

金纳米四面体增强有机太阳能电池光吸收及光伏性能研究

李雪 王亮 熊建桥 邵秋萍 蒋荣 陈淑芬

Enhanced light absorption and device performances of organic photovoltaic devices with Au tetrahedra nanoparticles

Li Xue Wang Liang Xiong Jian-Qiao Shao Qiu-Ping Jiang Rong Chen Shu-Fen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 247201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于  \$\text{Al}\_2\text{O}\_3/\text{MoO}\_3\$  复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究](#)

Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  as composite anode buffer layer

物理学报.2018, 67(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172311>

[碳纳米管光混频器产生太赫兹功率的理论分析](#)

Theoretical analysis of carbon nanotube photomixer-generated terahertz power

物理学报.2014, 63(7): 077201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077201>

[\$\text{NiO}\_x\$  作为空穴传输层对有机太阳能电池光吸收的影响](#)

Influence of  $\text{NiO}_x$  hole-transporting layer on the light absorption of the polymer solar cells

物理学报.2014, 63(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067201>

[纳米银增强聚合物太阳能电池光吸收的研究](#)

Light absorption enhancement in polymer solar cells with nano-Ag

物理学报.2013, 62(19): 197202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197202>

[有机共混结构叠层太阳电池的研究进展](#)

Progress in the blend stacked structure of organic solar cells

物理学报.2013, 62(2): 027201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.027201>

# 金纳米四面体增强有机太阳能电池光吸收及光伏性能研究\*

李雪<sup>1)</sup> 王亮<sup>2)</sup> 熊建桥<sup>1)</sup> 邵秋萍<sup>1)</sup> 蒋荣<sup>1)</sup> 陈淑芬<sup>2)†</sup>

1) (南京工程学院机械工程学院, 南京 211167)

2) (南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023)

(2018年8月8日收到; 2018年10月1日收到修改稿)

为增强有机太阳能电池的光利用率, 提高能量转换效率, 本文合成了金四面体形状的纳米粒子, 并用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)包裹形成了核壳结构的金纳米四面体(Au@PSS tetrahedra NPs). 将其掺杂到有机太阳能电池空穴提取层与活性层的界面处, 利用表面等离子体共振效应来增强活性层对光的吸收, 从而提高有机太阳能电池的能量转换效率. 研究了掺杂浓度和PSS包裹厚度对电池性能的影响. 结果表明: 掺杂浓度为6%时, 器件性能最佳, 能量转换效率达到3.08%; PSS壳层厚度优化为2.5 nm时, 转换效率达到3.65%, 较标准电池提升了22.9%. 电池性能的改善主要源于金四面体纳米粒子的共振吸收峰位于给体材料吸收谱范围内, 纳米粒子的共振促进了给体的吸收, 同时PSS壳层的引入促进了激子的解离和电荷的转移, 上述因素的改善提升了电池的短路电流、填充因子和转换效率.

**关键词:** 有机太阳能电池, 表面等离子体, 金四面体

**PACS:** 72.40.+w, 84.60.Jt, 88.40.jr

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181502

## 1 引言

太阳能电池通过光伏效应将太阳能转换成电能, 是人类有效利用太阳能的重要途径, 是绿色安全、清洁环保的新能源, 近年来得到前所未有的发展. 与传统的无机半导体太阳能电池相比, 新型有机/聚合物太阳电池(OPV)具有材料种类繁多、成本低、重量轻、加工工艺简单、吸收波段可调等突出优点<sup>[1,2]</sup>, 具有很好的发展前景. 尤其是可通过印刷工艺实现柔性、大面积器件, 成为新型光伏器件最具发展潜力的方向之一<sup>[3-5]</sup>. 随着研究的深入OPV发展迅速并取得了巨大的进展<sup>[6-8]</sup>, 目前最高能量转换效率(PCE)已经达到14.9%<sup>[9]</sup>. 然而与无机太阳电池相比, 其效率仍有待进一步提高. 其中, 较低的光利用率是制约OPV性能提升的主要

因素之一.

近年来, 采用表面等离子体共振手段促进活性层光吸收的方法被相继应用到OPV中. 例如, Meissner<sup>[10]</sup>, Forrest<sup>[11]</sup>, Rowlen<sup>[12]</sup>等课题组相继尝试蒸镀金属薄层于ITO电极上或者作为叠层电池的中间连接层, 观察到等离子体共振促进了活性层的吸收, 不同程度地提升了PCE. 其中, Rowlen课题组<sup>[12]</sup>蒸镀了2 nm Ag, 利用其在450 nm波长处的表面等离子体共振效应将P3HT:PC<sub>61</sub>BM体系的OPV的PCE从1.3%提升至2.2%. 国内包括陈红征、黄飞、侯剑辉、陈淑芬、黄维教授等课题组均在此方面开展了很多研究工作<sup>[13-18]</sup>. 如华南理工大学黄飞和Choy合作<sup>[14]</sup>, 将PEG封端的Au纳米球掺入PFSDCN:PC<sub>61</sub>BM活性层中, 将OPV的PCE提升了32%. 到目前为止, Au和Ag纳米粒

\* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFB0404501)、国家自然科学基金(批准号: 61274065)、江苏省杰出青年基金(批准号: BK20160039)和南京工程学院创新基金重大项目(批准号: CKJA201402, CKJA201602)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [iamsfchen@njupt.edu.cn](mailto:iamsfchen@njupt.edu.cn)

子因产生的局域电场最强而研究最为广泛, 其合成方法简单、制备成本相对较低. 关于 Au 和 Ag 球形纳米粒子的报道最多, 粒径从几纳米到几十纳米不等, 多数将其掺杂于空穴提取层(如 3,4-乙炔二氧噻吩聚合物: 聚苯乙烯磺酸钠 (PEDOT:PSS)) 中, PCE 提升普遍在 5%—30% [14,19–22]. 本文将表面包裹聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 的金纳米四面体置于 OPV 的空穴提取层与活性层的界面处, 应用粒

子表面电子的共振产生的强局域场来增加活性层对于太阳光的吸收利用率.

