



蓝光低维钙钛矿的配体工程

董舒月¹, 李雅轩¹, 程元壮¹, 马冬昕^{1,2*}

1. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

2. 清华大学, 柔性电子技术国家级重点实验室, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: dongxinma@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-10-08; 接受日期: 2025-11-12; 网络版发表日期: 2026-03-26

国家自然科学基金(编号: 52573201)资助项目

摘要 钙钛矿发光二极管作为新一代显示与照明器件, 具有高色纯度、可精确调控的发光颜色、极低材料与制备成本等优势。然而, 相较于红光和绿光, 钙钛矿蓝光二极管在效率、稳定性等方面仍面临严峻挑战。低维钙钛矿因其宽带隙和优异的稳定性, 有望用于制备高性能蓝光器件。在这一材料体系中, 有机间隔铵离子(有机配体)不仅是关键结构组分, 还能在分子层面上调控材料性能。本文系统展示了蓝光低维钙钛矿的有机配体工程的最新研究进展, 从有机配体类型、设计与应用策略、作用机制等角度出发, 深入探讨了“有机配体-结构-性能”之间的内在联系, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词 钙钛矿, 发光二极管, 蓝光, 有机配体

1 引言

金属卤化物钙钛矿具有高光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)、高色纯度、带隙可调、可溶液加工和低成本等优势^[1-6], 在光电领域备受关注且发展迅猛^[7-9]。如图1a所示, 绿光、红光钙钛矿发光二极管(perovskite light-emitting diode, PeLED)的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)均已超过30%^[10-14], 然而, 蓝光, 尤其是符合Rec. 2020色域标准的深蓝光(发射波长小于460 nm) PeLED的性能仍较为滞后^[15,16]。目前, 实现蓝光PeLED的主要策略包括两种: 一是通过混合氯与溴元素使发射波长蓝移, 然而, 氯的引入易导致高缺陷态密度和非辐射复合^[17], 并引发卤素离子迁移与相分离^[18], 造成发光光谱不稳

定。二是通过引入有机间隔铵离子, 利用量子限域效应增大带隙, 但强量子限域通常会降低载流子迁移率^[19,20]。此外, 蓝光器件还面临诸多共性挑战: (1) 器件的能级不匹配^[21,22], 现有空穴传输材料与蓝光材料之间的注入势垒差过大, 导致载流子注入不平衡^[23,24]; (2) 器件在电场作用下容易受到离子迁移、电场应力和界面反应的影响^[25,26], 性能衰减; (3) 钙钛矿材料本身对水分、氧气、热和光等环境因素敏感, 其工作寿命远远达不到应用要求^[27,28]。

从结构维度划分, 钙钛矿材料可分为零维、三维、低维等类型(图1b), 其中低维钙钛矿(reduced-dimensional perovskite, RDP)又包含准二维(quasi-two-dimensional, quasi-2D)与二维钙钛矿^[29-31], 由有机间隔铵离子将八面体晶格分隔为层状结构, 其结构通式为

引用格式: Dong S, Li Y, Cheng Y, Ma D. Ligand engineering for blue-emitting reduced-dimensional perovskites. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1125–1141, doi: 10.1360/SSC-2025-0260

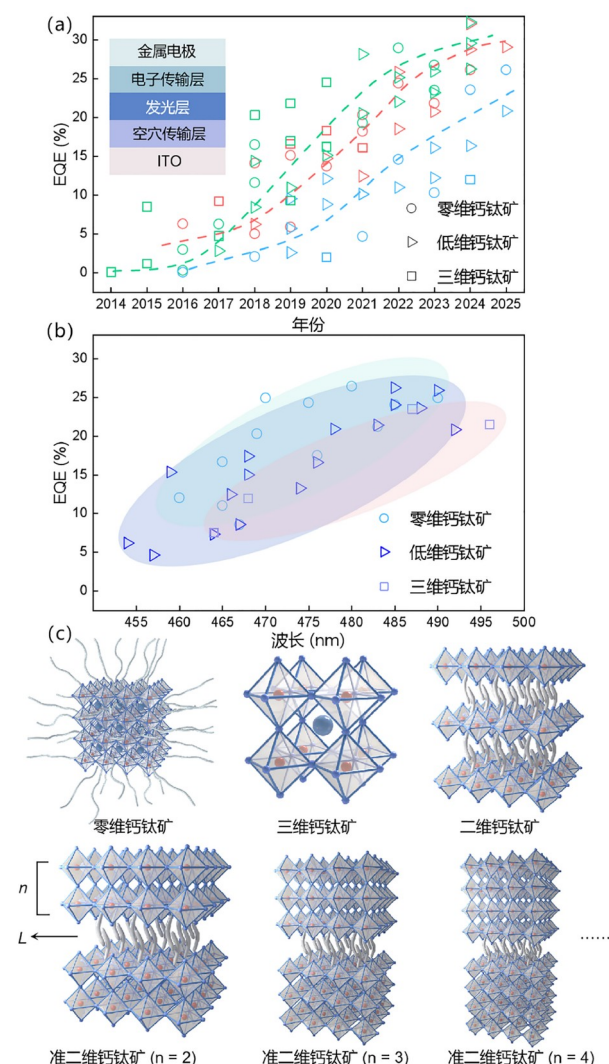


图1 (网络版彩图) (a) 不同光色PeLED的发展现状及器件结构; (b) 蓝光钙钛矿在不同波长下的效率; (c) 不同维度钙钛矿示意图^[38]

Figure 1 (Color online) (a) The current development status of PeLED with different light colors and device structure; (b) the efficiency of blue perovskite at different wavelengths; (c) schematic diagram of perovskite in different dimensions ^[38].

$L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 或者 $LA_{n-1}B_nX_{3n}$, 其中L代表有机间隔铵离子(可以为单铵或者双铵), A通常为铯(cesium, Cs)、甲脒(formamidine, FA)、甲胺(methylamine, MA)等+1价阳离子, B通常为铅(lead, Pb)、锡(tin, Sn)等+2价阳离子, $[BX_6]^{4-}$ 为构成无机骨架的八面体, n 为无机八面体层数. 通过调控有机配体, 可实现 n 值可控的量子阱结构, 使RDP同时兼具良好的载流子传输性能和强量子限域效应^[32,33]. 在这一体系中, 有机间隔铵离子(又

称有机配体)不仅是简单的结构间隔单元, 也可从分子层面实现对材料性能的多维度调控^[34], 包括量子阱分布调控、结晶调控、缺陷钝化、稳定性调控等^[35-37].

因此, RDP钙钛矿的有机配体工程是实现高性能蓝光PeLED的有效策略. 研究人员可通过在分子维度的设计与调控, 实现宏观器件波长精准调控、效率提升和稳定性增强等目标^[33,39]. 本文将系统地梳理有机配体工程在蓝光RDP钙钛矿研究中的最新进展, 围绕“有机配体的设计-运用策略-作用机制”这一主线, 深入探讨不同有机配体策略对材料结构、光电性质及器件表现的调控规律, 并对该领域的未来发展方向进行展望.

2 有机配体设计及运用策略

钙钛矿中的有机配体, 即有机间隔铵离子, 主要位于无机八面体骨架层之间, 是形成RDP结构的关键结构单元. 它们通过正电性铵基的静电相互作用与无机层连接, 其分子尺寸、结构刚性、所带电荷数量等都主导着量子阱的宽度(n 值)和材料本征的稳定性^[40,41]. 根据有机配体的结构类型不同, 可以将RDP钙钛矿分为Ruddlesden-Popper (RP)、Dion-Jacobson (DJ)和Alternating Cation in the Interlayer (层间交替阳离子结构, ACI)三种量子阱结构^[42,43]. RP钙钛矿通常使用正一价的单铵有机配体, 其钙钛矿的层间作用力为范德华力; DJ钙钛矿指采用双铵有机配体的一类钙钛矿, 钙钛矿中的层间作用力为共价键, 相比之下, 无机层间的连接更加紧密, 结构也更稳定; 而ACI钙钛矿则采用独特的混合结构, 即交替使用大小尺寸不一的单铵有机配体进行连接. 这三种结构钙钛矿均通过调控有机配体去改变层间化学环境, 其各自在稳定性与电荷传输性能等方面具有独特的优势. 因此, 有机配体的设计与运用是实现高效稳定蓝光PeLED的核心策略.

2.1 有机配体的设计

设计具有独特结构、多种功能的有机配体, 是直接调控材料性能的有效策略. 主要通过引入官能团或特定分子结构来实现.

2.1.1 多官能团有机配体

对单一分子进行修饰, 可以引入多个具有不同功

能的官能团. 如图2a所示, Yan等^[44]在丙/丁铵盐分子末端引入包括 $-\text{PO}_3\text{H}^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{S}^-$ 在内的多种阴离子基团, 系统研究了具有不同配位亲和力的

两性离子型有机配体对RDP结晶动力学的影响. 结果显示, 这类两性离子既不影响量子阱结构的形成, 又可以通过强配位的作用钝化裸露的 Pb^{2+} 缺陷, 同时还

