

戦略的基礎研究「有機/金属界面の分子レベル極微細構造制御と増幅型光センサー」

特集 プロジェクト研究

横山 正明*

CREST Project/Molecular-scale Structure Control of the Organic Thin Film/Metal Interface and Photocurrent Multiplication-Sensing Device

Key Words : Photocurrent Multiplication/Photo-induced Electron Tunneling/Organic Semiconductor/Organic/Metal Interface/Light Amplification

1. はじめに

採択されたプロジェクト研究は、数年前に我々の研究室で偶然の賜として見出した有機材料ではじめての「約10万倍に及ぶ量子効率を示す光電流増倍現象」をベースに提案したもので、科学技術庁の戦略的基礎研究として取りあげられた。

通常の「光を照射すると電流が流れる」光導電現象は、理想的な光導電性物質を用いたとしてもキャリア生成効率が1を越えることはない。しかし、もし何らかの通常の光電導とは異なった機構によって1を越えるキャリア量子収率が達成できれば、高感度の光センサーはもとよりいろいろな新しい応用展開が可能となる。無機材料では電子なだれ現象、いわゆるアバランシェ効果が知られているが、有機材料ではこれまでそのような報告例はなかった。我々は、有機材料の光電物性に関する研究の中で偶然にも有機顔料薄膜で光電子増倍管にも匹敵する大きな光電流増倍現象を見出した¹⁻³⁾。

2. 光電流増倍現象

有機材料における光電流増倍現象は、図1に示すような赤い車の塗料としても用いられているペリレン顔料(Me-PTC)において最初に見いだされた¹⁾。

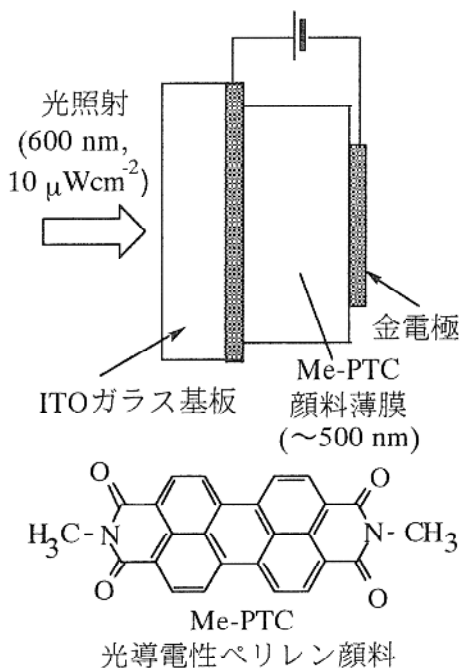


図1 光電流増倍現象が最初に見いだされたペリレン顔料(Me-PTC)の化学構造と光電流増倍素子の構造

その後、いろいろな有機顔料薄膜でも同様な現象が観測され、有機半導体と呼ばれる光導電性有機顔料に一般的に起こる現象であることが分かってきた⁴⁾。この増倍現象が観測されたのは、図1に示すような、厚さ500nmのMe-PTC蒸着膜をITO電極とAu電極でサンドイッチしただけの単純な構造である。試料に電圧を印加して光を照射すると、図2に示すように、わずか数Vで量子効率が1を越え、20Vで増倍率が約10万にも達する。すなわち1フォトン入射で約10万個の電子が試料中を流れたことを意味する。その時流れる電流量は数100 mAcm^{-2} にも達し、光照射によるかなり大きな電流の制御が可能である。



*Masaaki YOKOYAMA
1942年12月4日生
1971年大阪大学大学院理学研究科高
分子学専攻博士課程修了
現在、大阪大学大学院工学研究科物
質・生命工学専攻、教授、理博、
有機半導体物性工学
TEL 06-6879-7932
FAX 06-6879-7237
E-Mail yokoyama@chem.eng.
osaka-u.ac.jp

