

CdSe/ZnS 量子点白光器件的热稳定性

胡雅萌¹, 张豆豆², 张建华^{2,3*}, 殷录桥^{2,3**}

¹上海大学微电子研究与开发中心, 上海 200444;

²上海大学新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072;

³上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200072

摘要 测量了一种绿色和红色 CdSe/ZnS 量子点/硅胶复合薄膜的吸收光谱和光致发光光谱。结果表明,量子点薄膜在不同的激发波长下,拥有稳定的光致发光光谱,峰值波长分别为 527 nm 和 628 nm。将量子点/硅胶复合薄膜与 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉结合,制备了两种不同结构的白色发光二极管(WLED),测量了其在不同驱动电流下的光学性能和表面温度。在 350 mA 的驱动电流下,II 号 WLED 的表面温度比 I 号 WLED 低 26.5 °C。在 55 °C 温度和 55% 相对湿度条件下进行老化实验。结果表明,在不同的驱动电流下两种 WLED 的光学性能基本一致且稳定性良好。

关键词 光学器件; 白色发光二极管; 量子点薄膜; 热稳定性

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0823002

Thermal Stability of CdSe/ZnS Quantum Dot White Light Device

Hu Yameng¹, Zhang Doudou², Zhang Jianhua^{2,3*}, Yin Luqiao^{2,3**}

¹Microelectronic Research and Development Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

²Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

³School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract The absorption and photoluminescence spectra of green and red CdSe/ZnS quantum dot/silicon composite films are measured. The results show that the composite films have stable photoluminescence spectra at different excitation wavelengths and the peaks are located at 527 nm and 628 nm wavelengths, respectively. Two white light emitting diodes (WLED) with different structures are prepared by the combination of the quantum dot/silicon composite films with YAG:Ce³⁺ yellow phosphors, and their optical properties and surface temperatures are measured under different driving currents. For 350 mA driving current, the surface temperature of WLED II is 26.5 °C lower than that of WLED I. The aging test is conducted at 55 °C temperature and 55% relative humidity, and the results show that the optical performances of these two WLEDs typically remain the same under different driving currents, indicating an excellent stability.

Key words optical devices; white light emitting diode; quantum dot film; thermal stability

OCIS codes 230.3670; 220.2945; 160.2540

1 引 言

白色发光二极管(WLED)具有光电转换效率高、能耗低、可靠性高等优越性能引起了众多学者的关注^[1-4]。目前,最常见的 WLED 的实现方式是基于 InGaN 蓝色发光二极管(LED)芯片和 Ce 掺杂的钇铝石榴石(YAG:Ce³⁺)黄色荧光粉的结合^[1]。利

用这种方法制备的 WLED 具有制作简单、成本低、发光效率高优点^[5]。但由于光谱中缺少红色成分,WLED 呈现冷白光,色温较高(通常大于 5000 K),显色指数较低(通常只有 70 多),且稳定性较差^[5-6]。为了解决这种方法带来的问题,许多研究人员将目光转向了量子点(QD)。量子点作为一种新型的发光材料,具有激发光谱宽、发射光谱窄、

收稿日期: 2019-12-10; 修回日期: 2020-01-05; 录用日期: 2020-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(51605272)、上海平板显示工程技术研究中心能力提升(19DZ2281000,17DZ2281700)

* E-mail: jhzhang@oa.shu.edu.cn; ** E-mail: lqyin@shu.edu.cn

带隙可调、量子产率高等优点,是用于 WLED 的最具有潜力的下转换材料^[7-11]。

目前,常见的量子点转换 WLED 的制备方法 与荧光粉转换 WLED 的制备方法相同。将量子点 与硅胶混合均匀,然后把量子点/硅胶混合物直接 涂覆到 LED 芯片上方或周围,以此来产生白光^[12-13]。但是用这种方法制备的量子点转换 WLED 存在一些缺点,如量子点发生团聚导致发 光效率降低,或对高温敏感而在高工作电流下发 生热淬灭和降解^[14-16]。因此促进量子点的散热, 降低量子点的工作温度有利于减少量子点的热淬 灭和降解现象。使用量子点/硅胶复合薄膜代替 量子点/硅胶混合物是促进量子点散热的一个好 办法^[17]。也有许多文献报道了关于利用量子点/ 硅胶材料制备 WLED 并测量其性能的研究。Aboulaich 等^[18]制备了 Ce 掺杂的 YAG 纳米荧光 粉/硅胶薄膜和红色发光的 CuInS₂/ZnS 核/壳量子 点/硅胶薄膜以用于 WLED 的制作,在 20 mA 的驱 动电流下,WLED 的显色指数(CRI)为 84,相关色 温(CCT)为 2784 K,流明效率(LE)为 30.6 lm/W。Peng 等^[15]将量子点薄膜堆叠在荧光粉-蓝宝石复 合材料中以制备 WLED,最终得到的 WLED 在驱 动电流为 1000 mA 下与堆叠在传统玻璃荧光粉和 有机硅荧光粉上的量子点膜 WLED 相比,工作温 度分别降低了 37 °C 和 65 °C。