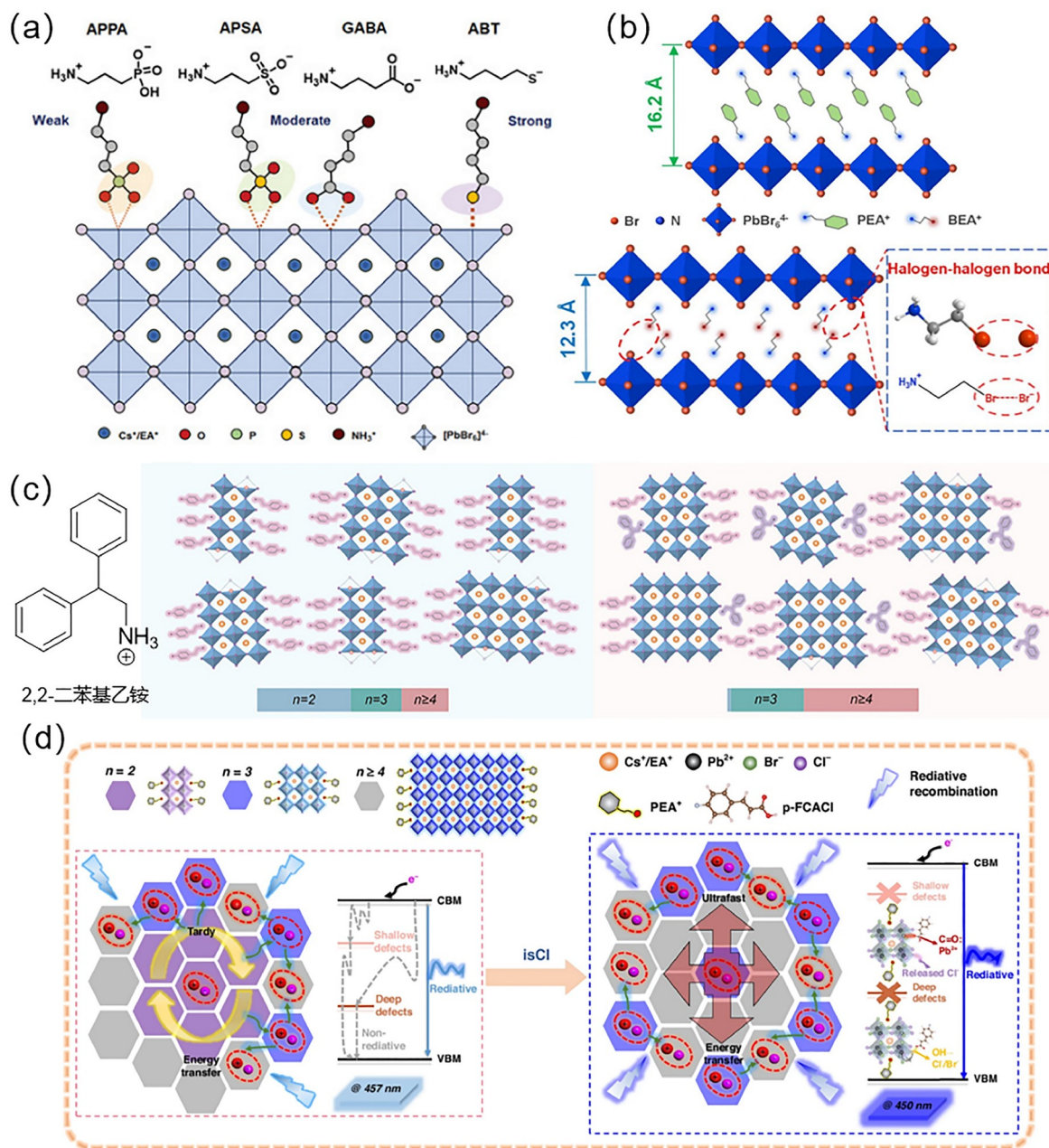


图2 (网络版彩图)有机间隔铵离子的设计与应用. (a) 两性离子和钙钛矿之间的配位示意图^[44]; (b) 准二维钙钛矿($n=1$)与不同有机间隔铵离子的结构和相互作用示意图^[45]; (c) $p\text{-F-PEA}^+$ 和 DPEA^+ 有机配体控制钙钛矿膜量子阱分布和缺陷钝化的示意图^[50]; (d) isCl 对RDP薄膜载流子复合动力学和相重构的示意图^[54]

Figure 2 (Color online) Design and application of organic spacer cations in perovskite materials. (a) Schematic illustration of the coordination between zwitterions and perovskites ^[44]; (b) structure and interaction schematics of quasi-2D perovskite ($n=1$) with different spacer cations ^[45]; (c) schematic diagram of controlling the quantum well distribution and defect passivation in perovskite films by $p\text{-F-PEA}^+$ and DPEA^+ cations ^[50]; (d) schematic diagram of the effect of isCl on carrier recombination dynamics and phase reconstruction of RDP film ^[54].

能通过氢键作用抑制前驱体中胶粒的聚集. 通过掺入适当比例的有机配体, 该策略实现了相对集中的量子阱分布和更高的能量转移效率. 由此制备的蓝光PeLED的发射波长位于490 nm, EQE达到15.6%, 在 60 cd m^{-2} 亮度下的运行半衰期为55.3 min.

Liu等^[45]设计合成了2-溴乙胺氢溴酸盐(BEABr)作为多功能有机配体, 其末端的C-Br官能团可以与无机八面体骨架形成氢键和卤素-卤素相互作用, 有效减小层间范德华间隙, 从而在准二维钙钛矿中实现高效的能量转移(图2b). 此外, BEABr还能通过抑制卤素空位来减少非辐射复合损失, 其强相互作用有助于抑制相分离, 由此制备的蓝光PeLED的发射波长位于493 nm, EQE达到16.98%, 在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度下的运行半衰期为730 s, 半峰全宽(full width at half maximum, FWHM)为24 nm.

2.1.2 大体积/刚性有机配体

联苯基铵、稠环芳烃铵等大体积刚性有机配体^[46,47]能有效增大层间距、提高形成能和优先稳定小 n 值量子阱, 是实现高效蓝光发射的关键. 再者, DJ型双胺有机配体(如BDA²⁺)也具备刚性特征^[48,49], 可通过两端锚定无机层, 形成更强的层间耦合与更高的稳定性, 从而抑制离子迁移.

Zhao等^[50]将体积庞大的2,2-二苯基乙铵(DPEA⁺)作为有机间隔铵离子(图2c), 利用其空间位阻效应延缓结晶过程, 有效调控了量子阱分布. 除此之外, DPEA⁺的引入还可改善薄膜形态和载流子输运, 从而提高PLQY. 他们进一步在基于对氟苯乙基铵(*p*-F-PEA⁺)和DPEA⁺ (标记为“D”)的RDP中使用醋酸甲脒(FAoAc, 标记为“F”)和胍硫氰酸酯(GASCN, 标记为“G”)作为添加剂. 双添加剂中的Lewis碱基团可以通过与不饱和Pb²⁺离子配位来降低缺陷密度. 结果表明, 经“D+F”优化的PeLED亮度为 916.53 cd m^{-2} , 相较于对照器件提高了近7倍; 采用“D+F+G”协同策略制备的蓝光PeLED发射波长位于479 nm, EQE达到4.38%.

2.1.3 原位反应有机配体

区别于直接引入预先合成好的有机配体, 原位有机配体工程是指: 在钙钛矿合成或成膜过程中, 通过化学反应动态地生成或改变有机配体分子^[51,52]. 例如, 前驱体添加剂在退火过程中分解, 可释放出有机配体.

这种方法有望实现更均匀的有机配体分布和更低的缺陷态密度, 为高性能器件的制备提供了新思路^[53]. Zhu等^[54]报道了一种原位氯化后处理策略(*in situ* chlorination post-treatment strategy, isCl). 他们利用对氟肉桂酰氯(*p*-FCACl)在处理过程中释放氯离子来填充钙钛矿中的卤素空位. 如图2d所示, 反应副产物对氟肉桂酸可通过其羰基基团与未配位的Pb²⁺相互作用, 修复由卤素空位引起的缺陷, 并通过羟基形成的氢键来抑制因卤素离子迁移而产生的深能级缺陷. 此外, 该策略还可通过氟原子与有机间隔铵离子形成氢键, 阻止有机阳离子吸附到钙钛矿框架上, 从而完全抑制 $n=2$ 量子阱的形成, 实现超快的能量转移和光谱稳定的深蓝光发射, 由此制备的蓝光PeLED发射波长位于454 nm, EQE达到6.17%, 在 0.07 mA cm^{-2} 恒定电流密度下的运行半衰期为24.9 min, FWHM为26 nm.

2.2 有机配体-有机配体协同作用

由于单一有机配体往往难以同时兼顾所有性能需求. 研究者致力于采用两种或多种有机配体的协同策略, 通过优势互补实现性能的协同提升^[55-57], 主要包括以下两种思路.

(1) 维度与传输的协同. 采用长链或大体积有机配体(如PEA⁺)来实现强量子限域, 稳定小 n 值量子阱, 从而确保蓝光发射; 同时引入短链或共轭有机配体(如异丙基铵IPA⁺)以增强层间载流子传输, 降低器件工作电压^[58,59]. 二者的协同有效平衡了量子限域效应与载流子迁移率之间的矛盾. 如图3a所示, Liu等^[60]提出了一种双间隔有机配体策略, 利用PEA⁺和丙基溴化铵(PA⁺)之间的协同竞争, 抑制了小 n 量子阱($n \leq 3$)的形成, 同时促进形成集中 n 值的量子阱, 从而最大限度地减少了量子阱间能量转移过程中的能量损失. 由优化后的双有机配体体系(PEA⁺:PA⁺=1:1)制备的PeLED的发射波长位于485 nm, EQE达到7.3%, 在 2 mA cm^{-2} 恒定电流密度下的运行半衰期为660 s, FWHM为26 nm.

(2) 不同功能之间的协同. 结合两种具有不同功能的有机配体, 实现“1+1>2”的效果^[61]. 例如, 一种有机配体(如PEA⁺)主要作为结构模板, 而另一种有机配体(如含羧基的分子)则起到缺陷钝化效果; 或者两种表面有机配体分别钝化不同种类的缺陷(如Pb⁰和I⁻空位). Fang等^[62]通过用PEA⁺部分替代*p*-F-PEA⁺, 有效抑制了钙钛矿薄膜中 $n=1$ 量子阱的形成, 促进了大 n 量子

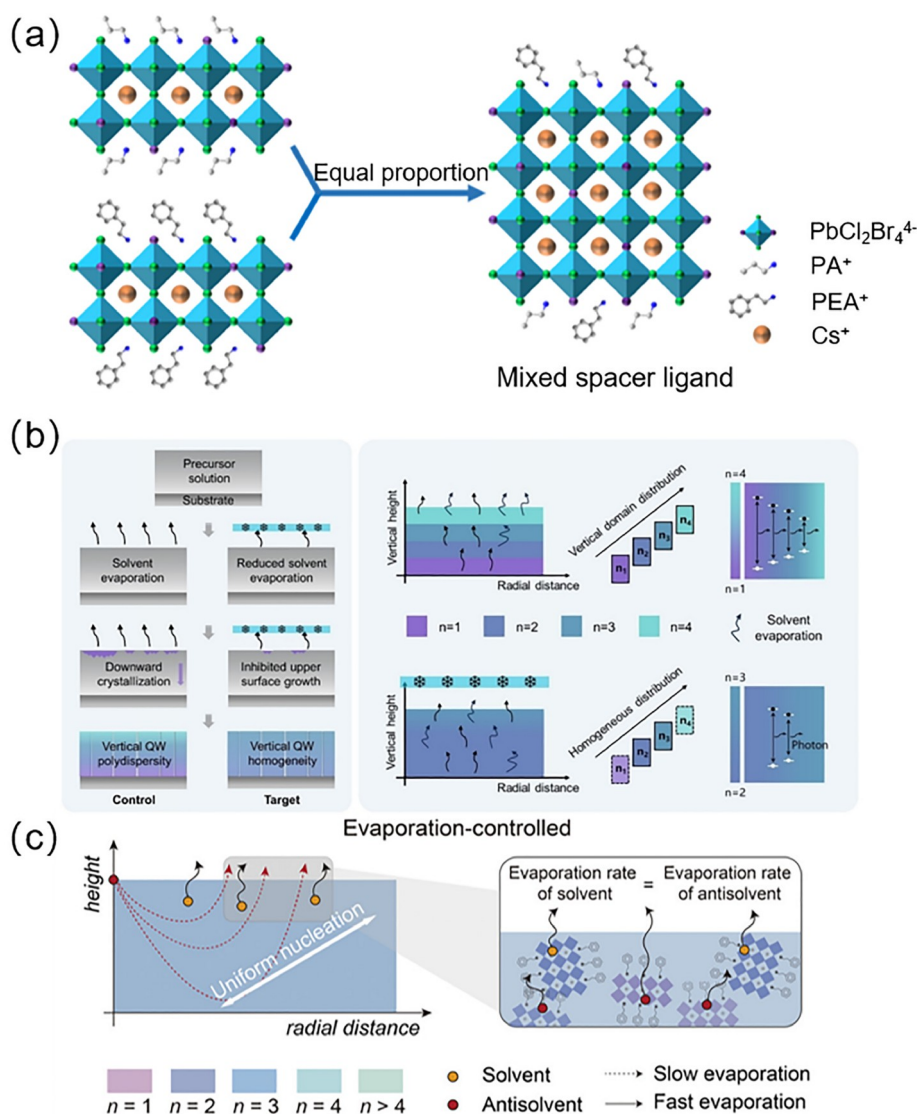


图 3 (网络版彩图) (a) 混合有机间隔铵离子(PEA⁺和PA⁺)对准二维混合卤化物钙钛矿量子阱组成的影响示意图^[60]; (b) 垂直变窄量子阱的热梯度退火策略及垂直畴分布的示意图^[67]; (c) 当体系温度等于反溶剂的沸点时, 钙钛矿以均匀的成核速率结晶^[68]

Figure 3 (Color online) (a) Influence of mixed spacer cations (PEA⁺ and PA⁺) on the quantum well composition of mixed-halide quasi-2D perovskites ^[60]; (b) schematic of the thermal gradient annealing strategy for narrowing vertical quantum well distribution and resulting vertical domain alignment ^[67]; (c) when the system temperature is equal to the boiling point of the countercrystallization, perovskite crystallizes at a uniform nucleation rate ^[68].

