

基于 AgNWs/MXene 的复合柔性透明电极的 制备及性能研究

王云龙, 刘柄岩, 梁 孟, 崔东岳, 李淑红, 刘云龙, 王文军*

(聊城大学 物理科学与信息工程学院(集成电路学院), 山东 聊城 252059)

摘要: 柔性透明电极(FTE)的性能是影响柔性有机发光二极管(FOLED)光电效率和稳定性的关键因素。传统的氧化铟锡(ITO)电极因其固有的脆性,难以满足柔性器件的应用需求。本文基于银纳米线(AgNWs)和二维过渡金属碳化物(MXene),采用溶液加工法在柔性衬底上制备了 AgNWs/MXene 复合柔性透明电极,并采用氩等离子体处理等方法优化电极性能。制备的复合电极方阻低至 $18.2 \Omega/\text{sq}$, 透过率高达 91.2%, 引入 PEDOT:PSS 作为修饰层后其表面粗糙度(RMS)仅为 4.4 nm。将其作为阳极应用于荧光材料 Alq_3 作为发光层的 FOLED 器件, 启亮电压为 3.0 V, 亮度为 $4238 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。复合电极展现出较好的机械柔韧性(1000 次弯折后方阻增幅 $< 10\%$)和环境稳定性(空气中放置 240 h 后方阻增幅 $< 20\%$), 在 1000 次弯折后器件亮度保持率达 87.9%。

关键词: 柔性有机发光二极管; 柔性透明电极; 银纳米线; MXene; PEDOT:PSS

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260151

CSTR: 32170.14.CJL.20260151

Preparation and Performance Study of AgNWs/MXene-Based Composite Flexible Transparent Electrodes

WANG Yunlong, LIU Bingyan, LIANG Meng, CUI Dongyue, LI Shuhong,

LIU Yunlong, WANG Wenjun*

(School of Physical Science and Information Engineering(School of Integrated Circuits),

Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

* Corresponding Author, E-mail: phywwang@163.com

Abstract: The performance of flexible transparent electrodes (FTEs) is a key factor affecting the optoelectronic efficiency and stability of flexible organic light-emitting diodes (FOLEDs). Conventional indium tin oxide (ITO) electrodes, due to their inherent brittleness, struggle to meet the requirements of flexible device applications. In this paper, a AgNWs/MXene composite flexible transparent electrode was fabricated on a flexible substrate using solution processing, combined with argon plasma treatment to optimize electrode performance. The as-prepared composite electrode exhibits a low sheet resistance of $18.2 \Omega/\text{sq}$ and a high transmittance of 91.2%. After introducing PEDOT:PSS as a modification layer, the root-mean-square (RMS) roughness is reduced to only 4.4 nm. When used as an anode in FOLED devices with fluorescent Alq_3 as the emitting layer, the device shows a turn-on voltage of 3.0 V and a luminance of $4238 \text{ cd}/\text{m}^2$. The composite electrode also demonstrates excellent mechanical flexibility (sheet resistance increase $< 10\%$ after 1000 bending cycles) and environmental stability (sheet resistance increase $< 20\%$ after 240 h storage in air), with the device retaining 87.9% of its initial luminance after 1000 bending cycles.

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(61775089); 山东省自然科学基金(ZR2020KB18, ZR2022MF240); 聊城大学项目(318011904, 318051650)

Supported by National Natural Science Foundation of China (61775089); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020KB18, ZR2022MF240); Project of Liaocheng University (318011904, 318051650)

Keywords: flexible organic light-emitting diode (FOLED); flexible transparent electrode (FTE); silver nanowires (AgNWs); MXene; PEDOT:PSS

1 引 言

柔性电子技术作为未来科技发展的重要方向,正受到学术界和产业界的广泛关注。其中柔性有机发光二极管(Flexible organic light-emitting diodes, FOLED)凭借其自发光、广视角和可弯曲等独特优势,在柔性显示和下一代照明系统等领域展现出广阔的应用前景^[1]。用于传统 OLED 器件的氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)透明电极,虽然拥有良好的导电性能和高透过率,但是其抗弯折性能较差,难以满足高性能柔性器件制备的需求^[2-3]。因此,开发兼具高导电性、高透过率、优异机械柔韧性和长期稳定性的新型柔性透明电极(Flexible transparent electrodes, FTE),成为推动柔性电子技术发展的关键^[4-6]。

针对柔性应用,研究人员广泛使用多种导电材料制备 FTE,包括透明导电聚合物^[7]、石墨烯^[8]、碳纳米管^[9],以及金属纳米线^[5,10]等。其中,银纳米线(Silver nanowires, AgNWs)因其优异的导电性、高透过率、良好的柔韧性和溶液可加工性而备受关注,被认为是制备 FTE 最理想的材料之一^[11-12]。Wang 等人^[13]通过 Meyer 棒涂法制备交叉排列的 AgNWs 网络,结合等离子体焊接,实现了 13.4 Ω /sq 的低方阻和 93.3% 的高透过率。Rahaf Nafez Hussein 等人^[14]报道了基于壳胶与银纳米线的复合柔性透明电极,方阻低于 20 Ω /sq、透过率大于 80%,在 70% 弯曲应变下方阻增加约 3 倍,在 90% 相对湿度环境中 50 天后方阻增加不足 6 倍,且能有效抵抗硝酸蒸气腐蚀。Li 等人^[15]通过银纳米颗粒(Silver nanoparticles, AgNPs)在 AgNWs 节点处的可控原位生长并结合 L-组氨酸包裹层,制备了高度稳定的等离子体 AgNWs 电极,方阻低至 17.5 Ω /sq,透过率达 92.5%,且能承受 10 万次弯曲循环。

然而,AgNWs 电极通常存在线-线节点接触电阻高^[16],纳米线网络覆盖率较低,纳米线随机堆叠导致表面形貌不均匀等问题^[17],将会降低电极的电导率和机械柔韧性,进而影响 FOLED 器件的电致发光(Electroluminescence, EL)性能^[18]。

