

量子点白光LEDs及其在智慧照明中的应用

赵越, 高旭鹏, 路坡, 白雪, 张铁强, 张宇

引用本文:

赵越, 高旭鹏, 路坡, 等. 量子点白光LEDs及其在智慧照明中的应用[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 187–202.

ZHAO Yue, GAO Xu-peng, LU Po, et al. Quantum dot-based white LEDs and their applications of smart lighting[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 187–202.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0267>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面向显示应用的量子点发光器件研究进展

Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application

液晶与显示. 2021, 36(1): 176–186 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0263>

无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 203–215 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

基于化学溶液法制备的氧化锌量子点发光二极管研究

Research of zinc oxide quantum dot light-emitting diodes based on preparation of chemical solutions

液晶与显示. 2016, 31(7): 635–642 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20163107.0635>

蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件

Blue perovskite materials for light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 113–122 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0215>

钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105–112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

文章编号:1007-2780(2021)01-0187-16

量子点白光 LEDs 及其在智慧照明中的应用

赵 越, 高旭鹏, 路 坡, 白 雪, 张铁强, 张 宇*

(吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要:量子点具有光谱随尺寸可调、发光效率高、光热和化学稳定性好及溶液加工性好等优点,使其在照明、显示等领域具有广泛的应用前景,成为近年来研究的热点。本文首先介绍了量子点材料的种类及其 3 种不同的核壳结构,随后对近年来量子点白光发光二极管(QD-WLED)的研究进展进行系统地描述和对比,重点分析了量子点产生白光的方法,LED 器件结构及光电性能,最后总结了 QD-WLED 在可见光通信、健康照明、植物照明及光动力疗法等方面的应用,阐述了该领域所面临的挑战和未来发展前景。

关 键 词:量子点;白光发光二极管;智慧照明;健康照明;可见光通信

中图分类号:TP394.1;TN383+.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0267

Quantum dot-based white LEDs and their applications of smart lighting

ZHAO Yue, GAO Xu-peng, LU Po, BAI Xue, ZHANG Tie-qiang, ZHANG Yu*

(College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Quantum dots have a series of advantages of spectrum adjustable with size, high luminous efficiency, good light, thermal and chemical stability, and good solution processability, making them have a wide range of application prospects in lighting, display and other fields and they have become a hot spot in recent years. This paper firstly introduces the types of quantum dot materials, then summarizes the three structures and preparation methods of core-shell quantum dot materials, and systematically describes their three different core-shell structures, and then systematically describes and compares the research progress of quantum dot white light-emitting diodes (QD-WLED) in recent years, focusing on the analysis of white light produced by quantum dots. Finally, it summarizes the application of QD-WLED in visible light communication, health lighting, plant lighting and photodynamic therapy, and expounds the challenges and the future development prospects of this field.

Key words: quantum dots; light emitting diode; intelligent lighting; healthy lighting; visible light communications.

收稿日期:2020-10-10;修订日期:2020-11-05.

基金项目:国家自然科学基金(No.61935009, No.61722504, No.61675086)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.61935009, No.61722504, No.61675086)

* 通信联系人, E-mail: yuzhang@jlu.edu.cn

1 引言

随着现代照明产业的蓬勃发展,人工照明灯的总数量增长了 6%,而且每年照明用电占总用电量的比例仍然很高。据统计,2017 年,英国、美国和中国的照明用电分别占据其国内能源消耗量的 13%、20%、12~13% 等,所以节约照明用电,制备节能、高效的照明光源至关重要^[1]。此外,随着人们对生活品质的要求不断提高,对照明领域也提出了新的需求。将现今的智能技术与照明结合,实现按需调整满足特定环境下的照明质量需求,使得 LED 不仅仅限于提供日常照明,还能应用于通信、医疗、植物工厂^[2]和太空站^[3]等多个领域。此外,利用全光谱可调谐的 WLED,也是未来健康照明的主要研究方向。

而现今普及的照明设备一般指的是广谱灯(荧光灯,白炽灯、卤素灯、高压钠灯等),而相对于传统的照明灯来说,LED 具有显色指数(CRI)高、效率高、荧光寿命长、节能等优势^[4-5]。第一个商业化的荧光粉转换型 LED(phosphor converted LED, pc-LED)是由蓝光 InGaN LED 芯片激发黄色荧光粉材料 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{+3}$ (YAG) 复合而成^[6]。这种 WLED 制造工艺简单,成本低,但缺少红色光谱成分,光谱调节能力差,CRI 通常在 75~80 之间,产生的白光质量并不高,且蓝光占比过大,过强的蓝光辐射对人眼视网膜伤害大,容易导致视力下降,长时间的夜间照射甚至会影响人体内激素的产生,使人体的昼夜节律紊乱^[7-9]。而由于量子点的量子限域效应,使其具有高的量子效率、宽吸收带宽、窄发射带宽和较强尺寸/组分依赖的光谱调节能力等优良的光电性能,这些性质使量子点在 WLED 智慧照明应用中有很广阔的应用前景。

本文介绍了制备 QD-WLED 中常用的一些核壳量子点的种类及其光学特性。其次,分别列举了 QD-WLED 的两种制造方法,按照不同发光材料对器件的结构和光电性质进行了详细的说明。最后,介绍了近年来 QD-WLED 在智慧照明方面的应用,具体分析了在可见光通信、健康照明、植物照明及光动力疗法等方面的工作进展,并阐述了以上智慧照明应用存在的问题以及对未来的展望。

2 量子点材料的介绍

1983 年,贝尔实验室 Brus^[10]首次观察到纳米尺寸的 CdS 具有尺寸依赖的发光性质。后来经科研工作者的不断研究,一般将粒径小于 10 nm 的半导体纳米晶称为量子点。由于量子点很强的量子限域效应^[11],即随着尺寸的减小,其电子结构由体材料准连续能带结构变成类似原子的分立能级结构。通过量子尺寸和组分的调节,精准地调控量子点的发光颜色、量子效率、发射带宽等性质。现在最常见的量子点材料有 II-VI 族(CdSe^[12]、CdS^[13]、ZnSe^[14]和 ZnS^[15]等)、III-V 族(InP^[16]等)、IV-VI 族(PbSe^[17]和 PbS^[18]等)或 I-III-VII 族^[19](CuInS₂和 AgInS₂等)。除此之外,近些年随着科学家们对量子点材料的不断研究,还诞生了一些新型材料,如碳点^[20]、MoS₂ 量子点^[21-22]、钙钛矿量子点^[23-24]等。图 1 总结了常见的一些量子点的发射波长范围。一般在油相量子点合成中常采用烷基金属化合物或者烷基非金属化合物作为前驱体,用三辛基氧化膦、十二胺或者咪唑等做配体。2001 年,Peng 等人^[25]对传统的方法进行了改进,利用毒性和活性较低的 CdO 代替了二甲基镉形成配合物,成功制备了高质量的 CdSe、CdS、CdSe 量子点。

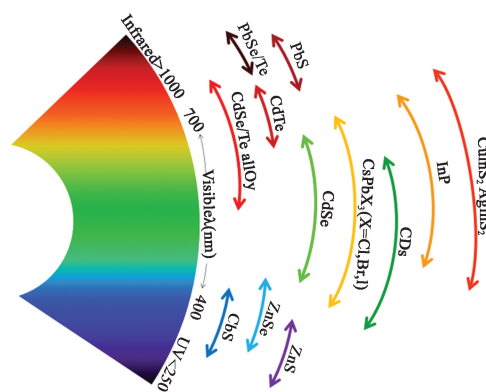


图 1 代表性量子点材料按其发射波长在光谱上的比例缩放图示

Fig.1 Representative QDs core materials scaled as a function of their emission wavelength superimposed over the spectrum

但是,由于量子点的表面存在大量缺陷,会吸引电荷发生非辐射复合,严重影响了量子效率。因此,在量子点表面包覆另一种无机半导体壳层

形成核/壳结构,成为解决这一问题的主要方法。自从 Kortan 等人^[26]采用反胶术法制备了 CdSe/ZnS 量子点,人们通过大量的尝试实现了高效发光且稳定性好的核壳量子点。在所有生长核壳量子点的方法中,Li 等人^[27]开发的连续离子层吸附反应法(SILAR)是较为通用的方法,即通过交替注入阴阳离子前驱体的方式每次生长出一个离子单层。但由于 SILAR 通常耗时且复杂,科研工作者采用“一锅法”制备量子点,并同样具有高的量子效率^[28]。此外,采用微波合成等辅助方法,核壳量子点也表现出优异的发光性能和材料稳定性。根据带隙和核壳半导体电子能级的相对位置,有 3 种主要类型的涂层:单壳、多壳和渐变合金结构。

