

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7356157号  
(P7356157)

(45)発行日 令和5年10月4日(2023.10.4)

(24)登録日 令和5年9月26日(2023.9.26)

(51)Int. Cl. F I  
H1OK 30/60 (2023.01) H1OK 30/60

請求項の数 17 (全 19 頁)

(21)出願番号	特願2020-571137(P2020-571137)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	令和2年1月30日(2020.1.30)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/003420		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02020/162317	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和2年8月13日(2020.8.13)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和4年10月12日(2022.10.12)	(74)代理人	100163496
(31)優先権主張番号	特願2019-21974(P2019-21974)		弁理士 荒 則彦
(32)優先日	平成31年2月8日(2019.2.8)	(74)代理人	100161207
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 西澤 和純
		(74)代理人	100147267
			弁理士 大槻 真紀子
		(72)発明者	二瓶 あゆみ
			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 桐蔭 横浜大学大学院工学研究科内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電変換素子、光電変換装置、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、

前記粒子またはその凝集体の表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、

有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層と、を順に積層してなり、

伝導帯において、前記第二層のエネルギー準位が前記第一層のエネルギー準位より高く、かつ前記第三層のエネルギー準位が前記第二層のエネルギー準位より高く、

価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高く、

前記有機金属錯体が、無機遷移金属と有機配位子とが配位結合してなる錯体であり、  
前記無機遷移金属が、前記第二層側に局在していることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

前記第二層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が3.1eV未満である層であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】

前記第一層および/または前記第三層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が3.1eV以上である層であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載

の光電変換素子。

【請求項 4】

価電子帯において、前記第二層と前記第三層とのエネルギー準位差が、 $0.1\text{ eV}$ 以上あることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

前記有機配位子が環ヘテロ原子含有有機配位子またはアセチルアセトナート系有機配位子であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記有機金属錯体が、無機遷移金属と、環ヘテロ原子含有有機配位子が有する環ヘテロ原子の非結合電子対とが、配位結合してなる錯体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記環ヘテロ原子含有有機配位子がターピリジンであることを特徴とする請求項 6 に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記無機半導体が、吸収波長を紫外光域に有する無機半導体であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

前記無機半導体が、酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 10】

前記第二層が、 $1\text{ nm}$ 以上 $10\text{ nm}$ 以下の厚みを有する薄膜あるいは粒子またはその凝集体であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 11】

前記ペロブスカイト構造体が、組成式  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 12】

前記第一層が、 $-8\text{ eV}$ 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 $-4\text{ eV}$ 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 13】

前記第二層が、 $-5.5\text{ eV}$ 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 $-3\text{ eV}$ 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 14】

前記第三層が、 $-6\text{ eV}$ 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 $-2\text{ eV}$ 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光電変換素子において、前記第一層を挟んで前記第二層の反対側に、負極層が積層され、前記第三層を挟んで前記第二層の反対側に、正極層が積層されてなることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の光電変換装置において、前記第二層に可視光および/または近赤外光を受光させることにより、前記負極層と前記正極層との間に電圧を印加し、流れる電流の測定結果から可視光および/または近赤外光を検出する工程を含むことを特徴とする光の検出方法。

【請求項 17】

基材の表面に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄

10

20

30

40

50

膜によって構成される第一層が積層された第一積層体を形成する第一工程と、

前記第一層の露出面に、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層が積層された第二積層体を形成する第二工程と、

前記第二層の露出面に、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層が積層された第三積層体を形成する第三工程と、を有することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

ここで、各層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層、前記第二層、前記第三層の順で高く、かつ、前記各層の価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高く、前記第三工程が、前記第二層の露出面に、無機遷移金属を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される層を形成し、次いで、前記層に含まれる無機遷移金属に、有機配位子を配位結合させる工程を含む。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法に関する。

本願は、2019年2月8日に、日本に出願された特願2019-021974号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

アバランシェフォトダイオード、光電子増倍管等の光電変換素子を用いて、光電流を増幅させる技術が知られている。アバランシェフォトダイオードは、無機半導体からなるpn接合間に、逆電圧を印加した状態で光を照射することにより、発生した電子・正孔と結晶格子との衝突、衝突された結晶格子からの電子・正孔の発生を連鎖的に繰り返させ、光電流を増幅させるものである。光電子増倍管は、複数のダイオードとそれを内包する真空管とで構成され、一つのダイオードに光を照射することにより、発生した電子のダイオードとの衝突、衝突されたダイオードからの電子の発生を連鎖的に繰り返させ、光電流を増幅させるものである。

20

【0003】

一方、無機材料と有機材料とのハイブリッド構造を有する光電変換素子が、非特許文献1等の開示されている。この光電変換素子は、酸化チタンの表面にユーロピウムを介して有機物を結合させ、その有機物に紫外光を吸収させて発生する電荷によって、光電流増幅を行うものである。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 5706-5713 (2018)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

アバランシェフォトダイオードでは、可視光等の微弱な光を検出することが難しく、また、光電子増倍管では、増幅率が数倍から数十倍程度しか得られないことが知られている。これらの光電変換素子は、いずれも100V以上の高い駆動電圧を必要としており、暗電流(ノイズ)を多く発生させてしまうことが欠点となっている。

40

【0006】

非特許文献1の光電変換素子は、駆動電圧を低く抑えて光電流を増幅する機能を有しているが、応答感度が低く、可視光および/または近赤外光等の微弱な光を検知することは難しい。

50

## 【 0 0 0 7 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度、高速で応答することを可能とする、光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法を提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するため、本発明は以下の手段を採用している。

## 【 0 0 0 9 】

( 1 ) 本発明の一態様に係る光電変換素子は、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、前記粒子またはその凝集体の表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層と、を順に積層してなり、伝導帯において、前記第二層のエネルギー準位が前記第一層のエネルギー準位より高く、かつ前記第三層のエネルギー準位が前記第二層のエネルギー準位より高く、価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高い。

ここで、前記価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第一層のエネルギー準位より高いことがよい。

## 【 0 0 1 0 】

( 2 ) 前記 ( 1 ) に記載の光電変換素子において、前記第二層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が  $3.1 \text{ eV}$  未満である層であることが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

( 3 ) 前記 ( 1 ) または ( 2 ) のいずれかに記載の光電変換素子において、前記第一層および / または前記第三層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が  $3.1 \text{ eV}$  以上である層であることが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

( 4 ) 前記 ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれか一つに記載の光電変換素子において、価電子帯において、前記第二層と前記第三層とのエネルギー準位差が、  $0.1 \text{ eV}$  以上あることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

( 5 ) 前記 ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記有機金属錯体が、無機遷移金属と有機配位子とが配位結合してなる錯体であることが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

