

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7752447号
(P7752447)

(45)発行日 令和7年10月10日(2025. 10. 10)

(24)登録日 令和7年10月2日(2025. 10. 2)

(51)Int. Cl.		F I
H 1 O K 30/60	(2023. 01)	H 1 O K 30/60
H 1 O K 30/40	(2023. 01)	H 1 O K 30/40
H 1 O K 85/50	(2023. 01)	H 1 O K 85/50
H 1 O K 85/30	(2023. 01)	H 1 O K 85/30
H 1 O K 71/12	(2023. 01)	H 1 O K 71/12

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-541480(P2024-541480)
 (86)(22)出願日 令和5年7月31日(2023. 7. 31)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2023/027969
 (87)国際公開番号 W02024/038754
 (87)国際公開日 令和6年2月22日(2024. 2. 22)
 審査請求日 令和6年12月4日(2024. 12. 4)
 (31)優先権主張番号 特願2022-130971(P2022-130971)
 (32)優先日 令和4年8月19日(2022. 8. 19)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74)代理人 100149548
 弁理士 松沼 泰史
 (74)代理人 100163496
 弁理士 荒 則彦
 (74)代理人 100161207
 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
 東京都新宿区大久保3-4-1 学校法人
 早稲田大学西早稲田キャンパス内

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】

光電変換層として、

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一層と、

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第二層と、

有機配位子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、

をこの順で備え、

前記第二層の前記無機遷移金属は、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属と異なり、

前記第一層と前記第二層との境界面において、前記ペロブスカイト構造体と、前記第二層の前記無機遷移金属とが1対1の層配列を形成しており、

前記第二層と前記第三層との境界面において、前記第二層の前記無機遷移金属と、前記第三層の前記有機配位子と、が一緒になって有機金属錯体からなる有機金属錯体の層を形成しており、

伝導帯において、前記有機金属錯体の層の伝導帯のLUMO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も高く、かつ、

価電子帯において、前記第一層の価電子帯のエネルギー準位が、前記有機金属錯体の層

の価電子帯のHOMOのエネルギー準位よりも高く、
 前記第二層が、前記無機遷移金属が前記第一層の表面に偏析してなる層であり、
 前記第二層が、前記無機遷移金属の単原子層を含み、
 前記第二層の前記無機遷移金属の含有量は、前記第二層の全質量に対して、60質量%以上であり、かつ、前記第三層中の有機配位子の含有量は、前記第三層の全質量に対して、60質量%以上あり、
 前記第二層と前記第三層の厚さの合計は、前記有機金属錯体の単分子層の厚さ以上かつ10nm以下であり、
 前記「1対1」とは、前記第一層と前記第二層との境界面において、前記ペロブスカイト構造体を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置に、一つの前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属の原子が、一つの前記八面体構造に対し配列されることを意味する光電変換素子。

10

【請求項2】

前記有機配位子が -メチルベンジルアミンまたはターピリジンであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】

前記有機配位子が -メチルベンジルアミンであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項4】

前記ペロブスカイト構造体に含有される前記中心金属が鉛であり、前記第二層の前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記有機金属錯体を構成する前記第二層の前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記有機金属錯体を構成する有機配位子が -メチルベンジルアミンまたはターピリジンであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

20

【請求項5】

前記ペロブスカイト構造体が、式 $CH_3NH_3PbI_3$ で表される化合物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】

請求項1または2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光電変換素子を備えることを特徴とする光電変換装置。

30

【請求項7】

請求項6に記載の光電変換装置において、前記光電変換層に可視光および/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流を流し、

前記電流を測定することで、前記可視光および/または前記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8】

請求項1記載の光電変換素子の製造方法であって、

基材の表面を、ペロブスカイト構造体の原料と、前記ペロブスカイト構造体の原料に含有され、かつ、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属と、を含む混合物により被覆する第一工程と、

40

前記第一工程後、前記ペロブスカイト構造体と前記無機遷移金属との間で1対1の層配列を形成させることにより、前記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一層と、前記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第二層とを形成させる第二工程と、

前記第二工程後、前記第二層の前記第一層と接触する面と反対の面である第2面において、前記無機遷移金属に、有機配位子を配位結合させることにより、有機金属錯体からなる有機金属錯体の層を形成させる第三工程と、

を含み、

50

伝導帯において、前記有機金属錯体の層の伝導帯のLUMO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も高く、かつ、

価電子帯において、前記第一層の価電子帯のエネルギー準位が、前記有機金属錯体の層の価電子帯のHOMOのエネルギー準位よりも高く、

前記第二工程において、前記第一層の表面に、前記無機遷移金属を偏析させることにより、前記無機遷移金属の単原子層である前記第二層を形成させ、

前記第一工程において、前記混合物を被覆することにより形成される被覆層の厚みが1~10nmであり、

前記混合物の全体としてのペロブスカイト構造体の原料は、第一化合物、第二化合物および第三化合物からなり、かつ、前記第一化合物、前記第二化合物および前記第三化合物の合計含有量は、前記混合物の全質量に対して、90重量%以上であり、

前記第一化合物がイオンAとイオンXとを含有する化合物であり、前記第二化合物がイオンBとイオンXとを含有する化合物であり、前記第三化合物が前記無機遷移金属とイオンXとを有する化合物であり、かつ、前記イオンA、イオンB、イオンX、および前記無機遷移金属のモル比が1:1:3:0.3~1を満足し、

前記「1対1」とは、前記第一層と第二層との境界面において、前記ペロブスカイト構造体を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置に、一つのペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属の原子が、一つの八面体構造に対し配列されることを意味することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項9】

前記第一工程が、ペロブスカイト構造体の原料と、前記ペロブスカイト構造体の原料に含有され、かつ、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属と、を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物で基材の表面を被覆することで、被覆層を形成する被覆工程と、を含み、かつ、

前記第二工程および前記第三工程が、

前記被覆工程後の前記被覆層を加熱し、前記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一層と、前記無機遷移金属と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を形成させる、加熱工程と、

前記加熱工程後に、前記第二層の前記第一層と接触する面と反対の面に、有機配位子を含む溶液を塗布する工程と、

を含むことを特徴とする、請求項8記載の光電変換素子の製造方法。

【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、2022年8月19日に、日本に出願された特願2022-130971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と、衝突された結晶格子からの電子・正孔の発生とを連鎖的に繰り返させ、光電流を増幅させるフォトダイオードである。光電子増倍管は、複数のダイノードとそれを内包する真空管とで構成され、一つのダイノードに光を照射することにより、発生した電子のダイノードとの衝突、衝突されたダイノ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。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 には、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光電変換素子が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 2 0 / 1 6 2 3 1 7 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度である光電変換素子であって、特許文献 1 の光電変換素子より優れた応答性を有する光電変換素子が望まれている。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記の事情を鑑みなされた発明であり、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度である光電変換素子であって、より優れた応答性を有する光電変換素子、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 7 】

前記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提案している。

(1) 本発明の態様 1 の光電変換素子は、

光電変換層として、

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一層と、

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第二層と、

有機配位子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、

をこの順で備え、

前記第二層の前記無機遷移金属は、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属と異なり、

前記第一層と前記第二層との境界面において、前記ペロブスカイト構造体と、前記第二層の前記無機遷移金属とが 1 対 1 の層配列を形成しており、

前記第二層と前記第三層との境界面において、前記第二層の前記無機遷移金属と、前記第三層の前記有機配位子と、が一緒になって有機金属錯体からなる有機金属錯体の層を形成している。

