



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

全无机铽铅溴钙钛矿微纳激光性能研究

作者姓名: 刘征征

指导教师: 冷雨欣 研究员 杜鹃 研究员

中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 光 学

培养单位: 中国科学院上海光学精密机械研究所

2019 年 6 月

**Research on the Properties of All-inorganic Cesium Lead
Bromine Perovskites Micro-Nano Laser**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Optics**

By

Zhengzheng Liu

Supervisor: Professor Yuxin Leng

Professor Juan Du

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences

June 2019

中国科学院上海光学精密机械研究所

博士学位论文

论文题目 全无机铯铅溴钙钛矿

微纳激光性能研究

专 业 光学

研究生姓名 刘征征

导师姓名 冷雨欣 研究员、杜鹃 研究员

研究生入学时间 2014 年 9 月

2019 年 5 月 23 日

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：刘征征

日期：2019.5.27

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：刘征征

日期：2019.5.27

导师签名：

日期：

摘 要

微纳激光器将尖端纳米科学与激光技术交叉融合,是将光子限制在微米或亚微米尺度的微型化激光器,由于其尺寸小、功耗低等优点,在高密度数据存储、片上信息交换、薄膜显示、高分辨生物成像和生物传感等多个领域有巨大应用潜力。新兴的卤化物钙钛矿纳米材料,由于其具有大光学吸收系数、低缺陷密度、高光学增益、窄发射峰、高荧光量子产率等特点,是未来集成光电子学等领域的高性能微纳激光器件理想的增益介质之一。进一步小型化是微纳激光器件发展的永恒主题之一,然而,由于受到光学介质增益的限制,当前微纳激光尺寸为大于发射波长的亚微米或微米量级,尺寸小于波长量级的微纳激光还鲜有报道。

本文依托中科院上海光机所与上海科技大学联合实验室“上海超强超短激光实验装置(SULF)”前端系统,主要围绕基于新型全无机铯铅溴钙钛矿增益介质的微纳激光器展开研究,取得了以下研究进展及创新成果:

1. 首次在全介质无机 CsPbBr_3 钙钛矿纳米块中实现了最小钙钛矿微纳激光器,也是基于传统谐振腔结构的最小激光器,其长度小于发射波长,仅有 ~ 400 nm。利用 Z 扫描技术和可变条纹泵浦法分别分析了纳米块增益介质的双光子吸收 (5.53 cm/GW) 和光学增益 (502 cm $^{-1}$) 特性。借助微区表征手段,详细分析了钙钛矿纳米块分别在单光子 (400 nm) 和双光子 (800 nm) 激发下的单模激光性能,表现出低阈值、窄线宽、高品质因子等特性。此外,通过不同纳米块激光模式分析,确认了其单模激光的来源。最后通过在钙钛矿纳米块中引入金纳米粒子,利用其局域表面等离子体共振特性,实现了对钙钛矿纳米块微纳激光阈值的降低 ($>33\%$) 和品质因子的提升 ($>9\%$)。
2. 采用变温光致发光方法,研究了晶格热膨胀和电子-声子耦合作用对 CsPbBr_3 钙钛矿纳米块发光带隙随温度上升先蓝移后趋于平坦的影响及其光谱展宽机制,得到利于强光发射的大激子结合能 (~ 40.2 meV)。在室温以上,发现其光学增益峰对温度变化不敏感,且其远大于体材料和量子点激光器的特征温度值 (~ 305 K) 进一步确认了其光学增益对温度变化的强容忍特性。最后利用泵浦-探测技术研究其瞬态吸收光谱,通过

对高、低能量激发下的瞬态吸收信号对比, 在高能激发下, 观测到了明显的受激辐射特征, 光学增益寿命仅为~19.7 ps, 这也验证了条纹相机测得的~22 ps 的脉冲持续时间。进一步通过改变激发强度, 分析其瞬态吸收谱, 发现漂白峰明显的蓝移, 纳米块发光机理可归因于电子-空穴等离子体的形成。

3. 钙钛矿微纳激光稳定性是其迈向商业化进程不可避免的瓶颈之一。针对钙钛矿量子点稳定性提升, 在合成 CsPbBr₃ 量子点的同时, 利用原位生长的二氧化硅将钙钛矿 CsPbBr₃ 量子点进行包覆, 在不影响量子点品质的情况下, 避免了量子点间的直接接触引发团聚淬灭, 以及量子点暴露在外界环境中, 易受水、氧影响发生降解的概率。包覆后既提高了发光稳定性, 又加强了多重散射效应, 其发光效率得以提升, 最终放大的自发辐射阈值降低了 50%以上。
4. CsPbBr₃-SiO₂ 量子点形成的单个微球在 800 nm, 35 fs, 1kHz 脉冲激发下, 实现了室温上转换随机模式和回音壁模式混合振荡的激光。单个硅球的光滑表面和空气之间的折射率差提供了外部谐振腔, 又量子点本身的无序特性, 实现了两种激光模式的混合发射。最后, 为纯化激光模式, 将包覆后量子点嵌入直径 40 μm 的微细管中, 通过激光模式模型分析并确认了微管激光的回音壁模式输出, 且其微管激光阈值明显低于同类未包覆的量子点激光阈值。
5. 首次在全无机 CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片中实现室温两种微腔效应的单模和多模高品质微纳激光。首先利用变温 (100-400 K) 光致发光方法, 研究了晶格热膨胀和电子-声子耦合作用对 CsPb₂Br₅ 纳米片带隙偏移及光谱展宽机制。进一步通过变温受激辐射研究, 发现其光学增益峰在 100 至 380 K 范围内对温度变化不敏感, 波动小于 1 nm, 特别是在高温下, 最大增益位置几乎不变。高特征温度 (~403 K) 也表明其光学增益谱对温度变化的强耐受性。最后详细分析了 CsPb₂Br₅ 纳米片两种上转换微腔效应: 法布里-珀罗和回音壁模式纳米片激光的低阈值 (~180 μJ/cm², ~230 μJ/cm²)、窄线宽 (~0.15 nm, ~0.16 nm)、高品质因子 (~3551, ~3374) 等特性。

关键词: 钙钛矿, 上转换, 激光, 放大的自发辐射, 温度依赖

Abstract

Micro-nano lasers cross-integrate cutting-edge nanoscience and laser technology to limit photons to micron/submicron-scale miniaturized lasers. Due to their small size and low power consumption, there are huge potential applications in many areas such as high-density data storage, on-chip information exchange, thin film display, high-resolution bio-imaging and biosensing. The emerging halide perovskite nanomaterials are ideal gain mediums for high performance micro-nano laser devices in future integrated optoelectronics due to their large optical absorption coefficient, low defect density, high optical gain, narrow emission peak, and high fluorescence quantum yield. Further miniaturization is one of the eternal themes of the development of micro-nano laser devices. However, due to the limitation of optical gain, current sizes of micro-nano lasers are in submicron and micron level larger than the emission wavelength. The sizes of micro-nano lasers less than the wavelength level are rarely reported.

This dissertation is on the basis of the front-end system of Shanghai Institute of Optics and fine Mechanics (SIOM) and Shanghai Superintense Ultrafast Laser Facility (SULF) established by the associated laboratory between SIOM and Shanghai University. This study mainly focuses on the micro-nano laser based on the new all-inorganic perovskite gain media, and has achieved the following research progress and innovations:

1. For the first time, the smallest perovskite micro-nano laser and smallest laser based on traditional cavity structure is realized in the all-dielectric CsPbBr₃ perovskite nanocuboid with length less than the emission wavelength of only ~400 nm. The two-photon absorption (5.53 cm/GW) and optical gain coefficient (502 cm⁻¹) of the perovskite gain medium are analyzed by Z-scan and variable stripe pumping method. Through microzonal characterization, the characteristics of low threshold, narrow line width and high-quality factor single-mode laser from perovskite nanocuboid under one-photon (400 nm) and two-photon (800nm) excitation are analyzed, respectively, in detail. Further, the origin of the single mode laser is confirmed by laser mode analysis of different nanocuboids. Finally, the Au nanoparticles are introduced in the perovskite nanocuboid to lower the threshold (>33%) and improve the quality factor (>9%) of the single mode laser by the localized surface plasmon

resonance effect.

2. Using the temperature-dependent photoluminescence method, the combined effects of lattice thermal expansion and electron-phonon coupling on the bandgap of perovskite CsPbBr₃ nanocuboid, which shows that the bandgap shifts to blue with the temperature rises and then flats above 180 K and its spectral broadening mechanism are studied. Large exciton binding energy (~40.2 meV) is also beneficial to strong light emission. The optical gain peak is insensitive to temperature changes above room temperature and the much higher characteristic temperature (305 K) than it in the bulk material and quantum dot laser further confirms its optical gain has strong tolerance to temperature change. The pump-probe technique is used to study the transient absorption spectra. By comparing the transient absorption signals under high and low energy excitation, obvious stimulated emission characteristics is observed under high pump excitation. The optical gain life is only ~ 19.7ps, and its pulse duration of ~22 ps measured by streak camera also verified its photon lifetime. By changing the excitation energy and analyzing the transient absorption spectra, it is found that the bleaching peak has obvious blue shift. Thus, the gain mechanism of perovskite CsPbBr₃ nanocuboid could be attributed to the formation of electron-hole plasma.
3. The stability of perovskite micro-nano lasers is one of the inevitable bottlenecks in its commercialization process. To improve the stability of perovskite quantum dots, the perovskite CsPbBr₃ quantum dots are coated with silica grown in situ without affecting the quality of quantum dots. This avoid the direct contact between the QDs causing agglomeration quenching and exposed to the external environment resulting in degradation due to water and oxygen. After coated, it not only improves the photo-stability, but also enhances the multiple scattering effect to improve luminescence efficiency. Eventually, the threshold of amplified spontaneous emission decreases more than 50%.
4. The room temperature hybrid random mode and whispering gallery mode (WGM) laser is achieved by a single silica microsphere embedded by CsPbBr₃ quantum dot (QDs) under 800 nm, 35 fs and 1 kHz pulsed excitation. The single silica sphere provides an external resonant cavity by the smooth surface and refractive index between silica and air, and the disordered property of

perovskite QDs, which result in the hybrid modes laser between random and WGM. Finally, to purify the laser mode, the silica spheres embedded by QDs are incorporated into a microtubule with diameter of 40 μm . The WGM output of the microtube laser is analyzed and confirmed by the laser mode model. The microtube laser threshold significantly lower than that of the uncoated quantum dot laser.

5. For the first time, high quality factor single-mode and multi-mode lasers with two microcavity effects at room temperature are realized in all-inorganic CsPb_2Br_5 perovskite nanoplates. Firstly, the temperature-dependent photoluminescence method is used to study the bandgap shift and spectral broadening mechanism of the nanoplates by thermal expansion and electron-phonon coupling. Further study on temperature-dependent stimulated emission, it is found that the optical gain peaks were insensitive to temperature changes in the range of 100 K to 380 K with fluctuation smaller than 1 nm. Especially, the high characteristic temperature (~ 403 K) indicates the strong tolerance of its optical gain spectrum to temperature changes. Finally, two kinds of microcavity effects of CsPb_2Br_5 nanoplates are analyzed in detail: Fabry-Perot and WGM lasers with low threshold ($\sim 180 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $\sim 230 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), narrow line width (~ 0.15 nm, ~ 0.16 nm) and high-quality factor (~ 3551 , ~ 3374).

Key words: Perovskite, Up-conversion, Laser, Amplified Spontaneous Emission, Temperature-dependent

第 1 章 绪论	1
1.1 微纳激光器发展	1
1.2 钙钛矿纳米材料概述	4
1.2.1 卤化物钙钛矿晶体结构及光学性质	5
1.2.2 卤化物钙钛矿纳米材料的相关应用	7
1.3 钙钛矿微纳激光器发展现状	9
1.3.1 钙钛矿随机激光	10
1.3.2 钙钛矿 F-P 模式激光	12
1.3.3 钙钛矿 WGM 激光	15
1.3.4 钙钛矿光子晶体及其它微腔激光	18
1.4 本论文的主要研究目的和内容	21
第 2 章 钙钛矿发光特性分析表征手段	23
2.1 引言	23
2.2 钙钛矿光学性质研究	23
2.2.1 钙钛矿基本性质表征	23
2.2.2 光学非线性吸收	24
2.2.3 光学增益	26
2.2.4 微区激光表征	28
2.3 温度对钙钛矿发光的影响	29
2.3.1 温度对半导体带隙的影响	30
2.3.2 声子散射对光谱线宽的影响	31
2.3.3 激子结合能	32
2.3.4 特征温度	32
2.4 飞秒瞬态吸收光谱	33
2.5 本章小结	34
第 3 章 亚波长尺寸 CsPbBr ₃ 钙钛矿纳米块单模激光器	37
3.1 引言	37
3.2 CsPbBr ₃ 钙钛矿纳米块的制备和基本光学性质	39
3.2.1 CsPbBr ₃ 钙钛矿纳米块的合成及形貌	39
3.2.2 CsPbBr ₃ 钙钛矿纳米块光学表征	40

3.2.3	CsPbBr ₃ 纳米块的非线性吸收和光学增益特性	41
3.3	CsPbBr ₃ 纳米块发光温度依赖特性	42
3.3.1	晶格热膨胀和电子-声子耦合作用	42
3.3.2	电子-声子耦合作用	44
3.3.3	激子结合能	45
3.3.4	高温受激辐射性能	46
3.3.5	变温 ASE 谱和特征温度	47
3.4	CsPbBr ₃ 纳米块发光机理	48
3.5	CsPbBr ₃ 纳米块单模激光发射	51
3.5.1	CsPbBr ₃ 纳米块频率上转换单模激光	52
3.5.2	CsPbBr ₃ 纳米块单光子激发单模激光	57
3.6	表面等离子体共振对 CsPbBr ₃ 纳米块微纳激光的影响	59
3.7	本章小结	61
第 4 章 全无机 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点激光性能研究		63
4.1	引言	63
4.2	CsPbBr ₃ -SiO ₂ 钙钛矿量子点的合成及表征	64
4.2.1	CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点的合成	64
4.2.2	CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点的光学性质	66
4.3	CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点的放大自发辐射及稳定性	68
4.4	单个 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 钙钛矿量子点微球激光	71
4.5	CsPbBr ₃ -SiO ₂ 圆柱微细管激光	73
4.6	本章小结	76
第 5 章 全无机 CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片激光特性		79
5.1	引言	79
5.2	CsPb ₂ Br ₅ 钙钛矿纳米片的合成及基本光学特性	80
5.2.1	CsPb ₂ Br ₅ 纳米片的制备	80
5.2.2	CsPb ₂ Br ₅ 纳米片的形貌和晶体结构	80
5.2.3	CsPb ₂ Br ₅ 纳米片的光学吸收与荧光谱	82
5.3	CsPb ₂ Br ₅ 纳米片变温光致发光谱	83
5.3.1	变温荧光和受激辐射谱	83
5.3.2	CsPb ₂ Br ₅ 纳米片晶格热膨胀和电子-声子相互作用	85
5.3.3	电子-声子散射对 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片荧光谱谱宽的影响	86

5.3.4 激子结合能	87
5.3.5 不同温度下的 ASE 性能	88
5.4 CsPb ₂ Br ₅ 类钙钛矿纳米片激光	90
5.4.1 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片上转换 F-P 激光	90
5.4.2 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片上转换 WGM 激光	93
5.5 本章小结	96
第 6 章 总结与展望	97
6.1 总结	97
6.2 展望	98
参考文献	99
致 谢	113
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	117

图表目录

图 1.1 简单的法布里-珀罗 (Fabry-Pérot, F-P) 谐振腔激光器示意图。1

图 1.2 微纳激光器发展时间表[19]。2

图 1.3 钙钛矿 ABX_3 型晶体结构图。其中, A 是 $CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, Cs^+ 等, B 是 Pb^{2+} , Sn^{2+} , X 是 Cl^- , Br^- , I^- 等[48]。5

图 1.4 钙钛矿不同组分的带隙[60]。6

图 1.5 钙钛矿主要特性。6

图 1.6 太阳能电池效率表[80]。7

图 1.7 钙钛矿纳米材料其他方面应用。(a) X-ray 探测[86]; (b) X-ray 成像 [88]; (c) 光电探测器[91]; (d) 光催化[92]; (e) 忆阻器[94]。8

图 1.8 (a) 调谐 $MAPbX_3$ 钙钛矿 ASE 谱。(b) $MAPbI_3$ 单晶激射[55]。 ...9

图 1.9 (a) 钙钛矿不同结构。(b) 钙钛矿 F-P 模式激光。(c) 钙钛矿 WGM 激光。(d) 钙钛矿 PCs 激光。 [60]10

图 1.10 (a) 随机激光原理示意图[29]。(b) $MAPbI_3$ 钙钛矿微晶网络激光谱, 插图 为 $730 \mu J/cm^2$ 泵浦下的光学图[96]。(c) 左图是 $MAPbI_3$ 薄膜不同 角度下的激光谱, 右图是其随机激光形成原理图[99]。(d) 全无机钙钛 矿量子点薄膜随机激光。插图 为 $CsPbBr_3$ 量子点薄膜 ASE[101]。(e) $CsPbBr_3/SiO_2$ 钙钛矿量子点球随机激光。插图是 $CsPbBr_3/SiO_2$ 量子点 球 TEM 图[102]。(f) $CsPbBr_3$ 量子点嵌入玻璃上转换随机激光。插图是 800 nm 激光激发样品后发射图[103]。11

图 1.11 (a) $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿表面垂直腔[62]。(b) $CsPbBr_3$ 钙钛矿 VCSEL 发射光谱和其实物图[113]。(c) 钙钛矿 DFB 激光示意图[116]。(d) 钙 钛矿纳米线激光谱[52, 123-125]。右侧图是蓝绿红三色钙钛矿纳米线激 光器[125, 132]。13

图 1.12 (a) 有机-无机杂化 $MAPbI_{3-x}(Cl/Br)_x$ 钙钛矿六边形纳米片近红外激 光示意图和激光光谱图[133]。(b) 调谐全无机 $CsPbX_3$ 钙钛矿纳米片激 光。上插图是激光阈值上激发的样品发射图。右图是 $CsPbBr_xI_{3-x}$ 纳米 片激光激射模式谱[68]。(c) $MAPbBr_3$ 钙钛矿包覆硅球 WGM 激光示意 图。右图是对应激射谱[140]。(d) 全无机 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点薄膜硅