( 6 ) 前記 ( 5 ) に記載の光電変換素子において、前記有機配位子が環ヘテロ原子含有有機配位子またはアセチルアセトナート系有機配位子であることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

( 7 ) 前記 ( 1 ) ~ ( 6 ) のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記有機金属錯体が、無機遷移金属と、環ヘテロ原子含有有機配位子が有する環ヘテロ原子の非結合電子対とが、配位結合してなる錯体であることが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

( 8 ) 前記 ( 5 ) ~ ( 7 ) のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機遷移金属が、前記第二層側に局在していることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

( 9 ) 前記 ( 6 ) ~ ( 8 ) のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記環ヘテロ原子含有有機配位子がターピリジンであることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

( 1 0 ) 前記 ( 1 ) ~ ( 9 ) のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機半導体が、吸収波長を紫外光域に有する無機半導体であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0019】

(11) 前記(1)～(10)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機半導体が、酸化チタンであることが好ましい。

## 【0020】

(12) 前記(1)～(11)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第二層が、1 nm以上10 nm以下の厚みを有する薄膜あるいは粒子またはその凝集体であることが好ましい。

## 【0021】

(13) 前記(1)～(12)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記ペロブスカイト構造体が、組成式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表される化合物であることが好ましい。

10

## 【0022】

(14) 前記(1)～(13)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第一層が、 $-8\text{ eV}$ 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 $-4\text{ eV}$ 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることが好ましい。

## 【0023】

(15) 前記(1)～(14)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第二層が、 $-5.5\text{ eV}$ 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 $-3\text{ eV}$ 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることが好ましい。

## 【0024】

(16) 前記(1)～(15)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第三層が、 $-6\text{ eV}$ 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 $-2\text{ eV}$ 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることが好ましい。

20

## 【0025】

(17) 本発明の一態様に係る光電変換装置は、前記(1)～(16)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第一層を挟んで前記第二層の反対側に、負極層が積層され、前記第三層を挟んで前記第二層の反対側に、正極層が積層されてなる。

## 【0026】

(18) 本発明の一態様に係る光電変換素子前駆体は、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、が積層されてなり、前記第二層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層の伝導帯のエネルギー準位より高い。

30

## 【0027】

(19) 本発明の一態様に係る光の検出方法は、前記(17)に記載の光電変換装置において、前記第二層に可視光および/または近赤外光を受光させることにより、前記負極層と前記正極層との間に電圧を印加し、流れる電流の測定結果から可視光および/または近赤外光を検出する工程を含む。

## 【0028】

(20) 本発明の一態様に係る光電変換素子の製造方法は、基材の表面に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層が積層された第一積層体を形成する第一工程と、前記第一層の露出面に、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層が積層された第二積層体を形成する第二工程と、前記第二層の露出面に、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層が積層された第三積層体を形成する第三工程と、を有する。

40

ここで、各層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層、前記第二層、前記第三層の順で高く、かつ、前記各層の価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高い。

## 【0029】

50

(21)前記(20)に記載の光電変換素子の製造方法において、前記第三工程が、前記第二層の露出面に、無機遷移金属を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される層を形成し、次いで、前記層に含まれる無機遷移金属に、有機配位子を配位結合させる工程を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度、高速で応答することを可能とする、光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の一実施形態に係る光電変換素子の断面図である。

【図2】(a)～(e)本発明の光電変換素子の製造過程における被処理体の斜視図である。

【図3】(a)～(d)本発明の光電変換素子の動作原理を説明するための図である。

【図4】本発明の実施例に係る光電変換素子における、照射される光の波長と外部量子効率との関係を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例に係る光電変換素子における、駆動電圧と光電流との関係の波長依存性について示すグラフである。

【図6】本発明の実施例に係る光電変換素子における、駆動電圧と光電流との関係の時間依存性について示すグラフである。

【図7】本発明の実施例1および比較例1に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答感度を示すグラフである。

【図8】本発明の実施例1に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答速度を示すグラフである。

【図9】本発明の実施例2に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答速度を示すグラフである。

【図10】本発明の実施例4、5に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答速度を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例1に係る光電変換素子の断面について、観察した結果を示す図(写真)である。(a)は断面SEM(走査型電子顕微鏡)による観察結果であり、(b)はXRD(X線回折装置による結晶構造分析)による観察結果である。

【図12】本発明の実施例1に係る光電変換素子の断面について、観察した結果を示す図(写真およびチャート)である。(a)は断面TEM(透過電子顕微鏡)による観察結果であり、(b)はEDSマッピング(エネルギー分散型X線分光器による元素分析)による観察結果である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明を適用した実施形態に係る光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、可視光の検出方法、および光電変換素子の製造方法について、図面を用いて詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0033】

図1は、本発明の一実施形態に係る光電変換装置100の構成を、模式的に示す断面図である。光電変換装置100は、主に、正極層(正極部材)101と、負極層(負極部材)102と、それらの間に挟まれた光電変換素子103と、で構成されている。

【0034】

10

20

30

40

50

負極層 102 と光電変換素子 103 との間には、伝導帯のエネルギー準位として  $E_{c,b}$  が、負極層 102 と光電変換素子 103 との伝導帯のエネルギー準位として  $E_{c,2}$  と  $E_{c,3}$  との間に有する（すなわち  $E_{c,2} < E_{c,b} < E_{c,3}$  となる）バッファ層 107 が挟まれていてもよい。バッファ層 107 の構成材料としては、例えば、酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ )、酸化チタン、酸化スズ等が挙げられる。

#### 【0035】

光電変換素子 103 に光を取り込むため、負極層 102 は、光透過性を有する材料、例えば、アンチモンドープ酸化インジウム (ATO)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛、酸化スズ、フッ素ドープ酸化インジウム (FTO) 等で構成されているものがよい。本実施形態の光電変換素子 103 の製造過程においては、熱処理を行う必要があるため、負極層 102 の材料としては、これらの材料の中でも耐熱性を有する ATO が好ましい。

10

#### 【0036】

正極層（正極部材）101 または負極層（負極部材）102 は、上述のように、光電変換素子 103 に光を取り込むために、光を透過させる側に構成される場合には、光透過性を有する材料（即ち、透明又は半透明の電極材料）を用いるとよい。これらの電極層の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド (IZO)、NESEA 等の導電性材料を用いて作製された膜や、金、白金、銀、銅等を用いて作製された膜が用いられる。これら電極材料の中でも、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、電極材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。

