

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510130

研究課題名(和文)パーコレーティブZnO量子ドット超格子の創成

研究課題名(英文)Synthesis of percolative ZnO quantum-dot superlattices

研究代表者

外山 利彦 (Toyama, Toshihiko)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・特任准教授

研究者番号：10294159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：液相合成法と適合性の高いパーコレーション転移を自然利用したパーコレーティブ量子ドット超格子(P-QDSL)に関する研究を行った。ZnOコア/MgOシェル構造量子ドットを担持体中に分散させ、発光層を印刷形成した。電子顕微鏡観測により、半径2.5 nmのZnOコアが高密度形成され、粒径の単分散性を有することが明らかとなった。元素分析よりMgOシェル形成が示唆された。透過率およびフォトルミネッセンス特性より、バンドギャップの拡大が確認され、量子閉じ込め効果が示唆された。LED特性からも、パーコレーティブ伝導経路形成が示唆され、P-QDSLの形成は可能であると結論づけられた。

研究成果の概要(英文)：We have studied percolative (P-) quantum-dot superlattices (QDSLs) based on the percolation threshold for the formation of QDSLs that are suitable for solution-based fabrication processes. Cross-sectional transmission-electron-microscope measurements revealed the presence of ZnO cores with a mean radius of 2.5 nm that were densely and nearly mono-dispersed in the printed emission layer (EML). Elemental analysis indicated the presence of Mg elements locally around the ZnO cores, suggesting the formation of MgO shells. The blue shifts observed in the transmittance and photoluminescence spectra indicated band gap widening induced by quantum confinement effects. From analysis of the current versus voltage and current versus light intensity characteristics, the formation of the percolative current paths was indicated. Consequently, the structural and optical studies of the EML and the device performance of the light-emitting device demonstrate that the formation of P-QDSLs is possible.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料創製 パーコレーティブ伝導 液相合成 量子ドット超格子 コア/シェル構造 酸化亜鉛 酸化マグネシウム パーコレーション転移

### 1. 研究開始当初の背景

0次元量子ドット(QD)を配列した量子ドット超格子(QDSL)は、個々のQDを人工原子に見立てると、人工結晶に相当する。したがって、QDSLでは、格子構造の設計やQD材料の選択により、自然界に存在しない新奇な材料物性を有する材料を創成することが可能となる[1]。このようなQDSLの形成技術の確立は、1990年代以降の新材料創成技術の中心課題のひとつとなってきた。これまでの精力的な研究によって、分子ビームエピタキシー(MBE)法や化学気相成長(CVD)法など気相成長法を用いたエピタキシャル成長における島状成長(Stranski-Krastanov growth mode)の利用による自己組織化形成技術は、大きく進化し、発光デバイス(LED)や太陽電池など電子デバイスの他、磁性体や超伝導体形成など幅広い応用研究へと進んでいる。

一方、全く別の手法、すなわち液相合成法を用いたQDSL形成も数多く報告されている[2]。液相中で前駆体を反応合成すると、ナノメートルサイズのコロイドが形成される。このコロイドを抽出したナノ結晶は、励起子の有効 Bohr 半径程度に粒半径を制御すれば、そのままでもQDとして働く。さらに、ポテンシャル障壁材料で被覆すれば、コア/シェル構造となり、より安定した量子閉じ込め効果を得られることが可能となる。最後に作製したQDを整列させてQDSLとする。このような液相合成法を基盤技術とした場合、1) 低温プロセス(室温~数十°C)、2) 大量合成可能、3) 粒径(量子井戸幅)分散が極めて少ないなどの利点が見られる。しかし、QDを整列させるためには、何らかのテンプレートを要するなど技術的課題も残されている。また、これまでに報告されているQDの材料は、Cd系やPb系化合物半導体材料が多く、今後は、材料希少性や環境負荷の面からも問題が生じてくることが予想される。

