



论文

磁场与温度调控CoPc自旋态对OLED激子分布的协同机制

牛连斌*, 朱朋宇, 钱雅翠, 陈丽佳, 关云霞*

重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆 401331

*联系人, E-mail: 牛连斌, prof_niu@cqnu.edu.cn; 关云霞, 20130518@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2025-06-29; 接受日期: 2025-08-19; 网络出版日期: 2025-10-20

国家自然科学基金(编号: 62475028, 62474154)、重庆市自然科学基金(编号: CSTB2024NSCQ-MSX1012, CSTB2025NSCQ-GPX1005)和重庆市留学人员回国创业创新支持计划(编号: 2305013383468413)资助

摘要 本研究聚焦磁场与温度对酞菁钴(Cobalt Phthalocyanine, CoPc)分子自旋态转换的调控机制及其对有机电致发光器件(Organic Electroluminescent Device, OLED)性能的影响. 通过构建ITO/MoO₃/NPB/Alq₃:CoPc/CsCl/Al结构的OLED器件, 结合光电磁一体化表征技术, 系统探究了0–300 mT磁场及145–295 K温度范围内CoPc自旋态转换对激子分布的调控机制. 实验发现, 磁场诱导Co²⁺离子从低自旋态(Low Spin, LS, t₂g⁵eg²)向高自旋态(High Spin, HS, t₂g⁴eg³)转变, 显著增强了交换相互作用(Exchange Interaction, EI), 使单线态激子生成比例从25.00%提升至约25.17%, 并有效促进三线态-三线态湮灭(Triplet-triplet Annihilation, TTA)过程. 磁电致发光(Magnetic Electroluminescence, MEL)测试表明, 低磁场下MEL幅值快速上升, 高磁场下趋于饱和且随电压升高而减小, 掺杂CoPc的器件A较未掺杂的对比器件B更易进入饱和态. 电致发光光谱证实器件A中TTA为激子转化的主导机制, 磁场通过增强TTA提升器件发光效率. 温度效应研究显示, 低温(145 K)下HS态激子生成概率因玻尔兹曼分布差异而增大, MEL幅值提升43%, 同时载流子热运动减弱延长了自旋相干时间, 但高电压下空间电荷效应会导致MEL信号饱和并减弱. 本研究为有机自旋电子器件性能优化提供了理论依据, 揭示了CoPc可调控自旋态对OLED性能的影响机制.

关键词 酞菁钴, 高自旋态, 低自旋态, 激子, OLED**PACS:** 72.80.Le, 71.35.-y, 78.60.Fi, 78.55.Kz

1 引言

近年来, 有机自旋电子学因其在柔性光电器件^[1,2]、量子信息处理^[3,4]和自旋存储^[5]等领域的潜在

应用而受到广泛关注. 在有机半导体器件中, 单线态(S₁)和三线态(T₁)激子的统计分布通常由自旋-轨道耦合(Spin-orbit Coupling, SOC)和交换相互作用(Exchange Interaction, EI)协同决定^[6,7]. Chen等人^[8]通过

引用格式: 牛连斌, 朱朋宇, 钱雅翠, 等. 磁场与温度调控CoPc自旋态对OLED激子分布的协同机制. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 274211
Niu L B, Zhu P Y, Qian Y C, et al. Regulation of cobalt phthalocyanine spin-state transition by magnetic field and temperature for exciton manipulation in OLEDs (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 274211, doi: [10.1360/SSPMA-2025-0294](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0294)

计算轨道重叠度和激发态相似性证实, 当单线态和三线态激发态满足能级接近(能量差 ≤ 0.37 eV)和跃迁构型相似(包含相同的跃迁组分)等条件时, 激子转化效率就能显著提升. Drwal等人^[9]针对七嗉衍生物单线态-三线态能隙 $\Delta E(S_1-T_1)$ 反转, 系统探究了自旋极化和动态电子关联的关键作用. 基于微扰理论, 通过计算轨道交换积分和能级差, 可量化自旋极化对 $\Delta E(S_1-T_1)$ 的影响. 当HOMO-LUMO交换积分较小时, 自旋极化可使 $\Delta E(S_1-T_1)$ 降低0.2–0.3 eV, 这为理解 S_1-T_1 转化提供了直观的理论依据. Chen等人^[10]发现O配体形成弱场, 使金属离子(Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+})呈现高自旋态(High Spin, HS, $S = 3/2$); 而S配体形成强场, 导致离子呈现低自旋态(Low Spin, LS, $S = 1/2$), 为调控过渡金属离子的自旋态转化提供了分子设计策略. Schäfer等人^[11]通过引入螺碳锁定单体间构象, 减少电子离域, 提出引入重原子增强系间窜越(Inter System Crossing, ISC)效率的方法. 但是, 当分子自旋态在外场(如磁场、电场或温度)作用下发生改变时, 激子形成概率和复合路径往往随之变化. 在磁场激子形成概率方面, Liu等人^[12]发现磁场弱耦合三线态(Triplet, TT)影响单线态裂变过程, 磁场增强特定波长的光致发光, 这些波长的峰值对应于TT态, 揭示了激子复合的机制以及三线态-三线态湮灭(Triplet-triplet Annihilation, TTA)在该过程中的重要作用. Xue等人^[13]首次发现磁场导致低自旋向高自旋转换之间的内在联系, 磁场能够激发Fe位点从低自旋构型转变为高自旋构型, 加速未成对d电子的转移. 然而, 在磁场作用下的自旋态转换机制及其对激子态分布的影响仍是未被解决的关键科学问题, 特别是LS向HS的转变如何调控激子形成和复合过程, 尚缺乏系统的实验验证和理论解释.

