

激发态电荷转移有机体的多铁性研究

袁国亮 李爽 任申强 刘俊明

Excited charge-transfer organics with multiferroicity

Yuan Guo-Liang Li Shuang Ren Shen-Qiang Liu Jun-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157509 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180759

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180759>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

四方相多铁  $\text{BiMnO}_3$  电控磁性的理论研究

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal  $\text{BiMnO}_3$

物理学报.2018, 67(15): 157511 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180946>

基于磁电耦合效应的基本电路元件和非易失性存储器

Fundamental circuit element and nonvolatile memory based on magnetoelectric effect

物理学报.2018, 67(12): 127501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.127501>

引入界面耦合系数的长片型磁电层状复合材料的等效电路模型

Equivalent circuit model for plate-type magnetoelectric laminate composite considering an interface coupling factor

物理学报.2018, 67(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172080>

基于能量转换原理的磁电层合材料低频磁电响应分析

Low frequency magnetoelectric response analysis of magnetoelectric laminate material based on energy conversion principle

物理学报.2014, 63(20): 207501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207501>

多铁材料  $\text{HoMnO}_3$  中光学吸收和畸变驱动的第一性原理研究

Research on optical absorption and distortion driving in multiferroic  $\text{HoMnO}_3$  from the first principles

物理学报.2013, 62(12): 127502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127502>

## 多铁性: 物理、材料及器件专题

## 激发态电荷转移有机体的多铁性研究\*

袁国亮<sup>1)†</sup> 李爽<sup>1)</sup> 任申强<sup>2)</sup> 刘俊明<sup>3)‡</sup>

1) (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

2) (美国纽约州立大学布法罗校区机械和航天工程系, 美国纽约布法罗 14260)

3) (南京大学物理系, 南京 210046)

(2018年4月20日收到; 2018年6月13日收到修改稿)

随着人们对多铁性的深入了解, 越来越多不同类型的有机多铁材料被合成出来. 激发态电荷转移有机体的电荷转移网络是由一个提供电子的分子(给体 donor,  $D^+$ ) 和一个接受电子的分子(受体 acceptor,  $A^-$ ) 有序排列后构成的.  $D^+A^-$  长程有序排列, 其激发态(激子)具有较长寿命和  $\pm 1/2$  自旋, 这是产生室温铁电性和铁磁性的根本原因. 激发态容易受外场刺激, 因此光照、磁场、电场、应力等能够很好地调控这类材料的铁电极化、磁矩和相应的磁电耦合系数. 激发态电荷转移有机体不仅大大丰富了室温多铁材料体系, 而且可以为开发新型多功能电子器件提供材料基础和技术储备.

关键词: 有机多铁, 磁电耦合, 电荷转移

PACS: 75.85.+t, 77.84.-s, 72.20.Jv

DOI: 10.7498/aps.67.20180759

## 1 引言

多铁材料是指同时具备两种或者两种以上铁性特征, 并且其间存在耦合的材料. 经典意义上的多铁效应是指铁电、铁磁/反铁磁、铁弹性或铁涡性之间的作用关系<sup>[1]</sup>. 1894年, Pierre Curie 首先预言了低对称性下的特殊材料具备磁电耦合效应, 即外磁场调制材料的铁电性质或者外电场调制材料的磁性. 这一效应随后在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中得到证实<sup>[2,3]</sup>. 近年来多铁材料因其在新功能磁电器件上的潜在应用而受到越来越多的关注, 如超灵敏磁场传感器<sup>[4]</sup>、磁电数据存储<sup>[5,6]</sup>、多态记忆存储<sup>[7]</sup>. 目前而言, 多铁材料可以分为单相多铁性材料和复合多铁性材料, 单相多铁材料又可分为无机多铁和有机多铁两类.

无机多铁材料中, 能够在室温下显示出多铁性的比较少, 而钙钛矿结构氧化物  $\text{BiMnO}_3$ <sup>[8]</sup>,  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[9]</sup> 等能够在室温下同时具备自发的铁电性和反铁磁性.  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  等部分多铁

性材料的铁电性和磁性有各自独立的起源, 铁电性源于晶格自发对称破缺, 磁性来自于离子 d 轨道的部分填充, 它们的铁电极化和磁性往往都比较强, 但是磁电耦合效应较弱, 这是第一类多铁性材料<sup>[10,11]</sup>. 此外还存在磁性引起的铁电性的多铁性材料, 即第二类多铁性材料<sup>[12]</sup>. 它们的磁电耦合很强, 但是铁电性往往很弱. 近年来在  $\text{TbMnO}_3$ <sup>[13]</sup>,  $\text{GdMnO}_3$ <sup>[14]</sup>,  $\text{MnWO}_4$ <sup>[15]</sup>,  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>[16]</sup> 中发现了磁电耦合效应, 从而诞生了一种新的多铁材料家族——非共线多铁磁性材料. 这类材料中的磁电效应是由自旋序同电子轨道的耦合作用导致的, 即逆 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 该作用与其他交换作用相互竞争, 稳定了螺旋磁矩的存在, 螺旋磁矩会引入电极化<sup>[17–19]</sup>. 而对于共线多铁材料, 如  $\text{HoMnO}_3$ <sup>[11,20,21]</sup>,  $\text{YMnO}_3$ <sup>[22,23]</sup> 等, 自旋-晶格耦合作用通过超/双交换机制或对称交换收缩机制诱发宏观铁电极化. 除了单相多铁材料外, 人们也将目光放在了复合多铁异质结上, 如  $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>[24]</sup> 构成的异质结薄膜结构. 将具备很强

\* 国家自然科学基金(批准号: 51790492, 51431006, 51472118) 和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 30916011104) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [yuanguoliang@njust.edu.cn](mailto:yuanguoliang@njust.edu.cn)‡ 通信作者. E-mail: [liujm@nju.edu.cn](mailto:liujm@nju.edu.cn)

铁电性的薄膜和具备很强磁性的薄膜交叠在一起, 从而引起这两者之间很强的磁电耦合效应. 一般而言, 这种特殊结构往往只能在界面处很薄的区域引起磁电耦合效应. 因此无论是无机单相多铁材料还是无机复合多铁异质结, 在实际应用上仍存在诸多障碍.

