

文章编号: 1000-7032(2025)12-2226-15

手性钙钛矿及其在自旋发光二极管中的应用

潘俞同, 陈江山*

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 金属卤化物钙钛矿材料因其优异的光电性质, 成为下一代光电材料的理想候选者, 已经在发光二极管、光伏电池和光电探测器等领域取得了显著进展。近年来, 钙钛矿材料的应用范围逐渐扩展, 特别是在自旋电子学领域, 手性钙钛矿材料的出现为自旋极化载流子的注入提供了新的可能性。手性钙钛矿材料结合了钙钛矿优异的光电性质, 并且通过手性诱导自旋选择(CISS)效应, 实现了室温下自旋极化载流子的注入, 这一特性使得手性钙钛矿在自旋发光二极管(spin-LEDs)中获得了成功应用。spin-LEDs 不仅能够实现高效的电致发光, 还能通过载流子自旋极化实现自旋信息的传输和存储, 为未来的自旋电子器件提供了新的研究方向。本文综述了钙钛矿中手性的来源及其在 spin-LEDs 中的研究进展。首先介绍了钙钛矿材料的基本特点和发展历程; 然后详细讨论了引入手性分子后钙钛矿能级变化, 由此产生的 CISS 效应、CISS 效应的主要表征方法及其在 spin-LEDs 中的应用; 最后探讨了手性钙钛矿在自旋电子学领域面临的挑战和未来的发展前景。本综述旨在为相关领域的研究者提供全面的参考, 推动手性钙钛矿材料在自旋电子学中的进一步研究和应用。

关键词: 手性钙钛矿; 自旋发光二极管; 手性诱导自旋选择效应

中图分类号: O482.31; TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250163

CSTR: 32170.14.CJL.20250163

Chiral Perovskites and Their Application in Spin Light-emitting Diodes

PAN Yutong, CHEN Jiangshan*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Author, E-mail: msjschen@scut.edu.cn

Abstract: Metal halide perovskites, as the promising candidates for next-generation optoelectronic materials, have made significant progress in light-emitting diodes, photovoltaics and photodetectors due to their excellent optoelectronic properties. In recent years, the application scope of perovskite materials has been gradually expanded, particularly in the field of spintronics, where the emergence of chiral perovskites has provided new possibilities for the injection of spin-polarized carriers. Chiral perovskite materials combine the excellent optoelectronic properties and chiral induced spin selection (CISS) effect, which enables the injection of spin-polarized carriers at room temperature for their applications in spin light-emitting diodes (spin-LEDs). Spin-LEDs not only can achieve efficient electroluminescence, but also can realize the transmission and storage of spin information through the spin polarization of carriers, offering a new research direction for future spintronic devices. This article reviews the origin of chirality in perovskites and its research progress in spin-LEDs. First it introduces the basic characteristics and development history of perovskite materials, then discusses in detail the changes in perovskite energy levels after introducing chiral molecules, the resulting CISS effect, the main characterization methods of the CISS effect, and its application in spin-LEDs. Finally, the challenges and future development prospects of chiral perovskites in the field of spintronics are explored. This review aims to provide comprehensive references for researchers in the relevant fields, and guide to promote further research and application of chiral perovskite materials in spintronics.

Key words: chiral perovskites; spin light-emitting diodes; chiral induced spin selection effect

收稿日期: 2025-06-03; 修订日期: 2025-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(U2001219); 广东省基础与应用基础研究基金(2023B1515040003)

Supported by National Natural Science Foundation of China(U2001219); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2023B1515040003)

1 引言

手性材料由于不具有空间反演对称性, 展现出一些独特的光学性能, 如圆二色性(CD)和圆偏振发光(CPL)。近年来, 金属卤化物钙钛矿(MHPs)在发光二极管(LEDs)中得到了成功应用, 但是由于其中心对称的化学结构, 它们本身不具有手性, 不能直接应用到与手性相关的光电领域, 所以构筑手性 MHPs 需要人为地将手性引入到 MHPs 中。MHPs 本身具有强的自旋轨道耦合(SOC)^[1-3], 引入手性分子会造成反演对称性破缺和能带分裂^[4], 产生手性诱导自旋选择(CISS)效应^[5], 可以在无外加磁场和室温条件下控制载流子的自旋极化。

1999 年, 自旋发光二极管 (spin-LEDs) 被提出^[6], 在低温下通过磁性半导体将自旋极化载流子注入到半导体发光层, 自旋极化载流子辐射复合会发射圆偏振光。而基于 CISS 效应的 spin-LEDs 能够在室温和无外加磁场的情况下实现圆偏振发光, 在器件结构的设计上更加灵活。

MHPs 典型结构包括: 三维(3D) AMX_3 和二维(2D) A_2MX_4 。在 3D 钙钛矿结构中, A 位通常为一价小阳离子, 如铯(Cs^+)、甲胺(MA^+)和甲脒(FA^+); M 位为二价金属离子, 主要有铅(Pb^{2+})和锡(Sn^{2+})等; X 位为一价卤素离子, 如氯(Cl^-)、溴(Br^-)和碘(I^-)离子。其中, M 和 X 构成八面体 $[MX_6]^{+}$, 这些八面体通过共顶连接形成无机骨架, 而 A 位离子嵌入无机骨架的空隙中。与 3D 结构不同, 2D 结构中 A 位为大阳离子, 如甲基苯胺(MBA)或苯乙胺(PEA)等。通过调控钙钛矿前驱体中的 A 位组分, 可以将 2D 和 3D 结构结合, 获得准二维(quasi-2D)钙钛矿。quasi-2D 钙钛矿具有多相结构, 由含有不同层数(n)的无机八面体构成, 当 $n=1$ 时为 2D 结构, 而当 $n=\infty$ 时为 3D 结构。quasi-2D 钙钛矿根据引入大阳离子不同可以分为三种^[7]: Ruddlesden-Popper(RP)型、Dion-Jacobson(DJ)型和 alternating-cations-in-interlayer-space(ACI)型。在 2D 和 quasi-2D 钙钛矿的 A 位离子中引入手性有机基团, 可以使 MHPs 具有手性结构。目前的研究表明^[8-10], 手性低维钙钛矿结构具有 CISS 效应, 在 spin-LEDs 领域具有重要的应用前景。

本文首先介绍了 SOC 的来源, 说明 SOC 对电子结构的影响和几种典型的 SOC 效应; 然后讨论在 MHPs 中引入手性配体引起结构畸变, 产生

SOC 从而造成能带的分裂。进一步讨论了 MHPs 在手性配体诱导 SOC 下产生 CISS 效应, CISS 效应可以在室温下实现载流子自旋极化注入, 从而实现圆偏振发光, 如图 1 所示。基于 CISS 效应的圆偏振电致发光(CP-EL)不依靠光学元件, 简化了获得圆偏振光的流程 and 成本。基于 CISS 效应和 MHPs 在 LED 中的优异性能, 手性 MHPs 是制备 spin-LEDs 的理想候选材料, 因此我们重点介绍了基于手性 MHPs 的 spin-LEDs 的研究进展。最后, 对手性钙钛矿未来的发展和应用进行了展望。

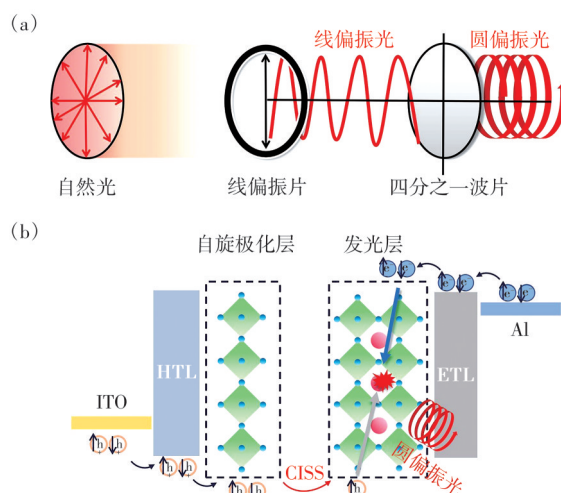


图 1 (a) 物理方法实现圆偏振光, 自然光通过线偏振片变成线偏振光, 线偏振光入射到四分之一波片上, 并调整线偏振光的振动方向与波片光轴成 45° , 最后获得圆偏振光; (b) 基于 CISS 效应, 自旋极化的空穴与电子发生辐射复合, 直接实现圆偏振电致发光

Fig.1 (a) Physical method for achieving circularly polarized light: natural light is converted into linearly polarized light by a linear polarizer, which is then incident on a quarter-wave plate. The vibration direction of the linearly polarized light is adjusted to form a 45° angle with the optical axis of the waveplate, ultimately yielding circularly polarized light. (b) Based on the CISS effect, spin-polarized holes and electrons undergo radiative recombination, directly achieving circularly polarized electroluminescence

2 自旋轨道耦合

存在 SOC 的体系会导致本来简并的能级产生二重分裂, 如图 2 所示。狭义相对论中电子自身为参考系坐标中运动时会产生等效磁场 $\mathbf{B} = -\mathbf{E} \times \mathbf{p}/mc^2$, 磁场中的能量 $\Delta H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, 晶体场中 $\mathbf{E} = -\nabla V$, 包括 SOC 的总哈密顿量可以写为^[11-12]:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V + H_{\text{SOC}}, \quad (1)$$

$$H_{\text{SOC}} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2)$$

其中 $\hbar$ 是普朗克常量, m 是电子质量, c 是光速, V 是晶体势, $\mathbf{p}$ 是动量算符, $\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵。SOC 主要包括两种: Rashba 效应和 Dresselhaus 效应。前者源自结构反演不对称性, 后者源自体反演不对称性^[11]。

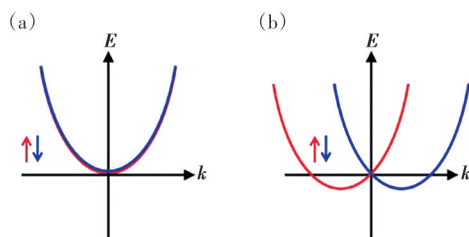


图 2 (a) 对于自由电子, 能谱的自旋是二重简并的; (b) 对于存在 SOC 的电子, 能谱发生分裂^[11]

Fig.2 (a) For a free electron, the energy spectrum is 2-fold degenerate in spin. (b) For an electron with SOC, the energy spectrum splits^[11]

