

研究終了報告書

「有機-無機ハイブリッド界面を利用した一光子センシング技術の創出」

研究期間：2017年10月～2021年7月

研究者：石井 あゆみ

1. 研究のねらい

本研究では、光を一光子レベルでセンシングする超高感度な光検出の実現を目指すとともに、光の受光・計測・イメージング機能の限界を追究することで新しい応用技術を開拓することを目的としている。特に、有機と無機材料を界面で融合する物質化学的なアプローチにより、光が持つ様々な情報（波長、異方性（偏光性）、など）を一光子レベルで最大限に読み取るための多機能・高感度光検出素子を開発すべく、研究を進めている。

近年、量子情報や量子光学、生命科学などの幅広い分野で、高い精度の光検出技術が必要とされている。微弱な光信号の検出には、光電子増倍管やアバランシェ・フォトダイオード（半導体受光素子）、超伝導検出器などが使用されているが、高い電圧印加や極低温での冷却といった負荷が大きい条件下でしか計測することができない。また、光は粒子性と波動性を持つことから、強度だけでなく、波長（エネルギー）や偏光（位相）、時間といった性質も併せ持つ。しかし、既存の光検出器では、波長や偏光、時間といった様々な光の情報（物理量）を直接検出することはできないため、回折格子や偏光子などと組み合わせるなど、空間的な情報の分離が必要となる。これは検出感度を著しく低下させる要因となるため、一光子レベルの微弱な光の場合、その情報まで精度よく読み取ることは既存の検出器では難しい。生体などにおける超高速な現象を検出する場合も同様に、単位時間あたりの光量が光子レベルになることから、精度よく光の情報の変化を捉える技術が求められている。すなわち、光計測の飛躍的な発展のためには、一光子の情報を最大限に読み取ることができる多機能・高感度な検出器の実現は必要不可欠である。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、微弱な光や近赤外光、偏光といった「見えない光」の高感度センシングを実現すべく、新しい有機-無機ハイブリッド材料とそれらを用いた多機能・高感度光検出素子の開発をおこなった。従来の光の高感度検出は、主に半導体や超伝導体などの無機材料により達成されてきた。これに対し、有機分子材料の持つ光機能性は、無機材料では示しえない特異的なものであり、光の情報を直接捉えることができる。しかし分子材料の応用は、基礎レベルでの解釈と分子設計や配列・界面の制御が不十分であるため、その特性は既存デバイスの代替となる程度であり、大きなブレークスルーには至っていないのが現状である。そこで本研究では、有機分子の特異的な光機能は無機半導体と融合することで拡張した新しい構造の提案に至った。これまで無機材料をベースとした素子構造でも検出が難しい一光子レベルの光に対し、その情報を含め最大限に読み取ることのできる構造である。例えばこれまでに、高い光吸収能・波長選択性を有する有機分子と、高い導電性・加工性を持つ無機半導体を化学的に融合したハイブリッド構造を構築することで、紫外から可視領域の微弱な光信号を 1000

倍以上の電気信号として増幅する低電圧駆動型の光検出素子の開発に成功している。超高感度・低電圧駆動の光検出器として、感度やノイズレベルにおいて、既存の無機半導体光検出素子よりも高い性能を達成した。また、検出感度を近赤外光にまで拡張する新しい手法として、微弱な近赤外光を可視光に変換可能なアップコンバージョンナノ粒子の開発を行った。このナノ粒子を増幅型紫外-可視光検出素子に組み込むことで、近赤外光応答性を持たせることに成功した。また、多機能光検出器のプロトタイプとして、円偏光の直接検出を実現している。既存の偏光センサーは、偏光子アレイをフォトダイオードに積層しピクセルごとに偏光方向を分離した空間を犠牲にした構造であり、検出感度や消光比の向上が課題である。光子の偏光情報量を効率的に取得するためには、偏光を直接検出する素子の開発が求められる。本研究では、無機層状化合物に有機キラル分子を導入し、系全体にキラル配向構造を誘起した光導電性薄膜の構築により、高い消光比(左右円偏光の検出感度の比)で円偏光を直接検出することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「紫外-可視領域の光信号を増幅する高感度光検出素子の開発」

本研究では、微弱な光信号(光エネルギー)に対し、高効率・高感度・高速応答・低環境負荷な光センシングの実現を目指している。これまでに、高い光吸収能・波長選択性を有する有機分子と、高い導電性・加工性を持つ無機半導体を化学的に融合した界面構造の構築により、微弱な光信号を1000倍以上の電気信号として増幅する手法を確