阱的生长, 从而显著改善了载流子注入和能量转移效率。

2.3 有机配体-工艺协同作用

钙钛矿的形核结晶是一个由热力学和动力学共同控制的复杂过程^[63]。理论上, 前驱体组分、溶剂的选择和环境温度等因素都会控制和影响晶体的成核与生

长^[64]。在常规旋涂法制备钙钛矿薄膜的过程中, 前驱体溶液表面的溶剂挥发得更快, 将首先达到过饱和状态, 而体积较大的有机配体则倾向于留在下部分的溶液中, 导致大 n 量子阱会优先在薄膜上界面结晶, 底部靠近基板的部分则会因有机配体的富集而易形成小 n 量子阱^[65,66]。这种空间上不均匀的量子阱分布会导致能量在传输过程中出现严重耗散, 不利于器件高效稳

定的运行. Xia等^[67]提出了一种热梯度退火策略来协同调控制备工艺、有机配体的溶解度与不同量子阱形成能之间的关系(图3b). 他们在退火过程中向钙钛矿薄膜上方引入低温源, 削弱了薄膜结晶中温度梯度的影响, 使得有机配体得以均匀分布析出, 有效提升了量子阱分布均匀性. Kim等^[68]通过将系统(前驱体溶液和基板)的温度与反溶剂的沸点相匹配来实现空间上的均匀成核(图3c). 通过该方法诱导溶剂和反溶剂同时蒸发, 有效改善了因反溶剂分布不均而产生的局部过饱和, 从而加速了整个薄膜的成核, 并使钙钛矿量子阱实现了窄相分布.

3 有机配体功能及器件性能

有机配体工程不仅可以调控量子阱结构, 更是一种系统性的材料与器件性能调控手段^[69]. 它对蓝光RDP的发射波长、薄膜结晶质量、缺陷态密度、材料稳定性与载流子动力学等均有着决定性影响, 有望实现器件性能全方位突破(图4).

3.1 结构调控

在RDP中, 量子阱的宽度直接决定了量子限域效应的强度, 进而调控其带隙大小与发射波长. 通常 n 值越小, 量子限域效应越强, 越有利于蓝光发射. 要实现窄光谱、无相分离的蓝光发射, 关键在于获得单一集中且为小 n ($n=1\sim3$)的量子阱^[58,70]. 有机配体工程是实现这一目标的首要手段^[71]. 有机间隔铵离子在结晶过程中扮演着关键角色, 其分子结构和分子间相互作用共同决定了RDP的量子阱分布和稳定性^[59,72,73].

合理利用双铵配体可以实现高效、稳定的蓝光发射^[74,75]. Halpert等^[76]将丙烷-1,3-二铵(PDA)溴化物引入RP结构钙钛矿中(图5a~c), 成功制备了低维PeLED. 研究发现, 这些特定的前驱体有助于抑制低 n ($n=1$)和高 n ($n\geq4$)量子阱, 并且可以将发射波长移动到低于470 nm的区域. Ma等^[77]利用乙二胺二氢溴酸盐(EDABr₂)实现了对量子阱组成的有效调控与原位钝化(图5d, e). 研究结果表明, 该双铵盐可以有效改变量子阱的形成能, 抑制低带隙量子阱的生长. 同时, 其末端氨基基团与准二维钙钛矿表面未配位的Pb²⁺离子发生配位作用, 实现缺陷钝化. 通过这种简单的量子阱调控手段, 他们制备了发射波长在490~454 nm范围内可

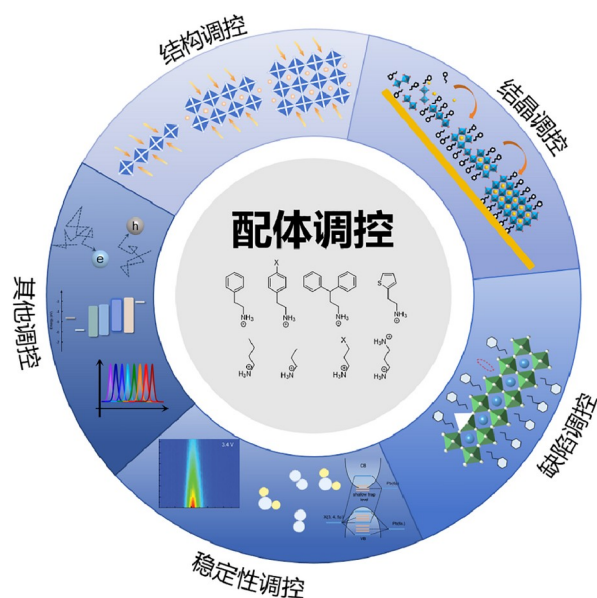


图4 (网络版彩图)有机配体工程功能图

Figure 4 (Color online) Ligand engineering function diagram.

调的蓝光钙钛矿薄膜, 在474 nm处最大PLQY达到75%, 由此制备的蓝光PeLED的EQE达到了2.17%.

大有机配体/刚性有机配体能显著增大层间距并提高量子阱形成能^[50], 从而将发光光谱移动至深蓝光区域. Wang等^[78]报道了一种可以实现均匀量子阱分布的有效策略, 当使用3,3'-二苯基丙铵(DPPA⁺)和PEA⁺作为共有机间隔铵离子时, DPPA⁺有利于形成较大的 n 值量子阱($n=4$). 研究者通过在前驱体溶液中调整DPPA⁺与PEA⁺的比例(DxPy, 其中 x 和 y 代表各自有机配体的比例)发现, 随着DPPA⁺比例的增加, 掠入射广角X射线散射(grazing incidence wide angle X-ray scattering, GIWAXS)图谱中(图5f~i)与 $n=2$ 量子阱相关的衍射峰逐渐减弱甚至消失. 此外, 瞬态吸收光谱(time-resolved absorption spectroscopy, TA)表明(图5j~l), 高DPPA⁺比例薄膜中 $n=1$ 量子阱的形成受到抑制. 这种量子阱分布的有效调控促进了高效的能量转移, 最终在470 nm波长处实现了PLQY高达60%的蓝光发射.

3.2 结晶调控

有机配体作为组分之一, 在RDP结晶过程中起到重要作用^[79]. 它们可以通过改变前驱体溶液的胶体性质, 从而影响结晶动力学, 最终调控RDP的结晶取

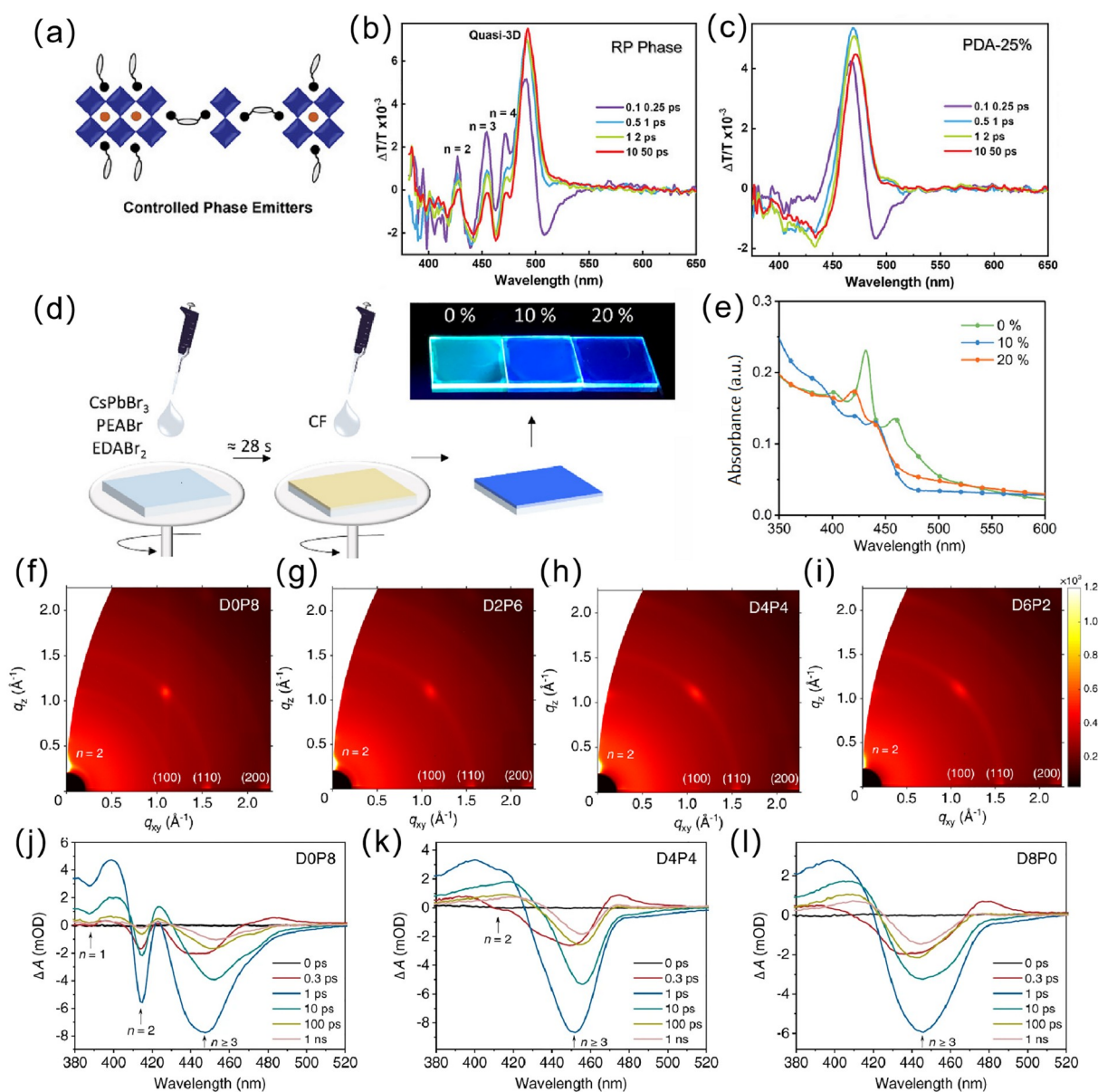


图 5 (网络版彩图) (a) RP与DJ的混合量子阱结构; (b) 纯RP和 (c) 25% PDA掺杂样品的TA谱图^[76]; (d) 反溶剂辅助旋涂制备薄膜的示意图, 插图为在紫外照射下分别被0%、10%和20% EDABr₂取代的薄膜; (e) 紫外-可见吸收光谱^[77]; (f-i) GIWAXS图像; (j) D0P8、(k) D4P4和 (l) D8P0样品在不同延迟时间的TA谱图^[78]

Figure 5 (Color online) (a) The mixed quantum well structure of RP and DJ; (b, c) TA spectra of RP phase and PDA-25% sample ^[76]; (d) schematic of anti-solvent-assisted spin-coating for film fabrication (the inset shows photographs under UV illumination with 0%, 10%, and 20% EDABr₂ substitution) ^[77]; (e) ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra; (f-i) GIWAXS images; TA spectra at selected delay times for (j) D0P8, (k) D4P4, and (l) D8P0 samples ^[78].