近年来,新型二维材料 MXene(以 $Ti_3C_2T_x$ 为代表)因其金属级导电性、良好的溶液可加工性、

优异的机械柔韧性以及原子级平滑表面等特性而得到广泛研究^[19]。研究表明,MXene 纳米片能够通过“片状搭桥”效应连接 AgNWs 结点,降低接触电阻,填充 AgNWs 网络空隙,形成致密导电结构,显著改善电极的表面粗糙度和机械柔韧性^[20]。例如,Cao 等人^[21]开发了一种基于银纳米线的多维混合电极,该电极由 AgNPs、AgNWs 与 MXene 纳米片和 PEDOT:PSS 组成,在多维材料的作用下,电极方阻低至 11.9 Ω /sq,透过率 84.2%,应用于柔性钙钛矿发光二极管,外量子效率(External quantum efficiency, EQE)达 16.5%。Choi 等人^[22]将 AgNWs/MXene 复合电极图案化,实现了 24.1 Ω /sq 的方阻、86.8% 的透过率(和 6.0 nm 的低粗糙度,10 万次弯折后仍保持稳定。最近,Yang 等人^[18]提出三明治结构 MXene/AgNWs/MXene 电极,经机械压力焊接后,方阻 20.5 Ω /sq,透过率 92.3%,粗糙度 8.0 nm,应用于绿色和红色 FOLED, EQE 分别达 22.9% 和 24.6%。上述研究表明, MXene 的引入能够有效优化 AgNWs 电极的导电性、表面平整度和机械性能。

在本工作中,我们采用两次旋涂法制备了 AgNWs 网络,通过氩等离子体轰击 AgNWs 表面,使得 AgNWs 紧密接触且网格致密,引入 MXene 纳米片填充网格的空隙,然后以 PEDOT:PSS 作为修饰层,有效降低了 AgNWs/MXene 电极的粗糙度。该 AgNWs/MXene 柔性透明电极,制备工艺简单,仍保留了较好的电极性能。同时,我们系统研究了 MXene 对电极光电性能、表面形貌、机械柔韧性和环境稳定性的影响规律,并将其作为阳极与 ITO 电极进行对比,评估了其在 FOLED 器件中的应用性能。

2 实验部分

2.1 实验材料

实验中所用的聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)水溶液购于西安浴日光能科技有限公司,型号 Clevios™PH1000,其分散在水中的浓度为 1.0-1.3 wt. %。AgNWs 分散液(分散在异丙醇溶液中,浓度为 10 mg/mL)购自江苏先丰纳米材料科技有限公司,平均直径为 30 nm,长度为 50 μ m。异丙醇(IPA)溶液购自上海麦克林

生化科技股份有限公司, 纯度 $\geq 99.9\%$ 。MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 分散液购自江苏先丰纳米材料科技有限公司, 片径为 $0.2\text{--}5\ \mu\text{m}$, 溶剂为 DMF。

2.2 实验步骤与设备

实验中采用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 作为柔性衬底。PET 基片 (尺寸为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$) 预先使用清洗液、洗洁精、超纯水、乙醇进行超声清洗 20 min , 经过氮气干燥后, 用氧等离子处理 10 min , 提高基片的亲水性。将 PEDOT:PSS 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的水相过滤头进行过滤, 静置备用。将 AgNWs 分散液 (10 mg/mL) 用异丙醇和超纯水混合液 (7:3)^[18] 稀释至 2.5 mg/mL , 利用匀胶机旋涂在 PET 基片上, 转速设置为 2000 rpm , 时间 60 s , 所得电极用 AgNWs-1 表示。为了提高 AgNWs 的涂覆率, 使 AgNWs 更好地交叉排列, 提高导电性, 避免一次性大浓度旋涂所

造成分散不均匀, 粗糙度过大的情况, 待旋涂完毕后重复上述操作一次, 所得电极用 AgNWs-2 表示。将制备好的样品, 移至手套箱在氮气环境下进行退火, 退火温度为 80°C , 退火时间为 20 min , 冷却至室温后将制备好的 AgNWs 薄膜进行氩等离子体处理 (29.6 W) 10 min 提高薄膜导电性、亲水性, 使 MXene 能更好地成膜。将 MXene 溶液 (0.6 mg/mL) 旋涂到 AgNWs 薄膜上转速为 2000 rpm , 时间 60 s , 待处理完毕后, 移至手套箱在氮气环境下进行退火, 退火温度为 100°C , 退火时间为 20 min 。冷却至室温后, 将过滤后的 PEDOT:PSS 水溶液再次旋涂在 AgNWs 薄膜上, 转速为 3000 rpm , 时间 40 s , 最后将制备好的混合薄膜放置在 100°C 加热台上退火 20 min , 获得 FTE。电极制备流程图如图 1(a) 所示, 电极结构示意图如图 1(b) 所示。

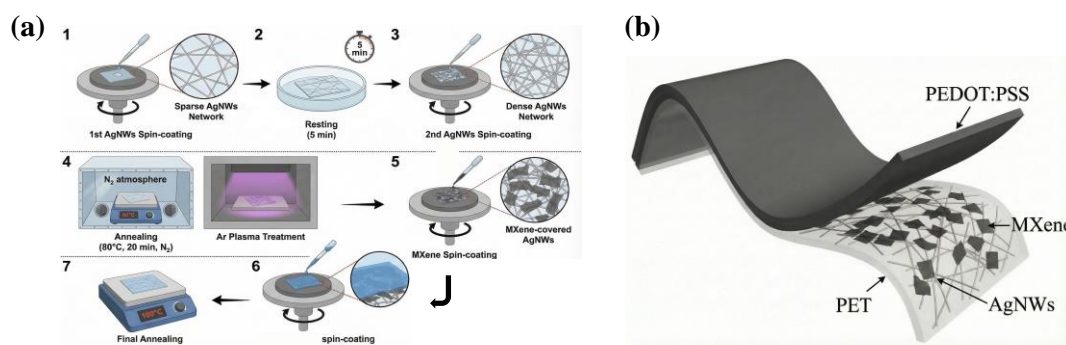


图 1 (a) 柔性透明电极制备流程; (b) 电极结构示意图

Fig. 1 (a) Fabrication process of flexible transparent electrode; (b) Schematic diagram of electrode

为了研究制备的 FTE 性能, 采用四探针方阻测试仪 (RTS-5, 4probesTech) 测试其方阻, 利用紫外-可见分光光度计 UV-Vis (U-3310) 测试电极的透射光谱 (本文以 550 nm 处的透过率作为评价标准, 550 nm 处为人眼视觉敏感峰值), 并通过原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM)、扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 表征薄膜的表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 工艺参数与表面修饰对电极光电性能的影响

为确定最优制备工艺参数, 系统研究了溶液加工 AgNWs 时不同转速 ($1000\text{--}4000\text{ rpm}$) 对电极的方阻、透过率及综合品质因子 (Figure of Merit, FoM) 的影响。综合品质因子 (FoM), 能更加直观