本文制备了绿色和红色 CdSe/ZnS 量子点/硅 胶复合薄膜,测量了它们的光学特性,并将其与 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉结合,制备出两种拥有不同 封装方式的 WLED,并且在 20~200 mA 的驱动电 流范围内对它们的光学性能进行测试。研究了不同 驱动电流下两种 WLED 的表面温度,并对两种 WLED 进行了老化测试。

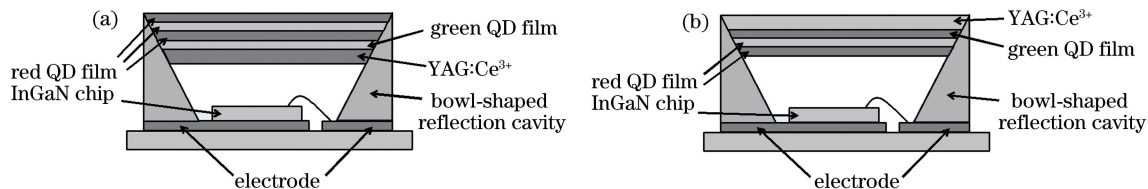


图 1 WLED 的结构。(a) I 号 WLED 的结构;(b) II 号 WLED 的结构

Fig. 1 Structure of WLED. (a) Structure of WLED I ; (b) structure of WLED II

3 分析与讨论

3.1 量子点薄膜的光学特性

绿色量子点薄膜的吸收光谱如图 2(a)所示,可 以看出,绿色量子点薄膜有良好的吸收范围。

2 实验过程

2.1 量子点薄膜的制备

采用普加福家公司的红色和绿色量子点薄膜, 其中绿色和红色 CdSe/ZnS 核/壳量子点是基于三 辛基膦(TOP)并利用连续离子层吸附与反应 (SILAR)方法制备而得^[18]。将绿色量子点和硅胶 按照质量比为 9:1000 进行充分混合,搅拌均匀后 进行过滤;使用涂布机在基材上涂布量子点/硅胶混 合物,再使用贴合机将贴合膜覆盖在量子点/硅胶膜 片上;最后使用紫外固化机对量子点/硅胶薄膜进行 固化。红色量子点薄膜以同样的方法获得,红色量子 点与硅胶的质量比为 1:1000。另外,量子点/硅胶 薄膜的厚度保持在 160 μm 左右。

2.2 白色发光二极管的制备

通过银胶将发射波长为 455 nm 的市售 InGaN LED 芯片和陶瓷基板粘结,然后将其放置于 150 °C 的真空干燥箱内固化 1 h,再通过金线实现 InGaN LED 芯片和陶瓷基板的电气连接;将 OE-6550A、B 硅胶与 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉按照质量比为 5:5:2 进行混合,并在行星式搅拌器中充分混合均匀。I 号 WLED 的制备方法如图 1(a)所示,将一定量的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉/硅胶混合体覆盖在蓝光 InGaN LED 芯片上方,在 150 °C 的真空干燥箱中固化 30 min;将一个圆形的绿色量子点薄膜覆盖在 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉上方,再将三个圆形红色量子 点薄膜覆盖在绿色量子点薄膜上方。II 号 WLED 的 制备方法如图 1(b)所示,将两个圆形红色量子点薄 膜覆盖在蓝光 InGaN LED 芯片上方,将一个圆形的 绿色量子点薄膜覆盖在红色量子点薄膜上方;最后将 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉覆盖在绿色量子点薄膜的上 方,在 150 °C 的真空干燥箱中固化 30 min。

图 2(b)为绿色量子点薄膜的光致发光(PL)谱,其 中 λ_{ex} 为激发波长。在不同的激发波长下绿色量子 点薄膜,除发光强度有所不同外,光致发光谱的曲线 一致,峰值波长均为 527 nm,半峰全宽(FWHM)均 为 24 nm。图 2(c)为红色量子点薄膜的吸收光谱,

与绿色量子点薄膜类似,红色量子点薄膜也有较宽的吸收范围。图 2(d)为红色量子点薄膜在不同激

发波长下的光致发光谱,其光致发光谱的曲线也一致,峰值波长均为 628 nm,FWHM 为 30 nm。

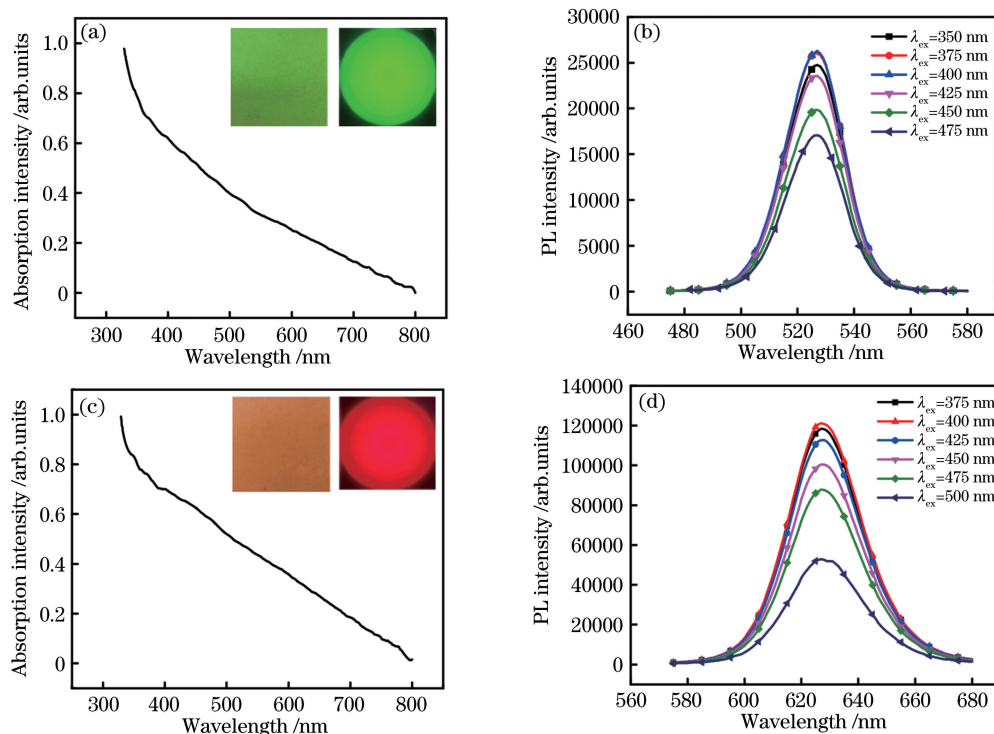


图 2 量子点薄膜的吸收光谱和 PL 谱。(a)绿色量子点薄膜的吸收光谱,插图为绿色量子点薄膜在自然光和黑暗中的照片;(b)绿色量子点薄膜的 PL 谱;(c)红色量子点薄膜的吸收光谱,插图为红色量子点薄膜在自然光和黑暗中的照片;(d)红色量子点薄膜的 PL 谱

Fig. 2 Absorption and PL spectra of quantum dot film. (a) Absorption spectrum of green quantum dot film, insets are photographs of green quantum dot film in natural light and darkness; (b) PL spectra of green quantum dot film; (c) absorption spectrum of red quantum dot film, insets are photographs of red quantum dot film in natural light and darkness; (d) PL spectra of red quantum dot film