对于 Rashba 效应, 首次发现在纤锌矿结构中的自旋分裂^[13], Rashba 哈密顿量 H_R 为:

$$H_R(\mathbf{k}) = \alpha \cdot (k_y \sigma_x - k_x \sigma_y), \quad (3)$$

其中 α 是 Rashba 常数, 代表 Rashba 效应的强弱。

Dresselhaus 效应^[14]在闪锌矿中被报道, 在二维结构中相应的哈密顿量写为:

$$H_D(\mathbf{k}) = \beta \cdot (k_x \sigma_x - k_y \sigma_y), \quad (4)$$

其中 β 代表线性 Dresselhaus 常数。

对于手性 MHPs 来说, 由手性引起的 SOC 的具体机理尚未完全得到解释, Yu 提出了一种针对手性 MHPs 的新 SOC^[15], 认为引入手性分子作为 MHPs 的 A 位, 会导致晶系发生改变, 导致 A 位分子排布从共平面排列到非共面排列, 如图 3 所示。因此, 这种有机配体的螺旋排列会在电子结构中产生一个新的 SOC, 由于这种新的 SOC, 电子结构中的自旋简并性被破坏。他将新的 SOC 定义为:

$$H'_{\text{SOC}} = \alpha \tau \sigma_z k_z, \quad (5)$$

其中 σ_z 为载流子自旋的角动量, $\mathbf{k}$ 为波矢量, τ 为手性材料整体的螺旋度, α 是与手性配体的几何形状及手性强弱有关的参数。通过这个模型解释了实验中的手性 MHPs 自旋极化电流、圆偏振发光、圆二色性的来源。

Jana 等^[16]基于 Rashba-Dresselhaus 自旋轨道耦合, 通过实验观察和第一性原理建模, 揭示了手性有机阳离子如何通过铅溴八面体无机层的非对

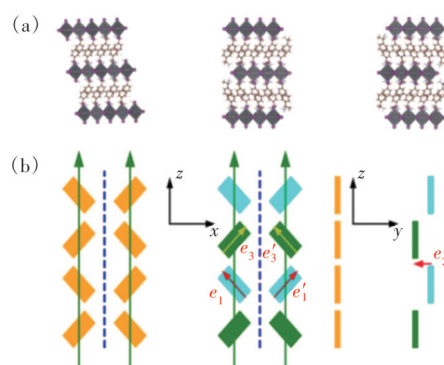


图 3 (a) $(\text{rac-MBA})_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{R-MBA})_2\text{PbI}_4$ 和 $(\text{S-MBA})_2\text{PbI}_4$ 的晶体结构; (b) 有机配体的非共面排列如何在 MHPs 中产生手性示意图^[15]

Fig.3 (a) Crystal structures of $(\text{rac-MBA})_2\text{PbI}_4$, $(\text{R-MBA})_2\text{PbI}_4$, and $(\text{S-MBA})_2\text{PbI}_4$. (b) Illustration of how the non-coplanar arrangement of organic ligands produces chirality in MHPs^[15]

称氢键作用引起无机层中的螺旋畸变。通过引入手性结构单元可以在中心对称的 MHPs 中产生反演不对称性, 手性可以在结构上转移到无机层, 无机层的导带中会出现显著的 Rashba-Dresselhaus 自旋分裂。他们的后续工作^[17]提取了钙钛矿八面体无机层的结构参数来定量衡量自旋分裂的强弱。首先提取八面体无机层的结构参数, 如赤道面键角差 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\beta$ 面内投影 $\Delta\beta_{\text{in}}$ 和 $\Delta\beta$ 面外投影 $\Delta\beta_{\text{out}}$ 等结构参数反映八面体无机层中的畸变。通过寻找自旋分裂参数与结构参数间的关系, 发现 $\Delta\beta_{\text{in}}$ 和自旋分裂参数间有强烈的线性关系, 如图 4 所示。所以认为手性 MHPs 中的自旋分裂主要源自相邻金属卤化物八面体的面内不对称倾斜, 打破了局部反演对称性。利用八面体的面内投影键角差 $\Delta\beta_{\text{in}}$ 可以表示无机层中的反演不对称性, 反过来, $\Delta\beta_{\text{in}}$ 可以作为自旋分裂的关键局部描述符和作为一个能够直观反映 SOC 大小的半定量参数。

基于上述理论, 手性有机组分的引入是 MHPs 发生 SOC 的前提, 从而调制能带分裂, 产生 CPL 和 CD。目前, 实现高 CPL 性能的 MHPs 的研究主要集中在低维结构, 这是因为低维结构中 MHPs 能够引入足够多的手性胺配体分子作为 A 位, 能够通过非共价相互作用在无机亚晶格中引入畸变或结构不对称^[4]。同时, 由于 CD 信号与极化率成正比, 因此当激子更加离域时, CD 信号会变得更弱。这解释了在 RP 型手性钙钛矿中观察到的 CD 信号随 n 的增加而快速减小现象, 因为激子随着 n 的增加而变得更加离域^[15], 这也说明低

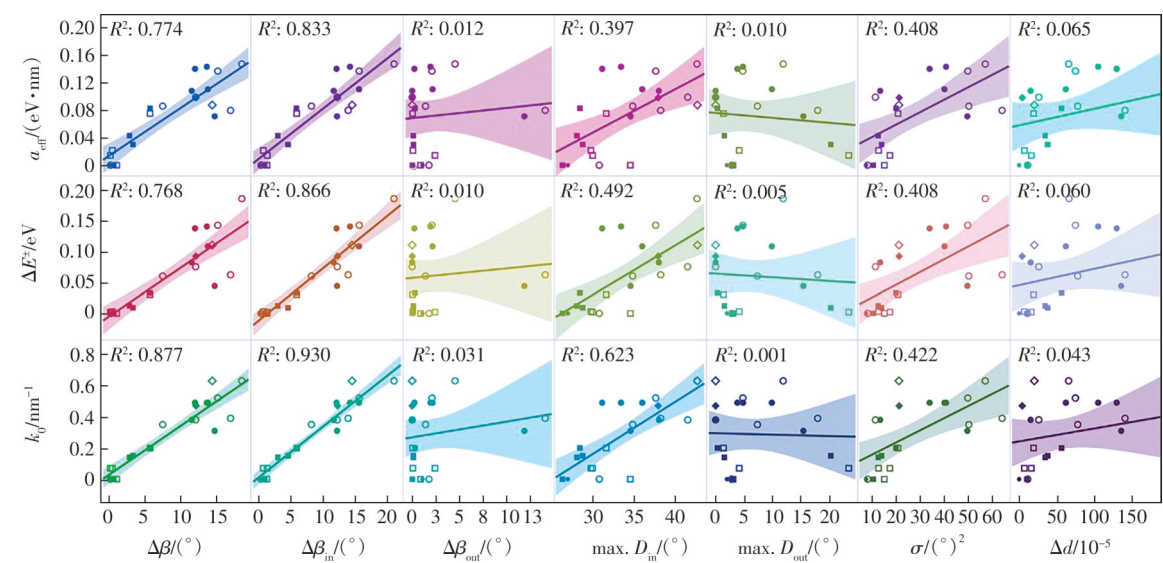


图4 2D MHPs中自旋劈裂的结构相关性^[17]

Fig.4 Structural correlations of spin-splitting in 2D MHPs^[17]

维结构具有更强的CD信号。

目前,制备手性钙钛矿的主要策略包括:(1)引入手性配体诱导钙钛矿结构发生畸变,包括低维相中引入A位手性胺配体以及纳米晶中引入表面手性配体^[18-25],目前常用的手性胺配体如图5所示;(2)将非手性钙钛矿作为发光层,引入手性物质作为钙钛矿附着载体,实现钙钛矿的手性排列

组装,主要的载体包括液晶、介孔SiO₂等^[26-28]。值得注意的是,钙钛矿纳米晶由于其复杂的表面配体分布,其中的手性传递机制可能涉及手性轨道杂化、无机晶格畸变以及电子耦合等机制^[24,29-30]。而且钙钛矿纳米晶具有大的比表面积,理论上能够锚定足够量的手性配体,在构建手性钙钛矿方面具有一定优势。

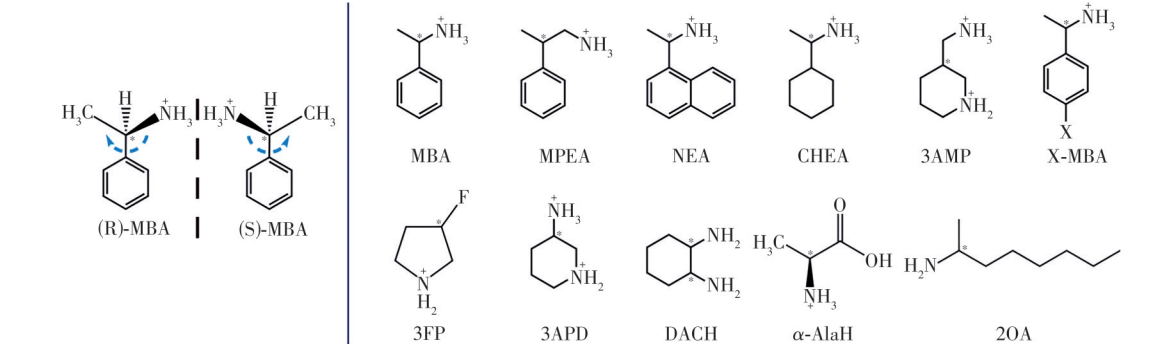


图5 常用的手性胺配体^[4]

Fig.5 Commonly used chiral amine ligands^[4]

3 手性诱导自旋选择效应

目前,手性MHPs的器件应用主要基于CISS效应,CISS效应可以实现室温下载流子的自旋极化注入。Naaman等^[5]在2011年提出了CISS效应,在CISS效应中,分子的手性是发生自旋选择性的必要条件。当电子沿着手性分子移动时,会经历该分子的手性静电势 E_{chiral} ,相当于电子在电荷的静止坐标系中经历了有效磁场 B_{chiral} ,定义为:

$$B_{chiral} = \frac{v}{c^2} \times E_{chiral}, \tag{6}$$

其中 v 为电子的速度, c 为光速。具体模型如图6所示,螺旋场 E_{chiral} 在电荷的静止坐标系中感应出磁场 B_{chiral} ,从而影响电子的自旋。这个过程中电子自旋磁矩和感应出的磁场发生耦合,在哈密顿量上增加一个SOC项,产生自旋极化。基于CISS效应,能够在无外磁场下,产生一个自旋极化器,理论上自旋极化能力可以达到100%,将自旋选择性(S)定义为^[31]:

$$S = \frac{I_- - I_+}{I_- + I_+}, \tag{7}$$

其中 I_+ 和 I_- 分别对应与电子速度平行和反平行方

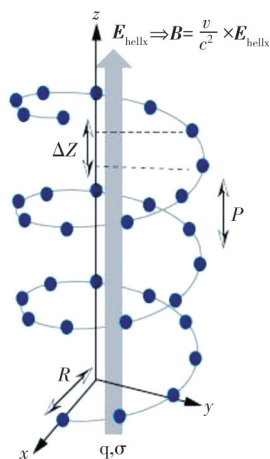


图6 自旋态为 σ 的电荷 q 沿螺旋状电荷分布轴运动示意图^[5]

