メロシアン色素光ダイオードの 光電流過渡応答と発光寿命

(1984年11月21日受理)

橋本和仁・坂田忠良*・尾崎幸洋**・吉浦昌彦**・入山啓治**

メロシアン系色素蒸着膜をアルミニウムと銀薄膜で挟んだ形をもつ光ダイオードの光電流発生機構を、色素膜からの蛍光の寿命測定と、励起光源としてパルスレーザーを用いた過渡光電流の測定により調べた。発光寿命の測定から色素膜の一重項励起子の寿命は約 200 ps であることがわかった。過渡光電流応答の解析により、光電流の立ち上がりは励起子の拡散過程により決定されること、さらに励起光のパルス幅よりも十分遅い応答を示すことから、電荷キャリア生成の前駆体である励起子の寿命は数 100 ns あることが推定された。以上の結果から、電荷キャリアは三重項励起子のような長寿命中間体が色素膜内を拡散し、バルク中のトラップとの相互作用による解離、さらに金属との界面での解離により生じていると推定できた。また、過渡光電流の減衰は回路の時定数により決まり、それからセルの内部容量、内部抵抗が得られ、さらに色素膜内での電荷キャリアの再結合の速度定数が求められた。そのほか、パルス光照射に特有の興味ある現象がいくつかみられた。

1 緒 言

有機材料のうち、半導体性を示すものを用いた光電変換素子は、軽量、低コスト、量産性に優れているだけでなく、生体内における光合成、視覚反応の初期過程との関連も含めて注目されている^{1)~3)}。なかでもメロシアン^{4)~6)}、フタロシアン^{7)~9)}などで構成された有機色素薄膜光ダイオードは、他の有機材料にくらべ、かなり大きな光電変換効率を示し、また、通常の蒸着法や、簡単な塗布方法でも薄膜を得ることができるため、多くの研究が報告されている。たとえば、米国のエクソン社のグループは、ア

ルミニウム半透明電極(透過率約 50%)を支持電極として、その上にメロシアン蒸着膜、ついで銀電極でオーミック接触をとったサンドイッチ形セルを構築し、AM1 評価で実測値 0.7% の変換効率を得ている⁴⁾⁵⁾。また、開放電圧 (V_{oc}) が 1.5 V に近いものが得られている。色素の分子構造や、分子集合体を変化させることによって比較的自由に吸収スペクトルを変化させることができる利点もある。色素の安定性に問題が残っているが、光電素子としての発展が期待されている。今後さらに効率のよい有機薄膜太陽電池の開発のためにも、このような色素薄膜光ダイオードの光電流、光起電力発生機構(とくに電荷キャリア生成過程)、アモルファス色素薄膜の特性を明らかにすることが重要であるが、その研究例は少ない。

一方、著者らは半導体電極湿式電池^{9)~13)}、色素増感半導体電極湿式電池¹⁴⁾にパルス光を照射したときの過渡光電流を測定し、半導体内部での電荷分離、溶液-半導体界面での電荷移動、励起色素から半導体への電子移動、電極の内部抵抗などに関する情報を、光電流応答曲線の解析から得る試みをしている。さらに吸着色素の発光寿命¹⁴⁾¹⁵⁾などの測定を通して、電荷分離過程の動的な情報も得ている。

分子科学研究所, 444 岡崎市明大寺町西郷中

** 東京慈恵会医科大学共同利用研究部分析機器室, 105 東京都港区西新橋

- 1) 田伏岩夫, 松尾 拓, “化学増刊 82 明日のエネルギーと化学”, 化学同人 (1979) p. 98.
- 2) 入山啓治, 固体物理, 16, 96 (1981).
- 3) 工藤一浩, 塩川祥子, 森泉豊栄, 入山啓治, 杉 道夫, 電気化学協会論文誌, 101-A, 347 (1981).
- 4) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 495 (1978).
- 5) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 49, 5982 (1978).
- 6) K. Iriyama, M. Shiraki, T. Tsuda, A. Okada, M. Sugi, S. Iijima, K. Kudo, S. Shiokawa, T. Moriizumi, T. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, 19-2, 173 (1979).
- 7) A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe, Jr., *J. Appl. Phys.*, 45, 230 (1974).
- 8) R. O. Loufty, J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.*, 71, 1211 (1979).

9) T. Kawai, H. Tributsch, T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, 69, 336 (1980).

10) 坂田忠良, 川合知二, 電子デバイス・新省エネルギー合同研究会資料, p. 27~35 (1980).

11) T. Sakata, E. Janata, W. Jaegerman, H. Tributsch, *J. Electrochem.*, in press.12) R. H. Wilson, T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *ibid.*, in press.

13) 坂田忠良, 橋本和仁, 未発表.

14) 橋本和仁, 坂田忠良, 未発表.

