

文章编号: 1000-7032(2015)11-1258-08

# 基于 Cu 掺杂 ZnInS 和 ZnCdS 量子点的高显色性白光 LED

袁 曦<sup>1,2</sup>, 马瑞新<sup>1</sup>, 单美玲<sup>2</sup>, 赵家龙<sup>1</sup>, 李海波<sup>1\*</sup>

(1. 吉林师范大学 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 四平 136000;

2. 吉林师范大学 信息技术学院, 吉林 四平 136000)

**摘要:** 利用胶体化学方法合成了发光波长可调的 Cu 掺杂量子点,其波长范围可从绿光到深红光连续调节。通过将绿光 ZnInS: Cu 和红光 ZnCdS: Cu 量子点与蓝光 GaN 芯片相结合,制备了高显色性的白光 LED,其流明效率为  $71 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ,色温为 4 788 K,显色指数高达 94,CIE 色坐标为(0.352 4,0.365 1)。通过测量 Cu 掺杂量子点的荧光衰减曲线,发现不存在从绿光 ZnInS: Cu 到红光 ZnCdS: Cu 量子点的能量传递过程,因为红光 ZnCdS: Cu 量子点在绿光波段没有吸收。实验结果表明,Cu 掺杂量子点有望应用于固态照明领域。

**关键词:** 量子点; 纳米晶; Cu 掺杂量子点; 白色发光二极管; 能量传递

中图分类号: O482.31; TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153611.1258

## High Color Rendering White-light-emitting Diodes Based on Cu-doped ZnInS and ZnCdS Quantum Dots

YUAN Xi<sup>1,2</sup>, MA Rui-xin<sup>1</sup>, SHAN Mei-ling<sup>2</sup>, ZHAO Jia-long<sup>1</sup>, LI Hai-bo<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of The Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China;

2. College of Information and Technology, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lihaibo@jlnu.edu.cn

**Abstract:** Cu-doped quantum dots (QDs) were used as color converting materials for preparing efficient white light-emitting diodes (LEDs). The Cu-doped QDs synthesized by chemical method showed composition-tunable emission from green to deep red and large Stokes shifts. By using the combination of green light-emitting ZnInS: Cu QDs and red emitting ZnCdS: Cu QDs with blue GaN chips, a high color rendering white LED was fabricated. The resulting three-band RGB QD-white LED exhibits high performance with luminous efficacy of  $71 \text{ lm/W}$ , color rendering index up to 94, CIE-coordinates of (0.352 4, 0.365 1), and color temperature of 4 788 K. Based on the changes in the photoluminescence lifetimes of Cu-doped QDs, it is found that the energy transfer process from green ZnInS: Cu QDs to red ZnCdS: Cu QDs can be negligible, because the red QDs had no absorption at green band. These results suggest that Cu-doped QDs are promising for solid state lighting.

**Key words:** quantum dots; nanocrystals; Cu-doped quantum dots; white LEDs; energy transfer

## 1 引 言

人类照明大约消耗全球总电能的 20%,为了

应对庞大的电能需求,减少二氧化碳排放,很多国家宣布将逐步淘汰高能耗的白炽灯<sup>[1]</sup>。白色发光二极管因具有长寿命、高效率,将有望替代白炽

灯<sup>[2]</sup>。目前黄色稀土荧光粉(YAG: Ce<sup>3+</sup>)与蓝光 LED 相结合是制备白光 LED 的主流方案<sup>[3]</sup>。但 YAG: Ce<sup>3+</sup> 的发光主要集中在黄绿光区, 红光部分缺失, 导致白光 LED 的色温偏高 (CCT > 4 500 K), 显色指数偏低 (CRI < 80)<sup>[3-4]</sup>。此外, 稀土荧光粉颗粒尺寸较大(微米量级), 光散射严重, 会导致发光器件效率降低<sup>[1]</sup>。因此, 需要探索新材料用于制备高效率和高显色性的白光 LEDs。

半导体纳米晶(量子点, QDs)因为具有发光波长尺寸组分可调、发光效率高、粒子尺寸小、光散射几乎为零等优点, 被认为在显示及照明领域有着广泛的应用前景<sup>[5-8]</sup>。基于蓝光 LED 与 CdSe 量子点的白光 LED 已经成功制备, 其显色指数约为 91, 优于商品化的 YAG: Ce<sup>3+</sup> 白光 LED<sup>[9]</sup>。但作为白光 LED 的颜色转换材料, CdSe 量子点的前景并不明朗, 一方面是因为重金属元素 Cd 有毒, 另一方面是其小的斯托克斯位移导致的严重的自吸收和能量传递将引起 LED 效率降低<sup>[10]</sup>。因此, 急需开发低毒、高效、具有大斯托克斯位移的量子点材料。

