

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-04

高效蓝光钙钛矿发光二极管:原位聚合限域策略驱动纳米晶 结晶度与尺寸协同优化

赵 彪, 谭占鳌*

(北京化工大学 化工资源有效利用全国重点实验室, 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

摘要: 金属卤化物钙钛矿因其优异的光电特性已成为发光二极管的理想材料,但在衬底上直接合成钙钛矿纳米晶时高结晶度与小尺寸往往难以兼得,这一矛盾长期制约着蓝光钙钛矿发光器件的效率提升。最新研究提出原位聚合限域策略,利用具有配位能力的可聚合单体实现了兼具高结晶度和小尺寸的蓝光钙钛矿纳米晶薄膜的可控制备,其光致发光量子产率高达83%。基于该薄膜构筑的蓝光器件在491 nm处获得了高达21.8%的外量子效率,且具有优异的色纯度和器件稳定性。该工作从配体工程角度提供了一种简便且普适的钙钛矿纳米晶制备方法,为高性能钙钛矿发光器件开辟了新路径。

关键词: 蓝光钙钛矿; 发光二极管; 原位聚合限域; 高结晶度; 小尺寸

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260237

CSTR: 32170.14.CJL.20260237

Efficient Blue Perovskite LEDs: In Situ Polymerization Confinement for Synergistic Optimization of Nanocrystal Crystallinity and Size

ZHAO Biao, TAN Zhan'ao*

((State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China),)

* Corresponding Author, E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn

Abstract: Metal halide perovskites have become promising materials for light-emitting diodes owing to their excellent optoelectronic properties. However, when synthesizing perovskite nanocrystals directly on substrates, high crystallinity and small size are often difficult to achieve simultaneously—a long-standing trade-off that has constrained the efficiency improvement of blue perovskite light-emitting devices. A recent study proposes an in situ polymerization confinement strategy, in which polymerizable monomers with strong coordination capability are employed to achieve controllable fabrication of blue perovskite nanocrystal films featuring both high crystallinity and small size, with a photoluminescence quantum yield reaching as high as 83%. Blue-emitting perovskite devices based on these films deliver an external quantum efficiency of 21.8% at 491 nm, along with excellent color purity and device stability. This work provides a facile and generalizable approach for regulating perovskite nanocrystals from the perspective of ligand engineering, opening a new avenue toward high-performance perovskite light-emitting diodes.

Keywords: blue perovskite; light-emitting diodes; in situ polymerization confinement; high crystallinity; small size

金属卤化物钙钛矿材料凭借色纯度高、光致发光量子产率(PLQY)优异、发射波长连续可调、成本低以及可溶液加工等特性,在新一代显示技

术中展现出巨大应用潜力^[1-3]。当前,在RGB三基色发光器件中,绿光和红光钙钛矿发光二极管(PeLEDs)已取得突破性进展^[4-6],外量子效率

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 北京市自然科学基金(Z220007)

Supported by Beijing Natural Science Foundation(Z220007)

(EQE)均超过 30%,性能可与传统胶体半导体量子点器件相媲美。然而,蓝光 PeLEDs 的性能严重滞后,成为制约其商业化落地的核心瓶颈。其关键原因在于,衬底上原位合成的钙钛矿纳米晶体存在“高结晶度”与“小尺寸”难以兼得的固有矛盾,直接限制了发光效率。尽管已有大量研究尝试通过溶剂工程、热退火调控及添加剂工程来优化钙钛矿的结晶动力学,并在一定程度上提升了结晶质量,但这些方法往往不可避免地诱导大尺寸晶粒的产生,并没有很好地提升发光性能。如何开发一种简便、高效且普适的策略,实现兼具高结晶度与小尺寸钙钛矿纳米晶的可控合成,仍是一个极具挑战的科学难题。

近期,北京大学 Zhou, Yan, Sun 及其合作者在 *Nature* 期刊上发表了一项突破性研究工作^[7]。该研究团队提出了一种原位聚合驱动的纳米晶限域

策略,有效解决了上述难题。其核心思想在于:利用可聚合单体在衬底上形成的聚合物网络,提供纳米尺度的空间限域效应,从而有效抑制晶粒过度生长,实现了小尺寸钙钛矿纳米晶的原位生长;与此同时,单体上丰富的配位位点可协同调控钙钛矿团簇的晶格重排过程,实现其结晶度的提升。基于该策略制备的钙钛矿发光薄膜,研究团队成功构筑了创外量子效率记录的蓝光 PeLEDs,标志着蓝光 PeLEDs 性能的重要突破。

为验证原位聚合限域策略的可行性,研究团队以 $\text{Cs}_{0.7}\text{EA}_{0.3}\text{PbBr}_3$ 蓝光钙钛矿为模型体系,首先系统探究了不同配体结构对钙钛矿结晶度与晶粒尺寸的影响(图 1(a))。实验结果表明:采用传统一步反溶剂法制备的钙钛矿薄膜,其晶粒尺寸超过 250 nm;引入非聚合性短链配体时,由于其空间限域效应较弱,晶粒尺寸未见明显减小;而以