そこで、環境負荷が少なくかつ材料希少性も少ない材料であるZnOに着目した。理由は、すでに、Zn系化合物半導体(ZnSおよびZnO)コロイドを共沈法等の液相合成法で作製し、QD作製に関する技術を確立していること、そして、抽出したナノ結晶を担持体に分散させ、印刷法により薄膜

化した層を発光層(EML)としたLEDの開発を行ってきたことにある[3,4]。さらに、断面透過型電子顕微鏡(TEM)観測により、担持体中のナノ結晶密度が十分に高いため、パーコレーティブ(P-)伝導経路が形成されていることを明らかにした[4]。P-伝導は、ランダム系特有の相転移現象であり、例えば、太陽電池材料の微結晶Siでは、アモルファス相中の結晶相において伝導経路形成がなされる[5]など、広く研究がなされている。この伝導経路沿いにP-QDSLが形成されるものと期待される。

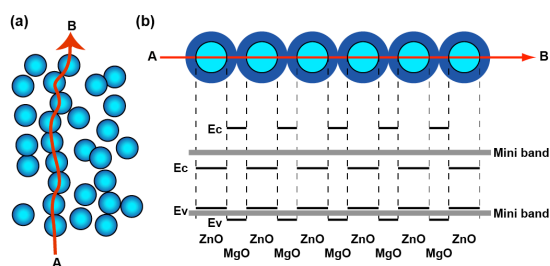


図1 パーコレーティブ ZnO QDSL 概念図 (a) 実像および(b)バンドダイアグラム。

### 2. 研究の目的

- 1) ZnO コアに対するシェル材料を検討し、ZnO コア粒径、シェル厚の制御を行う。
- 2) QD における量子閉じ込め効果を光学特性評価する。
- 3) QD を担持体に分散させ、パーコレーティブ伝導経路形成を確認する。
- 4) LED 構造を試作し、デバイス特性を評価する。

### 3. 研究の方法

QD のコア材料には、これまでの研究を踏まえて ZnO を用いる。シェル材料には、MgO を選択した。MgO の室温のバンドギャップは、7.8 eV であり、ZnO のバンドギャップ 3.4 eV より十分大きい。また、ZnO/MgO 界面については、気相成長法を含む多くの報告例があり様々な知見が得られている。さらに、MgO の液相合成は、ZnO と同様のカルボニル系出発原料を用いることで合成可能であることが明らかになっている。

そこで、酢酸亜鉛と酢酸マグネシウムを

出発原料として、液相合成法により、ZnO コア/MgO シェル構造 QD を作製した[6]。

作製した ZnO コア/MgO シェル QD 粉末を担持体中に分散させ、ペースト化し、ナノインクとする。この時、ZnO コア/MgO シェル QD 質量 (mg) : 担持体 (エチルセルロース) 質量 (mg) : 増粘剤 (テルピネオール) 量 (mL) = 2 : 0.7 : 0.1 を満たすように配合した。

さらに、上記ナノインクを用いて印刷形成した ZnO コア/MgO シェル QD 含有層を EML とする LED を作製した(図 3)。LED の構造は、ガラス/Ag/ EML/ペンタセン (正孔輸送層:HTL) /MoO<sub>3</sub> (正孔注入層:HIL) /ITO (透明導電酸化膜) のトップエミッション構造である。

