

项目名称：ZnS 基复合结构的光学特性

一、申报奖种

山东省自然科学奖

二、提各单位及提名意见

提名单位：山东省教育厅

提名意见：我单位认真审阅了该项目提名书及其全部附件材料，确认该项目符合山东省科学技术奖励规定的提名条件，全部材料真实有效，完成人排序无异议。提名书相关栏目均符合填写要求。

ZnS 作为一种可用于照明的高效半导体发光材料，具有用途广泛，价格低廉等优势。该项目把 ZnS:Mn 与 GaN 相结合做成异质结，同时对 ZnSe/ZnS 量子点进行稀土 Eu 掺杂，研究不同厚度的 ZnS 壳层作用下核壳结构量子点发光性质，以及核壳结构量子点的荧光下转移特性在提高硅基电池短波光谱响应的重要作用。立意新颖，创新性强，在绿色照明领域具有极大的发展潜力，可实现大面积外延生长及工业化生产，为全固态白光发射器件（如白光二极管）的实现开辟了一条新的捷径，推动了该领域的科技进步，市场需求和应用前景非常广阔。

本研究第一完成人王彩凤同志具有很强的动手能力和独立科研能力，专业基础扎实，思维活跃，有较强的科研组织协调能力和较强的科研素质和发展潜力。该项目组近几年针对 ZnS/PS、ZnS:Mn/GaN 复合体系的光电特性和白光发射，ZnSe/ZnS 量子点的发光性质进行了较全面的研究，获得了一些有价值的成果，发表 SCI 收录论文近 20 篇，荣获市厅级、校级科研奖励 10 余项。王彩凤同志曾荣获滨州市第七届“优秀科技工作者”、滨州市“青年学术技术带头人”等荣誉称号。

提名书内容丰富完整，材料真实有效，各项栏目填写规范、符合要求。参照山东省科学技术奖授奖条件，本单位提名该项目为山东省自然科学奖三等奖。

三、项目简介

半导体纳米晶材料 ZnS 因具有特殊的物理及化学性能，是光电器件制备领域研究的重要内容。因 ZnS 带隙宽、易获得高质量单晶、化学稳定性和热稳定性好、无毒环保、原料丰富及成本低等特点，在光催化、光敏电阻、电/光致发光、透明导电电极、非线性光学器件、传感器及注入激光中有着重要应用。另外，在 ZnS 基质中掺杂不同离子可以调节其电学、光学和磁学特性，从而使它们得到更广泛的应用。因此，ZnS 在光电器件领域具有十分诱人的应用前景，有望成为下一代节能廉价的绿色照明核心材料。尤其是把 ZnS:Mn 和其他半导体材料复合，利用红、绿、蓝三基色叠加原理可以获得白光发射，引起了人们研究实现无荧光粉的单芯片半导体白光发射器件的兴趣。因此本项目系统研究了 ZnS 基复合结构的发光特性，在此基础上优化各种制备条件和工艺，获得了较强的白光发射，同时研究了核壳结构量子点的荧光下转移特性。该成果属于纳米发光材料与光电器件研究领域，对全固态

白光发射器件（如白光二极管）的实现具有重要参考价值，对提高硅基电池短波光谱响应方面具有重要作用。主要有如下创新点：

（1）通过实验制备和表征分析，建立了衬底温度、激光功率、退火条件等对 PLD 沉积的 ZnS 基复合膜的微观结构和表面形貌影响的关系，制备了 ZnS/Au/ZnS 透明导电薄膜，探明了消除薄膜中的裂痕和孔洞、降低了因晶格失配等问题引入的界面缺陷的解决方案，为优化制备方案获得高质量导电薄膜提供了依据。

（2）构造了发光效率不同的 ZnS 基复合膜器件，深入研究了插入 ZnO 膜和 ZnO 纳米棒等不同条件对 ZnS:Mn/GaN 复合膜器件光学和电学性质的影响，并用色度图进行了表征。降低了薄膜各界面内的缺陷密度，获得了稳定高效的多层膜白光发射，接近标准白光。

（3）结合光致发光和电致发光等手段，通过对制备条件和测试结果进行深入的物理分析，建立了合理的 PN 结能带模型，阐释了异质结的载流子输运、复合发光特性和白光发射的机理。

（4）根据能量传递动力学建立了能量传递模型，借助 ZnSe:Eu/ZnS 不同壳层厚度下的荧光寿命谱，利用寿命数据计算了稀土离子 Eu 特征发光峰强度与 ZnSe 量子点的带边发光强度比值。并在水溶液中制备出 Ag 纳米颗粒，组装在 Si 基太阳能电池表面。利用 Ag 纳米颗粒等离激元效应提高 ZnSe/ZnS 量子点的荧光下转移效率。