对于单壳 II-VI 族量子点,I 型的 CdSe/ZnS 量子点^[29]和 CdSe/ZnSe 量子点^[30]是研究最多的核/壳量子点,而 II 型结构的量子点呈交错的核/壳排列,其中电子和空穴的波函数位于不同的状态。Bawendi 等人^[31]首先对这些量子点进行的研究,他们最初的研究重点是 CdTe/CdSe 量子点和 CdSe/ZnTe 量子点,然后扩展到其他类型的量子点,例如 CdS/ZnSe 量子点^[32]和 ZnTe/CdTe 量子点^[33]。近年来,III-VI 族的 InP/ZnS 量子点^[34]和 I-III-VII 族 CuInS₂/ZnS 量子点^[35]的研究也取得了一定的进展。对于多壳量子点,Bae 等人^[36]首次发现 CdSe_{0.5}S_{0.5}的界面合金层可以调节晶格失配并降低量子点的晶格应力。在多壳量子点中,最常见的类型是 ZnS 外壳包覆多壳量子点,例如 CdSe/ZnSe/ZnS 量子点^[37]、CdSe/CdS/ZnS 量子点^[38]、CdSe/CdS/ZnS/CdS/ZnS 量子点^[39]和 CdTe/CdSe/CdS/ZnS 量子点^[40],此外,该多壳结构还被成功应用于合成绿色环保的 InP/ZnSe/ZnS 量子点^[41]和 CuInS₂-ZnS/ZnSe/ZnS 量子点^[42]中。对于渐变合金量子点,一般是通过在高温条件下,对核壳结构进行退火或使用一锅法合成来实现各种量子点的合金化,例如 CdSeTe 量子点^[43]、CdSeS 量子点^[44]、ZnCdSe 量子点^[45]、ZnCdS 量子点^[46]、ZnCdSeS 量子点^[28]和 CdSe//ZnS 量子点(“//”是指合金)^[47]。现在,已经有报道量子效率接近 100%的量子点,这也证明已开发的合成方法和以上的核壳技术是十分有效的^[48]。

3 QD-WLED 器件

QD-WLED 主要分为两类:一类是量子点作为下转换发光材料,受到紫外光或蓝光芯片激发后发白光的 LED;另一类是量子点电致发光 WLED。以下对两种类型的 QD-WLED 进行详细描述。

3.1 基于量子点光致发光的 WLED

根据下转换材料的不同,量子点光致发光的 WLED 可以大致分为如下 3 类:

3.1.1 基于荧光粉和量子点组合的 WLED

第一个商业化的 WLED 是用蓝色的 InGaN LED 激发 YAG 荧光粉,该 WLED 的制造工艺简单,成本低,由于缺少红光成分,CRI 一般在 80 以下。为解决该问题,制作 WLED 的常用方法是蓝色 LED 激发绿光、红光的荧光粉。但红光荧光粉的发射光谱一般向深红色波长扩展,在深红色区域人眼的视觉反应较弱,导致辐射发光效率(LER)低,而对于高质量的暖白光(同时具有高 CRI 和高 LER)制备是很不利的。因此高量子效率和窄发射带宽的红光量子点被认为是可能的红色分量。Jang 等人^[49]结合掺有 Pr³⁺ 的绿色 Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ 荧光粉和红光 CdSe 量子点,由蓝光 LED 激发,制成 WLED 的 CRI 高至 90,而流明效率只有 14 lm/W,这主要与 CdSe 量子点的量子效率较低有关。2010 年,Shen 等人^[50]将 YAG, Gd 荧光粉和 CdSe/ZnS 量子点混合,并用 InGaN 蓝光 LED 激发,得到最优性能的 WLED,如图 2(a),2(b)所示,CRI 为 90,CIE 坐标为(0.3283, 0.3156),发光效率为 80 lm/W,符合商业应用标准。Verma 等人^[51]用蓝光 LED 激发 BaMgAl₁₀O₁₇:Mn²⁺ 绿光荧光粉和红光的 CdSe/ZnS 量子点,该 WLED 的流明效率达到 98 lm/W,且与 NTSC 色彩空间相比,色彩再现性高达 138%。除了基于 CdSe 的量子点,Kim 等人^[52]合成了量子效率为 85%的 InP/GaP/ZnS 量子点,与 YAG:Ce 荧光粉混合制备 WLED,其流明效率达到了 54.7 lm/W,CRI 为 81,色温(CCT)为 7 864 K,CIE 坐标为(0.30,0.28)。

对于基于 CdSe 和 InP 的 WLED,由于斯托克斯位移小,发光器件存在自淬灭现象和再吸收现象,从而降低能量转换效率。可以采用斯托克

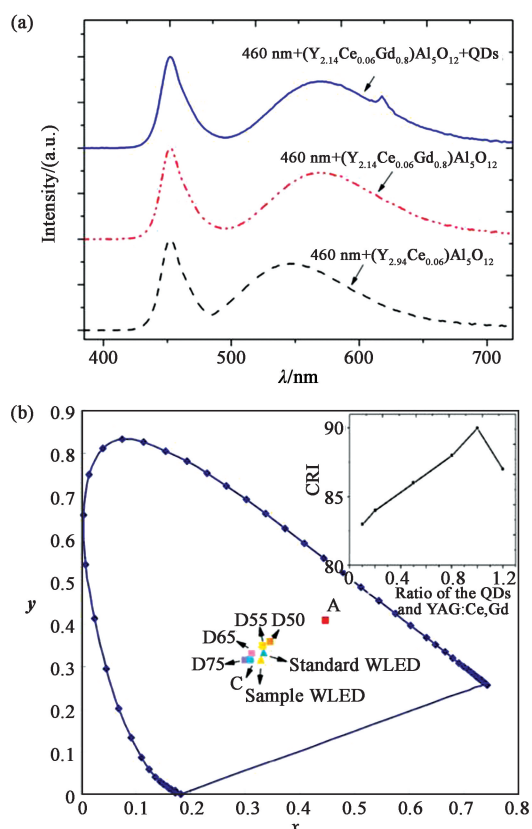


图 2 (a) 基于 InGaN 的 YAG 的 WLED 以及基于 InGaN 的 YAG 和 CdSe/ZnS 量子点的混合物的 WLED 发射光谱; (b) 在正向偏置电流为 20 mA 时, WLED 的坐标结合了 InGaN 芯片 (460 nm) 和 $(Y_{2.14}Ce_{0.06}Gd_{0.8})Al_5O_{12}$ 和 CdSe/ZnS 量子点结合的 WLED 在 CIE 1931 色度图中的坐标, 插图显示了 CRI 与量子点和 YAG, Gd 荧光粉的比例^[50]。

Fig.2 (a) Emission spectra of InGaN-based YAG white LEDs and InGaN-based blends of YAG and CdSe/ZnS QDs white LED; (b) Coordinates of the white LED combining InGaN chip (460nm) with the blends of $(Y_{2.14}Ce_{0.06}Gd_{0.8})Al_5O_{12}$ and CdSe/ZnS QDs under the forward-bias current of 20 mA in the CIE 1931 chromaticity diagram. Inset shows CRI versus the ratio of the QDs and the YAG, Gd phosphor^[50] ©2011 IEEE.

斯位移较大的量子点, 如 $CuInS_2$ (CIS) 量子点, $ZnCuInS$ (ZCIS) 核壳量子点, 或者引入过渡金属离子掺杂量子点。Sun 等人^[53]把掺杂 Cu 的 CuS : CIS/ZnS 量子点作为光转换材料, 与 YAG: Ce 荧光粉结合, 用蓝色 LED 激发, 其 CRI 为 90, 在

正向偏置电流从 10 mA 增加到 200 mA 的情况下, CIE 坐标在 (0.344 9, 0.328 2) 附近几乎没有变化。2015 年, Xuan 等人^[54]利用 CuS : CIS/ZnS 量子点, 掺杂 Cu 的 CdS/ZnS 红光量子点, LuAg: Ce 绿光荧光粉, YAG 黄色荧光粉和蓝色 LED 组合而成的 WLED, 其 CRI 为 90, 流明效率为 45 lm/W, 正向偏置电流 40 mA 下的 CCT 为 6591K, 在不同的电流下, 这些 WLED 的 CIE 坐标几乎没变, 为 (0.315 5, 0.304 1)。

