

量子点转化LED封装的进展与展望

朱永明, 谢斌, 罗小兵*

华中科技大学能源与动力工程学院热封装实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: luoxb@hust.edu.cn

2016-07-10 收稿, 2016-08-19 修回, 2016-08-21 接受, 2016-10-17 网络版发表

国家自然科学基金(51576078, 51376070)和国家重点基础研究发展计划(2011CB013105)资助

摘要 量子点转化发光二极管(quantum dots converted light-emitting diode, QCLED)是一种将量子点封装于发光二极管(LED)的新型发光器件, 其中量子点作为一种新型的光转换材料, 具有光谱可调、半峰宽较窄、量子产率高等优点, 可以使QCLED获得高显指、高饱和性、宽色域的出光, 成为近年来在照明和背光领域研究和应用的热潮. 不同于传统荧光粉, 量子点通常只能存活于液体或者固体基质中, 其最常用的封装形式为与高聚物共混成膜, 然后封装于LED中. 但是在封装过程中如下4个关键问题: (1) 量子点与高聚物的共混过程中会遇到兼容性问题, 这将导致成膜合格率差、量子点团聚、量子点荧光猝灭等问题; (2) QCLED的热可靠性较差, 温度升高将导致量子点表面配体会发生脱落或者失效, 暴露出表面缺陷, 造成可逆或不可逆的荧光效率降低; (3) 氧气、湿气可靠性较差, 氧气与湿气会渗透至膜片内的量子点表面, 并与配体或表面原子发生不可逆反应, 造成膜片的光学效果退化; (4) QCLED的组分光谱往往为3种或4种, 需要有两种以上的量子点进行混合封装, 为了满足高显指、高光效等目标, 需要对各组分光谱的光学参数与组分之间的搭配进行优化, 以期理论指导实际封装, 获得高性能QCLED. 本综述针对上述问题进行阐述, 并对相应的解决方案进行了总结, 对高性能QCLED的光谱优化方法进行了总结与展望.

关键词 QCLED, 封装, 兼容性, 可靠性, 光谱优化

量子点是一种纳米量级的半导体材料, 呈球体或类球体, 通常分散于固体或液体基质中. 图1(a)为常见的CdSe基核壳结构量子点的结构示意图, 由CdSe核心与三层壳层组成, 其外表面常覆盖有机配体. 其构成原子数量有限, 故能级呈分裂状态, 可以吸收短波光光子, 并在能级之间发生跃迁并释放长波光光子^[1]. 作为一种新型波长转换材料, 量子点具有以下优点: (1) 激发光波长可以通过改变粒径来调节, 例如, 图1(b)为CdSe基核壳结构量子点胶体在紫外光照射下的荧光图, 当粒径从1.7 nm增加到5.0 nm时, 量子点的发射光谱峰值波长由470 nm逐渐增大为630 nm^[2]; (2) 与传统荧光粉相比, 单色量子点的

激发光谱FWHM(full width at half maximum, 半峰宽)非常窄, 比如图1(c)为红色量子点的激发光谱, 其半峰宽仅为30 nm; (3) 与有机染料相比, 量子点的转换效率更高, 稳定性更好^[1~6]. 因此为了提高白光LED的显色性和饱和性, 拓宽色域, 量子点被作为一种传统荧光粉的替代品, 越来越多地封装于LED中^[1,3].

在白光LED照明领域中, 目前应用最广的波长转换材料为钇铝石榴石黄色荧光粉(YAG:Ce³⁺)^[7~9], 由于该荧光粉白光LED的光谱中缺少红光成分, 其显色指数(CRI)通常较低, 无法还原红色物体的真实色彩. 为了获得提高白光LED的显色性能, 一种方法是将红色荧光粉添加于LED中, 与黄色荧光粉混合,

引用格式: 朱永明, 谢斌, 罗小兵. 量子点转化LED封装的进展与展望. 科学通报, 2017, 62: 659–673

Zhu Y M, Xie B, Luo X B. Progress and expectation of quantum dots converted light emitting diode package (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 659–673, doi: 10.1360/N972016-00158

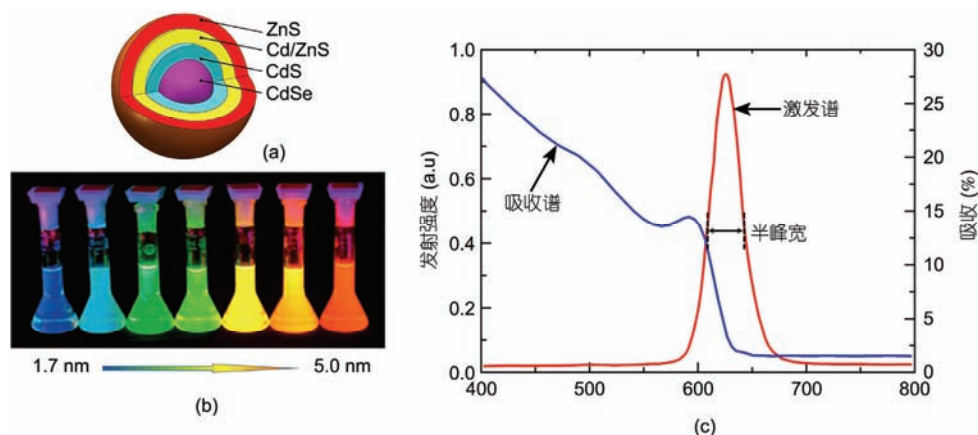


图1 (网络版彩色)(a) CdSe基核壳结构量子点的结构简图; (b) 该量子点于紫外光照射下的荧光图, 其粒径为 1.7~5.0 nm^[2]; (c) 625 nm CdSe基核壳结构量子点的吸收与发射谱

Figure 1 (Color online) (a) Structural diagram of CdSe-based core-shell QDs; (b) picture of QDs solution exposed in ultraviolet, whose diameters are 1.7–5.0 nm^[2]; (c) absorption and emission spectrum of 625 nm CdSe-based QDs

但是因为红色荧光粉的效率较低, 使得高显指LED的发展受到了制约^[10,11]. 而量子点的发射光谱因其尺寸效应而方便可调, 仅通过调节粒径即可实现主波长在整个可见光谱区域的覆盖, 因此可以根据显指要求灵活调节单色量子点的粒径, 使得QCLED的光谱更加真实地还原物体的原始色彩, 理论上其显色性可以接近太阳光. 比如, Lin等人^[12]将红、黄、橙三色量子点按照一定比例混合封装于LED中, 获得了色温3500 K, CRI=90的优质出光; 而Siffalovic等人^[13]将红色量子点与黄色荧光粉共同封装于LED中, 同样获得了色温3237 K, CRI=90的出光. 图2为白炽灯、传统LED与QD VISION公司QCLED的照明效果图^[14], 显然QCLED灯光下的实物颜色更加真实. 因

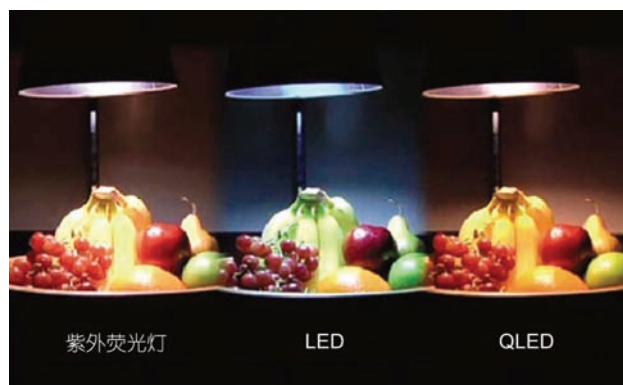


图2 (网络版彩色)白炽灯、白光LED与QCLED的显色性效果图^[14]

Figure 2 (Color online) Picture of color rendering performance of filament lamp, white LED and QCLED^[14]

此, 随着用户对光学性能要求的提高, QCLED具有广阔的发展潜力.

另一方面, 在LED背光领域中, 传统荧光粉的半峰宽通常大于80 nm, 饱和度较差, 通常仅能覆盖NTSC(国家电视系统委员会)标准色域的80%左右; 而量子点的半峰宽通常为30~40 nm, 色纯度高, 同时其发射的光谱范围更大, 所以QCLED所能覆盖的颜色范围可大幅超过NTSC标准色域范围(可达到126%)^[15,16], 比传统LED更适合用于背光光源. 图3为QCLED背光与普通LED背光的效果对比图, 可以发现图3(b)的色彩更加饱满鲜艳, 表达的颜色也更加丰富^[17].