地权衡电极的电学与光学之间的关系, FoM 值定义为^[23]:

$$\Phi_{\text{TC}} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (1)$$

其中, Φ_{TC} 为 FoM 值, T 为在波长 550 nm 时电极的透过率, R_s 为电极的方阻。FoM 值越高, 说明电极的性能越好, 可同时具有低方阻和高透过率。

为确保良好的导电性并避免粗糙度过大, 本工作采用两次低浓度旋涂策略制备 AgNWs 网络。一次旋涂得到的 AgNWs-1 薄膜中纳米线分布稀疏, 存在较多裸露区域; 两次旋涂得到的 AgNWs-2 薄膜网络更为致密, 空隙明显减少, 覆盖率和均匀性均优于 AgNWs-1。

针对 AgNWs-2 薄膜网络电极, 进行了优化。如图 2(a) 所示, 随着转速的升高, AgNWs-2 电极的方阻呈单调递增的趋势, 当转速为 1000 rpm 时

电极方阻最低,为 $27.8 \Omega/\text{sq}$;当转速提升至 4000 rpm 时,方阻显著升高至 $64.0 \Omega/\text{sq}$ 。同时,电极的透过率也呈现升高的趋势,从 92% 升至 95.2% 。这一变化规律可归因于离心力对成膜过程的直接影响。在较低转速下 ($1000\text{-}2000 \text{ rpm}$), AgNWs 分散液受到的离心力较小,单位面积上沉积的银纳米线密度较高,形成的导电网络更为致密,从而获得更低的方阻以及低透过率。而随着转速升高 ($> 2000 \text{ rpm}$),离心力增强,导致银纳米线覆盖率下降,网络中孤立纳米线及小团簇增多,有效导电通路减少,同时节点接触密度下降,载流子需绕行

更长路径,导致方阻显著上升(图 2a)。因此, FoM 值呈现先升高后降低的趋势,在 1000 rpm 时,尽管方阻最低,但透过率较低导致 FoM 值偏低。随着转速升高至 2000 rpm 时, AgNWs 沉积密度适中,既保持了较低的方阻,又获得了较高的透过率, FoM 值达到最大值 6.42×10^{-3} ,表明该转速下电极实现了导电性与透光性的最佳平衡。当转速继续升高至 3000 rpm 以上时,虽然透过率进一步提升,但方阻的急剧增加成为主导因素,导致 FoM 值开始下降,至 4000 rpm 时已降至 5.40×10^{-3} (图 2b)。

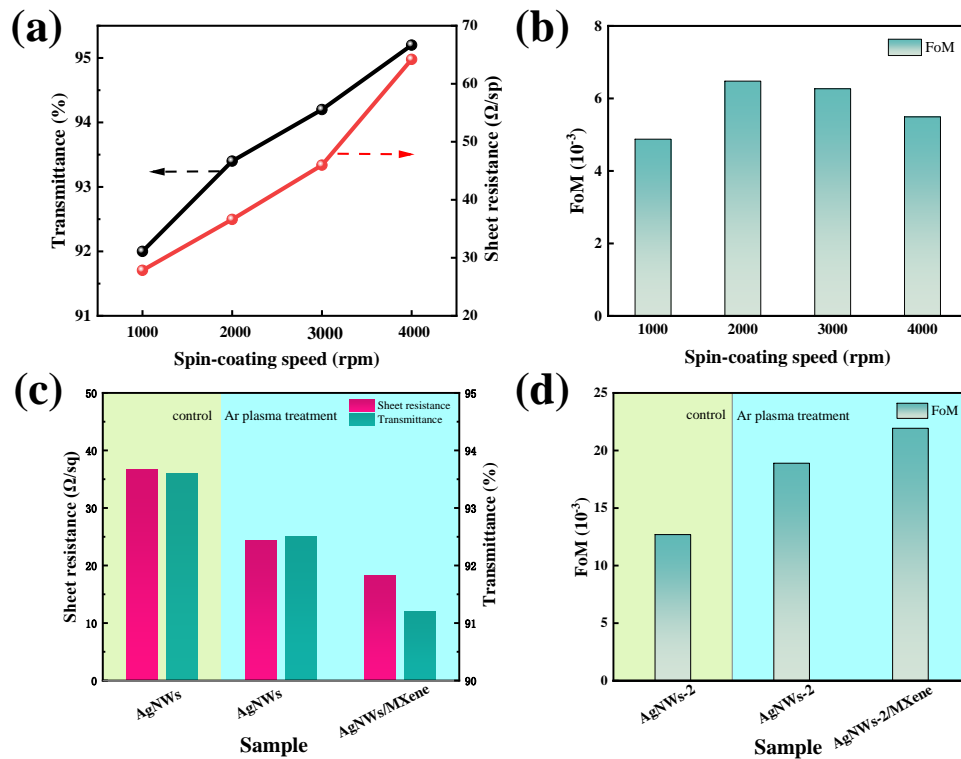


图 2 AgNWs-2 电极在不同转速下 (a) 方阻和透过率以及 (b) FoM 值的变化; 未经氩等离子体处理后 AgNWs-2、经氩等离子体处理后的 AgNWs-2、经氩等离子体处理后的 AgNWs-2+MXene 电极的 (c) 方阻和透过率及 (d) FoM 值

Fig. 2 (a) Sheet resistance and transmittance, and (b) FoM values of AgNWs-2 electrodes at different rotating speeds; (c) Sheet resistance and transmittance, and (d) FoM values of AgNWs-2 without argon plasma treatment, AgNWs-2 after argon plasma treatment, and AgNWs-2 after argon plasma treatment with MXene

在确定最优旋涂转速 (2000 rpm) 的基础上, AgNWs-2 电极的方阻和透过率分别为 $36.6 \Omega/\text{sq}$ 和 93.6% 。为进一步降低方阻并改善表面形貌,我们引入氩等离子体处理对 AgNWs 节点进行焊接并去除残留 PVP 绝缘层^[24]。同时, MXene 具有优异的导电性、高透光率及二维片层结构,可填充网络空隙并平整表面,进一步增强电极的导电性^[18]。基于此,我们进一步探究了氩等离子体处理与 MXene 修饰对电极光电性能的影响,经氩等

