

激光与光电子学进展

Cu 掺杂 Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 壳层厚度对其发光性能的影响

王晓琦, 王聪*

营口理工学院基础教研部, 辽宁 营口 115014

摘要 利用一锅非注射合成法制备了 Cu 掺杂 Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED(WLED),研究了量子点壳层厚度对其发光性能的影响。对比了几组绿光和橙光量子点比例不同的量子点 WLED,测量了它们的国际照明委员会(CIE)色坐标、显色指数(CRI)、相关色温(CCT)和流明效率(LE)等各项性能参数,发现厚壳 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点 WLED 的流明效率和显色指数均高于薄壳量子点 WLED,且随着壳层厚度的增加,量子点的稳定性增强,流明效率增高。

关键词 光学器件; 量子点; Cu 掺杂 Zn-In-S/ZnS; 白光 LED; 发光二极管

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1723003

Influence of Shell Thickness on Luminescent Properties of Cu-Doped Zn-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots WLEDs

Wang Xiaoqi, Wang Cong*

Basic Department, Yingkou Institute of Technology, Yingkou, Liaoning 115014, China

Abstract In this study, Cu-doped Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dot (QD) white-light-emitting diodes (WLEDs) are prepared, and the influence of the shell thickness on their properties is investigated. With several groups of QD WLEDs, the QD ratio of green and orange light is different to measure the properties of the International Commission on illumination (CIE) color coordinates, color rendering index (CRI), correlated color temperature (CCT), and luminous efficiency (LE). It is found that the LE and CRI of thick Cu : Zn-In-S/ZnS core/shell QD WLEDs are higher than those of the thin Cu : Zn-In-S/ZnS core/shell QD WLEDs. Additionally, when the thickness of the shell increases, the stability of QDs is enhanced and the luminous efficiency is increased.

Key words optical devices; quantum dots; Cu-doped Zn-In-S/ZnS; WLED; light-emitting diodes

OCIS codes 230.2090; 230.5590

1 引言

近年来,半导体量子点材料(QDs)以其优越的性能,成为当今器件研究的热点^[1-3]。量子点材料具有诸多优异的性能,如 CdSe 量子点具有高的流明

效率以及覆盖几乎整个可见光的可调色域^[4]。半导体照明技术已经被公认为是 21 世纪最具发展前景的高技术领域之一。

为同时实现高光效、高光色品质 LED 照明,需要将多种半峰宽极窄的光谱,通过光谱工程技术进行优

收稿日期: 2021-01-15; 修回日期: 2021-01-21; 录用日期: 2021-01-27

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金项目(2020-BS-287)、营口理工学院高层次人才科研启动项目(YJRC202027)

通信作者: *wangcong@yku.edu.cn

化,实现精确调光与控光。目前现有的 GaN 基蓝光 LED 与 YAG:Ce³⁺黄色荧光粉相结合可以获得较高的光效率(目前商业化光效率要求 >130 lm/W)^[5],但由于缺少红光波段,显色指数(CRI)难以达到较高水平。此外,荧光粉的颗粒一般较大(微米量级),这会导致严重的光散射,降低白光 LED 的效率^[6-7]。RGB 三色 LED 显色指数虽然可以达到 90 以上,但要随时维持色平衡,必须加入复杂的反馈控制电路,所以这种方法的光效率也较低。因此,必须寻找一种新型材料,用于制备具有高显色性的高效 WLED。

