

金纳米粒子增强钙钛矿的荧光发射

吴小龔¹, 熊自阳², 吴凌远¹, 李阳龙¹, 付 博¹, 刘国栋¹, 王伟平¹, 陈 平^{2*}

¹ 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900;

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

摘要 有机-无机杂化钙钛矿材料在钙钛矿发光二极管(PeLEDs)和激光器等光电器件中得到了新的应用,如何进一步提高钙钛矿薄膜的发光效率是目前的研究热点。将 20 nm 粒径的金纳米粒子(Au NPs)掺杂至界面层 PEDOT:PSS 中,可使以甲胺铅溴盐($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)薄膜为发光层的荧光强度提升了 2.7 倍。研究表明,Au NPs 的引入有效增强了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收,并提高了激子的辐射跃迁速率。同时,结合光学仿真进行分析,发现 Au NPs 的近场和远场表面等离子体均与钙钛矿薄膜吸收/发射区域有效耦合,从而最大程度地提高发光效率。提出利用 Au NPs 的近场和远场复合表面等离子体效应可最大程度地提高钙钛矿薄膜的荧光发射效率,该研究对制备高效率 PeLEDs 和激光器等提供了重要的理论指导和技术支持。

关键词 表面光学; 有机-无机杂化钙钛矿; 金纳米粒子; 表面等离子体

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0924001

Enhancing Perovskite Fluorescence Emission by Gold Nanoparticles

Wu Xiaoyan¹, Xiong Ziyang², Wu Lingyuan¹, Li Yanglong¹, Fu Bo¹,
Liu Guodong¹, Wang Weiping¹, Chen Ping²

¹ *Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China;*

² *Ministry of Education Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Ministry of Education, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*

Abstract Organic-inorganic hybrid perovskite has been attracted increasing attention in perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) and lasers. How to improve the luminous efficiency of perovskite film is a hot topic. Gold nanoparticles (Au NPs) with diameter of 20 nm are doped into PEDOT:PSS. The emission intensity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ film increases 2.7-fold when the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ film is used as the luminescent layer. The results show that, the absorption of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ film and the radiation transition rate of excitons are improved when Au NPs are introduced. The results of the analysis combined with optical simulation show that the near-field and far-field surface plasmons of Au NPs can both coupling with absorption and emission areas of perovskite film, and the maximize luminous efficiency can be obtained. The luminous efficiency of perovskite film can be improved at the greatest extent by comprehensive surface plasmons of Au NPs in near field and far field, which can provide important theoretical direction and technical support in the fabrications of high efficiency PeLEDs and lasers.

Key words optics at surfaces; organic-inorganic hybrid perovskite; gold nanoparticles; surface plasmons

OCIS codes 240.6680; 260.5740; 300.2530; 300.6280

1 引 言

作为光伏领域最具有竞争力的材料之一,有机-无机杂化钙钛矿近几年引起了科学家们的广泛关注。一方面,钙钛矿光伏电池的效率得到迅速提高,能量转换效率已经在短短几年内从 3.8%^[1] 提高到 20% 以

收稿日期: 2017-04-13; **收到修改稿日期:** 2017-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(11602243,11504300)、国家自然科学基金委员会/中国工程物理研究院“NSAF”联合基金(U1630125)、重庆市基础与前沿研究计划(cstc2015jcyjA50002)

作者简介: 吴小龔(1988—),男,博士,助理研究员,主要从事光电功能材料与器件方面的研究。

E-mail: wuxiaoyan1219@sina.cn

* **通信联系人.** E-mail: chenping206@126.com

上^[2],2013年钙钛矿光伏电池被评为国际十大科技进步之一,并在下一代新能源产业中展现出了广阔的应用前景;另一方面,钙钛矿材料也具备非常理想的光致发光和电致发光特性:1)缺陷密度低(仅约为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$);2)光吸收能力强(在300~800 nm波段内的吸收率约为 $5.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$);3)发光效率高(荧光量子效率大于70%);4)能带可调(1.48~2.23 eV);5)双极载流子传输性能及迁移率高(约为 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);6)扩散距离长(0.1~3 μm)^[3-5]。因此,相比于传统的有机半导体材料,有机-无机杂化钙钛矿材料有望在钙钛矿发光二极管^[6-7]和激光器件^[8-9]中得到更为广泛的应用。理论上,无论是PeLEDs还是激光器件,其发光效率都正比于发光层薄膜的光致发光(PL)效率,因此提高薄膜的PL效率至关重要。提高薄膜的PL效率不仅需要钙钛矿材料进行进一步的结构设计与改进,还需要从器件制备方法方面来提高其发光效率。