球 WGM 腔[101]。(e) 全无机 CsPbBr ₃ 钙钛矿量子点微细管激光[67]。	17
图 1.13 (a) 2DPC 纳米结构 SEM (左)。比例尺 1 μm。不同间隔的钙钛矿 PC 激光 (右) [145]。(b) 3DPCMAPbBr ₃ 钙钛矿纳米结构 SEM (左)。 光子晶体激光发射谱 (右) [146]。(c) 钙钛矿/银异质结等离子体激光示 意图 (左)。WGM 钙钛矿等离子体激光谱[148]。(d) 钙钛矿量子点金 纳米核等离子体激光。插图是输出强度和泵浦强度关系[151]。(e) 钙钛 矿纳米线/SiO ₂ /Ag 等离子体激光示意图[152]。(f)全无机钙钛矿 CsPbCl ₃ 纳米片激化声子激光示意图 (左) 和其发射谱 (右) [154]。(g) 激子和 光子模式耦合形成激化声子 (左)。钙钛矿纳米线激化声子激光不同泵 浦强度下的发射谱 (右) [155]。.....	20
图 2.1 Z 扫描装置。.....	24
图 2.2 不同强度下,黑磷开孔 Z 扫描的归一化透过率随位置的变化规律[157]。	25
图 2.3 CsPbBr ₃ 量子点非线性透过率与入射光强的反比关系[143]。.....	26
图 2.4 VSL 测量示意图。.....	27
图 2.5 钙钛矿激光测试装置示意图。BS 是 Beam Splitter。.....	29
图 2.6 温度依赖发光测试示意图。.....	30
图 2.7 飞秒瞬态吸收系统示意图。.....	34
图 3.1 (a)-(d) CsPb 溶液浓度由高到低下合成的 CsPbBr ₃ 纳米块 SEM 图。	40
图 3.2 (a) CsPbBr ₃ 钙钛矿纳米块的 XRD 图谱。(b) CsPbBr ₃ 纳米块的紫外 -可见吸收谱 (蓝线) 和荧光谱 (绿线) [191]。.....	40
图 3.3 (a) CsPbBr ₃ 纳米块的开孔 Z 扫描结果。红线表示理论拟合的结果。 (b) CsPbBr ₃ 纳米块的透过率倒数与入射峰强度的函数。红线由 TPA 模型拟合得到[191]。.....	41
图 3.4 CsPbBr ₃ 纳米块在条纹长度为 0.15 至 0.36 毫米的发射光谱。(b) 双 光子激发下的 ASE 强度与条纹长度函数关系[191]。.....	42
图 3.5 (a) CsPbBr ₃ 纳米块在 77 至 300 K 的温度范围内,双光子激发的温 度依赖性 PL 归一化光谱。(b) 纳米块 PL 峰值能量的温度依赖性。红	

色长虚线和灰色短虚线分别表示热膨胀和电子-声子相互作用的贡献，蓝色实线表示整体作用[191]。.....	43
图 3. 6 CsPbBr ₃ 纳米块温度倒数与光谱半高全宽关系。.....	44
图 3. 7 CsPbBr ₃ 纳米块 PL 积分强度与温度关系。红线表示通过方程 2.8 非线性拟合曲线[191]。.....	45
图 3. 8 (a) 300 至 380 K 不同温度下，CsPbBr ₃ 纳米块的归一化 PL 光谱。插图是从 300 至 380 K 升温下的相对 PL 积分强度。(b) 300 至 380 K 不同温度下，CsPbBr ₃ 纳米块的 ASE 光谱。插图显示从 300 至 380 K 加热的 PL 积分强度并冷却回 300 K [191]。.....	46
图 3. 9 (a) CsPbBr ₃ 纳米块泵浦强度与 ASE 谱关系。(b) 归一化输出强度（红色方点）与光谱半宽（蓝色圆点）随泵浦强度增加的变化[191]。.....	47
图 3. 10 (a) CsPbBr ₃ 纳米块双光子激发不同温度下归一化光谱积分强度与泵浦强度关系。(b) 纳米块的 ASE 阈值随温度的变化。实红线拟合曲线[191]。.....	48
图 3. 11 双光子激发的 CsPbBr ₃ 纳米块的 TA 光谱数据。(a) 泵浦阈值以下和 (b) 泵浦阈值以上。SE 特征是高泵浦强度下发光的典型信号[191]。.....	49
图 3. 12 泵浦阈值以下 (a) 和泵浦阈值以上 (b) 540 nm 处动力学。图中红线是指数拟合[191]。.....	50
图 3. 13 CsPbBr ₃ 纳米块不同能量激发下 2 ps 延时的归一化瞬态吸收谱。红色箭头表示泵浦强度增加的方向[191]。.....	51
图 3. 14 CsPbBr ₃ 纳米块晶格结构（下）和驻波 F-P 腔（上）示意图[191]。.....	52
图 3. 15 双光子激发单个 CsPbBr ₃ 纳米块发射光谱与泵浦强度依赖关系。(b) PL 谱积分强度与泵浦强度关系[191]。.....	52
图 3. 16 纳米块激光模式光谱的洛伦兹拟合[191]。.....	53
图 3. 17 (a) CsPbBr ₃ 纳米块激光输出脉冲时域形状。(b) 示波器采集的纳米块激光脉冲周期[191]。.....	54
图 3. 18 条纹相机测量的纳米块激光脉冲持续时间[191]。.....	55

图 3. 19 (a) 单个 CsPbBr ₃ 纳米块激光和 PL 谱。PL 谱放大了 20 倍。(b) 多个 CsPbBr ₃ 纳米块激光和 PL 谱。.....	55
图 3. 20 双光子激发 CsPbBr ₃ 纳米块单模激光峰值波长与泵浦强度关系[191]。.....	56
图 3. 21 连续激发下 CsPbBr ₃ 纳米块激光发射强度与激发时间 (激光数) 关系。插图记录了起始和结束时的激光谱[191]。.....	57
图 3. 22 (a) 单光子激发单个 CsPbBr ₃ 纳米块发射光谱与泵浦强度关系。(b) 激光谱积分强度与泵浦强度关系。(c) 洛伦兹拟合下的激光模式[191]。.....	58
图 3. 23 单光子激发 CsPbBr ₃ 纳米块单模激光峰值波长与泵浦强度关系[191]。.....	58
图 3. 24 CsPbBr ₃ 钙钛矿与金纳米粒子在缓冲层中结合的器件结构示意图 [222]。.....	59
图 3. 25 纯 CsPbBr ₃ 钙钛矿纳米块单模 (a) 激光发射谱; (b) 光谱半宽全宽和输出强度; (c) 激光模式拟合。钙钛矿/金纳米粒子单模激光 (d) 激光发射谱; (e) 光谱半宽和输出强度; (f) 激光模式拟合[210]。.....	60
图 4. 1 CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点合成示意图。.....	65
图 4. 2 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点合成简单示意图。.....	65
图 4. 3 CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 形貌及光学性质表征。(a) CsPbBr ₃ QDs TEM 图片, 比例尺 50 nm。(b) CsPbBr ₃ -SiO ₂ TEM 图片, 比例尺 1 μm。(c) CsPbBr ₃ -SiO ₂ 球边缘局部放大 TEM 图, 比例尺 100 nm。红色箭头标注的是被包裹的 QDs。(d) CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ QDs XRD 图。(e) CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ QDs 紫外可见消光谱和荧光谱[224]。.....	66
图 4. 4 (a) 单个 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 球能量色散谱。(b-d) Cs、Pb 和 Br 元素分布图。比例尺为 500 nm[224]。.....	67
图 4. 5 相同能量下激发 CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点 ASE 谱。左插图是条纹激发下的 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点发射图片。右插图是 CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点光发射示意图。.....	68
图 4. 6 (a) 双光子泵浦 CsPbBr ₃ 量子点发射谱。(b) CsPbBr ₃ 量子点光谱半宽和输出强度与泵浦强度关系。(c) 双光子泵浦 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点	

发射谱。(d) CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点光谱半宽和输出强度与泵浦强度关系 [225]。	69
图 4. 7 双光子激发 12 小时的 CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 薄膜 ASE 强度变化。插图是 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 薄膜暴露在大气中第一天和 2 个月后的 ASE 谱 [225].....	70
图 4.8 单个 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点球激光测试示意图。绿色圆形和渐变箭头表明球内光传播方向[224]。	71
图 4. 9 (a) 双光子激发下 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 量子点球发射光谱随泵浦强度增加的变化。插图是激射光谱局部放大图，箭头指示一个伴随轻微蓝移的有规律的峰。(b) 输出强度与泵浦强度函数的对数图[224]。	72
图 4.10 (a) CsPbBr ₃ -SiO ₂ QDs 圆柱微管的激光照片。插图是微环谐振腔中的 WGM 激射示意图。(b) 随泵浦强度增加的发射谱[224]。	73
图 4.11 (a) CsPbBr ₃ -SiO ₂ 微管腔泵浦强度与输出积分强度对数图。(b) 单峰高斯拟合，光谱半宽~0.35nm，对应 Q 值~1532[224]。	74
图 4.12 WGM 模型下的 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 微管激光模式[224]。	75
图 4.13 CsPbBr ₃ -SiO ₂ 微管激光强度与运行时间或激发数关系[224]。	76
图 5.1 SEM 图下不同稀疏度的 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片。(a) 密集；(b) 稀疏。 81	
图 5.2 (a) CsPb ₂ Br ₅ 晶体结构示意图[239]。(b) CsPb ₂ Br ₅ 晶体结构侧面图。	81
图 5.3 CsPb ₂ Br ₅ 实验测得 XRD 图和 XRD 标准粉末卡片。	82
图 5.4 (a) CsPb ₂ Br ₅ 紫外-可见光吸收谱。(b) CsPb ₂ Br ₅ 荧光谱。	83
图 5.5 (a) 不同温度下的 CsPb ₂ Br ₅ 光致发光谱。插图是光激发实验图。(b) 不同温度下的 CsPb ₂ Br ₅ 归一化光致发光谱。	83
图 5.6 (a) 和 (c) 是不同温度下的 CsPb ₂ Br ₅ 受激辐射谱。(b) 和 (d) 是不同温度下的光谱半高全宽和发射峰位置。	84
图 5.7 不同温度下 CsPb ₂ Br ₅ 荧光峰能量变化。绿色拟合线是热膨胀（蓝色虚线）和电子-声子耦合（红色虚线）相互作用。	85
图 5.8 不同温度下的 CsPb ₂ Br ₅ 荧光光谱线宽。	87
图 5.9 CsPb ₂ Br ₅ 荧光谱积分强度与温度关系。	88
图 5.10 (a) 100 K 时 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片 ASE 光谱。(b) 光谱线宽和输出强度	

与泵浦强度关系。	88
图 5. 11 (a) 不同温度下的 CsPb ₂ Br ₅ 光致发光输出强度随泵浦强度的变化。 (b) 不同温度下的 ASE 阈值。红色是拟合曲线。	89
图 5. 12 不同温度下 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片的 ASE 强度随激发脉冲数变化: (a) 100 K; (b) 200 K; (c) 273 K; (d) 300 K。插图是对应温度下的 ASE 谱。	90
图 5. 13 单个 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片在不同激发强度下的 F-P 激光发射光谱。插图 是单个纳米片被激发后的图片。	91
图 5. 14 (a) 不同激发强度下的典型 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片 F-P 激光谱。(b) 纳米 片激光光谱线宽和输出强度与泵浦强度关系。(c) 高斯拟合下的单个激 光模式。光谱线宽~0.15 nm, 品质因子对应为 3551。	92
图 5. 15 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片 F-P 激光峰波长随激发强度的变化。	93
图 5. 16 单个 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片在不同激发强度下的 WGM 发射光谱。插图是 单个纳米片被激发后的图片。	93
图 5. 17 (a) 不同激发强度下的典型 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片 WGM 激光谱。(b) 光 谱半高全宽和输出强度与泵浦强度关系。(c) 高斯拟合下的单个激光模 式。光谱半宽为~0.16 nm, 对应品质因子为 3374。	95
图 5. 18 CsPb ₂ Br ₅ 纳米片 WGM 激光峰波长随激发强度的变化。	95

第1章 绪论

1.1 微纳激光器发展

人类第一束激光诞生于 1960 年，由梅曼利用红宝石作为增益介质研制而来 [1]。自此，激光技术得到蓬勃发展，各类激光器层出不穷，性能不断得到提升，不但改变了人类的生活，也带动了多学科技术的进步，在天文、工业、医疗、军事等领域得到了广泛应用。上世纪末，随着纳米科学技术的兴起，为激光器微型化、集成化带来了新的契机。微纳激光器是将激光技术与纳米技术交叉结合的体现。微纳激光器将光子局限在器件尺寸或模式体积在微米或亚微米量级，其小尺寸、低能耗等优点为未来的光电集成高密度数据存储、片上信息交流、高分辨生物成像和信息传感等多个领域带来了新的机遇[2-8]。

激光产生的原理最早可追溯到 1917 年爱因斯坦提出的“受激辐射 (Stimulated Emission)”理论，即当电子从激发态向低能态或基态跃迁时，受外来能量为两能级差的光子作用时，辐射出与入射光子频率、相位、偏振等光子态一致的光子。对于激光来说，仅有受激辐射是不够，因为在光与物质相互作用的过程中，也存在受激吸收和自发辐射的影响。只有当受激辐射概率大于受激吸收概率，光子才能逐步放大。也就是说，激光的产生除提供能级的增益介质和外来激励源外，还需提供能够正反馈放大相干光子的光学谐振腔（图 1.1）。

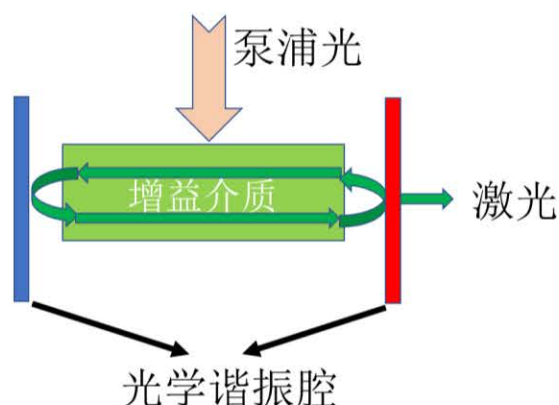


图 1.1 简单的法布里-珀罗 (Fabry-Pérot, F-P) 谐振腔激光器示意图。

Figure 1.1 Schematic of a simple Fabry-Pérot (F-P) resonator laser.

随着集成光电子学的快速发展，对优良性能的激光器件的物理尺寸提出了

新的要求，微型化成为激光发展的趋势之一。半导体激光器由于体积小、寿命长，受到广泛关注。图 1.2 总结了微纳激光器的发展趋势。上世纪八十年代末，利用量子阱垂直腔面发射激光器 (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser, VCSEL) 首次将激光器尺寸降低到几个微米量级[9-13]，其腔中间增益厚度仅为波长量级 (980 nm，见图 1.2 (a))，然而腔镜的厚度远大于中间介质厚度[14]。随后不久，Levi 等人[15-17]实现了 1.6-10 μm 直径的全内反射的耳语回廊模式/回音壁模式 (Whispering Gallery Mode, WGM) 微盘激光器，图 1.2 (b) 是一个 2 μm 微盘的 SEM 图[18]。

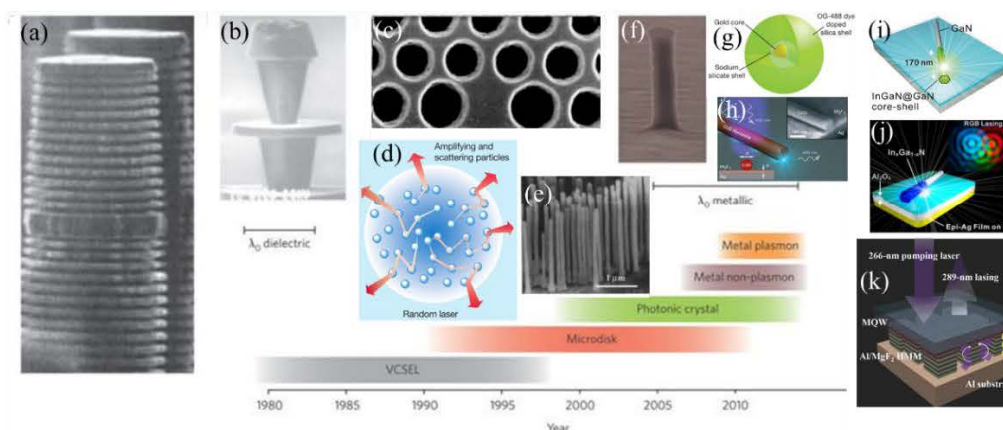


图 1.2 微纳激光器发展时间表[19]。

Figure 1.2 Development timeline of micro-nano lasers[19].