Fig.6 Illustration of charge q with spin state σ moving along the helical charge distribution axis^[5]

向的自旋信号强度。CISS效应本质上是一种SOC，强弱和材料中SOC有很大的关系^[32-33]。

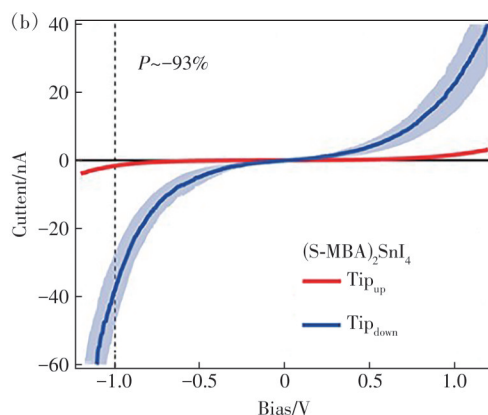
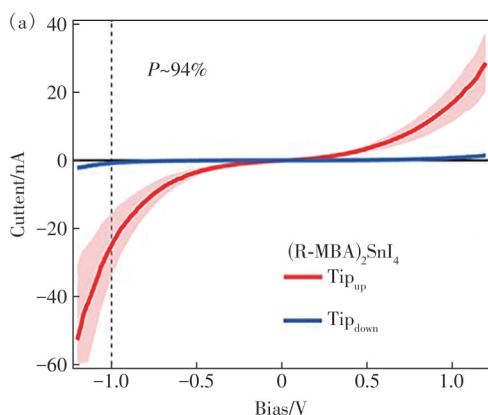


图7 室温下mCP-AFM测量(R-MBA)₂SnI₄(a)和(S-MBA)₂SnI₄(b)的自旋极化电流^[10]

Fig.7 mCP-AFM measurements of spin polarization currents of (R-MBA)₂SnI₄(a) and (S-MBA)₂SnI₄(b) at room temperature^[10]

4 钙钛矿 spin-LEDs 研究进展

目前,钙钛矿 spin-LEDs 主要有两种实现途径:基于 CISS 效应和异质结构实现自旋极化注入产生圆偏振发光,如构建手性注入层/非手性发光层的异质结和合成含手性壳层的核壳纳米晶,或者构建手性低维相/高维发光相,形成原位异质结构,其中手性低维相通过 CISS 效应实现自旋极化注入,如含手性低维相和高维发光相的准二维薄膜;通过手性分子引起结构扭转来实现自旋极化激子的产生和复合,如制备只含有手性低维相的准二维薄膜和表面手性配体修饰的钙钛矿纳米晶。由于这个过程不涉及自旋极化激子的传递过程,通常称为圆偏振发光 LEDs,本部分统一讨论手性钙钛矿领域的 spin-LEDs 和圆偏振 LEDs。研

目前,研究 CISS 效应的主要表征方法是观察材料中的自旋极化电流,最普遍的方法是通过磁导探针原子力显微镜(mCP-AFM)测量自旋极化电流^[34],将衡量极化电流大小的自旋极化率 P 定义为^[9]:

$$P = \frac{I_{\text{up}} - I_{\text{down}}}{I_{\text{up}} + I_{\text{down}}} \times 100\%, \quad (8)$$

其中 I_{up} 和 I_{down} 分别表示在外加电压时针尖磁化向上和向下时的电流。2019年,Lu等^[9]首次在MHPs中观察到 CISS 效应,他们在室温下通过 mCP-AFM 测量 (R/S-MBA)₂PbI₄ 薄膜 P 值,达到 86%。之后他们^[10]在室温下测量得到 (R/S-MBA)₂SnI₄ 的 P 高达 94%,已经接近理论极限,如图 7 所示。这些研究证明了手性 MHPs 具有很强的 CISS 效应,能够作为自旋极化传输层,在自旋器件领域有很大的应用潜力。同时,手性钙钛矿具有磁性,基于磁性的表征同样能够反映其中的物理性质,如磁阻效应^[35]、磁光效应^[36-37]等。

究器件的圆偏振性能,主要关注圆偏振发光度,一般用发光不对称因子 g 或极化度 $P_{\text{CP-EL}}$ 来表示,定义为:

$$g = 2 \times \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R}, \quad (9)$$

$$P_{\text{CP-EL}} = \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \times 100\%, \quad (10)$$

其中 I_L 和 I_R 分别为发射的左旋光和右旋光,光致发光不对称因子为 g_{lum} ,电致发光不对称因子为 $g_{\text{CP-EL}}$ 。2019年,Wang等^[35]报道了基于钙钛矿的 spin-LEDs,其与传统的自旋光电子器件具有相似的工作原理,通过使用铁磁电极向 MAPbBr₃ 薄膜注入自旋极化空穴。这种 spin-LEDs 在 10 K 下表现出明显的 CP-EL,且自旋注入效率显著高于传统的 GaAs 基 spin-LEDs,但这远远达不到应用要

求。2021 年, Beard 团队^[8]首次利用 CISS 效应实现室温下的 spin-LEDs。如图 8 所示, 采用二维手性 (R/S-MBA)₂PbI₄ 作为自旋极化空穴的注入层。当空穴通过手性 (R/S-MBA)₂PbI₄ 层时, 其自旋会被极化, 因此该层起到了自旋极化的作用。在手性 (R/S-MBA)₂PbI₄ 层上沉积非手性钙钛矿纳米晶发光层, 当自旋极化的空穴与注入到相邻钙钛矿纳米晶中的非极化电子辐射复合, 产生 CP-EL。在没有任何磁场或磁性接触的条件下, 自旋极化载流子的注入使 spin-LEDs 能够在室温下工作, 基于 (R-MBA)₂PbI₄、(S-MBA)₂PbI₄ 和 (rac-MBA)₂PbI₄ 与 CsPbI₃ 纳米晶构建的异质结发光器件的最大外量子效率 (EQE) 分别为 10.05%、10.53% 和 11.05%, 在室温下实现了 $g_{\text{CP-EL}} = 5 \times 10^{-3}$ 。进一步使用混合卤素 CsPb(Br_{0.1}I_{0.9})₃ 纳米晶发光层与手性传输层构建异质结, 将 $g_{\text{CP-EL}}$ 提高到了 5.2×10^{-2} 。为了探究 CP-EL 的增强原理, 他们通过圆偏振瞬态吸收光谱 (CP-TA) 发现 CsPb(Br_{0.1}I_{0.9})₃ 比起 CsPbI₃ 纳米晶拥有更长的自旋寿命, 该器件性能与基于传统 GaAs 半导体的最先进的 spin-LEDs 在

磁场下的性能相当。这项研究表明, 手性钙钛矿中的 CISS 可以有效地产生本征自旋极化, 提供了一种在器件中生成和操纵自旋信号的新方法。这种基于二维手性钙钛矿/钙钛矿纳米晶的垂直异质结也为 spin-LEDs 研究提供了新策略。基于相同的手性钙钛矿传输层^[38], 他们在室温下利用手性钙钛矿/III-V 族化合物界面实现了自旋注入, 制备了多量子阱 LED 并实现了 CP-EL, $g_{\text{CP-EL}}$ 高达 3.8×10^{-1} 。类似地, Wang 等^[39]将手性 (R/S-MBA)₂PbI₄ 与传统 CdSe/ZnS 量子点结合构建 spin-LEDs, 获得的 $g_{\text{CP-EL}} = 1.6 \times 10^{-2}$ 。上述工作都是采用二维手性钙钛矿单晶旋涂成膜制备具有 CISS 效应的自旋极化层, 同样通过原位生长的二维手性钙钛矿薄膜也能够产生 CISS 效应, 合理的设计也可以实现高的自旋极化能力^[20,40-41]。基于此, Feng 等^[42]首先采用手性 R/S-丙烷-1, 2-二胺 (R/S-PRDA) 制备了导电性较差的零维钙钛矿钙钛矿 (R/S-PRDA)₂PbBr₆ 原位薄膜; 为了改善导电性, 进一步引入非手性苯乙胺 (PEA) 旋涂制备了具有弱 CISS 效应的二维钙钛矿 (PEA)_x(R/S-PRDA)_{2-x}PbBr₄ 原

