

· 研究论文 ·

## 四硫富瓦烯-苯均四酸二亚酰胺有机共晶的光电磁耦合特性

窦青青<sup>1,2†</sup> 李子成<sup>2†</sup> 满涛<sup>2</sup> 许贝贝<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室 包头 014030)  
(<sup>2</sup>浙江大学光电科学与工程学院 极端光学技术与仪器全国重点实验室 杭州 310027)

**摘要** 利用四硫富瓦烯(TTF)给体和苯均四酸二亚酰胺(PMDI)受体,发展了一种新型有机共晶TTF-PMDI.该共晶给受体分子间具有强电荷转移作用,并表现出铁电性和磁电耦合效应,包括磁电容效应和磁场诱导铁电极化的变化,光刺激下,该共晶还表现出电容和铁电极化变化,详细讨论了这些效应产生的机制,并探讨了三线态电荷转移态对电容和铁电极化变化的影响.本文的研究结果将促进多功能共晶的材料和器件的发展,为多场感知领域的应用提供了一种新的可能.

**关键词** 有机共晶,光电磁耦合,多场传感

**引用:** 窦青青,李子成,满涛,许贝贝.四硫富瓦烯-苯均四酸二亚酰胺有机共晶的光电磁耦合特性.高分子学报, 2024, 55(3), 320-327

**Citation:** Dou, Q. Q.; Li, Z. C.; Man, T.; Xu, B. B. Opto-electric-magnetic coupling properties of tetrathiafulvalene-pyromelliticdiimide organic cocrystals. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 320-327

柔性多场感知磁电功能材料是未来新兴技术,如微纳器件和智能系统的核心之一,在能源、环境、生物医学、信息技术、先进制造和国防等领域发挥了日益重要和不可替代的作用,是国家战略发展的重大需求.其发展对材料和器件的微型化、高性能、多功能、智能化、高集成、低功耗和柔性等特点提出了高要求,具有重大科学意义和多学科交叉特点,经济和社会效益高,成为未来一个重要和迫切发展的方向.通过磁电材料的磁电耦合效应,即电场诱导材料产生磁化,或者磁场诱导材料产生铁电极化或电压输出<sup>[1]</sup>,可以在磁能转换<sup>[2,3]</sup>、传感<sup>[4]</sup>、数据存储和处理<sup>[5,6]</sup>、射频/微波设备<sup>[7-9]</sup>、磁电天线<sup>[10]</sup>、生物医学<sup>[11,12]</sup>等众多领域发挥重要作用.例如: Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT)单晶铁电纤维同磁致伸缩Ni薄片和Nd永磁体结合可以获得强

的磁电耦合,将普通交流线圈产生的60 Hz低频5×10<sup>-4</sup>~7×10<sup>-4</sup> T弱磁场转换成电能输出,促进无线传感网络和无线充电系统的发展<sup>[2,3]</sup>.基于Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PZT)铁电单晶和磁致伸缩Ni薄片材料的磁电耦合,可以实现超低磁场(10<sup>-12</sup> T)的超灵敏传感,为复杂环境下超灵敏磁场探测奠定基础<sup>[4]</sup>.通过控制Pt/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt结构磁性和电学性质的变化,可以实现数据的存储和读取<sup>[6]</sup>.基于FeGaB/AlN多铁薄膜异质结悬臂的磁电天线,可以在30 MHz~3 GHz射频范围内工作,实现交流电流和电磁波辐射的相互转换,获得比传统天线小几个数量级的微纳集成,对无线通讯系统具有重要意义<sup>[10]</sup>.此外,多铁材料在生物医学领域也有应用,例如:由PMN-PT铁电单晶和磁性Ni薄膜组成的忆耦器可以稳定地输出脉冲磁电耦合电压,模拟神经突

2023-10-01收稿,2023-11-15录用,2024-01-16网络出版;浙江省自然科学基金重大项目(项目号LD22E010001)和浙江省杰出青年基金(基金号LR23E030002)资助项目.

† 共同第一作者.

\* 通信联系人, E-mail: bbxu2019@zju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23240

触的可塑性和学习功能, 这一研究为突触电子学和类脑计算技术的开发提供了一种全新的途径<sup>[11]</sup>. 通过磁电能量转换给内窥镜无线供电, 对医学诊断具有重要意义<sup>[12]</sup>.

此外, 通过将磁电特性与机械性能的结合, 实现力-磁-电耦合, 可以进一步拓展磁电功能材料的应用范围, 特别是在电子皮肤等智能感知和人机交互领域中具有重要的应用. 例如: 通过施加压力于聚合物磁性纳米颗粒混合薄膜, 利用巨磁阻效应改变薄膜底层阻抗, 可以实现应力大小和力的频率的感知<sup>[13]</sup>. 在此基础上, 如果能够结合光电材料, 将突破现有两场耦合的限制, 实现光-电-磁和光-电-磁-力等的耦合, 获得多功能感知特性, 同时实现接触式和非接触式传感功能.

在众多功能材料中, 有机共晶材料制备成本较低, 可以通过高速、溶液法大规模制备, 并且具有柔性和轻质等特点<sup>[14]</sup>. 此外, 有机共晶可以结合给体和受体不同的物理性质, 突破单一体系分子性能调控的局限, 提供多维度可调的晶体结构、电子结构和界面结构, 从而获得单一分子体系不具备的独特的光电、磁电特性<sup>[15,16]</sup>. 例如: 共晶的形成和界面电荷的有序排布对其磁电和多铁特性的形成起到关键作用, 有机给体受体处于离化状态, 通过形成长程周期性不对称结构, 产生极化的电偶极子, 可以获得铁电性<sup>[17]</sup>; 另外, 伴随着电荷转移也会产生自旋交换作用, 产生 $\pm 1/2$ 自旋, 从而诱导材料磁性的变化<sup>[18]</sup>; 通过P3HT和C<sub>60</sub>形成长程有序共晶, 获得了 $7.20 \times 10^{-3}$  Oe·cm/V的磁电耦合系数, 而且光照下磁电耦合系数可以增加至 $2.33 \times 10^{-2}$  Oe·cm/V<sup>[17]</sup>; 磁场诱导的单线态三线态的系间穿越可以产生自旋电流的变化, 在有序的(BEDT-TTF) C<sub>60</sub>厘米级共晶大晶体中实现磁场诱导开路电压和短路电流的产生, 实现磁能捕获和磁场传感应用<sup>[19]</sup>; 通过磁场可以诱导晕苯-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)的自旋变化, 通过自旋-晶格耦合作用, 实现磁致伸缩效应<sup>[20]</sup>; 而且, 界面电荷转移作用对外场非常敏感, 仅0.4%的应变就可以诱导界面电荷变化, 使得 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl实现超导到绝缘的转变<sup>[21]</sup>; 界面电荷的分离或复合, 在光电探测、光伏和发光器件上也有重要应用<sup>[22,23]</sup>. 因此, 发展基于有机共晶光电-磁电复合材料, 获得多场耦合特性, 将在智能感知领域具有重要的应用前景.

本工作中我们选择四硫富瓦烯(TTF)给体和苯均四酸二亚酰胺(PMDI)受体, TTF阳离子基团非常稳定, 是强电子给体, PMDI具有强的亲电势(3.9 eV), 可以同TTF发生强的电荷转移作用, 形成长度达到20.2 nm的单胞结构, 利于形成线性共晶. 此共晶表现出磁电容效应、铁电极化变化的磁电耦合效应, 光刺激的电容和铁电极化变化. 本文的研究工作发展的新型共晶材料将促进共晶材料在智能感知领域的应用.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

四硫富瓦烯(TTF)给体和苯均四酸二亚酰胺(PMDI)受体分别以10 mg/mL溶于二甲基亚砜(DMSO)溶剂中, 室温密封搅拌4 h, 获得黄色澄清透明溶液. 将溶液滴于玻璃衬底上, 室温下静置48 h, 通过溶液的饱和和结晶, 获得TTF-PMDI共晶. 由于共晶尺寸较大, 可以直接利用掩模板, 通过ZHDS400热蒸镀仪在两端沉积厚度50 nm的Al电极, 电极间距1 mm.

### 1.2 样品表征

采用BX53M奥林巴斯正置光学显微镜拍摄晶体照片; 利用2612B吉时利源表采集电流-电压曲线; 在0.2 V电压下, 利用Agilent 4294a精密阻抗测试仪采集40 Hz到10 MHz的介电常数数据; 通过Radiant Precision Premier LCII测试电滞回线, 表征铁电性能; 通过MicroSense EV7振动样品磁量计施加磁场; MI-LED A2高强度光纤白光LED光源被用来作为辐射光源; 所有测试都在室温进行.

## 2 结果与讨论

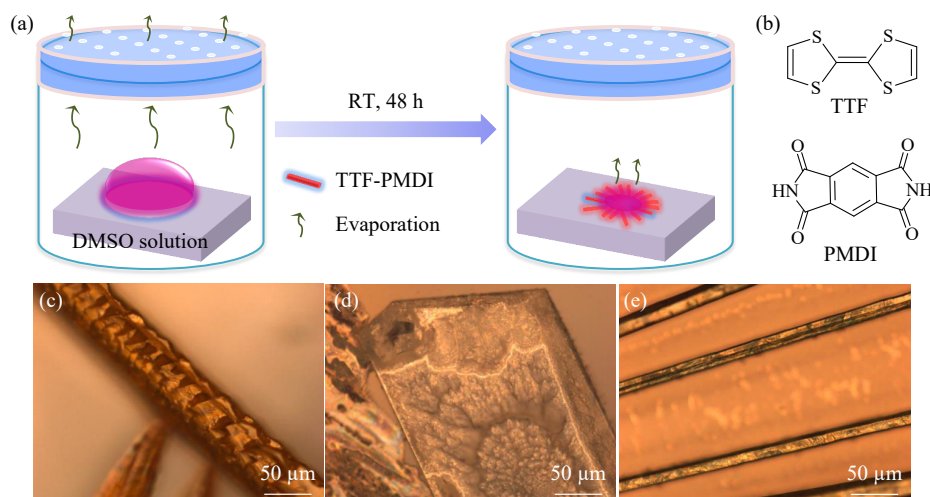
### 2.1 共晶制备和形貌

图1为TTF-PMDI共晶的制备过程和光学显微镜照片. DMSO是一种强极性有机试剂, 可以同时溶解TTF和PMDI, 因此可以通过过饱和析晶法制备共晶. 由于DMSO的饱和蒸汽压非常低(室温0.049 kPa), 挥发非常慢, 当溶解高浓度的TTF和PMDI(10 mg/mL), 极低的挥发速率保证了晶核的缓慢形成和长大, 形成大的共晶(图1(a)). 图1(b)是分子结构式. 相同的制备方法也可以制备TTF和PMDI的单一晶体, 如图1(c)和1(d)所示, TTF晶体呈长条状, 直径约50  $\mu$ m; PMDI

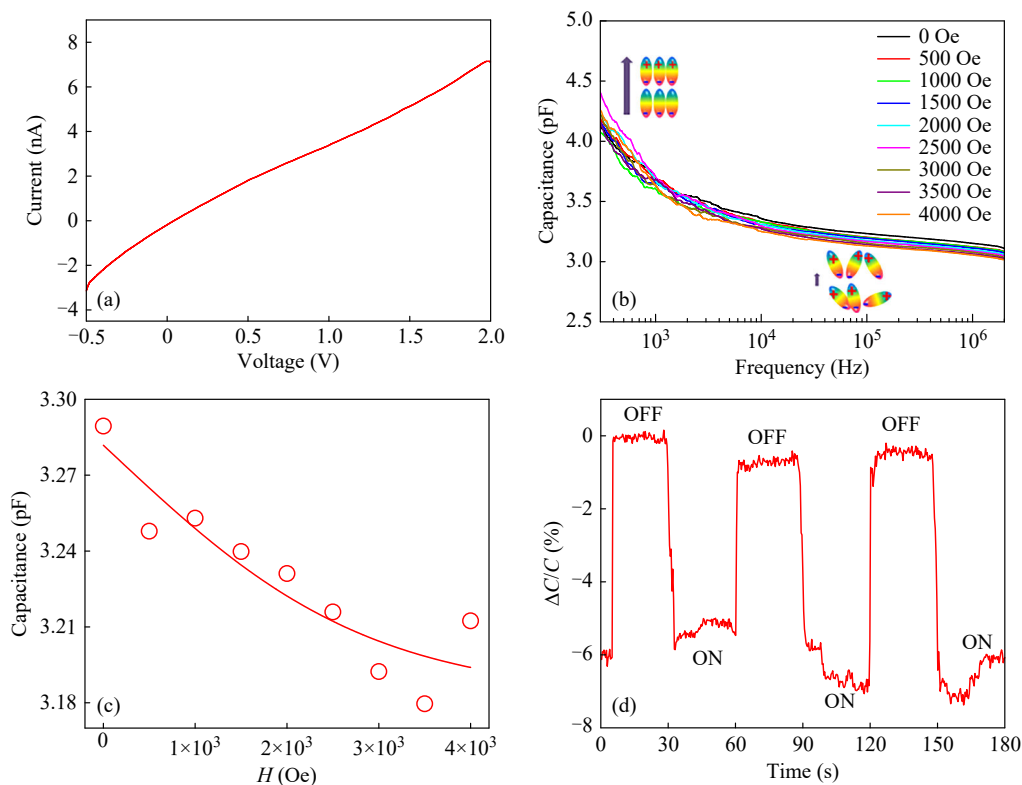
晶体呈片状；当 TTF 和 PMDI 形成共晶，其大的单胞长度，促进了线状共晶的形成，其中 TTF 和 PMDI 给受体分子形成分离堆积结构<sup>[24]</sup>，相对于 TTF 单一晶体，共晶的晶体直径降低到约 20  $\mu\text{m}$  (图 1(e))，晶体长度可以达到厘米级(0.5 cm 以上)，这为直接在晶体表面通过蒸镀法制备电极提供了条件。

## 2.2 共晶光电耦合特性

长程有序共晶的存在为实现光电磁性能的耦合提供了基础，通过控制界面的电荷转移态过程，以及单线态电荷转移态和三线态电荷转移态的变化，可以实现光-电-磁响应性能变化，对外表现出传感功能。图 2(a) 可以看到晶体的电阻率在 100  $\Omega\cdot\text{m}$  数量级，具有半导体导电性，这也为



**Fig. 1** Preparation and optical microscope images of co-crystals. (a) The preparation of co-crystal by saturated precipitation methods; (b) Structural formulas of TTF and PMDI; (c-e) Optical microscope images of TTF, PMDI, TTF-PMDI crystals.



**Fig. 2** Magneto-capacitance effect of cocrystals. (a) IV curve of cocrystal; (b, c) Capacitance change of cocrystal at different magnetic fields, the AC voltage frequency in Fig. 2(c) is 30 kHz; (d) Capacitance change with 4000 Oe magnetic field ON and OFF. (The online version is colorful.)

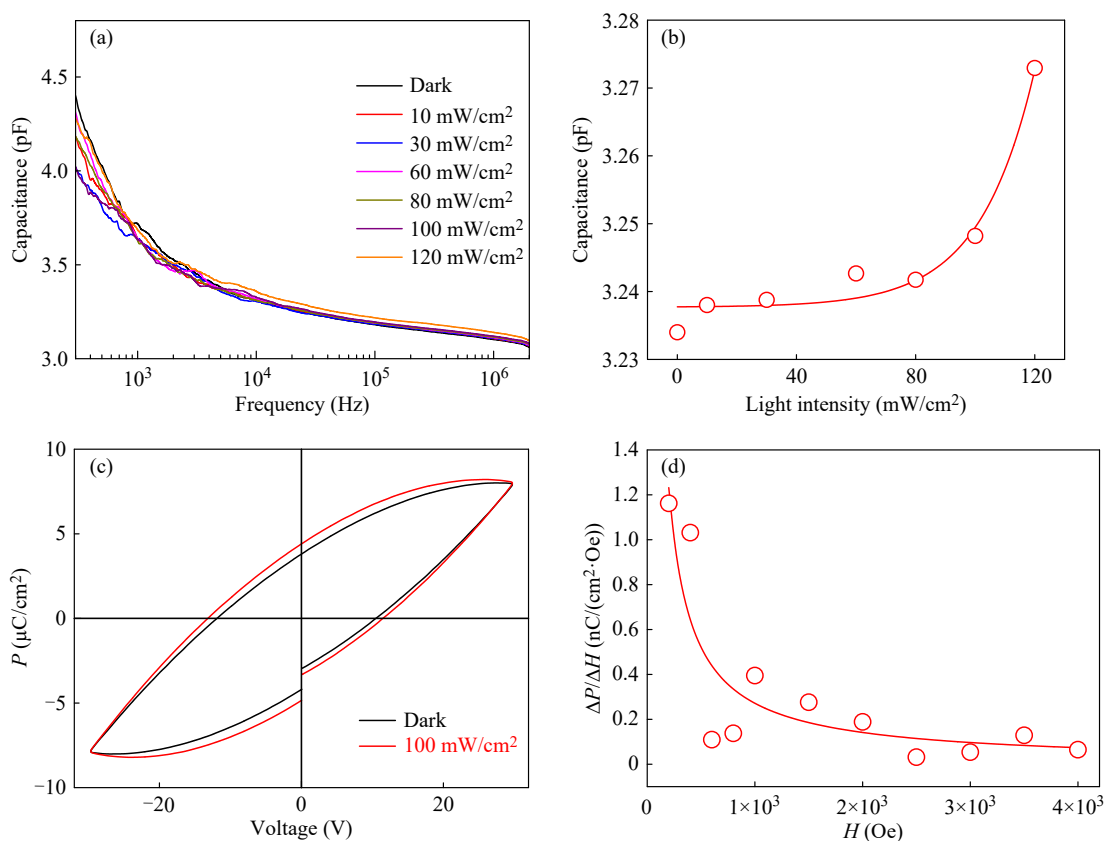
晶体的光场调控提供了可能. 共晶的界面给体受体通过电荷转移作用形成电偶极子, 在低频电场下, 电偶极子取向排布, 高频电场下, 电偶极子的排布跟不上电场切换的速率, 保持杂乱排布, 产生了电场频率依赖的电容弛豫行为<sup>[17]</sup> (图 2(b)), 而且外加磁场可以调控电容变化, 30 kHz 下, 随着磁场增加, 电容总体上保持降低的趋势(图 2(c)), 这里需要强调的是, 不同磁场下电偶极子的数量不同, 导致不同磁场下, 电容变化的电场频率依赖特性不同, 因此, 相同电场频率下, 磁场对电容值的影响并不完全符合线性关系, 会出现一定的波动<sup>[25]</sup>; 随着磁场增加, 30 kHz 下, 电容逐渐降低(图 2(c)); 磁场对电容的影响速率较快, 保持电场频率不变, 随着磁场的开启与关闭, 电容发生相应变化(图 2(d)), 表现出磁电容效应, 电容的变化率达到  $1.5 \times 10^{-3} \%$ /Oe, 可以表示为

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{(C_B - C_0)}{C_0} \quad (1)$$

其中,  $C_B$  是加载磁场下的电容值,  $C_0$  是不加磁场下的电容值. 在长程有序晶体中, 界面电偶极

子的有序排布, 对外表现出高的电容值, 当施加磁场时候, 磁场可以诱导电荷转移态的单线态与三线态的系间穿越, 三线态的寿命较长, 对电偶极子的稳定存在起到主要作用, 促进形成高电容值, 当三线态转变成单线态, 由于单线态寿命非常短, 无法有效形成电偶极子, 降低了电容值<sup>[16]</sup>, 因此可以通过磁场控制单线态与三线态的系间穿越, 控制磁电容效应.

无论是磁电耦合的机制, 还是材料的光电特性, 有机共晶都不同于传统的无机磁电材料, 其导电性主要受给体和受体分子内的电荷迁移影响<sup>[17]</sup>, 而磁电特性主要受给体受体界面电荷转移态影响, 因此, 可以在保持良好的磁电耦合特性前提下, 同时实现光电耦合特性. 这样就可以通过光照诱导共晶性能的变化, 如图 3(a), 通过光照可以增加共晶电容值, 随着光照强度增强, 电容值的增加表现出指数增长特性(图 3(b)), 光照可以产生更多的激发态电荷, 促进电荷转移态的形成, 增加三线态电荷转移态数量, 促进电偶极子浓度的提高, 增加电容值.



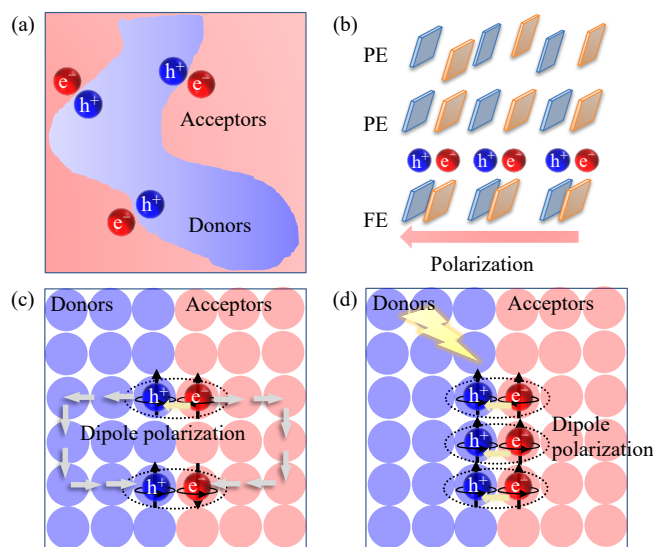
**Fig. 3** Opto-electric-magnetic coupling effect of cocrystals. (The online version is colorful.) (a) Capacitance change under light illumination at different electric field frequencies; (b) Light intensity dependent capacitance change of cocrystal, the AC voltage frequency is 30 kHz; (c) Dark and light illuminated PE-loop; (d) Light intensity dependent magnetoelectric coupling coefficient.

此共晶的光电磁耦合特性还表现在铁电性方面. 如图3(c)所示, 共晶具有铁电极化特性, 矫顽场是  $100 \text{ V/cm}$ , 剩余极化值达到了  $4 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $100 \text{ mW/cm}^2$  光照下, 由于分子界面三线态电荷转移态的增加, 取向排布的电偶极子数量也必然增加, 导致产生光场增强的铁电极化效果. 与图2(c)结果一致, 磁场也可以诱导铁电极化值的降低, 产生负磁电耦合效应(图3(d)). 此种铁电极化的降低与磁电容效应的机制一样, 都是通过磁场诱导三线态电荷转移态到单线态的系间穿越, 降低了对应的取向极化的电偶极子数目, 磁电耦合系数从没有磁场时候的  $1.18 \text{ nC}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Oe})$  降到了  $0.1 \text{ nC}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Oe})$ .

