

## 手性稀土卤化物的研究进展

邵天胤, 牛心怡, 赵文凯, 龙官奎\*

(南开大学 材料科学与工程学院 天津市稀土材料与应用重点实验室, 天津 300350)

**摘要:** 手性有机-无机杂化金属卤化物具有圆二色性、圆偏振发光、非线性光学和铁电性等独特的性质, 在圆偏振光电探测、圆偏振发光光源、非线性光学、铁电和压电等领域中展现出广阔的应用前景。然而, 目前大部分手性金属卤化物的研究基于传统金属, 对元素周期表的探索仍有限。稀土金属元素位于元素周期表 $f$ 区, 由于具有独特的电子构型和丰富的能级表现出发射波长覆盖广、发光效率高和可调谐性强等优异特性。将稀土离子引入手性有机-无机杂化金属卤化物, 有望为手性杂化金属卤化物体系的研究注入新的活力与可能。基于此, 本文概述了手性稀土卤化物材料的研究进展, 旨在为进一步拓展该类材料的手性光学、磁学性质的探索及其潜在应用提供有价值的参考。

**关键词:** 手性金属卤化物; 圆偏振发光; 稀土发光材料;  $f-f$ 跃迁;  $d-f$ 跃迁

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260171

CSTR: 32170.14.CJL.20260171

## Research Progress of Chiral Rare-Earth Halides

SHAO Tianyin, NIU Xinyi, ZHAO Wenkai, LONG Guankui\*

(Tianjin Key Lab for Rare Earth Materials and Applications, School of Materials Science and Engineering,  
Nankai University, Tianjin 300350, China)

\* Corresponding Author, E-mail: longgk09@nankai.edu.cn

**Abstract:** Chiral organic-inorganic hybrid metal halides possess unique properties such as circular dichroism, circularly polarized luminescence, nonlinear optics and ferroelectricity, and exhibit broad application prospects in circularly polarized photodetection, circularly polarized light sources, nonlinear optics, ferroelectrics and piezoelectrics. However, most researches on chiral metal halides focus on conventional metal elements, and the exploration of the periodic table remains limited. As  $f$ -block elements, rare earth metals feature distinctive electronic configurations and abundant energy levels, endowing them with superior optical performances including wide emission wavelength coverage, high luminescence efficiency and excellent tunability. The introduction of rare-earth ions into chiral organic-inorganic hybrid metal halides is expected to bring new opportunities and possibilities to this research field. On this basis, this review systematically summarizes the research progress of chiral rare-earth halides, aiming to provide valuable references for the further exploration of their chiroptical and magnetic properties as well as their potential applications.

**Keywords:** chiral metal halides; circularly polarized luminescence; rare-earth luminescent materials;  $f-f$  transition;  $d-f$  transition

### 1 引言

手性是指物体不能与其镜像重合的性质, 它

普遍存在于从分子到宏观尺度的自然界中<sup>[1]</sup>。手性现象不仅在动植物的生命活动中扮演着重要角色, 在制药、农业和其他化学工业中同样具有重要

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(92256202, 52473305, 52541104, 22405111); 南开大学中央高校基本科研业务费(023-63233038); 111计划(B18030)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (92256202, 52473305, 52541104 and 22405111); Fundamental Research Funds for the Central Universities, Nankai University (Grant Number: 023-63233038); 111 Project (B18030)

作用<sup>[2-4]</sup>。手性材料的设计与开发赋予了这类材料丰富且独特的功能,如手性分离、不对称催化和手性识别等<sup>[5-9]</sup>。同时,手性材料表现出光学活性,可优先吸收或发射左旋光或右旋光,进而表现出圆二色性(circular dichroism, CD)或圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)特性<sup>[6]</sup>。近年来,手性光-物质相互作用已成为光学领域的研究前沿。而手性材料的相关研究进一步推动了手性光电子学和自旋电子学领域的发展<sup>[10-16]</sup>。

有机-无机杂化金属卤化物因其载流子扩散距离长、光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)高、可溶液加工性及发射波长可调等性质,在太阳能电池、发光二极管、激光器和探测器等光电应用领域中被广泛研究<sup>[17-21]</sup>。研究人员通过将手性有机分子引入有机-无机杂化金属卤化物体系,成功开发出能够打破空间反演对称性的手性有机-无机杂化金属卤化物材料。这类材料因获得固有的手性性质,而展现出旋光性、圆二色性、压电性、铁电性、热释电性及二次谐波产生等独特性质,极大地扩展了有机-无机杂化金属卤化物的应用范围<sup>[22-29]</sup>,并在圆偏振光光电探测器、圆偏振发光二极管、铁电、压电和非线性光学等前沿领域展现出巨大的应用潜力<sup>[30-38]</sup>。

自2003年Billing团队首次报道手性杂化金属卤化物晶体以来<sup>[39, 40]</sup>,经过二十余年的发展,该领域已积累了大量以传统金属(如 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等)为核心的手性卤化物体系,并在手性光学性质调控、圆偏振光探测、铁电与压电、非线性光学及自旋电子学等方向取得了系列重要进展<sup>[10, 29, 36, 41-49]</sup>。然而,现有研究对元素周期表的探索仍较为局限,对f区稀土金属的关注相对匮乏。区别于传统金属的宽谱带发光,稀土离子凭借外层 $5s^25p^6$ 电子对4f壳层的有效屏蔽,其4f-4f跃迁呈现谱线窄、色纯度高的特征,且发射寿命较长;通过选用不同稀土离子,发光可覆盖紫外至近红外波段<sup>[50, 51]</sup>。此外,部分稀土离子还具有强磁各向异性与显著的磁光活性。因此,将稀土离子引入手性有机-无机杂化金属卤化物体系,有望赋予材料超越现有体系的手性光学与磁学性能,但目前相关研究尚处于起步阶段,对其结构设计规律、手性传递机制及多功能耦合特性的系统梳理仍十分缺乏。基于此,本文对近年来手性稀土卤化物的研究进展进行综述,对其晶体结构、光学性质、

CPL响应及其应用进行了系统地描述,以期为该领域的深入发展提供参考。

## 2 手性稀土卤化物

稀土元素是指门捷列夫元素周期表中一类化学性质相似的元素,具体为钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、和镥(Lu),如图1a所示。稀土离子的跃迁类型主要包括d-f跃迁和f-f跃迁。一般来说,三价稀土离子的4f电子被外部 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子屏蔽,导致窄的4f-4f发射谱线、高的发射色纯度以及毫秒级的发射寿命<sup>[50, 51]</sup>。该类离子一方面可通过下转换发光实现近200%的高量子产率,另一方面可利用上转换机制将低频光子转换为高频光子,如图1b所示。而三价铈离子( $\text{Ce}^{3+}$ )的发射则源于宇称允许的d-f跃迁,因其5d态能量较高,发射波段通常分布在紫外或蓝光区,展现出较短的激发态寿命和可调的发射光谱<sup>[52-55]</sup>。此外,三价稀土离子具有丰富的电子能级,这使其发射谱线丰富且发射可调,可以覆盖从紫外、可见光至红外区全波段范围,如图1c所示。凭借区别于其他金属离子的优异光学特性,稀土离子在发光领域的应用前景愈发受到关注,尤其是对其手性光学性质的探索。目前,手性稀土卤化物材料的相关研究尚处于起步阶段。2024年,Long等人将 $\text{Ce}^{3+}$ 引入手性有机-无机杂化金属卤化物体系并报道了首例基于稀土元素的手性金属卤化物,手性铈基卤化物<sup>[56]</sup>,填补了手性金属卤化物体系在稀土元素研究方面的空白。随后科研人员分别研究了基于三价铕离子( $\text{Eu}^{3+}$ )<sup>[57-59]</sup>,三价铽离子( $\text{Tb}^{3+}$ )<sup>[57, 60-62]</sup>,三价钆离子( $\text{Gd}^{3+}$ )<sup>[63]</sup>和三价镝离子( $\text{Dy}^{3+}$ )<sup>[64]</sup>的手性稀土卤化物的手性光学性质,并对其相关应用进行探索,如图2所示。在合成方法上,该类材料的单晶通常采用蒸发结晶法和反溶剂辅助重结晶法制备。

### 2.1 手性铈基有机-无机杂化金属卤化物

$\text{Ce}^{3+}$ 具有特征的紫外(ultraviolet, UV)发射,并且在地壳中的丰度较高。得益于独特的d-f跃迁, $\text{Ce}^{3+}$ 常作为掺杂离子来调控基质材料的性能,尤其在发光材料领域。例如, $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂的 $\text{LaBr}_3$ 晶体用作X射线成像的高性能闪烁体<sup>[65]</sup>, $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂的YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )用作高功率照明中的荧光粉等<sup>[66, 67]</sup>。因此,将 $\text{Ce}^{3+}$ 优异的光学特性