单颗粒几到几十纳米尺寸的量子点 (Quantum Dots, QDs) 激光器早在 1994 年就实现了自组织生长的 InGaAs 量子点激光发射[20]，但由于量子点本身的光学特性，要想实现激光发射，需要外加辅助腔，腔长均在百微米量级。2017 年，首次利用光子晶体分布反馈腔，胶体量子点激光器实现了连续光泵浦[21]，但其激发区域在数十微米的尺寸，因此量子点激光器进一步小型化，需要进一步改善其制备工艺。

1996 年，Tessler 等人首次证明了光学泵浦有机微腔激光器，虽然其厚度很薄，但横向尺寸仍在百微米量级[22]，随后出现大量关于有机半导体激光的研究，其中 2007 年，在直径 150-400 nm，长度 1-35 μm 的有机共轭聚合物纳米线中实现了 F-P 激光[23]。最近，Jiang 等人[24]创新提出同时利用有机介质单线态和三线态激子用于高效光放大过程的有效策略，构建了不同光栅周期的分布反馈 (distributed feedback, DFB) 激光器，实现了低阈值 ($<1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 有机半导体激光发射。

1999年,在二维光子晶体(Photonic Crystal, PC)中单个缺陷形成的激光腔进一步推动微纳激光器进入亚微米尺度[25, 26],见图1.2(c),相邻空中心距仅为几百纳米[25]。同年, Cao 等人首次分别在单颗粒100 nm的半导体GaN粉末和直径1.7 μm 的ZnO粉末中成功实现随机激光[27, 28],图1.2(d)是随机激光的示意图[29]。以上微纳激光器均需外加辅助腔实现激光发射,导致其激光尺寸无法进一步缩小。

继VCSEL、微盘、QDs、有机、PC激光器后,2001年, Huang 等人[30]利用取向附生的方法生长了如图1.2(e)所示的直径为20~150 nm,长度为10 μm 的高质量ZnO纳米线,并在单根纳米线上实现了光谱半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)小于0.3 nm的紫外激光器。单根ZnO纳米线本身既是增益介质,其两平滑端面又可提供天然的F-P谐振腔,无需外加光学腔,这大大降低了激光器尺寸。自此,具备特定形貌、尺寸的半导体单个纳米结构如GaN纳米线F-P激光[31, 32]、ZnO六边纳米针WGM激光[33]等不断涌现。很快,2003年, Duan 等人在CdS纳米线中首次实现了电泵浦的纳米线激光器[34]。

上述所有的微纳激光器都是采用传统光学反馈谐振腔,利用增益介质端面与外部环境折射率的差异,比如ZnO纳米线激光器中的ZnO($n\sim 2.45$)与空气($n\sim 1$), ZnO($n\sim 2.45$)与蓝宝石($n\sim 1.8$)折射率差,将光子限制在微纳腔内。受衍射极限(相位条件)限制,其理想腔长能达到的最小尺寸为发射波长的一半,尽管激光器的某一维度可以小于发射光的波长,但实际上,受到激光介质的增益及光腔损耗等因素的影响,激光器件的整体尺寸仍都在波长量级以上,无法再继续缩小。三维整体尺寸小于波长量级的激光器件成为了传统介质激光器的一大瓶颈,这严重制约了微纳激光器器件的进一步微型化和集成化的发展。

为打破传统衍射极限限制,纳米金属或表面等离子激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)激光器应运而生。2007年, Hill 等人[35]首次实现了圆柱形纳米金属腔面发射激光器,增益介质为InGaAs/InP,结构如图1.2(f)所示,将激光器尺寸进一步降低到直径仅为 $\sim 260\pm 25$ nm,高为300 nm的圆柱形纳米结构,但激光器运行在低温状态,品质因子在77 K时,仅有144。2010年, Nezhad 等人[36]利用类似的圆柱形金属介质腔,实现了品质因子为1030的室温光泵浦激光,其三维尺寸均小于发射波长(中心有源区直径420-490 nm,绝缘介质厚

200 nm)。同年, Yu 等人[37]在直径 406 nm, 厚度 440 nm 的圆柱形金属介质纳米贴片中也实现了激光发射。早在 2003 年, Bergman 等人[38]就提出了利用 SPP 实现受激辐射放大的理论, 构建金属-介质纳米腔, 利用电子在金属表面形成 SPP, 将光场局域在亚波长尺寸的金属波导结构中, 可将激光器尺寸压缩到深亚波长甚至纳米量级, 打破光学衍射极限。2008 年, 其理论得到进一步加强[39], 并于 2009 年首次在直径仅有 44 nm 的单纳米粒子成功实现纳米粒子 SPP 激光器, 发光波长在 531 nm, 品质因子为 13.2, 纳米粒子结构见图 1.2 (g) [40]。随后, 在金属-介质-金属[41]、等离子体晶体[42]、纳米线(图 1.2 (h)) [43]、纳米盘[44]、核壳棒(图 1.2 (i)) [45]、可调谐纳米棒(图 1.2 (j)) [46]、双曲金属腔(图 1.2 (k)) [47]等不同结构成功实现了 SPP 纳米激光器。

SPP 纳米激光器的出现为光电集成领域带来巨大的潜在应用, 使得光电子学和微电子学在尺度上达到一致。然而, 这些纳米激光器中金属粒子带来的高损耗导致低品质因子、高激发阈值, 及其对金属表面光滑度、小尺寸电极的引入等制备工艺提出了更高的要求。而纯介质微纳激光器具有更高的光腔品质因子, 且其本身既提供了增益介质, 又提供了微纳谐振腔, 使其尺寸更小, 在可见光波段尺寸极限大约 200 nm, 而当前的纯介质激光器虽然某一维度已小于发射波长, 但激光振荡方向还处于微米量级, 发展新型低损耗和高增益纳米材料及微纳腔是进一步推动高性能纯介质微纳激光器微型化的关键。

1.2 钙钛矿纳米材料概述

自 2009 年, 卤化物钙钛矿纳米材料首个真正意义的钙钛矿太阳能电池的应用[48], 其优异的光电性能迅速引起了科研工作者的关注[49-55]。直到 2014 年, Xing 等人[56]首次在钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 薄膜中实现了相干可调谐自发辐射放大 (Amplified Spontaneous Emission, ASE) 输出, 并在室温下观察到了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶的多模激光, 这开启了微纳激光器利用钙钛矿纳米增益介质实现高性能发光的研究。2015 年, 在钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中利用泵浦探测技术, 观察到了明显光学增益现象, 得到了高达 3200 cm^{-1} 的光增益, 几乎与 GaAs 单晶的光增益相媲美, 更是大于大多数半导体材料[57]。很快, 基于钙钛矿纳米材料的微纳激光器得到蓬勃发展, 得益于其高增益特性, 有望实现激光器尺寸小于发射波长, 近衍射极限量级。

1.2.1 卤化物钙钛矿晶体结构及光学性质

最近几年,最炙手可热的纳米材料当属钙钛矿型材料,其优异的光电特性在光伏、光电、热电等诸多领域取得了巨大成功[58]。而最初的钙钛矿材料 CaTiO_3 , 于 1839 年, 被德国化学家和矿物学家 Gustav Rose 发现[59], 并以俄罗斯地质学家 Lev Perovski 的名字命名而来, 是一类结构式一般为 ABX_3 型的材料, 如图 1.3 所示, 其中 A 和 B 是两种阳离子, X 是阴离子。而现代技术中常用的钙钛矿结构与早期发现的钙钛矿不同, 其结构式中 A 元素可以为有机元素, 如甲氨 (CH_3NH_3^+ , MA^+)、甲脒 ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FA^+) 等, 也可无机元素, 铯 (Cs^+); B 元素一般为金属元素, 如铅 (Pb^{2+})、锡 (Sn^{2+}) 等; C 元素为卤素元素, 如氯 (Cl^-)、溴 (Br^-)、碘 (I^-) 等。该结构中, 金属离子 B 位于立方晶胞体心处, 卤素 X 原子位于立方体面心, 有机阳离子 A 位于立方体顶点位置, 这种独特的晶体结构使其具备了丰富的理化性质。

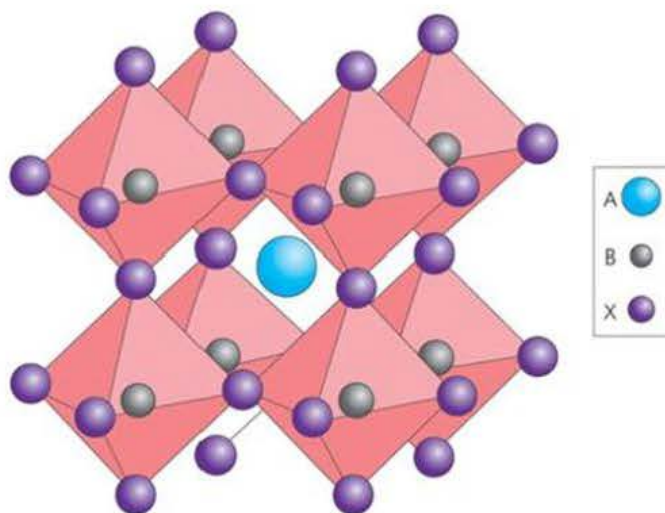


图 1.3 钙钛矿 ABX_3 型晶体结构图。其中, A 是 CH_3NH_3^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, Cs^+ 等, B 是 Pb^{2+} , Sn^{2+} , X 是 Cl^- , Br^- , I^- 等[48]。

Figure 1.3 The crystal structure of perovskites ABX_3 . A is CH_3NH_3^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, Cs^+ , etc. B is Pb^{2+} , Sn^{2+} , etc. X is Cl^- , Br^- , I^- , etc[48].

研究发现,通过对钙钛矿三种组分计量数的调控,可以实现带隙发射波长的可控调节。如图 1.4 所示,由于原子半径不同,导致其合成结构的异样性,有机-无机杂化 MA^+ 钙钛矿通过卤素离子调控可以实现紫外 390 nm 到近红外 790 nm 带隙; FA^+ 钙钛矿更将光谱拓展到近红外 820 nm 的带隙;无机 Cs^+ 钙钛矿带隙不仅覆盖整个可见光波段 (400-710 nm), 相比有机-无机钙钛矿稳定性更是显著提高。更引人的是通过 B 位取代,无机 Sn^{2+} 基钙钛矿更是实现了 900

nm 波段的辐射，但此类钙钛矿对空气和水分过度敏感，稳定性远弱于 Pb^+ 基钙钛矿。

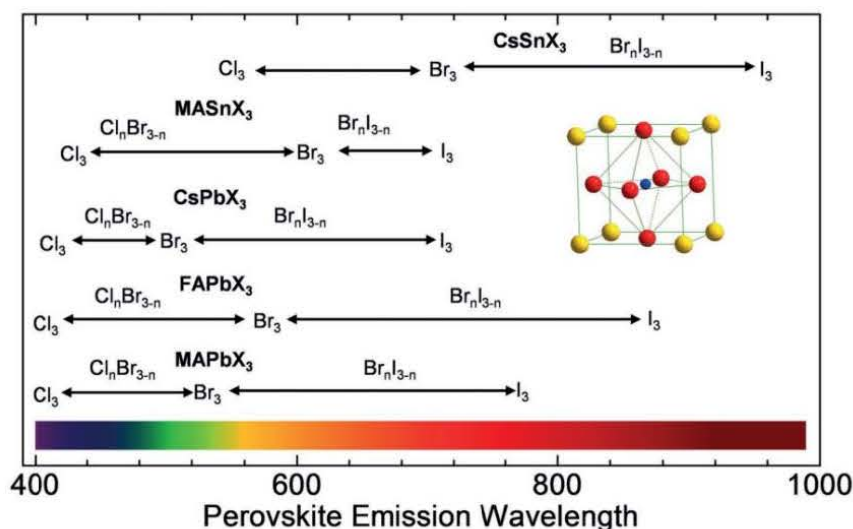


图 1.4 钙钛矿不同组分的带隙[60]。

Figure 1.4 Band gap of different components of perovskite[60].

钙钛矿纳米材料除可调谐波长特性外，如图 1.5 所示，还具有高的荧光量子产率（50-90%）[61-64]、大的吸收系数（ $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ）[51, 63]、长程扩散长度（ $>175 \mu\text{m}$ ）[65]、高增益（ $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ）[56]、大激子结合能（数十到百 meV）[66-69]、原料低廉等特性。这些光学特性使钙钛矿材料在光伏（太阳能）和发光器件（LED，激光器等）等领域焕发了无与伦比的光芒。

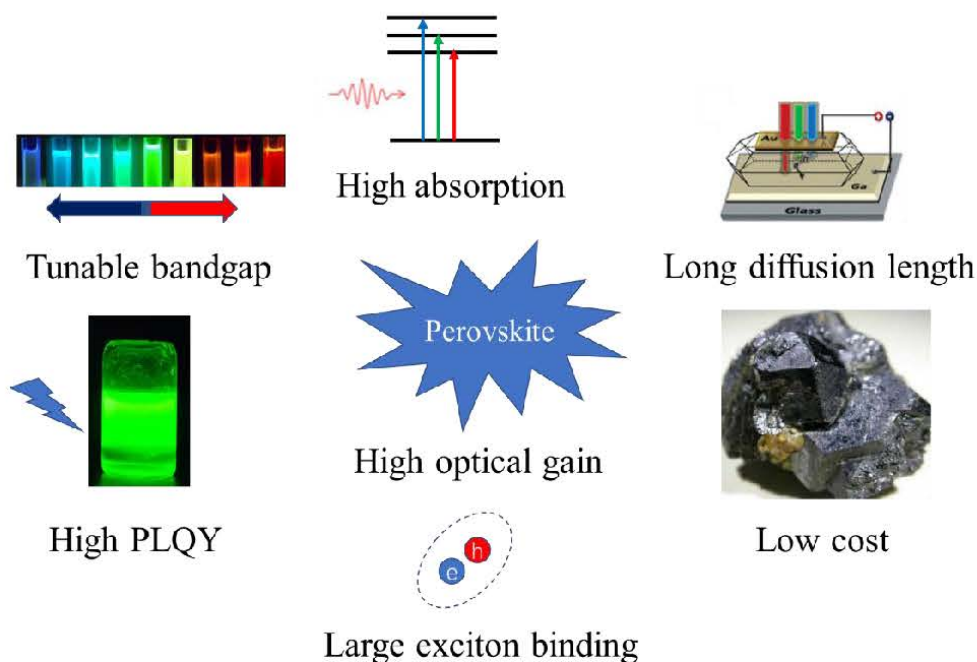


图 1.5 钙钛矿主要特性。

Figure 1.5 The major properties of perovskites.

1.2.2 卤化物钙钛矿纳米材料的相关应用

早在上世纪七十年代,就有针对 MAPbX_3 钙钛矿的研究工作[70],然而受限于当时的技术与条件,相关研究并没有引起人们的兴趣,其优异光电性能还待揭露。直到 2009 年, Kojima 等人[48]利用有机-无机杂化 MAPbI_3 实现第一个真正意义的钙钛矿太阳能电池,虽然当时仅实现了 3.8% 的能量转换效率,但它的出现拉开了钙钛矿太阳能电池领域研究的序幕,其转换效率飞速上升,短短十年,效率就由 3.8% (2009 年) [48], 6.5% (2011 年) [51], 9.7% (2012 年) [71], 10.9% (2012 年) [72], 12% (2013 年) [73], 15.4% (2013 年) [50], 17% (2014 年) [74], 17.9% (2014 年) [75], 19.3% (2014 年) [76], 21.1% (2016 年) [77], 22.1% (2017 年) [78], 22.7% (2017 年), 23.2% (2018 年) [79], 直至 23.3% (2018 年) [80], 如图 1.6 所示。从 2012 年起,钙钛矿太阳能电池效率爆发式增长,2013 年,还被 Science PV 评为“全球十大科学突破”之一。短短十年,钙钛矿太阳能电池效率就全面超越第二代成熟的商品化薄膜太阳能电池如铜铟硒化镓和碲化镉太阳能电池,逼近单晶硅太阳能电池效率。

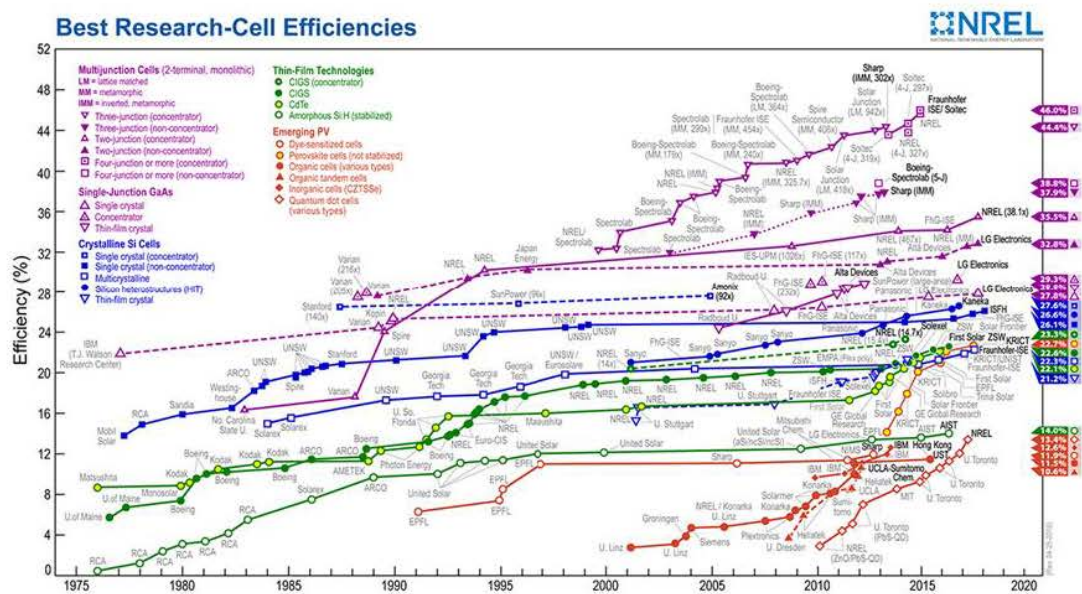


图 1.6 太阳能电池效率表[80]。

Figure 1.6 The chart of solar cell efficiency [80].

由 Shockley-Queisser 极限可知,要想实现太阳能电池效率达到其极限值 $\sim 33.5\%$,器件外部发光效率就要接近 100%。因此,一个优质的太阳能电池材料,也必然是一个优质的光发射材料。典型的发光器件的特点是:发光效率高、颜色纯度好、可调谐性好、低温溶液处理等,这些特质,钙钛矿纳米材料均可

满足。也就是说，钙钛矿材料在发光二极管（Light-Emitting Diode, LED）、激光器等光发射领域具有重大应用前景。首个钙钛矿 LED 是 1999 年，由 Chondroudīs 等人[81]制备而来，但由于其发光层的强光子-声子耦合作用，使非辐射复合非常迅速，只能工作在液氮温度下。直到 2014 年，室温钙钛矿 LED 的出现，分别实现了外量子效率绿光 0.1%和近红外光 0.76%，这开启了钙钛矿 LED 效率大战，短短五年时间，钙钛矿 LED 外量子效率就超过了 20%[82-84]。在激光领域，钙钛矿优异的特性，可以作为一种光学增益介质，通过调控结构、组分等，实现不同类型，比如 F-P、WGM、PC 等低阈值、窄线宽、高品质的微纳激光器[85]，详见下文 1.3 节。

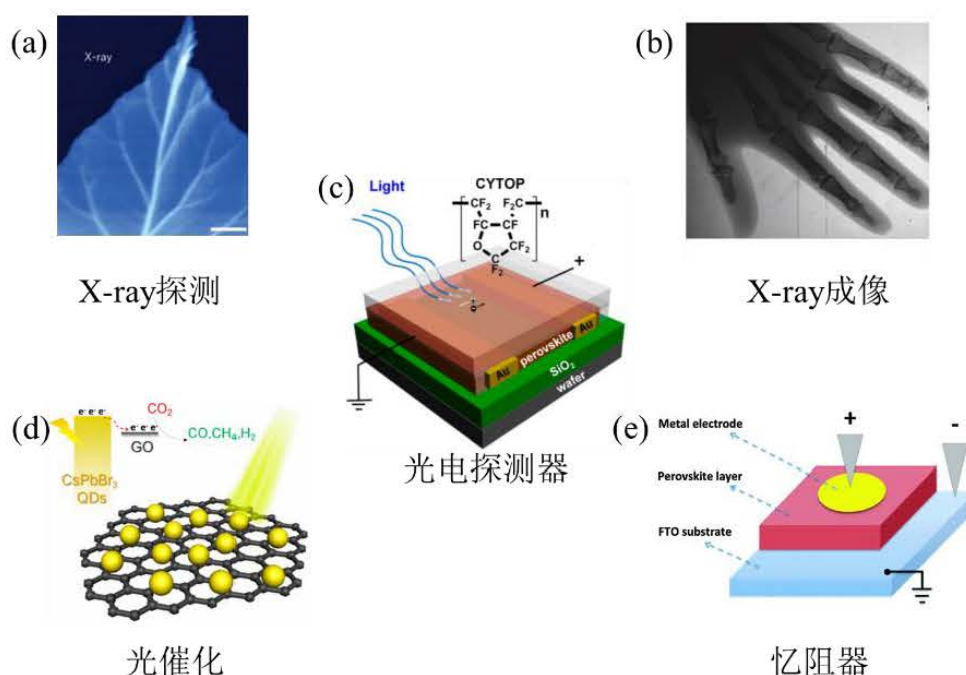


图 1.7 钙钛矿纳米材料其他方面应用。(a) X-ray 探测[86]；(b) X-ray 成像[88]；(c) 光电探测器[91]；(d) 光催化[92]；(e) 忆阻器[94]。