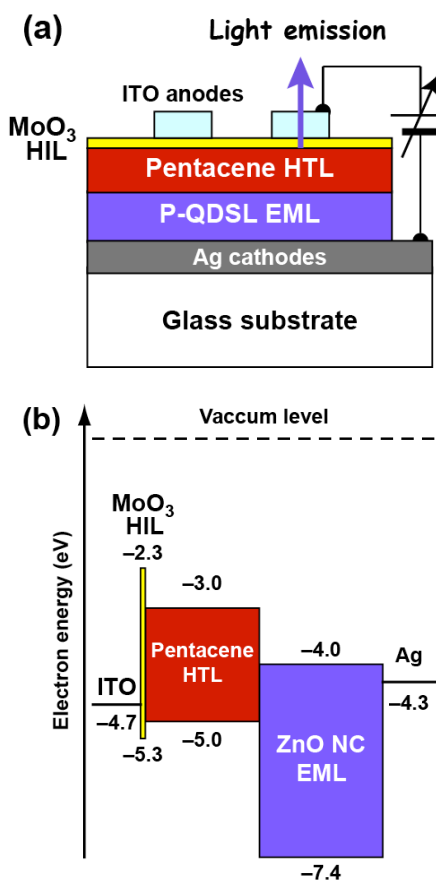


図 3 (a) LED 構造および (b) バンドダイアグラム。簡略化のため (b)では、量子閉じ込め効果によるバンドギャップの広がり等は含めていない。

印刷形成した EML の構造評価は、断面 TEM 観測 (Hitachi H9000-NAR) で行っ

た。微小領域の組成は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) (Noran VOYAGER III M3100) で分析した。EML の分光透過率  $T$  は、自記分光光度計 (Shimadzu UV-3100PC) を用いて評価した。EML のフォトルミネッセンス (PL) は、He-Cd レーザー (Omnichrome Series 74: 波長 325 nm) を励起光源として、ファイバー分光計 (Ocean Optics USB4000) で観測した。エレクトロルミネッセンス (EL) 発光強度  $I_{EL}$  は、UV パスフィルタを透過後、光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics H7732-10) で観測した。LED は、電圧源/ピコアンメータ (Keithley 2400) で操作し、駆動電圧  $V$  と電流密度  $J$  を同時に測定した。全ての測定は室温で行った。

#### 4. 研究成果

##### 1) ZnO コア/MgO シェル構造の制御

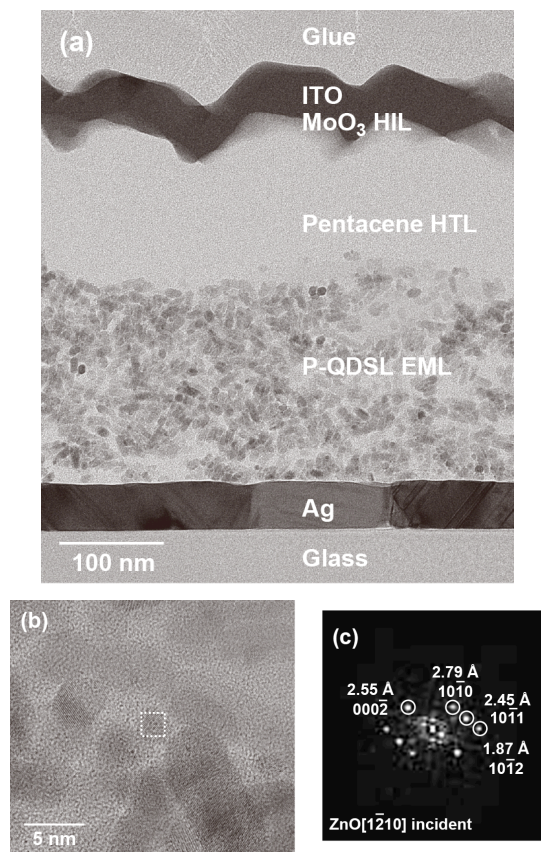


図 4 (a) LED の断面 TEM 像および (b) EML の拡大像。(c) 図(b)中の白破線で囲まれた領域から得られたフーリエ変換像。指数はウルツ鉱型六方晶 ZnO 面を示す。

図 4(a)に LED の断面 TEM 像を示す。EML 中に ZnO コアが高密度で観測され、パーコレーティブ伝導経路の形成が確認された。また、コア径のばらつきは小さく、単分散性が高く、コア半径  $r$  は、2.5 nm と見積もられた。図 4(b)に EML の拡大像、図 4(c)にそのフーリエ変換像を示す。図 4(c)より、形成されているコア結晶はウルツ鉱型六方晶 ZnO であることが明らかとなった。

