

有机功能晶体结构设计与自旋效应

李世林, 顾宝文, 张天宇, 秦 伟

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 有机材料由于其弱自旋轨道耦合、较长的自旋弛豫时间以及高度可设计的分子与晶体结构, 近年来在自旋电子学领域受到广泛关注。与无机体系相比, 有机材料中的自旋行为对微观结构和化学环境表现出更高的敏感性, 使得通过结构设计实现自旋效应调控成为可能。本文围绕有机功能晶体结构设计, 从自旋动力学基础出发, 系统综述了有机材料中自旋轨道耦合、交换相互作用和超精细相互作用等关键自旋弛豫机制, 并概述了有机磁场效应、自旋输运以及有机磁性等典型自旋相关现象。在此基础上, 重点讨论了晶体有序性、分子堆积方式及晶体参数差异等结构因素对自旋行为的调控作用, 进一步总结了同位素效应、化学取代以及多组分体系中相互作用协同对自旋效应的影响。同时, 本文还介绍了有机异质结界面中的自旋行为以及手性材料中手性诱导的自旋选择效应的物理机制与常用手性结构的构建策略。最后, 对有机功能晶体中结构与自旋效应之间的内在关联进行了总结, 并对未来通过精细结构工程实现高效、自旋可控有机器件的发展方向进行了展望。

关键词: 自旋效应; 有机晶体; 结构设计; 自旋轨道耦合

中图分类号: O469 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2309-16

网络出版时间: 2026-06-05



20 世纪, 随着人们对电子自旋这一基本属性认识的深入, 越来越多的研究开始关注如何利用电子自旋来进行信息的存储、处理以及传输, 从而诞生了一门全新的学科——自旋电子学。1988 年, Fert 和 Gruenberg 发现巨磁阻效应^[1-2], 打开了自旋电子学商业化应用的大门。随后, 自旋阀、量子自旋计算、磁性存储技术相继问世, 大大推动了自旋电子学的发展。2002 年, Dediu 等^[3]在有机材料中实现了自旋注入, 标志着有机自旋电子学研究的正式兴起。

有机材料通常由 C、H、O、N 等原子序数较小的元素组成, 而自旋轨道耦合与原子序数的四次方成正比^[4], 所以有机材料一般有着较小的自旋轨道耦合, 这就导致在有机材料中自旋弛豫的时间比较长, 相比于无机半导体高了几个数量级(从纳秒到毫秒)^[5-7], 理论上可以实现更长的自旋扩散长度。而且, 有机材料可以通过分子设计和化学修饰很容易地实现对材料电子结构和自旋效应的调控, 具有高度的可调性。此外, 有机材料还有着成本低、可大

规模加工和生物相容性好等优点。

本文从结构设计角度出发, 系统回顾了有机材料中自旋效应的调控策略与研究进展。第一章对有机材料中自旋弛豫机制和自旋弛豫现象进行了简要概括。第二章从晶体学角度出发, 讨论了结晶性、分子堆积方式及晶胞参数等结构因素对自旋效应的调控作用。第三章则聚焦于化学成分调控, 系统总结了同位素效应对超精细相互作用的影响, 原子取代对自旋轨道耦合的调制作用, 以及在共混、掺杂和三元体系中多种相互作用协同下所呈现出的新颖自旋现象, 并进一步介绍了有机异质结界面中自旋行为的相关研究。第四章则围绕有机体系中具有代表性的手性诱导的自旋选择效应(CISS), 阐述其物理图像及手性分子结构的构建途径。最后对本文内容进行了总结, 强调结构设计在理解有机材料自旋行为及设计新型有机自旋电子器件中的关键作用, 并对未来通过精细结构工程实现高效、自旋可控器件的发展方向进行了展望。

收稿日期: 2026-03-03。 修订日期: 2026-04-20。

基金项目: 山东省自然科学基金重大项目(ZR2024ZD45); 山东省重点研发计划(2025CXPT204); 国家自然科学基金(92361301); 山东省基础研究专项(2025SFRZ03)。

第一作者: 李世林(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 秦 伟(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-03-03. Revised date: 2026-04-20.

First author: LI Shilin (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: lishilin0322@qq.com

Correspondent author: QIN Wei (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wqin@sdu.edu.cn

1 有机材料中的自旋弛豫机制和自旋效应

1.1 有机材料中的自旋弛豫机制

在有机材料中,载流子的自旋弛豫过程并非由单一因素决定,而是受到多种微观相互作用的影响。其中,自旋轨道耦合、交换相互作用以及超精细相互作用被普遍认为是最为关键的3种自旋弛豫机制。在讨论有机材料中各类自旋效应之前,有必要先对这3种作用的物理起源及其作用机制进行简要介绍,以为后续章节中关于结构与化学调控的讨论奠定基础。

1) 自旋轨道耦合

自旋轨道耦合是电子自旋和轨道角动量之间的相互作用。从经典物理学来看,因为运动是相对的,所以电子围绕原子核的运动可以看作是带正电的原子核围绕电子运动。这样在电子处就会产生一个垂直的磁场,这一磁场与电子自旋之间的相互作用即为自旋轨道耦合。假设势场为 $V(r)$,电子自旋项为 s ,轨道项为 l ,则自旋轨道耦合的哈密顿量(H_{so})可表示为:

$$H_{so} = \frac{eh}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) l \cdot s \quad (1)$$

其中: m 为电子质量; c 为光速。在原子物理学中,自旋轨道耦合强度(H_{so})可以表示为:

$$H_{so} = \sum \lambda_i l_i \cdot s_i \quad (2)$$

其中: λ_i 为原子的自旋轨道耦合强度,对于原子核为 Ze 的原子来说, λ_i 正比于 Z^4 。因此对于由原子序数较小的C、H、O、N构成的有机物来说,其自旋轨道耦合强度是比较小的。

与自旋轨道耦合相关的2种机制分别是EY(Elliot-Yafet)机制和DP(D'yakonov-Perel)机制。EY机制主要存在于窄禁带、自旋轨道耦合相互作用较强的半导体中。当载流子在传输过程中发生动量散射时就会引起自旋弛豫,这些散射包括晶格缺陷引起的散射、电离杂质散射以及声学声子和光学声子散射。EY机制是金属材料中自旋弛豫的主导机制^[8],其最初是在带状运输的情况下观察到的,但目前已被扩展到跳跃运输的情况^[9]。

DP机制在缺乏空间反演对称性的系统中占主导地位^[10]。在无机半导体中,比如III~V族半导体或者II~VI族半导体中,由于两种不同原子的存在使得体系内缺乏空间反演对称性;而在有机半导体中,这种对称性破缺通常来源于材料里的带电杂质或者

和表面态有关的微观电场。无论是有机材料还是无机材料,载流子在缺乏空间反演对称性的环境中运动时,都会在电场的作用下产生一个有效磁场,该磁场的强度大小与载流子的速度有关。由于载流子在连续散射过程中速度的方向和大小都不断变化,其对应的有效磁场也随之改变,进而导致自旋进动方向和频率发生随机波动,最终使载流子的自旋取向逐渐随机化。

在EY机制和DP机制中,自旋弛豫与载流子的迁移率有着不同的相关关系。在EY机制中,自旋弛豫与载流子迁移率成反比,因为载流子速度越慢,散射发生的就越多。相反,在DP机制中,载流子速度越快,有效磁场就越大,散射就越强,所以自旋弛豫与载流子迁移率成正比^[11]。由于有机半导体中较小的自旋轨道耦合以及极化子的准静态局域特性,DP机制在其中的作用微乎其微。

2) 交换相互作用

交换相互作用是载流子间的库仑相互作用的结果,库仑相互作用之所以可以影响自旋是因为电子是费米子,它们的波函数在交换位置时会改变符号,这就导致两个载流子之间的相互作用不仅仅由库仑力决定,还会受到量子效应的影响。交换相互作用(H_{ex})一般可以表示为:

$$H_{ex} = -J \sum_{i,j} s_i \cdot s_j \quad (3)$$

其中: J 为交换常数。当 $J>0$ 时,自旋倾向于平行排列;当 $J<0$ 时,自旋倾向于反平行排列。这二者分别对应铁磁态和反铁磁态。

在有机半导体的自旋输运过程中,交换相互作用发挥着重要的作用。在有机物中,载流子是高度局域的极化子,电荷的传输是通过极化子在不同点位之间的跳跃实现的,然而自旋可以利用局域极化子之间的交换相互作用进行传导,这比极化子跳跃要快得多,并且会随着载流子密度的增加而加快。Wang等^[12]在F4TCNQ掺杂PBTBT的研究中指出,体系总的自旋扩散系数 D 可以表示为: $D = D_{hop} + D_{exc}$,其中: D_{hop} 为极化子跳跃所导致的自旋扩散,主要受迁移率的影响;而 D_{exc} 则来源于相邻局域极化子之间的交换耦合,主要由交换积分决定。由于高掺杂下极化子之间的间距比较小,波函数重叠增强,交换耦合也显著增强,从而使得 D_{exc} 可以远大于 D_{hop} 。因此,在高浓度掺杂的PBTBT中,由于足够高的自旋密度,可以获得超过1 μm 的自旋扩散长度、约10 ns的自旋传播时间以及高达1 $cm^2 \cdot s^{-1}$ 的

自旋扩散系数。这使得自旋的输运不再依赖于缓慢的电荷跳跃过程,从而大大提高了自旋的传输效率。而且这种交换诱导的自旋传输还能够缓解金属电极与有机层之间的电导失配问题^[13]。

3) 超精细相互作用

超精细相互作用是电子自旋与原子核自旋之间的磁相互作用。当半导体中的原子核磁矩不为零时(如 ^1H , ^{13}C , ^{14}N 等),原子核的自旋磁矩会在核外电子处产生局域的随机磁场,对电子的自旋弛豫过程产生影响。超精细相互作用(H_f)的表达式为:

$$H_f = \alpha \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_i \quad (4)$$

其中: α 为相互作用的强度, $\mathbf{S}_i$ 和 $\mathbf{I}_i$ 分别代表电子自旋角动量和核自旋角动量。

H 元素广泛存在于各种有机分子中,而 ^1H 在自然界中的丰度大于 99.98%,其核自旋为 1/2,所以 ^1H 是有机材料中超精细相互作用的主要来源^[14]。目前的实验中主要通过同位素替代的方式来调控有机材料中的超精细相互作用,如将 ^1H 替换为 ^2H ,由此实现对自旋弛豫的调控^[15]。由于 EY 机制和 DP 机制起作用的基础都需要载流子运动起来,所以当载流子高度局域化处于准静态时,超精细相互作用成为主要的自旋弛豫机制。如果是为了获得长自旋寿命和长自旋传输距离,那么超精细相互作用应该尽可能小,以减少对自旋输运的干扰;但是,超精细相互作用也会增强磁场对自旋混合过程的影响,所以如果为了获得更明显的磁场效应,那么超精细相互作用强一些则会更有优势。