Figure 1.7 Other applications of perovskite nanomaterials. (a) X-ray detector[86]；(b) X-ray imaging[88]；(c) Photodetectors[91]；(d) Photocatalysis[92]；(e) Memristor[94]。

钙钛矿纳米材料除上述在太阳能电池、LED、激光方面广泛应用外，在其它光电领域，诸如 X-ray 探测和成像、光电探测器（Photodetectors, PDs）、光催化等也具有巨大的发展和应用潜力，如图 1.7 所示。利用钙钛矿快速光响应和大的吸收截面，Wolfgang Heiss 课题组和 Jinsong Huang 课题组分别于 2015 年和 2016 年在有机-无机杂化 MAPbI_3 和 MAPbBr_3 钙钛矿中实现了高灵敏 X-

ray 探测[86, 87]。2017 年, Nam-Gyu Park 组通过通过在两层聚合物之间嵌入一个 830 μm 厚的钙钛矿薄膜形成聚合物/钙钛矿复合材料夹层, 在传统的薄膜晶体管衬底上实现了大面积、低剂量的 X-ray 成像[88]。由于钙钛矿的低缺陷态密度、高载流子迁移率、较长的载流子寿命以及窄带隙等突出性能, 钙钛矿材料也是制作超高灵敏度和快速响应的 PDs、光传感器的一类较为理想的材料[89-91]。此外钙钛矿纳米材料在光催化[92]和忆阻器[93, 94]等光电领域也是大有所为。

1.3 钙钛矿微纳激光器发展现状

作为一种优异的光学增益介质, 钙钛矿纳米材料具有高的量子效率、可调谐带隙、低缺陷密度、大激子结合能、高增益和原料低廉等优势。自 2014 年, 首次在利用低温溶液合成的有机-无机杂化 MAPbX_3 钙钛矿薄膜和单晶中实现了低阈值 ($\sim 12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、可调谐 ASE 谱 (390-790 nm) 和室温激射 (激发波长 600 nm, 150 fs 脉宽, 重频 1 kHz) 以来[56], 分别见图 1.8 (a) 和 (b), 钙钛矿在发光方面的性能得到重视。

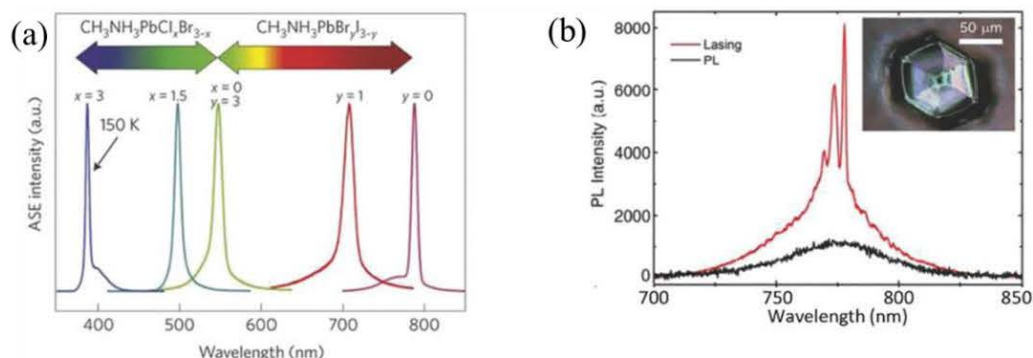


图 1.8 (a) 可调谐 MAPbX_3 钙钛矿 ASE 谱。(b) MAPbI_3 单晶激射[55]。

Figure 1.8 (a) Tunable ASE spectra of perovskite MAPbX_3 . (b) Lasing action from MAPbI_3 single crystals[56].

如图 1.9 所示, 基于钙钛矿不同形貌结构, 比如 QDs、薄膜、纳米线、纳米片、单晶、亚微米球等的微纳激光器层出不穷, 实现了诸如随机模式、F-P 模式、WGM 及 PC 等不同种类的钙钛矿微纳激光器件。钙钛矿纳米材料的高折射率, 与空气或外腔镜界面形成高反射, 可以有效的将光子局限在增益介质中, 实现多次放大后, 输出激光。

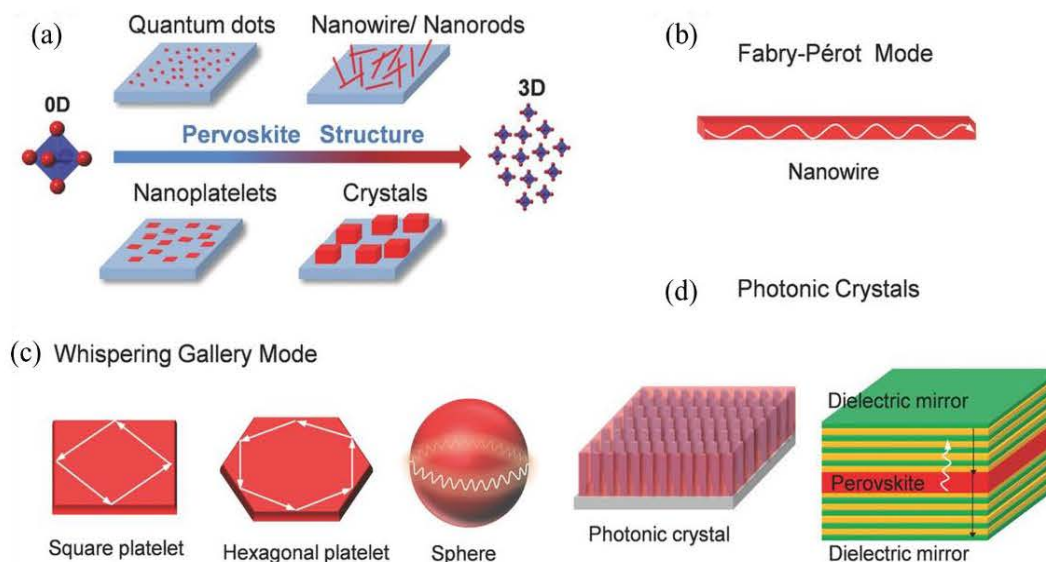


图 1.9 (a) 钙钛矿不同结构。(b) 钙钛矿 F-P 模式激光。(c) 钙钛矿 WGM 激光。
(d) 钙钛矿 PCs 激光。[60]

Figure 1.9 (a) Different perovskite structures. (b) Perovskite F-P laser. (c) Perovskite WGM laser. (d) Perovskite PCs laser.[60]

1.3.1 钙钛矿随机激光

随机激光增益来源于增益介质的无序性多重散射，而不是光学腔构成放大反馈[29, 95]，如图 1.10 (a) 是随机激光原理示意图。2014 年，Dhanker 等人[96]报道了在 MAPbI_3 钙钛矿微晶网络中实现了光学泵浦（波长 355 nm，脉宽 0.8 ns，重频 1kHz）下的随机激光。这是首次在钙钛矿中报道的随机模式激光，如图 1.10 (b) 所示，其激光阈值小于 $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，光谱 FWHM 小于 0.5 nm，光谱模式在不同功率激发下，呈不均匀分布，光学插图表明，光激发下，大片的微晶被激发。同年，Kao 等人[97]在溶液合成的 MAPbI_3 钙钛矿薄膜中由于多晶晶界引起的散射也观察到了随机激光。2016 年，Liu 等人[98]在自组装的 MAPbBr_3 钙钛矿纳米粒子中分别观察到了低阈值的单光子（ $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，激发波长 400 nm，脉宽 100 fs，重频 1 kHz）和双光子（ $4.4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，激发波长 800 nm）泵浦的随机激光，且当激发位置发生微小变化时，所有的激光特征都发生了相应的变化，证实了激光作用是由内部纳米粒子而不是整体边界形成的，理论仿真和实验结果验证了多重散射的增益来源。很快，Shi 等人[99]在厚度 450 nm，颗粒尺寸~200 nm 的 MAPbI_3 薄膜中也观察到了随机激光，其模式在不同角度探测会发生变化，他们将随机激光的形成归因于多晶晶粒边界提供的随机散射，见图 1.10 (c)。2018 年，Safdar 等人[100]利用不同方法合成了 MAPbI_3 钙钛矿

薄膜，并实现了单模和多模随机激光。

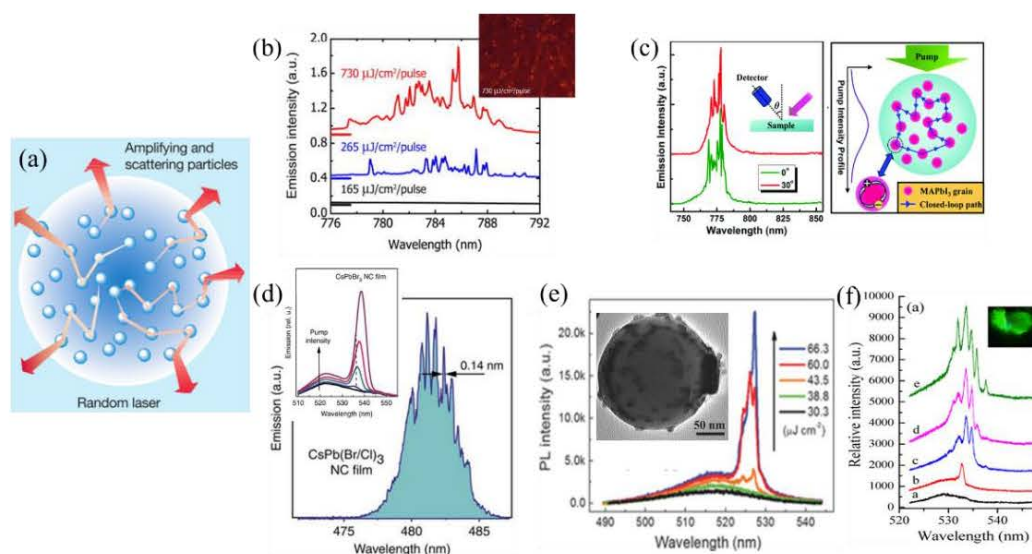


图 1.10 (a) 随机激光原理示意图[29]。(b) MAPbI₃ 钙钛矿微晶网络激光谱，插图
为 730 μJ/cm² 泵浦下的光学图[96]。(c) 左图是 MAPbI₃ 薄膜不同角度下的激光谱，右图
是其随机激光形成原理图[99]。(d) 全无机钙钛矿量子点薄膜随机激光。插图是
量子点薄膜 ASE[101]。(e) CsPbBr₃/SiO₂ 钙钛矿量子点球随机激光。插图是
CsPbBr₃/SiO₂ 量子点球 TEM 图[102]。(f) CsPbBr₃ 量子点嵌入玻璃上转换随机激光。插
图是 800 nm 激光激发样品后发射图[103]。

Figure 1.10 (a) The schematic diagram of random laser principle[29]. (b) Lasing spectra of perovskite microcrystal networks. The inset is the optical image under 730 μJ/cm² pump[96]. (c) The left picture is lasing spectra of MAPbI₃ film with different angels. The right picture is the schematic diagram of random lasing[99]. (d) Random lasing from all-inorganic perovskite quantum dots film. The inset shows the ASE of CsPbBr₃ quantum dots film[101]. (e) Random lasing from perovskite CsPbBr₃ QDs/SiO₂ sphere. The inset is the TEM of CsPbBr₃ QDs /SiO₂ sphere[102]. (f) Frequency up-converted random lasing from CsPbBr₃ QDs embedded in glass. The inset is emissive photograph of sample under 800 nm excitation[103].

相较于有机-无机杂化钙钛矿，尽管体材料的 CsPbX₃ 早在 1958 年就有相关研究[104]，但全无机 CsPbX₃ 钙钛矿胶体量子点发展较晚[64]。2015 年，Protesescu 等人[64]首次合成了高质量 CsPbX₃ 量子点，其量子效率高达 90%，光谱覆盖 410-700 nm 附近。随后很快，相关报道纷至沓来[67, 101, 105, 106]。同年，在全无机 CsPbX₃ 钙钛矿量子点薄膜中，Yakunin 等人[101]首次实现了全无机钙钛矿窄线宽 (0.14 nm) 随机激光和调谐 ASE 谱，见图 1.10 (d)，全无机钙钛矿量子点薄膜光学增益系数高达 450-500 cm⁻¹，其 ASE 阈值小于 5 μJ/cm²，

激光阈值与之相当。2017年,曾海波课题组报道了利用一步法合成的将 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点钉扎于单分散 SiO₂ 球表面形成的随机激光,如图 1.10 (e)所示。通过将量子点分散在 SiO₂ 球上可有效抑制量子点的“聚集诱导淬灭”效应,并调控量子点在 SiO₂ 球上的空间分布形成了合适的光散射回路,在光学泵浦(波长 400 nm,脉宽 100 fs,重频 1kHz)下形成低阈值(40 μJ/cm²)、高稳定的随机激光[102]。2018年,Yuan 等人[103]将 CsPbBr₃ 量子点直接生长在一个特别设计的以 TeO₂ 为基的玻璃基质中,实现了高稳定频率上转换随机激光,但激光运行在 77 K,阈值 200 μJ/cm²。随后,Fan 等人[107]在利用热注入法合成的 CsPbBr₃ 量子点薄膜也实现了单光子激发随机模式激光。随机激光作为一种无腔镜的激光,由无序介质的多重强散射而来,生产成本低,技术简单,可用于大规模生产,其广角反射、温度依赖等特性可应用在显示、照明、医疗诊断等领域[95]。

1.3.2 钙钛矿 F-P 模式激光

自在有机-无机 MAPbX₃ 钙钛矿中发现受激辐射,随后第一个钙钛矿垂直腔就出现了,这也是首次报道的钙钛矿 F-P 模式激光[62]。如图 1.11 (a)所示,该激光器由低温溶液法合成的中间 500 nm 厚的 MAPbI_{3-x}Cl_x 增益层,顶部由 PMMA 和金层组成,下部有介质镜组成,在波长 532 nm,400 ps 脉冲激发下,阈值仅为 0.2 μJ/pulse。2017年,Chen 等人[108]将高质量 MAPbI₃ 薄膜嵌入两层 GaN 分布式布拉格反射镜(Distributed Bragg Reflector, DBR)实现了 VCSEL。随后他们将 FAPbBr₃ 薄膜嵌入两层溅射的 HfO₂/SiO₂ DBR 中,在波长 355 nm,脉宽 0.34 ns,重频 1kHz 脉冲下激发实现了高品质(~1420)、低阈值(~18.3 μJ/cm²)、高稳定(20 h)的绿光发射[109]。2018年,他们又利用相同结构,将混合阳离子 Cs_{0.17}FA_{0.83}PbBr₃ 作为增益层,实现了更佳性能的绿光 VCSEL[110]。而连续光泵浦的 MAPbBr₃ 和 MAPbI₃ VCSEL 在 2017年和 2018年分别由 Alias 等人和 Li 等人实现,其阈值分别为~89 kW/cm²和 13 W/cm²,连续光泵浦钙钛矿 VCSEL 的实现为向低成本实现更有效连续光泵浦和电注入钙钛矿 VCSEL 迈入了一步[111, 112]。

首次全无机钙钛矿 VCSEL 诞生于 2017年,由 Wang 等人[113]利用全无机 CsPbX₃ 纳米晶嵌入由 25 对 SiO₂/TiO₂ 四分之一波层交替形成的商业化 DBRs

中实现。在波长 400 nm, 100 fs, 重频 1kHz 脉冲激发下, 实现了低阈值 (~ 25 , ~ 9 , $\sim 19 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、指向性好(光束发散度 $\approx 3.6^\circ$)、稳定性优良的蓝绿红三色 VCSEL, 见图 1.11 (b)。不久, 他们将 CsPbBr_3 纳米晶嵌入宽带隙的 Cs_4PbBr_6 基质中, 利用相同结构, 实现了 800 nm 飞秒泵浦的高温 (100°C) 运行的 VCSEL[114]。同年, Huang 等人[115]实现了 400 nm, 50 fs 泵浦下更低阈值 ($0.39 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 的 CsPbBr_3 量子点 VCSEL, 同时在波长 355 nm, 脉宽 5 ns 的激光激发下也实现了阈值 $98 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的单模激光。

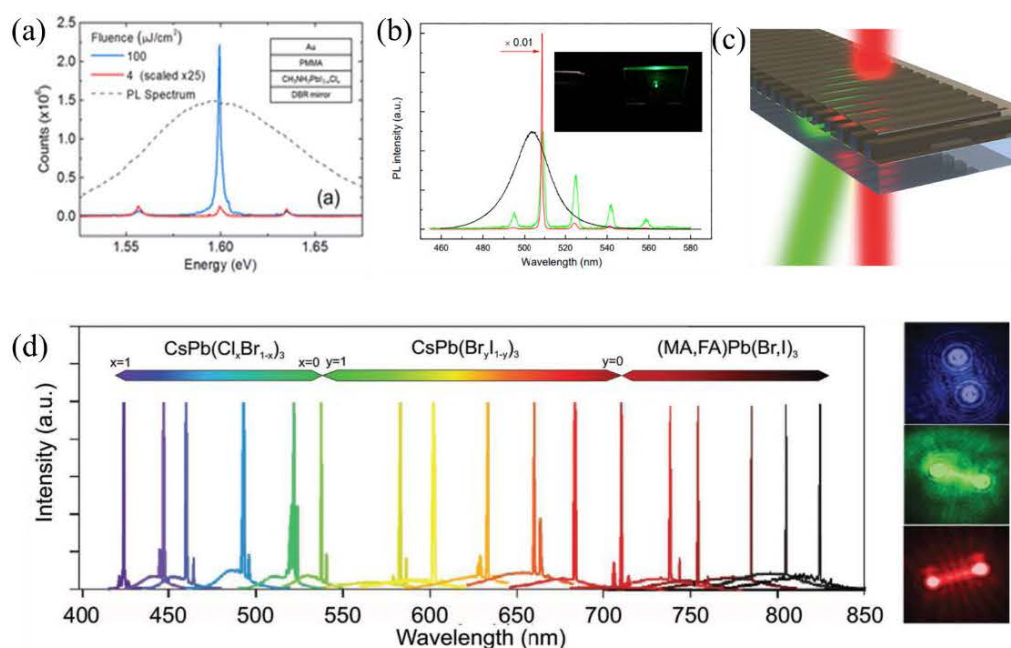


图 1.11 (a) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿表面垂直腔[62]。(b) CsPbBr_3 钙钛矿 VCSEL 发射光谱和其实物图[113]。(c) 钙钛矿 DFB 激光示意图[116]。(d) 钙钛矿纳米线激光谱[52, 123-125]。右侧图是蓝绿红三色钙钛矿纳米线激光器[125, 132]。

Figure 1.11 (a) Perovskite $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ surface vertical cavity[62]. (b) Emissive spectra and real product of perovskite CsPbBr_3 VCSEL[113]. (c) Schematic diagram of perovskite DFB laser[116]. (d) Lasing spectra of perovskite nanowires[52, 123-125]. The right inset is blue, green and red laser of perovskite nanowires[125, 132].