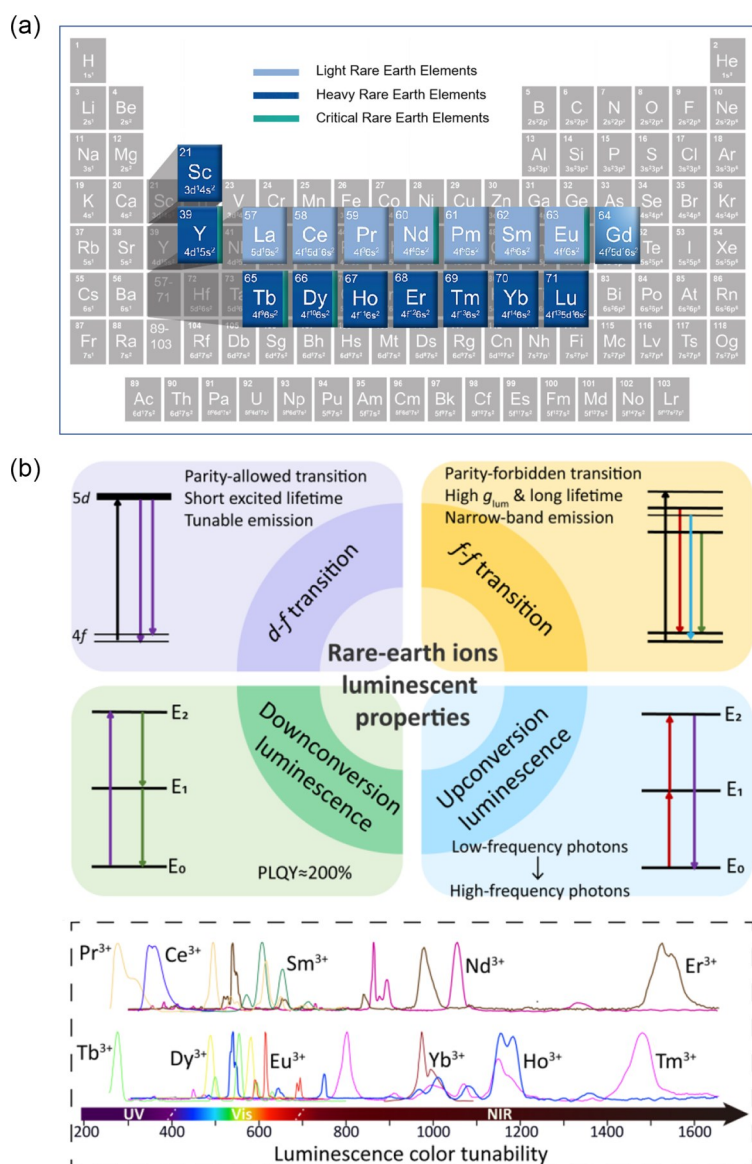


图1 (a)稀土元素的价电子构型<sup>[69]</sup>; (b)稀土离子发光特性的示意图; (c)稀土离子的发光颜色可调性, 从紫外、可见到近红外光区<sup>[53]</sup>。

Fig. 1 (a) Valence electron configurations of rare-earth elements; (b) Schematic illustration for the luminescent properties of the rare-earth ions; (c) Rare-earth ions have wide luminescence color tunability from ultraviolet, visible to near-infrared region.

与手性相结合, 有望实现高效 UV-CPL 材料的开发。

2024 年, Long 和 Du 等首次报道了手性稀土卤化物 (*R/S*-MBA)CeCl<sub>4</sub> · 2CH<sub>3</sub>OH, (*R/S*-MCC, MBA =  $\alpha$ -甲基苄胺)<sup>[56]</sup>, 如图 3a 和 3b 所示。*R/S*-MCC 呈现出镜像对称的晶体结构、CD 信号和 CPL 信号, 证实了手性有机阳离子的手性被成功地传递到了无机铈骨架。特别地, 通过将 Ce<sup>3+</sup> 独特的 *d-f* 跃迁特性与手性相结合, 该手性铈基有机-无机杂化金属卤化物在紫外区展示出高效的圆偏振

发光。这项工作也首次从实验上证实了采用溶液法合成手性稀土卤化物的可行性, 对该类材料的后续开发具有重要的参考价值。

Quan 团队报道了手性稀土卤化物 *R/S*-(C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CeBr<sub>7</sub>, (*R/S*-BMCeBr), 如图 3c 所示<sup>[68]</sup>。

在 365 nm 激发下, *R/S*-BMCeBr 发出明亮的紫外光, 其中, *R/S*-BM<sup>2+</sup> 阳离子提供大量空间位阻促进有机和无机组分的完全分离进而使 *R/S*-BMCeBr 的 PLQYs 提高至 38.8% 和 31.8%。*R/S*-BMCeBr 的镜像对称的 CD 光谱和 CPL 光谱证明了手性



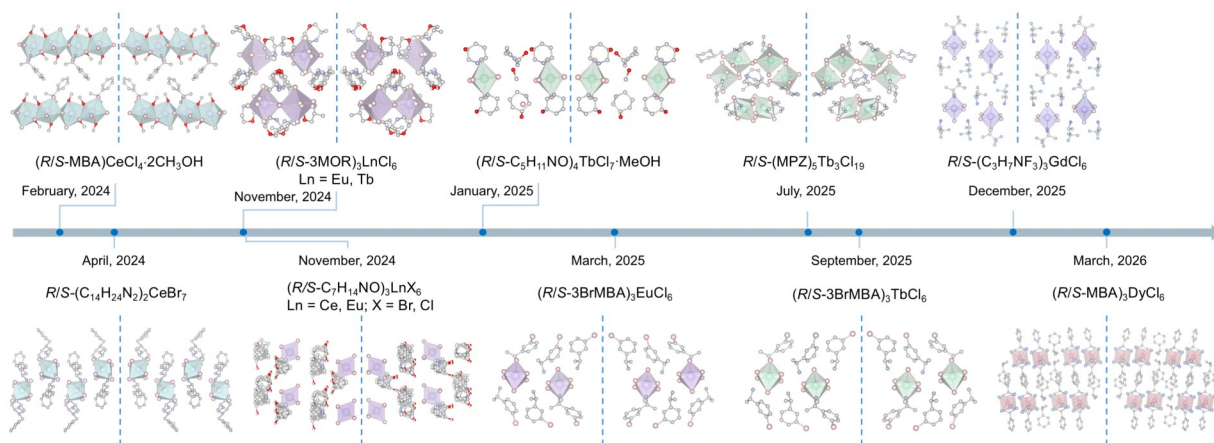
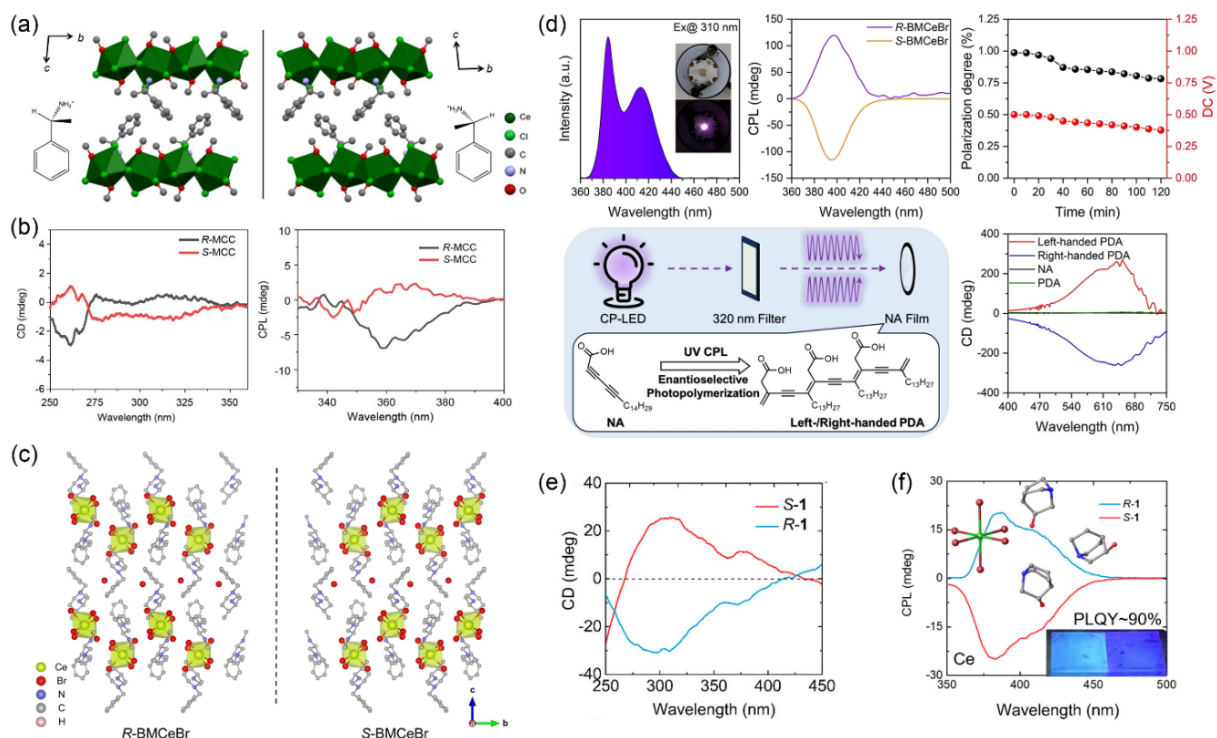
图2 手性稀土卤化物的发展历程<sup>[56-64, 68]</sup>。

Fig. 2 The development history of chiral rare-earth halides.

