

ポルフィリン金属錯体を用いた薄膜素子の光電流測定

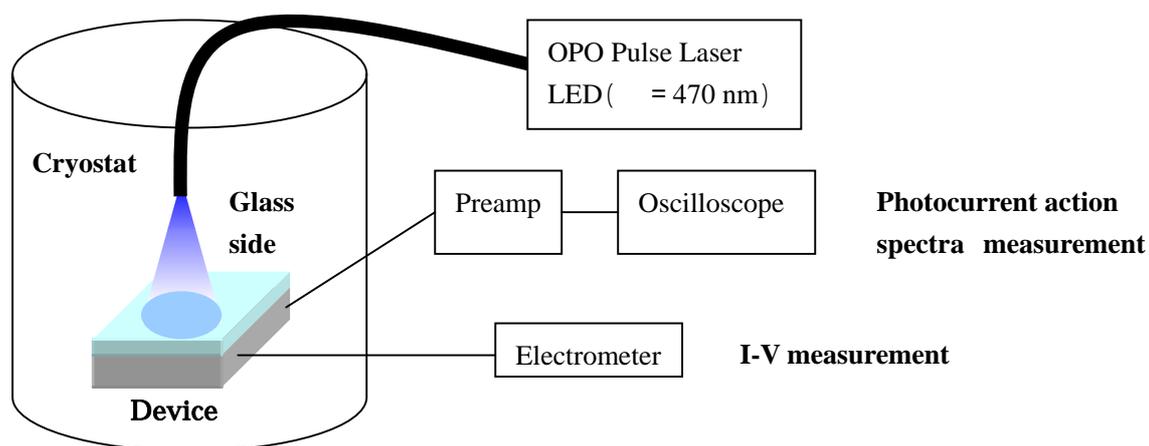
(東大物性研) 磯崎晶, 松田真生, 田島裕之

我々はテトラフェニルポルフィリン金属錯体 (= M(TPP)) を用いた Glass/ITO/M(TPP)/LiF/Al 積層構造の薄膜素子の室温および低温における電界発光 (EL) に関してその励起状態および伝導特性に関する研究を行ってきた。一方で同様の構造の素子は光起電力を呈することが知られており^{[1][2]}、電極と有機薄膜界面の接合および低電圧領域での伝導特性を調べるために、室温から低温 (10 K) において電流 - 電圧 (I-V) 特性および光電流の励起スペクトル測定を行った。その結果 Mg(TPP) を用いた素子の I-V 曲線において大きな逆ヒステリシス挙動を観測したので、それについて報告する。

【実験】

素子は ITO ガラス基板に Mg(TPP) のクロロホルム溶液をスピコーティングし (~300 Å)、LiF (~20 Å)、Al (~300 Å) を真空蒸着し作製する。電流 - 電圧特性、励起スペクトルは全てクライオスタット中で He ガス雰囲気下において行った。電流 - 電圧特性はエレクトロメーター (R8252) により直接電圧印加、測定を行い、光電流の励起スペクトルに関してはプリアンプを通し、オシロスコープ (TDS1012B) にて検出した。

また励起光として電流 - 電圧特性に関しては青色 LED (λ = 470 nm) の定常光 (最大 280 μW)、励起スペクトル測定は OPO パルスレーザー (10 Hz, 0.7 μJ, 426-680 nm) を用いて行い、励起光は glass/ITO 面から入射した。これは我々のデバイスでは有機薄膜が薄く、結果的に光起電力の生じる Al 側から入射するよりも強い電流が得られたためである。



測定系概略

【結果】

10 K から室温までの領域で光照射による電流の増加を観測し、光電流の励起スペクトル測定および Mg(TPP) 薄膜の吸収スペクトルとの一致から、光電流が過去の報告と同様に Mg(TPP) 分子によるものであることが分かった (図 1)。また電圧印加して、500 ミリ秒後に電流値の測定を行ったところ I-V 曲線には逆ヒステリシス挙動が見られ、電圧のバイアス方向の逆転に対して、電流の

変化はより大きく現れ、0 V においては往復での電流方向が逆転していることが分かった。この挙動は低温、光照射時においてより顕著に見られた（図2）。過去の報告から光起電力は Al および Mg(TPP)間のショットキー障壁によるものであることを考えるとこの現象は大変興味深い。

一方で光電流は光照射後時間とともに大きく減弱する挙動が見られ、この現象が I-V の逆ヒステリシス挙動に關与しているものと思われる（図3）。そこで電圧印加後から測定までの時間 T を変化させてみたところ、T の増加に従って逆ヒステリシスは小さくなることを確認され、電圧スイープによるデバイスの電圧変化と、有機薄膜内での電荷秩序変化の時定数の差がこの現象を引き起こすものと考えられる（図4）。