3.1.2 基于全量子点的 WLED

黄绿色荧光粉与红光量子点结合的 WLED 性能已经满足了商业应用的标准, 但是由于传统荧光粉的大颗粒尺寸 (微米级), 产生的散射、反射和折射问题会改变发射光的质量并导致流明效率较低。而且荧光粉存在合成过程复杂、难以控制颗粒大小、在聚合物基质中的分散性和均匀膜沉积等问题。相比于荧光粉, 纳米级尺寸的量子点易分散于环氧树脂或硅树脂中, 并且很容易沉积均匀膜, 还能降低散射、反射和折射效果, 更适合应用于 WLED 中。为了提高器件的流明效率, 通常采用具有高量子效率的核壳量子点, 如 CdSe/ZnS 或 CdSe/CdS。然而, 这类核壳结构界面处的应变效应可能会降低量子点对水和氧气的抵抗力, 从而降低其在环境中持续工作的稳定性。现已优化了核壳量子点的结构, 来改善光稳定性和热稳定性, 进一步提高量子效率。设计渐变的核壳结构 CdSe/CdS/ZnS 量子点^[55]、CdTe/CdSe/CdS/ZnS 量子点^[43]以及合金量子点 ($ZnCdSe$ ^[40], $CdZnSeS$ ^[56], $CdZnS/ZnS$ ^[57])。2010 年, Jang 等人^[39]合成了多壳结构绿色 CdSe/ZnS/CdSZnS 量子点、红色 CdSe/CdS/ZnS/CdSZnS 量子点, 量子效率达到 70%~90%, 将其与蓝色 LED 结合构成 WLED, 流明效率为 41 lm/W, 与 NTSC 色彩空间相比, 色彩再现性达 100%。这些 WLED 已经成功集成到 1 168.4 mm (46 in) 的 LCD 电视面板中, 显示了良好的色域。2018 年, Sedra 等人^[58]采用直接将液态的红光 CdSe/CdS/ZnS 量子点和绿光 CdSe//ZnS/CdSZnS 量子点集成到蓝色 LED 上, 如图 3(a)~3(g), 显示了液态 WLED 制作全过程, 这种方式抑制了液态材料与固态基质结合时导致的量子效率降低, 制备了流明效率高达 200 lm/W 的 WLED。

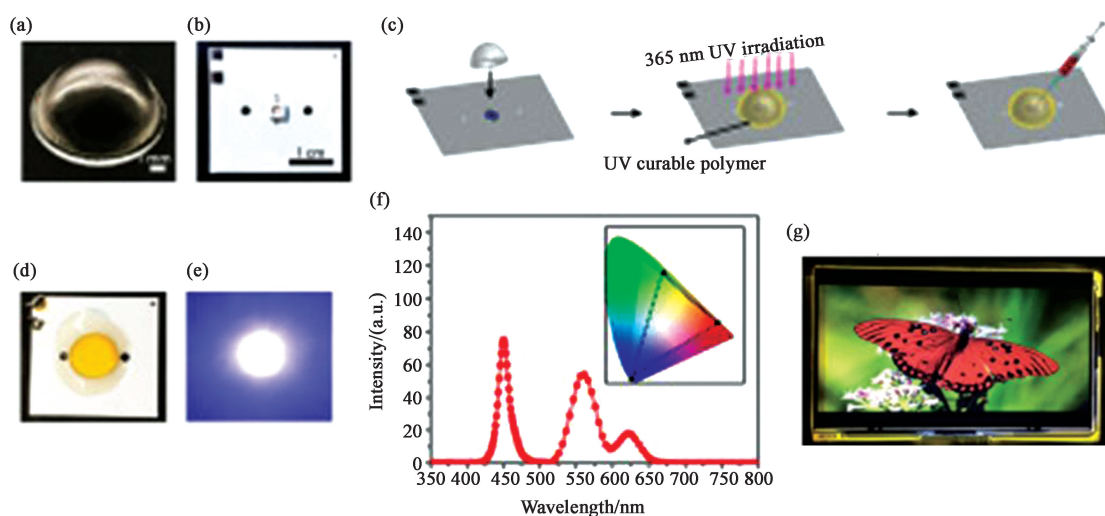


图 3 (a) 聚合物镜片;(b) 蓝色 LED 指示灯熄灭;(c) 制作过程示意图(将透镜镜片放在芯片顶部,并通过可紫外线固化的聚合物在 365 nm 的紫外线照射下粘附);(d) 白光 LED 在环境光下的照片;(e) 白光 LED 点亮时的照片;(f) 白光 LED 的光谱(插图:黑色虚线三角形显示 CIE 1931 颜色坐标中的色域);(g) 白光 LED 被用作 177.8 mm(7 in)液晶电视的背光^[58]。

Fig.3 (a) Polydimethylsiloxane (PDMS) polymeric lens; (b) Blue LED die on the board; (c) Schematic of the fabrication process (The PDMS lens was placed on top of the chip and adhered via UV curable polymer with 365 nm UV irradiation. Afterward, red- and green-emitting QDs were injected into the lens); (d) Photograph of liquid QD-LED under ambient light; (e) Photograph of liquid QD-LED when it was turned on; (f) Spectrum of the white liquid QD-LED. (Inset: the black dashed triangle shows the color gamut in CIE 1931 color coordinates); (g) Photograph taken from a display illuminated by two white liquid QD-LEDs that were used as backlights in a 177.8 mm(7 in) LCD TV^[58] © 2018 Optical Society of America.

此外,InP 核壳量子点是 CdSe 量子点的替代材料,发射波长能覆盖整个可见光范围,并已在所有 QD-WLED 中使用。发光为红色、黄色、蓝色和绿色的 InP/ZnS 量子点混合涂在蓝色 LED,形成 WLED,其 CRI 为 89^[59]。近来,Kumar 等人^[60]将发射红光、绿光的 InP/ZnS 液体量子点注入到蓝色 LED 芯片上,得到 CRI 为 80 的 WLED,该 LED 在平板显示器中具有均匀的白光分布,以及 84.7% 的 NTSC 色彩空间的色彩再现性。对于基于 CIS 的 QD-WLED,由于其在光谱的黄绿色部分具有较宽的发射带宽,仅使用一种 CIS 量子点,即具有良好的颜色再现能力。Yuan 等人^[61]报道了通过将铜掺杂的红色和绿色 ZnInS/ZnS 量子点集成在蓝色 LED 上形成的高效 WLED,CRI 高达 96,流明效率为 70~78 lm/W,CCT 为 3 800~5 760 K。

对于以上讨论的设备,通常是将量子点与硅树脂或环氧树脂直接物理混合,然后进行热固化。

但硅树脂和环氧树脂与量子点疏水表面间的不相容性可能会使量子点结块,导致量子点间产生较大的能量转移和散射问题,流明效率降低,且长链碳配体阻碍了树脂的完全聚合,导致热固化并降低稳定性。为减少此类问题,另一种常用的方法是用光学透明的阻隔材料(如二氧化硅)保护量子点,形成量子点-二氧化硅复合物。Zhou 等人^[62]将红光 CdSe/ZnS 量子点引入二氧化硅微球中,防止聚集氧气和水引起的光降解以及量子点与封装基质间的不相容性。将这些发光微球与 YAG:Ce 荧光粉集成在一起使 WLED 的 CIE 从 100 mA 下的 (0.340 2, 0.340 5) 变为 200 mA 下的 (0.333 9, 0.333 5),在变化的电流下,仍可表现出高质量的白光和高稳定性。该 QD-WLED 在 10 mA 时,流明效率高达 142.5 lm/W,CCT 在相同的变化条件下从 5 171 K 增至 5 430 K,显示出良好的稳定性。Zeng 等人^[63]使用十二烷硫醇和油酸作为稳定配体制备掺杂 Cu 的 Zn-In-S

(CZIS)合金量子点,包覆 ZnS 壳层后,使用反胶束微乳液法,将多色的 CZIS/ZnS 量子点嵌入 SiO₂ 球中,改变绿光和红光的重量比和浓度,LED 显示 CCT 在 2 731~6 732 K 范围内可人为地调节,该 LED 有希望应用于固态照明中颜色转化层材料。

3.1.3 双色和白色量子点为转换材料的 WLED

在前面的部分中,本文考虑了基于单色的发光材料(如黄光荧光粉或红光、绿光量子点)沉积在蓝色 LED 芯片上组合产生白光的方法。但是,量子点的浓度或者膜厚度的微小变化都会改变器件的性能,如 CIE 和 CCT。此外,不同颜色的量子点混合在一起,这些量子点的不同降解速率可能会随时间改变发射光谱,导致 WLED 的性能下降。为避免此类问题,现已经设计出一种发多色光的量子点,将其分为发双色和白光的量子点,均已在 WLED 中使用。将蓝色 LED 与红色和绿色双发射掺杂 Cu 的 InP/ZnS/InP/ZnS 量子点组合,产生高质量(CRI 为 91)的白光^[64]。将具有绿色和橙色发射光的 Mn 掺杂的双色 CIS/ZnS 量子点集成在蓝色 LED 上,实现显色指数为 83,流明效率为 61 lm/W 的 WLED^[65]。迄今为止,已经报道几种发白光的纳米晶体,例如 Zn_xCd_{1-x}Se (S) 合金量子点^[66]、CdSe/ZnS/CdSe/ZnS 量子点^[66]等,他们宽的发射范围主要来自带边发射和表面陷阱态发射的共同作用。过渡金属离子掺杂的量子点也可产生白光,包括 Mn²⁺ 掺杂的 ZnSe 量子点^[67],通常将量子点的表面发射和 Mn²⁺ 的掺杂剂发射结合。但是,所有类型的量子点的表面态发射都很难按需控制。

3.2 基于量子点电致发光的 WLED

上述激发光源为蓝色光或紫外光 LED,属于点光源,当需要在漫射源上集成时,泵浦 LED 光源需要复杂且昂贵的技术处理,相比之下,量子点电致发光 WLED 可直接将电流载流子注入发光层中,充分利用了量子点的溶液可加工性特点,是下一代大面积、宽色域、超薄和柔性显示应用的有力候选者^[68]。通常,电致 WLED 的结构可分为如下 3 种:

3.2.1 混合量子点单个发光层 WLED

在开发早期阶段,蓝光量子点的性能较差,为了获得有效的白光发射,经常使用蓝色有机发光材料代替蓝光量子点,例如红光和绿光量子点与蓝光有机发射器混合,产生的白光发射是有机材

料和量子点的互补发射组合。Park 等人^[69]将发射蓝光的聚合物和红光绿光的 CdSe 量子点混合,作为 WLED 的发光层。该 WLED 在 CIE 坐标为 (0.33,0.33) 附近获得白光。但由于有机材料的快速降解,容易造成 WLED 的老化。2006 年,Gigli 等人^[70]将红/绿/蓝光的 CdSe/ZnS QDs 与 CBP(4,4',N,N'-二苯基咔唑)混合,获得平衡的白光发射,第一次成功实现了发光完全来自量子点的 WLED,但由于量子点的低量子效率和低效率的电荷注入,WLED 的 CRI 较低,电流效率只有 1.8 cd/A,不符合工业应用的要求。为解决该问题,Lee 等人^[71]研制了倒置结构 WLED,发光层由蓝/青/黄/红四色量子点组成,光谱能完全覆盖可见光区域,CRI 高达 92,显色明显高于三色的 WLED(CRI=69)。2014 年后,随着材料合成、器件合成和制造工艺的发展,电致发光 WLED 性能迅速提高。2015 年,Yang 等人^[72]实现了全溶液处理的 WLED,如图 4(a),(b)的器件结构,其外部量子效率达到了创纪录的 10.9%。然而,量子点间的 Förster 共振能量转移会造成能量损失,且混合量子点单一发光层的 WLED 颜色稳定性较低,但这可以考虑使用多个发光层或串联结构在空间上分隔量子点来实现。近年来,Kwak 等人^[73]分别采用无镉的红光 InZnP/ZnSe/ZnS 量子点、黄光和绿光的 InZnP/ZnSeS 量子点与蓝光、青光和紫光的 CdZnS/ZnS 量子点混合,在单个发光层中制作 WLED,显色指数高达 96~98,色彩质量等级为 95~97。

3.2.2 多个发光层的 QD-WLED

通过逐层沉积量子点,多层 QD-WLED 明显减少了不同颜色量子点的直接接触。由于三色量子点溶剂不是正交的,当使用传统的旋涂方法时,下面的量子点的溶剂会严重破坏下面的量子点层。因此,使用均匀且高质量的分层全色量子点薄膜是制作高效 QD-WLED 的重要关注点。2018 年,Yang 等人^[74]使用全溶液处理的常规结构,如图 4(c),4(d),即红/绿/蓝 QD-WLED,将超薄 ZnO 纳米颗粒缓冲层掺入到不同颜色的量子点,电流效率达到 15.9 cd/A。但当驱动电压改变时,WLED 的发光性能不稳定。近年来,Chen 等人^[75]采用黄/蓝量子点双层发光层,也采用相同的 ZnO 纳米颗粒作为缓冲层。此外,采用掺杂 Mg 的 ZnO 促进器件的电荷平衡,将电流效率提高至 24.6 cd/A。

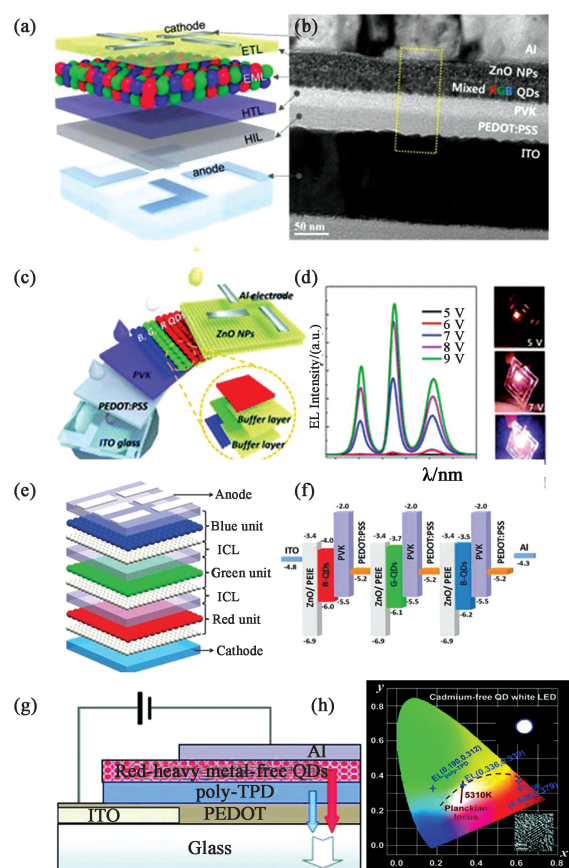


图 4 (a) 器件结构; (b) 红绿蓝量子点混合的 WLED 截面 TEM 显微图片^[72]; (c) 蓝红绿多层 QD-WLED 的器件结构; (d) 5, 7, 9 V 电压下 WLED 的发射光谱和发光照片^[74]; (e) 红绿蓝 QD-WLED 的串联器件结构; (f) 红绿蓝串联结构 QD-WLED 的能级图^[78]; (g) ZnCuInS/ZnS 量子点和聚-TPD 构成的 WLED 的器件结构; (h) 不同电压下 WLED 的 CIE 图 (内部为 ZnCuInS/ZnS 量子点的高倍 TEM 图)^[79]。

Fig.4 (a) Device structure; (b) Cross-sectional TEM micrograph of all-solution-processed, multilayered full-color QLED^[72] © 2015 American Chemical Society; (c) Device structure of the B/G/R-quantum dot-layered WLEDs; (d) Voltage-dependent EL spectrum and representative EL images obtained at 5, 7 V and 9 V of B/G/R layer-stacked multilayered QD-WLED^[74]; (e) Device structure; (f) Energy level diagram of the R/G/B-quantum dot tandem WLED^[78] © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (g) Structure of the ZnCuInS/ZnS quantum dot /poly-TPD bilayer; (h) CIE chromaticity diagram of LEDs of 2 ML-thick QD layer and 45 nm poly-TPD for different bias voltages (the insets show LED High-resolution TEM image of ZnCuInS/ZnS QDs)^[79] © 2011 American Chemical Society.

3.2.3 串联结构的 QD-WLED

在过去几十年中,具有单层和多层发光层的 WLED 的性能逐渐提高,但是报告的 WLED 外量子效率只有约 10%,远低于现在单色器件效率 (约 20%)。另一方面,随着驱动电压的改变,发光颜色改变,这对实际应用是不利的。此外,对于照明和显示应用, WLED 的工作亮度应为 1 000~10 000 cd/m²,但在高亮度下,蓝色量子点的稳定性较差, WLED 的寿命非常短。串联结构是解决该问题最佳的器件结构之一。Chen 等人^[76]采用全溶液处理的常规红/绿/蓝 3 个量子点发光单元串联,设计了 ZnMgO/Al/HATCN/MoO₃ 结构的新型高效互连层,制造了外量子效率为 23% 的 WLED。Cao 等人^[77]用多金属氧酸盐磷钼酸 (PMA) 代替 PEDOT:PSS 水溶液,改善了 ZnO/PMA 的互连层形态, WLED 的外量子效率高达 25%。Yang 等人^[78]实现了全溶液处理的红/绿/蓝三个量子点发光单元反向串联 WLED,如图 4(e), 4(f), 采用了具有 PVK/PEDOT:PSS/ZnO/PEIE 结构的固溶处理互连层,其中在 PEDOT:PSS/ZnO 的界面处产生了电荷载流子,该器件的外量子效率为 28%。

除了基于 CdSe 量子点的 WLED 外,随着 PLQY 的改善,低毒量子点材料也引起了越来越多的关注。2011 年, Zhang 等人^[79]将 CRI 为 92 的红光 ZnCuInS/ZnS 量子点与蓝绿光的 4-丁基苯基氨基 (TPD) 聚合物结合,利用如图 4(g) 的器件结构制备了 WLED。此外,还有基于 InP 量子点的 WLED^[78]、基于 CuIn(Ga)S 量子点的 WLED^[80],但是这些设备的各项性能仍不能满足工业生产的要求。

4 量子点智慧照明应用

4.1 可见光通信

可见光通信 (VLC) 是利用光源发出肉眼看不到的高速明暗闪烁信号来传输信息,从而实现“有光可上网”的高速数据传输技术,可同时进行照明和数据通信的智慧照明。VLC 具有传输效率高、无电磁辐射、安全性高、成本低、抗干扰能力强、可有效避免无线电磁泄露等优点,在无线通信领域具有巨大的应用前景^[83]。