离子体处理后,电极方阻降至 $24.3 \Omega/\text{sq}$ 、透过率为 92.5% ;进一步引入 MXene 后,方阻继续降至 $18.2 \Omega/\text{sq}$ 、透过率为 91.2% , FoM 值从 12.69×10^{-3} 提升至 21.93×10^{-3} ,表明氩等离子体处理与 MXene 的修饰下,在牺牲极小透过率的前提下,显著改善了电极的导电性,实现了综合性能的最优化^[18,24],成功制备低方阻 $18.2 \Omega/\text{sq}$ 高透过 91.2% 的柔性透明电极(图 2c、d)。

3.2 电极表面形貌与粗糙度分析

为探究不同处理工艺对 AgNWs 电极表面形貌的影响, 采用 AFM 和 SEM 对电极表面进行表征, 以均方根(Root mean square, RMS)粗糙度作为评价参数。从图 3 可以直观地看出, 随着逐层修饰工艺的进行, 电极表面形貌逐渐趋于平整, RMS 呈现持续下降的趋势。未经氩等离子体处理的 AgNWs-2 电极测得表面粗糙度为 14.8 nm, 银纳米线清晰可见, 纳米线之间存在明显的高低起伏(图 3a)。经氩等离子体处理后, 电极表面形貌发生明显变化粗糙度降至 12.0 nm(图 3b)。粗糙度下降的原因在于: 氩等离子体处理过程中, 高能粒子轰击 AgNWs 表面, 一方面有效去除了银纳米线表面残留的 PVP 绝缘层, 使银纳米线接触更紧密^[24]; 另一方面, 局部热效应使银纳米线节点处发生微熔融与再结晶(图 3b), 形成焊接结构, 网络

更加致密平整^[25]。在氩等离子体处理后的 AgNWs-2 网络上引入 MXene 后, 表面形貌进一步平整化, RMS 粗糙度降至 7.8 nm(图 3c)。二维 MXene 纳米片填充了 AgNWs 网络的空隙区域, 覆盖于纳米线表面及其节点处, 起到“填平补齐”的作用^[18]。该复合电极 SEM 图与 AFM 图一致, 可以清楚的看到 AgNWs 在衬底上形成随机搭接的网络结构, MXene 纳米片分布于 AgNWs 表面及网络空隙中, 线-线节点处可见 MXene 的覆盖(图 3f)。最终引入 PEDOT:PSS 作为顶层修饰后, 电极表面形貌达到最优状态, RMS 粗糙度显著降低至 4.4 nm(图 3d)。PEDOT:PSS 作为聚合物导电材料, 具有优异的成膜性, 能够形成连续、致密和均匀的覆盖层, 完全填平下方 AgNWs-2/MXene 网络的微观沟壑, 呈现出光滑平整的表面形貌, 有利于空穴的注入^[26]。

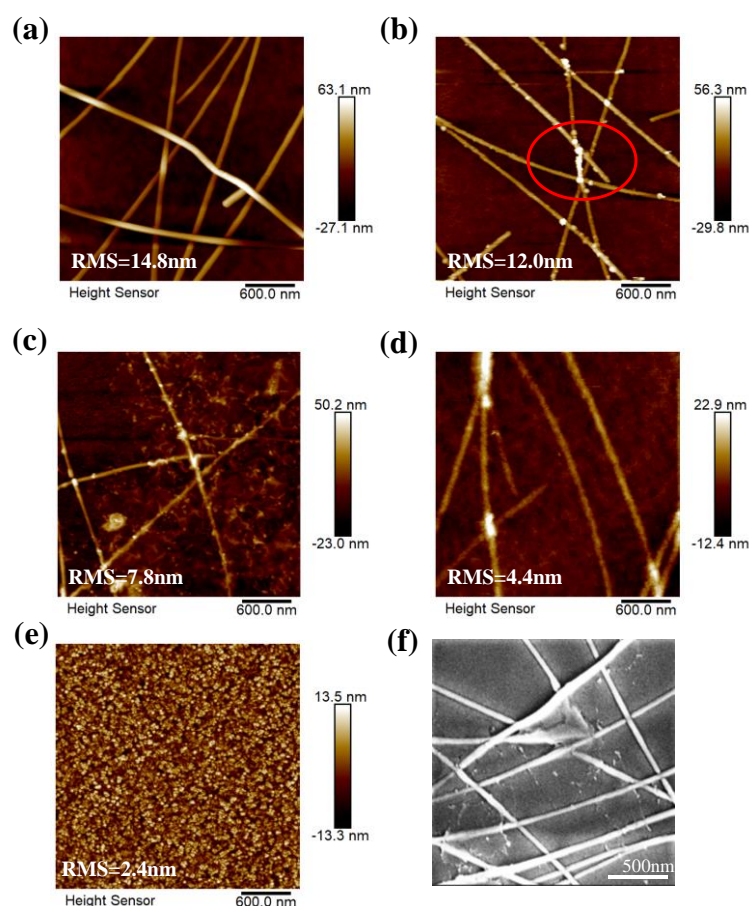


图 3 不同电极的表面形貌图 (a) 未经氩等离子体处理的 AgNWs-2、氩等离子体处理后的 (b) AgNWs-2、(c) AgNWs-2/MXene、(d) AgNWs-2/MXene/PEDOT:PSS 的 AFM 图; (e) ITO 电极的 AFM 图; (f) 氩等离子体处理后的 AgNWs-2/MXene 的 SEM 图

Fig. 3 Surface morphology of different electrodes: AFM images of (a) AgNWs-2 without argon plasma treatment; (b) AgNWs-2 after argon plasma treatment; (c) AgNWs-2/MXene; (d) AgNWs-2/MXene/PEDOT:PSS; (e) AFM image of ITO electrode; (f) SEM image of AgNWs-2/MXene after argon plasma treatment

作为对比,对商用 ITO 电极进行了 AFM 表征。ITO 电极表面相对平整, RMS 粗糙度为 2.4 nm(图 3e)。与 AgNWs-2/MXene 复合电极相比, ITO 电极的粗糙度明显更低。

3.3 AgNWs 复合电极的机械柔韧性与环境稳定性

通过在弯曲半径为 5 mm 的条件下,反复弯折测试评估了具有不同结构的 AgNWs 复合电极以及 ITO 的机械柔韧性,通过 R/R_0 (R 为测试方阻值, R_0 为初始方阻值) 的比值来评估电极的机械柔韧性。可以发现 ITO 电极的 R/R_0 比值随着弯曲次数增加而急剧上升,最后失去导电性,表现出典型的脆性断裂特征^[3]。相比之下, AgNWs-2 电极相较于传统的 ITO 来说,表现出良好的柔韧性^[11],在反复弯折 1000 次后 R/R_0 为 1.42,方阻增幅约为 40%,远优于 ITO(图 4a)。为进一步提升电极的弯折稳定性,在 AgNWs 网络中引入 MXene 纳米片,利用其二维结构对纳米线节点进行机械加固。

