科学通报 2026 年 第 71 卷 第 11 期: 2326 ~ 2328
悦读科学
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

捕获电生激子实现可调谐的镧系纳米晶电致发光

谭静[1†], 张鹏[2†], 宋晓晴[1†], 韩春苗[1*], 王锋[3], 张静[1], 段春波[1], 张志龙[4], 韩三阳[2*], 许辉[1*], 刘小钢[5,6,7*]

1. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080
2. 清华大学深圳国际研究生院, 生物医药与健康工程研究院, 深圳 518055
3. 香港城市大学材料科学与工程系, 香港 999077
4. 华南理工大学前沿软物质学院, 华南软物质科学与技术高等研究院, 广州 510640
5. Department of Chemistry, National University of Singapore, Singapore 117543, Singapore
6. Department of Materials Science and Engineering, National University of Singapore, Singapore 117575, Singapore
7. 新加坡国立大学苏州研究院, 功能材料中心, 苏州 215000
† 同等贡献
* 联系人, E-mail: hanchunmiao@hlju.edu.cn; hansanyang@sz.tsinghua.edu.cn; hxu@hlju.edu.cn; chmlx@nus.edu.sg

Electro-generated excitons for tunable lanthanide electroluminescence

Jing Tan[1†], Peng Zhang[2†], Xiaoqing Song[1†], Chunmiao Han[1*], Feng Wang[3], Jing Zhang[1], Chunbo Duan[1], Zhilong Zhang[4], Sanyang Han[2*], Hui Xu[1*] & Xiaogang Liu[5,6,7*]

[1] *Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry (Ministry of Education), School of Chemistry and Material Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China*
[2] *Institute of Biopharmaceutical and Health Engineering, Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China*
[3] *Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*
[4] *South China Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology, School of Emergent Soft Matter, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*
[5] *Department of Chemistry, National University of Singapore, Singapore 117543, Singapore*
[6] *Department of Materials Science and Engineering, National University of Singapore, Singapore 117575, Singapore*
[7] *Center for Functional Materials, National University of Singapore Suzhou Research Institute, Suzhou 215000, China*
† Equally contributed to this work
* Corresponding authors, E-mail: hanchunmiao@hlju.edu.cn; hansanyang@sz.tsinghua.edu.cn; hxu@hlju.edu.cn; chmlx@nus.edu.sg

doi: 10.1360/CSB-2025-5895

电致发光技术能够将电能直接转化为光能, 在显示、传感、医疗诊断、量子信息及可穿戴设备等众多光电子应用领域中具有重要地位[1~3]. 当前, 市场对电致发光材料的要求日益提高, 不仅希望其具备高光谱精度、多色可调谐性和高稳定性, 也期望器件结构尽可能简化、易于规模化制备. 传统材料体系, 如有机发光体、量子点和钙钛矿等, 虽已取得长足进展, 但在激子管理、色彩纯度等方面仍存在局限, 且通常需要针对不同波长设计复杂的多层器件结构, 制约了其进一步发展. 镧系掺杂纳米晶作为一种潜力巨大的发光材料, 凭借其原子级精准的4f-4f跃迁, 具有窄带发射、高色纯度、优异的光热稳定性及缺陷不敏感等优势, 为实现光谱参数精准可调、长期工作稳定的电致发光提供了有利条件[4~6]. 然而, 以$NaLnF_4$为代表的镧系掺杂纳米晶基质本质上是绝缘体, 其固有的高绝缘特性在发光中心与载流子传输通道之间构筑了极高的能量势垒, 使得载流子难以被有效输运至发光中心区域, 从而无法有效激发镧系离子的4f轨道电子跃迁, 这一根本性瓶颈长期制约了该类材料在电致发光器件中的实际应用. 最近, 黑龙江大学、清华大学深圳国际研究生院和新加坡国立大学的合作研究报道了一种有机-无机杂化策略, 成功突破了镧系掺杂纳米晶的电致发光瓶颈, 通过精确调控有机-无机杂化体系的能级结构, 有效敏化镧系纳米晶的发光, 成功实现了镧系纳米晶的高效电致发光, 该研究成果

引用格式: 谭静, 张鹏, 宋晓晴, 等. 捕获电生激子实现可调谐的镧系纳米晶电致发光. 科学通报, 2026, 71: 2326–2328
Tan J, Zhang P, Song X, et al. Electro-generated excitons for tunable lanthanide electroluminescence (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2326–2328, doi: 10.1360/CSB-2025-5895

© 2026《中国科学》杂志社

发表于*Nature*[7].