向、晶粒尺寸和表面覆盖度^[80,81]. Dai等^[82]将环己基甲基铵盐(CHMA)引入溴基准二维钙钛矿中. 扫描电子显微镜结果显示(scanning electron microscope, SEM) (图6a, b), CHMA参与了钙钛矿的结晶过程, 有效调节了结晶速率, 从而形成致密、平整、无孔洞的高质量

RDP薄膜, 成功抑制了器件发生电流泄漏. 同时, 该有机配体还有增强空穴传输的作用, 平衡了器件载流子的复合. 由此制备的PeLED在466 nm波长处实现了稳定的纯蓝光发射, 最大EQE达到9.22%, 在11 cd m⁻²的亮度下运行半衰期为125 s.

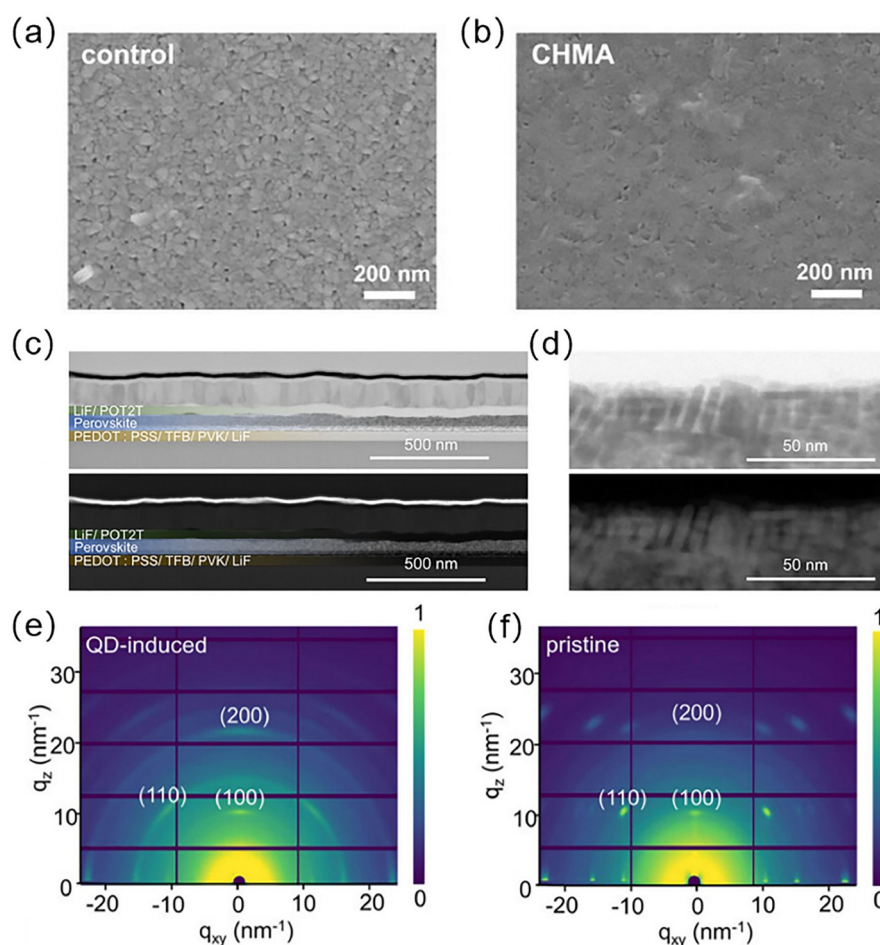


图6 (网络版彩图) (a) 对照组与 (b) CHMA改性钙钛矿膜的SEM表面轮廓^[82]; (c, d) 分别在亮场和暗场条件下测量的量子点诱导钙钛矿LED的横截面TEM图像; (e) 量子点诱导与 (f) 原始准二维钙钛矿薄膜的GIXRD图^[86]

Figure 6 (Color online) SEM surface topography of (a) control samples and (b) the CHMA-modified perovskite films ^[82]; (c, d) cross-sectional TEM image of a quantum dot-induced perovskite LED measured under bright-field and dark-field conditions; GIXRD patterns of (e) quantum dot-induced structural modification and (f) pristine quasi-2D perovskite films ^[86].

理想的晶体取向, 即钙钛矿的无机骨架 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体层)垂直于衬底排列, 有利于载流子在薄膜垂直方向上高效传输, 减少跨越有机势垒层的阻力^[83-85]。特定有机配体(如短链胺、共轭有机配体)可以促进这种垂直取向生长。Zhang等^[86]向RDP中引入了 CsPbCl_3 量子点作为氯源。量子点与极性溶剂二甲基亚砜(DMSO)接触后发生分解, 释放出的 Cl^- 离子参与准二维钙钛矿的结晶, 同时释放有机配体油胺(OLA)有效调节量子阱分布和晶界。该方法实质属于“原位生成配体与离子协同调控”的特例。透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)显示(图6c, d), 经量子点诱导的钙钛矿晶体呈现密集堆叠且取向平行, 这减少

了水平晶界的数量, 从而改善了载流子传输。相比之下, 原始钙钛矿薄膜则呈现随机生长模式, 晶粒难以区分, 证实了其有机配体的引入对垂直晶体生长具有诱导作用。掠入射X射线衍射(grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)的结果(图6e, f)表明 CsPbCl_3 量子点确实抑制了小 n 量子阱的形成且提升了结晶度。基于此策略制备的天蓝光PeLED发射波长位于485 nm, EQE达到26.2%, 在 100 cd m^{-2} 亮度下的运行半衰期为1200 s。

3.3 缺陷调控

有机配体还可起到缺陷调控作用。在激子发光复

合过程中, 缺陷态往往会成为非辐射复合的中心, 是阻碍材料与器件效率提升的主要原因^[87]. 含特定官能团有机配体可通过不同化学作用钝化缺陷. 例如, $-\text{NH}_2$ 作为路易斯碱, 与未配位的 Pb^{2+} (路易斯酸) 形成配位键, 钝化深能级缺陷; $-\text{COOH}$ 具有强配位能力, 可同时钝化 Pb^{2+} 和卤素空位; 硫醇类有机配体与 Pb^{2+} 配位能力极强, 可显著提升稳定性, 但需注意其对载流子传输的潜在负面影响^[88,81]. 此外, 有机配体的链长和分支结构影响其在晶粒表面的排列密度和覆盖度, 在充分钝化缺陷的同时, 也要确保相邻晶粒间的载流子传输畅通^[44,50].

Ma等^[89]利用氢键相互作用, 实现了胍盐(GA^+)与邻氟苯乙铵($o\text{-F-PEA}^+$)的协同效应. 小尺寸 GA^+ 与 $o\text{-F-PEA}^+$ 有机配体通过氢键结合, 在保留 GA^+ 钝化能力的同时, 抑制了由其诱导形成的低 n 值量子阱. 空间电荷限制电流(space charge limited current, SCLC)测试表明(图7a~c), 该协同策略有效减少了陷阱辅助的非辐射复合和激子-声子耦合损耗, 从而实现了高效的蓝光发射. 所制备的蓝光RDP薄膜表现出低陷阱密度、弱激子-声子耦合和快速激子能量转移. 时间分辨光致

发光光谱测量结果显示平均寿命显著提高, 从原始器件的 73.1 ns 增加到 $o\text{-F-PEA}^+ \& \text{GA}^+$ 器件的 106.6 ns, PLQY 高达 91.5%. 由此制备的蓝光 PeLED 的发射波长位于 489 nm, EQE 达到 21.1%, FWHM 仅为 19 nm. Fang等^[62]设计了三氟乙酸苯乙基铵(PEATFA)作为多功能有机配体, 有效钝化了薄膜的缺陷, 提高了光致发光量子效率(photoluminescence quantum efficiency, PLQE) (图7d). 在 SCLC 测试中(图7d), 其陷阱填充限制电压明显降低. 根据第一性原理的计算, TFA^- 的 $\text{C}=\text{O}$ 基团可钝化钙钛矿晶粒中的缺陷, 而 $-\text{CF}_3$ 基团则有助于提升薄膜的表面电势. PEA^+ 与 TFA^- 的协同作用实现了量子阱分布调控、缺陷钝化和表面修饰, 有效增强载流子注入和提升能量转移效率, 由此制备的纯蓝光 PeLED 发射波长位于 468 nm, EQE 达到 11.87%, 在 1 mA cm^{-2} 恒定电流密度下的运行半衰期为 23 min.

3.4 稳定性调控

有机配体的选择还会对材料的本征结构稳定性和器件的运行稳定性产生影响.

钙钛矿类的材料普遍存在晶格软、对环境敏感的

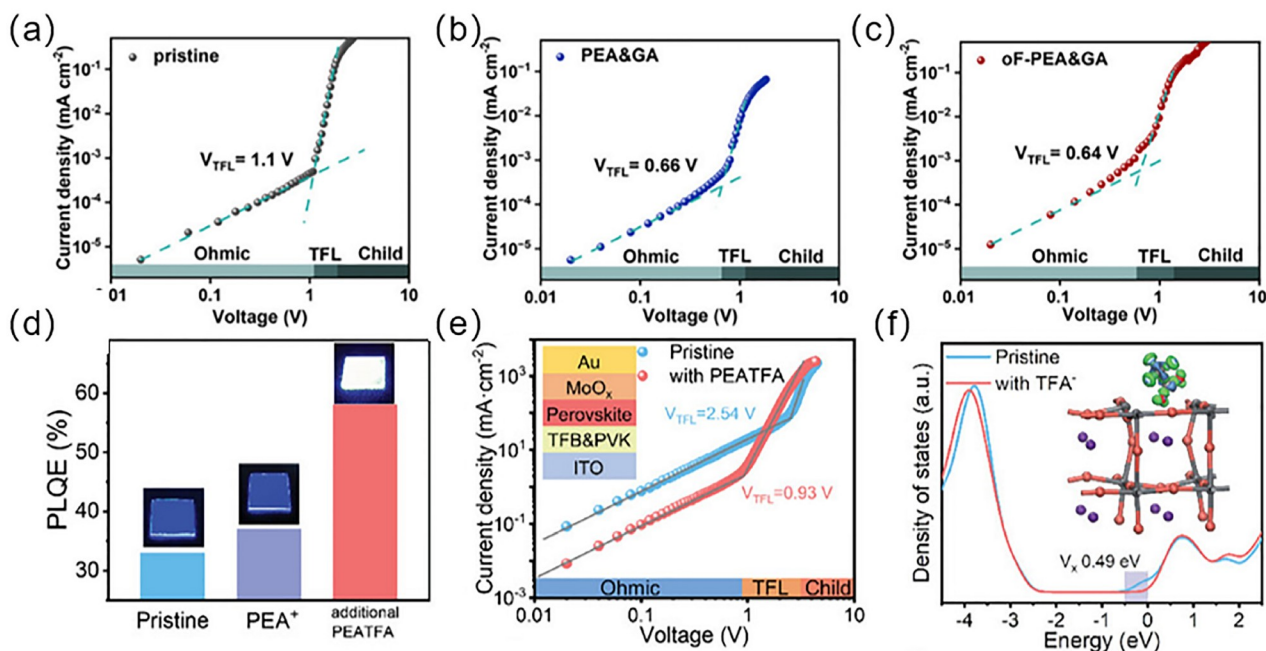


图7 (网络版彩图) SCLC测量中单电子器件的电流密度-电压(J - V)曲线: (a) 对照组、(b) $\text{PEA}^+ \& \text{GA}^+$ 和 (c) $o\text{-F-PEA}^+ \& \text{GA}^+$ ^[89]; (d) 薄膜PLQE及实物图; (e) SCLC测试; (f) 含有 TFA^- 配位和无 TFA^- 配位的晶粒的态密度(DOS)比较^[62]

Figure 7 (Color online) Current density-voltage (J - V) characteristics of electron-only devices for SCLC measurements: (a) pristine, (b) $\text{PEA}^+ \& \text{GA}^+$, and (c) $o\text{-F-PEA}^+ \& \text{GA}^+$ ^[89]; (d) PLQE values and corresponding photographs of the films; (e) SCLC results; (f) comparison of the density of states (DOS) near grains with and without TFA^- coordination^[62].