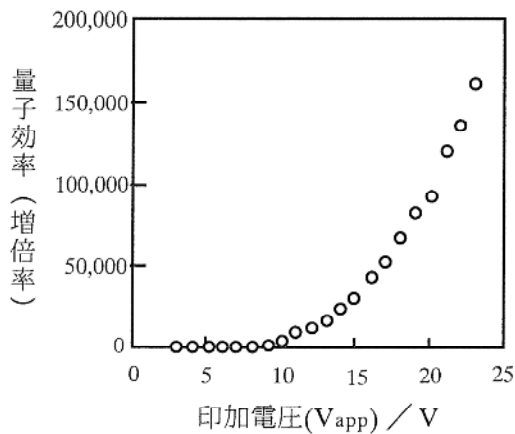


図2 光電流量子効率(増倍率)の印加電圧依存性
 V_{app} はITO側に印加した電圧. 600nm
 単色光($0.01\text{mW}/\text{cm}^2$)をITO電極側から
 照射. -50°C で測定.

3. 光電流増倍機構

この光電流増倍の機構は、種々の検討の結果、結果的には無機材料にみられるようなアバランシェ効果ではなく、図3に示すように、有機/金属界面の

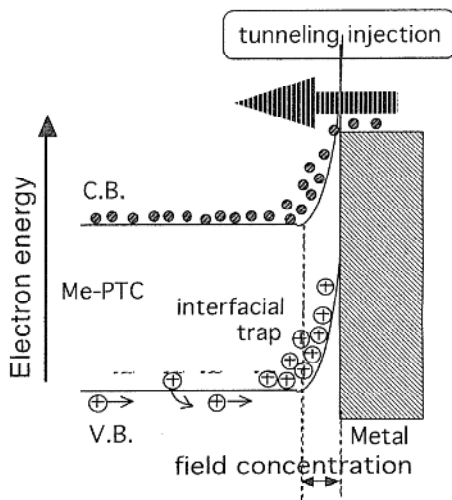


図3 金属/有機界面の光誘起電子トンネリング注入

現象で、光生成したホールが負極金属電極界面近傍でトラップされて高低抗の界面空乏層に高電界が掛かり、負極電極から大量に電子がトンネル注入されて起こるものである。実際にこの素子の初期光過度応答を測定した結果、図4に示すように、照射後一定の1次光電流が流れ、数10ミリ秒後に増倍電流が立ち上がるのが観測され、上述のメカニズムを支持する結果を得ている⁵⁾。興味あることに、増倍電

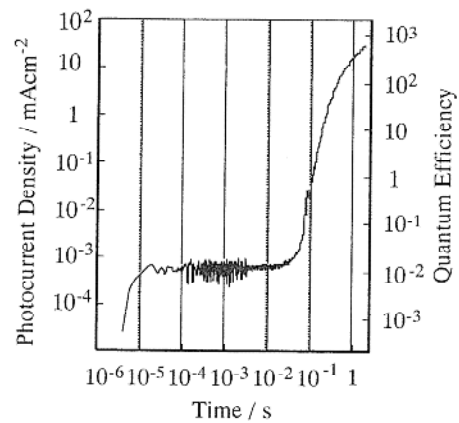


図4 光照射にともなう光電流の初期応答

流が立ち上がるまでに流れた電荷量は、光強度に依存せず一定で、このことは一定量の電荷が有機/金属界面近傍に蓄積することによって増倍現象が引き起こされることを意味する。このように、この光電流増倍現象には金属/有機顔料接合界面でのバリアーとキャリアトラップが決定的な要因となっている。増倍光電流-電圧特性をトンネル注入を記述するFowler-Nordheim式によって解析すると、増倍時にはわずか4nmの厚さに 10^7Vcm^{-1} もの電界が集中していることが分かった⁶⁾。このような強烈な電界集中を引き起こすトラップの候補としては、通常のエネギー的なトラップでは説明できず、現在、図5に示すような電界によって活性化される構造トラップ(Field-Activated Structural Trap)を考え