研究团队成功构建了一种配体功能化的镧系纳米晶杂化平台，选用4 nm尺寸的$NaGdF_4$基纳米晶作为核心，通过掺杂Tb^{3+}、Eu^{3+}或Nd^{3+}等不同镧系离子调控发光特性．为突破纳米晶本征绝缘性带来的载流子传输与能量传递瓶颈，设计了一系列功能化的2-(二苯基膦酰基)苯甲酸(ArPPOA)衍生物作为配体对纳米晶进行表面修饰，这些配体分子具有独特的给体-膦氧受体杂化结构，其末端的羧基和P=O基团确保了与纳米晶表面的稳定配位．通过系统改变给体单元，可以精准调控分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)特性，使配体兼具电荷传输介质与激子捕获体的双重功能．纳米晶被这些有机半导体配体包覆(图1)，可以有效钝化纳米晶表面缺陷，高效敏化镧系纳米晶的发光，提高发光效率.

为了揭示配体与纳米晶之间的相互作用机制，研究团队借助超快光谱技术进行了深入探究．结果显示，ArPPOA配体与镧系纳米晶之间存在强烈的自旋轨道耦合作用，这种作用能促进系间窜越过程在1 nm内快速完成，使得系间窜越过程的转化效率高达98.6%，这表明镧系离子的发射主要是由配体分子的三线态(T_1)敏化产生．通过对$NaGd_{0.6}F_4:Tb_{0.4}$@ArP-@ArPPOA的变温光致发光测试，揭示了从配体T_1态到Tb^{3+} $^5D_3$态的吸热性能量转移机制．其中，以咔唑修饰的CzPPOA配体为代表，其刚性结构能有效抑制非辐射衰减，从而高效敏化Tb^{3+}的激发态，实现了96.7%的三线态能量转移效率和最高的光致发光量子产率，成为敏化Tb^{3+}掺杂纳米晶的最优选择.

纳米晶杂化材料的电化学行为主要由相应配体的电化学行为决定，受纳米晶杂化材料优异的光致发光性能和改善的电活性启发，研究团队制备了以配体功能化的纳米晶为发光层的四层旋涂电致发光器件．基于$NaGd_{0.6}F_4:Tb_{0.4}$@CzPPOA的电致发光器件表现出优异的性能：在488、544、584和620 nm处呈现出Tb^{3+}的特征发射峰，色坐标为(0.28, 0.54)，色纯度高；启亮电压仅为4.1 V；电流效率达到9.99 cd A^{-1}，功率效率为7.66 lm W^{-1}，外量子效率更是突破5.9%，相较于无配体和油酸修饰的纳米晶器件，其外量子效率分别提升了76倍和12倍．在相同的器件制备和测试条件下，基于$NaGd_{0.6}F_4:Tb_{0.4}$@CzPPOA的器件表现出优于4CzTPN器件和钙钛矿器件的工作寿命，凸显了该器件卓越的工作稳定性．时间分辨电致发光发射切片光谱(TREES)验证了配体在纳米晶器件中激子分配和能量转移的关键作用，相较于无配体和OA包覆的纳米晶器件中，$NaGd_{0.6}F_4:Tb_{0.4}$@CzPPOA的器件中，载流子复合过程中仅检测到CzPPOA和Tb^{3+}的发射，表明能量可从配体快速转移到镧系离子，实现高效的电致发光.