1.2 有机材料中的自旋效应

有机材料中的自旋效应表现形式多种多样,涵盖了电输运、发光以及磁响应等多个物理过程。这些效应既可以反映自旋弛豫、自旋混合与自旋极化等基本物理过程,也为研究有机材料中自旋动力学提供了重要的实验手段。在本节中,我们将对有机体系中较为常见的几类自旋效应进行简要介绍,以建立后续从结构与成分调控角度理解自旋行为的基础。

1) 有机磁场效应

有机磁场效应(MFEs)指外加磁场导致材料或者器件的光电特性发生变化的现象,这些特性包括电流、电致发光和光致发光强度等。其中,电流的变化被称为磁电导(MC)或磁电阻(MR),光致发光强度的改变被称为磁致光致发光(MPL),而电致发光强度的改变被称为磁致电致发光(MEL)。以上磁场效应都可以通过式(5)来衡量磁场效应的大小。

$$M_\alpha = \frac{\Delta\alpha}{\alpha(0)} = \frac{\alpha(B) - \alpha(0)}{\alpha(0)} \times 100\% \quad (5)$$

其中: α 可以为电阻、PL、EL 或者介电常数等。而且磁场效应的大小和正负还会随着温度、偏压、有机材料的种类和厚度等因素的改变而改变。而对于不含有因磁性电极而带来的自旋注入的情况,即仅仅是由于有机材料本身的性质所带来的 MR 改变,则被称为有机磁电阻(organic magnetoresistance, OMAR)。

2) 自旋极化和自旋注入

有机自旋电子学是利用电子的自旋自由度进行信息传递和信息处理的学科,这一目的的实现需要在有机功能器件中实现自旋的注入、输运与探测。2002 年, Dediu 等^[3]在室温下利用 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)实现了对有机材料 sexithienyl(T6)的自旋注入,并且观察到了约 200 nm 的自旋扩散长度,打开了有机自旋电子学的开端。随后, Xiong 等^[16]在有机材料 8-hydroxy-quinoline aluminium(Alq_3)两侧使用不同的铁磁电极(LSMO 和 Co)构造了有机自旋阀器件,并在低温下观察到了 40%的巨磁阻效应,证明了有机材料中自旋极化电流的注入、传输和检测的可行性。

有机自旋阀器件一般由 2 个铁磁电极和 1 个夹在中间的有机半导体层组成。当两个电极的极化方向平行时,自旋极化的电子可以顺利通过有机层,此时器件的电阻较低;当磁化方向反平行时,自旋极化的电子在传输过程中会发生散射从而导致电阻增加。然而,在实际的有机材料中,随着有机层厚度的增加,电子的传输并不能总是以单步隧穿的方式跨越整个有机层,而是要借助局域态跳跃传输,这种机制被称为多步隧穿过程。在多步隧穿过程中,自旋极化电子在局域态中停留时间较长,容易受到超精细相互作用的影响,导致自旋相位的随机化,从而降低自旋极化度^[17]。除界面效应外,自旋轨道耦合、电子声子耦合等相互作用同样可能参与该过程,并共同影响有机自旋阀中自旋相关输运行为。

3) 有机铁磁与磁电耦合

有机铁磁体是指在有机材料体系中出现宏观铁磁有序的材料。传统观点认为,有机材料通常具有闭壳层电子结构,体系中不存在未配对电子,因此,在宏观上应表现为抗磁性。但是通过合理的分子设计可以构筑自旋浓度较高的有机自由基体系,使未配对电子之间通过交换相互作用形成铁磁耦合,从而在有机材料中实现铁磁有序。与传统的铁磁金属

中磁性主要来源于 3d 或 4f 轨道的电子自旋不同, 有机材料通常由 C、H、O、N 和 S 等轻元素组成, 其磁性一般来源于 p 轨道电子。有机铁磁体大致可分为 2 类, 一类是含有金属离子的有机铁磁体, 其磁性主要来源于过渡金属离子的 3d 电子; 另一类是纯有机铁磁体, 其磁性则来源于体系中未配对电子所形成的自旋有序。

磁电耦合是指磁有序和电极化之间相互影响的物理现象, 一方面, 外加磁场可以调制材料的电极化状态; 另一方面, 外加电场也能够调控材料的磁化行为。在有机体系中, 磁电耦合通常出现在 2 类体系中: 一类是多铁性材料, 该类材料同时具有磁性和极化特性, 分子自旋状态的变化会引起分子或晶格极化的改变, 反之, 电偶极矩的存在也可能诱导自旋极化, 从而表现出可观测的磁电耦合效应^[18–19]。另一类是有机铁磁与铁电材料构成的异质结构, 其中磁性层与极化层通过界面处的自旋与偶极相互作用、自旋之间的交换作用或偶极之间的相互作用实现耦合^[20]。有机磁电耦合将电荷、轨道、自旋与声子等多个自由度联系在一起, 为实现多物理场调控的自旋行为提供了新的途径。

2 有机功能晶体的结构调控策略

2.1 晶体有序性对自旋行为的影响

在有机光电材料中, 聚集态的性能与分子堆积方式密切相关。Li 等^[21]指出, 分子堆积是连接单分子性质与宏观光电行为的关键中介, 不同的堆积方式会导致材料在发光颜色、寿命、输运和器件响应上表现出显著的差异。影响分子堆积的因素不仅包括电子效应和位阻效应, 还涉及 π – π 相互作用、静电作用、氢键及自组装等分子间作用力; 此外, 光、热、力和电场等外部刺激也可诱导堆积重排, 从而进一步调控材料的光电性能。在有机自旋电子学研究中, 材料的结晶质量和分子结构同样被认为是决定自旋输运与自旋相关效应的重要因素。与早期广泛采用的多晶或无定形薄膜相比, 高结晶度和有序分子排布能够显著改善载流子输运特性, 降低缺陷和散射对自旋行为的不利影响。因此, 围绕结晶性、分子堆积方式以及分子结构参数对自旋输运和自旋效应的影响展开系统研究, 对于建立有机材料中结构与自旋效应之间的内在联系具有重要意义。

有机小分子如 Alq₃、红荧烯(rubrene)和并五苯等是有机自旋电子学研究中常用的材料, 早期器件制备大多采用热蒸发方法获得有机小分子薄膜, 该

过程往往导致薄膜呈现多晶结构, 不仅迁移率较低, 而且内部缺陷密度较高, 从而对自旋的注入与输运产生不利影响。在此背景下, 提升材料的结晶质量被认为是改善有机体系自旋输运性能的重要途径, 比如并五苯单晶薄片中的自旋输运距离是多晶薄膜的两倍以上^[22]。Kang 等^[23]通过调节退火温度控制 Alq₃ 薄膜的形貌和结晶性, 发现随着退火温度升高, 薄膜从非晶相逐步转变为 β 相, 对应的 MR 从负值逐渐转变为正值, 同时 MR 曲线的线宽显著减小。这一趋势在单晶材料中表现得更为明显。Ding 等^[24]使用 p 型有机半导体 BDTT, 通过物理气相传输的方法制备了高质量的单晶, 并以此构筑自旋阀器件。在 2 K 条件下, 其 MR 曲线呈现出饱和的洛伦兹(Lorentz)线型, 提取的 B₀ 和 B₁ 分别为 2.3 mT 和 0.86 mT, 线宽极小, 饱和场大约为 10 mT。而作为对照组的薄膜器件, 由于杂质和缺陷的存在, 表现出不饱和的 Lorentz 线型以及明显的展宽。这些工作说明, 通过提升单晶质量并降低缺陷密度, 可以有效抑制散射过程, 实现对小磁场的快速响应, 为高灵敏低场磁传感器件的开发提供了思路。除了磁阻, 结晶性的提升也对磁光效应有一定的调制作用^[25–26]。

除了结晶度, 分子排布同样会对自旋输运和自旋相关效应产生显著影响。通过无损的手段制备电极可以深入探究分子层数和分子排布对自旋输运的影响。Zhao 等^[27]在少层石墨烯上使用外延生长的方法, 通过精确控制层数的方式获得了分子堆积方式明显不同的 1 层(1L)和 2 层(2L)结构; 同时采用无溶剂、非破坏性的电极转移方法, 将 Au/铁磁电极/单层石墨烯复合电极集成到有机晶体上, 从而避免了传统蒸镀方法造成的界面损伤。在 1L 晶体中, 分子倾斜排布, 而在 2L 晶体中, 第一层保持倾斜, 第二层则垂直分布。实验结果表明, 两种器件在低温下的自旋输运行为存在显著差异, 2L 器件的 MR($\approx 12\%$)要远大于 1L 器件($\approx 1\%$), 同时进一步的第一性原理计算(DFT)结果显示, 无论是采用倾斜单层、倾斜双层还是垂直单层的分子堆积, 其净自旋态密度都要低于 2L 结构, 说明自旋极化对堆积结构非常敏感。此外, 分子内非共价相互作用和分子表面弯曲程度的改变, 同样可以通过调控分子之间的相互作用或者轨道之间的杂化程度来实现对自旋轨道耦合强度的调控, 进而影响自旋寿命与扩散长度, 改变自旋输运性能^[28–30]。

在更复杂的多分子体系中, 晶体参数的变化同

样会影响整体自旋性质。Wei 等^[31]通过调控晶体的生长环境获得了不同晶胞体积的 coronene-TCNQ 电荷转移晶体, 电荷转移诱导的能级劈裂使得三种构型的晶体在室温均表现出明显的铁磁性。由于晶胞体积的改变会影响自旋交换相互作用, 所以会导致晶体整体磁化强度的改变。具体而言, 晶胞体积的减小会增强交换作用并改变局域化程度, 进而提高净磁矩。而且在外磁场的作用下, 给受体之间的距离会进一步减小, 使晶格收缩, 从而证明了晶格收缩与自旋极化增强之间的关系。