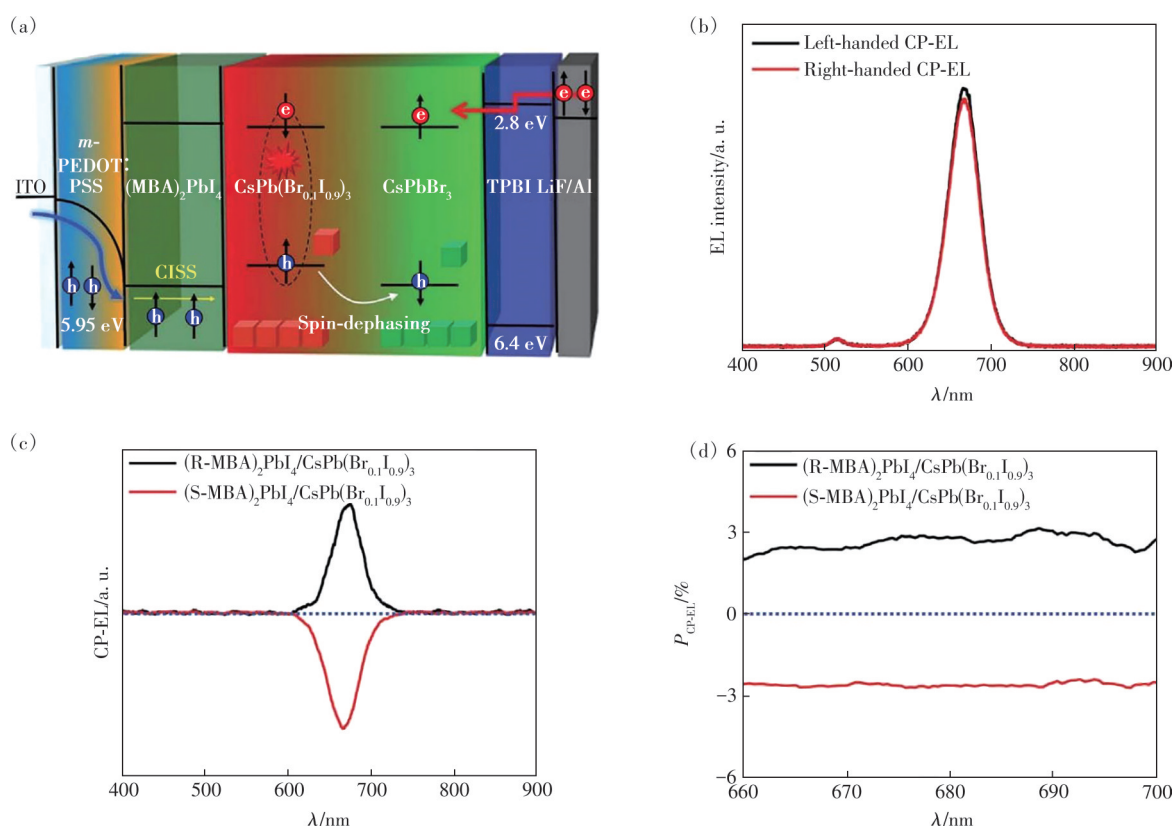


图 8 基于异质结钙钛矿的自旋发光二极管。(a) 器件结构示意图; (b) 左旋与右旋圆偏振电致发光光谱; (c) CP-EL 光谱; (d) $P_{\text{CP-EL}}$ 光谱^[8]

Fig.8 Spin LED based on heterojunction perovskites. (a) Diagram of device structure. (b) Left- and right-handed circularly polarized electroluminescence spectra. (c) CP-EL spectra. (d) $P_{\text{CP-EL}}$ spectra^[8]

位薄膜,为了提高 CISS 效应,他们在 R/S-PRDA 和 PEA 组合的二维钙钛矿的 B 位掺入少量 Sn^{2+} ,增强结构畸变,从而制备出具有较高导电性和强 CISS 效应的 $(\text{PEA})_x(\text{R/S-PRDA})_{2-x}\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Br}_4$ 二维钙钛矿,如图 9(a)所示。最后,他们在这种二维钙

钛矿薄膜上旋涂一层非手性 CsPbBr_3 纳米晶作为发光层,以此构建 spin-LEDs,如图 9(b)所示,其最大 EQE 为 5.7%, $g_{\text{CP-EL}}$ 为 1.1×10^{-3} 。值得注意的是,纯二维钙钛矿导电性能较差,不利于实现高器件性能,需要进一步解决载流子传输问题。

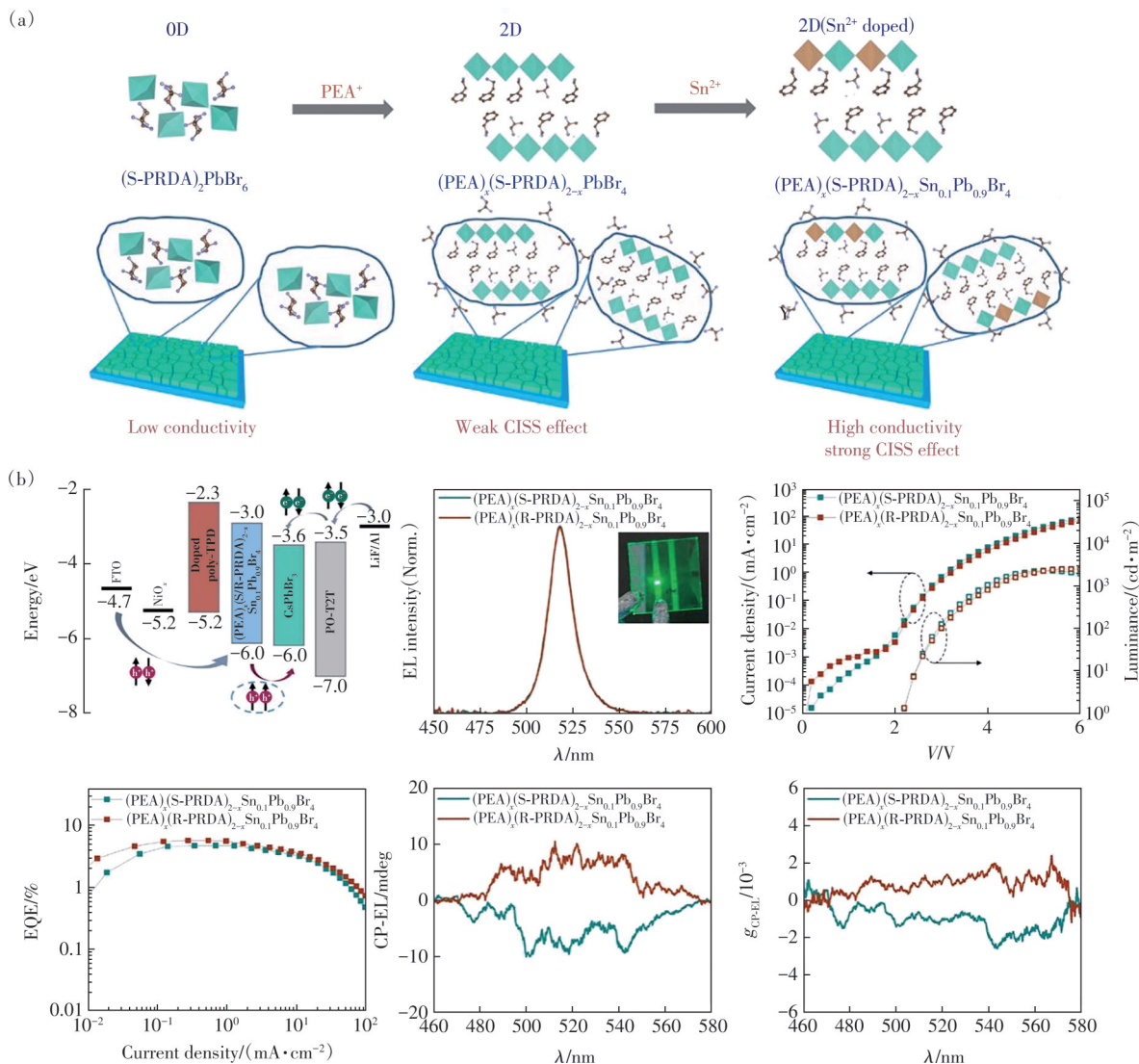


图9 (a)手性钙钛矿结构的优化:从零维 $(\text{S-PRDA})_2\text{PbBr}_6$ 到二维 $(\text{PEA})_x(\text{S-PRDA})_{2-x}\text{PbBr}_4$ 和 Sn^{2+} 掺杂 $(\text{PEA})_x(\text{S-PRDA})_{2-x}\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Br}_4$; (b) Spin-LEDs 性能^[42]

Fig.9 (a) Optimization of chiral perovskite structures from zero-dimensional $(\text{S-PRDA})_2\text{PbBr}_6$ to two-dimensional $(\text{PEA})_x(\text{S-PRDA})_{2-x}\text{PbBr}_4$ and Sn^{2+} doped $(\text{PEA})_x(\text{S-PRDA})_{2-x}\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Br}_4$. (b) Performance of spin-LEDs^[42]

与上述异质结双层钙钛矿不同,Ye等^[43]合成一种手性低维钙钛矿包裹的核壳纳米晶,如图 10(a)所示,其由手性低维钙钛矿壳和非手性 MAPbBr_3 核组成,其中壳层是含有手性 MBA 和非手性辛胺(OA)的 $(\text{R/S-MBA})(\text{OA})\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 。通过理论计算和磁场测量,证明了手性壳层中的电子传输过程受到 CISS 效应的支配,从而产生了有效的自旋极化和自旋保护作用。这种核壳钙钛矿

纳米晶在室温下实现了 $g_{\text{lum}}=4 \times 10^{-3}$ 的圆偏振光致发光,其 CP-EL 的 EQE 为 3.6%, $g_{\text{CP-EL}}=6 \times 10^{-3}$ 。这一研究为钙钛矿 spin-LEDs 的开发提供了新思路,由于在单层钙钛矿薄膜中同时实现了载流子的自旋极化与复合,能够简化器件的结构设计。随后基于类似的核壳纳米晶结构,Jang等^[44]采用 R/S-1-(2-(萘基)乙胺)(R/S-NEA)作为壳层的手性有机阳离子,该有机阳离子理论上能够引起更大的结