本项目共发表 SCI 收录论文 14 篇，其中中科院二区 5 篇、三区 3 篇，四区 6 篇，授权国家发明专利 1 项和实用新型专利 1 项。

四、客观评价

2018 年 3 月，结题验收评审专家对“ZnS 基复合膜器件的光电特性研究”成果进行了评价，专家组一致对项目做出如下意见：

近年来，半导体照明技术快速发展，正向更高光效、更优发光品质、更低成本、更多功能、更可靠性能和更广泛应用方向发展。ZnS 材料做成的固体白光器件是照明应用领域的前沿课题，在绿色照明方面具有极大的发展潜力和应用前景。本项目充分结合材料制备与性能表征等现代分析手段，重点研究 ZnS 基复合膜光电器件中的关键科学问题，着力实现 ZnS 基半导体器件的白光发射，并对发光机理进行了深入研究。该项目创新性较强，实验方法先进。

另外，本项目共发表 SCI 收录论文 14 篇，其中中科院二区 5 篇、三区 3 篇，四区 6 篇，授权发明专利 1 项和实用新型专利 1 项。5 篇代表性论文发表在 Optics Letters、Journal of Luminescence、Journal of Alloys and Compounds、Nanoscale Research Letters 等本领域著名 SCI 期刊上。SCI 他引引文包括 Optical Materials、Nano Energy、Materials Research Bulletin 等著名刊物。现以 5 篇代表性论文，节选部分引用实例，列举如下：

代表性论文 1：被 Optical Materials、Journal of the Korean Physical Society 等 SCI 期刊引用。太原科技大学的 Aiqin Zhang 等人在其研究论文（Optical Materials, 2019,89:250 – 260）

的综述中引用了本文 “Among the rare earth luminescent materials, bonded rare earth polymers have received significant interest because of combining the excellent luminescent properties of the rare earth ions and extraordinary processability of the polymers”。韩国全南国立大学的 Ha Sul Kim 教授在其研究论文 (Journal of the Korean Physical Society, 2018,72(4):551~ 554)中引用本研究结论 “When ZnO film was inserted between the GaN substrates and ZnS:Mn films, the light color coordinate of ZnS:Mn/ZnO/GaN shows (0.3103, 0.3063) , which is closer to the standard white light color coordinate (0.33, 0.33).” (当把 ZnO 薄膜插入到 GaN 衬底和 ZnS:Mn 薄膜之间时, ZnS:Mn/ZnO/GaN 的发光色坐标为(0.3103, 0.3063), 接近于标准白光发射色坐标 (0.33, 0.33))。

代表性论文 3: 被 ACS Sustainable Chemistry & Engineering、Japanese Journal of Applied Physics 等 SCI 期刊引用。兰州大学的 Na Xu 等人在其研究论文 (ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018) 中引用了本研究结论, 指出 “The diffraction peak of Au (111) at 38.1° is also observed, corroborating the successful deposition of Au Nanoparticles.” (也观测到 38.1° 的 Au (111) 衍射峰, 证实了 Au 纳米粒子的成功沉积)。

代表性论文 5: 被 Nano Energy、Materials Research Bulletin、Applied Optics 等 SCI 期刊引用。韩国成均馆大学的 Byeong Guk Jeong 等人在其研究论文 (Nano Energy, 2020,77:105169) 的综述中引用了本文 “QDs made of alternative compounds, for instance, Si, ZnSe/ZnS, CuInS₂/ZnS, and CuGaS₂/ZnS, have been suggested.” (提出了由 Si、ZnSe/ZnS、CuInS₂/ZnS 和 CuGaS₂/ZnS 等替代化合物组成的量子点)。重庆邮电大学的 Hongwei Wang 等人在其研究论文 (Materials Research Bulletin,2018,108:5 - 9) 的综述中引用了本文 “Down-shifting semiconductor quantum dots, metal-organic frameworks, inorganic phosphor powders and glasses, have been widely investigated as potential candidates.” (荧光下转移半导体量子点、金属有机结构、无机磷粉和玻璃等材料都是目前研究的热点)。

五、代表性论文目录

- (1) **Caifeng Wang**, Bo Hu. Effects of the ZnO layer on the structure and white light emission properties of a ZnS:Mn/GaN nanocomposite system, Optics Letters, 2017.10 (SCI 二区)
- (2) **Cai-Feng Wang**, Ni Liu, Bo Hu. Improved white light emission from ZnS:Mn/ZnO/GaN core-shell nanorods array, Journal of Luminescence, 2018.08 (SCI 二区)
- (3) **Caifeng Wang**, Bo Hu. Photoelectric properties of ZnS/Au/ZnS transparent conductive tri-layer films, Optics and Laser Technology, 2017.06 (SCI 三区)
- (4) Ni Liu, Shuxin Li, **Caifeng Wang**, Jie Li. Shell Thickness Dependence of Interparticle Energy Transfer in Core-Shell ZnSe/ZnS Quantum Dots Doping with Europium. Nanoscale Research Letters, 2018.04 (SCI 二区)
- (5) Ni Liu, Hua Xue, Yanjun Ji, Junping Wang. ZnSe/ZnS core-shell quantum dots incorporated

with Ag nanoparticles as luminescent down-shifting layers to enhance the efficiency of Si solar cells. Journal of Alloys and Compounds, 2018.05 (SCI 二区)