AgNWs/MXene 复合电极展现出更优的机械柔韧性,在 1000 次弯折循环后,两种 AgNWs/MXene 复合电极的 R/R_0 分别为 1.17 跟 1.09,显著优于 ITO 以及纯 AgNWs 的电极, AgNWs-2/MXene 电极在 1000 次弯折后方阻仅增加不到 10%,这一较好的表现归因于以下几个方面:一是 MXene 的“焊接”与加固作用, MXene 纳米片紧密附着于 AgNWs 节点处,显著增强了节点在弯折过程中的抗疲劳能力^[27];二是 MXene 的缓冲与应力释放。MXene 纳米片表面富含羟基、氧等极性官能团,能与 PET 基底形成氢键作用,增强界面结合力,使 AgNWs 网络牢固锚定于基底表面^[18]。二维 MXene 片层覆盖于 AgNWs 网络之上,可作为应力缓冲层,分散并吸收弯折产生的局部应力,减缓纳米线的疲劳断裂^[28];三是 MXene 提供旁路导电通道,即使部分 AgNWs 在极端弯折下发生断裂, MXene 的连续片层仍可提供替代性导电通路,维持整体网络的电连通性^[29]。

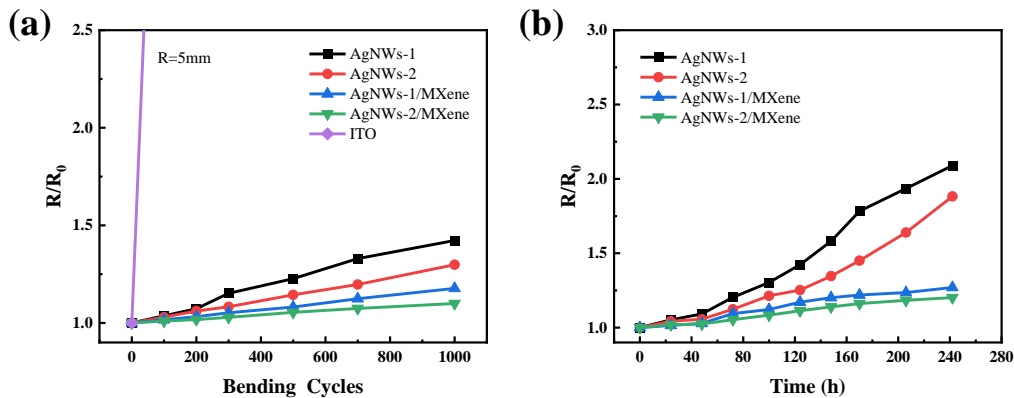


图 4 不同 AgNWs 电极 (a) 弯曲半径 5 mm 下方阻随弯曲次数的变化; (b) 常温存放下方阻随时间的变化。

Fig. 4 The variation of the lower resistance of different AgNWs electrodes (a) with bending radius of 5mm and (b) with time when stored at room temperature

除机械柔韧性外,电极在空气环境中的长期稳定性是衡量其实际应用潜力的重要指标。不同电极在常温空气中(温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$,相对湿度 40%-60%)存储 240 小时的方阻变化趋势如图 4 (b), 如图所示, AgNWs-1 电极方阻增幅接近 100%, 而 AgNWs-2 电极的方阻增幅约为 60%。这表明,两层 AgNWs 本身即可在一定程度上提升电极的空气稳定性, 归因于更致密的网络结构增加了纳米线之间的接触点, 同时,上层 AgNWs 对下层起到一定的物理遮挡作用, 减缓了水氧的直接侵蚀, 使局部氧化对整体导电性的影响相对较弱。在此基础上进一步引入 MXene 修饰后, Ag-

NWs-2/MXene 复合电极表现出最优的空气稳定性, 放置 240 h 方阻增幅 $< 20\%$ 。复合电极空气稳定性提高的原因一方面在于 MXene 层作为物理屏障覆盖 AgNWs 表面, 阻隔水氧侵蚀并钝化活性位点, 从而延缓氧化, 提高空气稳定性^[30]。另一方面, MXene 与 PET 基底之间的氢键作用使电极与基底紧密结合, 减少了水氧沿界面的渗透通道^[18]。

3.4 FOLED 器件性能

基于 AgNWs-2/MXene 复合电极作为阳极, 制备了传统结构的绿色 FOLED 器件(图 5a), 器件结构 Anode (AgNWs-1/MXene or AgNWs-2/MXene)/

PEDOT:PSS (40 nm)/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(1.2 nm)/Al(80 nm), 同时也引入 ITO 作为电极的器件作为比较。所有 OLED 均呈现绿色发光, 其 EL 峰位于 520 nm, 与 Alq₃ 薄膜的 PL 峰 (527 nm) 接近 (图 5b), 证实发光来源于 Alq₃。不同阳极器件的 EL 峰位一致, 表明 FTEs 与 ITO 电极一样, 未对激子复合位置产生明显影

响。AgNWs/MXene 器件 EL 光谱较 ITO 显著展宽, 其主要原因是 AgNWs/MXene 电极粗糙表面破坏微腔相干性, 削弱波长选择性干涉^[31]; AgNWs 的等离激元共振引入波长依赖散射, 展宽出射光谱^[32]。AgNWs-1/MXene 和 AgNWs-2/MXene 的 EL 光谱基本重合, 说明二者表面形貌特征相似产生的微腔效应一致, 故光谱基本重合。