Merocyanine Dye (m,n)

Fig. 1 Molecular structure of merocyanine dyes

そこで本論文では、典型的な有機太陽電池である、Al/メロシアン色素/Ag 光ダイオードにレーザーパルス光を照射することにより得られる過渡光電流応答の測定と、色素薄膜からの蛍光減衰の測定を常とした。その結果、光電流応答を決める因子、電荷キャリア生成機構、などについていくつかの知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 色素薄膜、および薄膜光ダイオードの作製

実験に用いた色素は図1において $(m, n) = (1, 2), (2, 1), (13, 1)$ の3種である。これらは日本感光色素研究所から市販されているものを用いた。金属/色素/金属構造のダイオードは、真空蒸着法(背圧 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa)により作製した⁹⁾。ガラス基板上に Al を半透明膜となるように蒸着し(約 150 Å), 暗所, デシケーター中に一昼夜放置後, 色素膜を 200~2000 Å 蒸着し, 最後に Ag を約 300 Å 蒸着した。有効電極面積は約 1 cm^2 である。このようにして得られた光ダイオードの特性は, 約 2 mW の単色光照射で, 短絡光電流 (I_{sc}) $1 \sim 10 \mu\text{A}$, V_{oc} は, $0.8 \sim 1.0 \text{ V}$ であり, 金属膜での入射光の吸収と反射を考慮に入れるとほぼ以前の報告⁹⁾⁴⁾⁵⁾と一致する。

2.2 蛍光減衰の測定

パルス光源として, シンクロナス励起モード同期色素レーザー(Spectra Physics 171-18)を用いた¹⁰⁾。色素レーザーはくり返し速度 800 kHz で発振させ, 1 個のパルスの時間は 6 ps (半値幅), パルスあたりの出力エネルギーは約 $1 \text{ nJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (550 nm) である。観測は単一光子計数法によって行なった。光電子増倍管としてマイクロチャンネルプレート方式のものを用いているため, 電子走行時間の広がり小さく, レーザーの散乱パルスは約 70 ps の半値幅をもって観測される。なお, 本測定装置は分子科学研究所, 機器センター所有のものである。

2.3 光電流過渡応答の測定

パルス光源として, 窒素レーザー(Molelectron UV 22)励起の色素レーザー(Molelectron DL 14)を用いた。色素はおもにエキシトン社のクマリン 520 を用い, とくに断らないかぎり 540 nm の光を励起光とした。パルス幅は約 6 ns (半値幅) である。

図2に示すように, 光照射により発生した光電流は外部抵抗(R_0)を通して放電され, そのときに R_0 の両端に発生する電圧をオシロスコープ(Tektronix 7104, 1 GHz)で観測し, そのブラウン管上の信号をポラロイドカメラで単発現象としてとらえるか, またはデジタルストレージオシロスコープ(岩崎通信株式

Fig. 2 Experimental arrangement for studies of the transient photocurrent

L: Lens, B.P.: Biplanar phototube, O.S.C.: Oscilloscope.

a) Circuit for the application of external voltage.

会社 TS-8123, 100 MHz) を通し, マイクロコンピュータ(日本電気株式会社, 9801)で積算した。必要に応じて図2の A-B 間に高速増幅器(Parr 115, 100 MHz)を挿入し, 信号を増幅した。 C_0 は接続ケーブルの浮遊容量とオシロスコープ, または増幅器の入力容量の和である。 R_0 が光ダイオードの内部抵抗(R_i)にくらべ十分小さいときは, R_0 の両端に発生する電圧の時間変化は, I_{sc} の時間変化と近似的に一致する。また, 必要に応じ回路に直列に抵抗(R_s)を C-D 間に挿入した。さらに外部電位依存性は, 図2-a)に示した乾電池を用いた回路を C-D 間に挿入することにより, Al 側の電位を Ag 側に対し制御した。測定はすべて空気中で行なったが低温での実験の場合のみ, Oxford クライオスタット中(約 10^{-1} Pa)に試料を入れた。

3 結 果

3.1 蛍光寿命

色素として MD (2, 1) を用いた。この色素のメタノール溶液($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)での蛍光は, 単一指数関数で減衰し, その寿命は約 80 ps と非常に短い。メロシアン, シアニン系の色素は一般に分子内回転のために無輻射遷移の速度が増加し, 寿命が短くなっていると考えられる。実際, この色素の場合も粘度の大きな溶媒中では寿命が長くなった。たとえばメタノール-グリセリン混合溶媒(体積比 1:19)中では, 発光強度はいちじるしく増大し, かつ約 400 ps の寿命となる。その他寿命の短い原因として, 色素分子内に硫黄原子を含むため, 内部重原子効果による項間交差の速度の増大が予想される。

一方, 色素蒸着膜では発光強度はいちじるしく減少し, かつ減衰曲線は単一指数関数減衰から大きくはずれ, ほぼ二つの指数関数の和で近似できるようになる。この蛍光減衰曲線を図3-(A)に示す。それぞれの成分の寿命は約 200 ps と 1.8 ns である。このような膜に, 強度の大きな光を照射すると, 励起子-励起子の相互作用により発光寿命が減少する場合があるが, 本研究で用いた励起パルス光のエネルギーは, $1 \text{ nJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度と比較的小さい

15) T. Kajiwara, K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4516(1982).