## 2 实验

### 2.1 器件制备

图 1 为本文所制备的有机太阳能电池器件结构示意图及所用的给体和受体分子结构示意图.

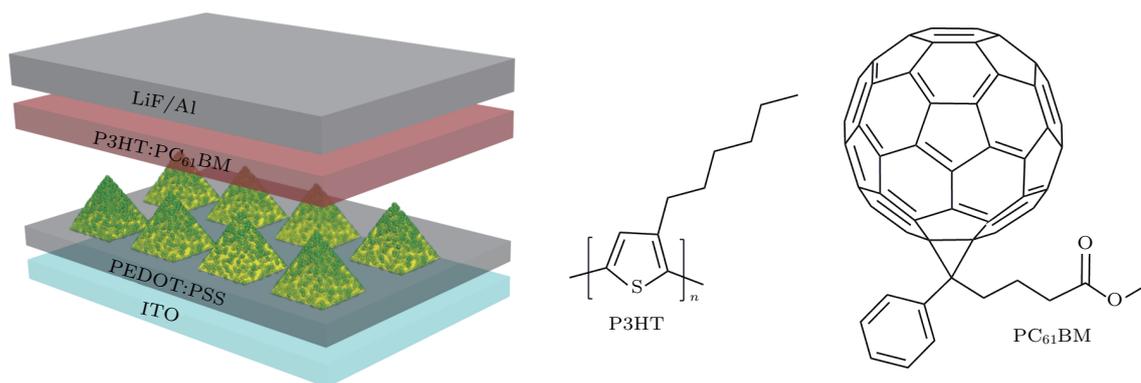


图 1 太阳能电池结构图及给体和受体分子结构

Fig. 1. Schematic diagram of organic photovoltaic devices (OPVs) and molecular structures of donor and acceptor.

在器件制备前, 首先将 20 mg P3HT (Rieke) 和 20 mg PC<sub>61</sub>BM (Nano-C) 按质量比 1 : 1 混合溶于 1 mL 溶剂二氯苯中, 在手套箱中常温搅拌约 24 h 作为活性层溶液备用. 将已刻蚀过的 ITO 分别用丙酮和乙醇棉球擦拭, 再依次用丙酮、乙醇、去离子水分别超声约 15 min, 之后用氮气吹去 ITO 表面的水, 将 ITO 玻璃放置于烘箱中, 120 °C 条件下烘 12 h. 处理后的 ITO 作为电池阳极. 制备器件时, 首先将 UV 臭氧处理后的 ITO 玻璃置于匀胶机中; 在 ITO 表面滴加已过滤两次的 PEDOT:PSS 原液 (Clevious P AI 4083), 然后进行旋涂处理, 转速和时间分别为 2000 r/min 和 40 s; 将表面覆盖 PEDOT:PSS 膜层的 ITO 玻璃放置于烘箱中, 120 °C 热退火 30 min, 使膜层变干, 形成的 PEDOT:PSS 薄膜厚度约为 40 nm. 待基片恢复常温后, 将不同浓度的金四面体纳米粒子 (Au@PSS tetrahedra NPs) 旋涂于 PEDOT:PSS 表面, 再旋涂 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层溶液 (800 r/min, 40 s), 之后, 放置于手套箱的热板上, 120 °C 热退火 30 min. 最后将基片传至蒸镀室内, 在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以上的高真空状态下, 利用电流源加热材料进行蒸镀, 利用晶振和频率计对材料的蒸发速率进行监控. 将 LiF 的生长速度控制在 0.02 nm/s, 生长约

0.8 nm; 将铝的生长速度控制在 1—2 nm/s, 生长约 100 nm. 未旋涂金四面体纳米粒子的器件作为标准器件, 供性能对比使用. 生长完毕后, 保持真空状态冷却 1 h, 防止电极被氧化.

实验室采用太阳光模拟器 (Oriel Sol3A, 300 W) 作为光源, 参数设置为 AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>), 使用 Keithley 2400 收集电池的电流密度和电压并绘制 *J-V* 光电流曲线. 然后根据 *J-V* 光电流曲线可以计算出电池的性能参数, 包括开路电压 ( $V_{oc}$ )、短路电流密度 ( $J_{sc}$ )、填充因子 (FF) 以及 PCE.

### 2.2 Au@PSS tetrahedra NPs 的制备及表征

1) 合成原料. 合成 Au 四面体所用的 NaBH<sub>4</sub>, CTAB (十六烷基三甲基溴化铵), HAuCl<sub>4</sub>, CTAC (十六烷基三甲基氯化铵), AA (抗坏血酸), PSS, NaCl 均购自 Sigma Aldrich 公司.

