碳量子点在光电器件中的应用进展

许并社^{1,2*}, 许佳聪¹, 郑静霞¹, 杨永珍^{1*}, 刘旭光¹

1. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024;

2. 陕西科技大学材料原子分子科学研究所, 西安 710021

* 联系人, E-mail: xubs@tyut.edu.cn; yangyongzhen@tyut.edu.cn

2019-01-20 收稿, 2019-02-17 修回, 2019-02-25 接受, 2019-04-17 网络版发表

国家自然科学基金(U1710117, U1610255, U1607120)资助

摘要 碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)由于其高的荧光量子产率、带隙可调、溶剂分散性好、高的电子迁移率、较长的热电子寿命、宽的光学吸收、成本低廉、低毒性等优点, 近几年作为新型光电材料在光电器件领域崭露头角. 本文主要介绍了CQDs的结构、光学性能及其发光机理, 总结了近几年来CQDs在白光发光二极管、量子点电致发光二极管、激光二极管、可见光通信、聚合物太阳能电池领域取得的进展以及存在的相关问题, 以拓展CQDs在未来照明、显示、通信和太阳能电池等光电器件中的应用.

关键词 碳量子点, 光电性能, 发光二极管, 照明, 显示, 通信, 太阳能电池

碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)是一种粒径小于10 nm的零维碳纳米材料, 由碳、氢、氧等元素组成. 内核一般由 sp^2 和 sp^3 杂化碳构成, 也可以含有氮、磷、硫等杂原子, 形成多层石墨微晶结构; 或是由无定形碳构成, 或由聚合物聚集而成. CQDs表面通常含有羟基、羧基、氨基、环氧基等官能团, 使其在有机溶剂以及水中有良好的分散性, 同时表面大量的羧基、氨基为进一步表面功能化和表面修饰提供反应位点. 作为一种新型量子点(quantum dots, QDs)^[1~3], 自从2006年首次被发现以来^[4], CQDs就得到了广泛的关注. 相比传统有机发光材料和无机半导体QDs, CQDs除了拥有良好的光电性能(高的荧光量子产率(quantum yield, QY)、耐光漂白、化学性质稳定、发光颜色和带隙宽度可调等), 还具有碳材料本身的低毒环保、原料广泛、制备成本低等优良性能^[5~8]. 目前, CQDs的发光波长已经可以由深紫外区扩展到近红外区^[9], 且蓝、绿、红光CQDs的QY最高分别已经高达99%, 81%和

80%^[10,11]. 由于其具有较高的电子迁移率、较长的热电子寿命、宽的光学吸收, 使其在白光发光二极管(white light-emitting diode, WLED)^[12~14]、QDs电致发光二极管(QD-based electroluminescent light-emitting diode, QLED)^[15~17]、激光二极管(laser diode, LD)^[18,19]、可见光通信(visible light communication, VLC)^[12,13]、聚合物太阳能电池(polymer solar cell, PSC)^[20~22]等领域展现出巨大的研究价值, 为光电器件的绿色化发展提供了一条新思路.

1 CQDs的合成及其光电性能

1.1 CQDs的合成

CQDs的制备方法主要分为两类: “自上而下”的大分子裂解法和“自下而上”的小分子碳化法. “自上而下”法是以大尺寸的石墨、活性炭、石墨烯、碳纳米管等原料, 采用物理剥离、切割等方法或者强酸氧

引用格式: 许并社, 许佳聪, 郑静霞, 等. 碳量子点在光电器件中的应用进展. 科学通报, 2019, 64: 1441–1455

Xu B S, Xu J C, Zheng J X, et al. Application advances of carbon quantum dots in optoelectronic devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1441–1455, doi: 10.1360/N972019-00072

化、热解、电化学等化学方法破坏大分子结构得到小分子碎片而形成CQDs, 主要包括: 强酸氧化法^[23,24]、电弧放电法^[25]、激光销蚀法^[26]、化学剥离法^[27]、电化学法^[28,29]等. 该方法的优势在于副产物少、操作简单、可重复性强等; 缺点为产率低、QY低, 需要对其进行表面修饰才能得到荧光性能良好的CQDs. “自下而上”法则以柠檬酸、葡萄糖等有机物小分子为原料, 经高温脱水、碳化反应得到CQDs, 主要有热解法^[30,31]、水热法^[32,33]、溶剂热法^[9~11]、微波法^[18,34]等. 此方法优势在于产物表面富含官能团, 无需表面修饰即可获得良好溶剂分散性和较好荧光性能的CQDs. 目前, 研究者更倾向于水热法和溶剂热法制备CQDs, 其中, 水热法是以水为反应溶剂, 具有绿色、易操作、后续的分提纯简单等优点, 并且制备的CQDs在水中的分散性好、QY高. 2018年, Xie等人^[35]以柠檬酸和硅烷偶联剂KH792为原料, 采用水热法制备了QY高达97%的蓝光CQDs, 并且具有较高的产率(53%), 其QY已经与半导体QDs相媲美(图S1). 由于其具有直接成膜和固态发光的特性, 因此, 可直接作为荧光粉应用于WLED. 然而, 水热法制备的CQDs多以蓝光波段为主, 不容易得到长波长CQDs. 目前高品质长波长CQDs的制备多采用溶剂热法, 2018年, Yuan等人^[11]以茛为原料, 采用溶剂热法制备了QY均高达80%的绿光和红光CQDs. 虽然溶剂热法制备的CQDs荧光性能好, 但是由于所得CQDs大多数采用柱层析法分离提纯, 导致其产率很低, 不利于大批量生产.

1.2 CQDs的光学性质

尽管不同合成条件下CQDs的结构不尽相同, 但是不同的CQDs在紫外-可见光吸收、荧光发射等方面具

有一些相似的性质. 由于CQDs具有较大 sp^2 共轭碳和表面丰富的官能团, 通常在紫外区有较强的吸收, 且吸收范围可以延伸到可见光区. 230 nm处宽的吸收带通常来源于碳核内部 sp^2 共轭碳结构上C=C键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 300 nm处的吸收带来源于表面官能团上C=O键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[36](图1(a)). 有的CQDs在可见光区域还会有较强的吸收带, 这是由碳核内部较大的 sp^2 共轭碳造成的(图1(b))^[18]. 因此, CQDs的化学组成、结构、尺寸不同, 其对应的吸收光谱也不同.

荧光性质是CQDs最重要的性质, 作为发光材料, CQDs具有高的QY、抗光漂白、化学性质稳定、发光颜色和带隙宽度可调、大的斯托克斯位移等优点^[5~10]. 目前, CQDs的发射光谱已经可以由近紫外区延伸到近红外区, 而且红、绿、蓝CQDs的QY已经超过80%. 通常, 具有宽发射光谱和大斯托克斯位移的CQDs有利于制备高显色指数(color rendering index, CRI)的WLED. 2018年, Yuan等人^[17]以间苯三酚为原料, 通过溶剂热法制备了多色CQDs(图2(a)), 提纯后的CQDs的荧光发射半峰宽仅有30 nm(图2(c)), QY高达72%. 研究表明, 高的纯度和结晶度是CQDs拥有窄的半峰宽的关键.