3.2 白色发光二极管的电致发光光谱

在 20 mA 的驱动电流下分别测试 I 号 WLED 和 II 号 WLED 的电致发光光谱,结果如图 3 所示。可以看出, I 号 WLED 将 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉置于器件底部, II 号 WLED 将 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉置于器件顶部,均在黑暗中发出明亮的白光。除此之外,两个器件的光谱也非常相似,均存在四个不同波长的发射峰,且发射峰的位置相同。其中,位于 454 nm 的蓝色发射峰来源于 InGaN 芯片,位于 532 nm 的绿色发射峰来源于绿色量子点薄膜,位于 566 nm 的黄色发射峰来源于 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉,位于 626 nm 的红色发射峰来源于红色量子点薄膜。同时也得到了两个器件的其他光学特性参数: I 号 WLED 的 Commission Internationale de l'Eclairage(CIE)色坐标(x, y)为(0.3589, 0.3426), CCT 为 4432 K, CRI 为 88.0, LE 为 95.63 lm/W; II 号 WLED 的 CIE 色坐标为(0.3593, 0.3461), CCT

为 4441 K, CRI 为 91.0, LE 为 96.54 lm/W。可以看出,两种 WLED 的 CIE 色坐标、CCT 及 LE 均非常接近,而 I 号 WLED 的 CRI 比 II 号 WLED 的 CRI 略低,但相差不大。

3.3 白色发光二极管的电流稳定性测试

在 20~200 mA 的驱动电流范围内,分别对 I 号 WLED 和 II 号 WLED 进行了光谱测试,所得结果如图 4 所示。从图 4(a)、(b)可以看出,两个 WLED 的电致发光光谱的变化趋势一致,随着电流的增大,光谱强度均逐渐增大。图 4(c)、(d)展示了 WLED 在不同的驱动电流下的 CIE 色坐标变化,其中 I 号 WLED 的 CIE 色坐标从(0.3589, 0.3426)变化到(0.3498, 0.3299), II 号 WLED 的 CIE 色坐标从(0.3593, 0.3461)变化到(0.3490, 0.3385),两种 WLED 的 CIE 色坐标变化量均很小。图 4(e)~(g)分别展示了两种 WLED 的 CCT、LE 及光电转换效率(CE)变化,可以看出随着驱动电流的增大,两种

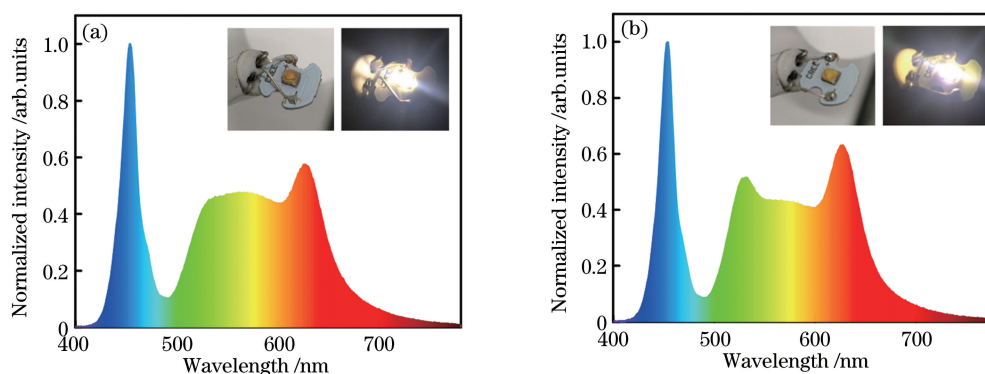


图3 WLED的电致发光光谱。(a) I号WLED的电致发光光谱,插图为I号WLED在自然光和黑暗中的照片;
(b) II号WLED的电致发光光谱,插图为II号WLED在自然光和黑暗中的照片

Fig. 3 Electroluminescence spectra of WLED. (a) Electroluminescence spectrum of WLED I, insets are photographs of WLED I in natural light and darkness; (b) electroluminescence spectrum of WLED II, insets are photographs of WLED II in natural light and darkness

WLED的CCT均逐渐增加,LE和CE逐渐减小。其中,I号WLED的CCT从4432 K增大至4708 K,LE从95.63 lm/W减小至83.63 lm/W,CE从30.76%减小至27.89%;II号WLED的CCT从4441 K增大至4791 K,LE从96.54 lm/W减小至83.83 lm/W,CE从31.06%减小至27.53%。这是由量子点的吸收饱和效应所引起的^[14]。图4(h)展示了两种WLED的CRI变化,I号WLED的CRI从88.0增加到88.8,这是由于随着驱动电流的增大,显色指数R1、R5及R8增大;II号WLED的CRI从91.0降低到88.6,这是由于随着驱动电流的增大,显色指数R1至R8都在减小。