部分金属-有机骨架材料的单相化合物也受到越来越多的关注<sup>[25–28]</sup>. 在 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Fe}(\text{COOH})_3$ 中发现了很强的磁电耦合效应<sup>[29,30]</sup>, 铁离子和二甲基阳离子通过氢键结合在一起形成 $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}(\text{O}\cdots\text{HN})-\text{Fe}$ , 其磁性源自于两个Fe离子间的远距离超-超交换作用<sup>[31]</sup>. 在高温下, 氢键由于很高的内在动能而呈无序态, 当温度降到居里温度( $T_C$ )以下, 氢键变得有序排列. 施加外电场时, 氢键连接的偶极子会随着外电场排列, 引起铁电极化翻转. 当氢键沿着同一方向排列时, Fe离子间的远距离超-超交换作用会被氢键阻碍, 因此磁性能够被外加电场调控.

无机多铁材料的发展瓶颈使得更多的学者将

目光转投于有机多铁材料. 近年来在有机电荷转移化合物中, 人们相继发现了铁电性、铁磁性以及磁电耦合性质<sup>[32–34]</sup>. 电荷转移化合物是由一个提供电子的分子(给体 donor,  $\text{D}^+$ )和一个接受电子的分子(受体 acceptor,  $\text{A}^-$ )有序排列后构成的有机电荷转移化合物, 因其超分子结构 $\text{D}^+\text{A}^-\text{D}^+\text{A}^-\cdots$ 而在室温下表现出很好的铁电性. 例如由均苯四甲酸二酰亚胺作为电子受体和嵌二萘衍生物作为电子给体产生的电荷转移晶体在 $10\text{ kV/cm}$ 的电场下电极化强度可以达到 $6\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ <sup>[32]</sup>. 而电荷转移晶体化合物中未成对电子自旋间的交换耦合作用也导致了室温铁磁性<sup>[35–39]</sup>. 本文将介绍几种电荷转移化合物的铁电性、磁性和磁电耦合性质.

## 2 激发态电荷转移有机体

### 2.1 四硫戊烯-对溴电荷转移体的多铁性

2010年, Kagawa等<sup>[40]</sup>报道了一维有机电荷

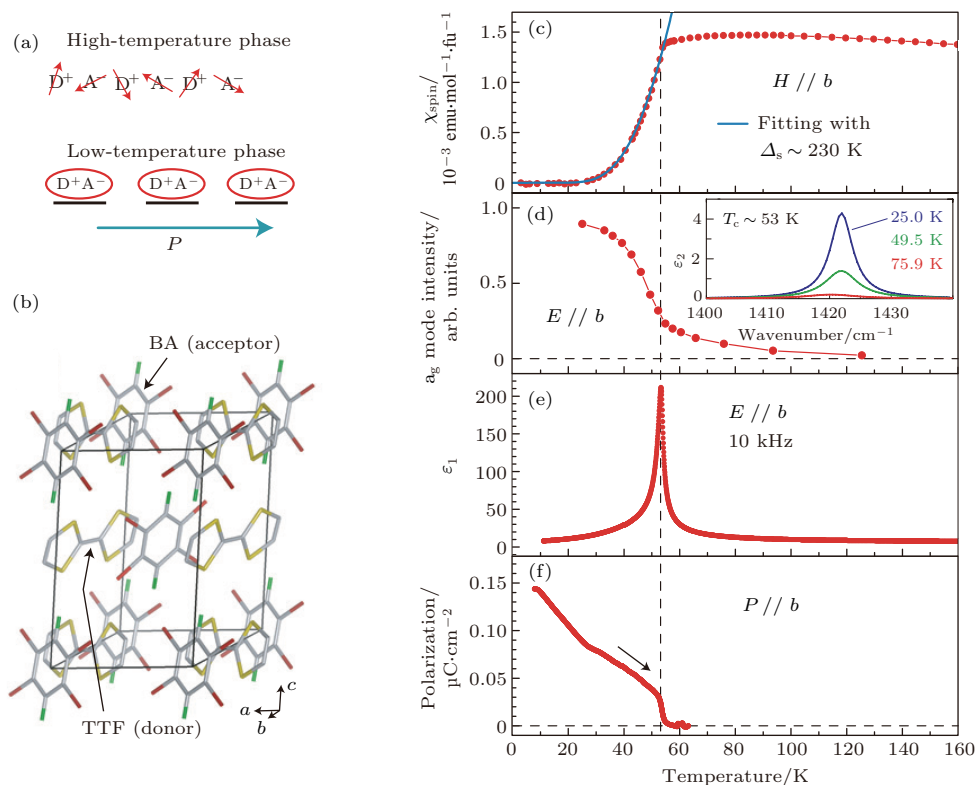


图1 (a) TTF-BA 的给体 TTF (donor/ $\text{D}^+$ ) 和受体 BA (acceptor/ $\text{A}^-$ ) 分别在高温和低温下的结构示意图; 箭头表示  $-1/2$  自旋, 下划线表示二聚物, 椭圆表示单重态,  $P$  表示电极化; (b) TTF-BA 的晶格结构; (c) 不同温度下 TTF-BA 的磁化率; (d) 标准化后的  $a_g$  模 ( $1422\text{ cm}^{-1}$ ) 光谱强度; (e)  $10\text{ kHz}$  下的介电常数  $\epsilon_1$ ; (f) 沿  $b$  轴的自发铁电极化强度<sup>[40]</sup>

Fig. 1. (a) Schematic structure of ionic donor ( $\text{D}^+$ ) and acceptor ( $\text{A}^-$ ) mixed stacks in high- and low-temperature phases of TTF-BA. The arrow, underline and ellipsoid represent spin  $-1/2$ , a dimer and a singlet state, respectively.  $P$  denotes electric polarization. (b) Crystal structure of TTF-BA. (c) Temperature dependence of spin susceptibility. (d) Normalized spectral weight of the  $a_g$  mode at  $1422\text{ cm}^{-1}$  as a measure of local  $\text{D}^+\text{A}^-$  dimerization. (e) Dielectric constant at  $10\text{ kHz}$ . (f) Spontaneous polarization along the  $b$  axis<sup>[40]</sup>.