图3 (a) *R/S*-MCC的晶体结构;(b) *R/S*-MCC的CD和CPL光谱<sup>[56]</sup>;(c) *R/S*-BMCCeBr的晶体结构;(d)利用 *R*-BMCCeBr制备的CP-LED器件的性能<sup>[68]</sup>;(e)和(f) *R/S*-1的CD和CPL光谱<sup>[58]</sup>。Fig. 3 (a) The crystal structures of *R/S*-MCC; (b) The CD and CPL spectra of *R/S*-MCC; (c) The crystal structures of *R/S*-BMCCeBr; (d) The properties of the CP-LED devices fabricated with *R*-BMCCeBr; (e) and (f) The CD and CPL spectra of *R/S*-1.

从手性阳离子向无机骨架的成功传递。基于 *R/S*-BMCCeBr 制备的圆偏振发光二极管 (circularly polarized light-emitting diodes, CP-LED) 发射明亮且均匀的 UV-CPL, 其偏振度在 2 小时内仍能保持在 0.8%。如图 3d 所示, 该 CP-LED 器件发射的 UV-CPL 可以实现 2,4-十九二炔酸 (NA) 分子的高效对映选择性光聚合, 聚合产物的吸收不对称因子 ( $g_{CD}$ ) 值高达  $\pm 3.9 \times 10^{-2}$ , 展示了 *R/S*-BMCCeBr 作为 UV-CPL 光源的巨大潜力。

此外, Mao 团队合成的 (*R/S*- $C_7H_{14}NO$ )<sub>3</sub>CeBr<sub>6</sub> (*R/S*-1), 则展现出高达 90% 的 PLQY<sup>[58]</sup>。如图 3e 和 3f, 类似地, *R/S*-1 展现出镜像对称的 CD 信号, 其 CPL 信号在 383 nm 和 412 nm 处有两个峰值, 其在 387 nm 处得到的发光不对称因子 ( $g_{lum}$ ) 为  $2 \times 10^{-2}$ 。这项研究丰富了手性稀土卤化物的材料库, 并为进一步开发高性能的手性稀土卤化物材料提供了可行策略。

## 2.2 手性铕基有机-无机杂化金属卤化物

一直以来,  $\text{Eu}^{3+}$  因其强的红光发射而为人所熟知。 $\text{Eu}^{3+}$  大的 PLQY 和高的色纯度, 在防伪油墨、彩色电视屏幕、荧光探针等领域引起了广泛的关注<sup>[70-75]</sup>。因此, 构建手性铕基有机-无机杂化金属卤化物有望实现高效和纯红色的 CPL, 并为其进一步应用提供参考价值。

Quan 团队合成的手性铕基有机-无机杂化金属卤化物  $(S/R\text{-}3\text{MOR})_3\text{EuCl}_6$ , ( $S/R\text{-}3\text{MOR}=S/R\text{-}3\text{-甲基}$

吗啉,  $S/R\text{-EuCl}$ )<sup>[57]</sup>, 展现出窄带红光发射。 $S/R\text{-EuCl}$  的光致发光 (photoluminescence, PL) 主峰位于 612 nm, 半峰宽 (FWHM) 为 2.2 nm, PLQY 为 52.0%, 国际照明委员会 (CIE) 色度坐标显示其色纯度为 98.0%。 $S/R\text{-EuCl}$  在 500-700 nm 之间观察到明显镜像对称的 CPL 信号证明了手性的成功传递。如图 4a 和 4b 所示, 基于  $S/R\text{-EuCl}$  制备的器件同样观察到了明亮且窄的红光 CPL 信号, 偏振度为 0.3%, 显示了其作为三维显示器的 CP-LED 光源的应用潜力。

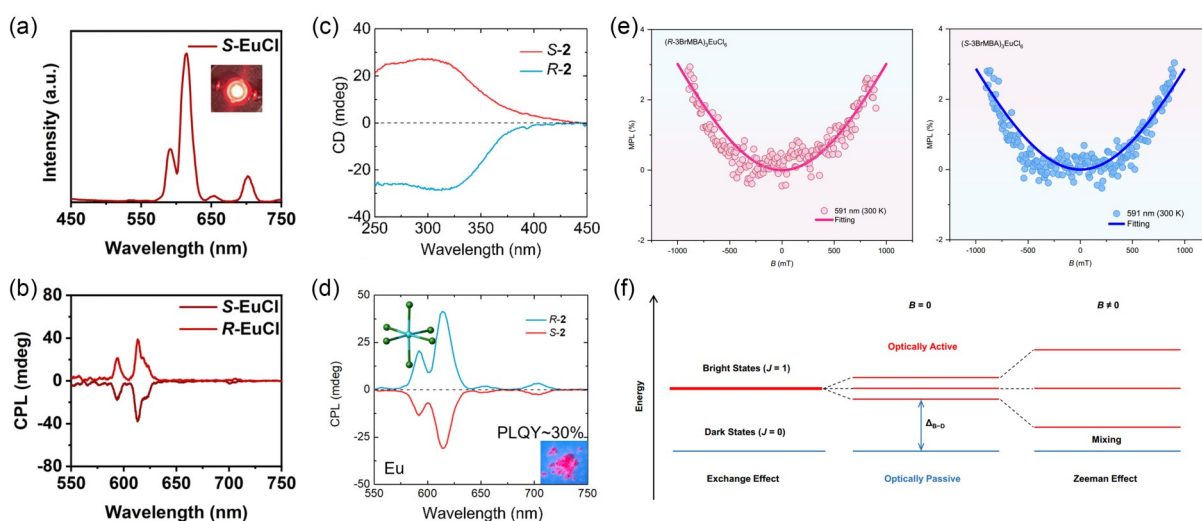


图 4 (a) 基于  $S\text{-EuCl}$  制备的 CP-LED 器件的 PL 光谱; (b) 基于  $S/R\text{-EuCl}$  制备的 CP-LEDs 器件的 CPL 光谱<sup>[57]</sup>; (c) 和 (d)  $R/S\text{-}2$  的 CD 和 CPL 光谱<sup>[58]</sup>; (e) 在 300 K 下的  $(R\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  和  $(S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  的 MPL 测量结果; (f) 有磁场和无磁场时激子态精细结构示意图<sup>[59]</sup>。

Fig. 4 (a) PL spectra of fabricated CP-LED devices based on  $S\text{-Eu}$ ; (b) CPL spectra of the prepared CP-LEDs based on  $S/R\text{-EuCl}$ ; (c) and (d) The CD and CPL spectra of  $R/S\text{-}2$ ; (e) The results of MPL for the  $(R\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  and  $(S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  measured at 300 K; (f) The schematic drawing for the fine structure of exciton states with and without the magnetic field.