目前,用于可见光通信技术的光源主要是

YAG 荧光粉白光 LED,但是,由于 YAG 荧光粉的荧光辐射寿命较长,导致其白光器件的调制带宽只有约 2.5 MHz,这严重阻碍了可见光通信技术的发展^[84]。而量子点材料不仅具有光谱在整个可见光区域的可调和量子效率高优点,还具有荧光辐射寿命短的优点,非常适用于制备可见光通信技术的白光光源。因此,近年来,量子点材料作为 VLC 的白光光源尤其受到关注。

2000 年,日本庆应义塾大学的 Nakagawa 实验室^[85]首次提出了将 LED 作为通信基站进行无线信息传输的室内通信系统。近年来,VLC 研究发展迅速。2018 年,Xiao 等人^[86]提出用红色 CdSe/ZnS 量子点代替红色荧光粉制备 WLED,通过测试 CCT 为 3 000~7 000 K 范围内,量子点和 YAG 荧光粉不同浓度占比的多个 WLED 光谱,得出在 CCT 为 3 640 K 时,WLED 的 CRI 高达 95。此外,建立模型讨论不同 CCT 下三色的单独频率响应分析能准确预测出 WLED 的整体频率响应,成功建立了照明性能和 WLED 通信性能之间的关系。同年,Xue 等人^[87]和 Wang 等人^[88]用一步法合成了峰值在 570 nm、量子效率为 81% 的 CdSe/ZnS 量子点,还研究了不同荧光寿命的发光材料和蓝光在白光中的比例对 WLED 带宽的影响,实验得出蓝光在整个白光中的比例增加,带宽也相应增加,并且推导出荧光粉辐射寿命与调制带宽的理论模型。与 YAG 荧光粉 WLED 的调制带宽相比,短寿命的聚合物量子点 WLED 将带宽从 3.6 MHz 提高到了 11.1 MHz,接近 GaN 激发源。并且,其研制的 VLC 系统,最佳直流偏置电压为 2.7 V,此时系统的最大通信距离为 1.3 m,可达到最大通信速度为 267 kbit/s。

Zhou 等人^[89]制备了 QY 为 25% 的绿光碳点,用 405 nm 蓝光 LED 芯片激发获得 WLED,如图 5 所示,实现了带宽为 285 MHz、传输速率为 435 Mbit/s 的 VLC。同时通过 420 nm 滤光片阻挡过强的激发光,有效避免了蓝光伤害,实现了健康照明。

与传统荧光粉的 WLED 相比,由于 QD-WLED 目前研究时间尚短,仍存在着价格较贵、通信性能欠佳的缺点,但是可以利用其优良的发光性能和较高的量子效率,不断优化其光学结构来进一步提高 VLC 的调制带宽,增加通信距离

和降低误码率等,因此,QD-WLED 有望成为下一代照明通信复用的 WLED。

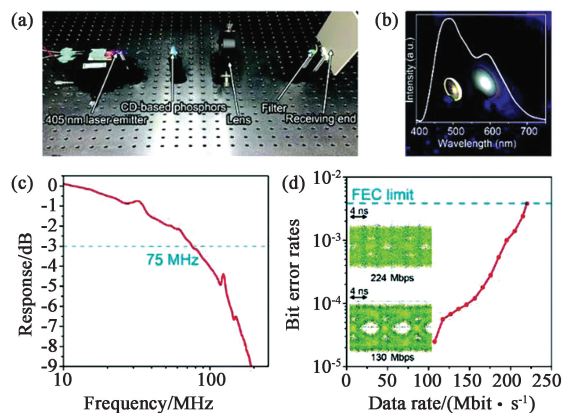


图 5 (a) VLC 实验装置; (b) 使用基于 CD 的荧光粉和截止 420 nm 滤光片,VLC 产生的白光照片和相应光谱; (c) 被 420 nm 滤光片截止的输出白光的 -3 dB 调制带宽的频率响应(虚线表示系统的 -3 dB 带宽); (d) 测得白光的不同数据速率的误码率^[89]。

Fig.5 (a) Experimental setup of the VLC link; (b) Photograph and the corresponding spectrum of the VLC generated white light using a 405 nm laser diode, CD-based phosphor, and a cut-off 420 nm filter; (c) Frequency response of the -3 dB modulation bandwidth of the output white light cut off by a 420 nm filter; (d) BER at different data rates of the white-light^[89].

4.2 健康照明

健康照明是指用于照明的人造光源尽可能接近太阳可见光谱,既要求灯光的舒适度,又要在色温、亮度等方面满足场所的功能性要求和人体的身体心理需求。LED 是目前研究健康照明的主要光源。但是工业化生产的 WLED 大多是用蓝光 LED 激发 YAG 荧光粉制备的,与太阳光的光谱成分相比,光谱范围较窄,尤其是短波蓝光区域的能量比较集中。但蓝光波段对人体健康有很大伤害,视网膜色素上皮细胞吸收蓝光发生光化学反应,会引发视力下降甚至失明^[90]。为了解决目前 LED 光谱缺失所带来的一系列问题,类太阳光谱 LED 的制备是较为重要的。Yao 等人^[93]合成了一个类太阳光谱的 WLED。该 WLED 发光材料由单发射峰 435 nm 的碳点、695 nmCsPbX₃ (X: Cl, Br, I) 钙钛矿量子点和双发射峰 510

nm、590 nm Ag 掺杂 InP/ZnS 量子点 3 个发光单元组成,该光谱的 CRI 高达 93,且与太阳光谱的光谱相似性指数达到了 0.98。最近,Hu 等人^[94]首次开发了用聚硅氧烷(PSI)微球作为聚合物基质封装红绿蓝三色 CuInS₂@ZnS 量子点,制备高效的 WLED,该 WLED 的 CRI 高达 97,如图 6(a)~6(f)所示。

此外,不同时间的太阳光提供不同的光谱和不同强度的光照,给人类提供最健康、最舒适、最有效的环境。另外,在面临太空站、两极地区和潜艇等长期在黑夜中工作的特殊环境时,制备可调谐的 WLED 是实现健康照明的一个关键技术问题。量子点粒径可调、宽吸收窄发射、荧光寿命长、量子效率高等方面的优点为制备全光谱 WLED 和健康照明带来了新的希望。2013 年,Zhang 等人^[95]通过调节驱动电流的大小,得到了可调发射颜色(蓝色、青色、品红色、白色)的碳点,并使用 ZnO 纳米颗粒作为电子传输层来增加电流密度,该 WLED 器件的最大亮度为 90 cd/m²。

2019 年,Yin 等人^[96]利用同一种 MoS₂ 量子点材料分散在 PMMA 甲苯溶液中,封装在 GaN 芯片上,通过调整发光层的不同厚度实现覆盖全部可见光区域的 LED。如图 6(g),6(h),6(i)所示,是 5 种颜色的 LED 器件及发射光谱,根据发光光谱计算,色坐标可从(0.21, 0.30)调整到(0.57, 0.37)。虽然实现了 WLED 光谱组分可人为调控的优点,但是 WLED 与太阳光可见光谱的符合程度上仍有很大的不同。

最近,Zhao 等人^[97]合成了 10 个波长在 460~650 nm 的 CdSe/CdS 和 CdSe/ZnS QDs,用蓝色 LED 激发制备 3 个不同时段类的太阳光的 WLED,光谱拟合度为 0.96,CRI 最高达 100,并设计了单片机模块电路,成功实现了一种智能照明系统,该系统的 WLED 光谱会随着自然太阳光的变化而变化。但是 WLED 采用的是有毒的重金属镉族材料。

尽管 QD-WLED 与 LED 相比,仍存在成本较高、使用寿命较短的问题,但是它能呈现出更加饱和的光色,实现更高品质的光照,且能有效地抑制蓝光危害,相信在未来的时间里,QD-WLED 在健康照明领域一定能取得更大的突破,正式进入室内照明。

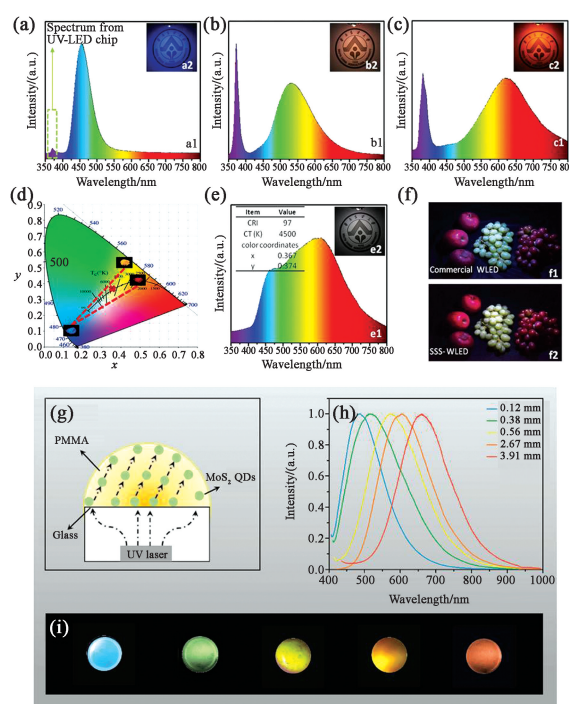


图 6 (a~c) 单个量子点的发光光谱和发光照片; (d) 3 个量子点 CIE 图; (e) WLED 的发光光谱图; (f) 商业 WLED 与该实验中的 WLED 照射水果的对比照片^[93]; (g) LED 器件结构; (h) 不同颜色 LED 的发光光谱图; (i) 不同颜色 LED 发光照片^[96]。

