

文章编号: 1000-7032(2021)12-1906-08

WCl₆ 掺杂 PEDOT:PSS 作为空穴注入层的高效率近紫外有机发光器件

王家兴¹, 姚登莉¹, 蔡平¹, 薛小刚¹, 刘黎明², 王立惠³, 卢宗柳³, 张小文^{1*}

(1. 桂林电子科技大学 广西电子信息材料构效关系重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 电子科技大学中山学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分室, 广东 中山 528402;

3. 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 广西超硬材料重点实验室,

桂林市微电子元件电极材料与生物纳米材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 紫外有机发光器件(OLED)的宽带隙发光分子限制了空穴注入效率,从而导致载流子复合低效,器件发展受限。可溶液处理工艺兼顾了低成本、高可控性及规模生产的时代特色。本文报道了利用溶液法制备的 WCl₆ 及其与聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸掺杂复合物(PEDOT:PSS + WCl₆)调控近紫外 OLED 的空穴注入特性,实现了高效率近紫外有机发光。X 射线光电子能谱、紫外-可见光吸收光谱等分析表明,WCl₆ 和 PEDOT:PSS + WCl₆ 薄膜具有优异的电子特性和光透过性。伏安特性和阻抗谱分析表明,空穴注入能力按 WCl₆、PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS + WCl₆ 的顺序依次增强。以 PEDOT:PSS + WCl₆ 作空穴注入层,2-(4-联苯)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑(PBD)作发光层,获得了最大外量子效率为 2.6%、最大辐照度为 8.05 mW/cm²、半峰宽为 45 nm、电致发光峰为 405 nm 的高效率近紫外 OLED。器件寿命测试对比结果表明,WCl₆ 掺杂 PEDOT:PSS 后器件的稳定性得到了增强。该研究结果拓展了 WCl₆ 的应用领域,对于推进高效稳定近紫外 OLED 的进一步发展具有一定的借鉴意义。

关键词: 紫外有机发光器件; WCl₆; 可溶液加工; 空穴注入; 阻抗谱

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210274

Highly Efficient Near Ultraviolet Organic Light-emitting Device Based on WCl₆ Doped PEDOT:PSS as Hole Injection Layer

WANG Jia-xing¹, YAO Deng-li¹, CAI Ping¹, XUE Xiao-gang¹,LIU Li-ming², WANG Li-hui³, LU Zong-liu³, ZHANG Xiao-wen^{1*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. Zhongshan Branch of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,

University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China;

3. Guilin Key Laboratory of Microelectronic Electrode Materials and Biological Nanomaterials,

Guangxi Key Laboratory of Superhard Materials, China Nonferrous Metal(Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin 541004, China)

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

Abstract: Wide bandgap of emissive molecule in ultraviolet organic light-emitting device (UV-OLED) restricts hole injection, which results in inefficient carrier recombination and counteracts performance promotion. Solution-processed techniques with low cost, fine tunability and high

收稿日期: 2021-08-30; 修订日期: 2021-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(62065004,52063010,51762011); 广西自然科学基金(2018GXNSFDA294002); 中山市科技项目(2019B2018); 广西重点研发计划(桂科 AB19110032); 广西研究生教育创新计划(YCSW2020162)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(62065004,52063010,51762011); Guangxi Natural Science Foundation(2018GXNSFDA294002); Science and Technology Project of Zhongshan(2019B2018); Key Research and Development Program of Guangxi(GuiKeAB19110032); Innovation Project of Guangxi Graduate Education(YCSW2020162)

throughout production meet the current requirement of manufacture. Herein, solution-processed WCl_6 and its doping composite of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) + WCl_6 are employed for tailoring hole injection of near UV-OLED, and thus achieving high efficiency. X-ray photoelectron spectroscopy and UV-visible absorption analysis show that WCl_6 and PEDOT: PSS + WCl_6 films behave exceptional electronic properties and superior optical transmittance. Current-voltage characteristics and impedance spectroscopy analysis confirm that the hole injection ability is enhanced in the order of WCl_6 , PEDOT: PSS and PEDOT: PSS + WCl_6 . Using PEDOT: PSS + WCl_6 as hole injection tailoring and 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) as emissive layer, the near UV-OLED reaches maximum external quantum efficiency of 2.6%, radiance of 8.05 mW/cm^2 , full width at half maximum of 45 nm and electroluminescent peak of 405 nm. Device aging tests indicate that WCl_6 doped PEDOT: PSS considerably enhances the stability of near UV-OLED. Our results expand the application of WCl_6 and efficient stable near UV-OLED.