3.4 白色发光二极管在不同驱动电流下的表面温度

分别在20,100,350 mA的驱动电流下测试了两种WLED的表面温度,结果如图5所示,图中色度条代表温度的变化范围。从图5(a)、(d)中可以看出,在20 mA的驱动电流下,I号WLED的最高温度为31.0 °C,II号WLED的最高温度为29.4 °C,相差1.6 °C。从图5(b)、(e)中可以看出,在100 mA的驱动电流下,I号WLED的最高温度为55.2 °C,II号WLED的最高温度为45.6 °C,相差9.6 °C。从图5(c)、(f)中可以看出,在350 mA的驱动电流下,I号WLED的最高温度为126 °C,II号WLED的最高温度为99.5 °C,相差26.5 °C。与II号WLED相比,I号WLED的表面温度较高,一方面是因为红色量子点对绿色量子点和YAG:Ce³⁺黄色荧光粉的发射光子存在部分重吸收,红色量子点的非辐射复合增加^[19-20];另一方面是因为I号WLED在制备过程中使用了三层红色量子点薄膜,量子点/硅胶

体积更大且硅胶的热导率低,非辐射复合产生的热量难以扩散^[21]。

3.5 白色发光二极管的老化测试

在55 °C温度、55%相对湿度及20 mA工作电流的条件下,将WLED连续点亮一周,并每24 h测试一次。整个测试在5 min内完成,测试完后立刻将WLED返回恒温恒湿箱。所得结果如图6所示。图6(a)、(b)分别为两种WLED的电致发光光谱,两种WLED的电致发光光谱强度都不随时间的增加而变化。图6(c)展示了两种WLED的LE随老化时间的变化,图6(d)展示了两种WLED的CRI随老化时间的变化,可以看出,两种WLED都具有很好的稳定性,LE和CRI基本不随老化时间的增加而变化。

4 结 论

将红色、绿色量子点/硅胶复合薄膜与YAG:Ce³⁺黄色荧光粉结合,制备了两种不同的WLED,在20 mA的驱动电流下对其光学性能进行了测试。结果表明:两种WLED的电致发光光谱相似,CIE色坐标均位于(0.36,0.34)附近,CCT均在4440 K左右,LE均为961 m/W,CRI也相差不大;在20~200 mA的驱动电流测试范围内,两种WLED的电致发光光谱,CIE色坐标,CCT,LE,CE的变化趋势也非常相似;CRI的变化趋势不同,是由于R1到R8发生了变化,说明量子点薄膜与YAG:Ce³⁺黄色荧光粉的涂覆位置对WLED光学性能的影响很小。在20,100,350 mA的驱动电流下对两种WLED的表面温度分别进行了测试,发现II号WLED的表面温度比I号WLED低;在350 mA驱动电流下,