在 F-P 激光器的基础上采用光栅器件而来的钙钛矿分布反馈 (Distributed Feedback, DFB) 激光, 如图 1.11 (c) 所示, 于 2015 年由 Saliba 等人[116]首次研制而来。他们将有机-无机杂化 MAPbI_3 钙钛矿蒸镀到刻蚀好的不同周期 (380-420 nm) 的光栅上, 在波长 532 nm, 脉宽 1 ns, 重频 1 kHz 的激光泵浦下得到低阈值 (0.32 - $2.11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、波长调谐 (770-793 nm) 的钙钛矿 DFB 激光。此工作为未来电泵浦钙钛矿激光器件将产生深远的影响。随后出现了一系

列的钙钛矿 DFB 激光器[117-119]。2017 年, Jia 等人[120]首次实现了低温(102 K), 阈值为 $17\text{kW}/\text{cm}^2$ 的连续光泵浦 MAPbI_3 钙钛矿 DFB 激光器。及至 2018 年, 实现了室温低阈值($100\text{mW}/\text{cm}^2$)连续光泵浦的 MAPbI_3 钙钛矿 DFB ASE, 大大推动了室温连续光泵浦 DFB 激光发展[121]。

除上述利用外加辅助腔(如 DBR, DFB 等)来实现 F-P 激光以外, 单颗粒钙钛矿也能实现激光, 自身既充当增益介质又是微纳腔。纳米线的端面光滑, 自身高折射率与外部空气的折射率差, 可形成理想的 F-P 谐振腔。2001 年, 纳米线激光的首次实现, 为微纳激光器的进一步微型化做出了重要贡献[30]。2015 年, Zhu 等人[53]首次利用低温溶液法合成的长度在几至数十微米的有机-无机杂化 MAPbX_3 钙钛矿纳米线中实现了钙钛矿纳米线 F-P 激光。由于较长的载流子寿命和低的非辐射复合速率, 在 402nm 脉冲激光泵浦下, 实现了低阈值($0.22\text{--}0.6\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、高品质因子(~ 3600)的室温近红外钙钛矿 MAPbI_3 纳米线激光, 这在当时报道的已知纳米线激光器中, 是阈值最低, 品质因子最高的纳米线微纳激光。同时通过离子交换, 实现了从近红外到蓝光的低阈值、高品质因子的可调谐钙钛矿纳米线激光, 如图 1.11 (d) 所示。仅仅两个月后, Xing 等人[122]利用气相沉积制备了有机-无机杂化钙钛矿, 也实现了室温纳米线激光。在波长 800nm , 脉宽 50fs , 重频 1kHz 的倍频光(400nm)激发下, 分别在长度 $10\ \mu\text{m}$ 附近的 MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 和 MAPbBr_3 钙钛矿纳米线中实现了阈值为 11 、 60 和 $20\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 品质因子为 405 、 372 和 225 , 发光波长在 777 、 744 和 551nm 的激光。为提升有机-无机杂化钙钛矿纳米线的光、热稳定性, 2016 年, Fu 等人[123]报道了阳离子取代钙钛矿纳米线, 即 FA^+ 取代 MA^+ , 利用低温溶液法合成单晶 FAPbX_3 纳米线, 在波长 402nm , 脉宽 150fs , 重频 250kHz 脉冲泵浦下, FAPbI_3 纳米线(长 $\sim 11\ \mu\text{m}$, 宽 $\sim 0.7\ \mu\text{m}$)激光阈值为 $\sim 6.2\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 品质因子为 ~ 1554 (波长 $\sim 824\text{nm}$, 光谱半宽 $\sim 0.53\text{nm}$), 通过激发不同长度($6\text{--}30\ \mu\text{m}$)的纳米线, 观察到了单模和多模激光, 其阈值在 $6\text{--}30\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 不等, 相较于 MAPbI_3 纳米线激光阈值高, 可能是因为热转化后结晶性变差, 表面粗糙和端面缺陷造成的, 但其热稳定性得到明显提升, 在脉冲光激发下稳定工作 $\sim 10^8$ 个周期, 比 MAPbI_3 纳米线激光多一个数量级。如图 1.11 (d), 通过离子交换, FA^+ 纳米线实现了可调谐波长的激光发射。

为进一步提升钙钛矿稳定性, 2016 年, Eaton 等人[124]首次将全无机

CsPbBr₃ 纳米线引入激光领域。制备的 CsPbBr₃ 纳米线长度在~2-40 μm, 宽度在~0.2-2.3 μm 范围, 在 400 nm 飞秒光脉冲激发下, CsPbBr₃ 纳米线实现多模激光, 其激光阈值为~5 μJ/cm², 平均品质因子~960±60。在固定的脉冲能量激发下, 纳米线激光可以维持超过 1 小时, 相当于 10⁹ 个激发周期, 相较于有机-无机杂化钙钛矿纳米线激光, 稳定性明显提升。同年, Fu 等人[125]也采用低温溶液法制备了高质量全无机 CsPbX₃ 纳米线, 在波长 402 nm, 脉宽 150 fs, 重频 250 kHz 激发下, 单根长~12 μm, 宽~0.7 μm 的 CsPbBr₃ 纳米线激光阈值为~6.2 μJ/cm², 品质因子为~2069。在室温氮气环境中, CsPbBr₃ 纳米线激光维持发射超过 8 小时 (或 7.2×10⁹ 脉冲周期), 其强度没发生明显变化。通过气相沉积方法, 也实现了调谐 Cs⁺钙钛矿纳米线激光, 如图 1.11 (d) 所示, 其右图是红绿蓝三色纳米线激光在阈值上激发的图像。随后, Park 等人[126]利用气相沉积法也制备了平均长度为 10 μm 的全无机 CsPbX₃ 纳米线, 在 355 nm 激发下, 纳米线 CsPbI₃、CsPbBr₃、和 CsPbCl₃ 激光阈值分别为 6、3 和 7 μJ/cm², 品质因子分别为 1200、1300 和 1400。此外, 在钙钛矿纳米线阵列中, 也实现了低阈值、高品质的 F-P 激光发射, 并验证了其强激子-光子耦合作用[127, 128]。并于 2018 年实现了连续光泵浦, 阈值在 6 kW/cm² 的钙钛矿纳米线激光[129]。与方形纳米线类似, 2016 年, 湖南大学潘安练课题组先后报道了气相沉积法制备的三角形钙钛矿纳米棒的单光子和多光子可调谐激光, 并实现了低阈值、高品质激光[130, 131]。

1.3.3 钙钛矿 WGM 激光

WGM 激光是一种良好的片上相干光源, 是由介质与空气界面的全内反射形成的。2014 年, Zhang 等人[133]首次报道了钙钛矿纳米片 WGM 激光。他们首先采用两步气相沉积的方法合成了高品质多边形 MAPbI_{3-x}(Cl/Br)_x 纳米片, 其多边形形状正好可以充当 WGM 腔。如图 1.12 (a) 所示, 在波长 400 nm, 脉宽 150 fs, 重频 1 kHz 泵浦下, 有机-无机杂化 MAPbI_{3-x}(Cl/Br)_x 钙钛矿在六边形 (厚~110 nm, 边长~33 μm) 和三边形纳米片 (厚~150 nm, 边长~32 μm) 中实现了室温近红外 WGM 激光。三角形 MAPbI₃ 纳米片多模激光阈值为~37 μJ/cm², 品质因子为~650。MAPbI_{3-x}Br_x 激光阈值为~128 μJ/cm², 品质因子为~900。同时将六边形 MAPbI₃ 在不同衬底 (Si, Au, ITO) 上生长, 验证了有机-无机

杂化钙钛矿 WGM 激光的光电芯片集成能力。与三角形和六边形 WGM 激光不同，2015 年，Liao 等人[134]利用一步溶液自组装法制备了方形 MAPbBr₃ 纳米盘，其边长尺寸为 1-10 μm，厚度是边长的 0.1-0.25 倍。用波长 400 nm，脉宽 120 fs，重频 1 kHz 脉冲激励下，尺寸在 2.0×2.0×0.6 μm³ 的纳米盘成功实现单模输出，激光阈值仅为 3.6 μJ/cm²，品质因子为 430。2016 年，Liu 等人[135]实现了有机-无机杂化钙钛矿纳米片的可控生长，这对纳米片微纳激光的研究具有重要意义。在飞秒激光（400 nm，50 fs，1kHz）激发下，对钙钛矿纳米片进行激光表征，实现了低阈值（~11 μJ/cm²）、高品质因子（~1210）室温纳米片激光。通过纳米片尺寸控制，可实现激光模式选择。

2017 年，Wang 等人[136]提出利用 MAPbBr₃ 纳米棒的横向切面（宽或高 ~1-3 μm）用作 WGM 腔，在飞秒激光（400 nm，100 fs，1 kHz）泵浦下，实现了窄线宽（~0.1 nm）、高品质因子（>5000）的单模或多模优质激光。2018 年，Li 等人[137]通过气相沉积方法合成了原子级光滑三角形有机-无机杂化钙钛矿纳米片。在 343 nm，290 fs，6 kHz 脉冲激发下，三角形 MAPbI₃ 纳米片（边长 27 μm，厚 80 nm）激光阈值为~18.7 μJ/cm²，品质因子高达 2600（谱宽 0.3 nm），这是当时已报道的杂化钙钛矿纳米片激光的最高值。就在最近（2019 年），Zhizhenko 等人[138]报道了激光打印的可控纳米盘 WGM 激光。打印的 MAPbBr_xI_y 纳米盘厚度~760 nm，直径范围在 2-9 μm，在室温下实现了单个纳米盘的单模激光，光谱调谐范围 550-800 nm，品质因子高达 5500。

除有机-无机杂化钙钛矿纳米片外，全无机钙钛矿具有更强的光热耐受性的优势，逐渐引起重视。2016 年，Zhang 等人[68]首次报道了全无机钙钛矿 CsPbX₃ 纳米片激光。他们利用化学气相沉积方法合成了高质量的方形 CsPbX₃ 纳米片，在波长 400 nm，脉宽 50 fs 的光激励下，实现了覆盖整个可见光范围的调谐激光光谱（400-700 nm），室温下激光阈值低至~2-10 μJ/cm²，线宽窄至~0.14-0.15 nm，如图 1.12（b）所示，品质因子远高于杂化钙钛矿纳米片激光值。2017 年底，Guo 等人[139]也报道了化学气相沉积方法制备的方形全无机 CsPbX₃ 纳米片激光，实现了低阈值、可调谐激光发射。

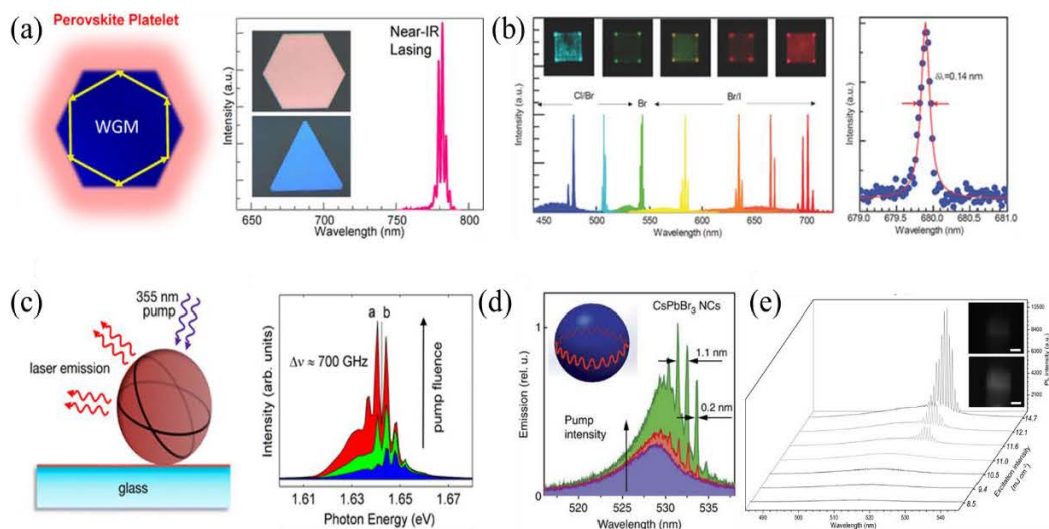


图 1.12 (a) 有机-无机杂化 $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{Cl}/\text{Br})_x$ 钙钛矿六边形纳米片近红外激光示意图和激光光谱图[133]。(b) 调谐全无机 CsPbX_3 钙钛矿纳米片激光。上插图是激光阈值上激发的样品发射图。右图是 $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 纳米片激光激射模式谱[68]。(c) MAPbBr_3 钙钛矿包覆硅球 WGM 激光示意图。右图是对应激射谱[140]。(d) 全无机 CsPbBr_3 钙钛矿量子点薄膜硅球 WGM 腔[101]。(e) 全无机 CsPbBr_3 钙钛矿量子点微细管激光[67]。

Figure 1.12 (a) Schematic diagram and lasing spectrum of near-IR laser in an organic-inorganic hybrid $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{Cl}/\text{Br})_x$ perovskite hexagonal nanoplatelet[133]. (b) Tunable all-inorganic CsPbX_3 perovskite nanoplatelet lasers. The above insets are emission images above lasing threshold of samples. The right is a lasing mode spectrum of $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ nanoplatelet laser[68]. (c) Schematic image of MAPbBr_3 -coated silica sphere WGM laser. The right is the corresponding lasing spectra[140]. (d) WGM cavity of all-inorganic CsPbBr_3 perovskite quantum dots film on silica[101]. (e) Laser from all-inorganic CsPbBr_3 perovskite quantum dots embedded in microcapillary[67].

除规则纳米片外，球形也是天然的 WGM 腔。2017 年，Tang 等人[141]首次报道了全无机钙钛矿亚微米球 WGM 激光。他们采用化学气相沉积方法合成了直径在 0.2-10 μm 的亚微米球。在 400 nm, 40 fs, 10 kHz 光激励下，在直径小于 1 微米的钙钛矿球中，实现了低阈值 ($\sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、窄线宽 ($\sim 0.09 \text{ nm}$)，品质因子高达 ~ 6100 的室温 WGM 单模激光。改变微球直径和卤素原子比例，实现了 425-715 nm 调谐单模激光。2018 年，Zhou 等人[142]在全无机钙钛矿 CsPbBr_3 微立方块（边长 $\sim 2.2 \mu\text{m}$ ）中实现了更窄线宽 ($\sim 0.064 \text{ nm}$)，更高品质因子 (~ 8500) 的单模激光。

通过外加辅助被动腔，无需依赖钙钛矿具体形貌，也可以实现 WGM 激光。2014 年，Sutherland 等人将 MAPbI_3 薄膜沉积到单个 SiO_2 球表面，如图 1.12(c)

所示, SiO_2 球提供了谐振腔, 在波长 355 nm, 脉宽 2 ns, 重频 100 Hz 的光场照射下, 光子耦合到腔中, 80 K 温度下, 实现了阈值 $75 \pm 11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 品质因子 1000 左右的 WGM 激光。相似地, 2015 年, Yakunin 等人[101]将 CsPbBr_3 量子点薄膜覆盖硅球, 实现了钙钛矿室温 WGM 激光, 如图 1.12 (d), 激光线宽窄至 0.2 nm。除了利用实心硅球提供 WGM 腔外, 微细管内部全反射也可提供光学反馈。例如, 将钙钛矿增益介质(量子点等)填充至微细管内部, 钙钛矿与微细管折射率差异提供了全反射, 实现了优质钙钛矿 WGM 激光[67, 143, 144], 但使用的微细管直径比较大, 在数十微米量级, 见图 1.12 (e)。

1.3.4 钙钛矿光子晶体及其它微腔激光

光子晶体(PC)是指具有光子带隙特性的人造周期性电介质结构, 具有波长选择功能。典型的一维 PC 是利用 DBRs、DFB 结构, 将钙钛矿夹持在中间, 构成简单的 F-P 谐振腔, 实现了单模、调谐激光[108-114, 118-120], 已在 1.3.2 节详细说明。如图 1.13 (a), 2016 年, Chen 等人[145]将溶液法合成的 MAPbI_3 薄膜嵌入二维(2D)PC, 成功实现了功率转换效率为 $13.8 \pm 0.8\%$ 的低阈值 ($68.5 \pm 3.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 单模激光, 通过改变 PC 间隔周期, 实现了调谐单模激光输出。2017 年, Schünemann 等人[146]报道了全溶液法制备的三维(3D) MAPbBr_3 钙钛矿分布反馈纳米结构, 在 532 nm, 0.5 ns, 2 kHz 脉冲泵浦下实现了高稳定激光发射, 其阈值为 $1.6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 线宽 0.15 nm, 见图 1.13 (b)。

上述钙钛矿 PC 激光器还属于光子微纳激光范畴, 激光器尺寸也远在光学衍射极限以上。SPP 激光器的出现打破了传统光学衍射极限, 使激光器尺寸进入纳米量级[37, 41, 43, 147]。2016 年, Li 等人[148]在合理设计的钙钛矿/银异质结构中, 通过光子-等离子体耦合实现了介质激光器的纳米级输出, 如图 1.13 (c), 钙钛矿晶体提供增益和高品质腔, 而嵌入的银纳米线以 SPP 的形式有效地输出激光, 在 400 nm, 150 fs, 1 kHz 脉冲激发下, 在钙钛矿不同位置处, 实现了 F-P (品质因子~440) 和 WGM (品质因子~855) 两种阈值均小于 $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的微腔激光。同年, Yu 等人[149]将 MAPbI_3 纳米线放置在带有 10 nm 绝缘层 (MgF_2) 的银膜上, 纳米线端面提供 F-P 腔, 为激光提供正反馈, 纳米线和 MgF_2 大的接触面减少散射损耗, 从而实现强激子-等离子体耦合。在光学泵浦下 (400 nm, 120 fs, 1 kHz), 实现 F-P 等离子激光, 其阈值为 $13.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 品

质因子为 151, 在高温 43.6°C 也能正常运行。2017 年, Wang 等人[150]采用电子束蒸发的方法将 Al 纳米粒子沉积到钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米棒上, 实现了钙钛矿表面等离子体增强激光发射。将 CsPbBr₃ 纳米棒激光器横向平面的 WGM 激光器阈值降低了 20% 以上, 输出强度提高了一个数量级以上。2018 年, Chen 等人[151]提出将 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点嵌入金纳米双介孔超疏水二氧化硅中。嵌入的 CsPbBr₃ 量子点作为增益介质, 金纳米核用来提供能够将光学频率振荡压缩到纳米腔中的等离子体, 从而实现 SPP 共振。在双光子 (800 nm, 100 fs, 1 kHz) 泵浦下, 实现了阈值为 1.80 mJ/cm² 的钙钛矿等离子体激光, 见图 1.13 (d)。Shang 等人[152]利用 MAPbBr₃ 钙钛矿纳米线/SiO₂/Ag 混合结构实现等离子体腔共振加强, 在其中, 纳米线端面提供反射镜, 形成 F-P 光学腔, 如图 1.13 (e) 所示。表面等离子体导致的强局域电场和减小的有效模式体积将导致强激子-光子耦合, 其强度平均增加了~35%, 在室温下得到激子共振附近(~520 nm) Rabi 分裂能高达~564 meV。尽管利用等离子体结构调控钙钛矿激子的性质, 从而降低光阈值及激光尺寸的研究相对较少, 但钙钛矿与等离子体结构相互作用的研究对钙钛矿激光性能的提升具有重要意义。

