

文章编号: 1000-7032(2015)11-1282-07

基于 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核壳结构量子点的高光效暖白光 LED

艾 哲, 倪帅帅, 张亚非*

(上海交通大学电子信息与电气工程学院 薄膜与微细加工技术教育部重点实验室, 上海 200240)

摘要: 采用逐步热注射法合成了用于白光 LED 的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ (CIS/ZnS) 核壳结构量子点。通过调整 Cu/In 的比率, 在 CuInS_2 (CIS) 量子点的基础上, 合成了发射波长在 570 ~ 650 nm 之间可调的 CIS/ZnS 量子点。与 CIS 量子点的低量子产率相比, 具有核壳结构的 CIS/ZnS 量子点的量子产率达到了 78%。通过在黄光荧光粉 YAG: Ce^{3+} 表面旋涂 CIS/ZnS 量子点的方式制备了暖白光 LED 器件。在工作电流为 10 mA 时, 暖白光 LED 的发光效率达到了 244.58 lm/W。由于 CIS/ZnS 量子点的加入, 所制备的白光 LED 器件的显色指数达到 86.7 且发光颜色向暖色调发生了转移, 相应的色坐标为(0.340 6, 0.369 0)。

关键词: $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$; 核壳结构量子点; 可调; 暖白光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153611.1282

Warm White LED with High Luminous Efficiency Based on $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ Core/Shell Quantum Dots

AI Zhe, NI Shuai-shuai, ZHANG Ya-fei*

(Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication Technology, Ministry of Education, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

* Corresponding Author, E-mail: yfzhang@sjtu.edu.cn

Abstract: A stepwise hot-injection method was proposed to synthesize $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ (CIS/ZnS) core/shell quantum dots. Based on CIS quantum dots, the emission bands of the prepared CIS/ZnS quantum dots can be tuned from 570 to 650 nm by varying Cu/In ratio. Compared to the low quantum yields of CIS quantum dots, the quantum yields of CIS/ZnS core/shell quantum dots can reach 78%. The white LEDs with warm tone were successfully obtained *via* spin-coating CIS/ZnS quantum dots on the yellow phosphor YAG: Ce^{3+} . The experimental results indicate that the white LEDs possess high luminous efficiency of 244.58 lm/W under 10 mA current density. As a result of joining CIS/ZnS quantum dots, the prepared white LEDs display higher color rendering index (CRI) of about 82.7 and warm white light with a correlated CIE parameters of (0.340 6, 0.369 0).

Key words: $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$; core/shell quantum dots; tunable; warm white light

1 引 言

与传统的白炽灯和荧光灯相比,白光 LED 由于具有发光效率高、体积小、寿命长、节能环保等

优点而被公认为是下一代的主流照明光源。目前大部分商用白光 LED 通常是由蓝光芯片 InGaN 以及黄光荧光粉 YAG: Ce^{3+} 构成,由于其缺少红光成分,发射光大多为冷白光,对人眼造成了较大

收稿日期: 2015-08-13; 修订日期: 2015-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(YYWX_E12102791-201304)资助项目

的刺激^[1]。为了弥补白光 LED 红光缺失的不足,可在白光 LED 的封装过程中加入发红光的荧光材料来进行改善。

作为一种新型荧光纳米材料,半导体量子点(Quantum dots, QDs)展现出了其强烈依赖于尺寸的特殊光学性质。与传统的有机荧光材料相比,半导体量子点具有荧光发射峰连续可调、半峰宽窄、荧光量子产率高、荧光寿命长以及激发光谱宽等优点^[2-4]。因此,半导体量子点在 LED、太阳能电池以及生物成像方面受到了极大的关注。目前许多三元的 I-III-V 族半导体材料,如 CuInS₂(CIS)^[5-9]、CuInSe₂(CISE)、CuGaS₂(CGS)、AgInS₂(AIS)等的合成及光学特性已得到了广泛的研究。CIS 量子点的发射光在红光范围内,并且具有无毒、吸收系数较大等特性,能很好地弥补白光 LED 的红光缺失^[10]。然而,与传统的含 Cd 有毒量子点相比,CIS 量子点由于其合成条件苛刻、可控性不高的缺点,在白光 LED 上的应用受到了一定的限制^[11]。