Key words: ultraviolet organic light-emitting device; WCl_6 ; solution process; hole injection; impedance spectroscopy

1 引 言

有机电致发光器件 (OLED) 因其高亮度、均匀自发光、轻便柔性以及广色域显示等特点,在激发光源、化学传感器、存储器和医疗领域有着广泛的应用^[1-2]。相比于已经量产的可见光 OLED,近紫外有机电致发光器件 (NUV-OLED) 因有机发光分子带隙宽导致的载流子注入条件苛刻、发光效率低、老化速度快以及成本偏高等缺点阻滞了其实用化进程^[2-3]。在已然成熟的 OLED 阳极氧化铟锡 (ITO)、反射阴极 Al 的架构上,NUV-OLED 的载流子注入调控面临更艰难的技术壁垒。因此,探索高效、能级适中的空穴注入层 (HIL) 是发展高性能器件的重要一环。利用溶液法制备低成本 HIL,置于电极与发光层之间,组成多层结构使载流子实现梯度注入,改善了器件效率及使用寿命。发展至今,基于传统荧光分子发光的紫外 OLED 的外量子效率 (EQE) 达到 4.6%^[4]。通过器件老化机制, EQE 提升到 8.2%^[5]。基于新型热激活延迟荧光发光分子的紫外 OLED 将 EQE 提升至 9.3%^[6]。溶液法还可精准调控 HIL 的厚度以及组分掺杂比例,在低成本、大规模量产方面大显身手。目前研究较多的 HIL 包括开发过渡金属化合物或二维材料 (WO_x ^[7], MoO_x ^[8], VO_x ^[9], MoS_2 ^[10-11], WS_2 ^[11-12], TaS_2 ^[11], GO ^[13], C_3N_4 ^[14]), 使用多层涂覆叠加或 p 型掺杂复合层 (如: 聚(3,4-乙炔二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸 (PEDOT: PSS)/ MoO_x ^[4], MoO_x +

PEDOT: PSS^[15], MoS_2 + PEDOT: PSS^[10], WS_2 + PEDOT: PSS^[12]) 进行优化。 WCl_6 具有优良的溶解度和导电性,且 W 元素具有 W^{4+} 、 W^{5+} 、 W^{6+} 等多种化学价态,可以充当优异的 p 型掺杂客体,增强空穴的转移能力,从而具有较好的界面电荷转移特性,在化工材料和医药领域有广泛的应用; WCl_6 也是常用的聚合催化剂和氧化偶联剂^[16]; WCl_6 作为调控功能层在太阳能电池和半导体器件中有着优秀的载流子调节作用^[17-18]。本文详细研究了溶液法制备的 WCl_6 及其复合掺杂薄膜 (PEDOT: PSS + WCl_6) 在高效 NUV-OLED 中的空穴注入调控作用。以 2-(4-联苯)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑 (PBD) 荧光分子为发光层、PEDOT: PSS + WCl_6 为 HIL 的 NUV-OLED 的最大 EQE 达到了 2.6%,最大发光强度为 8.05 mW/cm^2 ,电致发光 (EL) 峰位于 405 nm 处,半峰宽 (FWHM) 为 45 nm。该性能也是目前基于 PBD 近紫外有机发光的较优值。该研究结果促进了高效 NUV-OLED 的发展,也拓宽了金属氯化物的应用范围。

2 实 验

2.1 前驱体溶液合成

将 WCl_6 粉末 (>99.9%, Acros organics) 溶于无水乙醇中。在大气环境中,100 r/min 转速下,常温搅拌 30 s,搅拌溶解均匀得到浅黄色的 WCl_6 乙醇溶液 (如图 1 所示)。将所得溶液放入干燥 N_2 手套箱中保存备用。

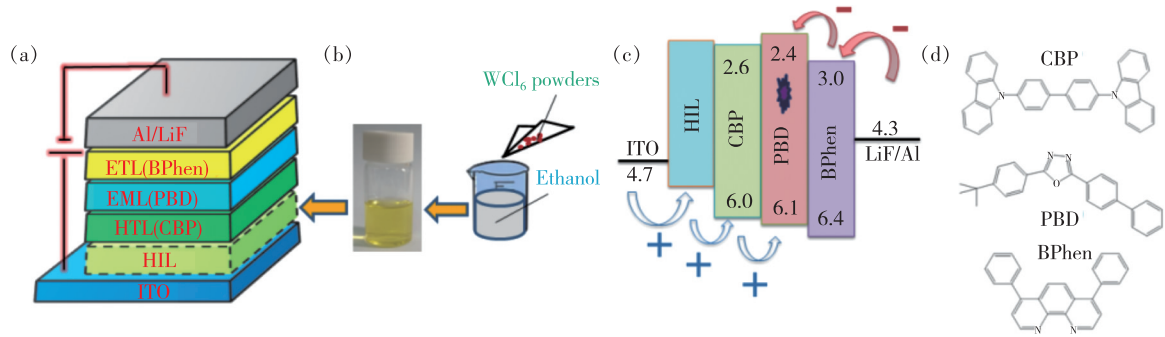


图 1 (a) 器件结构示意图; (b) WCl_6 溶液合成及其成品; (c) 器件能级匹配图; (d) CBP、PBD 和 BPhen 分子结构图。
Fig. 1 (a) Schematic device structure. (b) Synthesis process of WCl_6 ethanol solution. (c) Energy alignment of NUV-OLED. (d) Molecular structures of CBP, PBD and BPhen.

