

コロイダルシリコン量子ドットを活性層に有する発光ダイオードの作製と評価

—Fabrication and Evaluation of Colloidal Silicon Quantum Dot Light-Emitting Diode—

物理学専攻 山田博之

Hiroyuki Yamada

背景

量子ドット発光ダイオード (Quantum dot light-emitting diode, QLED) は、次世代自発光型表示装置と位置づけられている。従来、QLED は活性層に Cd 系含有材料を用いることで発展を遂げてきた。しかし材料学的知見から俯瞰すると、環境・人体に対し毒性のない物質をデバイス構成要素に持つ環境対応型にモデルチェンジすることが強く求められる。そこで当該要請に応えるために、InP、CuInS₂、Si の QD が活性層として検討されている[1,2]。Si-QLED 研究は、2010 年に発表された近赤外発光まで遡る[3]。現在では 860-625 nm の波長域で発光色のチューニングが達成されている[3-10]。しかし、従来の Si-QLED の安定性は低かった。例えば、エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence, EL) スペクトルはデバイス駆動電圧増大に伴いブルーシフトし、それゆえ低輝度をもたらしている[4-8]。また、625 nm よりも短波長域で EL 発光する Si-QLED は報告されていない。

目的

本研究では従来問題であった Si-QLED のデバイス駆動電圧増大に伴う EL ピーク波長のブルーシフトや低い輝度および低い外部量子収率 (External Quantum Efficiency, EQE) を解決することを目的とした。さらに 625 nm 以下で EL 発光するデバイスの作製も試みた。従来 Si-QLED のデバイス構造は Al を陰極、ITO を陽極とする Conventional 構造が検討されてきたが、本研究では図1に示す Inverted 構造(iQLED)に着目した。

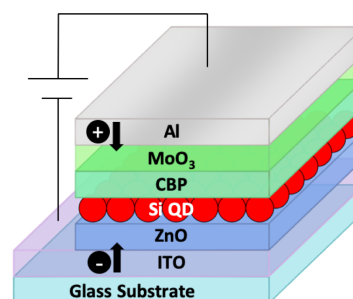


Figure 1. Schematic representation of inverted device structure.

実験方法

トリエトキシシランを加水分解して得られた水素化シルセスキオキサンを熱不均化反応させることで SiO₂/Si 粉末を得た。当該粉末をフッ化水素水溶液中でエッチングし、次に 1-デセンのヒドロシリル化を通じてデカン終端 QD (SiQD) を得た。Si-iQLED の作製は、ITO 被覆ガラス基板上に、電子注入/輸送層として ZnO ナノ粒子薄膜、次いで活性層として SiQD-De を成膜し、当該活性層上へ正孔注入および輸送層として 4,4'-bis(carbazole-9-yl) biphenyl (CBP) 及び MoO₃ を、最後に Al 電極を真空蒸着することで達せられた。

本研究成果

本研究ではまず、赤色領域で発光する Si-iQLED を作製した。活性層には粒子径 2.1 nm、内部量子収率 (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY) ~40 % の SiQD を用いた。当該デバイスの EL ピーク波長は PL とほぼ同じ 720 nm に観察された (図2)。さらに ITO 基板として可撓性のあるポリエチレンテレフタレートを用いることで、機械的フレキシビリティが達せられた (図2 挿入写真)。また、輝度は印加電圧 5 V において最大 5000 cd/m² を記録した。さらに EQE においても、最大 3.1 % と高い値を達成した。次に 4-11 V のデバイス駆動電圧下における EL スペクトルを測定したところ、EL スペクトルピークのブルーシフトはほとんど観察されなかった。したがって当該 EL スペクトルの安定性から、高電圧駆動時においても SiQD 層で効率的なキャリア再結合が行われていると考えられた。それゆえ、従来の Si-QLED よりも高い輝度および高い EQE を達成したと考えられた。また当該 Si-iQLED のデバイス駆動寿命を調べたところ、従来の Si-QLED に比べて 10 倍長いデバイス駆動寿命を達成した[11]。

次に短波長領域で発光する Si-iQLED を作製した。活性層には PLQY~8 %、粒子径 1.8 nm を有する SiQD を用いた。当該デバイスからの EL ピークは PL とほぼ同じ 620 nm に観察された。デバイスの閾値電圧は 2.8 V と低く、良好な結果が得られた。さらに電圧-デバイス電流特性と電圧-光電流特性は、低電圧側では電流値が低く、閾値から急峻に立ち上がる半導体的特徴を示した。当該デバイスの EQE は従来値よりも 55 倍高い 0.033 % と見積もられた。また輝度も印加電圧 5 V において、従来値 (0.3 cd/m²) から 4200 cd/m² まで増強された[12]。

次に、Si-iQLED の発光波長を QD サイズで変調することを試みた。QD のサイズを 2.7 nm (Device A)、2.2 nm (Device B)、1.9 nm (Device C)、1.7 nm (Device D)、1.3 nm (Device E) と合成条件を最適化することで制御した。いずれの iQLED においても電圧-デバイス電流特性と電圧-光電流特性は、低電圧側では電流値が低く、閾値から急峻に立ち上がる半導体的特徴を示した。iQLED の EL ピーク波長は、各々 755 nm (Device A)、725 nm (Device B)、675 nm (Device C)、635 nm (Device D)、590 nm (Device E) であり、PL ピーク位置とほぼ一致した (図3)。それゆえ、活性層の QD サイズを変えることで発光波長を変調できたと考えた。また各デバイスの EQE は最大で、3.34 % (Device A)、1.16 % (Device B)、0.12 % (Device C)、0.90 % (Device D)、0.12 % (Device E) であった。輝度は、各々 30000 cd/m² (Device A)、8000 cd/m² (Device B)、12500 cd/m² (Device C)、26000 cd/m² (Device D)、3000 cd/m² (Device E) と見積もられた。EL スペクトルの半値全幅 (full width at half maximum, FWHM) は、PL スペクトルのそれよりも狭かった。さらに高電圧

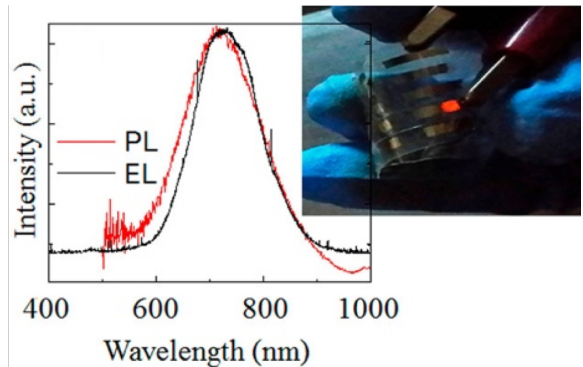


Figure 2. A typical EL spectrum at the operation voltage of 4 V (PL spectrum of the corresponding SiQD-De dispersed in chloroform). A photograph demonstrates a representative red-light emitting QLED folded in hand during operation.

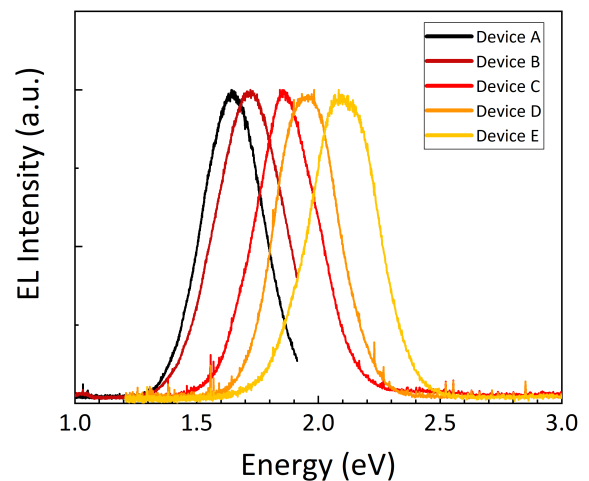


Figure 3. EL spectra of five Si-QLEDs using size-separated SiQDs.

下における EL ピークのブルーシフトも抑制されており、Device A では 14 nm、Device B では 10 nm、Device D では 7 nm、Device C、E 共に 0.5 nm 以下であった。

次に Si-iQLED のデバイス劣化メカニズムを調査した。本研究では電圧 20 V で駆動し、EL 発光が観察されなくなったデバイス (Device B0) を作製した。当該デバイスの電圧-デバイス電流特性はオーミック挙動のみを示し、印加電圧増大に伴う電流密度の指数関数的な増大は観察されなかった。このことから、デバイス内で短絡している可能性が示唆された。次に Device B0 の断面を、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission

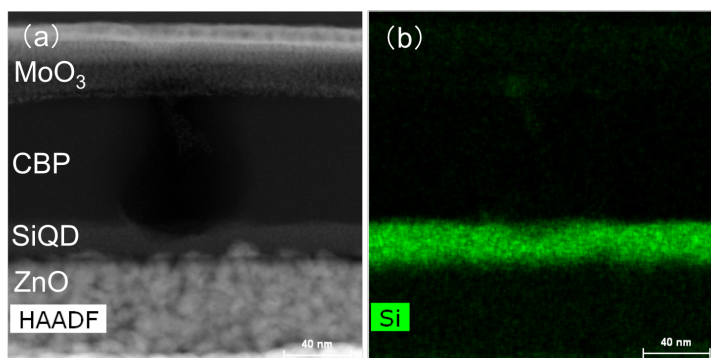


Figure 4. (a) Cross sectional HAADF-STEM image of Device B0 and (b) EDX map of Si.