过渡族金属离子(如 Cu、Mn 等)掺杂量子点具有大的斯托克斯位移和良好的化学及热稳定性, 是制备白光 LED 的理想材料<sup>[2, 11]</sup>。其中通过简单地改变 Cu 掺杂量子点的基质组分和尺寸, 可实现其发光在红光到蓝光波段内连续可调。如 InP: Cu 量子点发光在 630 ~ 1 100 nm 可调<sup>[12]</sup>, ZnInS: Cu 在 520 ~ 670 nm 可调<sup>[13]</sup>, ZnSe: Cu/S 在 485 ~ 540 nm 可调<sup>[14]</sup>。此外, Wang 等<sup>[2]</sup>将 YAG: Ce 荧光粉与 CdS: Cu/ZnS 量子点共同应用于白光 LED 制备, 所得器件显色指数为 86, 流明效率为 37.4 lm · W<sup>-1</sup>, 且两者间没有再吸收发生。本课题组之前将红光与绿光 ZnInS: Cu 量子点与蓝光 LED 相结合制备白光 LED, 显色指数可达 95<sup>[13]</sup>。由于红光 ZnInS: Cu 量子点在绿光波段存在微量吸收, 可能会影响器件效率, 因此, 需要探索在绿光波段没有吸收量子点, 用于制备高品质白光 LED。

本文通过一锅法合成了 ZnInS: Cu/ZnS 及 ZnCdS: Cu/ZnS 核/壳量子点, 发光在深红光到绿光内组分可调, 且红光 ZnCdS: Cu 量子点在绿光波段没有吸收。我们将绿光的 ZnInS: Cu 量子点与红光的 ZnCdS: Cu 量子点混合涂覆在蓝光 GaN 芯片表面制备白光 LED, 研究了电流强度对器件

效率的影响。此外, 利用稳态光谱以及时间分辨光谱研究了量子点之间的能量传递过程。

## 2 实 验

### 2.1 材料

实验所用药品有硫粉(S, 99.99%)、醋酸锌(Zn(OAc)<sub>2</sub>, 99.99%)、醋酸铟(In(OAc)<sub>3</sub>, 99.99%)、氧化镉(CdO, 99.99%)、醋酸铜(Cu(OAc)<sub>2</sub>, 99.99%)、油胺(OAm, 97%)、油酸(OA, 90%)、十二硫醇(DDT, 99.9%)和十八烯(ODE, 90%), 上述药品均从 Aldrich 公司购买, 在购买后未经纯化处理, 直接使用。

### 2.2 前驱体制备

Zn 前驱体(0.1 mol/L, 用于合成 ZnCdS: Cu 晶核)制备: 称取 0.367 g Zn(OAc)<sub>2</sub> 放入装有 1.6 mL OAm 和 18.4 mL ODE 的 50 mL 三颈瓶中, 在氩气氛围下, 搅拌并加热到 160 °C, 保持 10 min 至溶液透明, 降温到 50 °C 待用。

Zn 前驱体(0.4 mol/L, 用于 ZnS 壳层包覆)制备: 称取 1.46 g Zn(OAc)<sub>2</sub> 放入装有 6 mL OAm 和 14 mL ODE 的 50 mL 三颈瓶中, 在氩气氛围下, 搅拌并加热到 160 °C, 保持 10 min 至溶液透明, 降温到 50 °C 待用。

Cd 前驱体制备(0.1 mol/L): 称取 0.256 g CdO 放入装有 4 mL OAm 和 16 mL ODE 的 50 mL 三颈瓶中, 在氩气氛围下, 搅拌并加热到 160 °C, 保持 10 min 至溶液透明, 降温到 50 °C 待用。

In 前驱体制备(0.1 mol/L): 称取 0.584 g In(OAc)<sub>3</sub> 放入装有 6 mL OAm 和 14 mL ODE 的 50 mL 三颈瓶中, 在氩气氛围下, 搅拌并加热到 200 °C, 保持 10 min 至溶液透明, 降温到 50 °C 待用。

Cu 前驱体制备(0.01 mol/L): 称取 18.2 mg Cu(OAc)<sub>2</sub> 放入装有 0.5 mL OAm、9.5 mL ODE 的 50 mL 三颈瓶中, 在氩气氛围下, 搅拌并加热到 90 °C, 保持 10 min 至溶液透明, 降温到 50 °C 待用。

ODE-S(0.4 mol/L)制备: 称取 128 mg S 粉放入装有 10 mL ODE 的 50 mL 三颈瓶中, 在氩气氛围下, 搅拌并加热到 120 °C, 保持 20 min 至溶液透明, 降温到 50 °C 待用。

### 2.3 ZnInS: Cu 与 ZnInS: Cu/ZnS 核/壳量子点的合成

ZnInS: Cu 量子点采用一锅法合成<sup>[15]</sup>。取 1 mL Zn 前驱体溶液(0.1 mol/L)、1 mL In 前驱体

溶液、1 mL Cu 前驱体溶液、2 mL ODE-S 溶液、2 mL DDT 和 3 mL OAm 混合装入 50 mL 三颈瓶内。将此瓶置于氩气氛围中,并将反应液加热到 220 °C (加热速度 15 °C/min),保持 10 min,得到 ZnInS: Cu 量子点。降低反应温度至 100 °C 后,将 1 mL 的 Zn 前驱体(在 160 °C 下,将 73 mg Zn(OAc)<sub>2</sub> 溶解在 0.8 mL ODE 和 0.2 mL OAm 中)加入反应液,并加热到 240 °C (加热速度 15 °C/min),保持 20 min,得到绿光 ZnInS: Cu/ZnS 核/壳量子点。将反应温度降低至 60 °C,加入丙酮,离心沉淀,倒掉上清液,再将沉淀物溶解到氯仿中,加入丙酮离心纯化 2~3 次,获得最终产物。仅将 In/Zn 前驱体的量比变化为 2/1 (In 与 Zn 总物质的量不变),保持其他反应条件不变,即可获得黄绿光 ZnInS: Cu 量子点。

#### 2.4 ZnCdS: Cu 与 ZnCdS: Cu/ZnS 核/壳量子点的合成

取 0.67 mL Zn 前驱体(0.1 mol/L)、1.33 mL Cd 前驱体、0.2 mL Cu 前驱体、1 mL ODE-S、1 mL DDT 与 2 mL ODE 混合装入 50 mL 三颈瓶内。将此瓶置于氩气氛围中,搅拌并加热到 220 °C (加热速度 15 °C/min),保持 30 min,得到 ZnCdS: Cu 量子点。将 1 mL 的 Zn 前驱体(0.4 mol/L)加入反应瓶中,之后每间隔 20 min 向反应瓶中注入 1 mL 的 Zn 前驱体溶液(0.4 mol/L),重复 3 次,得到黄光发射的 ZnCdS: Cu/ZnS 核/壳量子点。将反应温度降低至 60 °C,加入丙酮,离心沉淀,倒掉上清液,再将沉淀物溶解到氯仿中,加入丙酮离心纯化 2~3 次,获得最终产物。仅将 Cd/Zn 前驱体的量比变化为 4/1 与 8/1 (In 与 Zn 总物质的量不变),保持其他反应条件不变,即可获得红光和深红光的 ZnCdS: Cu 量子点。

#### 2.5 白光 LED 的制备

将 0.3 g 硅树脂与 0.1~0.2 g ZnInS: Cu/ZnS 量子点和/或 0.1~0.2 g ZnCdS: Cu/ZnS 量子点装入 5 mL 样品瓶中,剧烈搅拌至完全混合。将样品瓶放在加热板上,在 50 °C 下,保持 1 h,除去氯仿。之后,向混合液中加入 0.15 g 固化剂,剧烈搅拌至均匀后,放入真空烘箱,在 50 °C 下加热 30 min,使混合液中气泡得以消除。将制备好的量子点与硅树脂的混合浆涂敷在蓝光 LED 芯片表面,并放入真空烘箱内,在 100 °C 下,加热 30 min,再加热到 120 °C 保持 1 h。

#### 2.6 量子点及其白光 LED 的表征

吸收光谱由 UV-2450 UV-Vis 扫描光度计 (Shimadzu) 测量。用 Hitachi F-7000 测量稳态荧光光谱,150 W 氙灯为激发光源。用 Edinburgh Instruments FL920 测量量子点的荧光衰减曲线,nF900 闪烁氙灯为激发光源。量子点的形状与尺寸通过透射电子显微镜 (Tecnai G2) 进行表征。采用德国 Bruker X 射线衍射仪分析样品的晶格结构,辐射源为 Cu 靶 K $\alpha$ 1 射线(0.154 18 nm),扫描步长为 0.02°,管压为 40 kV,管流为 35 mA。通过与标准染料(罗丹明 B)对比,获得样品的荧光量子效率。通过 Ocean Optics USB4000 光谱仪(配有积分球)测量量子点 LED 的发光光谱、色坐标、显色指数、色温和流明效率。

### 3 结果与讨论

图 1 是基质组分不同的 Cu 掺杂量子点的吸收和归一化的发光光谱。从图 1 可以看出,Cu 掺杂 ZnInS (ZnCdS) 量子点的发光可在绿光到深红光范围内连续调节。随着 In/Zn 前驱体比例的增加(从 1/1 到 2/1),ZnInS: Cu/ZnS 核/壳量子点的吸收带边和发光峰位明显红移。同样,随着 Cd/Zn 前驱体比例的增加(从 2/1 到 8/1),ZnCdS: Cu 量子点的吸收带边和发光峰位也发生了明显红移。这是由于 Cu 离子的发光主要来自于基质导带电子与 Cu 的 T<sub>2</sub> 能级空穴之间的辐射复合<sup>[16]</sup>,因此,在基质 ZnInS (ZnCdS) 合金中增加窄带隙材料 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (CdS) 相对于宽带隙材料 ZnS 之间的比例,可使基质带隙变窄,导致吸收和发光光谱红移。此外,Cu 离子的发光机理导致 Cu 掺杂 ZnInS (ZnCdS) 量子点拥有大的斯托克斯位移(>130 nm),相较于本征 CdSe 量子点仅为 ~20 nm 的斯托克斯位移<sup>[17]</sup>,Cu 掺杂 ZnInS (ZnCdS) 可以更好地避免由于量子点间的自吸收所导致的器件效率降低。值得注意的是,红光发射的 ZnCdS: Cu 量子点对绿光区域几乎没有吸收,这表明绿光 ZnInS: Cu 量子点与红光 ZnCdS: Cu 量子点之间不存在能量传递与再吸收过程。Cu 掺杂 ZnInS (ZnCdS) 量子点具有较宽的发光半高全宽(>75 nm),发光量子效率可达 35%~65%,上述性质表明 Cu 掺杂量子点适合应用于固态照明等领域。

