

2021 年宁波市科学技术进步奖申报项目公示

1、**报奖项目名称：**环境友好型量子点掺杂精细调控及其高效发光二极管

2、**项目类别：**基础理论

3、**推荐奖励等级：**二等

4、**项目简介：**量子点发光二极管(QLED)，是指以量子点(QDs：尺寸在 1-10nm 之间的半导体纳米晶)为复合发射中心的发光二极管。QLED 与传统液晶显示相比，具有能耗低、色彩丰富、可柔性处理等显著优点；与有机发光二极管(OLED)相比，具有色彩纯度高、发光波长从可见到红外连续可调、稳定性好、使用寿命长等系列优点。因此，QLED 被认为是下一代显示和照明的重要战略方向。当前，国内外广泛研发的 QLED，其发光层绝大多数是含镉或铅等重金属的本征量子点，存在如下普遍问题：1)重金属污染成为其商业化的重要瓶颈之一(如欧洲规定，在显示器中 Cd 含量超过 0.01%时必须显著标记)；2)本征量子点能带调控有限，而电荷传输层与发光量子点之间的能级匹配，将直接影响电荷注入及其复合发光效率，器件性能提升空间受限。鉴于此，构建以过渡金属掺杂的环境友好型量子点为器件发光层的 QLED，成为了当前国内外研究的前沿和热点。然而，要推动其商业化，量子点掺杂浓度和位置精细调控、光学特性剪裁、及其 QLED 器件能级匹配设计，是该领域的共性基础问题，亟待研究解决。

5、**主要技术创新：**

本项目工作依托国家自然科学基金青年基金等项目，围绕环境友好型量子点掺杂精细调控及其高效发光二极管开展了较为系统的基础研究工作，授权发明专利 7 项，发表 SCI 论文 10 篇，所取得的主要技术创新如下：

1) 核心技术创新点

主要创新包括：环境友好型量子点掺杂精细调控原理、光学特性剪裁方法，以及 QLED 器件能级匹配优化策略，具体如下：

i) **环境友好型量子点掺杂精细调控新原理：**提出了基于扩散过程控制，分阶段控制离子引入，通过晶核尺寸、扩散温度、壳层包覆厚度为调控手段，实现了掺杂浓度及其量子点中位置的精细可调。(论文 1、3-10，发明专利 1-5)

ii) **环境友好型量子点光学特性剪裁新方法：**提出了掺杂调控量子点能带结构，从而调控电子空穴的复合途径，实现了系列 Mn、Cu、Ag 单掺或共掺的环境友好型量子点发射光谱宽波段范围的剪裁；首次实现了来自单个量子点中 Mn/Cu 离子本征双峰发射，且双峰光强比随 Mn/Cu 浓度配比可调，从而实现了发光颜色从绿光到橙红色的连续可调(论文 1、3-10，发明专利 1-5)。

iii) **环境友好型 QLED 器件能级匹配优化新策略：**提出了利用 Cu 离子掺杂引入束缚态能级，提

高 QLED 中量子点发光层空穴注入效率；提出了通过对电荷传输层 ZnO 量子点 Ga 掺杂，提升 ZnO 的费米能级以抑制电荷自发转移，实现 QLED 器件的大幅度强化。(论文 2、5，发明专利 6-7)

2) 其他重要技术创新点：

1) 构建了基于 Cu 掺杂 Zn-In-Se 量子点的 QLED，光亮度达 320 cd/m²，电流效率和流明效率分别为 0.98 cd/A 和 0.23 lm/W；

2) 构建了基于 Ga 掺杂 ZnO 为电荷传输层的 QLED，发光亮度达 44000 cd/m²，平均电流效率达 13.1 cd/A，器件性能处论文发表时同类量子点的国际领先水平。

6、客观评价：

本项目 2020 年国内外查新报告结论：经比较分析，委托单位开展的“环境友好型量子点掺杂精细调控及其高效发光二极管”1)环境友好型量子点掺杂精细调控原理：提出了基于扩散过程控制，分阶段控制离子引入，实现了掺杂浓度及其位置在基体量子点中的精细可调；2)环境友好型量子点光学特性剪裁方法：提出了掺杂调控量子点能带结构，从而调控电子空穴的复合途径，实现了系列 Mn、Cu、Ag 单掺或共掺的环境友好型量子点发射光谱宽波段范围的剪裁；提出了通过调节基体材料的禁带宽度实现双峰光强比的发光剪裁；提出了剪裁 Mn/Cu 离子双本征发光的能带结构上的原理性(Cu 离子的束缚能级与导带底的能量差值)，实现了来自单个量子点中 Mn/Cu 离子本征双峰发射，且双峰光强比随 Mn/Cu 浓度配比可调，从而实现了发光颜色从绿光到橙红色的连续可调；3)环境友好型 QLED 器件能级匹配优化策略：提出了在环境友好型 QLED 中，利用 Cu 离子掺杂引入束缚态能级，提高器件中量子点发光层空穴注入效率；提出了通过对电荷传输层 ZnO 量子点 Ga 掺杂，提升 ZnO 的费米能级以抑制电荷自发转移，实现 QLED 器件的大幅度强化；上述技术特征，除本委托单位申请的专利中有部分述及外，在所检国内外其他相关文献中未见具体述及。