金属纳米粒子具有特殊的体积效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等诸多材料不具备的光学特性,能显著提升光电器件的性能^[10-15]。金属纳米粒子应用于光电器件的优势在于:1)合成方法简便性^[16];2)纳米结构多样性^[17];3)对器件修饰易操作性^[10];4)对器件光电性能增强可控性^[12-13]。目前金属纳米粒子在光电器件中的应用研究逐渐成为国内外研究的热点。通过分析可知,吸收和发射是PL的基本过程,根据现有理论,金属纳米粒子可提高荧光团的吸收和发射效率^[18-22],因此从原理上分析可知,金属纳米粒子可增强钙钛矿薄膜的荧光发射。基于该研究思想,利用经典的Frens法合成了粒径为20 nm的金纳米粒子(Au NPs),然后按一定的比例掺杂至界面层(聚合物混合物PEDOT:PSS)中,甲胺铅溴盐($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)薄膜的荧光强度明显增强。研究表明,Au NPs的引入有效增强了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜对光的吸收,同时提高了激子的辐射跃迁速率,从而增强荧光发射强度。结合光学仿真模拟结果,将所得结果归因于Au NPs的近场和远场复合表面等离激元效应。本文提出利用Au NPs的近场和远场复合表面等离激元提高钙钛矿材料的发光效率,Au NPs制备工艺简单、高效,该研究为将来制备高效率、低成本的PeLEDs和激光器件提供了理论基础和技术支持。

2 样品制备与实验设备

2.1 Au NPs的合成

采用经典的Frens法制备粒径为20 nm的水溶性Au NPs^[23]。具体的制备过程为:1)将氯金酸(HAuCl_4)配制成浓度为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,取100 mL水溶液并将其加热至沸腾;2)在剧烈搅拌情况下加入1 mL质量分数为5%的柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液;3)继续加热,待煮沸约15 min,观察到溶液颜色由淡黄色变成灰色,继而变为黑色,最终转变为稳定的酒红色,整个颜色转变过程约2~3 min;4)停止加热,持续搅拌溶液并将其冷却至室温,即可得到所需尺寸的Au NPs。

2.2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液的配制

将西安宝莱特光电科技有限公司生产的甲基溴化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$,纯度大于99.5%)和溴化铅(PbBr_2 ,纯度大于99.5%)以物质的量比为1.5:1混合溶解于二甲基甲酰胺溶剂中,室温下搅拌12 h后形成质量分数为40%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液。将甲苯溶剂逐滴加入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液,直至饱和。继续搅拌3 h,得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前驱体溶液。其中,甲苯作为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的反溶解溶剂,可以加快 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的结晶速率,从而改善钙钛矿薄膜的成膜质量。

2.3 石英/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 器件的制备与表征

采用的器件结构为石英/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 。首先,洁净的石英经等离子体处理5 min,在其表面旋涂PEDOT:PSS,然后将其加热至约150 $^\circ\text{C}$,并持续加热20 min;接着将石英转入手套箱内,以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液60 s,在80 $^\circ\text{C}$ 温度下加热20 min;最后进行器件的封装。Au NPs溶液和钙钛矿薄膜的吸收由紫外分光光度计(型号UV-2600,SHIMADZU公司,日本)测得,钙钛矿薄膜的荧光光谱由荧光分光光度计(型号F-2500,Hitachi公司,日本)测得,钙钛矿薄膜的荧光寿命曲线由瞬态光谱仪(型号FL-TCSPC,Horiba Jobin Yvon公司,法国)测得,Au NPs的尺寸由透射电子显微镜(TEM,型号JEM-100 CX II,日本电子株式会社,日本)测得,Au NPs的近场表面等离激元由时域有限差分法(FDTD)分析得到,钙钛矿薄膜的厚度由探针轮廓仪(型号Dektak 150,Bruker公司,德国)直接测试得到。所有的测试均为5次实验测试的平均结果。