酞菁钴(Cobalt Phthalocyanine, CoPc)^[14–16]分子由中心钴离子与周边酞菁配体构成, 具有平面正方形结构. 在固态下, CoPc分子通过 π - π 堆积作用形成层状结构, 每层内的分子保持严格的平面性. 在不同的晶体场环境下, CoPc中的钴离子存在HS和LS两种自旋态^[17–19]. 根据晶体场理论, 在强晶体场中, 电子倾向于占据能量较低的轨道, 形成LS态; 而在弱晶体场中, 电子更易占据多能级轨道, d轨道能级分裂小, 电子平行填充形成HS态. CoPc这种独特的电子结构、SOC特性和可调控的自旋态, 为研究激子、HS和LS两种自旋态之间的相互作用机制提供了一种理想的选择.

本研究以CoPc作为HS和LS两种自旋态的调控分子, 制备了结构为ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/CoPc:Alq₃(1:1, 5 nm)/Alq₃(80 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm)的有机电致发光器件(Organic Electroluminescent Device, OLED). 通过光电磁一体化表征方法, 系统调控磁场(0–300 mT)和温度(145–295 K), 结合电致发光测试, 深入探究CoPc分子自旋态转换对激子分布的调控机制. 实验发现, 磁场诱导的LS $\rightarrow$ HS转变($t_2g^4eg^3$)显著增强了交换相互作用, 导致单线态激子比例提升.

2 器件制备与测量

ITO玻璃衬底依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗15分钟, 用高压氮气吹并冲干燥后, 在紫外臭氧清洗设备中密闭处理13分钟, 以增加ITO表面清洁度和自身的功函数. 采用真空热蒸发技术制备OLED器件, 在真空度优于 2×10^{-4} Pa的条件下, 依次蒸镀沉积各功能层. 先蒸镀5 nm的MoO₃层, 再分别蒸镀沉积60 nm的NPB空穴传输层、5 nm的CoPc:Alq₃(摩尔比1:1)自旋态调控发光层、80 nm的Alq₃电子传输层、0.6 nm的CsCl电子注入层和120 nm的Al阴极. 通过精确控制蒸发速率(0.01–0.03 nm/s)和时间, 实现各膜层厚度的精准控制. 使用石英振荡膜厚仪实时并原位测量薄膜厚度. 利用Keithley 2400源表和PR 655光谱仪组成的光电测试系统, 测量器件的电流-电压-发光特性(I - U - L). 磁电流(Magnetizing Current, MC)和磁电致发光(Magnetic Electroluminescence, MEL)测试在电磁铁(Lakeshore 643)和低温台(CCS-350s)一体化实验系统中进行, 该装置可产生 ± 350 mT范围内连续可调的磁场, 磁场方向垂直于器件平面. 实验过程使用Lake Shore 335型温控仪, 其核心部件包括二极管、电阻式温度传感器(Resistance Temperature Detector, RTD)和热电偶, 温控精度是0.01 K. MC及MEL分别定义^[20]为

$$MC = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \times 100\%,$$

$$MEL = \frac{EL(B) - EL(0)}{EL(0)} \times 100\%.$$

$I(B)$ 和 $EL(B)$ 分别为外加磁场 B 条件下的电流强度和电致发光强度, 即表示为外加磁场(B)下, 器件的电流强度(I)和发光强度(EL)随外加磁场发生相对变化的比值. 通过上述磁-光-电集成测试系统, 可以全自动采

集器件MC及MEL数据.

3 结果与讨论

为了阐述便捷, 这里把结构为ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/CoPc:Alq₃(1:1, 5 nm)/Alq₃(80 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm)的器件(如图1所示)命名为A器件; 没有掺杂CoPc的对比器件ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/Alq₃(80 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm)命名为B器件. 由于CsCl厚度仅为0.6 nm, Al薄膜的厚度是120 nm. 图中仅使用一个图层表达CsCl/Al.

图2展示了在室温295 K条件下, 器件A不同偏置电压下MEL曲线随磁场的变化规律. 图中横坐标表示磁场强度. 在低磁场(<50 mT)下, MEL幅值快速上升; 在高磁场(>100 mT)下, MEL上升缓慢并变得平缓且趋于饱和. 值得注意的是, 高磁场下MEL上升幅值随外加电压的增大而逐渐变小. 但是, 随着外加偏压不断增大, MEL曲线的线型随电压几乎保持不变. 在同一磁场下, 随着电压的减小, MEL幅值在不断增大. 例如, 在正向磁场200 mT下, 电压8、9、10和11 V所对应的MEL值分别为0.74%、0.63%、0.49%和0.41%, 呈现明确的电压依赖特性.

CoPc分子(如图2(a)所示)由酞菁(Pc)大环和钴离

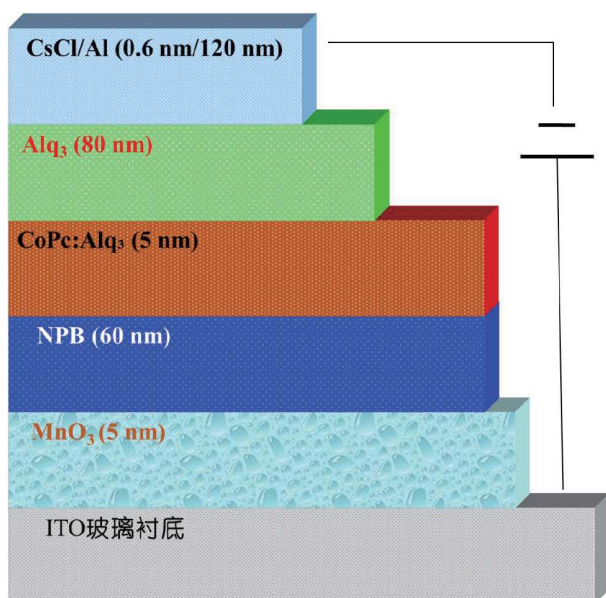


图1 (网络版彩图)器件A结构示意图

Figure 1 (Color online) Structure schematic diagram of device A.

