

博士学位論文内容の要旨

1. 論文題目 : Structural design and evaluation of device performances in Cd-free quantum dot light-emitting diodes for improving carrier injection process and external quantum efficiency of emission
(キャリア注入プロセスと放出の外部量子効率を改善するための Cd フリー量子ドット発光ダイオードの構造設計とデバイス性能の評価)
2. 専攻 : ナノ新機能物質科学
3. 氏名 : Mohammad Mostafizur Rahman Biswas
4. 概要要旨 :

At present, the designing and fabrication of the cadmium (Cd) free quantum dot-light emitting diode is one of the important items for the display industries. Especially, semiconductor quantum dot (QD) is an eye-catching topic for researchers due to its remarkable attributes to apply in different fields. This is because it has excellent exciton generation and quantum confinement properties, which is the prime prerequisite for the fabrication of solid-state devices. In most of cases, the Cd-based quantum dots are rigorously used due to its availability and convenient synthesis procedures; however, Cd contains heavy metal substances that are harmful to the environment and health. Therefore, it is highly desired to develop the Cd-free QDs and its' field of applications. The author shows the plausible effort to fabricate the ZnCuInS/ZnS-based Cd-free quantum dot light-emitting diode (QLED) for flat panel display. During the fabrication, the author has mainly focused on the balanced flow of electrons and holes to generate excitons. The two well-known hetero and homo-structured devices have been fabricated to get the desired level of device outputs. In addition, the device fabrication procedures were divided into three parts - oxide layer formation, spin coating, and thermal evaporation.

The oxide layer formation is one of the prime parts for the inverted structured devices, as it controls the flow of electrons. In this research work, the sputtered ZnO layer is used as an electron transport layer (ETL), where the thickness (t), substrate temperature (T_d), and flow of

oxygen (O₂) gas is controlled to enhance the structural, morphological, and electrical properties. Moreover, the combined ZnO and polyethyleneimine-ethoxylated (PEIE) layer was used to ensure the tunneling flow of carriers. Additionally, the mobility and carrier concentration of the sputtered ZnO films were measured using the Hall measurement technique, which also correlated with the QLED performances. Moreover, the ZnO layers' crystal structure and texture were examined using X-ray diffraction analysis and field emission scanning electron microscopes (FE-SEM).

In study part 1, the non-stoichiometry structure of ZnO was fabricated using the argon (Ar) gas only to ensure the lower series resistance and higher carrier concentration. The non-stoichiometric ZnO layer (t) of 20 to 100 nm was applied to fabricate the QLED device, where the performance of the device is increased up to 60 nm, and then it starts to decrease. This type of phenomenon occurs due to the series resistance (R_s) effect, which increases with the increment of t accordingly. The optimum condition under this study is 60 nm of ZnO layer, which shows the external quantum efficiency (EQE) of 1.02 % and current efficiency (CE) of 1.86 cd/A with the luminance of 1,750 cd/m².

In study part 2, it is noticed that the as-deposited QLED is showing a moderate level of efficiency. Therefore, the undoped and metallic ZnO film was treated with substrate heating (T_d) to enhance the electronic properties as well as the device's performance. The T_d was varied from RT to 150°C, whereas the power efficiency of 11.6 lm/W, current efficiency of 14.1 cd/A, and external quantum efficiency (EQE) of 7.5% were achieved at T_d of 150°C.

In the hetero-structured device, the thickness (t) and substrate temperature (T_d) is optimized to obtain a certain level of performance; however, it is observed that the electron injection rate is comparatively too high to generate balanced excitons.

In study part 3, the HOMO-structured device; especially, the mixed single layer (MSL) based QLED is introduced to resolve this problem. In fact, the mixed single-layer structured device is suitable to enhance the balanced exciton generation. The MSL-QLED is consists of

electron-transport, hole-transport, and emission materials in a mixed condition, so it helps to reduce the colloidal properties of QDs. Therefore, after spin coating, the smooth surface of mixed single layer helps to stick with the upper and lower layers of devices. The MSL-QLED has been designed according to the mixing ratio of QDs. The current efficiency of 5.58 cd/A and external quantum efficiency of 2.41% is achieved for the mixing ratio of 40:20:40 at T_d of 200°C. In addition, the balanced exciton generation is confirmed from the MSL-QLED characteristics curve also.

From the above discussion, it is observed that the electron injection property is increased with the increment of the t and T_d , where the electron mobility is improved from 15.1 cm²/Vs to 23.4 cm²/Vs. Moreover, the non-stoichiometric structure has been introduced for the increment of electron affinity, which has a significant impact on the device performance. Therefore, the optimum condition of the thickness (t), substrate temperature (T_d), and modified ZnO property enhance the initial luminance condition (1 cd/m²). Besides, the MSL-QLED has been shown better electron injection properties; therefore, T_d of 200°C is also incorporated and evaluated the enhanced device performances.