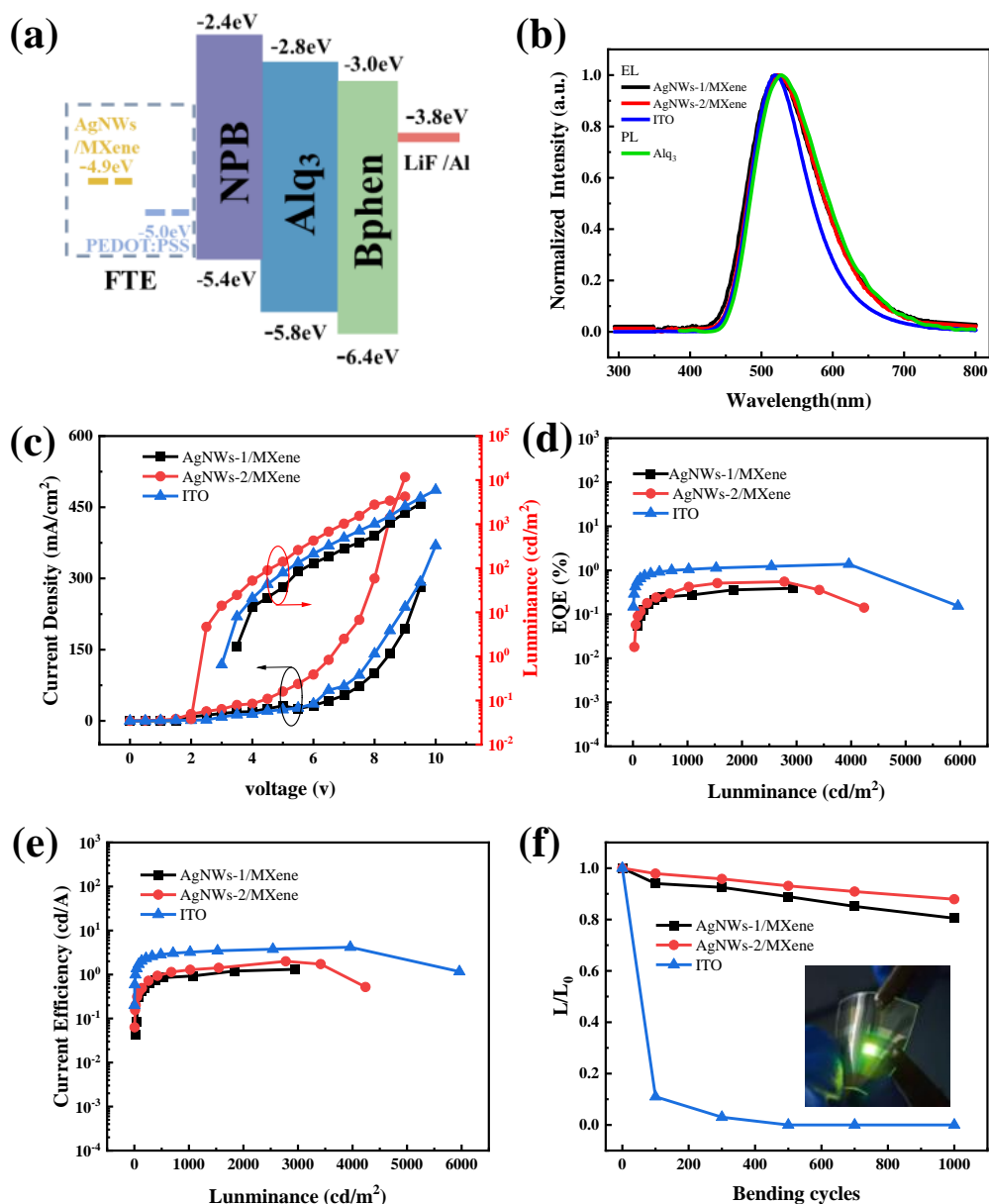


图 5 FOLED 器件的 (a) 器件能级图; (b) Alq₃ 的 PL 光谱以及 7V 下归一化 EL 光谱; (c) 电流密度-电压-亮度图; (d) 外量子效率-亮度图; (e) 电流效率-亮度图; (f) 基于不同 FTE 器件在循环弯曲测试下的归一化亮度衰减曲线图 (插图为弯曲实物图)

Fig. 5 (a) Energy level diagram of flexible OLED device; (b) Photoluminescence (PL) spectrum of Alq₃ and normalized electroluminescence (EL) spectrum at 7 V.; (c) Current density-voltage-luminance diagram; (d) External quantum efficiency-luminance diagram; (e) Current efficiency-luminance diagram; (f) Normalized luminance decay curves of devices based on different FTEs under cyclic bending tests (inset is bending physical diagram)

基于 ITO 和 AgNWs-1/MXene 电极的器件启亮电压(定义为亮度达到 1 cd/m²时的电压)均为 3.5 V,而基于 AgNWs-2/MXene 电极的器件启亮电压降低至 3.0 V,较前者降低了 0.5 V,这归因于双层 AgNWs 网络具有更致密的线-线搭接结构和更多的导电通路,有效降低了电极的总体方阻和界面接触电阻,从而减小了空穴注入势垒,提高了空穴注入能力。同时,基于 AgNWs-2/MXene 复合电极的 FOLED 器件的亮度从 AgNWs-1/MXene 复合电极的 2938 cd/m²提升至 4238 cd/m²,增幅达 44.3%,已接近 ITO 器件的亮度水平(5959 cd/m²);相应的 EQE 和电流效率(Current efficiency, CE)也获得了一定提升(图 5c-e),EQE 与 CE 之间的换算关系为:

$$\text{EQE} = \frac{\text{CE} \times \lambda \times e}{h \times c} \quad (2)$$

其中 λ 为发光波长(nm), e 为元电荷(1.602×10^{-19} C), h 为普朗克常数(6.626×10^{-34} J·s), c 为光速

(3.0×10^8 m/s)。

将三种电极结构对应的 FOLED 器件电致发光性能参数汇总于表 1。需要指出的是,基于 AgNWs/MXene 复合电极的器件,其 CE 和 EQE 低于 ITO 器件。如图 3 所示,AgNWs-2/MXene 复合电极的 RMS 粗糙度为 7.8 nm,而 ITO 电极仅为 2.4 nm。AgNWs-2/MXene 电极表面粗糙度高于 ITO,易引发短路漏电流,导致部分注入电荷未参与发光,从而降低了器件效率。基于不同柔性电极的 OLED 器件在反复弯折过程中,ITO 电极器件的亮度急剧衰减,300 次弯折后其 L/L₀ 比值(L 为测试亮度值,L₀ 为初始亮度值)已趋近于零,几乎完全丧失发光能力^[33]。相比之下,基于 AgNWs 电极的器件均表现出较好的弯曲稳定性,其中 AgNWs-2/MXene 器件在 1000 次弯折后 L/L₀ 仍保持初始亮度的 87.9%,显著优于 AgNWs-1/MXene 器件(80.5%)和 ITO 器件。结果表明 AgNWs-2/MXene 电极有效提升了 FOLED 器件的弯折耐久性。