从以上研究可以看出, 从结晶度的提升到分子排布, 以及分子结构参数的调控, 不同层次的结构因素均能够显著改变有机材料中的自旋输运和自旋相关效应, 这些因素并非彼此独立, 而是相互耦合、相互影响的。例如, 退火过程不仅会提高晶体的结晶度, 也会改善晶体相, 减少缺陷态; 分子层数不仅会改变分子的排布方式, 也会造成晶格参数的改变, 同时对界面耦合产生影响; 而晶胞体积的改变也会调整分子间距、分子间的交换作用和载流子的局域化程度。同时这些作用之间也有可能表现出竞争关系。例如, 更强的局域化程度或者交换相互作用虽然可以增强自旋极化, 却可能抑制外磁场的调控作用; 不当的退火过程不仅不能促进晶体的有序相形成, 反而会破坏晶体结构, 增加缺陷态的密度。这些结果表明, 自旋行为并非由单一材料参数决定, 而是多种结构因素协同作用的结果。通过精细调控晶体结构和分子构型, 有望实现对自旋响应的有效优化, 为发展高灵敏磁场响应和高效自旋输运的有机自旋电子器件提供重要的结构设计依据。

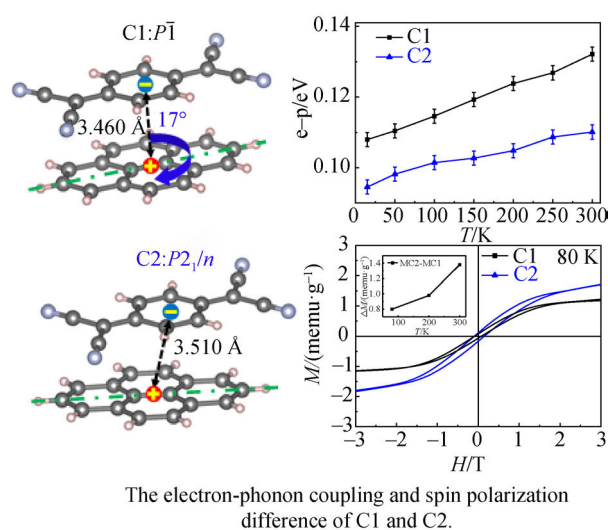
2.2 分子构型差异对自旋行为的影响

同分异构分子在元素组成和分子骨架上基本一致, 其堆积方式、超精细相互作用以及本征自旋轨道耦合强度理应差别不大, 因此, 对自旋输运的影响似乎有限。然而, 越来越多的研究表明, 分子异构本身就是影响有机材料自旋效应的重要结构因素, 即使在电荷输运性质几乎一致的情况下, 也可能引起显著不同的自旋行为。

Yang 等^[32]以 ITIC 和其异构体 BDTIC 为研究对象, 系统研究了分子异构对自旋输运的影响。通过掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)、紫外光电子能谱(UPS)与低能量反光电子能谱(LEIPS)以及空间电荷限制电流测试(SCLC), 作者证明两种材料在分子堆积方式、能级结构和迁移率方面几乎一致, 从而排除了电荷输运差异或形貌差异对自旋输运的影

响。然而, 自旋阀器件测试结果显示, ITIC 的自旋扩散长度可达 42.4 nm, 而 BDTIC 仅为 15.3 nm。进一步结合电子顺磁共振中线宽与功率关系提取的自旋弛豫时间 T_1 , ITIC 和 BDTIC 的自旋弛豫时间 T_1 分别为 8.15 μs 和 1.06 μs 。结合 EPR 与 DFT 计算, 作者指出 BDTIC 中形成的非共价构象锁会增强分子内轨道耦合, 从而显著增强自旋轨道耦合, 最终导致自旋寿命和自旋扩散长度的明显降低。该工作清楚地表明异构效应也要被纳入高自旋输运能力结构设计的考虑因素之中。

除单分子体系外, 同分异构效应在双分子共晶体系中同样发挥着重要作用。Chen 等^[33]以相同供体 pyrene 与受体 TCNQ 构建了 2 种不同空间群的电荷转移共晶 C1($P\bar{1}$)和 C2($P2_1/n$), 其空间群分别为 $P\bar{1}$ 和 $P2_1/n$ 。尽管化学组分完全相同, 但分子重排和声子效应的差异使得两种共晶表现出不同的电声耦合强度(图 1)。因为更强的电声耦合作用, C1 中载流子的局域性更强, 使得交换相互作用更倾向于形成低能的反平行自旋态, 从而表现出更小的饱和磁化强度; 而电声耦合较弱的 C2 则呈现出更强的自旋极化与更高的磁化强度。进一步的磁光实验表明, 在电声耦合较弱的共晶 C2 中, 磁场可有效调制单重态与三重态比例, 产生明显的负磁致透过和负 MPL 响应; 而在电声耦合更强的 C1 中, 室温下磁场调控被强交换作用抑制, 仅在低温条件下电声耦合被削弱后才能重新显现。在此基础上, 使用不同的同分异构给体分子构建电荷转移共晶, 也为调控自旋相关效应提供了新的自由度。Zhao 等^[34]选用结



The electron-phonon coupling and spin polarization difference of C1 and C2.

图 1 分子构型差异对自旋行为的影响^[33]
Fig. 1 Influence of molecular configuration on spin behavior^[33]

构异构但化学组成相同的供体分子 Chrysene 与 Benz(a)anthracene($C_{18}H_{12}$)与同一受体 TCNQ 构建了两种电荷转移晶体。其中 Benz(a)anthracene-TCNQ 的电声耦合更强,这使得共晶内的电子-空穴对局域性更强,波函数交叠更大,复合也更快,所以其具有更短的荧光寿命、更大的介电常数,而且介电常数对外场不敏感。相比而言,Chrysene-TCNQ 的电声耦合更弱、交换作用也更弱,单重态/三重态比例也更容易受到外磁场的影响,所以表现出更显著的 MPL 和磁场调控介电响应。

综上所述,分子异构性对自旋输运和自旋相关效应也有着显著影响,分子异构能够通过改变分子轨道之间的相互作用、调节自旋轨道耦合强度和电声耦合强度,从而影响自旋密度分布、自旋寿命、自旋扩散长度以及磁光响应等性质。这些研究表明,合理利用分子异构可以显著提升材料的自旋输运性能和磁光效应,为开发高效自旋器件提供新思路。

3 有机功能晶体的化学成分调控

3.1 同位素取代与超精细相互作用

超精细相互作用是影响自旋输运的重要因素之一,由于原子核自旋性质的改变会影响超精细相互作用的强度,所以通过同位素取代可以有效调控材料的自旋性质^[35–36]。Nguyen 等^[37]将 Alq_3 中的氢原子($H-Alq_3$)全部替换为氘($D-Alq_3$),发现 $D-Alq_3$ 的 MR 响应约为 $H-Alq_3$ 的 3 倍,说明 $H-Alq_3$ 中具有更长的自旋扩散长度与更慢的自旋退相干。以 $D-Alq_3$ 作为活性层的有机发光二极管(OLED)也表现出更窄的 MEL 宽度以及更小的超小磁场效应特征场 B_m 。这一结果证明,超精细相互作用确实是 Alq_3 中影响极化子自旋弛豫的重要因素。然而,氘代对 OLED 器件的 MR 却没有显著的调控作用,在多个不同的驱动电压下,氘代与非氘代器件的 MR 形状和幅值几乎完全一致,这说明 OMAR 并不是由超精细相互作用主导的。研究者认为器件中的未成对电子才是导致 OMAR 现象的主要原因^[38]。

在聚合物材料中,超精细相互作用同样是影响自旋输运的重要因素。Geng 等^[39]以 P3HT 为研究对象,通过对比全氘代 FD-P3HT 与普通 P3HT,发现 FD-P3HT 的空穴单极器件的 MC 在低温下表现出更小的半高宽,说明 P3HT 中的小磁场自旋相互作用确实由超精细相互作用主导。通过热退火增大 P3HT 多晶域的尺寸,研究人员观察到 MC 半高宽逐渐变窄,并拟合出超精细相互作用强度 α_{HFI} 与准静态核

自旋数目 N 的关系,得到 $\alpha_{HFI} \propto 1/N^{0.52}$ 。进一步研究表明,电子单极器件的 MC 宽度约为空穴器件的 3 倍,说明 P3HT 中的电子具有更强的局域性和更强的超精细相互作用。与此同时,在 OLED 器件中,有效超精细相互作用则可以看作电子与空穴超精细相互作用的叠加。与小分子器件相比,共轭聚合物体系中同位素取代对自旋输运的影响表现出一定差异。例如,在 DOO-PPV 中引入氘代可以将自旋扩散长度从 16 nm 提升到 49 nm,这表明通过调控超精细相互作用能够有效改善自旋输运性能,但是其在 OLED 器件中仍然表现出更窄的 MEL 曲线^[15]。

在小分子和聚合物体系中,由于载流子的类型、局域化程度以及电子和空穴之间的耦合方式不同,超精细相互作用对器件的影响也不一样。同位素取代通过调控超精细相互作用确实是影响自旋性质的重要手段之一,而同位素取代是否能表现出明显的调控作用,则取决于超精细相互作用在某一物理过程中是否占主导地位。截至目前,自旋弛豫和自旋混合所涉及的微观机制仍然没有一个清晰的物理图景,亟须结合更多实验结果与理论分析开展进一步的深入研究。但是,同位素取代仍然可以作为判断超精细相互作用是否为自旋混合的主导机制的重要手段^[40]。

3.2 化学取代与自旋轨道耦合

1) 重原子取代效应

重原子取代是提升有机材料中自旋轨道耦合最直接且最常用的结构调控策略之一,已被广泛用于增强体系内的自旋混合过程,提高自旋转换效率,从而调控 MPL、MEL 以及 MR 等自旋相关效应。在常见的有机材料体系中,卤素取代因其实现方式简单、结构可控性高而成为最常采用的策略之一。卤素的引入不仅能够通过提高自旋轨道耦合增强自旋翻转概率,还可以通过改变分子对称性、能级分布以及晶体堆积方式,对材料中的自旋行为产生间接影响^[41–43]。

尽管引入重原子通常有助于增强自旋轨道耦合,但自旋扩散长度一般受迁移率和自旋寿命的共同制约,重原子的引入也有可能通过增强自旋散射而降低自旋寿命。针对这一矛盾,Yang 等^[44]通过将卤素边缘化的方法,在 bay-annulated indigo(BAI)聚合物中,将 F 和 Cl 原子引入远离共轭中心、自旋密度集中的区域,设计了 3 种聚合物:不含 F 和 Cl 的 PBAI-V、含 Cl 的 P2ClBAI-V,以及同时含 F 和 Cl 的 PFCIBAI-V。作者通过实验观察到三者的迁移

率逐渐增大, 且几乎提升了一个数量级。但是由于三者的自旋弛豫时间基本一致, 所以其自旋扩散长度也随着迁移率的提高而增大, 卤素取代使得自旋扩散长度提升了约 3.7 倍, 并且在室温的自旋阀器件中实现了 8.7% 的 MR。研究者认为, 在这 3 种材料中, 自旋弛豫主要由共轭中心附近的氮原子主导, 而边缘卤素对自旋轨道耦合和超精细相互作用的影响几乎可以忽略, 所以实现了自旋弛豫和迁移率的解耦。该工作表明, 通过合理的空间设计, 可以在一定程度上实现自旋弛豫与载流子输运的解耦, 为有机自旋输运材料的结构设计提供了重要范式。