与传统光子激光器通过粒子数反转实现受激辐射不同, 激子极化声子激光基于激子玻色-爱因斯坦凝聚, 无需粒子数反转就能实现相干发射, 意味着其具有更低的激发阈值, 相关概念由加州大学的 Imamoglu 等人于 1996 年提出[153]。2017 年, Su 等人[154]首次报道了 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米片在室温下的极化声子激射。如图 1.13 (f), 该微腔结构包含一层 373 nm 厚的 CsPbCl₃ 纳米片, 上下两层分别为 7 对和 13 对 HfO₂/SiO₂ 的 DBRs。在飞秒激光 (375 nm, 100 fs, 1 kHz) 泵浦下, 激光阈值为~12 μJ/cm², 品质因子为~300。并通过超线性功率依赖、基态发射峰蓝移、线宽窄化等特性验证了钙钛矿极化声子激光。2018 年, Du 等人[155]在化学气相沉积法制备的高质量全无机 CsPbBr₃ 纳米线中证实了激子-光子的强耦合, 实现了一维 F-P 腔极化声子激光, 其耦合强度随着纳米线的尺寸减小而增加, 如图 1.13 (g) 所示。其真空 Rabi 分裂能高达 656 meV, 大的分裂能意味着只需很小的能量激发, 就能实现激光的发射, 在 400 nm, 80 fs 激光泵浦下, CsPbBr₃ 纳米线极化声子激光阈值仅~8 μJ/cm²。通过比较纳米线波导谱和激光谱确认了得到的激射谱来自于极化声子激光。

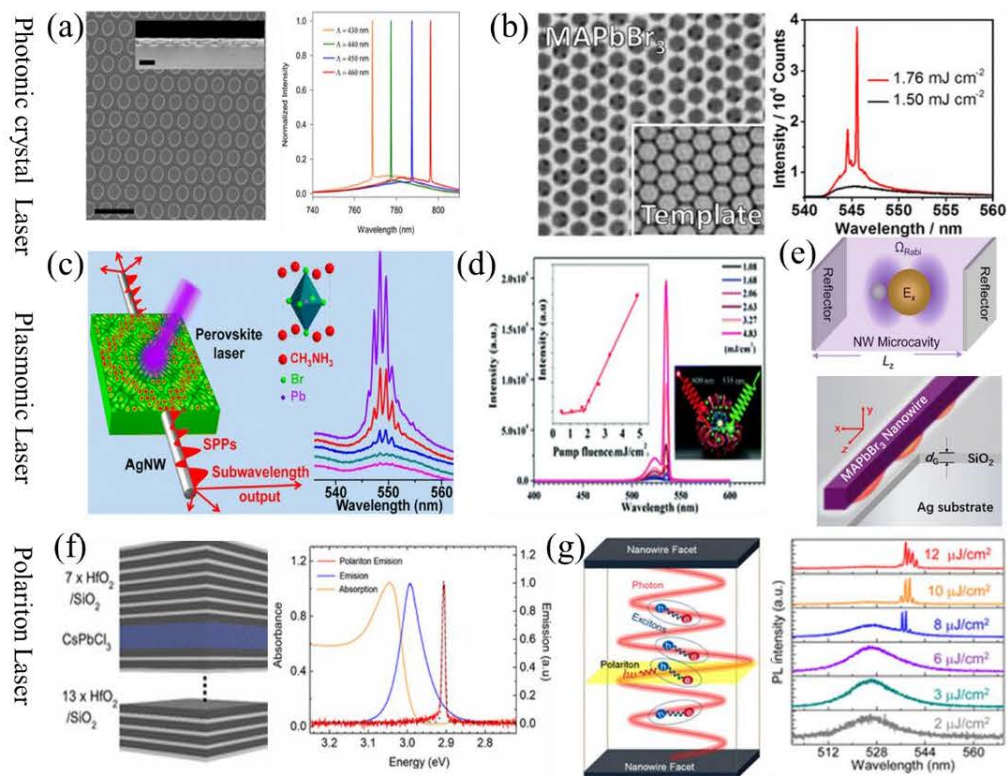


图 1.13 (a) 2D PC 纳米结构 SEM (左)。比例尺 $1\ \mu\text{m}$ 。不同间隔的钙钛矿 PC 激光 (右) [145]。 (b) 3DPCMAPbBr₃ 钙钛矿纳米结构 SEM (左)。光子晶体激光发射谱 (右) [146]。 (c) 钙钛矿/银异质结等离子体激光示意图 (左)。WGM 钙钛矿等离子体激光谱 [148]。 (d) 钙钛矿量子点金纳米核等离子体激光。插图是输出强度和泵浦强度关系 [151]。 (e) 钙钛矿纳米线/SiO₂/Ag 等离子体激光示意图 [152]。 (f) 全无机钙钛矿 CsPbCl₃ 纳米片激化声子激光示意图 (左) 和其发射谱 (右) [154]。 (g) 激子和光子模式耦合形成激化声子 (左)。钙钛矿纳米线激化声子激光不同泵浦强度下的发射谱 (右) [155]。

Figure 1.13 (a) SEM image of 2D PC nanostructured (left). The Scale bar is $1\ \mu\text{m}$. Lasing from perovskite PC with different pitches (right)[145]. (b) SEM image of 3D PC MAPbBr₃ perovskite nanostructured (left). Lasing spectra from perovskite PC laser (right)[146]. (c) Schematic illustration of a perovskite/Ag heterostructure for plasmonic laser. Lasing spectra from WGM perovskite plasmonic laser[148]. (d) Perovskite quantum dots with Au nanocore plasmonic laser. The inset is the relationship between output intensity and pump intensity[151]. (e) Schematic illustration of a perovskite nanowire/SiO₂/Ag plasmonic laser[152]. (f) Schematic of the polariton lasing in all-inorganic perovskite CsPbCl₃ nanoplatelets (left) and emission spectra (right) [154]. (g) Polaritons form from strong coupling between the exciton and the photonic mode (left). Emission spectra from perovskite nanowire polariton laser under different pump intensity (right)[155].

极化声子激光不仅可以用于激光器的研究，还可用于高速光开关、偏振调制器等领域。虽然极化声子激光的阈值比传统激光器理论上要低很多，但实际

证实的钙钛矿极化声子激光阈值仍然较高。激子极化基元在强抽运光泵浦下容易分解而转变为光子发射，导致其功率不可能太高，且其对光学腔的质量要求较高，限制了其发展，需要进一步深入研究。

1.4 本论文的主要研究目的和内容

微纳激光器件在未来的光电集成高密度数据存储、片上信息交流、高分辨生物成像和信息传感等多个领域具有重大应用前景。进一步小型化一直是微纳激光领域一直追求的目标。目前大多数由全介电材料构成的微纳激光器，由于受到传统光学衍射极限的限制，尺寸都被限制在光场波长的一半以上，由金属纳米结构制成的表面等离子体基元激光器有助于突破衍射极限，但对金属的吸收强导致较高的阈值，且光泵效率和品质因子较低。因此，在传统介质中实现近衍射极限，亚波长尺寸的高性能微纳激光具有重要意义。而拥有高增益、高量子效率、高激子结合能、低损耗、低缺陷密度、低成本等优异特性的金属卤化物钙钛矿增益介质进入人们的视野，在未来集成光电子学领域等方面具有巨大竞争力。相较于最早出现的利用有机-无机 MA^+ 基钙钛矿作为增益介质的钙钛矿微纳激光器，其有机分子对空气、水汽、热等环境因素比较敏感，而发展稍晚的全无机 Cs^+ 基卤化物钙钛矿微纳激光在拥有不弱于有机-无机杂化钙钛矿激光的优良性能下，发光更加稳定。因此本文主要围绕环境和热稳定性友好的全无机钙钛矿微纳激光，以微型化和提升稳定性为导向进行系统的研究，推动钙钛矿微纳激光的进一步小型化。

第一章首先综述了微纳激光器的发展历史，列举了典型微纳激光器的性能。重点介绍了金属卤化物钙钛矿的光学性质及钙钛矿微纳激光的发展及现状。

第二章主要介绍了钙钛矿发光性质及其微纳激光器件性能表征分析手段。

第三章以微型化为导向，介绍了亚波长尺寸的全无机 $CsPbBr_3$ 钙钛矿微纳激光性能。利用超短激光研究了钙钛矿基本光学特性，如增益、非线性吸收、温度依赖发光等，并利用超快泵浦-探测技术研究了钙钛矿 $CsPbBr_3$ 的发光机理，系统研究了亚波长尺寸的钙钛矿 $CsPbBr_3$ 微纳激光在单双光子激励下，实现了低阈值、高品质因子的单模激光输出。最后利用金纳米颗粒的表面等离子体增强效应研究了亚波长钙钛矿 $CsPbBr_3$ 微纳激光阈值降低特性。

第四章致力于钙钛矿量子点微纳激光的稳定性提升。利用透明的 SiO_2 材料对钙钛矿 CsPbBr_3 量子点进行原位包覆，不仅提高了钙钛矿量子点的发光稳定性，同时提升了钙钛矿量子点放大自发辐射及其微纳激光的发光效率，降低了激发阈值。

第五章研究了具有更高稳定性的二维层状电子结构的全无机 CsPb_2Br_5 类钙钛矿纳米片的激光性能。利用超短激光研究了 CsPb_2Br_5 纳米片基本光学特性及其光学增益与温度依赖发光特性，并系统研究了 CsPb_2Br_5 纳米片微纳激光的两种微腔效应，实现了低阈值、高品质因子的单/多模激光输出，

第六章对本论文进行了简要总结及对下一步的工作进行了展望。

第2章 钙钛矿发光特性分析表征手段

2.1 引言

金属卤化物钙钛矿纳米材料具有优异的光电性能，自 2014 年首次在微纳激光领域的应用[56]，短短几年，获得了飞速发展，取得了令人瞩目的成绩。在钙钛矿微纳激光发展的历程中，对其发光性能、机理及器件表征的研究具有重要意义。微纳激光因为有效尺寸小，特别是基于单颗粒纳米结构，如纳米线、纳米片等的微腔，肉眼无法分辨，因此需要借助微区高分辨能力设备或仪器进行基本性质研究，及搭建微区激光表征系统，对单个钙钛矿微纳激光进行分离研究，进而避免钙钛矿微纳结构间的串扰，实现高性能钙钛矿微纳激光。

2.2 钙钛矿光学性质研究

2.2.1 钙钛矿基本性质表征

金属卤化物钙钛矿纳米材料的尺寸一般在纳米到数十微米之间。针对钙钛矿微观结构需要高分辨显微镜来识别。利用场发射扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy, SEM）对钙钛矿量子点、纳米块、纳米片的表面形貌和结构进行观察和分析。实验中采用的两种 SEM 仪器分别由捷克 TESCAN 公司生产，分辨率 3.0 nm@30 kV，放大倍率 2.5-1000000X 以及由日本电子株式会社研发，分辨率 0.8 nm@15 kV，放大倍数 25-1000000X。全无机钙钛矿量子点、纳米块、纳米片的表面及截面微观结构、晶格等通过德国 ZEISS 公司生产的场发射透射电子显微镜（Transmission Electron Microscopy）观察。图像分辨率可达 0.24 nm，放大倍数：8-1000000X。具体到钙钛矿晶格参数时，需要高分辨透射电子显微镜（High Resolution TEM, HRTEM）观察。对全无机钙钛矿样品进行无损物相分析和晶体结构表征，采用的是日本岛津生产的 X 射线衍射仪（X-ray Diffraction, XRD）Cu K α 源，扫描角度范围： -6° - 163° ，扫描速度： 0.1° - 50° /min，测试精度： 0.001° /步。对全无机钙钛矿量子点、纳米块样品进行元素种类及各元素含量进行分析，采用的能谱仪（Energy Dispersive Spectroscopy, EDS）为上述 SEM 或 TEM 的配套装置。对全无机钙钛矿样品的光致发光荧光谱的测试，采用的是澳大利亚安捷伦公司生产的荧光分光光度计，氙灯作为激发源或者采用连续半导体

飞秒脉冲光源 405 nm 作为激发源，结合美国海洋光学公司生产的光谱仪进行信号收集。对全无机钙钛矿样品的静态基态吸收特性，判断样品的禁带宽度和激子吸收峰等信息，采用的是日本岛津公司生产的紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-VIS-NIR spectrophotometer)，波长范围：190~910 nm，分辨率：0.1 nm。本论文钙钛矿微纳激光所用两种泵浦光分别为美国相干公司和光谱物理公司生产的钛宝石飞秒放大器，中心波长 800 nm，脉宽 35 fs，重频 1 kHz，输出能量分别为 6 mJ 和 7 mJ。单光子泵浦源为利用 BBO 倍频晶体倍频后的 400 nm 飞秒光。

2.2.2 光学非线性吸收

材料的非线性吸收特性对探索其应用具有重要价值。1990 年 Sheik-Bahae 等人[156]提出利用开孔 Z 扫描技术测量材料的非线性吸收性质，这种方法装置简单、测量精度高，很快得以广泛应用。图 2.1 描述了典型单光束 Z 扫描装置。激光首先经过分束片分为两束光，一束光进入探测器 1 (功率计或光电探测器) 用作参考光，另一束光经透镜聚焦后打到待测样品，经小孔 (打开) 后进入探测器 2 (功率计或光电探测器)，样品经电动平移台在光传输 Z 轴焦平面上移动，由于样品的非线性影响，入射光强透过样品后的功率会发生变化，以探测器接收到的功率比值 (I_2/I_1) 作为归一化透过率，测得样品在 $-Z$ 到 $+Z$ 之间透光率与各点位置之间的关系，可以得到材料的非线性吸收系数。

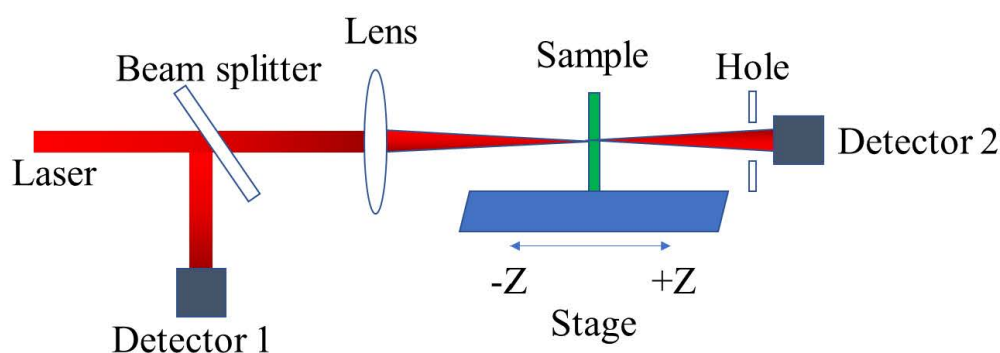


图 2.1 Z 扫描装置。

Figure 2.1 Setup of Z-San.

开孔 Z 扫描实验中，材料受光强影响引起的折射率变化，进而导致激发光场的自聚焦和自散焦效应的影响可以忽略，因此只包含了材料的非线性吸收成分。而非线性吸收可以分为饱和吸收和反饱和吸收，反饱和吸收进一步可以分为双光子吸收 (Two-photon Absorption, TPA)、三光子吸收等。具体地，当激光入射至样品，若光强透过率先上升，在焦点位置处最大，随后开始下降，曲线

在焦点位置处呈对称的峰状，如图 2.2 中蓝色和砖红色实线所示，此为典型的饱和吸收特性；若经样品后的光强透光率先下降，在焦点位置处最小，随后开始上升，曲线在焦点位置处呈对称的谷状，如图 2.2 中粉色和黑色实线所示，这为典型的反饱和吸收（双光子吸收）。

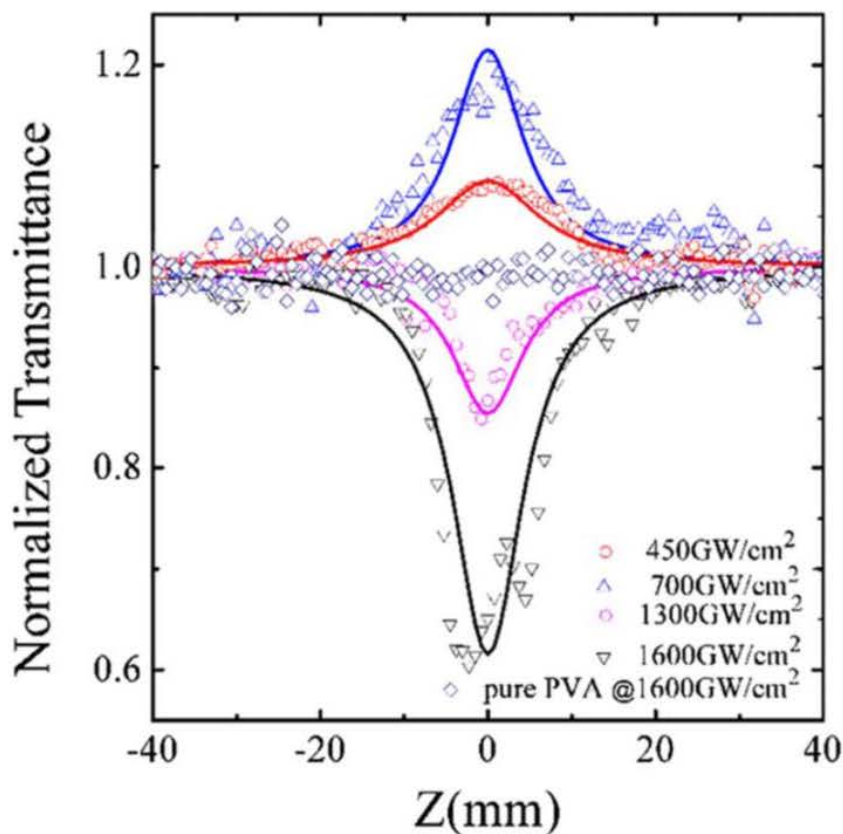


图 2.2 不同强度下，黑磷开孔 Z 扫描的归一化透过率随位置的变化规律[157]。

Figure 2.2 Normalized transmission as a function of position for OA Z-scan at different intensities from black phosphorus[157].