20

#### 【0037】

光を透過させる必要がない他方の電極は、透明でなくてもよく、該電極の電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。電極材料の具体例としては、アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn) 等の金属、及びそれらのうち 2 つ以上の合金、又は、1 種以上の前記金属と、金 (Au)、銀 (Ag)、白金、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、タングステン (W) 及び錫 (Sn) からなる群から選ばれる 1 種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。合金としては、例えば、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、インジウム - 銀合金、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - マグネシウム合金、リチウム - インジウム合金、カルシウム - アルミニウム合金等が挙げられる。

30

#### 【0038】

図 1 に示すように、光電変換素子 103 は、主に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子 104a によって構成される第一層 104 を有し、それぞれの粒子 104a の表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む薄膜によって構成される第二層 105 と、有機金属錯体を主成分として含む薄膜によって構成される第三層 106 と、を積層してなるとよい。つまり、光電変換装置 100、光電変換素子 103 は、正極層 101、第三層 106、第二層 105、第一層 104、負極層 102 の順に並び、少なくとも、正極層 101 から負極層 102 への電流パスが形成されるように構成されているとよい。形成される電流パスの数は多いほど好ましいが、隣接する電流パス同士は、電氣的に、互いに接続されていてもよいし、接続されていなくてもよい。なお、本実施形態における「層」は、一回または複数回の成膜プロセスで形成される膜を意味しており、平坦なものに限定されることはなく、また、一体でなくてもよいものとする。

40

#### 【0039】

さらに、三つの層 104 ~ 106 の材料・組成については、伝導帯 (LUMO、励起状

50

態)のエネルギー準位が、第一層104、第二層105、第三層106の順で高く、第二層の価電子帯(HOMO、基底状態)のエネルギー準位が、第三層106の価電子帯のエネルギー準位より高くなるように決定される。伝導帯において、第二層105のエネルギー準位が第一層104のエネルギー準位より高く、かつ第三層106のエネルギー準位が第二層105のエネルギー準位より高い。例えば、第一層104については、価電子帯のエネルギー準位を $-8\text{ eV}$ 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を $-4\text{ eV}$ 以下とすることができる。このとき、第二層105については、価電子帯のエネルギー準位を $-5.5\text{ eV}$ 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を $-3\text{ eV}$ 以下とすることができる。また、第三層106(好ましくは、例えば、無機遷移金属イオン106A)については、価電子帯のエネルギー準位を $-6\text{ eV}$ 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を $-2\text{ eV}$ 以下とするのが好ましい。

10

#### 【0040】

第一層104は、負極層102上に形成された複数の粒子104aの集合体であり、粒子104a間の空隙を複数有する多孔膜である。第二層105に接する粒子104aは、負極層102と電気的に接続されるように、負極層102に対し、直接、または他の粒子104aを介して間接的に接触している。

#### 【0041】

粒子104aに含まれる無機半導体としては、吸収波長が、紫外光域に含まれるものであることが好ましく、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。第一層104の厚みは、約 $10\text{ nm}$ 以上 $1000\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、さらに約 $50\text{ nm}$ 以上 $500\text{ nm}$ 以下であることがより好ましい。

20

#### 【0042】

第二層105は、その製造段階において、無機半導体の粒子104aの表面のうち露出している部分、すなわち、負極層102、無機半導体の粒子104aのいずれとも接していない部分を覆う薄膜である。第二層105は、この露出している部分の全体を覆う必要はないが、上記電流パスを形成するために、少なくとも正極層101側を覆っていなければならない。

#### 【0043】

第二層105を構成するペロブスカイト構造体は、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 等の金属カチオン、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 等のハロゲン化アニオン、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (MA)、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ (FA)、 $\text{Cs}^+$ 等の有機カチオン、からなる複数の分子によって構成されるものである。金属カチオン、ハロゲン化物アニオン、有機カチオンのそれぞれから選択するイオンの数によって、バンドギャップの大きさ・形を変えることができる。ペロブスカイト構造体にスズを添加すると、バンドギャップが狭められ、近赤外光等の長波長の光に対する応答性を向上させることができる。ペロブスカイト構造体を構成するそれぞれの分子において、ハロゲン化アニオンは、金属イオンを中心とする正八面体の頂点に配され、有機カチオンは、金属イオンを中心とし、正八面体を内在させた立方体の頂点に配されている。

30

#### 【0044】

また、第二層105の価電子帯のエネルギー準位は、第三層106の価電子帯のエネルギー準位よりも高く、かつ同エネルギー順位と断続的に接続されていることが好ましい。これらの条件を満たす第二層105(ペロブスカイト構造体)の組成としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$ 、 $\text{CsI}_3$ 等が挙げられる。この他に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のハロゲン化物アニオンのうち、IとClの組成比を変えたものも挙げられる。

40

#### 【0045】

第三層106は、第一層104、第二層105によって構成される光電変換素子前駆体のうち、第二層に含まれる、ペロブスカイト構造体の分子の表面(露出面)を覆う薄膜であるとよい。第三層106を構成する有機金属錯体の分子は、無機遷移金属イオン106Aと、有機配位子106Bと、を配位結合させることによって得られる。

50



## 【0046】

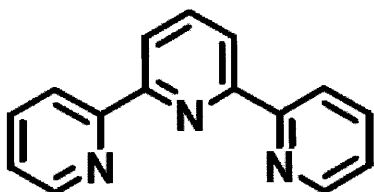
無機遷移金属イオン106Aは、第二層104のペロブスカイト構造体と直接結合するように、第二層側に膜状に局在しているとよい。一方、有機配位子106Bは、第二層と反対側（正極側）に膜状に局在しているとよい。そして、後述する光電流の増幅を実現するために、有機金属錯体の分子は、正極層101側から第二層105側に向かう電流パスにおいて、有機配位子106B、無機遷移金属イオン106Aの順で並ぶように、ペロブスカイト構造体の分子に結合されているとよい。つまり、無機遷移金属イオンからなる層と有機配位子イオンからなる層とに分けられる。なお、二つの層の境界については、例えば透過電子顕微鏡（TEM）等を用いて確認できることもある。

## 【0047】

ここでの無機遷移金属イオンとしては、例えば、還元準位がLUMOとなる $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等、酸化準位がHOMOとなる $\text{Ru}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 等が挙げられる。また、ここでの有機配位子としては、一般的な金属錯体の配位子、例えば、(i)カルボキシル基、ニトロ基、スルホ基、リン酸基、ヒドロキシ基、オキソ基、アミノ基等を有する有機化合物；(ii)エチレンジアミン誘導体；(iii)ターピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ピピリジン誘導体等の環ヘテロ原子含有有機配位子；(iv)カテコール誘導体、キノン誘導体、ナフトエ酸誘導体、アセチルアセトナート誘導体（具体的には例えば、アセチルアセトン）等のアセチルアセトナート系有機配位子（ここで、「アセチルアセトナート系有機配位子」とは、2つの酸素原子を介して多くの遷移金属イオンと（例えば六員環を形成しながら）配位結合可能な有機配位子を意味するものである。）等が挙げられる。なお、ターピリジン誘導体は、下記（1）式で表される組成を有するものである。