转移材料四硫戊烯-对溴(tetrathiafulvalene-p-bromanil, TTF-BA)的磁性,这是自旋引起铁电性质并导致多铁性质的典型例子.图1(a)和图1(b)是TTF-BA的结构示意图,其中电荷转移网络(donor-acceptor charge-transfer, DACT)是由一个给体 $D^+$ 和一个接受电子的受体 $A^-$ 有序排列后构成的.在84 K以下,TTF分子和BA分子总是以离子态形式组合成TTF-BA系统<sup>[41]</sup>,离子化率约0.95,因此每一个 $D^+A^-D^+A^- \dots$ 链条可以看成具有 $-1/2$ 自旋的一维海森伯链.在 $T_C$  (53 K)温度以下时,自旋-晶格耦合作用会引入电极化,TTF-BA同时具备自发的铁磁性和铁电性,并表现出磁电耦合效应,如图1(c)–(f)所示. $D^+A^-D^+A^- \dots$ 的激发态(激子)具有较长寿命和 $\pm 1/2$ 自旋,这些激子是由电子-空穴周围晶格耦合在一起构成的,每一个都可看成单独的电偶极子,这是激发态电荷

转移有机体产生铁电性和铁磁性的根本原因.单重态激子是由两个自旋相反的电荷组成的,当施加一个具备特定方向的外加磁场时,相反于磁场方向的电荷自旋就会被抑制,从而限制了单重态的产生,更多的多重态将因为系统内部的交互作用而产生<sup>[42]</sup>.在50和52 K时,电极化强度在56 T的外加磁场下几乎消失,这是因为高磁场抑制了单重态激子的产生,从而使得这类给体-受体共聚物的铁电性消失.因此,电荷给体-受体( $D^+A^-$ )共聚物的多铁性是来源于自旋-晶格耦合作用的不稳定性<sup>[43]</sup>.

## 2.2 聚(3-己基噻吩)-苯基 $C_{61}$ 丁酸甲酯电荷转移体的室温多铁性

聚(3-己基噻吩)-苯基 $C_{61}$ 丁酸甲酯(poly(3-hexylthiophene)-phenyl  $C_{61}$  butyric acid methyl ester, P3HT-PCBM)电荷转移有机体在室温下具

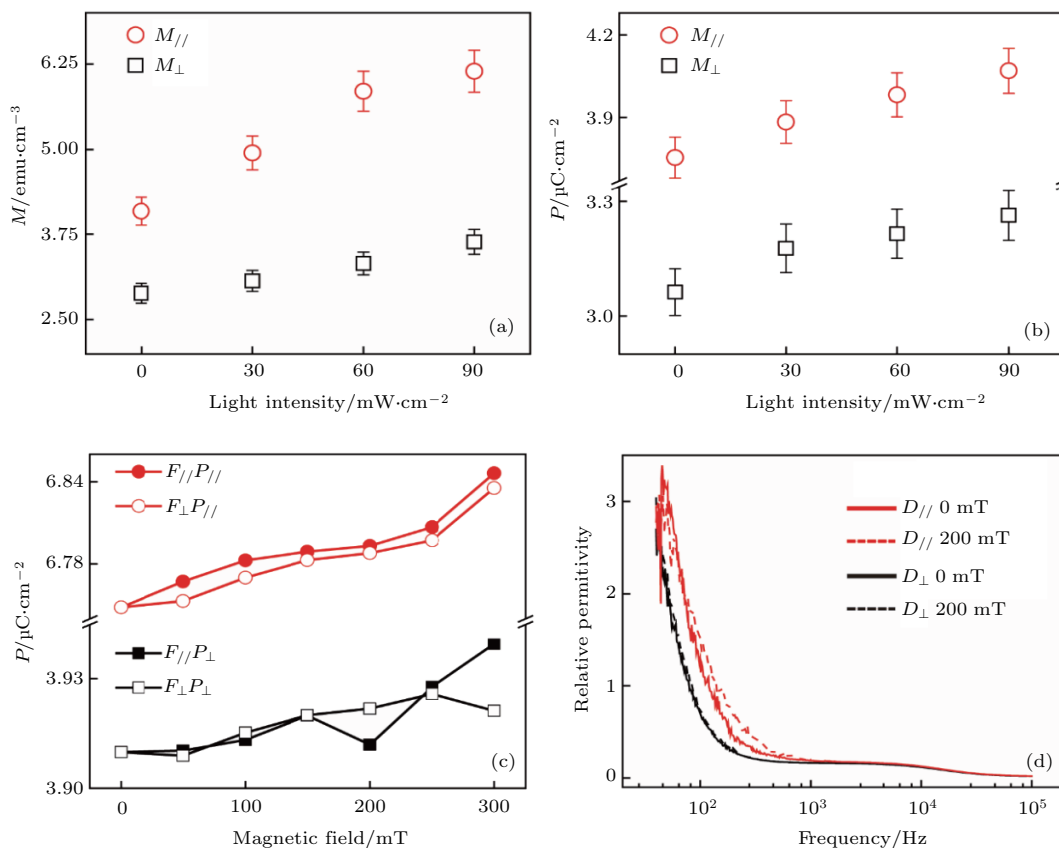


图2 (a) 室温下定向P3HT<sub>0.75</sub>:PCBM<sub>0.25</sub>纤维薄膜在不同强度光照下的饱和磁化强度 ( $1 \text{ emu}/\text{cm}^3 = 10^3 \text{ A}/\text{m}$ ); (b) 室温下定向P3HT<sub>0.75</sub>:PCBM<sub>0.25</sub>纤维薄膜在不同强度光照下的饱和铁电极化强度; (c) 施加平行于纳米线( $F_{//}$ )和垂直于纳米线( $F_{\perp}$ )的磁场时,饱和铁电极化 $P_{//}$ 和 $P_{\perp}$ 随磁场的变化; (d) 不同方向的相对介电常数在外加磁场下的变化<sup>[45]</sup>

Fig. 2. (a) Illumination-dependent saturation magnetization of anisotropic P3HT<sub>0.75</sub>:PCBM<sub>0.25</sub> complex at room temperature ( $1 \text{ emu}/\text{cm}^3 = 10^3 \text{ A}/\text{m}$ ); (b) illumination-dependent saturation polarization of anisotropic P3HT<sub>0.75</sub>:PCBM<sub>0.25</sub> complex at room temperature; (c) magnetic field-dependent saturation polarization; increasing magnetic fields of two directions, parallel ( $F_{//}$ ) and perpendicular ( $F_{\perp}$ ) to the fiber axis, were applied to the sample to measure two in-plane polarizations ( $P_{//}$  and  $P_{\perp}$ ); (d) the relative dielectric constant can also be tuned by magnetic field<sup>[45]</sup>.