目前, II-VI族量子点^[18]、III-V族量子点^[19]和I-III-VI族量子点^[20]等的合成技术取得了诸多进展, 但量子点应用于实际LED封装时还面临很多挑战, 比如量子点与高聚物基质的兼容性较差, 热稳定较差, 对氧气、湿气的抵抗性较差等, 这吸引了众多学者对QCLED进行研究. 在本综述中, 我们将对QCLED的



图3 (网络版彩色)液晶显示屏效果对比图. (a) 以传统荧光粉LED作背光; (b) 以QCLED作背光^[17]

Figure 3 (Color online) Comparison chart of liquid crystal display employing white LED (a) and QCLED as light source (b)^[17]

封装方法和面临的问题进行系统的阐述: (1) 对QCLED的封装过程进行简要介绍; (2) 对封装中存在的问题进行剖析, 并归纳目前的进展; (3) 对高品质QCLED的发展趋势作了展望。

1 QCLED的封装简介

典型的QCLED结构如图4所示(但不限于图中结构), 通常由LED芯片、量子点复合物(量子点-高聚物或者量子点-荧光粉-高聚物)、反光杯、热电连接部件等结构组成, 其中量子点复合物是以膜片的形式进行封装. 其合成白光的原理为: 蓝光LED芯片发射蓝光, 激发复合物中的量子点, 使得量子点发生能级跃迁并发射波长较长的可见光, 通常该发射光为绿光、黄光、红光中的一种或者组合, 之后与透射的蓝光混合成白光. 其中起到波长转换作用的材料, 除了量子点之外, 量子点+荧光粉也是常用的方式之一. 典型的QCLED封装方法如图5所示, 具体流程如下:

(1) 量子点与基质的共混: 若基质为可溶高聚物(如聚甲基丙烯酸甲酯PMMA、聚苯乙烯PS等), 可将高聚物利用有机溶剂(通常为氯仿、甲苯等)充分搅拌溶解, 并与量子点溶液充分混合, 形成量子点-高聚物混合溶液; 若基质为不溶高聚物(如硅胶等), 可将量子点溶液直接与硅胶混合, 形成硅胶混合液(图5(a)).

(2) 量子点成膜: 根据基质的种类, 量子点成膜的方法可分为以下几种: 物理沉降法^[21,22]、电化学反应法^[23~25]、紫外光固化法^[26~28]、热催化固化法^[29~32]等. 针对步骤(1)中的量子点-高聚物混合溶液, 可使

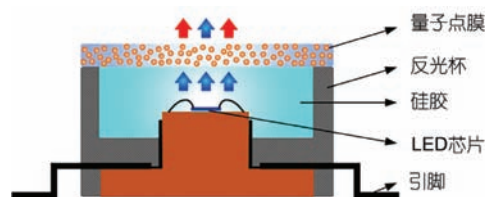


图4 (网络版彩色)典型QCLED的封装结构

Figure 4 (Color online) Package structure of typical QCLED

用物理沉降法: 利用超声将上述混合溶液中的气泡尽数除去, 然后将其倒入模具中. 待其中的有机溶剂完全挥发之后, 即获得量子点与高聚物的聚合物, 即量子点膜. 而针对步骤(1)中的硅胶混合液, 可使用热催化固化法: 在真空箱中将其中的空气和有机溶剂尽数抽除, 之后在固化炉中加热固化, 即得到量子点膜(图5(b)).

(3) 封装: 将成型的量子点膜片贴合于提前准备好的LED支架上(省略介绍回流焊接、金线键合等工序), 芯片与量子点膜之间可以灌封硅胶, 也可留有空气间隙(图5(c)).

(4) 灌封硅胶保护: 贴合之后在其上部点涂硅胶, 形成硅胶保护层, 可避免接触式的物理损伤和气体氧化等问题, 也可起到整合光形的作用(图5(d)).

2 QCLED封装中的关键问题与解决方案

在上述封装流程中, 每一步存在的挑战都将影响到QCLED的最终效果. 例如, 量子点与基质的兼容性问题会影响到成膜的合格率与膜片光学效果; 膜片的热可靠性和氧气、湿气可靠性会影响到

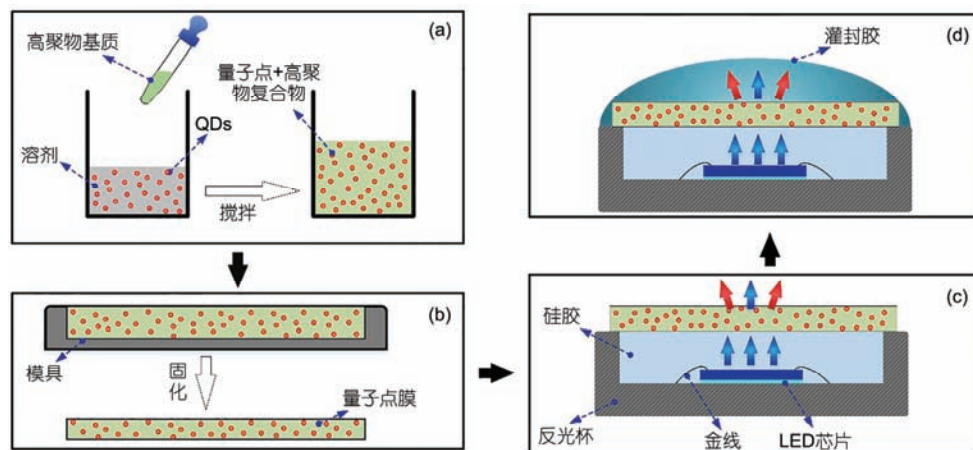


图5 (网络版彩色)典型QCLED的封装流程

Figure 5 (Color online) Common package process of QCLED

QCLED的使用寿命;各组分量子点的光谱结构会影响到QCLED的出光质量.下面将针对QCLED封装中存在的关键问题和相应的解决方案进行具体阐述.

2.1 兼容性问题

在成膜过程中,量子点与基质兼容性的较差会带来许多问题:量子点团簇、催化剂中毒等.首先,量子点一旦发生团簇,量子点之间的能级就会发生重叠,减少发生辐射弛豫的概率,进而降低光转换效率,甚至发生荧光猝灭.同时,团簇后的量子点团,其粒径量级要大于发生瑞利散射的尺寸量级,会导致复合物的透明度降低,进而影响量子点膜的透光效率.再者,当使用热固化法配置硅胶基量子点膜片时,量子点中游离的氮、硫、磷元素会使得硅胶中的铂催化剂中毒^[33],失去催化效果,使得硅胶混合物难以固化,导致量子点膜片配置失败.所以配置均一、稳定的量子点膜是封装过程中首先面临的挑战.为了维持量子点本身的发光性能,通常解决该问题的基本途径为保持量子点的核心与壳层不变,而将优化的焦点集中在外层的配体以及量子点与基质的结合方式^[34,35].具体方法可以分为以下几种:对量子点表面配体进行修饰,提高兼容性;对量子点进行表面钝化,降低量子点表面活性;将量子点融入高聚物微球,实现量子点与基质之间的物理分隔.

2.1.1 量子点配体修饰——促进高聚物共混

解决兼容性问题,最为直接的方法为对量子点表面进行配体修饰,使配体外端与基质实现物理共混或者化学共混.

针对不同性质的基质,根据相似相溶原理需要对量子点配备或者修饰不同的配体,使得配体外围官能团与基质分子互溶,从而实现物理共混:(1)在与PMMA、PS等基质的复合过程中,需使用油酸作为表面配体;(2)在与氮苯类基质的复合过程中,需使用苯基对配体进行修饰^[36];(3)在与热固化硅胶的复合过程中,需要使用氨基修饰量子点表面^[37,38],以避免其中的硫元素等对基质催化剂的毒化.

另一种可行的方法是使得量子点表面的配体与基质之间形成牢固的共价键,从而实现化学共混,使量子点成为QD-高聚物的共聚单体之一.获得这种配体的常用的方法有两种:(1)在配置过程中控制原料,直接获得所需配体.比如,CdSe量子点常用的表面配体是三正辛基膦,但此配体与聚苯乙烯等基质兼容

性较差,为了获得稳定的膜片,Erskine等人^[39]利用三甲基苯乙烯作为配体替代三正辛基膦,修饰CdSe的颗粒表面,因三甲基苯乙烯可与聚苯乙烯之间形成共价键,所以可以通过聚合反应获得稳定的CdSe-PS聚合物.(2)利用表面活性剂修饰原有配体.Zhang等人^[40]利用十八烷基-p-乙烯-苯甲铵作为聚合反应表面活性剂,将水性CdTe量子点溶解于有机溶剂苯乙烯或者甲基丙烯酸甲酯中,成膜之后,上述苯甲铵同时作为量子点配体和CdTs-PS的共聚单体,实现了量子点与基质的稳定的化学共混.

2.1.2 量子点表面钝化——降低表面活性

对量子点进行表面钝化可以降低表面活性,减少量子点表面与基质的物理或化学反应,以提高量子点与基质的兼容性.钝化方式一般分为两种:有机配体钝化和SiO₂钝化.

有机配体钝化通常使用羟基官能团作为钝化剂,例如,图6为CdTe量子点表面钝化与成膜的示意图^[41],利用阳离子活化剂包裹CdTe量子点,使其配体与羟基官能团结合,形成羟基钝化的量子点.表面钝化后的量子点不易受到TiO₂等基质粒子的破坏,同时也不会影响基质的物理特性,因此最终的薄膜保持了量子点原有的荧光效率,同时保持了TiO₂凝胶基质的柔性.

