

論文内容の要旨

博士論文題目 **Optically Pumped Lasing from Single Crystals of Thiophene/
Phenylene Co-Oligomers**

((チオフェン/フェニレン)コオリゴマー単結晶からの光励起レーザー発振)

氏 名 水野 齋

(論文内容の要旨)

近年、発光性の π 共役分子やポリマーは、可視域で波長がチューナブルな有機レーザー材料として注目を集めている。中でも (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (TPCO) 結晶は、自己導波路、自己キャビティ構造、強発光性や高い光学利得特性を有していることから、有機レーザーの利得媒質として期待されている。本研究では、TPCO 結晶のレーザー媒質としての可能性を探索するため、光励起レーザー発振特性に与える分子対称性や置換基の影響を調べた。また、レーザー発振の励起密度閾値以下で観測される特異なスペクトル分裂を伴った遅延型パルス発光について、その発生起源の解釈を試みた。

まず、メトキシ置換した TPCO である 2,5-bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)thiophene (BP1T-OMe) の気相成長結晶を用いてレーザー発振を観測し、斜方晶系に属する二次元薄板状単結晶がつくる自己共振器効果により、有効に誘導放出が起こることを示した。次に、BP1T-OMe とは分子対称性の異なる TPCO 誘導体である 5,5'-bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene (BP2T-OMe) を溶液成長させた結晶が BP1T-OMe と同様の斜方晶系であることを決定し、BP2T-OMe 結晶が高い群屈折率と Q 値を持つ有望な有機レーザーの利得媒質であることを示した。また、 n 型半導体性をもつ 2,5-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)thiophene (BP1T-CN) を気相成長させ、これまでに例のない三斜晶系に属する単結晶からレーザー発振を観測し、ポンププローブ分光法により、BP1T-CN 結晶が非常に高い材料利得係数と誘導放出レートをもつことを明らかにした。さらに、エピタキシャル成長法により BP2T の二次元配向ニードル結晶を作製し、これまでの二次元薄板状結晶より低閾値でレーザー発振を観測した。また、ニードル状結晶の時間分解発光測定において遅延型パルス発光が観測されなかったことから、分子の励起状態間のコヒーレントな相互作用に結晶の次元性が関与していることを示唆した。最後に、BP2T-OMe 二次元薄板状単結晶を用いて前閾値領域で遅延型パルス発光を観測し、無機半導体微小共振器におけるポラリトンレーザー発振と類似したスペクトル分裂などの特徴を示すことから、この現象が励起子ポラリトンに起因するレーザー作用である可能性を示唆した。

以上のように、分子構造や半導体性、結晶の次元性が異なる TPCO の単結晶を用いて、結晶系を制御し共振器構造を低次元化することにより、これまでより高利得、低励起閾値で光励起レーザー発振が得られた。また、前閾値領域での遅延型パルス発光から、有機結晶を用いたポラリトンレーザーの可能性を示し、有機レーザー媒質として期待される TPCO 結晶の新しい知見を得た。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、可視域で発光波長がチューナブルな有機半導体レーザー材料として有望な(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)に着目し、その単結晶がもつ大きな光学利得と光閉じ込め効果による光励起レーザー発振について研究したものである。また、置換基や分子対称性の異なる TPCO 誘導体を用いて時間分解特性の測定を行い、レーザー発振の前閾値励起密度において観測される遅延型パルス型発光の発生メカニズムについて議論している。

第1章では、研究背景、TPCOに関する概説および研究の目的について述べた。

第2章では、メトキシ置換した TPCO である BP1T-OMe を用い、気相成長法によって二次元薄板状単結晶を作製し、約 50 ps の遅延時間を伴ったレーザー発振を観測した。この結果は、結晶面に対して垂直配向した H 会合体ライクな分子配向により、有効に誘導放出が起こることに加え、励起状態コヒーレンスが関与していることを議論した。

第3章では、BP1T-OMe とは分子対称性の異なる BP2T-OMe を用いて、溶液成長法により薄板状結晶を作製し、斜方晶の平行な両端面をファブリーペロー(F-P)共振器として用いることにより高い Q 値(4500)を持つ縦マルチモードレーザー発振を観測し、有機レーザーの利得媒質として非常に有望であると結論付けた。

第4章では、これまで報告例のない n 型半導体性のシアノ基置換 TPCO 誘導体である BP1T-CN を気相成長させた新しい三斜晶に属するロッド状単結晶からレーザー発振を得た。また、ポンププローブ分光法により、非常に高い材料利得係数(120 cm^{-1})と誘導放出レートがレーザー発振に寄与していると結論付けた。

第5章では、エピタキシャル成長させた BP2T の二次元配向ニードル結晶を用い、結晶形態を低次元化することにより、これまでの二次元薄板状結晶より低閾値でレーザー発振が得られることを明らかにした。また、ニードル状結晶の時間分解測定においては遅延型パルス発光が観測されなかったことから、分子の励起状態間のコヒーレントな相互作用に結晶の次元性が関与していることを示唆した。

第6章では、BP2T-OMe 二次元薄板状単結晶の前閾値領域で観測される遅延型パルス発光が、無機半導体微小共振器におけるポラリトンレーザー発振と類似したスペクトル分裂などの特徴をもつことから、励起子ポラリトンに起因するレーザー作用である可能性を示した。

以上のように本論文では、分子構造や半導体性、結晶の次元性が異なる TPCO の単結晶を用いて系統的な光励起レーザー発振の研究を行い、結晶系を制御し共振器を低次元化することにより、これまでより高利得、低励起閾値でレーザー発振を観測しており、有益な知見が得られている。また、前閾値領域で観測した遅延型パルス発光において有機結晶を用いたポラリトンレーザーの可能性を示しており、学術的に意義がある。よって、審査委員一同は、本論文が博士(理学)論文として価値あるものと認めた。