



Tokyo Tech  
報道機関各位

2019年7月31日

東京工業大学広報・社会連携本部長  
佐藤 勲

## 低電圧高輝度ペロブスカイト LED を実現

### 【要点】

- 高性能ペロブスカイト LED 実現に向けた新概念を提案
- 新アモルファス酸化物半導体で、励起子をペロブスカイト層内に閉じ込める
- 5V で 500,000 cd/m<sup>2</sup> の緑色発光素子を実現

### 【概要】

東京工業大学 元素戦略研究センターの沈基亨大学院生、金正煥助教、細野秀雄 名誉教授らは、近年、新たな発光材料として注目を集めているペロブスカイト型ハロゲン化物を用い、低電圧駆動で超高輝度のペロブスカイト LED (PeLED=用語 1) の開発に成功した。電極からのキャリアの注入と発光層内での移動の両方を促進するという新たなアプローチで LED の高性能化を達成した。

開発したアモルファス Zn-Si-O は、CsPbX<sub>3</sub> (用語 2) の伝導帯下端よりも浅い位置に伝導帯下端を持つことで励起子の閉じ込めが可能で、しかも高い電子移動度により効率的な電子注入が期待できる。この指針により作製された CsPbBr<sub>3</sub> の緑色発光素子は 2.9V で 10,000 cd/m<sup>2</sup> (用語 3)、5V で 500,000 cd/m<sup>2</sup> に及ぶ低電圧超高輝度を実現した (電力効率 は 33 lm/W=用語 4)。さらに赤色発光素子では 20,000 cd/m<sup>2</sup> の世界最高輝度が得られた。この成果は PeLED の実用化に向けた新たな方向性を提案するものである。

CsPbX<sub>3</sub> は発光中心となる励起子の束縛エネルギーが小さいので、非発光型遷移 (用語 5) が起こりやすく、低い発光効率の原因と考えられていた。そのため量子閉じ込め効果を持つ低次元の発光材料 (用語 6) が専ら研究されてきた。しかし、低次元材料は電子や正孔が動きにくく、電流注入での発光効率が高くなりにくいという問題が生じる。今回の研究では CsPbX<sub>3</sub> を発光層とし、これに適した電子輸送層を用いることで、電極からのキャリア注入と発光層内での移動の両方を促進する新たなアプローチで LED の高性能化を狙った。

研究成果は文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>によって得られたもので、7月30日(現地時間)公開の米国応用物理学会「*Applied Physics Reviews*」に掲載された。

## ●研究の背景

近年、スマートフォンやテレビなどに有機 EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイが急速に普及しつつある。有機 EL は自己発光型で低温プロセスなどを特徴としており、高い画質やフレキシブルエレクトロニクスなどの観点で非常に魅力的である。しかし、短い寿命や高い駆動電圧などの弱点を伴うことが問題とされており、新たな EL 用発光材料の探索が広く行われている。

ペロブスカイト型ハロゲン化物（ $\text{CsPbX}_3$ 、ここでは  $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ）は、その候補として新たに注目を集めている発光材料であり、高い色純度や溶液プロセスで作製が可能などを特徴とする。近年は量子閉じ込め効果を有する低次元系のハロゲン化物が多く研究されており、従来の三次元構造の  $\text{CsPbX}_3$  よりも優れた EL 特性が得られるといった例が多数報告されている。

このような背景から、低次元性材料  $> 3$  次元材料という関係式が当然視されている。しかし、これには非常に重要な事実が見逃されている。発光材料の評価として一般的に用いられるのは**蛍光量子効率（PLQY=用語 7）**である。従って、量子閉じ込め効果を有する低次元材料が高い PLQY を示すのが一般的である。しかしながら、この PLQY は光で励起した際の発光効率の値であり、電極から電子と正孔を注入して、発光体のなかで再結合して光らせるエレクトロルミネッセンス（EL）素子に適しているかどうかは別の話である。

つまり、いくら高い PLQY を有する発光材料だとしても、電子と正孔の供給がない限り EL では決して光らない。さらに局在性の高い低次元性材料では、有効質量が大きいと電子と正孔が移動しにくく、再結合の確率が低下するので高い効率での発光が難しい。今回の研究では  $\text{CsPbX}_3$  の持つ優れた電気的性質を利用しつつ、優れた特性を有する電子輸送層を用いて、励起子の生成濃度の増大とその閉じ込め効果によって特性の大幅な向上を試みた。

