, Bogomolny E 2007 *Phys. Rev. A* **75** 033806
- [118] Lebental M, Djellali N, Arnaud C, Lauret J S, Zyss J, Dubertrand R, Schmit C, Bogomolny E 2007 *Phys. Rev. A* **76** 023830
- [119] Lu S-Y, Fang H-H, Feng J, Xia H, Zhang T-Q, Chen Q-D, Sun H-B 2014 *J. Lightwave Technol.* **32** 2415
- [120] Berggren M, Dodabalapur A, Bao Z N, Slusher R E 1997 *Adv. Mater.* **9** 968
- [121] Rabbani-Haghighi H, Forget S, Chenais S, Siove A 2010 *Opt. Lett.* **35** 1968
- [122] Kuznetsov M, Hakimi F, Sprague R, Mooradian A 1997 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **9** 1063
- [123] Rabbani-Haghighi H, Forget S, Siove A, Chenais S 2011 *European Physical Journal-Applied Physics* **56** 34108
- [124] Schon J H, Kloc C, Dodabalapur A, Batlogg B 2000 *Science* **289** 599
- [125] Bao Z, Batlogg B, Berg S, Dodabalapur A, Haddon R C, Hwang H, Kloc C, Meng H, Schon J H 2002 *Science (New York, N.Y.)* **298** 961
- [126] Yokoyama D, Moriwake M, Adachi C 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 123104
- [127] Tian Y, Gan Z, Zhou Z, Lynch D W, Shinar J, Kang J-h, Park Q H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 143504
- [128] Liu X, Li H, Song C, Liao Y, Tian M 2009 *Opt. Lett.* **34** 503
- [129] Samuel I D W, Namdas E B, Turnbull G A 2009 *Nat. Photonics* **3** 546
- [130] Nakanotani H, Adachi C, Watanabe S, Katoh R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 231109
- [131] Baldo M A, Holmes R J, Forrest S R 2002 *Physical Review B* **66** 035321
- [132] Tessler N, Pinner D J, Cleave V, Ho P K H, Friend R H, Yahioglu G, Barny P L, Gray J, de Souza M, Rumbles G 2000 *Synth. Met.* **115** 57