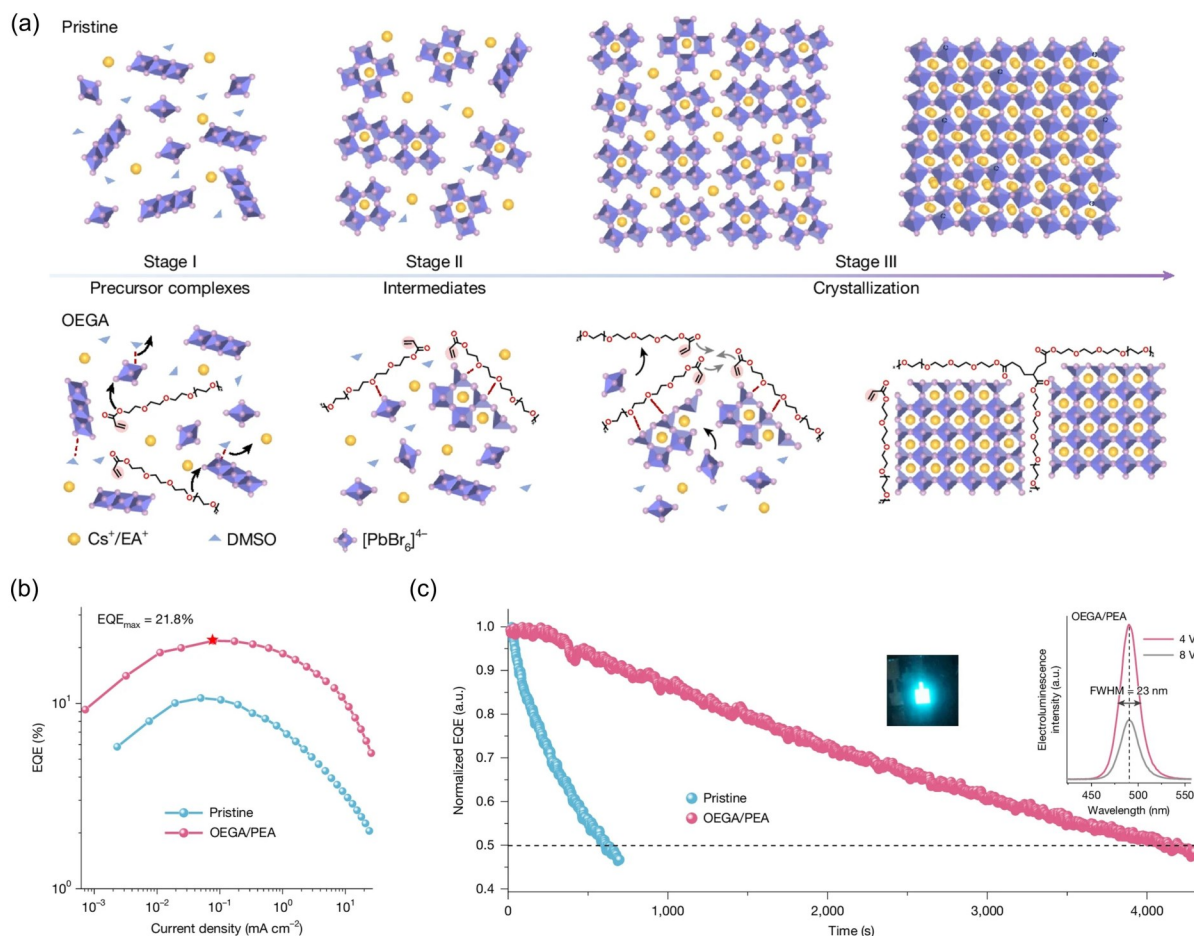


图 1 (a)原始钙钛矿和 OEGA 钙钛矿的成核与结晶示意图;(b)PeLEDs 的 EQE-电流密度图;(c)PeLEDs 的稳定性测试结果(插图为器件工作照片和不同电压下的电致发光光谱)^[7]

Fig.1 (a) Schematic illustration of the nucleation and crystallization of pristine and OEGA perovskites; (b) EQE-current density curves of PeLEDs; (c) Operational stability data of PeLEDs (Insert presents the operating blue photograph and electroluminescence spectra under different bias voltages.)^[7]

聚合物作为配体时, 不仅无法获得小尺寸晶粒, 反而劣化了薄膜的结晶性。值得注意的是, 当前驱体中引入含乙烯基的可聚合配体时, 钙钛矿晶粒尺寸显著减小至 70 nm 以下。进一步优化发现, 可聚合配体的结构、分子量与添加浓度对纳米晶尺寸和分散性均有显著调控作用。其中, 以分子量为 480 的乙烯基寡聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯(OEGA)作为配体, 并在 1% 添加量条件下, 可实现钙钛矿纳米晶的限域作用和电荷传输性能的最佳平衡。此时, 所制备的钙钛矿晶粒尺寸减小至 11 nm, 同时 OEGA 通过强配位作用在钙钛矿表面形成薄层包覆, 诱导其产生稳定的立方相结构。上述结果充分证明, 可聚合配体的原位聚合反应是调控钙钛矿结晶行为、实现尺寸与结晶度协同优化的关键因素。