我们对绿光发射的 G-ZnInS: Cu/ZnS 核/壳量

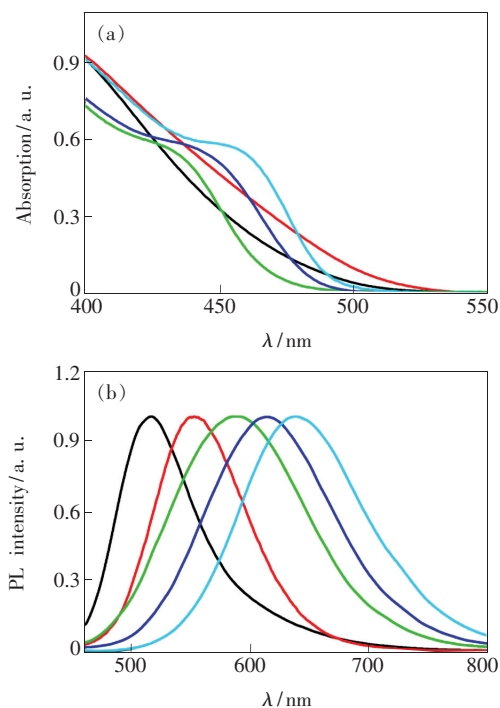


图1 ZnInS: Cu/ZnS 与 ZnCdS: Cu/ZnS 量子点的吸收光谱 (a) 和发光光谱 (b), 激发波长为 450 nm。量子点分散在氯仿溶液中, 相应发光峰位分别是 515 nm (黑线, G-ZnInS: Cu, In/Zn 量比为 1/1)、550 nm (红线, YG-ZnInS: Cu, In/Zn 量比为 2/1)、585 nm (绿线, Y-ZnCdS: Cu, Cd/Zn 量比为 2/1)、615 nm (蓝线, R-ZnCdS: Cu, Cd/Zn 量比为 4/1) 和 637 nm (青线, DR-ZnCdS: Cu, Cd/Zn 量比为 8/1)。

Fig. 1 Absorption spectra (a) and PL spectra ( $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$ ) (b) of ZnInS: Cu/ZnS QDs and ZnCdS: Cu/ZnS QDs dispersed in chloroform. The corresponding emission peak positions at 515 nm (black lines, G-ZnInS: Cu, In/Zn molar ratio is 1/1), 550 nm (red lines, YG-ZnInS: Cu, In/Zn molar ratio is 2/1), 585 nm (green lines, Y-ZnCdS: Cu, Cd/Zn molar ratio is 2/1), 615 nm (blue lines, R-ZnCdS: Cu, Cd/Zn molar ratio is 4/1), 637 nm (cyan lines, DR-ZnCdS: Cu, Cd/Zn molar ratio is 8/1), respectively.

子点与红光发射的 R-ZnCdS: Cu/ZnS 核/壳量子点进行了透射电镜表征, 如图 2 (a)、(b) 所示。从图中可以看出, ZnInS: Cu 与 ZnCdS: Cu 量子点皆呈近球形, 粒径分布均匀。G-ZnInS: Cu/ZnS 量子点的平均粒径为 3.6 nm, R-ZnCdS: Cu/ZnS 的平均粒径为 4.1 nm。图 2 (c)、(d) 是 ZnInS: Cu 与 ZnCdS: Cu 量子点的 XRD 图谱。ZnInS: Cu 量子点有 3 个明显的衍射峰, 与 XRD 标准卡片 JCPDS No. 05-0731 ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) 和 JCPDS No. 77-2100 (ZnS)