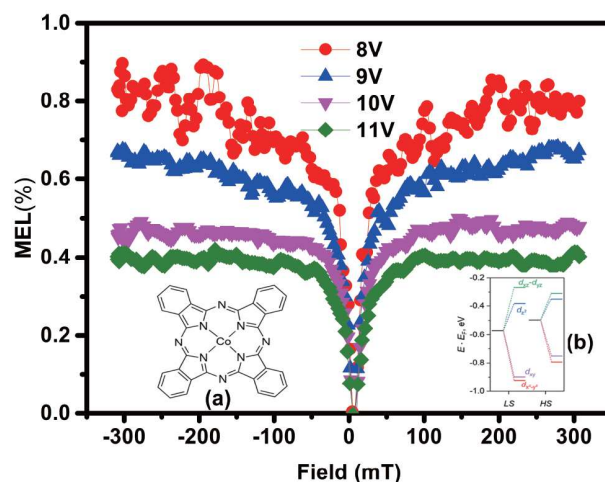


图2 (网络版彩图)器件A在不同电压下的MEL曲线. (a) CoPc分子结构示意图; (b) Co自旋态从LS向HS转换具体的能级图^[21](图片来自文献^[21], 已获得授权)

Figure 2 (Color online) MEL curves of device A under different voltages. (a) Schematic diagram of the molecular structure of CoPc; (b) specific energy level diagram for the conversion of the Co spin state from LS to HS ^[21] (The image is reproduced from ref. ^[21] with permission from the publisher).

子构成, 当器件A两端施加电压时, 电子从阴极注入, 空穴从阳极注入, 形成大量的电子-空穴对, 这促使^[19,21]CoPc局部Co²⁺氧化为Co³⁺. Co²⁺的电子构型为3d⁷, Co³⁺为3d⁶, 其能级如图2(b)所示. 自旋态取决于配体场分裂能(Δ)与电子成对能(P)的竞争^[21,22]. 如果是强场配体($\Delta > P$), 就呈现低自旋, 电子优先占据低能级轨道. 如果是弱场配体($\Delta < P$), 就表现为高自旋, 电子尽可能占据更多不同轨道以降低库仑排斥. 酞菁属于强场配体($\Delta \approx 2.7$ eV, $P \approx 1.8$ eV, $\Delta > P$), 产生很大的配体场分裂. 因此, 在零磁场下, 器件A发光层的CoPc呈现出典型的LS态^[17]($t_2g^5eg^2$).

在电场的驱动下, 器件A电子和空穴跳跃传输抵达发光层相遇复合形成激子. 根据自旋统计理论^[23], 单线态激子和三线态激子形成比例为1:3. 器件A属于荧光OLED, 只有单线态激子能够通过辐射复合发光^[24]. 随着磁场强度逐渐增加, 塞曼(Zeeman)能分裂和自旋轨道耦合的协同作用 $\Delta E = \Delta - P = 1.6-1.8$ eV, 导致电子占据eg轨道形成HS态($t_2g^4eg^3$), CoPc自旋态从LS向HS不断转化. 由于自旋态与载流子之间的交换相互作用, CoPc的HS和LS态对单线态激子和三线态激子的生成比例产生非常重大的影响. 如式(1), 这种交换相互作用能(J)遵从海森堡模型^[25,26].

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2, \quad (1)$$

其中, $\hat{H}_{\text{ex}}$ 表示交换相互作用哈密顿量, $\hat{S}_1$ 和 $\hat{S}_2$ 分别为两个自旋粒子(CoPc的自旋与注入载流子的自旋)的自旋算符.

在LS态下, CoPc的自旋与注入载流子的交换相互作用较弱, 如式(2), 此时激子生成接近自旋统计比例, 单线态激子生成概率^[23]为

$$P_{S=0}^{\text{Low Spin}} = \frac{1}{1+3} = 25\%. \quad (2)$$

当CoPc转变为HS态后, 其自旋与载流子的交换相互作用增强, 使得电子-空穴对在复合过程中自旋平行(形成三线态激子)的能量升高, 而自旋反平行(形成单线态激子)的能量降低. 根据玻尔兹曼分布, 能量较低的态更易被占据, 因此单线态激子生成概率 $P_{S=0}^{\text{High Spin}}$ 增大, 可通过以下式(3)计算^[27]:

$$P_{S=0}^{\text{High Spin}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E_{S=0}}{k_B T}}}{e^{-\frac{\Delta E_{S=0}}{k_B T}} + 3e^{-\frac{\Delta E_{S=1}}{k_B T}}}, \quad (3)$$

其中, $\Delta E_{S=0}$ 和 $\Delta E_{S=1}$ 分别为单线态和三线态激子的能量变化, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度. 根据有机半导体自旋理论^[23], 有机分子SOC强度与其原子序数的4次方成正比. 在有机发光器件中, Gan等人^[28]引入高原子序数的溴原子使三线态激子产率提高50%以上. 在CoPc分子中, Co的原子序数高达27. 因而器件发光层中的CoPc能够极大增强SOC强度^[15], 促进单线态(S_1)到三线态(T_1)的ISC过程.

