

「量子効果等の物理現象」
平成8年度採択研究代表者

横山 正明

(大阪大学工学研究科 教授)

「有機／金属界面の分子レベル極微細構造制御と 增幅型光センサー」

1. 研究実施の概要

本研究は、申請者らが初めて見い出した、有機顔料薄膜／金属接合界面における10万を越える量子収率を示す光電流増倍現象の機構を解明し、有機／金属接合における電荷注入に関する新たな概念を提出するとともに、光電子増倍管に匹敵する高感度薄膜增幅型光センサーへの展開、さらには有機EL(電界発光)素子との組み合わせによる新しい原理に基づく波長変換素子、光増幅素子など新規な光・電子機能デバイスへの展開を図るものである。

すでにこれまでの研究から、この増倍現象が一連の有機半導体と呼ばれる光電導性有機顔料においてかなり一般的に観測され、有機薄膜の本質的な特性に起因することであること明らかにした。またこの増倍現象が、金属／顔料薄膜界面の不完全接触に由来する、有機顔料薄膜固有の分子サイズの行き止まり構造（構造トラップと呼ぶ）に光生成ホールが蓄積することによって接合界面に電界が集中した結果、電極からのトンネリング電子注入が誘起されるという増倍メカニズムを提出し、それを実証してきた。さらに、光電流増倍現象における応答速度、動作温度などの実用上重要な特性が、この構造的トラップの性質によって決定されていること明らかにしてきた。

本研究では、有機薄膜表面の分子サイズの極微細構造と光電流増倍特性の関係を明確にし、最終的には、増倍現象を引き起こすトラップとして働く有機／金属界面における分子レベルの極微細構造を自由に制御できる方法を確立して、高速応答、高増倍率を持ち、かつ室温で動作する実用可能な增幅型光センシングデバイスを実現し、さらには有機EL(電界発光)素子と組み合わせ、赤外光の可視光への変換など新しい原理に基づく波長変換素子、光増幅素子への展開を示し、光・電子機能有機材料の新たな物性分野を開拓するものである。

2. 研究実施内容

本プロジェクト研究の開始以来、走査トンネル顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡

(AFM)などの表面極微細構造解析手段を駆使して、分子レベルでの構造の解析、物性評価を展開し、その機構の解明とともに界面制御のための手法を把握し、表面制御、エピタキシャル結晶成長技術を用いて有機薄膜の薄膜表面構造の分子レベルでの制御を行い、増倍現象の新たな応用展開を目指している。

- (1) 9年度に増倍光電流の初期応答の観測に成功し、光照射にともなう一次光電流とそれに引き続く電極からの電子注入による増倍光(二次光電流)を明確に捉え、その解析から増倍光電流立ち上がりに必要なトラップホール濃度が一定であると云う重要な結果を得た。その結果をもとに、有機/金属界面での電荷の蓄積のシミュレーションを行い、界面近傍の電荷蓄積によって、トンネル電子注入が可能な電界集中が起こり得ることを明らかにすることことができた。
- (2) 有機顔料薄膜表面に関する検討を引き続いて行い、有機薄膜蒸着条件、金属電極蒸着条件をパラメータとして、種々の条件下で観測される増倍特性が、有機/金属界面の不完全接触構造に起因することを明確に支持する多くの結果を得ることに成功した。
- (3) とくに、10年度は、従来の ITO 電極に替えて、Si 基板/有機界面を検討し、Si 基板界面においても増倍現象を観測することに成功した。この Si 基板上での増倍現象の観測は、光電流増倍を組み込んだ Si 半導体デバイスとして新たな展開も可能性を強く示唆している。
- (4) また、高真空下での平坦な Si 基板上への有機顔料蒸着が、基板により密着した大きな粒子を形成し、結晶性が向上するにも関わらず増倍電流が抑制されることを見出し、不完全接触の重要性を裏付ける結果を得た。
- (5) 9年度に見出した異種有機顔料薄膜界面、すなわち有機／有機ヘテロ接合における光電流増倍現象および2波長光照射による増倍電流の抑制を利用し、有機／有機ヘテロ接合にもとづく光電流増倍層に有機 EL 層を積層一体化した光－光変換機能デバイスにおいて2光波照射による NOT 光演算を実例として示すことに成功した。
- (6) 電極金属依存性を検討した結果、In 電極の場合、増倍現象が著しく抑制されることを見出し、これが他の金属ことなり、In 蒸着電極が顔料表面を完全に密着して被覆することに起因し、吸収スペクトルにペリレン顔料と In との相互作用に基づく新たな吸収が現れることを見出した。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

○Thin Solid Films, 331, 71-75 (1998).

Photocurrent Multiplication Phenomena at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces

- M. Hiramoto, K. Nakayama, I. Sato, H. Kumaoka and M. Yokoyama
○Jpn. J. Appl. Phys., 37, L1184-L1186 (1998).
Photocurrent Multiplication at Organic/Metal Interface and Morphology of Metal Films
- Masahiro HIRAMOTO, Ichiro SATO, Ken-ich NAKAYAMA, and Masaaki YOKOYAMA
○Appl. Phys. Lett., 73, 2627-2629 (1998).
Field-activated Structural Traps at Organic Pigment/Metal Interfaces Causing Photocurrent Multiplication Phenomena
- Masahiro Hiramoto, Ken-ichi Nakayama, Tadashi Katsume, and Masaaki Yokoyama
○ Appl. Phys., 84, 6154-6156 (1998).
Direct Tracing of the Photocurrent Multiplication Process in an Organic Pigment Film
- Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto and Masaaki Yokoyama