本文通过逐步热注射法合成了荧光可调的 CIS 量子点,并对反应参数进行了系统的优化。为了有效钝化 CIS 核量子点表面的缺陷,提高 CIS 量子点的荧光量子产率和稳定性,通过在量子点表面包裹一层带隙宽的 ZnS 无机材料合成了 CuInS₂/ZnS(CIS/ZnS)核壳结构量子点。在白光 LED 的封装过程中,通过在黄光荧光粉 YAG:Ce³⁺ 表层旋涂 CIS/ZnS 量子点,制备了具有较高发光效率的白光 LED,其发光颜色由冷色调向暖色调发生了转移。

2 实 验

在盛有 0.5 mmol 碘化亚铜和 0.5 mmol 乙酰丙酮铜(In(Ac)₃)的三口瓶中,缓慢加入 3 mL 正十二硫醇(即作为溶剂又作为 S 源的前驱物)。将烧瓶反复脱气确保其处于无氧无水环境下,并将烧瓶逐渐加热至 100 °C。然后,开启冷凝回流装置,向烧瓶中逐滴注入 2 mL 正十二硫醇,在 N₂ 保护下进一步加热至 230 °C,磁力搅拌 60 min,得到 CIS 量子点溶液。将制得的乙酰丙酮锌溶液(4 mmol 的乙酰丙酮锌、1 mL 正十二硫醇以及 4 mL 十八烯混合制得)以 1 mL/min 的速率缓慢注入到 CIS 量子点溶液中,然后将温度升高至 240 °C,反应 60 min,待溶液冷却到 70 °C(冷却过程中不

停搅拌)后加入过量乙醇共沉淀。所得溶液用乙醇和三氯甲烷混合溶液反复清洗,即得到 CIS/ZnS 核壳结构量子点溶液。将制得的量子点通过旋涂仪均匀地旋涂于黄粉荧光粉 YAG:Ce³⁺ 薄层表面,先在 600 r/min 的转速下旋涂 9 s,然后在 2 000 r/min 的转速下旋涂 30 s,将旋涂后的白光 LED 置于 120 °C 烘箱中烘干。

量子点样品的紫外吸收光谱通过 Lambda950 紫外-可见吸收光谱仪测定。通过 F-4600 荧光分光光度计测定其荧光光谱,CIS 和 CIS/ZnS 量子点的荧光量子产率(QY)通过与罗丹明 6G(95%)(乙醇溶液,λ_{ex} = 500 nm)的荧光发射进行比较得到。量子点的发光颜色在 LEAC-280L 双波长紫外灯(365 nm)照射下观察。用匀胶旋涂仪(WS-650-23)进行量子点的旋涂,用直流稳压电源(久源电子 QJ2002A,供压范围 0 ~ 20 V)给白光 LED 供电,LED 器件的发光性能由积分球(MSPB-1750)进行测试。

3 结果与讨论

3.1 CuInS₂ 量子点的合成和光学特性

本文采用逐步热注射法合成 CIS 量子点,在合成 CIS 量子点的过程中,可以很明显地发现:随着温度的升高,反应体系逐渐由浑浊变得清澈,随后颜色依次变为淡黄、黄、红、黑,这说明 CIS 量子点的晶核在不断形成并长大^[12]。

3.1.1 Cu/In 原料比率的影响

在其他条件不变的情况下,通过固定 In 的含量、改变 Cu 的含量来调整 Cu/In 的比例,分别合成了 Cu/In 的量比为 1:1、1:2、1:4、1:6 的 CIS 量子点。图 1(a)展现了不同 Cu/In 比的 CIS 量子点的吸收光谱。随着 Cu 比率的下降,CIS 量子点的吸收峰发生了蓝移,这是由于 CIS 量子点的禁带宽度随着 Cu 比率的下降不断增大的结果^[13]。CIS 量子点的带隙由 S 3p 以及 Cu 3d 杂化轨道形成,不同的 Cu/In 比也对 CIS 量子点的最大价带能级产生了较大影响,因此,随着 Cu 比率的下降,杂化轨道中 Cu 3d 轨道数量逐渐减小,使得 CIS 量子点的最大价带能级不断下降,禁带宽度不断增大^[14-15]。从图 1(b)可以看出,不同 Cu/In 量比合成的 CIS 量子点的荧光发射峰均处于深红光区域(650 ~ 700 nm,λ_{ex} = 500 nm),随着 Cu 比率的下降,发射峰逐渐蓝移,这也是由于禁带宽度