图3是器件A和B的亮度对比图. 在同一电流密度100 mA/cm²下, 器件A的亮度是54.6 cd/m², 器件B的亮度是5052 cd/m², 后者的亮度是前者的92.5倍. 由此可见, CoPc巨大的SOC作用, 导致器件发光层内部大量单线态通过ISC机制转化为三线态.

在磁场作用下, HS态CoPc的电子云分布会发生畸变^[15], 导致SOC强度减弱, 降低了单线态激子向三线态激子的ISC速率. 从而提高单线态激子的浓度, 使得辐射复合比例增加, 进而提升器件A的发光效率, 最终促使正MEL幅值随磁场增加而增大. 器件A含有大量的三线态激子, 导致TTA对器件的影响非常显著. TTA是两个三线态激子(T_1)相互作用, 生成一个单线态激子(S_1)和一个基态分子的过程, 如式(4). 在器件A发光层

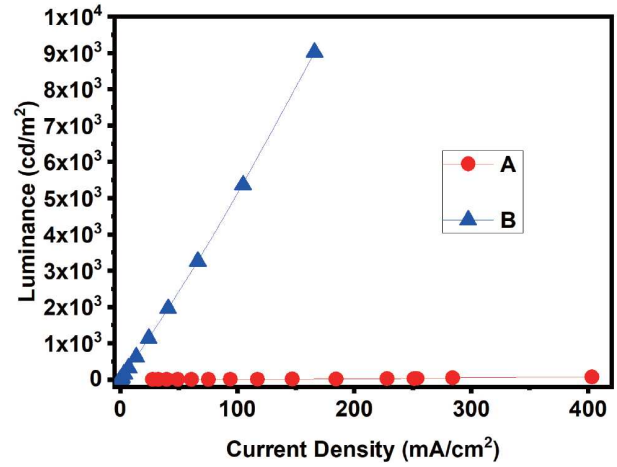


图3 (网络版彩图)器件A和器件B的电流密度-亮度关系
Figure 3 (Color online) Current density-luminance relationship of device A and device B.

内部, 激子绝大部分是三线态激子, 这必然会发生剧烈的TTA过程:



当然, 在器件A内部也会发生反系间窜越(Reverse Inter System Crossing, RISC)过程. RISC是激子的三线态向单线态转化的过程. TTA是两个三线态激子生成一个单线态激子的过程. 虽然RISC和TTA是两种完全不同的激子转化机制, 但是这两个过程都能增加器件内部的单线态激子浓度, 从而增大器件的发光亮度. 但是, 究竟哪个过程对器件A起主导作用. 为此测试了器件A和B的电致发光光谱(如图4). 二者的峰值波长完全相同, 都是518 nm. 但是, 器件A的半峰宽度是120 nm, 器件B的半峰宽度是88 nm. 二者相比, 器件A半峰宽度展宽32 nm. 如果是RISC占主导, 由 T_1 转为 S_1 的激子辐射跃迁, 就不会导致半峰宽度展宽. 如果是TTA占主导, 生成新的单线态激子就会发生特殊的振动弛豫, 呈现发光光谱的半峰展宽^[29]. 由此可知, 在器件A发光层, TTA就是三线态激子转化为单线态激子的主导机制.

在同一电压下, 外加磁场会反作用于器件内部的TTA过程, 使得器件电流密度增加, 宏观呈现为MC值迅速上升, 如在磁场为200 mT, 电压为9 V时, MC值已达0.12%(如图5). 在同一磁场下, 当电压升高时, 磁场导致载流子散射增加, 宏观呈现为MC值随电压的升高而下降.

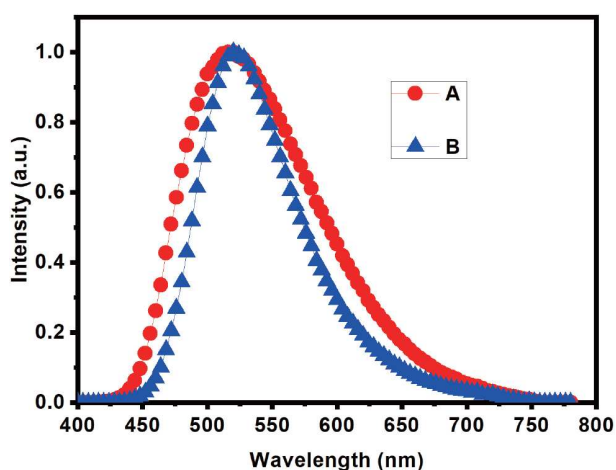


图 4 (网络版彩图)器件A和器件B的归一化电致发光谱
Figure 4 (Color online) Normalized electroluminescence spectra of device A and device B.

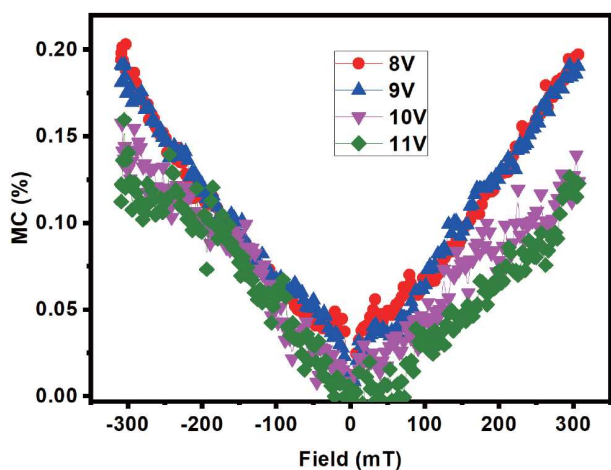


图 5 (网络版彩图)器件A在不同电压下的MC曲线
Figure 5 (Color online) MC curves of device A under different voltages.

