

文章编号: 1000-7032(2018)05-0627-06

广色域钙钛矿量子点/荧光粉转换白光 LED

王 巍^{1,2,3,4}, 李 一^{2,3}, 宁平凡^{1,3,4*}, 牛萍娟^{1,3,4}, 刘宏伟^{2,3}, 詹和军¹

(1. 天津工业大学 电气工程与自动化学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 电子与信息工程学院, 天津 300387;

3. 天津工业大学 大功率半导体照明应用系统教育部工程研究中心, 天津 300387;

4. 天津工业大学 天津市电工电能新技术重点实验室, 天津 300387)

摘要: 报道了一种使用绿色 CsPb(Br_{0.75}I_{0.25})₃ 无机钙钛矿量子点 (PeQDs) 和红色 K₂SiF₆: Mn⁴⁺ (KSF) 荧光粉作为荧光转换材料实现广色域白光 LED 的方法。合成了绿色 CsPb(Br_{0.75}I_{0.25})₃ 量子点, 峰值波长为 526 nm, 半高宽度为 27 nm, 具有很好的单色性。采用蓝光 LED 芯片、红色 KSF 荧光粉和绿色 CsPb(Br_{0.75}I_{0.25})₃ PeQDs 组合能够覆盖 CIE 1931 颜色空间中很广的色域, 达到 NTSC 标准色域的 107%。利用丝网印刷和紫外固化工艺制作了 PeQDs 薄膜、KSF 薄膜和 PeQDs-KSF 混合薄膜, 与蓝光 LED 芯片组合得到了 3 种不同封装形式的白光 LED 器件。研究了不同封装形式对器件光学特性的影响, KSF 薄膜在外侧的样品光效最高, 为 102 lm/W, 色温为 7 100 K。

关键词: 钙钛矿量子点; CsPb(Br_{0.75}I_{0.25})₃; KSF; 广色域

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183905.0627

Perovskite Quantum Dot/Powder Phosphor Converted White Light LEDs with Wide Color Gamut

WANG Wei^{1,2,3,4}, LI Yi^{2,3}, NING Ping-fan^{1,3,4*}, NIU Ping-juan^{1,3,4}, LIU Hong-wei^{2,3}, ZHAN He-jun¹

(1. School of Electrical Engineering and Automation, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2. School of Electronics and Information Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

3. Engineering Research Center of High Power Solid State Lighting Application System,
Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

4. Tianjin Key Laboratory of Advanced Electrical Engineering and Energy Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

* Corresponding Author, E-mail: ningpingfan@126.com

Abstract: Perovskite quantum dots (PeQDs) are showing commercial promise for achieving wide color gamut in LCD displays for their tunable spectrum, high efficiency and much narrower FWHM emission spectrum than that of phosphors. We report a method to produce white light emitting LEDs (wLEDs) used for wide color gamut backlight using green light emitting CsPb(Br_{0.75}I_{0.25})₃ (CPBI) inorganic PeQDs and red light emitting K₂SiF₆: Mn⁴⁺ (KSF) phosphor powder as color conversion materials. CPBI PeQDs with emission peak wavelength of 526 nm and FWHM of 27 nm were successfully synthesized. The color points of the blue LED, the CsPb(Br_{0.75}I_{0.25})₃ PeQDs and the KSF powder in the CIE 1931 color space yield a wide color gamut covering 107% of the NTSC standard. PeQDs, KSF and PeQDs-KSF conversion films were fabricated by screen printing and UV curing processes. Three kinds of wLEDs with different package structure were produced using blue LED

收稿日期: 2017-09-04; 修订日期: 2017-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(61605145, 61575144); 天津市应用基础与前沿技术研究计划(15JCQNJC41800); 天津市高等学校创新团队培养计划(TD13-5035)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61605145, 61575144); Application Foundation and Frontier Technology Research Program of Tianjin(15JCQNJC41800); Program for Innovative Research Team in University of Tianjin(TD13-5035)

chip and conversion films. Lighting properties of these devices were discussed and the sample with KSF film on the surface showed the optimum lumen efficiency of 102 lm/W and color temperature of 7 100 K.