除了卤素取代, 其他重原子同样能够对有机材料中的自旋轨道耦合产生调控作用。Nuccio 等^[45]通过将 Alq_3 配位中心的金属离子替换为 Ga、In、Bi, 构建了原子序数逐渐增大的有机体系, 发现自旋共振信号随原子序数增加而增强, 并与系间窜越速率呈正相关, 说明自旋轨道耦合在其中起到了主导作用。此外, 通过将分子骨架中的 O 原子替换为 S 原子和 Se 原子, 仍可观察到自旋共振的增强, 这表明即使原子序数差异不大的元素, 也可能对自旋轨道耦合产生不可忽略的影响。自旋轨道耦合并非仅由是否引入重原子及其种类决定, 分子几何结构以及自旋密度在分子中的空间分布同样起着关键作用。近期, Jiang 等^[46]也构建了 O、S 和 Se 桥联的咕吨(xanthene)自由基, 发现随着原子的变化, 分子的自旋密度分布、超精细耦合以及发射性质都会随之变化。其中, 相较于 O 原子, S 原子的质量更大,

增强了自旋轨道耦合, 从而提升了自旋密度。尽管 Se 原子的质量更大, 但是由于其更大的原子半径、更低的电负性和更扭曲的主链结构, 导致其自由基自旋密度要低于 S 原子。这表明, 虽然重原子取代通常有利于增强自旋轨道耦合, 但其实际调控效果并不完全由原子序数决定, 还受到原子半径、电负性、分子骨架构型以及自旋密度空间分布等多种因素的共同影响。Schott 等^[47]对 32 种高迁移率分子进行了系统研究, 发现分子几何构型与自旋密度是否集中在重原子附近也是影响自旋轨道耦合的重要因素。

2) 轻原子取代效应

对于较轻的原子, 即使是 N 原子, 也对有机晶体中的自旋性质起到明显的调控作用。但是与重原子不同的是, 轻原子的原子序数较小, 并不能通过直接增强自旋轨道耦合来调制材料中的自旋混合过程, 而是通过改变分子轨道、给受体间距以及自旋密度分布来调控自旋行为。在 isoindigo (IID) 给受体型共轭聚合物中, 将吡啶型的氮原子引入 IID 单元可以降低最低未占分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)能级, 从而增强电子注入, 进而显著提升聚合物材料的 MR 响应^[48-49]。在此基础上, 孤对电子的引入为调控自旋性质提供了更一般的结构自由度。Li 等^[50]通过调控给体分子中 N 原子的数目, 构建了多种孤对电子密度不同的给受体共晶体系(图 2)。研究发现, 孤对电子一方面通过增大给受体间距削弱电荷转移和电声耦合, 另一方面又通过增强自旋-晶格相互作用加快自旋角动量向晶格

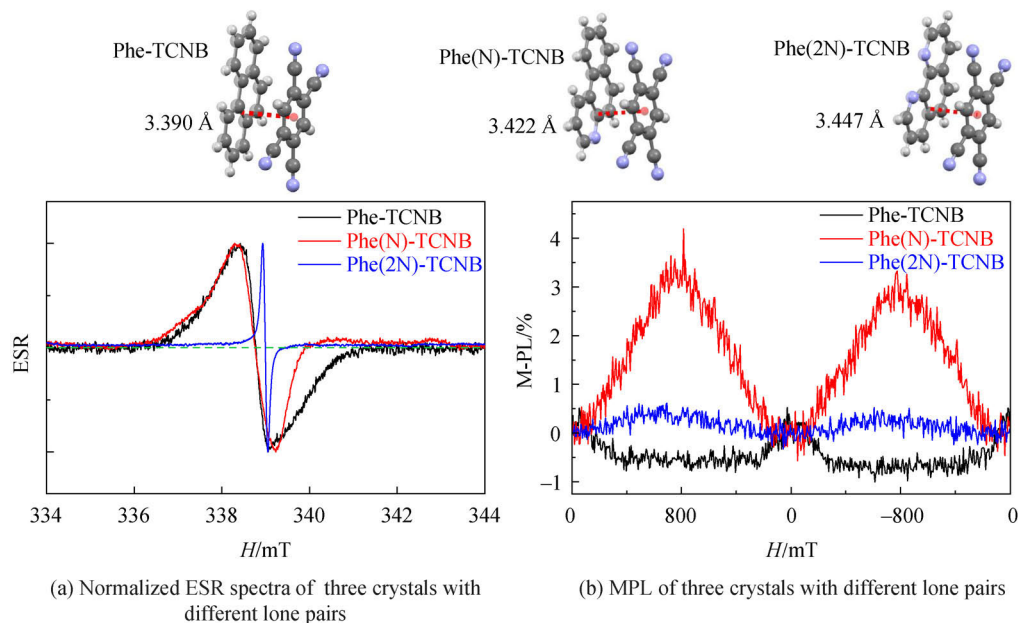


图 2 轻原子取代对自旋效应的调控^[50]

Fig. 2 Influence of light atom substitution on spin effect^[50]

的耗散, 从而促进自旋弛豫过程。更为重要的是, 孤对电子引起的自旋密度重分布和交换能降低, 会导致单重态与三重态之间的转化机制发生本质变化, 使磁场调制发光效应由负值转变为正值。该研究表明, 通过非等价 sp^2 杂化方式引入孤对电子, 可在不依赖传统重原子效应的情况下, 实现对晶体自旋与偶极相关性质的有效调控, 为有机功能晶体的结构设计提供了新的物理思路。

3.3 多组分体系中的自旋调控

1) 二元体系

有机半导体通常具有较弱的自旋轨道耦合, 理论上这有利于实现长距离的自旋输运。然而, 在聚合物材料中, 由于分子链排布高度无序, 载流子主要以跳跃方式输运, 其迁移率相较于晶体无机半导体往往低了数个数量级, 这在很大程度上限制了自旋输运性能的提升。因此, 如何在保持弱自旋轨道耦合优势的同时突破电荷输运瓶颈, 成为聚合物自旋电子学中的关键问题, 而共混策略为调控聚合物体系中的自旋相关效应提供了重要手段。

早期研究表明, 通过共混引入不同自旋轨道耦合强度的分子, 可以有效调控聚合物器件中的 MR 行为。当强自旋轨道耦合分子与弱自旋轨道耦合聚合物混合时, 随着体系自旋轨道耦合增强, MR 幅值逐渐减小^[51], 甚至可实现正负 MR 的调控^[52]。除调控自旋轨道耦合外, 小分子掺杂在改善聚合物的结晶性与形貌方面同样发挥着重要作用, 例如, 可以形成互联纳米网络结构, 从而提高载流子迁移率, 并在不明显增强自旋弛豫的情况下延长自旋扩散长度^[53]。

从材料本征磁性的角度来看, 大多数有机材料主要由共价键形成的分子或聚合物组成, 其电子结构通常表现为闭壳层, 所以绝大多数的有机材料在基态下没有磁性且性质稳定。利用电荷转移复合物中给体和受体之间的电荷转移形成开壳层结构是有机材料中获取自旋极化的有效手段之一^[54–55]。开壳层结构中由于存在未配对电子, 使得其有可能被外部磁场、电场和光学刺激调控, 而且可以表现出铁磁性或亚铁磁性。2012 年, Ren 等^[56]使用超声辅助自组装法合成了单晶 P3HT 纳米线, 并且与 C_{60} 组成了电荷转移复合物, 在室温下观察到了铁磁性, 磁化强度高达 10 emu/cm^3 , 而且光照可以使磁化强度增强, 在 615 nm 的波长的激光照射下, 电荷转移复合物的磁化强度可以提升 2 倍以上(图 3a)。在电

荷转移复合物内, 如果没有电荷转移, 那么各部分的电子轨道都处于填满的状态, 对外并不表现出净自旋, 但是一旦电子从给体转移到受体, 那么给体和受体之间就会表现出相反的自旋, 从而表现出自旋极化。然而在非晶态的 P3HT:PTCDI 复合物中却无法观察到铁磁性^[57], 说明晶体结构的自旋有序化也是铁磁性形成的关键因素。光照可以通过增强电荷转移过程, 从而使磁体表现出更强的自旋极化^[58–59]。

2) 三元体系

三元策略在有机太阳能电池领域是较为先进和经济的解决方案, 其核心优势在于能够充分利用 3 种组分之间的吸收互补特性, 实现对太阳光谱的宽范围覆盖^[60–61], 同时还可以通过调节给体与受体之间的相干长度和形貌结构, 优化电荷输运过程, 从而有效提升器件的功率转换效率(PCE)^[62–63]。近年来, 这一策略也逐渐被引入有机自旋电子学研究中, 成为调控自旋相关性质的重要手段之一。

在给受体体系中, 引入第三组分不仅能够调节形貌和能级结构, 还可能影响激发态的动力学过程。Li 等^[64]在给受体 D18:N3-BO 体系中引入客体受体 F-BTA3 后, 发现三元体系的形貌得到了显著优化, 分子堆积更加致密。与二元体系相比, 三元体系中三重态电荷转移态与三重态激子之间的耦合明显减弱, 同时电荷转移态的无序度显著降低, 使反向电荷转移速率下降, 三重态激子数量减少, 从而有效抑制了非辐射复合通道。得益于上述协同效应, 器件的 PCE 提升至 20.25% , 表明三元策略在调控自旋相关激发态过程中同样具有重要作用。

三元策略在共晶体系中也展现出独特优势, 为调控自旋极化和磁电耦合行为提供了新的自由度。Chen 等^[65]设计并制备了 3 种具有不同饱和磁化强度的三元电荷转移晶体, 系统研究了第三组分对自旋极化行为的影响(图 3b)。实验结果表明, 第三组分的引入不仅改变了晶体的晶格构型, 影响了电子自旋极化的声子依赖性, 还诱导了相邻给体与受体分子之间的二聚化, 打破了晶格的空间对称性, 进而使得晶体产生了从非极性到极性的相变。进一步地, 外加磁场可以调节晶体中的偶极极化程度, 使三元电荷转移晶体表现出显著的磁-电耦合效应。此外, 第三组分的插入还调节了给体与受体之间的各向异性晶格振动, 从而在三元晶体中观察到了各向异性的自旋极化。