本文主要利用开孔 Z 扫描技术研究钙钛矿的双光子吸收特性。在双光子吸收过程中，一个电子同时吸收两个光子，然后从价带跃迁到导带，并在热弛豫后发射出一个能量与带隙相对应的光子。材料非线性吸收系数 α 与入射光强有关，可以表达为 $\alpha = \alpha_0 + \alpha_{NL}I_0$ ，其中 α_0 是线性吸收系数， α_{NL} 是非线性吸收系数。激发光 I 随样品位置 Z 的变化关系为[156]

$$\frac{dI}{dZ} = -\alpha_0 I - \alpha_{NL} I^2 \quad (2.1)$$

其中 α_{NL} 也是 TPA 系数。假定激发光为高斯光束且不考虑样品表面反射和线性吸收，开孔 Z 扫描测量的归一化透射率可简化为[143, 156, 157]

$$T_{open} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\alpha_{NL} I_0 L_{eff})^m}{\left(1 + \frac{Z}{Z_R}\right)^m (m+1)^{3/2}} \approx 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\alpha_{NL} I_0 L_{eff}}{1 + (Z/Z_R)^2} \quad (2.2)$$

其中 I_0 是焦点处的轴上峰值强度, $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L_s)) / \alpha_0$ 是样品的有效长度, L_s 是样品厚度, Z 是样品相对焦点的纵向位移, $Z_R = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 是瑞利散射长度, ω_0 是束腰半径。在模拟计算时, 对于厚度远小于 Z_R 的样品, L_{eff} 可以等效于 L_s 。

除开孔 Z 扫描外, 确定 TPA 系数的另一种常用方法是静态强度相关的透射测量, 其中样品保持在激光束腰部 ($Z=0$ mm), 通过同时监测在样品前后入射和透射强度的变化。此时 TPA 典型特征是入射强度与透射强度成反比, 如图 2.3 所示。考虑到样品厚度很薄, 拟合模型可简化为[143]

$$T(I) = \frac{\exp(-\alpha_0 L_s)}{1 + \beta I_0 L_{eff}} \approx \frac{1}{1 + \beta I_0 L_{eff}} \quad (2.3)$$

其中 $T(I)$ 是透过样品出射强度, I_0 是入射强度, β 是静态测量得到的 TPA 系数。通过上述两种方法测量的 TPA 系数可能会由于样品反射和散射等因素引起轻微差异。

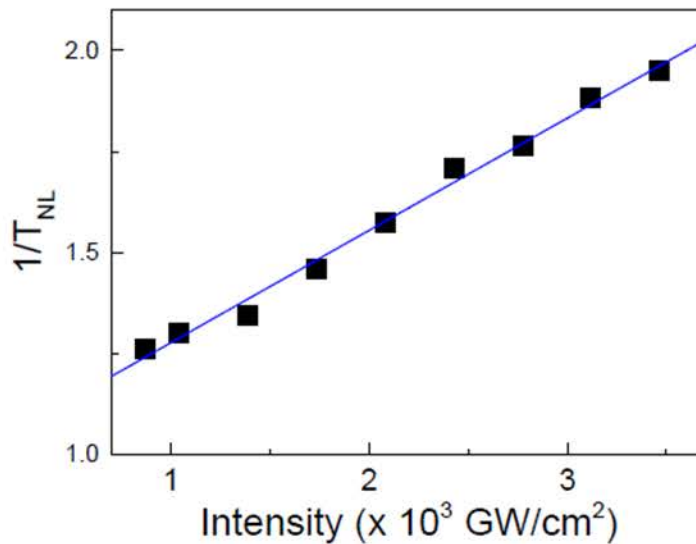


图 2.3 CsPbBr₃ 量子点非线性透过率与入射光强的反比关系[143]。

Figure 2.3 The inverse of nonlinear transmittance versus incident intensity from CsPbBr₃ quantum dots[143].

2.2.3 光学增益

可变条纹长度 (Variable Stripe Length, VSL) 方法可以对半导体光学增益

进行测量,主要利用的是聚焦的条状光斑激发样品,不同光斑长度泵浦下,样品的发射强度会发生变化。具体地,如图 2.4 所示。800 nm 飞秒激发光束经柱面透镜聚焦成条纹光斑,通过可调狭缝调节样品上的泵浦光斑长度,从而改变样品的增益工作距离,测得变化距离下样品的发光强度变化,进而评估半导体纳米材料的光学增益情况。

一般来说,增益介质在传播方向上,除光学增益外,还有介质引起的散射、吸收等光学损耗的存在,要想实现光学放大,必须实现增益大于损耗。通过激发长度 (L_g) 与材料发射信号的强度 (I) 关系,可初步判断材料的增益情况。

(1) 当材料增益大于损耗时, I 随着 L_g 的变化曲线斜率随 L_g 增大先增大再变小,直至增益饱和,此时受激辐射放大大于损耗,会出现窄线宽的 ASE。(2) 当材料增益与损耗相当时, I 与 L_g 将呈现线性关系,此时无光学放大。(3) 当材料增益小于损耗时, I 随着 L_g 的变化曲线斜率随 L_g 增大将会一直变小。此时受激辐射放大小于损耗,也会无光学放大。对于卤化物钙钛矿,其增益系数较大,可通过 VSL 法测量得到。

记录相应不同泵浦条纹长度激发下的输出光谱强度,采用净增益模型公式[101, 143]

$$I = A \frac{\exp(gL_g) - 1}{g} \quad (2.4)$$

其中 I 是输出光谱 ASE 强度, A 是常数, g 是增益系数, L_g 是泵浦条纹的长度。通过曲线拟合可得增益系数值。



图 2.4 VSL 测量示意图。

Figure 2.4 Schematic of VSL measurement.

ASE 的形成是由于增益介质的自发辐射光子耦合成波导模式并沿波导模

式传播。当整个材料被泵浦到阈值以上时，粒子数发生反转，实现自发辐射光放大。相较于宽光谱的荧光，ASE 的光谱较窄，输出功率较大。谱线变窄的原因是该波长（或频率）处的增益系数较其他波长（或频率）的增益系数大，增益竞争最终使得光谱窄化。

本文钙钛矿 ASE 测量的方法与其 VSL 测增益法相近，区别在于 VSL 法是固定激发强度，改变泵浦条纹长度，由二者关系得到增益系数，而 ASE 测量是固定泵浦光斑，改变激发强度，由发射光谱（窄化）和发射强度（突变）来确定 ASE 的产生及阈值点。

2.2.4 微区激光表征

对于微区激光实验，需要借助共聚焦显微系统来进行表征。飞秒泵浦激光由显微镜物镜（奥林巴斯和蔡司生产，倍数 10X、50X 和 100X）聚焦以激发钙钛矿单颗粒纳米块和纳米片等。如图 2.5 所示，钙钛矿微区激光测试光路图，对于双光子（800 nm）激发，钛宝石 800 nm 飞秒激光作为泵浦光，经自由光路进入共聚焦显微镜，先经分光片反射后进入物镜（100X）聚焦为最小光斑直径约 $\sim 1 \mu\text{m}$ （光斑可调）后，激发放置在三维平移台上的样品。样品被激发后产生的光信号被同一个物镜收集后，经分光片分为两束光，一束光经滤波后进入探测器，另一束光透射进入相机中。进入探测器的光谱信号经具有刻线 1200 mm^{-1} 的光栅分光仪和电荷耦合器件（Charged Coupled Device, CCD）进行采集和分析。进入相机的信号是为了观察和记录样品的激发位置及被激发后的激光发射照片。或者通过物镜直接收集的发光信号经反射镜直接进入探测器分析，而观察激发样品位置时将此时的反射镜推开，让信号直接进入相机观察。对单光子激发来说，此时的单光子源（400 nm）为 800 nm 飞秒激光经 BBO 倍频后，再经滤波片滤掉基频光得到，见图 2.5 中虚线部分。

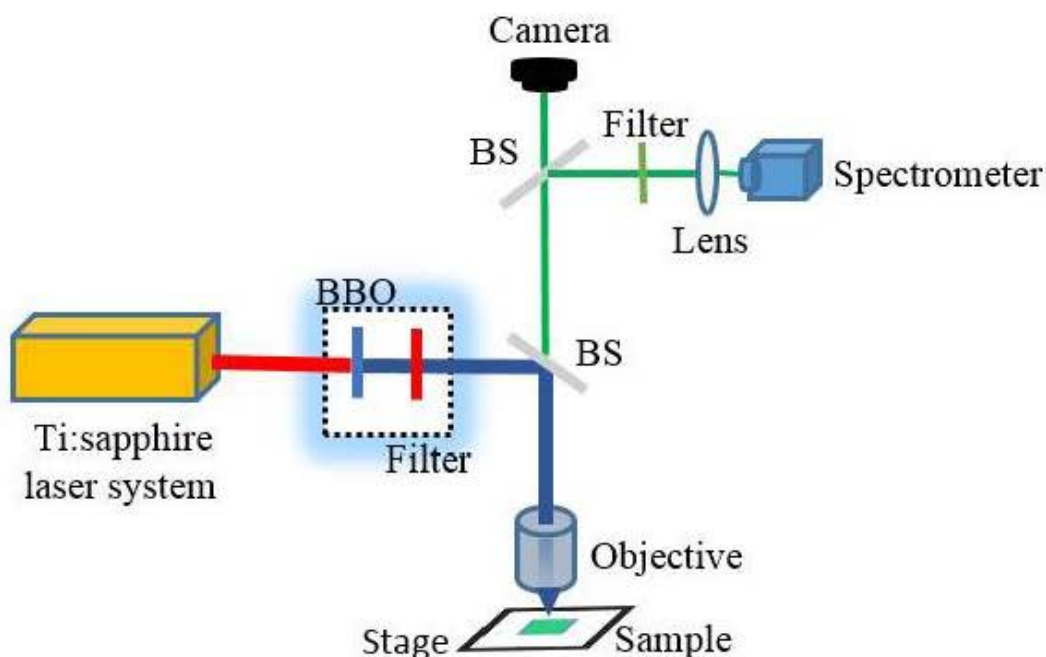


图 2.5 钙钛矿激光测试装置示意图。BS 是 Beam Splitter。

Figure 2.5 Schematic of setup for perovskite laser. BS is Beam Splitter.

钙钛矿微纳激光的脉冲宽度经时间分辨率小于 10 ps 的条纹相机（中国科学院西安光学精密机械研究所提供）获得。所有激光实验均在室温条件下进行。

激光器性能可用品质因子来表征分析，即方程：

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.5)$$

其中 Q 为品质因子， λ 为激光峰值波长， $\Delta\lambda$ 为激光峰的光谱线宽。线宽越窄， Q 值越高，表明钙钛矿微纳激光性能越好。

2.3 温度对钙钛矿发光的影响

对于激光和 LED 器件来说，当其正常工作时，会产生大量的热，如果不将热量提取走，会局部加热器件的温度，导致性能降低。可见，研究温度对增益介质的发光很重要。

为了进行温度依赖性发光实验，我们将钙钛矿样品放入具有温控数字显示的真空低温恒温器（英国，牛津仪器）中，该恒温器采用的是液氮制冷模式，温控范围可从液氮温度 77 K 至 500 K。如图 2.6 所示，激发光经透镜聚焦（焦距 10 cm）正入射到样品上，且功率保持较低。样品被激发后的信号由背向经透镜和滤波片滤掉激发光后汇聚至光纤光谱仪。

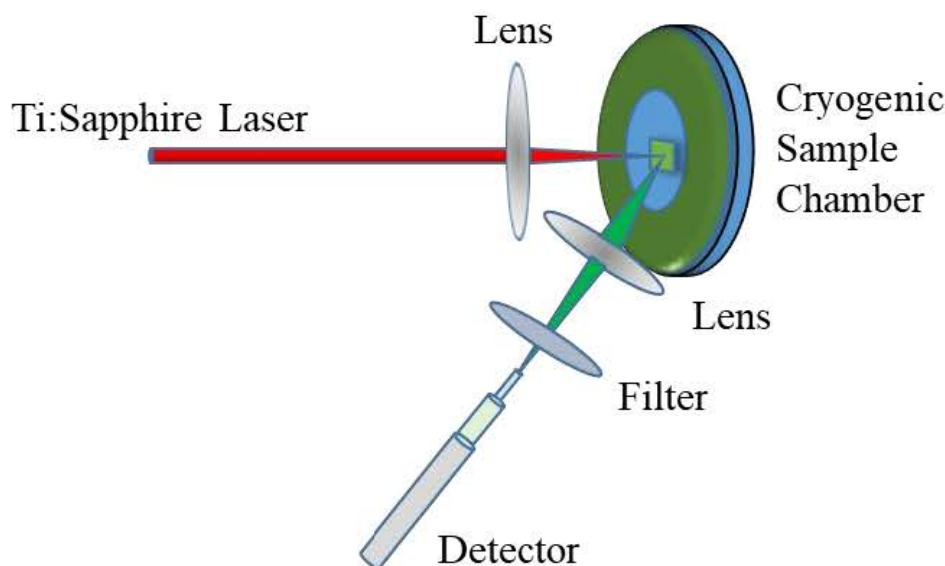


图 2.6 温度依赖发光测试示意图。

Figure 2.6 Schematic of Temperature-dependent luminescence measurement.

2.3.1 温度对半导体带隙的影响

众所周知，温度会影响半导体的发光带隙[158, 159]，使其发光峰位发生漂移，典型的半导体材料如硅、锗和砷化镓等的带隙随温度的升高而减小（波长红移），这可以主要归因于晶格热膨胀与电子-声子耦合相互作用及其他作用，比如相变，引起的导带底和价带顶宽度及位置变化对电子跃迁带来的影响[159-163]，而在这种传统半导体中晶格膨胀和电-声耦合都会使其带隙随温度上升而减小，且其在低温下呈非线性变化，在高温下带隙呈线性变化。其带隙随温度变化可以通过 Varshni 方程[162]：

$$E_g(T) = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (2.6)$$

得到，其中 $E_g(T)$ 是直接或间接半导体带隙， E_0 是 0K 时的带隙， α 为温度系数， β 是常数。

与上述传统半导体不同，在一定范围内，钙钛矿发光带隙随温度升高而增大（波长蓝移）[164-167]。特别地，全无机 CsPbBr₃ 量子点的带隙在低温下近似线性增加（波长蓝移），这可能是由于 CsPbBr₃ 价带顶随温度上升而下降，而导带底几乎不变，最终造成带隙增大，而在室温以上带隙趋于稳定，几乎与温度变化无关，可能是电子-声子耦合作用抵消了晶格热膨胀的结果[114, 165, 168, 169]。这种复杂带隙变化不能用 Varshni 方程直接得到。

因此，全无机钙钛矿半导体带隙随温度变化，在考虑晶格热膨胀和电子-声

子耦合作用情况下,假设晶格体积随温度线性膨胀(一般材料都复合),可用公式[165]:

$$E_g(T) = E_0 + \beta_{TE}T + \beta_{EP} \left(\frac{2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + 1 \right) \quad (2.7)$$

简单描述,其中 E_0 为温度0 K时非重整化带隙能, β_{TE} 是晶格热膨胀系数, β_{EP} 是电子-声子耦合作用系数, k_B 是玻尔兹曼常数, $\hbar\omega$ 是声子能量。由于声子分布,当 $T=0$ K时,带隙会发生重整,即 $E_g(T=0) = E_0 + \beta_{EP}$ 。

2.3.2 声子散射对光谱线宽的影响

长期以来,温度依赖发光线宽一直被用来研究无机半导体中电子-声子耦合作用机制[164, 170]。荧光光谱线宽随温度的展宽主要是由于晶体中的晶格振动引起的,晶格振动以不同的方式扰动电子的运动,这些振动由形变势、压电和Fröhlich相互作用导致[164,171]。形变势相互作用可以用电子与光学或声学声子的相互作用来解释,就好像晶体原子被从它们的平衡位置上位移,类似于均质应变晶体。这种相互作用会严重影响电子能带结构。在没有对称中心的晶体中,由应变引起的电场也可能通过压电效应导致声子与电子的相互作用。与应变诱导相互作用不同,Fröhlich相互作用是由电子与宏观电场之间的库仑相互作用引起的,它描述了电子与由纵向光学声子模式导致的反带电原子的相移引起的产生的纵向电场的相互作用[172]。最终声子的数量决定了这些相互作用在不同温度下的强度。

大多数无机半导体中,载流子与声子之间的散射机制不同,导致荧光光谱线宽度的函数依赖性也不同。考虑到材料杂质的影响,因此,不同温度下的荧光谱宽可由经验公式给出[164, 170, 171, 173]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{ac}T + \gamma_{LO} (e^{E_{LO}/k_B T} - 1)^{-1} + \gamma_{imp} e^{-E_b/k_B T} \quad (2.8)$$

其中 Γ_0 为与温度无关的非均匀展宽项,由于激子-激子相互作用和材料的无序和缺陷引起散射产生; γ_{ac} 为激子与声学声子耦合系数项,主要与畸变势有关系,声学声子远小于 $k_B T$; γ_{LO} 为激子与纵向光学声子耦合系数项或Fröhlich耦合系数项,电子声子耦合一般正比于声子数目,且服从Bose-Einstein分布; $E_{LO} = \hbar\omega_{LO}$ 为纵向光学声子能, γ_{imp} 为杂质或不纯电离散射引起的非均匀展宽

项, 通常很小, E_b 为平均激子结合能。

2.3.3 激子结合能

激子结合能对激子的解离和电荷传输具有重要的影响。当激子结合能小于常温热扰动动量 ($K_B T = 25.8 \text{ meV}$, 相关约化单位), 在常温 ($T = 300 \text{ K}$) 下激子就会解离成自由载流子, 当激子结合能大于 $K_B T$ 时, 室温就可形成稳定的激子。因此, 对于太阳能电池来说, 小的激子结合能, 更有利于自由载流子的传输, 相反, 对于发光器件来说, 大的激子结合能更有利。随着温度的上升, 半导体材料的荧光强度变弱。有两种可能, (1) 随着温度上升, 声子数目增加, 导致电子-声子相互作用增强, 相应的非辐射跃迁的几率增加, 导致发光效率的降低; (2) 温度上升, 激子热运动加强, 导致发光变弱。

通过 Arrhenius 方程[166, 174]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A e^{(-E_b/k_B T)}} \quad (2.9)$$

其中, $I(T)$ 和 I_0 分别是温度为 $T \text{ K}$ 和 0 K (或低温) 下的荧光积分强度, A 为某一常数, k_B 是玻尔兹曼常数, E_b 为激子结合能, 对其进行发光强度与温度的关系拟合, 可以得到激子结合能。全无机钙钛矿的激子结合能一般在数十 meV [68], 而大的激子结合能更适合高性能激光器件的发射。

2.3.4 特征温度

半导体激光阈值与温度有明显依赖关系, 通常随着温度的上升, 由于非辐射几率的增加, 其阈值越来越高[175]。不同的激光器, 由于其结构、增益介质等不同, 阈值变化程度也不同。为方便表征, 一般半导体激光器的阈值随温度变化可近似认为[175, 176]:

$$P_{th}(T) = P_{th,0} \exp(T / T_0) \quad (2.10)$$

其中 $P_{th}(T)$ 和 $P_{th,0}$ 分别为温度为 $T \text{ K}$ 和低温时的激发阈值, 其中 $P_{th,0}$ 为常数, T_0 为特征温度。特征温度可以表征半导体微纳激光阈值对温度变化的容忍能力, 其值越高, 说明激光阈值对温度变化越不敏感, 阈值趋于稳定或变化较小, 即激光器稳定性越好。理想条件, 若 T_0 趋于无穷大时, 则激光器阈值不随温度变化。典型半导体材料或量子阱激光器的 T_0 值在 100 K 左右[177], 受温度影