Key words: perovskite quantum dots; $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$; KSF; wide color gamut

1 引 言

白光发光二极管(wLEDs)在显示器背光领域的广泛应用使得液晶显示器的图像质量得到了显著提高^[1]。目前,用做背光源的wLEDs主要是由蓝光LED芯片与一种或多种荧光粉组合而成,由芯片发出的蓝光与荧光粉发出的光(如黄光、红光等)混合得到白光^[2]。显示应用希望拥有高颜色饱和度,理想的光谱是由对应于RGB三原色的单色光组成,红光为630 nm、绿光为532 nm、蓝光为473 nm。目前用于wLEDs的荧光粉(如YAG:Ce³⁺)大都具有较宽的发射光谱,现实中往往还需要使用滤光片才可以得到显示所需的单色光。这一方面对滤光片的特性有很高的要求,另一方面为了得到高的颜色饱和度需要过滤掉很大一部分光谱成分造成了能源浪费。减小发射光谱带宽既能够增大显示器的色域、提高颜色饱和度,又能够避免滤光片滤掉过多的光谱,提高能源利用效率。基于这种现状,窄光谱发射的荧光转换材料成为了显示背光用wLEDs领域的研究热点。

窄发射光谱荧光粉研究已经取得了一些进展,多个绿色(如: β -Sialon)和红色(如: $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSF))荧光粉体系的性能都有显著提高^[3-4]。此外,与传统荧光粉相比,半导体胶体量子点作为一种新型波长转换材料具有发射光谱窄、量子产率高、容易与器件集成等优良特性,并且可以通过改变尺寸来调控其光学与电学性质^[5-6]。这些卓越的特性使其在激光、LED、光伏器件、光电传感器以及生物检测等不同领域都有很大应用价值,发射光谱窄的特性更使其在显示背光领域受到了广泛关注^[7]。近期在提高稳定性方面的研究进展也使得量子点在与普通稀土掺杂荧光粉的竞争中的短板逐渐补齐、优势更加突出^[8-10]。CdSe由于出色的转换效率和光谱特性是目前应用最多的量子点^[11]。然而,由于含有Cd元素,将使其在未来的诸多应用场景中受到限制。

近期的研究进展表明,无机 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)钙钛矿量子点(PeQDs)具有窄发射光谱、高量子产率(0.5~0.9)和短光子寿命等优良特性,被认为是稀土掺杂荧光粉和含Cd量子点的理想替代材料^[12-17]。南京理工大学报道了使用绿色和红色 CsPbX_3 PeQDs/PMMA薄膜作为荧光转换材料的wLEDs器件,得到的色域显著大于NTSC的标准色域^[18-19]。韩国学者报道了蓝光LED激发5种颜色无机钙钛矿量子点的白光LED,色域达到了NTSC标准色域的145%^[20]。

量子点在wLEDs背光中的应用主要采用远程激发的形式,首先量子点与聚合物共混后制得薄膜结构,然后将成型的量子点膜片置于显示器导光板前侧或贴合于提前准备好的LED支架上。薄膜通常由不少于两种颜色的量子点或者量子点与荧光粉的混合物构成^[21]。国内外已有多个课题组在CdSe量子点与荧光粉的封装结构对器件的颜色特性、光输出效率、温度分布、长期稳定性等方面的影响开展了研究,这些研究结果为量子点wLEDs的应用设计提供了重要指导^[21-23]。然而,关于全无机钙钛矿量子点/荧光粉转换wLEDs的研究还很不充分。