Fig.6 (a~c) Photoluminescence spectra of single emissive LED coating B-CQDs@PSI, (Y-CuInS₂@ZnS)@PSI, (R-CuInS₂@ZnS)@PSI powders, respectively, and their photographs inset of figures; (d) CIE 1931 chromaticity coordinates diagram of B-CQDs@PSI, (Y-CuInS₂@ZnS)@PSI, and (R-CuInS₂@ZnS)@PSI powders; (e) Photoluminescence spectrum of white LED coating tricolor QDs@PSI; (f) Fruit color under the commercial WLED and the tricolor QDs@PSI-based WLED^[93]; (g) Schematic plot of LED device with MoS₂ QDs imbedded in PMMA matrix with adjustable thickness; (h) Emission spectra of MoS₂-LED with varied thickness of active layer; (i) Emission photographs of five different MoS₂-LEDs affected by the thickness of MoS₂ QDs' active layer^[96]. © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

4.3 植物照明

现今的植物照明灯主要包括白炽灯、荧光灯、卤素灯、高压钠灯和 LED 灯等。LED 以其体积

小、节能等诸多优点,在植物照明领域优势明显。此外,实验证明不同波长的光谱对植物生长和发育的作用是不同的。400~520 nm 的光可直接促进植物根茎部位生长,对叶绿素和类胡萝卜素吸收比例最大,610~720 nm 的光合作用对植物生长速度有显著影响^[98]。但是目前的植物生长灯大多是红、蓝 LED 光源的组合,缺少绿光成分,而且从技术上还不能实现远红光 LED 光源。另外,LED 仅利用一个发光物质来制造,存在着无法发出接近自然光的多波长光的局限性。

然而,量子点可以提供 400~1 100 nm 全波段范围的可调节发光,在 LED 基础上进行精准调整,有希望合成自然光的全光谱 LED,栽培出更健康、更高产量的植物。Song 等人^[99]用 455 nm 的蓝光 InGaN LED 激发量子效率为 91%,波长为 510,610,660 nm 的 CdSe/ZnS 量子点,并对 QD-LED 器件的电学特性和生长特性进行评估,发现该器件发光效率可达到 115 lm/W,光子通量密度最高为 $203 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如图 7 所示,在 PH 为 6.7~6.9,温度为 22~26 °C 的环境下实验 22 d 后,普通 WLED 照射的莴苣生长 18 cm,而量子点 LED 照射生长了 25 cm,证实了量子点 LED 是适合植物生长的光源。近年来,UbiQD 的研究人员^[100]将量子点引入到温室农场,提出了生产量子点薄膜的想法,使用量子点将紫外线和蓝光波长转换为红光或橙光,将薄膜安装于温室玻璃下方,以改变太阳光的光谱,提高植物产量。在波长为 600 nm 左右的橙光量子点薄膜下生产了西红柿、生菜和草莓。与对照相比,农作物的总体产量有所提高,番茄的产量提高了 20%,生菜和草莓的产量提高了约 10%。此外,UbiQD 也获得了 NASA 的资助^[101],开发一种用于太空种植的产品,必须保护太空中的植物免受紫外线的伤害,量子点既可以保护植物,也可以将进入的紫外线重新用于植物可光合作用的波段。

目前 QD-LED 在植物照明方面的研究还处于初期阶段,虽然技术还不成熟,但是其波长类型丰富,正好与植物光合成和光形态建成的光谱范围吻合。半峰宽窄等优良的性质,不仅可以应用于调节作物的开花与结实,还十分适合应用于可控设施环境中的植物栽培,如植物组织培养、设施园艺和航天生态生保系统等。

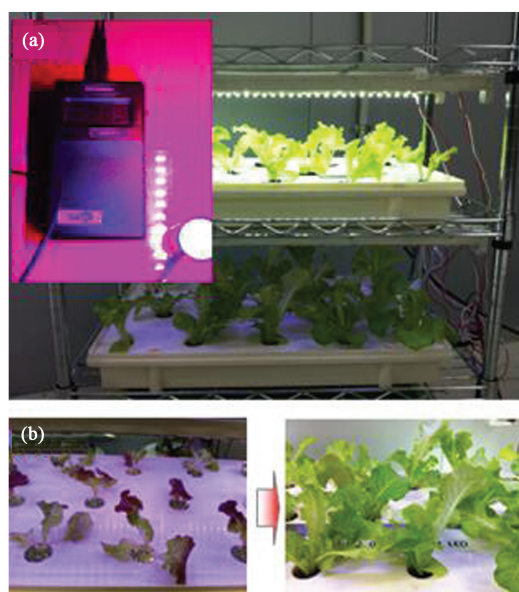


图 7 (a) 植物生长装置; (b) 22 d 后植物生长状态^[99]。

Fig.7 (a) Plant growth instruments; (b) Picture of plant growth after 22 d^[99].

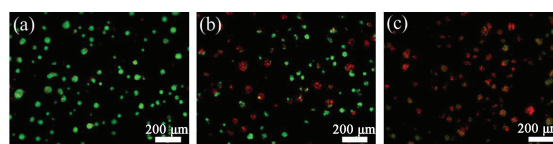


图 8 荧光活体染料标记的 3D 培养物在光动力疗法 (PDT) 处理后 24 h。钙黄绿素将活细胞标记为绿色,溴乙锭将其标记为红色。(a) 未经光处理的对照; (b) 基于 LED 的 PDT; (c) 基于 QLED 的 PDT^[104]。

Fig.8 Fluorescent vital-dye labeled 3D cultures 24 h post photodynamic therapy (PDT) treatment. Calcein labels live cells green while ethidium bromide labels dead cells red. (a) Control cells without light treatment; (b) LED-based PDT; (c) QLED-based PDT^[104] ©2017 Society for Information Display.

4.4 光动力疗法

光动力疗法(PDT)是用特定波长照射肿瘤部位,能使选择性聚集在肿瘤组织的光敏药物活化,引发光化学反应破坏肿瘤。光源作为重要的构成部分,由白炽灯、荧光灯、钠灯等光源、激光器和 LED 组成。LED 相比于传统光源,具有稳定性好、低成本等优点。1984 年,Jori 等人^[102]将 LED 阵列

所发的红光用于激发第一代光敏剂血卟啉,进行PDT离体细胞实验,成功杀死人体宫颈癌细胞,首次证明了LED作为PDT光源的可行性。

相比于LED,QD-LED轻薄、柔软、舒适度高,且发光波长能覆盖可见光和红外波段,能满足不同光敏剂的需求,更易实现高能量密度和窄谱宽的光输出,成为了PDT柔性光源的潜力研究对象。但现在QD-LED的PDT技术还处于实验阶段^[103]。例如,Chen等人^[104]报告了用波长为620 nm的CdSe/ZnS/CdZnS量子点进行离体实验,LED光源为对照组,处理A431细胞(常用于癌症相关生物医学研究的人类细胞系)的3D培养物。如图8所示,24 h后QD-LED杀死癌细胞的效果明显优于LED光源。

尽管QD-LED的寿命相对较短,稳定性也较低,但是其窄发射带宽、光谱可调性和柔性轻便的优点,为各种光医学应用提供了理想的光源。

5 结 论

本文介绍了量子点材料的分类及QD-WLED的工作原理和器件结构,并对近年来其在智慧照明应用的发展做了简要的归纳总结。量子点技术的优点是其高发光效率、稳定性好、优良的溶液可加工性,且光谱能随粒径大小改变,可以实现整个可见光区和红外光区的全波段光谱。使得量子点在照明、显示等方面得到充分的发展。但是还存在一些问题限制其进一步的应用,例如QD-WLED造价比LED高,CdSe基核壳量子点由于重金属有毒元素镉,长时间照射对人体健康有害;非镉量子点虽无毒,但其稳定性和光学性能远不能达到商业生产要求,且QD-WLED在智慧照明的应用还在探索阶段。所以,如何制备出方法简易、绿色安全、高稳定性、高发光效率的量子点,制作出具有良好光电特性和健康智能的WLED仍值得深入研究。

参 考 文 献:

- [1] WANG L, ZHANG H R, ZHOU X H, *et al.* A dual-emitting core-shell carbon dot-silica-phosphor composite for LED plant grow light [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(27): 16662-16667.
- [2] POULET L, MASSA G D, MORROW R C, *et al.* Significant reduction in energy for plant-growth lighting in space using targeted LED lighting and spectral manipulation [J]. *Life Sciences in Space Research*, 2014, 2: 43-53.
- [3] HOLBERT E. Advanced solid state lighting for aes deep space hab project [R]. NASA Technical Reportss Server. NASA, 2015.
- [4] SAIDZHONOV B M, ZAYTSEV V B, BEREKCHIIAN M V, *et al.* Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 222: 117134.
- [5] VAN DER BOK J C, DEKKER D M, PEERLINGS M L J, *et al.* Luminescence line broadening of CdSe nanoplatelets and quantum dots for application in w-LEDs [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(22): 12153-12160.
- [6] NAKAMURA S, FASOL G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997.
- [7] PATTISON P M, TSAO J Y, BRAINARD G C, *et al.* LEDs for photons, physiology and food [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 493-500.
- [8] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [9] 张平奇,王丹,吕振华,等.健康显示的影响因素综述[J].液晶与显示,2020,35(9):981-990.
ZHANG P Q, WANG D, LYU Z H, *et al.* Review of determinants of healthy display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(9): 981-990. (in Chinese)
- [10] BRUS L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 80(9): 4403-4409.
- [11] JEONG B G, PARK Y S, CHANG J H, *et al.* Colloidal spherical quantum wells with near-unity photoluminescence quantum yield and suppressed blinking [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9297-9305.