表 1 不同 FOLEDs 的具体性能值

Tab. 1 Specific performance values of different FOLEDs prepared

器件	启亮电压(V)	亮度(cd/m ²)	电流效率 _{Max} (cd/A)	EQE _{Max} (%)
ITO	3.5	5959	4.17	1.23
AgNWs-1/MXene/PEDOT:PSS	3.5	2938	1.31	0.39
AgNWs-2/MXene/PEDOT:PSS	3.0	4238	1.98	0.56

3.5 空穴注入与传输特性

为了深入探究 AgNWs-2/MXene 器件性能优异的原因,制备了单空穴器件,结构为 Anode/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/NPB(50 nm)/LiF(1.2 nm)/Al(80 nm),通过空间电荷限制电流(Space charge limited current, SCLC)模型拟合计算空穴迁移率,该理论表示为:

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{E^2}{L} \quad (3)$$

其中 J 为电流密度, ε_0 为真空介电常数(8.85×10^{-14} F/cm), ε_r 为介电常数(3.0), μ 为载流子迁移率, E 为电场, $E=V/L$, L 为薄膜厚度(有机层厚度 140 nm)^[34-35]。载流子迁移率 μ 与电场 E 的关系可通过 Poole-Frenkel 公式拟合:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (4)$$

其中 μ_0 是零场载流子迁移率, β 是普尔-弗兰克尔因子。取对数得线性形式:

$$\ln \mu = \ln \mu_0 + \beta \sqrt{E} \quad (5)$$

图 6(a)展示了不同阳极结构的单空穴器件

的电流密度-电压(J-V)特性曲线。如图所示,在低电压区域(<3 V),各器件的电流密度均较小且差异不大,表明此时空穴注入主要受界面势垒控制^[36]。随着电压升高,电流密度开始呈现明显差异。在整个测试电压范围内,基于 AgNWs-2/MXene 阳极的单空穴器件始终表现出最高的电流密度,表明其空穴注入和迁移能力最强,相比之下,基于 AgNWs-1/MXene 和 ITO 阳极的器件电流密度明显较低。根据 SCLC 模型对 J-V 曲线进行拟合,得到各器件的空穴迁移率如图 6(b)所示。AgNWs-1/MXene 和 AgNWs-2/MXene 阳极器件的空穴迁移率均高于 ITO 器件,且 AgNWs-2/MXene 最高,说明 MXene 的引入显著提升了空穴注入和迁移。这一结果与 MXene 引入后的能级变化密切相关。加入 MXene 后,电极的功函数提高,缩小了与空穴传输层 NPB 最高占据分子轨道能级(Highest occupied molecular orbital, HOMO)之间的空穴注入势垒,有利于空穴从阳极向有机层的有效注入,从而提高了空穴迁移率。

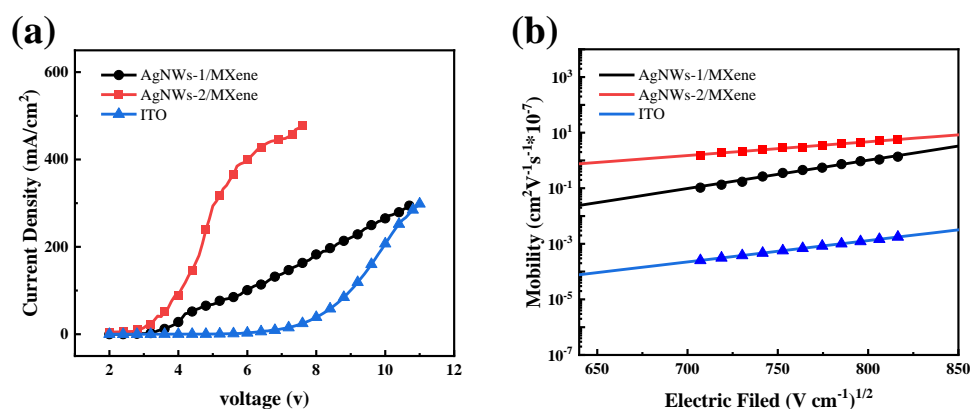


图6 不同复合电极的(a)单空穴器件J-V曲线和(b)载流子迁移率

Fig. 6 Different composite electrodes: (a) J-V curves of hole-only devices; (b) Carrier mobility

4 结 论

本文采用溶液加工法成功制备了 AgNWs/MXene 复合柔性透明电极。实验结果表明,经氩等离子体处理与 MXene 修饰后,复合电极方阻低至 18.2 Ω /sq,透过率高达 91.2%,表明氩等离子体焊接与 MXene 网格填充的协同作用有效降低了方阻。复合电极展现出较好的机械柔韧性(1000 次弯折后方阻增幅 < 10%)和环境稳定性(空气中放置 240 h 后方阻增幅 < 20%)。引入 PEDOT:PSS

作为顶层修饰层后,电极 RMS 降至 4.4 nm,说明逐层修饰策略可有效改善表面形貌。将其作为阳极应用于 FOLED 器件,启亮电压为 3.0 V,亮度达 4238 cd/m²,外量子效率达 0.56%,电流效率达 1.98 cd/A。在 1000 次弯折后器件亮度保持率达 87.9%,显著优于 ITO 器件。该工作不仅为替代传统 ITO 电极提供了可行的技术方案,也为下一代可穿戴显示与照明器件中高性能柔性透明电极的开发提供了一套可参考的制备工艺与性能优化策略。

参 考 文 献:

- [1] CHO E H, KIM Y W, SIM J, *et al.* Recent advances in flexible and wearable OLEDs for biomedical applications: a review [J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(21): 8862-8894.
- [2] DU M, YANG Z, MIAO Y, *et al.* Facile Nanowelding Process for Silver Nanowire Electrodes Toward High-Performance Large-Area Flexible Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(42): 2404567.
- [3] RIECKHOFF S, RIESEBECK F, SOLDERA M, *et al.* Texture-Enhanced Mechanical Stability of Transparent Electrodes for Flexible Optoelectronics with Near-Infrared Response [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2025, 12(11): 2400922.
- [4] YANG J, CHANG L, ZHANG X, *et al.* Ionic Liquid-Enhanced Assembly of Nanomaterials for Highly Stable Flexible Transparent Electrodes [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 140.
- [5] WANG T, LU K, XU Z, *et al.* Recent Developments in Flexible Transparent Electrode [J]. *Crystals*, 2021, 11(5): 511.
- [6] RAVIKUMAR K, DANGATE M S. Advancements in stretchable organic optoelectronic devices and flexible transparent conducting electrodes: Current progress and future prospects [J]. *Heliyon*, 2024, 10(13): e33002.
- [7] KANG H S, KIM D H, KIM T W. Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 3885.
- [8] SHARIF P, ALEMDAR E, OZTURK S, *et al.* Rational Molecular Design Enables Efficient Blue TADF-OLEDs with Flexible Graphene Substrate [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(47): 2207324.
- [9] HE S, HONG Y, LIAO M, *et al.* Flexible sensors based on assembled carbon nanotubes [J]. *Aggregate*, 2021, 2(6): e143.
- [10] KANG H, KIM J S, CHOI S-R, *et al.* Electroplated core-shell nanowire network electrodes for highly efficient organic light-emitting diodes [J]. *Nano Convergence*, 2022, 9: 1.