16) 村尾俊郎, 山崎 敏, 進藤善雄, 吉原経太郎, 分光研究, **31**, 96(1982).

Fig. 3 Fluorescence decay curves of merocyanine dye thin films

(A) MD (2, 1)/glass, (B) Al/MD (2, 1)/glass, (C) Ag/MD (2, 1)/glass
Thickness of dye film : 500 Å

ため、レーザー光強度を変化させても蛍光減衰曲線は変化しなかった。すなわち定常光照射時の穏和な条件での一重項励起子の寿命に相当すると考えられる。しかし、発光の量子効率 10^{-4} 以下であり、無輻射過程の効率が非常に大きい。膜状の場合、粘度の大きな溶媒中の場合と同様に分子内回転による無輻射失活は減少するはずであるから、この原因はつぎの二点がおもに考えられる。

(1) 膜中に多数の不純物、あるいはトラップが存在し、それらとの相互作用により励起子が失活する。(2) 色素分子が、他の多くの色素によって囲まれているために、硫黄原子による外部原子効果が起き項間交差の速度が増大する。このほか、ダイマーの形成なども蛍光寿命の短い原因として考えられる。

一方、色素膜の上にさらに Al、または Ag 膜を蒸着すると遅い成分はほとんど消光されてしまい、200 ps の寿命をもつ速い成分だけとなる。このようすは Al/MD/Ag 型のサンドイッチセルでも同様であり、遅い成分は金属へのエネルギー移動により消光していると考えられる¹⁷⁾。

この金属により消光される遅い成分は、膜中での存在状態が速い成分と異なるためなのか、それとも蒸着時に生成した不純物によるものなのかは現段階では明らかでないが、いずれにしても、サンドイッチ型薄膜光ダイオードの状態での一重項励起子の寿命は約 200 ps と結論できる。速い成分の寿命が金属膜の存在により寿命が変化しないのは興味深い事実である。このことは、金属とこの色素膜のエネルギー移動の速さは 200 ps よりもかなり遅いことを意味している。

3.2 光電流の過渡応答

図 2 に示した方法により Al/メロシアニン色素/Ag 型サンドイッチ光ダイオードに数 μJ ~数 10 nJ のパルス光を照射する

Fig. 4 Dependence of the intensity of transient photocurrent on light intensity

Al/MD (13, 1)/Ag, Dye film thickness : 250 Å, Excitation light wavelength : 520 nm, R_0 : 50 ohm

と、オシロスコープ上にナノ秒領域の立ち上がり、マイクロ秒領域の減衰をもつ曲線が観測される。これは前に記したように R_0 の両端に発生した電圧 $E(t)$ であり、 R_0 が十分小さいときは近似的に短絡条件に相当し、 $j(t) = E(t)/R_0$ の関係により I_{se} の時間変化、 $j(t)$ を表わす。色素を蒸着していない Al/Ag 膜に同様に光照射しても、また、色素の光吸収のない波長の光を照射しても光応答は観測されないことから色素の励起状態が関与した光電流であることがわかる。励起光強度を変化させると、光電流の時間応答特性は変わらず、強度のみが影響をうける。光電圧応答のピーク値を光電流に換算した値を光強度に対し、対数-対数プロットした結果を図 4 に示す。光強度の小さな領域では定常光照射の場合と同様に³⁾ 光強度に対し一次で光電流は増加す

17) K. Tanimura, T. Kawai, T. Sakata, *J. Phys. Chem.*, **84**, 751 (1980).

Fig. 5 Transient photocurrent-potential characteristics for Al/MD (13, 1)/Ag cell

Dye film thickness: 250 Å, Excitation light wavelength: 520 nm, R_0 : 50 ohm

Fig. 6 Time profile of excitation pulse and response of the transient photocurrent in Al/MD (2, 1)/Ag photodiode

