有機無機ペロブスカイトと金属錯体を用いた高感度光検出素子の開発

Development of a high sensitivity photodetector with a metal complex and perovskite absorbers

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]

Toin Univ. of Yokohama [1], JST PRESTO [2], ◦Ayumi Ishii [1,2], Tsutomu Miyasaka [1]

E-mail: ayumi@toin.ac.jp

高感度な光検出を実現するため、アバランシェ現象や光電効果などと言った光電流増幅現象を利用した素子の開発と実用化が進められている。材料としては Si や GaAs などの無機半導体が用いられており、光電流増幅現象を促すためには何 100V もの高い電圧印加が必要となる。本研究では、高感度・高効率・高速応答・低電圧駆動による光検出の実現を目指し、有機無機ペロブスカイト（$MAPbI_3$）から成る薄膜層を無機半導体（TiO_2 多孔膜）と金属錯体（Eu-terpy 錯体）の界面に導入した光電流増幅型の光電変換素子を作製した。本素子は、波長 495 nm 以上の微弱な可視光に応答し、光電流を示す。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、2900 倍 （光電変換効率：2.9 × 10^5%）に達し、感度は 1289 A/W であった。受光層である $MAPbI_3$ は可視光（800 nm 以下）を効率よく吸収し、キャリア（電子およびホール）を形成する。形成したホールが TiO_2 および Eu 膜界面に蓄積されることで薄膜層に電界が集中し、外部電極（Ag）から電子が注入され（トンネル電流）光電流が増幅される。暗時では、金属錯体の配位子である terpy および透明導電膜と TiO2 多孔膜間に導入した Eu 酸化物層がブロッキング層として機能するため、電流は 10^{-8} A/cm^2 と非常に小さく、高い S/N 比が得られた。本系における光電流増幅は、TiO_2（n 型半導体）、$MAPbI_3$（受光層）、Eu-terpy 層（トンネル注入層）の位置関係とエネルギー準位の関係が重要となる。大気中光電子分光測定から各層のエネルギー準位を見積もった結果、$MAPbI_3$ の価電子帯が Eu および terpy の HOMO 準位よりも浅い位置に存在することで、光照射により生成したホールの蓄積を可能とすることが明らかとなった。このエネルギー関係により、薄膜層での電界集中が生じ、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。

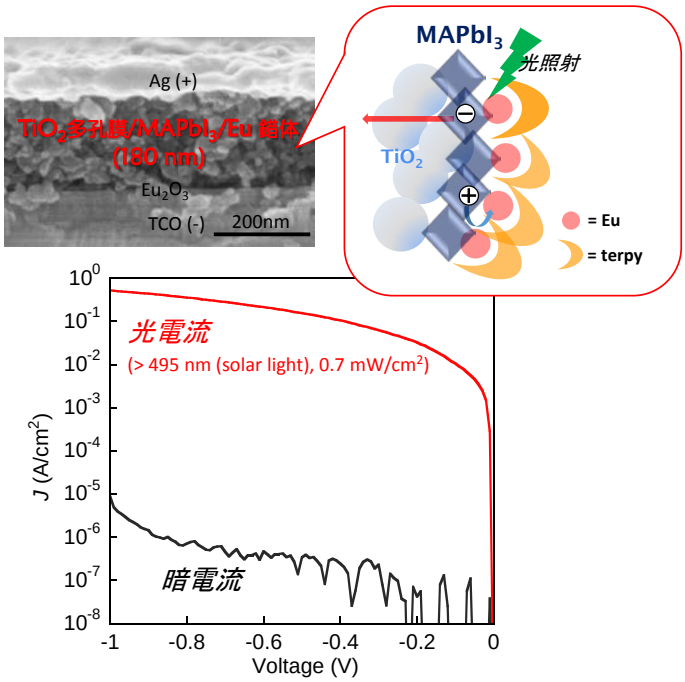

Fig. SEM image (cross section) and *J-V* curve of the device.