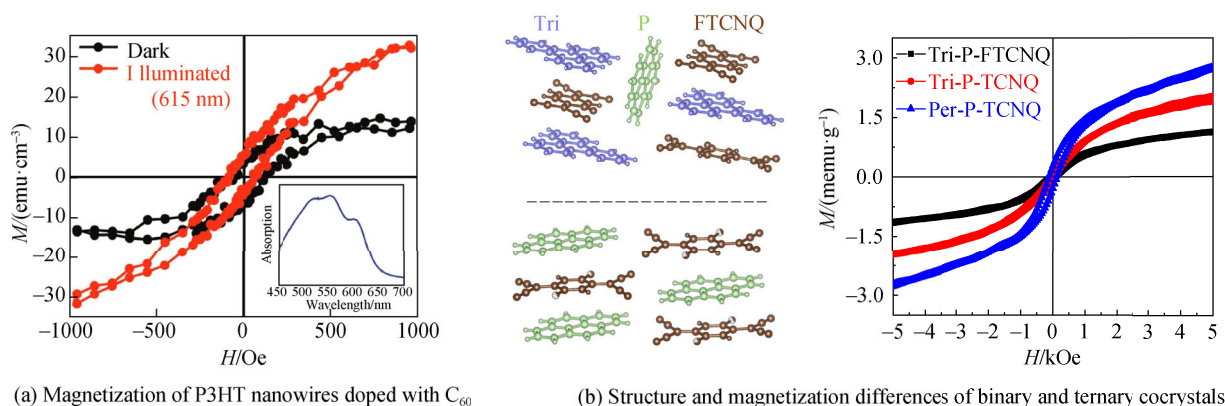


图 3 掺杂对自旋效应的调控^[56, 65]
Fig. 3 Influence of blending on spin effect^[56, 65]

3.4 有机铁磁/铁电异质结界面自旋调控

使用铁磁材料与铁电层构筑异质结,以期在同一器件中实现自旋与电荷的协同调控,也是目前自旋电子学广泛研究的课题之一。在此类铁磁-铁电异质结中,磁电耦合可通过多种机制产生,如界面电荷调控的静电相互作用^[66]、由磁致伸缩与压电效应耦合产生的应变作用^[67],以及界面处的交换相互作用^[68]等。当铁电介质的极化状态发生翻转时,会驱动界面电荷的重新分布及压电应变的产生,从而调控相邻铁磁层的磁各向异性、矫顽力以及自旋有序状态^[69];同时,铁磁层中磁性序的变化亦可通过反向磁电效应反馈至铁电极化行为^[70],从而实现电控磁性与磁控极化的双向调控^[71]。

Yang 等^[20]基于铁磁电荷转移晶体 P-F4TCNQ

与有机铁电材料 P(VDF-TrFE)制备了全有机铁磁/铁电复合体系,并在室温实现了正负可调的磁电耦合效应。外加磁场能够通过增强 P-F4TCNQ 中的自旋极化提高电荷的局域性,从而削弱铁磁/铁电界面的自旋-偶极耦合,使铁电偶极在电场下更易翻转,从而表现出更强的铁电极化(图 4a),异质结的磁电耦合系数可以达到 $15.2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ 。而且,界面处的耦合还高度依赖于入射光强,在高光强下,电子-空穴对更容易解离为自由电荷,此时自旋-偶极相互作用占主导。而随着光强的降低,在小于 26 mW 时,内建电场的强度不足以使得 P-F4TCNQ 中的光生电子-空穴对有效解离,所以界面处由偶极-偶极相互作用主导。此时施加磁场会降低复合体系的电极化,磁电耦合系数变为负数。

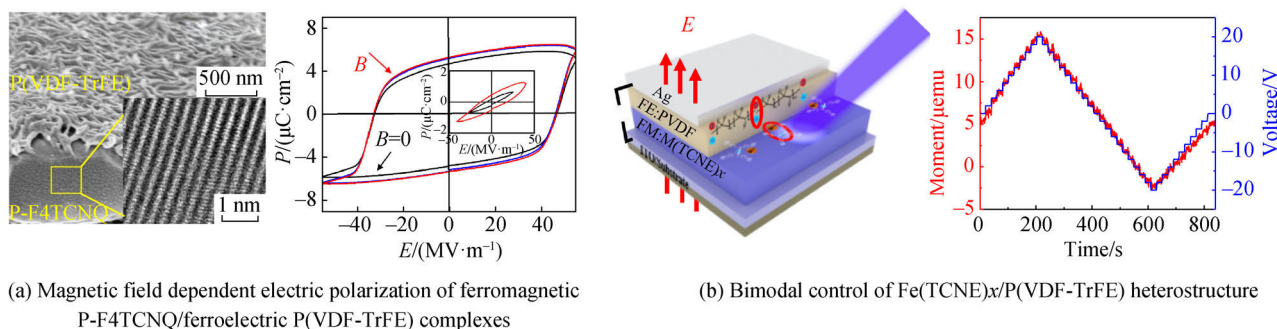


图 4 有机铁磁/铁电界面处的自旋效应调控^[20, 72]
Fig. 4 Control of spin effect at organic ferromagnetic/ferroelectric interface^[20, 72]

Gao 等^[72]基于有机铁磁体 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 和有机铁电体 P(VDF-TrFE)构建了可用于多态数据存储的多铁异质结。在该体系中,激发态的 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 能够与 P(VDF-TrFE)中的局域偶极子发生有效耦合,从而实现电场调控磁极化和光场调控电极化的双模式极化调控(图 4b)。由于 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 中激发态偶极通过

界面偶极相互作用影响了铁电层的局域极化, $\text{Fe}(\text{TCNE})_x/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ 的铁电极化比 P(VDF-TrFE)明显减小,同时矫顽场显著增大。当采用能够激发 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 而不激发 P(VDF-TrFE)的 405 nm 光照射异质结时, $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 中产生的电子-空穴对数量明显增加,且能够通过界面相互作用影响 P(VDF-TrFE)

的电极化,从而实现光场对电极化的有效调控。另一方面,该界面耦合机制也支持反向调控路径。外部电场对齐 P(VDF-TrFE)中的电偶极子可以影响 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 中的电子与空穴之间的距离。由于 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x$ 中的自旋极化来源于 TCNE 中电子与 Fe 离子空穴之间的自旋交换相互作用,因此界面相互作用可以通过改变电子与空穴的距离来影响磁化,从而实现电场对磁极化的调控。值得注意的是,这种基于界面偶极相互作用的调控模式对外部磁场具有很强的抗干扰能力,在 300 Oe 的干扰磁场下,仍能实现电场对自旋态的精准调控。此外,这种独特的磁电耦合模式使得多铁异质结 $\text{Fe}(\text{TCNE})_x/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ 表现出其他体系不具备的磁-电滞回线现象。此工作设计的具有双向铁磁/铁电相互作用通道的多铁异质结可同时实现磁极化的电调控和电极化的光调控,从而在一个位点提供 2 种布尔“0”和“1”的逻辑状态,能够有效提高数据存储密度,有望推动新一代逻辑器件的发展。

在以上有机铁磁/铁电异质结研究的基础上,近期有工作将该类界面耦合拓展至场效应晶体管结构。Li 等^[73]构建了基于手性 P3HT:PCBM 与 P(VDF-TrFE)的有机手性多铁场效应晶体管,发现铁电层中的界面偶极可通过调节载流子局域化程度进一步影响自旋极化,从而实现栅压可调的电荷-自旋转换;反过来,有机手性磁层中的极化自旋又会改变铁电饱和极化和电滞回线,表现出明显的双向磁电耦合。此外,在外加磁场平行或反平行于手性轴时,器件分别表现出增强或减弱的手性磁电流,且该响应还可被剩余极化进一步调制,表明有机铁磁/铁电异质结可以在晶体管平台上实现电、磁与手性的协同调控。

4 手性材料结构设计与自旋选择效应

4.1 手性诱导的自旋选择效应

利用手性结构来调控材料中的自旋效应是一种比较常见的手段,因为在手性材料中,自旋的输运会表现出选择性,即某一构型会有利于自旋向上的电子通过,阻碍自旋向下的电子的通过,而其对映体则具有相反的效应,这一效应被称为手性诱导的自旋选择效应(CISS)。该效应最初于 1999 年由 Naaman 等^[74]报道,随后在 DNA、肽链、手性高分子和纳米纤维等有机材料中都观察到了此现象^[75–76]。该效应的发现表明,即使在没有铁磁材料的情况下,也可以利用手性分子产生高自旋极化电子,在有机

材料中实现极化电子的注入、输运和探测。

尽管 CISS 效应的存在得到了广泛的实验验证,但到目前为止仍没有一个统一的理论可以系统地解释这一现象。由于有机材料中有着较强的电声耦合,这导致其中的载流子并不是传统的电子或者空穴,而是与晶格耦合在一起的极化子,自旋轨道耦合和电子声子耦合的共存,进一步导致自旋与晶格之间的相互耦合。Zhang 等^[77]考虑了极化子在手性分子中的传输。由于极化子比自由电子有着更大的有效质量和较低的迁移率,所以其在输运的过程中受到的散射较少,增强了自旋相干性。他们发现,无论是自旋向上还是自旋向下的极化子都能通过手性分子,不同的是,与漂移速度方向相同的自旋将保持其方向,但是方向相反的自旋将发生自旋翻转,由于所有的极化子最终的自旋方向都一致,所以生成了高度自旋极化的电流,可以达到 70%。除了以上模型外,还有许多针对 CISS 效应的模拟与计算,如 Ratner 和 Mujica 等^[78]基于散射理论的光发射过程,Gersten 等^[79]的“诱导选择”概念等。

4.2 手性结构构建策略与自旋调控

1) 超分子组装诱导的手性结构

手性结构的构建可以使用超分子组装的方式实现,而且可以通过改变分子间的堆积方式或者手性分子和非手性分子的比例,实现对自旋极化强度的调控。Kulkarni 等^[80]使用手性分子[(S)-CBI-1, (S)-CBI-3 和(S)-Zn-P1]在甲基环己烷中进行自组装,并采用磁导原子力显微镜对所得纳米结构的自旋选择性进行了表征。实验结果表明,非手性分子组装体系在不同磁场方向下呈现几乎一致的 $I-V$ 特性,而由手性分子构成的体系则表现出明显的磁场依赖行为,体现出显著的自旋选择性。