Dye film thickness: 250 Å, R_0 : 8 ohm

る。光強度が約 $1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ を越えると電流強度は飽和してくるが、時間応答曲線は光強度が弱い領域でのものと一致する。パルス幅 6 ns で $1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ の光パルスは尖頭値で約 $170 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ の光強度に相当する。定常光照射のように光励起が連続して行なわれるときは光強度が $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ を超えると光電流は飽和するが、ナノ秒のパルス光照射の場合はそのしきい値が3ケタ程度上昇している。すでに述べた発光寿命の測定ではパルス幅 6 ps で $1 \text{ nJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ のパルスの励起光を用いたがこれは尖頭値で約 $170 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ でありほぼ光電流が一次で増加する領域に相当することがわかる。また、図 2(a) に示す回路により外部電位をかけたときの電位-過渡光電流特性を調べた結果を図 5 に示す。この特性は定常光照射で得られるものと基本的に同じであり、さらに電流がゼロとなる電圧 (V_{oc} に対応する) も 1.1 V と定常光照射時に得られる V_{oc} とほぼ一致する。

Table 1 Dependence of rise time of transient photocurrent on external resistance (R_0)

Resistance (R_0)	Rise (I) ^{a) b)}	Rise (II) ^{a)}
8.6 Ω	105 $\pm$ 20 ns	— ^{c)}
25 Ω	105 $\pm$ 20 ns	— ^{c)}
50 Ω	110 $\pm$ 40 ns	330 $\pm$ 55 ns
197 Ω	110 $\pm$ 40 ns	1000 $\pm$ 100 ns
463 Ω	110 $\pm$ 80 ns	2200 $\pm$ 200 ns
1170 Ω	110 $\pm$ 80 ns	3300 $\pm$ 400 ns
1459 Ω	110 $\pm$ 80 ns	5100 $\pm$ 600 ns

Al/MD (13, 1)/Ag, Dye film thickness: 1500 Å

a) Values of τ under the assumption that rise curves of transient photocurrent were approximately fitted with double exponential functions as follows, $j(t) \propto 1 - [\exp(-t/\tau_1) + \exp(-t/\tau_2)]$.

b) These values are strongly dependent on the conditions of evaporation of the dye (see the text).

c) No slow component was observed.

以上の事実から本実験方法により得られる光電流過渡応答は定常光照射により得られる光電流と同様の機構により生じているものと結論できる。そこで以下にこれらの過渡応答特性の立ち上がりと減衰を詳しく調べた結果について記す。なお、前に述べた3種のメロシアン型色素を用いてサンドイッチセルを組み立てたが、それらの光電流過渡応答特性に顕著な差は認められなかった。

3.2.1 過渡光電流の立ち上がり特性: メロシアン色素薄膜セルでの光電流過渡応答の立ち上がりは図 6 に示すように励起光にくらべ非常にゆっくりと上昇する。この立ち上がりのようすは光ダイオードの温度を室温から液体窒素温度まで変化させてもほとんど影響をうけなかった。立ち上がりに要する時間は酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウムなどを光照射側電極として用いた半導体湿式電池の場合の $1\sim 10 \text{ ns}$ ^{9)~13)}、ローズベンガル、ローダミン B などの有機色素を増感剤とした半導体色素増感湿式電池の場合¹⁴⁾ の約 2 ns などの応答時間にくらべいじりしく遅い。また、Ghosh らは Mg フタロシアニン薄膜を Al と Ag で挟んだ光ダイオードの光電流過渡応答を測定し報告している⁷⁾。彼らの結果によると、光電流はレーザーパルスに追従して 1 ns 程度の時間領域で立ち上がっており⁷⁾、本研究でのメロシアン膜での結果とまったく異なる。

本研究で得られた立ち上がり曲線は、 R_0 を変化させたときの挙動から、 R_0 に依存しない比較的速い成分 (I) と、 R_0 に依存する遅い成分の二成分からなっていることがわかった。それぞれの成分を指数関数で近似したときの立ち上がり時間を表 1 に示す¹⁸⁾。(I) の速度はさらに光ダイオードに直列に抵抗 ($R_s = 25.0 \Omega$, 83.8 Ω , 200 Ω) を図 2 の C-D 間に入れても変化せず、また色素膜厚が異なっても系統的な変化は認められなかった。後述するように色素膜厚が異なるとセルの内部容量が異なることから (I) の速度は内部容量にも依存しないと結論できる。

このように (I) は同条件で色素膜を蒸着したセルを用いる範囲内では種々のパラメータの変化により影響をうけないが、蒸着条件 (蒸着速度、真空度、蒸着温度など) にはいじりしく影響を

18) 速い成分は指数関数的立ち上がりからはずれるが、ここではその速度を知るために便宜上指数関数で近似した。

Fig. 7 Dependence of decay time on resistance (see the text)

(A) External resistance (R_e), (B) Series resistance (R_s)

Fig. 8 Transient photocurrent curves obtained by Al side excitation and Ag side excitation

うけた。これらの条件と速度との定量的な関係については現段階では議論できないが、定性的には蒸着速度が大きいとき（すなわち蒸着用ボートの温度が高いとき）立ち上がり速度は大きくなる傾向がみられた。実際には(1)の立ち上がり速度は 20 ns から 200 ns にわたって変化した。