## ●研究成果

$\text{CsPbX}_3$  は当初、太陽電池として注目された材料であり、小さい**励起子束縛エネルギー（用語 8）**や小さい電子と正孔の有効質量を特徴とする。これは励起子が容易に電子と正孔に解離し、電極まで速やかに移動できることを示唆する。このような特性は太陽電池で高い短絡電流を得るために重要であるが、EL 発光の観点からは非発光型遷移（消光）の要因になってしまう。

太陽電池と EL の素子構造は非常に似ているが、実際に要求される物性が大きく違う。つまり  $\text{CsPbX}_3$  のように励起子束縛エネルギーが小さい発光材料は消光確率が高く、EL 素子には適さないという結果が予想される。研究グループは実際に  $\text{CsPbX}_3$  の消光現象を調べるため次のような実験を行なった。

図 1 に示したように**電子親和力（用語 9）**が異なる透明酸化物半導体をガラス基板上に成膜し、その上の  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜の発光特性を調べた。ここで透明酸化物

半導体として当研究室が開発したアモルファス Zn-Si-O (a-ZSO) を用いた[1]。a-ZSOはZnとSiの割合によって電子親和力を連続的に変化させることが可能である (図 1a)。

図 1b のように、PL 寿命が CsPbBr<sub>3</sub> に隣接した層のエネルギー準位 (用語 10) に大きく左右されることが明らかである。つまり、隣接した ZSO 層の伝導帯下端の位置が CsPbBr<sub>3</sub> のそれよりも深いと励起子が容易に解離し、隣接層に逃げってしまうことが示唆される。

また、a-ZSO の Zn/Si 比が 80/20 に達してからは、ガラス基板上の寿命とほとんど変わらないことから、隣接層の伝導帯下端の位置が CsPbBr<sub>3</sub> のそれと同等、もしくはより浅いときには消光現象が生じないことが分かる。一方、0 次元の電子構造 (用語 11) を有する Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> (用語 12) では、隣接層に関係なく同様な PL 特性が得られており (図 1c)、これは隣接層由来の消光現象と励起子束縛エネルギーが強く関連していることを示唆する。

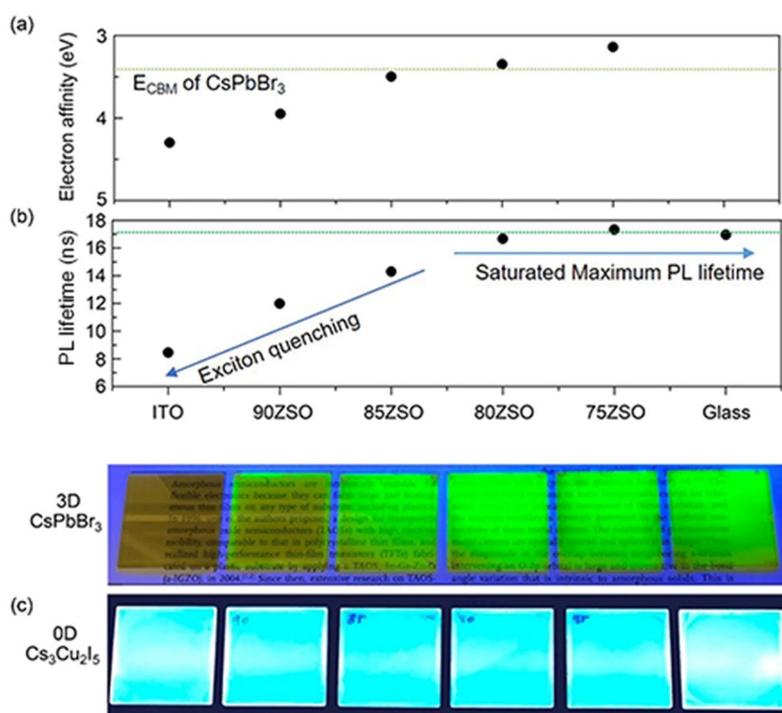


図 1. (a) ITO、90ZSO、85ZSO、80ZSO 及び 75ZSO 薄膜の電子親和力。(b) ITO、90ZSO、85ZSO、80ZSO、75ZSO、及びガラスに成膜された CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜の PL 寿命及び発光写真 (励起波長 : 365 nm) (c) 各基板に製膜した Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 薄膜の発光写真 (励起波長 : 254 nm)

図 1 の実験結果からは隣接した層とペロブスカイト層とのエネルギーの違いに伴う、消光現象や励起子の閉じ込め効果を明確にみることができた。また、

Zn/(Zn+Si) < 80 %の ZSO を用いることで、ペロブスカイト層の励起子の閉じ込め効果が期待される。そこで 80ZSO を電子輸送層 (ETL) に用いた PeLED を作製した。発光層には CsPbBr<sub>3</sub> (緑色発光) を 80ZSO ETL 上にスピコート法で成膜した。