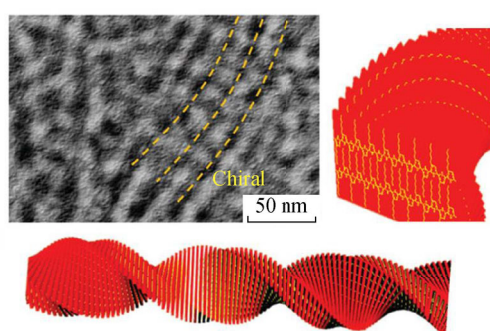
类似地,研究者还利用酒石酸诱导 PM6 形成 L 型和 D 型聚集体,并在其中同时观察到手性与铁磁性行为。在手性结构形成的过程中,酒石酸与 PM6 侧链之间的相互作用发挥了重要作用。研究者认为,该体系中的自旋极化来源于手性分子结构对轨道角动量的调控。此外,圆偏振光同样可以通过轨道角动量调制其磁化强度,具体表现为左旋圆偏振光增强左手性聚集体的磁化强度,而右旋圆偏振光则使其磁化减弱;右手性聚集体则呈现相反趋势。该研究为光控自旋提供了重要的实验与理论依据^[81]。

2) 手性转移诱导的手性结构

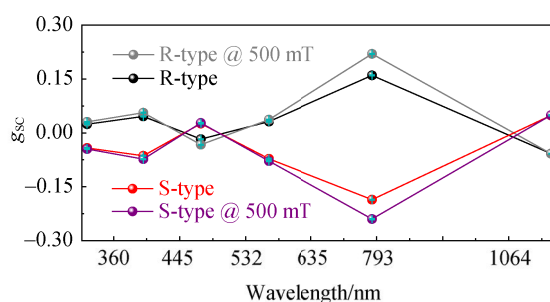
除直接构筑本征手性分子或超分子结构外,手

性结构还可以通过手性转移的方式实现,即借助外部手性源将手性信息引入原本无手性的有机体系中,从而诱导形成具有确定手性的超分子构型或聚集体。这一过程中,手性源本身并不作为最终手性结构的组成部分。例如,使用 R/S-柠檬烯作为外部手性源诱导 P3HT、PCDTPT 等共轲聚合物链发生扭曲。在极性溶剂的刺激下,聚合物链间的弱相互作用会使得无定形链有序排列,从而形成稳定的螺旋结构(图 5a)^[82-83]。基于这一策略,Hu 等^[83]利用手性 PCDTPT:PCBM 成功制备出高性能的圆偏振光探测器,其圆偏振光探测波段覆盖 300~1100 nm,且电流不对称因子可在外加磁场作

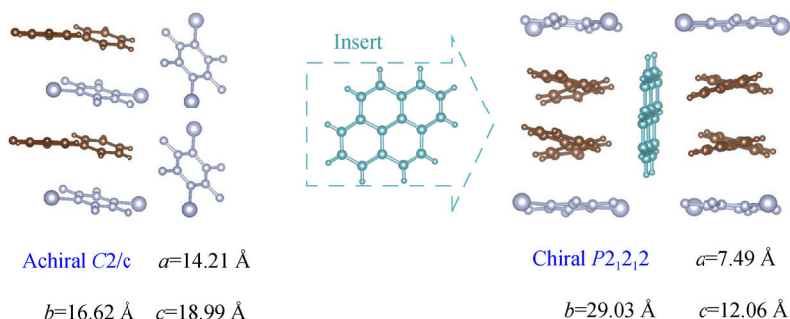
用下进一步增强,表明手性结构与自旋相关输运过程之间存在紧密耦合(图 5b)。Gao 等^[57]在手性 nw-P3HT/PTCDI 体系中于室温验证了手性有机磁体的光学操控性,发现圆偏振光能够显著增强体系的磁化强度。在相同光照强度条件下,圆偏振光相较于线偏振光更有效地增强了电荷转移复合物的磁化强度。由于相同光照强度对应相同的电荷转移密度,这种磁性增强并非源于开壳层数量的变化,而是归因于圆偏振光对手性诱导轨道角动量的不同调控。由于该体系中的手性轨道主要由 P3HT 提供,所以即使更换受体,也不会影响圆偏振光对磁化强度的调控^[84]。



(a) TEM and structure diagrams of chiral P3HT nanowires



(b) Wavelength-dependent g_{sc} of circularly polarized light detector with and without the magnetic field for R-type and S-type devices



(c) Lattice configuration of achiral binary and chiral ternary organic crystals

图 5 手性结构的构建^[82-83, 85]

Fig. 5 Construction of chiral structures^[82-83, 85]

3) 对称性破缺诱导的手性结构

除手性转移外,非手性体系在非平衡条件下发生自发的手性对称性破缺,同样可以用于构筑手性结构。然而,与手性转移策略相比,这类方法中手性符号往往具有随机性,调控难度较大。但是可以通过施加外力的方式诱导手性选择,从而实现单一手性的放大,比如使用涡旋场^[86]。

此外,具有长程有序结构的有机手性共晶,借助引入非手性分子,也可以实现手性材料的制备。

Chen 等^[85]通过向非手性二元晶体中引入非手性第三组分,成功制备出具有显著手性光学活性的三元晶体(图 5c)。在这些具有强手性轨道特征的体系中,观测到了圆偏振光子与自旋之间的耦合行为,并产生了明显的磁场-透射率回滞现象。温度升高可通过增大晶格参数扩展螺旋半径,从而增强手性轨道效应;与此同时,手性轨道还能有效调制电子自旋共振行为,表现为共振峰数量与强度的同步增强。这些结果表明,手性轨道是实现有机手性三元晶体中

自旋与光子耦合的关键纽带, 为克服有机材料轨道角动量不足提供了新的物理思路。

4) 外场调控的手性反转

温度是调节手性结构及其自旋响应的重要外参量之一。在手性电荷转移晶体中, 手性的反转会引起自旋极化强度的变化。Yang 等^[87]在电荷转移共晶 Pyrene:*p*-benzoquinone 中发现, 当温度从 230 K 升高到 234 K 时, 手性晶体会发生右旋与左旋晶体之间的相变(图 6a)。为了尽可能避免温度对磁化强度的影响, 作者分别在 230 K 和 234 K 的温度下测试

了其磁滞回线, 发现右旋手性晶体的自旋极化强度略高于左旋手性晶体(图 6b)。该差异被归因于相变前后晶体手性发生改变, 从而导致轨道角动量取向相反, 进而影响自旋极化程度。此外, 圆偏振光与温度还可以协同作为调节手性的外部手段^[88]。Suda 等^[89]利用手性 overcrowded alkenes 成功实现了自旋极化的光切换和热切换, 在光照下, 手性分子的手性会发生反转, 从而导致自旋极化方向发生反转。理论计算表明, 该体系中存在较强的自旋轨道耦合, 这是实现自旋极化方向可切换行为的关键物理基础。

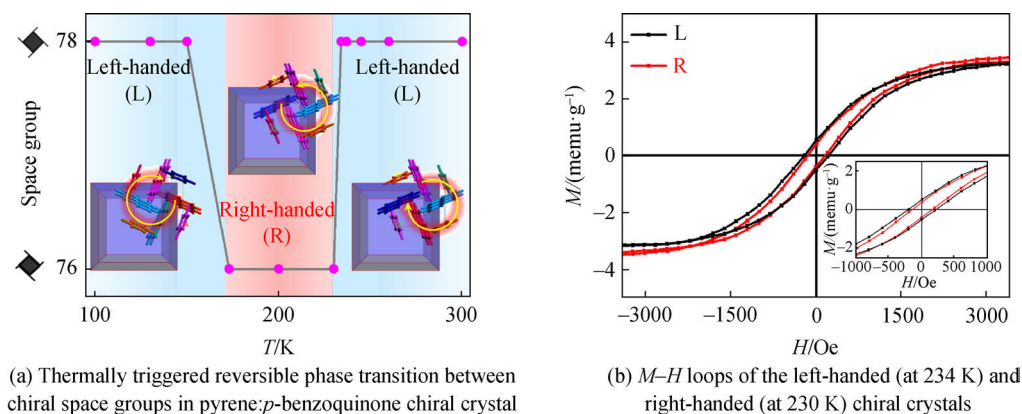


图 6 温度调控的手性反转^[87]
Fig. 6 Temperature-regulated chiral reversal^[87]

由于 CISS 的效率不仅仅取决于手性结构的构建方式, 还与手性结构的螺距、半径、载流子类型以及器件中手性螺旋在输运通道中的取向等多种因素密切相关, 所以上述手性构建策略并无优劣之分。但从稳定性和可重复性方面来说, 超分子组装和手性转移通常更有利于获取稳定的手性结构, 无论是自组装的过程还是从其他手性源转移手性的过程, 都可以选择性地获取所需的手性构型。相比而言, 对称性破缺的策略虽然不借助手性源, 但是生成的手性结构也往往具有随机性, 而且重复性和可控性相对较弱, 常常需要借助外力实现对手性结构的调控。最后, 外场调控更适合作为手性反转的调控策略, 而非手性构建策略, 其优势在于调控的可逆性, 可以在同一材料中实现对映体的可逆转换, 为 CISS 的调控提供多样化的方案。

5 总结与展望

本文系统回顾了有机功能晶体中结构设计对自旋效应的调控规律, 从自旋动力学角度来看, 自旋轨道耦合、交换相互作用和超精细相互作用在有机体系中共同决定了自旋弛豫过程的特征, 但其相对

重要性会随着结构有序度、载流子密度以及输运方式的变化而发生转变。在此背景下, 有机磁场效应、自旋输运以及有机磁性等实验现象, 应被视为多种微观相互作用在特定结构与器件条件下的综合体现, 而非单一机制的直接反映。因此, 通过结构设计来调控相互作用强度以及作用方式, 是有效调控自旋效应的重要途径。

在晶体结构调控方面, 本文总结了结晶性和晶体参数对自旋行为的影响规律。晶体有序性的提高有助于改善载流子的输运特性, 降低无序引起的散射与局域随机场, 从而为自旋传输提供更稳定的通道。同时, 分子堆积方式、分子间相互作用都是影响自旋弛豫的重要因素。此外, 同分异构体所引入的分子构型差异, 为理解结构变化如何影响自旋相关相互作用提供了清晰的对比体系, 也为后续通过分子结构调控自旋效应提供了重要思路。

在化学成分调控方面, 本文系统讨论了同位素效应、原子取代以及多组分体系对自旋行为的影响。同位素替代可以通过改变核自旋调制超精细相互作用, 是调节自旋退相干的重要手段。化学取代通过改变分子电子结构和局域环境, 为调控自旋轨道耦

合和能级分布提供了灵活路径。多组分体系则通过引入新的局域态、能级梯度和相界面,使不同的相互作用协同发挥效果,从而产生更复杂且可调的自旋响应。同时,有机铁磁/铁电异质结界面处的自旋与电荷的耦合既可以实现对自旋极化和自旋输运行为的电场调制,也可以实现对电极化的磁场、光场调制,进一步拓展了有机体系中自旋调控的设计维度。