本文中,我们合成了绿色 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ (CPBI)量子点,并使用该量子点与红色KSF荧光粉制作了PeQDs薄膜、KSF薄膜和PeQDs-KSF混合薄膜。将这些薄膜与蓝光芯片组合封装形成wLEDs,分析了不同封装结构对wLEDs发光特性的影响。

2 实 验

2.1 合成绿色CPBI量子点

首先制备油酸铯前驱液,将0.08 g Cs_2CO_3 、3 mL十八稀(ODE)和0.25 mL油酸(OA)在氮气保护下加热至150 °C直至 Cs_2CO_3 完全反应。然后将5 mL ODE、0.141 mmol PbBr_2 和0.047 mmol PbI_2 放入三口烧瓶内,在 N_2 气氛下120 °C时快速注入0.5 mL OA和0.5 mL油酸胺,保持磁力搅

拌, PbBr_2 和 PbI_2 粉末完全溶解后升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 再取上述油酸铯前驱液 0.4 mL 快速注入到烧瓶中。保持 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 min 后将含有 CPBI 的反应混合物采用冰水浴快速冷却。进行 3 次离心纯化后将 CPBI 溶于正己烷中。

2.2 wLEDs 封装

首先将紫外固化胶以 4% 的质量分数溶于甲苯中, 然后分别加入 CPBI 量子点溶液、KSF 荧光粉或者两者的混合物。充分混合均匀后在真空箱中静置 3 h 排出有机溶剂。利用丝网印刷工艺将得到的胶体在干净的玻璃基片上涂覆成膜, 然后用 365 nm 的紫外光照射使其固化得到荧光薄膜。成膜工艺过程如图 1(a) 所示。图 1(b) 为 PeQDs 薄膜、KSF 薄膜和 PeQDs-KSF 混合薄膜在 365 nm 紫外光激发下的照片。PeQDs 薄膜厚度为 $300\text{ }\mu\text{m}$, CPBI 量子点的浓度为 $5.3\text{ mg}/\text{cm}^3$; KSF 薄膜厚度为 $300\text{ }\mu\text{m}$, KSF 荧光粉的浓度为 $65\text{ mg}/\text{cm}^3$; PeQDs-KSF 混合薄膜的厚度为 600 nm , 其中 CPBI 量子点的浓度为 $2.65\text{ mg}/\text{cm}^3$ 、KSF 荧光粉的浓度为 $32.5\text{ mg}/\text{cm}^3$ 。

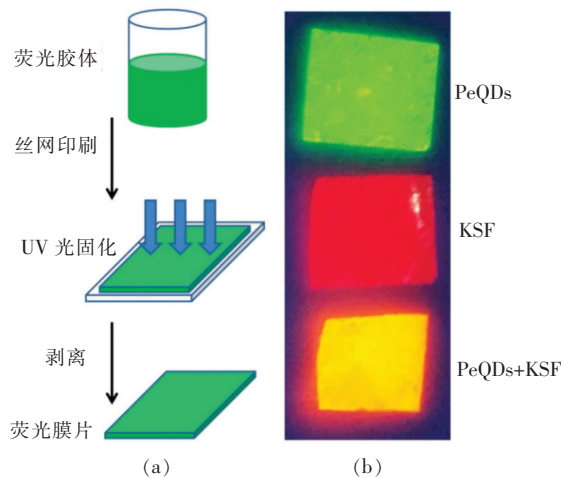


图 1 (a) 荧光薄膜的成膜工艺流程; (b) 365 nm 紫外光激发下的 PeQDs 薄膜、KSF 薄膜和 PeQDs-KSF 混合薄膜。

Fig. 1 (a) Schematic illustration of processing phosphor films. (b) PeQDs, KSF and PeQDs-KSF films excited by 365 nm UV light.

wLEDs 封装时先向支架碗杯内填充有机硅胶, 然后把制得的荧光薄膜贴在器件上表面, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热固化 30 min 。封装样品有 3 种形式, 如图 2 所示。第一种采用 PeQDs-KSF 混合薄膜作为光致发光层, KSF 与 PeQDs 均匀分散在薄