目前, CQDs的荧光发射机理尚不清晰, 主要包括三类: 基于量子陷域效应的 sp^2 共轭碳结构上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁对应的碳核态发射; 基于表面官能团的表面缺陷态发射; 分子态发光.

碳核态发射的CQDs具有明显的量子尺寸效应, 其内部碳核由 sp^2 共轭碳和少量缺陷态的石墨烯碎片构成, 芳香环上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁是其荧光发射的根本来源. 密度泛函理论计算研究表明: $\pi-\pi^*$ 跃迁的带隙宽度与芳香环的数目有关, 当苯环数量由1个增加至12个, CQDs的带隙宽度由7 eV降到2 eV^[38](图S2). Sk等人^[39]用理论

图1 CQDs紫外可见光吸收光谱图. (a) 蓝光CQDs^[35]; (b) 红光CQDs^[37]
Figure 1 UV-vis absorption spectra of blue emission CQDs^[35] (a) and red emission CQDs^[37] (b)

图2 (网络版彩色)CQDs合成路线图(a), 365 nm紫外灯下的照片(b)和荧光光谱图(c)^[17]

Figure 2 (Color online) The synthesis route of CQDs (a), fluorescence images of CQDs under UV light (excited at 365 nm) (b), and PL spectra of CQDs (c)^[17]

计算说明石墨量子点的发射波长与其尺寸大小存在线性关系(图S3), 即尺寸越大, 发射波长越红移; 尺寸大小与 sp^2 共轭程度或石墨化程度成正比, 即尺寸增大时带隙宽度降低从而导致发射波长红移. 2018年, Yuan等人^[17]制备了具有尺寸依赖性的多色CQDs, 其发光波长、带隙宽度与其粒径大小呈线性关系; CQDs的荧光寿命呈单指数衰减, 表明其荧光发射仅仅来源于碳核态发射, 导致CQDs的非辐射跃迁过程较少, 所以CQDs表现出高QY, 蓝、绿、黄、红光CQDs对应的QY分别为66%, 72%, 62%, 54%.

CQDs的另一个发光机理是表面缺陷态发光. 由于CQDs表面有大量含氧官能团, 包括羧基、羰基、环氧基等缺电子的官能团, 氨基、羟基等给电子官能团, 这些官能团会在CQDs表面形成缺陷态^[17]. 由于表面缺陷态能量较高, 会引入缺陷能级, 当表面引入缺电子基团时, 会在靠近导带位置形成捕获电子的缺陷态, 从而降低最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级; 当表面引入给电子基团时, 会在靠近价带位置形成捕获空穴的缺陷态, 从而升高最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级^[40]. 因此, CQDs的表面缺陷态增多, 其带隙宽度减小, 发光波长红移^[8]. 2018年, Ding等人^[36]以对苯二胺和对苯二甲酸为碳源, 采用溶剂热法制备了CQDs混合物. 通过柱层析法分离得到绿、黄、橙色CQDs, 对应的发射波长分别为529, 547, 573 nm, 粒径分别为6.02, 8.96, 4.31 nm. 通过表征3种CQDs的荧光寿命发现绿光和黄光CQDs呈单指数衰减, 橙光CQDs呈三指数衰减(图S4), 说明绿光和黄光CQDs表现出尺寸依赖性. 随

着粒径增大, CQDs发光波长红移. 而橙光CQDs表面由于含有丰富的表面缺陷, 作为非辐射跃迁中心, 使CQDs表现出表面态发光的特性.

大部分CQDs的发光由表面态和碳核态共同决定. 通过表征CQDs的荧光寿命衰减方式以及在不同溶剂和pH的溶液中的荧光光谱, 可以判断CQDs的发光机制^[8,17]. 单指数衰减的CQDs为碳核态发光, 双指数或者多指数衰减的CQDs为碳核态和表面态, 或由碳核态、表面态和边缘态共同决定. 涉及表面态发光的CQDs的发光波长会随溶剂极性和不同溶剂发生变化. 研究表明^[41]: 表面缺陷态发光会在捕获电子后以非辐射跃迁的过程释放能量, 降低发光效率; 而且, CQDs表面的含氧官能团作为表面缺陷, 使CQDs容易在光和空气存在的条件下发生氧化, 引起CQDs的发光猝灭, 从而使光电器件效率大幅下降. 因此, 若将CQDs作为光电器件的发光层材料, 从发光效率、热稳定性、化学稳定性的角度考虑, 需要制备碳核态发光的CQDs. 由于表面态发光CQDs的热稳定性不好, 因此, 应用于高功率LD的CQDs需要以碳核发光为主.

此外, CQDs还存在分子态发光机理, Song等人^[7]系统研究了不同水热温度下由柠檬酸和乙二胺制备的CQDs的发光机制. 如图S5所示, 当反应温度较低时, 反应体系中首先由柠檬酸和乙二胺聚合形成发色团(imidazo[1,2-a]pyridine-7-carboxylic acid, 1,2,3,5-tetrahydro-5-oxo-, IPCA)(分子态发色基团), 随着体系反应温度的升高, 分子态的发色团进一步交联, 形成交联聚合物点和发色团并存的体系; 此时, CQDs的发光以分子态为主. 随着温度继续升高, 交联聚合物进一步碳化, 形成

碳核,反应体系中的发色团逐渐减少,分子态发光所占比例逐渐减小,碳核态发光逐渐占据主导地位。

另外,利用杂原子掺杂可以显著调节CQDs的带隙和电子云密度,从而提高CQDs的QY和调节CQDs的发光波长^[42-44]。因此,基于不同发光机理的CQDs,通过调节CQDs表面官能团的种类和含量、尺寸、杂原子种类和含量,最终调控CQDs的发光波长和QY,从而建立波长可调、高QY的CQDs合成策略。

1.3 CQDs的多色调控

CQDs作为荧光材料应用于WLED, LD, QLED均需要高品质的红、绿、蓝CQDs,因此,需要对CQDs的发光颜色进行调控。截至目前,受限于长波长CQDs(尤其是高品质红光CQDs)制备困难、QY不高的缺点,制备的WLED多数处于冷白光区域。然而,针对WLED室内照明的需求,要求WLED的CRI大于80,相关色温低于4000 K。短波长CQDs制备的WLED多处于冷白光区域,高CRI暖白光WLED需要高品质的红、绿、蓝三色CQDs。研究表明:CQDs的发光波长与其尺寸、结构、表面态密切相关^[8,9,17,45-48]。因此,可以从尺寸、结构、表面态3个方面制备长波长CQDs。

Yuan等人^[17]以间苯三酚为原料,采用溶剂热法通过调节反应温度、时间以及硫酸的添加量,制备了一系列具有量子尺寸效应的多色CQDs。CQDs的粒径分别为1.9, 2.4, 3.0, 3.9 nm,对应发光波长分别为472, 507, 538, 598 nm。结果表明随着粒径的增大,CQDs的LUMO能级逐渐降低,HOMO能级逐渐升高。因此,CQDs的带隙宽度逐渐变窄,发光波长逐渐红移。研究还发现:该CQDs的发光完全来源于碳核,而且CQDs的发光波长、能级结构、带隙宽度与CQDs的粒径呈现出较好的线性关系,表明CQDs的发光呈现出明显的尺寸依赖性。因此,CQDs的粒径增大,其带隙宽度变窄,有利于CQDs发光波长的红移。