2.2 器件制备

ITO 玻璃经常规化学清洗、紫外光-臭氧照射后,将 WCl_6 乙醇溶液、PEDOT:PSS (AI-4083, Heraeus) 或 PEDOT:PSS + WCl_6 旋涂在 ITO 阳极上,在空气中退火后获得相应的 HIL。继而在真空为 10^{-4} Pa 的蒸镀室中沉积 4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)、PBD、4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(BPhen) 等有机功能层,分别作为空穴传输层(HTL)、发光层(EML)和电子传输层(ETL)。器件有源发光面积为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,器件结构、能级匹配及有机分子结构如图 1 所示。为了研究不同的 HIL 对器件光电性能的影响,设计了一系列 NUV-OLED 器件,如下所示:

器件 W1: ITO/ WCl_6 (0.2 mg/mL)/CBP (30 nm)/PBD (35 nm)/BPhen (110 nm)/LiF (2 nm)/Al (100 nm);

器件 W2: ITO/ WCl_6 (0.5 mg/mL)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 W3: ITO/ WCl_6 (1 mg/mL)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 W4: ITO/ WCl_6 (3 mg/mL)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 P: ITO/PEDOT:PSS/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 PC: ITO/PEDOT:PSS + C_2H_5OH (1:1)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 PW1: ITO/PEDOT:PSS + WCl_6 (1:2)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 PW2: ITO/PEDOT:PSS + WCl_6 (1:1)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 PW3: ITO/PEDOT:PSS + WCl_6 (3:1)/

CBP/PBD/BPhen/LiF/Al;

器件 PW4: ITO/PEDOT:PSS + WCl_6 (5:1)/CBP/PBD/BPhen/LiF/Al。

2.3 性能表征

用 X 射线光电能谱(XPS)分析元素种类和价态。用 PerkinElmer Lambda 365 紫外-可见分光光度计测定紫外-可见光吸收光谱。用 Keithley 2400 源表和海洋光学 Maya2000Pro 光谱扫描计测试电流密度(J)、电压(V)、发光强度(R)和 EL 光谱。用 Agilent 4294A 阻抗抗仪测量单空穴器件(HOC)的阻抗-电压(Z - V)、相角-电压(Φ - V)和电容-电压(C - V)转变曲线。

3 结果与讨论

WCl_6 与 PEDOT:PSS + WCl_6 薄膜的 W、C 和 O 元素的 XPS 分析如图 2 所示。图 2(a)~(b) 是 WCl_6 与 PEDOT:PSS + WCl_6 薄膜的 W4f 谱, W 元素存在 W^{5+} 和 W^{6+} 两种价态,且 W4f 分裂为 $W4f_{7/2}$ 和 $W4f_{5/2}$ 轨道。 W^{5+} 的特征峰对应结合能 ~ 35.6 eV 和 ~ 37.8 eV 处, W^{6+} 的特征峰对应结合能 ~ 36.2 eV 和 ~ 38.4 eV 处。从图中可以看出 WCl_6 与 PEDOT:PSS + WCl_6 退火后,都出现了 W^{5+} 信号,表明 WCl_6 向 WO_x ($x < 3$) 转化,即部分 W^{6+} 在退火后价态发生转变。在掺杂的复合薄膜中, PEDOT:PSS 的酸性(H^+) 还会进一步将部分 W^{6+} 还原成为 W^{5+} , 故 PEDOT:PSS + WCl_6 薄膜中 W^{5+} 所占比例更大^[8]。图 2(c)、(d) 显示了 WCl_6 与 PEDOT:PSS + WCl_6 薄膜中 C 元素的精细谱。C1s 除了在结合能 ~ 284.8 eV 显示谱峰外,在 ~ 286.2 eV 处还有一个肩峰,对应于 C—O 键^[19]。图 2(e)~(f) 表

示的是 $\text{O}1\text{s}$ 谱。 WCl_6 与 PEDOT: PSS + WCl_6 有两个相同谱峰, 位于 ~ 530.8 eV 对应的是 WO_3 中的氧离子, 而位于 ~ 532.2 eV 对应的是吸附氧^[14]。进一步分析还可以看出, WCl_6 中位于 ~ 530.8 eV 谱峰的信号强度明显增加, 表明 WCl_6 的表面更

容易氧化形成 WO_3 , 而 WCl_6 掺杂在 PEDOT: PSS 中, 暴露在样品表面的 W 元素含量较少, 因此掺杂体中的 WO_3 含量更少。此外, 在 PEDOT: PSS + WCl_6 中还存在一个位于 ~ 533.6 eV 的肩峰, 这是来源于 PEDOT: PSS 长链中的氧^[19]。