SiO₂钝化采用的基本策略为利用SiO₂晶体完全取代量子点表面的有机配体^[42~44].一方面, SiO₂作为量子点最外层的保护壳层,严格阻止了量子点之间的接触团簇和量子点与基质的不兼容问题.例如,图7为SiO₂钝化后的InP/ZnS量子点,由图可以发现,量子点被SiO₂完全包裹,相互之间保持良好的分散状态^[42],有效避免了团簇现象的发生.另一方面, SiO₂的折射率与一般基质近似,光线很难在界面上发生全反射等,降低了界面上的光能损失^[43].但是由于该方法祛除了量子点表面的有机配体,一定程度上暴露了量子点的表面缺陷,有一定概率会引起量子点效率的小幅下降^[43~45].

2.1.3 量子点微球——抑制团簇

量子点与基质之间的兼容性差,以及量子点浓度高等,都能引起量子点之间的团簇.将量子点植入高聚物微球,以微球为单位与基质进行共混,可以避免量子点相互之间以及量子点与基质之间的直接接触,是解决团簇的有效方法.Han等人^[46]提出了膨胀法,其原理为:高聚物颗粒膨胀,捕获分散的量子

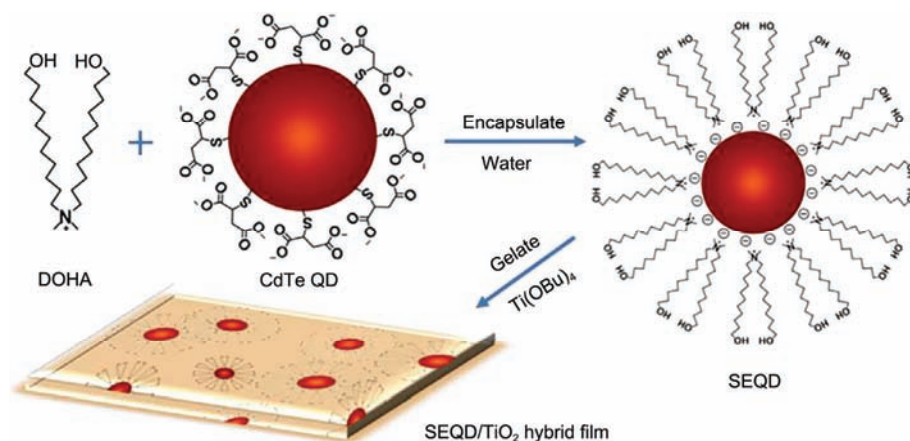


图6 (网络版彩色)CdTe量子点表面钝化与成膜示意图^[41]

Figure 6 (Color online) Schematic diagram of surface passivation and film manufacturing for CdTe QDs^[41]

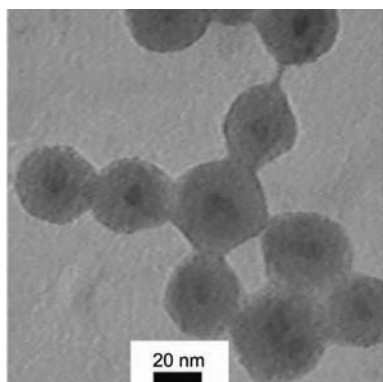


图7 (网络版彩色)InP/ZnS/SiO₂ 纳米颗粒的TEM照片^[42]

Figure 7 (Color online) TEM of InP/ZnS/SiO₂ particles^[42]

点,在随后的洗涤纯化中颗粒收缩,将分散在颗粒中的量子点镶嵌在颗粒中。Chen等人^[47](图8)利用该方法将CuInS₂(CIS)量子点植入到高聚物微球的介孔(直径为2~50 nm的材料)中,有效地阻止了量子点之间的团聚。通常每个微球中会容纳 $10^3 \sim 10^5$ 个量子点颗粒,可以保证封装所需量子点浓度;而且量子点颗粒之间不会发生能级跃迁,保留了量子点之间的独立性。此外,能够进入介孔中且在缩水过程中没有逃逸的量子点,其尺寸必然与介孔的尺寸相一致,所以最终被微球捕获的量子点,其尺寸具有高度一致性,使得微球的发光光谱具有极短的半峰宽,提高了光谱的纯度与饱和度。

除此之外,量子点与宿主微球之间构造电荷力也是量子点微球形成的方法之一^[48]。而且在这种结构中,量子点纳米颗粒成为该聚合物的物理交联中心,其稳定性也得到了一定的提升。

2.2 可靠性问题

目前,基于镉基量子点(如CdSe)、无镉量子点(InP、CuInS₂等)的QCLED,以及利用量子点优化的传统WLED,其出光效果均可达到CRI>90, LE>70 lm/W^[18,49,50]。然而,当QCLED的工况发生恶化或者工作一定时间后,QCLED的色坐标会出现较大漂移,并且出现色温变化,显指降低等问题^[33,51,52]。造成这种现象的原因有两种:(1) QCLED的热可靠性较差,量子点发生热猝灭^[52];(2) 氧气与湿气的渗透^[53],破坏了量子点的化学结构。

2.2.1 热可靠性

为了探究QCLED的热可靠性,学者们对量子点复合物或者QCLED进行了一系列耐热性实验。Zhao等人^[52]对量子点进行了有代表性的加热循环实验:当温度从20℃升至200℃时,量子点的荧光光强下降至初始状态的10%左右,而当温度逐渐恢复至20℃时,荧光光强仅恢复至初始状态的50%~80%,证明量子点受热时会发生两种猝灭现象:可逆猝灭和不可逆猝灭。两种猝灭机制均为量子点表面的有机配体受热脱落或者失效,暴露出量子点表面的缺陷,引起电子向缺陷能级发生非辐射弛豫^[54],不同之处在于,可逆猝灭是因为配体仅仅发生了可逆的小幅离散,而不可逆猝灭是因为配体发生了不可逆脱落或者损伤。

QCLED热可靠性较低的原因,除了量子点本身的耐热性较差以外,量子点光致发热现象也是重要的原因之一。相比于传统LED, QCLED的光致发热现象更严重,但因为缺少必要的量子点膜的光学参数,

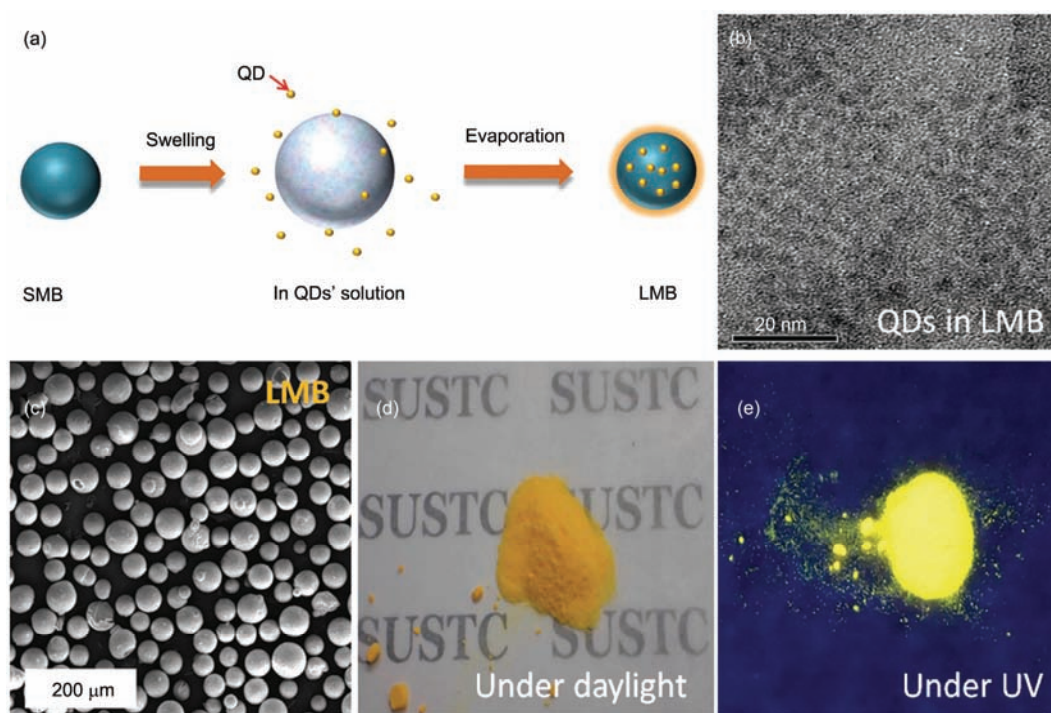


图8 (网络版彩色)(a) 膨胀法的流程示意图; (b) 荧光微球中量子点的TEM图片; (c) 荧光微球的SEM图片; (d) 荧光微的粉末(自然光下拍摄); (e) 荧光微球粉末(365 nm紫外光下拍摄)^[47]

Figure 8 (Color online) (a) The process of swelling; (b) TEM of QDs in the fluorescent microsphere; (c) SEM of fluorescent microsphere; (d) powder of fluorescent microsphere under sunlight; (e) ultraviolet^[47]