- [133] Sun Y, Forrest S R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 263503
- [134] Holzer W, Penzkofer A, Tsuboi T 2005 *Chem. Phys.* **308** 93
- [135] Kozlov V G, Parthasarathy G, Burrows P E, Khalfin V B, Wang J, Chou S Y, Forrest S R 2000 *IEEE J. Quantum Electron.* **36** 18
- [136] McGehee M D, Heeger A J 2000 *Adv. Mater.* **12** 1655
- [137] Tessler N, Harrison N T, Friend R H 1998 *Adv. Mater.* **10** 64
- [138] Namdas E B, Ledochowitsch P, Yuen J D, Moses D, Heeger A J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 183304
- [139] Andrew P, Turnbull G A, Samuel I D W, Barnes W L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 954
- [140] Reufer M, Riechel S, Lupton J M, Feldmann J, Lemmer U, Schneider D, Benstem T, Dobbertin T, Kowalsky W, Gombert A, Forberich K, Wittwer V, Scherf U 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3262
- [141] Goerrn P, Rabe T, Riedl T, Kowalsky W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 041113
- [142] Wallikewitz B H, de la Rosa M, Kremer J H W M, Hertel D, Meerholz K 2010 *Adv. Mater.* **22** 531
- [143] Lattante S, Romano F, Caricato A P, Martino M, Anni M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 031108
- [144] Yamamoto H, Oyamada T, Sasabe H, Adachi C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1401
- [145] Rabe T, Goerrn P, Lehnhardt M, Tilgner M, Riedl T, Kowalsky W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 137401
- [146] Muccini M 2006 *Nat. Mater.* **5** 605
- [147] Tanase C, Meijer E J, Blom P W M, de Leeuw D M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 216601
- [148] Takenobu T, Bisri S Z, Takahashi T, Yahiro M, Adachi C, Iwasa Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 066601
- [149] Capelli R, Toffanin S, Generali G, Usta H, Facchetti A, Muccini M 2010 *Nat. Mater.* **9** 496
- [150] Lehnhardt M, Riedl T, Rabe T, Kowalsky W 2011 *Org. Electron.* **12** 486
- [151] Bisri S Z, Takenobu T, Iwasa Y 2014 *Journal of Materials Chemistry C* **2** 2827
- [152] Yang Y, Turnbull G A, Samuel I D W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 163306
- [153] Tsiminis G, Wang Y, Kanibolotsky A L, Inigo A R, Skabara P J, Samuel I D W, Turnbull G A 2013 *Adv. Mater.* **25** 2826
- [154] Tsiminis G, Wang Y, Shaw P E, Kanibolotsky A L, Perepichka I F, Dawson M D, Skabara P J, Turnbull G A, Samuel I D W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 243304
- [155] Pisignano D, Persano L, Mele E, Visconti P, Cingolani R, Gigli G, Barbarella G, Favaretto L 2005 *Opt. Lett.* **30** 260
- [156] Karnutsch C, Pflumm C, Heliotis G, deMello J C, Bradley D D C, Wang J, Weimann T, Haug V, Gaertner C, Lemmer U 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 131104
- [157] Tsiminis G, Ruseckas A, Samuel I D W, Turnbull G A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 253304
- [158] Mo Y Q, Tian R Y, Shi W, Cao Y 2005 *Chem. Commun.* 4925
- [159] Spehr T, Siebert A, Fuhrmann-Lieker T, Salbeck J, Rabe T, Riedl T, Johannes H H, Kowalsky W, Wang J, Weimann T, Hinze P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 161103
- [160] Del Carro P, Camposo A, Stabile R, Mele E, Persano L, Cingolani R, Pisignano D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 201105
- [161] Yuyama S, Nakajima T, Yamashita K, Oe K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 023306
- [162] Casalboni M, De Matteis F, Merlo V, Proposito P, Russo R, Schutzmann S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 416
- [163] Chandra S, Allik T H, Hutchinson J A, Fox J, Swim C 1997 *Opt. Lett.* **22** 209
- [164] Forget S, Rabbani-Haghighi H, Diffalah N, Siove A, Chenais S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131102
- [165] Schuette B, Gothe H, Hintschich S I, Sudzius M, Froeb H, Lyssenko V G, Leo K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 163309
- [166] Mhibik O, Leang T, Siove A, Forget S, S C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 041112
- [167] Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, Johannes H H, Kowalsky W, Weimann T, Wang J, Hinze P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1886
- [168] Wenger B, Tetreault N, Welland M E, Friend R H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193303
- [169] Goerrn P, Lehnhardt M, Kowalsky W, Riedl T, Wagner S 2011 *Adv. Mater.* **23** 869
- [170] Klinkhammer S, Woggon T, Geyer U, Vannahme C, Dehm S, Mappes T, Lemmer U 2009 *Applied Physics B-Lasers and Optics* **97** 787
- [171] Stroisch M, Woggon T, Teiwes-Morin C, Klinkhammer S, Forberich K, Gombert A, Gerken M, Lemmer U 2010 *Opt. Express* **18** 5890
- [172] Diao Z, Xuan L, Liu L, Xia M, Hu L, Liu Y, Ma J 2014 *Journal of Materials Chemistry C* **2** 6177
- [173] Riechel S, Kallinger C, Lemmer U, Feldmann J, Gombert A, Wittwer V, Scherf U 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2310
- [174] Heliotis G, Xia R, Bradley D D C, Turnbull G A, Samuel I D W, Andrew P, Barnes W L 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6959
- [175] Meerheim R, Walzer K, Pfeiffer M, Leo K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 061111
- [176] Richardson S, Gaudin O P M, Turnbull G A, Samuel I D W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 261104
- [177] Guilhabert B, Laurand N, Herrnsdorf J, Chen Y, Mackintosh A R, Kanibolotsky A L, Gu E, Skabara P J, Pethrick R A, Dawson M D 2010 *J. Opt.* **12** 035503

REVIEW

Current research and future development of organic laser materials and devices*

Zhang Qi[#] Zeng Wen-Jin[#] Xia Rui-Dong[†]

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays Institute of Advanced Materials(IAM), Jiangsu National Synergistic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing University of Posts Telecommunications, Nanjing 210023, China)

(Received 27 August 2014; revised manuscript received 15 November 2014)

Abstract

Laser has been widely applied in the scientific and industrial areas, including materials, medicine, military and telecommunications, due to its extremely well-defined frequency, narrow divergence and high intensity. In recent fifty years, various laser sources have been developed. The laser output power, pulse duration, and attainable wavelengths have been greatly improved. To date, further optimization on laser is mainly focused on the three aspects: an effective gain medium capable of amplifying light, a convenient pump source, and a high efficient resonator (or cavity). Among these aspects, the gain medium plays a very important role in the generation of efficient and high-quality laser.