## 【0048】

## 【化1】



## 【0049】

なお、本実施形態の光電変換装置100を光センサーに適用する場合、光電変換装置100は、シリコン等の半導体基板やガラス基板に搭載されることになる。この場合、例えば、以下のようなデバイス構成を挙げることができる。

(1) 透明性を有する負極層102が、前記半導体基板から最も離れた最上層に形成されている形態（即ち、入光側の最上層から、（透明）負極層102 / 第一層104 / 第二層105 / 第三層106 / 正極層101 / (Si)基板の順に積層された構成）、

(2) 透明性を有する正極層101が、前記半導体基板から最も離れた最上層に形成されている形態（即ち、入光側の最上層から、（透明）正極層101 / 第三層106 / 第二層105 / 第一層104 / 負極層102 / (Si)基板の順に積層された構成）、

(3) 透明性を有する負極層102が、前記ガラス基板に隣接するように形成されている形態（即ち、入光側の最上層から、（ガラス）基板 / 負極層102 / 第一層104 / 第二層105 / 第三層106 / 正極層101の順に積層された構成）

## 【0050】

（光電変換装置の製造方法）

図2(a)～(e)は、光電変換装置100の製造過程における被処理体の断面図である。図3(a)、(b)は、図2(c)の被処理体の断面の一部Rを拡大したものである。

光電変換装置100は、主に次の手順を経て製造することができる。

## 【0051】

まず、図2(a)に示すように、光電変換素子103を形成するための、基材102Aを含む負極層102となる部材を準備する。基材102Aを含む負極層102となる部材としては、負極層として機能し、透明導電性を有する電極部材を用いる。ここでは、基材102Aを含む負極層102となる部材の一面にバッファ層107を形成する場合について、例示しているが、このバッファ層107は形成しなくてもよい。バッファ層107は、スピコーティング法等を用いて、基材102Aを含む負極層102となる部材に材料の溶液を塗布し、それを加熱する(乾燥させる)ことによって形成することができる。この加熱は、例えば、約120~450で、10~60分程度行うとよい。バッファ層107の厚みが、例えば、1~100nm程度となるように、材料塗布の条件(塗布時間等)を調整するとよい。

10

## 【0052】

次に、図2(b)に示すように、基材102Aを含む負極層102となる部材の一面側に(バッファ層107がある場合にはそれを挟んで)、無機半導体を主成分として含む複数の粒子104Aによって構成される、第一層104を形成する。第一層104も、バッファ層107と同様に、その材料の溶液を塗布して加熱することによって形成することができる。この加熱も、例えば、約120~450で、10~60分程度行うとよい。第一層104の厚みが、例えば、約10~1000nm程度、好ましくは約50~500nm程度となるように、材料塗布の条件(塗布時間等)を調整するとよい。

## 【0053】

次に、図2(c)に示すように、スピコーティング法、ディップ法等を用いて、粒子104Aの表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む材料の溶液を塗布し、それを加熱することによって第二層105を形成するとよい。この加熱は、例えば、約40~100で、5~10分程度行うとよい。第二層105の厚みが、例えば、1~10nm程度となるように、材料塗布の条件(塗布時間等)を調整する。液体状態の材料を用いることにより、シリコン等の固体状態の無機半材料を用いる場合に比べて、第二層105を薄く形成することができる。

20

## 【0054】

次に、図2(d)に示すように、第二層105の上に第三層106を形成するとよい。より詳細には、スピコーティング法、ディップ法等を用いて、第二層105の上に、有機金属錯体を主成分として含む材料の溶液を塗布し、それを加熱することによって第三層106を形成するとよい。実際には、第二層105形成時に、第一層の粒子104a同士の隙間がほぼ埋まった状態になる。そのため、第三層106は、第二層105の表面のうち主に正極層101側(基材102Aを含む負極層102となる部材と反対側)の露出部分に、膜状に形成されることになることができる。

30

## 【0055】

ここでの溶液の塗布および加熱は、二段階に分けて行うとよい。すなわち、一段階目として、ユーロピウム等の無機遷移金属の溶液を塗布して加熱し、続いて二段階目として、ターピリジン等の有機配位子の溶液を塗布して加熱するとよい。このように、第三層106の形成を二段回に分けて行う結果として、第三層106は、第二層105側から順に、無機遷移金属からなる層、有機配位子からなる層、を積層した構造になる。

40

## 【0056】

最後に、図2(e)に示すように、第三層106上に、より詳細には有機配位子からなる層の上に、正極として機能し、導電性を有する電極部材101Aを載せることにより、本実施形態の光電変換装置100を得ることができる。

## 【0057】

図3(a)~(c)は、本実施形態に係る光電変換装置100の動作原理(作用)を説明する図である。それぞれ、光を照射する前、光を照射した直後、光を照射して所定の時間が経過した後における、各層のエネルギーバンドの構造を示している。

## 【0058】

50

光を照射していない状態では、第三層 106 の伝導帯のエネルギー準位が、正極層 101 側で、正極層 101 のフェルミ準位より高くなっており、図 3 ( a ) に示すように、正極層 101 から負極層 102 に向かう電流はブロックされている。

【 0059 】

光電変換素子に光が照射されると、第二層 105 を構成するペロブスカイト構造体が、その光を吸収して電子と正孔を発生させ、図 3 ( b ) に示すように電子は伝導帯に移り、正孔は価電子帯に移る。

【 0060 】

このとき、第一層、第二層、第三層の伝導帯のエネルギー準位  $E_{c1}$ 、 $E_{c2}$ 、 $E_{c3}$  が、 $E_{c3} > E_{c2} > E_{c1}$  の関係にあるため、図 3 ( c ) に示すように、第二層で発生して同層の伝導帯に移った電子は、より低いエネルギー状態となる第一層の伝導帯に移る。一方、第一層、第二層、第三層の価電子帯のエネルギー準位  $E_{v1}$ 、 $E_{v2}$ 、 $E_{v3}$  が、 $E_{v2} > E_{v1}$ 、 $E_{v2} > E_{v3}$  となっているため、図 3 ( c ) に示すように、第二層で発生して価電子帯に移った正孔は、第一層、第三層と比べて相対的に高い（正孔にとっては低い）エネルギー状態となる第二層の価電子帯にトラップされる。