2018年,Du等人^[49]以焦性没食子酸为碳源,分别以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、水、乙醇为溶剂,通过溶剂热法制备得到了不同发光颜色的CQDs。当溶剂为DMF时,CQDs发绿光;当溶剂为水和乙醇时,CQDs发蓝光。通过考察不同溶剂下CQDs的组成结构,结果表明DMF作为溶剂可以使CQDs内部形成较大的sp²共轭,有利于CQDs的长波长发射。Tian等人^[48]的研究同样也表明,溶剂影响CQDs的碳化程度,非质子化溶剂如二甲基亚砜、DMF、丙酮等,有利于提高CQDs的碳化程

度,增大其sp²共轭,使其可见光吸收增强,发光波长红移。

Ding等人^[8]以对苯二胺和尿素为原料,采用水热法制得CQDs混合物,经过硅胶柱层析分离得到了多色CQDs。如图S6所示,在365 nm紫外光激发下,CQDs呈现出8种不同颜色的荧光,发光峰分别为440, 458, 517, 553, 566, 580, 594, 625 nm。通过红外光谱和X射线光电子能谱表征可知,随着CQDs发光波长的红移,CQDs的粒径变化不大,但是CQDs的表面氧化程度逐渐增加,CQDs表面的氧碳比逐渐增大,表面羧基含量也逐渐增加,有助于CQDs发光波长的红移。

因此,从CQDs的尺寸、结构、表面态三方面进行调节,采用适当的溶剂和原料,提高CQDs的sp²共轭,增大CQDs的粒径,提高表面氧化程度,有利于制备长波长发光的CQDs。

1.4 CQDs的固态发光

若CQDs作为发光材料应用于固态照明和显示领域,需要CQDs不仅具有液态发光性质,还需具备固态发光性质。通过大量研究,CQDs固态发光猝灭的问题基本得到有效解决,主要通过将CQDs分散到固态基质中,增加相邻CQDs间的距离而抑制固态发光猝灭。目前文献报道的固态基质有淀粉^[43]、硅胶^[50,51]、树脂^[9,14]及其他高分子聚合物^[52]。本课题组^[14,35,37]通过将CQDs掺杂在硅烷偶联剂KH792、聚乙烯醇中制备了固态发光CQDs薄膜。2018年,Wang等人^[37]提出了一种CQDs在固态下猝灭后恢复发光的技术,通过将硅烷偶联剂KH-792注射到CQDs水溶液中制备了CQDs/SiO₂复合物,实现了CQDs固态发光,使固态发光QY由0.73%提高到41.72%。

研究表明(图3),在CQDs粉末中,由于没有支撑基质存在,CQDs粒子之间直接接触,发生了明显团聚现象。团聚态下相邻粒子间的距离小于福斯特距离,伴随着非辐射跃迁的福斯特能量传递(fluorescence resonance energy transfer, FRET)的发生,导致了荧光自猝灭。而在CQDs/SiO₂复合物中,由于SiO₂大的空间位阻使得CQDs粒子之间的距离延长。因此,在SiO₂存在时,CQDs粒子之间保持合适的距离(约15 nm),超过了福斯特距离(1~10 nm),避免了FRET发生,进而抑制了CQDs荧光猝灭^[37]。

此外,通过制备表面具有长链官能团的CQDs也可以抑制CQDs固态猝灭。2017年,Zheng等人^[53]采用柠檬

图3 (网络版彩色)CQDs固态下猝灭及CQDs/SiO₂复合物荧光恢复的机理图^[37]

Figure 3 (Color online) Solid-state quenching mechanism of CQDs and fluorescence recovery mechanism of CQD/SiO₂ composite^[37]

酸和硅烷偶联剂KH792, 使用一步微波法制备了固态发光QY高达65.8%的蓝光CQDs. 他们还研究了其发光机理: 硅烷偶联剂KH792作为CQDs表面的长链官能团增加了CQDs之间的距离, 提高了CQDs的分散性, 抑制了CQDs之间的 π - π 相互作用, 最终抑制了CQDs的固态猝灭.

2 CQDs在光电器件领域的应用

2.1 CQDs在LED领域的应用

CQDs在LED领域的应用主要包括两方面: CQDs作为光致发光荧光粉应用于WLED; CQDs作为发光层应用于QLED.

2.1.1 CQDs作为荧光粉在WLED中的应用

WLED由于具有寿命长、耗能低、制作简单等优势而成为替代白炽灯的下一代照明光源, 是一种将电能转变为光能的固态照明设备. 在荧光粉转换WLED中, 荧光粉吸收芯片发出的较短波长的光, 激发荧光粉发出较长波长的光, 最后芯片发出的光和荧光粉发出的光混合得到白光. 市场上用于室外照明的WLED光源要求CRI>80, 相关色温(correlated color temperature, CCT)在4000 K以上, 为冷白光. 用于室内照明WLED光源的要求是CRI>80, CCT<4000 K, 为暖白光. 由于暖白光WLED有防止眼睛疲劳的功效而最受研究者的关注.

目前, 应用于WLED的荧光粉主要有稀土荧光粉、半导体QDs, CQDs等^[11,12]. 稀土荧光粉是使用最广泛的一类荧光粉, 然而由于成本大、稀土资源不可再生等问题, 可能会导致稀土荧光粉在未来商业化应用中失去竞争力. 因此, 科研工作者逐渐将目光转移至QDs. 由于QDs的QY高、发光颜色可调、光稳定性好、色饱和度高、化学性质稳定、抗光漂白等优点, 逐渐成为稀土荧光材料的替代者. 然而, 随着人们对环境问题的日益关注, 传统富含重金属元素的半导体QD的发展则遇到阻碍. 作为一种新型QDs, CQDs保持了传统半导体QDs的优良的发光性能, 而且还具有碳材料的低毒、成本低、原料来源广泛的优势.

CQDs作为新一代绿色环保的荧光粉有望替代传统稀土荧光粉和含重金属元素的半导体QDs应用于WLED领域. 表S1为本课题组近几年采用小分子碳源在蓝、绿、红色CQDs荧光粉及其WLED应用方面的主要研究^[14,35~37,53]. 然而, 由于高品质长波长CQDs的缺少, 器件多为冷白光器件.

2017年, Miao等人^[9]以柠檬酸和尿素为原料, DMF为溶剂, 采用溶剂热法, 通过调控原料比例和反应条件, 制备了发光波长范围为430~630 nm的多色CQDs, 并将该CQDs分散在环氧树脂中作为荧光薄膜, 进一步调节红、绿、蓝CQDs的比例制备了CRI为92的WLED (图S7), 器件色坐标为(0.33, 0.34).