此外,本文还回顾了手性材料体系中自旋选择效应的研究进展,指出手性结构为实现自旋极化调控提供了不同于传统磁性路径的解决方案。通过构建具有稳定手性特征的分子和晶体结构,可以在不依赖强自旋轨道耦合的条件下实现自旋相关响应,为发展新型自旋功能器件提供了有效途径。

综合来看,有机功能晶体中结构与成分的变化会显著影响体系的自旋效应。面向器件应用,未来研究应从材料本身出发,将影响自旋行为的关键因素与可调控参数相对应,通过对结晶有序性、分子堆积方式、骨架构型、界面取向及手性几何特征的定量调节,实现对自旋效应的有效控制。同时,还需发展高有序、低缺陷、可控掺杂的材料体系,以降低无序散射、增强交换耦合,从而获得更长的自旋扩散长度和更稳定的室温自旋传输。另一方面,建立能够描述材料内部及界面处复杂自旋过程的理论模型,并对不同调控现象给出统一解释,也是今后的重要研究方向。对于手性体系,进一步阐明自旋的产生、保持与转换机制,提高其在自旋调控中的效率与稳定性,将是推动相关器件走向实用化的关键。

参考文献:

- [1] BINASCH G, GRÜNBERG P, SAURENBACH F, et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange[J]. *Phys Rev B*, 1989, 39(7): 4828–4830.
- [2] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices[J]. *Phys Rev Lett*, 1988, 61(21): 2472–2475.
- [3] DEDIU V, MURGIA M, MATA COTTA F C, et al. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor[J]. *Solid State Commun*, 2002, 122(3–4): 181–184.
- [4] SANVITO S, ROCHA A R. Molecular-spintronics: The art of driving spin through molecules[J]. *J Comput Theor Nanosci*, 2006, 3(5): 624–642.
- [5] SANVITO S. Molecular spintronics[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(6): 3336.
- [6] BOEHME C, LUPTON J M. Challenges for organic spintronics[J]. *Nat Nanotech*, 2013, 8(9): 612–615.
- [7] SANVITO S. Spintronics goes plastic[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(11): 803–804.
- [8] PRAMANIK S, STEFANITA C G, PATIBANDLA S, et al. Observation of extremely long spin relaxation times in an organic nanowire spin valve[J]. *Nat Nanotech*, 2007, 2(4): 216–219.
- [9] SCHOTT S, CHOPRA U, LEMAUR V, et al. Polaron spin dynamics in high-mobility polymeric semiconductors[J]. *Nat Phys*, 2019, 15(8): 814–822.
- [10] D'YAKONOV M I, PEREL V I. Spin orientation of electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors[J]. *J Exp Theor Phys* 1971, 33: 1053.
- [11] ŽUTIĆ I, FABIAN J, DAS SARMA S. Spintronics: Fundamentals and applications[J]. *Rev Mod Phys*, 2004, 76(2): 323–410.
- [12] WANG S J, VENKATESHVARAN D, MAHANI M R, et al. Long spin diffusion lengths in doped conjugated polymers due to enhanced exchange coupling[J]. *Nat Electron*, 2019, 2(3): 98–107.
- [13] YU Z G. Suppression of the Hanle effect in organic spintronic devices[J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 016601.
- [14] YU Z G, DING F Z, WANG H B. Hyperfine interaction and its effects on spin dynamics in organic solids[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(20): 205446.
- [15] NGUYEN T D, HUKIC-MARKOSIAN G, WANG F J, et al. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices[J]. *Nat Mater*, 2010, 9(4): 345–352.
- [16] XIONG Z H, WU D, VARDENY Z V, et al. Giant magnetoresistance in organic spin-valves[J]. *Nature*, 2004, 427(6977): 821–824.
- [17] SCHOONUS J J H M, LUMENS P G E, WAGEMANS W, et al. Magnetoresistance in hybrid organic spin valves at the onset of multiple-step tunneling[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(14): 146601.
- [18] KAGAWA F, HORIUCHI S, TOKUNAGA M, et al. Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet[J]. *Nat Phys*, 2010, 6(3): 169–172.
- [19] LUNKENHEIMER P, MÜLLER J, KROHNS S, et al. Multiferroicity in an organic charge-transfer salt that is suggestive of electric-dipole-driven magnetism[J]. *Nat Mater*, 2012, 11(9): 755–758.
- [20] YANG Y Y, CHEN Z Y, LU X Q, et al. All organic multiferroic magnetoelectric complexes with strong interfacial spin-dipole interaction[J]. *npj Flex Electron*, 2021, 5: 22.
- [21] LI Q Q, LI Z. Molecular packing: Another key point for the performance of organic and polymeric optoelectronic materials[J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53(4): 962–973.
- [22] WANG Y, YAO J R, DING S S, et al. Spin injection and transport in single-crystalline organic spin valves based on TIPS-pentacene[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(11): 2795–2804.
- [23] KANG H, LEE I J, SUP YOON C. Sign change in the organic magnetoresistance of tris(8-hydroxyquinolino)aluminum upon annealing[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(7): 073302.
- [24] DING S S, TIAN Y, LI Y, et al. Organic single-crystal spintronics: Magnetoresistance devices with high magnetic-field sensitivity[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9491–9497.
- [25] LIU H D, JIA X L, ZHANG S C, et al. Enhanced magnetophotoluminescence in rubrene polycrystalline films via triplet-pair population control for magnetic field imaging[J]. *Laser Photonics Rev*, 2026, 20(6): e02156.
- [26] WANG H, YIN B P, BAI J L, et al. Giant magneto-photoluminescence at ultralow field in organic microcrystal arrays for on-chip optical magnetometer[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 3995.
- [27] LUO Z Z, SONG X X, LIU X L, et al. Revealing the key role of molecular packing on interface spin polarization at two-dimensional

- limit in spintronic devices[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(14): eade9126.
- [28] YANG T T, QIN Y, WU M, et al. Spin-lifetime probe for detecting intramolecular noncovalent interaction in organic semiconductors[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(49): 2410695.
- [29] LIU H L, WANG J Y, GROESBECK M, et al. Studies of spin related processes in fullerene C₆₀ devices[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(14): 3621–3627.
- [30] LIU H L, WANG J Y, CHANANA A, et al. Studies of spin transport in fullerene films[J]. *J Appl Phys*, 2019, 125(14): 142908.
- [31] WEI M M, SONG K P, YANG Y Y, et al. Organic multiferroic magnetoelastic complexes[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(40): 2003293.
- [32] YANG T T, QIN Y, WU M, et al. Structural isomeric effect on spin transport in molecular semiconductors[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(26): 2402001.
- [33] CHEN Z Y, LU X Q, QIAO J W, et al. Mechanoresponsive spin *via* spin–lattice coupling in organic cocrystals[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(13): 5481–5486.
- [34] ZHAO X N, QIN W. Charge-lattice coupling effects in organic isomeric charge transfer crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2024, 124(2): 021102.
- [35] STOLTZFUS D M, JOSHI G, POPLI H, et al. Perdeuteration of poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (d-MEH-PPV): Control of microscopic charge-carrier spin–spin coupling and of magnetic-field effects in optoelectronic devices[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(8): 2764–2771.
- [36] MILSTER S, GRÜNBAUM T, BANGE S, et al. Perdeuterated conjugated polymers for ultralow-frequency magnetic resonance of OLEDs[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(24): 9388–9392.
- [37] NGUYEN T D, BASEL T P, PU Y J, et al. Isotope effect in the spin response of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based devices[J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(24): 245437.
- [38] ROLFE N J, HEENEY M, WYATT P B, et al. Elucidating the role of hyperfine interactions on organic magnetoresistance using deuterated aluminium tris(8-hydroxyquinoline)[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(24): 241201.
- [39] GENG R G, SUBEDI R C, LUONG H M, et al. Effect of charge localization on the effective hyperfine interaction in organic semiconducting polymers[J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(8): 086602.
- [40] LIU X J, POPLI H, KWON O, et al. Isotope effect in the magneto-optoelectronic response of organic light-emitting diodes based on donor–acceptor exciplexes[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(48): 2004421.
- [41] IEVTUKHOV V, PRLJ A, CIUPAK O, et al. Pursuing the holy grail of thermally activated delayed fluorescence emitters: A molecular strategy for reducing the energy gap and enhancing spin–orbit coupling[J]. *Chem Sci*, 2025, 16(25): 11398–11412.
- [42] SAHA S, KHAMRUI S, BIRADHA K. Light-induced antiferromagnetic to ferromagnetic transition in halogen substituted 1, 4-bis(imidazolyl) benzene systems: An effect of spin–orbit coupling and π -stacking in enhanced photomagnetism[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(38): 26556–26566.
- [43] WEI Q, ZHANG Q Y, XIANG L J, et al. Giant spin splitting in chiral perovskites based on local electrical field engineering[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(28): 6492–6498.
- [44] YANG X L, GUO A K, YANG J, et al. Halogenated-edge polymeric semiconductor for efficient spin transport[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 8368.
- [45] NUCCIO L, WILLIS M, SCHULZ L, et al. Importance of spin-orbit interaction for the electron spin relaxation in organic semiconductors[J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(21): 216602.
- [46] JIANG W Q, WU S F, XU D, et al. Stable xanthene radicals and their heavy chalcogen analogues showing tunable doublet emission from green to near-infrared[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(6): e202418762.
- [47] SCHOTT S, MCNELLIS E R, NIELSEN C B, et al. Tuning the effective spin-orbit coupling in molecular semiconductors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15200.
- [48] LI D, ZHENG Y H, YANG M W, et al. Molecular and interfacial adjustment of magnetoresistance in organic spin valves using isoindigo-based polymers[J]. *ACS Mater Lett*, 2022, 4(6): 1065–1073.
- [49] LI D, WANG X, LIN Z Z, et al. Tuning charge carrier and spin transport properties *via* structural modification of polymer semiconductors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(33): 30089–30097.
- [50] LI S L, LU X Q, QIN W. Design of organic crystals with lone pairs to study spin resonance and spin-lattice interactions[J]. *NPG Asia Mater*, 2025, 17: 2.
- [51] WU Y, XU Z H, HU B, et al. Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-orbital-coupling molecule and a weak-spin-orbital-coupling polymer[J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(3): 035214.
- [52] YAN L, SHAO M, GRAEFF C F O, et al. Changing inter-molecular spin-orbital coupling for generating magnetic field effects in phosphorescent organic semiconductors[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 013301.
- [53] LI T, XU L Q, XIAO X H, et al. Enhanced spin transport of conjugated polymer in the semiconductor/insulating polymer blend[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(2): 2708–2716.
- [54] LONDON A E, CHEN H, SABUJ M A, et al. A high-spin ground-state donor-acceptor conjugated polymer[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(5): eaav2336.
- [55] ADAMS D J, MAYER K S, STEELMAN M, et al. Magnetic characterization of open-shell donor–acceptor conjugated polymers[J]. *J Phys Chem C*, 2022, 126(12): 5701–5710.
- [56] REN S Q, WUTTIG M. Organic exciton multiferroics[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(6): 724–727.
- [57] GAO M S, WANG Z X, QIN W. Polarized light-manipulated magnetization of organic chiral magnets[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(24): 1900578.
- [58] HAN S X, YANG L, GAO K, et al. Spin polarization of excitons in organic multiferroic composites[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 28656.
- [59] YANG L, HAN S X, MA X L, et al. Ferromagnetic mechanism in organic photovoltaic cells with closed-shell structures[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 8384.
- [60] AMERI T, KHORAM P, MIN J, et al. Organic ternary solar cells: A review[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(31): 4245–4266.
- [61] LU L Y, KELLY M A, YOU W, et al. Status and prospects for ternary organic photovoltaics[J]. *Nat Photon*, 2015, 9(8): 491–500.
- [62] BI P Q, XIAO T, YANG X Y, et al. Regulating the vertical phase distribution by fullerene-derivative in high performance ternary organic solar cells[J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 81–90.
- [63] BI P Q, ZHENG F, YANG X Y, et al. Dual Förster resonance energy transfer effects in non-fullerene ternary organic solar cells with the third component embedded in the donor and acceptor[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(24): 12120–12130.
- [64] LI C Q, YAO G, GU X B, et al. Highly efficient organic solar cells