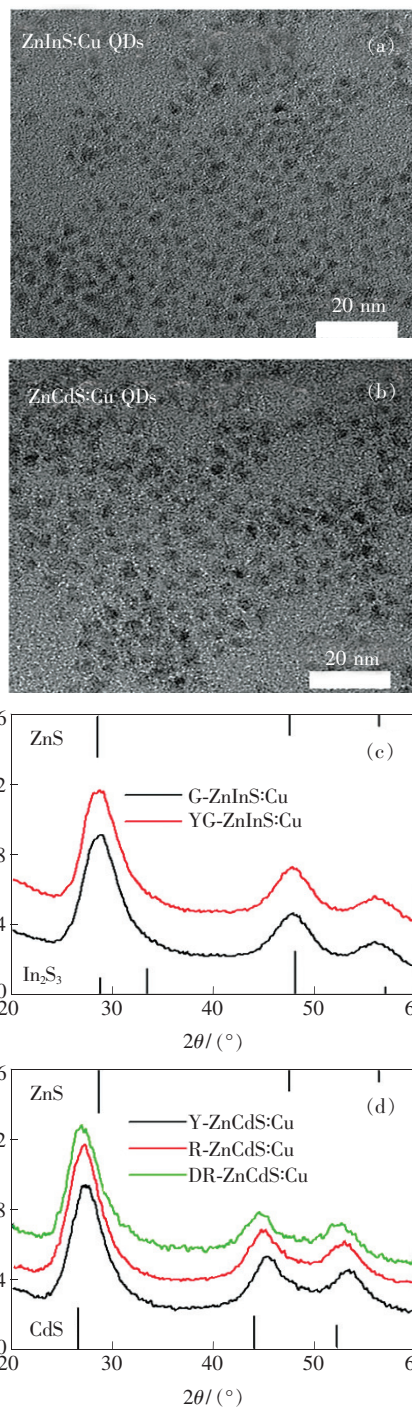


图 2 G-ZnInS: Cu/ZnS (a) 与 R-ZnCdS: Cu/ZnS (b) 量子点的透射电镜照片, 以及 ZnInS: Cu/ZnS (c) 与 ZnCdS: Cu/ZnS (d) 量子点的 XRD 谱。

Fig. 2 Transmission electron microscopy images of G-ZnInS: Cu/ZnS (a) and R-ZnCdS: Cu/ZnS (b) QDs, and XRD patterns of ZnInS: Cu/ZnS (c) and ZnCdS: Cu/ZnS (d), respectively.

上的 (111)、(220) 和 (311) 晶面峰位能很好地对应, 说明 ZnInS: Cu 量子点为闪锌矿结构。ZnCdS: Cu 量子点的衍射峰位于 CdS (JCPDS No. 10-0454) 和 ZnS

(JCPDS No. 77-2100)的相应衍射峰之间,并且随 Cd/Zn 比例的增加而逐渐偏向 CdS 的衍射峰,说明形成了 ZnCdS 合金,并且为立方闪锌矿结构。

为了研究 Cu 掺杂量子点的潜在应用,我们通过将 Cu 掺杂量子点涂覆在商品化的蓝光 GaN 基 LED 芯片表面制成白光量子点 LED。图 3 给出了 Cu 掺杂量子点 LED 灯的电致发光光谱 (EL),驱动电流为 20 mA。450 nm 处的尖锐发光峰来自于蓝光 LED 芯片,而从绿到红的发光来自 Cu 掺杂量子点。我们对量子点 LED 的流明效率 (LE)、显色指数、色温进行了表征,相应参数如表 1 所示。从表中可以看出,基于黄光 Y-ZnCdS: Cu 量子点的白光 LED 的显色指数达到 81,可以满足室内照明等特殊照明领域的要求。基于发光中心在 550 nm 的 YG-ZnInS: Cu 量子点的 LED 流明效率可达  $83.4 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ,为所有 LED 效率中的最大

值,这主要是因为人眼对 550 nm 的光最为敏感<sup>[18]</sup>。Cu 掺杂量子点 LED 的色温能在 12 306 ~ 1 859 K 之间进行调节,可实现暖白光照明。

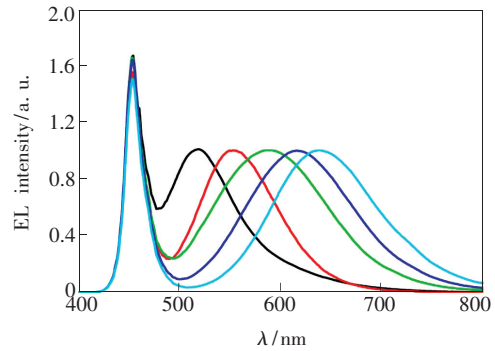


图 3 基于单种 ZnInS: Cu/ZnS 或 ZnCdS: Cu/ZnS 量子点的白光 LED 的归一化发光谱,工作电流为 20 mA。

Fig. 3 Normalized luminescence spectra of white LEDs based on single type of ZnInS: Cu/ZnS or ZnCdS: Cu/ZnS QDs operated at 20 mA

表 1 量子点 LED 的显色指数、流明效率、色温以及色坐标

Table 1 Color rendering index (CRI), luminous efficacy (LE), correlated color temperature (CCT), and CIE color coordinates of QDs LEDs

