

シリコン量子ドットECL発光デバイスの開発

菅谷, 遼太 / SUGAYA, Ryota

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

4

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030707>

シリコン量子ドット ECL 発光デバイスの開発

DEVELOPMENT OF SILICON QUANTUM DOT LIGHT-EMITTING DEVICE

菅谷 遼太

Ryota SUGAYA

指導教員 中村俊博

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

In recent years, light-emitting devices using quantum dots have attracted much attention. We have focused on silicon as an inexpensive and environmentally friendly material for quantum dots. In this study, we developed electrochemiluminescence devices using silicon quantum dots and demonstrated its color control. By fabricating devices using size separated silicon quantum dots, we succeeded in controlling the luminescence color and found that the luminescence of the devices is due to the core electron-hole recombination.

Key Words : Si, Quantum Dot, Electrochemiluminescence

1. 研究背景

量子ドットとはナノサイズの微小な半導体の結晶であり、量子サイズ効果によるバンドギャップの変化によりバルク半導体とは異なる発光波長を有する。粒径を制御することで発光色や色純度の操作が可能であり、近年量子ドットを用いた発光デバイスが注目されている。

当研究グループでは、量子ドットの材料としてシリコン(Si)^[1]に注目し、独自の低温加熱粉碎法による作製プロセスを確立した^[2]。Si は地殻中に豊富に存在し安価で環境にやさしいというカドミウム(Cd)や鉛(Pb)などの量子ドットにはない特長があり、今後有望な発光材料として期待されている。最近では Si 量子ドットが塗布型 LED^[3]等、様々な塗布型光デバイスへと応用されている。しかしこのようなデバイスは製造の過程において精密な雰囲気制御を必要とし、高度なプロセス技術が必要である。

そこで本研究では溶液系有機分子発光デバイスとして研究が行われている電気化学発光(ECL)デバイス^[4]に注目した。ECL デバイスは大気雰囲気下で作製可能であり、簡易な素子構造を持つという特徴がある。既に Si 量子ドットを用いた ECL 発光は報告例があるものの、発光は表面再結合に起因したものであり、発光色制御が課題となっている。そこで本研究では、Si 量子ドットを用いた多色 ECL 発光デバイスの実証を試みた。

2. 実験方法

2.1. Si 量子ドットの作製方法

多孔質 Si 粉末(PSi)(10mg)を 1-Decene(3ml)とフッ化水素酸(400 μ l)と混合させ、120 $^{\circ}$ Cで加熱攪拌処理を行った。フ

ッ化水素酸によるエッチングと加熱攪拌により PSi を粉碎し、Si 量子ドットコロイドを得た。

2.2. ECL デバイスの作製方法

フッ素ドープ酸化スズ(F-doped Tin Oxide : FTO)基板 2枚とフォトレジスト(SU-8)による 8 μ m のスペーサーで構成されるセルに、Si 量子ドット (70mg/ml)、1,2-Diphenoxyethane(DPE)(180mM)、1,2-Dichlorobenzene、Acetonitrile を混合した発光溶液を充填し、デバイス試料とした。デバイスの概略を図 1 に示す。

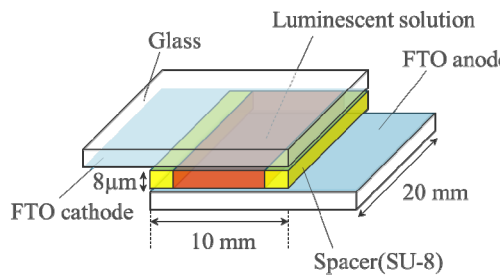


図 1 ECL デバイスの構造概略

2.3. GPC サイズ分離方法

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)装置に Si 量子ドットコロイドを透過させ、粒径ごとに分離を行った。

2.4. 試料評価方法

作製した試料に対しフォトルミネッセンス(PL)測定、EL スペクトル測定、フォトルミネッセンス励起(PLE)測定、吸光度測定、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. ECL デバイスの特性