图6是在室温295 K下, 电压为8 V时器件的MEL和MC曲线. 从图6(a)可以明显观察到, 在磁感强度小于40 mT时, 两类不同器件的MEL曲线都呈现快速上升趋势. 但是, 当磁场超过45 mT后, 参照器件B的MEL上升趋势有所变缓, 但一直处于快速上升的趋势. 然而, 掺杂CoPc的器件A的MEL曲线上升平缓并迅速呈现饱和态势. 并且, 在同一磁场下, 器件A的MEL值较小. 例如, 在磁场150 mT时, A、B器件的MEL值分别是1.903%和0.693%, 后者仅为前者的1/3. 通过计算MEL的增加值可知, 随着磁场的不断增加, CoPc的自旋态不断转变为HS态, 单线态激子的相对浓度显著增加,

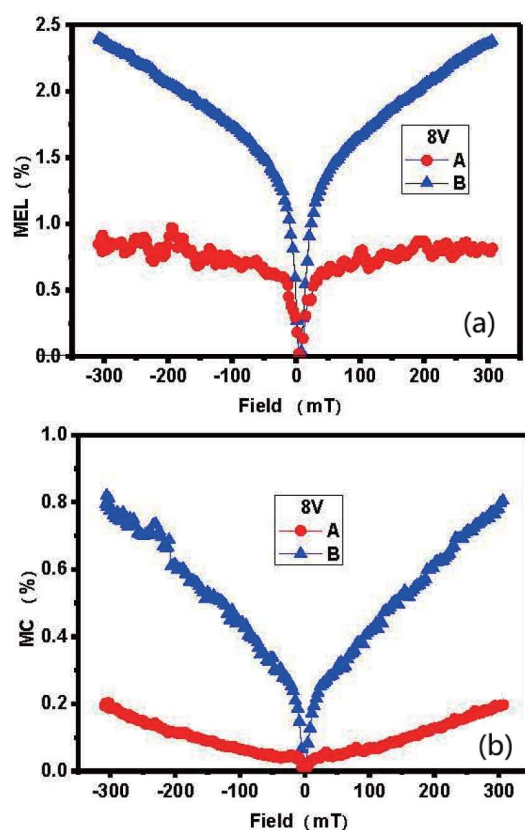


图 6 (网络版彩图)室温295 K下, 电压为8 V时器件的MEL (a)和MC(b)曲线
Figure 6 (Color online) At a room temperature of 295 K, MEL (a) and MC (b) curves of the device when the voltage under 8 V.

其生成比例从25.00%提升至约25.17%. 需要特别说明的是, 在实验室制作器件过程中, 一次制作4个器件, 相当于得到4次独立的重复实验数据. 通过其中3次独立制备器件的重复实验数据, 结果显示单线态激子比例的平均值为25.167%, 具有统计显著性. 另外, 器件A有明显非单调行为, 这是激子相关的超精细相互作用 (Hyperfine Interaction, HFI)和SOC调制的单线态-三线态湮灭(Singlet-triplet Annihilation, STA)、TTA和三线态-电荷湮灭(Triplet-charge Annihilation, TCA)等动态竞争的结果^[30]. 钴原子的高原子序数显著增强SOC效应, 这导致大量的单重态 S_1 向三重态 T_1 的系间窜越, 从而增大三重态激子浓度, 进而加剧TTA与TCA过程的竞争. 在低磁场下, HFI促进ISC, S_1 浓度不断上升, 导致MC和MEL曲线快速上升; 在高磁场下, TTA过程受到极大抑制, MEL幅值随电压升高而不断减小^[31]. 从图6(b)可知, 器件A的MC最大值是0.2%, 器件B的MC

最大值是0.8%, 后者最大值是前者的4倍. 通过比对器件A和器件B的MEL和MC, 器件A的MEL源于典型的高低自旋态之间的转化过程, 这与器件B的MEL是完全不同的机制^[20]. 当外加磁场强度大于超精细场 B_{hf} 时, 能量兼并的 PP^3 能级会发生塞曼分裂, 使 PP^3 的能量兼并得以解除, 抑制了ISC过程. 也就是说, 外加磁场通过抑制ISC过程($\text{PP}^1 \rightarrow \text{PP}^3$), 使得单重态激子 S_1 的数量增多, S_1 退激辐射后器件的发光增强.

图7是器件A在低温下随磁场变化的MEL. CoPc的自旋态受温度的影响主要通过玻尔兹曼分布体现.

由式(3)可知, 当器件温度降低时, CoPc的HS指数项中的能量差对占据概率的影响相对增强, 不同自旋态的激子生成概率差异变大, 这意味着原本在高温下因能量优势而更易形成的单线态激子, 其生成概率提升的幅度会随温度降低而升高. 在实验过程中, 随着温度从室温295 K逐渐降低至145 K, 单线态激子的相对强度增长速率明显增加, 在电压为10 V时, MEL最大值从室温295 K下的约0.7%提升至145 K时的1%, MEL增幅达43%. 相较于室温环境下的提升效果显著增加, 辐射复合概率的提升也随之增大. 随着器件温度的降低, 激子热振动也逐渐减弱, 导致三线态激子寿命增加, 并且使三线态激子的非辐射跃迁速率减弱, TTA作用随着温度的减低而增强.