2) 制备 CTAB 包裹的金簇团. 取 0.6 mL 10 mmol/L 新配的 NaBH<sub>4</sub> 快速加入到 10 mL 包含 100 mmol/L CTAB 和 0.25 mmol/L HAuCl<sub>4</sub> 的溶液中, 混合液在 300 r/min 转速下搅拌 5 min, 然后转移至 27 °C 恒温水浴锅中静置 3 h, 确保

NaBH<sub>4</sub> 在混合溶液中完全分解, 形成CTAB包裹的金簇团.

3) 制备金种子液. 把分别配制的 2 mL 0.5 mmol/L HAuCl<sub>4</sub>, 2 mL 200 mmol/L CTAC 和 1.5 mL 100 mmol/L AA 溶液进行混合, 再取 0.1 mL 第一步制备的金簇团溶液迅速加入到该混合溶液中, 在 27 °C 条件下持续反应 10 min. 之后对反应产物进行离心处理 30 min, 然后再次水洗离心后, 产物分散至 1 mL 20 mmol/L 的 CTAC 溶液中.

4) 合成金纳米四面体. 把分别配制的 0.5 mL 100 mmol/L CTAB, 0.75 mL 200 mmol/L CTAC 和 1.0 mL 100 mmol/L AA 溶液进行混合, 取 20 μL 第二步制备的金纳米种子液, 迅速滴加至该混合溶液中, 再加入 0.75 mL 去离子水, 记为 A 溶液. 用注射器吸取配制好的 1 mL 0.5 mmol/L HAuCl<sub>4</sub> 并放到注射泵上进行注射, 设置注射速率为 0.25 mL/h, 向 A 溶液中缓慢注入 HAuCl<sub>4</sub> 溶液, 注射完之后, 再在 27 °C 下反应 10 min. 最后, 将产物离心处理 10 min, 再水洗离心两次, 将产物分散至 0.5 mL 去离子水中, 用于之后的包裹处理.

5) PSS 包裹金四面体. 将已合成的 0.5 mL 金纳米四面体水溶液、0.4 mL 210 (或 420) mg/mL PSS 水溶液和 0.2 mL 45 mmol/L NaCl 溶液相混合, 再加入 0.75 mL 去离子水, 记为 B 溶液. 将 B 溶液置于搅拌器上以 800 r/min 转速搅拌 3 min, 然后转移至 27 °C 恒温水浴锅中静置 3 h. 包裹完之后, 将产物转移至离心管中, 离心处理 10 min, 再水洗离心两次, 最后将产物分散至无水乙醇中, 将纳米粒子与无水乙醇总体积定容为 0.5 mL.

6) 金纳米四面体的表征. 采用紫外-可见分光光度计 (Lambda 650S)、透射电子显微镜 (TEM,

Hitachi H7700)、扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 分别测试了金四面体的吸收谱、形貌与尺寸以及其在 PEDOT:PSS 膜层表面的分布情况.

## 2.3 器件内部局域场仿真

采用时域有限差分 (FDTD) 方法计算纳米粒子引入前后电池结构内部局域场的分布情况. 为方便仿真, 假设纳米粒子呈周期性分布于 PEDOT:PSS 表面, 根据 SEM 得到的粒子分布情况, 确定最佳浓度 (6%) 掺杂比的粒子分布周期为 1700 nm. 假设玻璃基底, ITO, PEDOT:PSS, P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层, Al 厚度分别为 3 μm, 180 nm, 40 nm, 80 nm 和 100 nm, 考虑 LiF 的厚度很薄 (1 nm), 在此忽略不计. 假设膜层所在平面为 XY 面, 入射光源为线偏振光, 偏振方向沿 X 轴, 入射方向沿 Z 轴正向, 其中核壳结构纳米粒子底部位于 PEDOT:PSS 上表面, 即 Z = 0, 而 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层横跨 Z 轴 0—80 nm 区域. 此外, 边界设置为周期性边界条件, 纳米粒子附近的网格为 0.5 nm. 因为电场强度远大于磁场强度, 所以提取的局域场数据仅给出了电场值.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同 PSS 添加量下的 Au@PSS tetrahedra NPs 表征结果

按照 2.2 节所述的合成方法制备出的金四面体的 TEM 如图 2(a) 所示, 其在水溶液中的吸收峰位于 548 nm (图 2(b)), 吸收范围横跨整个可见光波段; 粒子的棱长覆盖 37—67 nm 范围, 其中大部分集中在 (50 ± 10) nm, 如图 2(c) 粒径统计图所示.