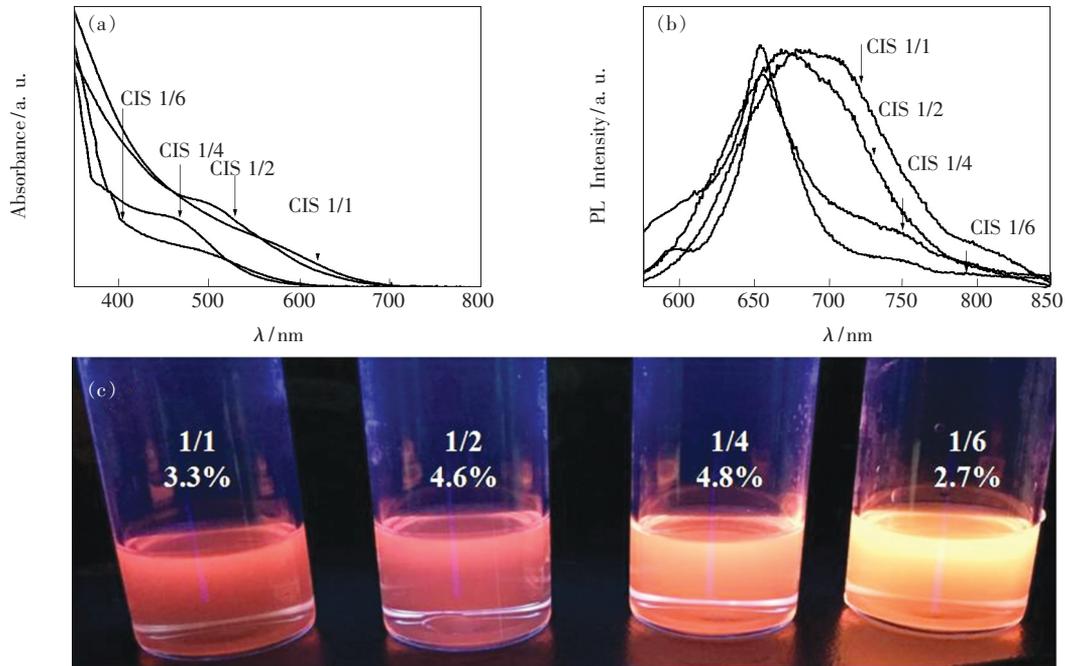


图1 不同 Cu/In 量比的 CIS QDs 的紫外吸收光谱(a), 500 nm 激发下发射光谱(b), 量子产率及在 365 nm 紫外灯照射下的照片(c)。

Fig. 1 Absorption spectra (a), emission spectra under 500 nm excitation (b), QYs and illumination photos under 365 nm UV lamp (c) of CIS QDs with various Cu/In molar ratios.

变大的原因。同时,随着 Cu/In 量比的减小, $\text{In}(\text{Ac})_3$ 对 CIS 的成核过程愈发重要,所合成的 CIS 量子点粒径逐渐变得均匀。Cu/In 量比为 1:6 和 1:4 的 CIS 比 1:2 和 1:1 的 CIS 具有更窄的发射峰,这是由于量子点的荧光发射峰的宽窄取决于它的粒径分布,粒径均一的量子点其激发跃迁所吸收的能量谱带窄,跃迁发射的能量谱带也窄,故有着较窄的荧光发射峰。图 1(c) 为 CIS 量子点在 365 nm 紫外灯照射下的照片,在图中嵌入了它们的量子产率。从图中可以发现,Cu/In 量比为 1:4 的 CIS 量子点具有最高的量子产率,这主要是由于电子-空穴对的复合几率增大造成的。这一结果与文献[16-17]中报道的结果相符。