【 0061 】

トラップされて集中して分布している正孔の影響（正の電位）により、第二層の価電子帯の近傍においては、電子のポテンシャルエネルギーが低下し、伝導帯のエネルギー準位が低下する。伝導帯のエネルギー準位は、正孔がトラップされている第二層に近いほど大きく低下するため、第三層の伝導帯のエネルギー準位は、第二層側でより低くなり、正極層側が尖った形状となる。したがって、正極層 101 に存在する電子にとって、第三層のエネルギー障壁が薄くなり、負極層側へトンネルすることが可能となる。つまり、第三層のエネルギー障壁にブロックされていた正極側の多数の電子（光を照射していない状態における電子）を、光電変換素子に光が照射されると、薄くなったエネルギー障壁をトンネル（透過）させ、これらを負極側に流れ込ませることにより、照射した光によって直接発生する電流の大幅な増幅を実現することができると考えられる。

【 0062 】

第三層 106 の厚さは、例えば、約 1 nm 以上 10 nm 以下であることが好ましい。第三層 106 が 10 nm より厚いと、エネルギー障壁が厚くなり過ぎて十分なトンネル確率が得られなくなり、光電変換素子 103 における光電流の増幅が妨げられてしまう。また、第三層 105 が 1 nm より薄いと、光が照射されず、バンドが曲がっていないときにもトンネル電流が流れることになり、光電変換素子 103 の光検出機能が意味をなさなくなってしまう。

【 0063 】

以上のように、本実施形態に係る光電変換装置 100 は、正極層 101 と負極層 102 との間の電圧印加により、駆動された状態で光が照射されると、光電流を発生させ、それを増幅して出力することができる。低電圧で駆動することができるため、ノイズの発生を抑えた状態での出力が可能であり、光電流の測定精度を向上させることができる。例えば、1 V 以下の駆動電圧でも高倍率の増幅が可能であることから、高バイアス（即ち、高電圧駆動回路）が不要となり、その結果、電源として乾電池等の小型バッテリーを使用することが可能となる。これにより、従来に無いような、製品のコンパクト化が達成できる。さらに、本実施形態の光電変換装置 100 であれば、実施例として後述するように、吸収した光を  $10^5$  倍のオーダーで増幅することができるため、弱い光であっても容易に検出することができる。さらに、本実施形態の光電変換装置 100 は、各層の材料の組み合わせ、組成を調整することにより、エネルギー準位の形状を容易に変化させることができるため、応答感度を高めることができ、また、所望の波長の光を選択的に吸収することもできる。

【実施例】

【 0064 】

以下、実施例により本発明の効果をより明らかなものとする。なお、本発明は、以下の

実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することができる。

**【0065】**

(実施例1)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って、具体的には次の条件で、実施例1の光電変換装置100を製造した。

**【0066】**

まず、基材を含む負極層となる部材として、アンチモンドープ酸化インジウム(A TO)を成分とする部材を準備した。この部材の一面に対し、10mM濃度で塩化ユーロピウム水和物( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を含むエタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )液200 $\mu\text{l}$ を、3000rpmの回転数でスピコーティングした。続いて、スピコーティングされた混合液に対し、120で10分間の加熱、450で1時間の加熱を順に行い、酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )を主成分とするバッファ層を形成した。

10

**【0067】**

次に、バッファ層に対し、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ペースト(PST18NR、日揮触媒化成株式会社製)とエタノールとを1:3.5の重量比で含む混合液120 $\mu\text{l}$ を、6000rpmの回転数でスピコーティングした。続いて、スピコーティングされた混合液に対し、120で10分間の加熱、450で1時間の加熱を順に行い、酸化チタンを主成分とする複数の粒子からなる第一層(多孔膜)を形成した。

**【0068】**

次に、第一層の各粒子に対し、0.5M以下の濃度で、ヨウ化鉛( $\text{PbI}_2$ )およびジメチルアンモニウムを含む、ジメチルホルムアミド(DMF)およびジメチルスルホキシド(DMSO)の混合溶液100 $\mu\text{l}$ を、5000rpmの回転数でスピコーティングした。続いて、スピコーティングされた混合液に対し、40で5分間の加熱、70で5分間の加熱、100で10分間の加熱を順に行い、ペロブスカイト構造体( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )を主成分とする第二層を形成した。

20

**【0069】**

次に、第二層に対し、5mM濃度で塩化ユーロピウム( $\text{EuCl}_3$ )を含むイソプロピルアルコール(IPA)液100 $\mu\text{l}$ を、5000rpmの回転数でスピコーティングした。続いて、スピコーティングされた混合液に対し、100で15分間の加熱を行い、ユーロピウムを主成分とする層を形成した。

30

**【0070】**

次に、このユーロピウムを主成分とする層に対し、20mM濃度でターピリジン(2,2':6',2''-terpyridine)を含むイソプロピルアルコール(IPA)液200 $\mu\text{l}$ を30秒保持した後、3000rpmの回転数でスピコーティングした。続いて、スピコーティングされた混合液に対し、100で15分間の加熱を行い、ターピリジンを主成分とする層を形成した。

**【0071】**

最後に、第一層、第二層、第三層からなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層に接するように、正極層(Ag)を形成する(成膜する、蒸着する)ことにより、本発明の光電変換装置を得ることができる。

40

**【0072】**

(比較例1)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第二層まで形成し、第一層、第二層からなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第二層に接するように正極層を形成し、これを比較例1の光電変換装置とした。第三層を有していない点以外の構成については、実施例1の光電変換装置と同様であり、実施例1と同様の条件で、比較のための光電変換装置を製造した。

**【0073】**

(比較例2)

50

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第二層まで形成し、第三層のうち無機遷移金属イオン106Aのみを積層した。第一層、第二層、第三層106Aからなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層106Aに接するように正極層を形成し、これを比較例2の光電変換装置とした。第三層106Bを有していない点以外の構成については、実施例1の光電変換装置と同様であり、実施例1と同様の条件で、比較のための光電変換装置を製造した。

【0074】

(比較例3)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第二層まで形成し、第三層のうち有機配位子106Bのみを積層した。第一層、第二層、第三層106Bからなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層106Bに接するように正極層を形成し、これを比較例2の光電変換装置とした。第三層106Aを有していない点以外の構成については、実施例1の光電変換装置と同様であり、実施例1と同様の条件で、比較のための光電変換装置を製造した。

10

【0075】

(実施例2)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第一層まで形成し、第二層を形成する際の混合液の濃度を0.5M以上とした。この際、第二層105の厚みが、10nm以上となるように、材料塗布の条件(塗布時間等)を調整した。第三層は実施例1と同様の手法で成膜し、第一層、第二層、第三層からなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層に接するように正極層を形成し、これを実施例2の光電変換装置とした。第二層の成膜時の濃度以外の構成については、実施例1の光電変換装置と同様であり、実施例1と同様の条件で、本発明の光電変換装置を製造した。