该发光体系不仅可实现单一颜色的高效发光，更展现出

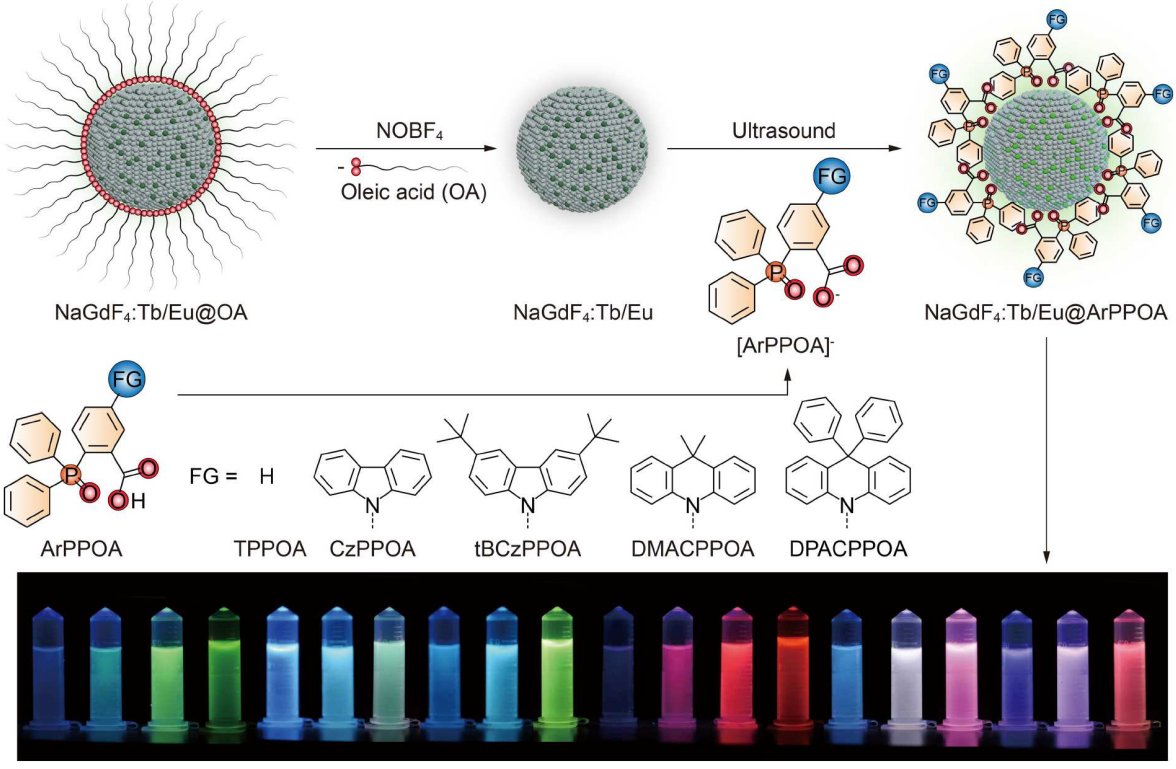


图 1 (网络版彩色)镧系纳米晶-有机分子杂化发光单元的设计制备

Figure 1 (Color online) Design and preparation of lanthanide nanoparticles-organic molecule hybrid luminescent units