Samples	CRI	LE/( $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ )	CCT/K	CIE( $x, y$ )
G-ZnInS: Cu	58	79.3	12 306	(0.227 3, 0.339 9)
YG-ZnInS: Cu	57	83.4	6 262	(0.312 5, 0.373 0)
Y-ZnCdS: Cu	81	62.1	3 885	(0.374 5, 0.342 3)
R-ZnCdS: Cu	72	38.5	2 506	(0.400 6, 0.288 7)
DR-ZnCdS: Cu	51	18.9	1 859	(0.407 3, 0.240 4)

发光材料之间的能量转移会导致发光二极管效率降低。为了研究 Cu 掺杂量子点之间的能量传递过程,我们测量了 Cu 掺杂量子点在氯仿溶液中以及密堆积薄膜中的发光光谱以及荧光衰减曲线,如图 4 所示。从图中可以看出,Cu 掺杂量子点在量子点薄膜中的发光光谱以及荧光衰减曲线与其在氯仿溶液中的相比基本重合,说明量子点间没有能量传递发生。因为根据能量传递原理,量子点间发生能量传递过程,会导致发光光谱红移,供体荧光寿命变短<sup>[19]</sup>。为了更好地理解这一现象,我们通过公式(1)对 Cu 掺杂量子点吸收和发光谱之间的交叠积分进行了计算<sup>[19]</sup>:

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_A(\lambda)$ 为受体摩尔消光系数, $F_D(\lambda)$ 为供体归一化的发光光谱。G-ZnInS: Cu、YG-ZnInS: Cu、

Y-ZnCdS: Cu、R-ZnCdS: Cu、DR-ZnCdS: Cu 量子点吸收和发光谱之间的交叠积分分别为  $2.425 \times 10^{14}$ ,  $2.034 \times 10^{14}$ ,  $1.682 \times 10^{14}$ ,  $1.839 \times 10^{14}$ ,  $1.749 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^4$ 。与非掺杂的 CdSe 量子点的交叠积分  $3.434 \times 10^{16} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^4$  相比<sup>[13]</sup>,小了 2 个数量级,这从理论上证实了 Cu 掺杂量子点间基本不会有能量传递发生。

为了进一步提高白光 LED 的显色指数,通常人们会将绿光与红光材料混合并与蓝光 LED 芯片相结合制备白光 LED。所以我们也对绿光 ZnInS: Cu 量子点与红光 ZnCdS: Cu 量子点混合薄膜中(量比为 1/1),绿光 ZnInS: Cu 量子点的荧光衰减曲线进行了测量,发现其与氯仿溶液中的荧光衰减曲线相重合。量子点分散在氯仿溶液中,量子点与量子点之间的平均距离远大于其相应的 Förster 半径,使得溶液中量子点间不会发生能量