有多铁性质. P3HT和PCBM组成电荷转移有机多铁体系中, P3HT为电子给体, PCBM为电子受体, 它们以特定有序的方式自组装形成DACT<sup>[44]</sup>. 在室温下P3HT<sub>0.75</sub>:PCBM<sub>0.25</sub>定向纤维薄膜具有磁序和电序各向异性. 面内沿着纳米线轴线方向的饱和磁化强度 $M_{//}$ 远远超出了平面内垂直于轴线的磁化强度 $M_{\perp}$ 和平面外垂直于轴线的磁化强度 $M_{OP}$ . 而相对于磁序的各向异性, 铁电性也显示出明显的各向异性. 通过外场可以调控P3HT<sub>0.75</sub>:PCBM<sub>0.25</sub>薄膜的磁性、铁电性、微波性质和磁电耦合效应(图2), 受磁场调控的多重态激子是导致电荷转移多铁性的根本原因. 首先随着光照强度的增大, 更多的多重态能够直接从能量基态中被激发出来, 也就是说光照能够同时引起磁序和电序的增大. 沿着纳米线方向, 增加的饱和磁化强度 $M_{//}$ 和饱和铁电极化强度 $P_{//}$ 分别为0.5和0.085, 比垂直于纳米线方向 $\Delta M_{\perp} = 0.26$ 和 $\Delta P_{\perp} = 0.065$ 要高很多. 这说明沿着纳米线方向产生了更多的多重态激子和更窄的自旋锥(spin cone). 面内沿着纳米线轴线方向的极化强度 $P_{//}$ 和平面内垂直于轴线的 $P_{\perp}$ 也能随着外加磁场增加而逐渐增大, 但是磁场方向的影响却并不明显. 介电常数随着外加磁场的变化也进一步证明了其磁电耦合的各向异性. 而当施加外加电场时, 电场会注入更多的自由电荷, 因而引入了一个更大的电荷转移密度, 导致更多的电荷-晶格耦合、多重态激子和更强的磁电耦合效应<sup>[45]</sup>.

### 2.3 噻吩-富勒烯电荷转移体的室温多铁性

另外一种电荷引起的电极化的有机多铁材料是噻吩-富勒烯化合物(thiophene fullerene). 在这类超高分子混合物中, 噻吩作为电子给体和富勒烯作为电子受体共结晶形成给体-受体电荷转移网络结构DACT, 其室温下的磁性和自发电极化特性都已被观察到<sup>[35,36]</sup>. 噻吩纳米线向富勒烯移动, 结晶的噻吩纳米线会产生排列好的非配对自旋并引起铁磁性. 此外, 电荷转移能够分解成自由电荷, 光照能够通过噻吩纳米线内直接引入非配对自旋而提高其磁性. 为了证明自旋引起的电极化, 在噻吩-富勒烯化合物上施加磁场来调控单重态和多重态比例的关系<sup>[46-49]</sup>. 特定方向的外加磁场能够减少自旋的随机分布, 因而增大了多重态激子的产生<sup>[46,47]</sup>. 这些激子是由电子-空穴同周围晶格耦合在一起构成的, 每一个都可看成单独的电偶极子.

当大量的多重激子产生后, 因其具有微秒级的寿命<sup>[50,51]</sup>, 可以导致宏观的电极化. 因此, 噻吩-富勒烯化合物的铁电极化能够被外加磁场调控.

噻吩-富勒烯超分子共晶体在室温同样具有多铁性. 结晶化的噻吩纳米线给体和聚合化的碳基受体共同结晶, 形成三维的超分子电荷转移结构(supramolecular charge-transfer co-crystals, SCTCs). 通过调控非共价键, 能够使得这类超分子共晶体的生长表现出各向异性. 电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)技术可以用于观察这类规则排列的超分子共晶体的非配对自旋态. 发现其磁化率在100和200 K时具有异常变化<sup>[52]</sup>. 通过调控电荷转移密度, 可以实现铁电性和铁磁性在室温下的共存. 外部因素如光照、磁/电场, 能够调控电偶极子和自旋序, 从而实现对磁电耦合效应的控制, 这意味着SCTCs在室温下存在多铁性.

图3(a)所示的磁滞回线证明了SCTCs沿着面内和面外方向时的磁各向异性. 在结晶的噻吩纳米线中, 电荷和周围晶体的耦合会产生自旋密度波, 从而引发SCTCs中的自发磁性. 当电荷同周围晶格作用力很强时, 能够引入一个很窄的自旋锥, 并迫使自旋序沿着易磁化轴, 因此沿着面外磁性更弱, 而沿着面内磁性更强. 图3(b)显示同一方向排列的自旋能够增大易磁化轴方向的磁性<sup>[53]</sup>. 反之, 较宽的自旋锥会分散自旋, 并有一定自旋沿着难磁化轴, 因而一定程度上降低了磁性, 自旋锥的方向和宽度取决于电荷-晶格耦合和自旋方向. 为了进一步证明自旋锥在磁性各向异性中的作用, 我们进一步研究电荷密度和角度的关系. SCTCs有着很大的长/厚比例, 并能够引入很高的电荷密度, 因而引起了电荷晶格之间很强的作用力并导致晶格微微扭曲. 这会使得沿着易轴方向的自旋锥变窄并引起更高的磁性, 最终导致饱和磁化强度 $\Delta M_s$ 的巨大差别, 可以看到 $\Delta M_s$ 随着长/厚比的增大而增大(图3(c)). 此外, 改变外加磁场的角度, 磁场在面内方向角度 $\theta$ 从0°变到180°时, 可以看到饱和磁化强度随着角度变化而明显变化, 证明了在共晶体低维态的情况下自旋锥取向同外加磁场角度的紧密关系<sup>[54]</sup>. 此外, 图3(d)中外加电场调控饱和磁矩实验证明了室温下的逆磁电耦合效应, 插图显示了在200 Oe (1 Oe =  $10^3/(4\pi)$  A/m)下磁电耦合系数达到0.148 V/(cm·Oe).