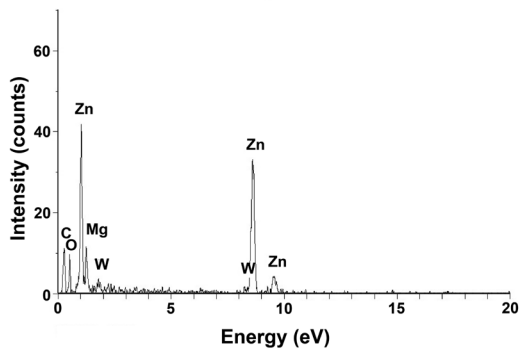


図 5 作製した ZnO コア/MgO シェル QD の EDX スペクトル

図 5 に ZnO コアを含む微小領域の EDX スペクトルを示す。EDX スペクトルから、Mg および Zn が含有されていることが確認され、ZnO コア/MgO シェル構造の形成が示唆された。

## 2) EML の光学特性

図 6 に ZnO コア/MgO シェル QD 含有 EML の (a) T および (b) PL スペクトルを示す。T 吸収端において、PL ピークが観測されている。ピーク波長は、376 nm であり、バルク ZnO のピーク波長 (380 nm) に対し、わずかにブルーシフトしている。さらに、PL ピークエネルギー  $E_{PL}$  を  $r$  に対してまとめた結果を図 7(c)に示す。励起子の有効 Bohr 半径 (1.8 nm) よりやや大きな  $r$  より、 $E_{PL}$  はブルーシフトを開始する。今回の結果は、他の報告例と同様の傾向を示しており、量子閉じ込め効果が発現しているものと示唆される。

また、図 6(b)では、可視域において、ZnO コア表面欠陥に起因する発光が観測されていない。したがって、MgO シェルによるコア表面のパッシベーションが良好に成さ

れていることも示唆される。

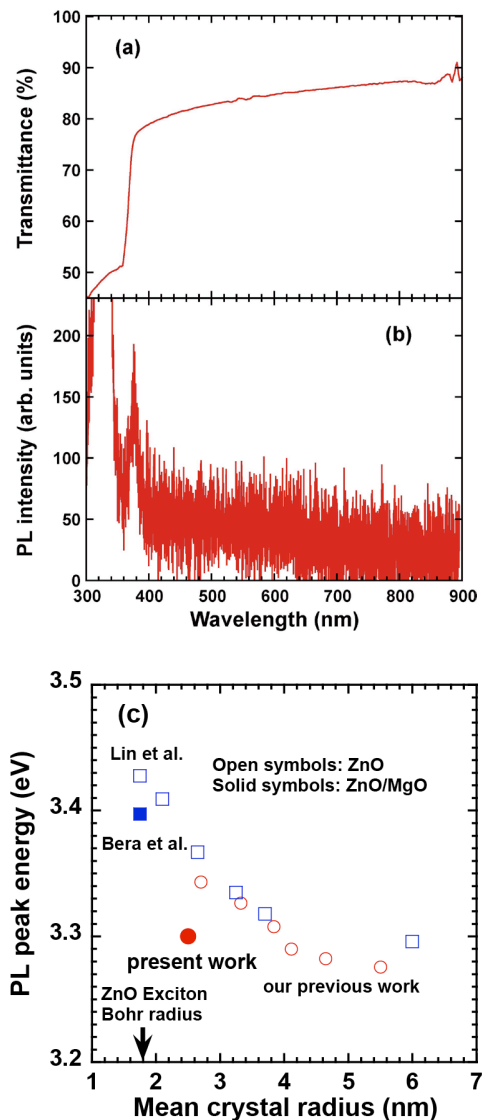


図 6 ZnO コア/MgO シェル QD 含有 EML の (a) T および (b) PL スペクトル。(c)  $E_{PL}-r$  プロット。本研究の結果 (●) および文献値 (□[7]、■[8]、○[4])。●および■が ZnO コア/MgO シェル構造。