3 分析与讨论

3.1 钙钛矿薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 和形貌测试

采用溶液旋涂一步法制备钙钛矿单晶薄膜,薄膜经 XRD 测试后,得到的结果如图 1(a)所示,其中 2θ (θ 为 XRD 的掠入射角) 为 14.90° 、 21.10° 、 29.98° 、 33.68° 、 43.00° 、 45.68° 时分别对应晶面 (100)、(110)、(200)、(210)、(220)、(300)。根据以往的报道^[24],此晶格数符合立方晶系的条件。由扫描电子显微镜 (SEM) 表面形貌[图 1(b)]可以看出,采用溶液旋涂一步法制备的钙钛矿单晶尺寸约为 $300\sim 500$ nm,且在 PEDOT:PSS 表面的覆盖度高,有利于荧光发射。

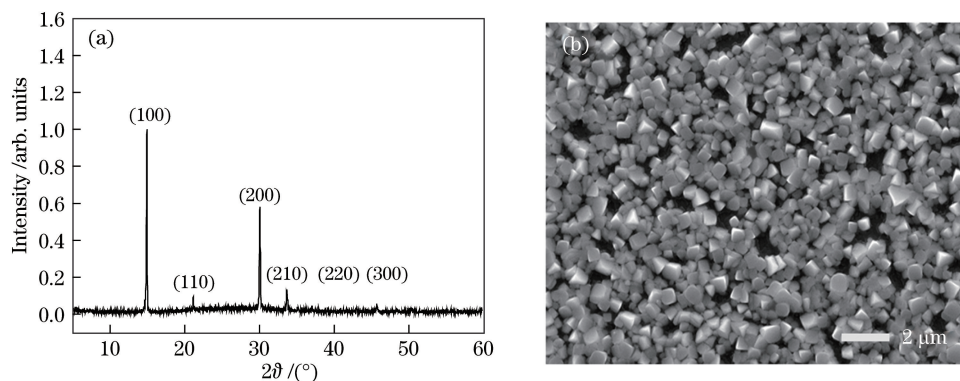


图 1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 单晶薄膜的 (a) XRD 图和 (b) SEM 图

Fig. 1 (a) XRD pattern and (b) SEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ monocrystal film

3.2 钙钛矿掺杂 Au NPs 的器件制备和光学表征

通过 Frens 法制备了粒径约为 20 nm 且尺寸均一的 Au NPs,将 Au NPs 分散于水溶液中,其 TEM 图如图 2(a)所示。将 Au NPs 按一定比例分散于界面层 PEDOT:PSS 中,按标准制备方法制备器件石英/PEDOT:PSS (含 Au NPs),其截面 SEM 图如图 2(b)所示,可以看出 Au NPs 无明显聚集。测定 Au NPs 溶液