(2) 本発明の態様 2 は、態様 1 の光電変換素子において、

伝導帯において、前記有機金属錯体の層の伝導帯の LUMO 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も高く、かつ、

価電子帯において、前記第一層の価電子帯のエネルギー準位が、前記有機金属錯体の層の価電子帯の HOMO のエネルギー準位よりも高くてもよい。

(3) 本発明の態様 3 は、態様 1 または態様 2 の光電変換素子において、

前記第二層が、前記無機遷移金属が前記第一層の表面に偏析してなる層であってもよい

10

20

30

40

50

。

- (4) 本発明の態様4は、態様1～3のいずれか1つの光電変換素子において、前記第二層が、前記無機遷移金属の単原子層であってもよい。
- (5) 本発明の態様5は、態様1～4のいずれか1つの光電変換素子において、前記有機配位子が -メチルベンジルアミンまたはターピリジンであってもよい。
- (6) 本発明の態様6は、態様1～5のいずれか1つの光電変換素子において、前記ペロブスカイト構造体に含有される前記中心金属が鉛であり、前記第二層の前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記有機金属錯体を構成する前記第二層の前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記有機金属錯体を構成する有機配位子が -メチルベンジルアミンまたはターピリジンであってもよい。
- (7) 本発明の態様7は、態様1～6のいずれか1つの光電変換素子において、前記ペロブスカイト構造体が、式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表される化合物であってもよい。
- (8) 本発明の態様8の光電変換装置は、態様1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光電変換素子を備える。
- (9) 本発明の態様9の光の検出方法は、態様8の光電変換装置において、前記光電変換層に可視光および/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流を流し、前記電流を測定することで、前記可視光および/または前記近赤外光を検出する工程を含む。
- (10) 本発明の態様10の光電変換素子の製造方法は、基材の表面を、ペロブスカイト構造体の原料と、前記ペロブスカイト構造体の原料に含有され、かつ、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属と、を含む混合物により被覆する第一工程と、前記第一工程後、前記ペロブスカイト構造体と前記無機遷移金属との間で1対1の層配列を形成させることにより、前記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一層と、前記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第二層とを形成させる第二工程と、前記第二工程後、前記第二層の前記第一層と接触する面と反対の面である第2面において、前記無機遷移金属に、有機配位子を配位結合させることにより、有機金属錯体からなる有機金属錯体の層を形成させる第三工程と、を含む。
- (11) 本発明の態様11は、態様10の光電変換素子の製造方法において、伝導帯において、前記有機金属錯体の層のLUMO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も高く、かつ、価電子帯において、前記第一層の価電子帯のエネルギー準位が前記有機金属錯体の層のHOMOのエネルギー準位よりも高くてもよい。
- (12) 本発明の態様12は、態様10または態様11の光電変換素子の製造方法において、前記第二工程において、前記第一層の表面に、前記無機遷移金属を偏析させることにより、前記第二層を形成させてもよい。
- (13) 本発明の態様13は、態様10～12のいずれか1つの光電変換素子の製造方法において、前記第二層が、前記無機遷移金属の単原子層であってもよい。
- (14) 本発明の態様14の光電変換素子の製造方法は、ペロブスカイト構造体の原料と、前記ペロブスカイト構造体の原料に含有され、かつ、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属と、を混合して

10

20

30

40

50

混合物を得る混合工程と、

前記混合物で基材の表面を被覆することで、被覆層を形成する被覆工程と、

前記被覆工程後の前記被覆層を加熱し、前記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一層と、前記無機遷移金属と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を形成させる、加熱工程と、

前記加熱工程後に、前記第二層の前記第一層と接触する面と反対の面に、有機配位子を含む溶液を塗布する工程と、を含む。

【発明の効果】

【0008】

本発明の上記態様によれば、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度である光電変換素子であって、より優れた応答性を有する光電変換素子、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を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【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】図1の光電変換素子の製造方法の一例の断面図である。

【図3】図1の光電変換素子の動作中における、各層のエネルギーバンドの構造を示している。

【図4】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5】E_uの濃度と光照射時の表面電位との関係を示す図である。図中の上段は「光照射有り」の試験区での実験結果であり、一方、図中の下段は「光照射無し」の対照試験区での実験結果である。また、E_uの各濃度における電位像の右側は、濃淡で表された電位レベルバー（下限値0.2V～上限値0.5V）を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。

【0011】

（光電変換素子）

図1は、本発明の一実施形態に係る光電変換素子100の構成を、模式的に示す断面図である。光電変換素子100は、正極層（正極部材）101と、負極層（負極部材）102と、正極層101と負極層102との間にある光電変換層103と、を備える。光電変換素子100において、第一層104を挟んで第二層105の反対側に、負極層102が積層される。また、光電変換素子100において、第三層106を挟んで第二層105の反対側に、正極層101が積層される。

【0012】

正極層（正極部材）101または負極層（負極部材）102は、光を透過させる側に用いられる場合には、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スズドープ酸化インジウム（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）、NES A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

10

20

30

40

50

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。

【0013】

光を透過させる必要が無い他方の電極は、透明でなくてもよい。他方の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(第1金属)、及びそれらのうち2つ以上の合金、又は、1種以上の前記第1金属と、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、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、ポリチオフェンなどの導電性高分子が挙げられる。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。

10

【0014】

光電変換層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スズ(ATO)、スズドープ酸化インジウム(ITO)、酸化亜鉛、酸化スズ、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)等で構成されていることが好ましい。本実施形態の光電変換素子100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。

20

【0015】

図1に示すように、本実施形態に係る光電変換層103は、ペロブスカイト構造体201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104と、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205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105と、有機配位子206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106と、をこの順で備える。光電変換素子100は、正極層101、第三層106、第二層105、第一層104、負極層102の順に積層される。ここで、第二層105と第三層106とから有機金属錯体の層108が形成される。正極層101から負極層102への導電パスが形成されるように光電変換層103が構成されているとよい。形成される導電パスの数は多いほど好ましい。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。

30

【0016】

光電変換層103において、第一層104、有機金属錯体の層108の材料・組成については、伝導帯(Lowest Unoccupied Molecular Orbital(LUMO)、励起状態)のエネルギー準位では、有機金属錯体の層108が第一層104よりも高く、一方、価電子帯(Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO)、基底状態)のエネルギー準位では、第一層104が有機金属錯体の層108よりも高くなるように決定されることが好ましい。伝導帯において、有機金属錯体の層108の伝導帯のLUMOのエネルギー準位が第一層104の伝導帯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 -5.5 eV 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を -3 eV 以下とすることができる。また、有機金属錯体の層108(好ましくは、例えば、無機遷移金属205のイオン)については、価電子帯のHOMOのエネルギー準位を -6 eV 以上とし、伝導帯のLUMOのエネルギー準位を -2 eV 以下とするのが好ましい。因みに、エネルギー準位の測定方法としては、例えば、真空中または大気雰囲気下でのUPS(紫外光電子分光法)を用いればよい。また、場合によっては、文献において既に公表されているエネルギー

40

50

準位の値を代用してもよい。

【0017】

尚、本実施形態に係る光電変換層103は、無機半導体を主成分として含む無機半導体層107と、ペロブスカイト構造体201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104と、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205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105と、有機配位子206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106と、をこの順で備えていてもよい。

【0018】

(無機半導体層107が存在する場合)