20

【0076】

(実施例3)

実施例1の光電変換装置の製造方法において、第三層を形成する際に用いたターピリジン(2,2':6',2"-terpyridine)の代わりに、アセチルアセトン(2,4-pentanedione)を用いること以外の方法については、実施例1と同様の条件に準じて、本発明の光電変換装置を製造する。

【0077】

(実施例4)

実施例1と同様の条件で、第二層まで形成した。第三層を形成する際に、塩化ユーロピウムに代えて、5mM濃度で塩化鉄( $FeCl_3$ )を含ませたイソプロピルアルコール液100 $\mu$ lを、スピンコーティングした。続いて、100で15分間の加熱を行い、鉄を主成分とする層を形成した。この層に対し、実施例1と同様に、20mM濃度でターピリジンを含ませたイソプロピルアルコール液100 $\mu$ lをスピンコーティングし、100で15分間の加熱を行い、ターピリジンを主成分とする層を形成した。第三層の第二層側に、バンド構造が変形しやすい酸化鉄層が形成されるため、ここでは、この酸化鉄層の伝導体のエネルギー準位が、第二層の伝導体のエネルギー準位より高くなるように、処理条件を調整した。正極層については、実施例1と同様の条件で形成した。

40

【0078】

(実施例5)

実施例1と同様の条件で、第二層まで形成した。第三層を形成する際に、塩化ユーロピウムに代えて、5mM濃度で塩化コバルト( $CoCl_2$ )を含ませたイソプロピルアルコール液100 $\mu$ lを、スピンコーティングした。続いて、100で15分間の加熱を行い、コバルトを主成分とする層を形成した。この層に対し、実施例1と同様に、20mM濃度でターピリジンを含ませたイソプロピルアルコール液100 $\mu$ lをスピンコーティングし、100で15分間の加熱を行い、ターピリジンを主成分とする層を形成した。正極層については、実施例1と同様の条件で形成した。

【0079】

50

## [ 測定 1 ]

実施例 1 の光電変換素子に対して様々な波長の光を照射し、それぞれの場合における外部量子効率 (EQE) を測定した。正極層と負極層との間に印加する電圧を、 $-0.5\text{ V}$  とした。図 4 は、その測定結果を示すグラフである。このグラフにおいて、横軸は照射した光の波長 (nm) を示し、縦軸は外部量子効率 (%) を示している。外部量子効率は、光電変換素子が単位時間、単位面積当たりに入射した光子の数  $N_c$  と、入射した光子のうち変換されて発生する電子の数  $N_e$  と、の比率 ( $N_e / N_c$ ) を意味している。

## 【 0080 】

このグラフから、波長  $400 \sim 750\text{ nm}$  程度の可視光を照射した場合、 $5 \times 10^{-4}\%$  以上の高い外部量子効率が得られていることが分かる。つまり、従来の光電変換素子で検知される紫外光に比べて、エネルギーが低い可視光についても、本発明の光電変換素子 (光電変換装置) を用いれば、十分に検知し得ることが分かる。

10

## 【 0081 】

## [ 測定 2 ]

実施例 1 の光電変換素子に対して様々な波長の光を照射することにより、実施例 1 の光電変換素子に対して様々な電圧を印加し、また、様々な光照射条件を設定し、それぞれの場合において発生する光電流を測定した。図 5 は、その測定結果を示すグラフである。このグラフにおいて、横軸は印加電圧 (V) を示し、縦軸は光電流密度 ( $\text{A} / \text{cm}^2$ ) を示している。光照射条件としては、次の 4 つの条件 A ~ C を設定した。

条件 A : 約  $1.0\text{ mW} / \text{cm}^2$  の太陽光を照射する。

条件 B : 約  $0.7\text{ mW} / \text{cm}^2$  の可視光を照射する。

条件 C : 光照射を行わない。

20

## 【 0082 】

このグラフから、わずかな電圧印加によって、可視光の照射を行った場合 (条件 A、B) にも、 $10^{-3}\text{ A} / \text{cm}^2$  以上の大きい光電流 (密度) を発生していることが分かる。つまり、本発明の光電変換素子 (光電変換装置) は、低電圧で駆動させることができ、可視光について十分に検知し得ることが分かる。低電圧で駆動することにより、ノイズの発生を抑えることができる。これらに対して、光照射を行わなかった場合 (条件 C) に発生する光電流は、 $10^{-5}\text{ A} / \text{cm}^2$  以下となっており、光が照射されていないときに発生する電流、すなわちリーク電流が、十分に抑えられていることを確認することができる。

30

## 【 0083 】

## [ 測定 3 ]

実施例 1 の光電変換素子に対して様々な電圧を印加し、また、様々な光照射条件を設定し、それぞれの場合について、[ 測定 2 ] と同様に光電流を測定した。図 6 は、その測定結果を示すグラフである。このグラフの横軸、縦軸は、図 5 のグラフと同様である。光照射条件としては、次の 4 つの条件 E ~ H を設定した。

条件 E : 製造直後に、約  $1.0\text{ mW} / \text{cm}^2$  の太陽光を照射する。

条件 F : 製造して約一週間の経過した後、約  $1.0\text{ mW} / \text{cm}^2$  の太陽光を照射する。

条件 G : 製造直後であって、光照射を行わない。

条件 H : 製造して約一週間の経過した後であって、光照射を行わない。

40

## 【 0084 】

このグラフから、わずかな電圧印加によって、可視光の照射を行った場合 (条件 E、F)、 $10^{-3}\text{ A} / \text{cm}^2$  以上の大きい光電流 (密度) を発生する結果は、時間が経過してもほぼ変わらないことが分かる。また、光照射を行わなかった場合 (条件 D) に発生する光電流は、 $10^{-5}\text{ A} / \text{cm}^2$  以下となっており、リーク電流が十分に抑えられている結果は、時間が経過してもほぼ変わらないことが分かる。したがって、本発明の光電変換素子 (光電変換装置) は、時間経過に対し、高い信頼性を有していることが分かる。

## 【 0085 】

## [ 測定 4 ]

比較例 1、比較例 2 および比較例 3 で作製された光電変換素子に対して約  $0.7\text{ mW} /$

50

$\text{cm}^2$ の可視光を照射することにより、また、比較例1、比較例2および比較例3で作製された光電変換素子に対して様々な電圧を印加し、また、それぞれの場合において発生する光電流を測定した。図7は、その測定結果を示すグラフである。このグラフにおいて、横軸は印加電圧(V)を示し、縦軸は光電流密度( $\text{A}/\text{cm}^2$ )を示している。実線が光照射時の電流、破線が暗所下での電流である。