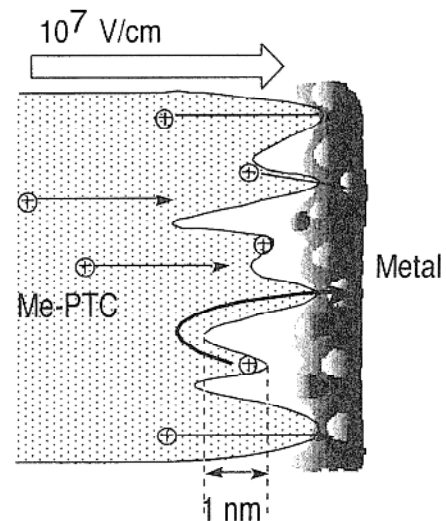


図5 構造的トラップモデル

ている⁷⁾。すなわち、顔料薄膜表面は微視的にはかなり凹凸を持っている⁸⁾。したがって電極と顔料は均一に密着しているわけではなく、界面にホールが通り抜けられない行き止まりとなるサイトも多数存在すると考えられる。ここで1nmの深さの行き止まりを考えると、 10^7Vcm^{-1} の電界集中下では、トラップホールが電界に逆らって解放されるのに必要なエネルギー、すなわちトラップ深さは1eVにも達することになる。これまでに有機顔料薄膜の表面構造が決定的に増倍現象を支配していることを示す多くの実験事実が得られている⁷⁾。

4. 光電流増倍現象のデバイスへの応用

本研究では、このように光電流増倍現象を引き起こす有機/金属界面におけるトラップの本質を明確にして、感度、応答速度向上のための材料・デバイスの設計指針を提出し、その界面極微細構造を人為的に制御することを目指しているが、一方で、この増倍光電流を利用した応用展開が進んでいる^{2,3)}。以下にこの有機顔料薄膜における光電流増倍現象を利用した新しい機能をもつデバイスをいくつか紹介する。

4.1 光-光変換デバイス

上述の光電流増倍現象は、「光を電子に変換する機能」、いわゆる増幅型の光電変換と見なすことができる。一方、これとは全く逆の変換、「電子を光に変換する機能」として、最近、有機電界発光(有機EL)素子が注目され、研究開発が進んでいる⁹⁻¹¹⁾。有機EL素子の動作原理は、基本的には、無機の発光ダイオード(LED)と同じであり、電極からの注入電荷を発光層中で光に変換する。この有機EL素子の持つ「電子を光に変換する機能」に上述の「光を電子に変換する機能」を組み合わせることによって、全く新しいタイプの光-光変換有機デバイスの構築が可能となる。我々はすでに、光増倍顔料薄膜と有機EL素子の積層一体化した光-光変換デバイスを検討し、光の波長変換ならびに光増幅に成功した^{12,13)}。

図6に素子の構造を示す。光電変換機能を持つ材料として上述のペリレン系顔料(Me-PTC)を用いた。素子はITO透明電極ガラス基板上に有機EL層、Me-PTC層、半透明Au電極の順に全て真空蒸着法によって積層させて作製した。有機EL層はさらに、ホール輸送層(PDA)、赤色蛍光性ペリレン誘導体発光層(t-BuPh-PTC)から構成されている。マイ

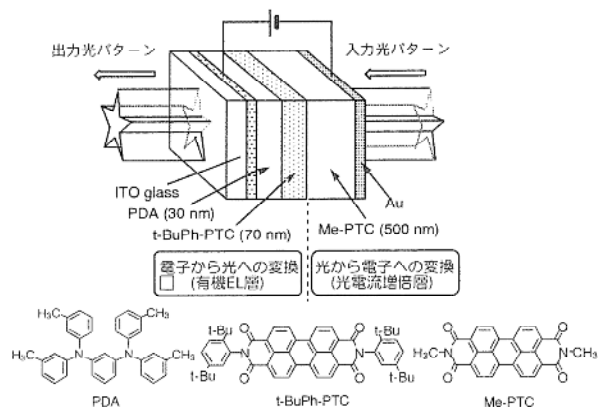


図6 光電流増倍有機薄膜と有機ELを積層一体化した光-光変換素子構造と化合物

ナスに電圧印加した半透明Au電極側から、ヘリウムネオンレーザー光(632.8nm)を照射すると、Me-PTC光電変換層での光電流増倍によって大量の電子が有機EL層に注入され、反対のITO電極から注入されたホールと再結合によるt-BuPh-PTCの蛍光にもとづく赤色の発光が得られる。図7に出力光