针对光致发热的研究暂时只能以实验方法展开。Woo等人^[55]发现,同样的电功率以及近似的出光情况下,相比于传统钇铝石榴石(YAG)荧光粉LED, QCLED的膜片温升偏高15%左右,而YAG荧光粉与量子点混合型LED的温升偏高57%左右。此外, QCLED的驱动电流的变化也会引起类似的出光变化^[54],并且两者对量子点造成影响的机制是类似的,不同之处在于,驱动电流增加除了会引起LED芯片温度升高以外,还会引起膜片更加严重的光致发热。

因此,提高QCLED热可靠性的主要途径分为两类: (1) 优化量子点复合物的结构,提升量子点配体的耐热性,以提高发生荧光猝灭的温度阈值; (2) 对QCLED进行合理封装,降低膜片对于入射光的非辐射吸收,以降低复合膜片的光致发热。具体方法如下。

(i) 复合物结构优化。在量子点表面配体的生长过程中,利用配体步进替换法,使得量子点以羟基为配体,然后将此量子点硅烷化,得到量子点与硅石颗粒的复合物(QDES)^[33]。图9为量子点与QDES的热可靠性对比图,在环境温度从25℃逐渐升至150℃时, QDES的光强下降幅度仅为QDs的73%左右^[51]。其原

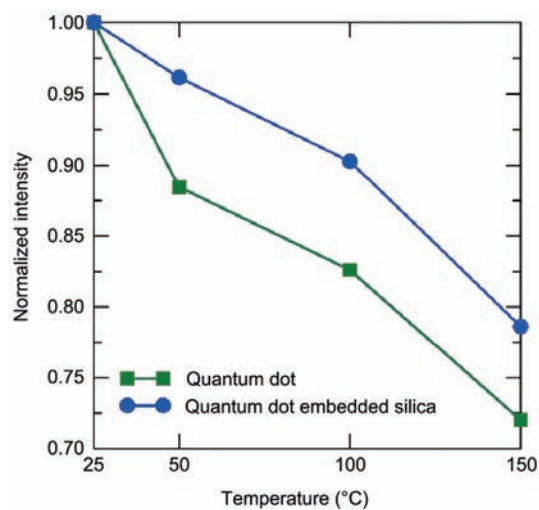


图9 (网络版彩色)25~150℃耐热性实验中, QDs与QDES的光强曲线图^[51]

Figure 9 (Color online) Profiles of light intensities of QDs and QDES in heat test^[51]

因为,硅烷化后的量子点配体,由于固体基质的物理固定作用,受热后不易出现脱落,保持了较高的结构完整性,因此QDES的热可靠性得到了大幅提高。

此外,热可靠性与基质的种类也有较大相关性,例如在100℃的温度循环实验中^[52],将工况温度由室温20℃逐渐升至100℃,随后逐渐恢复至室温,比较不同的基质对于光强恢复程度的影响.当CdSe量子点的基质为交联聚十二醇丙烯酸酯(cPLMA)时,其光强的可逆程度高达95%,而基质为交联聚甲基丙烯酸酯(cPMMA)时,其可逆度只有80%左右.因此,合理选取膜片基质,对热可靠性会产生一定影响.

(ii) 封装结构优化. QCLED通常由多于两种量子点与LED芯片组合而成,而不同量子点之间的吸收光谱和发射光谱会有相互影响,因此量子点之间或者量子点与荧光粉之间的掺杂方式会对最终的出光和产热造成影响^[56].图10为量子点优化的传统荧光粉LED中,3种混合方式的示意图:量子点在近芯片层,荧光粉在近芯片层,以及量子点与荧光粉均匀混合.在同样的工况下,量子点在外层的封装结构,其芯片结温比量子点在近芯片层的结构低13.2℃^[57].这是因为荧光粉对可见光波段的散射为瑞散射,对入射光线进行相对均匀的空间散射,当其位于封装的上层时,后向散射的光线会引起量子点对黄光、黄绿光等剧烈的重吸收,从而降低了出光光强,增加了产热.而对于由多种组分量子点封装的QCLED,其量子点的封装层次也同样会影响最终的光效和产热.Erdem等人^[58]模拟了红、黄、绿3种量子点QCLED的性能参数,发现当三色量子点按照芯片-红-黄-绿的

顺序层次封装时,其光转换效率要高于其他顺序和混合式结构.其原因为,量子点的吸收光谱对短波长的吸收强度较大,而芯片-红-黄-绿的封装顺序最大限度的避免了外层量子点对近芯片层量子点激发光的重吸收现象,从而减少了能量的非辐射弛豫损失,降低了产热.

为了进一步优化QCLED的封装结构,我们实验室研究了芯片与膜片之间的不同的填充方式对出光和可靠性的影响.利用CdSe/ZnS/CdS核壳量子点(纳晶科技股份有限公司,型号CdSe/ZnS/CdS 580)作为下转换材料,按照前文中介绍的典型QCLED封装方法进行封装.图11为3种不同的填充方式示意图:类型i,不填充硅胶,保留原始空气层;类型ii,芯片上涂覆硅胶透镜;类型iii,用硅胶进行完全填充.图12为3种QCLED在300 mA的驱动电流下,用红外热像仪对其膜片上表面进行的温度检测图.结果表明,在相同的工况下,类型iii的膜片温度比另外两种填充方式分别低25.3℃和26.6℃.其中的物理机制为:一方面,芯片蓝宝石、硅胶层和量子点膜之间的折射率比较接近,类型iii填充硅胶之后,光线在界面上不易发生全反射和界面反射等现象,提高了整个QCLED的取光效率,减少了热量的产生^[59];另一方面,空气的热导率为0.025 W/(m K),而硅胶层的热导率高达0.3 W/(m K),因此类型iii中的硅胶层热阻仅为类型i中空气热阻的1/10,更容易将量子点光致发热的热量导

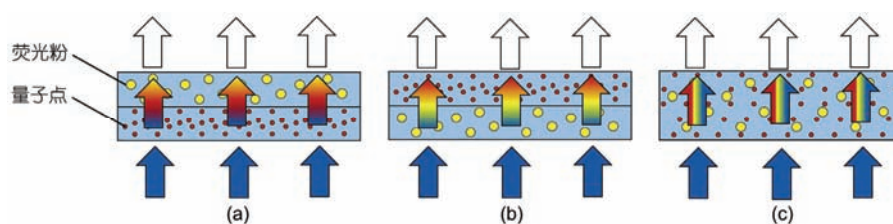


图10 (网络版彩色)量子点与荧光粉的混合方式. (a) 分层式,量子点在近芯片层; (b) 分层式,荧光粉在近芯片层; (c) 量子点与荧光粉均匀混合
Figure 10 (Color online) Blending pattern of QDs and phosphors. (a) Layered style with QDs closed to LED chip; (b) layered style with phosphors closed to LED chip; (c) uniform mixing

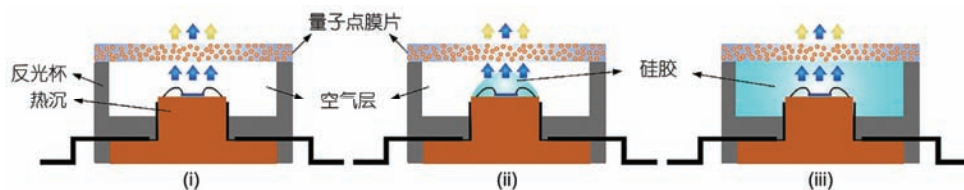


图11 (网络版彩色)QCLED不同填充方式示意图. 类型i,不填充硅胶,保留原始空气层; 类型ii,芯片上涂覆硅胶透镜; 类型iii,硅胶完全填充
Figure 11 (Color online) Fill patterns of QCLEDs. i, Silicone free; ii, silicone lens and iii, brimming silicone



图12 (网络版彩色)3种类型QLED在300 mA驱动电流下的红外热像图

Figure 12 (Color online) Infrared thermal graphs of 3 types of QLED under 300 mA current

入到LED的散热基板。两者综合作用,使得类型iii的温度远低于前两者。同时,我们将驱动电流从50 mA逐步增加到500 mA,比较了3种类型QLED的出光稳定性。图13为3种QLED随电流增大的相对光谱强度,结果表明,前两种类型的量子点波峰分别衰减了36.8%和20.4%,而类型iii仅衰减了6.2%。这是因为较低的膜片温度对量子点的损伤较小,使得类型iii在大功率工况下更大限度的保持了原始光效。

此外,在QLED的封装过程中,为了达到特定

的相关色温、显色指数等指标,必须调整量子点的浓度或者用量。若量子点浓度较大,量子点之间就容易发生团簇现象,会降低转换效率,增加产热。因此,保持光学效果不变,降低量子点的用量就成为提高效率的有效手段之一。Hong等人^[60]量子点膜片的上下两侧设置非对称微棱镜结构膜:下层膜片保证光以大入射角进入膜片,从而增加了膜片内的光程,提高了量子点的有效利用率,进而可减少量子点的浓度。