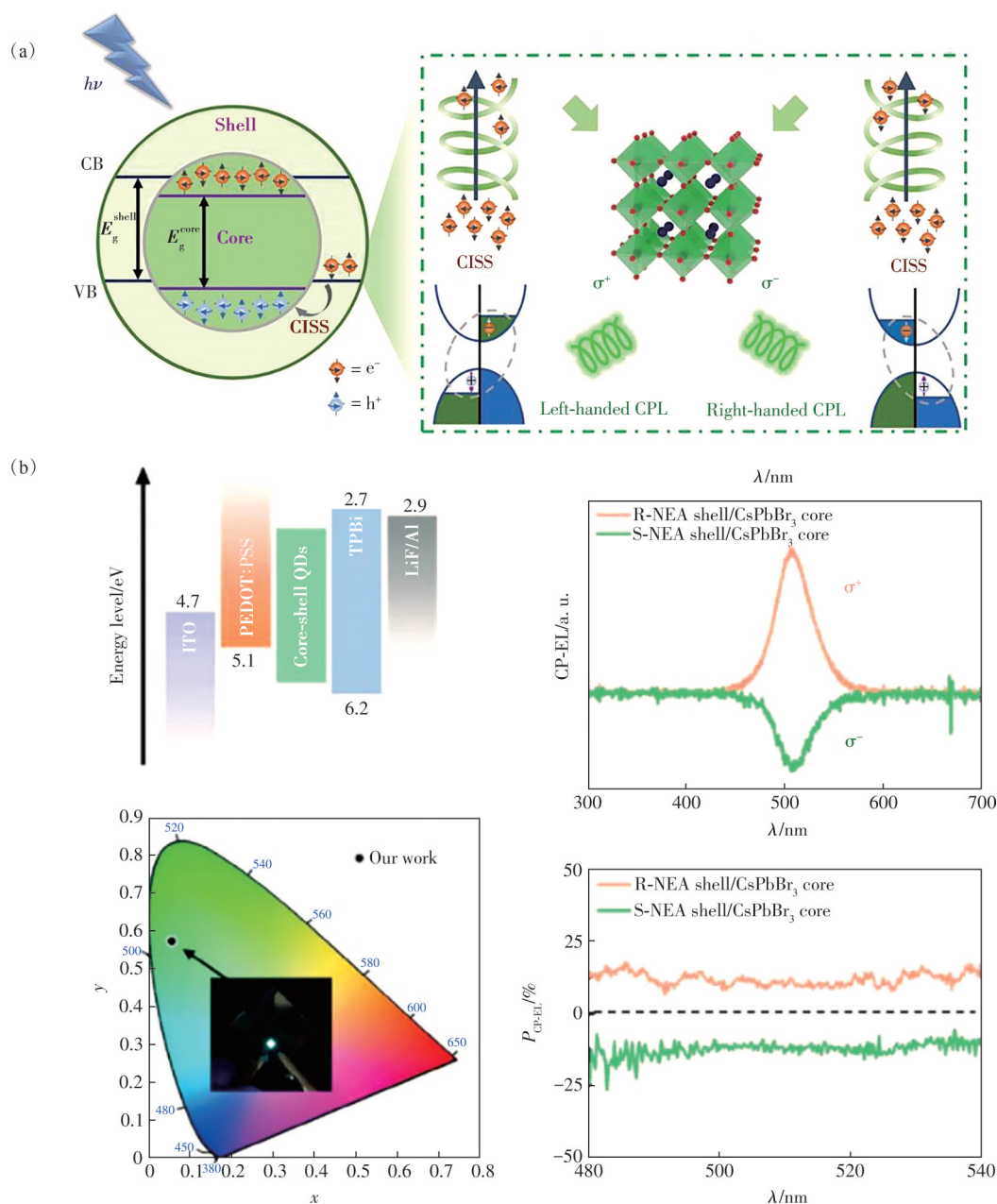


图 10 (a)核壳纳米晶中产生自旋极化电子示意图^[43]; (b) $(R/S\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4/\text{CsPbBr}_3$ 器件结构和 CP-EL 性能^[44]

Fig.10 (a) Schematic diagram of spin-polarized electrons generated in core-shell nanocrystals^[43]. (b) Device structure based on $(R/S\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4/\text{CsPbBr}_3$ and CP-EL performance^[44]

构畸变^[17],从而引起更大的 SOC,增强 CISS 效应。他们设计了壳层为 2D 结构的钙钛矿来最大化 CISS 效应,但是发现在合成过程中手性有机阳离子容易渗透到 FAPbBr_3 核层中,很难形成纯 2D 壳结构,明显损害了荧光性能和圆偏振性能。而 R/S-NEA 不能轻易地渗透到预合成的 CsPbBr_3 纳米晶中,在 $(R/S\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4$ 壳与 CsPbBr_3 核之间生成了离散边界。基于核壳纳米晶 $(R/S\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4/\text{CsPbBr}_3$,制备的器件实现了 5.47% 的 EQE,特别是室温下 $g_{\text{CP-EL}}=2.4 \times 10^{-1}$ 。此外,他们还将这种手

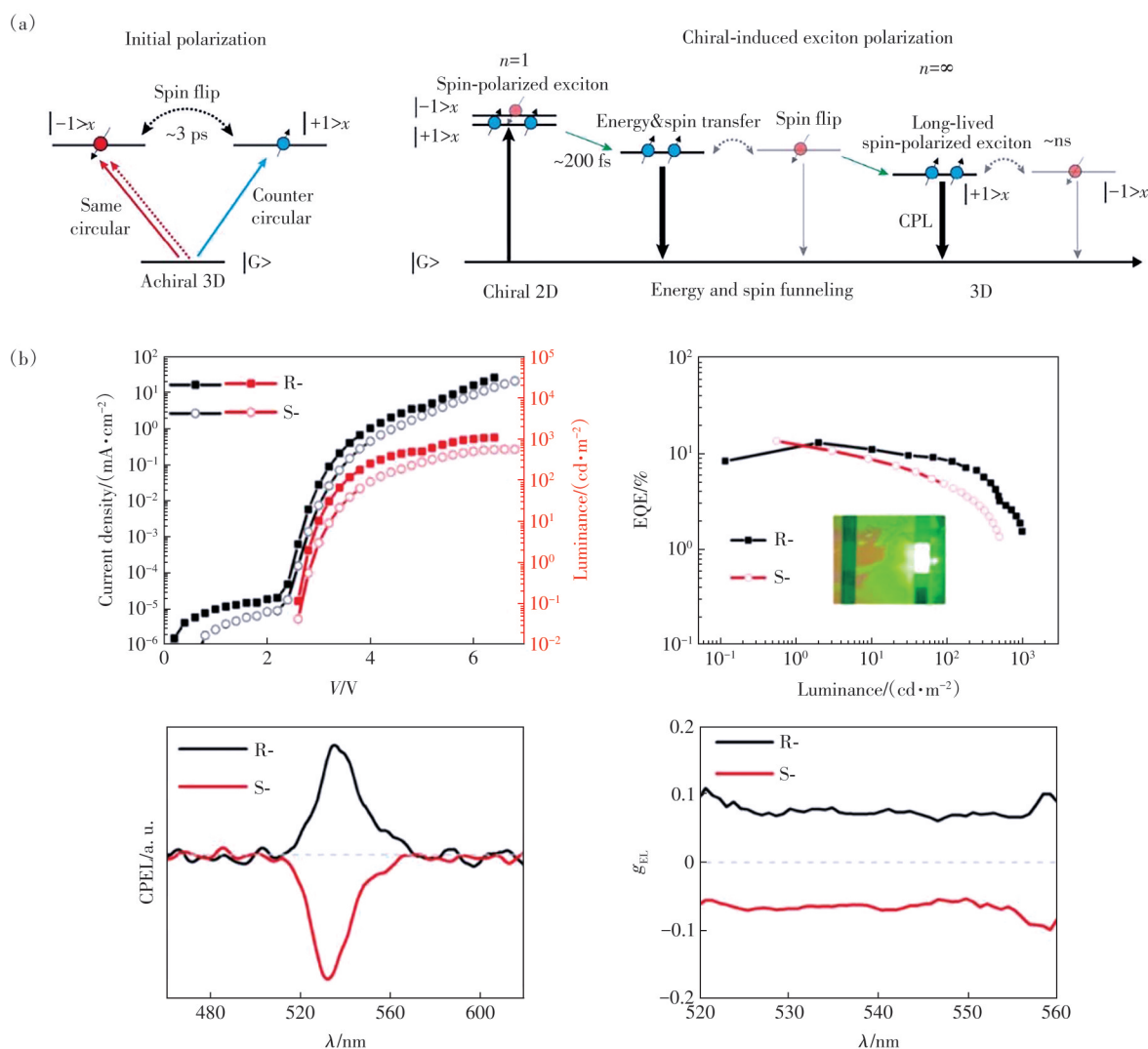
性钙钛矿纳米晶配制成墨水,喷墨打印出各种图案,并展示了其在防伪领域的应用潜力。

此外,具有多相结构的 quasi-2D 钙钛矿在 spin-LEDs 中也有广阔的应用前景。在 quasi-2D 钙钛矿中,不同 n 值相具有不同的带隙大小,其带隙随着 n 值增大而减小,形成多量子阱结构^[7],具有能量漏斗效应,而且载流子可以从低 n 相转移到高 n 相。通过合理地调控 quasi-2D 钙钛矿的相分布,可以设计出手性诱导的低维相和高发光效率的体相结构,同样可以在单层钙钛矿薄膜中实

现载流子的自旋极化和复合,从而简化 spin-LEDs 的制备^[45]。2023 年, Yang 等^[46]首次报道了基于单层 quasi-2D 手性 MHPs 的 spin-LEDs, 该手性 MHPs 具有间隔阳离子 R/S-1-NEAI, 可以在单层薄膜中实现 CPL。他们利用磷酸酯配体对 quasi-2D 钙钛矿进行原位修饰, 促进了不同量子阱之间的能量传递, 显著改善了薄膜的形貌、稳定性和光致发光效率, 同时保持了手性的光学性质。最终实现波长为 683 nm 的红光发射, 薄膜的最大 $g_{lum}=2.1 \times 10^{-3}$, 器件的最大 EQE 为 3.7%, 最大 $g_{CP-EL}=4 \times 10^{-3}$ 。Xiao 团队^[47]采用手性 R/S-MBA 和非手性 PEA 构筑 quasi-2D 钙钛矿, 发现 PEA 的加入促进了 $n=2$ 相层状钙钛矿的形成, 有助于在 quasi-2D 钙钛矿薄膜中实现低 n 相和随机取向的高 n 相的分布, 非手性和手性配体的协同作用促进了 CISS 效应, 制备的绿光 spin-LEDs 实现了 $g_{CP-EL}=5 \times 10^{-2}$, EQE 为 3.8%, 最大亮度为 $9\,300\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。之后, 他们^[48]同样基于这种手性和非手性配体结合策略构筑了其他 quasi-2D 结构, 用 R/S-MBA 和非手性叔丁基胺 (t-BA) 作为有机间隔阳离子, 按照计量比 $(t\text{-BA})_2(\text{R/S-MBA})_2\text{MA}_{0.2}\text{Cs}_{0.8}\text{Pb}_2\text{Br}_9$ 配置前驱体, 制备了包括 $n=1, 2$ 相以及体相结构的 quasi-2D 钙钛矿薄膜。在这种 quasi-2D 钙钛矿薄膜中, 手性 $n=1$ 和非手性 $n=2$ 相形成了 II 型界面, 使得空穴从非手性 $n=2$ 相钙钛矿转移到手性 $n=1$ 相钙钛矿, 同时价电子从手性 $n=1$ 相转移到非手性 $n=2$ 相。其中, 非手性 $n=2$ 相作为中间相促进手性 $n=1$ 相中自旋极化电子向体相的传递, 从而增强 CISS 效应。制备的绿光 spin-LEDs 的最大 EQE 为 3.6%, 最大 $g_{CP-EL}=0.103$ 。此外, 他们还报道了具有圆偏振发光特性的蓝光 quasi-2D 钙钛矿^[49], 通过利用 PEA 的强限域效应和 R/S-2-丁基胺 (R/S-2-BA) 的手性特性, 成功实现了从绿光到深蓝光范围的 spin-LEDs。绿光 CP-EL 源于自旋极化激子的转移, 而蓝光 CP-EL 则来自具有本征手性的发光相的直接激发。最终, 在室温下实现了绿光到深蓝光 spin-LEDs 的制备, 其中基于 $0.8\text{PEA}/(\text{R/S-2-BA})$ 和 $1.2\text{PEA}/(\text{R/S-2-BA})$ 薄膜的器件分别实现了蓝光和深蓝光的 CP-EL, 其最大 g_{CP-EL} 分别达到了 0.122 和 0.175。最近, Yao 等^[50]实现了室温下高效的绿光圆偏振发光, 设计的 quasi-2D 钙钛矿薄膜为 $\text{R/S-NEA}_2(\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15})_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, 包含 $n=1$ 相 $\text{NEA}_2\text{PbBr}_4$ 和体相 $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbBr}_3$, 其中加入 CsBr

