

有機無機ペロブスカイトと金属錯体による超高感度光検出

(桐蔭横浜大院工¹・JST さきがけ²) ○石井 あゆみ^{1,2}, 宮坂 力¹

Highly sensitive photodetection by organic-inorganic perovskites hybridized with a metal complex (¹Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama, ²JST PRESTO)
○Ayumi Ishii,^{1,2} Tsutomu Miyasaka¹

Highly sensitive photodetection with large amplified photocurrent (gain) has been generally achieved by photoelectron emission or avalanche effect in inorganic photodetectors such as Si and GaAs, which needs a sufficiently strong external electric field (~ 100 V). Here, we demonstrate a high-gain and low-voltage photodetector with an organic-inorganic hybrid structure composed of perovskite nanoparticles as visible light absorber embedded at the interface between an organic compound coordinating Europium (Eu-terpy complex) and TiO₂ mesoporous film. The device achieves significantly high incident photon to current efficiency of 290,000% (gain value of 2900) with the highest level of responsivity up to 1289 A/W even under low applied bias -0.5 V and low irradiation light (< 1 mW/cm²), which is more than four orders of magnitude larger than those of inorganic photodetectors. Such high performance of the detector is caused by photomultiplication phenomena at the specific interface composed of the perovskite nanoparticles and Eu complex molecular layers.

Keywords : Photodetector, Lead halide perovskite, Europium complex, Photomultiplication, Nanoparticle

生体が発する微弱な光信号や量子的な光の検出を目的とし、光電子増倍管やアバランシェ・フォトダイオード、超伝導検出器などの開発が目覚ましい勢いで進んでいる。一方、無機材料を用いたこれらの素子で微弱な光を検出する場合、高い電圧印加（数100V以上）や極低温（ < 2 K）での冷却が必要である。本研究では、超高感度な光検出を低電圧駆動・常温常圧下で実現すべく、有機無機ペロブスカイトと金属錯体を融合した新しい光電流増幅型の光検出素子を開発した。さらに、有機キラル分子とペロブスカイトの融合により、従来の光検出素子では不可能であった円偏光の直接検出にも成功したので報告する。

1. ヘテロ界面の精密制御による光電流増幅と高感度光検出^{1,2)}

有機半導体 (terpyridine) と有機無機ペロブスカイト (MAPbI₃) を、金属イオン (Eu³⁺) を介し配位結合により化学的に接合することで、トンネル電子注入を光により誘起する特異界面を形成した (図1)。このヘテロ界面を導入した素子は、波長495 nm以上の微弱な可視光に応

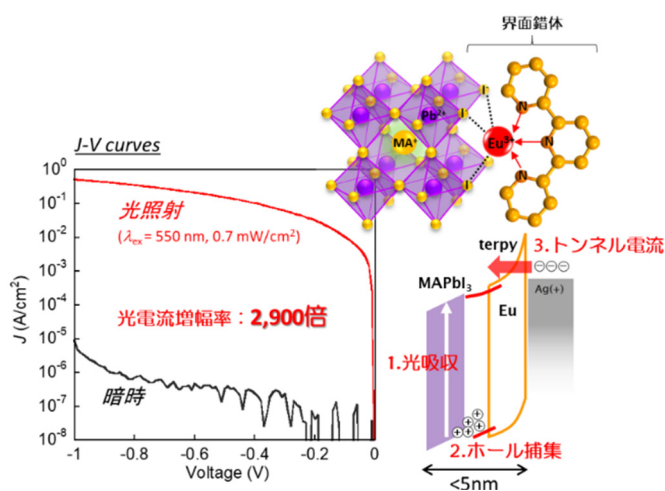


図1 錯形成界面を利用した光電流増幅

答し、光電変換を示す。550 nm の低照度光 (0.76 mW/cm^2) に対する光電流増幅率は、印加電圧 -0.5 V 時において、2900 倍 (光電変換効率: $2.9 \times 10^5\%$) に達し、感度は 1289 A/W であった。受光層である MAPbI_3 において形成したホールが金属錯体層に蓄積されることで、薄膜領域に電界が集中し、外部からのトンネル電流注入が促された結果、低電圧印加時でも量子効率 $10^5\%$ 以上に相当する 10^3 倍の光電流増幅が達成されたと考えられる。有機分子とペロブスカイトのヘテロ界面を利用した本系は、低電圧駆動型の高感度光検出素子として、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に匹敵する感度やノイズレベルを達成した。

2. 一次元らせん構造を有するペロブスカイト薄膜の構築と円偏光検出³⁾

有機キラル分子と無機錯イオンのヘテロ界面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、有機キラル分子との相互作用により系全体にキラル配向が誘起される (図 2)。無機結晶全体に一次元らせん構造が誘起された結果、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。キラル有機分子やプラズ

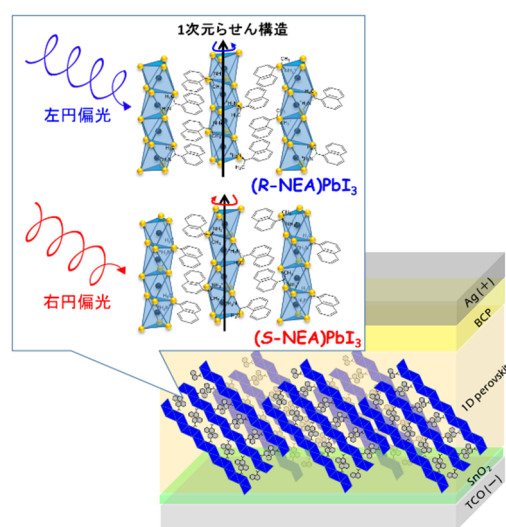


図2 一次元らせん構造による円偏光検出

モニック・メタマテリアルを用いた円偏光検出に関しては報告例があるが、偏光消光比 (左右円偏光の検出感度の比、 $R_{\text{LCP}}/R_{\text{RCP}} < 4$) や光検出感度が著しく低い。これに対し、一次元らせんペロブスカイト構造を用いた本系の偏光消光比は 25.4 であった。すなわち、有機キラル分子によりペロブスカイト薄膜に強いキラル配向を促すことで、右あるいは左円偏光を選択的に高い消光比で検出することに成功した。

References

- (1) A. Ishii, A. K. Jena, T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5935.
- (2) A. Ishii, T. Sakai, M. Hasegawa, et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 5706.
- (3) A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274.