2017年, Wang等人^[52]以二羟基萘为原料, 通过溶剂热法制备了QY高达53%的红光CQDs. 结合该课题组之前报道的高QY的蓝光和绿光CQDs, 通过将CQDs分散在聚乙烯吡咯烷酮中, 制备了高效率的蓝、绿、红三色固态发光荧光粉. 通过调节三基色荧光粉比例制备了CRI高达97的暖白光WLED(图4). 器件发光效率高达31.3 lm/W, 可与稀土荧光粉和半导体QDs基WLED相媲美.

随着高效率蓝、绿、红CQDs不断被制备出来, CQDs的QY最高可达到99%^[10], 其优良的性能成为WLED领域的新星. 虽然CQDs作为荧光粉在WLED领域展现出了巨大的应用前景, 但是目前大部分CQDs的产率较低, 无法实施商业化生产. 因此, 在下一步工作中如何实现高品质蓝、绿、红CQDs的大批量制备, 将是未来几年急需研究的关键性问题.

2.1.2 CQDs作为发光层在QLED中的应用

基于QD优良的发光性能, QLEDs由于色纯度高、稳定性好、发光颜色可通过控制QDs尺寸大小进行调节等突出优点成为照明和显示领域的新星, 也逐渐成为当前照明显示领域的研究热点^[54~58]. QLEDs器件结

构一般为三明治结构, 空穴传输层(hole transporting layer, HTL)和电子传输层(electron transporting layer, ETL)将发光层夹在中间. QLEDs是一种载流子注入型器件(器件结构如图5所示). 器件的发光原理是: 在直流电压下, 电子和空穴分别从阴极和阳极注入, 通过ETL和HTL传输到发光层, 在发光层中载流子复合形成激子, 激子辐射跃迁而发光. 其优势在于结合了多样化的有机材料和高光电学性能的无机纳米材料.

作为一种新型的QD, CQDs不仅延续了传统QDs优良的发光性能, 而且具有原料来源广泛、低毒环保、制备成本低等优点. 同时, 由于CQDs较宽的发射光谱, 有利于制备高效率、高CRI的白光QLED. 2011年, Wang等人^[59]以柠檬酸和十六胺为原料, 采用热注入法制备了QY为60%的CQDs, 并首次将CQDs薄膜作为QLED的发光层, 制备了传统三明治结构的CQDs基电致发光二极管(CQD-based electroluminescent light emitting diode, CQD-LED). 由于CQDs的光致发光光谱较宽, 使得器件的电致发光光谱可以覆盖整个可见光区域, 从而制得的器件发白光, 其亮度为35 cd/m², 其色坐标为(0.40, 0.43), CRI高达82, 充分展示了CQDs作为

图4 (网络版彩色)蓝、绿、红荧光粉在日光灯和紫外灯下的照片(a)和荧光发射图谱(b). 暖WLED照片(c)和发射光谱图(d)^[52]
Figure 4 (Color online) Images (a) and PL emission spectra (b) of CQDs phosphors. Photographs (c) and EL spectra (d) of the warm white LED lamp^[52]

图5 (网络版彩色)QLEDs器件结构图

Figure 5 (Color online) Device structure of QLED

发光层在QLED领域良好的发展前景。

2017年, Yuan等人^[47]以二氨基苯和柠檬酸为原料, 采用水热法制备了具有明显量子尺寸效应的多色CQDs, 蓝、绿、黄、橙、红CQDs的QY分别为75%, 73%, 58%, 53%, 12%。以CQDs为发光层分别制备了蓝、绿、黄、橙、红光CQD-LEDs, 器件亮度分别为

136, 93, 60, 65, 12 cd/m^2 。并且将绿光CQDs掺杂入聚乙烯咔唑(poly(*N*-vinylcarbazole), PVK)作为发光层, 制备了白光CQD-LED, 器件的亮度为2050 cd/m^2 。2018年, 本课题组^[15,16]针对CQDs存在的固态猝灭的缺点, 以油性CQDs为客体, PVK为主体材料, 采用主客体掺杂技术抑制了器件的发光猝灭, 得到了高亮度的黄光和蓝光CQD-LED(图6), 器件亮度分别为339.5和569.8 cd/m^2 , 掺杂后器件亮度得到大幅度的提高。结果表明: 通过主客体掺杂, 发光层薄膜中CQDs的分散性得到显著提高, CQDs发光猝灭得到抑制, 从而使器件亮度大幅度提高。

2018年, Yuan等人^[17]以间苯三酚为原料, 溶剂热法制备了多色CQDs, 制备的CQDs具有窄的发光光谱(半峰宽为30 nm)和高QY(54%~72%), 同样采用主客体掺杂制备了CQD-LED, 器件亮度高达4762 cd/m^2 , 器件良好的发光性能归因于CQDs高的QY以及高结晶性导致的良好载流子传输性能。这一重大突破表明, 以CQDs发光材料的CQD-LEDs有望用于固态照明和全彩显示领域, 具有良好的发展前景。

然而, CQDs的电致发光的研究仅仅处于探索阶段,

图6 (网络版彩色)黄光器件的结构图(a), EL光谱图和发光照片(b)^[15]。蓝光器件的结构图(c), EL光谱图和发光照片(d)^[16]

Figure 6 (Color online) Device structure of the yellow device (a), EL spectra of the yellow device at different voltage and photograph of the operating device (b)^[15], device structure of the blue device (c), and EL spectra of the blue device at different voltage and photograph of the operating device (d)^[16]

器件的亮度(表1)离商业化应用水平还有很大的差距. 一方面, CQDs固体荧光猝灭比较严重, 会造成CQD-LEDs器件的发光亮度低、效率低^[15,16]. 近年来, 主客体掺杂手段的使用解决了这一难题. 然而, 由于主客体间的相容性差以及主体材料发光较严重, 容易造成器件亮度和效率低. 因此, 研究CQDs的固态猝灭机理, 制备具有高固态发光QY的CQDs, 对于CQDs作为发光层应用于CQD-LEDs具有很大的研究价值. 另一方面, CQD-LEDs器件的电光转化性能与各功能层材料及结构的关系尚不明确. 众所周知, 器件结构决定其发光性能: (1) 发光层的结构对器件的发光亮度有着重要的影响. 发光层厚度较薄时, 激子很快趋于饱和, 导致载流子在发光层中的复合比例下降, 进而导致器件的发光亮度低; 发光层厚度较厚时, 注入的电子由于长距离运输, 损失能量较多而减少了到达复合区域的数量, 导致器件的发光亮度低^[16,60]. (2) 各功能层和发光层的能级匹配性及空穴和电子的传输平衡对器件的发光性能也起着至关重要的作用. 器件的能级不匹配以及功能材料传输性能不匹配会使空穴和电子的传输不平衡, 使器件发生非辐射的俄歇复合, 也会降低器件的亮度和效率^[61,62]. 因此, 有必要系统研究并建立CQD-LEDs器件的结构与其电光转化性能间的构效关系. 相信在不久的未来CQDs可以替代传统富含重金属元素的QDs

应用于QLED领域.