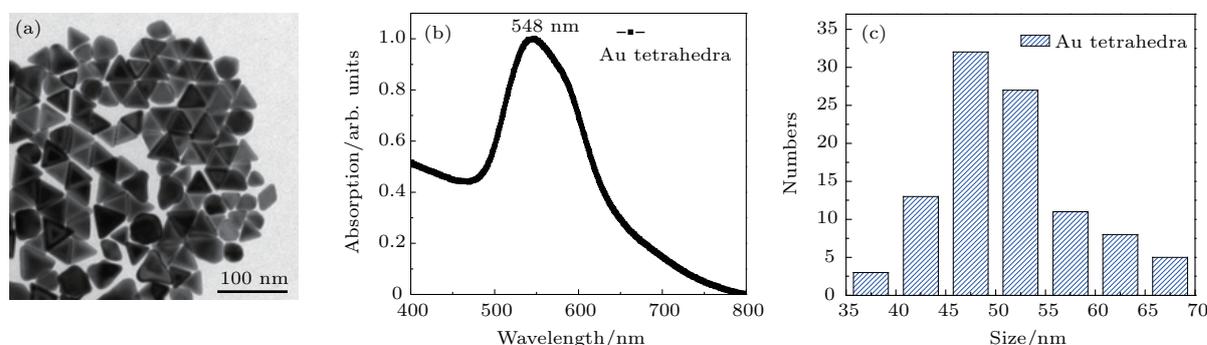


图2 金四面体的 (a) TEM 图、(b) 吸收谱和 (c) 粒径统计图

Fig. 2. (a) TEM, (b) UV-vis spectra and (c) size length statistics of Au tetrahedra nanoparticles.

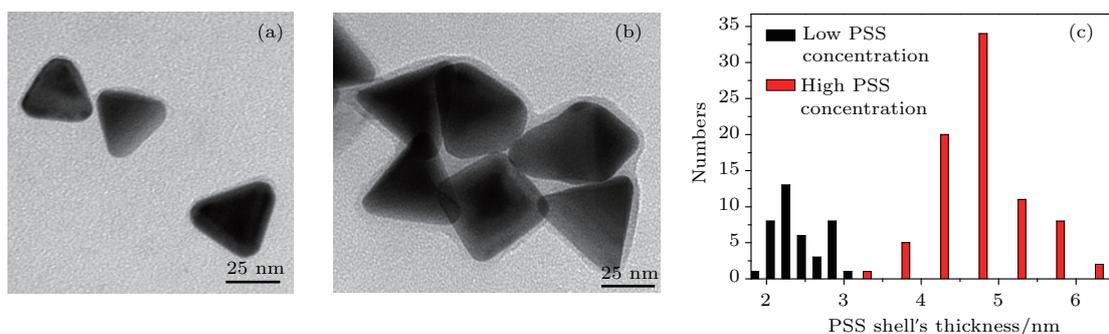


图3 金四面体的TEM图, 其中(a), (b)分别加入了210, 420 mg/mL PSS水溶液(0.4 mL)至0.5 mL金四面体溶液; (c) PSS壳厚统计图  
 Fig. 3. TEM images of Au tetrahedra NPs with the addition of (a) 210 and (b) 420 mg/mL PSS aqueous solution; (c) thickness statistics of PSS shells.

在离心后的金四面体溶液中加入PSS后, 由于四面体表面的CTAB呈正电性, 而负电性的PSS会被吸引至金四面体表面, 形成一层PSS保护壳. 图3所示的金四面体TEM图分别对应210, 420 mg/mL PSS水溶液的添加量, 加入PSS的量不同产生了两种不同效果: 随着PSS的添加量翻倍, 其壳层厚度也从 $(2.5 \pm 0.5)$  nm增大到 $(5.0 \pm 1.0)$  nm. 然而, 随着PSS的量继续增加, 其壳层厚度变化并不显著, 可能是四面体表面已吸附的PSS与溶液中游离的PSS之间电荷同性相斥所导致.

### 3.2 不同浓度 Au@PSS tetrahedra NPs 对器件性能的影响

为了增强电池对光的俘获效率, 提高激子最大产率, 将PSS包裹的金四面体粒子引入至PEDOT:PSS层与活性层(P3HT:PC<sub>61</sub>BM)之间的界面处. 方法如下: 按照2.1节制备标准器件的方法, 当PEDOT:PSS层退火完毕后, 将基片放置于匀胶机中, 以2000 r/min的转速旋涂40 s, 使得PSS包裹的金纳米粒子附着在PEDOT:PSS膜层上, 最后置于烘箱中, 120 °C退火30 min, 制备成Au@PSS tetrahedra NPs等离子体OPV.

对于包裹了5 nm厚PSS壳层的Au纳米四面体, 其掺杂浓度达到6 vol%时, OPV器件性能最佳, 其中 $J_{sc}$ 和PCE分别达到8.54 mA/cm<sup>2</sup>和3.08%, 相较于标准器件(标记为Control)的7.59 mA/cm<sup>2</sup>和2.80%, 分别提升了12.51%和10.0%, 如表1和图4所示. 可以看出, 低于最佳掺杂浓度时,  $J_{sc}$ 提升幅度较小; 达到最佳掺杂浓度时,  $J_{sc}$ 出现大幅度增强, FF也达到最大. FF的增加与Au纳米四面

体和P3HT:PC<sub>61</sub>BM活性层能充分接触有着密切的关系, 在我们之前的工作中, 已利用电化学阻抗谱充分证明了具有核壳结构的金属纳米粒子具有解离激子和快速转移电荷的能力<sup>[17]</sup>. 当掺杂浓度

表1 在5 nm壳厚下不同浓度 Au@PSS tetrahedra NPs 掺杂的器件性能参数

Table 1. Device parameters with different doping concentration Au@PSS tetrahedra NPs for 5 nm shell thickness.