2.2.2 氧气与湿气可靠性

限制QLED使用寿命的因素,除了热可靠性外,氧气和湿气也是重要的原因。大部分膜片的基质(如PS、PMMA、硅胶等)对氧气和湿气的渗透率较高,氧气与湿气可以渗透至量子点表面,并与其表面的原子相结合,发生化学氧化等反应,从而降低膜片的光学效果。提升氧气与湿气可靠性的基本途径可分为两种:一种是对量子点本身的性质进行优化,一种是对膜片进行保护。

提高量子点本身对于氧气和湿气的抗性,研究的重点着眼于量子点外层的原子和表面配体。Mancini等人^[53]的研究表明,具有还原性官能团的表面配体可以与渗透至量子点表面的氧化物质反应,一定程度上抵挡部分氧化性物质对量子点本身的侵蚀:含有

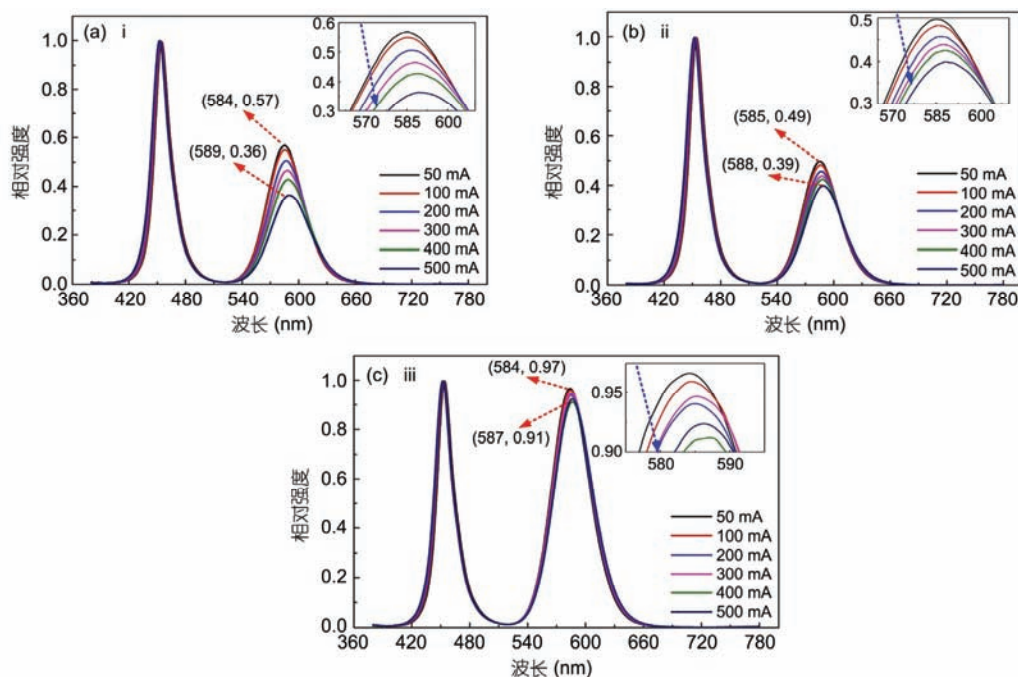


图13 (网络版彩色)改变驱动电流,3种QLED的光谱强度变化规律

Figure 13 (Color online) Light intensities of three types of QLEDs under different currents

自由胺的配体(如聚乙烯亚胺等), 巯基丙酸、巯基乙醇等, 都可以对一定浓度的氧气进行阻隔. 另外, 在广泛应用的硫化物壳层表面, 利用带有羟基基团的烷基硫醇取代原有表面配体, 也可以对壳体表面原子进行有效保护, 一定程度上避免氧气的侵蚀^[61].

在膜片表面设置隔绝层, 即可大幅降低膜片对于氧气、水蒸气的渗透率, 而且相比于配体修饰法, 膜片表面的隔绝层更易实现, 效果也较容易控制. 然而目前针对量子点转化LED的膜片保护层极少涉及, 因此可类比于有机LED封装中的气体隔绝层, 利用蓝宝石、SiO₂等透明晶体薄层作为膜片外层屏障, 可以有效阻隔空气进入封装体内部^[62~65]. 但是通常无机晶体薄层的韧性较低, 需要对其耐压性、抗折弯性等进行进一步探索^[62]; 另一方面, 一般来讲无机隔绝层与内层的有机高聚物膜片表面之间的黏接性较差, 例如将QD-PMMA复合物直接涂敷于SiO₂表面, 成膜之后会出现一定程度的割裂, Jang等人^[66]利用聚维酮作为两者之间的黏合剂, 解决了膜片的隔绝层保护问题. 另外, 为了降低水气对于硅胶的渗透率, 韩国Lee等人^[67]在硅胶中掺杂了单层石墨烯. 因水分子的尺寸为4 Å, 而石墨烯的空隙尺寸仅为2.8 Å, 所以在基质中合理掺杂单层石墨烯可以有效阻挡水分子对硅胶的渗透, 提高膜片对水气的抗性, 同时不降低硅胶的透光率.

2.3 光谱优化

因量子点的光谱可调, 波峰狭窄等优点, 当其作为新型荧光粉封装于LED中时, 可得到高显指、高饱和性、宽色域的出光. 通常该光谱需要蓝、绿、红三色或者蓝、绿、黄、红四色原始谱合成, 为获得特定色温下的高显指、高光效的QCLED, 需要对各组分光谱的主波长、半峰宽和相对强度等参数进行优化. 为了更深入的了解光谱优化的各种方法, 这里将LED相关光学参数进行简要介绍.

(1) 显色指数(CRI). 光源对物体真实颜色的还原能力称为显色性, 量化后的参数就叫做显色指数(简称显指). 显指测量系统以8种彩度中等的标准色样来检验, 比较此8色样在测试光源下与在同色温的参考光源下的颜色偏离程度, 以表征该光源的显色指数. 参考光源为白炽灯或者太阳, 其显色指数定义为CRI=100, 被测光源的显指均等于或低于100. 具体表征方法如下:

$$CRI_{\text{general}} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 CRI_i, \quad (1)$$

其中CRI_i为测试光源对于某一特定色样的单色显色指数, 可由以下公式进行计算

$$CRI_i = 100 - 4.6 \Delta E_i^*, \quad (2)$$

其中 ΔE_i^* 是在测试光源下的色样颜色与在参考光源下的偏离程度. 一般来讲, 光谱CRI越高, 其对物体颜色的还原能力越强. 然而在LED照明领域中, CRI_{general}高的光谱, 其对物体的真实显色性并不一定较好. 因为CRI中缺少了对饱和红色的评价标准, 而一般LED中恰好缺失了红色波段, 这导致的结果是, LED对于饱和和红色的还原能力较差但是没有反应在显色指数上. 所以, 在LED照明领域, 通常需要引入另外一个指标R9, 即对于饱和红色色样的显色指数. 只有CRI和R9同时达到较高值时, 才能保证该LED具有较高的显色性.

(2) 色域. 某一照明装置能产生的颜色的总和叫作该装置的色域. 为了定量描述光的颜色, 引入了色品图与色坐标. 图14是国际照明委员会(CIE)色品图, 其边缘由纯色光(380~700 nm)的色坐标组成, 某一颜色的光可以通过色坐标来唯一确定其在色品图上的位置^[68]. 在LED背光领域中, 白光通常由蓝光、绿光

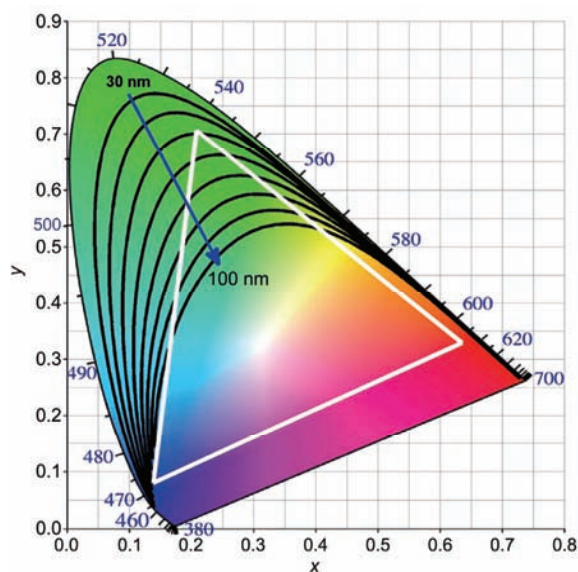


图 14 (网络版彩色) LED色品图, 白色三角形为色域三角形. 当绿光半峰宽由 30 nm 增加至 100 nm 时, 色域三角形上部顶点由外层曲线移动至内层曲线^[68]

Figure 14 (Color online) LED chromaticity diagram. When the FWHM of green light rises from 30 nm to 100 nm, the color gamut triangle will shift from the outer profiles to inner

和红光三色混合而成,而该三色光谱在色品图上都有对应的坐标点,这3个坐标点围成的三角形就是该QCLED的色域.通过一定的混光比例,该QCLED可以得到三点确定的三角形中任意一点的光谱.