3.2.2 過渡光電流の減衰特性：過渡光電流は膜厚に依存して励起後数 100 ns から数 μs 後にピークに達し、その後数 μs から数 $10\text{ }\mu s$ のオーダーで減衰する。この減衰曲線は外部抵抗 R_e , R_s の値に依存していちじるしく変化する。外部抵抗が $10\sim 400\text{ }\Omega$ の範囲内では減衰は指数関数 $j(t) \propto \exp(-t/T_d)$ でよく近似できる。減衰時間, T_d , はやはりセルの温度には依存しなかった。しかし、立ち上がり時間の場合と異なり, T_d は色素膜厚にいちじるしく依存し、膜厚が大きくなると T_d は小さくなった。さらに立ち上がり時間は膜の蒸着条件に鋭感に影響をうけたが T_d はまったくその影響をうけなかった。減衰曲線は外部抵抗が $400\text{ }\Omega$ 以上になると指数関数から徐々にはずれてきた。 R_e , R_s に対して T_d をプロットすると図7に示すように抵抗が $400\text{ }\Omega$ 以下の領域で直線関係がみられた。

3.2.3 過渡光電流強度の温度、色素膜厚依存：前に述べたようにセルの温度を室温から液体窒素温度まで下げても過渡光電流の応答は立ち上がり、減衰ともに顕著な変化は認められなかったが、電流のピーク強度は低温にするとともに減少の傾向がみられた。液体窒素温度では室温の 50% 程度まで減少した。さらに特徴的なことは、このような低温においては色素膜に 1 Hz 程度のくり返しでレーザーパルス照射すると1回の励起ごとに強度が数十%ずつ減少した。しばらく低温のまま放置しておくと同様強度は回復したが、ふたたび照射をつづけると同様に徐々に減少した。このように光照射をくりかえすことにより強度が減少するのは室温においてはまったくみられず、低温での測定に特徴的な現象であった。

つぎに色素膜厚を変化させると、Al側から光照射した場合は定常光照射のときと同様に膜厚が $250\sim 400\text{ \AA}$ で光電流強度が最大になり、さらに膜厚を増すと電流強度は徐々に減少した。しかし、Ag側から励起した場合は膜厚が $1000\sim 1500\text{ \AA}$ までは定常光照射のときと同様にAl側励起よりも光電流は小さく、かつ過渡応答もAl側励起の場合と一致したが、膜厚が $1500\text{ \AA}$ 以上に

Fig. 9 Energy level scheme of the Al/MD/Ag photodiode

なると Al 側励起の場合と逆向きに電流が流れ、過渡応答曲線も Al 側励起のものと異なった。このようすを図 8 に示す。

4 考 察

4.1 色素薄膜光ダイオードの等価回路

数種の金属とメロシアン薄膜を組み合わせたセルの整流性や光起電力の特性から、この色素薄膜は p 型半導体であり Al と色素の界面にショットキー型障壁が形成され、Ag と色素はオーミック接触となることが知られている^{9)~10)}。また、Al と色素の界面には Al の酸化膜が存在しておりいわゆる MIS 構造をもっていると考えられている⁹⁾。この薄膜光ダイオードのエネルギー構造の模式図を図 9 に示す。この等価回路を単純化して、ショットキー障壁によりできるコンデンサー (C_i) と内部抵抗 (R_i) を直列につないだ形のモデルで考える。ただし、色素膜内での電荷の再結合過程をコンデンサーのリークで表わし、その速度定数を k とする¹²⁾。この等価回路を外部測定回路とともに図 10 に示す。ここで C_i にたまっている電荷量を $Q(t)$ とする。光励起により起こる電荷分離過程が励起光パルス幅よりも十分短時間に起き、かつ回路を電流が流れる速度よりも十分に速い場合、初期条件として、

$$Q(0) = Q_0 \quad (1)$$

と仮定できる。そのとき、オシロスコープ上に観測される電圧、 $E(t)$ 、の時間変化は次式の回路方程式で記述される。

$$\frac{Q}{C_i} = R_i (j_1 + j_2) + j_1 R_o \quad (2)$$

$$R_o j_1 = \frac{1}{C_o} \int j_2 dt = E(t) \quad (3)$$

$$-\frac{dQ}{dt} = j_1 + j_2 + kQ \quad (4)$$

ここで j_1, j_2 はそれぞれ R_o, C_o を流れる電流を表わす。この方程式を (a) 測定回路に付随する容量は光ダイオードの内部容量に対し十分小さい ($1 \gg C_o/C_i$)、(b) 再結合に要する時間は回路内の時定数よりも十分長い ($R_i C_i, R_o C_o \gg 1/k$) の二つの仮定の下で解くと¹⁹⁾ $E(t)$ は T_r, T_d の時定数でそれぞれ立ち上がり減衰する形の解をもつ。