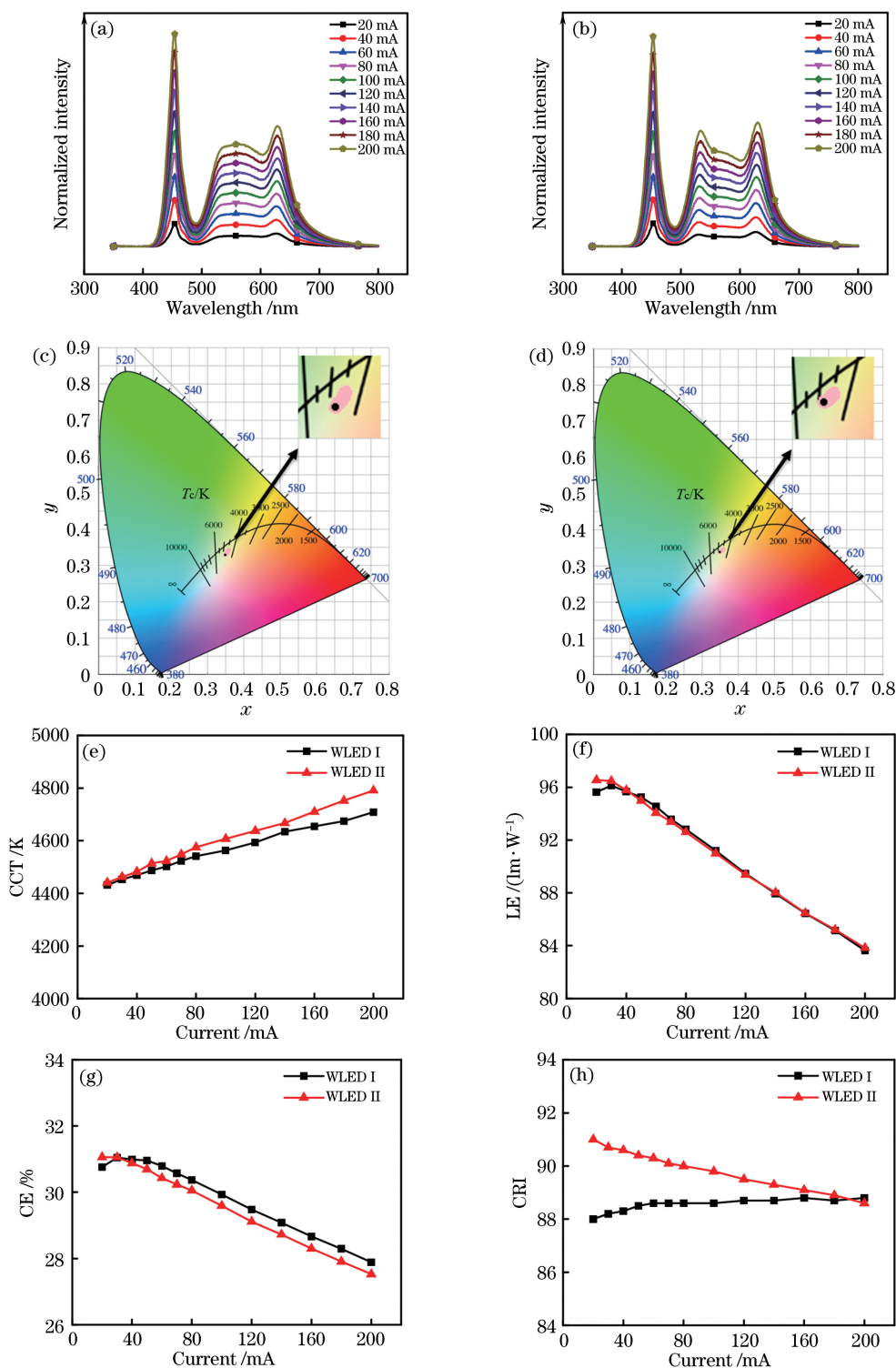


图 4 WLED 在不同驱动电流下的稳定性测试结果。(a) I 号 WLED 的电致发光光谱变化;(b) II 号 WLED 的电致发光光谱变化;(c) I 号 WLED 的 CIE 色坐标变化;(d) II 号 WLED 的 CIE 色坐标变化;(e) I 号 WLED 和 II 号 WLED 的 CCT 变化;(f) I 号 WLED 和 II 号 WLED 的 LE 变化;(g) I 号 WLED 和 II 号 WLED 的 CE 变化;(h) I 号 WLED 和 II 号 WLED 的 CRI 变化

Fig. 4 Stability test results of WLED at different driving currents. (a) Electroluminescence spectral changes of WLED I; (b) electroluminescence spectral changes of WLED II; (c) CIE color coordinate changes of WLED I; (d) CIE color coordinate changes of WLED II; (e) CCT changes of WLED I and WLED II; (f) LE changes of WLED I and WLED II; (g) CE changes of WLED I and WLED II; (h) CRI changes of WLED I and WLED II