提高了荧光量子产率 (PLQY)、增强了发光寿命、改善了薄膜形貌和结晶。他们通过 CP-TA 证明了自旋极化激子从 $n=1$ 相传递到体相的过程, 如图 11(a) 所示。首先, 在手性 $n=1$ 相产生自旋极化的激子, 随后在 0.2 ps 内将能量和自旋转移到 3D 相, 形成长寿命的自旋极化激子, 从而在 3D 相中产生高效的 CPL, 进一步研究发现手性 quasi-2D 薄膜中自旋寿命长达 ns。最终, 他们制备的 spin-LEDs 实现了最大 EQE 为 13.5%, 最大 $g_{CP-EL}=7.8 \times 10^{-2}$ (图 12(b))。之后, 他们同样通过 NEA 构建手性准二维薄膜 $\text{NEA}_2(\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.2})_2\text{Pb}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x$, 制备了波长 689~782 nm 的近红外 spin-LEDs^[51], 相应的 g_{CP-EL} 从 3.7×10^{-2} 到 1.48×10^{-2} , 最大 EQE 达 12.4%。和 Yao 等类似, Li 等^[36]同样通过手性间隔阳离子设计了手性 quasi-2D 钙钛矿 (R/S-MBA)₂-FA₂Pb₃Br₁₀, 其器件在室温下实现了最大 $g_{CP-EL}=9.96 \times 10^{-2}$, 最大 EQE 为 15.42%。Tang 等^[52]报道了基于手性离子液体的室温 spin-LEDs, 利用 CISS 效应实现了优异的 CP-EL 性能。通过在 quasi-2D 钙钛矿中引入手性离子液体 D/L-TBeBF₄ 获得手性。实验结果表明, 基于 D/L-TBeBF₄ 的 spin-LEDs 分别实现了约 11% 和 9% 的最大 EQE, 其最大 P_{CP-EL} 分别达到了 13% 和 11%。通过 CP-TA 和自旋极化分析, 器件的自旋极化率 P 高达约 80%, 自旋寿命约为 1 ns。后续他们采用类似的材料设计制备了蓝光 spin-LEDs^[53], 实现 $g_{CP-EL}=1.58 \times 10^{-1}$, 最大 EQE 达到 13%。

非核壳结构的手性钙钛矿纳米晶/量子点在圆偏振发光方面同样具有重要研究价值, 不过由于其复杂的表面配体环境, 目前这方面的研究主要集中在光致发光^[22-26,54], 在电致发光领域少有报道。与核壳纳米晶的自旋极化激子传递不同, 非核壳手性纳米晶/量子点主要涉及第二种机理, 自旋极化激子直接产生和复合。最近, Yang 等^[55]报道了原位制备的手性钙钛矿纳米晶及其 spin-LEDs, 通过引入手性配体 R/S-[1,1'-联萘]-2,2'-二基双(二苯基氧化膦) (R/S-BinapO), 原位钝化 MAPbBr₃ 并形成纳米晶薄膜。利用 $\text{P}=\text{O}$ 与钙钛矿中 Pb 的强配位作用, 不仅钝化了薄膜缺陷, 还诱导了表面钙钛矿晶格的手性畸变, 从而实现高效的 CPL。如图 12 所示, 制备的器件获得了高达 0.18 的 g_{CP-EL} , 3.6% 的最大 EQE 和 $18\,783\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的最大亮度。该研究证明了手性纳米晶在圆偏振发光方面的发展潜力。

图 11 (a)quasi-2D 钙钛矿薄膜中自旋激子传递过程;(b)Spin-LEDs 性能^[50]Fig.11 (a)Spin exciton transfer process in quasi-2D perovskites films. (b)Performance of spin-LEDs^[50]

同样,在预合成纳米晶/量子点中引入手性配体也能实现圆偏振发光。Chen 等^[56]在 CsPbBr₃ 纳米晶合成冷却过程中引入 R/S-对溴甲基苄胺(R/S-pBr-MBA)进行原位配体交换,同样实现了室温下 CP-EL,制备的器件最大 EQE 达 15.4%, $g_{CP-EL}=2.16 \times 10^{-3}$,同时最高亮度达到 12 800 cd·m⁻²。基于配体交换策略,He 等^[57]通过超声辅助配体交换策略,将 R/S-MBA 等手性分子高效修饰在 CsPbBr₃ 量子点表面,使材料同时具备 CISS 效应和优异的载流子复合特性。结果表明,超声处理可将手性配体交换效率从 15.7% 提升至 43.9%,显著增强了量子点的自旋极化率和 PLQY,降低陷阱密度。手性钙钛矿量子点既作为自旋极化载流子的局域化复合中心,又通过量子限域效应抑制自旋弛豫。最终实现的 spin-LEDs 表现出创纪录的性能

参数:R 构型器件 g_{CP-EL} 达 0.285, EQE 为 16.8%;S 构型器件 g_{CP-EL} 为 0.251, EQE 为 16.0%,最大亮度超过 28 000 cd·m⁻²。该工作还证实,该策略适用于 CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}(465 nm)到 CsPbI₃(660 nm)等多种体系,以及烷烃、氨基酸等不同手性配体。Li 等^[58]在纳米晶合成过程中引入 R/S-MBA 和手性表面配体樟脑磺酸(CSA),成功制备了具有 CPL 性能的纳米晶,纳米晶胶体溶液在室温下的 $g_{lum}=7 \times 10^{-2}$ 。R/S-MBA 的引入诱导了手性晶格的形成,而手性 CSA 配体则通过其磺酸基团有效钝化了表面缺陷,抑制了激子的自旋翻转,并增强了导电性。器件的 EQE 达到 3.1%,最大 g_{CP-EL} 为 2×10^{-3} 。这些研究表明,非核壳手性钙钛矿纳米晶/量子点在自旋光电子器件中同样具有发展潜力。表 1 总结了近年来室温下钙钛矿 spin-LEDs 的研究进展。

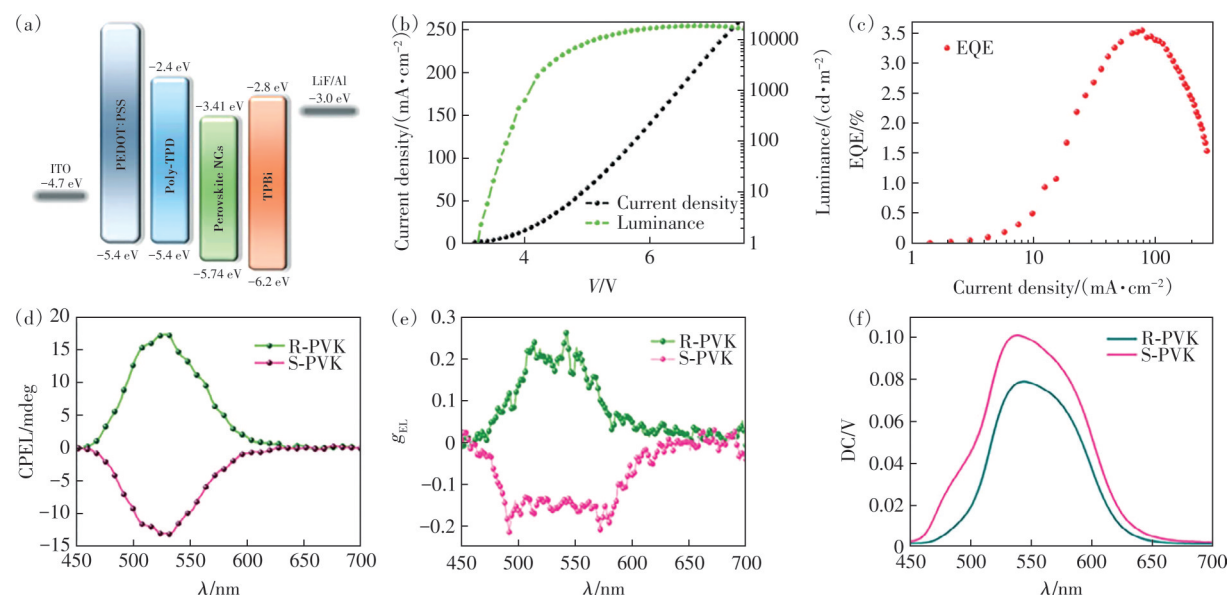


图 12 (a)器件结构;(b)电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线;(c)EQE-电流密度曲线;(d)CP-EL 光谱;(e) $g_{\text{CP-EL}}$ 光谱;(f)器件光谱对应的 DC 电压^[55]

Fig.12 (a)Device structure. (b)Current density-voltage curve and brightness-voltage curve. (c)EQE-current density curve. (d) CP-EL spectra. (e) $g_{\text{CP-EL}}$ spectroscopy. (f)DC voltage corresponding to the device spectra^[55]