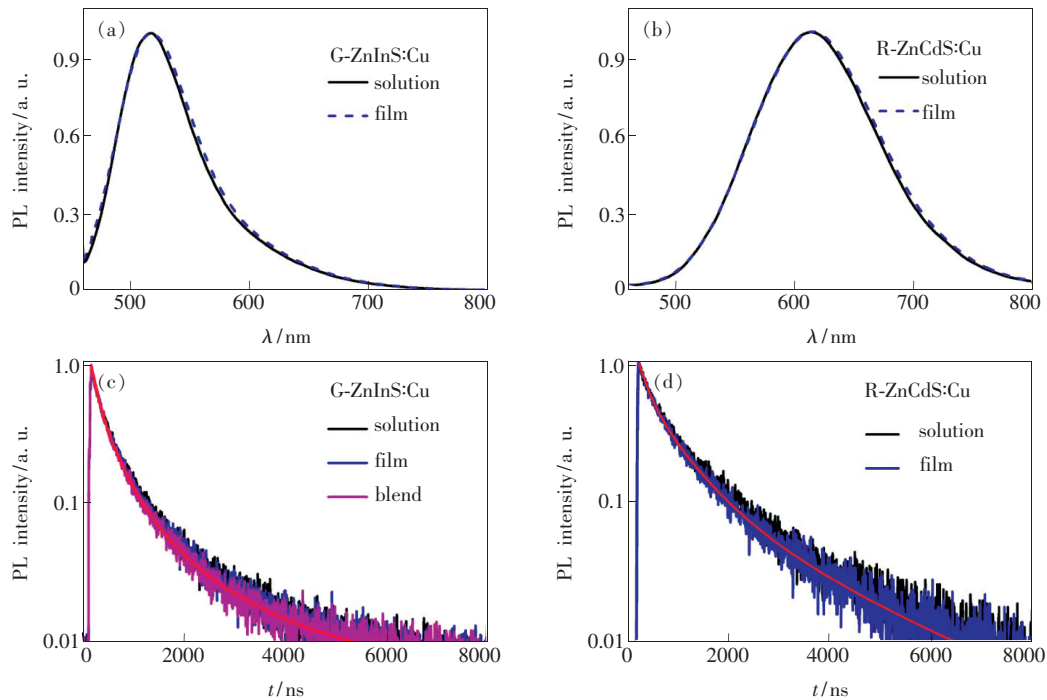


图 4 (a) G-ZnInS: Cu/ZnS 量子点在氯仿溶液、量子点密堆积薄膜中的发光谱; (b) R-ZnCdS: Cu/ZnS 在氯仿溶液、量子点密堆积薄膜中的发光谱; (c) G-ZnInS: Cu/ZnS 量子点在氯仿溶液、量子点密堆积薄膜以及 G-ZnInS: Cu/ZnS 与 R-ZnCdS: Cu/ZnS 量子点混合薄膜中的荧光衰减曲线, 红色线为拟合曲线; (d) R-ZnCdS: Cu/ZnS 量子点在氯仿溶液、量子点密堆积薄膜中的荧光衰减曲线, 红色线为拟合曲线。

Fig. 4 (a) PL spectra of G-ZnInS: Cu/ZnS QDs dispersed in chloroform solution and close-packed film. (b) PL spectra of R-ZnCdS: Cu/ZnS QDs dispersed in chloroform solution and close-packed film. (c) PL decay curves of G-ZnInS: Cu/ZnS QDs dispersed in chloroform solution, close-packed film, and G-ZnInS: Cu/ZnS and R-ZnCdS: Cu/ZnS QD blend film, respectively. The solid red line represents fitting curve. (d) PL decay curves of R-ZnCdS: Cu/ZnS QDs dispersed in chloroform solution and close-packed film. The solid red line represents fitting curve.

传递过程<sup>[19]</sup>, 此外, 能量传递过程会导致供体 (绿光 ZnInS: Cu 量子点) 荧光衰减变快<sup>[19]</sup>, 因此, 绿光 ZnInS: Cu 量子点在混合薄膜与溶液中的荧光

衰减曲线相重合表明绿光与红光 Cu 掺杂量子点之间没有能量传递发生, 这一结果与红光 ZnCdS: Cu 量子点在绿光波段没有吸收是相吻合的。

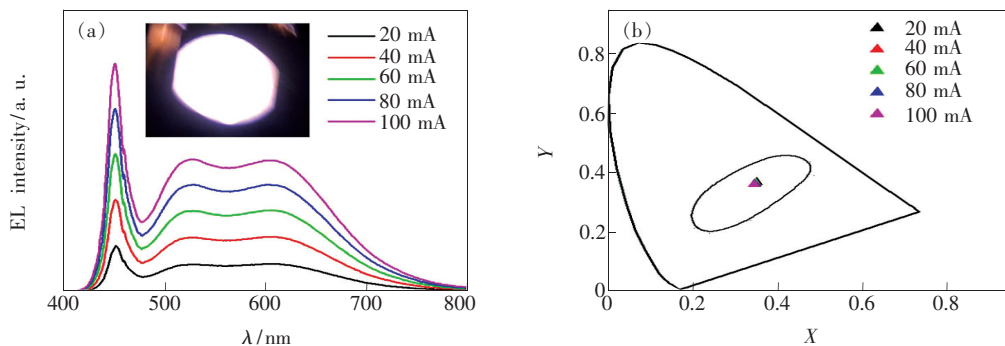


图 5 (a) 白光 LED (将 G-ZnInS: Cu 和 R-ZnCdS: Cu 量子点涂覆在蓝光 LED 表面制得) 在 20 ~ 100 mA 电流驱动下的电致发光谱。插图为量子点白光 LED 在 20 mA 电流驱动下的照片。 (b) 量子点白光 LED 在不同电流下 (20 ~ 100 mA) 的 CIE 色坐标。

Fig. 5 (a) EL spectra of white LEDs (fabricated by coating G-ZnInS: Cu and R-ZnCdS: Cu QDs onto blue LED) as a function of forward current from 20 to 100 mA. Photograph of QD-based LEDs with an applied current of 20 mA is shown in the inset. (b) CIE color coordinates of QD-white LEDs under forward bias currents from 20 to 100 mA.

通过将 G-ZnInS: Cu 与 R-ZnCdS: Cu 量子点作为颜色转换材料涂覆在蓝光 LED 芯片上,我们成功制备出了高光质的白光 LED。图 5(a)中的插图给出了量子点白光 LED 在通电(20 mA)情况下的照片。Cu 掺杂量子点 LED 发射出明亮的白光,并具有高色彩还原性,其 CIE 色度坐标为(0.352 4, 0.365 1),流明效率为  $71 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ,色温为 4 788 K,显色指数 CRI 为 94,优于基于稀土 YAG: Ce 的白光 LED(显色指数通常小于 80)<sup>[3]</sup>,与太阳光的显色性相接近。图 5(a)给出了 LED 在 20 ~ 100 mA 电流驱动下的发光谱,图 5(b)显示出了相应的 CIE 色坐标随电流的变化。由于驱动电流的增加,相应的 CIE 色坐标从(0.352 4, 0.365 1)变更为(0.346 9, 0.358 6);显色指数 CRI 为 94 保持不变,色温保持在 4 788 ~ 4 956 K 之间。量子点白光 LED 的参数在不同的驱动电流下的微小变化,显示出其具有很好的电流稳定性。上述结果表明,将