问题, 通常只能在惰性气体中维持稳定状态^[90]. 空气中的水和氧气是导致钙钛矿结构不稳定的主要因素, 它们可能会与钙钛矿晶格发生物理吸附、化学反应或离子交换等反应, 导致材料的缺陷态增多或者发生晶格畸变等; 光和热也可能会诱导材料发生离子迁移, 使器件的光电性能严重退化^[91]. 通过针对性的有机配体设计能有效改善RDP对环境因素的耐受性. Wang等^[92]向乙二铵作为有机配体的钙钛矿中引入了具有相似结构的全氟二羧酸阴离子(OFAA), 从而制备了具

有强锚定效应的DJ钙钛矿薄膜(图8a~c). 氟原子的疏水性可以抵挡空气中的水氧侵蚀, 而 $-\text{COO}^-$ 可与 Pb^{2+} 形成强配位, 减少缺陷, $-\text{CF}_2^-$ 基团则与表面卤化物形成卤素-卤素相互作用, 阻碍离子迁移. 结果显示, 这种强锚定作用显著提升了RDP的结构稳定性. 使薄膜暴露于湿热环境一段时间后仍保持稳定发光. Wang等^[93]使用双有机配体的策略, 实现了在热和湿气条件下稳定的蓝光RDP (图8d, e). 牛磺酸(3S)中的路易斯碱基团 $-\text{SO}_3^-$ 与钙钛矿边缘紧密结合, 抑制了热致奥斯特瓦

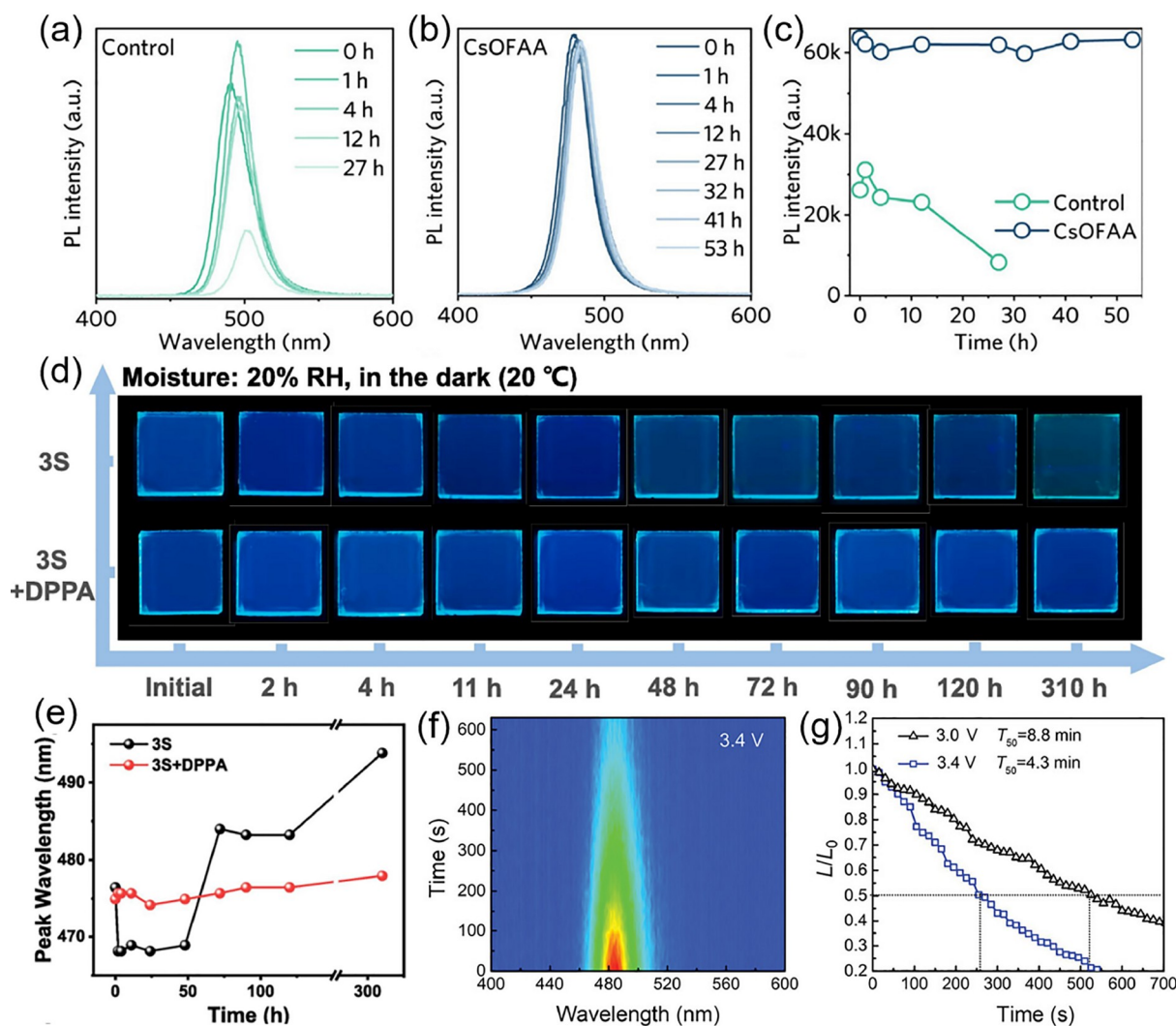


图8 (网络版彩图) (a) 对照组与 (b) CsOFAA改性钙钛矿膜在70 °C加热下的稳定性; (c) PL强度演变^[92]; (d) 环境暴露310 h后 (~20 °C, 20% RH (相对湿度)), 含3S和3S+DPPA的钙钛矿薄膜在紫外光(365 nm)下的图像; (e) 钙钛矿薄膜在不同环境暴露时间后的PL峰波长变化^[93]; (f) 3.4 V时EL谱随时间的演化; (g) 3.0和3.4 V恒定工作电压下的稳定性^[61]

Figure 8 (Color online) Stability of (a) control and (b) CsOFAA perovskite films at 70 °C heating; (c) PL strength evolution^[92]; (d) images of perovskite films containing 3S and 3S+DPPA under ultraviolet light (365 nm) after 310 h of environmental exposure (~20 °C, 20% RH (relative humidity)); (e) the evolution of PL peak wavelength of perovskite films after different exposure times^[93]; (f) evolution of EL spectra over time at 3.4 V; (g) stability under constant operating voltages of 3.0 and 3.4 V^[61].

尔德熟化过程, 而大体积的有机配体3,3-二苯基丙胺(DPPA)能够提升薄膜的疏水性, 锚定作用增强, 稳定了钙钛矿晶格, 从而抑制了湿气引起的相分解. 由3S和DPPA协同修饰的蓝光RDP薄膜在70 °C加热超过200 h后, PLQY仍然保持稳定, 发射波长红移小于10 nm. 在相对湿度为20%的环境条件下暴露300 h后, PL光谱没有明显偏移且PLQY始终维持在初始值的50%以上.

合理利用有机配体, 可以在钙钛矿界面形成致密的钝化层, 不仅能有效抑制离子迁移和界面副反应, 更是实现高性能器件的关键, 从而解决器件不稳定的问题^[94,95]. Liao等^[61]将两种不同的有机配体(PEA⁺和N-(2-溴乙基)-1,3-丙二铵(NPA²⁺))协同引入钙钛矿前驱体溶液中(图8f, g). 经双有机配体处理的钙钛矿薄膜表面致密光滑, 在加热和紫外光照的条件下均未出现明显的光谱变化. 由此制备的蓝光PeLED发射波长位于456 nm, EQE达到2.62%, 在12 mA cm⁻²恒定电流密度下的运行半衰期为10 min, FWHM为22 nm. 值得一提的是, 该器件在不同工作电压或者连续工作的条件下, 其电致发光(electroluminescence, EL)光谱均保持稳定.

3.5 有机配体其他功能调控

决定器件性能的因素除了以上提到的内容外, 还有量子阱中载流子复合行为与垂直器件中层与层间电子和空穴的传导等. 有机配体工程是优化量子阱中激子和载流子行为的重要策略^[96], 其介电常数直接影响量子阱内介电环境^[97], 低介电常数的有机配体(如长链烷烃)会增强库仑相互作用, 导致激子结合能(E_b)增大, 从而促进激子的复合; 而共轭有机配体则可通过屏蔽效应可降低 E_b , 该方式有利于载流子的传输^[98]. 还有一种思路是, 选择最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)相差较大的有机配体, 增加量子阱的深度, 将激子和载流子更紧密地限制在量子阱内, 促进载流子复合发光, 同时也可以防止其泄漏到非发光区域或传输层^[99]. Yan等^[100]采用3-氨基吡啶二盐酸盐(3AP)作为有机间隔铵离子来构建杂环PeLED(图9a~c). 由于其分子尺寸较小, 减小了量子阱之间的势垒宽度, 促进了激子波函数向相邻量子阱的渗透, 通过减少激子库仑相互作用可以有效降

低激子结合能. PLQY和超快光谱测试均证实了层间电荷转移的增强. 基于此的天蓝光(488 nm)和蓝光(478 nm)PeLED的EQE分别达到了7.1%和4.8%, 两种光色的最大亮度分别达到了1093和782 cd m⁻². 更重要的是, 在3~10 V的高工作电压下, 该PeLED的EL光谱始终保持稳定.

有机配体同样直接影响RDP的整体能级结构^[101]. 通过分子设计调节其HOMO/LUMO能级, 可优化与空穴/电子传输层(hole transport layer, HTL/electron transport layer, ETL)的能级匹配, 降低注入势垒, 改善载流子注入平衡, 并同步钝化低 n 值量子阱边缘的缺陷^[102]. 短链有机配体、共轭有机配体以及诱导垂直取向的有机配体, 都能有效增强载流子在薄膜面内的迁移率, 减少焦耳热. Ma等^[103]使用具有不同偶极矩的有机间隔铵离子(图9d~f), 包括PEA⁺、甲氧基苯乙基铵(Me-PEA⁺)和 p -F-PEA⁺, 在不影响带隙的情况下对钙钛矿材料带边进行了调整, 改善了大电荷注入势垒导致的电荷平衡不良的情况. 研究表明, 官能团的静电作用改变了有机配体的偶极矩, 进而调控了薄膜的电离能. 相对于PEA⁺, Me-PEA⁺基薄膜的电离能增大约0.45 eV, 而 p -F-PEA⁺基薄膜电离能则降低约0.65 eV. 这种能级调控改善了电荷注入平衡, 使基于Me-PEA⁺的蓝光PeLED的EQE提升了两倍.