表 1 基于手性钙钛矿的 spin-LEDs 研究进展

Tab. 1 Research progress of spin-LEDs based on chiral perovskites

核心结构	发射峰/nm	最大 EQE/%	最大 $g_{\text{CP-EL}}$	文献
(R/S-MBA) ₂ PbI ₄ /CsPb(Br _{0.1} I _{0.9}) ₃ 纳米晶	678	—	5.2×10^{-2}	[8]
(R/S-MBA) ₂ PbI ₄ /CsPbI ₃ 纳米晶	688	10.53	5×10^{-3}	[8]
(R/S-MBA)(OA)MAPb ₂ Br ₇ @MAPbBr ₃ 核壳纳米晶	520	3.6	6×10^{-3}	[43]
(R/S-NEA) ₂ PbBr ₄ @CsPbBr ₃ 核壳纳米晶	505	5.47	2.4×10^{-1}	[44]
(R/S-MBA) ₂ PbI ₄ /(CdSe/ZnS) 量子点	629	2.7	1.6×10^{-2}	[39]
R/S-pBr-MBA 修饰 CsPbBr ₃ 纳米晶	519	15.4	2.16×10^{-3}	[56]
R/S-MBA 超声修饰 CsPbBr ₃ 量子点	517	16.8	2.85×10^{-1}	[57]
R/S-BinapO 原位 MAPbBr ₃ 纳米晶	523	3.6	1.8×10^{-1}	[55]
CSA@FAPbBr ₃ 钙钛矿纳米晶	509	3.1	2×10^{-3}	[58]
(t-BA) ₂ (R/S-MBA) ₂ MA _{0.2} Cs _{0.8} Pb ₂ Br ₉	518	3.6	1.03×10^{-1}	[47]
(2-PEA) _{0.8} (R/S-2-BA) ₂ MA ₁ Cs ₁ Pb ₃ Br _{10+0.8}	515	5.21	5.5×10^{-2}	[48]
(2-PEA) _{1.6} (R/S-2-BA) ₂ MA ₁ Cs ₁ Pb ₃ Br _{10+1.6}	464	1.51	1.22×10^{-1}	[48]
(2-PEA) _{2.4} (R/S-2-BA) ₂ MA ₁ Cs ₁ Pb ₃ Br _{10+2.4}	441	0.92	1.63×10^{-1}	[48]
R/S-1-NEA ₂ (FA _{0.85} Cs _{0.15}) ₂ Pb ₃ Br ₁₀	530	13.5	7.8×10^{-2}	[50]
D/L-TBe _x PEA _{2-x} FA ₂ Pb ₃ Br _{10-x} (BF ₄) _x	537	11	2.6×10^{-1}	[52]
(R/S-MBA) ₂ FA ₂ Pb ₃ Br ₁₀	536	15.42	9.96×10^{-2}	[36]
(R/S-MBA) ₂ PbI ₄ /III-V (Al _{1-x} Ga _x) _{0.5} In _{0.5} P	590	—	3.8×10^{-1}	[38]
R/S-NEA ₂ (FA _{0.8} MA _{0.2}) ₂ Pb ₃ Br _{0.5} I _{9.5}	781	12.4	9.8×10^{-3}	[51]
L/D-TBe _x (PEA _{0.6} iPA _{0.4}) _{2-x} Cs ₂ Pb ₃ Br _{10-x} (BF ₄) _x	491	13	1.58×10^{-1}	[53]

5 总结和展望

近年来,手性钙钛矿材料在样品合成、表征及光学应用方面取得了显著进展,CISS效应使得在室温下实现自旋极化载流子的注入成为可能,基于手性钙钛矿的 spin-LEDs 引起了越来越多的关注。本文综述了手性钙钛矿的机理及其在 spin-LEDs 中的研究进展,介绍了通过构筑异质结构、核壳纳米晶结构、准二维多相结构和非核壳纳

米晶结构等多种可实现钙钛矿圆偏振电致发光的策略。手性钙钛矿除了在 spin-LEDs 中的应用外,还可应用于探测器^[59-61]、圆偏振激光^[62]和霍尔器件^[63-64]等。

尽管手性钙钛矿材料在自旋发光器件领域取得了显著进展,但仍面临诸多挑战。首先,手性钙钛矿的稳定性问题亟待解决。其次,手性钙钛矿的自旋极化机制仍需进一步深入研究。此外,尽管 CISS 效应已被广泛认可,但其微观机制和材料

结构之间的关联仍需系统探索。未来研究可以从以下几个方面展开。

(1) 材料稳定性优化: 通过引入保护单元或开发新型稳定手性钙钛矿材料, 提升其在器件中的长期稳定性。目前, 基于手性低维相的钙钛矿 spin-LEDs, 由于量子限域效应, 具有高激子结合能, 虽然能够实现高 EQE, 但在高电流密度下有强烈的俄歇复合, 会造成器件严重滚降, 这都大大降低了器件的运行寿命和稳定性。为了解决上述问题, 准二维钙钛矿通常通过配体工程调控相分布来优化器件运行寿命^[65-72]。除此之外, 目前研究表明, 三维钙钛矿 LED 拥有高亮度和优秀的运行寿命^[73-77], 基于三维钙钛矿的圆偏振器件在解决稳定性方面有巨大潜力。

(2) 自旋极化机制研究: 结合理论计算和实验手段, 深入揭示 CISS 效应的微观机制, 为材料设计提供指导。研究手性钙钛矿中自旋翻转的过程, 进一步提高自旋弛豫寿命, 在激子发生自旋翻转前发生辐射复合, 对提高 $g_{\text{CP-EL}}$ 十分重要。

(3) 手性结构创新: 探索新型手性材料结构, 进一步探索手性分子与钙钛矿的构效关系, 提升

自旋发光器件的性能。如手性低维钙钛矿结构是作为自旋极化层的理想材料, 低维相结构相比体相结构虽然具有较高的稳定性, 但电学性能较差, 如何平衡低维相和体相的相对含量、调节薄膜的结晶质量是实现高 EQE 和高 $g_{\text{CP-EL}}$ 的关键之一。此外, 纳米晶作为一种高比表面积的材料, 理论上能与更多手性配体作用, 目前基于手性钙钛矿纳米晶的 spin-LEDs 报道较少, 这方面的研究具有很大发展潜力。

(4) 多功能集成: 将手性钙钛矿材料与其他功能材料结合, 开发多功能集成器件, 拓展其在光电子学和自旋电子学中的应用。

总之, 手性钙钛矿材料在自旋偏振发光领域展现出了巨大的发展潜力。通过解决当前面临的挑战并探索新的研究方向, 未来有望实现高性能、多功能的手性钙钛矿器件, 推动自旋光电子领域的发展。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.202450163>

参 考 文 献:

- [1] KEPENEKIAN M, ROBLES R, KATAN C, *et al.* Rashba and dresselhaus effects in hybrid organic-inorganic perovskites: from basics to devices [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11557-11567.
- [2] ANANDAN P R, NADEEM M, LIN C H, *et al.* Spin-orbital coupling in all-inorganic metal-halide perovskites: The hidden force that matters [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2023, 10(4): 041312.
- [3] LONG G K, SABATINI R, SAIDAMINOV M I, *et al.* Chiral-perovskite optoelectronics [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5(6): 423-439.
- [4] DING Z J, CHEN Q L, JIANG Y Z, *et al.* Structure-guided approaches for enhanced spin-splitting in chiral perovskite [J]. *JACS Au*, 2024, 4(4): 1263-1277.
- [5] NAAMAN R, WALDECK D H. Chiral-induced spin selectivity effect [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3(16): 2178-2187.
- [6] FIEDERLING R, KEIM M, REUSCHER G, *et al.* Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode [J]. *Nature*, 1999, 402(6763): 787-790.
- [7] LI Z J, LIN Y X, GU H, *et al.* Large-n quasi-phase-pure two-dimensional halide perovskite: a toolbox from materials to devices [J]. *Sci. Bull.*, 2023, 69(3): 382-418.
- [8] KIM Y H, ZHAI Y X, LU H P, *et al.* Chiral-induced spin selectivity enables a room-temperature spin light-emitting diode [J]. *Science*, 2021, 371(6534): 1129-1133.
- [9] LU H P, WANG J Y, XIAO C X, *et al.* Spin-dependent charge transport through 2D chiral hybrid lead-iodide perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(12): eaay0571.
- [10] LU H P, XIAO C X, SONG R Y, *et al.* Highly distorted chiral two-dimensional tin iodide perovskites for spin polarized charge transport [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(30): 13030-13040.
- [11] CHEN J J, WU K, HU W, *et al.* Spin-orbit coupling in 2D semiconductors: a theoretical perspective [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(51): 12256-12268.

- [12] MANCHON A, KOO H C, NITTA J, *et al.* New perspectives for Rashba spin-orbit coupling [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(9): 871-882.
- [13] RASHBA E. I. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop [J]. *Sov. Phys. Solid State*, 1960, 2: 1109-1122.
- [14] DRESSELHAUS G. Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures [J]. *Phys. Rev.*, 1955, 100(2): 580-586.
- [15] YU Z G. Chirality-induced spin-orbit coupling, spin transport, and natural optical activity in hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(20): 8638-8646.
- [16] JANA M K, SONG R Y, LIU H L, *et al.* Organic-to-inorganic structural chirality transfer in a 2D hybrid perovskite and impact on Rashba-Dresselhaus spin-orbit coupling [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4699.
- [17] JANA M K, SONG R Y, XIE Y, *et al.* Structural descriptor for enhanced spin-splitting in 2D hybrid perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 4982.
- [18] LIU S P, KEPENEKIAN M, BODNAR S, *et al.* Bright circularly polarized photoluminescence in chiral layered hybrid lead-halide perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(35): eadh5083.
- [19] LIN J T, CHEN D G, YANG L S, *et al.* Tuning the circular dichroism and circular polarized luminescence intensities of chiral 2D hybrid organic-inorganic perovskites through halogenation of the organic ions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(39): 21434-21440.
- [20] DI NUZZO D, CUI L S, Greenfield J L, *et al.* Circularly polarized photoluminescence from chiral perovskite thin films at room temperature [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 7610-7616.
- [21] TANG B, WANG S X, LIU H C, *et al.* Chiral ligand-induced inversion and tuning of excitonic optical activity in intrinsically chiral CsPbBr₃ perovskite nanoplatelets [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(4): 2301524.
- [22] CHEN S H, FU J, ZHANG C Y, *et al.* Chiral multidentate ligand facilitating perovskite nanocrystals with circularly polarized luminescence and chiral assembly [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(14): 2302883.
- [23] HE C L, QIU J, MU Z, *et al.* Room temperature circularly polarized emission in perovskite nanocrystals through bichiral-molecule-induced lattice reconstruction [J]. *Matter*, 2024, 7(2): 475-484.
- [24] JIANG S, SONG Y X, KANG H M, *et al.* Ligand exchange strategy to achieve chiral perovskite nanocrystals with a high photoluminescence quantum yield and regulation of the chiroptical property [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(2): 3385-3394.
- [25] KIM Y H, ZHAI Y X, GAULDING E A, *et al.* Strategies to achieve high circularly polarized luminescence from colloidal organic-inorganic hybrid perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8816-8825.
- [26] ZHANG X, LI L, CHEN Y H, *et al.* Mechanically tunable circularly polarized luminescence of liquid crystal-templated chiral perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(22): e202404202.
- [27] CAO R, ZHOU X N, DAI H T, *et al.* Thermoregulated CPL-active flexible polymer/perovskite hybrid materials with high luminescence dissymmetry factor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(18): 2400066.
- [28] LI Z, YAN Y, MA W Y, *et al.* Chirality transfer from chiral mesoporous silica to perovskite CsPbBr₃ nanocrystals: the role of chiral confinement [J]. *CCS Chem.*, 2022, 4(11): 3447-3454.
- [29] HE T C, LI J Z, LI X R, *et al.* Spectroscopic studies of chiral perovskite nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 111(15): 151102.
- [30] CAO Q X, SONG R Y, CHAN C C S, *et al.* Chiral perovskite nanoplatelets with tunable circularly polarized luminescence in the strong confinement regime [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(12): 2203125.
- [31] NAAMAN R, PALTIEL Y, WALDECK D H. Chiral molecules and the electron spin [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2019, 3(4): 250-260.
- [32] WANG J Y, MAO B R, VARDENY Z V. Chirality induced spin selectivity in chiral hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *J. Chem. Phys.*, 2023, 159(9): 091002.
- [33] BLOOM B P, PALTIEL Y, NAAMAN R, *et al.* Chiral induced spin selectivity [J]. *Chem. Rev.*, 2024, 124(4): 1950-1991.
- [34] XIE Z T, MARKUS T Z, COHEN S R, *et al.* Spin specific electron conduction through DNA oligomers [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(11): 4652-4655.
- [35] WANG J, ZHANG C, LIU H, *et al.* Spin-optoelectronic devices based on hybrid organic-inorganic trihalide perovskites [J].