## 3) パーコレーティブ伝導経路形成の確認

図 4(a)に示すように EML 中に高密度な QD およびパーコレーティブ伝導経路形成が確認された。本研究では、スクリーン印刷における技術的な要因のため、インク粘度を固定する必要があった。その結果、QD 質量：担持体質量：増粘剤容量比を固定したため、全ての EML において、パーコレーティブ伝導経路形成がなされたと推察される。

#### 4) LED デバイス特性評価

図 7(a)に LED の  $J$ - $V$  および  $I_{EL}$ - $V$  特性を示す。 $J$ 、 $I_{EL}$  ともに約 20 V のしきい値電圧を超えると急激に増加した。そこで、両特性から、 $J$ - $I_{EL}$  特性をプロットした (図 7(a)挿入図)。 $J$ - $I_{EL}$  特性の示す線形性は、EL 発光が注入された電子-正孔対の輻射再結合に起因することを示唆する。この結果からも、EML 中にパーコレーション伝導経路が形成されていることが示された。

また、 $\text{MoO}_3$  HIL の挿入は、 $I_{EL}$  増加に効果的であったことから、 $I_{EL}$  は、正孔注入に律速されていることが示唆された。

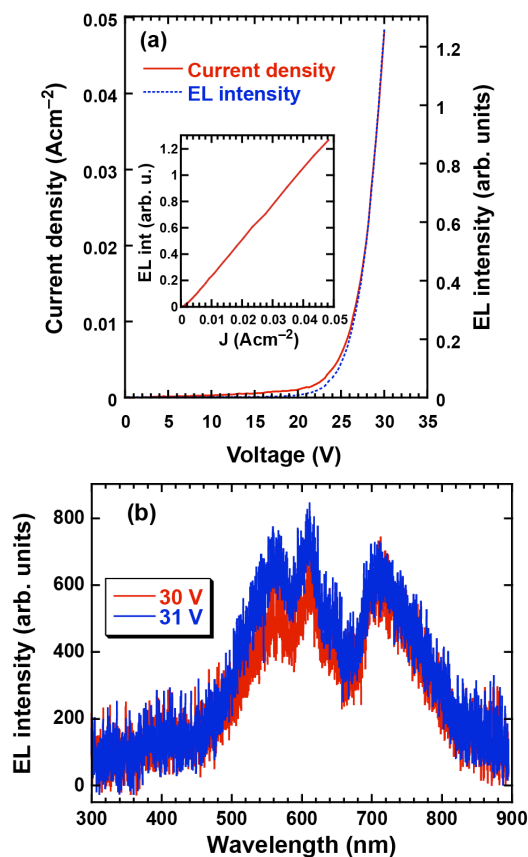


図 7(a)  $J$ - $V$  (実線) および  $I_{EL}$ - $V$  (破線) 特性。挿入図は、 $J$ - $I_{EL}$  特性。(b) EL スペクトル (動作電圧 30 V および 31 V)。

図 7(b)に EL スペクトルを示す。EL スペクトルは、可視域と赤外域にピークを有することから、2 種類の起源に基づくと解釈される。可視域発光は、 $\text{ZnO}$  コア表面の酸素空孔  $\text{V}_\text{O}$  に起因し[9]、赤外域発光は、ペンタセンの HOMO-LUMO 間遷移に対応すると考えられる[10]。波長 570 nm 付

近の鋭い落ち込みは、ペンタセンの吸収に起因している。本研究では、 $\text{ZnO}$  励起子発光に対応する紫外域の EL 発光は、観測されなかった。

#### 5) まとめ

液相合成法と適合性の高いパーコレーション転移を自然利用した P-QDSL に関する研究を行った。 $\text{ZnO}$  コア/ $\text{MgO}$  シェル構造量子ドットを担持体中に分散させ、EML を印刷形成した。TEM 観測により、半径 2.5 nm の  $\text{ZnO}$  コアが高密度形成され、粒径の単分散性を有することが明らかとなった。EDX 分析より  $\text{MgO}$  シェル形成が示唆された。T および PL 特性より、バンドギャップの拡大が確認され、量子閉じ込め効果が示唆された。LED デバイス特性からも、パーコレーティブ伝導経路形成が示唆され、P-QDSL の形成は可能であると結論づけられた。