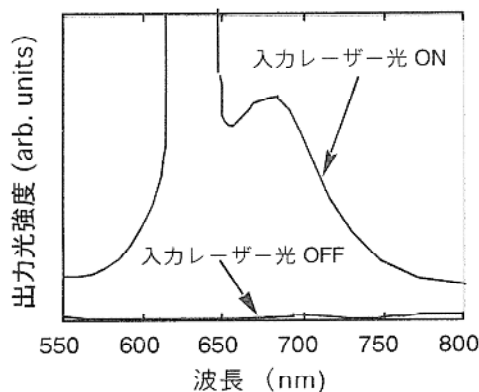


図7 入力光(He-Neレーザー光)照射にともなう出力スペクトル

スペクトルを示す。630nm付近のシャープなピークは入力レーザー光であり、680nmにピークをもつブロードなスペクトルが観測された出力光である。すなわち、この素子は赤色光から赤色光への変換が可能にする。発光層として緑色蛍光性の材料を用いれば赤色から緑色への光の短波長化も可能である¹²⁾。また、光電流増倍層に赤外光に反応する顔料膜を用いることによって、赤外光の可視化も可能である¹²⁾。

4.2 光増幅素子

図8に光-光変換効率の印加電圧依存性を示す。変換効率は、フォトン1個の入力に対して出力され

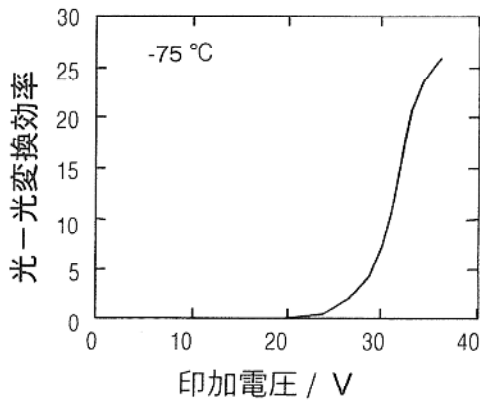


図8 光-光変換率の印加電圧依存性
(入力光強度: $10\mu\text{Wcm}^{-2}$)

たフォトン数で定義される。電圧を印加すると、はじめは緩やかに増えていくが、26V付近から急激に増大して36Vで最大25倍に達した。これは、1個の入力フォトンが25倍に増幅されて出力されたことを意味し、このデバイスが光増幅機能を持つことが明らかになった。なおこの場合、光増幅挙動は -75°C の冷却下で最も顕著に観測されたが、Me-PTCに替えて室温で大きな光電流増倍現象を示す顔料薄膜を用いることによって、室温においても3倍程度の光増幅が達成されている。

4.3 光スイッチング素子

この光-光変換素子は、光波長変換、光増幅だけでなく、いくつかの興味ある機能を有している。EL層からの出力光はITO電極を通して外部に出力されるばかりでなく、当然のことながら反対側のMe-PTC光電変換層側にも出力される。この赤色EL出力光は光電変換層のMe-PTCの吸収波長であるため、このフィードバックされた出力光は再びMe-PTC層で吸収され、さらに光電流の増倍作用によって大量の電子が素子に供給される。図8において光-光変換効率がS字カーブを描いたのはこの効果に起因している。図9に光増幅時の素子の出力応答を示す。電圧を印加し入力光を照射すると、出力光強度は徐々に増大し数分で飽和した。ここで入力光をオフしても、いったん始まったフィードバック効果が持続するため、出力光は放出され続け、電圧をオフするまで観測できる。この性質を利用すれば、本素子は、入力光パターンを長時間にわたって素子上に記憶できる一種の光メモリー素子として働く。一例として、図10に星形のパターンに光を入力させた場合の写真を示す。このように入力光をオフした

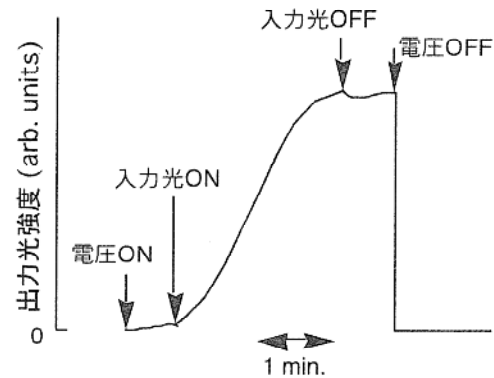


図9 光増幅時の出力応答(印加電圧: 32V)