Mao 等人报道的  $(R/S\text{-}C_7H_{14}NO)_3\text{EuCl}_6$  ( $R/S\text{-}2$ ) 展现出镜像对称的 CD 和 CPL 信号, 如图 4c 和 4d 所示<sup>[58]</sup>。在 464 nm 激发下,  $R/S\text{-}2$  在 593 nm、612 nm、652 nm 和 701 nm 处观察到红光发射, 测得的 PLQYs 约为 28.8% 和 26.6%。这项研究为开发高性能手性稀土卤化物提供了一种有效策略。

Long 与合作者报道了手性稀土卤化物,  $(R/S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  ( $3\text{BrMBA} = 1\text{-}(3\text{-溴苯基})\text{乙胺}$ )<sup>[59]</sup>。在 465 nm 激发下,  $(R/S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  在 594 nm、614 nm、654 nm 和 704 nm 处观察到了属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f\text{-}4f$  跃迁有关的发射峰, 在 594 nm 处的 FWHM 接近 2 nm, 且 CIE 坐标接近美国国家电视标准委员会 (NTSC) 规定的标准红光区域。 $(R/S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  在室温下表现出较高的 PLQYs, 分别为 56.5% 和 59.8%。 $(R/S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  在 550-

650 nm 范围内具有镜像对称的 CPL 信号, 最大  $g_{\text{lum}}$  可达  $1.84 \times 10^{-2}$ 。此外,  $(R/S\text{-}3\text{BrMBA})_3\text{EuCl}_6$  的光致发光极化度可通过外加磁场有效调控与增强。在该手性铕基卤化物中还观察到了室温下反常的正磁控光致发光 (magneto-photoluminescence, MPL) 现象, 这归因于磁场诱导的塞曼分裂与激子态间的自旋混合, 如图 4e 和 4f 所示。这项研究为构筑高性能的纯红色 CPL 材料提供了一种新思路, 同时也为手性稀土卤化物在手性光电子学和自旋电子学应用领域的发展开辟了道路。

## 2.3 手性铽基有机-无机杂化金属卤化物

在稀土发光离子中,  $\text{Tb}^{3+}$  凭借其特征绿光发射, 高 PLQY 和高色纯度, 成为构建绿色发光材料的理想发光中心<sup>[76-78]</sup>。

Quan 团队报道了一对手性铽基有机-无机杂

化金属卤化物,  $(S/R-3\text{MOR})_3\text{TbCl}_6$ ,  $(S/R-\text{TbCl})$ <sup>[57]</sup>。 $S/R-\text{TbCl}$ 表现出窄带的绿色发射,色纯度高达92.3%,在室温下测得的PLQY高达91%。 $S/R-\text{TbCl}$ 在450-700nm之间表现出强而尖锐的CPL信号

号并在550 nm处获得最大  $g_{\text{lum}}$ , 为  $6.0 \times 10^{-3}$ 。如图5a和5b所示,利用 $S/R-\text{TbCl}$ 制备的偏振度为0.1%的绿色发射型CP-LEDs,展示了其作为三维显示光源的潜力。

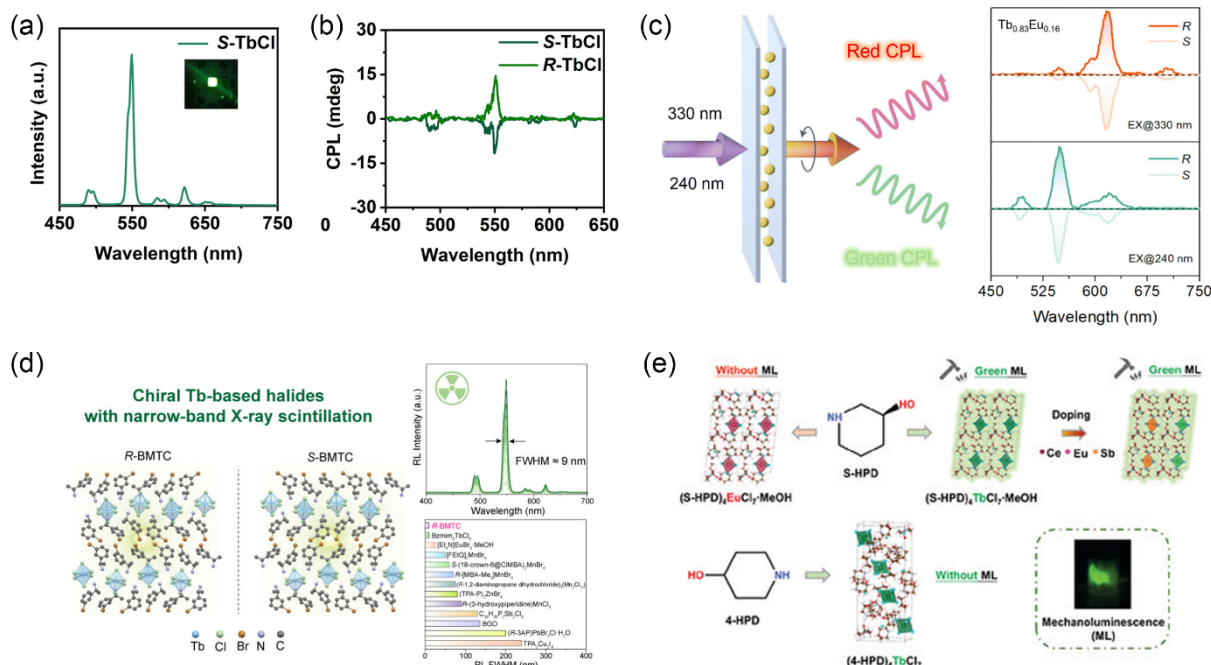


图5 (a)基于 $S-\text{Tb}$ 制备的CP-LED器件的PL光谱;(b)基于 $S/R-\text{TbCl}$ 制备的CP-LEDs器件的CPL光谱<sup>[57]</sup>;(c)不同激发波长下 $R/S-\text{Tb}_{0.83}\text{Eu}_{0.16}$ 的CPL光谱<sup>[60]</sup>;(d)具有窄带X射线闪烁性能的手性铽基有机-无机杂化金属卤化物<sup>[61]</sup>;(e)手性铽基有机-无机杂化金属卤化物的机械发光<sup>[62]</sup>。

Fig. 5 (a) PL spectra of fabricated CP-LED devices based on  $S-\text{Tb}$ ; (b) CPL spectra of the prepared CP-LEDs based on  $S/R-\text{TbCl}$ ; (c) The CPL spectra of  $R/S-\text{Tb}_{0.83}\text{Eu}_{0.16}$  at different excitation wavelengths; (d) Chiral Tb-based organic-inorganic hybrid metal halides for narrow-band X-ray scintillation; (e) Mechanoluminescence from chiral Tb-based organic-inorganic metal halide.

Chen 等人则报道了  $R/S-(\text{MPZ})_3\text{Tb}_3\text{Cl}_{19}$  ( $R/S-\text{Tb}$ ,  $\text{MPZ} = 2\text{-甲基咪唑鎓}$ ),  $R/S-(\text{MPZ})_3\text{Eu}_3\text{Cl}_{19}$  ( $R/S-\text{Eu}$ ) 以及含有不同摩尔比  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的手性有机-无机杂化金属卤化物<sup>[60]</sup>。 $R/S-\text{Tb}$  观察到了与  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 3, 4, 6$ ) 跃迁有关的发射峰, PLQY 最高可达 81.1%。类似地,  $R/S-\text{Eu}$  观察到了与  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 1 - 4$ ) 跃迁相关的发射峰,测得的最大 PLQY 为 36.8%。观察到的  $R/S-\text{Tb}$  和  $R/S-\text{Eu}$  的 CPL 信号均呈现镜像对称的趋势,如图 5c 所示。通过调整含  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  原料的投料比进一步合成的合金卤化物,则表现出随激发波长和材料中  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的含量变化而变化的 CPL 信号,可以实现绿色、黄色、橙色和红色的可调发射并进一步展示了其作为荧光防伪材料的潜力。

Long 等人设计并构筑了新型的手性铽基有机-无机杂化金属卤化物  $(R/S-3\text{BrMBA})_3\text{TbCl}_6$  ( $R/S-$

**BMTC**), 如图 5d 所示<sup>[61]</sup>。在 379 nm 激发下,  $R/S-\text{BMTC}$  分别在 490 nm, 549 nm, 585 nm, 623 nm 处观察到与  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 6-3$ ) 跃迁相关的发射峰,位于 549 nm 处的发射峰的 FWHM 小于 4 nm, 其 CIE 坐标为 (0.29, 0.64), 属于绿光发射区域。 $R/S-\text{BMTC}$  的 PLQYs 分别为 45.9% 和 42.4%。在 450 nm-650 nm 范围内,  $R/S-\text{BMTC}$  呈现出镜像对称的 CPL 信号, 最大  $g_{\text{lum}}$  为  $4.99 \times 10^{-3}$ 。除了研究该手性铽基金属卤化物的手性光学性质之外, 该工作还进一步评估了其作为闪烁体的应用潜力。 $R-\text{BMTC}$  表现出良好的 X 射线闪烁特性, 如较高的辐射发光强度、窄的辐射发光 (~9 nm)、 $50.3 \mu\text{Gy s}^{-1}$  的低检测限以及出色的辐照稳定性。这项研究为开发窄带 X 射线闪烁体材料提供了一种可行策略, 从而推动了手性稀土卤化物在光电应用领域的研究进展。