膜中; 第二种结构为 PeQDs 薄膜在上 KSF 薄膜在下, LED 芯片发出的蓝光先激发 KSF 再激发 PaQDs, 第三种结构为 KSF 薄膜在上 PeQDs 薄膜在下, 蓝光透过的顺序与第二种结构相反。

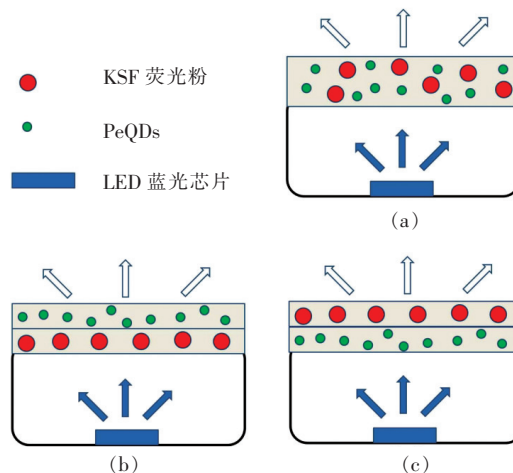


图 2 wLEDs 3 种封装结构示意图。(a) PeQDs-KSF 混合薄膜; (b) PeQDs 薄膜在外侧; (c) KSF 薄膜在外侧。

Fig. 2 Schematic showing three packaging types of wLEDs. (a) PeQDs-KSF hybrid films. (b) PeQDs-on-KSF type. (c) KSF-on-PeQDs type.

2.3 测试与表征

使用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测试 CPBI PeQDs 的吸收光谱, 使用爱丁堡 FS-5 荧光光谱仪与积分球测试 CPBI PeQDs 的 PL 光谱和绝对量子产率, 使用 Zolix Scan PL 光谱测试系统测试 KSF 荧光粉的激发光谱和 PL 光谱, 所有测试均在室温下进行。使用 HAAS-2000 光谱辐射计与积分球测试蓝光 LED 与 wLEDs 样品的光学性能。

3 结果与讨论

3.1 PeQDs 薄膜与 KSF 薄膜的光学性能

合成的 CPBI PeQDs 的吸收光谱、PL 光谱如图 3 所示。PL 峰值波长为 526 nm , 样品发光为绿色, 绝对量子产率为 47% , 发光峰的半高宽度 (FWHM) 为 27 nm , 说明使用该方法合成的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ 量子点具有很好的发光单色性。 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ PeQDs 的吸收光谱与 PL 光谱在 500 nm 附近有部分重合, 该波段附近更容易发生自吸收, 从而降低光转换效率。光转换的过程中损失的能量会转变成成为热量, 由于有机硅胶的导热性能较差热量不能及时导出从而会引起 PeQDs

附近区域温度升高。图 3 还显示了 KSF 的激发光谱与 PL 光谱, KSF 发光为红色, PL 光谱主要有 3 个发光峰组成, 最强发光峰波长为 631 nm, 两个强度稍弱的发光峰波长分别为 613 nm 和 647 nm。最强激发波长为 455 nm, 与我们选用的 460 nm 的蓝光芯片波长相近。KSF 的吸收光谱与 CPBI PeQDs 的 PL 光谱的重合范围很小, 因此 PeQDs 发出的光被 KSF 二次吸收部分也会很微弱。

在不使用滤光片的情况下, 由 LED 芯片发出

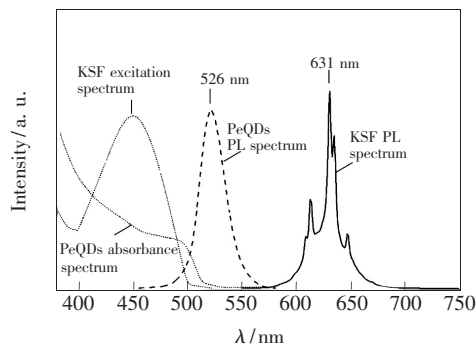


图 3 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ PeQDs 的吸收光谱、PL 光谱和 KSF 的激发光谱、PL 光谱。

Fig. 3 Absorbance and PL spectra of $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ PeQDs, excitation and PL spectra of KSF.