無機半導体層107が存在する場合には、当該無機半導体層107は、負極層102上に設けられる。無機半導体層107の形態は特に限定されない。無機半導体層107の形態は、例えば、複数の粒子の集合体からなり、粒子間の空隙を複数有する多孔膜である。無機半導体層107が粒子からなる場合は、第一層104に接する粒子が、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、または他の粒子を介して間接的に接触していることが好ましい。

【0019】

無機半導体層107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10nm以上1000nm以下であることが好ましく、さらに約50nm以上500nm以下であることがより好ましい。無機半導体層107は、無機半導体のみから構成されていてもよい。

【0020】

(第一層104)

第一層104は、ペロブスカイト構造体201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104の形態としては、薄膜が好ましい。第一層104中のペロブスカイト構造体201の含有量は、第一層104の全質量に対して、60質量%以上である。より好ましいペロブスカイト構造体201の含有量は80質量%以上である。第一層104は、ペロブスカイト構造体201のみから構成されていてもよいので、ペロブスカイト構造体201の含有量の上限は100質量%である。

【0021】

第一層104を構成するペロブスカイト構造体201は、例えば、三種類のイオンA、B、Xで構成される化合物 ABX_3 である。ペロブスカイト構造体201は、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205を偏析させるために、無機ペロブスカイト化合物であることが好ましい。具体的には、イオンB、イオンXが、八面体構造を有する複数の単位ユニット(BX_6)⁴⁻を形成しており、かつ隣接する単位ユニットの八面体構造同士が、一つの面を共有している。イオンBは八面体の中心に配置され、イオンXは、八面体の頂点に配置される。ここで、中心金属は、八面体の中心に配置されるイオンBとなる。また、イオンAは、各単位ユニットの八面体構造に外接する位置に配置される。イオンAは例えば、 Cs^+ 、 K^+ 、 Rb^+ などの金属カチオン、 $CH_3NH_3^+$ (MA)、 $NH=CHNH_2^+$ (FA)などの有機カチオンである。イオンBは、鉛イオン(Pb^{2+})、スズイオン(Sn^{2+})である。Xは、 I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲン化アニオンである。イオンA、イオンB、イオンXのそれぞれから選択するイオンによって、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201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。

【0022】

また、第一層104の価電子帯のエネルギー準位は、有機金属錯体の層108の価電子帯のHOMO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

10

20

30

40

50

いることが好ましい。これらの条件を満たす第一層104（ペロブスカイト構造体）の組成としては、例えば、 $CsPbX_3$ （ $X = Br$ または I ）、 $CH_3NH_3PbI_3$ 等が挙げられる。

【0023】

第一層104の厚さは、特に限定されない。例えば、第一層104の厚さとしては、1～10nmである。

【0024】

第二層105は、第一層104のペロブスカイト構造体と直接結合するように、無機遷移金属205が第一層104の表面に偏析してなる層であるとよい。また、第二層105は、無機遷移金属205の単原子層であることが好ましい。第二層105中の無機遷移金属205の含有量は、第二層105の全質量に対して、60質量%以上である。より好ましい無機遷移金属205の含有量は80質量%以上である。第二層105は、無機遷移金属205のみから構成されていてもよいので、無機遷移金属205の含有量の上限は100質量%である。無機遷移金属205は金属カチオンであることが好ましい。金属カチオンとしては、例えば、還元準位がLUMOとなる Eu^{3+} 、 Cr^{3+} 等、酸化準位がHOMOとなる Ru^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等が挙げられる。特に好ましくは Eu^{3+} である。第二層105の無機遷移金属205は、第一層104に含有される中心金属（イオンB）と異なる。第二層105の、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205が、第一層104に含有される金属と異なることで、正孔の捕集効率をより高めることができ、光電変換素子100の応答速度を向上することができる。

【0025】

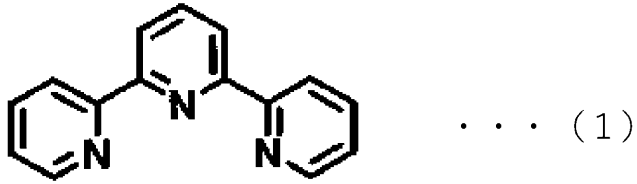
第三層106は、第二層105上に接して設けられる。光電流の増幅を実現するために、有機金属錯体208は、正極層101側から第二層105側に向かう電流パスにおいて、有機配位子206、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属イオン205の順で並ぶように、ペロブスカイト構造体の分子に結合されているとよい。つまり、有機金属錯体の層108は、無機遷移金属イオンからなる第二層105と有機配位子イオンからなる第三層106とに分けられる。第三層106は、有機配位子206の単分子層であることが好ましい。第三層106中の有機配位子206の含有量は、第三層106の全質量に対して、60質量%以上である。より好ましい有機配位子206の含有量は80質量%以上である。第三層106は、有機配位子206のみから構成されていてもよいので、有機配位子206の含有量の上限は100質量%である。なお、この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。

【0026】

ここでの有機配位子206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、ビ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）式で表される構造を有するものである。有機配位子206としては、 $-$ メチルベンジルアミンまたはターピリジンが好ましい。 $-$ メチルベンジルアミンは、下記（2）式で表される構造を有するものである。

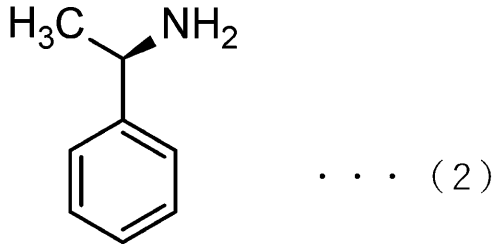
【0027】

【化1】



【0028】

【化2】



【0029】

光電変換素子100において、第一層104と第二層105との境界面S1において、ペロブスカイト構造体201と、第二層105の、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205とが1対1の層配列を形成している。ここで、
 「第一層104と第二層105との境界面S1において、ペロブスカイト構造体201と、第二層105の、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205とが1対1の層配列」しているとは、第一層104と第二層105との境界面S1において、ペロブスカイト構造体201を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置に、1つのペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205の原子が、1つの八面体構造に対し配置されることを言う。第一層104と第二層105との境界面S1において、ペロブスカイト構造体201と、第二層105の、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205とが1対1の層配列を形成していることで、均一な正孔の捕集がより効率的に達成できる。これによって、光電変換素子100の応答速度を向上することができる。

20

30

【0030】

第一層104と第二層105との境界面S1において、ペロブスカイト構造体201と、第二層105の、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属205とが1対1の層配列していることの確認は、例えば、光電変換素子100の断面をSEMで観察したり、走査型プローブ顕微鏡を用いて表面電位を測定することによって行うことができる。

【0031】

因みに、走査型プローブ顕微鏡は、通常、試料の表面形状や表面構造を観察するための手法であるが、例えば、試料の表面形状の観察（即ち、高さ情報の取得）に加え、電流や電位、硬さや粘弾性といった試料表面の他の物性情報を測定したうえで、前記高さ情報に前記他の物性情報を重ね合わせて表示させるためのテクスチャ表示や、3D断面形状解析機能といった解析を行うことにより、得られた画像から配位結合の存在有無、状態、性質および影響等を評価することができる。

40

このようにして、得られた試料の表面の荷電状態を把握し、ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205との配位結合の存在有無およびその状況を調べることで、ペロブスカイト構造体201を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置において、前記ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205とが1対1の層配列を形成していることを間接的に確認することができる。

また、原子間力顕微鏡も、試料の表面形状を観察するための手法であるが、原子間距離の測定が可能であるため、前記ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205との距離