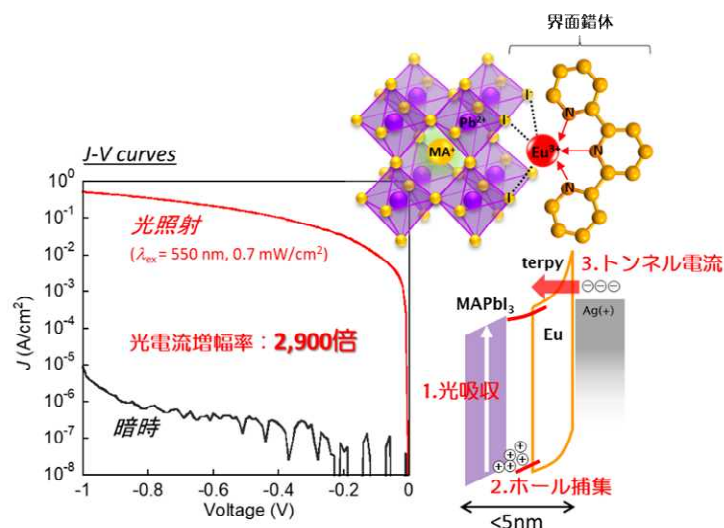


図1 錯形成界面を利用した光電流増幅

立し、低電圧駆動型の高感度光検出素子の開発に成功した。例えば、 TiO_2 多孔膜表面で金属イオンと有機配位子を逐次的に固定化し、一分子層の界面錯体を形成した。錯体の酸化還元能と TiO_2 の電気化学特性を界面で融合した薄膜を用い、光電変換素子を作製した結果、紫外光に対し 1670 倍の光電流増幅が促されることが明らかとなった (*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018)。さらに、この界面にペロブスカイトナノ粒子を固定化することで、微弱な可視光を非常に低い駆動電圧 ($< 1\text{V}$) で 2900 倍の電流信号として増幅することに成功した (*J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 特願 2019-021974, 図 1)。従来の無機半導体を用いた光検出素子とは全く異なる構造と検出メカニズムを用いた素子であり、有機分子と無機半導体を適切に界面で組み合わせることのみ、著しい光電流増幅が促される。なお、有機/無機界面の特異的な環境を利用した本素子は、何 100V の高い駆動電圧が必要となる Si や GaAs などの既

存の光検出素子を凌駕する感度やノイズレベルを達成している。

研究テーマ B 「微弱な近赤外光を可視光に変換し検出するハイブリッド光検出素子の開発」

検出感度を近赤外光にまで拡張する新しい手法として、微弱な近赤外光を可視光に変換可能なアップコンバージョンナノ粒子の開発と素子

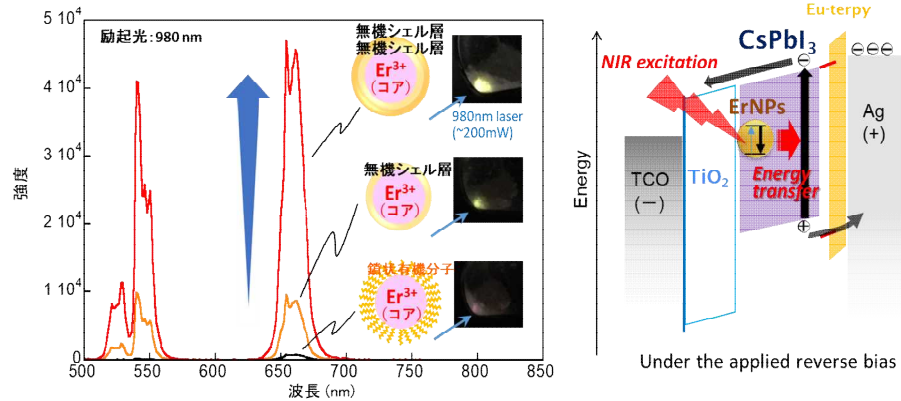


図 2 左: コアシェル型 Er ナノ粒子 (ErNPs) のアップコンバージョン発光
右: ErNPs を組み込んだ近赤外光検出素子のエネルギーダイアグラム

への導入を行った。アップコンバージョンナノ粒子は、Er を含むフッ素系のナノ粒子を用い、発光輝度の増大(無放射失活の抑制)と可視光受光層との接触抵抗の低減のため、無機半導体のシェル層で被覆したコアシェル型構造とした。シェル層の導入により、アップコンバージョン発光の輝度は著しく上昇する(図 2)。このナノ粒子を可視光受光層であるペロブスカイト (CsPbI_3) に組み込んだ素子を作製した。コアシェル型ナノ粒子 (ErNPs) により、近赤外光は可視光に変換され、さらに界面に錯体層を組み込むことでその光電流は増幅される。808 nm (10 mW/cm^2) の光照射に対し、本素子は光電変換を示し、外部変換効率は 75%、感度は 0.49 A/W を達成した(特願 2020-093726)。