### 2.3 光电磁耦合的物理过程

对非晶和共晶有序结构的磁电耦合特性, 以及有序共晶结构光-电-磁耦合特性做一个总结. 如图4所示的微观物理模型, 对于非晶体系, 尽管界面电偶极子也可以形成, 但是由于界面是无序的, 电偶极子取向杂乱, 相互抵消, 对外无法表现出自发极化(图4(a)), 所以没有极化特性<sup>[26]</sup>. 当有机

给体和受体有序排布, 形成长程有序不对称结构, 给体和受体形成电偶极子, 而且此电偶极子不会被附近其他电偶极子抵消, 相反, 不对称结构和长程有序结构保证了电偶极子的叠加增强, 对外表现出铁电极化特性(图4(b)). 有机给受体之间的电荷转移态极化子对结合能比分子内激子结合能弱很多, 其分子间的电荷转移态极化子对的单线态和三线态的能级差更小, 磁场下的能级劈裂导致单线态和三线态电荷转移态极化子对的系间穿越更容易发生, 从而导致一系列的磁场效应, 如磁场作用诱导三线态电荷转移态到单线态的系间穿越, 从而诱导与三线态相关电偶极子减少, 降低电容和铁电极化特性(图4(c)). 外界光照将增加分子内和分子间的激发态电荷密度, 促进三线态电荷转移态极化子对浓度的增加和电偶极子数量的增加, 提高电容和铁电极化(图4(d))<sup>[27-29]</sup>. 与此相反, 分子内激子结合能较大, 单线态和三线态能级差较大, 需要很高的磁场和低温才能产生能级混合, 产生系间穿越, 因此往往不受磁场影响<sup>[28,29]</sup>.



**Fig. 4** Scheme for microscale opto-electric-magneto coupling. (a) Random distribution of dipoles in amorphous phase; (b) The formation of spontaneous polarization with enhanced alignment of dipoles in long-range ordered asymmetric structure; (c) Intersystem crossing from triplet to singlet charge transfer state with magnetic field; (d) The enhancing of triplet charge transfer state with external light stimuli.

## 3 结论

发展了一种新型有机共晶 TTF-PMDI, 此晶体呈线性, 具有  $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$  的电阻率, 此晶体表现出磁电耦合效应和光电磁耦合效应, 磁场可以调控电容和铁电极化, 磁电容变化率  $1.5 \times 10^{-3} \%/ \text{Oe}$ ,

磁电耦合系数最高  $1.18 \text{ nC}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Oe})$ , 光刺激可以同时增强电容值和铁电极化效应. 此种光电磁耦合效应与给受体分子间电荷转移态单线态和三线态的系间穿越以及三线态浓度有关. 此新型共晶的多场耦合效应有望用于多功能传感器, 实现超灵敏感知功能.