の変化を観察することが可能であり、これにより、ペロブスカイト構造体 201 を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置において、前記ペロブスカイト構造体 201 と無機遷移金属 205 とが 1 対 1 の層配列を形成していることを間接的に確認することができる。また、前述の走査型プローブ顕微鏡の場合と同様に、導電性や磁性を有するカンチレバーを用いることによって、表面形状像と同時に、電気力（電気勾配力）や磁気像を観測することにより、得られた画像から配位結合の存在有無、状態、性質および影響等を評価することもできる。

その他の手法として、光学的方法（例えば、1 対 1 の層配列を形成するための配位結合における分子内電子遷移によって起こる光学的な変化を光の吸収や散乱によって分光法で検出する方法）、磁気的方法（例えば、遷移金属イオンのスピン状態の変化によって生じる磁気的な変化を電子磁気共鳴法によって検出する方法）等も挙げることができる。

【0032】

光電変換素子 100 において、第二層 105 と第三層 106 との境界面 S2 において、第二層 105 の、ペロブスカイト構造体 201 に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属 205 と、第三層 106 の有機配位子 206 と、が一緒になって有機金属錯体 208 からなる有機金属錯体の層 108 を形成している。無機遷移金属 205 と、第三層 106 の有機配位子 206 と、が一緒になって有機金属錯体 208 からなる有機金属錯体の層 108 を形成することで、微弱な光信号に対しても光電変換素子 100 の光電流の増幅を効率よく行うことができる。

【0033】

光電変換素子 100 において、第二層 105 と第三層 106 との境界面 S2 において、第二層 105 の、ペロブスカイト構造体 201 に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属 205 と、第三層 106 の有機配位子 206 と、が一緒になって有機金属錯体 208 からなる有機金属錯体の層 108 を形成していることの確認は、例えば、X 線光電子分光法（XPS）や赤外分光（FT-IR）によって行うことができる。

【0034】

なお、本実施形態の光電変換素子 100 を光センサーに適用する場合、光電変換素子 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 / 有機金属錯体の層 108 / 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 / 有機金属錯体の層 108 / 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 / 有機金属錯体の層 108 / 正極層 101 の順に積層された構成）

また、他のデバイス構成として、上記（1）～（3）のデバイス構成において、無機半導体 107 が（透明）負極層 102 と第一層 104 との間に存在しているものを挙げることができる。

【0035】

光電変換素子 100 において、ペロブスカイト構造体 201 に含有される中心金属が鉛であり、第二層 105 の無機遷移金属 205 がユーロピウムであり、有機金属錯体 208 を構成する第二層 105 の無機遷移金属がユーロピウムであり、有機金属錯体 208 を構成する有機配位子 206 が -メチルベンジルアミン または ターピリジン であることが好ましい。

【0036】

（光電変換素子 100 の製造方法）

図 2（a）～（f）は、光電変換素子 100 の製造過程の一例を示す断面図である。光

10

20

30

40

50

電変換素子 100 は、主に次の手順を経て製造することができる。尚、参考まで、図 2 (d) には、無機半導体 107 が (透明) 負極層 102 と第一層 104 との間に存在している場合における追加的な手順としての製造過程の一例を示す。

【0037】

まず、図 2 (a) に示すように、光電変換層 103 を形成するための、負極層 102 を備える基板 110 を準備する。基板 110 は、支持基板 102A と、支持基板 102A 上に設けられる負極層 102 と、を備える。基板 110 側から光を取り込む場合は、支持基板 102A および負極層 102 は光透過性を有する。支持基板 102A は例えばガラスである。負極層 102 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。

負極層 102 の一面に図示しないバッファ層を形成してもよい。バッファ層は、スピコーティング法等を用いて、負極層 102 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。バッファ層の厚みが、例えば、1 ~ 100 nm 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。

【0038】

因みに、上記の「他のデバイス構成」のように、無機半導体 107 が (透明) 負極層 102 と第一層 104 との間に存在している場合には、図 2 (b) に示すように、以下の手順を追加することで、図 2 (a) で示される中間部材に代えて、所望の構成を有する中間部材を製造すればよい。

まずは、負極層 102 の一面側に (バッファ層がある場合にはバッファ層を挟んで)、無機半導体を主成分として含む無機半導体層 107 を形成する。無機半導体層 107 の形成方法は特に限定されない。例えば、真空蒸着で無機半導体層 107 を形成してもよいし、無機半導体を含有する粒子の分散液を負極層 102 に塗布して加熱することによって形成してもよい。第一層 104 の厚みが、例えば、約 10 ~ 1000 nm 程度、好ましくは約 50 ~ 500 nm 程度となるように、分散液塗布の条件 (塗布時間等) を調整するとよい。

尚、その後の製造過程においては、図 2 (a) で示される中間部材に代えて、図 2 (b) で示される中間部材を用いて同様な手順 (即ち、図 2 (c) 乃至図 (f)) を経て、光電変換素子 100 を製造することができる。

【0039】

次に、図 2 (c) に示すように、基板 110 の表面をペロブスカイト構造体 201 の原料と、ペロブスカイト構造体 201 に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属と、を含む混合物により被覆する (第 1 工程)。具体的には、ペロブスカイト構造体の原料と、ペロブスカイト構造体 201 に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属 205 と、を含む混合物により、負極層 102 (尚、無機半導体層 107 が存在している場合は、無機半導体層 107) を被覆する。これによって、被覆層 120 を形成する。以下、被覆層 120 の形成方法について説明する。

【0040】

まず、ペロブスカイト構造体の原料と、ペロブスカイト構造体の原料に含有され、かつ、ペロブスカイト構造体 201 に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属 (以下、第二層無機遷移金属と称する場合があります) 205 と、を混合して混合物を得る (混合工程)。ペロブスカイト構造体の原料としては、例えば、イオン A とイオン X とを含有する化合物 (以下、第一化合物と称する場合があります) およびイオン B とイオン X とを含有する化合物 (以下、第二化合物と称する場合があります) である。イオン A とイオン X とを含有する化合物としては、例えば、CsCl、CsBr、CsI、MAcL、MABr、MAI、FACl、FABr、FAI などが挙げられる。なお、MAcL の MA は、 CH_3NH_3^+ を表し、FA は、 $\text{NH}=\text{CHNH}_2^+$ を表す。イオン B とイオン X とを含有する化合物としては、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 、 SnCl_2 、 SnBr_2 、 SnI_2 などが挙げられる。

【0041】

10

20

30

40

50

混合物中の第二層無機遷移金属は、金属単体として含有されていてもよく、第二層無機遷移金属を含有する化合物として含有されていてもよい。混合物は、第二層無機遷移金属を含有する化合物を含有していることが好ましい。第二層無機遷移金属を含有する化合物は、例えば、第二層無機遷移化合物とイオンXとを含有する化合物（以下、第三化合物と称する場合がある）である。第二層無機遷移化合物とイオンXとを含有する化合物としては、 EuCl_2 、 EuBr_2 、 EuI_2 、 YbCl_2 、 YbBr_2 、 YbI_2 などが挙げられる。