4 总结与展望

如表1所示, 尽管有机配体工程在提升基于RDP的蓝光PeLED性能方面取得了显著进展, 但想要实现满足商业化需求的蓝光器件, 研究者仍然面临着一系列严峻的挑战. 例如, 为了实现深蓝光发射, 通常需使用大量或者刚性的有机配体去增强量子限域效应, 或者说稳定小 n 值的量子阱, 但这同时会引入过厚的绝缘层, 严重阻碍了载流子的传输, 从而致使器件的驱动电压大幅度升高, 效率下降. 关于如何协同优化“发射波长-效率-稳定性”的三角平衡, 仍是该领域亟待攻克的核心难题. 另外需要注意的是, 新型有机配体的引入在解决原有问题的同时, 也可能带来一些新的挑战. 例如, 有机配体自身的HOMO/LUMO能级若与钙钛矿或传输层不匹配, 则可能会形成新的注入势垒; 某些有机配体的基团可能干扰正常的结晶, 导致薄膜质量变差; 有机配体在长期的光、热、电应力作用下可能会

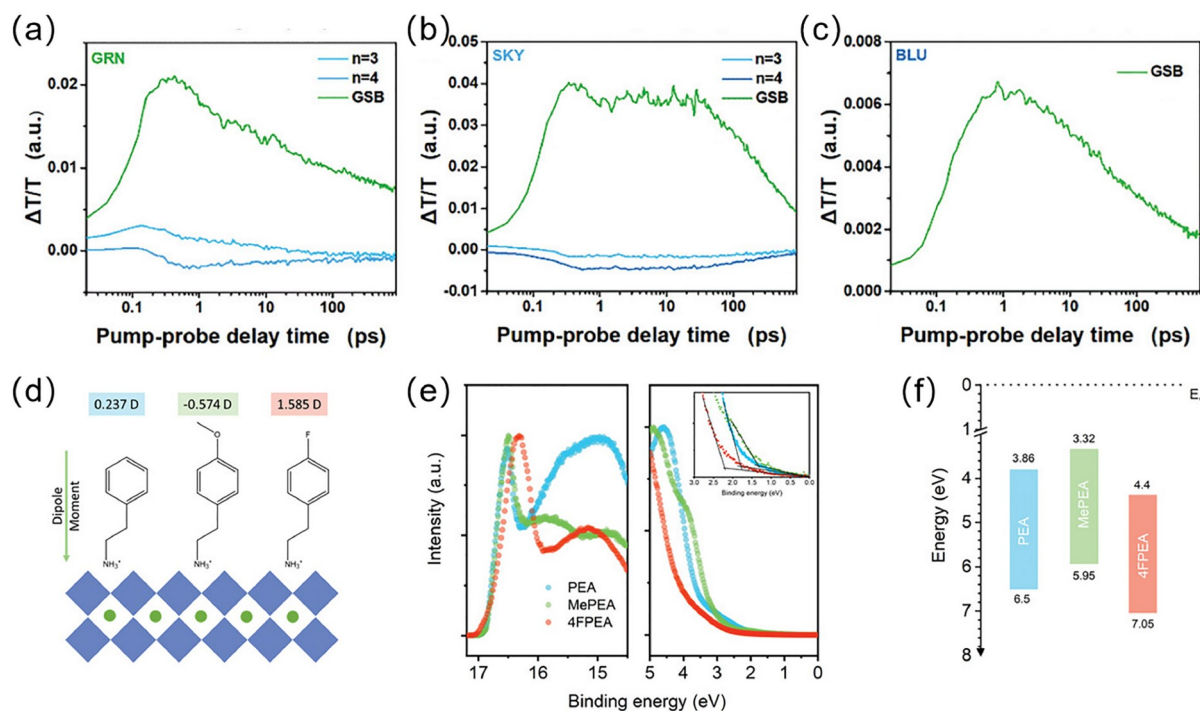


图9 (网络版彩图) TA动力学拟合(a) $n=3$ 的薄膜; (b) $n=4$ 的薄膜; (c) GSB薄膜^[100]; (d) 二维钙钛矿表面 PEA^+ 、 Me-PEA^+ 和 $p\text{-F-PEA}^+$ 的化学结构; (e) 紫外光电子光谱(左图为二次电子截止、右图为价带边缘); (f) 基于不同有机配体的准2D薄膜的能级图^[103]

Figure 9 (Color online) TA kinetics fitting for films with (a) $n=3$; (b) $n=4$ phases; (c) GSB film ^[100]; (d) chemical structures of PEA^+ , Me-PEA^+ , and $p\text{-F-PEA}^+$ ligands on quasi-2D perovskite surfaces; (e) ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) spectra: left panel shows secondary electron cut-off; right panel shows valence band edge regions; (f) energy level diagrams of quasi-2D perovskite films incorporating different organic ligands ^[103].

发生降解, 这会成为新的不稳定因素. 因此, 有机配体的设计和调控必须有全面的、综合性的考量.

当前, 有机配体的开发在很大程度上仍依赖于“试错法”和经验性探索, 对分子结构到材料性能再到器件表现三者间的构效关系缺乏深刻、精准的理解和可预测性的指导. 这导致研究结果的重现性差, 难以从实验室走向工厂, 更难以在大规模制备技术(如喷墨打印、刮涂)中实现薄膜均匀性与批次间的一致性, 这将会是钙钛矿体系走向产业化道路上的关键障碍. 为了突破上述瓶颈, 未来的RDP有机配体工程需要向智能化、精准化和多功能化的方向发展^[106]. 例如, 通过计算辅助与机器学习驱动设计, 结合密度泛函理论计算、分子动力学模拟与机器学习算法, 构建高通量的模拟平台, 预测有机配体对钙钛矿形成能、能带结构、缺陷态、稳定性和载流子迁移率的影响, 并候选匹配的有机配体结构. 还可以构建“构效关系数据库”, 系统地归纳有机配体结构特征与最终器件性能指标之间的量

化关联, 超越传统筛选, 为分子设计提供理论指导与数据支持^[107,108].

在分子设计层面, 应致力于开发具有更高稳定性、更强配位能力和更优能级对齐的新型有机间隔铵离子; 设计兼具强钝化能力、良好载流子传导性、优异稳定性和溶液加工性的“全能型”分子; 探索能够对外界刺激(光、热、电)做出响应, 并动态修复器件损伤的智能有机配体, 以应对实际复杂的工作环境; 再者, 还可以超越传统有机分子, 探索金属有机配体/配合物、生物有机配体(如氨基酸、肽)以及超分子组装体, 利用其独特的电子性质和自组装行为, 开辟新的性能调控维度^[109].

在机理研究层面, 我们可以充分利用原位表征技术(如原位光谱、原位X射线散射)实时监测器件工作状态有机配体的动态行为^[110,111]. 还可以发展原子级的界面有机配体修饰技术, 精确实现对界面能级和缺陷态的终极控制. 同时, 应更加关注有机配体合成路

表 1 近期通过创新有机配体工程实现高性能蓝光PeLED的代表性工作

Table 1 Recent representative work on achieving high-performance blue light PeLED through innovative ligand engineering

RDP结构	发射波长(nm)	半峰宽(nm)	外量子效率(%)	亮度(cd m ⁻²)	配体设计关键特征	参考文献
(EA _{0.3} /PEA _{0.8})CsPbCl _{0.1} Br _{2.9}	454	24	6.17	510	原位反应有机配体	[54]
(<i>p</i> -F-PEA/PBA/EA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} (Br _{0.75} Cl _{0.25}) _{3<i>n</i>+1}	459	—	15.36	—	配体-配体协同作用	[104]
CHMA-CHDACs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1} ^{a)}	466	18	9.22	121.0	大体积有机配体	[82]
(F-PEA/PEA) _{0.7} GA _{0.15} CsPbBrCl ₂	466	16	12.4	633	配体-配体协同作用	[105]
PEATFA-(<i>p</i> -F-PEA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} (Br _{0.55} Cl _{0.45}) _{3<i>n</i>+1}	468	—	11.87	710	配体-配体协同作用	[62]
(PDA/PEA)-GA _{0.1} Rb _{0.1} Cs _{0.8} PbBr ₂ Cl	469	27	1.5	150	多官能团有机配体	[76]
EDATFAC ₂ -PEA ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ ^{b)}	474	—	2.74	—	多官能团有机配体	[75]
EDABr ₂ -PEA ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	474	26	2.71	290	多官能团有机配体	[77]
(EDA/MePEA)Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	477	25	2.9	154	配体-配体协同作用	[103]
(OFAA/EDA)Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	479	—	8.3	—	多官能团有机配体	[92]
(OLA-PEA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} (Cl _{<i>x</i>} Br _{<i>x</i>-1}) _{3<i>n</i>+1}	485	—	26.2	4506	原位反应有机配体	[86]
PDCD-(<i>p</i> -F-PEA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} (Cl _{<i>x</i>} Br _{<i>x</i>-1}) _{3<i>n</i>+1} ^{c)}	485	24.8	16.32	5740	原位反应有机配体	[53]
(PEA/PA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	485	—	7.3	755	配体-配体协同作用	[60]
(MeCl/EDBr ₂)-CsPbBr ₃ ^{d)}	488	—	12.2	8600	多官能团有机配体	[59]
3S:(PEA/DPPA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	489	—	6.9	642.9	大体积有机配体/多官能团有机配体	[93]
(oFPEA/GA) ₂ Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} (Cl _{<i>x</i>} Br _{<i>x</i>-1}) _{3<i>n</i>+1}	489	19	21.1	—	配体-配体协同作用	[89]
GABA-PEA ₂ Cs _{2-<i>x</i>} EA _{<i>x</i>} Pb ₃ Br ₁₀	490	—	15.6	2150	多官能团有机配体	[44]
(PEA/IPA) ₂ (Cs _{<i>x</i>} MA _{1-<i>x</i>}) _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	490	28	1.5	2480	配体-配体协同作用	[58]
(BEA/PEA)Cs _{<i>n</i>-1} Pb _{<i>n</i>} Br _{3<i>n</i>+1}	494	24	16.98	2540	多官能团有机配体	[45]

(a) CHDA: cyclohexanediammonium (环己烷二铵); (b) EDATFAC₂: ethylenediamine bis(trifluoroacetate) (乙二胺双三氟乙酸盐); (c) PDCD: *p*-phenylenediammonium chloride (对苯二胺二铵氯盐); (d) MeCl: methylammonium chloride (甲基铵氯化物).