図 2 のように 80ZSO を電子輸送層 (ETL) として用いた PeLED は 2.9V、10,000 cd/m<sup>2</sup> という低電圧駆動で、33 lm/W の高い電力効率を示した。また、最高輝度としては 5V で 500,000 cd/m<sup>2</sup> の超高輝度が確認され、これまで報告された PeLED よりも非常に優れた特性を得ることができた。また、a-ZSO は成膜条件や組成によって導電性の調整が容易であるため、発光層に注入される電子と正孔の電荷バランスを制御できる。

図 2b のように電導性を調整することで電力効率は 7.5 lm/W から 22 lm/W まで大きく上昇することがわかる。ペロブスカイト層と隣接した層のエネルギーアライメント (用語 13) の重要性の視覚化のため、図 2e のように ZSO ETL 上に部分的に ZnO (酸化亜鉛) を成膜した電子注入層を使って PeLED を作製した。その結果、ZSO と隣接している面のみが明確に発光しており、エネルギーアライメントが極めて重要であることが実証された。このコンセプトをさらに赤色や青色の PeLED を作製し優れた EL 特性を確認できた (図 3d)。

この研究で得られた PeLED の特性は、これまでに報告された低次元性ペロブスカイト発光材料を用いた LED のそれを大きく上回っており、3次元性 CsPbX<sub>3</sub> の励起子束縛エネルギーが小さくても、隣接層を用いた閉じ込め効果を得ることができれば、非常に優れた PeLED が実現するという研究グループの戦略の妥当性を裏付ける (図 3c)。

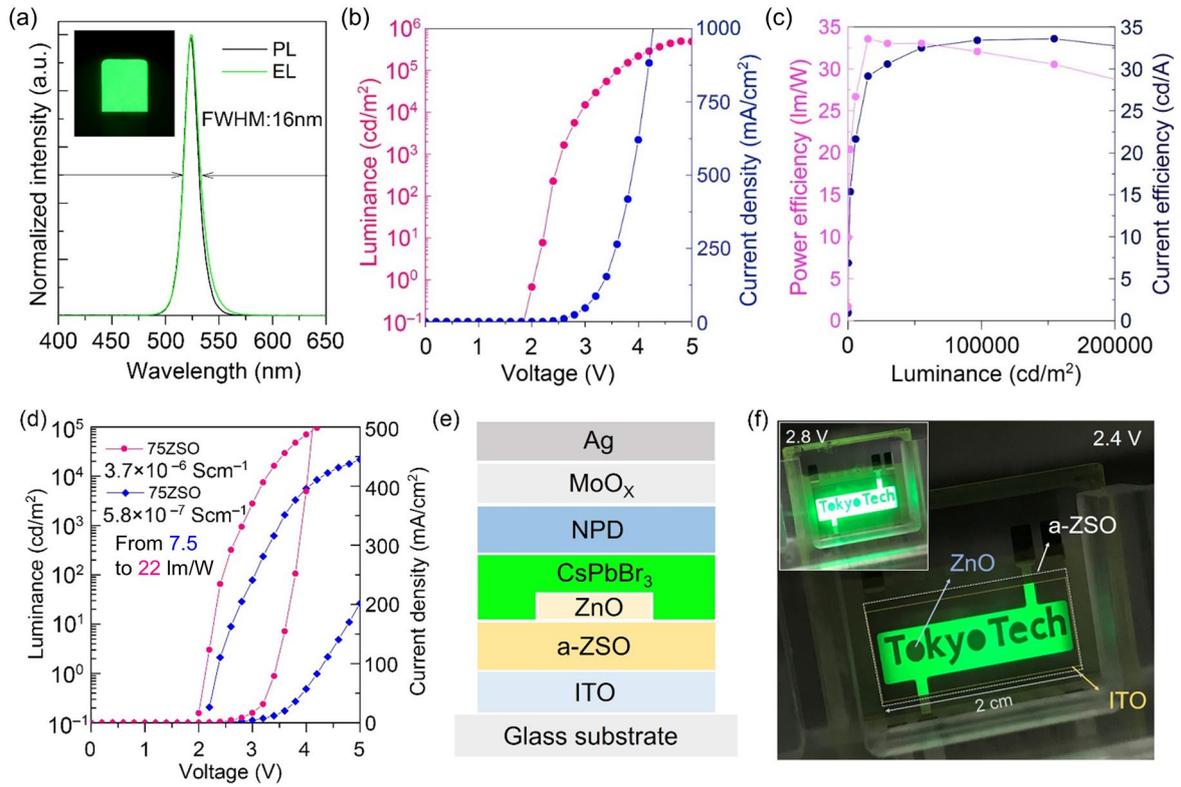


図 2. (a) PL とエレクトロルミネッセンス (EL) のスペクトル比較、(b) 80ZSO 薄膜を ETL を用いた PeLED 素子の電圧-EL、電圧-電流特性、(c) 電流効率および電力効率 (d) ZSO ETL の電導性による PeLED の EL 特性比較、(e) ZSO ETL 上に “Tokyo Tech” 模様の ZnO を部分成膜した PeLED の素子構造および (f) 発光写真。