#### 【0086】

このグラフから、第三層が存在しない場合、暗電流が増大し、光照射に対する応答はみられない。第三層のうち、有機配位子106Bが存在しない場合も同様である。第三層のうち、金属層106Aが存在しない場合には、リーク電流は抑えられるが、光照射に対する応答はみられない。したがって、本発明の光電変換素子は第一層、第二層、第三層の積層構造が重要であることが確認できる。

10

#### 【0087】

##### [測定5]

実施例1、2、4、5の光電変換素子に対し、所定のタイミングで光照射条件を設定し、それぞれの光電変換素子において発生する光電流について、[測定2]と同様に測定した。正極層と負極層との間に印加する電圧を、 $-0.5\text{V}$ とした。光電変換素子に照射する光の波長、放射照度を、それぞれ $550\text{nm}$ 、 $0.76\text{mW}/\text{cm}^2$ とした。図8、9は、それぞれ実施例1、実施例2の光電変換素子に対応する測定結果を示すグラフである。図10は、実施例4、実施例5の光電変換素子に対応する測定結果を示すグラフである。これらのグラフにおいて、横軸は経過時間(s)を示し、縦軸は光電流( $\text{A}/\text{cm}^2$ )を示している。

20

#### 【0088】

図8のグラフから、実施例1の光電変換素子における光電流は、瞬時に略最大値(最大値:約 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ )まで起ち上がっている。一方、図9のグラフから、実施例2の光電変換素子における光電流は、 $0\sim$ 約 $0.04\text{A}/\text{cm}^2$ までは瞬時に起ち上がるが、そこから電流値は徐々に増大し、10秒かかっても飽和しない。つまり、実施例2の光電変換素子では、光を吸収し、光電流が起ち上がってから最大値に達するまで10秒以上かかることが分かる。因みに、その電流値は実施例1と比較して低い値であった。

#### 【0089】

図10のグラフから、実施例4、5の光電変換素子においても、光の照射に対応した瞬時の起ち上がりが見られる。光電流の増幅率は、実施例4では20倍、実施例5では42倍となっている。

30

#### 【0090】

上記の比較結果から、第二層の厚みが $10\text{nm}$ 未満であることにより構成される本発明の光電変換素子(光電変換装置)は、第二層の厚みが $10\text{nm}$ 以上であることにより構成される本発明の光電変換素子(光電変換装置)よりも、照射される光に対して、より高い応答速度(即ち、より優れた応答速度)を有していることが確認できる。また、上記の比較結果から、第三層を形成するための有機金属錯体として、ユーロピウムイオンを用いた場合だけでなく、他の材料(ここでは、Fe、Co)を用いた場合にも、本発明の光電変換素子が実用可能であることが確認できる。

40

#### 【0091】

次いで、実施例1の光電変換素子の断面を観察した。その結果を図11および図12に示した。

図11(a)は、断面SEM(走査型電子顕微鏡)による観察結果であり、図11(b)は、XRD(X線回折装置による結晶構造分析)による観察結果である。図11(a)から、第一層、第二層および第三層からなる積層体の厚みが、約 $180\text{nm}$ であることが確認された。また、図11(b)から、酸化チタンおよびペロブスカイトに由来する回折ピークが観測された。これらの結果から、積層による構造の変化はないことが分かる。

#### 【0092】

図12(a)は、断面TEM(透過電子顕微鏡)による観察結果であり、図12(b)

50

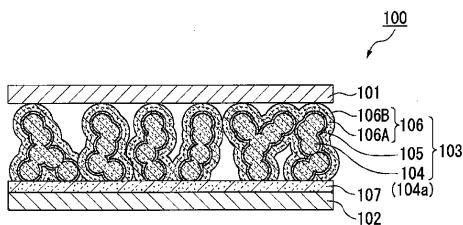
は、EDSマッピング（エネルギー分散型X線分光器による元素分析）による観察結果である。図12（a）から、第一層、第二層および第三層からなる積層体の断面に関して、第一層の酸化チタンの表面上に、2～3nm程度の微粒子が存在していることが分かる。また、図12（b）から、前記微粒子が、鉛（Pb）元素およびユーロピウム（Eu）元素を含むことが観測されており、第二層および第三層は、第一層より上の各層に当該微粒子が存在してなるものであることが分かる。

【符号の説明】

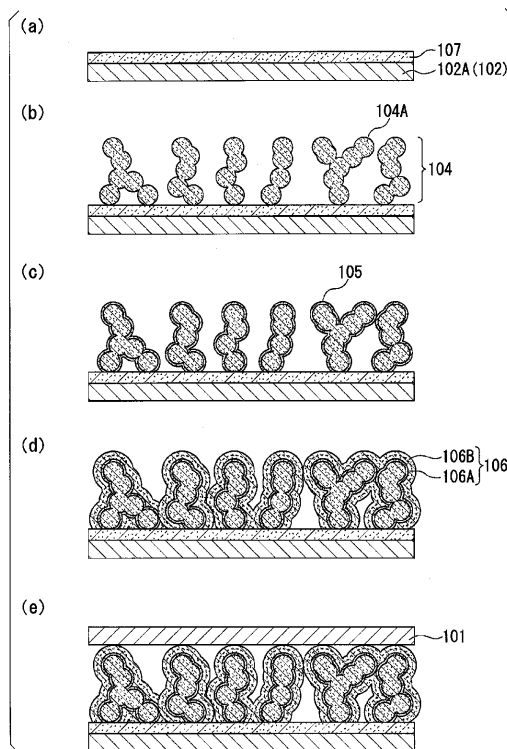
【0093】

- 100・・・光電変換装置
- 101・・・正極層
- 102・・・負極層
- 103・・・光電変換素子
- 104・・・第一層
- 105・・・第二層
- 106・・・第三層
- 106A・・・無機遷移金属
- 106B・・・有機配位子
- 107・・・バッファ層