Liu 团队制备了首个具有显著机械发光性能的手性钽基有机-无机杂化金属卤化物,  $(R/S-C_5H_{11}NO)_4TbCl_7 \cdot MeOH$ ,  $(R/S-HPDTbCl)^{[62]}$ 。  $R/S-HPDTbCl$  展现出明亮的绿光发射, PLQY 高达 100%, 高于先前报道的机械发光材料。同时, 当受到压力作用时,  $R/S-HPDTbCl$  晶体及其聚合物基复合膜仍能显示出与 PL 相同的发射信号, 如图 5e 所示。通过进一步分析发现, 这种机械发光行为与分子堆积有关, 由于在分子堆积中缺乏用于产生压电效应的对称中心, 裂纹表面上的电荷积累增强了电子轰击作用, 甚至直接激发发光中心, 从而提高了表现出机械发光性质的可能性。此外,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  和  $Sb^{3+}$  掺杂的  $S-HPDTbCl$  晶体在刮擦或研磨时仍发射可归因于  $Tb^{3+}$  的绿光发射, 表明机械发光行为仅与  $Tb^{3+}$  相关。这项研究不仅证实了分子几何结构和金属离子在杂化金属卤化物中实现高效机械发光过程中起到的关键作用, 也为其在应力检测、结构损伤监测和防伪加密的潜在应用提供了参考。

## 2.4 手性钽基有机-无机杂化金属卤化物

$Gd^{3+}$  的电子组态为  $(Xe)4f^7$ , 其  $4f$  轨道处于半满稳定构型, 这使其具有特殊的磁学和光学性

质<sup>[79, 80]</sup>。  $Gd^{3+}$  具有最大的基态总自旋量子数, 是稀土离子中顺磁性最强的离子之一。由于  $Gd^{3+}$  缺乏低位能级使其  $4f-4f$  跃迁能够发生在紫外 B (ultra-violet B, UVB, 280 nm-320 nm) 区。因此, 将  $Gd^{3+}$  与手性结构结合, 开发手性钽基有机-无机杂化金属卤化物有望克服传统手性金属卤化物材料固有的带隙限制, 使在 UVB 区域实现高效的 CPL 响应成为可能。

Long 课题组成功合成了手性钽基有机-无机杂化金属卤化物  $(R/S-C_3H_7NF_3)_3GdCl_6$  ( $R/S-3F-Gd$ )<sup>[63]</sup>。如图 6a, 在 274 nm 激发下,  $R/S-3F-Gd$  在 UVB 区显示出与  $Gd^{3+}$  的  $^6P_{5/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  和  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  跃迁有关的发射峰, 其 FWHM 窄至 3.03 nm, PLQY 高达 18.24%。  $R/S-3F-Gd$  具有明显镜像对称的 CPL 信号, 且与目前报道的 UV-CPL 材料相比, 其 FWHM 很窄, 如图 6b 和 6c 所示。在 312 nm 处计算的  $R/S-3F-Gd$  的  $g_{lum}$  约为  $1.54 \times 10^{-3}$ 。如图 6d 所示, 基于  $R/S-3F-Gd$  粉末制备的 CP-LED 器件同样在 UVB 区实现了强的 CPL 信号, 证实了  $R/S-3F-Gd$  具有作为 UVB-CPL 光源的应用潜力。而  $R/S-3F-Gd$  的 CPL 信号在外加磁场下还可被进一步调节, 如图 6f。该研究为 UVB 区圆偏振发光材

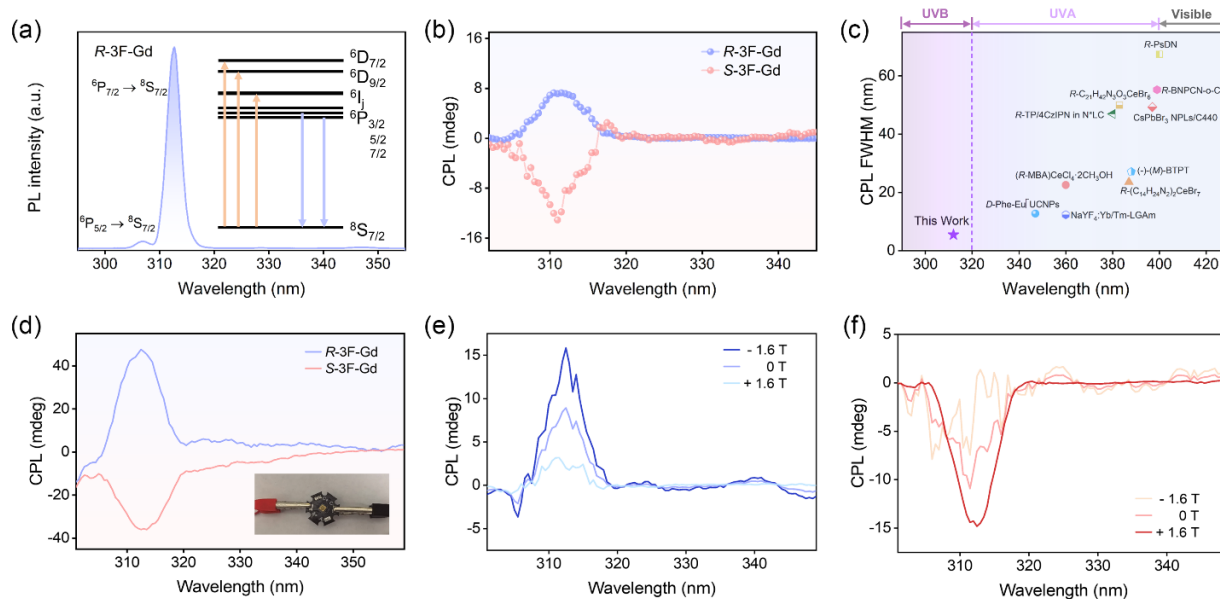


图 6 (a) 274 nm 激发下  $R-3F-Gd$  的 PL 光谱; (b)  $R/S-3F-Gd$  的 CPL 光谱; (c) 文献报道的 UV-CPL 材料与  $R/S-3F-Gd$  的发射波长及 FWHM 的对比图; (d) 涂覆  $R/S-3F-Gd$  的 LED 器件的 CPL 光谱; (e) 和 (f) 室温下  $R/S-3F-Gd$  在外加磁场下的 CPL 光谱<sup>[63]</sup>。

Fig. 6 (a) The PL spectra of  $R-3F-Gd$  under excitation at 274 nm; (b) The CPL spectra of  $R/S-3F-Gd$ ; (c) Comparison between the emission wavelength and FWHM of the UV-CPL materials reported in literatures and  $R/S-3F-Gd$ ; (d) The CPL spectra of the LED chips coated with  $R/S-3F-Gd$ ; (e) and (f) The room temperature CPL spectra of  $R/S-3F-Gd$  under the external magnetic field of  $\pm 1.6$  T.

料的开发提供了独特且高效的设计策略,并为高性能 UVB-CPL 光源的实现提供了参考。

## 2.5 手性镝基有机-无机杂化金属卤化物

$\text{Dy}^{3+}$  在可见光区至近红外区具有丰富的能级,因此常在广泛的光谱范围内表现出尖锐且窄带的特征发射峰<sup>[81, 82]</sup>。另一方面, $\text{Dy}^{3+}$ 拥有较大的磁矩,可在低温下表现出单分子磁体行为,因此科研人员常利用其开发新的磁光材料,如单分子磁体和手性簇等<sup>[83-87]</sup>。

Long 等人将  $\text{Dy}^{3+}$  与手性相结合,成功合成了手性镝基有机-无机杂化金属卤化物( $R/S$ -MBA)<sub>3</sub> $\text{DyCl}_6$  ( $R/S$ -Dy),打破传统手性金属卤化物固有的带隙限制,同时实现了高效的 CPL 响应和磁光活性<sup>[64]</sup>。 $R/S$ -Dy 的紫外-可见吸收光谱显示出丰富的与  $\text{Dy}^{3+}$  的  $4f$ - $4f$  跃迁有关的吸收峰。在  $\pm 1.6$  T 的外部磁场下, $R/S$ -Dy 的表观 CD 信号可以实现翻转,其强的磁圆二色(magnetic circular dichroism, MCD)信号与  $\text{Dy}^{3+}$  的  $4f$ - $4f$  跃迁有关,如图 7a

