



## 有机-无机杂化钙钛矿中的自旋输运和磁场效应

潘睿亨, 汤仙童, 李金鹏, 于浩淼, 胡斌, 王恺

引用本文:

潘睿亨, 汤仙童, 李金鹏, 等. 有机-无机杂化钙钛矿中的自旋输运和磁场效应[J]. *发光学报*, 2020, 41(7): 753-769.

PAN Rui-heng, TANG Xian-tong, LI Jin-peng, et al. Spin Transport and Magnetic Field Effects in Organic-inorganic Hybrid Perovskites[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(7): 753-769.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204107.0753>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 表面等离子激元与F-P共振耦合平衡钙钛矿太阳能电池有源层内载流子产生速率

Surface Plasmon Polaritons and F-P Resonance Coupled Modes Balance The Generation Rate of Charge Carriers of Perovskite Solar Cells

发光学报. 2018, 39(12): 1749-1756 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183912.1749>

### 柔性有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Research Progress of Flexible Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells

发光学报. 2018, 39(12): 1687-1696 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183912.1687>

### Cs掺杂的高性能(NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub>光电探测器

High-performance Photodetectors Based on Cs-doped(NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Film

发光学报. 2018, 39(11): 1613-1620 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1613>

### 以硫氰酸亚铜作为空穴注入层的钙钛矿发光器件

Perovskite Light-emitting Devices Based on CuSCN Hole Injection Layer

发光学报. 2019, 40(4): 504-510 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0504>

### 利用PNA添加剂来调控钙钛矿薄膜结晶和覆盖率实现高效太阳能电池

Tuning The Crystal-growth and Coverage of Perovskite Thin-films for Highly Efficient Solar Cells by Using Polyacrylonitrile Additive

发光学报. 2017, 38(7): 897-904 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173807.0897>

文章编号: 1000-7032(2020)07-0753-17

# 有机-无机杂化钙钛矿中的自旋输运和磁场效应

潘睿亨<sup>1</sup>, 汤仙童<sup>2</sup>, 李金鹏<sup>1</sup>, 于浩淼<sup>1</sup>, 胡 斌<sup>3</sup>, 王 恺<sup>1\*</sup>

(1. 北京交通大学 理学院, 光电子技术研究所, 发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044;

2. 西南大学 物理科学与技术学院, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆 400715;

3. 美国田纳西大学 材料科学与工程系, 田纳西州 诺克斯维尔 37996)

**摘要:** 有机-无机杂化钙钛矿(OIHPs)是现阶段较为新颖的光电子材料之一,已被广泛地应用于太阳能电池和发光领域。然而,该类材料已被证实具有较强的自旋轨道耦合和Rashba效应,并且具备较高的载流子迁移率和消光系数。因此,这为实现自旋注入和自旋调控提供了重要依据。本文从三个方面对有机-无机杂化钙钛矿的自旋光电子学展开论述,首先是自旋极化电子在钙钛矿自旋器件中的输运研究以及铁磁-钙钛矿自旋界面研究;其次,是该材料在激发态下的磁场效应研究;最后,就钙钛矿自旋光电子学未来发展进行了探讨和评论。

**关键词:** 有机-无机杂化钙钛矿; Rashba效应; 自旋输运; 自旋界面; 磁场效应

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204107.0753

## Spin Transport and Magnetic Field Effects in Organic-inorganic Hybrid Perovskites

PAN Rui-heng<sup>1</sup>, TANG Xian-tong<sup>2</sup>, LI Jin-peng<sup>1</sup>, YU Hao-miao<sup>1</sup>, HU Bin<sup>3</sup>, WANG Kai<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-time Analysis, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA)

\* Corresponding Author, E-mail: kaiwang@bjtu.edu.cn

**Abstract:** Organic-inorganic hybrid perovskites (OIHPs) are one of the most novel optoelectronic hybrid materials at present. They have been widely studied in the fields of solar cells and light emitting devices. Nevertheless, these materials have been demonstrated to exhibit relatively stronger spin-orbit coupling (SOC) and Rashba effect, as well as larger carrier mobilities and extinction coefficients. Thus, these form important bases for realizing spin injection and spin manipulation. Herein, spin-optoelectronics of OIHPs will be discussed by three aspects. First, the spin-polarized electronic transport and ferromagnetic-OIHPs spinterfaces are introduced. Then, magnetic field effects of OIHPs at excited states are given. Finally, the future development of OIHPs in the spin-optoelectronics is deeply discussed and commented.

**Key words:** organic-inorganic hybrid perovskites; Rashba effect; spin-transport; spinterfaces; magnetic field effects

收稿日期: 2020-04-14; 修订日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(61634001, 11942413, 61974010, U1601651)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61634001, 11942413, 61974010, U1601651)

## 1 引 言

有机-无机杂化钙钛矿(以下简称钙钛矿)具有较高的载流子迁移率、较大的可见光吸收系数、较小的激子结合能和较长的电子与空穴扩散长度,近年来被广泛应用于太阳能电池和发光二极管中<sup>[1-7]</sup>。钙钛矿的晶体结构可表示为 $ABX_3$ ,通常A位置为甲胺( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )等一价有机阳离子,B位置为铅( $\text{Pb}^{2+}$ )、锡( $\text{Sn}^{2+}$ )等二价金属阳离子,X位置为溴( $\text{Br}^-$ )、碘( $\text{I}^-$ )等卤素阴离子。从其化学组成来看,该类材料中的重金属元素(Pb、I)会产生较强的自旋-轨道耦合(Spin-orbit coupling, SOC)效应。而且,由于其晶体结构反演不对称,钙钛矿中会出现 Rashba 效应,使自旋简并的能带在空间中劈裂成两个自旋极化的子能带,偏离布里渊区的对称中心位置<sup>[8]</sup>。由此可见,钙钛矿是一种结合了半导体、极化和自旋这三大物理属性的新型多功能材料。在与自旋相关的钙钛矿电学输运方面,研究主要涉及自旋极化电子输运和激发态下磁场效应。首先,在自旋输运方面,研究者可通过钙钛矿自旋阀器件来研究该输运过程。典型的钙钛矿自旋阀器件是由上下铁磁电极和中间的钙钛矿层构成,外加磁场可以改变上下两个铁磁电极的磁化方向。当对该器件施加一个偏置电压时,自旋极化载流子从铁磁电极的一端注入,通过钙钛矿层后到达另一个铁磁电极层。在整个自旋输运过程中,磁电阻(Magnetoresistance, MR)是反映自旋阀器件性能的一个重要物理指标<sup>[9]</sup>。另外,铁磁和非磁性钙钛矿之间会形成自旋界面,该界面电子态密度与自旋极化有依赖关系<sup>[10-11]</sup>。在自旋阀器件中,自旋界面会对自旋注入、输运和探测过程有较大的影响,特别是对磁电阻的影响。而且,研究者发现在该自旋界面处自旋电流可以有效地转化为电荷电流,同时利用脉冲自旋泵浦的方法可得出该转化效率<sup>[12]</sup>。

在钙钛矿激发态磁场效应方面,通过测量磁场下钙钛矿发光和光伏器件的光电参数变化来研究该效应。这些光电器件是由阳极/空穴传输层/钙钛矿/电子传输层/阴极构成。当给器件两端施加偏压时,器件的发光强度和器件中的电流大小均会随外加磁场的变化而改变,分别表现为磁控电致发光(Magneto-electroluminescence, MEL)和磁控电导(Magneto-conductivity, MC);当给器件照

射不同波长和强度的激光时,器件的光生电流大小也会随磁场而改变,表现为磁控光电流(Magneto-photocurrent, MPC)。MEL、MC、MPC等均被称为磁场效应,该效应能够揭示钙钛矿及其器件中与自旋物理和光物理相关的现象<sup>[13-17]</sup>。2015年,美国犹他大学 Vardeny 教授课题组和美国田纳西大学胡斌教授课题组率先报道了铅基钙钛矿的磁场效应<sup>[13-14]</sup>。在这两项工作中,磁场被用来调控钙钛矿中与自旋态相关的电子-空穴解离和复合,从而改变钙钛矿光电器件中的各类物理过程,包括激发态下的单线态和三线态,以及与之相关的系间窜越(Intersystem-crossing, ISC)、三线态-电荷反应(Triplet-charge interaction, TQI)等<sup>[18-20]</sup>。产生磁场效应的本质原因是磁场可以使这些自旋对态的能级发生分裂并产生自旋次能级,进而改变次能级间的自旋耦合速率。这些自旋对态具有不同的解离和复合速率,导致器件内部产生的单线态和三线态的数量发生改变,最终引起器件的EL或者PC强度变化<sup>[21-24]</sup>。此外,电子和空穴在磁场下会产生不同的自旋进动频率,使电子和空穴间发生自旋交换作用<sup>[25-27]</sup>。

本综述将从以下5个方面对钙钛矿中的自旋输运和磁场效应进行系统的回顾与梳理。首先简单介绍了钙钛矿的晶体结构和电子结构;其次介绍三维金属卤化物钙钛矿中的自旋极化电子输运;然后介绍了铁磁-钙钛矿自旋界面的形成机理和自旋界面对自旋输运的影响,包括自旋界面间的电磁耦合现象、逆 Rashba-Edelstein 效应(Inverse Rashba-Edelstein effect, IREE)和逆自旋霍尔效应(Reverse spin hall effect, ISHE)<sup>[23]</sup>;之后介绍了钙钛矿在激发态下的磁场效应;最后总结了钙钛矿电输运的研究工作,并对当前亟待解决的问题和未来的研究进行了展望。

## 2 钙钛矿的晶体结构和电子结构

### 2.1 钙钛矿的晶体结构

图1(a)是钙钛矿的晶体结构,其化学表达式为 $ABX_3$ 。其中A可以是有机阳离子,如甲胺离子( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,简写为MA)、甲脒离子( $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ,简写为FA),或无机阳离子,如铯离子( $\text{Cs}^+$ );B位为金属阳离子,如铅( $\text{Pb}^{2+}$ )、锡( $\text{Sn}^{2+}$ )等;X位为卤族元素,如碘( $\text{I}^-$ )、溴( $\text{Br}^-$ )、氯( $\text{Cl}^-$ )。B位和X位构成八面体结构,A位离子填充于八面

体的间隙之中。此外,  $A$ 、 $B$  和  $X$  位还可以分别混合多种离子, 形成掺杂结构。通过掺杂不同的元素和比例, 可以调节钙钛矿的物理属性<sup>[28-30]</sup>。例如, 在  $A$  位掺杂体积较大的离子, 会使钙钛矿的晶格扩张, 导致钙钛矿的带隙减小; 在  $X$  位掺入离子 ( $I \rightarrow Cl$ ), 可以增强  $X$  位的电负性, 使  $X$  位与  $B$  位离子形成的化学键减弱, 导致钙钛矿的带隙增大。

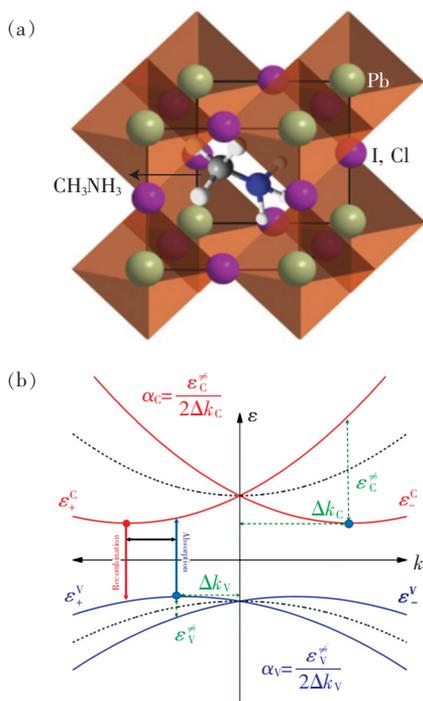


图 1 (a) 钙钛矿的晶体结构<sup>[13]</sup>; (b) 有或无 Rashba 劈裂时的价带和导带<sup>[30]</sup>。

Fig. 1 (a) Crystal structure of the perovskites<sup>[13]</sup>. (b) Valence and conduction bands (VB and CB) in the presence (absence) of Rashba splitting<sup>[30]</sup>.

### 2.2 钙钛矿的电子能带结构

通常, 半导体材料中的电子和空穴分别被描述为在  $k$  空间中导带和价带极值点处自旋简并的抛物线形 (图 1(b)), 其能量表达式为:

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2, \quad (1)$$

其中  $\mathbf{k}$  代表波矢,  $\hbar = h/2\pi$  为约化普朗克常数,  $m$  是电子或者空穴的有效质量。如果半导体材料具有较强的 SOC 作用和反演对称破坏, 从而产生 Rashba 效应, 导致  $k$  空间中的自旋能带简并消除, 劈裂形成两个自旋极化子能带, 此时能量表达式为:

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \pm \alpha \mathbf{k}, \quad (2)$$

其中,  $\alpha$  为 Rashba 分裂系数。在图 1(b) 中, 这两个自旋极化子能带偏离布里渊区的对称中心点  $\Gamma$ <sup>[30]</sup>。研究者发现钙钛矿的晶体结构并不是严格的中心反演对称, 原因是金属与卤素构成的八面体 ( $BX_6$ ) 结构略微被扭曲, 而且八面体间隙中的有机阳离子会以一定取向快速转动, 破坏了晶体结构的中心反演对称性<sup>[31-34]</sup>。Kim 等通过第一性原理计算发现钙钛矿的导带底为自旋轨道耦合态 (自旋角动量  $S = 1/2$ , 轨道角动量  $L = 1$ , 总角动量  $J = 1/2$ ); 价带顶为纯自旋态 ( $S = 1/2, J = 1/2$ )<sup>[35]</sup>。因此, 钙钛矿被认为是发生 Rashba 效应的理想材料 ( $\alpha_n$  约为零点几个  $\text{eV} \cdot \text{nm}$ )。

图 2(a) 是通过第一性原理计算得到的  $PbI_3^-$  和

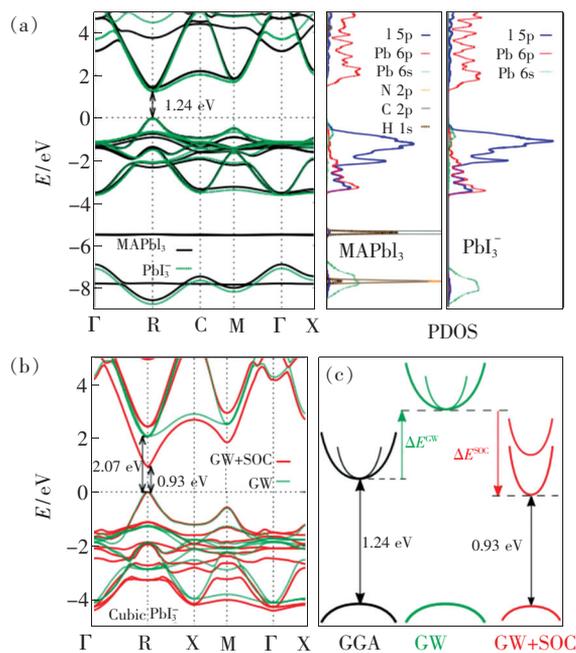


图 2 (a) 无 SOC 作用时, 立方晶体  $PbI_3^-$  (绿色虚线) 和  $MAPbI_3$  (黑色实线) 的电子能带结构图以及它们的投影态密度; (b) 有 (红实线) 和无 (绿实线) SOC 作用时, 立方晶体  $PbI_3^-$  离子的电子能带结构; (c) 准粒子能和 SOC 效应诱导  $MAPbI_3$  的能量变化和自旋能级劈裂<sup>[36]</sup>。

Fig. 2 (a) Without consideration of SOC effect, electronic energy band structures for the cubic crystal  $PbI_3^-$  (green dash lines) and  $CH_3NH_3PbI_3$  (black solid lines), and their projected DOS. (b) Electronic band structures of the cubic crystal  $PbI_3^-$  with (red solid line) and without (green solid line) the SOC effect. (c) Quasi-particle self-energy and SOC effect induced energy change and non-degenerated energy splitting for  $MAPbI_3$ <sup>[36]</sup>.

MAPbI<sub>3</sub> 的电子能带结构及其态密度 (Density of states, DOS)。MAPbI<sub>3</sub> 的导带由 Pb-6p 轨道和 I-5s 轨道构成,价带由 Pb-6p 和 I-5p 反键轨道构成,且价带靠近费米能级。因此,MAPbI<sub>3</sub> 被认为是典型的 p 型半导体材料<sup>[36]</sup>。在不考虑 SOC 作用时,PbI<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 MAPbI<sub>3</sub> 的直接带隙位于 R[111] 处,这就说明 MAPbI<sub>3</sub> 中的有机阳离子对钙钛矿的电子结构影响较小。图 2(b) 是有或无 SOC 效应时 PbI<sub>3</sub><sup>-</sup> 的电子能带变化情况。图 2(c) 是基于考虑准粒子能和 SOC 效应时 MAPbI<sub>3</sub> 的带隙能量和非简并能级劈裂情况。从图中可得,SOC 效应均会引起 PbI<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 MAPbI<sub>3</sub> 的能带变化。

### 3 三维钙钛矿自旋电子器件中的自旋输运

#### 3.1 钙钛矿自旋阀器件结构和巨磁电阻效应

图 3(a) 展示了钙钛矿自旋阀器件结构,该器件是由上下两种铁磁电极 (La<sub>0.63</sub>Sr<sub>0.37</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) 和 Co) 和中间的钙钛矿层构成,其中铁磁电极在空间上互相垂直。当器件接入偏置电压时,自由电荷载流子从一个电极注入,通过钙钛矿层,到达另一个铁磁电极。改变外加磁场时,器件

两端的铁磁电极的磁化方向会随之改变。在特定磁场下,铁磁电极的磁化方向会出现平行或者反平行。当磁化方向相互平行时,自旋阀器件的电阻为  $R_P$ ;当磁化方向反平行时,器件电阻为  $R_{AP}$ 。因此,器件的  $MR$  值在  $R_P$  和  $R_{AP}$  之间变化,表现出自旋阀效应。 $MR$  可定义为<sup>[9]</sup>:

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} \times 100\% . \quad (3)$$

图 3(b) ~ (d) 分别是 3 种钙钛矿 (MAPbBr<sub>3</sub>、MAPbI<sub>3</sub>、FAPbBr<sub>3</sub>) 自旋阀器件在偏置电压为 0.1 V 和温度为 10 K 时的  $MR$  曲线,均表现出了自旋阀效应。这 3 个器件的  $MR$  最大值 ( $MR_{max}$ ) 分别可达 25%、5% 和 16%。其中,FAPbBr<sub>3</sub> 器件中的电极磁化方向出现反平行时的磁场值约为 25 mT,该值小于 MAPbBr<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 器件中对应的磁场值(50 mT)。这是因为铁磁电极与钙钛矿间由于自旋-轨道杂化而形成自旋界面,导致这 3 种钙钛矿自旋阀器件中的铁磁电极出现磁化方向平行或反平行时的磁场值各不相同<sup>[37]</sup>。因此,由  $MR$  曲线可知这 3 种钙钛矿自旋阀器件中均发生了自旋注入和输运,而且钙钛矿中的化学组分对该过程产生调控作用。

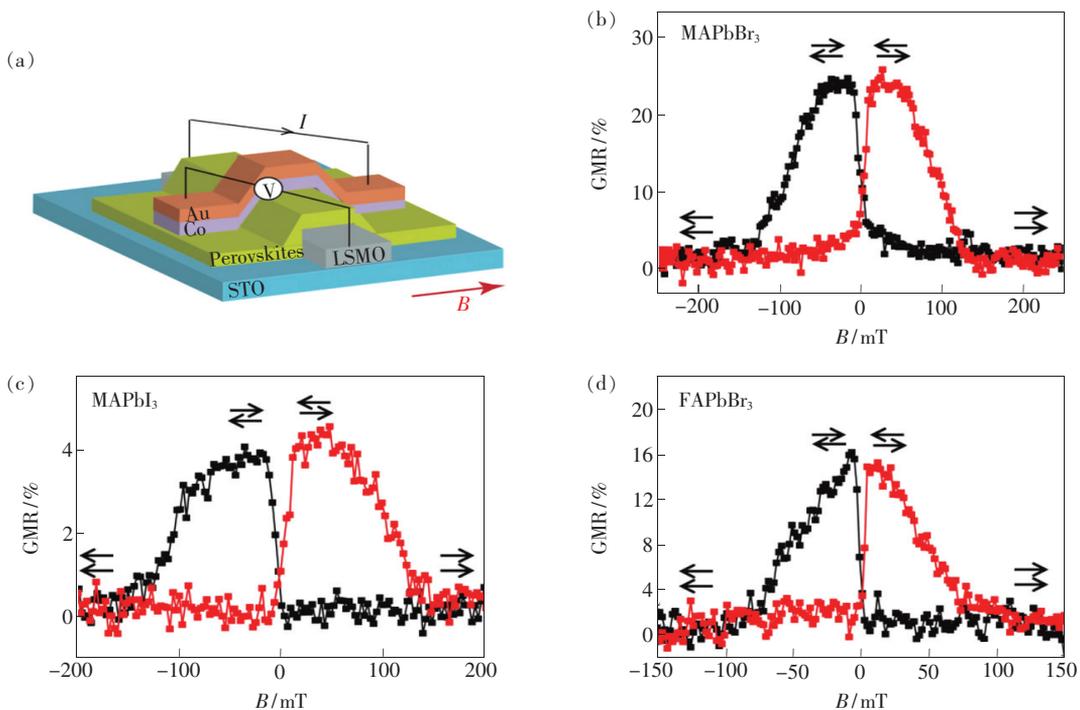


图 3 (a) 钙钛矿自旋阀器件结构;(b) ~ (d) 温度为 10 K 和偏置电压为 0.1 V 时 3 种钙钛矿自旋阀器件的巨磁电阻效应<sup>[9]</sup>。

Fig. 3 (a) Schematic diagram of spin valve device based on OIHPs. (b) - (d) Giant magnetoresistance (GMR) response of spin valve based on MAPbBr<sub>3</sub> (b), MAPbI<sub>3</sub> (c) and FAPbBr<sub>3</sub> (d) measured at 10 K with an applied bias voltage of 0.1 V<sup>[9]</sup>.

### 3.2 钙钛矿自旋器件中的自旋扩散长度和自旋寿命

图4(a)显示了钙钛矿层的厚度与磁电阻间的关系。当钙钛矿层厚度逐渐增加时,这3种钙钛矿器件表现出的最大磁电阻值均会逐渐减小。这是因为钙钛矿层的厚度可以改变自旋扩散长度( $\lambda_{sd}$ )。通过利用Jullière模型可以写出磁电阻与厚度之间的关系为<sup>[38]</sup>:

$$GMR_{\max} = \frac{2P_1P_2 \exp[-(d-d_0)/\lambda_{sd}]}{1 - P_1P_2 \exp[-(d-d_0)/\lambda_{sd}]}, \quad (4)$$

其中, $P_1$ 和 $P_2$ 分别表示这两种铁磁电极的自旋极化率, $d$ 为调节钙钛矿层厚度, $d_0$ 代表固定钙钛矿层的厚度。将图3(b)~(d)中的实验数据带入公式(4)中,可以计算出钙钛矿中的 $\lambda_{sd}$ 。因此可得MAPbBr<sub>3</sub>、MAPbI<sub>3</sub>、FAPbBr<sub>3</sub>中的 $\lambda_{sd}$ 分别为(221 ± 18) nm、(108 ± 11) nm、(231 ± 12) nm,其他参量如表1所示。其中, $\lambda_{sd}$ (MAPbBr<sub>3</sub>) ≈  $\lambda_{sd}$ (FAPbBr<sub>3</sub>) >  $\lambda_{sd}$ (MAPbI<sub>3</sub>)。这表明钙钛矿中重金属元素越多(Pb、I), $\lambda_{sd}$ 越短。相反,仅仅改变有机基团(MA → FA)而不改变其他化学组分, $\lambda_{sd}$ 变化不明显。因此,钙钛矿中的SOC作用越强, $\lambda_{sd}$ 就越短,但有机基团基本不会改变其自旋扩散长度。基于此,保持钙钛矿层厚度不变,通过测量不同温度下钙钛矿自旋阀器件的最大磁电阻值,然后根据公式(4)计算出不同温度下对应钙钛矿层中的 $\lambda_{sd}$ 。如图4(b)所示,这3种钙钛矿中的 $\lambda_{sd}$ 均会随温度的增加而减短。MAPbBr<sub>3</sub>和FAPbBr<sub>3</sub>中的 $\lambda_{sd}$ 曲线在温度 $T = 20 \sim 140$  K范围内快速下降;在低温范围( $T < 50$  K),MAPbBr<sub>3</sub>和FAPbBr<sub>3</sub>中的 $\lambda_{sd}$ 远远大于MAPbI<sub>3</sub>中的 $\lambda_{sd}$ 。由此可见,温度可以调控钙钛矿中的 $\lambda_{sd}$ ,并且这种温度依赖关系是与碘化物和溴化物钙钛矿的相变温度有关<sup>[39-40]</sup>。

为了探究钙钛矿中的自旋寿命( $\tau_s$ ),对自旋阀器件进行Hanle效应测量,具体的实验测量如

图5(a)所示。外磁场 $B_z$ 垂直于整个器件平面,在外加偏压下,注入的自旋极化电子会围绕磁场 $B_z$ 方向产生拉莫进动,进动频率可表示为 $\omega_L = g\mu_B B_z/\hbar$ ,同时扩散进入钙钛矿层。由于钙钛矿自旋阀器件在小偏置电压下,器件内部的电荷输运呈现扩散态,自旋极化电子的自旋进动会减弱最初从磁性电极两端注入的极化电荷的自旋角动量<sup>[41]</sup>,该过程被称为自旋相移,并且会减小自旋阀器件的磁电阻值<sup>[42]</sup>。图5(b)~(d)是这3种钙钛矿自旋阀器件的Hanle效应曲线。这些曲线表明自旋阀器件中的磁电阻效应是由钙钛矿层中的自旋输运过程所引起,并不是来自于LSMO与Co电

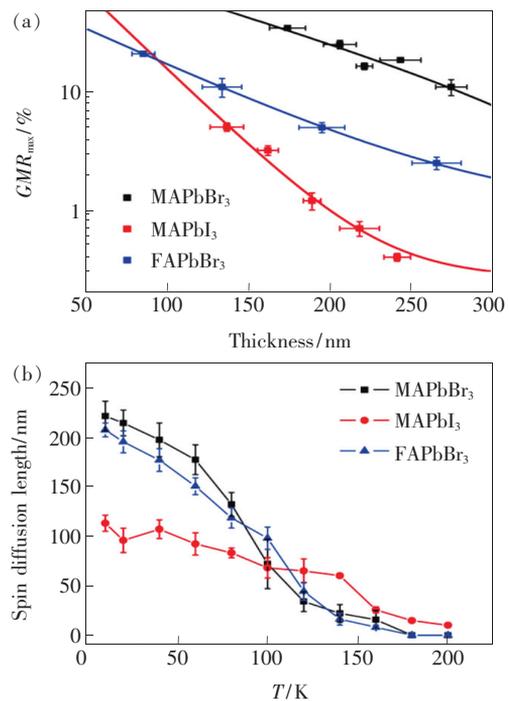


图4 (a)3种钙钛矿自旋阀器件中钙钛矿层厚度依赖的 $GMR_{\max}$ 曲线;(b)温度依赖的自旋扩散长度曲线,其中温度在10~200 K的范围<sup>[9]</sup>。

Fig. 4 (a) Perovskite interlayer thickness-dependent  $GMR_{\max}$  curves for the three OIHPs-based spin valves. (b) Temperature dependence of spin diffusion length for the three OIHPs, plotted from 10 to 200 K<sup>[9]</sup>.

表1 3种钙钛矿自旋阀器件中的自旋参量<sup>[9]</sup>

Tab. 1 Summary of the obtained spintronic properties of three OIHPs<sup>[9]</sup>

HOIP	$\lambda_{sd}/\text{nm}$	$g_h$	$\tau_s/\text{ps}$	$D_s/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\lambda_{sd} = \sqrt{3D_s\tau_s}/\text{nm}$
MAPbBr <sub>3</sub>	221 ± 18	0.55	802 ± 32	0.14 ± 0.04	184 ± 11
MAPbI <sub>3</sub>	108 ± 11	0.33	356 ± 22	0.12 ± 0.05	113 ± 7
FAPbBr <sub>3</sub>	231 ± 12	0.55	788 ± 26	0.18 ± 0.06	206 ± 12

极间的隧穿磁电阻效应。为了分析 Hanle 效应, 可利用一维自旋漂移-扩散模型对 Hanle 效应曲线进行拟合<sup>[43]</sup>:

$$\Delta R(B_z) \propto \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi D_s t}} \exp\left(-\frac{d^2}{4D_s t}\right) \cdot \cos(\omega_L t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) dt, \quad (5)$$

其中  $D_s$  是自旋扩散系数,  $d$  是钙钛矿层的厚度。由于器件中的自旋载流子以空穴为主, 则公式(5)中的  $\tau_s$  为空穴的自旋寿命,  $\omega_L$  为自旋载流子的拉莫进动频率。对于  $\text{MAPbI}_3$  而言,  $g$  因子为 0.33<sup>[44]</sup>, 另外两种溴化物钙钛矿 ( $\text{MAPbBr}_3$  和  $\text{FAPbBr}_3$ )

中的  $g$  因子为 0.55。利用公式(5)对图 5(b)~(d) 中的磁电阻曲线进行拟合, 就能得到这 3 种钙钛矿器件中的  $\tau_s$  分别为  $(356 \pm 22)$  ps、 $(802 \pm 32)$  ps 和  $(788 \pm 26)$  ps。显然,  $\text{MAPbBr}_3$  和  $\text{FAPbBr}_3$  中的  $\tau_s$  非常接近, 但是,  $\text{MAPbI}_3$  与这两种溴化物钙钛矿中的  $\tau_s$  值相差很大。这就表明钙钛矿中的有机组分对  $\tau_s$  影响较小。相反, 重金属元素对自旋寿命起决定性作用。另外, 根据  $\lambda_{\text{sd}}$  与  $\tau_s$  间的关系:  $\lambda_{\text{sd}} = \sqrt{3D_s \tau_s}$ , 可以计算出这 3 种钙钛矿的  $D_s$ , 如表 1 所示。从表 1 可知,  $D_s(\text{FAPbBr}_3) \approx D_s(\text{MAPbBr}_3) > D_s(\text{MAPbI}_3)$ 。

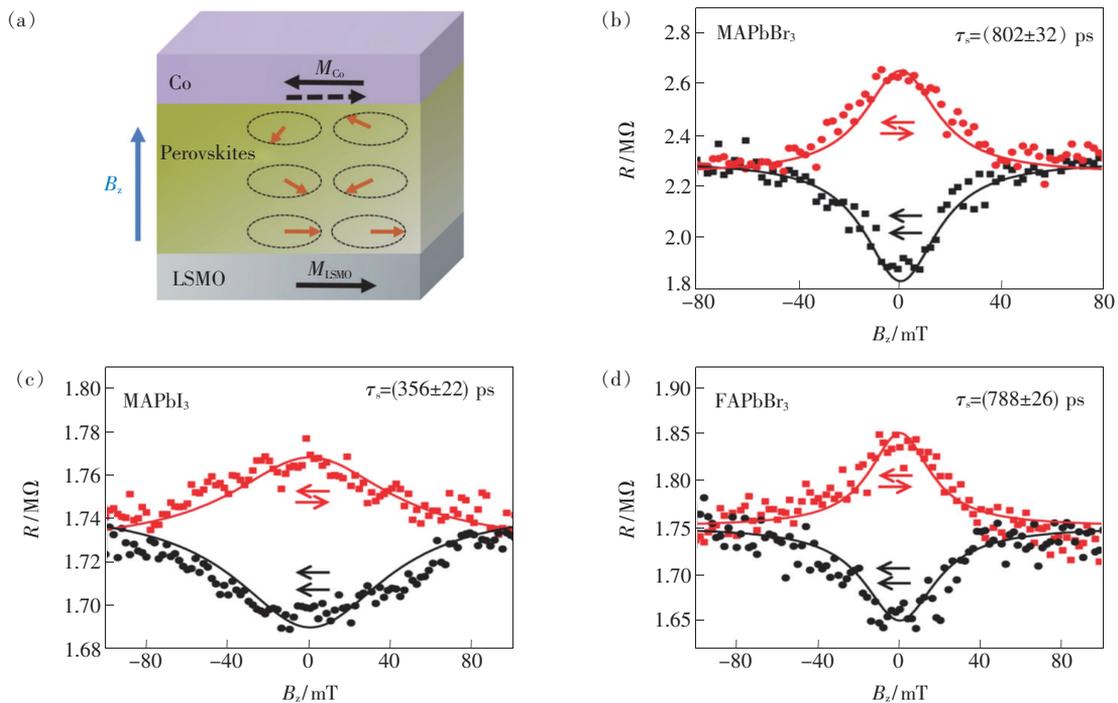


图 5 (a) 钙钛矿自旋阀器件的 Hanle 效应测量示意图; (b)~(d) 温度为 10 K 条件下,  $\text{MAPbBr}_3$ 、 $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{FAPbBr}_3$  自旋阀器件的  $GMR_{\text{max}}$  效应<sup>[9]</sup>。

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the Hanle effect in a OIHPs-based spin valve device. (b)–(d)  $GMR_{\text{max}}$  responses measured for  $\text{MAPbBr}_3$  (b),  $\text{MAPbI}_3$  (c) and  $\text{FAPbBr}_3$  (d) based spin valves at 10 K<sup>[9]</sup>.

## 4 钙钛矿自旋阀器件中的自旋界面研究

### 4.1 自旋界面对自旋极化电子输运的影响

图 6(a) 为 Ni 单层薄膜的各向异性磁电阻 (Anisotropic magnetoresistance, AMR) 曲线。该曲线反映出 Ni 单层的矫顽值和磁转换行为。从图中可以看出, Ni 单层的矫顽值大约为 1 mT 时, AMR 达到最大; 当  $B > 15$  mT 时, AMR 曲线完全

饱和。图 6(b) 为这两种界面 ( $\text{Ni}/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  界面 1 和  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Ni}$  界面 2) 的 AMR 曲线。显然, 这两种界面的 AMR 曲线与 Ni 单层的 AMR 曲线不同。这两种界面的 AMR 曲线所反映出的矫顽值均大于 Ni 单层的矫顽值, 且界面 1 的矫顽值大于界面 2 的矫顽值。这说明发生在  $\text{Ni}/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  界面与  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Ni}$  界面间的磁交换行为互不相同。原因是自旋极化电荷注入铁磁电极后, 部分载流子会在电极与钙钛矿层间发生电荷聚集

现象,从而形成自旋界面。但部分载流子通过钙钛矿层到达另一个电极。需要注意的是,部分自旋极化电子还会在另一个自旋界面处聚集,最后到达铁磁电极层<sup>[10]</sup>。因此,钙钛矿自旋阀器件中的自旋界面对自旋极化电子的输运过程有很大影响。

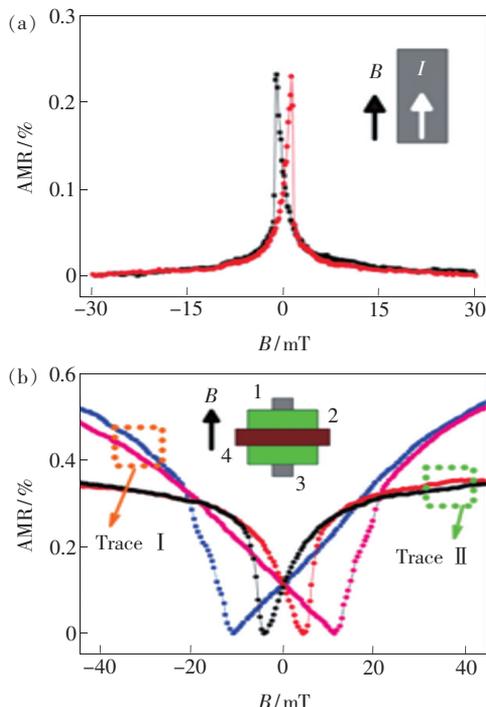


图 6 (a)生长在玻璃衬底上的 Ni(30 nm)单层薄膜的磁电阻曲线;(b)MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>与 Ni 电极界面的 AMR 曲线,其中曲线 I 代表 Ni/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 界面的 AMR 曲线;曲线 II 代表 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni 界面间的 AMR 曲线<sup>[10]</sup>。

Fig. 6 (a) 30 nm thick Ni thin film grown on a glass substrate at room temperature. (b) AMR signals of the Ni/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> interface (trace I) and the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni interface (trace II)<sup>[10]</sup>.

#### 4.2 自旋界面间的磁电阻

图 7(a)、(b)分别为室温条件下偏置电压为 30 mV 和 60 mV 时自旋阀器件 glass/Ni/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni 的自旋输运曲线。MR 曲线(红线和黑线)在 1.7 ~ 18.5 mT 范围里出现了自旋阀效应,表明器件中两个自旋界面处聚集的自旋极化电荷的自旋方向为反平行;当磁场  $B < 1.7$  mT 时,MR 曲线会在  $B = 1$  mT 处出现磁转化行为,该值为 Ni 的矫顽值。图 7(c)中自旋阀器件的微分电导为非线性,表明器件无漏电。为了进一步证实图 7(a)中的 MR 信号来源于 Ni 与 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 间的

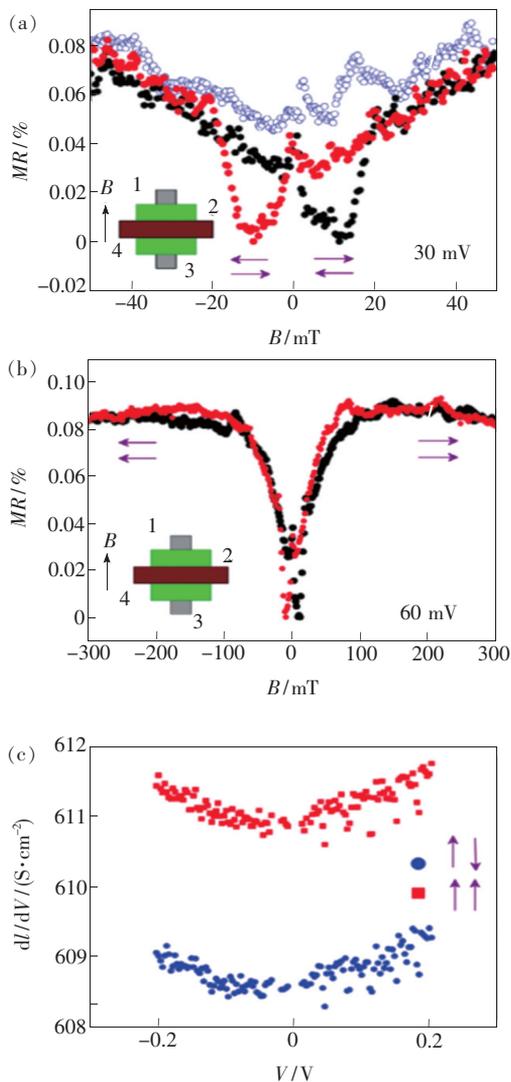


图 7 (a) 偏置电压为 30 mV 时自旋阀器件 glass/Ni/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni 在  $|B| < 40$  mT 范围内的磁电阻曲线,其中蓝色曲线是器件 glass/Ni/Ag/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni 在偏置电压为 30 mV 时测量得到;(b)偏置电压为 60 mV 时自旋阀器件在  $|B| < 300$  mT 范围内的磁电阻曲线;(c)自旋平行和反平行时自旋阀器件的微分电导  $dI/dV$  曲线<sup>[10]</sup>。

Fig. 7 Spin valve based magnetoresistance for a spintronic device consisting of glass/Ni/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni. (a) At small fields within  $|B| < 40$  mT under a constant bias of  $V = 30$  mV through the junction. The blue trace was measured for a device consisting of glass/Ni/Ag/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Ni under  $V = 30$  mV throughout the junction. (b) At large fields within  $|B| < 300$  mT under  $V = 60$  mV through the junction. (c) Differential conductance  $dI/dV$  curves for the magnetization parallel ( $\uparrow\uparrow$ ) and antiparallel ( $\uparrow\downarrow$ ) configurations respectively<sup>[10]</sup>.

自旋界面耦合,在 Ni 与  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  之间沉积了 20 nm 的 Ag 薄膜。非磁性金属 Ag 具有去自旋极化的作用,以此破坏自旋界面的形成,消除自旋界面对自旋阀器件 MR 效应的影响。图 7(a) 中的蓝色曲线为 Ag 器件的 MR,该曲线显示了器件的磁场效应,表明无自旋阀效应产生。因此,这就说明自旋阀器件  $\text{glass}/\text{Ni}/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Ni}$  中出现的自旋阀效应的确来自于两个自旋界面间的磁耦合。

## 5 自旋界面处自旋电流转化为电荷电流的机制

SOC 效应对电子自旋的探测和调控极其关键,具体表现为: SOC 可以通过自旋霍尔效应 (Spin Hall effect) 和逆自旋霍尔效应 (Inverse spin Hall effect, ISHE) 影响自旋电流 (Spin-current) 和电荷电流 (Charge-current) 间的转化效率<sup>[12]</sup>。ISHE 的定义为: 当三维自旋电流  $J_s^{3D}$  (自旋极化沿  $x$  方向) 从铁磁电极注入到非磁性材料中时,在 SOC 的作用下,横向三维电荷电流  $J_c^{3D}$  (自旋极化

沿  $y$  方向) 将产生。这两种电流间的转化率为  $\theta_{\text{SHE}} = J_c^{3D}/J_s^{3D}$ 。其中  $\theta_{\text{SHE}}$  代表的是自旋霍尔角,与材料中的 SOC 强度成正比<sup>[44]</sup>。最近,研究者在二维电子气体体系和三维拓扑绝缘体中发现了一种非常有效的界面自旋电流转为电荷电流的过程<sup>[45-49]</sup>。当大量的自旋电荷聚集在自旋界面(称为 Rashba 界面)时会有二维电荷电流  $J_c^{2D}$  形成。这是由于当较强的 SOC 作用存在时,铁磁金属与非磁性金属界面间会由 Rashba 劈裂态所决定。在  $k$  空间中, Rashba 劈裂态通常由两种具有相反螺旋性的自旋简并态来模拟。在这种情况下,由于界面缺乏反演对称性,就会产生逆 Rashba-Edelstein 效应 (Inverse Rashba-Edelstein effect, IREE)<sup>[50]</sup>。当三维自旋电流  $J_s^{3D}$  从磁性金属层注入到界面 Rashba 态,由于 IREE,就会产生横向二维电荷电流  $J_c^{2D}$ 。这种自旋电流转化为电荷电流的效率可以通过 IREE 长度来定义:  $\lambda_{\text{IREE}} = J_c^{2D}/J_s^{3D} = \alpha_R \tau_s / \hbar$ 。其中  $\alpha_R$  是 Rashba 系数,  $\tau_s$  是 Fermi 能级处的有效自旋角动量散射时间。据文献报道,室温下  $\text{MAPbBr}_3$  单晶界面的  $\alpha_R$  大约为  $11 \text{ eV}^{[51]}$ 。

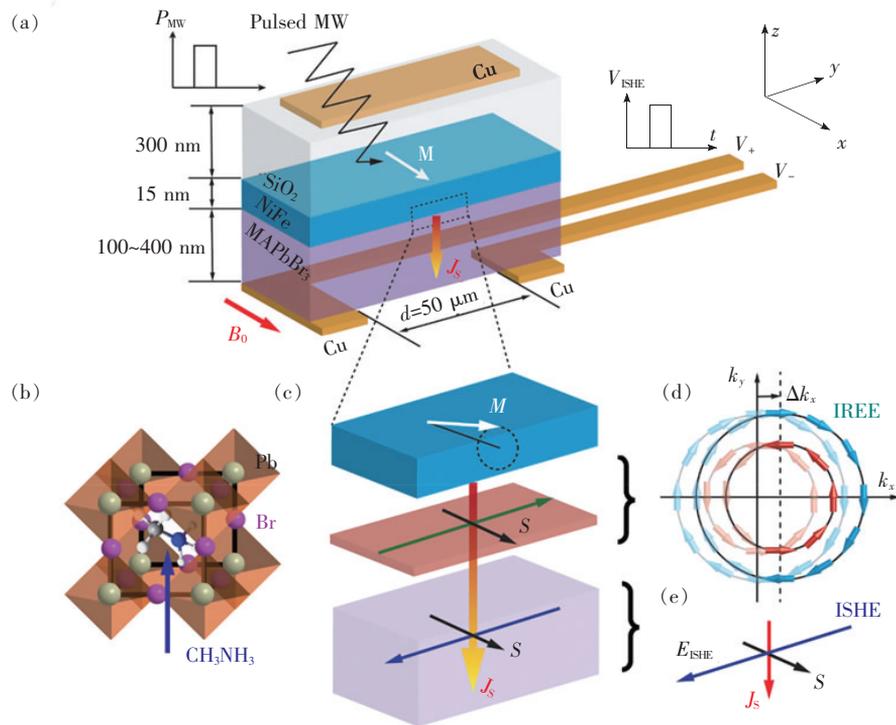


图 8 (a) 脉冲自旋泵浦测量的器件结构:  $\text{NiFe}/\text{MAPbBr}_3/\text{Cu}$ ; (b)  $\text{MAPbBr}_3$  的化学结构; (c) 详细的自旋泵浦过程; (d) IREE 和 ISHE 过程是分别发生在  $\text{NiFe}$  和  $\text{MAPbBr}_3$  的界面和  $\text{MAPbBr}_3$  层中; (e) 自旋极化电流  $J_s$ 、极化矢量  $S$ 、ISHE 场  $E_{\text{ISHE}}$  三者在空间中的方向<sup>[12]</sup>。

Fig. 8 (a)  $\text{NiFe}/\text{MAPbBr}_3/\text{Cu}$  device used for pulsed spin pumping measurements. (b) Chemical structure of  $\text{MAPbBr}_3$ . (c) Detail of the spin-pumping process. (d) Respective IREE and ISHE processes at the interface and bulk of the  $\text{MAPbBr}_3$  film. (e) Directions of spin polarization current, polarization vector and ISHE field in space<sup>[12]</sup>.

图 8 为钙钛矿薄膜与铁磁电极界面处通过 IREE 诱导产生的自旋电流转化为电荷电流 (Spin current to charge current conversion, StC) 的机理图。较强的兆瓦脉冲激光照射磁性电极时发生自旋泵浦过程, 导致 MAPbBr<sub>3</sub> 界面处产生瞬态自旋电流 ( $J_s$ )<sup>[52]</sup>。由于 MAPbBr<sub>3</sub> 层中发生 ISHE,  $J_s$  就会转化为三维电荷电流  $J_C^{3D}$ 。这两种电流间的关系为<sup>[53-54]</sup>:

$$J_C^{3D} \approx \sigma E_{\text{ISHE}} \propto \theta_{\text{SHE}} \left( \frac{2e}{\hbar} \right) J_s \times S, \quad (6)$$

其中,  $E_{\text{ISHE}}$  表示两个铜触点间 MAPbBr<sub>3</sub> 中的诱导电场,  $\theta_{\text{SHE}}$ 、 $e$ 、 $\hbar$ 、 $S$  和  $\sigma$  分别为自旋霍尔角、元电荷、普朗克常量、自旋极化矢量和 MAPbBr<sub>3</sub> 的导电率。此外, 在 Rashba 界面处通过 IREE 过程产生的电荷电流  $J_C^{2D}$  表示为<sup>[55]</sup>:

$$J_C^{2D} \propto \lambda_{\text{IREE}} \left( \frac{2e}{\hbar} \right) J_s \times S, \quad (7)$$

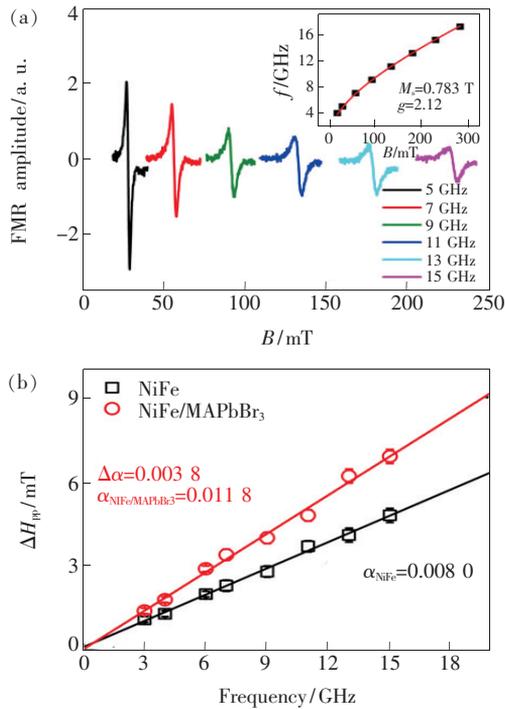


图 9 (a) 室温环境下 NiFe/MAPbBr<sub>3</sub> 双层薄膜在不同频率下的铁磁共振效应, 插图显示了共振场与频率间的函数曲线; (b) NiFe 和 NiFe/MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜中频率与线宽  $\Delta H_{\text{pp}}$  的关系<sup>[12]</sup>。

Fig. 9 (a) Frequency dependence of the FMR( $B$ ) response for the NiFe/MAPbBr<sub>3</sub> bilayer at room temperature. The inset shows the obtained resonant field as a function of the MW frequency. (b) Frequency dependence of the FMR peak-to-peak linewidth,  $\Delta H_{\text{pp}}$ <sup>[12]</sup>.

其中,  $\lambda_{\text{IREE}}$  为 IREE 的相关长度并被用来表征二维电荷电流转化为三维自旋电流的转化率。这两种电流的方向 (平行或反平行) 取决于  $\theta_{\text{ISHE}}$  和  $\lambda_{\text{IREE}}$  的极性, 如图 8 (c) 所示。

图 9 (a) 为 NiFe/MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜在不同兆瓦频率下的铁磁共振效应 (Ferroelectricity resonance, FMR)。从图中可以看出, FMR 曲线的线宽 (一个峰位到另一个峰位的线宽为  $\Delta H_{\text{pp}}$ ) 随着磁场的增加而增加。磁场与频率间的关系如图 9 (a) 的插图所示。根据 Kittel 公式可以得出 NiFe 薄膜的饱和磁化磁矩  $M_s$  和  $g$  因子的值。图 9 (b) 为频率与 FMR 线宽 ( $\Delta H_{\text{pp}}$ ) 的依赖关系, 其中  $\Delta H_{\text{pp}} \propto \frac{4\pi\alpha\nu}{\sqrt{3}\gamma}$ 。 $\Delta H_{\text{pp}}$  随频率  $\nu$  的增大呈现出线性增加的趋势 ( $\alpha$  是吉尔伯特阻尼常数,  $\gamma$  是旋磁比), 根据直线的斜率可以得到系数  $\alpha$ 。该实验结果表明铁磁层 NiFe 与 MAPbBr<sub>3</sub> 界面处发生了自旋泵浦过程。

## 6 铁磁电极与钙钛矿间的磁电效应

### 6.1 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co 界面的磁电容

图 10 (a) 为器件 ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al 的结构示意图。从图 10 (b) 可知, 外加磁场可以使该器件的电容增强。相反, 当器件中没有 Co 电极时, 并未探测到磁电容信号。而且, 如图 10 (b)、(c) 所示, 当用 Au 代替 Co 或者器件中没有 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 时, 测量发现这两种器件均未出现磁电容信号。因此, 磁电容是与 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co 界面密切相关。有机半导体中形成磁电效应的机制是: 在光激发下产生自旋平行或反平行的电子-空穴对, 并且这些自旋态具有强弱电极化之分, 磁场调控这些自旋态数量, 导致器件表现出与自旋相关的磁电效应<sup>[56-59]</sup>。但是, 钙钛矿器件的磁电效应是在暗态环境下测量得到, 即器件中只有基态产生。因此, 排除光激发下自旋平行或反平行的电子-空穴对来解释该现象。由于钙钛矿的空间反演不对称性和含有重金属元素, 钙钛矿中的 Rashba 效应和 SOC 作用就可以解释该磁电效应<sup>[60-61]</sup>。另外, 单层 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜和器件 ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al 和 ITO/PMMA/Co/PMMA/Al 均不会产生任何磁电容效应。基于这些实验现象, 钙钛矿中的磁电效应是来自于钙钛矿与铁磁电极形成的界面,

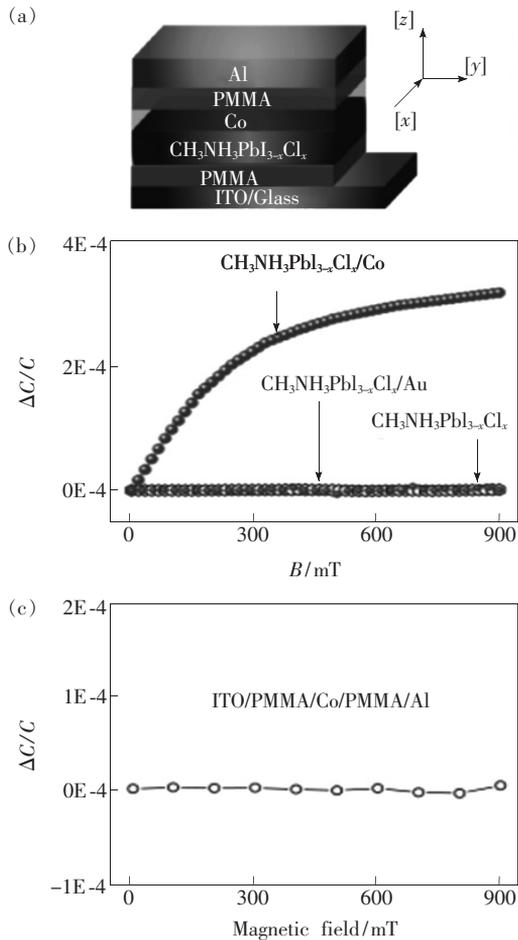


图 10 (a) ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al 的器件结构; (b) 暗态环境下 3 种器件的磁电效应: ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al、ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Au/PMMA/Al、ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al; (c) 偏置电压为 50 mV 时器件 ITO/PMMA/Co/PMMA/Al 没有出现磁电信号<sup>[11]</sup>。

Fig. 10 (a) Device structure of ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al. (b) Effect from the three different device configurations in the dark condition: ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al, ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Au/PMMA/Al and ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al. (c) There is no magnetoelectric signal in ITO/PMMA/Co/PMMA/Al under the bias voltage of 50 mV<sup>[11]</sup>.

磁性电极表面的自旋极化是实现该效应的必要条件。

## 6.2 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co 界面处的自旋极化和轨道场之间的作用

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co 界面处的自旋-轨道作用

可受到两种制备方式的影响: (1) 钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 旋涂在 Co 表面; (2) Co 通过真空沉积在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 表面。真空沉积法制备的金属原子可以渗透进入钙钛矿层, 从而在钙钛矿层中产生较弱的自旋-轨道作用。若在 Co 上面旋涂 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 则会产生强的自旋-轨道作用。如图 11(a) 所示, 通过正向上/负向下 (Positive up/negative down, PUND) 表征钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 表面的剩余电极化。当 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 旋涂在 Co 电极上时, 界面电容为 0.008 μC/cm<sup>2</sup>; 当在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 上面蒸镀电极 Co 时, 界面电容

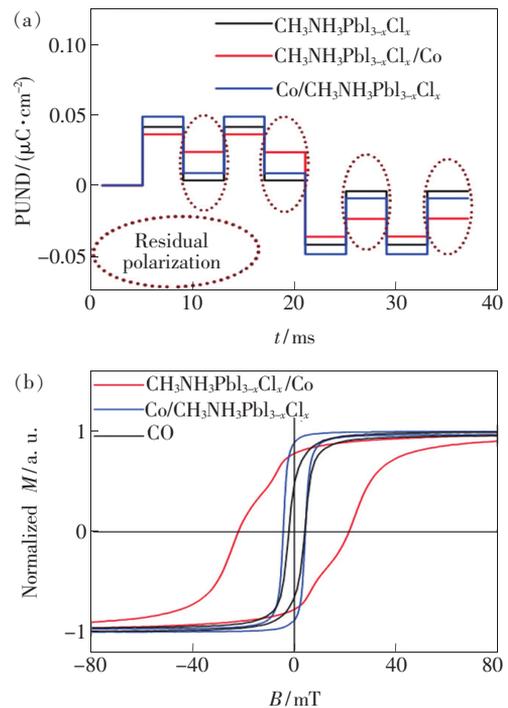


图 11 (a) PUND 测量 3 种器件的剩余电极化, 3 种器件结构分别为 ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al、ITO/PMMA/Co/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al 和 ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al; (b) 两种器件 ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al、ITO/PMMA/Co/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al 和 Co 薄膜的磁滞回线<sup>[11]</sup>。

Fig. 11 (a) Residual electrical polarization from positive-up/negative-down (PUND) measurement for three devices: ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al, ITO/PMMA/Co/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al and ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al. (b) Magnetic M-H hysteresis characteristics for ITO/PMMA/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Co/PMMA/Al, ITO/PMMA/Co/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PMMA/Al and Co film<sup>[11]</sup>.

为  $0.023 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。单层  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的电容为  $0.004 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。显然,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Co}$  界面可以提高  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  表面的剩余电极化。这就意味着在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Co}$  界面处存在 Co 电极表面的自旋和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  表面的轨道场之间的作用, 该作用可以提高  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  表面的电极化。图 11 (b) 为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Co}$ 、 $\text{Co}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  和 Co 的磁滞回线。  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Co}$  界面的矫顽值大于 Co 的矫顽值, 且  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{Co}$  界面的矫顽值 (22 mT) 大于  $\text{Co}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  界面的矫顽磁场值 (5 mT)。显然, 这是由 Co 与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  所形成界面间的自旋-轨道作用所致。Co 与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  所形成的自旋杂化态界面, 也就是 Co 表面自旋依赖的态密度受到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  轨道作用, 导致 Co 与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  形成自旋相关的界面态密度。

## 7 钙钛矿光电器件中的磁场效应

### 7.1 钙钛矿中的 $\Delta g$ 机制

近年来, 钙钛矿光伏和发光效率迅速提高。然而, 目前科研界对于钙钛矿光电器件中的具体光物理过程仍然不清楚, 比如光生载流子的产生

和注入载流子的复合机制, 以及自旋电子与其他自旋态间的相互作用。将这些机制研究清楚, 对今后设计新型的钙钛矿光电器件和提高器件的光电性能具有极其重要的理论指导意义。有趣的是, 磁场效应是一种对光电器件无接触且无损伤的研究工具, 具体包括 MEL、MC、MPC 和 MPL<sup>[15-24]</sup>。在外加电场或光照作用下, 器件两极注入的自由载流子或光生载流子会在库仑力作用下分别形成单线态和三线态电子-空穴对 (又称为极化子对), 如图 12 (a)、(b) 所示。电子和空穴间会发生自旋交换作用, 外加磁场使自旋态 (单线态极化子对和三线态极化子对) 产生自旋子能级。这些子能级间能够发生自旋混合 (Spin mixing)<sup>[26]</sup>, 外加磁场会影响自旋混合速率, 导致自旋对态具有不同的复合率和解离率, 进而影响器件中的单线态和三线态数量并调控器件的光电特性<sup>[13]</sup>。

一般而言, 磁场效应会影响器件中单线态与三线态间的自旋混合过程。这些过程通常伴随着一些特定的自旋相互作用, 例如超精细相互作用、自旋-轨道耦合、自旋交换作用以及电子和空穴  $g$  因子间的差异<sup>[26]</sup>。如图 12 (c) 所示, 外加磁场可以改变电子和空穴的自旋进动频率, 导致电子和

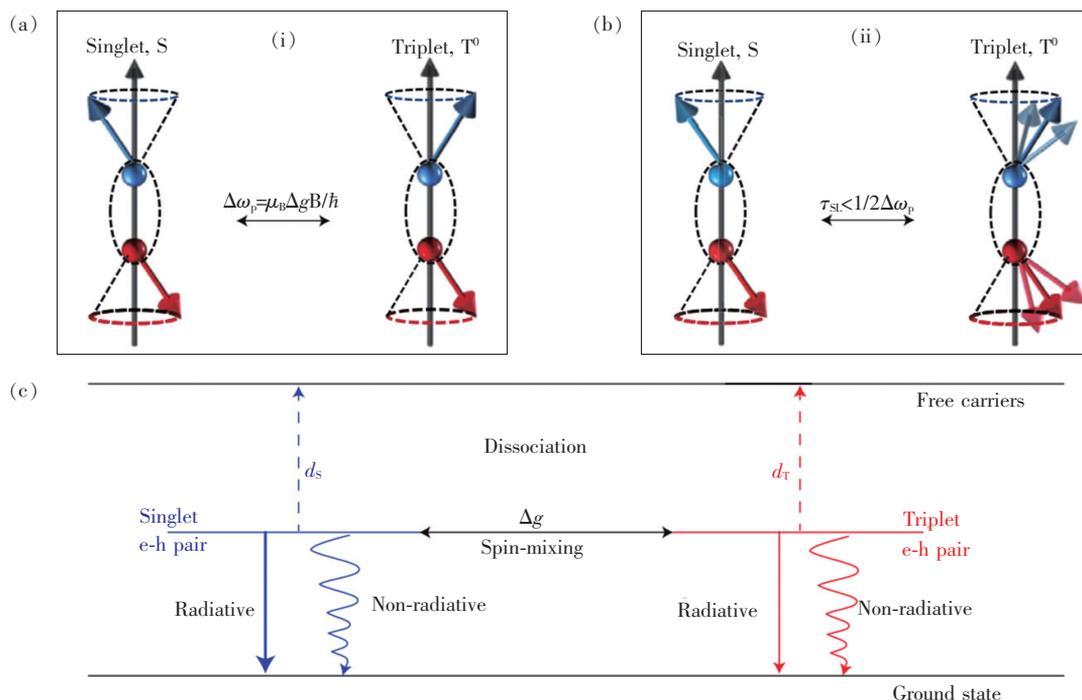


图 12 (a) ~ (b) 在外加磁场作用下, 电子和空穴的自旋进动过程; (c) 磁场效应中的  $\Delta g$  机制<sup>[13]</sup>。

Fig. 12 (a) - (b) Schematic illustration of the spin process of electron and hole under the external magnetic field. (c)  $\Delta g$  mechanism in magnetic field effects<sup>[13]</sup>.

空穴的  $g$  因子不同,二者间形成差异,即为  $\Delta g$  因子。然而,在金属卤化物钙钛矿中,由重金属元素所引起的 SOC 作用可能会明显减短自旋对的自旋晶格弛豫时间( $\tau_{sl}$ )。这是因为磁场诱导的单线态和三线态数量的改变都是基于弱相互作用,比如超精细相互作用和电子空穴间的自旋交换作用<sup>[13]</sup>。此外,钙钛矿中的  $\Delta g$  大于有机半导体中的  $\Delta g$ ,这就说明钙钛矿中电子和空穴间的自旋进动频率差异很大。自旋进动频率可表示为  $\Delta\omega_p = \mu_B \Delta g B / \hbar$ ,其中  $\mu_B$  是波尔磁子。这种自旋进动频率间的差异会促进单线态向三线态转化的系间窜越过程<sup>[13]</sup>。因此,磁场可以调控器件内部单线态和三线态的数量。当单线态(Singlet)和三线态(Triplet)的解离率彼此不相同( $d_s \neq d_T$ ),会导致钙钛矿器件的 MPC 发生改变。类似地,当单线态和三线态的复合率不同时( $r_s \neq r_T$ ),会影响器件的 MEL、MPL 和 MC。

## 7.2 钙钛矿薄膜和器件中的磁场效应研究

根据文献报道,钙钛矿层是由纳米尺度的区域组成,而这些区域的晶界对光生载流子过程非常重要<sup>[13]</sup>。同时,钙钛矿层的形貌通常决定了器件的性能,进而影响器件的磁场效应<sup>[62]</sup>。表 2 展示了 4 个钙钛矿器件的光伏参数值和磁效应值。这 4 个器件的磁场效应曲线如图 13 所示。由图 13 可知,尽管 4 个器件的光电性能不同,但是它们的 MPC 曲线线形相似,均表现出负的 MPC 效应。对于器件 1 和 2 而言,MPC 曲线在  $|B| < 160$  mT 范围内保持快速下降;对于器件 3 和 4 而言,MPC 曲线先在低场范围( $|B| < 40$  mT)快速下降,然后在高场范围( $40$  mT  $< |B| < 160$  mT)逐渐趋于饱和。器件 1~4 的 MPC 曲线在  $|B| < 160$  mT 的幅值均为负。该实验结果表明,钙钛矿层中的晶粒大小、晶粒间的晶界以及整体形貌不但

表 2 4 个钙钛矿 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) 器件的光伏参数和磁效应值

Device	PCE/%	PC/mA	MPC/%	EL/mV	MEL/%
1	9.3	1.7	0.03	<1	0.01
2	5.7	0.9	0.14	10	0.05
3	1.7	0.3	0.8	280	0.08
4	0.1	<0.1	2.4	990	0.28

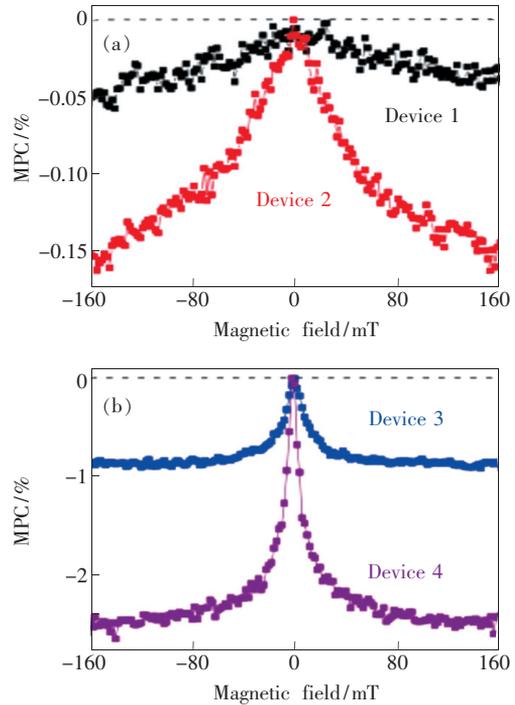


图 13 钙钛矿器件 1~4 的 MPC 效应。(a) 器件 1 和 2 表现出明显的高场( $|B| > 160$  mT)效应;(b) 器件 3 和 4 表现出明显的低场( $|B| < 40$  mT)效应<sup>[13]</sup>。

Fig. 13 Magneto-photocurrent (MPC) responses for devices 1-4. (a) Device 1 and 2 show the obvious high-field effect within  $|B| > 160$  mT. (b) Device 3 and 4 show the obvious low-field effect within  $|B| < 40$  mT<sup>[13]</sup>.

改变器件的光电性能,而且影响器件的磁场效应曲线幅值,但不会改变磁效应曲线所反映出的物理机制。因此,外加磁场只是调控器件中自旋态的形成和解离过程,进而改变器件中单线态和三线态的比例和数量,最终调控器件的光物理过程。

钙钛矿光电器件在光激发下会产生自由载流子,使器件的光电流发生变化<sup>[63]</sup>。图 14(a)为钙钛矿器件 2 在不同光激发强度下的电流密度-电压( $J$ - $V$ )曲线。光激发强度为 3.1 eV 时测量得到器件的 MPC 效应如图 14(b)。从图中可以看出,MPC 曲线先随着磁场的增加而快速减小,然后趋于饱和。MPC 效应在磁场为  $\pm 160$  mT 处达到最大值 0.45%,整个 MPC 曲线线形正好符合具有半高半宽特征的洛伦兹线形, $B_{1/2} = 325$  mT。当偏置电压为 1.8 V 时,得到钙钛矿器件的 MEL 效应(图 14(c))。MEL 曲线先随磁场增加而快速增加,然后趋于饱和。显然,MEL 曲线与 MPC 曲

线线形完全相反。整个 MEL 曲线表现为正的磁场效应, 主要是由窄的  $MEL_N$  和宽的  $MEL_B$  两部分构成。其中  $MEL_B$  效应是来自于磁场诱导的非辐射复合通道, 原因是器件电致发光强度的增加归因于自由载流子的复合过程, 同时还会减少激子和载流子间的散射。相反,  $MEL_N$  效应是来自于磁场对辐射复合过程的调控, 该过程可以增加

单线态激子数量, 进而促进器件发光<sup>[63-65]</sup>。此外, 在图 14(d) 中, 钙钛矿单层薄膜的 MPL 曲线与器件的 MEL 曲线线形相反, 但和 MPC 曲线线形相同。这是因为在光激发下钙钛矿单层薄膜中产生的自由载流子在库仑力作用下会形成占比为 1:3 的单线态极化子对和三线态极化子对(电子-空穴对), 其中只有单线态辐射复合过程对 MPL 有贡献。

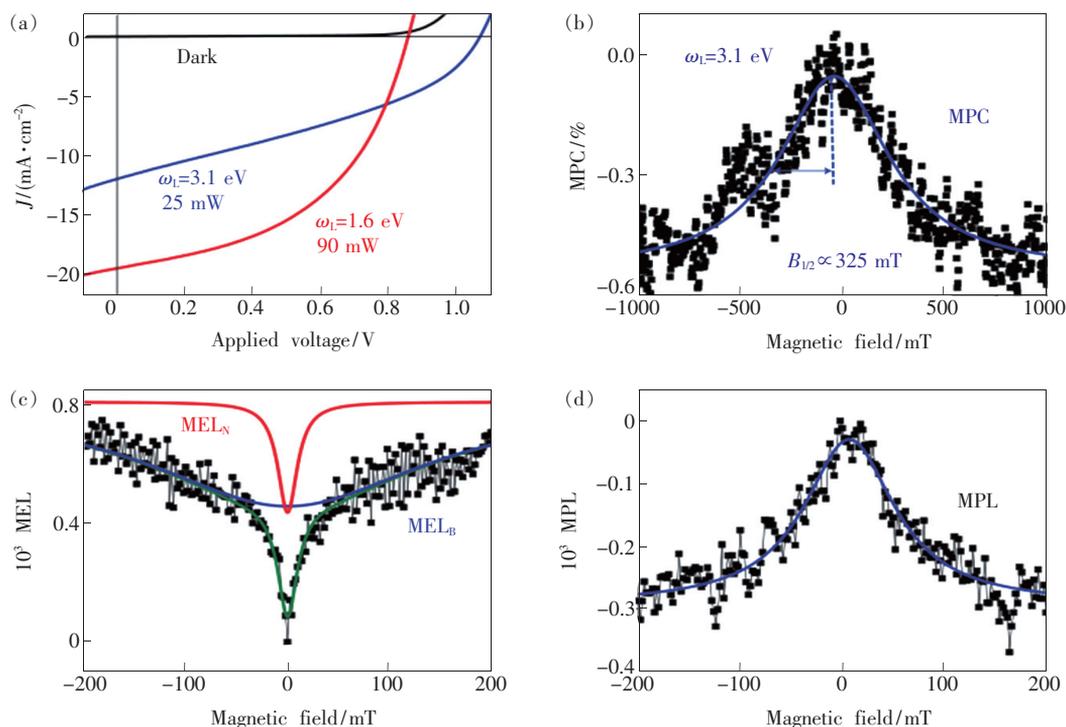


图 14 (a) ~ (c) 器件 2 的  $J$ - $V$  曲线、MPC 和 MEL 曲线; (d) 单层钙钛矿的 MPL 曲线<sup>[13]</sup>。

Fig. 14 (a) - (c)  $J$  -  $V$  curve, MPC and MEL curves of device 2. (d) MPL curve of single perovskite film<sup>[13]</sup>.

## 8 总结与展望

本综述阐述和回顾了钙钛矿自旋电子器件中的自旋极化电子输运、自旋界面以及磁场效应研究。在低温环境下, 三维钙钛矿自旋阀效应已经实现, 并且得出钙钛矿中的自旋扩散长度和自旋寿命。此外, 铁磁电极和钙钛矿之间可形成自旋界面, 表现出明显的磁电容效应, 这是由于铁磁金属表面的自旋与钙钛矿表面的反对称轨道之间的相互作用。室温环境下, 自旋界面与自旋界面间也可以产生自旋阀效应。而且, 利用自旋泵浦诱导 ISHE 效应使铁磁-钙钛矿自旋界面处的自旋电流转化为电荷电流, 其原因是自旋界面处存在 IREE 效应和钙钛矿内产生 ISHE 效应。另外, 大量实验研究表明, 钙钛矿这种非磁性材料中会表

现出明显的磁场效应, 包括 MEL、MC、MPC 和 MPL。这是因为外加磁场可以调控钙钛矿中与自旋态相关的电子-空穴解离和复合过程, 并且使电子和空穴间的自旋进动频率不同, 产生自旋能级分裂, 影响单线态和三线态的形成数量, 最终改变器件的光电性能。

然而, 如何调控钙钛矿自旋电子器件中的自旋信号仍然是个充满挑战的关键问题。这是由于自旋信号通常受到铁磁电极材料、钙钛矿形貌、成膜质量和自旋界面等因素的影响。因此, 建立指导性的理论模型对调控钙钛矿器件中的自旋信号显得极其重要。例如, 自旋界面处极化电荷的输运模型, IREE、ISHE 和  $\Delta g$  的实验设计模型等。除此之外, 利用钙钛矿集三大物理属性(半导体、铁电极化和能量)于一体的

独特性质,设计出多功能钙钛矿器件,开拓和发展了钙钛矿自旋电子器件的应用潜能,如钙钛

矿自旋存储器、激光器、光电探测器等,丰富了钙钛矿自旋光电子学内容。

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.*. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107):643-647.
- [ 2 ] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.*. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2:591-1-7.
- [ 3 ] BURSCSKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.*. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458):316-319.
- [ 4 ] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7476):395-398.
- [ 5 ] MALINKIEWICZ O, YELLA A, LEE Y H, *et al.*. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(2):128-132.
- [ 6 ] MEI A Y, LI X, LIU L F, *et al.*. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability [J]. *Science*, 2014, 345(6194):295-298.
- [ 7 ] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(7):506-514.
- [ 8 ] RASHBA E I, SHEKA V I. Electric-dipole spin resonances [J]. *Mod. Probl. Condens. Matter Sci.*, 1991, 27(1):131-206.
- [ 9 ] WANG J Y, ZHANG C, LIU H L, *et al.*. Tunable spin characteristic properties in spin valve devices based on hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(41):1904059.
- [ 10 ] WANG K, YANG Q, DUAN J S, *et al.*. Spin-polarized electronic transport through ferromagnet/organic-inorganic hybrid perovskite spinterfaces at room temperature [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(19):1900718.
- [ 11 ] LI M X, LI L, MUKHERJEE R, *et al.*. Magnetodielectric response from spin-orbital interaction occurring at interface of ferromagnetic Co and organometal halide perovskite layers *via* Rashba effect [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(6):1603667-1-6.
- [ 12 ] SUN D L, ZHANG C, KAVAND M, *et al.*. Surface-enhanced spin current to charge current conversion efficiency in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -based devices [J]. *J. Chem. Phys.*, 2019, 151(17):174709-1-8.
- [ 13 ] ZHANG C, SUN D, SHENG C X, *et al.*. Magnetic field effects in hybrid perovskite devices [J]. *Nat. Phys.*, 2015, 11(5):427-434.
- [ 14 ] HSIAO Y C, WU T, LI M X, *et al.*. Magneto-optical studies on spin-dependent charge recombination and dissociation in perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(18):2899-2906.
- [ 15 ] TANG X T, PAN R H, ZHAO X, *et al.*. Achievement of high-level reverse intersystem crossing in rubrene-doped organic light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(8):2804-2811.
- [ 16 ] PAN R H, TANG X T, HU Y Q, *et al.*. Extraordinary magnetic field effects mediated by spin-pair interaction and electron mobility in thermally activated delayed fluorescence-based OLEDs with quantum-well structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(8):2421-2429.
- [ 17 ] TANG X T, HU Y Q, JIA W Y, *et al.*. Intersystem crossing and triplet fusion in singlet-fission-dominated rubrene-based OLEDs under high bias current [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(2):1948-1956.
- [ 18 ] SUN D L, EHRENFREUND E, VARDENY Z V. The first decade of organic spintronics research [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(15):1781-1793.
- [ 19 ] SAGAR R U R, ZHANG X Z, WANG J M, *et al.*. Negative magnetoresistance in undoped semiconducting amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(12):123708.
- [ 20 ] 潘睿亨, 汤仙童, 邓金秋, 等. 利用有机磁效应研究热活化延迟荧光量子阱器件中的微观机制 [J]. *中国科学:技术科学*, 2018, 48(7):745-754.