In addition, the author postulated that the colloidal quantum dot is not only dependent on the injection of carriers but also on the surface adhering properties to attach with other layers. The optimized sputtered ZnO and proper layer by layer design technique ensure the superior charge injection into QDs, leading to enhance device efficiency.

END

【審査結果の要旨】

現在、カドミウム(Cd)フリー量子ドット発光ダイオードの設計と製造はディスプレイ産業にとって重要な項目の一つである。半導体量子ドット(QD)は、異なる分野に適用できるその顕著な特性のため、研究者にとって注目すべきトピックの一つである。これは、固体素子作製の主要な前提条件である、優れた励起子生成と量子閉込め効果を持つためである。半導体量子ドットには、Cd ベースの量子ドットは合成が簡便であることから広く用いられているが、カドミウムは環境や健康に有害な重金属であることから、その利用には厳格化が求められる。したがって、Cd フリー量子ドットとその応用分野の開発が強く望まれている。本論文では、フラットパネルディスプレイへの応用が期待される Cd を含まない ZnCuInS/ZnS 系の量子ドット発光ダイオード(QLED)を作製した。デバイス設計において、主に励起子を発生させるための電子と正孔のバランスに焦点を当て、一般的なヘテロ構造およびホモ構造デバイスを作製し、高いレベルのデバイス特性を得ている。

電子注入を制御するための酸化層形成は、逆構造デバイスの主要部分の一つである。まず、電子輸送層としてのスパッタ ZnO 層の厚さ、成膜時の基板温度、および酸素ガスの流れを制御し、構造的、形態的、および電気的特性を評価している。さらに、ZnO/PEIE 層を用いてキャリアのトンネル注入により電子注入向上を取り入れている。スパッタ ZnO 膜の移動度とキャリア濃度を Hall 測定により測定し、QLED 特性との相関を示した。また、ZnO 層の結晶構造と表面形態を X 線回折分析と電界放出走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて調べている。アルゴンガスのみを用いたスパッタ成膜により非化学量論的 ZnO 膜を作製し、低い直列抵抗と高いキャリア濃度をもつ薄膜を得ている。20 から 100 nm 厚の非化学量論的 ZnO 層をヘテロ構造 QLED デバイスに適用した。ZnO 層の最適膜厚 60 nm のデバイスにおいて、外部量子効率 η_{ext} は 1.02%、電流効率(CE)は 1.86 cd/A、輝度は 1,750 cd/m²であった。蒸着したままの QLED は中程度の効率を示した。無ドープおよび金属的 ZnO 膜を基板加熱処理し、電子特性と素子性能を向上させた。基板加熱温度を室温から 150° C まで変化させ、150° C でパワー効率 11.6 lm/W、電流効率 14.1 cd/A、外部量子効率 7.5%を達成した。

ヘテロ構造デバイスでは、ZnO の厚さおよび基板温度の最適化により、良好な特性を示したが、電子注入割合が過剰であることが分かった。そこで、この問題を解決するために、混合単層(MSL)ベースの QLED について検討している。混合単層構造デバイスはキャリアバランスを制御することで、励起子生成の最適化に有効な構造である。MSL-QLED は電子輸送材料、正孔輸送材料および発光材料を混合することで QD のコロイド化を防いでいる。スピンコーティングした、混合単層膜の均一な膜を形成し、デバイスの上層および下層に密着性向上に有効であることから、混合単層膜の QD の混合比を変化させた MSL-QLED を作製している。MSL-QLED の適切な混合比は、5.58 cd/A の電流効率で 30:40:30 であり、2.41% の外部量子効率を達成した。さらに、MSL-QLED 特性曲線からも平衡励起子発生を確認した。コロイド量子ドットはキャリアの注入だけでなく、他の層に付着する表面付着特性にも依存すると仮定した。最適化されたスパッタ ZnO と適切な混合比の発光層は余分な電子注入を抑制し、その結果 QD へのバランスの良い電荷注入を可能とし、デバイス効率を向上させた。

結論として、金属的 ZnO のスパッタリング条件の最適化検討、および ZnCuInS/ZnS ベースの Cd フリー量子ドット発光ダイオードへの混合単層での概念の適用は、量子ドットデバイス研究分野のすべての研究者にとって有用である。したがって、この博士論文は博士号を授与するのに適していると判断した。