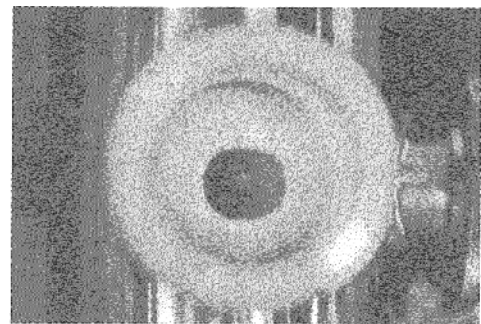


図10 星形の入力光パターンを
オフした後の出力光パターン

後でも星形の出力光パターンが鮮明に維持されているのが分かる¹³⁾。このように光電流増倍有機薄膜と有機ELを積層一体化した素子は、波長変換、光増幅、光パターンの記憶など多くのユニークな機能を備えている。これらを生かせば、従来の電子的なコンピューターに代わる光で情報処理する光コンピューティングの要素部品としての応用も期待される。しかしキャリアのトラップ現象によって引き起こされる光電流増倍自体が応答速度が遅いと云う難点があったが、その後の改善で数秒で飽和電流値に達する増倍素子が出来ている。

4.4 光演算デバイス

最近、光電流増倍現象が有機/金属界面だけでなく、有機/有機ヘテロ接合界面でもおこることが見出されている^{14,15)}。増倍率は数千倍と小さいものの、片方の有機顔料薄膜を光励起することによって得られる増倍光電流が、もう一方の顔料が選択的に吸収できる光を重ねて照射すると抑制されると云う興味ある現象を示す。何度も繰り返し可能である。この有機/有機ヘテロ接合増倍素子を、上述の光-光変

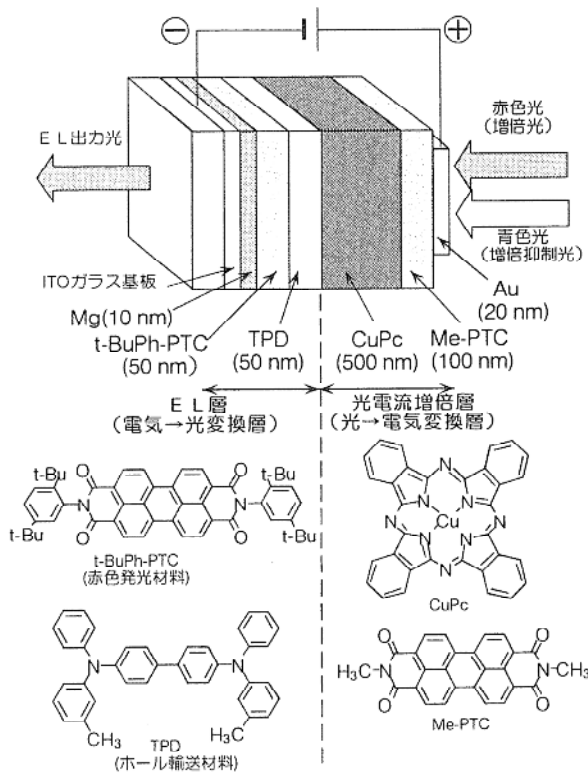
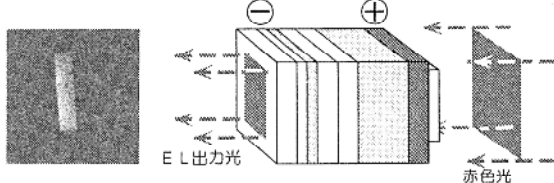
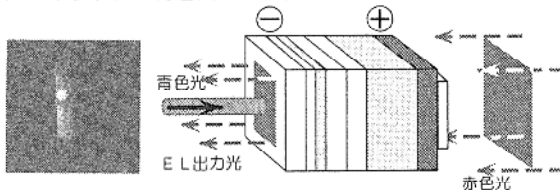