-
- [11] LIU G-S, WANG T, WANG Y, *et al.* One-step plasmonic welding and photolithographic patterning of silver nanowire network by UV-programable surface atom diffusion [J]. *Nano Research*, 2021, 15(3): 2582-2591.
- [12] WANG Y, LIU Y, WANG T, *et al.* Low-temperature nanowelding silver nanowire hybrid flexible transparent conductive film for green light OLED devices [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(45): 455201.
- [13] WANG L, WANG Y, NING F, *et al.* Cross-Aligned, plasma-welded silver nanowire networks for high-performance flexible transparent electrodes [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 72: 170036.
- [14] HUSSEIN R N, GOMES T C, NG E, *et al.* Composites of Shellac and Silver Nanowires as Flexible, Biobased, and Corrosion-Resistant Transparent Conductive Electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e10375.
- [15] LI R, WANG Q, JIANG J, *et al.* Highly Stable Silver Nanowire Plasmonic Electrodes for Flexible Polymer Light-Emitting Devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(24): 31419-31427.
- [16] WANG C, SONG B, ZHAI X, *et al.* Cross-alignment of silver nanowires network for efficient nanowelding [J]. *Nanotechnology*, 2025, 36(10): 105301.
- [17] WAN F, HE H, ZENG S, *et al.* Silver nanowire network for flexible transparent electrodes based on spray coating at a low DC electric field and plasma treatment [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(32): 325302.
- [18] YANG Z, GUO Y, GUO W, *et al.* MXene/AgNWs/MXene Sandwich-Structured Transparent Electrode for High-Performance Flexible OLEDs [J]. *Small*, 2025, 21(14): 2409621.
- [19] YADAV M, KUMAR M, SHARMA A. Review of Ti3C2Tx MXene Nanosheets and their Applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(9): 9847-9867.
- [20] JIANG W, LEE S, ZHAO K, *et al.* Flexible and Transparent Electrode of Hybrid Ti3C2Tx MXene - Silver Nanowires for High-Performance Quantum Dot Light-Emitting Diodes [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 9203-9213.
- [21] CAO F, YOU M, KONG L, *et al.* Mixed-Dimensional MXene-Based Composite Electrodes Enable Mechanically Stable and Efficient Flexible Perovskite Light-Emitting Diodes [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(10): 4246-4252.
- [22] CHOI B, LEE B W, NGUYEN D N, *et al.* Patterned flexible Silver Nanowire/2D MXene transparent conducting electrode for organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2024, 133: 107112.
- [23] KIM A, WON Y, WOO K, *et al.* Highly Transparent Low Resistance ZnO/Ag Nanowire/ZnO Composite Electrode for Thin Film Solar Cells [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1081-1091.
- [24] LI J, TAO Y, CHEN S, *et al.* A flexible plasma-treated silver-nanowire electrode for organic light-emitting devices [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16468.
- [25] LIU J, GE Y, ZHANG D, *et al.* Plasma Cleaning and Self-Limited Welding of Silver Nanowire Films for Flexible Transparent Conductors [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(2): 1664-1671.
- [26] KUROSAWA Y, MURAKAMI T, TAKAHASHI T, *et al.* Coverage Performance of PEDOT:PSS Against Particles on a Substrate for OLEDs [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(5): 2201695.
- [27] CHEN W, ZHANG R, YANG X, *et al.* A 1D:2D structured AgNW:MXene composite transparent electrode with high mechanical robustness for flexible photovoltaics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(22): 8625-8633.
- [28] CHENG Z, CUI F, YAO Y, *et al.* Design of Soft/Hard Interfaces with Stress Variation for Improved Sodium Ion Storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(33): 2424000.
- [29] WANG P, ZHANG C, WU M, *et al.* Scalable Solution-Processed Fabrication Approach for High-Performance Silver Nanowire/MXene Hybrid Transparent Conductive Films [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1360.
- [30] KONG W, LU X, TAN K, *et al.* Controlling electrode-potential distribution to enable oxidation stability of MXene-based CDI desalination cells [J]. *Water Research*, 2025, 284: 123948.
- [31] CRÉPELLIÈRE J, HACHEMI MEL, MENGUELTI K, *et al.* Haze factor of silver nanowires in variable refractive index environment: experimental and simulation approaches [J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(37): 375703.
- [32] SORAYAIE P, HAJSHAHVALADI L, KOLAHDOUZ M, *et al.* Design optimization for manufacturing polymer microring lasers: Focus on surface scattering losses [J]. *Optics & Laser Technology*, 2025, 182: 112101.
- [33] YANG J, CHANG L, ZHAO H, *et al.* Multilayer ordered silver nanowire network films by self-driven climbing for large-area flexible optoelectronic devices [J]. *InfoMat*, 2024, 6(5): e12529.
- [34] LIM H, SHIN H, KIM K-H, *et al.* An Exciplex Host for Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(43): 37883-37887.

- [35] CUI D, WANG S, LI S, *et al.* Improving the performance of OLEDs by controlling the molecular orientation in charge carrier transport layers [J]. *Opt Express*, 2021, 29(11): 16845-16856.
- [36] RøHR J A. On injection in intrinsic single-carrier devices [J]. *Journal of Computational Electronics*, 2024, 23(2): 224-232.



王云龙(2002 -)山东日照人, 硕士研究生, 2024 年于聊城大学获得学士学位, 主要从事光电子器件方面研究。
E-mail: wyl1905418660@163. com



王文军(1962-), 男, 山东烟台人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 2001 年于复旦大学获得博士学位, 主要从事有机光电子材料与器件/激光技术及非线性光学等方面的研究。
E-mail: phywwang@163. com