量子点材料具有效率高、显指高、色域广、功耗低等优点,已成为新一代显示与照明领域的核心、关键光转化材料,满足第三代半导体材料与半导体照明的技术需要^[8-9]。通过将红光、绿光 CdSe 量子点与蓝光 GaN 基 LED 相结合,成功制备出基于量子点的白光 LED(QD-WLED)^[10]。然而,重金属元素 Cd 由于小的斯托克斯位移会导致密堆积 CdSe 量子点间存在显著的自吸收和能量传递,且具有毒性,故该元素的量子点难以商业化。因此,人们希望开发出理想的量子点材料,即毒性低、荧光量子产率高、斯托克斯位移足够大,用于制备高效的 WLED。过渡族金属离子(如 Mn 或 Cu 等)掺杂量子点具有良好的热稳定性、化学稳定性^[11]和超大斯托克斯位移^[12]。这种 Cu 掺杂量子点的发光来源于基质导带上的电子与 Cu 离子 T₂ 能级上的空穴辐射复合^[13-14]。此外,Cu 掺杂量子点的发射波长可通过改变量子点的尺寸和基质组分在蓝光到近红外波段内调节^[15]。这些性质显示 Cu 掺杂量子点在 WLED 领域的应用前景。正是在此背景下,本研究利用一锅非注射合成法制备了基于蓝光 GaN 基 LED 的 Cu:Zn-In-S 量子点晶核,再在 Cu:Zn-In-S 核的外面包上 ZnS 外壳,通过控制 ZnS 的量来控制壳层的厚度,研究不同壳层厚度的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点 WLED 的发光性能。

2 实验

2.1 实验材料

薄壳、厚壳绿光和橙光 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点,硅胶树脂 A,硅胶树脂 B,蓝 GaN 芯片。

2.2 样品制备

将绿光 Cu:Zn-In-S/ZnS 量子点甲苯溶液、橙光 Cu:Zn-In-S/ZnS 量子点甲苯溶液按照不同比例

充分混合;硅胶树脂 A 与硅胶树脂 B 按照体积比为 1:2 混合,并剧烈搅拌;将量子点的混合溶液置于 50 °C 的加热板上 1 h,以蒸发甲苯。然后将混合好的硅胶树脂滴入蒸发完甲苯后的量子点中,并剧烈搅拌,充分混合。取没有封装的蓝光 GaN 基 LED 来制备 QD-LED。将量子点与硅胶树脂的混合溶液涂覆在蓝光 LED 模具中,制备出量子点白光 LED,使其在室温中放置 0.5 h 左右,然后放置在 100 °C 的烘炉中,保持 0.5 h,随后将温度升高到 120 °C,保持 1 h,以消除小灯中的气泡。将做好的量子点白光 LED 取出,在室温中降温 1 h 后测量小灯的各种性能参数。利用上面的工艺,将橙光、绿光量子点甲苯溶液按体积比 1:11,1:13,1:15 混合制得三组薄、厚量子点白光 LED,图 1 为这三种白光 LED 以及白光 LED 的发光实物图。



图 1 三种不同比例的量子点白光 LED 实物结构图以及量子点白光 LED 发光图

Fig.1 Structure of QD white LED with three different proportions and electroluminescence of QD white LED

3 结果与讨论

首先,利用透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和海洋光学-积分球对所制备的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的结构进行分析。图 2(a)~(b)分别为薄壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的透射电子显微镜照片和高分辨透射电子显微镜照片。图 2(c)~(d)分别为厚壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的透射电子显微镜照片和高分辨透射电子显微镜照片。从图中可以看出:薄壳层量子点的平均粒径为 5.83 nm;厚壳层量子点的平均粒径为 7.37 nm,呈球状,大小分布比较均匀,未能观察到新的 ZnS 小晶核,这说明 ZnS 壳层已经包覆到 Cu:Zn-In-S 外面;不论是薄壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点还是厚壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点,都具有很好的分散性,无团聚现象出现。图中粒子颜色深浅不一致是因为颗粒的浓度过高,