- [12] FAN X B, YU S, WANG X, *et al.* Susceptible surface sulfide regulates catalytic activity of CdSe quantum dots for hydrogen photogeneration [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): 1804872.
- [13] WANG J D, WANG X Y, TANG H S, *et al.* Ultrasensitive electrochemical detection of tumor cells based on multiple layer CdS quantum dots-functionalized polystyrene microspheres and graphene oxide-polyaniline composite [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 100: 1-7.
- [14] GUIDELLI E J, LIGNOS I, YOO J J, *et al.* Mechanistic insights and controlled synthesis of radioluminescent ZnSe quantum dots using a microfluidic reactor [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(23): 8562-8570.
- [15] WANG Y, WANG P P, WU Y, *et al.* A cathodic “signal-on” photoelectrochemical sensor for Hg^{2+} detection based on ion-exchange with ZnS quantum dots [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 254: 910-915.
- [16] XU Z H, LI Y, LI J Z, *et al.* Formation of size-tunable and nearly monodisperse InP nanocrystals: chemical reactions and controlled synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(14): 5331-5341.
- [17] YAN L, SHEN X Y, ZHANG Y, *et al.* Near-infrared light emitting diodes using PbSe quantum dots [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(67): 54109-54114.
- [18] REN Z W, SUN J K, LI H, *et al.* Bilayer PbS quantum dots for high-performance photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1702055.
- [19] ALLEN P M, BAWENDI M G. Ternary I-III-VI quantum dots luminescent in the red to near-infrared [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(29): 9240-9241.
- [20] MOLAEI M J. Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: a review [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(12): 6460-6481.
- [21] YIN W X, LIU X, ZHANG X Y, *et al.* Synthesis of tungsten disulfide and molybdenum disulfide quantum dots and their applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(11): 4409-4424.
- [22] 吴静燕,何大伟,王永生,等.溶剂热法制备的二硫化钼量子点在中多巴胺荧光检测中的应用[J].*发光学报*, 2019, 40(10): 1207-1214.
- WU J Y, HE D W, WANG Y S, *et al.* Facile solvothermal fabrication of MoS_2 quantum dots for highly fluorescence detection of dopamine [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(10): 1207-1214. (in Chinese)
- [23] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [24] 曾海波,董宇辉.钙钛矿量子点:机遇与挑战[J].*发光学报*, 2020, 41(8): 940-944.
- ZENG H B, DONG Y H. Perovskite quantum dots: opportunities and challenges [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 940-944. (in Chinese)
- [25] PENG Z A, PENG X G. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(1): 183-184.
- [26] KORTAN A R, HULL R, OPILA R L, *et al.* Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds and vice versa, in inverse micelle media [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112(4): 1327-1332.
- [27] REISS P, PROTIÈRE M, LI L. Core/shell semiconductor nanocrystals [J]. *Small*, 2009, 5(2): 154-168.
- [28] BAE W K, CHAR K, HUR H, *et al.* Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(2): 531-539.
- [29] TALAPIN D V, ROGACH A L, KORNOWSKI A, *et al.* Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture [J]. *Nano Letters*, 2001, 1(4): 207-211.
- [30] REISS P, BLEUSE J, PRON A. Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(7): 781-784.
- [31] KIM S, FISHER B, EISLER H J, *et al.* Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(38): 11466-11467.
- [32] IVANOV S A, PIRYATINSKI A, NANDA J, *et al.* Type-II Core/Shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(38): 11466-11467.

- 11708-11719.
- [33] XIE R, ZHONG X, BASCHÉ T. Synthesis, characterization, and spectroscopy of type-II core/shell semiconductor nanocrystals with ZnTe cores [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(22): 2741-2745.
- [34] JANG E, KIM Y, WON Y H, *et al.* Environmentally friendly InP-based quantum dots for efficient wide color gamut displays [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(4): 1316-1327.
- [35] PARK J, KIM S W. CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3745-3750.
- [36] BAE W K, PADILHA L A, PARK Y S, *et al.* Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of Auger recombination [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3411-3419.
- [37] TALAPIN D V, MEKIS I, GÖTZINGER S, *et al.* CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-shell-shell nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(49): 18826-18831.
- [38] WANG X B, LI W W, SUN K. Stable efficient CdSe/CdS/ZnS core/multi-shell nanophosphors fabricated through a phosphine-free route for white light-emitting-diodes with high color rendering properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8558-8565.
- [39] JANG E, JUN S, JANG H, *et al.* White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(28): 3076-3080.
- [40] REGULACIO M D, HAN M Y. Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(5): 621-630.
- [41] LI Y, HOU X Q, DAI X L, *et al.* Stoichiometry-controlled InP-based quantum dots: Synthesis, photoluminescence, and electroluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(16): 6448-6452.
- [42] TAN Z A, ZHANG Y, XIE C, *et al.* Near-band-edge electroluminescence from heavy-metal-free colloidal quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(31): 3553-3558.
- [43] SHEA-ROHWER L E, MARTIN J E, CAI X C, *et al.* Red-emitting quantum dots for solid-state lighting [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, 2(2): R3112-R3118.
- [44] BAILEY R E, NIE S M. Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without Changing the particle size [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(23): 7100-7106.
- [45] ZHENG Y, YANG Z, YING J Y. Aqueous synthesis of glutathione-capped ZnSe and Zn_{1-x}Cd_xSe alloyed quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(11): 1475-1479.
- [46] ZHONG X H, FENG Y Y, KNOLL W, *et al.* Alloyed Zn_xCd_{1-x}S nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(44): 13559-13563.
- [47] JUN S, JANG E. Interfused semiconductor nanocrystals: brilliant blue photoluminescence and electroluminescence [J]. *Chemical Communications*, 2005(36): 4616-4618.
- [48] JUN S, JANG E. Bright and stable alloy core/multishell quantum dots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(2): 679-682.
- [49] 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 Sr₃SiO₅: Ce³⁺, Li⁺ phosphors [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(14): 2696-2702.
- [50] SHEN C Y, LI K, HOU Q L, *et al.* White LED based on YAG: Ce, Gd phosphor and CdSe-ZnS core/shell quantum dots [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2010, 22(12): 884-886.
- [51] VERMA A, SHARMA S K, LIN C H, *et al.* Fabrication of highly efficient hybrid device structure based white light emitting diodes [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2020, 52(7): 353.
- [52] KIM S, KIM T, KANG M, *et al.* Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(8): 3804-3809.
- [53] WANG X B, YAN X S, LI W W, *et al.* Doped quantum dots for white-light-emitting diodes without reabsorption of multiphase phosphors [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(20): 2742-2747.
- [54] XUAN T T, LIU J Q, XIE R J, *et al.* Microwave-assisted synthesis of CdS/ZnS: Cu quantum dots for white light-emitting diodes with high color rendition [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4): 1187-1193.