【図1】

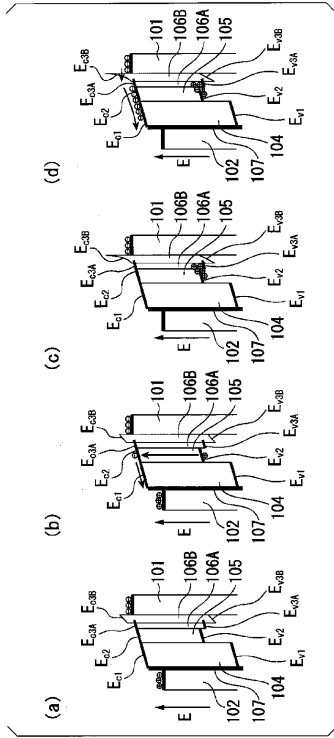


【図2】

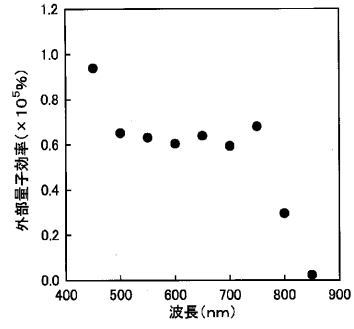




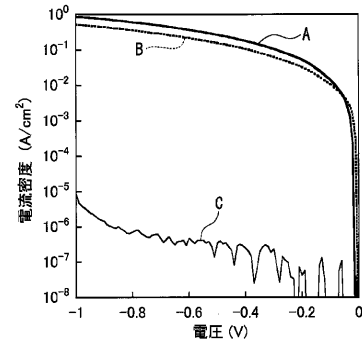
【 図 3 】



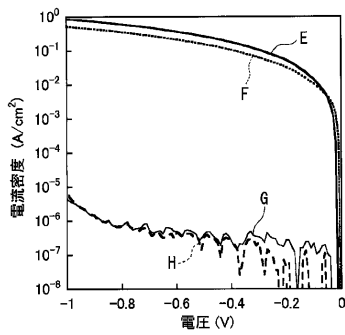
【 図 4 】



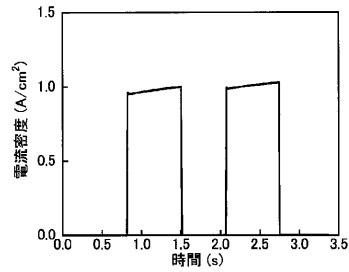
【 図 5 】



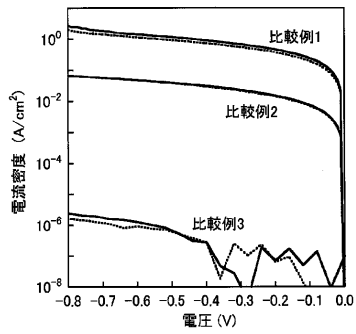
【 図 6 】



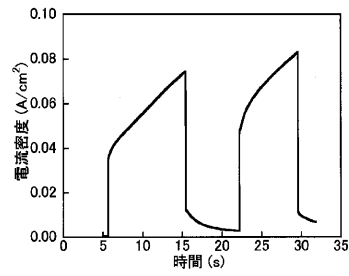
【 図 8 】



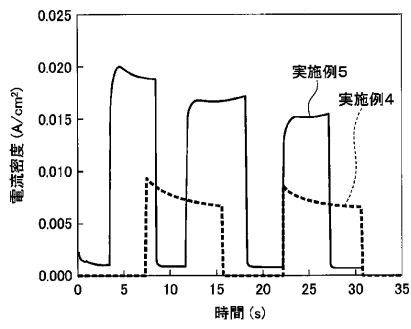
【 図 7 】



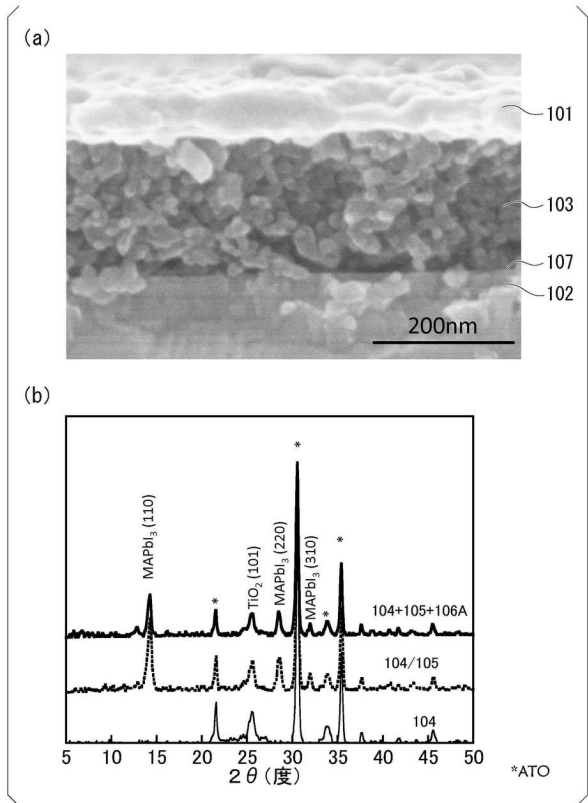
【 図 9 】



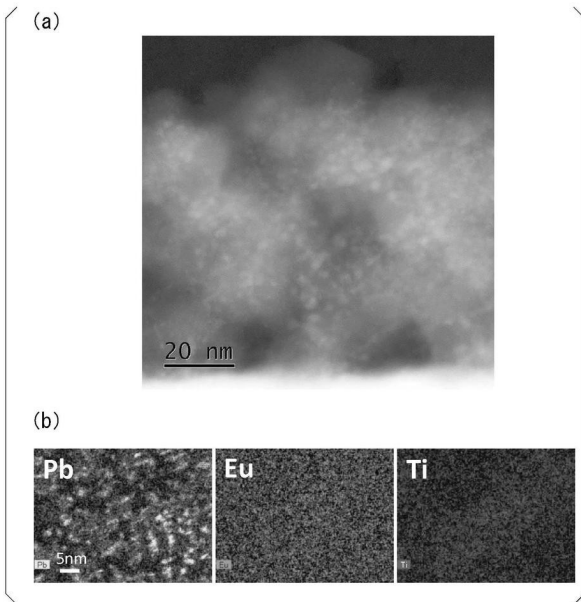
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 宮坂 力

神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 桐蔭横浜大学大学院工学研究科内

審査官 山本 元彦

(56)参考文献 特開2017-066096(JP,A)

特表2017-534179(JP,A)

米国特許出願公開第2017/0301479(US,A1)

米国特許出願公開第2018/0366277(US,A1)

DONG, R. et al., High Gain and Low Driving Voltage Photodetectors Based on Organolead Triiodide Perovskites, *ADVANCED MATERIALS*, 2015年01月21日, Vol.27, pp.1912-1918

FU, Y. et al., High performance photomultiplication perovskite photodetectors with PC6 OBM and NPB as the interlayers, *ORGANIC ELECTRONICS*, 2017年09月18日, Vol.51, pp.200-206

ISHII, A. et al., Sensitive Photodetection with Photomultiplication Effect in an Interfacial Eu<sup>2+</sup>/3<sup>+</sup> Complex on a Mesoporous TiO<sub>2</sub> Film, *APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 2018年01月22日, Vol.10, pp.5706-5713

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H10K 30/00 - 30/89

H01L 31/00 - 31/20

JSTPlus / JST7580 (JDreamIII)