【0042】

混合物の全体としての第一化合物、第二化合物、および第三化合物の割合は、例えば、イオンA、イオンB、イオンX、および第二層無機遷移金属のモル比（イオンA：イオンB：イオンX：第二層無機遷移金属）が1：1：3：0.3～1を満足するように各成分の比率を決定することが好ましい。例えば、第二層105が単原子層となるようにするには、最終的な膜の組成比が1：1：3：0.01になるように、前記混合物の全体としてのイオンA、イオンB、イオンX、および第二層無機遷移金属のモル比は1：1：3：0.3とすることが好ましい。この場合、第二層105が単原子層となるようにするための具体的な操作としては、例えば、後述する実施例1にあるように、イオンB、イオンX、および第二層無機遷移金属とを混合した溶液（前記混合物の全体としてイオンB：イオンX：第二層無機遷移金属のモル比1：3：0.3）で膜を形成した後、イオンAを含む溶液（前記混合物の全体としてイオンAのモル比1）を塗布することにより2層構造の被覆層を形成すればよい。また、混合物全体としての第一化合物、第二化合物、および第三化合物の合計含有量は、混合物の全質量に対して、90質量%以上である。前記混合物の全体として、第一化合物、第二化合物、および第三化合物のみから構成されていてもよいので、混合物の全体としての第一化合物、第二化合物、および第三化合物の合計含有量の上限は100質量%である。

【0043】

混合物は、ペロブスカイト構造体の原料と第二層無機遷移金属とを含有する溶液であってもよいし、ペロブスカイト構造体の原料の一部と第二層無機遷移金属とを含有する溶液およびペロブスカイト構造体の原料の他の一部を含有する溶液の組合せであってもよい。ペロブスカイト構造体の原料と第二層無機遷移金属とを含有する溶液またはペロブスカイト構造体の原料の一部と第二層無機遷移金属とを含有する溶液およびペロブスカイト構造体の原料の他の一部を含有する溶液の組合せであれば、スピコートなどを用いて均一な厚さの被覆層120を形成することができる。混合物が溶液である場合、溶媒は、第一化合物、第二化合物、および第三化合物を溶解可能な溶媒であれば、特に限定されない。溶媒としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。混合物が溶液である場合、第一化合物、第二化合物、および第三化合物の合計含有量は、混合物の乾燥後の全質量に対して、90質量%以上である。乾燥後の混合物の全体が第一化合物、第二化合物、および第三化合物のみから構成されていてもよいので、乾燥後の混合物の全体としての第一化合物、第二化合物、および第三化合物の合計含有量の上限は、100質量%である。

【0044】

次に、混合物で基材110の表面を被覆することにより、被覆層120を形成する（被覆工程）。被覆層120の形成方法は、特に限定されない。被覆層120の形成方法としては、例えば、スピコーティング法、ディップ法、等が挙げられる。ペロブスカイト構造体の原料と、第二層無機遷移金属とを含有する溶液またはペロブスカイト構造体の原料の一部と第二層無機遷移金属とを含有する溶液およびペロブスカイト構造体の原料の他の一部を含有する溶液の組合せを塗布し、加熱して乾燥することによって被覆層120を形成することが好ましい。加熱は、例えば、約40～100で、5～10分程度行うとよい。被覆層120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。被覆層120は、混合物の全体として第一化合物、第二化合物、および第三化合物の全てを含有した単一の層であってもよい。また、被覆層120は、

2以上の層から構成されていてもよい。被覆層120が2以上の層から構成される例としては、第二化合物および第三化合物を含有する層と、第二化合物および第三化合物を含有する層の上に設けられた第一化合物を含有する層と、からなる場合が挙げられる。

【0045】

次に、図2(d)に示すように、第一工程後、ペロブスカイト構造体201と第二層無機遷移金属205との間で1対1の層配列を形成させることにより、ペロブスカイト構造体201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、第二層無機遷移金属205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を形成させる(第2工程)。ペロブスカイト構造体201と第二層無機遷移金属205との間で1対1の層配列を形成させる方法は、特に限定されない。例えば、被覆層120を加熱し、ペロブスカイト構造体201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104と、第二層無機遷移金属205と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105とを形成させてもよい(加熱工程)。第一層104の形態としては、薄膜が好ましい。第二層105の形態としては、薄膜が好ましい。加熱によって、第一化合物および第二化合物からペロブスカイト構造体201が形成される。このペロブスカイト構造体201の形成によって、第一層104が形成される。この際、第一層104の形成とともに、第二層無機遷移金属205が第一層104の表面に偏析させることにより、第二層105を形成し、ペロブスカイト構造体201と第二層無機遷移金属205との間で1対1の層配列を形成される。第二層105は、単原子層であることが好ましい。

10

20

【0046】

加熱温度は、ペロブスカイト構造体201が形成され、かつ、第一層104の表面に第二層無機遷移金属205が偏析できれば特に限定されない。加熱温度は例えば200~300である。加熱時間は、ペロブスカイト構造体201が形成され、かつ、第一層104の表面に第二層無機遷移金属205が偏析できれば特に限定されない。加熱時間は、例えば、5分以上であることが好ましい。より好ましくは、例えば、5分以上60分以下が挙げられる。さらに好ましくは、例えば、20分以上30分以下を挙げることができる。

【0047】

次に、図2(e)のように、有機配位子206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106を第二層105上に形成する。第三層106の形態としては、好ましくは単分子の薄膜である。このとき、第二層105の第一層104と接触する面105aと反対の面である第2面105bにおいて、第二層無機遷移金属205に、有機配位子206を配位結合させることにより、有機金属錯体からなる有機金属錯体の層108を形成させる(第三工程)。第二層無機遷移金属205に、有機配位子206を配位結合させる方法は、特に限定されない。例えば、有機配位子206を含有する溶液を第二層105上に塗布し(塗布工程)、一定時間(例えば、30秒)保持する。保持後乾燥することで有機金属錯体の層108を形成してもよい。有機金属錯体208を形成していない有機配位子206を除去することが好ましい。有機配位子206の除去方法は、特に限定されない。例えば、基板110を有機溶媒などで洗浄することで、有機金属錯体208を形成していない有機配位子206を除去することができる。

30

40

【0048】

最後に、図2(f)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、正極層101を形成させることにより、本実施形態の光電変換素子100を得ることができる。正極層101の形成方法は、特に限定されない。正極層101は、例えば、真空蒸着で形成してもよいし、導電ペーストを塗布することで形成してもよい。

【0049】

(エネルギーバンド構造)

図3(a)~(d)は、本実施形態に係る光電変換素子100の動作原理(作用)を説

50

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。

【 0 0 5 0 】

光を照射していない状態では、有機金属錯体の層 1 0 8 の伝導帯のエネルギー準位が、正極層 1 0 1 側で、正極層 1 0 1 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 1 0 1 から負極層 1 0 2 に向かう電流はブロックされている。

【 0 0 5 1 】

光電変換素子 1 0 0 に光が照射されると、第一層 1 0 4 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。

【 0 0 5 2 】

このとき、第一層 1 0 4 の伝導帯のエネルギー準位 E_{c2} 、有機金属錯体の層 1 0 8 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位 E_{c3} が、 $E_{c3} > E_{c2}$ の関係にあるため、図 3 (c) に示すように、第一層 1 0 4 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有機金属錯体の層 1 0 8 の伝導帯に移る。なお、図 3 中の E_{c3A} は、第二層 1 0 5 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位を表し、 E_{c3B} は、第三層 1 0 6 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位を表す。ここでは、有機金属錯体の層 1 0 8 のエネルギー準位 E_{c3} は、 E_{c3A} および E_{c3B} とする。