Concentration of Au@PSS tetrahedra NPs	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	PCE/%
Control	0.62	7.59	0.59	2.80
4%	0.62	8.05	0.60	2.97
6%	0.62	8.54	0.60	3.08
10%	0.62	7.08	0.57	2.52

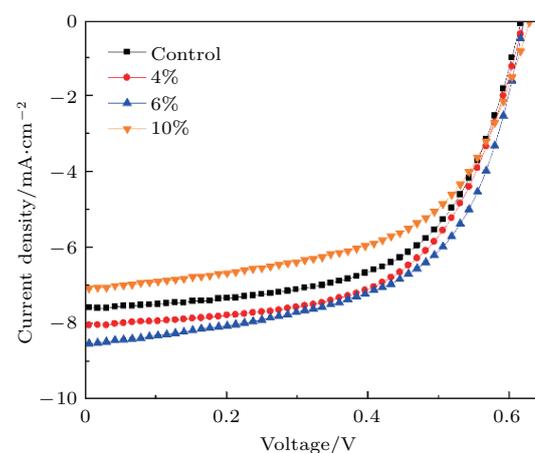


图4 当PSS壳层为5 nm时, 不同浓度 Au@PSS tetrahedra NPs 掺杂的OPV的J-V光电流曲线

Fig. 4. The J-V curves of our OPVs with different doping concentration Au@PSS tetrahedra NPs for 5 nm shell thickness under AM 1.5 G solar illumination.

继续升高时,  $J_{sc}$  和 FF 开始下降, 最终导致了器件性能的整体下降. 通过图 5 的 SEM 图可以看出, 10 vol% 的高掺杂浓度诱导了纳米粒子的聚集, 这种团聚效应不仅降低了等离子共振引起的吸收增强, 还致使器件漏电流明显上升.

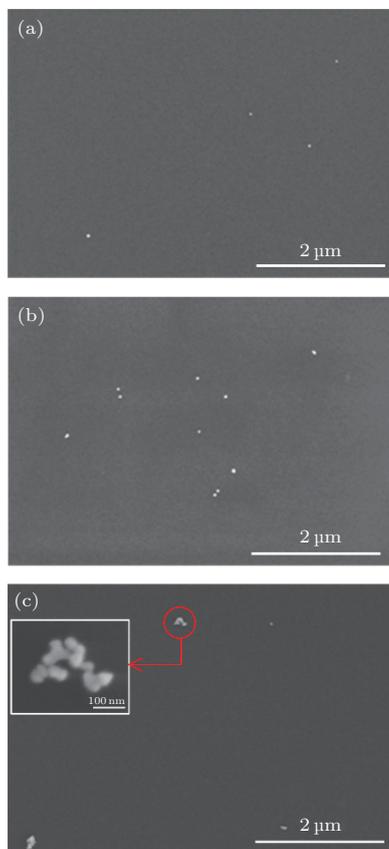


图 5 (a) 4 vol%, (b) 6 vol%, (c) 10 vol% 掺杂浓度的 Au@PSS tetrahedra NPs 旋涂于 PEDOT:PSS 表面的 SEM 图谱

Fig. 5. The SEM images for (a) 4 vol%, (b) 6 vol% and (c) 10 vol% Au@PSS tetrahedra NPs coated onto the PEDOT:PSS layer.

### 3.3 不同 PSS 壳厚对器件性能的影响

据文献 [23—25] 报道, 纳米粒子的包裹壳层厚度不同, 对器件性能的影响也显著不同: 壳层越厚, 纳米粒子周围局部电场急剧降低, 器件性能提升幅度不大; 壳层越薄, 纳米粒子周围活性层的局域场强越大, 可以显著提升器件效率, 但是壳层厚度太薄, 将会造成壳层包裹不均匀以及纳米粒子表面裸露等问题, 导致器件的性能衰减 [25]. 基于此, 我们又将更薄 PSS 壳 (2.5 nm) 的纳米粒子掺杂至器件的 PEDOT:PSS 层与活性层界面处, 通过一系列表征手段深入研究纳米粒子对器件性能的影响. 测试结果如表 2 和图 6 所示. 与较厚 PSS 壳层的器件性能趋势相同, 6 vol% 仍为最佳掺杂浓度, 器件的最大  $J_{sc}$  和 PCE 可达到  $9.63 \text{ mA/cm}^2$  和 3.65%, 相较于标准器件的  $8.07 \text{ mA/cm}^2$  和 2.97% 分别提升了 19.33% 和 22.9%, 可见较薄的 PSS 壳层确实有利于活性层吸收等离子共振产生的局域场、电池性能提升明显.

当掺杂浓度介于 4% 和 6% 时, FF 也由标准器件的 0.60 略微提升至 0.61, 伴随着器件串联电阻 ( $R_s$ ) 的减小以及并联电阻 ( $R_{sh}$ ) 的增大, 暗示着 PSS 壳层的引入更加有利于光生激子的解离和电荷的转移 [17]. 从图 6 (b) 的器件暗电流曲线可以看出: Au@PSS tetrahedra NPs 掺入 PEDOT:PSS 层与活性层之间的界面处导致了暗电流的下降, 表明含有 PSS 绝缘壳层的纳米粒子致使活性层导电性的下降; 而掺杂浓度达到 10% 或以上时, 纳米粒子明显出现聚集 (图 5 (c)), 粒子团聚引起的漏电流使得器件暗电流显著上升.