线的复杂性、原理、成本及其对环境的影响，开发环境友好、合成简便、成本低廉的新型有机配体分子。

有机配体工程为提升蓝光低维钙钛矿发光二极管的器件性能提供了一条行之有效的途径。通过在分子层面调控有机配体的尺寸、构型与官能团类型，可以实现对量子阱结构、结晶行为、缺陷态以及载流子动力学过程的精细调控，从而在发射波长、效率与稳定性之间建立更优的平衡关系。近年来，围绕有机配体类型设计、配体-配体协同以及配体-工艺协同等方面的研究，已显著推动了蓝光RDP材料与器件性能的持续提升。

尽管如此，当前蓝光低维钙钛矿体系仍面临若干关键挑战。一方面，量子阱分布的精确调控与长期结构稳定性之间仍存在内在矛盾，尤其是在深蓝光区域，小*n*量子阱的热力学不稳定性 and 相分离倾向尚未得到根本解决；另一方面，有机配体在改善缺陷钝化和稳定性的同时，往往会引入额外的载流子传输障碍，限制器

件在高亮度条件下的工作性能。

面向未来的研究，有机配体工程有望向更加精准化和多功能化的方向发展。一方面，可结合理论计算、高通量筛选与机器学习方法，系统构建有机配体结构与量子阱形成能、载流子动力学及器件性能之间的构效关系，为分子设计提供可预测的指导；另一方面，将有机配体工程与新型制备工艺及器件结构设计相结合，有望进一步突破效率与稳定性的协同优化瓶颈。通过上述努力，蓝光低维钙钛矿PeLED的性能提升与实际应用前景值得期待。

综上所述，有机配体工程已经成为推动蓝光RDP发光技术发展的核心驱动力。它通过分子层面的精准设计，对材料的结构与性能进行系统调控，为解决蓝光发射的关键挑战提供了全面而灵活的解决方案。从双有机配体协同到多功能一体化设计，从静态修饰到动态原位工程，有机配体策略的创新带来了器件性能的持续突破。然而，当前该领域仍在分子设计理

论的普适性、性能参数之间的内在权衡以及有机配体自身长期稳定性等方面存在瓶颈。未来, 通过理论计算驱动、多功能集成、智能响应和先进表征等方法, 有

机配体工程必将变得更加智能和精准, 有望实现满足商业化要求的高性能、高稳定性蓝光PeLED, 为全钙钛矿显示技术点亮最关键的“蓝光”。

参考文献

- 1 Tan ZK, Moghaddam RS, Lai ML, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos LM, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith HJ, Friend RH. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 687–692
- 2 Lin K, Xing J, Quan LN, de Arquer FPG, Gong X, Lu J, Xie L, Zhao W, Zhang D, Yan C, Li W, Liu X, Lu Y, Kirman J, Sargent EH, Xiong Q, Wei Z. *Nature*, 2018, 562: 245–248
- 3 Wei Z, Xing J. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 3035–3042
- 4 Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Krieg F, Caputo R, Hendon CH, Yang RX, Walsh A, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2015, 15: 3692–3696
- 5 Kim JS, Heo JM, Park GS, Woo SJ, Cho C, Yun HJ, Kim DH, Park J, Lee SC, Park SH, Yoon E, Greenham NC, Lee TW. *Nature*, 2022, 611: 688–694
- 6 Feng Y, Li H, Zhu M, Gao Y, Cai Q, Lu G, Dai X, Ye Z, He H. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202318777
- 7 Yao J, Xu L, Wang S, Yang Z, Song J. *Nanoscale*, 2022, 14: 13990–14007
- 8 Patel MR, Singh PDD, Harshita PDD, Basu H, Choi Y, Murthy ZVP, Park TJ, Kailasa SK. *Coord Chem Rev*, 2024, 519: 216105
- 9 Wei J, Liu G, Fu H, Zheng W, Ma L, Chen X. *Coord Chem Rev*, 2024, 519: 216119
- 10 Chen J, Xiang H, Wang J, Wang R, Li Y, Shan Q, Xu X, Dong Y, Wei C, Zeng H. *ACS Nano*, 2021, 15: 17150–17174
- 11 Yu S, Xiong Z, Zhou H, Zhang Q, Wang Z, Ma F, Qu Z, Zhao Y, Chu X, Zhang X, You J. *Science*, 2023, 382: 1399–1404
- 12 Feng SC, Shen Y, Hu XM, Su ZH, Zhang K, Wang BF, Cao LX, Xie FM, Li HZ, Gao X, Tang JX, Li YQ. *Adv Mater*, 2024, 36: 2410255
- 13 Li M, Yang Y, Kuang Z, Hao C, Wang S, Lu F, Liu Z, Liu J, Zeng L, Cai Y, Mao Y, Guo J, Tian H, Xing G, Cao Y, Ma C, Wang N, Peng Q, Zhu L, Huang W, Wang J. *Nature*, 2024, 630: 631–635
- 14 Sun SQ, Tai JW, He W, Yu YJ, Feng ZQ, Sun Q, Tong KN, Shi K, Liu BC, Zhu M, Wei G, Fan J, Xie YM, Liao LS, Fung MK. *Adv Mater*, 2024, 36: 2400421
- 15 Chen S, Xu H. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 8639–8668
- 16 Yuan S, Dai L, Sun Y, Auras F, Zhou YH, An RZ, Liu Y, Ding C, Cassidy C, Tang X, Dong SC, Kang HB, Chen K, Liu X, Ye ZF, Zhao Y, Adachi C, Liao LS, Greenham NC, Qi Y, Stranks SD, Cui LS, Friend RH. *Nat Photon*, 2024, 18: 425–431
- 17 Yang Y, Xu S, Ni Z, Van Brackle CH, Zhao L, Xiao X, Dai X, Huang J. *Adv Mater*, 2021, 33: 2100783
- 18 Sadhanala A, Ahmad S, Zhao B, Giesbrecht N, Pearce PM, Deschler F, Hoye RLZ, Gödel KC, Bein T, Docampo P, Dutton SE, De Volder MFL, Friend RH. *Nano Lett*, 2015, 15: 6095–6101
- 19 Blancon JC, Stier AV, Tsai H, Nie W, Stoumpos CC, Traoré B, Pedesseau L, Kepenekian M, Katsutani F, Noe GT, Kono J, Tretiak S, Crooker SA, Katan C, Kanatzidis MG, Crochet JJ, Even J, Mohite AD. *Nat Commun*, 2018, 9: 2254
- 20 Yu Y, Wang BF, Shen Y, Su ZH, Zhang K, Ren H, Zhang YF, Gao X, Tang JX, Li YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202319730
- 21 Shin YS, Park CB, Adhikari A, Yoon YJ, Cho HW, Son JG, Seo J, Song T, Lee W, Yeop J, Kim JW, Gong M, Walker B, Kwon OH, Kim GH, Kim JY. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 3345–3352
- 22 Tang YY, Shen Y, Yu Y, Zhang K, Wang BF, Tang JX, Li YQ. *Small*, 2024, 20: 2309309
- 23 Chu Z, Zhang W, Jiang J, Qu Z, Ma F, Zhao Y, Chu X, Shen Y, Li Y, Yin Z, Zhang X, You J. *Nat Electron*, 2023, 6: 360–369
- 24 Li Y, Guan X, Zhao Y, Zhang Q, Chen X, Zhang S, Lu J, Wei Z. *Adv Mater*, 2025, 37: 2410535
- 25 Xiao X, Dai J, Fang Y, Zhao J, Zheng X, Tang S, Rudd PN, Zeng XC, Huang J. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 684–688
- 26 Niu K, Wang C, Zeng J, Wang Z, Liu Y, Wang L, Li C, Jin Y. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 1006–1018
- 27 Ding S, Wang Q, Gu W, Tang Z, Zhang B, Wu C, Zhang X, Chen H, Zhang X, Cao R, Chen T, Qian L, Xiang C. *Nat Photon*, 2024, 18: 363–370
- 28 Wu J, Li H, Yang Y, Chen Y, Wang Z, Dong F, Liu X, Guo Y, Yao T, Xu Y, Ye Q, Wang H, Wang H, Fang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202411361

- 29 Smith IC, Hoke ET, Solis-Ibarra D, McGehee MD, Karunadasa HI. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11232–11235
- 30 Yusoff ARM, Nazeeruddin MK. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702073
- 31 Cheng L, Jiang T, Cao Y, Yi C, Wang N, Huang W, Wang J. *Adv Mater*, 2020, 32: 1904163
- 32 Ng YF, Febriansyah B, Jamaludin NF, Giovanni D, Yantara N, Chin XY, Tay YB, Sum TC, Mhaisalkar S, Mathews N. *Chem Mater*, 2020, 32: 8097–8105
- 33 Li X, Hoffman JM, Kanatzidis MG. *Chem Rev*, 2021, 121: 2230–2291
- 34 Zhang L, Sun C, He T, Jiang Y, Wei J, Huang Y, Yuan M. *Light Sci Appl*, 2021, 10: 61
- 35 Cho H, Jeong SH, Park MH, Kim YH, Wolf C, Lee CL, Heo JH, Sadhanala A, Myoung NS, Yoo S, Im SH, Friend RH, Lee TW. *Science*, 2015, 350: 1222–1225
- 36 Thrithamarassery Gangadharan D, Ma D. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 2860–2889
- 37 Akriti, Shi E, Shiring SB, Yang J, Atencio-Martinez CL, Yuan B, Hu X, Gao Y, Finkenauer BP, Pistone AJ, Yu Y, Liao P, Savoie BM, Dou L. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 584–591
- 38 Cheng Y, Wan H, Sargent EH, Ma D. *Adv Mater*, 2025, 37: 2410633
- 39 Leung TL, Ahmad I, Syed AA, Ng AMC, Popović J, Djurišić AB. *Commun Mater*, 2022, 3: 63
- 40 Chen Y, Sun Y, Peng J, Tang J, Zheng K, Liang Z. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703487
- 41 Ortiz-Cervantes C, Carmona-Monroy P, Solis-Ibarra D. *ChemSusChem*, 2019, 12: 1560–1575
- 42 Saparov B, Mitzi DB. *Chem Rev*, 2016, 116: 4558–4596
- 43 Zeng S, Shi S, Wang S, Xiao Y. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 1319–1325
- 44 Liu S, Guo Z, Wu X, Liu X, Huang Z, Li L, Zhang J, Zhou H, Sun LD, Yan CH. *Adv Mater*, 2023, 35: 2208078
- 45 Bao Z, Yu S, Guo X, Wang Y, Lv Y, Zou D, Song L, Liu X. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148875
- 46 Chiba T, Ishikawa S, Sato J, Takahashi Y, Ebe H, Ohisa S, Kido J. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 2000289
- 47 Yang Y, Liu C, Ding Y, Ding B, Xu J, Liu A, Yu J, Grater L, Zhu H, Hadke SS, Sangwan VK, Bati ASR, Hu X, Li J, Park SM, Hersam MC, Chen B, Nazeeruddin MK, Kanatzidis MG, Sargent EH. *Nat Energy*, 2024, 9: 316–323
- 48 Liu Y, Zhou H, Ni Y, Guo J, Lu R, Li C, Guo X. *Joule*, 2023, 7: 1016–1032
- 49 Gohri S, Madan J, Samajdar DP, Bhattarai S, Mohammed MKA, Khalid Hossain M, Ferdous Rahman M, Al-Mousoi AK, Al-Ammar EA, Pandey R. *Chem Phys Lett*, 2024, 845: 141291
- 50 Jiang N, Ma G, Zhu M, Song D, Qiao B, Liang Z, Xu Z, Zhao S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 8024–8035
- 51 Ma D, Todorović P, Meshkat S, Saidaminov MI, Wang YK, Chen B, Li P, Scheffell B, Quintero-Bermudez R, Fan JZ, Dong Y, Sun B, Xu C, Zhou C, Hou Y, Li X, Kang Y, Voznyy O, Lu ZH, Ban D, Sargent EH. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5126–5134
- 52 Zhang K, Shen Y, Cao LX, Su ZH, Hu XM, Feng SC, Wang BF, Xie FM, Li HZ, Gao X, Li YQ, Tang JX. *Nat Commun*, 2024, 15: 10621
- 53 Li YH, Xia Y, Zhang Z, Wang B, Jin RJ, Chen CH, Chen J, Wang KL, Xing G, Wang ZK, Liao LS. *ACS Nano*, 2024, 18: 6513–6522
- 54 Yu M, Qin T, Gao G, Zu K, Zhang D, Chen N, Wang D, Hua Y, Zhang H, Zhao YB, Zhu J. *Light Sci Appl*, 2025, 14: 102
- 55 Meng F, Liu X, Chen Y, Cai X, Li M, Shi T, Chen Z, Chen D, Yip HL, Ramanan C, Blom PWM, Su SJ. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910167
- 56 Yang L, Zhang Y, Ma J, Chen P, Yu Y, Shao M. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 2386–2394
- 57 Liu S, Zhan H, Qin C, Qin C. *Chem Eng J*, 2024, 479: 147866
- 58 Xing J, Zhao Y, Askerka M, Quan LN, Gong X, Zhao W, Zhao J, Tan H, Long G, Gao L, Yang Z, Voznyy O, Tang J, Lu ZH, Xiong Q, Sargent EH. *Nat Commun*, 2018, 9: 3541
- 59 Alabbakhshi M, Mishra A, Verkhoglyadov G, Turner EE, Haroldson R, Adams AC, Gu Q, Rack JJ, Slinker JD, Zakhidov AA. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214315
- 60 Yu S, Bao Z, Guo X, Lv Y, Wang T, Liu X. *J Lumin*, 2025, 284: 121287
- 61 Jin Y, Wang ZK, Yuan S, Wang Q, Qin C, Wang KL, Dong C, Li M, Liu Y, Liao LS. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1908339
- 62 Liu Y, Wang S, Yu Z, Chen G, Wang C, Wang T, Ke W, Fang G. *Adv Mater*, 2023, 35: 2302161
- 63 Li J, Munir R, Fan Y, Niu T, Liu Y, Zhong Y, Yang Z, Tian Y, Liu B, Sun J, Smilgies DM, Thoroddsen S, Amassian A, Zhao K, Liu SF. *Joule*, 2018, 2: 1313–1330
- 64 Munir R, Sheikh AD, Abdelsamie M, Hu H, Yu L, Zhao K, Kim T, Tall OE, Li R, Smilgies DM, Amassian A. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604113
- 65 Chen S, Xiao X, Chen B, Kelly LL, Zhao J, Lin Y, Toney MF, Huang J. *Sci Adv*, 2021, 7: eabb2412