作製したデバイスに直流電圧を印加し、EL スペクトルの電圧依存性を測定した。得られた結果を以下の図2, 図3に示す。

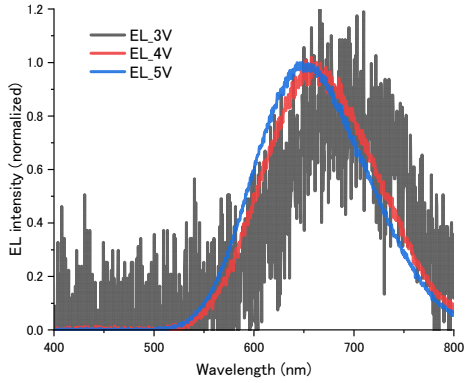


図2 EL-電圧依存性(0-3V)

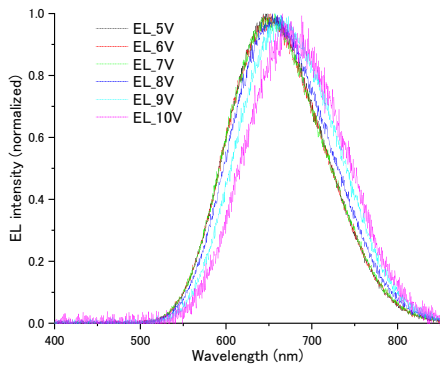


図3 EL-電圧依存性(5-10V)

図2と図3に示すように、3V以下においてはELスペクトルのピークが電圧の上昇に伴って短波長シフトし、3V以上においては長波長シフトしていることがわかる。また、5Vから8Vにおいてピーク波長は約650nmと一定であった。

デバイスの電圧-輝度依存性を以下の図4に示す。

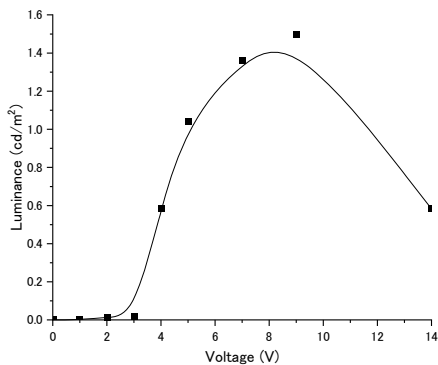


図4 電圧-輝度依存性(0-14V)

図4より、3Vを閾に急激に発光が増大していることがわかる。このとき、最大輝度は9Vにおける1.50cd/m²だった。

次に本デバイスにおける発光メカニズムを解明するため、CV測定を行い、Si量子ドットの酸化、還元反応の有無とその電位の測定を行った。CV測定結果、また波形を微分したものを以下に示す。

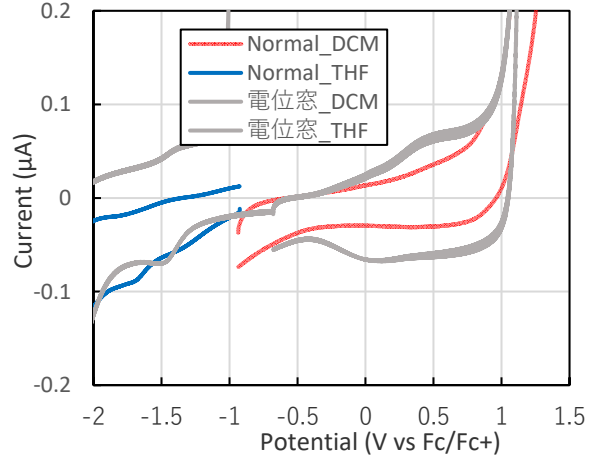


図5 CV測定結果

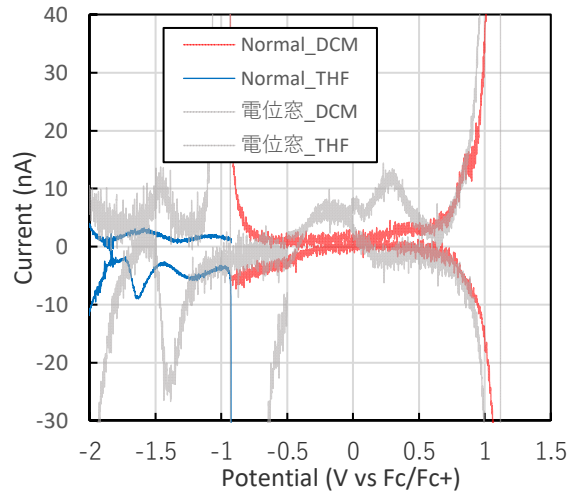


図6 CV測定結果(微分)

図5, 図6より、Si量子ドットを含む試料において-1.62Vと-1.2Vに電流減少のピーク、すなわち還元波、0.87Vにおいて電流増加ピーク、酸化波が確認できる。したがって-1.62V, -1.2Vにおいてシリコン量子ドットへ電子注入の伴う還元反応、0.87Vでは正孔注入の伴う酸化反応が発生し、ラジカルが生成されていると考えられる。

次にラジカルカチオンの失活を防ぐDPE^[5]を発光補助ドーパントとして添加したときのデバイスの発光の様子を図7に示す。

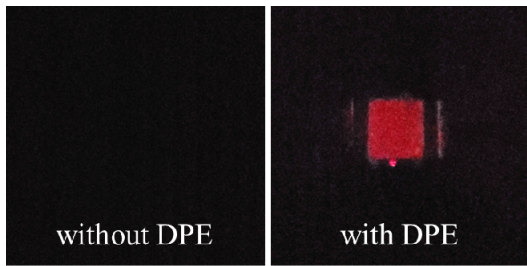


図7 DPE 有無でのデバイスの発光の様子(DC 7V)

またそのときの EL スペクトルを図 8 に示す。

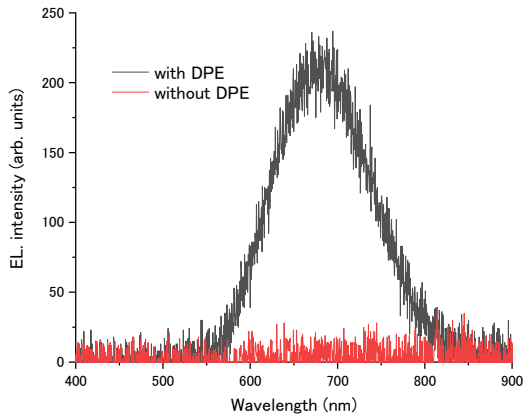


図8 DPE 有無でのデバイスの EL スペクトル

図 8 に示すように、DPE を補助ドーパントとして添加することでデバイスの発光が確認できた。したがって DPE がカチオンの伝導を補助しており、本デバイスでは Si 量子ドットのラジカル同士の衝突による ECL 発光が生じていることが示唆された。

3.2. GPC サイズ分離とデバイス特性

GPC にてサイズ分離を行った Si 量子ドット試料に対して各種評価を行い、ECL デバイスを作製した。図 9 に試料に対し紫外線照射を行ったときの様子を示す。



図9 紫外線照射時の様子

粒径の違いから、量子サイズ効果に起因した発光色の違いが確認できる。ここで粒径差が最も大きくなるよう、サイズ分離を行った試料から試料①、④を選び、PL 測定を実施した。結果を図 10 に示す。

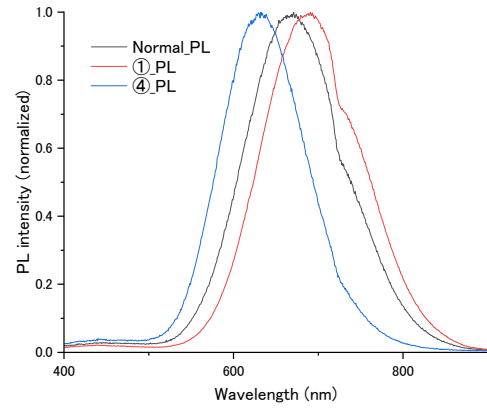


図10 PL スペクトル

PL 波長のピークはそれぞれ試料①が 690nm、分離前の試料が 665nm、試料④が 630nm だった。粒径の最も大きい試料①が最も大きい PL 波長のピークを持ち、粒径の小さい試料④の PL ピークが最も小さいことが確認できた。

次に試料①、④を用いて ECL デバイスを作製した。デバイスの 7V における発光の様子を図 11 に示す。

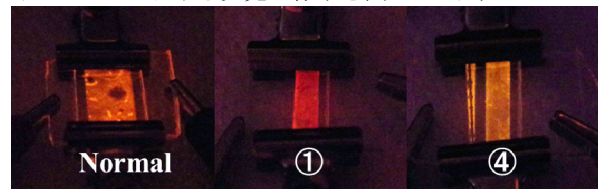


図11 デバイスの発光の様子(DC 7V)

図 11 より、明らかな発光色の違いが見て取れる。このときの EL スペクトルを図 12 に示す。

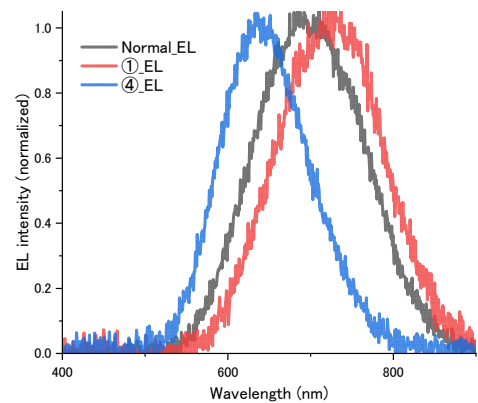


図12 EL スペクトル(DC 7V)

図 12 より、PL 波長と同様に、粒径が大きい試料①が最も大きい EL ピークを示し、粒径が小さい試料④が最も小さい EL ピークを示した。Si 量子ドットのコアサイズに依存した EL 波長を示していることから、本デバイスにおける発光は表面準位に起因したものではなく、Si 量子ドットのコアに起因したものであると示唆される。

次にサイズ分離を行った試料で酸化，還元電位の違いを考察するため，それぞれ CV 測定を実施した．以下に試料①の CV 測定の結果，またその波形の微分を示す．

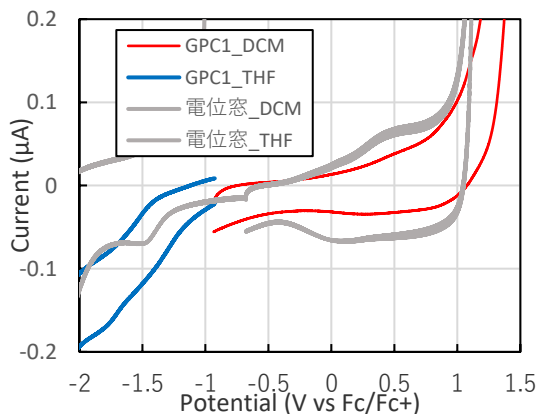


図 13 CV 測定結果(試料①)

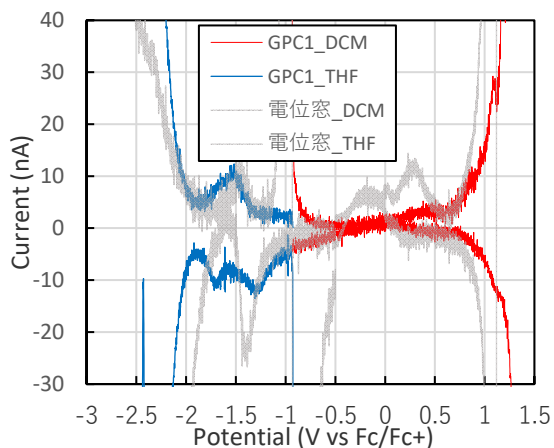


図 14 CV 測定結果(微分)(試料①)