図 11 有機ヘテロ接合光電流増倍層と有機 EL を積層一体化した光演算デバイスの構造と用いた化合物

1. 赤色光を照射すると、EL光が素子全面から出力。



2. スポット状の青色光を照射。



3. 青色光を照射した部分のみ EL 出力光が消去。

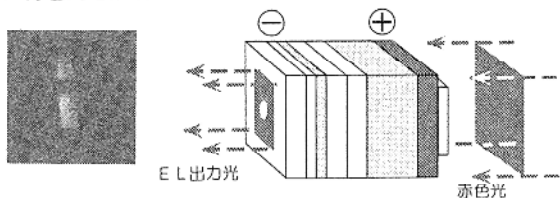


図 12 光演算デバイスにおける 2 波長照射による EL 出力光の消去の実例。増倍赤色光と増倍抑制青色光が重なった部分が消去され、NOT 演算が実現。3 の状態は、時間経過とともに 1 の状態に戻る。

換素子と同じように、有機 EL 発光層と組み合わせると光演算デバイスが構築できる。図 11 に光演算デバイスの構造を示す。フタロシアニン顔料/ペリレン顔料からなる光電流増倍薄膜に有機 EL を積層した構造である。この素子にフタロシアニン顔料のみ励起できる赤色光を照射すると、上述の光-光変換素子と同様に有機 EL 層からの発光(出力光)が出射される。そこにペリレン顔料のみが選択励起される青色光を重ねて照射すると、増倍光電流が抑制されて、互いの光が重なった部分のみ EL 出力光が消去される。すなわち、この素子は「NOT」の演算を行ったことに対応し、その演算結果を EL 発光として取り出すことのできる光演算素子が構築されたことになる。実例を図 12 に示す。電極全面からの EL 出力光がスポット状の青色光照射部分のみが消去されているのがわかる。

5. おわりに

以上、戦略的基礎研究として採択されたプロジェクト研究の概略と現在の進捗状況を紹介した。有機顔料薄膜/金属界面現象として新しく見出した光電流増倍現象の解明と界面微細構造を制御してこの新現象を使いこなすことを目指して引き続き研究を進めている。幾つかの新しいデバイスへの応用を示したが、間近に迫った光情報化時代に何らかの貢献ができればと願っている。最後に、プロジェクト研究として採択頂いた科学技術振興事業団に心から感謝致します。また、本誌に紹介の機会を与えて頂いた工学研究科の伊東一良教授に感謝します。

文 献

- 1) M. Hiramoto, T. Imahigashi, and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 64, 187 (1994).
- 2) 平本昌宏, 勝目正, 横山正明, 応用物理, 64, No.10, 1036 (1995).
- 3) 勝目正, 平本昌宏, 横山正明, 「光の増幅・記憶を可能にする新素子の開発」, 月刊ディスプレイ, Vol.1 (No.3), 57 (1995).
- 4) M. Hiramoto, S. Kawase, and M. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys., 35, L349 (1996).
- 5) 中山健一, 平本昌宏, 横山正明, Japan Hardcopy '97 Fall, p.17 (1997).
- 6) 勝目正, 中山健一, 平本昌宏, 横山正明, Japan Hardcopy '95, p.211 (1995).

- 7) 中山健一, 平本昌宏, 横山正明, 第57回応用物理学会, 8p-ZM-4, p.1022 (1996).
- 8) 佐藤一郎, 平本昌宏, 横山正明, 第57回応用物理学会, 8p-ZM-4, p.1022 (1996).
- 9) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987).
- 10) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, Jap. J. Appl. Phys., 27, 269 (1988).
- 11) J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, Science, 267, 1332 (1995).
- 12) T. Katsume, M. Hiramoto, and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 64, 2546 (1994).
- 13) M. Hiramoto, T. Katsume, and M. Yokoyama, Opt. Rev., 1, 82 (1994).
- 14) 熊岡宏之, 平本昌宏, 横山正明, 第44回応用物理学関係連合講演会予稿集, 30p-NK-6 (1997).
- 15) 本橋義人, 長山智男, 熊岡宏之, 平本昌宏, 横山正明, 第59回応用物理学会, 18a-YH-11, p.1105 (1998).