2.2 CQDs在激光照明中的应用

由于LED存在高驱动功率下的“光效骤降”问题, 有可能制约LED在高功率固态照明领域的发展^[63,64]. 因此, 科研工作者逐渐把目光集中在LD上, 由于LD的发光效率是LED的上千倍, 不存在“光效骤降”的现象, 而且LD具有高的投射距离、高安全性、体积更小、结构紧凑等优点, 是未来照明领域的有力竞争者.

白光LD(white LD, WLD)和WLED原理相同, 都是利用芯片发出的光激发荧光粉, 然后芯片的光和荧光粉的发光复合后形成白光, 不同之处在于激发光源不同. WLD采用激光光源激发, 具有较高的能量. 激光照射在荧光粉上会产生大量的热, 导致荧光粉的迅速衰减. 因此, WLD必须使用具有高耐热性的荧光粉. 基于优良的耐热性和成熟的合成工艺, 稀土荧光粉被大量用于WLD^[65~68]. 然而, 由于稀土资源的短缺和价格的昂贵, 需要开发具有低成本和优良发光性能的新型荧光粉.

CQDs作为一种新型的荧光粉, 在WLED领域已经展现出了良好的商业前景. 因此, 科研工作者预测热稳定性好的CQDs在LD中也有潜在的应用前景. Zhang等人^[69]采用柠檬酸和硅烷偶联剂A2120, 制备了QY为

表1 近几年单色CQD-LEDs器件性能对比^{a)}

Table 1 Performance comparison of monochrome CQD-LEDs in recent years^{a)}

器件结构	EL峰(nm)	器件亮度(cd/m ²)	文献
ITO/PEDOT:PSS/Ploy-TPD/CQDs/TPBi/LiF/Al	426	24	[5]
ITO/PEDOT:PSS/Multicolor-CQDs/TPBi/Ca/Al	455	136	[47]
	536	93	
	555	60	
	585	65	
	628	12	
ITO/PEDOT:PSS/CQDs/TPBi/LiF/Al	410	5	[6]
ITO/PEDOT:PSS/PVK:CQDs/TmPyPB/LiF/Al	558	340	[16]
ITO/PVK:CQDs/TPBi/LiF/Al	474	570	[15]
ITO/PEDOT:PSS/PVK: Multicolor-CQDs/TPBi/Ca/Al	476	1882	[17]
	510	4762	
	540	2784	
	602	2344	

a) PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); Ploy-TPD, poly(*N,N'*-bis(4-butylphenyl)-*N,N'*-bis(phenyl)benzidine); TPBi, 1,3,5-tris(*N*-phenyl-benzimidazol-2-yl)benzene; TmPyPB, 1, 3, 5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene

68%的CQDs, 将其分散于环氧树脂中并作为增益介质实现了激光发射. Qu等人^[18]以柠檬酸和尿素为原料制备了QY为36%绿光CQDs, 以CQDs的乙醇溶液为增益介质实现了绿色激光发射. Chen等人^[70]以丙烯酸和乙二醇为原料, 制备了亲水性的蓝光CQDs, 并结合红光和绿光稀土荧光粉, 以聚甲基丙烯酸甲酯为基质制备了复合物荧光粉薄膜, 通过调节3种荧光粉的比例, 在400 nm激光激发下得到了WLD, 其量子效率为16.6%、色坐标为(0.31, 0.32)(图7). 然而, 以CQDs作为荧光粉制备WLD器件的研究还处于初级阶段, 主要面临光热稳定性差的问题, 通常表面态发光的CQDs表面有较多的官能团, 热稳定性差, 不利于高效、长寿命LD的应用, 而碳核态发光的CQDs则相对稳定. 此外, 在CQDs表面包覆高耐热性材料也有利于其热稳定性的提高. 基于此, 在LD应用中, 合理改进合成工艺、设计CQDs结构、制备高QY和高热稳定性的CQDs是目前急需解决的问题.

2.3 CQDs在可见光通信中的应用

随着互联网技术的快速发展, 人们对通信技术提出越来越高的要求, 传统的无线网络接入技术的发展逐渐受到带宽和传输速度的限制. VLC采用LED或者激光进行信息和数据传输, 具有高的传输效率、强的抗干扰能力、高安全性、成本低等优点, 逐渐成为无线通信领域的研究热点^[12,13]. VLC系统中的白光光源主要采用LED或者LD结合荧光粉来实现, 商用的稀土荧光粉由于长的寿命会导致VLC具有窄的带宽, 会限制VLC的传输速率^[12]. 目前, 应用于VLC的荧光粉包括

有机发光材料^[71,72]和QD^[73,74]. 然而, 由于有机发光材料稳定性差, QD含有毒的重金属元素, 因此需要发展一种具有高QY、低毒、短寿命的荧光材料.

CQDs除了具有优异的发光性能、低毒、低成本等优势外, 还有低的寿命(几纳秒), 使其在VLC领域有巨大应用前景. Zhou等人^[12]通过 H_2O_2 氧化蓝光CQDs得到了固态QY为25%的绿光CQDs. 以绿光CQDs为荧光粉, 450 nm的LD为激发源, 复合得到了白光光源并实现了带宽285 MHz、传输速度为435 Mbps的可见光通信. Tian等人^[13]通过将蓝、绿、红CQDs掺杂到硅酸钠中制备了固态发光的荧光粉, 以紫外光激发蓝、绿、红复合CQDs荧光粉得到了CRI大于85的白光光源, 采用该白光光源实现了带宽75 MHz、传输速度为224 Mbps的可见光通信.

2.4 CQDs在聚合物太阳能电池中的应用

PSCs是一种新型的薄膜太阳能电池, 由于具有质轻、可柔性化和可大面积印刷制备等优点, 近年来受到科研工作者的广泛关注. 由于CQDs优良的可溶液加工性、宽的光学吸收、高的电子迁移率等物化性能, 使其作为一种新型碳纳米材料在PSCs中表现出广阔的应用前景.

典型的本体异质结类型的PSCs结构如图8所示, 通常以ITO或FTO为基底, 基底主要有: 玻璃、聚酯以及其他高透光材料. 活性层通常夹在两个电极之间, 由给体材料和受体材料混合成为互穿网络结构. 活性层的两侧分别有ETL和HTL. ETL有传输电子和阻挡空穴的功能, HTL则相反. 而且这两种界面层还具有调节功

图7 (网络版彩色)CQDs和稀土荧光粉复合白光体系结构示意图(a)以及WLD器件色坐标(插图为WLD发光照片)(b)^[70]

Figure 7 (Color online) White light composite structure of CQDs and rare earth phosphors (a) and color coordinates of WLD (inset is photographs of WLD) (b)^[70]

图8 (网络版彩色)PSCs器件结构图
Figure 8 (Color online) Device structure of PSCs

数、修饰电极、保护活性层的作用。PSCs的光电转换机理为：当外界入射光的能量高于活性层材料的带隙时，受到光激发后由于强大的库仑力，电子和空穴形成激子对；然后激子扩散到受体材料界面处，给体和受体材料载流子转移，实现电荷分离；经ETL和HTL传输，流向阴阳两极，形成电流和电势差。