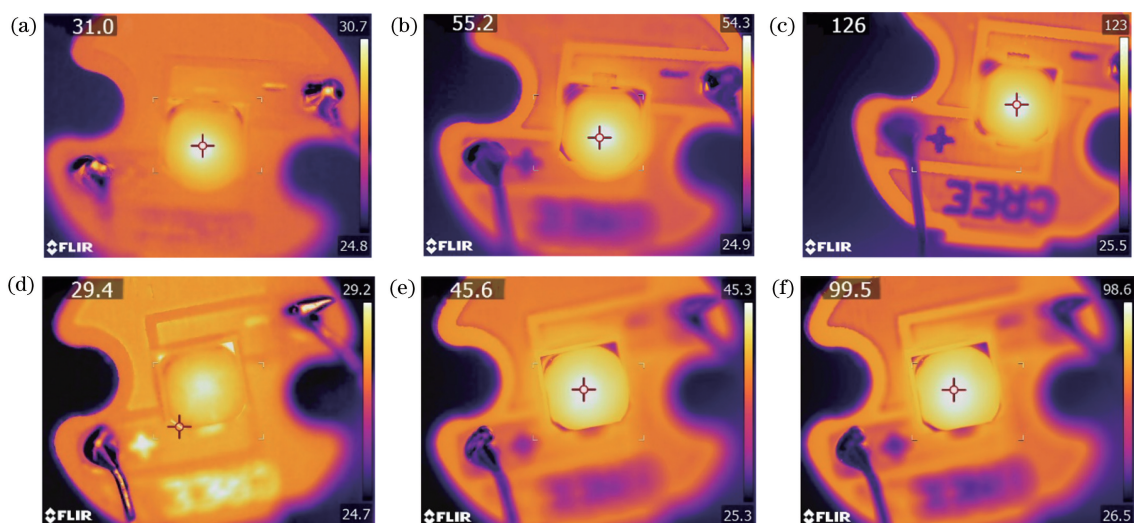


图 5 WLED 在不同驱动电流下的热成像照片(单位:℃)。(a)~(c) I 号 WLED 在驱动电流为 20,100,350 mA 下的热成像照片;(d)~(f) II 号 WLED 在驱动电流为 20,100,350 mA 下的热成像照片

Fig. 5 Thermal imaging photographs of WLED at different driving currents (unit: °C). (a)–(c) Thermal imaging photographs of WLED I with driving currents of 20, 100, and 350 mA; (d)–(f) thermal imaging photographs of WLED II with driving currents of 20, 100, and 350 mA

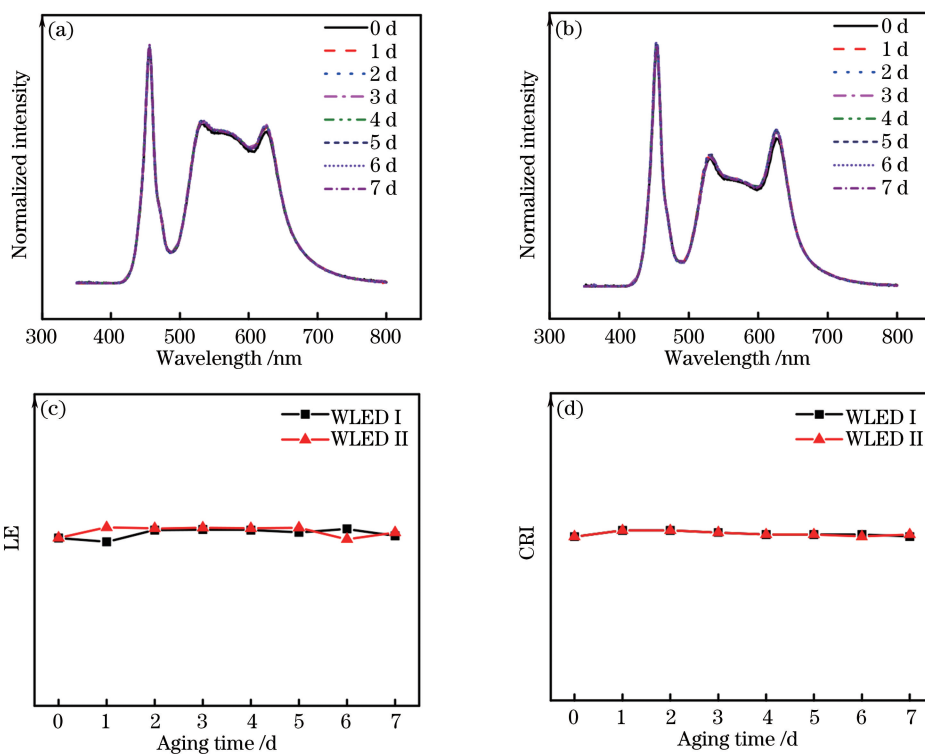


图 6 WLED 在 55 °C 温度和 55% 相对湿度条件下的老化测试(在 20 mA 的持续工作电流下)。(a) I 号 WLED 的电致发光光谱;(b) II 号 WLED 的电致发光光谱;(c) I 号 WLED 和 II 号 WLED 的 LE 变化;(d) I 号 WLED 和 II 号 WLED 的 CRI 变化