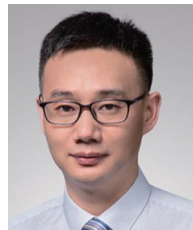
- Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 129.
- [36] LI B H, LI Y, YUAN W, *et al.* Chiral quasi-2D perovskites based single junction spin-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 35(7): 2415433.
- [37] PAN R H, TAO S, KAN L X, *et al.* Tunable and large magneto-photoluminescence for single-crystalline chiral perovskites [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(15): 2200064.
- [38] HAUTZINGER M P, PAN X, HAYDEN S C, *et al.* Room-temperature spin injection across a chiral perovskite/III-V interface [J]. *Nature*, 2024, 631(8020): 307-312.
- [39] WANG Q Q, ZHU H M, TAN Y Z, *et al.* Spin quantum dot light-emitting diodes enabled by 2D chiral perovskite with spin-dependent carrier transport [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(5): 2305604.
- [40] HAQUE A, GRIEDER A, HARVEY S P, *et al.* Remote chirality transfer in low-dimensional hybrid metal halide semiconductors [J]. *Nat. Chem.*, 2025, 17(1): 4 29-37.
- [41] AHN J, MA S, KIM J Y, *et al.* Chiral 2D organic inorganic hybrid perovskite with circular dichroism tunable over wide wavelength range [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(9): 4206-4212.
- [42] FENG L Z, SONG Y H, LI Z D, *et al.* Dimensional and doping engineering of chiral perovskites with enhanced spin selectivity for green emissive spin light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(20): 6084-6091.
- [43] YE C Y, JIANG J W, ZOU S L, *et al.* Core-shell three-dimensional perovskite nanocrystals with chiral-induced spin selectivity for room-temperature spin light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(22): 9707-9714.
- [44] JANG G, JO D Y, MA S, *et al.* Core-shell perovskite quantum dots for highly selective room-temperature spin light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(5): 2309335.
- [45] LONG G K, JIANG C Y, SABATINI R, *et al.* Spin control in reduced-dimensional chiral perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(9): 528-533.
- [46] YANG C H, XIAO S B, XIAO H, *et al.* Efficient red-emissive circularly polarized electroluminescence enabled by quasi-2D perovskite with chiral spacer cation [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(8): 7830-7836.
- [47] GAO H T, CHEN Y, ZHANG R X, *et al.* Dual-ligand quasi-2D perovskites with chiral-induced spin selectivity for room temperature spin-LEDs [J]. *Mater. Horiz.*, 2024, 11(12): 2906-2913.
- [48] ZHANG R X, TIAN Y F, YE C Y, *et al.* Efficient quasi-2D perovskite spin light-emitting diodes based on chiral-induced spin selectivity [J]. *Chem. Mater.*, 2024, 36(8): 3812-3819.
- [49] YAN X Y, CAO R, ZHANG R X, *et al.* Mixed-ligand chiral quasi-2D perovskites for standard and deep blue CP-LEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(51): 2410012.
- [50] YAO J W, WANG Z Y, HUANG Y L, *et al.* Efficient green spin light-emitting diodes enabled by ultrafast energy- and spin-funneling in chiral perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(20): 14157-14165.
- [51] YAO J W, HUANG Y L, SUN H F, *et al.* Efficient spin-light-emitting diodes with tunable red to near-infrared emission at room temperature [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(10): 2413669.
- [52] TANG J, TAO S, LI Y, *et al.* Chiral ionic liquids enable high-performance room temperature single junction spin-light emitting diodes [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 19(2): 2401008.
- [53] ZHANG G S, TANG J, LI Y, *et al.* High-performance sky-blue perovskite spin-light emitting diodes due to chiral ionic liquid implantation and passivation [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(31): 2503088.
- [54] TIMKINA Y A, SKURLOV I D, TATARINOV D A, *et al.* Strong circularly polarized photoluminescence from mixed halide perovskite nanocrystals induced by anion-assisted chirality imprinting [J]. *J. Lumin.*, 2024, 275: 120817.
- [55] YANG C H, XIAO H, SANG Y F, *et al.* *In situ* formed perovskite nanocrystal films toward efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(14): 2310500.
- [56] CHEN D S, TANG B, SERGEEV A A, *et al.* Green spin light-emitting diodes enabled by perovskite nanocrystals *in situ* modified with chiral ligands [J]. *ACS Energy Lett.*, 2025, 10(2): 815-821.
- [57] HE S, LIN W X, YU D, *et al.* Perovskite spin light-emitting diodes with simultaneously high electroluminescence dissymmetry and high external quantum efficiency [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 2201.
- [58] LI Z J, WANG J Q, CHI S R, *et al.* Efficient circularly polarized electroluminescence enabled by low-dimensional bichiral perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(51): 34962-34970.
- [59] LI D, LIU X T, WU W T, *et al.* Chiral lead-free hybrid perovskites for self-powered circularly polarized light detection [J].

- Angew. Chem.*, 2021, 133(15): 8496-8499.
- [60] LIU T J, SHI W D, TANG W D, *et al.* High responsivity circular polarized light detectors based on quasi two-dimensional chiral perovskite films [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2682-2689.
- [61] MAITI A, PAL A J. Spin-selective charge transport in lead-free chiral perovskites: the key towards high-anisotropy in circularly-polarized light detection [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(52): e202214161.
- [62] LIU X L, WANG K, ZHANG T J, *et al.* Exciton chirality transfer empowers self-triggered spin-polarized amplified spontaneous emission from 1D-anchoring-3D perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(52): 2305260.
- [63] LAI Z, LIN S, SHI Y Z, *et al.* Experimental demonstration of weak chirality enhancement by hybrid perovskite nanocrystals using photonic spin Hall effect [J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(18): 4245-4251.
- [64] ABDELWAHAB I, KUMAR D, BIAN T Y, *et al.* Two-dimensional chiral perovskites with large spin Hall angle and collinear spin Hall conductivity [J]. *Science*, 2024, 385(6706): 311-317.
- [65] DING S, WANG Q Q, GU W C, *et al.* Phase dimensions resolving of efficient and stable perovskite light-emitting diodes at high brightness [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(4): 363-370.
- [66] XING Z H, JIN G R, DU Q, *et al.* Ions-induced assembly of perovskite nanocomposites for highly efficient light-emitting diodes with EQE exceeding 30% [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(46): 2406706.
- [67] LIANG Y, ZHANG D L, Jin G, *et al.* Synergetic dual-additive strategy for regulating crystallization and defect passivation of perovskite nanograin toward efficient light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(4): 2402290.
- [68] SUN C J, JIANG Y Z, CUI M H, *et al.* High-performance large-area quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 2207.
- [69] GUO Y W, APERGI S, LI N, *et al.* Phenylalkylammonium passivation enables perovskite light emitting diodes with record high-radiance operational lifetime: the chain length matters [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 644.
- [70] ZHANG Q P, ZHANG D Q, CAO B, *et al.* Improving the operational lifetime of metal-halide perovskite light-emitting diodes with dimension control and ligand engineering [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(12): 8557-8570.
- [71] BAI W H, XUAN T T, ZHAO H Y, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with an external quantum efficiency exceeding 30% [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(39): 2302283.
- [72] ZHONG G C, YUAN G Q, LI B Y, *et al.* High-performance zinc-lead alloy green quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(7): 2402360.
- [73] PENG C C, YAO H T, ALI O, *et al.* Weakly space-confined all-inorganic perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2025, 643(8070): 96-103.
- [74] CHEN D S, SERGEEV A A, ZHANG N, *et al.* Ultralow trap density FAPbBr₃ perovskite films for efficient light-emitting diodes and amplified spontaneous emission [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 2367.
- [75] XING S Y, YUAN Y C, ZHANG G, *et al.* Energy-efficient perovskite LEDs with rec. 2020 compliance [J]. *ACS Energy Lett.*, 2024, 9(8): 3643-3651.
- [76] JIANG M W, LI L, QI Z W, *et al.* Efficient rec. 2020 compliant pure-green mixed-cation perovskite light-emitting diodes with multifunctional co-additives [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(29): 2503683.
- [77] CHI S R, CHEN Y J, LI X L, *et al.* Functional molecule surface infiltration treatment for efficient all-inorganic perovskite light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 514: 162787.



潘俞同(2001–),男,湖南怀化人,硕士研究生,2023年于中国民航大学获得学士学位,主要从事手性钙钛矿的研究。

E-mail: pan_yt2001@163.com



陈江山(1978–),男,湖南邵阳人,博士,研究员,2006年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事半导体光电材料与器件的研究。

E-mail: msjschen@scut.edu.cn