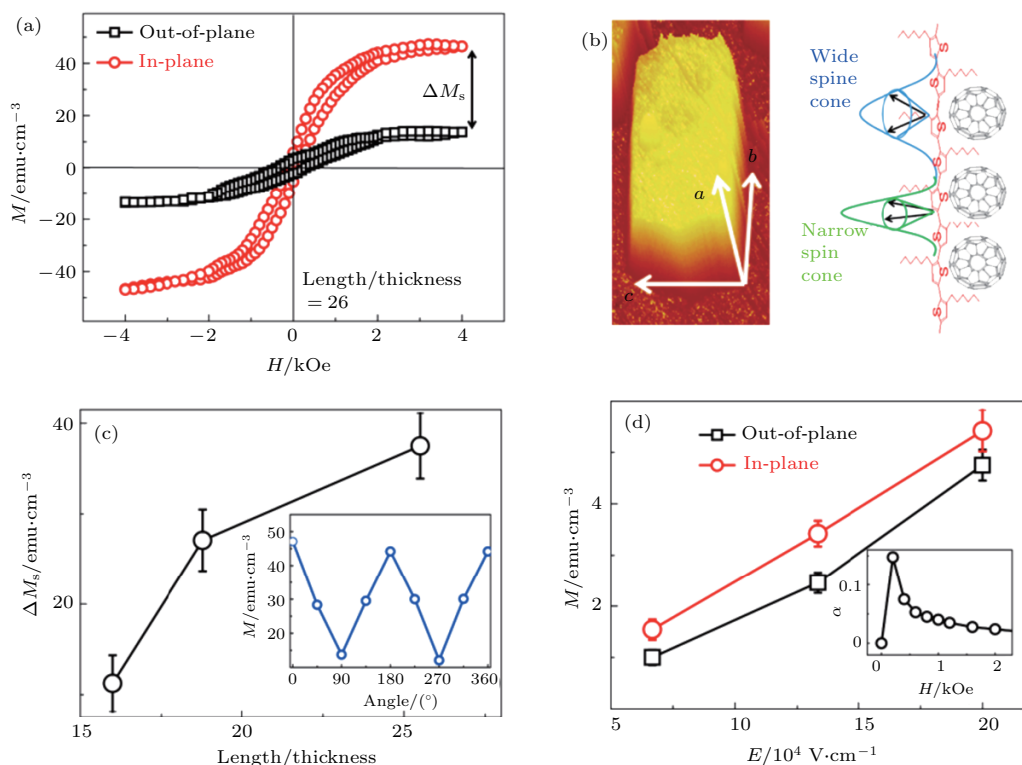


图3 超分子共晶体的磁性和磁电耦合各向异性 (a) SCTCs在面内和面外方向上的磁滞回线; (b) 原子力显微镜图像和电荷-晶格耦合产生的自旋锥的示意图, 自旋锥的方向和宽度取决于电荷-晶格耦合和自旋方向; (c) 面内(易磁化轴)和面外(难磁化轴)方向上长厚比对饱和磁化强度各向异性的影响, 插图显示了饱和磁化强度随外加磁场方向的变化(0°, 180°, 360°时磁场沿着易轴); (d) 外电场调控磁矩从而产生磁电耦合, 插图则是磁场影响下的磁电耦合系数<sup>[55]</sup>

Fig. 3. Anisotropy of magnetization and magnetoelectric coupling in SCTCs: (a) The in-plane and out-of-plane magnetic hysteresis ( $M$ - $H$ ) loops of SCTCs; (b) the atomic force microscope image of one SCTC, and the scheme of spin cone distribution due to the exciton-lattice coupling; the width and orientation of spin cone would be different based on the exciton-lattice coupling extent and spin direction; (c) the length/thickness of SCTC dependent anisotropy of magnetization ( $\Delta M$ ) between in-plane (easy axis) and out-of-plane (hard axis) directions; the inset shows the angle dependent saturation magnetization  $M$  (the 0°, 180°, and 360° means magnetic field parallel to in-plane direction); (d) electric field dependent magnetization (magnetoelectric coupling) of SCTC devices; the inset shows the magnetic field dependent magnetoelectric coupling coefficient<sup>[55]</sup>.

## 2.4 聚噻吩-C<sub>60</sub> 电荷转移体的室温多铁性

由聚噻吩和C<sub>60</sub>分别作为电荷给体和受体的电荷转移有机体(polythiophene-C<sub>60</sub>) 在室温具有较大铁电极化、饱和磁矩和磁电耦合系数。如图4所示, 与噻吩-富勒烯超分子共晶体类似, polythiophene-C<sub>60</sub> 共晶体中的电荷转移及其激子诱导了铁电极化和铁磁性。polythiophene-C<sub>60</sub> 的铁电极化随外加电场的增大而增强, 当外电场与磁场都沿 $b$ 轴时其磁电耦合系数可达到0.0072 Oe·cm/V, 在光照下可以增大到约0.022 Oe·cm/V。

## 2.5 电荷转移有机薄膜-铁电薄膜异质结的室温多铁性

为了更进一步提高磁电耦合效应, 构建了由电

荷转移有机多铁材料和P(VDF-TrFE)铁电薄膜组成的异质结, 并研究了其多铁性。由电荷给体的单壁纳米碳管富勒烯(SWCNTs)和作为电荷受体的C<sub>60</sub>组成的电荷转移有机体(SWCNTs-C<sub>60</sub>) 同样具有室温多铁性。图5(a)显示了SWCNTs-C<sub>60</sub>与P(VDF-TrFE)铁电薄膜构成的异质结。在生长SWCNTs-C<sub>60</sub>之前, 先用外加电场极化P(VDF-TrFE)层, 使得电偶极子沿着同一方向排列<sup>[57,58]</sup>。当电偶极子方向同外加电场一致时, 电偶极子中产生的电场能够增加SWCNTs-C<sub>60</sub>的有效电场, 从而增大了电荷转移密度。此外, P(VDF-TrFE)层中规则排列的电偶极子也能在SWCNTs-C<sub>60</sub>层中直接引入电偶极子。如图5(b)所示, 外加电场为 $1.8 \times 10^5$  V/cm时, 拥有P(VDF-TrFE)层的纳米碳合物器件比单纯的纳米碳合物有着更强的磁电耦合效应。外加电场能够调控磁性主要通过两个方