図 13，図 14 より，試料①は-1.27V と-1.74V で酸化還元波が確認できることから，-1.27V と-1.74V において還元，0.47V において酸化反応が発生していると考えられる．

同様に試料④の CV 測定の結果，その波形の微分を以下に示す．

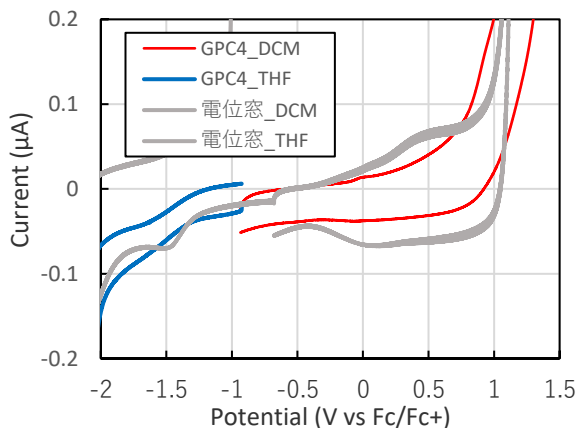


図 15 CV 測定結果(微分)(試料④)

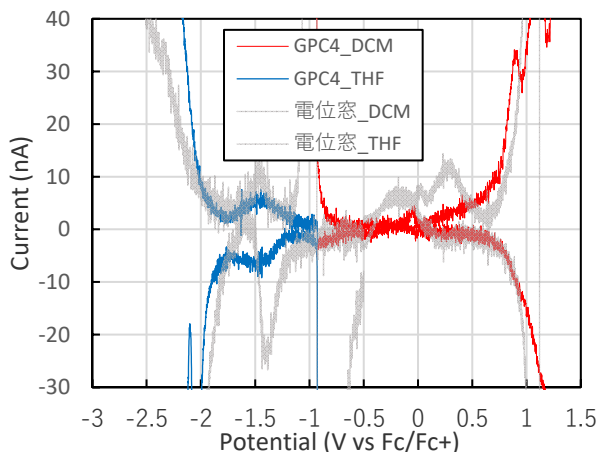


図 16 CV 測定結果(試料④)

図 15，図 16 より，試料④は-1.46V，0.91V で酸化還元波が確認でき，-1.46V において還元，0.91V において酸化反応が発生していると考えられる．以上の結果より，試料①と試料④の酸化還元のエネルギーギャップを比較すると，量子サイズ効果により，コアのバンドギャップの小さい試料①のエネルギーギャップが小さく，試料④のエネルギーギャップが大きいことがわかる．以上の違いからも，電子と正孔はそれぞれ Si 量子ドットのコアに対して注入されており，本デバイスにおける発光は Si 量子ドットコアに起因した ECL 発光だと考えられる．

4. 結論

シリコン量子ドットを用いた発光デバイスを作製し，CV 測定と補助ドーパントである DPE を添加することでシリコン量子ドットの ECL 発光が起きていることが明らかとなった．さらに Si 量子ドットをコアサイズごとに分離することでデバイスの発光色を制御することに成功し，デバイスの発光がシリコン量子ドットコアに起因していることが実証された．

5. 謝辞

本研究にあたりご指導賜った法政大学理工学研究科電気電子工学専攻 中村俊博先生を始め，ご協力やご助言をいただきました同大学 笠原崇史先生，山本聖也氏，羽田祥真氏，ナノ光物性光学研究室の皆様には深く感謝申し上げます．

参考文献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)
- [2] T. Nakamura et al., APL Mater. 8, 081105 (2020)
- [3] F. Maier-Flaig et al., Nano Lett. 13, 475 (2013)
- [4] Y. Koinuma et al., Sens. Actuators A 306, 111966 (2020)
- [5] K. Nishimura et al. Appl. Phys., 1323 (2001)