## REFERENCES

- 1 Fiebig, M.; Lottermoser, T.; Meier, D.; Trassin, M. The evolution of multiferroics. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, 16046.
- 2 Ryu, J.; Kang, J. E.; Zhou, Y.; Choi, S. Y.; Yoon, W. H.; Park, D. S.; Choi, J. J.; Hahn, B. D.; Ahn, C. W.; Kim, J. W.; Kim, Y. D.; Priya, S.; Lee, S. Y.; Jeong, S.; Jeong, D. Y. Ubiquitous magneto-mechano-electric generator. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8(8), 2402–2408.
- 3 Zhu, Q. X.; Yang, M. M.; Zheng, M.; Zheng, R. K.; Guo, L. J.; Wang, Y.; Zhang, J. X.; Li, X. M.; Luo, H. S.; Li, X. G. Ultrahigh tunability of room temperature electronic transport and ferromagnetism in dilute magnetic semiconductor and PMN-PT single-crystal-based field effect transistors via electric charge mediation. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(7), 1111–1119.
- 4 Annappureddy, V.; Palneedi, H.; Yoon, W. H.; Park, D. S.; Choi, J. J.; Hahn, B. D.; Ahn, C. W.; Kim, J. W.; Jeong, D. Y.; Ryu, J. A  $\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  sensitivity ac magnetic field sensor based on magnetoelectric composites using low-loss piezoelectric single crystals. *Sens. Actuat. A*, **2017**, 260, 206–211.
- 5 Chen, A. T.; Wen, Y.; Fang, B.; Zhao, Y. L.; Zhang, Q.; Chang, Y. S.; Li, P. S.; Wu, H.; Huang, H. L.; Lu, Y. L.; Zeng, Z. M.; Cai, J. W.; Han, X. F.; Wu, T.; Zhang, X. X.; Zhao, Y. G. Giant nonvolatile manipulation of magnetoresistance in magnetic tunnel junctions by electric fields via magnetoelectric coupling. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 243.
- 6 Kosub, T.; Kopte, M.; Hühne, R.; Appel, P.; Shields, B.; Maletinsky, P.; Hübner, R.; Liedke, M. O.; Fassbender, J.; Schmidt, O. G.; Makarov, D. Purely antiferromagnetic magnetoelectric random access memory. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 13985.
- 7 Yan, Y. K.; Geng, L. D.; Tan, Y. H.; Ma, J. H.; Zhang, L. J.; Sanghadasa, M.; Ngo, K.; Ghosh, A. W.; Wang, Y. U.; Priya, S. Colossal tunability in high frequency magnetoelectric voltage tunable inductors. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 4998.
- 8 Fetisov, Y. K.; Srinivasan, G. Electric field tuning characteristics of a ferrite-piezoelectric microwave resonator. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88(14), 143503.
- 9 Cheng, Y. X.; Peng, B.; Hu, Z. Q.; Zhou, Z. Y.; Liu, M. Recent development and status of magnetoelectric materials and devices. *Phys. Lett. A*, **2018**, 382(41), 3018–3025.
- 10 Nan, T. X.; Lin, H.; Gao, Y.; Matyushov, A.; Yu, G. L.; Chen, H. H.; Sun, N.; Wei, S. J.; Wang, Z. G.; Li, M. H.; Wang, X. J.; Belkessam, A.; Guo, R. D.; Chen, B.; Zhou, J.; Qian, Z. Y.; Hui, Y.; Rinaldi, M.; McConney, M. E.; Howe, B. M.; Hu, Z. Q.; Jones, J. G.; Brown, G. J.; Sun, N. X. Acoustically actuated ultra-compact NEMS magnetoelectric antennas. *Nat. Commun.*, **2017**, 8(1), 296.
- 11 Shen, J. X.; Shang, D. S.; Chai, Y. S.; Wang, S. G.; Shen, B. G.; Sun, Y. Mimicking synaptic plasticity and neural network using memtransistors. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(12), 1706717.
- 12 Yue, K.; Guduru, R.; Hong, J.; Liang, P.; Nair, M.; Khizroev, S. Magneto-electric nano-particles for non-invasive brain stimulation. *PLoS One*, **2012**, 7(9), e44040.
- 13 Wu, Y. Z.; Liu, Y. W.; Zhou, Y. L.; Man, Q. K.; Hu, C.; Asghar, W.; Li, F. L.; Yu, Z.; Shang, J. E.; Liu, G.; Liao, M. Y.; Li, R. W. A skin-inspired tactile sensor for smart prosthetics. *Sci. Robot.*, **2018**, 3(22), eaat0429.
- 14 Huang, Y. J.; Wang, Z. R.; Chen, Z.; Zhang, Q. C. Organic cocrystals: beyond electrical conductivities and field-effect transistors (FETs). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(29), 9696–9711.
- 15 Goetz, K. P.; Vermeulen, D.; Payne, M. E.; Kloc, C.; McNeil, L. E.; Jurchescu, O. D. Charge-transfer complexes: new perspectives on an old class of compounds. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(17), 3065–3076.
- 16 Xu, B. B.; Chakraborty, H.; Yadav, V. K.; Zhang, Z. L.; Klein, M. L.; Ren, S. Q. Tunable two-dimensional interfacial coupling in molecular heterostructures. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 312.
- 17 Xu, B. B.; Li, H. S.; Hall, A.; Gao, W. X.; Gong, M. G.; Yuan, G. L.; Grossman, J.; Ren, S. Q. All-polymeric control of nanoferronics. *Sci. Adv.*, **2015**, 1(11), e1501264.
- 18 Lunkenheimer, P.; Müller, J.; Krohns, S.; Schrettle, F.; Loidl, A.; Hartmann, B.; Rommel, R.; de Souza, M.; Hotta, C.; Schlueter, J. A.; Lang, M. Multiferroicity in an organic charge-transfer salt that is suggestive of electric-dipole-driven magnetism. *Nat. Mater.*, **2012**, 11(9), 755–758.
- 19 Xu, B. B.; Chakraborty, H.; Remsing, R. C.; Klein, M. L.; Ren, S. Q. A free-standing molecular spin-charge converter for ubiquitous magnetic-energy harvesting and sensing. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(8), 1605150.
- 20 Wei, M. M.; Song, K. P.; Yang, Y. Y.; Huang, Q. K.; Tian, Y. F.; Hao, X. T.; Qin, W. Organic multiferroic magnetoelastic complexes. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(40), 2003293.