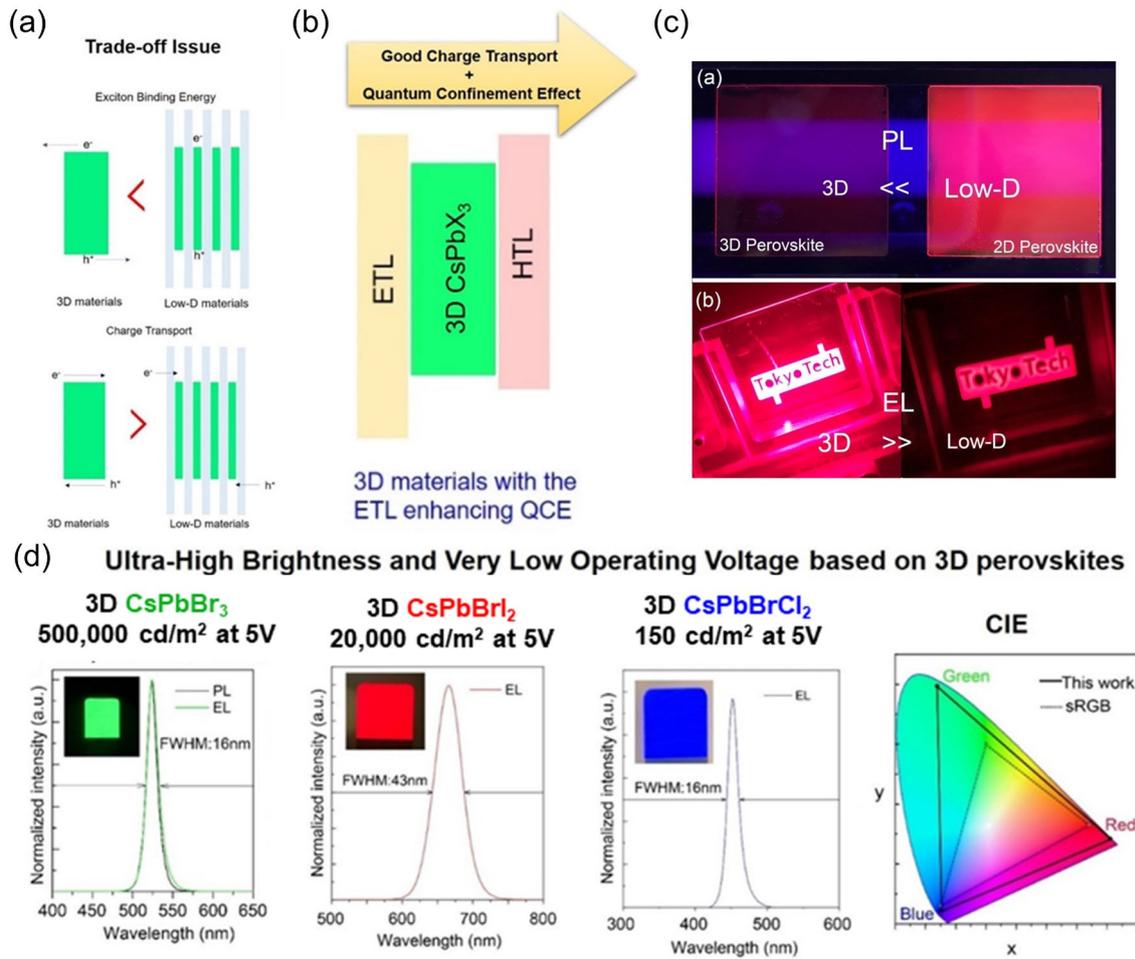


図 3. (a) 発光材料の構造的次元性に伴う励起子の閉じ込め効果と電荷輸送特性のトレードオフ関係、(b) 隣接層を利用した 3 次元性ペロブスカイトの量子閉じ込め効果の増大、(c) 3 次元性ペロブスカイト及び低次元性ペロブスカイトの PL 特性及び EL 特性の比較、(d) ZSO ETL を用いた PeLED の最高輝度、EL スペクトル、発光写真、そして CIE1931 色空間座標。sRGB : 1998 年に国際標準化団体の IEC (国際電気標準会議) が決めた色再現範囲、現在使われているディスプレイほとんどが sRGB の色再現性を示す。一方、本研究で作製された PeLED はこの sRGB よりも極めて広い領域での色再現が可能であることがわかる。

### ●今後の展開

本研究からは高性能 PeLED を実現するための有効な指針を得たと考えている。今後は同様な概念に基づき、新たな発光材料の探索に繋げていくことが何よりも重要だと考えている。

## 【用語説明】

- (1) ペロブスカイト LED (PeLED) : ペロブスカイト構造を持つ CsPbX<sub>3</sub> 発光材料からなる EL 素子のこと。
- (2) CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl、Br、I) : 通常のペロブスカイト構造をとる物質で、太陽電池材料としてよく研究されている。
- (3) cd/m<sup>2</sup> : カンデラ毎平方メートル、国際単位系 (SI) における輝度の単位。
- (4) lm/W : ルーメン・パー・ワット。全光束を消費電力で割った数値。1 ワットあたり、どれだけの光束を発生させることができるかを示す特性値。
- (5) 非発光型遷移 (消光) : 電子と正孔が再結合すると発光するが、欠陥や不純物があると、再結合のエネルギーが発光以外のエネルギーとなり発光に至らない。
- (6) 量子閉じ込め効果を持つ低次元の発光材料 : 電子、正孔、あるいは正孔と電子が対になった励起子が 0、1 あるいは 2 次元のポテンシャルのなかに閉じ込めることができる発光材料。電子と正孔の再結合によって発光が生じるので、高い発光効率が得られる。
- (7) 蛍光量子効率 (PLQY) : 外部から光をあてることで発光する効率で、発光する光子の数/あてる光子の数。
- (8) 励起子束縛エネルギー : 励起子は電子と正孔が対をつくった状態 (励起子) から電子と正孔に解離させるのに必要なエネルギー。
- (9) 電子親和力 : 真空準位から測った伝導帯下端 (最低非占有分子軌道) までのエネルギー差。
- (10) エネルギー準位 : 電子の軌道が持つエネルギー。
- (11) 0 次元の電子構造 : 電子の存在する場所が原子の大きさと同じくらい狭い領域になっており、「点」と見做すことができるような構造のこと。
- (12) Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> : 発光するサイトである Cu-I が 0 次元的に閉じ込められている結晶。青色発光し、90 % という高い蛍光量子効率をしめす。
- (13) エネルギーアライメント : 真空準位を基準に伝導帯の底と価電子帯の頂上のエネルギーを様々な物質で並べたもの。異なる物質を接触したときに電子や正孔がどちらに移動するかが判断できる。

### 【論文情報】

掲載誌：*Applied Physics Review*

論文タイトル：Performance Boosting Strategy for Perovskite Light-Emitting Diodes

著者：Kihyung Sim, Junghwan Kim, Taehwan Jun, Joonho Bang, Hayato Kamioka, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono

(上岡隼人氏の所属は日本大学 文理学部、他は東京工業大学)

DOI：10.1063/1.5098871

### 【参考文献】

- [1] H. Hosono, J. Kim, Y. Toda, T. Kamiya, S. Watanabe, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 114, 233 (2017); N.Nakamura, J. Kim, and H.Hosono, Adv. Electron. Mater., 4, 1700352, (2018).
- [2] T. Jun, K. Sim, S. Iimura, M. Sasase, H. Kamioka, J. Kim, H. Hosono, Adv. Mater. 30, 1804547 (2018).
- [3] Y. Tian, C. Zhou, M. Worku, X. Wang, Y. Ling, H. Gao, Y. Zhou, Y. Miao, J. Guan, B. Ma, Adv. Mater. 30, 1707093 (2018).

### 【問い合わせ先】

東京工業大学 元素戦略研究センター 助教 Junghwan Kim

Email: JH.KIM@mces.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5197

東京工業大学 元素戦略研究センター 荣誉教授 細野秀雄

Email: hosono@mces.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5009

### 【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661