研究テーマ C 「一次元らせん結晶薄膜を用いた円偏光検出素子の開発」

円偏光や直線偏光の検出は、物体の複屈折や応力を可視化するのに非常に重要である。既存の偏光センサーは、偏光子アレイをフォトダイオードに積層し、ピクセルごとに偏光方向を分離した空間を犠牲にした構造であるため、検出感度や消光比の向上が課題となっている。光の偏光情報を効率的に取得するため、偏光を直接検出する素子の開発が求められる。そこで本研究では、円偏光の直接検出するための新しい結晶薄膜と円偏光検出素子の開発を進めてい

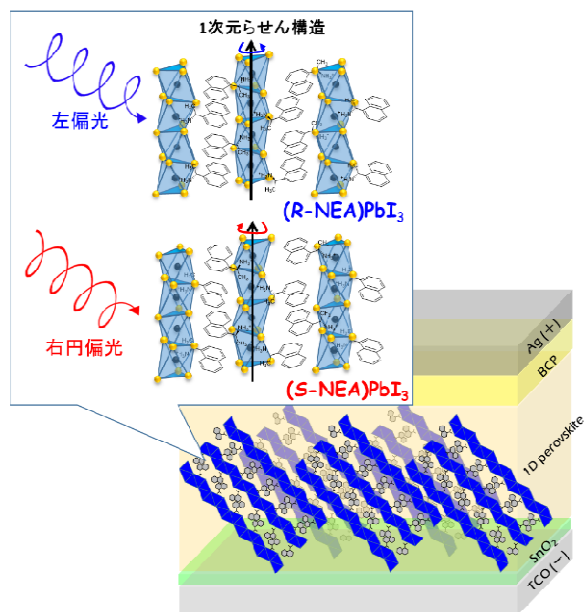


図 3 1 次元らせんペロブスカイト結晶薄膜を用いた円偏光検出素子

る。これまでに、有機キラル分子と無機錯イオンの相互作用を溶液中で制御することで、一次元らせん構造を有する無機結晶薄膜の作製に成功した。例えば、ハロゲン化鉛ペロブスカイトからなる鎖状構造は、有機キラル分子の導入により系全体にキラル配向構造が誘起される(図3)。分子のキラル構造により無機結晶全体にキラリティが誘起された結果、有機キラル分子よりも数千倍強い円偏光二色性を示すことが明らかとなった。さらに、一次元らせん結晶薄膜を受光層として用いることで、右あるいは左円偏光を選択的に検出する光検出素子の作製に成功した。その消光比(左右円偏光の検出感度の比、 R_{LCP}/R_{RCP})は 25.4 となり、円偏光を直接検出する素子としては最高値である(*Science Adv.* 2020, 特願 2020-093727)。

3. 今後の展開

従来の限界を超える光計測・センシングの基盤技術を確立するためにも、光の持つ様々な情報を取得可能な多機能かつ高感度な光検出器が求められている。今後は、これまで進めてきた有機-無機複合構造による光検出技術を発展させ、検出が困難とされている光の情報をさらに高感度に引き出す要素技術を確立する。また、単一画素デバイスとして光学イメージングおよび集積化を行い、新しい光検出素子としての光学イメージング能力の基礎検討を進める。

4. 自己評価

本研究では、物質化学的アプローチでこれまでにない光検出のしくみと構造を提案し、それを実行した。有機分子材料と無機半導体の特性を融合した光検出に対する物質化学的なアプローチはこれまでに報告がなく、光検出の常識を覆す革新的な技術となりうる。光検出を独自の視点から見直し新しい方法論を提示した本研究は、学術的にも独創性の高い研究である。例えば、微弱な光信号の検出には、従来、光電子増倍管やアバランシェ・フォトダイオード(半導体受光素子)、超伝導検出器などが使用されている。数 100V 以上の高い電圧を印加して電気信号を増幅する光電子増倍管やアバランシェ・フォトダイオードや、計測に極低温の冷却(<2K)が必要な超伝導素子(SSPD や超伝導転移端センサー)と比較し、有機材料の特性を利用した本素子は非常に低い駆動電圧(<1V)かつ室温大気下での光検出が可能となるため、素子の大幅な小型化が期待でき、医療やセンシング分野において革新的な技術となりうる。また、偏光といった光が持つ様々な情報(物理量)を直接読み取る多機能性を付加することも可能となった。従来の検出器では実現不可能であり、これまでの光検出の概念を逸脱した成果である。非常に独創性の高い研究に位置づけられる。

本研究をさらに発展させることにより、量子的な光から生体分子の時間的な変化や光の伝搬過程など、より高度な科学現象の解明につながる。物質化学を基盤とした素子開発を実施することで、光計測の飛躍的な発展を促すとともに、将来の日本の科学技術の発展にとって大きく貢献するものと期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件

1. A. Ishii*, T. Miyasaka, “Direct detection of circular polarized light in helical 1D perovskite-based photodiode”, *Science Advances*, 6, eabd3274 (2020).