- 21 Suda, M.; Kawasugi, Y.; Minari, T.; Tsukagoshi, K.; Kato, R.; Yamamoto, H. M. Strain-tunable superconducting field-effect transistor with an organic strongly-correlated electron system. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(21), 3490–3495.
- 22 Xu, B. B.; Li, H. S.; Li, H. Q.; Wilson, A. J.; Zhang, L.; Chen, K.; Willets, K. A.; Ren, F.; Grossman, J. C.; Ren, S. Q. Chemically driven interfacial coupling in charge-transfer mediated functional superstructures. *Nano Lett.*, **2016**, 16(4), 2851–2859.
- 23 Qin, Z. S.; Gao, C.; Dong, H. L.; Hu, W. P. Organic semiconductor single-crystal light-emitting transistors. *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, 11(13), 2201644.
- 24 Chen, S. A.; Zeng, X. C. Design of ferroelectric organic molecular crystals with ultrahigh polarization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(17), 6428–6436.
- 25 Qin, W.; Jasion, D.; Chen, X. M.; Wuttig, M.; Ren, S. Q. Charge-transfer magnetoelectrics of polymeric multiferroics. *ACS Nano*, **2014**, 8(4), 3671–3677.
- 26 Xu, B. B.; Li, Z.; Chang, S. Q.; Li, C. N.; Ren, S. Q. Crystallization-mediated magnetoelectric response in two-dimensional molecular charge transfer crystals. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2019**, 1(9), 1735–1739.
- 27 Xu, B. B.; Luo, Z. P.; Wilson, A. J.; Chen, K.; Gao, W. X.; Yuan, G. L.; Chopra, H. D.; Chen, X.; Willets, K. A.; Dauter, Z.; Ren, S. Q. Multifunctional charge-transfer single crystals through supramolecular assembly. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(26), 5322–5329.
- 28 Hu, B.; Yan, L. A.; Shao, M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv. Mater.*, **2009**, 21(14-15), 1500–1516.
- 29 He, L.; Li, M. X.; Urbas, A.; Hu, B. Optically tunable magneto-capacitance phenomenon in organic semiconducting materials developed by electrical polarization of intermolecular charge-transfer states. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(23), 3956–3961.

## Research Article

## Opto-Electric-Magnetic Coupling Properties of Tetrathiafulvalene-Pyromelliticdiimide Organic Cocrystals

Qing-qing Dou<sup>1,2</sup>, Zi-cheng Li<sup>2</sup>, Tao Man<sup>2</sup>, Bei-bei Xu<sup>2\*</sup>

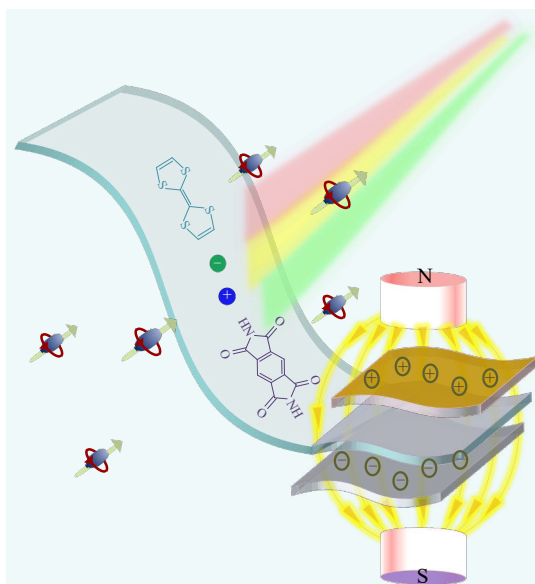
<sup>(1)</sup>State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institution of Rare Earths, Baotou 014030)

<sup>(2)</sup>State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** The rapid development of intelligent robots raises increasing demand of multifunctional sensing materials and devices. However, most of currently developed materials only have two-field coupling effect. They lack multi-modal sensing ability. This article proposes a new strategy to develop multi-field coupling materials through the control of inter-molecular charge transfer interaction. Here, centimeter long organic co-crystal tetrathiafulvalene (TTF)-pyromelliticdiimide (PMDI) with opto-electric-magnetic coupling effect is developed by saturated precipitation method. It has room-temperature ferroelectric effect with a remnant polarization of 4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . It also shows room-temperature magneto-electric coupling effect, including magnetic field-induced capacitance change of  $1.5 \times 10^{-3} \text{ %/Oe}$  and ferroelectric polarization change with magneto-electric coupling coefficient of 1.18  $\text{nC}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Oe})$ . Moreover, this effect can be controlled by light stimuli. It is demonstrated that the relatively weaker inter-molecular charge transfer interaction than that of intra-molecular interaction makes the co-crystal more vulnerable to external stimuli than single component crystal. In addition, the intersystem crossing between singlet and triplet charge transfer state also induces magnetic-field effect and influences the electric dipoles related capacitance and polarization. All these factors lead to the generation of multiple freedom to tune the opto-electric-magnetic properties of the co-crystal. The results of this study will promote the development of

\* Corresponding author: Bei-bei Xu, E-mail: bbxu2019@zju.edu.cn

multifunctional cocrystal materials and devices, and promote their applications for multifunctional sensing.



**Keywords** Organic cocrystal, Opto-electric-magneto coupling, Multi-field sensing