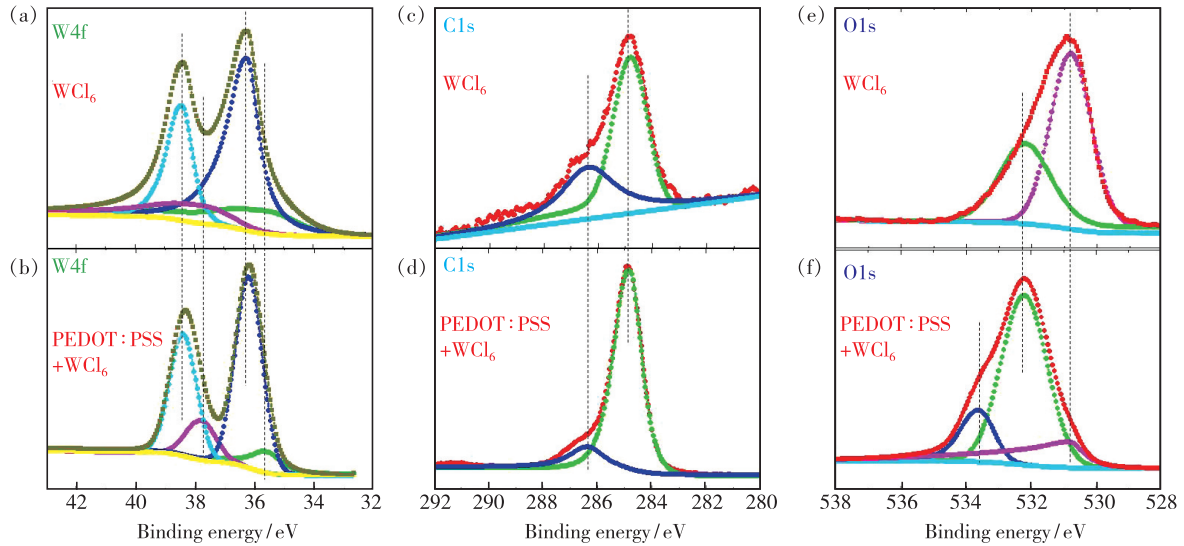


图 2 WCl_6 与 PEDOT: PSS + WCl_6 薄膜的 W4f((a) ~ (b))、Cl1s((c) ~ (d)) 和 O1s((e) ~ (f)) 谱。

Fig. 2 Core level spectra of W4f((a) ~ (b)), Cl1s((c) ~ (d)) and O1s((e) ~ (f)) for WCl_6 and PEDOT: PSS + WCl_6 films.

各 HIL 对应的 NUV-OLED 的光电性能总结在表 1 中, 对应的 J - V - R 和 EL 谱如图 3 所示。对比可以看出, 当 WCl_6 溶液为 0.5 mg/mL、80 °C 退火处理成膜后, 器件 (W2) 获得了较好的性能, EQE 值为 1.8% @ 9.71 mA/cm², 辐照度为 6.19 mW/cm² @ 15.5 V, 优于其他浓度 WCl_6 作 HIL 的

器件。PEDOT: PSS 与乙醇共掺 (器件 PC) 对器件性能稍有改善, 但效果并不明显, 故排除乙醇溶剂的影响。在以 PEDOT: PSS + WCl_6 作为 HIL 时, WCl_6 溶液的浓度选定为 0.5 mg/mL。进一步通过优化掺杂比例提高器件性能。实验结果表明, 当掺杂比例 PEDOT: PSS + WCl_6 = 3:1 时, 器件具

表 1 WCl_6 、PEDOT: PSS、PEDOT: PSS + WCl_6 为 HIL 时 NUV-OLED 的性能参数总结

Tab. 1 Some electro-optical properties of NUV-OLEDs with HILs of WCl_6 , PEDOT: PSS and PEDOT: PSS + WCl_6