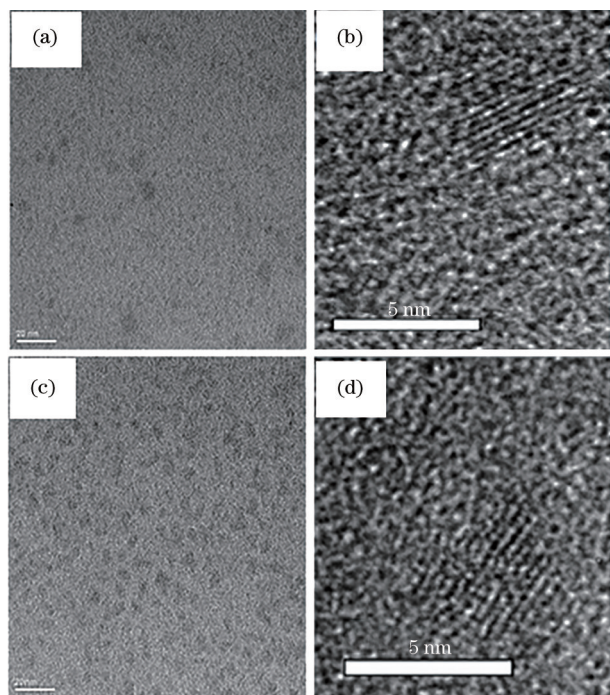


图 2 Cu: Zn-In-S 晶核及不同壳层厚度的 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 图片。(a) 薄壳层, TEM 图片; (b) 薄壳层, HRTEM 图片; (c) 厚壳层, TEM 图片; (d) 厚壳层, HRTEM 图片

Fig. 2 Photographs of the TEM and HRTEM of Cu: Zn-In-S core and Cu: Zn-In-S/ZnS core/shell QDs with different shell thickness. (a) Thin shell, TEM photograph; (b) thin shell, HRTEM photograph; (c) thick shell, TEM photograph; (d) thick shell, HRTEM photograph

颗粒多层叠加,使光不能聚焦在同一个平面上所致。从 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点高分辨透射电镜图片可以看出,样品为立方闪锌矿结构,晶格没有明显的畸变,这是由于 Cu: Zn-In-S 和 ZnS 之间的晶格失配较小,且在界面上形成了过渡的合金层

所致。

图 3 给出了薄壳和厚壳绿光和橙光量子点的发射光谱,从图中可以观察到厚壳的 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的发光光谱相比于薄壳的 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点发光光谱发生了蓝移。这是由于厚壳的 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的 ZnS 变厚, ZnS 的带隙加宽所致。

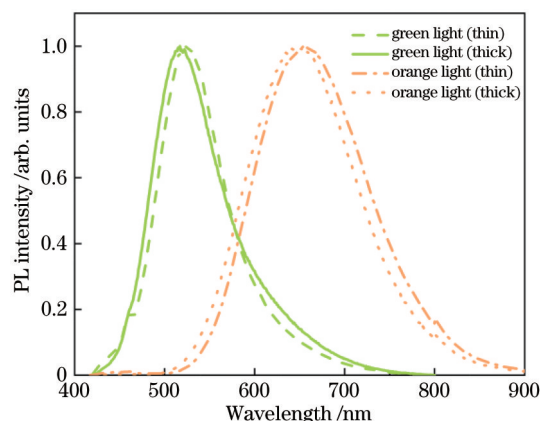


图 3 薄壳和厚壳绿光和橙光量子点的发射光谱
Fig. 3 Normalized PL spectra of green and orange quantum dots with thin and thick shells

将橙光和绿光量子点的厚壳 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点与蓝光 GaN 基 LED 以不同的比例混合,制备出了 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED,研究橙光和绿光量子点比例不同对量子点白光 LED 发光性能的影响。图 4(a)~(c) 分别给出橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:13, 1:11, 1:15 时混合制得的厚壳 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 在 20 mA 到 100 mA 电流下的电致发光光谱。为了具体地研究 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的器件性能,需要对如下参数进行测量: 国际照明委员会 (CIE) 色坐标、显色指数 (CRI)、相