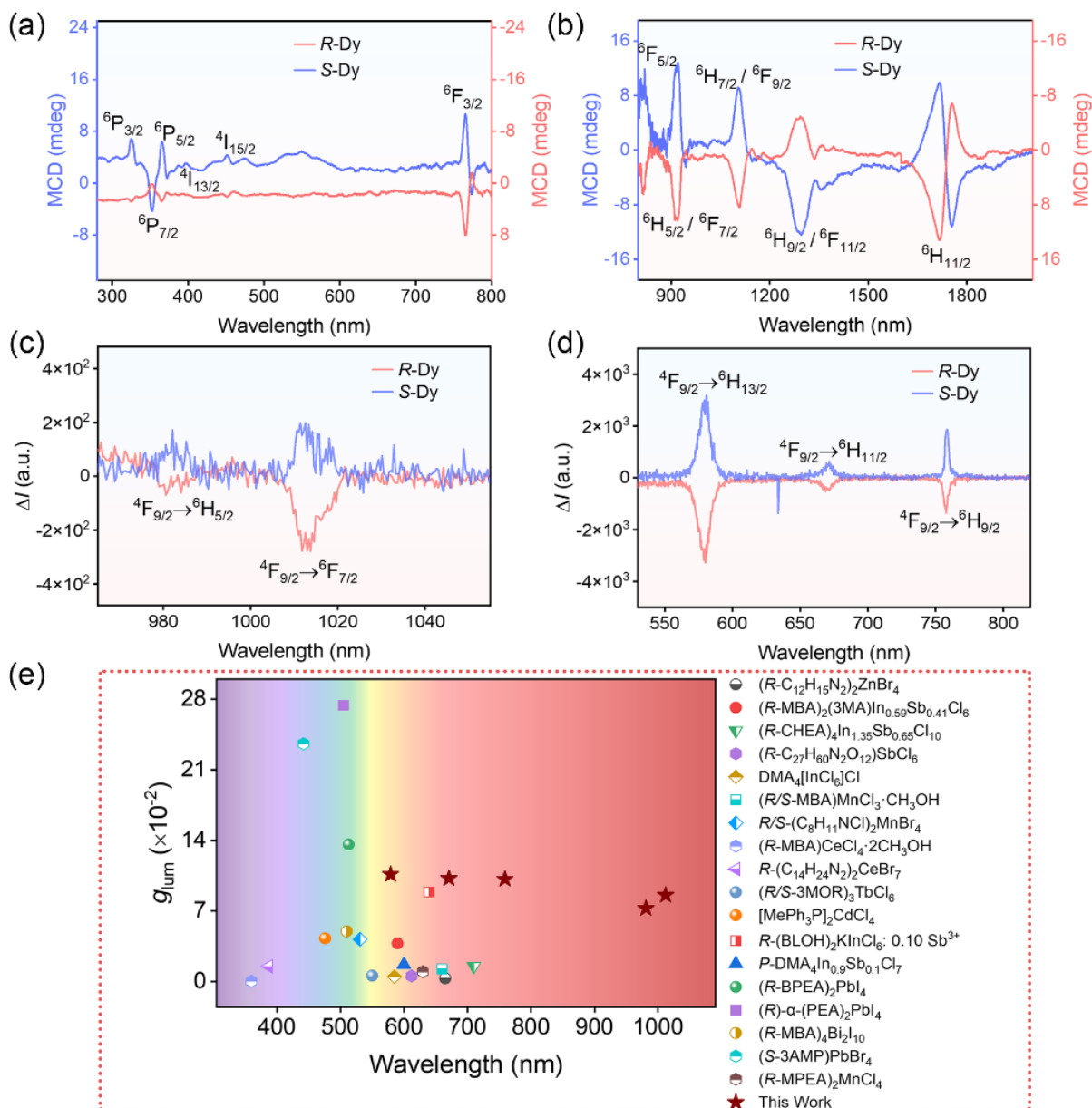


图 7 (a)和(b)在可见光区和近红外区  $R/S$ -Dy 的 MCD 光谱;(c)和(d)在可见光区和近红外区  $R/S$ -Dy 的 CPL 光谱;(e)文献中具有代表性的手性有机-无机杂化金属卤化物的  $|g_{lum}|$  与  $R/S$ -Dy 的比较<sup>[64]</sup>。

Fig. 7 (a)and(b)The MCD spectra of  $R/S$ -Dy in the visible and NIR region;(c)and(d)The CPL spectra of  $R/S$ -Dy in the visible and near-infrared region;(e)The comparison of the  $|g_{lum}|$  of representative chiral organic-inorganic hybrid metal halides in literatures and  $R/S$ -Dy.



和 7b。计算的  $R/S$ -Dy 在 1.6 T 磁场下的吸收不对称因子 ( $g_{MCD}$ ) 结果显示,  $g_{MCD}$  最大值在 1716 nm 处, 为  $1.01 \times 10^{-3}$ 。得益于  $Dy^{3+}$  在可见光区至近红外区丰富的跃迁能级,  $R/S$ -Dy 在 500 nm-1100 nm 光谱范围内展现出 CPL 信号, 如图 7c 和 7d 所示。这些信号分别与  $Dy^{3+}$  的  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (579 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (671 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}/^4F_{11/2}$  (759 nm) 和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  (981 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$  (1015 nm) 跃迁有关, 其  $g_{lum}$  在 981 nm 处为  $7.28 \times 10^2$ , 在 1015 nm 处为  $8.58 \times 10^2$ , 如图 7e 所示。该工作为进一步探索手性稀土卤化物在近红外区的独特手性光学性质提供了参考。

### 3 总结与展望

通过在手性有机-无机杂化金属卤化物体系中引入特定的稀土离子 (如  $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ ) 构建手性稀土卤化物材料, 可以有效调控材料的手性光学特性, 如获得色纯度更高的红光或绿光发射, 获得特定波段的光信号和磁光特性等, 同时这些材料还拥有较高的 PLQY 和  $g_{lum}$  值。此外, 研究结果显示这些材料还有望进一步应用于温度测量、X 射线闪烁体、CPL 光源等领域。稀土离子与手性结构的结合, 可以赋予手性有机-无机杂化金属卤化物更丰富的光学与磁学特性, 推动其在光电领域的多元化应用。

然而, 手性稀土卤化物的研究仍然存在诸多瓶颈有待突破。与传统手性金属卤化物相比, 稀土体系在发光色纯度上具有显著优势, 其  $f-f$  跃迁

赋予的极窄发射线宽远优于大多数非稀土体系, 但在  $|g_{lum}|$  和 PLQY 方面整体仍有差距, 传统体系的  $|g_{lum}|$  最高已达  $1.04^{[88]}$ 、PLQY 可达 100%<sup>[89]</sup>, 而稀土体系受制于  $f-f$  跃迁截面小的固有特性, 手性诱导的程度有待进一步提升。在稳定性方面, 现有手性稀土卤化物对湿度的耐受性相对较差, 是制约其走向实际应用的重要瓶颈之一。稀土离子种类繁多、性质各异, 如何通过合理的化学设计将特定稀土离子定向引入手性晶格的目标格位, 进而精准调控 CPL 波长与发光效率, 目前仍缺乏有效的实验调控手段。基于  $f-f$  跃迁窄线宽、长寿命的固有优势, 能否在手性有机-无机杂化金属卤化物中实现圆偏振受激辐射放大, 也是极具前景但尚待突破的前沿方向。此外, 具有强磁光活性的稀土离子 (如  $Gd^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ ) 与手性结构的协同耦合是否能诱导新型手性磁光效应, 目前在实验层面鲜有系统探索, 现有工作 (如  $R/S$ -3F-Gd 和  $R/S$ -Dy) 初步观察到外加磁场对 CPL 和 MCD 信号的调控, 为这一方向奠定了基础, 有望开辟手性光电材料在自旋电子学与磁光器件领域的新疆域。

期望在不久的将来, 手性稀土卤化物可以在圆偏振光电子器件、高灵敏度传感器、信息加密与存储等领域扮演更重要的角色, 为手性光电材料的发展提供新的方向与支撑。

本文专家审稿意见和作者回复内容下载地址: [http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2026\\*\\*\\*\\*\\*\(2026\\*\\*\\*\\*为文章稿号\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2026*****(2026****为文章稿号))。

### 参 考 文 献:

- [1] LIU M, ZHANG L, WANG T. Supramolecular chirality in self-assembled systems [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(15): 7304-7397.
- [2] GONG W, CHEN Z, DONG J, et al. Chiral metal-organic frameworks [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(9): 9078-9144.
- [3] NGUYEN L A, HE H, PHAM-HUY C. Chiral drugs: an overview [J]. *Int. J. Biomed. Sci.*, 2006, 2(2): 85-100.
- [4] VANTOMME G, CRASSOUS J. Pasteur and chirality: A story of how serendipity favors the prepared minds [J]. *Chirality*, 2021, 33(10): 597-601.
- [5] MORROW S M, BISSETTE A J, FLETCHER S P. Transmission of chirality through space and across length scales [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12(5): 410-419.
- [6] ZHANG Y, YU S, HAN B, et al. Circularly polarized luminescence in chiral materials [J]. *Matter*, 2022, 5(3): 837-875.
- [7] YOSHIDA H, EHARA M, PRIYAKUMAR U D, et al. Enantioseparation and chiral induction in  $Ag_{29}$  nanoclusters with intrinsic chirality [J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(9): 2394-2400.
- [8] LI S, VEKSLER M, XU Z, et al. Self-assembly of earth-abundant supraparticles with chiral interstices for enantioselective photocatalysis [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(4): 1405-1412.
- [9] OEHLER S, LUCARONI L, MIGLIORINI F, et al. A DNA-encoded chemical library based on chiral 4-amino-proline en-