- enabled by suppressing triplet exciton formation and non-radiative recombination[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 8872.
- [65] CHEN Z Y, LU X Q, LIU J Q, et al. Dimerization triggered magnetoelectric coupling effect and magnetic anisotropy in organic ternary crystals[J]. *Small*, 2023, 19(11): 2207143.
- [66] YANG Q, ZHOU Z, SUN N X, et al. Perspectives of voltage control for magnetic exchange bias in multiferroic heterostructures[J]. *Phys Lett A*, 2017, 381(14): 1213–1222.
- [67] LI X Y, ZHENG M, ZHU Q X, et al. Effects of ferroelectric-poling-induced strain on the electronic transport and magnetic properties of (001)- and (111)-oriented $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films[J]. *Mater Chem Phys*, 2014, 144(3): 470–475.
- [68] LIU M, OBI O, LOU J, et al. Giant electric field tuning of magnetic properties in multiferroic ferrite/ferroelectric heterostructures[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(11): 1826–1831.
- [69] CHEN A T, PIAO H G, JI M H, et al. Using dipole interaction to achieve nonvolatile voltage control of magnetism in multiferroic heterostructures[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(52): 2105902.
- [70] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization[J]. *Nature*, 2003, 426(6962): 55–58.
- [71] BURTON J D, TSYMBAL E Y. Prediction of electrically induced magnetic reconstruction at the manganite/ferroelectric interface[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(17): 174406.
- [72] GAO M S, LU X Q, YANG Y Y, et al. Photon–dipole–spin interactions in $\text{M}(\text{TCNE})_x/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ multiferroic heterostructure available for bimodal control of multistate data-storage[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(33): 2405024.
- [73] LI S L, HU R J, ZHAO X P, et al. Gate enhancing charge-spin conversion in organic chiral field effect transistors[J]. *Adv Sci*, 2026, 13(22): e24175.
- [74] RAY K, ANANTHAVEL S P, WALDECK D H, et al. Asymmetric scattering of polarized electrons by organized organic films of chiral molecules[J]. *Science*, 1999, 283(5403): 814–816.
- [75] CARMELI I, GEFFEN Z, VAGER Z, et al. Alternation between modes of electron transmission through organized organic layers[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(11): 115418.
- [76] RAY S G, DAUBE S S, LEITUS G, et al. Chirality-induced spin-selective properties of self-assembled monolayers of DNA on gold[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(3): 036101.
- [77] ZHANG L L, HAO Y Y, QIN W, et al. Chiral-induced spin selectivity: A polaron transport model[J]. *Phys Rev B*, 2020, 102(21): 214303.
- [78] YEGANEH S, RATNER M A, MEDINA E, et al. Chiral electron transport: Scattering through helical potentials[J]. *J Chem Phys*, 2009, 131: 014707.
- [79] GERSTEN J, KAASBJERG K, NITZAN A. Induced spin filtering in electron transmission through chiral molecular layers adsorbed on metals with strong spin-orbit coupling[J]. *J Chem Phys*, 2013, 139(11): 114111.
- [80] KULKARNI C, MONDAL A K, DAS T K, et al. Highly efficient and tunable filtering of electrons' spin by supramolecular chirality of nanofiber-based materials[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(7): 1904965.
- [81] HU R J, LU X Q, QIN W. Regulation of chiral structure and spin polarization by circularly polarized light and electric field in copolymers[J]. *Appl Phys Lett*, 2024, 125(3): 031107.
- [82] WANG Z X, GAO M S, REN S Q, et al. Magnetic and electric control of circularly polarized emission through tuning chirality-generated orbital angular momentum in organic helical polymeric nanofibers[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(48): 1904857.
- [83] HU R J, LU X Q, HAO X T, et al. An organic chiroptical detector favoring circularly polarized light detection from near-infrared to ultraviolet and magnetic-field-amplifying dissymmetry in detectivity[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(23): 2211935.
- [84] WANG Z X, GAO M S, WEI M M, et al. Organic chiral charge transfer magnets[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4705–4711.
- [85] CHEN Z Y, LV Y, QIN W. Control of chiral-optical activities by magnetic field based on the transformation of achiral binary crystals into chiral ternary crystals[J]. *Sci China Chem*, 2024, 67(7): 2300–2305.
- [86] RIBÓ J M, CRUSATS J, SAGUÉS F, et al. Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions[J]. *Science*, 2001, 292(5524): 2063–2066.
- [87] YANG Y Y, LU X Q, DONG X F, et al. Magneto-responsive optics in a chiral crystal with thermally triggered reversible phase transitions between chiral space groups[J]. *J Chem Phys*, 2023, 158(13): 134702.
- [88] WANG Y, KANIBOLOTSKY A L, SKABARA P J, et al. Chirality induction using circularly polarized light into a branched oligofluorene derivative in the presence of an achiral aid molecule[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(9): 1919–1922.
- [89] SUDA M, THATHONG Y, PROMARAK V, et al. Light-driven molecular switch for reconfigurable spin filters[J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 2455.

作者贡献声明：

李世林：设计论文框架、撰写论文、修订论文

顾宝文，张天宇：修订论文

秦 伟：完善论文框架、修订论文

Organic Functional Crystal Structure Design and Spin Effects

LI Shilin, GU Baowen, ZHANG Tianyu, QIN Wei

(School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China)

Extended Abstract

Organic materials have attracted recent attention in spintronics due to their weak spin-orbit coupling (SOC), long spin relaxation times, and highly designable molecular/crystal structures. Compared with inorganic systems, spin behaviors in organic materials are more sensitive to microstructures and chemical environments, making it feasible to regulate spin effects through structural design.

This review represents the rules and strategies by which structural design in organic functional crystals tunes spin effects. From the perspective of spin dynamics, SOC, exchange interaction, and hyperfine interaction (HFI) jointly determine the characteristics of

spin relaxation in organic systems, while their relative importance varies with structural order, carrier density, and transport pathways. In this context, experimental phenomena such as organic magnetic-field effects, spin transport, and organic magnetism can be regarded as collective manifestations of multiple microscopic interactions under specific structural and device conditions rather than direct reflections of a single mechanism. Tailoring interaction strengths and their modes of action via structural design thus constitutes an effective route for regulating spin effects.

Regarding crystal-structure regulation, this review summarizes the effects of crystallinity and crystal parameters on the spin behaviors. Improving crystal order can enhance carrier transport, reduce disorder-induced scattering and local random fields, thereby providing more stable channels for spin transmission. Meanwhile, molecular packing motifs, intermolecular interactions, and molecular curvature are also key factors affecting spin relaxation. Structural isomers, by introducing well-defined conformational differences, offer clean comparative platforms for clarifying how subtle structural variations alter spin-related interactions, and they also inspire further molecular-level approaches for tuning spin effects.

Regarding chemical-composition regulation, this review discusses the impacts of isotope effects, atom substitution, and multicomponent systems on the spin behaviors. Isotopic substitution can modulate HFI *via* altering nuclear spins, serving as an important means to regulate spin decoherence. Atom substitution changes the molecular electronic structure and local environment, providing flexible pathways to tune SOC and energy-level distributions. Multicomponent systems introduce new localized states, energy-level gradients, and phase interfaces, enabling cooperative interactions that lead to more complex yet tunable spin responses. In addition, the coupling between spin and charge at magnetoelectric heterostructure interfaces can also realize electric-field modulation of spin polarization and spin transport, as well as magnetic-field and optical-field modulation of polarization, further expanding the design space for spin regulation in organic systems.

Moreover, this review represents recent progress on spin-selective effects in chiral material systems and points out that chiral structures provide a solution for controlling spin polarization that differs from conventional magnetic routes. Spin-related responses can be achieved without relying on strong SOC *via* constructing molecules and crystal structures with stable chiral features, offering some opportunities for developing novel spin-functional devices.

Summary and Prospects Centered on structural design of organic functional crystals and starting from the fundamentals of spin dynamics, this review represents key spin-relaxation mechanisms in organic materials, including SOC, exchange interaction, and HFI, and summarizes representative spin-related phenomena such as organic magnetic-field effects, spin transport, and organic magnetism. On this basis, this review highlights how crystal order, polymorphism, molecular packing, and conformational differences regulate spin behavior, and summarizes how isotope effects, atom substitution, and cooperative interactions in multicomponent systems affect spin effects. Meanwhile, this review introduces spin behaviors at heterojunction interfaces and the physical mechanisms of chirality-induced spin selectivity in chiral materials, together with commonly used strategies for constructing chiral structures. Effective regulation of spin effects in organic functional crystals relies on coordinated advances in structural design, chemical-composition control, and device-structure optimization. Future studies should place a greater emphasis on the quantitative characterization of structural parameters, discriminative verification of spin-relaxation mechanisms, and statistical reliability in multicomponent and interfacial systems. It is expected to realize efficient and stable organic spintronic devices *via* integrating molecular design, crystal engineering, interface modulation, and device-structure optimization, supporting flexible electronics and low-power information devices as well as emerging spin-functional integration.

Keywords spin effects; organic crystals; structure design; spin-orbit coupling