具体的なモデルとしては高温で ITO 界面はオーミック接触、薄膜内では電流はホール輸送であると仮定する。また定常光照射による光電流の減弱はキャリアと再結合を引き起こすネガティブなトラップによるものと考え、光照射によるトラップの生成速度、電圧変化によるキャリア生成速度の変化の差により、逆ヒステリシスを生むと考えており、計算による解析も行ったので当日報告する。

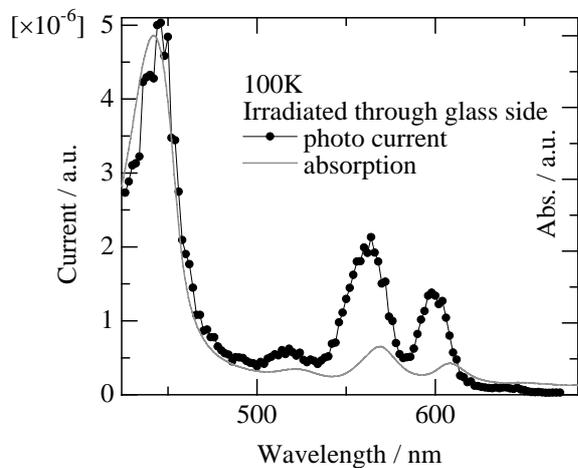


図1 光電流の励起スペクトル

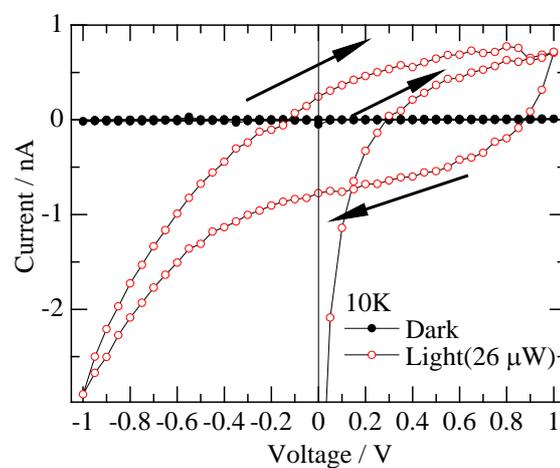


図2 電流 - 電圧特性

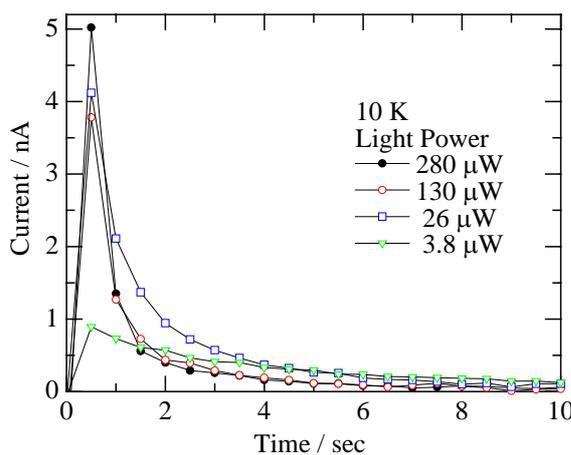


図3 光電流の decay

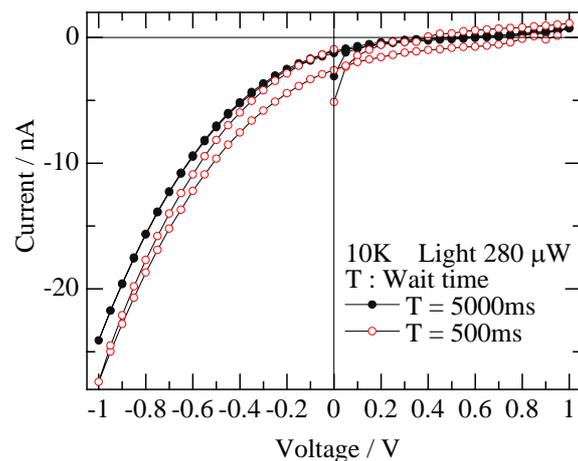


図4 スイープ速度の違いによる変化

【参考文献】

[1] J. Phys. Chem. 1987,91, 3055-3059 Kazuo Yamashita,* Yutaka Harima, and Hiroyuki Iwashima
 [2] J. Phys. Chem. 1985, 89, 4950-4956 Billy J. Stanbery,+ Martin Gouterman,* and Robert M. Burgess