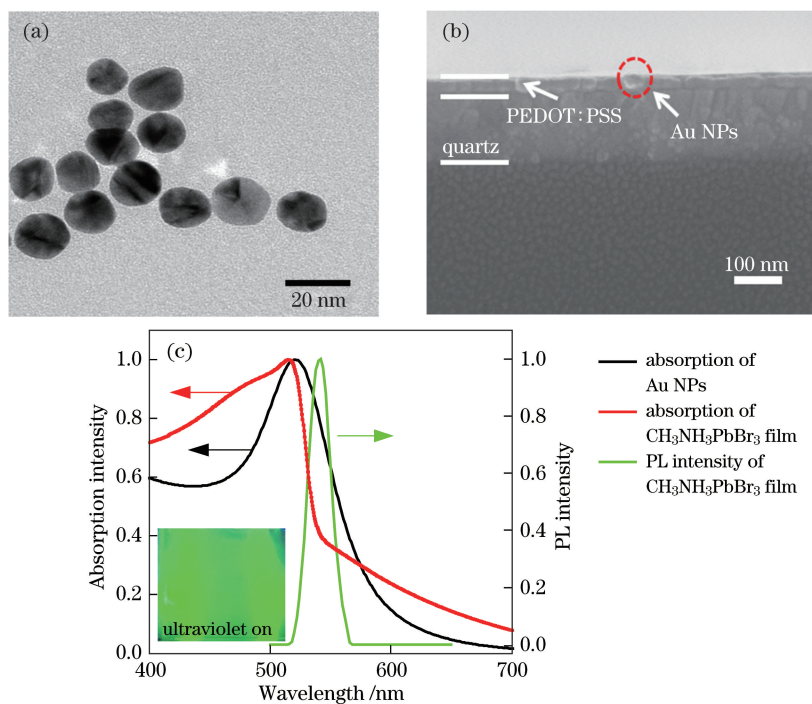


图 2 (a) Au NPs 的 TEM 图; (b) 石英/PEDOT:PSS (含 Au NPs) 的截面 SEM 图; (c) Au NPs 溶液和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收谱以及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的发射谱[图 2(c) 插图为紫外灯照射下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的荧光发射照片]

Fig. 2 (a) TEM image of Au NPs; (b) cross-section SEM image of quartz /PEDOT:PSS (with Au NPs); (c) absorption spectra of Au NPs solution and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ film, and emission spectrum of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ film [inset of Fig. 2(c) is fluorescence emission photograph of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ film under ultraviolet lamp irradiation]

的吸收光谱,该吸收光谱与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收/发射光谱的对比结果如图 2(c) 所示,可以看出 Au NPs 的吸收光谱与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收/发射光谱有较大的重叠。由图 2(c) 插图中的照片可以看出,在紫外灯照射下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的发光表面呈均一分布。

测试有/无 Au NPs 时 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的 PL 光谱,如图 3(a) 所示,可以看出 PEDOT:PSS 中掺杂 Au NPs 后器件的 PL 强度提高了 2.7 倍。为了探究影响 PL 强度的因素,测试了有/无 Au NPs 时 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收光谱和瞬态荧光光谱,如图 3(b)、(c) 所示。由测试结果可以看出,加入 Au NPs 后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收效率提高了 16%,这是因为 Au NPs 提高了基态激子的跃迁几率;激发态激子的寿命明显变短,寿命曲线的拟合公式为^[25]

$$\tau = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3}{A_1 + A_2 + A_3}, \quad (1)$$