#### 参考文献

- [1] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolics, and G. Bauer, *Science* **282** (1998) 734.
- [2] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science* **270** (1995) 5240.
- [3] T. Toyama, T. Hama, D. Adachi, Y. Nakashizu, and H. Okamoto, *Nanotechnology* **20** (2008) 055203.
- [4] T. Toyama, H. Takeuchi, D. Yamaguchi, H. Kawasaki, K. Itatani, and H. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 084302.
- [5] T. Toyama and H. Okamoto, *Philos. Mag.* **89** (2009) 2491.
- [6] T. Toyama, K. Itatani, and H. Okamoto, *Phys. Stat. Solidi (c)* **9** (2012) 2541.
- [7] K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, L.-J. Lin, and W.-F. Hsieh, *Chem. Phys. Lett.* **409** (2005) 208.
- [8] D. Bera, L. Qian, and P. H. Holloway, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 182002.
- [9] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J.*

Appl. Phys. **98** (2005) 041301.

[10] R. A. M. Hikmet, D. V. Talapin, and H. Weller, J. Appl. Phys. **93** (2003) 3509.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1) Toshihiko Toyama, Hayato Kawasaki, Kazuki Itatani, and Hiroaki Okamoto, “Top-Emission Ultraviolet-Light-Emitting Diodes Containing Solution-Processed ZnO Nanocrystals”, Applied Physics Express **4** (2011) 065005 (3 pages).

2) Toshihiko Toyama, Yuichi Seo, Takafumi Konishi, Hiroaki Okamoto, and Yasuo Tsutsumi, “Physical Properties of p-Type Tin Monoxide Films Deposited at Low Temperature by Radio Frequency Magnetron Sputtering”, Applied Physics Express **4** (2011) 071101 (3 pages).

3) Toshihiko Toyama, Kazuki Itatani, and Hiroaki Okamoto, “Preparation of percolative quantum dot superlattice for printed light emitting device”, physica status solidi (c) **9** (2012) 2541–2544.

4) Toshihiko Toyama, Yuichi Seo, Takafumi Konishi, Hiroaki Okamoto, Ryohei Morimoto, Yuichi Nishikawa, and Yasuo Tsutsumi, “Optical Absorption Spectra of P-type Tin Monoxide Thin Films around Their Indirect Fundamental Gaps Determined Using Photo-thermal Deflection Spectroscopy”, Thin Solid Films **555** (2014) 148–152.

[学会発表] (計 3 件)

1) Toshihiko Toyama, “Printed Electroluminescent Devices Containing Solution-Processed Zinc-Based Inorganic-Semiconductor Nanocrystals”, BIT’s

1st Annual World Congress of Nano-S&T-2011, Dalian, China, Oct. 23–26, 2011.

2) Toshihiko Toyama, Kazuki Itatani, and Hiroaki Okamoto, “Preparation of percolative quantum dot superlattice for printed light emitting device”, The 5th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12), Nara, Japan, June 3–7, 2012.

3) Toshihiko Toyama, Yuichi Seo, Takafumi Konishi, Hiroaki Okamoto, Ryohei Morimoto, Yuichi Nishikawa, and Yasuo Tsutsumi, “Optical Absorption Spectra of P-type Tin Monoxide Thin Films around Their Indirect Fundamental Gaps Determined Using Photo-thermal Deflection Spectroscopy”, The 4th International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM2012), Hersonissos, Crete, Greece, Oct. 21–26, 2012.

[図書] (計 1 件)

1) 足立 大輔, 外山 利彦 「ナノ蛍光体の EL デバイスへの応用」、ナノ蛍光体の開発と応用 (普及版), 磯辺 徹彦監修, 第 4 章 1 節 (シーエムシー出版, 2012) pp.182–188.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

外山 利彦 (大阪大学)

研究者番号 : 10294159