需要注意的是,纯度越高的单色光(即半峰宽越窄),其位置越靠近色品图的边界.比如,图14中白色三角形为红光、黄绿光和蓝光围成的色域图,假设QCLED的蓝光和红光组分光谱确定,改变黄绿光光谱,对色域产生的影响为:当半峰宽由30 nm增加到100 nm时,色域三角的上部顶点将由边界曲线移动到内部的曲线,使得色域降低50%左右.因此,提高组分光的饱和性,降低其半峰宽,对于提高QCLED的色域至关重要.

(3) 光效(LE).以光源发出的光通量与光源输入功率的比值来表征该光源的光效

$$LE = \frac{683 \frac{\text{lm}}{\text{W}_{\text{opt}}} \int P(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{P_{\text{elect}}}, \quad (3)$$

其中, $P(\lambda)$, W_{opt} 和 P_{elect} 分别为光谱功率分布函数、光功率和输入电功率.而 $V(\lambda)$ 是人眼视觉函数,人类的视觉对于不同波长的光的敏感度有很大差异,据此建立了视觉函数 $V(\lambda)$ 来量化人眼对于不同波长的光的敏感程度.高光效的QCLED,意味着相同的电功率下,该光谱更大程度的引起了人眼的注意.但是LE涉及芯片的电效率,基于不同LED芯片的QCLED无法进行直接对比,因此引入了流明效率LER,其计算方程为

$$LER = \frac{683 \frac{\text{lm}}{\text{W}_{\text{opt}}} \int P(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) d\lambda}. \quad (4)$$

LER是以光通量与芯片光功率的比值定义,因此可以更直观地表征该QCLED光谱的优化程度.

不同的应用场合对QCLED的出光要求不同,光谱优化的目的就是对各组分光谱的主波长、半峰宽、相对光强等参数进行调整,从而满足特定应用场合对于显指、光效等参数的要求.为了获得高质量的出光,显指和光效通常需要进行协同设计.一般来讲,在一定色温要求下,显指与光效若达到一定高度之后,两者之间必须做适当折中权衡,因为高显指的光谱势必要横跨黄绿光、红光等全波段,而随着光谱宽度的增加,光谱与视觉函数匹配度会降低,光效就会

随之降低,比如色温为3000~3300 K, $CRI=91.3$ 时,光效可达386 lm/W,而当提高显指至 $CRI=92.0$ 时,光效将降至352 lm/W^[69].为达到权衡最佳的出光效果,蓝光、绿光、黄光和红光4种组分光的波长和半峰宽须同时达到最优值:最优波长分别为465, 527, 569和620 nm,最优半峰宽分别为44, 43, 44, 32 nm,并且相对强度为10:23:24:43.但是该优化目标中未涵盖R9,即未将饱和红色作为优化目标予以考虑,为了使得QCLED的显色性更加符合实际应用,Zhong等人^[70]针对 CRI , R9和 LER 3个目标参数进行了优化,在保持 $CRI>95$, R9>95的情况下,得到了不同色温下 LER 最大时4种光波的理论波长、半峰宽和相对强度.其优化结果如表1所示.

在实际封装中,各组分量子点的光学参数无法达到理想模型中的最优值,不能取得模型中的极限(特定色温下的高显指、高光效)出光效果,因此针对不同应用场合的出光要求和不同的优化目标(高显指或高光效),学者们对QCLED做了大量实际封装尝试.例如,Shen等人^[49]则利用Cd基量子点与YAG黄色荧光粉合理搭配,封装出了 $LE=82.5$ lm/W, $CRI=91$ 的高性能QCLED; Nizamoglu等人^[71]同样封装获得了色温为2982 K时, $LER=357$, $CRI=89.2$ 的QCLED;但是以上QCLED均基于Cd基量子点,而Cd元素为重金属元素,使用不当会对环境和人体造成不可逆损伤,因此无镉QCLED近年来逐渐成为相关学者研究的重点,并取得了一定的进展,比如Yuan等人^[72]使用ZnInS/ZnS核壳量子点,获得了色温为3804 K, $CRI=94$, $LE=70.5$ lm/W的优质出光.我们选取了近年来有代表性的镉基和无镉QCLED分别进行了归纳,对其 LE 与 CRI 进行了总结,归纳结果如图15所示^[73~84].对两图的比较可以发现,在获得稳定的出光后,充分优化后的无镉QCLED可以达到略高于镉基QCLED的 CRI ,甚至可以高于95^[72,85],说明无镉QCLED的应用前景非常广阔;同时可以发现,目前两类QCLED的显指与光效没有同时达到极限,仍需要通过优化量子点的合成和QCLED的封装来进一步提高显指与光效.

3 总结与展望

近年来,对量子点合成工艺的提升和对QCLED封装的探索,使得QCLED取得了诸多突破性的进展.本文就量子点封装领域中的主要进展做了归纳,同时针对其中存在的难题,如量子点与基质的兼容问

表1 不同出光要求下的QCLED光学参数表^[70]Table 1 QCLED optical parameters under different correlated color temperature^[70]

色温 (K)	2700	3000	3500	4000	4500	5000	5700	6500
蓝光主峰波长(nm)	462.5	462.3	461.6	460.9	460.2	461.1	460.4	459.7
绿光主峰波长(nm)	520.9	521.6	522.4	522.9	523.3	523.7	523.9	523.9
黄光主峰波长(nm)	566	566	566.2	566.6	567	566.7	567.4	568.2
红光主峰波长(nm)	623.7	623	622.1	621.5	621	620.7	620.4	620.1
蓝光半峰宽(nm)	30	30	30	30	30	30	30	30
绿光半峰宽(nm)	30	30	30	30	30	30	30	30
黄光半峰宽(nm)	30	30	30	30	30	30	30	30
红光半峰宽(nm)	30	30	30	30	30	30	30	30
蓝光光强(%)	7.82	10.67	15.13	19	22.37	24.77	28.22	31.31
绿光光强(%)	15.72	17.65	20.24	22.2	23.63	25	25.99	26.67
黄光光强(%)	27.1	26.57	25.18	23.64	22.17	20.82	19.4	18.12
红光光强(%)	49.36	45.11	39.46	35.16	31.83	29.42	26.4	23.9
CRI	95	95	95	95	95	95	95	95
R9	95	95	95	95	95	95	95	95
LER (lm/W _{opt})	370	371	367	360	352	347	338	327

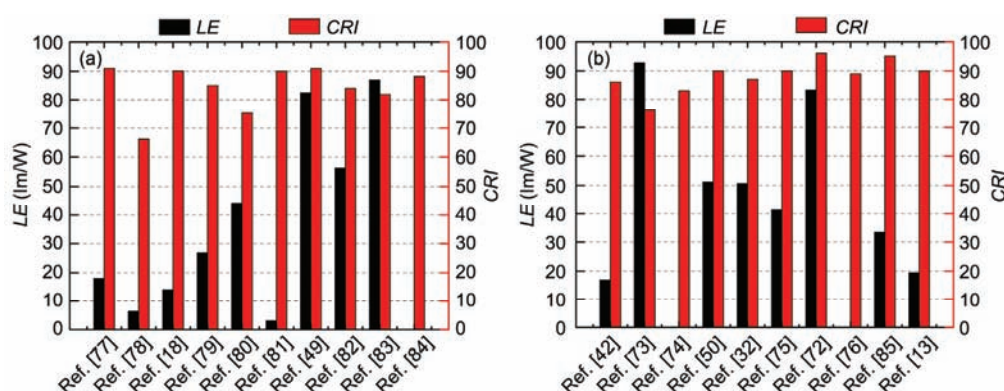


图15 (网络版彩色) 镉基QCLED(a)与无镉QCLED出光效果(b)的研究进展, 其中参考文献按照时间顺序排列

Figure 15 (Color online) Progresses of Cd-based QCLED (a) and Cd free QCLED (b). The reference articles are listed in chronological order

题、QCLED的可靠性问题等做了系统的阐述并总结了相应的解决方法。此外, 对QCLED的光谱优化方法进行了阐述, 以期可以指导封装过程, 获得特定色温下高显指、高光效的QCLED。

但是QCLED封装仍然需要做进一步探索和发展: QCLED中的量子点使用寿命仍然是制约QCLED发展和普及的主要因素, 因此需要通过优化量子点

结构和封装工艺(比如对膜片性质的改进、对封装结构的优化等)进一步提升量子点对热、氧气和湿气的抗性; 因缺少对量子点膜片相关光学参数有效的计算和测试方法, 目前无法通过理论指导来提高膜片的出光效率。为了降低量子点的光致发热, 需要对量子点膜片进行必要的光学热学建模, 以期进一步指导QCLED的光热耦合设计。

参考文献

- 1 Talapin D V, Steckel J. Quantum dot light-emitting devices. MRS Bull, 2013, 38: 685–695