3.1.2 成核时间的影响

在成核温度为 230 °C 时,控制其他条件不变,将成核时间分别设定为 10, 20, 40, 60, 80 min,所合成的 CIS 量子点的荧光性质变化情况如图 2(a) 所示($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$)。从图中可以发现,随着成核时间的增加,荧光峰的位置发生了红移(675 ~ 705 nm)。这说明随着回流时间的增加,CIS 纳米晶核逐渐变大,使得量子点的带隙逐渐变小,即量子点的量子尺寸效应^[18]。同

时可以发现,量子点的荧光强度随着成核时间的增加先升高后降低,在 60 min 时荧光强度最高。量子点荧光强度的这种变化可能是由于在成核的过程中,正十二硫醇(DDT)不断地释放硫源参与到 CIS 量子点的生长过程中,使荧光强度逐渐升高。当反应进行到 60 min 时,量子点生长基本完成,此时荧光强度达到最高。随着时间的推移,可能还有未完全反应的硫源继续释放并附着在 CIS 量子点表面,使其荧光发生部分猝灭,荧光强度逐渐下降。图 2(b) 为成核温度为 220 °C 时的 CIS 量子点的荧光强度和荧光峰位置的变化曲线,成核时间分别设定为 10, 30, 60, 90, 120 min。与 230 °C 时所得的样品相比,其发射峰的位置和量子点的荧光强度具有相似的变化规律,但荧光强度最大的量子点的成核时间却相差较大。上述结果表明,在反应温度一定时,延长量子点的成核时间,量子点的荧光发射峰会发生红移,并且荧光强度在一定范围内会显著增大,但调控作用相对有限^[19]。而不同反应温度下,量子点达到最大荧光强度的时间(即量子点生长完成的时间)不同,这表明成核温度对量子点的生长过程有着极其重要的影响。

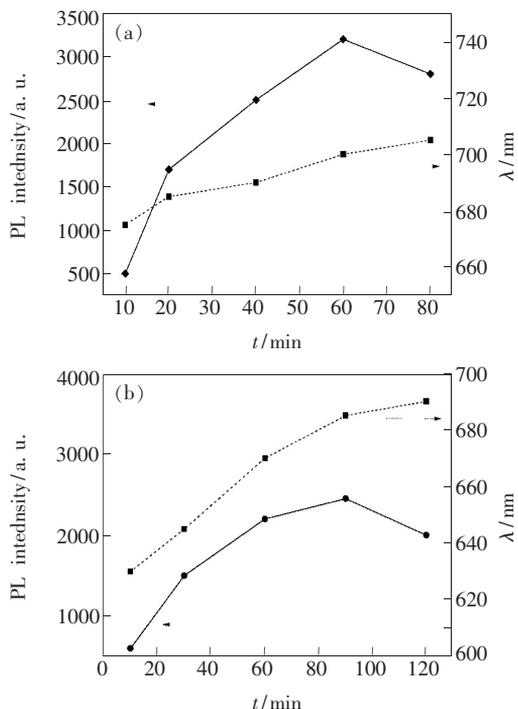


图 2 230 °C (a) 和 220 °C (b) 下合成的 CIS 量子点的荧光强度(实线)和荧光峰位置(虚线)随成核时间的变化曲线

Fig. 2 Time-dependent PL intensity (solid line) and wavelength (dash line) of CIS QDs at 230 °C (a) and 220 °C (b)

3.1.3 成核温度的影响

为了直观地表述成核温度对 CIS 量子点产物荧光特性的影响,我们选择了不同温度下的最佳实验条件(即获得最大荧光强度的成核时间)进行了对比实验,结果如图 3 所示。随着温度的升高,量子点的荧光强度先上升后下降,在 230 °C 时荧光强度达到最大,因此可以认为成核温度 230 °C、