当然, 低温也会抑制自旋-声子散射, 电子-空穴对的自旋退相干时间延长, 温度的降低会削弱SOC强度, 使得三线态激子向单线态激子的RISC效率增加^[32]. 通

过空间电荷限制电流(Space Charge Limited Current, SCLC)模型提取载流子迁移率, 迁移率随温度降低而减小. 满足 $\mu \propto \exp(-E_a/k_B T)$ (激活能 $E_a \approx 0.12$ eV). 温度-自旋弛豫时间定量函数关系是: 自旋弛豫时间 $\tau_s = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ ($\Delta E = 12.5$ meV). 温度对器件 I - U 特性的影响曲线如图8所示. 因而TTA和SOC是增加MEL幅值的另外两个比较重要的原因.

必须注意的是, 低温(145 K)下的MEL呈现新的特征. 如图9所示, 在相同电压下的小磁场范围, 随着磁场的增大, 器件MEL迅速增加. 当磁场强度超过50 mT时, 器件MEL增加的趋势变缓. 然而, 随着磁场的进一步增加, 在低电压区域, A器件MEL开始出现饱和; 当电压超过9 V时, A器件MEL开始随磁场增加而下降. 在低温条件下, 分子刚性变强, 载流子热运动减弱, 载流子在有机薄膜中的跳跃传输受温度抑制, 迁移率下降, 自旋相干时间延长, 磁场对自旋态的调制更加显著. 然而, 在同一磁场下, 器件A的MEL随着电压的增加幅值不断减小. 这是由于随着器件A的电压不断增大, 电极与有机层界面的电场也在不断增加, 这必然会增进电子和空穴的注入和使载流子浓度(尤其是双极注入时的平衡载流子浓度)升高. MEL与自旋相关的载流子复合关系密切. 当载流子浓度增加时, 磁场对激子自旋态转换的调制作用具体取决于器件工作电压. 在低电压下, 载流子浓度较低, 磁场对激子形成的调制更显著, MEL信号更强; 在高电压下, 载流子浓度过高导致空间电荷效应, 促使激子解离率增大($\eta d \propto E^2$), 载流子

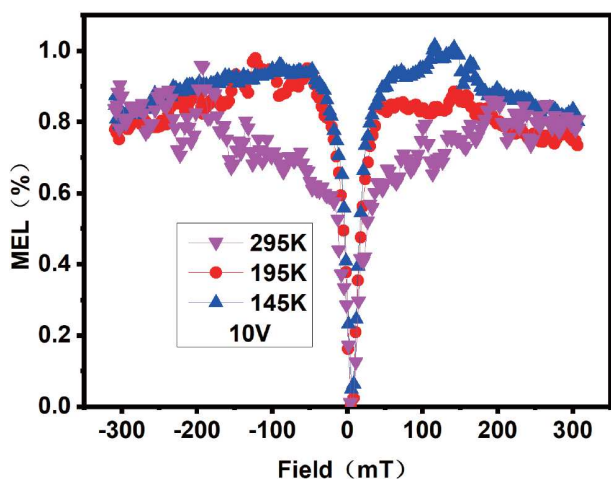


图7 (网络版彩图)器件A在不同温度下的MEL曲线
Figure 7 (Color online) MEL curves of device A at different temperatures.

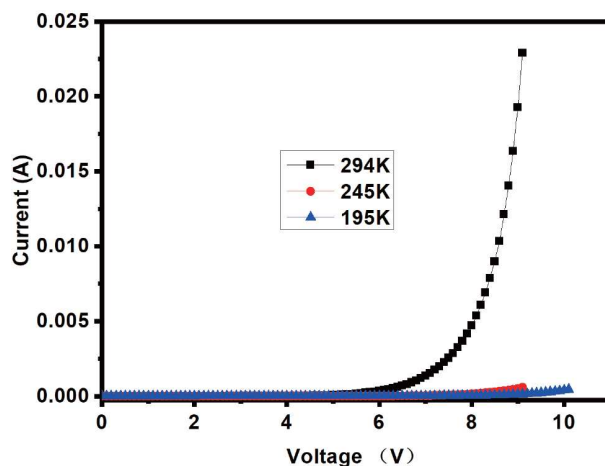


图8 (网络版彩图)不同温度的器件 I - U 特性曲线
Figure 8 (Color online) I - U characteristic curves of devices at different temperatures.

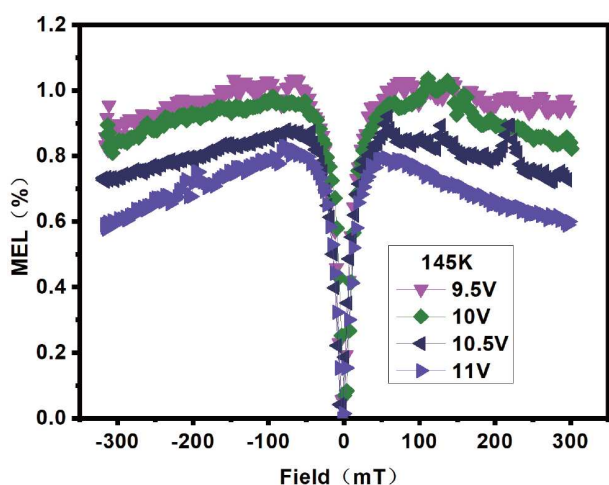


图 9 (网络版彩图)器件A在145 K温度的不同电压MEL曲线

Figure 9 (Color online) MEL curves of device A at different voltages under a temperature of 145 K.