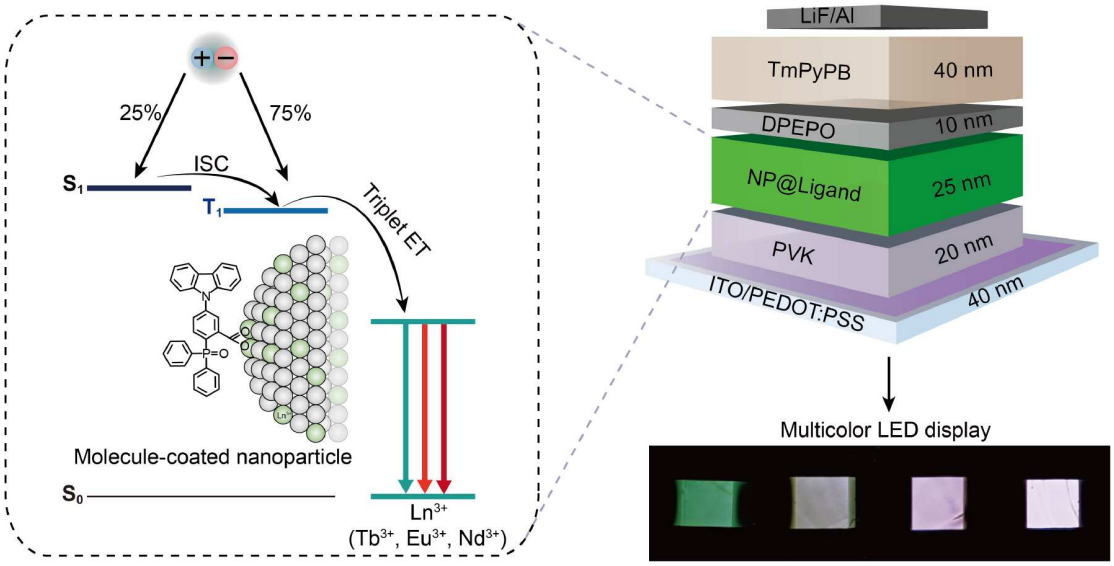


图 2 (网络版彩色)有机-无机杂化发光单元电致发光器件设计与能量传递机制示意图

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of the electroluminescent device design and energy transfer mechanism for the organic-inorganic hybrid luminescent units

优异的多色可调谐性. 通过精确调节$NaGdF_4$纳米晶中Tb^{3+}和Eu^{3+}的掺杂比例, 可实现其发射颜色从绿色、黄色至橙红色的连续调控. 在基于此类纳米晶构建的电致发光器件中, 无需改变器件结构, 即可进一步实现绿色到暖白色的发光颜色调控(图2). 此外, 通过直接掺杂Nd^{3+}离子, 该体系还能实现1064 nm的近红外发光, 展现出从可见到近红外区域的宽谱带发光调控能力.

这项研究的创新之处在于构建了“电荷传输与激子捕获”的有机-无机杂化纳米晶体系. 功能化配体既解决了绝缘纳米晶的载流子注入难题, 又实现了高效的能量转移, 成功将绝缘的镧系氟化物纳米晶转化为高性能电致发光材料. 尽管该体系目前仍受限于镧系离子f-f跃迁固有的长辐射寿命, 以及器件亮度和载流子迁移率等方面的不足, 但配体工程策略为绝缘光学功能材料在光电器件中的应用提供了全新思路.

未来, 随着配体化学、电荷传输工程和器件结构优化的持续推进, 这类配体功能化镧系纳米晶有望在高分辨率、广色域显示技术, 以及生物传感、量子信息等领域发挥重要作用, 为下一代光电器件的发展开辟新的道路. 这一研究不仅填补了绝缘纳米晶电致发光领域的空白, 更向我们展示了通过分子工程设计突破材料本征限制的巨大潜力.

推荐阅读文献

1 Zeng K, Shi X, Tang C, et al. Design, fabrication and assembly considerations for electronic systems made of fibre devices. Nat Rev Mater, 2023, 8: 552–561

2 Huang Y, Hsiang E L, Deng M Y, et al. Mini-LED, micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives. Light Sci Appl, 2020, 9: 105

3 Jiang W, Lee S, Zan G, et al. Alternating current electroluminescence for human-interactive sensing displays. Adv Mater, 2024, 36: 2304053

4 Bünzli J C G, Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. Chem Soc Rev, 2005, 34: 1048

5 Liu Y, Tu D, Zhu H, et al. Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. Chem Soc Rev, 2013, 42: 6924–6958

6 Zhou J, Zheng G, Liu X, et al. Defect engineering in lanthanide doped luminescent materials. Coord Chem Rev, 2021, 448: 214178

7 Tan J, Zhang P, Song X, et al. Electro-generated excitons for tunable lanthanide electroluminescence. Nature, 2025, 647: 632–638