19) これらの仮定は後述するように本測定においては十分満足される。

Fig. 10 Simplified circuit with the essential elements used in the analysis

$$E(t) \propto \{1 - \exp(-t/T_r)\} \cdot \exp(-t/T_d) \quad (5)$$

$$T_r \doteq \frac{R_i \cdot R_o \cdot \left(1 + \frac{R_o^2}{2R_i} \cdot C_o \cdot k\right)}{(R_i + R_o) \cdot \{1 + (R_i + R_o) \cdot C_i \cdot k\}} \quad (6)$$

$$T_d \doteq \frac{(R_i + R_o) \cdot C_i}{1 + (R_i + R_o) \cdot C_i \cdot k} \quad (7)$$

$E(t)$ の時間変化は光電流の時間変化に相当するから、“電荷分離過程が励起光パルス幅にくらべて十分に速い場合”は光電流は内部抵抗と外部抵抗の並列抵抗を R_p 、直列抵抗を R_s として時定数 $R_p \cdot C_o$ 以内に立ち上がり、ほぼ時定数 $R_s \cdot C_i$ で減衰することがわかる。

4.2 過渡光電流応答を支配する因子

実際に本研究で得られた過渡光電流の立ち上がりは励起パルス幅よりも十分遅く、かつセルの内部抵抗、外部抵抗の値に依存しなかった。本測定回路の立ち上がり応答時間は、 C_o はせいぜい 100 pF の程度なので R_o として 10 Ω を用いたとき (6) 式から

$$T_r < R_p \cdot C_o < R_o \cdot C_o \doteq 1 \text{ ns} \quad (8)$$

と励起光パルス幅よりも十分速い。また、電荷キャリアが色素膜内を一方の面から他方の面まで走るのに要する時間 (transit time, T_t) は次式から得られる²⁰⁾。

$$T_t = \frac{l^2}{\mu V} \quad (9)$$

ここで l は色素膜厚、 μ は電荷キャリアの移動度、 V は膜の両端にかかる電圧である。本研究の場合 $l = 200 \text{ \AA}$ のときに $V = V_{oc} \doteq 1 \text{ V}$ 、 $\mu = 10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ²¹⁾ の値を用いると $T_t = 0.4 \sim 0.04 \text{ ns}$ となり励起光パルスよりも短いことがわかる。

以上の考察から、電荷キャリアの生成が励起パルス幅よりも短い時間内に起これば、光電流は励起光パルスに追隨して上昇することになる。しかし、電荷キャリア生成速度がこれからの速度よりも遅いときにはその過程が律速になり、電流の立ち上がり

20) たとえば、“新実験化学講座、基礎技術 4、電気”、丸善 (1976) p. 187.

21) H. Killesreiter, R. Braun, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **48**, 201 (1971).

は励起光パルス幅よりも遅れることになる。よって本研究で得られた立ち上がり速度は電荷キャリア生成の速度を反映した量と結論できる。

つぎに過渡光電流の減衰であるが、Ghosh らはフタロシアニン膜の場合には電荷キャリアが膜中でトラップされる過程により減衰が規定されていると考えている⁷⁾。しかし本研究の場合 (i) 外部抵抗が小さいとき指数関数的減衰を示すこと、(ii) その時定数は外部抵抗の値と直線関係にあることなどの理由により等価回路の考察で得られた(5)式にしたがい、(7)式で与えられる回路の時定数 T_d で過渡光電流は減衰すると考えられる。そのとき、減衰の時定数と外部抵抗の間に直線関係が認められる抵抗の範囲内 ($R_0, R_s < 400 \Omega$) では $R_s \cdot C_1 \cdot k$ が1より十分小さく無視できて(7)式は

$$T_d \div R_s \cdot C_1 \quad (11)$$

ただし、

$$R_s = R_1 + R_0 + R_a$$

と表わせると考えると実験結果をうまく説明できる。その場合図7から光ダイオードの内部抵抗、 R_1 が求められる¹²⁾。色素膜厚 $1500 \text{ \AA}$ の場合に図7(a), (b)から得られる R_1 は $27 \pm 5 \Omega$ で誤差範囲内で一致する。一方、同じセルで Al 膜と Ag 膜間の抵抗を実際に測定すると、暗所で約 $3 \text{ m}\Omega$, 1 mW の単色光 (540 nm) 照射下で約 $700 \text{ k}\Omega$ であった。これらの結果は一見矛盾するようである。しかし、この大きな抵抗はほとんど色素膜内に存在する空間電荷層の抵抗であると考えられる。等価回路モデルにおいては、 C_1 に R_1 が直列につながっており、空間電荷層の抵抗は電荷キャリアの再結合がないとき ∞ と仮定しており、 R_1 はバンドがフラットな領域の色素膜の抵抗と金属膜の抵抗の直列抵抗に相当している。すなわちパルス光の実験からはこの直列抵抗が内部抵抗として得られたことになる。