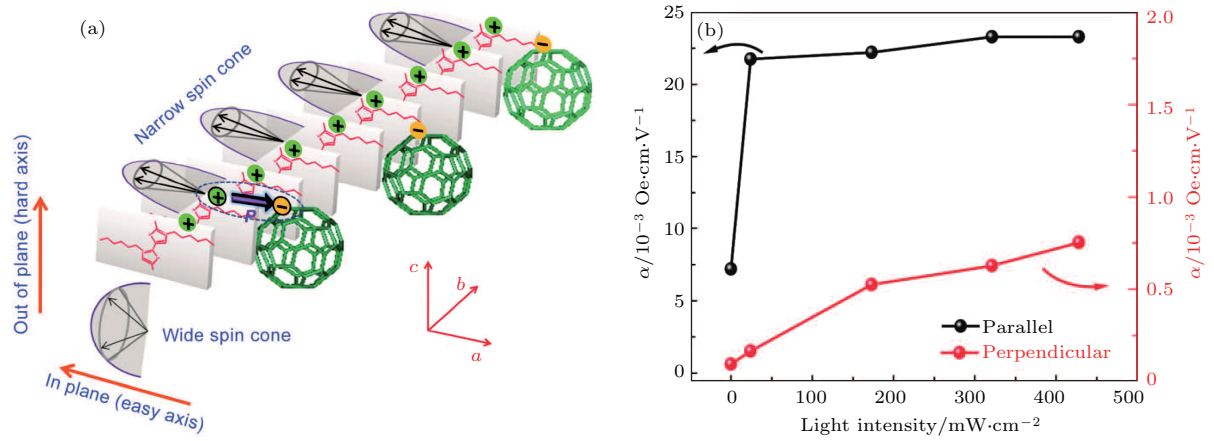


图4 (a) 聚噻吩- $C_{60}$  电荷转移共晶体中自旋锥沿长轴 ( $b$  轴) 的分布, 其中聚噻吩供体向  $C_{60}$  受体转移电子, 其界面电荷有序导致铁电极化, 自旋锥的易/难轴方向和宽度取决于自旋方向及其电荷-晶格耦合; 正负电荷只用来说明电荷转移和偶极子的情况, 不表示真实电荷分布; (b) 外电场平行/垂直于共晶体长轴 ( $b$  轴) 时, 磁电耦合系数及其与光强的关系 [56]

Fig. 4. (a) Spin cone distribution along the long axis ( $b$  axis) of the charge-transfer cocrystal superstructures (CTCCs) and the polarization induced by charge ordering and charge-transfer at the interface. The direction and width of the spin cone depend on the spin direction and the charge-lattice coupling extent. The positive and negative charges in polythiophene and  $C_{60}$  are used for the illustration of charge-transfer and dipoles, which do not represent the real charge distribution in the cocrystals. (b) Light intensity-dependent magnetoelectric coupling of CTCCs [56].

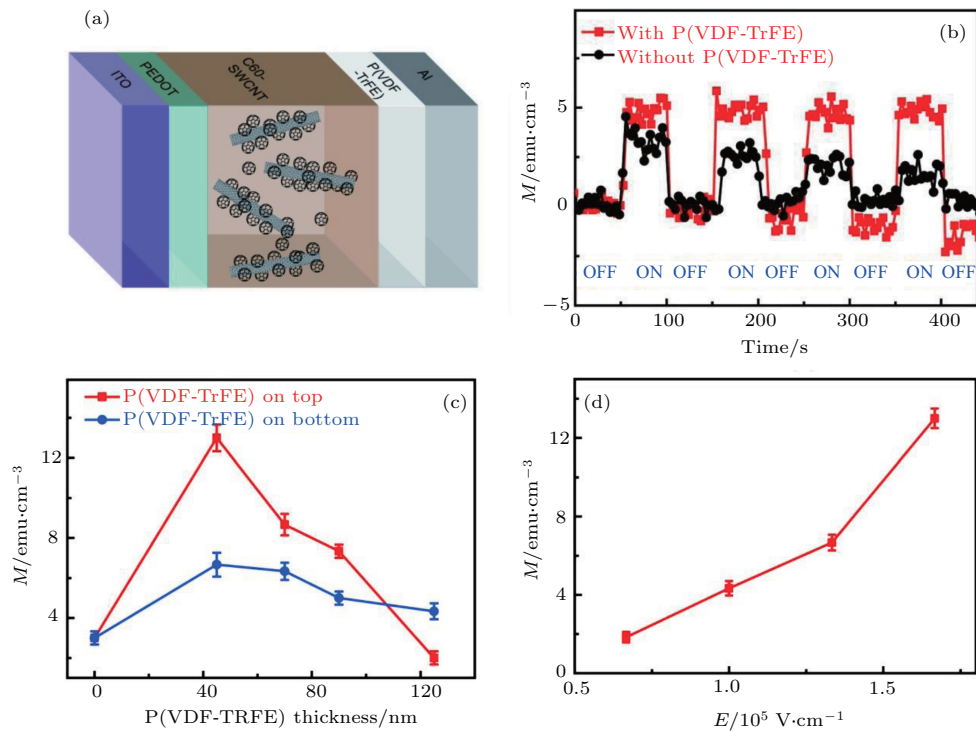


图5 (a) 纳米碳合物器件示意图; (b) 外加电场开 (ON) 关 (OFF) 下调控具有和不具有铁电层 P(VDF-TrFE) 时的纳米碳合物磁性; (c) 铁电层 P(VDF-TrFE) 分别在纳米碳合物层底部 (蓝线) 和顶部 (红线) 时磁性与 P(VDF-TrFE) 层厚度的关系, 外加电场  $1.8 \times 10^5$  V/cm, SWCNT 为 2 wt% 时, 最优 P(VDF-TrFE) 层厚度为 45 nm; (d) 45 nm 厚度 P(VDF-TrFE) 层在电场影响下的磁化强度 [39]

Fig. 5. (a) The scheme of the nanocarbon device structure; (b) the tunability of magnetization by electric field with and without the ferroelectric P(VDF-TrFE) layer, ON (OFF) means applied electric field ( $1.8 \times 10^5$  V/cm) is tuned on (off); (c) the P(VDF-TrFE) thickness-dependent tunability of magnetization in both bottom (circles) and top locations (squares), where the optimized thickness of P(VDF-TrFE) is 45 nm, applied electric field is  $1.8 \times 10^5$  V/cm and SWCNT loading ratio is 2 wt%; (d) the electric-field-dependent magnetoelectric coupling with 45 nm thick P(VDF-TrFE) [39].