Lots of laser materials have been explored and developed, among them, organic laser materials, small molecules or polymers based on π -conjugated structure, have been attracting more and more attention in the current research of high efficiency laser. Organic laser have advantages such as simple fabrication, low cost, easy integration, and so on. Although the organic lasers with optical pump source have been extensively researched, the issues how to achieve electrically pumped organic lasers, or the so-called organic laser diodes, still remain unsolved. Nevertheless, the prospects of organic laser are very promising, such as its application in spectroscopy, chemical sensor (e.g. trinitrotoluene or DNA sequences) and short-haul data communication. In this review, we try to draw a picture of the organic laser research from its first appearance till the end of 2014, with emphasis on the latest progress and variation trends, instead of providing a complete survey of organic laser research. In the first part of this paper, different types of organic materials used for lasers are briefly reviewed. First, basic rules for the selection of suitable materials for organic lasing are summarized as: 1) the appropriate energy level distribution for creating four-level systems; 2) a high-stimulated emission cross-section σ_e , which should affect the gain and threshold; 3) an appropriate radius for host-guest blend if energy transfer system is applied; 4) the low stokes shift to reduce the pump energy converted into heat; 5) a low excited-state absorption to reduce the self-absorbance loss; 6) a low intersystem crossing rate and a low triplet-triplet absorption cross-section to eventually lower the triplet lifetime; 7) a high photoluminescence efficiency in solid-state, i.e. a low π - π packing; 8) the good stability against oxygen and moisture and photo stability against pump light. Such organic gain media are classified into dyes, semiconductors, and new-concept materials. The active host-guest system is also discussed, which is different from the dispersion chromophore in the inert matrix (e.g. PMMA). This energy transfer strategy has been well proved to be effective to improve the absorption of pump energy and move the absorption band away from the emission band. It is possible, therefore, to reduce the self-absorbance loss to lower the threshold of lasing.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61376023, 61136003), the National Basic Research program of China(Grant No. 2015CB932203), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Teams in the Universities of Jiangsu Province, China (Grant No. IRT1148), the Priority Academic Program Development Fund of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD) and the Natural Science Foundation of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant Nos. NY212013, NY212034).

[†] Corresponding author. E-mail: iamrdxia@njupt.edu.cn

[#] Joint first authors.

In the second part, different geometries and features of the most commonly used cavity are discussed to investigate the dynamic balance between the gain and loss inside the lasing operating system. We divide the resonator structures into the catalogs of planar waveguides, curved surface cavities, and vertical external cavity solid organic lasers (VECSOL). The widely used types of planar waveguides are DFB and DBR. The lasing thresholds of these structures are extremely low and their emission wavelength can be tuned by changing the thickness of the organic layer or the period of the modulation.

In the third part, current progress and future research direction of the organic lasers are summarized. The challenge of electrically pumped organic laser (or organic laser diode) remains to be the major driving force for the scientific community to be devoted to the research of organic lasers. Estimation of operating current based on the optical-pumped laser data is only 100 A cm^{-2} . Actually, very high current densities of the order of kA cm^{-2} (even higher) have been realized both in pulsed OLEDs and light-emitting field-effect transistor (LEFET) devices. But lasing is still not observed. The extra losses brought about by electrical driving can be summarized as follows: 1) the electrodes used for electrical injection; 2) the charge carriers with broad absorption bands overlapping the emission; 3) the triplet excitons with longer lifetime and higher creation probability ratio. LEFET is now the most promising device structure of organic laser diodes. Unfortunately, LEFET is not applicable for dealing with the triplet trouble which is inherent in the organic materials. The proposition of new concept on directly pumped organic lasers seems to be an alternative way to solve this problem.

Finally, we would like to describe the recent progress in optically pumped organic lasers briefly. Efforts which have been made can be summarized as follows: lowering the lasing threshold, increasing the wavelength coverage (to the deep red or infrared and to the ultraviolet), improving the wavelength sensitivity, enhancing the lifetime of the devices, or improving the conversion efficiency, output power and beam quality. Although these progresses are realized under the condition of optical pumping, all these achievements are meaningful since they constitute the bases of future organic laser diodes.

Keywords: organic light emission, organic laser, organic laser media, solid-state laser

PACS: 42.55.Px, 61.82.Pv, 42.70.Jk, 73.61.Ph

DOI: [10.7498/aps.64.094202](https://doi.org/10.7498/aps.64.094202)