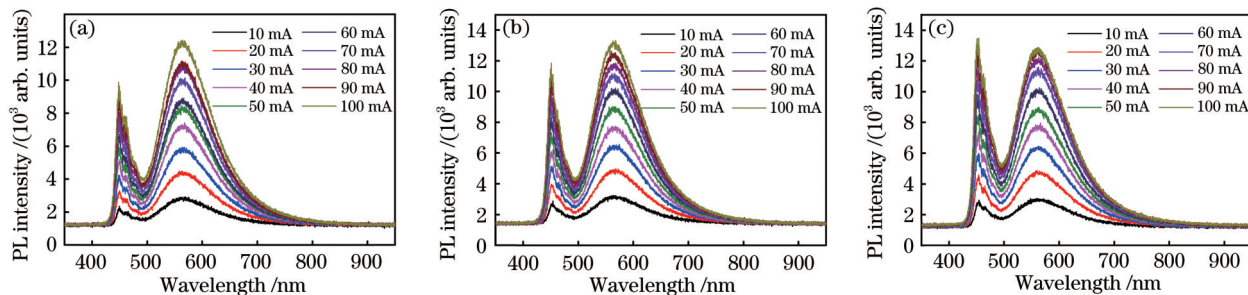


图 4 橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:13, 1:11, 1:15 时混合制得的厚壳 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 在 20 mA 到 100 mA 电流下的电致发光光谱。(a) 1:13; (b) 1:11; (c) 1:15

Fig. 4 PL spectra of thick shell Cu: Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dot WLED prepared by toluene solutions of orange and green quantum dots with different volume fractions of 1:13, 1:11, 1:15 at 20 mA to 100 mA. (a) 1:13; (b) 1:11; (c) 1:15

关色温(CCT)和流明效率(LE)。20 mA 电流下,橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:13,1:11,1:15 时制得的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的流明效率分别为 35.6、41.8 和 37.7 lm/W,显色指数分别为 75.9、83.2 和 82.9。由此可以看出体积比为 1:13 的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的流明效率要优于其他比例时的效率。其显色指数分别为 75.9、83.2 和 82.9,与基于 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的商用白光 LED 的显色性相近,这表明 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点可作为荧光转换材料应用于下一代白光固态照明。为了进一步研究橙光和绿光量子点比例对量子点白光 LED 的影响,图 5 给出在 20~100 mA 电流下,橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:13 情况下的色坐标,从图中可以看出 CIE 色坐标几乎没有变化,这显示了该比例下 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 具有良好的颜色稳定性。

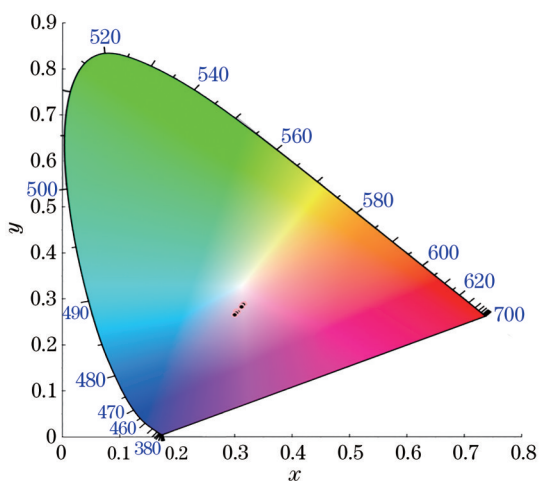


图 5 量子点白光 LED 的色坐标

Fig. 5 Color coordinates of quantum dot WLED

图 6 给出荧光灯与 20 mA 电流下 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的显色指数的对比图,图中 R1~R9 为荧光灯和在 20 mA 下厚壳 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的详细显色指数,Ra 为一般显色指数,即 R1~R8 的平均值。荧光灯的 Ra 为 71,而基于厚壳 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的白光 LED 的 Ra 可达 83.2,除 R3 外从 R1~R8