- PAN R H, TANG X T, DENG J Q, *et al.*. Investigation of micro-mechanism in thermally activated delayed fluorescence quantum well devices by utilizing organic magnetic effects [J]. *Sci. Sinica Technol.*, 2018, 48(7):745-754. (in Chinese)
- [21] DEVIR-WOLFMAN A H, KHACHATRYAN B, GAUTAM B R, *et al.*. Short-lived charge-transfer excitons in organic photovoltaic cells studied by high-field magneto-photocurrent [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5:4529-1-7.
- [22] WANG J P, CHEPELIANSKII A, GAO F, *et al.*. Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3:1191-1-6.
- [23] GAUTAM B R, NGUYEN T D, EHRENFREUND E, *et al.*. Magnetic field effect on excited-state spectroscopies of  $\pi$ -conjugated polymer films [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(20):205207.
- [24] STEINER U E, ULRICH T. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena [J]. *Chem. Rev.*, 1989, 89(1):51-147.
- [25] BLOOM F L, WAGEMANS W, KEMERINK M, *et al.*. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99(25):257201-1-4.
- [26] HU B, YAN L, SHAO M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(14-15):1500-1516.
- [27] NGUYEN T D, HUKIC-MARKOSIAN G, WANG F J, *et al.*. Isotope effect in spin response of  $\pi$ -conjugated polymer films and devices [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9(4):345-352.
- [28] 瞿子涵, 储泽马, 张兴旺, 等. 高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展 [J]. *物理学报*, 2019, 68(15):158504-1-9.  
QU Z H, CHU Z M, ZHANG X W, *et al.*. Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2019, 68(15):158504-1-9. (in Chinese)
- [29] 魏应强, 徐磊, 彭其明, 等. 钙钛矿的 Rashba 效应及其对载流子复合的影响 [J]. *物理学报*, 2019, 68(15):158506-1-20.  
WEI Y Q, XU L, PENG Q M, *et al.*. Rashba effect in perovskites and its influences on carrier recombination [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2019, 68(15):158506-1-20. (in Chinese)
- [30] MOSCONI E, ETIENNE T, DE ANGELIS F. Rashba band splitting in organohalide lead perovskites: bulk and surface effects [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(10):2247-2252.
- [31] AMAT A, MOSCONI E, RONCA E, *et al.*. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(6):3608-3616.
- [32] ETIENNE T, MOSCONI E, DEANGELIS F. Dynamical rashba band splitting in hybrid perovskites modeled by local electric fields [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(1):124-132.
- [33] HU S B, GAO H, QI Y T, *et al.*. Dipole order in halide perovskites: polarization and rashba band splitting [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(41):23045-23054.
- [34] KEPENEKIAN M, ROBLES R, KATAN C, *et al.*. Rashba and dresselhaus effects in hybrid organic-inorganic perovskites: from basics to devices [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12):11557-11567.
- [35] KIM M, IM J, FREEMAN A J, *et al.*. Switchable  $S = 1/2$  and  $J = 1/2$  Rashba bands in ferroelectric halide perovskites [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, 111(19):6900-6904.
- [36] GAO W W, GAO X, ABTEW T A, *et al.*. Quasiparticle band gap of organic-inorganic hybrid perovskites: crystal structure, spin-orbit coupling, and self-energy effects [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(8):085202-1-7.
- [37] XIONG Z H, WU D, VARDENY Z V, *et al.*. Giant magnetoresistance in organic spin-valves [J]. *Nature*, 2004, 427(6977):821-824.
- [38] ZHUMEKENOV A A, SAIDAMINOV M I, HAQUE M A, *et al.*. Formamidinium lead halide perovskite crystals with unprecedented long carrier dynamics and diffusion length [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, 1(1):32-37.
- [39] JIA Y F, KERNER R A, GREDE A J, *et al.*. Continuous-wave lasing in an organic-inorganic lead halide perovskite semiconductor [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(12):784-788.
- [40] GALKOWSKI K, MITIOGLU AA, SURRENTE A, *et al.*. Spatially resolved studies of the phases and morphology of methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskites [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(9):3222-3230.

- [41] LAFALCE E, ZHANG C, LIU X J, *et al.*. Role of intrinsic ion accumulation in the photocurrent and photocapacitive responses of MAPBBr<sub>3</sub> photodetectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(51):35447-35453.
- [42] GRÜNEWALD M, GÖCKERITZ R, HOMONNAY N, *et al.*. Vertical organic spin valves in perpendicular magnetic fields [J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 88(8):085319-1-6.
- [43] LOU X H, ADELMANN C, CROOKER S A, *et al.*. Electrical detection of spin transport in lateral ferromagnet-semiconductor devices [J]. *Nat. Phys.*, 2007, 3(3):197-202.
- [44] KEPENEKIAN M, EVEN J, *et al.*. Rashba and Dresselhaus couplings in halide perovskites: accomplishments and opportunities for spintronics and spin-orbitronics [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(14):3362-3370.
- [45] MANCHON A, KOO H C, NITTA J, *et al.*. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(9):871-882.
- [46] DEORANI P, SON J, BANERJEE K, *et al.*. Observation of inverse spin Hall effect in bismuth selenide [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(9):094403-1-6.
- [47] JAMALI M, LEE J S, JEONG J S, *et al.*. Giant spin pumping and inverse spin hall effect in the presence of surface and bulk spin-orbit coupling of topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [J]. *Nano*, 2015, 15(10):7126-7132.
- [48] LESNE E, FU F, OYARZUN S, *et al.*. Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15(12):1261-1266.
- [49] WANG H, KALLY J, LEE J S, *et al.*. Surface-state-dominated spin-charge current conversion in topological-insulator-ferromagnetic-insulator heterostructures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117(7):076601.
- [50] ZHANG W, JUNGFLEISCH M B, JIANG W J, *et al.*. Spin pumping and inverse Rashba-Edelstein effect in NiFe/Ag/Bi and NiFe/Ag/Sb [J]. *J. Appl. Phys.*, 2015, 117(17):17C727.
- [51] NIESNER D, WILHELM M, LEVCHUK I, *et al.*. Giant Rashba splitting in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> organic-inorganic perovskite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117(12):126401.
- [52] SHIOMI Y, NOMURA K, KAJIWARA Y, *et al.*. Spin-electricity conversion induced by spin injection into topological insulators [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(19):196601.
- [53] ANDO K, TAKAHASHI S, IEDA J, *et al.*. Inverse spin-Hall effect induced by spin pumping in metallic system [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109(10):103913-1-11.
- [54] ANDO K, TAKAHASHI S, IEDA J, *et al.*. Electrically tunable spin injector free from the impedance mismatch problem [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(9):655-659.
- [55] SÁNCHEZ J C R, VILA L, DESFONDS G, *et al.*. Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4:2944-1-7.
- [56] DI SANTE D, BARONE P, BERTACCO R, *et al.*. Electric control of the giant Rashba effect in bulk GeTe [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(4):509-513.
- [57] HE L, LI M X, URBAS A, *et al.*. Optically tunable magneto-capacitance phenomenon in organic semiconducting materials developed by electrical polarization of intermolecular charge-transfer states [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(23):3956-3961.
- [58] ZANG H D, YAN L, LI M X, *et al.*. Magneto-dielectric effects induced by optically-generated intermolecular charge-transfer states in organic semiconducting materials [J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3:2812-1-6.
- [59] LI M X, HE L, XU H X, *et al.*. Interaction between optically-generated charge-transfer states and magnetized charge-transfer states toward magneto-electric coupling [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(21):4319-4325.
- [60] EVEN J, PEDESSEAU L, JANCU J M, *et al.*. Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4(17):2999-3005.
- [61] KIM J, LEE S C, LEE S H, *et al.*. Importance of orbital interactions in determining electronic band structures of organolead iodide [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 119(9):4627-4634.
- [62] YIN W J, SHI T T, YAN Y F. Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(6):063903-1-4.
- [63] MARCHIORO A, TEUSCHER J, FRIEDRICH D, *et al.*. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(3):250-255.

- [64] NAKANOTANI H, SASABE H, ADACHI C. Singlet-singlet and singlet-triplet annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(21):213506.
- [65] BALDO M A, ADACHI C, FORREST S R. Transient analysis of organicelectrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(16):10967-10977.



潘睿亨(1994-),男,甘肃通渭人,博士研究生,2019年于西南大学获得硕士学位,主要从事光电材料与器件中的自旋电子学的研究。  
E-mail: 19118037@bjtu.edu.cn



王恺(1984-),男,陕西西安人,博士,副教授,2015年于荷兰特文特大学获得博士学位,主要从事有机半导体和钙钛矿自旋光电子学的研究。  
E-mail: kaiwang@bjtu.edu.cn

### 青年编委介绍:

王恺,《发光学报》第一届青年编委,博士,副教授,硕士研究生导师,2015年9月于荷兰特文特大学获得物理学博士学位,2015年10月入职北京交通大学理学院光电子技术研究所。主要致力于有机半导体光电材料与器件物理、有机自旋光电子学方面的研究,研究内容主要包括:自旋极化电子在有机自旋电子器件中的注入、输运、操控以及探测;铁磁/有机材料自旋界面;有机发光和光伏体系中与自旋态、光-电诱导极化、能量相关的物理过程。已发表SCI学术论文40余篇,其中以第一作者和第一通讯作者发表SCI学术论文20余篇,包括 *Advances in Physics*, *Physical Review B*, *Advanced Materials Interfaces*, *Solar RRL*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Journal of Physical Chemistry C*, *ACS Applied Energy Materials*, *Scientific Reports*, *Journal of Material Chemistry C* 等,相关工作受邀作为杂志封面;受邀撰写英文版书籍章节一章(Laser Based Fabrication of Graphene, *Advances in Graphene Science*, DOI:10.5772/55821, 2013)。多次参加国际性学术会议并做口头报告,包括2014年日本第五届国际有机半导体自旋会议(5th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors)、2015年西班牙第五届分子磁学会议(5th European Conference on Molecular Magnetism)、2016年国际光电子与微电子技术及应用研讨会(International Conference on Optoelectronics and Microelectronics Technology)。已获得国家自然科学基金青年基金、人才基金和中央高校科研业务费资助。作为第一参加人参加国家自然科学基金重点项目和面上项目,作为项目骨干成员参加国家自然科学基金集成项目。