7、主要完成人及技术贡献：

排名	姓名	技术职称	工作单位	对本项目主要科技创新的创造性贡献
1	郑金桔	副教授	宁波工程学院	项目技术创新的主要完成人，对所有创新点有贡献。支撑贡献的旁证材料： 1) 论文：1-10； 2) 专利：1-7。
2	杨为佑	研究员	宁波工程学院	项目技术创新的主要完成人，对所有创新点有贡献。支撑贡献的旁证材料： 1) 论文：1-2, 5-10； 2) 专利：1-7。

3	曹盛	副教授	广西大学	项目技术创新的主要完成人,对所有创新点有贡献。支撑贡献的旁证材料: 1) 论文: 1-2, 5-8, 10; 2) 专利: 1-7。
4	李成明	教授	北京科技大学	项目技术创新的主要参与人,对所有创新点有贡献。支撑贡献的旁证材料: 论文: 1-2, 5-8。
5	赵家龙	教授	广西大学	项目技术创新的主要参与人,对所有创新点有贡献。支撑贡献的旁证材料: 论文: 1-5, 7。
6	尚明辉	副教授	宁波工程学院	主要贡献包括: 环境友好型量子点光学特性剪裁新方法; 环境友好型 QLED 器件能级匹配优化新策略。支撑贡献的旁证材料: 1) 论文: 2; 2) 专利: 2, 4-7。
7	高凤梅	教授	宁波工程学院	主要贡献包括: 环境友好型量子点掺杂精细调控新原理及光学特性剪裁新方法。支撑贡献的旁证材料: 1) 论文: 9; 2) 专利: 1-7。
8	王霖	实验师	宁波工程学院	主要贡献包括: 环境友好型量子点掺杂精细调控新原理及光学特性剪裁新方法。支撑贡献的旁证材料: 1) 论文: 6,8; 2) 专利: 1-4, 6,7。
9	杨祚宝	讲师	宁波工程学院	主要贡献包括: 环境友好型量子点光学特性剪裁新方法; 环境友好型 QLED 器件能级匹配优化新策略。支撑贡献的旁证材料: 1) 论文: 1-2; 2) 专利: 2, 4-7。

8、主要完成单位及创新推广贡献:

排名	单位名称	对本项目科技创新和推广应用支撑作用情况
1	宁波工程学院	项目技术创新的主要完成单位,对所有技术创新有重要贡献。支撑贡献的旁证材料包括: 论文 1-2,5-10; 专利 1-7。
2	北京科技大学	项目主要技术创新的主要完成单位,对所有技术创新有重要贡献。支撑贡献的旁证材料包括: 论文 1,2, 5-8。

3	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所	对环境友好型量子点掺杂精细调控原理有重要贡献。支撑贡献的旁证材料包括：论文 3、4。
---	---------------------	--

9、代表性论文(专著)目录:

作者	论文专著名称/刊物	年卷页码 (X年X卷)	发表时间	SCI 他 引总次
Sheng Cao, Jinju Zheng, Jialong Zhao, Zuobao Yang, Minghui Shang, Chengming Li, Weiyong Yang and Xiaosheng Fang	“Robust Stable Ratiometric Temperature Sensor Based on Zn-In-S Quantum Dots with Intrinsic Dual-Dopant Ion Emissions”, <i>Adv. Funct. Mater.</i>	2016年26卷 7224-7233页	2016.10	32
Sheng Cao, Jinju Zheng, Jialong Zhao, Zuobao Yang, Chengming Li, Xinwei Guan, Weiyong Yang, Minghui Shang and Tom Wu.	“Enhancing the Performance of Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using Room-Temperature-Processed Ga-Doped ZnO Nanoparticles as the Electron Transport Layer”. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i>	2017年9卷 15605-15614页	2017.05	50
Jinju Zheng, Wenyu Ji, Xiuying Wang, Micho Ikezawa, Pengtao Jing, Xueyan Liu, Haibo Li, Jialong Zhao, and Yasuaki Masumoto	“Improved Photoluminescence of MnS/ZnS Core/Shell Nanocrystals by Controlling Diffusion of Mn Ions into the ZnS Shell”, <i>J. Phys. Chem. C</i>	2010年114卷 15331-15336页	2010.09	49
Jinju Zheng, Xi Yuan, Micho Ikezawa, Pengtao Jing, Xueyan Liu, Zhuhong Zheng, Xiangui Kong, Jialong Zhao, and Yasuaki Masumoto	“Efficient Photoluminescence of Mn ²⁺ Ions in MnS/ZnS Core/Shell Quantum Dots”, <i>J. Phys. Chem. C</i>	2009年113卷 16969-26974页	2009.09	83
Sheng Cao, Wenyu Ji, Jialong Zhao, Weiyong Yang, Chengming Li and Jinju Zheng	“Color-Tunable Photoluminescence of Cu-doped Zn-In-Se Quantum Dots and Their Electroluminescence Properties”. <i>J. Mater. Chem. C</i>	2016年4卷 581-588页	2016.01	35