的蓝光、KSF 发出的红光和 CPBI PeQDs 发出的绿光所对应色坐标在 CIE 1931 颜色空间中围成的色域如图 4 所示。从图中可以看出, 采用蓝光 LED 芯片、KSF 红色荧光粉和 CPBI 绿色 PeQDs 组合能够覆盖很广的色域, 达到 NTSC 标准色域的 107%。因此, 使用该方案为 LCD 显示器提供背光可以产生更丰富的色彩体验。

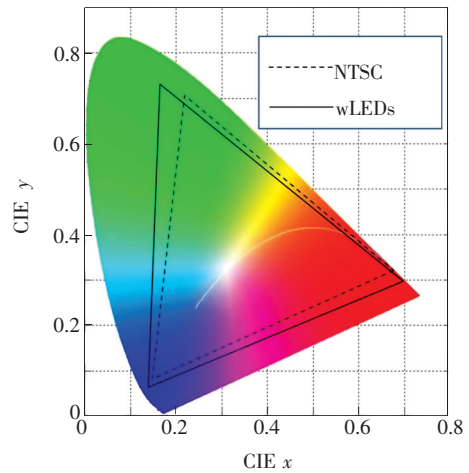


图 4 CIE 1931 颜色空间中 PeQDs-KSF wLEDs 的色域与 NTSC 标准色域

Fig. 4 Color gamut of PeQDs-KSF wLEDs and NTSC standard in CIE 1931 color space

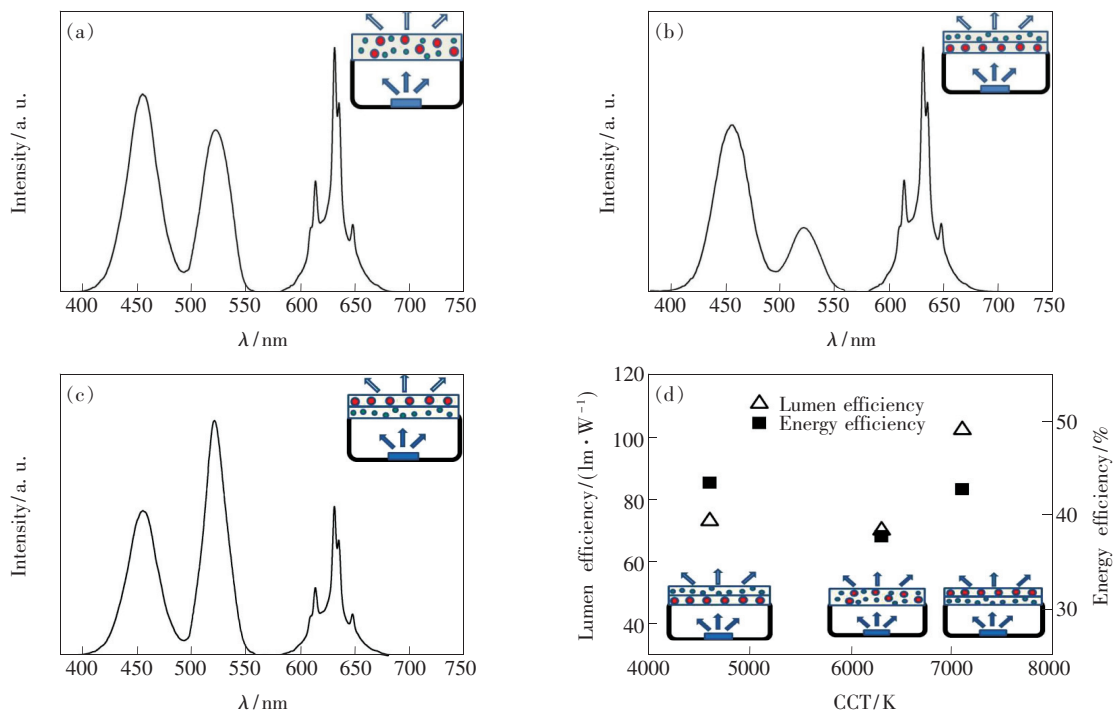


图 5 3 种封装结构 wLEDs 器件的光谱、发光效率、能量效率与相关色温。

Fig. 5 Emission spectrum, lumen efficiency, energy efficiency and CCT of three kinds of wLEDs with different package structure.

3.2 封装结构对 wLEDs 光学性能的影响

为了研究 CPBI PeQDs 与 KSF 荧光粉的不同组合形式对 wLEDs 器件发光特性的影响,分别对 PeQDs-KSF 混合薄膜、PeQDs 薄膜在外侧、KSF 薄膜在外侧 3 种封装结构 wLEDs 的光谱、发光效率和色温进行了测试分析,驱动电流为 100 mA。图 5(a)~(c)分别为 3 种封装结构 wLEDs 的光谱,图 5(d)为色温与光效。从光谱图可以看出,虽然 3 种结构的 wLEDs 使用的蓝光芯片相同、荧光转换膜厚度相同、含有 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ PeQDs 与 KSF 荧光粉的量相同,但是得到的光谱却差异明显。