近年来，CQDs在PSCs领域的研究主要集中在掺杂材料、界面材料和受体材料等方面。2016年，Zhang等人^[75]采用微波法制备了CQDs，并将其作为掺杂材料制备了poly(3-hexylthiophene): indene- C_{60} bisadduct(P3HT:ICBA)基PSCs。由于CQDs的加入提高了活性层中的光散射率和光俘获，使器件效率从4.12%提高到5.90%。Chen等人^[76]以热解法制备了CQDs，并将其掺杂于P3HT:PC₆₁BM, PBDTTT-C:PC₇₁BM和PTB7-Th:PC₇₁BM基PSCs，最终器件效率分别提高了17.5%，11.6%和11.8%。研究表明，CQDs作为掺杂材料具有以下作用：(1) 提高了活性层的粗糙度，提高了活性层与界面层的接触面积；(2) 提高了聚合物给体材料和富勒烯受体材

料间的有效电荷转移；(3) 增强了活性层的光俘获。

Yang等人^[77]采用水热法制备了CQDs，将其作为掺杂材料修饰碳酸铯($CsCO_3$)，并以修饰的 $CsCO_3$ 为ETL制备了倒置PSCs。研究表明，CQDs的修饰提高了活性层的激子分离，并且能够抑制激子复合，使器件效率提高了22%。2016年，Yan等人^[78]采用化学气相沉积法制备了石墨结构的CQDs，并将其替代LiF作为PSCs的ETL(图9)，分别制备了P3HT:PC₆₁BM, PTB7:PC₇₁BM和PTB7-Th:PC₇₁BM的活性层器件。器件性能与采用LiF为ETL的器件基本相当，且表现出更好的高温稳定性^[78]，表明CQDs作为PSCs的ETL具有广大前景。

2014年，Kwon等人^[79]采用软模板法制备了CQDs，并将其作为受体材料和P3HT复合制备了PSCs，器件效率达到0.23%。然而，由于多数CQDs采用水热法合成，表面多为亲水性官能团，使其不易分散在有机溶剂中，不利于其与聚合物给体间的相容性。基于此，本课题组^[80]以化学气相沉积法制备了疏水性CQDs，能够较好地分散在有机溶剂中，当其作为掺杂材料掺杂于P3HT:PC₆₁BM活性层中，器件效率提高了11%，光电转换效率达到3.67%。

以上研究表明，CQDs的化学组成、表面态、碳核结构都会影响CQDs的光电性能，进而会影响基于CQDs的PSCs的光电性能。因此，系统研究CQDs结构与PSCs性能间的构效关系，针对在PSCs不同功能层的应用，合理设计CQDs的组成结构和合成方式。

3 结论和展望

总体来说，CQDs近几年在WLED, QLED, LD, VLC和PSC等光电领域取得了较大的研究进展。但是，其多

图9 (网络版彩色)以CQDs为ETL的P3HT:PC₆₁BM, PTB7:PC₆₁BM和PTB7-Th:PC₇₁BM电池的器件结构(a)和能级结构图(b)^[78]
Figure 9 (Color online) Device structure (a) and energy level (b) of the PSCs with CQDs as ETL and P3HT:PC₆₁BM, PTB7:PC₆₁BM or PTB7-Th:PC₇₁BM as active layer^[78]

数相关研究还处于初级阶段, 在CQDs合成和应用方面尚有很多不足需要解决: (1) 高品质蓝、绿、红CQDs的大批量制备。目前, 虽然蓝、绿、红CQDs的QY已经可以达到80%以上, 但是, 如何大批量地合成高品质CQDs, 尤其是红光CQDs, 对于CQDs应用于高CRI的WLED和WLD具有重要意义; (2) QLED应用于显示领域需要CQDs有高的色饱和度和窄的发光峰, 研究CQDs

发光半峰宽的调节机理, 有利于CQDs在显示领域的应用扩展; (3) 针对于CQDs在固态照明领域的应用, 解决CQDs的固态猝灭问题, 对于CQDs在QLED, WLED, WLD, VLC领域的应用具有重要的研究价值。因此, 基于CQDs特殊的结构和光电性能, 针对不同领域的应用, 调控CQDs结构和性能, 优化光电器件的结构和制备工艺, 最终得到高性能、低成本、绿色的光电器件。

参考文献

- Hao J, Zhou J, Zhang C. A tri-*n*-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesize multilayered core-shell CdSe-ZnS quantum dots with extremely high quantum yield. *Chem Commun*, 2013, 49: 6346–6348
- Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃). *Adv Mater*, 2016, 27: 7162–7167
- Bae W K, Park Y S, Lim J, et al. Controlling the influence of auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2013, 4: 2661
- Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7756–7757
- Zhang X, Zhang Y, Wang Y, et al. Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2013, 7: 11234–11241
- Ding Y, Zhang F, Xu J, et al. Synthesis of short-chain passivated carbon quantum dots as the light emitting layer towards electroluminescence. *RSC Adv*, 2017, 7: 28754–28762
- Song Y, Zhu S, Zhang S, et al. Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5976–5984
- Ding H, Yu S B, Wei J S, et al. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, 2016, 10: 484–491
- Miao X, Qu D, Yang D, et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704740
- Zhang Y, Liu X, Fan Y, et al. One-step microwave synthesis of *N*-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields. *Nanoscale*, 2016, 8: 15281–15287
- Yuan B, Guan S, Sun X, et al. Highly efficient carbon dots with reversibly switchable green-red emissions for trichromatic white light-emitting diodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 16005–16014
- Zhou Z, Tian P, Liu X, et al. Hydrogen peroxide-treated carbon dot phosphor with a bathochromic-shifted, aggregation-enhanced emission for light-emitting devices and visible light communication. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800369
- Tian Z, Tian P, Zhou X, et al. Ultraviolet-pumped white light emissive carbon dot based phosphors for light-emitting devices and visible light communication. *Nanoscale*, 2019, 11: 3489–3494
- Zhang F, Feng X, Zhang Y, et al. Photoluminescent carbon quantum dots as a directly film-forming phosphor towards white LEDs. *Nanoscale*, 2016, 8: 8618–8632
- Xu J, Miao Y, Zheng J, et al. Ultrahigh brightness carbon dot-based blue electroluminescent LEDs by host-guest energy transfer emission mechanism. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800181
- Xu J, Miao Y, Zheng J, et al. Carbon dot-based white and yellow electroluminescent light emitting diodes with a record-breaking brightness. *Nanoscale*, 2018, 10: 11211–11221
- Yuan F, Yuan T, Sui L, et al. Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs. *Nat Commun*, 2018, 9: 2249
- Qu S, Liu X, Guo X, et al. Amplified spontaneous green emission and lasing emission from carbon nanoparticles. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2689–2695
- Yuan F, Xi Z, Shi X, et al. Ultraprecise and low-threshold random lasing from narrow-bandwidth-emission triangular carbon quantum dots. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1801202
- Carolan D, Rocks C, Padmanaban D B, et al. Environmentally friendly nitrogen-doped carbon quantum dots for next generation solar cells. *Sustain Energy Fuels*, 2017, 1: 1611–1619