Fig. 6 Aging test of WLED at 55 °C and 55% relative humidity (20 mA continuous operating current). (a) Electroluminescence spectra of WLED I; (b) electroluminescence spectra of WLED II; (c) LE of WLED I and WLED II; (d) CRI of WLED I and WLED II

II 号 WLED 的表面温度比 I 号 WLED 低了 26.5 °C,这主要是由于 I 号 WLED 的涂覆方式引起

的量子点重吸收和硅胶的热导率低,量子点/硅胶层内累积的热量难以扩散。最后,在 55 °C 温度和

55%相对湿度条件下进行老化测试,结果显示 I 号 WLED 和 II 号 WLED 都具有良好的稳定性。

参 考 文 献

- [1] Chen D Q, Xiang W D, Liang X J, et al. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes: a review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(3): 859-869.
- [2] Dong X, Ren J J, Li T R, et al. Synthesis, characterization and application of red-emitting CuInS₂/ZnS quantum dots for warm white light-emitting diodes [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 165: 273-278.
- [3] Guo C Y, Huang Y, Pan Q, et al. The role of deep-red emission CuInS₂/ZnS QDs in white light emitting diodes [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, 34(3): 035025.
- [4] Ye S, Xiao F, Pan Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, 71(1): 1-34.
- [5] 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.
- [6] Fan B F, Yan L C, Lao Y Q, et al. Chip-scale white flip-chip light-emitting diode containing indium phosphide/zinc selenide quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(7): 072104.
- [7] Kim K, Woo J Y, Jeong S, et al. Photoenhancement of a quantum dot nanocomposite via UV annealing and its application to white LEDs [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(7): 911-914.
- [8] Dai S, Siao C B, Chung S R, et al. Developed one-pot synthesis of dual-color CdSe quantum dots for white light-emitting diode application [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(12): 3089-3096.
- [9] Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. Shape control of CdSe nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 59-61.
- [10] Xu B S, Xu J C, Zheng J X, et al. Application advances of carbon quantum dots in optoelectronic devices [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(14): 1441-1455.
许并社, 许佳聪, 郑静霞, 等. 碳量子点在光电器件中的应用进展 [J]. *科学通报*, 2019, 64(14): 1441-1455.
- [11] Cheng C, Deng X J. Photoluminescence lifetime of CdS_xSe_{1-x}/ZnS (core/shell) quantum dot [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0830003.
程成, 邓徐俊. CdS_xSe_{1-x}/ZnS(核/壳)量子点的光致荧光寿命 [J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0830003.
- [12] Xuan T T, Huang J J, Liu H, et al. Superhydrophobic cesium lead halide perovskite quantum dot-polymer composites with high stability and luminescent efficiency for wide color gamut white light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3): 1042-1047.
- [13] He M L, Cheng Y Z, Shen L L, et al. Doping manganese into CsPb(Cl/Br)₃ quantum dots glasses: dual-color emission and super thermal stability [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(3): 1090-1100.
- [14] Lei X, Zheng H, Guo X, et al. Optical performance enhancement of quantum dot-based light-emitting diodes through an optimized remote structure [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2016, 63(2): 691-697.
- [15] Peng Y, Mou Y, Wang T, et al. Effective heat dissipation of QD-based WLEDs by stacking QD film on heat-conducting phosphor-sapphire composite [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(6): 2637-2642.
- [16] Yang Z X, Zhang Y X, Liu J H, et al. Ultrastable quantum dot composite films under severe environments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 15880-15887.
- [17] Kim J H, Song W S, Yang H. Color-converting bilayered composite plate of quantum-dot-polymer for high-color rendering white light-emitting diode [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(15): 2885-2888.
- [18] Aboulaich A, Michalska M, Schneider R, et al. Ce-doped YAG nanophosphor and red emitting CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots for warm white light-emitting diode with high color rendering index [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 252-258.
- [19] Lee J S, Arunkumar P, Kim S, et al. Smart design to resolve spectral overlapping of phosphor-in-glass for high-powered remote-type white light-emitting devices [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(4): 762-765.
- [20] Fukui T, Kamon K, Takeshita J, et al. Superior illuminant characteristics of color rendering and luminous efficacy in multilayered phosphor conversion white light sources excited by near-ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48(11R): 112101.
- [21] Chen K J, Chen H C, Shih M H, et al. The influence of the thermal effect on CdSe/ZnS quantum dots in light-emitting diodes [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2012, 30(14): 2256-2261.