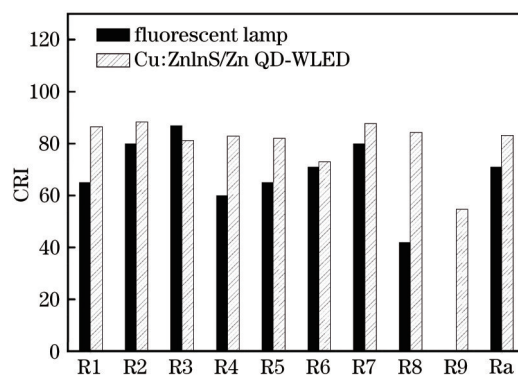


图 6 荧光灯与 20 mA 电流下 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的显色指数

Fig. 6 CRI of fluorescent lamp and Cu:Zn-In-S/ZnS core/shell QD WLED operated at 20 mA

的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 相较荧光灯均有提高。值得一提的是,特殊显色指数 R9,其对生物医学和绘画鉴赏等领域的应用非常重要。这是因为荧光灯的 R9 为负值,即使是商用的基于 YAG:Ce 的白光 LED 的 R9 也仅为 15,但是厚壳 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 却已经将 R9 提高至 54.6。

为了研究壳层厚度对量子点白光 LED 发光性能的影响,在图 7 中给出了橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:13 的情况下,壳层厚度不同的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 在 20 mA 电流时的发光光谱。其显色指数、色温、色坐标和流明效率参数见表 1,从图 7 可以看出,绿色和橙色的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的发光光谱从 430 nm 延伸到 750 nm。由于光谱覆盖频域广,白光 LED 的显色性得以改善。

从表 1 中可以看出厚壳和薄壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的流明效率分别为 41.8 lm/W 和 29.5 lm/W。厚壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的流明效率和显色指数都要优于薄壳的 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED,这主要是由于厚壳量子点的稳定性和效率都优于薄壳量子点^[16]。由此可以看出,壳层厚度对量子点的稳定性和效率都有一定的影响,壳层厚度越厚,量子点的稳定性越好,流明效率越高。

表 1 在 20 mA 电流下,厚壳和薄壳 Cu:Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的 CRI, CCT, CIE, LE

Table 1 CRI, CCT, CIE, LE of thick and thin shell Cu:Zn-In-S/ZnS core/shell QD-WLEDs at 20 mA current

QD-WLEDs	CRI	CCT	(x, y)	LE/(lm·W ⁻¹)
Thick shell	83.2	6787	(0.3148, 0.2882)	41.8
Thin shell	79.9	5321	(0.3348, 0.2940)	29.5

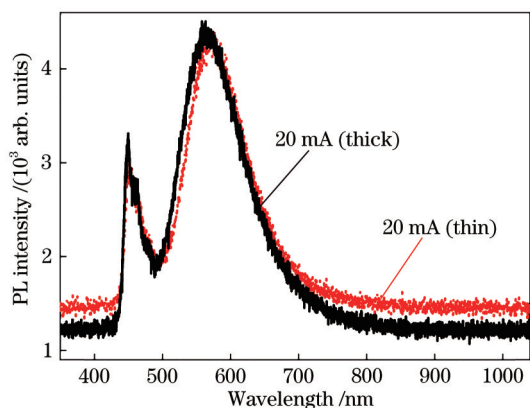


图 7 壳层厚度不同的 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 在 20 mA 电流时的发光光谱(橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:13)

Fig. 7 PL spectra of Cu: Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dots WLEDs with different shell thickness at 20 mA (volume fraction of orange and green quantum dots toluene solutions is 1:13)

4 结 论

利用一锅非注射合成法制备了几组壳层厚度相同、橙光和绿光量子点甲苯溶液的体积比为 1:11、1:13、1:15 的 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED, 测量其显色指数(CRI)、色温(CCT)、CIE 色坐标和流明效率(LE)的发光指标, 发现体积比为 1:13 情况时发光指标最优。在此比例下, 制备壳层厚度不同的白光 LED, 同样测量这些性能指标, 发现厚壳 Cu: Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点白光 LED 的流明效率和显色指数要比薄壳量子点参数高, 这说明壳层厚度对量子点的稳定性和效率都有影响, 且发现随着壳层厚度的增加, 量子点的稳定性增强, 流明效率提高。