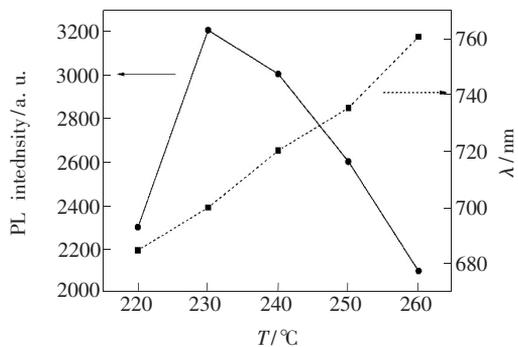


图 3 成核时间为 60 min 时,成核温度对 CIS 量子点荧光特性的影响。

Fig. 3 Temperature-dependent fluorescence properties of CIS QDs under 60 min reaction time

成核时间 60 min 为最佳实验条件。同时,可发现 CIS 量子点的荧光发射峰随着加热温度的升高发生红移,这是由于温度升高使正十二硫醇释放硫元素的速率增大,量子点的生长速度增加且粒径增大,从而使带隙变窄。

3.2 CIS/ZnS 核壳结构量子点的合成及光学特性

在量子点表面包覆一层带隙高的无机外壳,可以有效钝化量子点表面的缺陷,进而提高量子产率,并且有助于提升量子点的稳定性。本文选用 ZnS 作为外壳材料,对 CIS 量子点进行包覆,在 CIS 量子点基础上合成了 CIS/ZnS 核壳结构量子点。

图 4 (a) 展示了不同 Cu/In 量比的 CIS/ZnS 核壳结构量子点的紫外吸收光谱。与前面的 CIS/ZnS 量子点的紫外吸收光谱相比较,Cu/In 量比为 1:1、1:2、1:4、1:6 的 CIS/ZnS 量子点的吸收曲线都不同程度地向短波方向移动。这主要是由于在 CIS/ZnS 核壳量子点的生长过程中,窄带隙的 CIS 核量子点(禁带宽度 $E_g = 1.53$ eV)以及宽带隙的 ZnS 壳(禁带宽度 $E_g = 3.68$ eV)之间的阳离子相互扩散,从而在 CIS 量子点的生长表面形成合金材料,使得 CIS 核量子点的尺寸变小,从而导致了带隙增大,吸收峰蓝移^[11]。从图 4 (b) 以及图 4 (c) 中可以看出,CIS/ZnS 量子点的荧光强度以及量子产率较之前合成的 CIS 量子点有了很大的提升,这是由于 CIS 量子点具有非常高的比表面积,因此在量子点的表面造成了很多缺陷,导致量子点具有很低的荧光强度和量子产率。随着 ZnS 壳的生长,在 CIS 量子点表面不断进行着 CIS 和 ZnS 之间阳离子的相互扩散。ZnS 的生长以及阳离子的相互扩散使得 CIS 量子点的比表面积不断降低,同时表面缺陷也不断被消除,因此包覆 ZnS 后形成的核壳结构 CIS/ZnS 量子点的荧光强度以及量子产率有了较大的提升。

3.3 基于 CIS/ZnS QDs 的白光 LED

图 5 为在 YAG: Ce³⁺ 表面旋涂 CIS/ZnS QDs 制得的白光 LED 的电致发光(EL)光谱。450 nm 附近的峰来自于蓝光芯片,520 ~ 600 nm 的峰来自于 YAG: Ce³⁺ 荧光粉以及 CIS/ZnS 量子点。与纯 YAG: Ce³⁺ 白光 LED 的光谱比较可知,基于 CIS/ZnS 量子点的白光 LED 在发射波长上有了明显的红移,增加了红光成分,有效拓展了白光 LED