- [55] LIM J, JUN S, JANG E, *et al.* Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(15): 1927-1932.
- [56] DENG Z T, YAN H, LIU Y. Band gap engineering of quaternary-alloyed ZnCdSSe quantum dots via a facile phosphine-free colloidal method [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(49): 17744-17745.
- [57] BAE W K, NAM M K, CHAR K, *et al.* Gram-scale one-pot synthesis of highly luminescent blue emitting $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ Nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(16): 5307-5313.
- [58] SADRA S, BASKARAN G K, RUSTAMZHON M, *et al.* Quantum dot white LEDs with high luminous efficiency [J]. *Optica*, 2018, 5(7): 793-802.
- [59] 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 [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(6): 065602.
- [60] KUMAR B G, SADEGHI S, MELIKOV R, *et al.* Structural control of InP/ZnS core/shell quantum dots enables high-quality white LEDs [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(24): 345605.
- [61] YUAN X, HUA J, ZENG R S, *et al.* Efficient white light emitting diodes based on Cu-doped ZnInS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(43): 435202.
- [62] ZHAO J F, HUANG M L, ZHAO N, *et al.* Effect of Sn grain orientation on Cu diffusion in SnAgCu solder interconnect undergoing electromigration [C]//*Proceedings of 2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology*. Changsha, China: IEEE, 2015: 1275-1278.
- [63] JIANG T T, SHEN M H, DAI P, *et al.* Cd-free Cu-Zn-In-S/ZnS quantum dots@ SiO_2 multiple cores nanostructure: preparation and application for white LEDs [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(43): 435702.
- [64] ZHANG Z L, LIU D, LI D Z, *et al.* Dual emissive Cu : InP/ZnS/InP/ZnS nanocrystals: single-source “greener” emitters with flexibly tunable emission from visible to near-infrared and their application in white light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4): 1405-1411.
- [65] HUANG B, DAI Q, ZHUO N Z, *et al.* Bicolor Mn-doped $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell nanocrystals for white light-emitting diode with high color rendering index [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(9): 094303.
- [66] SAPRA S, MAYILO S, KLAR T A, *et al.* Bright white-light emission from semiconductor nanocrystals: by chance and by design [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(4): 569-572.
- [67] SHARMA V K, GUZELTURK B, ERDEM T, *et al.* Tunable white-light-emitting Mn-doped ZnSe nanocrystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3654-3660.
- [68] LIU B Z, LI R F, HU L, *et al.* White light-emitting quantum dot diodes and tuning of luminescence processes [J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(3): 941-945.
- [69] PARK J H, KIM J Y, CHIN B D, *et al.* White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer [J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(9): 1217-1220.
- [70] LI Y Q, RIZZO A, CINGOLANI R, *et al.* Bright white-light-emitting device from ternary nanocrystal composites [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(19): 2545-2548.
- [71] BAE W K, LIM J, LEE D, *et al.* R/G/B/natural white light thin colloidal quantum dot-based light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(37): 6387-6393.
- [72] 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 [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10941-10949.
- [73] HONG A, KIM J, KWAK J. Sunlike white quantum dot light-emitting diodes with high color rendition quality [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, doi: 10.1002/adom.202001051.
- [74] LEE K H, HAN C Y, JANG E P, *et al.* Full-color capable light-emitting diodes based on solution-processed quantum dot layer stacking [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(14): 6300-6305.
- [75] WANG L X, PAN J Y, QIAN J P, *et al.* A highly efficient white quantum dot light-emitting diode employing magnesium doped zinc oxide as the electron transport layer based on bilayered quantum dot layers [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(30): 8099-8104.
- [76] ZHANG H, SU Q, SUN Y Z, *et al.* Efficient and color stable white quantum-dot light-emitting diodes with external quantum efficiency over 23% [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(16): 1800354.

- [77] JIANG C B, ZOU J H, LIU Y, *et al.* Fully solution-processed tandem white quantum-dot light-emitting diode with an external quantum efficiency exceeding 25% [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 6040-6049.
- [78] CAO F, ZHAO D W, SHEN P Y, *et al.* High-efficiency, solution-processed white quantum dot light-emitting diodes with serially stacked red/green/blue units [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(20): 1800652.
- [79] ZHANG Y, XIE C, SU H P, *et al.* Employing heavy metal-free colloidal quantum dots in solution-processed white light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 329-332.
- [80] LIU Z Y, TANG A W, XIE Y H, *et al.* Solution-processed planar white light-emitting diodes based on cadmium-free Cu-In-Zn-S/ZnS quantum dots and polymer [J]. *Organic Electronics*, 2017, 45: 20-25.
- [81] PAN J, SHANG Y Q, YIN J, *et al.* Bidentate ligand-passivated CsPbI₃ perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(2): 562-565.
- [82] 王壮苗,彭小改,孙雨,等.钙钛矿 CSPBX₃ 量子点材料制备进展[J].应用技术学报,2020,20(2):126-134.
WANG Z M, PENG X G, SUN Y, *et al.* Research progress in the preparation of perovskite CsPbX₃ quantum dot materials [J]. *Journal of Technology*, 2020, 20(2): 126-134. (in Chinese)
- [83] XIAO X T, TANG H D, ZHANG T Q, *et al.* Improving the modulation bandwidth of LED by CdSe/ZnS quantum dots for visible light communication [J]. *Optics Express*, 2016, 24(19): 21577-21586.
- [84] 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.
- [85] TANAKA Y, HARUYAMA S, NAKAGAWA M. Wireless optical transmissions with white colored LED for wireless home links [C]// *Proceedings of the 11th IEEE International Symposium on Personal Indoor and Mobile Radio Communications*. London, UK: IEEE, 2000: 1325-1329.
- [86] XIAO H, XIAO X T, WANG K, *et al.* Optimization of illumination performance of trichromatic white light-emitting diode and characterization of its modulation bandwidth for communication applications [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(5): 8201511.
- [87] XUE D K, RUAN C, ZHANG Y, *et al.* Enhanced bandwidth of white light communication using nanomaterial phosphors [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(45): 455708.
- [88] 王昊丰,李梓文,郑传涛.基于量子点白光LED的可见光通信系统[J].吉林大学学报(信息科学版),2019,37(2): 113-118.
WANG H F, LI Z W, ZHENG C T. Visible light communication system based on quantum dot white LED [J]. *Journal of Jilin University (Information Science Edition)*, 2019, 37(2): 113-118. (in Chinese)
- [89] TIAN Z, TIAN P F, ZHOU X J, *et al.* Ultraviolet-pumped white light emissive carbon dot based phosphors for light-emitting devices and visible light communication [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(8): 3489-3494.
- [90] 王晓瑜,陈东川,朱书贤,等.防蓝光显示技术进展[J].液晶与显示,2020,35(1):1-11.
WANG X Y, CHEN D C, ZHU S X, *et al.* Progress of anti-blue light hazard in display technology [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(1): 1-11. (in Chinese)
- [91] MARTINY K. Chronotherapeutics for affective disorders: A clinician's manual for light and wake therapy [J]. *Acta Psychiatrica Scandinavica*, 2010, 122(1): 86.
- [92] 沈雪华,陈焕庭,陈赐海,等.白光LED光谱特性及司辰节律因子[J].发光学报,2019,40(12):1514-1522.
SHEN X H, CHEN H T, CHEN C H, *et al.* Spectral characteristics and circadian action factor of white LEDs [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(12): 1514-1522. (in Chinese)
- [93] YAO Q, WANG H B, WANG Y Z, *et al.* Tri-chromatic quantum-dot synthesized sun-like white light-emitting diodes reaching maximum spectral similarity of 0.98 [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 121: 105828.
- [94] HU G Q, SUN Y Q, ZHUANG J L, *et al.* Enhancement of fluorescence emission for tricolor quantum dots assembled in polysiloxane toward solar spectrum-simulated white light-emitting devices [J]. *Small*, 2020, 16(1): 1905266.
- [95] ZHANG X Y, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11234-11241.

- [96] YIN W X, BAI X, ZHANG X Y, *et al.* Multicolor light-emitting diodes with MoS₂ quantum dots [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2019, 36(2): 1800362.
- [97] ZHAO Y, XUE D K, WANG J T, *et al.* Smart quantum dot LEDs with simulated solar spectrum for intelligent lighting [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(50): 505207.
- [98] FOLTA K M, CARVALHO S D. Photoreceptors and control of horticultural plant traits [J]. *HortScience*, 2015, 50(9): 1274-1280.
- [99] SONG J W. Grow light for plant factory using quantum dot LED [J]. *Journal of International Council on Electrical Engineering*, 2016, 6(1): 13-16.
- [100] PERRY T S. Quantum dots shift sunlight's spectrum to speed plant growth. [EB/OL][2020-06-04].<http://spectrum.ieee.org/view-from-the-valley/at-work/start-ups/quantum-dots-shift-sunlights-to-speed-plant-growth>
- [101] PETERS A. This 'quantum dot' tech helps grow more plants by making sunlight more powerful.[EB/OL][2020-02-24].<http://www.fastcompany.com/90506355/this-quantum-dot-tech-helps-grow-more-plants-by-making-sunlight-move-powerful?position=3&campaign-date=12192020>
- [102] JORI G, PRATESI R, SCALVINI M. A multi-LED source for photoradiation therapy [M]//ANDREONI A, CUBEDDU R. *Porphyrins in Tumor Phototherapy*. Boston, MA: Springer, 1984: 301-308.
- [103] CHEN H, YEH T H, HE J, *et al.* Flexible quantum dot light-emitting devices for targeted photomedical applications [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2018, 26(5): 296-303.
- [104] CHEN H, HE J, LANZAFAME R, *et al.* Quantum dot light emitting devices for photomedical applications [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2017, 25(3): 177-184.

作者简介:



赵 越(1996—),女,吉林桦甸人,硕士研究生,2018 年于吉林大学获得学士学位,主要从事量子点合成、白光发光二极管的制备及应用方面的研究。E-mail: zhaoyue18@mails.jlu.edu.cn



张 宇(1982—),男,吉林长春人,博士,教授,2010 年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米光电材料与器件方面的研究。E-mail: yuzhang@jlu.edu.cn