尚、無機半導体 1 0 7 が (透明) 負極層 1 0 2 と第一層 1 0 4 との間に存在している場合には、無機半導体層 1 0 7 の伝導帯のエネルギー準位 E_{c1} 、第一層 1 0 4 の伝導帯のエネルギー準位 E_{c2} 、有機金属錯体の層 1 0 8 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位 E_{c3} が、 $E_{c3} > E_{c2} > E_{c1}$ の関係にあるため、第一層 1 0 4 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有機金属錯体の層 1 0 8 の伝導帯に移り、さらにより低いエネルギー状態となる無機半導体層 1 0 7 の伝導帯に移る。なお、図 3 中の E_{c3A} は、第二層 1 0 5 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位を表し、 E_{c3B} は、第三層 1 0 6 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位を表す。ここでは、有機金属錯体の層 1 0 8 の LUMO のエネルギー準位 E_{c3} は、 E_{c3A} および E_{c3B} とする。

【 0 0 5 3 】

一方、第一層 1 0 4 の価電子帯のエネルギー準位 E_{v2} 、有機金属錯体の層 1 0 8 の価電子帯の HOMO のエネルギー準位 E_{v3} が、 $E_{v2} > E_{v3}$ となっているため、図 3 (c) に示すように、第一層 1 0 4 で発生して価電子帯に移った正孔は、有機金属錯体の層 1 0 8 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一層 1 0 4 の価電子帯にトラップされる。

尚、無機半導体 1 0 7 が (透明) 負極層 1 0 2 と第一層 1 0 4 との間に存在している場合には、無機半導体層 1 0 7 の価電子帯のエネルギー準位 E_{v1} 、第一層 1 0 4 の価電子帯のエネルギー準位 E_{v2} 、有機金属錯体の層 1 0 8 の価電子帯の HOMO のエネルギー準位 E_{v3} が、 $E_{v2} > E_{v1}$ 、 $E_{v2} > E_{v3}$ となっているため、第一層 1 0 4 で発生して価電子帯に移った正孔は、無機半導体層 1 0 7、有機金属錯体の層 1 0 8 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一層 1 0 4 の価電子帯にトラップされる。

【 0 0 5 4 】

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、第一層 1 0 4 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一層 1 0 4 に近いほど大きく低下するため、有機金属錯体の層 1 0 8 の伝導帯の LUMO のエネルギー準位は、第一層 1 0 4 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 1 0 1 に存在する電子にとって、有機金属錯体の層 1 0 8 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、有機金属錯体の層 1 0 8 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 1 0 0 に光が照射されると、薄くなったエネルギー障壁をトン

10

20

30

40

50

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。

【0055】

第二層105および第三層106の厚さの合計は、例えば、有機金属錯体208の単分子層の厚さ以上であることが好ましい。第二層105および第三層106は、有機金属錯体208の単分子層を形成していることが好ましい。第二層105と第三層106の厚さの合計は、10nm以下であることが好ましい。第二層105および第三層106の厚さの合計が10nm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100における光電流の増幅が妨げられてしまう。また、第二層105および第三層106が有機金属錯体208の単分子層より薄いと、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100の光検出機能が意味をなさなくなってしまう。

10

【0056】

（光の検出方法）

光電変換素子100を用いた光の検出方法は、光電変換層103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、負極層102と正極層101との間に電流を流し、この電流を測定することで、可視光および/または近赤外光を検出する工程を含む。受光により生じた電流の測定は、公知の方法で行うことができる。光電変換素子100は、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。

20

【0057】

以上のように、本実施形態に係る光電変換素子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。また、光電変換素子100は、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。そのため、光電変換素子100を備えた光センサーやカメラなどの光電変換装置は、例えば、1V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、製品のコンパクト化を達成できる。さらに光電変換素子100は、ペロブスカイト構造体201と、第二層無機遷移金属205とが1対1の層配列を形成しているため、応答速度を向上することができる。さらに、本実施形態の光電変換素子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。

30

【0058】

光電変換素子100は、負極層102と光電変換層103との間に、図示しないバッファ層を備えていてもよい。バッファ層の伝導帯のエネルギー準位 E_{cb} は、負極層102のエネルギー準位と第一層104（尚、無機半導体層107が存在している場合は、無機半導体層107）の伝導帯のエネルギー準位との間にある。バッファ層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。

【実施例】

40

【0059】

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。

【0060】

（実施例1）

次の条件で、実施例1の光電変換素子を作製した。

【0061】

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スズ（ATO）を成分とする部材を準備した。この部材の一面に対し、チタンジイソプロピラート ジアセチ

50

ルアセトナート 0.18 M のエタノール溶液 200 μ l を、3000 rpm の回転数でスピコーティングした。続いて、前記部材上にスピコーティングされた混合液に対して、500 で30分間の加熱を行うことにより、実質的に酸化チタン (TiO_2) 緻密膜からなるバッファ層を形成した。

【0062】

次に、濃度 1.25 M ヨウ化鉛 (PbI_2) および濃度 0.375 M 塩化ユーロピウム ($EuCl_2$) のジメチルスルホキシド ($DMSO$) 溶液 150 μ l をバッファ層の表面 (負極層とは反対側の表面) に滴下し、2000 rpm 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部材を 150 30分間で加熱した (工程 A)。

0.07 M 塩化セシウム ($CsCl_2$) の無水メタノール溶液 100 μ l を部材のスピコーティングされた表面に滴下し、3000 rpm の回転数でスピコーティングした。順に行うことで、部材上に2層構造の被覆層を形成した (工程 B)。次に被覆層を備える部材を 250 で5分加熱した。この操作 (工程 A および工程 B) を5回繰り返すことで、ペロブスカイト構造体の第一層と、第一層上に偏析した、ペロブスカイト構造体に含まれる中心金属とは異なる無機遷移金属の第二層を形成した。

【0063】

次に、第二層の表面に、20 mM 濃度で 1-フェニルエチルアミンを含むイソプロピルアルコール (IPA) 液 200 μ l を滴下し、30秒保持した。その後、3000 rpm の回転数でスピコーティングした。続いて、基材を 100 で15分間の加熱を行うことで、1-フェニルエチルアミンを主成分とする第三層を形成した。

【0064】

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) を形成することにより、実施例 1 の光電変換素子を得た。このようにして得られた光電変換素子は、使用された原料の組み合わせに基づき、エネルギー準位を計算すると、伝導帯において、実施例 1 の有機金属錯体の層の伝導帯の LUMO のエネルギー準位が、第一層の伝導帯のエネルギー準位よりも高く、かつ、価電子帯において、実施例 1 の第一層の価電子帯のエネルギー準位が、有機金属錯体の層の価電子帯の HOMO のエネルギー準位よりも高いものであった。

【0065】

(比較例 1)

次の条件で、比較例 1 の光電変換素子を作製した。

【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スズ (ATO) を成分とする部材を準備した。この部材の表面に対し、10 mM 濃度で塩化ユーロピウム水和物 ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$) を含むエタノール (C_2H_5OH) 液 200 μ l を、3000 rpm の回転数でスピコーティングした。スピコーティング後の基材を、120 で10分間の加熱し、次に、450 で1時間の加熱することで、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) のバッファ層を形成した。

【0067】

次に、酸化チタン (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 の重量比で含有する混合液 120 μ l を、バッファ層の表面に滴下し、6000 rpm 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基材に対し、120 で10分間の加熱し、450 で1時間の加熱をおこなうことで、複数の酸化チタンの粒子からなる無機半導体層を形成した。

【0068】

次に、0.5 M 以下の濃度で、ヨウ化鉛 (PbI_2) および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 μ l を基材に滴下し、5000 rpm 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基材に対し、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うことで、無機半導体層上にペロブスカイト構造体

10

20

30

40

50

($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) を主成分とする第一層を形成した。

【0069】

第一層形成後、5 mM濃度で塩化ユーロピウム (EuCl_3) を含むイソプロピルアルコール (IPA) 液 100 μl を基材に滴下し、5000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた基材に対し、100 で15分間の加熱を行うことで、第一層上にユーロピウムを主成分とする第二層を形成した。