器件编号	HIL	退火温度/°C	最大 EQE/	最大辐照度/ (mW · cm ⁻²)	EL 峰/nm	FWHM/nm
W1	WCl_6 (0.2 mg/mL)	80	1.55% @ 6.93 mA/cm ²	3.8 @ 16 V	405	54
W2	WCl_6 (0.5 mg/mL)	80	1.8% @ 9.71 mA/cm ²	6.19 @ 15.5 V	404	54
W3	WCl_6 (1 mg/mL)	80	1.76% @ 6.51 mA/cm ²	6.0 @ 15.5 V	401	58
W4	WCl_6 (3 mg/mL)	80	1.5% @ 41.43 mA/cm ²	5.4 @ 15.5 V	405	54
P	PEDOT: PSS	120	1.88% @ 1.1 mA/cm ²	2.02 @ 13.5 V	403	49
PC	PEDOT: PSS + C ₂ H ₅ OH = 1:1	120	2.02% @ 1.07 mA/cm ²	4.87 @ 13 V	403	49
PW1	PEDOT: PSS + WCl_6 = 1:2	100	2.21% @ 3.38 mA/cm ²	6.98 @ 15.5 V	405	43
PW2	PEDOT: PSS + WCl_6 = 1:1	100	2.46% @ 3.46 mA/cm ²	7.80 @ 14.5 V	404	45
PW3	PEDOT: PSS + WCl_6 = 3:1	100	2.60% @ 5.81 mA/cm ²	8.05 @ 14.5 V	405	45
PW4	PEDOT: PSS + WCl_6 = 5:1	100	2.25% @ 1.87 mA/cm ²	6.40 @ 15.5 V	405	44

有最大 EQE 值 2.60% @ 5.81 mA/cm², 比 WCl₆ (器件 W2, 1.8%) 和 PEDOT:PSS (器件 P, 1.88%) 作 HIL 的 NUV-OLED 分别提高了 44.4% 和 38.3%, 略优于 WO_x + PEDOT:PSS (对应器件最大 EQE 为 2.3%^[20])、WS₂ + PEDOT:PSS (对应器件最大 EQE 为 2.1%^[12]) 和 Li₂CO₃ (对应器件最大 EQE 为 2.4%^[21]) 调控载流子注入特性的 NUV-OLED 器件。这也是目前报道的基于 PBD 做发光层、ITO 做透明阳极这一结构 NUV-OLED

器件的最高效率值。基于 PEDOT:PSS + WCl₆ = 3:1 调控空穴注入的 NUV-OLED 的最大辐照度达到了 8.05 mW/cm²@14.5 V, EL 峰位于 405 nm, FWHM 为 45 nm。图 3(d) 是不同 HIL 器件的 EL 光谱, 各器件的主发光峰位于 403 ~ 405 nm 处, 来自于有机分子 PBD 的近紫外发射。EL 谱中观察到的微弱肩峰以及光谱形状和半峰宽等细微差别, 主要是来自界面激基复合物甚至毗邻的有机功能层发光所致。

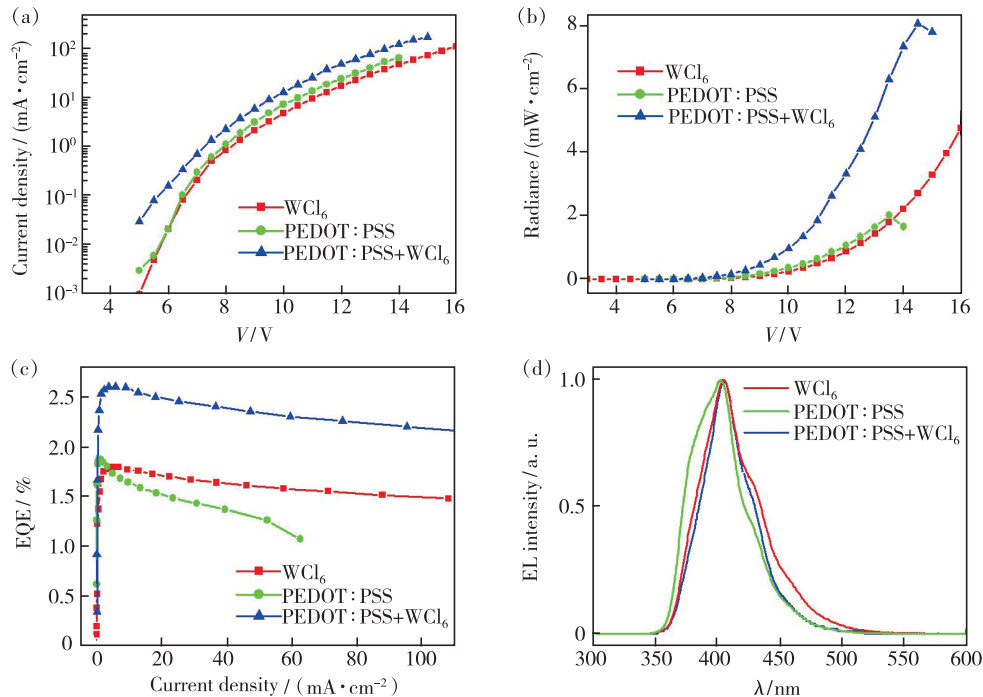


图 3 WCl₆ (0.5 mg/mL)、PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS + WCl₆ (3:1) 为 HIL 的 NUV-OLED 器件的 J - V (a)、 R - V (b)、EQE- J (c) 和 EL 光谱 (d)。

Fig. 3 J - V (a), R - V (b), EQE- J (c) and EL spectra (d) of NUV-OLEDs with HILs of WCl₆ (0.5 mg/mL), PEDOT:PSS and PEDOT:PSS + WCl₆ (3:1).