式中 τ 为延迟时间, τ_i 为各衰减项的寿命, A_i 为各衰减项的比例权重, $i=1,2,3$ 。拟合参数如表 1 所示。

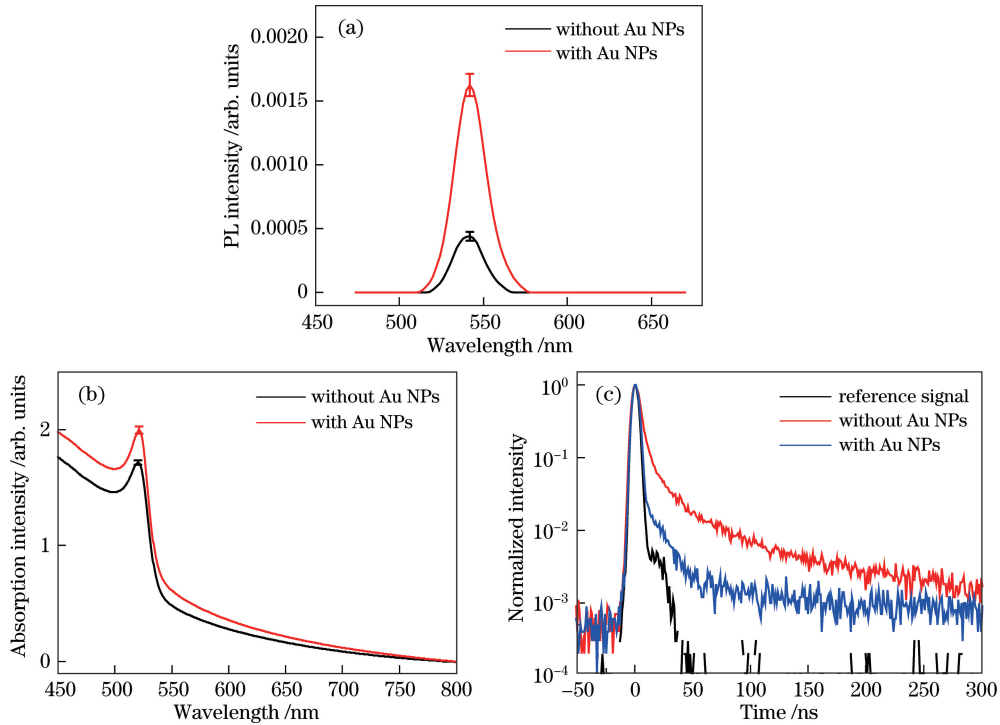


图 3 石英/PEDOT:PSS(有/无 Au NPs)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 器件的(a)PL 光谱, (b)吸收光谱和(c)瞬态荧光光谱

Fig. 3 (a) PL spectra, (b) absorption spectra and (c) transient fluorescence spectra of quartz/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (with or without Au NPs)

表 1 有/无 Au NPs 时石英/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的寿命拟合参数

Table 1 Lifetime fitting parameters of quartz/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ with or without Au NPs

Condition	$A_1 / \%$	τ_1 / ns	$A_2 / \%$	τ_2 / ns	$A_3 / \%$	τ_3 / ns
Without Au NPs	19.87	3.81	15.61	33.50	64.52	0.31
With Au NPs	2.69	3.86	2.19	59.95	95.12	0.23

通过计算得到加入 Au NPs 前后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的激子寿命分别为 6.12 ns 和 1.64 ns,说明激子的辐射跃迁速率得到大幅提高(理论上,激子辐射跃迁速率反比于激子的荧光寿命)。

3.3 光学模拟与分析

为了分析影响 PL 强度的因素,建立了光学仿真模型。通常认为近场表面等离激元效应^[14]和远场表面等离激元效应^[15,21,26]都会影响 Au NPs 的荧光发射。近场表面等离激元效应的两大特征为距离依赖性和能量匹配性。

近场增强范围主要在金属纳米粒子表面,且随距离的增加近场表面等离激元迅速衰减,利用 FDTD 对尺寸为 20 nm 的 Au NPs 近场表面等离激元分布在其表面 1~10 nm 内的情况进行了模拟,如图 4(a)所示。通过分析器件结构可知,钙钛矿厚度通常为 300~500 nm。PL 是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 发光层的整体表现,在此实验中,PEDOT:PSS 的厚度始终小于 30 nm(由 Dektak 150 型探针轮廓仪测试得到),因此近场表面等离激元能较好地覆盖部分钙钛矿薄膜发光层。

分子吸收/发射的增强取决于近场峰位与荧光团的吸收峰/发射峰的耦合程度。通过图 2(a)可以看出,Au NPs 的吸收光谱与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的吸收/发射光谱有较大的重叠,有利于近场表面等离激元的利用。因此,Au NPs 的近场表面等离激元可与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜有效耦合,进而提高 PL 效率。

远场表面等离激元效应突破了近场表面等离激元的距离依赖性和能量匹配性。远场等离激元效应为金属纳米粒子表面反射的相干光与原有光的叠加作用所引起的整体介电变化,远场效应对荧光增强的比例与距离 d 的关系为阻尼振荡函数关系,且近场表面等离激元的增强范围超过了 $\lambda/10$ (λ 为荧光团的发射波长),远大于近场表面等离激元的增强范围。发光分子发出的光在金属纳米粒子表面反射后($\tau=10^{-16}$ s),会与原始光发生相互作用,因此 τ 和荧光量子效率 q 会明显地依赖于由阻滞作用产生的相位移 δ 、金属反射率 R 、距离 d 以及发射光的波长 λ ,这些参数的具体关系为

$$Z_{\text{theory-PL}} = q_d/q = \left\{ q + (1-q) \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{2}qR \left[-\frac{\sin(\gamma-\delta)}{\gamma^3} + \frac{\sin(\gamma-\delta)}{\gamma} + \frac{\cos(\gamma-\delta)}{\gamma^2} \right] \right\}^{-1} \right\}^{-1}, \quad (2)$$