- 2 Rogach A L, Talapin D V, Shevchenko E V, et al. Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 653–664
- 3 Chen O, Wei H, Maurice A, et al. Pure colors from core-shell quantum dots. *MRS Bull*, 2013, 38: 696–702
- 4 Kwak J, Bae W K, Lee D, et al. Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure. *Nano Lett*, 2012, 12: 2362–2366
- 5 Cho K S, Lee E K, Joo W J, et al. High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes. *Nat Photon*, 2009, 3: 341–345
- 6 Zhang Y, Xie C, Su H, et al. Employing heavy metal-free colloidal quantum dots in solution-processed white light-emitting diodes. *Nano Lett*, 2010, 11: 329–332
- 7 Ye S, Xiao F, Pan Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater Sci Eng R: Rep*, 2010, 71: 1–34
- 8 Pan Y, Wu M, Su Q. Tailored photoluminescence of YAG: Ce phosphor through various methods. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65: 845–850
- 9 Liu Z, Liu S, Wang K, et al. Measurement and numerical studies of optical properties of YAG: Ce phosphor for white light-emitting diode packaging. *Appl Opt*, 2010, 49: 247–257
- 10 Schubert E F, Kim J K. Solid-state light sources getting smart. *Science*, 2005, 308: 1274–1278
- 11 Schubert E F, Kim J K, Luo H, et al. Solid-state lighting—a benevolent technology. *Rep Prog Phys*, 2006, 69: 3069–3099
- 12 Lin H Y, Wang S W, Lin C C, et al. Excellent color quality of white-light-emitting diodes by embedding quantum dots in polymers material. *Selected Top Quant Electron IEEE*, 2016, 22: 1–7
- 13 Siffalovic P, Badanova D, Vojtko A, et al. Evaluation of low-cadmium ZnCdSeS alloyed quantum dots for remote phosphor solid-state lighting technology. *Appl Opt*, 2015, 54: 7094–7098
- 14 Cacuge J M, Halpert J E, Wood V, et al. Colloidal quantum dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. *Nat Photon*, 2008, 2: 247–250
- 15 Lee K H, Han C Y, Kang H D, et al. Highly efficient, color-reproducible full-color electroluminescent devices based on red/green/blue quantum dot-mixed multilayer. *ACS Nano*, 2015, 9: 10941–10949
- 16 Luo Z, Chen Y, Wu S T. Wide color gamut LCD with a quantum dot backlight. *Opt Exp*, 2013, 21: 26269–26284
- 17 Kim T H, Jun S, Cho K S, et al. Bright and stable quantum dots and their applications in full-color displays. *MRS Bull*, 2013, 38: 712–720
- 18 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 Sr_3SiO_5 : Ce^{3+} , Li^+ phosphors. *Adv Mater*, 2008, 20: 2696–2702
- 19 Yang X, Zhao D, Leck K S, et al. Full visible range covering InP/ZnS nanocrystals with high photometric performance and their application to white quantum dot light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2012, 24: 4180–4185
- 20 Park S H, Hong A, Kim J H, et al. Highly bright yellow-green-emitting CuInS_2 colloidal quantum dots with core/shell/shell architecture for white light-emitting diodes. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 6764–6771
- 21 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. *Opt Lett*, 2013, 38: 2885–2888
- 22 Kim J H, Yang H. White lighting device from composite films embedded with hydrophilic Cu (In, Ga) S_2 /ZnS and hydrophobic InP/ZnS quantum dots. *Nanotechnology*, 2014, 25: 801–811
- 23 Unnithan A R, Barakat N A M, Abadir M F, et al. Novel CdPdS/PVAc core-shell nanofibers as an effective photocatalyst for organic pollutants degradation. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, 363: 186–194
- 24 Wu Y, Bao B, Su B, et al. Directed growth of calcein/nile red coaxial nanowire arrays via a two-step dip-coating approach. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 8581–8586
- 25 Kakati J, Datta P. On characteristics of PVA/CdS and PVA/CdS: Cu nanocomposites for applications as LED. *J Lumin*, 2013, 138: 25–31
- 26 Fragouli D, Resta V, Pompa P P, et al. Patterned structures of *in situ* size controlled CdS nanocrystals in a polymer matrix under UV irradiation. *Nanotechnology*, 2009, 20: 472–476
- 27 Kharazmi A, Saion E, Faraji N, et al. Optical properties of CdS/PVA nanocomposite films synthesized using the gamma-irradiation-induced method. *Chin Phys Lett*, 2013, 30: 57803–57807
- 28 Li Y, Zhang W, Li K, et al. Oxidative dissolution of polymer-coated CdSe/ZnS quantum dots under UV irradiation: Mechanisms and kinetics. *Environ Pollut*, 2012, 164: 259–266
- 29 Chu M, Zhou L, Song X, et al. Incorporating quantum dots into polymer microspheres via a spray-drying and thermal-denaturizing approach. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1791–1796

- 30 Sato M, Kawata A, Morito S, et al. Preparation and properties of polymer/zinc oxide nanocomposites using functionalized zinc oxide quantum dots. *Euro Polymer J*, 2008, 44: 3430–3438
- 31 Yoon C, Hong H G, Kim H C, et al. High luminescence efficiency white light emitting diodes based on surface functionalized quantum dots dispersed in polymer matrices. *Colloids Surf A: CPEAEH*, 2013, 428: 86–91
- 32 Yoon H C, Oh J H, Do Y R. High color rendering index of remote-type white LEDs with multi-layered quantum dot-phosphor films and short-wavelength pass dichroic filters. *Int Soc Opt Photon*, 2014: 919013
- 33 Kim H, Jang H S, Kwon B H, et al. *In situ* synthesis of thiol-capped CuInS₂-ZnS quantum dots embedded in silica powder by sequential ligand-exchange and silanization. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 15: K16–K18
- 34 Mamedov A A, Belov A, Giersig M, et al. Nanorainbows: Graded semiconductor films from quantum dots. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7738–7739
- 35 Gao M, Sun J, Dulkeith E, et al. Lateral patterning of CdTe nanocrystal films by the electric field directed layer-by-layer assembly method. *Langmuir*, 2002, 18: 4098–4102
- 36 Murakoshi K, Hosokawa H, Saito M, et al. Control of surface coverage and solubility of thiophenolate-capped CdS nanocrystallites. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 203: 225–228
- 37 Yang P, Chen H S, Wang J, et al. Magic sol-gel silica films encapsulating hydrophobic and hydrophilic quantum dots for white-light-emission. *RSC Adv*, 2014, 4: 20358–20363
- 38 Chen L, Zhang C, Du Z, et al. Fabrication of amido group functionalized carbon quantum dots and its transparent luminescent epoxy matrix composites. *Appl Polym Sci*, 2015, 132: 42667
- 39 Erskine L L, Emrick T, Alivisatos A P, et al. Preparations of semiconductor nanocrystal-polystyrene hybrid materials. *Am Chem Soc*, 2000, 219: U413
- 40 Zhang H, Cui Z, Wang Y, et al. From water-soluble CdTe nanocrystals to fluorescent nanocrystal-polymer transparent composites using polymerizable surfactants. *Adv Mater*, 2003, 15: 777–780
- 41 Qi W, Wang Y, Yu Z, et al. Fabrication of transparent and luminescent CdTe/TiO₂ hybrid film with enhanced photovoltaic property. *Mater Lett*, 2013, 107: 60–63
- 42 Ziegler J, Xu S, Kucur E, et al. Silica-coated InP/ZnS nanocrystals as converter material in white LEDs. *Adv Mater*, 2008, 20: 4068–4073
- 43 Zhao B, Yao Y, Gao M, et al. Doped quantum dot@ silica nanocomposites for white light-emitting diodes. *Nanoscale*, 2015, 7: 17231–17236
- 44 Yang P, Ando M, Murase N. Highly luminescent CdSe/Cd_xZn_{1-x}S quantum dots coated with thickness-controlled SiO₂ shell through silanization. *Langmuir*, 2011, 27: 9535–9540
- 45 Zhou C, Shen H, Wang H, et al. Synthesis of silica protected photoluminescence QDs and their applications for transparent fluorescent films with enhanced photochemical stability. *Nanotechnology*, 2012, 23: 1–6
- 46 Han M, Gao X, Su J Z, et al. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. *Nature Biotechnol*, 2001, 19: 631–635
- 47 Chen W, Wang K, Hao J, et al. Highly efficient and stable luminescence from microbeads integrated with cd-free quantum dots for white-light-emitting diodes. *Part Part Syst Character*, 2015, 32: 922–927
- 48 Zhang H, Wang C, Li M, et al. Fluorescent nanocrystal-polymer composites from aqueous nanocrystals: Methods without ligand exchange. *Chem Mater*, 2005, 17: 4783–4788
- 49 Shen C, Chu J, Qian F, et al. High color rendering index white LED based on nano-YAG: Ce³⁺ phosphor hybrid with CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots. *J Mod Opt*, 2012, 59: 1199–1203
- 50 Song W S, Lee S H, Yang H. Fabrication of warm, high CRI white LED using non-cadmium quantum dots. *Opt Mater Exp*, 2013, 3: 1468–1473
- 51 Sohn I S, Unithrattil S, Im W B. Stacked quantum dot embedded silica film on a phosphor plate for superior performance of white light-emitting diodes. *ACS Appl Mater Int*, 2014, 6: 5744–5748
- 52 Zhao Y, Riemersma C, Pietra F, et al. High-temperature luminescence quenching of colloidal quantum dots. *ACS Nano*, 2012, 6: 9058–9067
- 53 Mancini M C, Kairdolf B A, Smith A M, et al. Oxidative quenching and degradation of polymer-encapsulated quantum dots: New insights into the long-term fate and toxicity of nanocrystals *in vivo*. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10836–10837
- 54 Chatterjee S, Mukherjee T K. Thermal luminescence quenching of amine-functionalized silicon quantum dots: A pH and wavelength-dependent study. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 24078–24085
- 55 Woo J Y, Kim K N, Jeong S, et al. Thermal behavior of a quantum dot nanocomposite as a color converting material and its application to white LED. *Nanotechnology*, 2010, 21: 495704–495711
- 56 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 Light-wave Technol*, 2012, 30: 2256–2261
- 57 Woo J Y, Kim K, Jeong S, et al. Enhanced photoluminance of layered quantum dot-phosphor nanocomposites as converting materials for light emitting diodes. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20945–20952