为比较不同 HIL 的空穴注入能力, 制备了一系列 HOC 器件 (器件 HW、HP 和 HPW) 并进行伏安特性 (I - V) 和阻抗谱分析。

器件 HW: ITO/WCl₆ (0.5 mg/mL)/CBP (120 nm)/Al (100 nm);

器件 HP: ITO/PEDOT:PSS/CBP/Al;

器件 HPW: ITO/PEDOT:PSS + WCl₆ (3:1)/CBP/Al。

图 4(a) 显示了器件 HW、HP 和 HPW 的 I - V 特性曲线。可以看出, 相同电压条件下, 器件 HPW 的电流最大, 器件 HW 的电流最小, 可知功能层 PEDOT:PSS + WCl₆ 的空穴注入能力最强。图 4(b) ~ (c) 分别是 Z - V 和 Φ - V 曲线, 当电压较

小时, 器件都呈现高阻状态 (约 $10^5 \Omega$) 和近 -90° 的相角, 表明器件在该电压条件下为绝缘状态; 随着电压升高, 阻抗和相角开始转变, 从高阻抗值到低阻抗值的转变特征电压按器件 HPW、HP 和 HW 的顺序逐渐增大。相应的 Φ - V 曲线中 $-90^\circ \sim 0^\circ$ 相角转变特征电压以及 C - V 曲线电容峰值转变特征电压 (如图 4(d) 中箭头标识) 也遵循相同的顺序。这表明各 HOC 器件由不导电状态过渡到半导体状态的转变电压依次上升^[2,4,8]。综合 I - V 、 Z - V 、 Φ - V 和 C - V 曲线分析, PEDOT:PSS + WCl₆ 具有最强的空穴注入能力, 其次依次为 PEDOT:PSS 和 WCl₆。

WCl₆、PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS + WCl₆ 薄

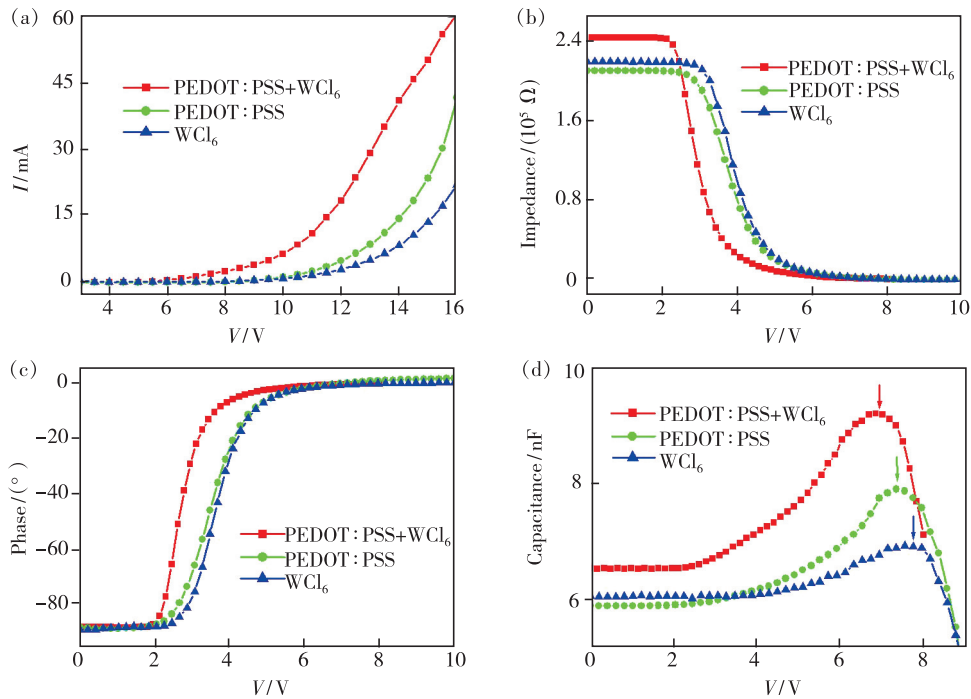


图 4 以 WCl_6 (0.5 mg/mL) (器件 HW)、PEDOT: PSS (器件 HP) 和 PEDOT: PSS + WCl_6 = 3:1 (器件 HPW) 作空穴注入调控 HOC 的 I - V (a)、 Z - V (b)、 Φ - V (c) 和 C - V (d) 特性曲线。

Fig. 4 I - V (a), Z - V (b), Φ - V (c) and C - V (d) characteristics of HOCs with HILs of WCl_6 (0.5 mg/mL) (Device HW), PEDOT: PSS (Device HP) and PEDOT: PSS + WCl_6 = 3:1 (Device HPW).