Sheng Cao, Jinju Zheng, Chencheng Dai, Lin Wang, Chengming Li, Weiyou Yang, and Minghui Shang	“Doping concentration-dependent photoluminescence properties of Mn-doped Zn-In-S quantum dots” <i>J. Mater. Sci.</i>	2018 年 53 卷 1286-1296 页	2018.01	10
Sheng Cao, Weiyou Yang, Jialong Zhao, Chengming Li, Jinju Zheng	“Mn ²⁺ -Doped Zn-In-S Quantum Dots with Tunable Bandgaps and High Photoluminescence Properties”, <i>J. Mater. Chem. C</i>	2015 年 3 卷 8844-8851 页	2015.07	25
Sheng Cao, Chengming Li, Lin Wang, Minghui Shang, Guodong Wei, Jinju Zheng, Weiyou Yang	“Long-lived and Well-resolved Mn ²⁺ Ion Emissions in CuInS-ZnS Quantum Dots”, <i>Sci. Rep.</i>	2014 年 4 卷 7510 页	2014.12	51
Jinju Zheng, Fengmei Gao, Guodong Wei, Weiyou Yang	Enhanced Photoluminescence of Water-Soluble Mn-doped ZnS Quantum Dots by Thiol Ligand Exchange, <i>Chem. Mater. Lett.</i>	2012 年 519 卷 73-76 页	2012.08	14
Xinjun Shi, JinjuZheng, Minhui Shang, TingtingXie, JiangboXie, Sheng Cao, and Weiyou Yang	“Dopant-controlled photoluminescence of Ag-doped Zn-In-S nanocrystals” <i>J. Mater. Res.</i>	2017 年 32 卷 3585-3592 页	2017.09	2

10、主要知识产权和标准规范目录：

序号	知识产权（标准规范）类别	知识产权（标准规范）具体名称	发明人（标准规范起草人）	国家、地区	权利人（标准规范起草单位）	发明专利（标准规范）有效状态	授权（标准发布）日期
1	发明专利	一种提高 Mn 掺杂量子点热稳定性的方法	郑金桔、曹盛、王霖、高凤梅、尉国栋、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2015.03.18
2	发明专利	一种提高 Mn 掺杂量子点光学性能的方法	郑金桔、曹盛、王霖、高凤梅、尉国栋、尚明辉、杨祚宝、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2016.03.19
3	发明专利	一种高效发光 Mn 掺杂量子点的制备方法	郑金桔、曹盛、王霖、高凤梅、尉国栋、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2017.01.04

4	发明专利	一种绿色简便制备 Cu 掺杂硒化物多元合金量子点的方法	郑金桔、曹盛、王霖、高凤梅、尚明辉、杨祚宝、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2017.05.17
5	发明专利	一种基于双掺杂量子点的比率温度传感器	曹盛、郑金桔、高凤梅、尚明辉、杨祚宝、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2021.2.23
6	发明专利	一种 Ga 掺杂 ZnO 纳米墨水及其制备方法	郑金桔、曹盛、王霖、高凤梅、尚明辉、杨祚宝、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2020.11.10
7	发明专利	一种金属元素掺杂 ZnO 纳米材料在发光二极管中的应用	郑金桔、曹盛、王霖、高凤梅、尚明辉、杨祚宝、杨为佑	中国	宁波工程学院	有效	2018.11.27

11、项目的社会效益和推广应用：

本项目围绕环境友好型高效量子点发光二极管的研发，从材料制备、物性剪裁到器件设计，提出并建立了成套的新理论和新技术，有望为新一代环境友好型高效 QLED 的研发奠定一定的科学基础。其社会和间接经济效益如下：

1) 项目所发现的环境友好型量子点掺杂精细调控的新原理新技术，能够成为量子点掺杂的普适性技术和原理，丰富高质量量子点的制备科学；

2) 项目首次揭示了在单量子点中获得 Mn/Cu 双掺离子本征发光的能带结构上的原理性要求，通过调控基体材料及掺杂离子的比例，实现了双掺离子的本征发射，为掺杂量子点的光学性质剪裁提供了原理参考；

3) 项目提出的掺杂调节量子点的能带结构以实现 QLED 器件中各层功能材料间能级匹配优化新策略，能够为新颖高效 QLED 研发提供一定的技术和理论指导；

4) 项目所研发的环境友好型掺杂量子点，具有发光效率高和能带结构易于调节的特点，有望替代传统含重金属量子点，推动 QLED 的工业化进程，在高品质照明和显示等领域，具有可期的应用前景。

12、提名单位：宁波工程学院