这是因为在不同的封装结构中蓝光光子激发荧光材料的顺序不同转化产生的红光与绿光光子数就不同,同时光子在薄膜中的散射与自吸收过程也不一样。如 PeQDs 薄膜在外侧与 KSF 薄膜在外侧的样品相比红色光谱强度较高而绿色光谱强度较低,这是因为 PeQDs 薄膜在外侧时蓝光先穿过 KSF 薄膜,一部分蓝光被 KSF 吸收转换为红光,然后红光与剩余的蓝光一起入射到 PeQDs 薄膜中,由于 KSF 发出的红光远离 PeQDs 的吸收波长范围,该过程中

仅部分蓝光被 PeQDs 吸收转换为绿光,因此最终得到的光谱中绿光成分较少。

由图 5(d)可知,3 种结构中 KSF 薄膜在外侧的样品光效最高,为 102 lm/W,色温为 7 100 K。KSF 在外侧和 PeQDs 在外侧的 wLEDs 器件的能量效率相近,分别为 42.7% 和 43.4%,使用 PeQDs-KSF 混合薄膜的器件能量效率较低为 37.7%,这可能是由于 PeQDs 发出的光受到 KSF 荧光粉颗粒的散射增强了光子的非辐射自吸收和二次吸收引起的^[21]。

4 结 论

本文研究了 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ PeQDs 与 KSF 荧光粉转换 wLEDs 器件。结果表明,采用蓝光 LED 芯片、KSF 红色荧光粉和 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25})_3$ 绿色 PeQDs 组合能够覆盖 NTSC 标准色域的 107%。通过对比不同的封装结构可知,KSF 薄膜在外侧的样品光效最高,为 102 lm/W,色温为 7 100 K。综上所述,使用该方案为 LCD 显示器提供背光可以在产生更丰富的色彩体验的同时达到节约能源的效果。

参 考 文 献:

- [1] 马红星, 陆小松. 满足夜视兼容显示应用的三基色 LED 背光配色方法 [J]. 液晶与显示, 2015, 30(2):365-368.
MA H X, LU X S. Color matching of LED backlight based on three primary colors for NVIS compatible display [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2015, 30(2):365-368. (in Chinese)
- [2] SMET P F, PARMENTIER A B, POELMAN D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(6):R37-R54.
- [3] SIJBOM H F, VERSTRAETE R, JOOS J J, et al. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(9):3332-3365.
- [4] CHUNG J H, RYU J H. Photoluminescence and LED application of $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ green phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2012, 38(6):4601-4606.
- [5] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nat. Photon.*, 2013, 7(1):13-23.
- [6] NING P F, ZHANG C Y, LIU J G, et al. Photoluminescence and thermal stability of Mn^{2+} -doped CdSe/CdS/ZnS quantum dots [C]. *Proceedings of The 13th China International Forum on Solid State Lighting, Beijing, China*, 2016:63-65.
- [7] 季洪雷, 周青超, 潘俊, 等. 量子点液晶显示背光技术 [J]. 中国光学, 2017, 10(5):666-680.
JI H L, ZHOU Q C, PAN J, et al. Advances and prospects in quantum dots based backlights [J]. *Chin. Opt.*, 2017, 10(5):666-680. (in Chinese)
- [8] LUO Z Y, XU D M, WU S T. Emerging quantum-dots-enhanced LCDs [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(7):526-539.
- [9] WOOD V, BULOVIĆ V. Colloidal quantum dot light-emitting devices [J]. *Nano Rev.*, 2010, 1(1):5202-1-7.
- [10] SUPRAN G J, SHIRASAKI Y, SONG K W, et al. QLEDs for displays and solid-state lighting [J]. *MRS Bull.*, 2013, 38(9):703-711.
- [11] CHEN W, CAO W Q, HAO J J, et al. Synthesis of high-quality and efficient quantum dots with inorganic surface

- passivation in a modified phosphine-free method [J]. *Mater. Lett.*, 2015, 139:98-100.
- [12] HAO J J, ZHOU J, ZHANG C Y. A tri-n-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesis multilayered core-shell CdSe-ZnS quantum dots with extremely high quantum yield [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(56):6346-6348.
- [13] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.
- [14] KIM Y, YASSITEPE E, VOZNYI O, *et al.*. Efficient luminescence from perovskite quantum dot solids [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2015, 7(45):25007-25013.
- [15] YAKUNIN S, PROTESESCU L, KRIEG F, *et al.*. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6:8056-1-8.
- [16] 余彬海, 颜才满, 饶龙石, 等. 高质量钙钛矿量子点薄膜制备及性能研究 [J]. *光子学报*, 2018, 47(2):0231001. YU B H, YAN C M, RAO L S, *et al.*. Study on fabrication technology and properties of high quality perovskite quantum dots film [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2018, 47(2):0231001. (in Chinese)
- [17] PARK Y S, GUO S J, MAKAROV N S, *et al.*. Room temperature single-photon emission from individual perovskite quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10):10386-10393.
- [18] WANG Y, LI X M, SONG J Z, *et al.*. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7101-7108.
- [19] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.*. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7162-7167.
- [20] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.*. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15):2435-2445.
- [21] YOON H C, KANG H, LEE S, *et al.*. Study of perovskite QD down-converted LEDs and six-color white LEDs for future displays with excellent color performance [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2016, 8(28):18189-18200.
- [22] ABE S, JOOS J J, MARTIN L I D J, *et al.*. Hybrid remote quantum dot/powder phosphor designs for display backlights [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2017, 6:e16271.
- [23] XIE B, CHEN W, HAO J J, *et al.*. Structural optimization for remote white light-emitting diodes with quantum dots and phosphor: packaging sequence matters [J]. *Opt. Express*, 2016, 24(26):A1560-A1570.



王巍(1970 -),男,吉林省吉林市人,博士,教授,2006年于北京理工大学获得博士学位,主要从事半导体照明方面的研究。

E-mail: wangweibit@163.com



宁平凡(1982 -),男,山东济宁人,博士,讲师,2012年于天津大学获得博士学位,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail: ningpingfan@126.com