六、主要完成人情况

1. 姓名：王彩凤， 排名：1
行政职务：无 技术职称：副教授
工作单位：滨州学院 完成单位：滨州学院

对本项目技术创造性贡献：

项目总负责人，全权负责项目构思、实验方案设计、样品制备和表征、器件特性测量、数据分析处理及论文撰写等工作，主要贡献包括：

(1) 通过实验和表征，建立了衬底温度、激光功率、退火对 PLD 沉积的 ZnS 基复合结构和 ZnS/Au/ZnS 透明导电电极的微观结构和表面形貌影响的关系，消除薄膜中的裂痕和孔洞，优化制备方案，获得高质量薄膜复合结构。

(2) 优化器件结构，做出发光效率不同的 ZnS:Mn/GaN 复合结构器件，研究了 ZnO 薄膜或 ZnO 纳米棒的插入对复合体系光学和电学性质的影响，得到器件发射白光的最佳条件。

(3) 建立合理 PN 结能带模型，阐释异质结的载流子输运、复合发光特性和白光发射机理。

对提名书《重要科学发现》中所列 1-4 项发现做出了创造性贡献，是附件 1-3 论文的第一作者及通讯作者，附件 4 的第三作者。

2. 姓名：胡波 排名：2
行政职务：副校长 技术职称：教授
工作单位：滨州学院 完成单位：滨州学院

对本项目技术创造性贡献：

主要负责实验方案构思、理论分析和论证等工作，主要贡献包括：

(1) 详细研究了不同条件对复合结构器件光学和电学性质的影响，经过分析处理得到器件发射白光的最佳条件。

(2) 提出并详细阐释了降低因晶格失配等问题引入的界面缺陷的解决方案，为优化制备方案来获得高质量薄膜提供依据。

对提名书《重要科学发现》中所列 1-3 项发现做出了创造性贡献，是附件 1、3 所列论文的第二作者，2 的第三作者。

3. 姓名：刘妮， 排名：3
行政职务：无 技术职称：副教授
工作单位：滨州学院 完成单位：滨州学院

对本项目技术创造性贡献：

主要负责器件制备、光电特性测量及分析等工作，主要贡献包括：

(1) 对 ZnS 基复合结构器件的白光发射条件进行了深入探索，深入研究了 ZnS:Mn/ZnO/GaN 核壳阵列结构器件的光学和电学特性，提出了提高白光发射质量的方法和途径。

(2) 对 ZnSe/ZnS 量子点进行稀土 Eu 掺杂研究，研究不同厚度的 ZnS 壳层作用下核壳结构量子点发光性质，并把 Ag 纳米颗粒组装在 Si 基太阳能电池表面，利用 Ag 纳米颗粒等离子体效应提高 ZnSe/ZnS 量子点的荧光下转移效率，研究核壳结构量子点的荧光下转移特性在提高硅基电池短波光谱响应的重要作用。

对提名书《重要科学发现》中所列 2, 4, 5 项发现做出了创造性贡献，是附件 4, 5 所列论文的第一作者，2 的第二作者。

七、完成人合作关系说明

王彩凤副教授和胡波教授有着长期的合作关系，在 ZnS 基复合膜器件的构建、异质结器件的能带模型建立和光学、电学特性分析等方面开展合作，合作发表代表性论文 1-3，共计发表共同署名论文 10 篇。

王彩凤副教授与刘妮副教授在半导体纳米材料的制备、表征和光学特性研究方面有着长期合作，合作发表代表性论文 2 和 4。

完成人合作关系情况汇总表

序号	合作方式	合作者	合作时间	合作成果	证明材料	备注
1	发表论文	王彩凤，胡波	2015.6-2017.11	代表性论文 1	附件 1	
2	发表论文	王彩凤，胡波	2015.6-2018.8	代表性论文 2	附件 2	
3	发表论文	王彩凤，胡波	2015.6-2017.6	代表性论文 3	附件 3	
4	发表论文	王彩凤，刘妮	2015.6-2018.8	代表性论文 2	附件 2	
5	发表论文	王彩凤，刘妮	2015.6-2018.5	代表性论文 4	附件 4	