- ables stereospecific isozyme-selective protein recognition [J]. *Nat. Chem.*, 2023, 15(10):1431-1443.
- [ 10 ] LONG G, JIANG C, SABATINI R, *et al.* Spin control in reduced-dimensional chiral perovskites [J]. *Nat. Photon.*, 2018, 12(9):528-533.
- [ 11 ] VANORMAN Z A, KITZMANN W R, REPONEN A-P M, *et al.* Chiral light – matter interactions in solution-processable semiconductors [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2025, 9(4):208-223.
- [ 12 ] 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.
- [ 13 ] MA W, XU L, DE MOURA A F, *et al.* Chiral inorganic nanostructures [J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(12):8041-8093.
- [ 14 ] FURLAN F, MORENO-NARANJO J M, GASPARINI N, *et al.* Chiral materials and mechanisms for circularly polarized light-emitting diodes [J]. *Nat. Photon.*, 2024, 18(7):658-668.
- [ 15 ] GONG Z L, DAN T X, CHEN J C, *et al.* Boost the circularly polarized phosphorescence of chiral organometallic platinum complexes by hierarchical assembly into fibrillar networks [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(25):e202402882.
- [ 16 ] NABEI Y, YANG C, SUN H, *et al.* Orbital Seebeck effect induced by chiral phonons [J]. *Nat. Phys.*, 2026, 22(2):245-251.
- [ 17 ] LI X, HOFFMAN J M, KANATZIDIS M G. The 2D halide perovskite rulebook: how the spacer influences everything from the structure to optoelectronic device efficiency [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(4):2230-2291.
- [ 18 ] RAHAMAN M Z, GE S, LIN C H, *et al.* One-dimensional molecular metal halide materials: structures, properties, and applications [J]. *Small Struct.*, 2021, 2(4):2000062.
- [ 19 ] 王猛, 马壮壮, 陈旭, 等. 无铅铜基卤化物  $\text{Rb}_2\text{CuBr}_3$  的合成与发光特性液晶与显示 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1):134-140.
- WANG M, MA Z Z, CHEN X, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of lead-free copper-based halide  $\text{Rb}_2\text{CuBr}_3$  [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Dis.*, 2021, 36(1):134-140. (in Chinese)
- [ 20 ] 赵电龙, 李天姝, 徐巧玲, 等. 卤化物钙钛矿光伏材料的优化设计研究进展 [J]. *中国光学*, 2019, 12(5):964-992.
- ZHAO D L, LI T S, XU Q L, *et al.* Recent research progress on optimal design of halide perovskite photovoltaic materials [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2019, 12(5):964-992. (in Chinese)
- [ 21 ] 陈捷达, 李东栋, 朱绪飞. 柔性钙钛矿电池的机械稳定性提升策略 [J]. *光学精密工程*, 2022, 30(19):2332-2352.
- CHEN J D, LI D D, ZHU X F, *et al.* Strategy of improving mechanical stability of flexible perovskite solar cells [J]. *Opt. Precis. Eng.*, 2022, 30(19):2332-2352. (in Chinese)
- [ 22 ] SHI C M, LU H, WANG J Y, *et al.* Stepwise amplification of circularly polarized luminescence in indium-based metal halides by regulating their structural dimension [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16:1505.
- [ 23 ] MA J, WANG H, LI D. Recent progress of chiral perovskites: materials, synthesis, and properties [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(26):2008785.
- [ 24 ] WEI Q, NING Z. Chiral perovskite spin-optoelectronics and spintronics: toward judicious design and application [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3(9):1266-1275.
- [ 25 ] ZHAI L, YUAN J, HUANG J, *et al.* Efficient circularly polarized luminescence from Mn – Br hybrid perovskite assembled by achiral architectures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(23):e202425543.
- [ 26 ] YAO J, WANG Z, HUANG Y, *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.
- [ 27 ] SUN B, LU H, YANG D, *et al.* Magnetic organic – inorganic hybrid halide perovskites: fundamental physics, properties, and applications [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(25):22576-22599.
- [ 28 ] CHEN G, LIU X, AN J, *et al.* Nucleation-mediated growth of chiral 3D organic – inorganic perovskite single crystals [J]. *Nat. Chem.*, 2023, 15(11):1581-1590.
- [ 29 ] BAI J, WANG H, MA J, *et al.* Wafer-scale patterning integration of chiral 3D perovskite single crystals toward high-performance full-stokes polarimeter [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(27):18771-18780.
- [ 30 ] LONG G, SABATINI R, SAIDAMINOV M I, *et al.* Chiral-perovskite optoelectronics [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5(6):423-439.
- [ 31 ] LU H, VARDENY Z V, BEARD M C. Control of light, spin and charge with chiral metal halide semiconductors [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2022, 6(7):470-485.

- [ 32 ] BABU R, HEGER J E, DUTTA T, *et al.* Chiral molecules in action: chemistry of chiral perovskite and perovskite-Inspired materials [J]. *ACS Energy Lett.*, 2025, 10(11):5703-5721.
- [ 33 ] KWON B, PARK J, CHOI W, *et al.* Ligand-driven chirality in perovskites for advanced optoelectronics [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2025, 17(39):54356-54379.
- [ 34 ] CHENG P, WANG Y, WANG P, *et al.* Internally and externally induced chiral hybrid metal halide materials for advanced chiroptoelectronic applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2026, 55(4):2024-2069.
- [ 35 ] WANG L, XUE Y, CUI M, *et al.* A chiral reduced-dimension perovskite for an efficient flexible circularly polarized light photodetector [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(16):6504-6512.
- [ 36 ] XIONG R G, LU S Q, ZHANG Z X, *et al.* A chiral thermochromic ferroelastic with seven physical channel switches [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(24):9574-9578.
- [ 37 ] ZHU Z K, ZHU T, YOU S, *et al.* Chiral-achiral cations intercalation induced lead-free chiral-polar hybrid perovskites enable self-powered X-Ray and ultraviolet - visible - near-infrared photo detection [J]. *Small*, 2023, 20(12):2307454.
- [ 38 ] LI M, WANG Y, YANG L, *et al.* Circularly polarized radioluminescence from chiral perovskite scintillators for improved X-ray imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(37):e202208440.
- [ 39 ] BILLING D G, LEMMERER A. Bis[(S)-[beta]-phenethylammonium] tribromoplumbate(II) [J]. *Acta Cryst. E*, 2003, 59(6):m381-m383.
- [ 40 ] BILLING D G, LEMMERER A. Synthesis and crystal structures of inorganic - organic hybrids incorporating an aromatic amine with a chiral functional group [J]. *CrystEngComm*, 2006, 8(9):686-695.
- [ 41 ] DANG Y, LIU X, CAO B, *et al.* Chiral halide perovskite crystals for optoelectronic applications [J]. *Matter*, 2021, 4(3):794-820.
- [ 42 ] SONG T, WANG C Q, LU H, *et al.* Achieving strong circularly polarized luminescence through cascade cationic insertion in lead-free hybrid metal halides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(21):e202400769.
- [ 43 ] SON J, JANG G, MA S, *et al.* Boosted chirality transfer in 2D perovskites through structural isomer-driven halogen - halogen interaction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(2):2413041.
- [ 44 ] ZHENG H, GHOSH A, SWAMYNADHAN M J, *et al.* Chiral multiferroicity in two-dimensional hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15:5556.
- [ 45 ] CAI W, QIN J, PANG T, *et al.* Chirality induced crystal structural difference in metal halide composites [J]. *Adv. Optical Mater.*, 2022, 10(16):2102140.
- [ 46 ] YAO L, NIU G, LI J, *et al.* Circularly polarized luminescence from chiral tetranuclear copper(I) iodide clusters [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(4):1255-1260.
- [ 47 ] LI J, LUO Q, WEI J, *et al.* Circularly polarized luminescence induced by hydrogen-bonding networks in a one-dimensional hybrid manganese(II) chloride [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(24):e202405310.
- [ 48 ] LIU D Y, LI H Y, HAN R P, *et al.* Multiple stimuli-responsive luminescent chiral hybrid antimony chlorides for anti-counterfeiting and encryption applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(36):e202307875.
- [ 49 ] HAN X, CHENG P, YANG H, *et al.* Supramolecular assembly enhanced linear and nonlinear chiroptical properties of chiral manganese halides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(7):e202419776.
- [ 50 ] BISPO-JR A G, OLIVEIRA N A, DIOGENIS I M S, *et al.* Perspectives and challenges in circularly polarized luminescence of lanthanide(III) complexes: from solution-based systems to solid-state applications [J]. *Coordin. Chem. Rev.*, 2025, 523:216279.
- [ 51 ] 李焕荣, 王天任. 基于稀土配合物和离子液体的新型稀土发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2018, 39(4):425-439.
- LI H R, WANG T R. Research progress on the novel rare earth luminescent materials based on rare earth complexes and ionic liquids [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(4):425-439. (in Chinese)
- [ 52 ] LIANG L, CHEN J, SHAO K, *et al.* Controlling persistent luminescence in nanocrystalline phosphors [J]. *Nat. Mater.*, 2023, 22(3):289-304.
- [ 53 ] ZHANG H. The new family member of chiral perovskites: rare-earth-based chiral metal halides [J]. *Sci. Sin. Chim.*, 2025, 55(2):299-301.
- [ 54 ] 胡强, 白雪, 宋宏伟. 稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的光学性质和应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1):8-25.