【0070】

第二層形成後、このユーロピウムを主成分とする層の表面に、20 mM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 μl を滴下し、30秒保持した。その後、3000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、基材を100 で15分間の加熱を行うことで、ターピリジンを主成分とする第三層を形成した。

【0071】

最後に、無機半導体層、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) を形成することにより、比較例1の光電変換素子を得た。

【0072】

(実施例2)

実施例2の光電変換素子を以下の方法で作製した。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スズ (ATO) を成分とする部材を準備した。この部材の一面に対し、酸化チタン (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 μl を、6000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、基板上にスピンコーティングされた混合液に対して、120 で10分間の加熱、450 で1時間の加熱を順に行うことにより、実質的に酸化チタンからなる複数の粒子からなる多孔質膜を形成した。

【0073】

次に、濃度0 . 5 Mのヨウ化鉛 (PbI_2) および濃度0 . 5 M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 μl を多孔質膜の表面 (負極層とは反対側の表面) に滴下し、5000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた部材に対し、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うことで、部材上にペロブスカイト構造体 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) を主成分とする第一層を形成した。

【0074】

次に、1 mM濃度で塩化ユーロピウム (EuCl_3) を含むイソプロピルアルコール (IPA) 液 100 μl を第一層の表面 (負極層とは反対側のスピンコーティングされた表面) に滴下し、5000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた部材に対し、100 で15分間の加熱を行うことで、第一層上にユーロピウムを主成分とする第二層を形成し、実施例2の光電変換素子を作製した。

【0075】

(実施例3)

5 mM濃度で塩化ユーロピウム (EuCl_3) を含むイソプロピルアルコール (IPA) 液を用いた以外は、実施例2と同じ条件で実施例3の光電変換素子を作製した。

【0076】

(実施例4)

7 . 5 mM濃度で塩化ユーロピウム (EuCl_3) を含むイソプロピルアルコール (IPA) 液を用いた以外は、実施例2と同じ条件で実施例4の光電変換素子を作製した。

【0077】

(実施例5)

10 mM濃度で塩化ユーロピウム (EuCl_3) を含むイソプロピルアルコール (IPA

10

20

30

40

50

A) 液を用いた以外は、実施例 2 と同じ条件で実施例 5 の光電変換素子を作製した。

【0078】

(ペロブスカイト構造体および無機遷移金属の層配列の確認)

ペロブスカイト構造体と、ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属とが 1 対 1 の層配列をしていることを確認するには、以下の手順で行う。光電変換素子 100 の断面を SEM で観察したり、走査型プローブ顕微鏡を用いて表面電位を測定することにより、ペロブスカイト構造体と、前記ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属とが、数 nm の厚さで 1 対 1 の層配列を有する層として存在していることを確認できる。また、X 光電子分光 (XPS) を用いて表面数 nm に存在する無機遷移金属イオンの存在と結合状態を測定することでも確認できる。

10

【0079】

(有機金属錯体の層形成の確認)

有機金属錯体を形成していることを確認するには、以下の手順で行う。光電変換素子 100 の断面を TEM で観察することにより、無機遷移金属に有機配位子が配位結合してなる有機金属錯体が層を形成していることを確認できる。また、X 光電子分光 (XPS) や FT-IR を用いて有機金属錯体が層を形成していることを確認できる。

【0080】

(応答速度)

実施例 1 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、光電変換素子において発生する光電流について測定した。正極層と負極層との間に印加する電圧を、 -0.5 V とした。光電変換素子に照射する光の波長、放射照度、照射間隔 (周波数) を、それぞれ 550 nm 、 1 mW/cm^2 、 1500 Hz とした。図 4 は、それぞれ実施例 1 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 (A/cm^2) を示している。

20

【0081】

図 4 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 A/cm^2) まで起ち上がった。実施例 1 の光電変換素子の応答速度は $14\text{ }\mu\text{s}$ であった。一方比較例 1 の場合は $30\sim 70\text{ }\mu\text{s}$ であった。実施例 1 の光電変換素子のゲインは、 1600 と高かった。

【0082】

(電位評価測定)

次に、第一層 104 の表面における第二層無機遷移金属 205 の量と、正孔の捕集効率との関係について調べた。具体的には、走査型プローブ顕微鏡 (島津製作所製 SPM-9700HT) を用い、Eu の濃度を変えて作製した実施例 2 ~ 4 の光電変換素子の表面電位測定を行った。カンチレバーは Pt でコーティングされたものを用いた。表面電位測定は、光照射 (照射条件 1 mW/cm^2) (即ち、本発明の特性・効果を示す試験区) した場合と光照射しない場合 (即ち、本発明の特性・効果を示す対照試験区) とで行った。

30

【0083】

図 5 に、表面電位測定結果を示す。尚、電位像の右側には電位レベルバー (下限値 0.2 V ~ 上限値 0.5 V) を示した。因みに、電位レベルバーにおいて、その中心値 (0.35 V) よりも高い値においては、濃淡が濃い部分は、電位が高いことを示す。一方、電位レベルバーの中心値 (0.35 V) よりも低い値においては、濃淡が薄い部分は、電位が低いことを示す。そして電位レベルバーにおける濃淡度合いと電位像における濃淡度合いとを照合することにより、電位像における電位レベルの詳細な分布および状態を理解することができる。

40

光を照射しない場合、いずれの電位像においても大きな変化が見られず、その電位は、電位レベルバーの中心値よりも低い値を電位像の全体として略示していたが、光を照射した場合、 7.5 mM まで、電位像の全体に濃い部分が増え、その電位は、電位レベルバーの中心値よりも高い値を電位像の全体において均一に示していた。これは、Eu が表面を覆うことで、正孔を効率よく捕集できていることを示す。しかしながら、 10 mM を超え

50

ると逆に、電位像の全体に濃い部分が減り、その平均的な電位レベルは、7.5 m Mの場合における平均的な電位レベルよりも低くなった。これは、第二層の厚さが厚くなると、正孔の捕集効率が低下することを示す。7.5 m Mまでは、第一層104の表面を単原子層レベルで覆っていると推定される。以上の結果から、実施例1の光電変換素子は、効率よく正孔を捕集することができ、これによって、応答速度が改善されたと推定される。

【0084】

因みに、上記の電位評価測定において、走査型プローブ顕微鏡（島津製作所製SPM-9700HT）を用いて観察された各試料の表面電位測定結果が図5に示されている。当該表面電位測定結果は、前記の「ペロブスカイト構造体の第一層と、第一層上に偏析した、ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属の第二層が形成されてなる部材」（段落番号0062を参照）を測定対象として、「光照射あり」または「光照射なし」の各条件下において、走査型プローブ顕微鏡（島津製作所製SPM-9700HT）を用いて観察された表面形状像（即ち、高さ像）に表面電位像を重ね合わせて表示させてなるテクスチャ表示である。

10

【0085】

Eu濃度が7.5 m Mにおいて、電位レベルバーの中心値（0.35 V）よりも高い値を電位像の全体において均一に示していることから、前記Eu濃度では、ペロブスカイト構造体201を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置において、前記ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205とが1対1の層配列を形成していることを間接的に確認することができる。