- 21 Yang Y, Lin X, Li W, et al. One-pot large-scale synthesis of carbon quantum dots: Efficient cathode interlayers for polymer solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 14953–14959
- 22 Lim H, Lee K S, Liu Y, et al. Photovoltaic performance of inverted polymer solar cells using hybrid carbon quantum dots and absorption polymer materials. *Electron Mater Lett*, 2018, 14: 581–586
- 23 Tao H, Yang K, Ma Z, et al. *In vivo* NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite. *Small*, 2012, 8: 281–290
- 24 Peng J, Gao W, Gupta B K, et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano Lett*, 2012, 12: 844–849
- 25 Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12736–12737
- 26 Cao L, Wang X, Meziani M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11318–11319
- 27 Yuan F, Li S, Fan Z, et al. Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications. *Nano Today*, 2016, 11: 565–586
- 28 Lu J, Yang J, Wang J, et al. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS Nano*, 2009, 3: 2367–2375
- 29 Tan X, Li Y, Li X, et al. Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform. *Chem Commun*, 2015, 51: 2544–2546
- 30 Kwon W, Do S, Kim J H, et al. Control of photoluminescence of carbon nanodots via surface functionalization using para-substituted anilines. *Sci Rep*, 2015, 5: 12604
- 31 Bourlinos A B, Stassinopoulos A, Anglos D, et al. Photoluminescent carbogenic dots. *Chem Mater*, 2008, 20: 4539–4541
- 32 Liu J J, Li D, Zhang K, et al. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped conjugated carbonized polymer dots with 31% efficient red emission for *in vivo* imaging. *Small*, 2018, 14: 1703919
- 33 Wang Y, Zhao Y, Zhang Y, et al. A single-phase heteroatom doped carbon dot phosphor toward white light-emitting diodes. *Rsc Adv*, 2016, 6: 38761–38768
- 34 Qu S, Wang X, Lu Q, et al. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12215–12218
- 35 Xie Y, Zheng J, Wang Y, et al. One-step hydrothermal synthesis of fluorescence carbon quantum dots with high product yield and quantum yield. *Nanotechnology*, 2019, 30: 085406
- 36 Ding Y, Zheng J, Wang J, et al. Direct blending of multicolor carbon quantum dots into fluorescent films for white light emitting diodes with an adjustable correlated color temperature. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 1502–1509
- 37 Wang J, Zhang F, Wang Y, et al. Efficient resistance against solid-state quenching of carbon dots towards white light emitting diodes by physical embedding into silica. *Carbon*, 2018, 126: 426–436
- 38 Eda G, Lin Y Y, Mattevi C, et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv Mater*, 2010, 22: 505–509
- 39 Sk M A, Ananthanarayanan A, Huang L, et al. Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 6954–6960
- 40 Gao Y. Research on trap and excited state of cadmium selenide quantum dot (in Chinese). Doctor Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2016 [高远. 硒化镉量子点缺陷和激发态研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2016]
- 41 Cao H. Fabrication of light emitting diodes based on CdSe quantum dots and their optoelectronic characteristics (in Chinese). Master Dissertation. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015 [曹华. CdSe量子点发光二极管的制备和光电特性研究. 硕士学位论文. 成都: 电子科技大学, 2015]
- 42 Li S, Li Y, Cao J, et al. Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} . *Anal Chem*, 2014, 86: 10201–10207
- 43 Sun M, Qu S, Hao Z, et al. Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites. *Nanoscale*, 2014, 6: 13076–13081
- 44 Fan Z, Li Y, Li X, et al. Surrounding media sensitive photoluminescence of boron-doped graphene quantum dots for highly fluorescent dyed crystals, chemical sensing and bioimaging. *Carbon*, 2014, 70: 149–156
- 45 Bao L, Liu C, Zhang Z L, et al. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: Surface-state energy-gap tuning. *Adv Mater*, 2015, 27: 1663–1667
- 46 Hu S, Wang Y, Zhang W, et al. Multicolour emission states from charge transfer between carbon dots and surface molecules. *Materials*, 2017, 10: 165
- 47 Yuan F, Wang Z, Li X, et al. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604436
- 48 Tian Z, Zhang X, Li D, et al. Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700416
- 49 Du Q, Zheng J, Wang J, et al. The synthesis of green fluorescent carbon dots for warm white LEDs. *RSC Adv*, 2018, 8: 19585–19595

- 50 Feng X T, Zhang F, Wang Y L, et al. Luminescent carbon quantum dots with high quantum yield as a single white converter for white light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 213102
- 51 Mao L H, Tang W Q, Deng Z Y, et al. Facile access to white fluorescent carbon dots toward light-emitting devices. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 6417–6425
- 52 Wang Z, Yuan F, Li X, et al. 53% efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702910
- 53 Zheng J, Wang Y, Zhang F, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of solid-state carbon dots with intensive emission for white light-emitting devices. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 8105–8111
- 54 Dai X, Zhang Z, Jin Y, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 2014, 515: 96–99
- 55 Li Z, Hu Y, Shen H, et al. Efficient and long-life green light-emitting diodes comprising tridentate thiol capped quantum dots. *Laser Photon Rev*, 2017, 11: 1600227
- 56 Shen H, Cao W, Shewmon N T, et al. High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes. *Nano Lett*, 2015, 15: 1211–1216
- 57 Dai J, Xi J, Li L, et al. Charge transport between coupling colloidal perovskite quantum dots assisted by functional conjugated ligands. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5754–5758
- 58 Li J, Xu L, Wang T, et al. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603885
- 59 Wang F, Chen Y, Liu C, et al. White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence. *Chem Commun*, 2011, 47: 3502–3504
- 60 Zhang Z F, Tang Z F, Ye C J, et al. The influence of thickness of luminescent layer on organic EL properties (in Chinese). *Sci Technol Eng*, 2006, 6: 28–31 [张正法, 唐振方, 叶长江. 发光层厚度对有机电致发光器件性能的影响. *科学技术与工程*, 2006, 6: 28–31]
- 61 Yang J, Lee J, Lee J, et al. Mobility enhancement of hole transporting layer in quantum-dot light-emitting diodes incorporating single-walled carbon nanotubes. *Diamond Related Mater*, 2017, 73: 154–160
- 62 Wang L, Chen T, Lin Q, et al. High-performance azure blue quantum dot light-emitting diodes via doping PVK in emitting layer. *Org Electron*, 2016, 37: 280–286
- 63 Li D S, Shi W, Liu X F, et al. Progress of research for laser driven white light and analysis of its key technologies (in Chinese). *Laster J*, 2015, 36: 1–4 [李德胜, 史伟, 刘选福, 等. 激光白光的研究进展及关键技术分析. *激光杂志*, 2015, 36: 1–4]
- 64 Yang J J. Research on the key technologies of semiconductor laser white light sources (in Chinese). Master Dissertation. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2015 [杨晶晶. 半导体激光白光照明关键技术研究. 硕士学位论文. 长春: 长春理工大学, 2015]
- 65 Xu Y, Chen L, Li Y, et al. Phosphor-conversion white light using InGaN ultraviolet laser diode. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 021129
- 66 Xu Y, Hu H, Chen L, et al. Analysis on the high luminous flux white light from GaN-based laser diode. *Appl Phys B*, 2010, 98: 83–86
- 67 Denault K A, Cantore M, Nakamura S, et al. Efficient and stable laser-driven white lighting. *AIP Adv*, 2013, 3: 072107
- 68 Ryu H Y, Kim D H. High-brightness phosphor-conversion white light source using InGaN blue laser diode. *J Opt Soc Korea*, 2010, 14: 415–419
- 69 Zhang W F, Jin L M, Yu S F, et al. Wide-bandwidth lasing from C-dot/epoxy nanocomposite Fabry-Perot cavities with ultralow threshold. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 1525–1531
- 70 Chen B, Feng J. White-light-emitting polymer composite film based on carbon dots and lanthanide complexes. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 7865–7872
- 71 Farinola G M, Ragni R. Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3467–3482
- 72 Sajjad M T, Manousiadis P P, Orofino C, et al. Fluorescent red-emitting BODIPY oligofluorene star-shaped molecules as a color converter material for visible light communications. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 536–540
- 73 Dursun I, Shen C, Parida M R, et al. Perovskite nanocrystals as a color converter for visible light communication. *ACS Photon*, 2016, 3: 1150–1156
- 74 Xiao X, Tang H, Zhang T, et al. Improving the modulation bandwidth of LED by CdSe/ZnS quantum dots for visible light communication. *Opt Express*, 2016, 24: 21577–21586
- 75 Zhang X, Li Z, Zhang Z, et al. Correction to employing easily prepared carbon nanoparticles to improve performance of inverted organic solar cells. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3596
- 76 Chen X, Liu Q, Wu Q, et al. Incorporating graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) quantum dots into bulk-heterojunction polymer solar cells leads to efficiency enhancement. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1719–1728
- 77 Yang H B, Dong Y Q, Wang X, et al. Graphene quantum dots-incorporated cathode buffer for improvement of inverted polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 117: 214–218
- 78 Yan L, Yang Y, Ma C Q, et al. Synthesis of carbon quantum dots by chemical vapor deposition approach for use in polymer solar cell as the electrode buffer layer. *Carbon*, 2016, 109: 598–607
- 79 Kwon W, Lee G, Do S, et al. Size-controlled soft-template synthesis of carbon nanodots toward versatile photoactive materials. *Small*, 2014, 10:

506–513

- 80 Cui B, Yan L, Gu H, et al. Fluorescent carbon quantum dots synthesized by chemical vapor deposition: An alternative candidate for electron acceptor in polymer solar cells. *Optical Mater*, 2018, 75: 166–173
-

补充材料

图S1 高QY高产率CQDs的合成流程图

图S2 由密度泛函理论得到的 π - π^* 跃迁的带隙与芳香环数目的变化关系图

图S3 石墨烯量子点的发射波长与其尺寸的关系图

图S4 绿光CQDs, 黄光CQDs, 橙光CQDs的荧光寿命衰减曲线

图S5 在不同的水热温度下获得CQDs及其发光机制的示意图

图S6 不同表面氧化程度的CQDs的发光照片以及调节机理

图S7 不同发光颜色CQDs和紫外灯下的照片; 红、绿、蓝CQDs基单色LED照片和发光光谱图; 白光器件发光图以及色坐标图

表S1 近几年作者所在团队在CQDs荧光粉基WLED的主要研究

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “碳量子点在光电器件中的应用进展”

Application advances of carbon quantum dots in optoelectronic devices

Bingshe Xu^{1,2*}, Jiacong Xu¹, Jingxia Zheng¹, Yongzhen Yang^{1*} & Xuguang Liu¹

¹ Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education of China, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

² Institute of Atomic and Molecular Science, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

* Corresponding authors, E-mail: xubs@tyut.edu.cn; yangyongzhen@tyut.edu.cn

Carbon quantum dots (CQDs) have emerged in the research of optoelectronic devices as a kind of novel photoelectronic materials in recent years because of their excellent properties such as high fluorescence quantum yield, tunable bandgap, good solvent dispersion, high electron transporting performance, long hot-electron lifetime, wide optical absorption, low cost and environmental friendliness. In this paper, their synthesis, optoelectronic properties, applications and existed problems were reviewed, which will provide reference for expanding the application of CQDs in lighting, display, communication and solar cells in the future.

Firstly, the synthesis, structure and optical properties of CQDs were summarized, and the emission mechanisms of CQDs from quantum confinement effect, surface defects or molecular state were systematically investigated. The CQD emission from surface defects can cause non-radiative transition, reducing the fluorescence quantum yield (QY) of CQDs. Therefore, in order to improve the electroluminescence and photoluminescence properties of CQDs, the non-radiative transition caused by surface defects should be avoided as far as possible. As for the emission of CQDs from molecular state, with the increasing of reaction temperatures, the luminescent groups of molecular state gradually are carbonized and the carbon cores of CQDs gradually are formed, the proportion of luminescence from molecular state gradually decreases while carbon cores gradually dominate the emission of CQDs. In addition, the heteroatom doping can significantly adjust the bandgap and electron cloud density of CQDs, resulting in the improvement of their QY. The impact of their particle size, structure and surface state on the emission wavelengths of CQDs were summarized. The bandgap width of CQDs gradually decrease with the increasing the particle size, sp^2 conjugation degree and oxygen-containing functional groups of CQDs, which help their emission with long wavelengths. The solid-state luminescence property of CQDs is necessary for the application of CQDs in solid state lighting and full color display. However, in most cases, the CQDs in solid-state suffer obvious fluorescence quenching, which inevitably reduces the performance of optoelectronic devices. Increasing the interparticle spacing of CQDs is an effective measure for suppressing the solid-state fluorescence quenching through dispersing CQDs in a bulk matrix or long-chain passivation.

Secondly, the recent developments of CQD application in optoelectronic devices including white light-emitting diode (WLED), quantum dot-based electroluminescent light-emitting diode (QLED), laser diode (LD), visible light communication (VLC) and polymer solar cell (PSC) were introduced. The emission wavelength of CQDs has been extended from deep-ultraviolet to near-infrared region, and the QY of blue, green and red emission CQDs has reached more than 80%. Moreover, the CQDs with narrow bandwidth emission were obtained, which endows CQDs with the broad application prospects in the field of LED and LD as photoluminescence phosphor powders and electroluminescence emitting layers. Owing to the excellent photoluminescence properties and short fluorescence lifetime of CQDs, they also have potential applications in VLC as photoluminescence phosphor powders. In addition, owing to their excellent electron transporting abilities and solution processability, they also can be used as electron acceptor or electron transport layer in PSC.

Finally, the major problems and opportunities for CQDs in optoelectronic were analyzed and outlined. Their solid-state luminescent quenching, long-wavelength emission, high QY and thermal stability and product yield of CQDs need to be improved in the future.

carbon quantum dots, photoelectric properties, light-emitting diodes, lighting, display, communication, solar cells

doi: [10.1360/N972019-00072](https://doi.org/10.1360/N972019-00072)