- HU Q, BAI X, SONG H W. Rare earth ion doped perovskite nanocrystals[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022,43(1):8-25. (in Chinese)
- [55] 宋宏伟. 稀土掺杂氧化物纳米发光材料研究 [J]. 发光学报, 2008,29(6):921-936.
- SONG H W. Recent developments on rare earth doped oxide nanocrystals[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008,29(6):921-936. (in Chinese)
- [56] NIU X, ZENG Z, WANG Z, *et al.* The first chiral cerium halide towards circularly-polarized luminescence in the UV region [J]. *Sci. China Chem.*, 2024,67(6):1961-1968.
- [57] ZHANG Y, WEI Y, LI C, *et al.* Efficient circularly polarized luminescence from zero-dimensional terbium- and europium-based hybrid metal halides [J]. *Chem. Comm.*, 2025,61(1):85-88.
- [58] CHEN C, CHEN J, CHEN Z, *et al.* Chiral rare-earth (Ce, Eu) metal halides with bright circularly polarized luminescence [J]. *Inorg. Chem.*, 2024,63(46):21801-21805.
- [59] NIU X, LI Y, LU H, *et al.* Chiral europium halides with high-performance magnetic field tunable red circularly polarized luminescence at room temperature [J]. *Nat. Commun.*, 2025,16:2525.
- [60] CHEN C, LUO Z, ZHANG M, *et al.* Tuning the visible circularly polarized luminescence in highly emissive chiral terbium and europium chlorides [J]. *Dalton Trans.*, 2025,54(33):12658-12666.
- [61] NIU X, LU H, ZHANG B, *et al.* Chiral terbium halide for narrow-band X-ray scintillation [J]. *Nano Lett.*, 2025,25(39):14420-14426.
- [62] ZHAO H, YANG X, BAI Y, *et al.* Mechanoluminescence from organic - inorganic metal halide perovskite derivative [J]. *Adv. Sci.*, 2025,12(9):2414588.
- [63] SHAO T, ZHAO W, NIU X, *et al.* Chiral gadolinium halides with narrow ultraviolet B circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026,65(6):e16078.
- [64] SHAO T, NIU X, ZENG X, *et al.* Chiral dysprosium halides with strong magneto-optical activity and circularly polarized luminescence in the near-infrared region [J]. *CCS Chem.*, 2026,doi:10.31635/ccschem.026.202507067.
- [65] NIKL M, YOSHIKAWA A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection [J]. *Adv. Optical Mater.*, 2015,3(4):463-481.
- [66] XIA Z, MEIJERINK A. Ce<sup>3+</sup>-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017,46(1):275-299.
- [67] ZENG Z, XU Y, ZHANG Z, *et al.* Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020,49(4):1109-1143.
- [68] LI C, WEI Y, ZHANG Y, *et al.* Efficient ultraviolet circularly polarized luminescence in zero-dimensional hybrid cerium bromides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024,63(26):e202403727.
- [69] LIN B, ZHANG Y, LI W, *et al.* Recent advances in rare earth compounds for lithium - sulfur batteries [J]. *eScience*, 2024,4(3):100180.
- [70] BINNEMANS K. Interpretation of europium(III) spectra [J]. *Coordin. Chem. Rev.*, 2015,295:1-45.
- [71] ZHENG B, FAN J, CHEN B, *et al.* Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials [J]. *Chem. Rev.*, 2022,122(6):5519-5603.
- [72] WANG C F, SHI C, ZHENG A, *et al.* Achieving circularly polarized luminescence and large piezoelectric response in hybrid rare-earth double perovskite by a chirality induction strategy [J]. *Mater. Horiz.*, 2022,9(9):2450-2459.
- [73] ZHONG Y, WU Z, ZHANG Y, *et al.* Circularly polarized luminescence of lanthanide complexes: From isolated individuals, discrete oligomers, to hierarchical assemblies [J]. *InfoMat*, 2023,5(3):e12392.
- [74] REN Y, CHEN Z, HU H, *et al.* FRET endows rare earth Eu(III) complex with stable ultra-dissymmetry and narrowband circularly polarized luminescence [J]. *Sci. China Mater.*, 2024,68(3):879-887.
- [75] WANG N, XU Z J, NI H F, *et al.* Molecular engineering regulation achieving out-of-plane polarization in rare-earth hybrid double perovskites for ferroelectrics and circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024,63(39):e202409796.
- [76] WANG L, TU D, LI C, *et al.* Engineering trap distribution to achieve multicolor persistent and photostimulated luminescence from ultraviolet to near-infrared II [J]. *Matter*, 2023,6(12):4261-4273.
- [77] ZHAO H, WANG Q, WEN Z, *et al.* Excitation wavelength-dependent fluorescence of a lanthanide organic metal halide



- cluster for anti-counterfeiting applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(52):e202316336.
- [ 78 ] BAI T, WANG Q, BAI Y, *et al.* From dopant to host: solution synthesis and light-emitting applications of organic-inorganic lanthanide-based metal halides [J]. *Small Struct.*, 2024, 5(7):2400096.
- [ 79 ] XU Q, LIU B, YE M, *et al.* Gd(OH)F<sub>2</sub>: a promising cryogenic magnetic refrigerant [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(30):13787-13793.
- [ 80 ] ZHENG X Y, JIANG Y H, ZHUANG G L, *et al.* A gigantic molecular wheel of {Gd<sub>140</sub>} : a new member of the molecular wheel family [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(50):18178-18181.
- [ 81 ] BIJU S, GOPAKUMAR N, BÜNZLI J C G, *et al.* Brilliant photoluminescence and triboluminescence from ternary complexes of Dy<sup>III</sup> and Tb<sup>III</sup> with 3-Phenyl-4-propanoyl-5-isoxazonolate and a bidentate phosphine oxide coligand [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(15):8750-8758.
- [ 82 ] KAMINSKII A A, GRUBER J B, BAGAEV S N, *et al.* Optical spectroscopy and visible stimulated emission of Dy<sup>3+</sup> ions in monoclinic  $\alpha$ -KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and  $\alpha$ -KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(12).
- [ 83 ] WANG Y X, LU P, SU D, *et al.* A chiral dysprosium perovskite-like molecular ferroelectric [J]. *CCS Chem.*, 2025, 7(8):2475-2481.
- [ 84 ] KANG T D, STANDARD E C, ROGERS P D, *et al.* Far-infrared spectra of the magnetic exchange resonances and optical phonons and their connection to magnetic and dielectric properties of Dy<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(14):144112.
- [ 85 ] LI C Y, XU H, CHENG P M, *et al.* From helices to crystals: multiscale representation of chirality in double-helix structures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(40):22176-22183.
- [ 86 ] CHEN J N, ZHANG S, HU S X, *et al.* Homocentric chirality and magnetism enable strong NIR magneto-optical activity in a chiral DyFe<sub>3</sub> cluster [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, 148(9):9851-9859.
- [ 87 ] MA Y J, HU J X, HAN S D, *et al.* Manipulating on/off single-molecule magnet behavior in a Dy(III)-based photochromic complex [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(5):2682-2689.
- [ 88 ] LIU S, KEPENEKIAN M, BODNAR S, *et al.* Bright circularly polarized photoluminescence in chiral layered hybrid lead-halide perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(35):eadh5083.
- [ 89 ] SONG T, WANG C-Q, LU H, *et al.* Achieving strong circularly polarized luminescence through cascade cationic insertion in lead-free hybrid metal halides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(21):e202400769.



邵天胤(1996—),女,吉林长春人,博士研究生,2022年于吉林大学获得硕士学位,主要从事手性稀土卤化物的研究。

E-mail: 1120220587@mail. nankai. edu. cn



龙官奎(1988—),男,甘肃庆阳人,博士,特聘研究员,博士生导师,2014年于南开大学化学学院获得博士学位(师从陈永胜教授),主要从事手性钙钛矿光电材料与器件、理论计算及有机太阳能电池的研究。

E-mail: longgk09@nankai. edu. cn