- 66 Wang J, Luo S, Lin Y, Chen Y, Deng Y, Li Z, Meng K, Chen G, Huang T, Xiao S, Huang H, Zhou C, Ding L, He J, Huang J, Yuan Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 582
- 67 Xia Y, Song B, Zhang Z, Wang KL, Li YH, Li N, Chen CH, Chen J, Xing G, Wang ZK. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202403739
- 68 Nah Y, Solanki D, Dong Y, Röhr JA, Taylor AD, Hu S, Sargent EH, Kim DH. *Adv Sci*, 2022, 9: 2201807
- 69 Park JY, Song R, Liang J, Jin L, Wang K, Li S, Shi E, Gao Y, Zeller M, Teat SJ, Guo P, Huang L, Zhao YS, Blum V, Dou L. *Nat Chem*, 2023, 15: 1745–1753
- 70 Sun G, Qiu W, Li J, Zhang S, Chen Z, Liu D, Shen C, Wen T, Liu Z, Pu J, Yang Z, Yang G, Li MD, Su SJ. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146360
- 71 Jiang J, Chu Z, Yin Z, Li J, Yang Y, Chen J, Wu J, You J, Zhang X. *Adv Mater*, 2022, 34: 2204460
- 72 Guo Z, Liang Y, Ni D, Li L, Liu S, Zhang Y, Chen Q, Zhang Q, Wang Q, Zhou H. *Adv Mater*, 2023, 35: 2302711
- 73 Wang K, Lin ZY, Zhang Z, Jin L, Ma K, Coffey AH, Atapattu HR, Gao Y, Park JY, Wei Z, Finkenaue BP, Zhu C, Meng X, Chowdhury SN, Chen Z, Terlier T, Do TH, Yao Y, Graham KR, Boltasseva A, Guo TF, Huang L, Gao H, Savoie BM, Dou L. *Nat Commun*, 2023, 14: 397
- 74 Liu Y, Ono LK, Tong G, Bu T, Zhang H, Ding C, Zhang W, Qi Y. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19711–19718
- 75 He H, Yin J, Zhao D, Xing Y, Wang B, Xing G, Tian P, Zhang W, Mei S, Guo R. *Chem Eng J*, 2025, 508: 160440
- 76 Li CA, Ko PK, Chan CCS, Sergeev A, Chen D, Tewari N, Wong KS, Halpert JE. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2303301
- 77 Worku M, He Q, Xu L, Hong J, Yang RX, Tan LZ, Ma B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 45056–45063
- 78 Wang C, Han D, Wang J, Yang Y, Liu X, Huang S, Zhang X, Chang S, Wu K, Zhong H. *Nat Commun*, 2020, 11: 6428
- 79 Quintero-Bermudez R, Gold-Parker A, Proppe AH, Munir R, Yang Z, Kelley SO, Amassian A, Toney MF, Sargent EH. *Nat Mater*, 2018, 17: 900–907
- 80 Dong H, Qu J, Wang S, Chen D, Chai W, Wang W, Zhu W, Xi H, Zhang J, Zhang X, Zhang C, Hao Y. *Adv Mater*, 2025, 37: e11111
- 81 Shen C, Wang H, Liang X, Chen H, Cai B, Wei Y, Hu S, Luo Y, Zhang F, Xu Q, Hou L, Zhang J. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 3638–3646
- 82 Hu J, Li J, Lu G, Zhang D, Cai Q, Wang X, Fang Z, Zhang H, Long Z, Pan J, Dai X, Ye Z, He H. *Small*, 2024, 20: 2402786
- 83 Liu A, Lu P, Lu M, Chai X, Liu Y, Guan G, Gao Y, Wu Z, Bai X, Hu J, Wang D, Zhang Y. *Nano Lett*, 2023, 23: 11082–11090
- 84 Lu F, Ji H, Dong J, Liu L, Wang N. *Laser & Photonics Rev*, 2024, 18: 2400231
- 85 Zhang D, Liu J, Duan X, Chen K, Yu B, Liang Y, Xing Z, Wang L, Chen J, Ma D. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2403874
- 86 Zhou Y, Hua Y, Li S, Zhang J, Wang H, Yin W, Zhang X, Zheng W, Rogach AL. *Adv Mater*, 2025, 37: 2506970
- 87 Gao Y, Cai Q, He Y, Zhang D, Cao Q, Zhu M, Ma Z, Zhao B, He H, Di D, Ye Z, Dai X. *Sci Adv*, 2024, 10: eado5645
- 88 Jiang J, Xia Z, Shi M, Yin Z, Huang W, Zeng L, Wang A, Shi Y, He G, You J, Zhang X. *Adv Mater*, 2025, 37: 2503699
- 89 Yu B, Xing Z, Zhang D, Duan X, Du Q, Ye Z, Hong W, Liang Y, Pang P, Yang D, Wang L, Xing G, Chen J, Ma D. *Small*, 2025, 21: 2501333
- 90 Greif S, Siemers BM. *Nat Commun*, 2010, 1: 107
- 91 Hu X, Zhao C, Liu Y, Li JA, Wang L, Tang X, Dou Y, Shi X, Liu T, Luo S, Chen S. *Adv Funct Mater*, 2025, 36: e12093
- 92 Qi H, Tong Y, Wang Y, Liu Y, Sheng Z, Kaisha A, Toktarbauiy O, Pang P, Xing G, Wang K, Wang H. *Nano Lett*, 2025, 25: 353–360
- 93 Li H, Zhang X, Wang H, Hu S, Wu J, Yang P, Yang Y, Gao J, Guo Y, Wang H. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148659
- 94 Li W, Zhang H, Yu C, Li T, Zhang X, Xiong C, Wang T. *ACS Appl Electron Mater*, 2021, 3: 4912–4918
- 95 Wang JT, Lou YH, Zhou YH, Chen J, Wang ZK. *Appl Phys Lett*, 2022, 120: 203502
- 96 Qin C, Matsushima T, Potschavage Jr WJ, Sandanayaka ASD, Leyden MR, Bencheikh F, Goushi K, Mathevet F, Heinrich B, Yumoto G, Kanemitsu Y, Adachi C. *Nat Photonics*, 2020, 14: 70–75
- 97 Zhao R, Zhang T, Guo L, Wang S, Zhang Y, Li P, Song Y. *ACS Nano*, 2025, 19: 12182–12193
- 98 Fang Z, Wang G, Guan C, Zhang J, Xiang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202411219
- 99 Ngai KH, Sun X, Zou X, Fan K, Wei Q, Li M, Li S, Lu X, Meng W, Wu B, Zhou G, Long M, Xu J. *Adv Sci*, 2024, 11: 2309500
- 100 Zou S, Fan K, Wu X, Yuan L, Wang J, Wang K, Li J, Wei J, Xu S, Zou F, Wong KS, Lu X, Xu J, Yan K. *Adv Opt Mater*, 2024, 12: 2302836
- 101 Zhu C, Zhao C, Yuan F, Li Y, Li J, Liu X, Li L, Dong H, Yan L, Wang S, Jiao B, Wu Z. *Adv Opt Mater*, 2023, 11: 2202901
- 102 Quintero-Bermudez R, Proppe AH, Mahata A, Todorović P, Kelley SO, De Angelis F, Sargent EH. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 13459–13467
- 103 Worku M, Ben-Akacha A, Sridhar S, Frick JR, Yin S, He Q, Robb AJ, Chaaban M, Liu H, Winfred JSRV, Hanson K, So F, Dougherty D, Ma B. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2103299
- 104 Dong J, Zhao B, Ji H, Zang Z, Kong L, Chu C, Han D, Wang J, Fu Y, Zhang ZH, Yang Y, Zhang L, Yang X, Wang N. *Nat Nanotechnol*, 2025, 20: 507–514

- 105 Lee HJ, Jung JW. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 5405–5413
- 106 Zhang W, Zhang J, Zhang C, Dong R, Xu Y, Yang Z, Zheng J, Chen D, Liu Q, Yang W, Shang MH. *J Mater Chem A*, 2025, 13: 19670–19681
- 107 Zhang L, Li N, Liu D, Tao G, Xu W, Li M, Chu Y, Cao C, Lu F, Hao C, Zhang J, Cao Y, Gao F, Wang N, Zhu L, Huang W, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209337
- 108 Mai Y, Tang J, Meng H, Li X, Liu M, Chen Z, Zhang P, Li S. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2024, 7: 104
- 109 Zhou YH, Lou YH, Wang XQ, Wang KL, Chen J, Chen CH, Wang ZK. *Adv Opt Mater*, 2022, 10: 2101655
- 110 Mirabelli AJ, Kammlander B, Lu Y, Varma RM, Gu Q, Radetzky K, Selby TA, Liu T, Riva S, Wei Z, Lee TL, Rawle J, Rensmo H, Anaya M, Cappel UB, Stranks SD. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 3533–3543
- 111 Zhang S, Wang J, Jiang J, Ma F, Wang Y, Chen X, Kwok RTK, Zhao Z, Lam JWY, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202500294

Ligand engineering for blue-emitting reduced-dimensional perovskites

Shuyue Dong¹, Yaxuan Li¹, Yuanzhuang Cheng¹, Dongxin Ma^{1,2*}

¹ Key Lab of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² State Key Laboratory of Flexible Electronics Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: dongxinma@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) are promising candidates for next-generation displays and lighting technology, owing to their high color purity, precisely tunable emission colors, and extremely low material and fabrication costs. However, blue PeLEDs face challenges such as low efficiency, poor stability, and severe phase separation compared to their red and green counterparts. Low-dimensional perovskites, with their wide bandgap and excellent stability, hold great promise for fabricating high-performance blue devices. In this material system, organic spacer ammonium cations (i.e., organic ligands) not only serve as key structural components but also enable molecular-level modulation of material properties. This review systematically summarizes recent research progress in ligand engineering for blue-emitting low-dimensional perovskites. From the perspectives of ligand types, design and application strategies, and underlying mechanisms, we provide an in-depth discussion of the intrinsic “ligand-structure-performance” relationships and offer an outlook on future research directions.

Keywords: perovskite, light emitting diode, blue emission, organic ligands

doi: [10.1360/SSC-2025-0260](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0260)