- 58 Erdem T, Nizamoglu S, Demir H V. Computational study of power conversion and luminous efficiency performance for semiconductor quantum dot nanophosphors on light-emitting diodes. *Opt Exp*, 2012, 20: 3275–3295
- 59 Shin M H, Hong H G, Kim H J, et al. Enhancement of optical extraction efficiency in white LED package with quantum dot phosphors and air-gap structure. *Appl Phys Exp*, 2014, 7: 782–786
- 60 Hong Q, Lee K C, Luo Z, et al. High-efficiency quantum dot remote phosphor film. *Appl Opt*, 2015, 54: 4617–4622
- 61 Jun S, Lee J, Jang E. Highly luminescent and photostable quantum dot-silica monolith and its application to light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2013, 7: 1472–1477
- 62 Wu D S, Chen T N, Wu C C, et al. Transparent barrier coatings for flexible organic light-emitting diode applications. *Chem Vapor Depos*, 2006, 12: 220–224
- 63 Lewis J S, Weaver M S. Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices. *Selected Top Quant Electron IEEE J*, 2004, 10: 45–57
- 64 Iwamori S, Gotoh Y, Moorthi K. Silicon oxide gas barrier films deposited by reactive sputtering. *Surface Coatings Technol*, 2003, 166: 24–30
- 65 Meyer J, Görrn P, Bertram F, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanolaminates as ultrahigh gas-diffusion barriers—A strategy for reliable encapsulation of organic electronics. *Adv Mater*, 2009, 21: 1845–1849
- 66 Jang E P, Song W S, Lee K H, et al. Preparation of a photo-degradation-resistant quantum dot-polymer composite plate for use in the fabrication of a high-stability white-light-emitting diode. *Nanotechnology*, 2013, 24: 668–678
- 67 Lee S, Hong J Y, Jang J. Multifunctional graphene sheets embedded in silicone encapsulant for superior performance of light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2013, 7: 5784–5790
- 68 Erdem T, Demir H V. Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays. *Nanophotonics*, 2013, 2: 57–81
- 69 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. *Opt Exp*, 2010, 18: 340–347
- 70 Zhong P, He G, Zhang M. Optimal spectra of white light-emitting diodes using quantum dot nanophosphors. *Opt Exp*, 2012, 20: 9122–9134
- 71 Nizamoglu S, Erdem T, Sun X W, et al. Warm-white light-emitting diodes integrated with colloidal quantum dots for high luminous efficacy and color rendering. *Opt Lett*, 2010, 35: 3372–3374
- 72 Yuan X, Hua J, Zeng R, et al. Efficient white light emitting diodes based on Cu-doped ZnInS/ZnS core/shell quantum dots. *Nanotechnology*, 2014, 25: 435202
- 73 Song W S, Kim J H, Lee J H, et al. Synthesis of color-tunable Cu-In-Ga-S solid solution quantum dots with high quantum yields for application to white light-emitting diodes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 21901–21908
- 74 Song W S, Kim J H, Lee J H, et al. Utilization of LiSrPO_4 : Eu phosphor and CuInS quantum dot for fabrication of high color rendering white light-emitting diode. *Mater Lett*, 2013, 92: 325–329
- 75 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. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 15379–15387
- 76 Kim K, Jeong S, Woo J Y, et al. Successive and large-scale synthesis of InP/ZnS quantum dots in a hybrid reactor and their application to white LEDs. *Nanotechnology*, 2012, 23: 65602–65607
- 77 Changyu S. CdSe/ZnS/CdS core/shell quantum dots for white LEDs. In: *Proceedings of Photonics, Devices, and Systems IV International Society for Optics and Photonics*. Bellingham: SPIE, 2008. 71382E
- 78 Wang H, Lee K S, Ryu J H, et al. White light emitting diodes realized by using an active packaging method with CdSe/ZnS quantum dots dispersed in photosensitive epoxy resins. *Nanotechnology*, 2008, 19: 80–86
- 79 Jang H S, Kwon B H, Yang H, et al. Bright three-band white light generated from CdSe/ZnSe quantum dot-assisted Sr_3SiO_5 : Ce^{3+} , Li^+ -based white light-emitting diode with high color rendering index. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 161901
- 80 Yu H J, Park K, Chung W, et al. White light emission from blue InGaN LED precoated with conjugated copolymer/quantum dots as hybrid phosphor. *Synth Met*, 2009, 159: 2474–2477
- 81 Gosnell J D, Rosenthal S J, Weiss S M. White light emission characteristics of polymer-encapsulated CdSe nanocrystal films. *Photon Technol Lett IEEE*, 2010, 22: 541–543
- 82 Zhu L, Xu L, Wang J, et al. Macromonomer-induced CdTe quantum dots toward multicolor fluorescent patterns and white LEDs. *RSC Adv*, 2012, 2: 9005–9010
- 83 Kwak S K, Yoo T W, Kim B S, et al. White LED packaging with layered encapsulation of quantum dots and optical properties. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2012, 564: 33–41
- 84 Wang R, Zhang J, Xu X, et al. White LED with high color rendering index based on $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_{12}$: Eu^{2+} and ZnCdTe/CdSe quantum dot hybrid phosphor. *Mater Lett*, 2012, 84: 24–26
- 85 Jo D Y, Yang H. Spectral broadening of Cu-In-Zn-S quantum dot color converters for high color rendering white lighting device. *J Lum*, 2015, 166: 227–232

Summary for “量子点转化 LED 封装的进展与展望”

Progress and expectation of quantum dots converted light emitting diode package

ZHU YongMing, XIE Bin & LUO XiaoBing*

School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Corresponding author, E-mail: luoxb@hust.edu.cn

Quantum dots converted light emitting diode (QCLED) is a new-style lighting device with quantum dots (QDs) as the down conversion material. The QDs with tunable spectrum, remarkable saturation and high quantum yields result in the excellent performance of color rendering and saturation as well as the gamut of QCLED. As a consequence, the QCLED is attracting more and more attentions nowadays. Different from the traditional phosphor powders which are the down conversion material of white LED, the quantum dots are usually stored up in the fluid or solid matrix, and the most common package type of QDs is to be blended with the high polymer and then packaged into the bare LEDs. However, there are 4 crucial problems in the process of packaging: (1) The poor compatibility of QDs and high polymer matrix. Although techniques for incorporating QDs in high polymer films are well developed, the coexistence of QDs and bulk polymer matrix remains to be strengthened, or there will be some problems such as low yield of film, cluster of QDs, fluorescence quenching, and so on. (2) The poor thermal stability of QCLED. When the temperature rises, the organic ligands growing on the surface of QDs will fall off or become inactivated, then the surface defects are exposed to matrix, which will result in the reduction of fluorescence efficiency. (3) The poor stability of QDs against oxygen and moisture. The penetrative oxygen and moisture will corrode the surface ions and ligands on the surface of QDs, consequently resulting in defect trap states and furthermore the degeneration of optical performance of QCLED. (4) The optimization of optical spectrum. There are usually 3 or more spectrum distributions for QCLED light, meaning that 2 or more kinds of QDs are needed to combine with the light extracted from LED chip. In order to obtain the high performance QCLED, the collocation of the QDs and LED chip should be quite well designed. Aiming at these problems, the researchers have tried a good deal of solutions: (1) Ligand modification, surface passivation, QDs microspheres and etc. are employed to enhance the compatibility between the QDs and polymer matrix. (2) Design of QDs films composition structure and optimization of QCLED's package structure are applied to improve the thermal stability. (3) Improvement of QDs chemical stability and protection of QDs films are conducted to improve the stability of QCLED against oxygen and moisture. (4) Kinds of optimization algorithms are employed to design the spectra distribution, and many packaging experiments are conducted to obtain the QCLED with high performance, and finally the advantages of the QCLED are highlighted at the researchers' efforts. We summarize the recent developments of the QCLED in this review. The strengths of QCLED in illumination and display are overviewed, and the common packaging processes are introduced. What's more, the problems mentioned above are explained at length, and the corresponding solutions are discussed one by one. In the last decades, the QCLED has achieved significant developments, and reviewing on these progresses will prompt the QCLED to tend to be mature.

QCLED, package, compatibility, stability, spectrum optimization

doi: 10.1360/N972016-00158