さらに図7の傾きから内部容量、 C_1 が求められる。このようにして色素膜厚の異なるいくつかのセルについて求めた R_1 , C_1 の値を表2に示す。同時に、セルの容量をインピーダンスアナライザーを用いて周波数 100 kHz で測定した結果も記す²²⁾。減衰曲線から求めた容量と実測の容量とが比較的良好に一致していることからこの解析方法は重要であると考えられる。また、 C_1 は 100 nF のオーダーであり、 $C_0 (< 100 \text{ pF})$ よりも十分に大きく、前に用いた仮定が正しかったことがわかる。

以上のように光電流の過渡応答曲線を支配する因子が明らかになり、それからいくつかのパラメーターが妥当な値として得られた。しかし、前に述べた過渡光電流強度の低温での異常な挙動や、色素膜厚が大きいときの逆向き光電流の出現などは現段階では説明がつかず、今後の問題として残されている。

4.3 光電流発生機構

過渡光電流の立ち上がり速度は電荷キャリア生成過程が反映されていることが前の考察から明らかになった。そこでメロシ

Table 2 Values of the internal capacitance and internal resistance obtained from the decay time of the transient photocurrent

Dye film thickness	C_1 (calc.) ^{a)}	C_1 (measure) ^{b)}	R_1
370 Å	175 nF	160 nF	$30 \pm 5 \Omega$
670 Å	110 nF	90 nF	$47 \pm 5 \Omega$
1050 Å	78 nF	60 nF	$23 \pm 5 \Omega$
1500 Å ^{c)}	57 nF	31 nF	$27 \pm 5 \Omega$

a) Calculated values from the decay curves of the transient photocurrent.

b) Measured by an impedance analyzer at 100 kHz .

c) The conditions of dye evaporation are different from other three cells.

ニン蒸着薄膜の場合の電荷キャリア生成過程について考察する。

有機色素膜、または有機半導体における電荷キャリアは励起子を介して生成すると考えられている²³⁾。この解離過程にはつぎの3機構が考えられている²³⁾。

(1) 高い励起状態での自動解離、または励起子-励起子の衝突による解離。

(2) 電極、または半導体界面での励起子の解離。

(3) バルク中で励起子と不純物、またはトラップとの相互作用による解離。

(1) の場合は励起波長、入射パルス光強度にいちじるしく依存するはずである。しかし、本研究で励起波長を $450 \sim 600 \text{ nm}$ にわたって変化させてもまったく立ち上がり速度に影響はなかった。また、励起光強度依存性からも電流は光強度に対して一次に増加し、さらに立ち上がり、減衰とも光強度に影響をうけないなどの事実から、本系においては(1)の生成機構は除外することができる。そこで(2)、または(3)のバルク中、または界面での励起子の解離過程が重要になってくる。すなわち、励起子の拡散過程が立ち上がりを決めていると考えられる。

Killesreiter らは²¹⁾ α -クロロニルとアントラセンの単結晶を電解質の水溶液中に入れて、パルス光照射により光電導度を測定している。また、電荷分離が結晶と水の界面のみで起こる場合に外部回路を流れる電流の時間変化を表わす式を励起子の拡散方程式を解くことにより得て、実験結果をよく説明している。彼らの結果によると、単結晶がほぼ均一に励起されて、かつ界面での電荷分離の速度が十分速いときには、外部回路を流れる電流、 $j(t)$ 、は時刻 t が小さい領域では励起子の拡散過程により決まり、次式で表わすことができる。

$$j(t) = A \cdot \sqrt{t} \quad (12)$$

ここで A は比例定数で拡散係数と膜厚に依存する。

本研究で得られた立ち上がり時間-電流強度を対数-対数プロットした結果を図11に示す。ある時間領域では、Killesreiter らの場合と類似して $\sqrt{t}$ にしたがって電流強度が増加していることがわかり、励起子の拡散過程が立ち上がりを決めていると推定できる。ただし、(12)式での傾き、 A はこの場合は膜厚によらず

22) 色素薄膜サンドイッチセルの容量は一般的に周波数分散を示すが、ここでは減衰の時定数が $1 \sim 20 \mu\text{s}$ ($50 \text{ kHz} \sim 1 \text{ MHz}$) の範囲内で図7の傾きから容量を求めているのでインピーダンスアナライザーを用いた測定もその範囲内の周波数を用いた。そのとき周波数分散は小さいので、代表的な値として 100 kHz の値を示した。

23) たとえば、F. Gutmann, L. E. Lyons, "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).