原位光学测试、原位液相电子显微镜以及理论计算等系列表征手段进一步阐明了原位聚合策略对钙钛矿纳米晶结晶动力学的调控机制。结果表明, OEGA 中乙烯基官能团可在钙钛矿结晶过程中原位形成聚合物网络, 从而提供空间限域效应, 有效抑制晶粒的过度生长; 同时, OEGA 分子上多重配位位点通过与钙钛矿的相互作用, 不仅进一步抑制了其晶粒的快速生长, 还促进有序晶格的形成, 从而降低晶体缺陷密度并提高钙钛矿的结晶度。结构分析进一步揭示, 该原位限域策略成功诱导钙钛矿薄膜从正交相转变为了热力学更稳定的立方相, 有效抑制了非辐射晶格振动, 进而促进了辐射复合过程, 增强发光性能。相较于未处理的对照薄膜, OEGA 修饰的钙钛矿薄膜光致发光强度提升近一倍, 平均荧光寿命由 7.5 ns 延长至 15.2 ns。在此基础上, 引入溴化苯乙胺(PEABr)构建 OEGA/PEA 共修饰体系, 可进一步

优化钙钛矿薄膜发光性能, 其荧光寿命提升至 23.6 ns, PLQY 高达 83%。

值得强调的是, 该原位聚合驱动的纳米晶受限策略展现出良好的普适性。研究团队将其拓展应用于多种蓝光钙钛矿组分、FAPbI₃ 钙钛矿体系以及不同衬底材料, 均实现了钙钛矿晶粒尺寸的显著细化。此外, 在传统配体辅助再沉淀法合成胶体纳米晶中引入适量 OEGA, 所获产物也表现出更优的相纯度、光致发光效率和胶体稳定性, 表明该方法同样适用于胶体纳米晶体系的性能提升。

基于优化的 OEGA/PEA 修饰蓝光钙钛矿薄膜, 研究团队采用 ITO/m-PEDOT:PSS/钙钛矿/TP-Bi/LiF/Al 的器件结构, 系统评估了其电致发光性能。所制备器件发射明亮的蓝光, 电致发光峰位在 491 nm, CIE 坐标为 (0.07, 0.29)。相较于对照器件, OEGA/PEA 修饰的 PeLEDs 在发光强度和效率上均实现超过两倍的提升, 最大 EQE 达到 21.8% (图 1(b))。与此同时, 器件运行稳定性获得显著改善, 其半衰期由原始器件的 10.3 min 延长至 69.4 min, 提升幅度超过 6 倍 (图 1(c))。另外, 该器件的电致发光半峰宽仅为 23 nm, 展现出在超高清显示领域中极具竞争力的应用前景。

综上, 该工作提出了一种简便且具普适性的原位聚合驱动纳米晶限域策略, 实现了在衬底上对钙钛矿纳米晶原位结晶动力学的精确调控, 有效解决了长期以来钙钛矿纳米晶高结晶度与小尺寸难以兼得的固有矛盾, 并构建了高性能蓝光 PeLEDs。该策略不仅在蓝光钙钛矿发光器件领域取得了关键性能突破, 更有望拓展至其他钙钛矿发光材料体系, 为下一代新型显示材料与器件的开发提供理论指导。

参 考 文 献:

- [1] MA D, LIN K, DONG Y, *et al.* Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 599: 594-598.
- [2] LIU X-K, XU W, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20: 10-21.
- [3] 马培金, 赵彪, 谭占鳌. 高效铅基绿光钙钛矿发光二极管研究进展: 材料合成与器件性能优化[J]. *发光学报*, 2025, 46(6): 1014-1036.
- MA P, ZHAO B, TAN Z. Research progress on high-efficiency lead-based perovskite green light-emitting diodes: Material synthesis and device optimization[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(6): 1014-1036. (in Chinese)
- [4] PENG J, XUE X, LIU S, *et al.* Maximizing perovskite electroluminescence with ordered 3D/2D heterojunction [J]. *Nature*, 2026, 651: 76 - 82.

- [5] SUN S-Q, TAI J-W, HE W, *et al.* Enhancing light outcoupling efficiency via anisotropic low refractive index electron transporting materials for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(24): 2400421.
- [6] JIANG J, XIA Z, SHI M, *et al.* Efficient red perovskite LEDs with iodine management via volatile additive I₂. [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(32): 2503699.
- [7] LIU S, POLS M, ZHANG Z, *et al.* In situ nanocrystal confinement for efficient blue perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2026, 654: 375 – 382.



赵彪(1992-),男,河南信阳人,博士,副教授,2019年于北京化工大学获得博士学位,主要从事手性发光材料与器件方面的研究。

E-mail: zhaobiao@mail.buct.edu.cn



谭占鳌(1978-),男,湖北利川人,博士,教授,2007年6月获中国科学院化学研究所博士学位,2007年6月至2009年6月在美国宾夕法尼亚州立大学从事博士后研究工作,主要从事光电功能材料与器件方面的研究。

E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn