

新型 1,3,4-噁二唑衍生物的能带结构 及其对器件性能的影响

张小兵¹, 唐本臣¹, 田文晶², 张鹏^{1,2}, 李敏¹

(1. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 材料科学与工程学院,
2. 超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘要 利用紫外-可见吸收光谱和电化学方法表征了三个系列新型的 1,3,4-噁二唑类化合物的能级结构. 设计并制备了以噁二唑衍生物与 MEH-PPV 的共混物作为发光层的电致发光器件(LED), 比较了不同结构噁二唑引入发光层后对器件性能的影响. 研究表明, 以共混物为发光层的 LED, 其最大亮度可达到 11810 cd/m² (8.5 V), 最大流明效率为 1.1 cd/A. 与纯 MEH-PPV 单层发光器件相比, 最大亮度提高了约 40 倍. 结果表明, 噁二唑类衍生物具有优良的电子传输特性, 将其引入发光层能有效地提高 LED 的性能.

关键词 噁二唑衍生物; 电致发光; 电子传输性

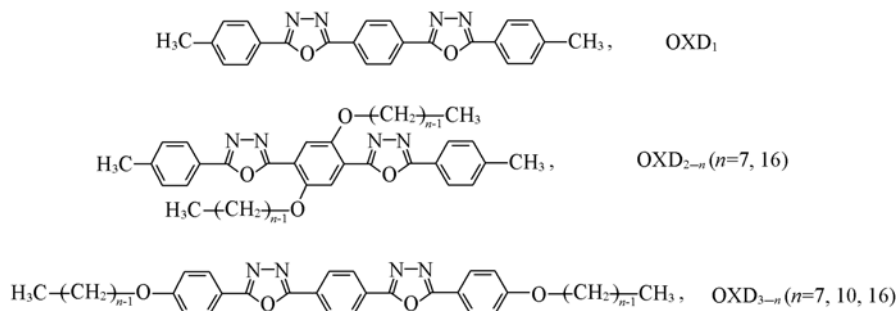
中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)04-0794-04

近年来, 有机/聚合物电致发光(EL)材料和器件的研究与开发已经取得了很大的进步. 但由于大多数发光材料的电子传输能力远小于空穴传输能力, 导致有机/聚合物发光二极管的效率较低. 理想的、高效的器件要求电子与空穴复合区远离阴极, 达到电子与空穴的注入平衡. 开发性能优良的电子传输材料是获得高效率、性能优良器件的关键. 典型的电子传输材料的分子结构一般都含有缺 π 电子杂环, 因此缺 π 电子杂环的引入可以有效地提高材料的电子亲和力, 例如: 噁二唑(Oxadiazoles)、三唑(Triazoles)^[1~4]、三嗪(Triazines)^[5]、喹啉(Quinolines)^[6~9]、喹喔啉(Quinoxalines)^[10~18]等. 其中, 1,3,4-噁二唑衍生物因其具有缺电子性、较好的发光性能、热稳定性和化学稳定性等而成为研究及应用最为广泛的电子传输材料^[19~21].

本文报道不同结构的 1,3,4-噁二唑衍生物, 即对称双噁二唑(OXD₁)、含横向烷氧取代基的双噁二唑(OXD_{2-n}, $n=7, 16$)和末端苯环含烷氧取代基的对称双噁二唑(OXD_{3-n}, $n=7, 10, 16$)衍生物的能级结构及其以不同比例与 MEH-PPV 共混的共混物为发光层的发光器件的性能. OXD₁, OXD_{2-n} 和 OXD_{3-n} 由本实验室合成, 其分子结构见 Scheme 1. 结构表征数据见文献[22].



Scheme 1 Molecular structures of the compounds

收稿日期: 2006-08-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50373016)、教育部新世纪优秀人才支持计划和教育部博士学科点基金(批准号: 20050183057)资助.

联系人简介: 李敏(1965年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 从事功能高分子研究. E-mail: minli@mail.jlu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

光致发光光谱和电致发光光谱均由 RF-5301 PC Shimadzu 荧光光谱仪测定. 亮度由 Handy model ST-86LA 亮度仪测得. I - V 及 L - V 由 Keithley 2400 Sour-Measure Unit connected with PR 650 spectrometer 测量. 电化学测试: 利用 BAS100B/W 电化学工作站, 以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 四丁基高氯酸铵(TBAP)为支持电解质, 采用三电极系统[Ag/Ag⁺为参比电极, 铂电极(MF-2013)为工作电极, 铂丝电极(MF-1032)为辅助电极], 表征材料的电化学性质. 紫外-可见光谱采用日本 Shimadzu UV-3100 型紫外-可见光谱仪测试, 以氯仿为溶剂. 所用试剂均为分析纯.

1.2 实验过程

将涂有铟锡氧化物(ITO)玻璃, 用湿刻法刻蚀, 再用去离子水超声清洗; 然后依次用氯仿、甲苯、丙酮和甲醇超声清洗(每次 15 min), 烘干后置于异丙醇中保存. 在制作电致发光器件之前用体积分数为 30% 的过氧化氢煮沸 3 min. 将 OXD₁ 与 MEH-PPV, OXD₂₋₇ 与 MEH-PPV, OXD₃₋₇ 与 MEH-PPV 分别以不同质量比(1:20, 1:10, 1:5)溶于氯仿中得到 5 mg/mL 溶液. 采用 KW-4A 型台式匀胶机, 以 2000 r/min 的转速, 在涂有 PEDOT 的 ITO 玻璃上旋涂成膜(膜厚 90 nm). 然后在 4×10^{-5} Pa 的真空度下蒸镀 LiF(1 nm)/Al(250 nm) 电极. 所得器件发光区域面积为 2 mm × 2.5 mm. 器件结构如下:

I: ITO/PEDOT/OXD₁: MEH-PPV/LiF/Al(质量比 1:20, 1:10, 1:5)

II: ITO/PEDOT/OXD₂₋₇: MEH-PPV/LiF/Al(质量比 1:20, 1:10, 1:5)

III: ITO/PEDOT/OXD₃₋₇: MEH-PPV/LiF/Al(质量比 1:20, 1:10, 1:5)

2 结果与讨论

2.1 OXD₁, OXD_{2-n} 及 OXD_{3-n} 的能带结构

OXD₁, OXD_{2-n} 及 OXD_{3-n} 的能级结构由循环伏安(CV)曲线和紫外-可见吸收光谱测得. 化合物的氧化还原电位与其电子亲和势(E_A)、电离势(P_1)及其能带结构参数之间的关系如下:

$$E_{\text{HOMO}} = - |P_1| = - |eE_{\text{ox}} + 4.5 \text{ eV}|$$

$$E_{\text{LUMO}} = - |E_A| = - |eE_{\text{red}} + 4.5 \text{ eV}|$$

$$E_g = |P_1| - |E_A| = |E_{\text{HOMO}}| - |E_{\text{LUMO}}|$$

图 1 给出了该类噁二唑衍生物的循环伏安曲线, 由 CV 曲线和吸收光谱计算得到的能级参数列于表 1. 由表 1 可以看出, OXD 分子中对称引入具有较强供电子能力的烷基链, 扩大了分子的共轭范围, 从而使 π - π^* 跃迁能量降低, 显著提高了 HOMO 能级(与 OXD₁ 相比). 同时, 数据显示 OXD₁, OXD_{2-n} 及 OXD_{3-n} 有相似的 LUMO 能级(-2.78 ~ -2.89 eV); HOMO 能级相对差别较大: OXD_{3-n} 与 OXD₁ 相差 0.18 eV, 而 OXD_{2-n} 与 OXD₁ 竟相差 0.45 eV. 这表明, 取代基位置对芳烃能级结构的影响比较明显. 相对于末端引入烷基链的 OXD_{3-n}, OXD_{2-n} 的中心苯环上对称引入烷基链, 更集中地增加了分子中部的电子云密度, 有效地影响了 HOMO 能级. 化合物的 LUMO 和 HOMO 能级分别介于 -2.78 ~

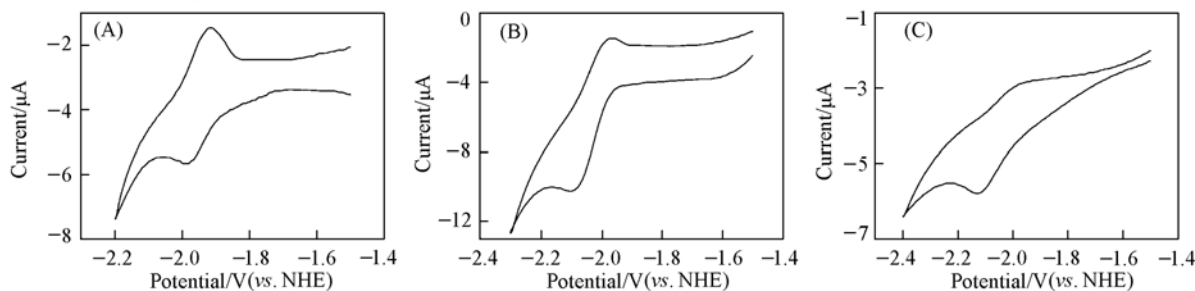


Fig. 1 Cyclic voltammograms of OXD₁ (A), OXD₂₋₇ (B), OXD₃₋₁₀ (C) in 0.1 mol/L TBAP in DMF at 50 mV/s scan rate

-2.89 eV 和 -5.75 ~ -6.20 eV, 说明它们有良好的电子传输材料。

Table 1 Photophysical properties, energy levels and elemental analysis of the oxadiazole derivatives

Compd.	$T_m/^\circ\text{C}$	Molecular formula	Elemental analysis[Found(Calcd.), %]	UV _{solu} , λ/nm	E_{red}/V	HOMO, P_1/eV	LUMO, E_A/eV	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$
OXD ₁	>300	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	N 14.41(14.20), C 73.25(73.08), H 4.74(4.60)	318, 328	-1.95	-6.20	-2.89	3.31
OXD ₂₋₇	170	C ₃₈ H ₄₆ N ₄ O ₄	N 8.63(9.00), C 73.45(73.28), H 7.43(7.44)	307, 367	-2.03	-5.83	-2.82	3.01
OXD ₂₋₁₆	138	C ₅₆ H ₈₂ N ₄ O ₄	N 6.02(6.40), C 76.88(76.84), H 9.38(9.44)	307, 367	-2.07	-5.75	-2.78	2.97
OXD ₃₋₇	246	C ₃₆ H ₄₂ N ₄ O ₄	N 9.05(9.42), C 72.85(72.70), H 7.08(7.12)	329, 339	-2.03	-6.02	-2.82	3.20
OXD ₃₋₁₀	231	C ₄₂ H ₅₄ N ₄ O ₄	N 7.96(8.25), C 74.41(74.30), H 7.95(8.20)	329, 339	-2.01	-6.05	-2.84	3.21
OXD ₃₋₁₆	214	C ₅₄ H ₇₈ N ₄ O ₄	N 6.37(6.61), C 76.75(76.55), H 9.17(9.28)	329, 339	-2.03	-6.06	-2.82	3.24

2.2 OXD₁, OXD_{2-n}及 OXD_{3-n}对 LED 性能的影响

以 MEH-PPV 与不同质量分数的 OXD₁, OXD₂₋₇, OXD₃₋₇ 的共混物为发光层的发光器件(LED) 的相关性能数据列于表 2. 可以看出, 在相同的电压下, 以 MEH-PPV 与双噁二唑衍生物的共混物为发光层的发光器件的电流大于以纯 MEH-PPV 为发光层的 LED 的电流, 说明双噁二唑衍生物的引入有利于器件的电子注入和传输性能的改善; 在所研究的组成范围内, 当噁二唑衍生物的质量比为 1:5 时, 器件 I 和器件 II 的效率和亮度最大, 最大亮度分别为 6066 cd/m² (9 V) 和 11810 cd/m² (8.5 V), 与纯 MEH-PPV 单层发光器件相比, 其最大亮度分别提高了 21 倍和 40 倍, 流明效率分别提高了 6.1 倍和 7.6 倍; 当 OXD₃₋₇ 与 MEH-PPV 的质量比为 1:10 时, 器件 III 性能最理想, 其最大亮度达到 3624 cd/m² (10 V), 与纯 MEH-PPV 单层发光器件相比, 亮度和流明效率分别提高了 12 倍和 2.5 倍。

Table 2 Performance of single layer LEDs with blends of oxadiazoles and MEH-PPV as emissive layer

Emissive layer	MEH-PPV	MEH-PPV + OXD ₁			MEH-PPV + OXD ₂₋₇			MEH-PPV + OXD ₃₋₇		
		5:1*	10:1	20:1	5:1	10:1	20:1	5:1	10:1	20:1
Turn-on voltage/V	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	3.0	3.5	3.0	3.0
Maximum brightness/ (cd · m ⁻²)	295 (8.5 V)	6066 (9.0 V)	480 (7.5 V)	4997 (8.5 V)	11810 (8.5 V)	2471 (8.5 V)	5243 (9.0 V)	1721 (8.5 V)	3624 (11.0 V)	1688 (8.5 V)
Current efficiency/(cd · A ⁻¹)	0.14	0.89	0.11	0.56	1.10	0.53	0.39	0.34	0.68	0.64

* Mass ratio of MEH-PPV to oxadiazole derivatives.

材料的能级图如图 2 所示, 结合以上研究结果可以看出: 分别将 OXD₁, OXD₂₋₇, OXD₃₋₇ 掺杂入 MEH-PPV 形成的共混物作为发光层的器件, 其性能有了显著提高. 说明 OXD 的引入促进了发光层的电子传输. 图 3 给出了以 MEH-PPV 及其与 OXD 共混物(最优配比)为发光层的单层器件的流明效率-电压(η -V) 曲线. 三种器件相比, 掺杂 OXD₂₋₇ 的发光器件具有更高的亮度及效率, 其最大流明效率为 1.1 cd/A. 在器件制备中, 我们采用 LiF/Al 作为阴极, 如果以更低功函数金属(如 Ca, Mg 等)为阴极, 器件性能有望进一步提高。

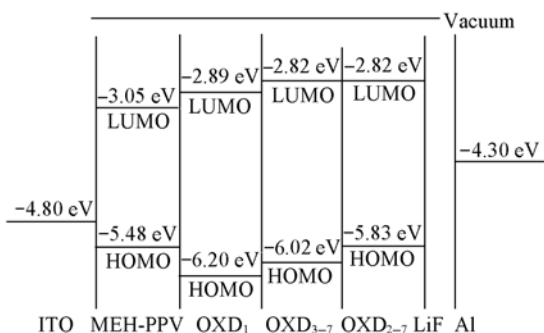


Fig. 2 Energy level diagram of the materials

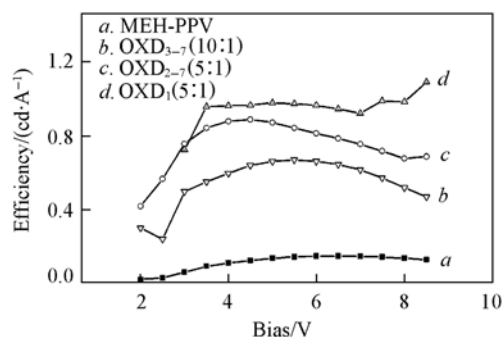


Fig. 3 Current efficiency-voltage curves for devices, using blends of OXD and MEH-PPV (optimization ratio) emissive layer

综上所述, 我们研究了取代基的取代方式对能带参数的影响, 结果表明, 横向烷氧取代基的引入使噁二唑衍生物的 HOMO 能级有更显著的提高, 增强了材料的电子传输性. 研究结果证明, 将 OXD 引入到 MEH-PPV 单层发光器件中可以有效地改善其电子注入与传输, 从而提高器件的亮度和效率。

参 考 文 献

- [1] Kido J. , Hongawa K. , Okuyama K. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 1993 , **63** , 2627—2629
- [2] Kido J. , Hongawa K. , Okuyama K. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 1994 , **64** : 815—817
- [3] Strukelj M. , Miller T. M. , Papadimitrakopoulos F. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1995 , **117** : 11976—11983
- [4] CHEN Ling-Wu(陈令武) , CHENG Yi-Xiang(成义祥) , SONG Jin-Feng(宋金峰) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2005 , **26**(9) : 1747—1751
- [5] Fink R. , Frenz C. , Thelakkat M. , *et al.* . Macromolecules [J] , 1997 , **30** : 8177—8181
- [6] Burrows P. E. , Shen Z. , Bulovic V. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 1996 , **79** : 7991—8006
- [7] Tang C. W. , Vanslyke S. A. , Chen C. H. . J. Appl. Phys. [J] , 1989 , **65** : 3610—3616
- [8] Shi J. , Tang C. W. . Appl. Phys. Lett. [J] , 1997 , **70** : 1665—1667
- [9] Jenekhe S. A. , Lu L. , Alam M. M. . Macromolecules [J] , 2001 , **34** : 7315—7324
- [10] Hedrick J. L. , Labadie J. W. . Macromolecules [J] , 1990 , **23** : 1561—1568
- [11] Hedrick J. L. , Twieg R. , Montary T. , *et al.* . Macromolecules [J] , 1993 , **26** : 4833—4839
- [12] Srinivasan S. , Twieg R. , Hedrick J. L. , *et al.* . Macromolecules [J] , 1996 , **29** : 8543—8545
- [13] Cui Y. , Zhang X. , Jenekhe S. A. . Macromolecules [J] , 1999 , **32** : 3824—3826
- [14] Yang Y. , Pei Q. . Appl. Phys. Lett. [J] , 1997 , **70** : 1926—1928
- [15] O'Brien D. , Weaver M. S. , Lidzey D. G. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 1996 , **69** : 881—883
- [16] O'Brien D. , Bleyer A. , Bradley D. D. C. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 1996 , **76** : 105—108
- [17] Yamamoto T. , Sugiyama K. , Kushida T. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1996 , **118** : 3930—3937
- [18] Fukuda T. , Kanbara T. , Yamamoto T. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 1996 , **68** : 2346—2348
- [19] Segura J. L. . Acta Polym. [J] , 1998 , **49** : 319—344
- [20] Mitschke U. , Bäuerle P. . J. Mater. Chem. [J] , 2000 , **10** : 1471—1507
- [21] XIANG Neng-Jun(向能军) , LEE Tik Ho(李狄豪) , LEUNG Louis M(梁万里) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27**(5) : 808—811
- [22] Zhang X. B. , Tang B. C. , Zhang P. , *et al.* . J. Mol. Struct. [J] , 2007 , doi:10.1016/j.molstruct.2007.01.032

Energy Levels of Novel 1,3,4-Oxadiazole Derivatives(OXDs) and Device Performance Using Blends of MEH-PPV and the OXDs as Emissive Layers

ZHANG Xiao-Bing¹ , TANG Ben-Chen¹ , TIAN Wen-Jing² , ZHANG Peng^{1,2} , LI Min^{1*}

(1. Key Laboratory for Automobile Materials, Ministry of Education, College of Materials Sciences and Engineering ,

2. Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education ,

Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The energy levels, band gaps of new oxadiazole derivatives with different lengths of alkyl chain attached either lateral or terminal to the central phenylene ring were obtained based on the results of CV and UV-Vis spectroscopy. HOMO energy levels(−5.75—−6.20 eV) of the alkoxy-substituted derivatives are much higher than that of the unsubstituted one, especially the one with lateral alkoxy groups. In contrast, the LUMO energy levels are in the range of −2.78—−2.89 eV. The quasi-reversible redox behavior of the compounds indicates that they could be used as an active material for a light-emitting device. The light-emitting device using blends of MEH-PPV and the derivatives as emissive layers with brightness up to 11810 cd/m² (8.5 V), 40 times brighter than that with MEH-PPV was fabricated. The result of the devices suggests that oxadiazole derivatives studied can be used as the electron-transporting materials and thus to enhance the efficiency of LEDs.

Keywords Oxadiazole derivative; Electroluminescence; Electron-transporting

(Ed. : D, Z)