膜在 350 ~ 700 nm 波长范围的吸收光谱如图 5(a) 所示, 表明这些薄膜在近紫外波段的光吸收很弱, 有利于近紫外光从发光层逃逸发射。PEDOT: PSS + WCl_6 和 PEDOT: PSS 的吸收光谱差异极小, 这也进一步说明了 WCl_6 在 PEDOT: PSS 中具有良好的分散性和均匀性。

在大气环境中未封装条件下, 对 WCl_6 、PEDOT: PSS 和 PEDOT: PSS + WCl_6 作 HIL 的 NUV-OLED 器件进行寿命测试, 结果如图 5(b) 所示。

基于 WCl_6 和 PEDOT: PSS 的器件, 高发光强度持续时间较短。可能原因是 WCl_6 具有氧化性, PEDOT: PSS 具有酸性, 在 ITO 电极以及相邻有机功能层缺陷态较多, 容易出现漏电流导致器件寿命较短。基于 PEDOT: PSS + WCl_6 掺杂层的器件老化速度显著降低, 寿命有一定的改善。这可能是掺杂后溶液的稀释作用以及 PEDOT: PSS 长链与 W^{6+} 的结合^[20] 改善了与相邻功能层的界面特性, 使器件稳定性得以提高。

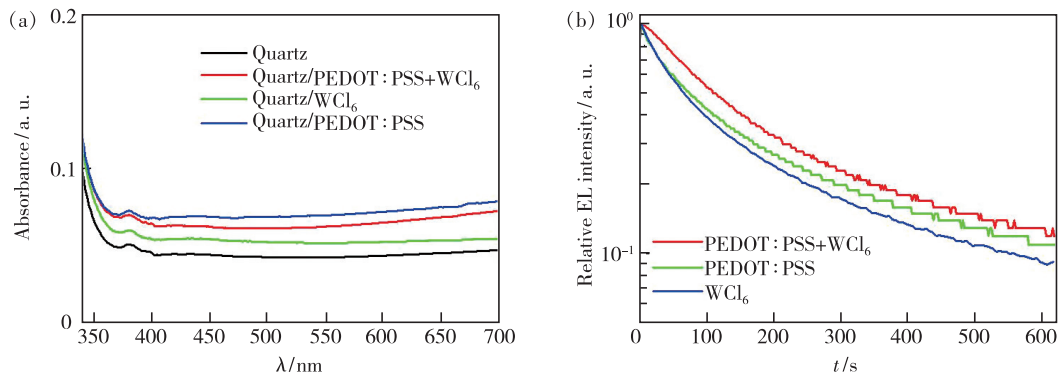


图 5 (a) WCl_6 (0.5 mg/mL)、PEDOT: PSS 和 PEDOT: PSS + WCl_6 (3:1) 的紫外-可见光吸收光谱; (b) 以 WCl_6 (0.5 mg/mL)、PEDOT: PSS 和 PEDOT: PSS + WCl_6 (3:1) 作 HIL 的 NUV-OLED 器件的发光寿命测试。

Fig. 5 (a) UV-visible absorption spectra of WCl_6 (0.5 mg/mL), PEDOT: PSS and PEDOT: PSS + WCl_6 (3:1) films. (b) Lifetime measurements of NUV-OLEDs with HILs of WCl_6 (0.5 mg/mL), PEDOT: PSS and PEDOT: PSS + WCl_6 (3:1).

4 结 论

本文通过溶液法制备了 WCl_6 、PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS + WCl_6 , 并在 NUV-OLED 器件中充当 HIL 调控器件的光电性能。器件光电性能和发光寿命测试表明, 以 PEDOT:PSS + WCl_6 作 HIL、PBD 为近紫外发光层, 获得了 EQE 为 2.6%、辐照度为 8.05 mW/cm^2 、FWHM 为 45 nm、EL 峰为 405 nm 的 NUV-OLED 器件。同时, 器件的寿命和稳定性也得到了进一步的改善。紫外-可见光

吸收光谱表明 HIL 薄膜具有良好的近紫外光透过性。HOC 器件的 I - V 、 Z - V 、 Φ - V 和 C - V 测试结果显示, 各 HIL 的空穴注入能力按 WCl_6 、PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS + WCl_6 的顺序逐渐增强, PEDOT:PSS + WCl_6 优异的空穴注入调控实现了高效率 NUV-OLED 器件。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210274>.