面: 1) 调控电荷转移密度; 2) 调节P(VDF-TrFE)层的电极化. 从图5(c)可见, 通过控制P(VDF-TrFE)层的厚度, 电荷转移和铁电极化影响的磁性可以达到平衡状态并得到最好的磁电耦合效应. 另一方面, 器件的形貌结构也对磁电耦合有着重要影响. 当把P(VDF-TrFE)层从底部位置切换到顶部位置并且外加电场为 $1.8 \times 10^5$  V/cm时, 磁电耦合系数从 $5.03 \times 10^{-4}$  Oe·cm/V增加到了 $9.75 \times 10^{-4}$  Oe·cm/V, 这是来自于钝化作用对纳米碳合物层的影响. 从图5(d)可以看出, 磁性可以通过电场调控, 即具有逆磁电耦合效应. 通过(1)式的计算证明了电场调控磁性的耦合机制, 发现理论计算出来的结果同实验结果非常符合.

$$M = \frac{\mu\mu_B^2}{(k_B T)} \frac{2\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} (m_e e E l)^{3/2} \exp\left(-\frac{2}{3eEl}\beta\varphi\right) \times \left[\left(\frac{\pi}{2\beta}\right)^{1/2} - \frac{1}{\beta} + \frac{\pi}{(2\beta)^2}\right] H + bH^2, \quad (1)$$

其中 $\mu$ 是磁导率,  $\mu_B$ 是玻尔磁子,  $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $T$ 是温度,  $\hbar$ 是普朗克常数,  $m_e$ 是电子质量,  $e$ 是电子电荷,  $E$ 是电场,  $l$ 是碳基层厚度,  $\varphi$ 是界面处的势垒高度,  $\beta = \frac{4\sqrt{2m_e\pi}l}{\hbar}\varphi^{1/2}$ ,  $H$ 是磁场,  $b$ 是瑞利常数. 可见, 外加电场可以显著地调控SWCNTs-C<sub>60</sub>有机体的磁电耦合效应. 此外, 改变单重态激子和多重态激子的比例可以控制其磁-介电/电流的耦合关系. 在加入了额外的有机铁电层P(VDF-TrFE)后, 纳米碳合物层和有机铁电层之间的耦合作用加强了器件的磁电耦合作用.

### 3 结论与展望

激发态电荷转移有机多铁材料是一个全新的材料体系. 电荷转移有机体由一个供给电子的分子(给体D<sup>+</sup>)和一个接受电子的分子(受体A<sup>-</sup>)构成电荷转移网络, D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>长程有序排列, 其激发产生的多重态激子是产生室温多铁性的根本原因, 这完全不同于传统的氧化物多铁材料和其他高分子多铁材料. 通过光照、施加应力等可以实现对电荷转移有机体中磁电耦合效应的调控, 证明了电荷转移及其激发态在这类材料的多铁性中具有关键作用.

目前, 激发态电荷转移有机多铁材料还有很多问题亟待解决. 寻找新的电荷转移体系并制备超分子共晶体, 其规则排列的分子链结构可望提高磁电

性能. 其次, 发展异质结体系, 在激发态有机薄膜上外延生长有机铁电或者铁磁体系, 可望大幅度提高其磁电耦合效应. 此外, 需要发展新的电荷转移有机多铁器件, 促进新型多铁器件在实际工业生产中的应用.

### 参考文献

- [1] Gao W X, Brennan R, Hu Y, Wuttig M, Yuan G L, Quandt E, Ren S Q 2018 *Mater. Today (In Press)* DOI: 101016/j.mattod.201801032
- [2] Astrov D 1960 *Sov. Phys. JETP* **11** 708
- [3] Dzyaloshinskii I E 1960 *Sov. Phys. JETP* **10** 628
- [4] Greve H, Woltermann E, Quenzer H J, Wagner B, Quandt E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 182501
- [5] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [6] Martins P, Lanceros-Mendez S 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3371
- [7] Zavaliche F, Zhao T, Zheng H, Straub F, Cruz M P, Yang P L, Hao D, Ramesh R 2007 *Nano Lett.* **7** 1586
- [8] Chou C C, Taran S, Her J L, Sun C P, Huang C L, Sakurai H, Belik A A, Takayama-Muromachi E, Yang H D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 092404
- [9] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V 2003 *Science* **34** 1719
- [10] Ratcliff W, Lynn J W, Kiryukhin V, Jain P, Fitzsimmons M R 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16003
- [11] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [12] Wang F, Shen S P, Sun Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 087503
- [13] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [14] Al Qahtani M S, Alshammari M S, Blythe H J, Fox A M, Gehring G A, Andreev N, Chichkov V, Mukovskii Y 2012 *J. Phys.: Conf. Ser.* **391** 012083
- [15] Arkenbout A H, Palstra T T M, Siegrist T, Kimura T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184431
- [16] Lawes G, Kenzelmann M, Rogado N, Kim K H, Jorge G A, Cava R J, Aharony A, Entin-Wohlman O, Harris A B, Yildirim T, Huang Q Z, Park S, Broholm C, Ramirez A P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 247201
- [17] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [18] Cheong S W, Talbayev D, Kiryukhin V, Saxena A 2018 *npj Quantum Mater.* **3** 19
- [19] Sergienko I A, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094434
- [20] Hur N, Jeong I K, Hundley M F, Kim S B, Cheong S W 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134120
- [21] Bukhari S H, Ahmad J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 018103
- [22] Choi T, Horibe Y, Yi H T, Choi Y J, Wu W D, Cheong S W 2010 *Nat. Mater.* **9** 253
- [23] Chatterji T, Ouladdiaf B, Henry P F, Bhattacharya D 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 336003
- [24] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F 2004 *Science* **303** 661