表 2 在 2.5 nm 壳厚下不同浓度 Au@PSS tetrahedra NPs 掺杂的器件性能参数

Table 2. Device parameters with different doping concentration Au@PSS tetrahedra NPs for 2.5 nm shell thickness.

Concentration of Au@PSS tetrahedra NPs	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	PCE/%	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{sh}/\Omega\cdot\text{cm}^2$
Control	0.62	8.07	0.60	2.97	12.59	1135
4%	0.62	8.91	0.61	3.32	11.25	1390
6%	0.62	9.63	0.61	3.65	10.61	1445
10%	0.62	7.68	0.59	2.77	12.62	504

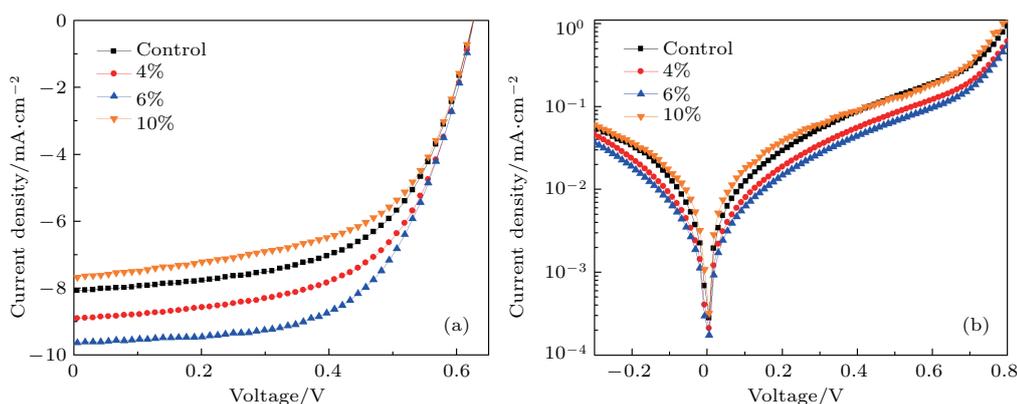


图6 在 2.5 nm PSS 壳厚下, 不同浓度 Au@PSS tetrahedra NPs 掺杂的 OPV 的 (a) 光照条件下的  $J$ - $V$  曲线以及 (b) 暗电流曲线

Fig. 6. The  $J$ - $V$  curves of our OPVs for different doping concentration Au@PSS tetrahedra NPs with the PSS shell thickness of 2.5 nm under (a) standard solar illumination and (b) dark conditions.

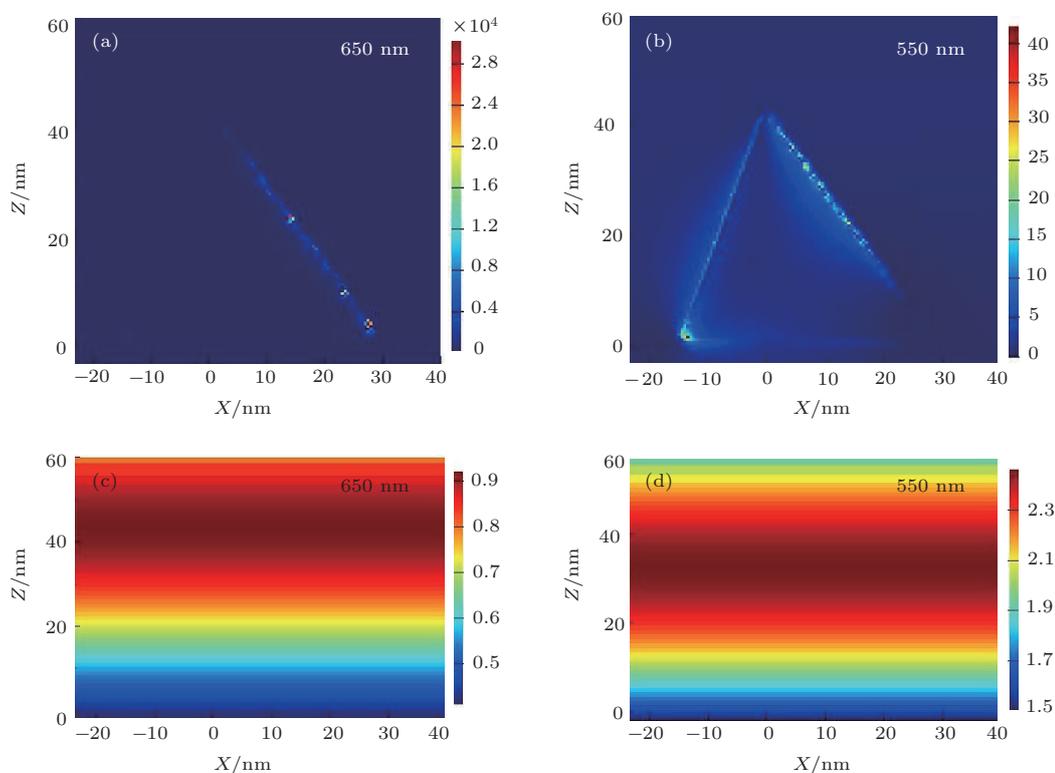


图7 在 (a) 650, (b) 550 nm 波长处, 引入 Au@2.5 nm PSS tetrahedra NPs 的器件内部 ( $XZ$  面,  $Y = 0$ ) 电场分布图以及在 (c) 650, (d) 550 nm 波长处, 无纳米粒子的器件内部 ( $XZ$  面) 电场分布图

Fig. 7. At wavelengths of (a), (c) 650 nm and (b), (d) 550 nm, electric field intensity distributions inside devices (on  $XZ$  plane with  $Y = 0$ ) (a), (b) with and (c), (d) without Au@2.5 nm PSS tetrahedra NPs.