参 考 文 献:

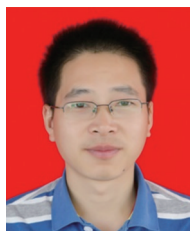
- [1] 苏仕健. 新一代有机电致发光材料与器件 [J]. 科学通报, 2016,61(32):3448-3452.
SU S J. A new generation of organic light-emitting materials and devices [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2016,61(32):3448-3452. (in Chinese)
- [2] CHEN M Y, LIAO Y J, LIN Y, *et al.* Progress on ultraviolet organic electroluminescence and lasing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(42):14665-14694.
- [3] 连加荣, 曾鹏举. 紫外有机电致发光材料的研究进展 [J]. 现代显示, 2010(11):35-39.
LIAN J R, ZENG P J. Research progress in ultraviolet organic light-emitting materials [J]. *Adv. Disp.*, 2010(11):35-39. (in Chinese)
- [4] ZHANG X W, YOU F J, LIU S Q, *et al.* Exceeding 4% external quantum efficiency in ultraviolet organic light-emitting diode using PEDOT:PSS/ MoO_x double-stacked hole injection layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017,110(4):043301-1-4.
- [5] LI D L, YUAN Y F, XU J W, *et al.* Giant enhancement of external quantum efficiency in near-UV organic light-emitting diodes *via* device aging and impedance spectroscopy analysis [J]. *Phys. Status Solidi RRL*, 2021,15(6):2100041.
- [6] LUO Y J, LI S B, ZHAO Y H, *et al.* An ultraviolet thermally activated delayed fluorescence OLED with total external quantum efficiency over 9% [J]. *Adv. Mater.*, 2020,32(32):2001248-1-5.
- [7] LI W S, ZHANG Y, ZHENG Q H, *et al.* Solution-processed WO_x hole injection layer for efficient fluorescent blue organic light-emitting diode [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2018,18(5):583-589.
- [8] ZHANG X W, YOU F J, ZHENG Q H, *et al.* Solution-processed MoO_x hole injection layer towards efficient organic light-emitting diode [J]. *Org. Electron.*, 2016,39:43-49.
- [9] MEYER J, HAMWI S, KRÖGER M, *et al.* Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2012,24(40):5408-5427.
- [10] ZHANG X W, LI W S, LING Z T, *et al.* Facile synthesis of solution-processed MoS_2 nanosheets and their application in high-performance ultraviolet organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(4):926-936.
- [11] KIM C, NGUYEN T P, VAN LE Q, *et al.* Performances of liquid-exfoliated transition metal dichalcogenides as hole injection layers in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015,25(28):4512-4519.
- [12] WANG H H, LI D L, YUAN Y F, *et al.* Solution-processed WS_2 and its doping in PEDOT:PSS for tailoring hole injection in near ultraviolet organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Opt.*, 2021,60(9):2610-2615.
- [13] SHI S W, SADHU V, MOUBAH R, *et al.* Solution-processable graphene oxide as an efficient hole injection layer for high luminance organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1(9):1708-1712.
- [14] ZHANG X W, ZHENG Q H, TANG Z Y, *et al.* Tunable hole injection of solution-processed polymeric carbon nitride towards efficient organic light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018,112(8):083302-1-4.
- [15] ZHENG Q H, YOU F J, XU J W, *et al.* Solution-processed aqueous composite hole injection layer of PEDOT:PSS + MoO_x for efficient ultraviolet organic light-emitting diode [J]. *Org. Electron.*, 2017,46:7-13.
- [16] DOLCI S, MARCHETTI F, PAMPALONI G, *et al.* A systematic study on the activation of simple polyethers by MoCl_5 and

- WCl_6 [J]. *Dalton Trans.*, 2010, 39(22): 5367-5376.
- [17] WU H S, ZHAO X W, WU Y Z, *et al.* Improving CNT-Si solar cells by metal chloride-to-oxide transformation [J]. *Nano Res.*, 2020, 13(2): 543-550.
- [18] ZHAN T, REN P, HUANG X F, *et al.* A solution-processed, ultraviolet-irradiation-derived WO_3 film as anode interface layer for high-performance non-fullerene organic solar cells [J]. *Solar Energy*, 2021, 216: 211-216.
- [19] SCHAARSCHMIDT A, FARAH A A, ABY A, *et al.* Influence of nonadiabatic annealing on the morphology and molecular structure of PEDOT-PSS films [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(28): 9352-9355.
- [20] YUAN Y F, ZHANG X W, LI D L, *et al.* Tailoring hole injection of sol-gel processed WO_x and its doping in PEDOT: PSS for efficient ultraviolet organic light-emitting diodes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(23): 13214-13222.
- [21] YAO D L, WANG J X, LI D L, *et al.* Facilely solution-processed lithium carbonate for tailoring electron injection in high-performance inverted near-UV organic light-emitting diodes [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2021, 218(17): 2100222.



王家兴(1997 -),男,安徽宿州人,硕士研究生,2019年于安徽理工大学获得学士学位,主要从事紫外有机发光器件的研究。

E-mail: 2741882146@qq.com



张小文(1977 -),男,湖南邵阳人,博士,教授,2010年于上海大学获得博士学位,主要从事有机发光材料与器件、量子点器件的研究。

E-mail: zhang-xiaowen@163.com