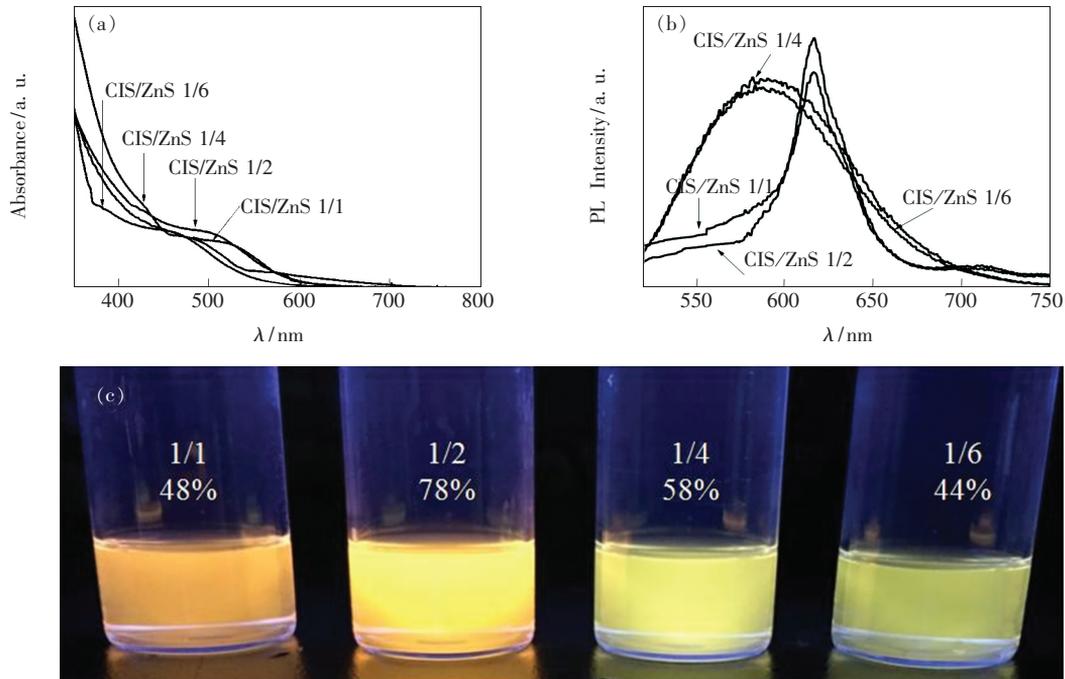


图 4 不同 Cu/In 量比的 CIS/ZnS QDs 的紫外吸收光谱(a), 500 nm 激发下发射光谱(b), 量子产率及在 365 nm 紫外灯照射下的照片(c)。

Fig. 4 Absorption spectra (a), emission spectra under 500 nm excitation (b), QYs and illumination photos under 365 nm UV lamp (c) of CIS/ZnS QDs with various Cu/In molar ratios.

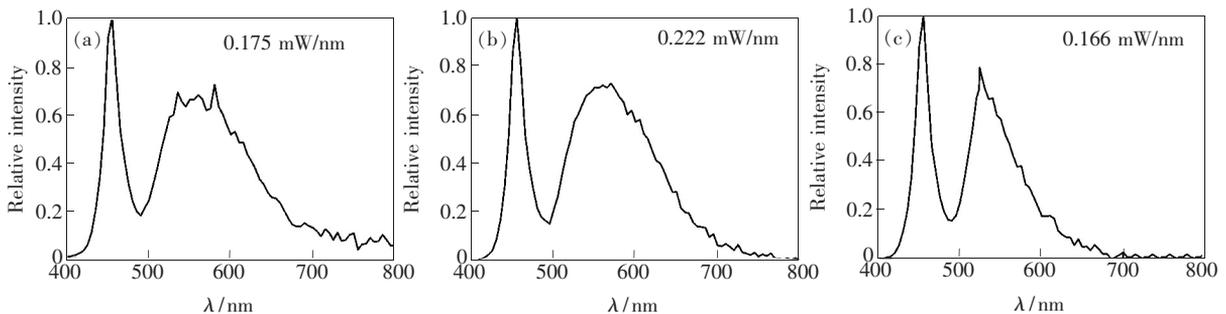


图 5 旋涂 1 mL(a), 2 mL(b) 和 0 mL(c) QDs 所制得白光 LED 的电致发光光谱。

Fig. 5 Electroluminescence spectra of CIS/ZnS QDs white LED spin-coated 1 mL(a), 2 mL(b) and 0 mL (c) QDs, respectively.