采用 FDTD 软件对 Au 四面体嵌入前后的 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层内部的电场进行了计算和对比, 并对不同坐标平面 ( $XY$ ,  $YZ$ ,  $XZ$ ) 上的局域场分布结果进行了提取, 其中  $XZ$  面具有最强的局域场, 如图 7 所示. 从图 7 仿真结果可以看出, 在活性材料主要吸收波长 (550 nm) 处, 金四面体的引入

使得电场增强约 20 倍; 而在 650 nm 处, 电场增大了四个数量级, 表明在 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层吸收截止波段附近, 更加有利于局域场的提升, 与文献 [25] 报道结果一致. 图 8 给出了 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 薄膜以及不同浓度纳米粒子掺杂的 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 薄膜紫外可见吸收光谱. 从图中可以看出, 由于金纳米

粒子的引入,膜层对光的吸收能力明显提升,直接反映了金四面体诱导的表面等离子体共振效应可以促进活性层的光俘获.

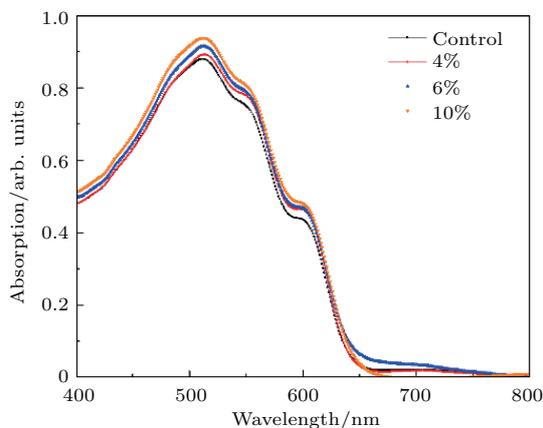


图8 不同浓度 Au@PSS tetrahedra NPs 掺杂的薄膜紫外-可见吸收光谱 (PSS 壳厚为 2.5 nm)

Fig. 8. The UV-vis absorption spectra of photoactive layers with different doping concentration Au@PSS tetrahedra NPs (the PSS shell thickness is 2.5 nm).

## 4 结 论

合成了表面包裹 PSS 的金四面体纳米粒子,并将其掺杂到 OPV 中,电池性能有着不同程度的提升.其中,表面包裹有 2.5 nm PSS 的 Au tetrahedra NPs 对于器件性能的提升最佳.该器件的短路电流密度为  $9.63 \text{ mA/cm}^2$ , PCE 为 3.65%,较标准器件分别提升了 19.33% 和 22.9%,提升效果非常理想.器件性能的提升,一方面源于 PSS 包裹的金四面体纳米粒子诱导等离子共振效应产生的强局域场,进而促进了 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层对入射太阳光的吸收,显著提高了 OPV 的短路电流密度;另一方面, PSS 包裹层的引入减少了激子/载流子的淬灭,促进了激子的解离和电荷的快速转移,提高了电池的 FF.基于金属纳米颗粒的等离子体增强型 OPV 具有制备工艺简单、性能提升明显等优势,可以在材料设计、工艺优化等手段基础上进一步提升 OPV 性能,同时其他类型电池(如钙钛矿太阳能电池、染料敏化电池等)中有着良好的应用潜力.

## 参考文献

[1] Li G L, He L J, Li J, Li X S, Liang S, Gao M M, Yuan H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197202 (in Chinese) [李国龙, 何力军, 李进, 李学生, 梁森, 高忙忙, 袁海雯 2013 物理学报 **62** 197202]

[2] Liu Z F, Zhao S L, Xu Z, Yang Q Q, Zhao L, Liu Z M, Chen H T, Yang Y F, Gao S, Xu X R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 068402 (in Chinese) [刘志方, 赵雯玲, 徐征, 杨倩倩, 赵玲, 刘志民, 陈海涛, 杨一帆, 高松, 徐叙塔 2014 物理学报 **63** 068402]

[3] Du P, Jing P T, Li D, Cao Y H, Liu Z Y, Sun Z C 2015 *Small* **11** 2454

[4] Kakavelakis G, Vangelidis I, Heuer-Jungemann A, Kanaras G A, Lidorikis E, Stratakis E, Kymakis E 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501640

[5] Lu L Y, Luo Z Q, Xu T, Yu L P 2013 *Nano Lett.* **13** 59

[6] He Z, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 *Nat. Photon.* **6** 593

[7] You J B, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C C, Gao J, Li G, Yang Y 2013 *Nat. Commun.* **4** 1446

[8] Sun Y, Welch G C, Leong W L, Takacs C J, Bazan G C, Heeger A J 2012 *Nat. Mater.* **11** 44

[9] Cui Y, Yao H F, Yang C Y, Zhang S Q, Hou J H 2018 *Acta Polym. Sin.* **2** 223