式中 $Z_{\text{theory-PL}}$ 为阻尼振荡函数值, q 和 q_d 分别为加入金属纳米粒子前后的荧光量子效率, $\gamma=4\pi nd/\lambda$, n 为发光材料的折射率。由(2)式可以看出,对不同光色的远场增强可由 d 调控,且可进一步增强发光材料的发光强度。通过光学仿真模拟远场效应对钙钛矿薄膜($\lambda=545$ nm)荧光增强的距离依赖性,图 4(b)为发光层薄膜厚度范围为 300~500 nm 时的阻尼振荡函数值变化。

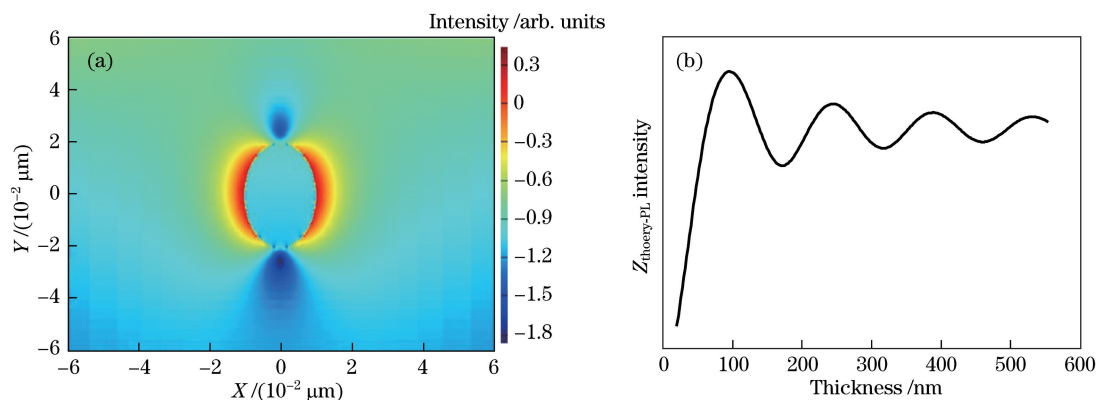


图 4 Au NPs 的(a)近场和(b)远场表面等离激元理论模拟结果

Fig. 4 Theoretical simulation results of (a) near-field and (b) far-field surface plasmons of Au NPs

综上所述,通过理论模拟计算可知,PEDOT:PSS 界面层掺杂 Au NPs 后,其近场和远场表面等离激元均能有效覆盖 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 发光层。当近场和远场表面等离激元覆盖发光层薄膜后,激发效率和激子的吸收跃迁几率都得到提高。根据 Purcell 效应,利用辐射中心附近介质的共振响应可改变电磁场的光子模式密度并提高激发态激子的辐射跃迁速率,因此有利于钙钛矿发光薄膜 PL 效率的提高。