- [25] Pato-Doldan B, Gomez-Aguirre L C, Bermudez-Garcia J M, Sanchez-Andujar M, Fondado A, Mira J, Castro-Garcia S, Senaris-Rodriguez M A 2013 *RSC Adv.* **3** 22404
- [26] Xu G C, Zhang W, Ma X M, Chen Y H, Zhang L, Cai H L, Wang Z M, Xiong R G, Gao S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 14948
- [27] Fu D W, Zhang W, Cai H L, Zhang Y, Ge J Z, Xiong R G, Huang S D, Nakamura T 2011 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50** 11947
- [28] Jain P, Stroppa A, Nabok D, Marino A, Rubano A, Paparo D, Matsubara M, Nakotte H, Fiebig M, Picozzi S, Choi E S, Cheetham A K, Draxl C, Dalal N S, Zapf V S 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16012
- [29] Tian Y, Cong J Z, Shen S P, Chai Y S, Yan L Q, Wang S G, Sun Y 2014 *Phys. Status Solidi RRL* **8** 91
- [30] Tian Y, Stroppa A, Chai Y S, Yan L Q, Wang S G, Barone P, Picozzi S, Sun Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 6062
- [31] Tian Y, Wang W, Chai Y S, Cong J Z, Shen S P, Yan L Q, Wang S G, Han X F, Sun Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 017202
- [32] Tayi A S, Shveyd A K, Sue A C, Szarko J M, Rolczynski B S, Cao D, Kennedy T J, Sarjeant A A, Stern C L, Paxton W F 2012 *Nature* **488** 485
- [33] Wang Y, Liu J L, Tran H D, Mecklenburg M, Guan X N, Stieg A Z, Regan B C, Martin D C, Kaner R B 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 9251
- [34] Zhang Z L, Li H S, Luo Z P, Chang S Q, Li Z, Guan M M, Zhou Z Y, Liu M, Grossman J C, Ren S Q 2017 *Chem. Mater.* **29** 9851
- [35] Qin W, Jasion D, Chen X M, Wuttig M, Ren S Q 2014 *ACS Nano* **8** 3671
- [36] Ren S Q, Wuttig M 2012 *Adv. Mater.* **24** 724
- [37] Lohrman J, Liu Y Y, Duan S F, Zhao X Y, Wuttig M, Ren S Q 2013 *Adv. Mater.* **25** 783
- [38] Qin W, Lohrman J, Ren S Q 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 7316
- [39] Wei Q, Gong M G, Chen X M, Shastry T A, Sakidja R, Yuan G L, Hersam M C, Wuttig M, Ren S Q 2015 *Adv. Mater.* **27** 734
- [40] Kagawa F, Horiuchi S, Tokunaga M, Fujioka J, Tokura Y 2010 *Nat. Phys.* **6** 169
- [41] Torrance J B, Girlando A, Mayerle J J, Crowley J I, Lee V Y, Batail P, Laplaca S J 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1747
- [42] Lamola A A, Hammond G S 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2129
- [43] Ding L J, Yao K L, Fu H H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 449
- [44] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [45] Brédas J L, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J 2004 *Chem. Rev.* **104** 4971
- [46] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [47] Qin W, Gao K, Yin S, Xie S J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 193301
- [48] Janssen P, Cox M, Wouters S H W, Kemerink M, Wienk M M, Koopmans B 2013 *Nat. Commun.* **4** 2286
- [49] Majumdar S, Majumdar H S, Aarnio H, Vanderzande D, Laiho R, Osterbacka R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 201202
- [50] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [51] Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2824
- [52] Chen X M 2016 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [陈孝敏 2016 博士学位论文 (南京: 南京理工大学)]
- [53] Armstrong J N, Hua S Z, Chopra H D 2013 *Phys. Status Solidi B* **250** 387
- [54] Callen E R 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S149
- [55] Qin W, Chen X M, Li H S, Gong M G, Yuan G L, Grossman J C, Wuttig M, Ren S Q 2015 *ACS Nano* **9** 9373
- [56] Xu B B, Li H S, Hall A, Gao W X, Gong M G, Yuan G L, Grossman J, Ren S Q 2015 *Sci. Adv.* **1** e1501264
- [57] Jin J Z, Lu S G, Chanthad C, Zhang Q M, Haque M A, Wang Q 2011 *Adv. Mater.* **23** 3853
- [58] Carvell J, Cheng R H, Dowben P A, Yang Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 072902

## SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

## Excited charge-transfer organics with multiferroicity\*

Yuan Guo-Liang<sup>1)†</sup> Li Shuang<sup>1)</sup> Ren Shen-Qiang<sup>2)</sup> Liu Jun-Ming<sup>3)‡</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2) (Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University at Buffalo, The State University of  
New York, Buffalo, New York 14260, USA)

3) (Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

( Received 20 April 2018; revised manuscript received 13 June 2018 )

## Abstract

Multiferroics, showing simultaneous electric and magnetic degree of freedom, has aroused increasing interest due to tailored multiferroic properties and magneto-electric coupling for shaping the development of energy-efficient multifunctional devices. Now, the multiferroics can be classified as two groups: 1) inorganic multiferroics, which can be single-phase, multi-phases oxide multiferroic or multiferroic heterojunction and 2) organic counterpart, which is mostly determined by instant charge-transfer behavior. But it is difficult to find the polarization and the magnetization co-exist in a single-phase oxide multiferroic material, and their coupling range in the multiferroic heterojunction is only several atomic layers, which limits the applications. As a result, more and more different types of organic multiferroics have been studied. Some organic complexes can display dual ferroelectric and ferromagnetic properties at ambient temperature, e.g. thiophene-fullerene donor-acceptor charge-transfer networks. The organic charge-transfer complex is based on electron donor ( $D^+$ ) and acceptor ( $A^-$ ) assembly.  $D^+A^-$  are long-range ordering, the excitons have  $\mu s$  lifetime and  $\pm 1/2$  spin, which contributes to the room temperature ferroelectricity and ferromagnetism. The excitons can be excited by external magnetic field, electric field, illumination and stress, and eventually influence the polarization, magnetization and magnetoelectric coupling coefficient. However, there are still many problems to be solved, i.e., searching for new charge-transfer systems and preparing supramolecular co-crystal with ordered molecular chain, further improving magnetoelectric properties; developing the heterojunction technology and epitaxial growth of organic ferroelectric or ferromagnetic systems on excited organic films, which is expected to greatly improve their magnetoelectric coupling effects; inventing more new charge transport organic multiferroic devices to extend the application scope of new multiferroic devices in actual industrial production. Generally speaking, the organic charge-transfer complexes not only greatly enrich the room temperature multiferroics materials, but also provide the technical basis for developing the new multifunctional electronic devices.

**Keywords:** organic multiferroics, magneto-electric coupling, charge-transfer**PACS:** 75.85.+t, 77.84.-s, 72.20.Jv**DOI:** 10.7498/aps.67.20180759

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51790492, 51431006, 51472118) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 30916011104).

† Corresponding author. E-mail: [yuanguoliang@njust.edu.cn](mailto:yuanguoliang@njust.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [liujm@nju.edu.cn](mailto:liujm@nju.edu.cn)