输运加快, 自旋弛豫时间减小(Dyakonov-Perel机制)^[23,27], 激子寿命缩短, 导致MEL信号饱和并减弱。此外, 随着电压不断升高, 注入的载流子浓度大幅增加, 电子-空穴复合率显著提高, 三重态激子浓度[T]急剧上升。TTA过程速率与[T]²成正比, 因而TTA过程迅速增强^[27]。与此同时, 在低温条件下, STA过程必然会受到进一步抑制, 从而使得单重态激子浓度的增加主

要只能依赖于TTA过程产生的单重态激子。然而, TTA过程在高磁场(大于50 mT)下也会受到抑制, 这是由于磁场会改变三重态激子的自旋状态, 减少三重态激子之间有效相互作用的概率。因而TTA过程的减弱必然导致单重态激子浓度增长进一步受限, 进而使得MEL曲线出现明显下降。

4 结论

本研究系统揭示了磁场(0–300 mT)和温度(145–295 K)对CoPc自旋态转换及OLED性能的调控机制: 磁场诱导CoPc中Co²⁺从低自旋($t_2g^5e_g^2$)向高自旋($t_2g^4e_g^3$)转变, 增强交换相互作用, 使单线态激子比例从25.00%提升至25.17%, 并促进TTA过程。低磁场下MEL幅值快速上升, 高磁场下趋于饱和且随电压升高而减小, 当温度降低时, HS态激子生成概率差异因玻尔兹曼分布而增强, MEL幅值提升, 低温抑制载流子热运动, 延长自旋相干时间, 但高电压下空间电荷效应会导致MEL信号饱和并减弱。电致发光光谱证实TTA为激子转化主导机制, 磁场通过抑制TTA提升发光效率, 低温下TTA作用增强且SOC强度减弱促进RISC, 共同影响MEL幅值。本研究为有机自旋电子器件性能优化提供了理论依据, 在可调控自旋态与强SOC特性的高效率三线态OLED等领域具有应用前景。

参考文献

- 1 Wang Y, Wen Y, Zhuang X, et al. Flexible organic optoelectronic devices: Design, fabrication, and applications. *APL Photonics*, 2024, 9: 090901
- 2 Ji C, Kang C, Patra B C, et al. Flexible covalent organic frameworks: Design, synthesis, and applications. *CCS Chem*, 2024, 6: 856–881
- 3 Zhou A, Sun Z, Sun L. Stable organic radical qubits and their applications in quantum information science. *Innovation*, 2024, 5: 100662
- 4 Ghosh S, Frank N L. Noncovalent interactions enable optical initialization of spin-based quantum states. *Nat Chem*, 2025, 17: 463–465
- 5 Zhou L, Yang W, Ji S C, et al. Spin manipulation in organic radicals. *Innov Mater*, 2024, 2: 100052
- 6 Weiss L R, Bayliss S L, Kraffert F, et al. Strongly exchange-coupled triplet pairs in an organic semiconductor. *Nat Phys*, 2017, 13: 176–181
- 7 Millington O, Montanaro S, Sharma A, et al. The interplay of strongly and weakly exchange-coupled triplet pairs in intramolecular singlet fission. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 29664–29674
- 8 Chen R, Tang Y, Wan Y, et al. Promoting singlet/triplet exciton transformation in organic optoelectronic molecules: Role of excited state transition configuration. *Sci Rep*, 2017, 7: 6225
- 9 Drwal D, Matousek M, Golub P, et al. Role of spin polarization and dynamic correlation in singlet-triplet gap inversion of heptazine derivatives. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 7606–7616
- 10 Chen J, Yang X, Li Y, et al. Influences of electronic spin structures on the magnetic properties of Fe, Co and Ni ions and the adsorption of collectors. *Miner Eng*, 2020, 154: 106405
- 11 Schäfer C, Ringström R, Hanrieder J, et al. Lowering of the singlet-triplet energy gap via intramolecular exciton-exciton coupling. *Nat Commun*,