的光谱范围。在相同的 10 mA 工作电流作用下, 旋涂 2 mL CIS/ZnS QDs 制得的白光 LED(相对强度 0.222 mW/nm) 和旋涂 1 mL QDs 制得的白光 LED(相对强度 0.175 mW/nm) 都比纯 YAG 制得的 LED(相对强度 0.166 mW/nm) 具有更高的发光强度, 且旋涂 2 mL 的发光强度高于 1 mL。这说明在 LED 的发光过程中, 随着表面 QDs 含量的增加, 光子的传输和发射得到了有效的提高, 使得越来越多的光子能够辐射出来, 有效增强了白光 LED 的发光强度。同时, 在 10 mA 工作电流下, 通过旋涂 2 mL CIS/ZnS QDs 制得的白光 LED 器件发光效率达到了 244.58 lm/W, 较传统的白光

LED 而言, 发光效率有了较大的提升。

图 6 为在 YAG: Ce³⁺ 表面旋涂 CIS/ZnS QDs 制得的白光 LED 的色坐标图。与未旋涂 QDs 的白光 LED 相比, 随着表面 CIS/ZnS QDs 含量的增加, 白光 LED 的色坐标逐渐向红光方向发生偏移。这说明 CIS/ZnS QDs 的加入能有效增加白光 LED 的红光成分, 从而有效地改善颜色偏冷的不足, 使其向暖白光进行转移, 减轻对人眼的刺激。在工作电流为 10 mA 时, 表面旋涂 2 mL CIS/ZnS QDs 制得的白光 LED 具有相对较低的色温 5 213 K, 低于传统白光 LED 的 6 347 K。从图 6(d) 中可以看出, 传统的白光 LED(左侧 3 枚) 发出了偏冷

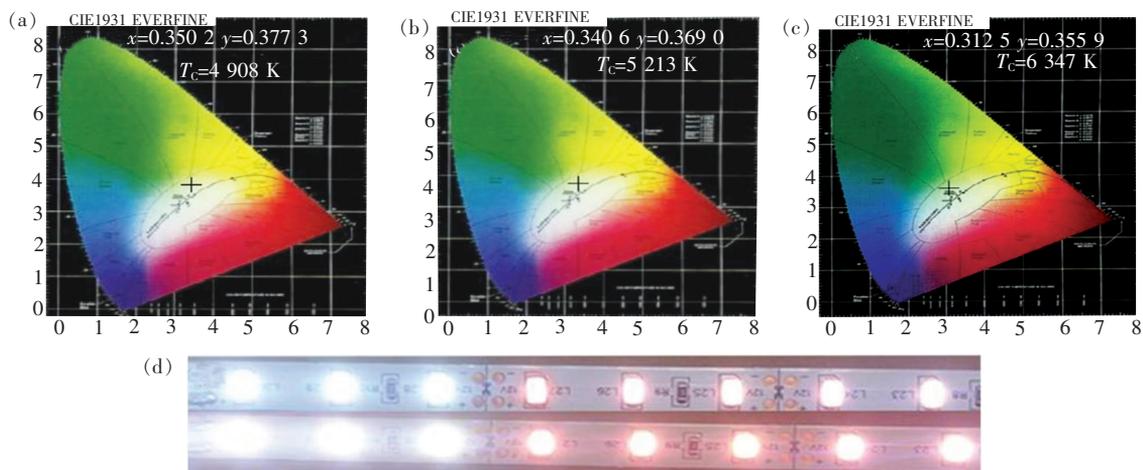


图 6 旋涂 1 mL(a)、2 mL(b)和 0 mL(c) QDs 所制得白光 LED 的色坐标图,以及传统白光 LED 与 CIS/ZnS QDs LED 的发光图(d)。

Fig. 6 Color coordinate diagram of CIS/ZnS QDs white LED spin-coated 1 mL(a), 2 mL(b) and 0 mL (c) QDs, and illuminated diagram of traditional white LED and CIS/ZnS QDs white LED(d).