一次元らせんキラル結晶薄膜による円偏光の高感度センシング

円偏光や直線偏光の検出は、物体の複屈折や応力を可視化するのに非常に重要である。現存の偏光センサーは、偏光子アレイをフォトダイオードに積層しピクセルごとに偏光方向を分離した空間を犠牲にした構造であり、検出感度や消光比の向上が課題である。光子の偏光情報量を効率的に取得するためには、偏光を直接検出する素子の開発が求められる。そこで本研究では、無機層あるいは鎖状化合物に有機キラル分子を導入し、系全体にキラル配向構造を誘起した光導電性薄膜を構築した。例えば、鎖状（一次元）構造体において強いらせん性が誘起され、3000 mdeg を超える非常に強い円偏光二色性(CD)信号強度が得られた。さらに鎖状薄膜を用いた光電変換素子を作製し、25以上の非常に高い消光比(左右円偏光の検出感度の比)の円偏光検出に成功した。

2. A. Ishii*, T. Miyasaka, “Sensitized Yb³⁺ Luminescence in CsPbCl₃ Film for Highly Efficient Near-Infrared Light-Emitting Diodes”, *Adv. Sci.*, 7, 1903142 (2020).

量子切断型エネルギー移動を利用した高輝度近赤外発光

近赤外領域の光は、光通信や暗視装置、医学的治療などに対し非常に有用であり、量子ドットや有機分子などを用いた発光体の開発が進められている。本研究では、ペロブスカイト薄膜結晶の一部を近赤外発光体であるイッテルビウム(Yb)イオンに置換することで、量子切断型のエネルギー移動による近赤外発光の高輝度化に成功した。内部発光効率は60%を超え、薄膜での近赤外発光効率としては世界最高値を達成した。さらに、発光デバイス(LED)の作製にも成功しており、その近赤外電界発光の外部変換効率は6%に達した。

3. A. Ishii*, A. K. Jena, T. Miyasaka, “Photomultiplying Visible Light Detection by Halide Perovskite Nanoparticles Hybridized with an Organo Eu Complex”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 5935–5942 (2019).

有機-無機ハイブリッド界面を利用した増幅型フォトディテクタの開発

暗闇での像の可視化(視覚センサーや夜間カメラ)や生体が発する微弱な光の検出(生体イメージング)のためには超高感度な光検出技術の開発が不可欠である。本研究では、有機-無機ナノ界面を利用した新しい増幅型光検出素子の開発を進めている。今回、有機-鉛ペロブスカイト化合物と有機半導体を化学的に接合することで、光機能を増幅する新しい手法を見いだした。具体的には、TiO₂ 多孔膜表面に固定化したペロブスカイトナノ粒子と有機分子の界面にEuイオンを介在させることで、微弱な可視光を2900倍の電流として増幅することに成功した。感度やノイズレベルにおいて、何100Vもの高い駆動電圧が必要となるSiやGaAsなどの光検出素子を凌駕する性能を達成した。

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件(特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	石井 あゆみ、宮坂 力
	発 明 の 名 称	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
	出 願 人	国立研究開発法人科学技術振興



出 願 日	2019/2/8
出 願 番 号	特願 2019-021974
概 要	本研究では、高感度・高効率な光検出を低電圧駆動で実現可能な、有機-無機界面で光電流増幅を促す新しい光センサーを開発した。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

[1]「見えない光を操るハイブリッドナノ材料の開発」石井あゆみ

“光”機到来！Qコロキウム, 2020年7月30日

動画を配信中: URL: <https://www.youtube.com/watch?v=zuXtr6wOjhk>

[2]「光を操る有機-無機界面:新しいエレクトロニクスへの挑戦」石井あゆみ

高分子学会神奈川地区講演会, 2019年11月1日

[3]「有機-無機ハイブリッドナノ構造体の光機能」石井あゆみ

日本セラミックス協会(2019年春)サテライトシンポジウム 第七回フォトニクス材料研究会, 2019年3月24日

受賞

[1] マツダ研究助成奨励賞 “微弱な近赤外光を可視光に変換する色素増感型アップコンバージョンナノ粒子の開発”, 2020年9月24日

著作物

[2] ナノ粒子塗工液の調整とコーティング技術 第7章第7節 “微弱な近赤外光を青色の光に変換するアップコンバージョンナノ粒子の開発” 石井あゆみ, 技術情報協会, 2019年6月28日発行