- 2024, 15: 8705
- 12 Liu M, Zhu J, Zhao G, et al. Coherent manipulation of photochemical spin-triplet formation in quantum dot-molecule hybrids. *Nat Mater*, 2025, 24: 260–267
- 13 Xue H, Wang J, Cheng H, et al. Magnetic field modulation of high spin hexa-coordinated iron sites to enhance catalytic activity. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 353: 124087
- 14 Aliabad H A R, Bashi M. Cobalt phthalocyanine polymer for optoelectronic and thermoelectric applications. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2019, 30: 18720–18728
- 15 Shen Z, She L, Yang Y, et al. Tuning the quantum spin states of Co-phthalocyanine on good, semi-, and half-metals. *Phys Rev B*, 2024, 110: 174407
- 16 Kroll T, Aristov V Y, Molodtsova O V, et al. Spin and orbital ground state of Co in cobalt phthalocyanine. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 8917–8922
- 17 Ding J, Wei Z, Li F, et al. Atomic high-spin cobalt(II) center for highly selective electrochemical CO reduction to CH₃OH. *Nat Commun*, 2023, 14: 6550
- 18 Boutin E, Salamé A, Merakeb L, et al. On the existence and role of formaldehyde during aqueous electrochemical reduction of carbon monoxide to methanol by cobalt phthalocyanine. *Chem Eur J*, 2022, 28: e202200697
- 19 Yu Z, Zhang D, Wang Y, et al. Spin manipulation of heterogeneous molecular electrocatalysts by an integrated magnetic field for efficient oxygen redox reactions. *Adv Mater*, 2024, 36: 2408461
- 20 Bao X, Guan Y, Li W, et al. Effects of unipolar and bipolar charges on the evolution of triplet excitons in π -conjugated PLED. *J Appl Phys*, 2023, 134: 193902
- 21 Kong X, Liu B, Tong Z, et al. Charge-switchable ligand ameliorated cobalt polyphthalocyanine polymers for high-current-density electrocatalytic CO₂ reduction. *Smartmat*, 2024, 5: e1262
- 22 Wu S, Gao M, Ping D, et al. A universal route to graft highly dispersed cobalt phthalocyanine on porous carbon for efficient CO₂ electroreduction. *New J Chem*, 2024, 48: 13677–13684
- 23 Wang J, Chepelianskii A, Gao F, et al. Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices. *Nat Commun*, 2012, 3: 1191
- 24 Wang C, Xu C, Guan Y X, et al. Effect of gold nanoparticles on photoelectric properties and magnetic effects of light-emitting diodes (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2022, 52: 95–103 [王成, 徐冲, 关云霞, 等. 金纳米粒对发光二极管光电性能和磁效应的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 95–103]
- 25 Mostafanejad M. Basics of the spin Hamiltonian formalism. *Int J Quantum Chem*, 2014, 114: 1495–1512
- 26 Geyer S, Hetényi B, Bosco S, et al. Anisotropic exchange interaction of two hole-spin qubits. *Nat Phys*, 2024, 20: 1152–1157
- 27 Odonkor G, Odoh S O. Impact of structure on excitation energies and S₁-T₁ energy gaps of asymmetrical systems of interest for inverted singlet-triplet gaps. *J Comput Chem*, 2025, 46: e70090
- 28 Gan S, Hu S, Li X L, et al. Heavy atom effect of bromine significantly enhances exciton utilization of delayed fluorescence luminogens. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 17327–17334
- 29 Galyanin V, Belikov V, Belikova V, et al. Emission band width approximation of light-emitting diodes in the region 350–2100 nm. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 252: 773–776
- 30 Bae H W, Kim G W, Lampande R, et al. Efficiency enhancement in fluorescent deep-blue OLEDs by boosting singlet exciton generation through triplet fusion and charge recombination rate. *Org Electron*, 2019, 70: 1–6
- 31 Guan Y X, Zhang Y, Qian Y C, et al. Study on the dynamic competition mechanism of excitons in organic light-emitting diodes with CoPc buffer layer (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2025, doi: <https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0163> [关云霞, 张杨, 钱雅翠, 等. CoPc缓冲层有机电致发光器件激发态动态竞争机制. 中国科学: 化学, 2025, doi: <https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0163>]
- 32 Yu C P, Chowdhury R, Fu Y, et al. Near-infrared luminescent open-shell π -conjugated systems with a bright lowest-energy zwitterionic singlet excited state. *Sci Adv*, 2024, 10: eado3476

Regulation of cobalt phthalocyanine spin-state transition by magnetic field and temperature for exciton manipulation in OLEDs

NIU LianBin^{*}, ZHU PengYu, QIAN YaCui, CHEN LiJia & GUAN YunXia^{*}

Optical Engineering Key Laboratory of Chongqing Municipal Education Commission, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

**Corresponding authors (NIU LianBin, email: prof_niu@cqnu.edu.cn; GUAN YunXia, email: 20130518@cqnu.edu.cn)*

This study focuses on the regulatory mechanism of magnetic field and temperature on the spin state transition of cobalt phthalocyanine (CoPc) molecules and its impact on the performance of organic electroluminescent devices (OLEDs). By constructing an OLED device with the structure ITO/MoO₃/NPB/Alq₃:CoPc/CsCl/Al, and combining optoelectromagnetic integrated characterization techniques, the regulatory mechanism of CoPc spin state transition on exciton distribution was systematically investigated within the range of 0–300 mT magnetic field and 145–295 K temperature. The experiment reveals that the magnetic field induces the transition of Co²⁺ ions from the low-spin state (LS, $t_2g^5eg^2$) to the high-spin state (HS, $t_2g^4eg^3$), which significantly enhances the exchange interaction (EI). This enhancement increases the generation proportion of singlet excitons from 25.00% to approximately 25.17% and effectively promotes the triplet-triplet annihilation (TTA) process. Magnetic electroluminescence (MEL) tests show that the MEL amplitude raises rapidly at low magnetic fields, tends to saturate at high magnetic fields, and decreases with the increase of voltage. Device A doped with CoPc enters the saturation state more easily than the undoped control device B. Electroluminescence spectra confirm that TTA is the dominant mechanism for exciton conversion in the device, and the magnetic field improves the luminous efficiency by enhancing TTA. The study of temperature effects indicates that at low temperature (145 K), the probability of exciton generation in the high spin state increases due to the difference in Boltzmann distribution, and the MEL amplitude increases by 43%. Meanwhile, the weakening of carrier thermal motion prolongs the spin coherence time, but the space charge effect at high voltage leads to the saturation and weakening of the MEL signal. This research provides a theoretical basis for the performance optimization of organic spintronic devices and reveals the influence mechanism of tunable spin states of CoPc on OLED performance.

cobalt phthalocyanine, high spin, low spin, exciton, OLED

PACS: 72.80.Le, 71.35.-y, 78.60.Fi, 78.55.Kz

doi: [10.1360/SSPMA-2025-0294](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0294)