20

尚、Eu濃度が5 m Mにおいて、電位レベルバーの中心値（0.35 V）よりも高い値は電位像の全体においてまばらに存在し、均一性に欠けるものではあるものの、部分的な領域では、ペロブスカイト構造体201を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置において、前記ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205とが1対1の層配列を形成していることも確認できる。一方、Eu濃度が10 m Mにおいて、電位レベルバーの中心値（0.35 V）よりも高い値が減り、その平均的な電位レベルが7.5 m Mの場合における平均的な電位レベルよりも低いことから、ペロブスカイト構造体201を構成する単位ユニットの八面体構造に外接する位置において、前記ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205とが1対1の層配列を適正に形成していないことが確認できる。

30

このように、ペロブスカイト構造体に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属の量を調整してなる試料について、走査型プローブ顕微鏡を用いて観察された表面形状像に表面電位像を重ね合わせて表示させてなるテクスチャ表示を確認すれば、前記ペロブスカイト構造体201と無機遷移金属205とが1対1の層配列を適正に形成しているか否かについて確認することができる。

【0086】

上記の試験結果から、本発明の光電変換素子（光電変換装置）は、ペロブスカイト構造体と、ペロブスカイト構造体201に含有される中心金属とは異なる無機遷移金属とが1対1の層配列をしていることにより、優れた応答速度を有することが確認できた。また、第二層による正孔の優れた捕集効果（即ち、より効率的な捕集）が確認された。

40

【産業上の利用可能性】

【0087】

本開示の光電変換素子は、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度であるので、産業上の利用可能性が高い。

【符号の説明】

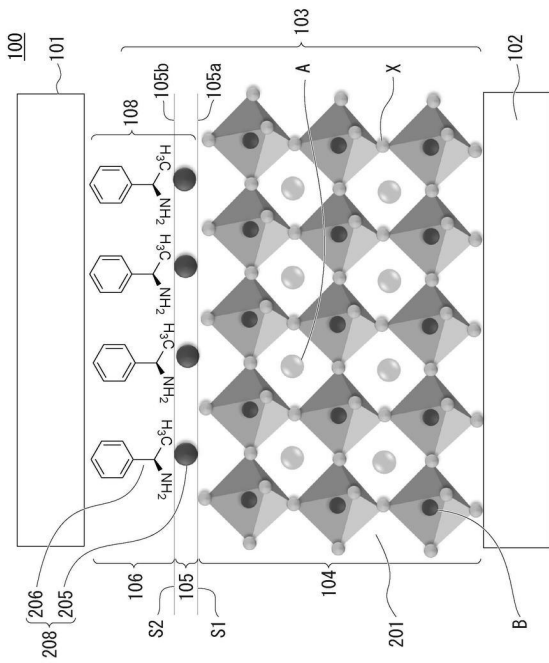
【0088】

100 光電変換素子、101 正極層、102 負極層、103 光電変換層、104 第一層、105 第二層、106 第三層、107 無機半導体層、108 有機金属錯体の層、201 ペロブスカイト構造体、205 第二層無機遷移金属、206 有

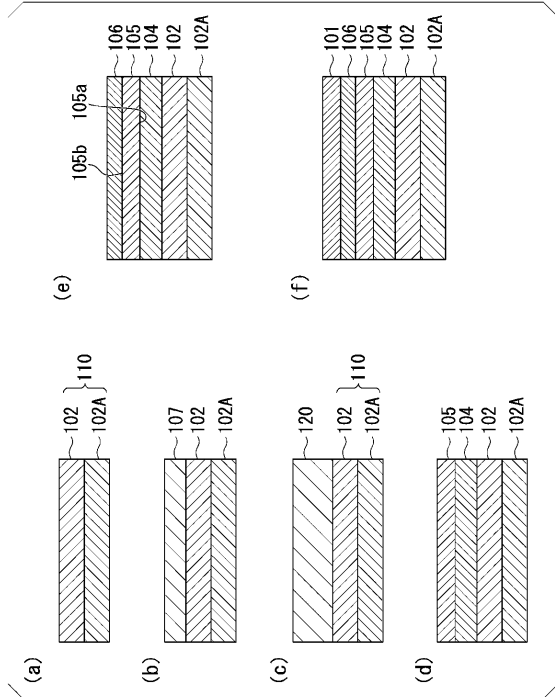
50

機配位子、208 有機金属錯体

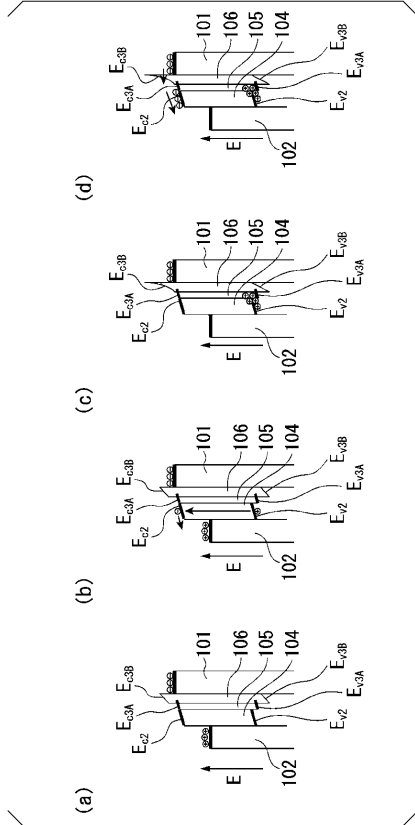
【 図 1 】



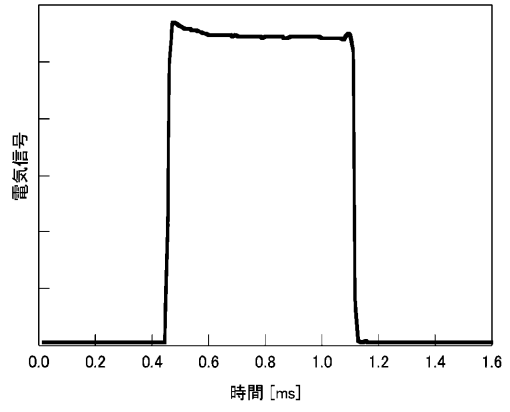
【 図 2 】



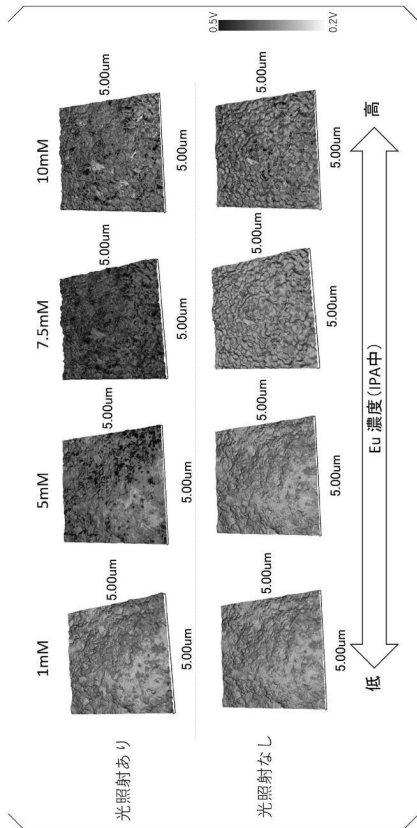
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 1 0 K 71/40 (2023.01) H 1 0 K 71/40
H 1 0 K 101/30 (2023.01) H 1 0 K 101:30

審査官 吉岡 一也

(56)参考文献 国際公開第 2 0 2 1 / 2 4 1 5 4 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 2 0 / 1 6 2 3 1 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 1 0 K 3 0 / 0 0 - 1 0 2 / 2 0