的白光,而基于 CIS/ZnS QDs 制得的白光 LED 器件(右侧 5 枚)在相同的电压下,发光颜色明显向暖白光方向偏移,同时发光强度也没有明显的降低,说明 CIS/ZnS QDs 的加入能有效地改善传统白光 LED 颜色偏冷的不足。

4 结 论

采用逐步热合成法合成了 CIS 量子点以及

CIS/ZnS 核壳结构量子点,所合成的量子点具有荧光效率高、发射波长可调以及生物毒性低等特点。通过在传统的白光 LED 黄光荧光粉 YAG:Ce³⁺ 表面旋涂 CIS/ZnS 量子点,获得了具有较高发光效率的白光 LED 器件,很好地弥补了传统白光 LED 红光成分缺失以及颜色偏冷的不足,且白光 LED 的发光具有很好的稳定性。

参 考 文 献:

- [1] Arzu C, Ren L F, Wei N J, *et al.* Flexible quantum dot-PVA composites for white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(2):257-264.
- [2] Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, *et al.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(1):389-458.
- [3] Kamat P V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(48):18737-18753.
- [4] Smith A M, Duan H W, Mohs A M, *et al.* Bioconjugated quantum dots for *in vivo* molecular and cellular imaging [J]. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2008, 60(11):1226-1240.
- [5] Xie R, Rutherford M, Peng X G. Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(15):5691-5697.
- [6] Zhong H Z, Zhou Y, Ye M F, *et al.* Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(20):6434-6443.
- [7] Li L, Daou T J, Texier I, *et al.* Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: Cadmium-free quantum dots for *in vivo* imaging [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(12):2422-2429.
- [8] Li T L, Teng H. Solution synthesis of high-quality CuInS₂ quantum dots as sensitizers for TiO₂ photoelectrodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20:3656-3664.
- [9] Nose K, Soma Y, Omata T, *et al.* Synthesis of ternary CuInS₂ nanocrystals; phase determination by complex ligand species [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(13):2607-2613.

- [10] Woo S S, Heesun Y. Efficient white-light-emitting diodes fabricated from highly fluorescent copper indium sulfide core/shell quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(10):1961-1967.
- [11] Chen Y H, Zhang X, Zhou J, *et al.* Effect of red, green CdSe@ZnS quantum dots ratios on standard three-band white LED devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(8):992-997 (in Chinese).
- [12] Wen J Z, Qing L, Wen Y J, *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.
- [13] Chuang P H, Lin C C, Liu R S. Emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots: Structure, optical properties, and application in white light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *Appl. Mater. Interf.*, 2014, 6(17):15379-15387.
- [14] Uehara M, Watanabe K, Tajiri Y, *et al.* Synthesis of CuInS₂ fluorescent nanocrystals and enhancement of fluorescence by controlling crystal defect [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129(13):134709-1-6.
- [15] Kim Y K, Ahn S H, Chung K, *et al.* The photoluminescence of CuInS₂ nanocrystals: Effect of non-stoichiometry and surface modification [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22:1516-1520.
- [16] Chen B K, Zhong H Z, Zhang W Q, *et al.* Highly emissive and color-tunable CuInS₂-based colloidal semiconductor nanocrystals: Off-stoichiometry effects and improved electroluminescence performance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22:2081-2088.
- [17] Dai M L, Ogawa S, Kameyama T, *et al.* Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of nonstoichiometric AgInS₂ nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22:12851-12858.
- [18] Deng D W, Yu J S. Photoluminescence properties of citrate-stabilized water-soluble CdSe and CdSe/CdS quantum dots [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2008, 24(5):701-707 (in Chinese).
- [19] Qu L Z, Chen Z Q, Deng D W, *et al.* Oil-soluble CuInS₂/ZnS quantum dots and water transfer using temperature-sensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylamide-co-octadecyl acrylate) micelle [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2013, 29(7):1361-1368 (in Chinese).



艾哲(1991 -),男,湖北天门人,硕士研究生,2013年于湖北大学获得学士学位,主要从事白光LED方面的研究。

E-mail: aizhe111111@163.com



张亚非(1955 -),男,山东淄博人,长江学者,特聘教授,1994年于兰州大学获得博士学位,主要从事纳米电子材料与器件技术、纳米半导体集成电路及光电子技术等方面的研究。

E-mail: yfzhang@sjtu.edu.cn