参 考 文 献

- [1] Cheng C, Shen C Y. Optical transmission performance of photonic crystal fiber doped with near-infrared PbS quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(5): 0506006.
程成, 沈承昱. 近红外 PbS 量子点掺杂光子晶体光纤的光传输特性[J]. *光学学报*, 2019, 39(5): 0506006.
- [2] Hu Y M, Zhang D D, Zhang J H, et al. Thermal stability of CdSe/ZnS quantum dot white light device [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(8): 0823002.
胡雅萌, 张豆豆, 张建华, 等. CdSe/ZnS 量子点白光器件的热稳定性[J]. *光学学报*, 2020, 40(8): 0823002.
- [3] Chen Z Y, Wang J T, Chen N, et al. Temperature characteristics of fluorescence spectra of cadmium selenide quantum dots coupled with hydroxyapatite[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(10): 1006002.
陈振宜, 王锦添, 陈娜, 等. 硒化镉量子点偶联羟基磷灰石荧光光谱的温度特性[J]. *中国激光*, 2020, 47(10): 1006002.
- [4] Zhang Y L, Zeng Q H, Kong X G. The influence of bioconjugate process on the photoluminescence properties of water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots capped with polymer[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(1): 101-104.
张友林, 曾庆辉, 孔祥贵. 生物偶联过程对于聚合物包覆的水溶性 CdSe/ZnS 核壳量子点发光的影响[J]. *发光学报*, 2010, 31(1): 101-104.
- [5] Schubert E F, Kim J K. Solid-state light sources getting smart[J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [6] Lin C C, Liu R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(11): 1268-1277.
- [7] Jang H S, Yang H, Kim S W, et al. White light-emitting diodes with excellent color rendering based on organically capped CdSe quantum dots and $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphors[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(14): 2696-2702.
- [8] Tsao J Y. Light emitting diodes (LEDs) for general illumination: an OIDA technology roadmap update[EB/OL]. [2021-01-10]. https://www1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/report_led_november_2002a_1.pdf.
- [9] Liu H Y, Sun M S, Yang Z P, et al. Luminescent properties of Sm^{3+} doped SrIn_2O_4 red emission phosphor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(1): 38-41.
刘海燕, 孙明生, 杨志平, 等. $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ 红色荧光粉的发光特性[J]. *发光学报*, 2011, 32(1): 38-41.
- [10] Lita A, Washington A L, van de Burgt L, et al. Stable efficient solid-state white-light-emitting phosphor with a high scotopic/photopic ratio fabricated from fused CdSe-silica nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(36): 3987-3991.
- [11] Zhang W J, Lou Q, Ji W, et al. Color-tunable highly bright photoluminescence of cadmium-free Cu-doped Zn-in-S nanocrystals and electroluminescence[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1204-1212.
- [12] Pradhan N, Battaglia D M, Liu Y C, et al. Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe

- nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels [J]. Nano Letters, 2007, 7(2): 312-317.
- [13] Li W W, Sun K, Wang X B, et al. Doped quantum dots for white-light-emitting diodes without reabsorption of multiphase phosphors[J]. Advanced Materials, 2012, 24(20): 2742-2747.
- [14] Mandal P, Talwar S S, Major S S, et al. Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir-Blodgett multilayers [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 128 (11): 114703.
- [15] Corrado C, Jiang Y, Oba F, et al. Synthesis, structural, and optical properties of stable ZnS: Cu, Cl nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(16): 3830-3839.
- [16] Wang Y. Effect of shell materials and shell thickness of ZnCdSe gradient alloy quantum dots on the performance of light-emitting diodes[D]. Kaifeng: Henan University, 2019.
汪盈. ZnCdSe梯度合金量子点的壳层材料及其厚度对发光二极管性能的影响[D]. 开封: 河南大学, 2019.