Fig. 11 Log-log plot of the initial photocurrent, revealing the square-root dependence of the current on time after the duration of excitation pulse, $j(t) \propto \sqrt{t}$

Dye film thickness (Å): (a); 1500, (b); 370

に、膜の作成条件に依存する。これは電荷分離が色素膜と金属の界面のみで起きているのではなく、膜中에서도起きていると考えると説明可能である。本研究で用いたのは蒸着膜であるから単結晶の場合とは異なり、膜中に不純物、トラップなどが数多く存在しており、バルク中での電荷分離過程が起きるためと推定できる。

以上の結果から光電流に荷与する励起子は色素膜内を数 10～数 100 ns の間拡散していると結論される。一方、発光寿命の測定から一重項励起子の寿命は 200 ps と決定されている。そこでメロシアン蒸着膜の場合は電荷キャリアは一重項励起子とは異なり、寿命が少なくとも数 100 ns 以上ある中間体を介して生

成すると考えられる。この長寿命中間体としては三重項励起子が考えられるが、それを確認するためにはリン光測定などの実験が今後必要となろう。

また、生成した電荷キャリアの膜内での再結合の速度定数は等価回路モデルの中で k で表わされており、この値は外部抵抗を適当に大きな値 (400 Ω 以上) にすることにより (7) 式から見積もることができる。 R_0 として 985 Ω を用いてこの値を求めると $1/k = 2 \times 10^{-4}$ s であった。これは回路中の時定数よりも十分大きく (5)～(7) 式を求めるさいに用いた仮定が正しかったことがわかる。

5 結 論

発光寿命の測定からメロシアン色素蒸着薄膜の一重項励起子の寿命は約 200 ps であることがわかった。また、過渡光電流の応答曲線において立ち上がりは、励起子の拡散過程により決まり、電荷キャリアは三重項励起子のような寿命が少なくとも数 100 ns 以上ある中間体を介して生成することが推定された。電荷分離は金属と色素の界面のみならず、色素膜バルク中でも起きていると考えられる。過渡光電流の減衰は回路の時定数で決まり、その値から色素膜内での電荷キャリアの再結合過程の速度定数は約 5×10^8 s⁻¹ と得られた。

以上のように、励起光源としてパルスレーザーを用いた過渡光電流の測定は定常光実験では得られなかった多くの情報を与えてくれることを明らかにした。

終りに、発光寿命の測定のさいには分子科学研究所山崎 敏助教授と Klaus Kemnitz 博士の援助を頂きました。回路の応答速度の議論については東京大学伊藤公紀博士から有意義な助言を頂きました。また、本研究の初期には、大阪大学川合知二助教授から適切な助言を頂きました。ここに心からお礼申し上げます。本研究は 1982～83 年にわたって分子科学研究所の協力研究のプログラムで援助されたことを付記します。

Special Articles on Functional Surface and Interface

Transient Photocurrent and Luminescence Lifetime in the Photodiode of Merocyanine Dye Thin Film

Kazuhiro HASHIMOTO, Tadayoshi SAKATA*, Yukihiro OZAKI**,
Masahiko YOSHIURA** and Keiji IRIYAMA**

*Institute for Molecular Science; Nishigonaka, Myodaiji,
Okazaki-shi 444 Japan*

** *Division of Biochemistry, Central Research Laboratory,
The Jikei University School of Medicine; Nishi-shinbashi,
Minato-ku, Tokyo 105 Japan*

The mechanism of photocurrent generation in organic dye photodiode was studied by measuring both transient photocurrents with a nanosecond laser, and luminescence lifetimes with a picosecond laser and a time-correlated photon counting system. The photodiode consists of an evaporated merocyanine dye film sandwiched between two different metals such as Al and Ag. The lifetime of a singlet exciton in the evaporated merocyanine film determined from

the fluorescence lifetime is about 200 ps. A simple analytical model of transient photocurrent was proposed. The model treats the system as a RC circuit with a rate constant for a recombination of charge carrier in the dye film. The intensity of the transient photocurrent gradually increases for several hundred nanoseconds after the excitation. From the analysis of the rise curves, it is concluded that the rise time is determined by the diffusion process of an exciton in the bulk of the dye film. These results infer that the charge carrier is generated from an intermediate species with a lifetime of more than several hundred nanoseconds.

Moreover, it is considered that the charge separation occurs not only at the interface of the dye film and the metal but also in the bulk of the dye film. The decay time of the transient photocurrent was found to be determined by the RC constant of the circuit. The values of internal capacitances and internal resistances of the photodiododes were obtained. The rate constant of the recombination of charge carriers was also estimated to be about $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Moreover, some interesting phenomena peculiar to pulse light excitation were observed.