Electron Microscopy, HAADF-STEM) で観察した。当該観察から、Device B0 の CBP 層内に孔の形成が確認された (図 4(a))。さらにエネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) から、当該孔中に SiQD が拡散していることが半明した (図 4 (b))。CBP 層に形成された孔は SiQD への正孔注入を阻害し、発光のスポット欠けを引き起こす。また孔中に拡散した SiQD は、デバイス内で短絡チャネルとして機能する。それゆえ、Device B0 の電圧-デバイス電流特性は半導体的特徴を示さなかったと考えられた。

次に、本研究成果で得られた輝度と EQE を EL ピーク波長の観点から図 5 にまとめた。本研究で作製した Si-iQLED は全ての波長域において、従来の Si-QLED よりも高い輝度を達成した (図 5 (a))。さらに EQE についても、全ての波長域でトップレベルの値を記録した (図 5 (b))。また本研究で作製した 590 nm で EL 発光するデバイスは、従来の最短発光波長 (625 nm) を更新した。当該デバイスにおいては、輝度が従来値 (0.3 cd/m²) より 10000 倍高い 3000 cd/m² まで増強された。さらに EQE も従来値 (0.0006 %) よりも 200 倍高い 0.12 % まで増強された。これらの増強された輝度と EQE は、効率的なキャリア輸送を可能にする良好なエネルギーバンドアライメント及び高電圧駆動時における EL スペクトルの高い安定性により達成したと考えられた。

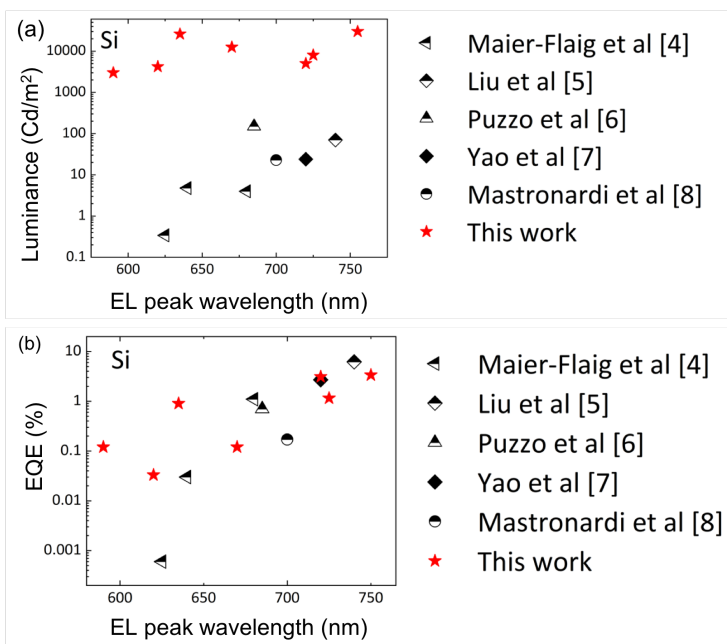


Figure 5. EL peak wavelength versus (a) maximum luminance and (b) maximum EQE with this work and literature reports of Si-QLED.

References:

- [1] Won, Y.-H. *et al.* Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes. *Nature* **575**, 634–638 (2019).
- [2] Pons, T. *et al.* Cadmium-free CuInS₂/ZnS quantum dots for sentinel lymph node imaging with reduced toxicity. *ACS Nano* **4**, 2531–2538 (2010).
- [3] Cheng, K. Y., Anthony, R., Kortshagen, U. R. & Holmes, R. J. Hybrid silicon nanocrystal-organic light-emitting devices for infrared electroluminescence. *Nano Lett.* **10**, 1154–1157 (2010).
- [4] Maier-Flaig, F. *et al.* Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs). *Nano Lett.* **13**, 475–480 (2013).
- [5] Liu, X. *et al.* Light-Emitting Diodes Based on Colloidal Silicon Quantum Dots with Octyl and Phenylpropyl Ligands. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 5959–5966 (2018).
- [6] Puzzo, D. P. *et al.* Visible colloidal nanocrystal silicon light-emitting diode. *Nano Lett.* **11**, 1585–1590 (2011).
- [7] Yao, L. *et al.* Efficient silicon quantum dots light emitting diodes with an inverted device structure. *J. Mater. Chem. C* **4**, 673–677 (2015).
- [8] Mastronardi, M. L. *et al.* Silicon nanocrystal OLEDs: Effect of organic capping group on performance. *Small* **8**, 3647–3654 (2012).
- [9] Gu, W. *et al.* Silicon-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Interlayer-Enhanced Hole Transport. *IEEE Photonics J.* **9**, 1–10 (2017).
- [10] Cheng, K. Y., Anthony, R., Kortshagen, U. R. & Holmes, R. J. High-efficiency silicon nanocrystal light-emitting devices. *Nano Lett.* **11**, 1952–1956 (2011).
- [11] Ghosh, B., **Yamada, H.**, Chinnathambi, S., Özbilgin, İ. N. G. & Shirahata, N. Inverted Device Architecture for Enhanced Performance of Flexible Silicon Quantum Dot Light-Emitting Diode. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 5400–5407 (2018).
- [12] **Yamada, H.** & Shirahata, N. Silicon quantum dot light emitting diode at 620 nm. *Micromachines* **10**, (2019).