Cu 掺杂量子点与 GaN 蓝光 LED 相结合是一种获得高质量白光的有效途径,Cu 掺杂量子点有望应用于下一代的白光照明器件。

## 4 结 论

采用一锅法制备了发光效率可达 65% 和发光波长在绿光到深红光波段连续可调的 ZnInS: Cu 及 ZnCdS: Cu 量子点。通过对稳态以及时间分辨光谱的分析,发现 Cu 掺杂量子点间没有能量传递过程发生,并通过能量传递理论对这一结果进行了验证,有效地抑制了由于能量传递导致的发光器件效率降低的问题。将绿光 ZnInS: Cu 量子点、红光 ZnCdS: Cu 量子点与蓝光 GaN 芯片相结合制备出了流明效率为  $71 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ,色温为 4 788 K,显色指数高达 94, CIE 色坐标为(0.352 4, 0.365 1)的白光 LED。结果表明,Cu 掺杂量子点有望应用于下一代的照明器件。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Dai Q, Duty C E, Hu M Z. Semiconductor-nanocrystals-based white light-emitting diodes [J]. *Small*, 2010, 6(15): 1577-1588.
- [ 2 ] Wang X, Yan X, Li W, *et al.* Doped quantum dots for white-light-emitting diodes without reabsorption of multiphase phosphors [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(20):2742-2747.
- [ 3 ] Liu Y, Zhang X, Hao Z, *et al.* Generating yellow and red emissions by co-doping  $\text{Mn}^{2+}$  to substitute for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sc}^{3+}$  sites in  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  green emitting phosphor for white LED applications [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(41): 16379-1-6.
- [ 4 ] Liu Y, Zhang X, Hao Z, *et al.* Generation of broadband emission by incorporating  $\text{N}^{3-}$  into  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  garnet for high rendering white LEDs [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(17):6354-6359.
- [ 5 ] Coe S, Woo W K, Bawendi M, *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. *Nature*, 2002, 420(6917):800-803.
- [ 6 ] Lou Q, Qu N, Water triggered luminescent “nano-bombs” based on supra-carbon-nanodots [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2015, 8(1):91-98 (in Chinese).
- [ 7 ] Chen X H, Wang X Y, Zhao J L. Temperature-dependent photoluminescence of ZnCuInS quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(9):923-928 (in Chinese).
- [ 8 ] Wang X Y, Liu X Y, Zhao J L. Synthesis and luminescence properties of CuInS<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):7-11 (in Chinese).
- [ 9 ] Erdem T, Nizamoglu S, Sun X W, *et al.* A photometric investigation of ultra-efficient LEDs with high color rendering index and high luminous efficacy employing nanocrystal quantum dot luminophores [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(1): 340-347.
- [ 10 ] Erdem T, Demir H V. Semiconductor nanocrystals as rare-earth alternatives [J]. *Nat. Photon.*, 2011, 5(3):126-126.
- [ 11 ] Yuan X, Zheng J, Zeng R, *et al.* Thermal stability of  $\text{Mn}^{2+}$  ion luminescence in Mn-doped core-shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1):300-307.
- [ 12 ] Xie R, Peng X. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(30):10645-10651.

- [13] Yuan X, Hua J, Zeng R, *et al.* Efficient white light emitting diodes based on Cu-doped ZnInS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(43):435202-1-6.
- [14] Jana S, Srivastava B B, Acharya S, *et al.* Prevention of photooxidation in blue-green emitting Cu doped ZnSe nanocrystals [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46(16):2853-2855.
- [15] Zhang W, Lou Q, Ji W, *et al.* Color-tunable highly bright photoluminescence of cadmium-free Cu-doped Zn-In-S nanocrystals and electroluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(2):1204-1212.
- [16] Corrado C, Jiang Y, Oba F, *et al.* Synthesis, structural, and optical properties of stable ZnS: Cu, Cl nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113(16):3830-3839.
- [17] Jang E, Jun S, Jang H, *et al.* White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(28):3076-3080.
- [18] Demir H V, Nizamoglu S, Erdem T, *et al.* Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion [J]. *Nano Today*, 2011, 6(6):632-647.
- [19] Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* [M]. Berlin: Springer-Verlag Press, 2006:443-472.



袁曦(1987 -),女,辽宁本溪人,博士,讲师,2014年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体量子点和光电器件方面的研究。  
E-mail: xiaqing0731@163.com



李海波(1962 -),男,浙江宁波人,教授,博士生导师,1995年于吉林大学获得博士学位,主要从事无机纳米功能材料的研究。  
E-mail: lihaibo@jlnu.edu.cn