[10] Westphalen M, Kreibitz U, Rostalski J, Lüth H, Meissner D 2000 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** 97

[11] Rand B P, Peumans P, Forrest S R 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7519

[12] Morfa A J, Rowlen K L, Reilly T H, Romero M J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013504

[13] Yang X, Chueh C C, Li C Z, Yip H L, Yin P, Chen H Z, Chen W C, Jen A K Y 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 666

[14] Wang C C D, Choy W C H, Duan C, Fung D D S, Sha W E I, Xie F X, Huang F, Cao Y 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 1206

[15] Xie F X, Choy W C H, Sha W E I, Zhang D, Zhang S Q, Li X C, Leung C W, Hou J H 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3372

[16] Wang L, Yao Y, Ma X Q, Huang C T, Liu Z W, Yu H T, Wang M H, Zhang Q, Li X, Chen S F, Huang W 2018 *Org. Electron.* **61** 96

[17] Hao H, Wang L, Ma Xiao Q, Cao K, Yu H T, Wang M H, Gu W W, Zhu R, Anwar M S, Chen S F, Huang W 2018 *Solar RRL* **2** 1800061

[18] Peng L, Zhang R, Chen S F, Zhang Q, Deng L L, Feng X M, Huang W 2016 *RSC Adv.* **6** 90944

[19] Wu J L, Chen F C, Hsiao Y S, Chien F C, Chen P, Kuo C H, Huang M H, Hsu C S 2011 *ACS Nano* **5** 959

[20] Chen S F, Cheng F, Mei Y, Peng B, Kong M, Hao J Y, Zhang R, Xiong Q H, Wang L H, Huang W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 213903

[21] Peng L, Mei Y, Chen S F, Zhang Y P, Hao J Y, Deng L L, Huang W 2015 *Chin. Phys. B* **24** 115202

[22] Hao J Y, Xu Y, Zhang Y P, Chen S F, Li X G, Wang L H, Huang W 2015 *Chin. Phys. B* **24** 045201

[23] Baek S W, Park G, Noh J, Cho C, Lee C H, Seo M K, Song H, Lee J Y 2014 *ACS Nano* **8** 3302

[24] Ng A, Yiu W K, Foo Y, Shen Q, Bejaoui A, Zhao Y, Gokkaya H C, Djurisšić A B, Zapfen J A, Chan W K, Surya C 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 20676

[25] Zhang R, Zhou Y F, Peng L, Li X, Chen S F, Feng X M, Guan Y Q, Huang W 2016 *Sci. Rep.* **6** 25036

# Enhanced light absorption and device performances of organic photovoltaic devices with Au tetrahedra nanoparticles\*

Li Xue<sup>1)</sup> Wang Liang<sup>2)</sup> Xiong Jian-Qiao<sup>1)</sup> Shao Qiu-Ping<sup>1)</sup>  
Jiang Rong<sup>1)</sup> Chen Shu-Fen<sup>2)†</sup>

1) (Mechanical Engineering Institute, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

2) (Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications (NUPT), Nanjing 210023, China)

( Received 8 August 2018; revised manuscript received 1 October 2018 )

## Abstract

Organic photovoltaic devices (OPVs) have attracted considerable attention because of their advantages of light-weight, low-cost, large-scale manufacturing process and mechanical flexibility. Unfortunately, in order to achieve efficient carrier extraction, the photoactive layer in OPVs must be rather thin (100 nm or less) due to its extremely low carrier mobilities for most of organic/polymer materials (on the order of  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/(V·s)). Such thin photoactive layers lead to a significant loss of incident sunlight, thereby improving a final low light absorption efficiency and power conversion efficiency (PCE). To promote the light absorption and thus enhance PCE of OPVs, Au tetrahedron nanoparticles (NPs) are synthesized in this work and then they are wrapped with poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) to form core-shell structure tetrahedron NPs (Au@PSS tetrahedron NPs). They are further incorporated into the interface of hole extraction layer and light photoactive layer to improve PCE of OPVs by enhancing their surface plasmon resonance effect-induced light absorption. The influences of doping concentration and PSS shell thickness of these Au tetrahedron NPs on device performances are explored. The results indicate that the best performing PCE occurs at 6% concentration of Au@PSS tetrahedron NPs, reaching 3.08%, while it is further improved to 3.65% with an optimized PSS shell thickness of 2.5 nm, showing an enhancement factor of 22.9% compared with that of the control counterpart. The performance improvement of OPVs mainly originates from the promoted light absorption of donor due to the location of the resonant absorption peak of Au@PSS tetrahedron NPs in the absorption region of donor. Simultaneously, the introduction of the PSS shell promotes the dissociation of excitons and charge transfer. All of these contribute to the increasing of short-circuit current, fill factor and PCE of OPVs.

**Keywords:** organic photovoltaic device, surface plasmon, Au tetrahedra

**PACS:** 72.40.+w, 84.60.Jt, 88.40.jr

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181502

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0404501), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61274065), the Outstanding Youth Foundation of Jiangsu Province of China (Grant No. BK20160039), and the Major Project of Innovation Fund of Nanjing Institute of Technology, China (Grant Nos. CKJA201402, CKJA201602).

† Corresponding author. E-mail: [iamsfchen@njupt.edu.cn](mailto:iamsfchen@njupt.edu.cn)