4 结 论

以 Frens 法制备了尺寸约为 20 nm 的 Au NPs,并将其按一定比例掺杂至界面层 PEDOT:PSS 中。通过实验发现,有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜的 PL 强度提高了 2.7 倍,这是由于 Au NPs 的引入增加了基态激子的跃迁几率并提高了激发态激子的辐射跃迁速率。同时,仿真表明 Au NPs 的近场和远场表面等离激元可同时与发光层的吸收/发射区域有效耦合,从而最大程度地增强光致发光强度。该研究提出一种通过 Au NPs 界面掺杂来提高有机-无机杂化钙钛矿薄膜荧光发射的有效途径,对于制备高效率 PeLEDs 和激光器件有非常重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] Saliba M, Matsui T, Domanski K, *et al.* Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. *Science*, 2016, 354(6309): 206-209.
- [3] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, *et al.* Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [4] Wang Nana, Si Junjie, Jin Yizheng, *et al.* Solution-processed organic-inorganic hybrid perovskite: A class of dream materials beyond photovoltaic applications[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(3): 171-178.
王娜娜, 司俊杰, 金一政, 等. 可溶液加工的有机-无机杂化钙钛矿: 超越光伏应用的“梦幻”材料[J]. *化学学报*, 2015, 73(3): 171-178.
- [5] Zhao Y, Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(3): 655-689.
- [6] Jaramillo-Quintero O A, Sanchez R S, Rincon M, *et al.* Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(10): 1883-1890.
- [7] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [8] Xing G, Mathews N, Lim S S, *et al.* Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 476-480.
- [9] Zhu H, Fu Y, Meng F, *et al.* Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-643.
- [10] Wu Xiaoyan, Liu Linlin, Xie Zengqi, *et al.* Advance in metal-based nanoparticles for the enhanced performance of organic optoelectronics devices[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(3): 409-425.
吴小龔, 刘琳琳, 解增旗, 等. 金属纳米粒子增强有机光电器件性能研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(3): 409-425.
- [11] Wang Jingjing, Liu Ying, Wu Ying, *et al.* Research on fluorescence enhancement effect of silver nanoparticles on zinc porphyrin[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(7): 073001.
王静静, 刘莹, 吴莹, 等. 银纳米微粒对锌卟啉的荧光增强效用研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(7): 073001.
- [12] Xie Wenfa, Xu Kai, Li Yang, *et al.* High-efficiency organic photoelectric devices with metal nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(5): 535-541.
谢文法, 徐凯, 李杨, 等. 利用金属纳米颗粒改善有机光电器件性能[J]. *发光学报*, 2013, 34(5): 535-541.
- [13] Yang X, Liu W, Chen H, *et al.* Recent advances in plasmonic organic photovoltaics[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(2): 210-220.
- [14] Wu X, Liu L, Choy W C H, *et al.* Substantial performance improvement in inverted polymer light-emitting diodes via surface plasmon resonance induced electrode quenching control[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11001-11006.
- [15] Wu X, Liu L, Deng Z, *et al.* Efficiency improvement in polymer light-emitting diodes by “far-field” effect of gold nanoparticles[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, 32(6): 686-692.
- [16] Rycenga M, Copley C M, Zeng J, *et al.* Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3669-3712.
- [17] Chen H J, Shao L, Li Q, *et al.* Gold nanorods and their plasmonic properties[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2679-2724.
- [18] Stratakis E, Kymakis E. Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices[J]. *Materials Today*, 2013, 16(4): 133-146.
- [19] Lü Fengting, Zheng Hairong, Fang Yu. Studies of surface-enhanced fluorescence[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(2/3): 256-266.
吕凤婷, 郑海荣, 房喻. 表面增强荧光研究进展[J]. *化学进展*, 2007, 19(2/3): 256-266.
- [20] Xu Liangmin, Zhang Zhenglong, Cai Xiaoyan, *et al.* Physical mechanisms of fluorescence at metal surface[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, 30(3): 373-378.
徐良敏, 张正龙, 蔡晓燕, 等. 金属表面荧光增强的物理增强机制[J]. *发光学报*, 2009, 30(3): 373-378.

-
- [21] Kummerlen J, Leitner A, Brunner H, *et al.* Enhanced dye fluorescence over silver island film: Analysis of the distance dependence[J]. *Molecular Physics*, 1993, 80(5): 1031-1046.
- [22] Geddes C D, Lakowicz J R. Metal-enhanced fluorescence[J]. *Journal of Fluorescence*, 2002, 12(2): 121-129.
- [23] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [24] Saparov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [25] Cheng Cheng, Shao Hang. Photoluminescence lifetime of PbSe quantum dots doped in hexane at room temperature[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0216003.
程 成, 邵 航. 室温下正己烷本底中 PbSe 量子点的荧光寿命[J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0216003.
- [26] Wu X, Liu L, Yu T, *et al.* Gold nanoparticles modified ITO anode for enhanced PLEDs brightness and efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(42): 7020-7025.