响较明显。因此，提高特征温度对半导体激光器来说具有重要意义。而阈值变化主要由于温度对介质的增益系数、与俄歇复合和缺陷等有关的内量子效率及内部载流子与光子的损耗的影响引起。高增益、高量子效率的钙钛矿材料有望实现高特征温度的半导体激光器。

2.4 飞秒瞬态吸收光谱

飞秒激光器的出现为微观反应动力学带来了契机。1987年，A. H. Zewail小组首次利用飞秒激光的超高时间分辨能力，在实验上观察到了化学反应过渡态的存在[178]，并因此获得了1999年的诺贝尔化学奖。飞秒泵浦探测技术为观察原子运动时间尺度上的化学反应提供了有力工具，被广泛应用在物理、化学、光电子学等领域超快过程的研究中。飞秒瞬态吸收光谱利用的就是泵浦探测技术，它利用一束泵浦光激发样品，使样品的理化性质发生变化，比如样品的分子或原子能级由基态跃迁到激发态，同时利用另一束与泵浦光同源的宽谱白光探测样品被激发后产生的吸光度的变化，通过改变两束光的延时，可以获取样品受激发后不同时间下的瞬态吸收光谱。最后通过分析不同组分的光谱及动力学信息，可以研究激发态动力学过程。

本文中所用飞秒瞬态吸收系统如图2.7所示。以钛宝石飞秒放大器（中心波长800 nm，脉宽35 fs，重复频率1 kHz）作为激光光源。钛宝石飞秒脉冲经分光片分为两束光，其中一束弱光经透镜聚焦到3 mm厚的白宝石，产生宽带超连续白光，作为探测光，再经透镜准直，滤波片去掉基频光后，经离轴抛物面反射镜汇聚至样品，最终进入光栅光谱仪（300 groove/mm, 500 nm blazed）。另一束强光作为泵浦光，依次经延时线、可调衰减片、快门、离轴抛物面镜汇聚至样品。其中，延时线用来调节泵浦光和探测光之间的间隔时间，可调衰减片用来改变激发样品的强度。实验中，泵浦光和探测光在样品处要保证空间上重合，且泵浦光斑要略大于探测光斑。通过记录泵浦光在不同延时下对样品激发后引起的探测光的透射光强的变化，透光率 $T = I/I_0 \times 100\%$ ，其中 I 和 I_0 分别为光透过样品后和入射前的光强。吸光度（Optical Density, OD）为

$$OD = -\lg \frac{I}{I_0} \quad (2.11)$$

瞬态吸收实验要获取的是样品被泵浦光激发和未被激发的 OD 差值，即

$$\Delta OD = OD_{pump-on} - OD_{pump-off} = -\lg \frac{I_{pump-on}}{I_0} - \left(-\lg \frac{I_{pump-off}}{I_0} \right) = -\lg \left(\frac{I_{pump-on}}{I_{pump-off}} \right) \quad (2.12)$$

测得的瞬态吸收光谱信号中，样品与飞秒激光相互作用导致的 ΔOD 变化存在三个过程：（1）基态漂白（Ground State Bleaching, GSB），样品的基态吸收光子后发生跃迁，从而使基态粒子数减少（漂白）。当泵浦光存在时，被漂白的基态对探测光的吸收会减少，因此吸收变化为负值，即 GSB 在吸收光谱中对应负信号；（2）光致吸收（Photo Induced Absorption, PIA），泵浦光激发样品后产生的激发态再吸收光子的情况，此时探测光透光率会降低，即 PIA 在吸收光谱中对应正信号；（3）受激辐射（Stimulated Emission, SE）或光致辐射（Photo Induced Emission, PIE），泵浦光将样品激发到激发态后，在探测光作用下，会引起这些高能级粒子发生受激辐射，此时探测光透光率会增加，即 SE 在吸收光谱中对应负信号。

实验中，我们主要采用 800 nm 泵浦波长激发钙钛矿薄膜在不同延时下探测光的吸收度变化，研究其内部超快载流子动力学。

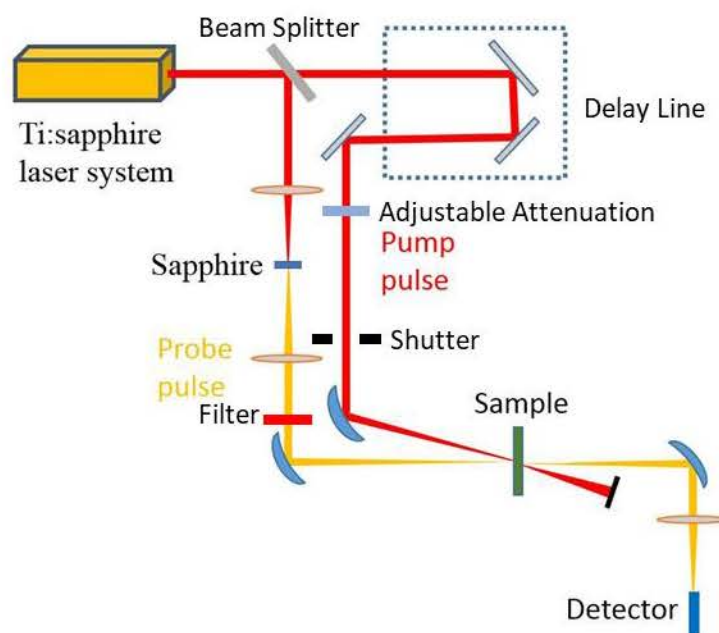


图 2.7 飞秒瞬态吸收系统示意图。

Figure 2.7 Schematic of femtosecond transient absorption system.

2.5 本章小结

本章详细介绍了对钙钛矿纳米材料光学性质及其微纳激光的研究表征方法

及其原理。具体内容如下：

1. 钙钛矿纳米材料形貌、成分及基本光学性质分析。利用 SEM、TEM、HRTEM、XRD、EDS 等仪器进行全无机钙钛矿量子点、纳米块、纳米片形貌和物相分析。利用 UV-VIS-NIR 分光光度计和紫外灯等光源对钙钛矿稳态吸收谱和荧光谱进行观测。

2. 全无机钙钛矿光致发光性能表征方法。具体包括钙钛矿增益介质的非线性吸收和增益特性，放大的自发辐射，微区激光的阈值、线宽、品质因子等性能。

3. 变温发光光谱性能研究。具体包括液氮温度到室温以上温控范围内，荧光光谱峰值波长、谱宽、输出强度等与温度的变化关系，以此分析晶格热膨胀和电子-声子相互作用对钙钛矿光学带隙的影响。通过变温 ASE 性能测试，获取特征温度，表征钙钛矿增益对温度的耐受性。

4. 飞秒瞬态吸收光谱。通过泵浦探测技术分析钙钛矿载流子激发态动力学过程。对发光而言，光学增益的出现及其寿命对微纳激光器件的输出脉宽及对理解钙钛矿发光机理具有重要意义。

第3章 亚波长尺寸 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块单模激光器

3.1 引言

片上光子信息处理系统需要实现光学元件的小型化。具有优异激光性能的微型相干光源在许多商业应用中具有潜在的价值,例如在片上光通信、传感、计算、成像等方面[4-7]。近年来,纳米级金属,金属电介质和等离子体谐振器已成功地将光子限制在尺寸远小于波长的体积内[8, 35, 36, 49, 43]。然而,对于传统全介质结构激光器来说,激光腔长小于波长尺度很难实现,这是经典光学衍射极限导致的。激光器内部光场需满足驻波条件,即

$$L = \frac{m\lambda}{2n_{eff}} \quad (3.1)$$

其中 L 是激光器腔长, m 是整数, λ 是激光波长, n_{eff} 有效折射率。当 m 为 1 时,此时腔长最短,为:

$$L_{min} = \frac{\lambda}{2n_{eff}} \quad (3.2)$$

此外由于介质折射率的差异(可构成腔镜)用于限制腔内的光子传输,因此传统激光器最小腔长受到振幅放大限制[179]:

$$L_{min} = \frac{-\ln(r_1 r_2)}{G_m} \quad (3.3)$$

其中 r_1 和 r_2 是激光腔端面反射率, $G_m = \sigma G_0$, G_m 为模态增益, G_0 为激光介质的增益, σ 为限制因子。对于一般的垂直腔面发射激光器来说,即使增益介质很薄,在包括 DBRs 后厚度仍有几个微米,换句话说,方程 3.3 对激光器尺寸的限制远大于方程 3.2 的限制。也就是说传统电介质激光器尺寸进一步微型化的主要挑战是光学增益。在克服腔损耗的条件下,为实现微纳激光振荡,激光介质需要更高的光学增益。

金属卤素钙钛矿作为新兴前沿吸光和发光材料,由于其低成本、长程电荷传输、大吸收系数和高 PLQY,吸引了科研工作者的广泛关注[67, 180, 181]。特别是具有可控形貌的具有 ABX₃ 的晶体结构的卤化物钙钛矿,可以制备不同的纳米结构,例如 QDs[101]、亚微米球[141, 182]、微/纳米线[53, 124]、微/纳米片[68, 133, 183]和微/纳米棒[131, 184]等。最近,这些钙钛矿纳米结构的广泛用途已在

低阈值 ASE 以及高质量 F-P 或 WGM 激光等方面得到证实[68, 101, 102, 124, 130, 133]。例如, 继 2014 年由 Xing 等人[56]在 MAPbX₃ 钙钛矿薄膜和单晶中分别实现首次 ASE 和激光之后, Zhang 等人[68, 133]分别在 2014 年利用有机-无机杂化 MAPbI_{3-x}(Cl/Br)_x 钙钛矿纳米片和 2016 年利用全无机 CsPbX₃ 纳米片实现了高性能的近红外和可调谐 WGM 激光。2015 年, Yakunin 等人[101]通过 PbX₂ 和 Cs-油酸酯在非极性溶剂介质中的简单一步反应合成了 CsPbX₃ 纳米晶体 (NCs), 并通过将 NCs 涂覆到单个微球上实现了 ASE 和室温 WGM 激光。同年, Wang 等人[67]也合成了具有低阈值 ASE 的 CsPbBr₃ 量子点, 并在毛细管中实现了 WGM 激光。Zhu 等人[53]在 2015 年通过低温溶液处理实现了超低阈值 MAPbX₃ 纳米线激光。2016 年, Eaton 等人[124]和 Fu 等人[125]分别报道了具有高稳定性的全无机 CsPbBr₃ 纳米线 F-P 激光。尽管当前报道的钙钛矿微纳激光器的物理尺寸没有三个维度上都缩小到亚波长尺度, 特别是沿着激光模式振荡的腔长度是微米级的, 但钙钛矿的优异光电特性以及它们适当的折射率值为将激光尺寸整体减小到亚波长尺度提供了可能。

除了尺寸限制之外, 基于卤化铅钙钛矿的纳米激光器的另一个科学挑战是由于其对湿度的高敏感性而导致的本征不稳定[185, 186]。相比之下, 全无机卤化铅钙钛矿通过替换有机阳离子成分而得到, 表现出更好的化学和物理稳定性[67, 68, 124, 168, 187]。尽管迄今为止, CsPbX₃ 还没有在太阳能电池方面表现出与有机无机杂化钙钛矿相当的性能, 但它们具有良好的光致发光特性。一种改进的低温溶液处理合成方法能够完全去除有机离子, 制备全无机钙钛矿以提高其稳定性[124, 125, 188]。例如, 据报道, 用这种方法制造的钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米线在 N₂ 环境中可以在连续强激光泵浦激光下保持超过 10⁹ 个激发周期[124, 125]。

除水分和氧气外, 温度是钙钛矿实际应用中的另一个关键环境问题。众所周知, 半导体的光学带隙随温度而变化[159, 160]。通过温度依赖 PL 实验, 分别在 CsPbBr₃ 量子点、纳米晶薄膜和纳米线中, 观察到 PL 峰值能量在 80 到 220 K 的线性蓝移 (0.32 meV/K) [165], 从 80 到 300 K 的蓝移 (0.27 meV/K) [189], 以及 5.8 到 295 K 小的线性蓝移 (0.035 meV/K) [190]。高于室温温度, 杂化卤化铅钙钛矿的带隙在升高温度的过程中显示出不可忽略的蓝移[164]。相反地, 全无机 CsPbBr₃ 量子点的 PL 峰在 300 K 以上的高温下表现出对温度的不敏感, 几乎无漂移[168]。因此, 探索对温度不敏感、高增益的钙钛矿对微纳激光的微型化具有

重要意义。

3.2 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块的制备和基本光学性质

3.2.1 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块的合成及形貌

CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块是通过低温溶液法合成的[124, 125, 188]。首先将玻璃基底预处理, 利用去离子水, 丙酮, 乙醇和 2-丙醇洗涤 20 分钟, 随后用 N₂ 干燥。将经清洁的玻璃基板用 O₂ 等离子体处理 15 分钟以上, 制成亲水表面。将 PEDOT:PSS 溶液以 2500 rpm 旋涂在玻璃基板上 40 秒, 并将涂覆的基板在 120°C 下在空气中退火 30 分钟。为了生长 CsPbBr₃ 纳米块, 首先将 0.5 mM PbBr₂ 溶解在二甲基甲酰胺中并在 75°C 下搅拌 1 小时。将制备的 PbBr₃ 溶液旋涂在 PEDOT:PSS 涂覆的玻璃基板上, 以 4500 rpm 旋转 40 秒, 并在 75°C 的热板上退火约 30 分钟以除去溶剂。然后将基板小心地浸入 7.5mg/mL CsBr 甲醇溶液中, 在 50°C 下 15 分钟, PbBr₃ 侧朝上, 随后用无水 2-丙醇冲洗。最后, 通过加热至 150°C 干燥样品 30 分钟, 以获得最终的 CsPbBr₃ 纳米块膜。为使纳米块分散均匀, 在 PbBr₂ 溶液之前将 PEDOT:PSS 溶液旋涂到玻璃基板上, 使 PbBr₂ 溶液更均匀, 并且减小 CsPb 溶液的浓度以增强合成的 CsPbBr₃ 纳米立方块的分散性。制备过程中所有化学品, 如溴化铅(II)(PbBr₂, 99.999%, Sigma-Aldrich), 溴化铯(CsBr, 99.9%, Adamas), N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%, Adamas) 和甲醇(无水), 无需进一步纯化。

为实现钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米块的单颗粒激发, 通过控制 CsPb 溶液从而调控 CsPbBr₃ 纳米块的离散度。图 3.1 (a) - (d) 是制备过程中随 CsPb 溶液浓度由高到低形成的 CsPbBr₃ 纳米块的 SEM 拍摄的形貌图。从中可见, 纳米块的分布浓度由密转疏, 且几乎所有的颗粒都表现出完美的立方块形状, 平均边长约为 400 nm。此外, 基底背景非常干净, 单个的纳米块在空间上清晰地分离开来, 可以避免下文光学泵浦激发过程中相邻纳米块颗粒之间的串扰。因此, 即使通过物镜(100X)聚焦的泵浦激光器不能达到光斑衍射极限, 由于相邻粒子之间的距离相对较大, 可以容易地避免多个粒子的同时激发, 为单颗粒纳米块激光的实现, 提供了可能。

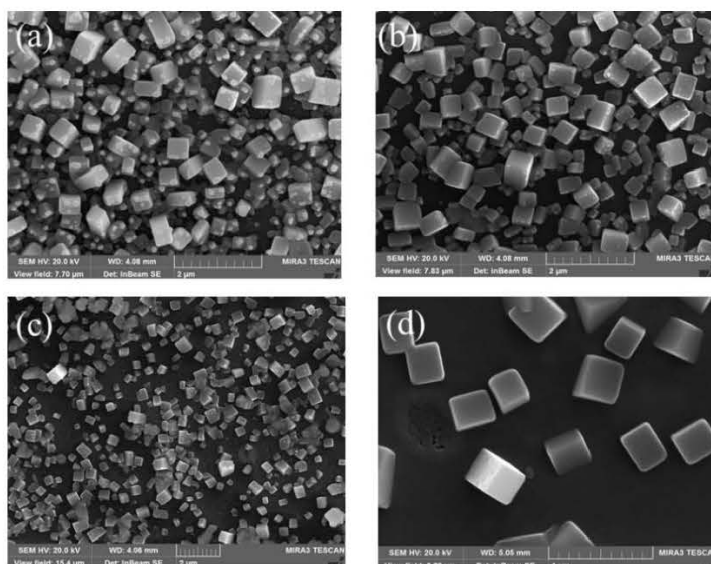


图 3.1 (a) - (d) CsPb 溶液浓度由高到低下合成的 CsPbBr₃ 纳米块 SEM 图。

Figure 3.1 (a)-(d) The SEMs of CsPbBr₃ nanocuboids with concentration of CsPb solution from high to low.

3.2.2 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块光学表征

图 3.2 (a) 是钙钛矿纳米块的 X 射线衍射能谱图，这与 JCPDS 标准库中的 CsPbBr₃ 立方晶相的 XRD 非常一致，说明合成的 CsPbBr₃ 立方块晶体结构为立方相。如图 3.2 (b) 所示，蓝色曲线是室温下纳米块 UV-vis 分光光度计测量的吸收光谱，在 520 nm 附近有一明显激子吸收峰，表明其激子结合能大于室温热能，在室温下存在不易解离的激子。在双光子激发下，归一化的 PL 峰（绿线）以 530 nm 为中心，光谱半高全宽很窄，仅为 18 nm。

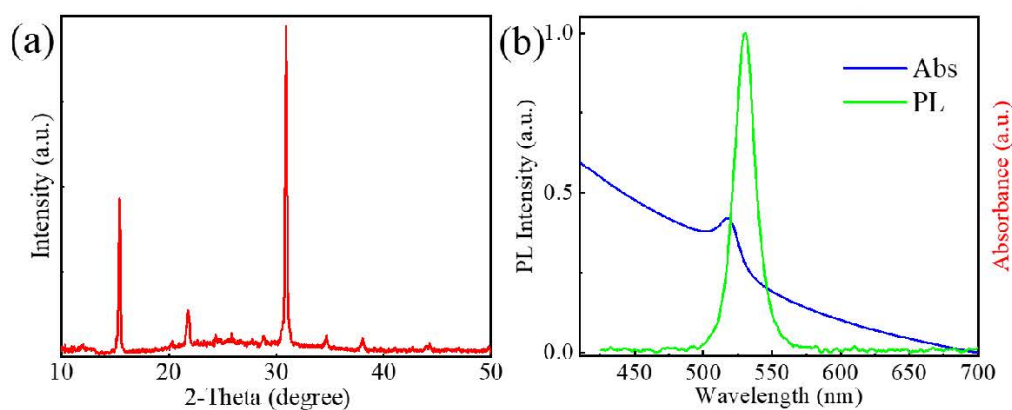


图 3.2 (a) CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块的 XRD 图谱。(b) CsPbBr₃ 纳米块的紫外-可见吸收谱（蓝线）和荧光谱（绿线）[191]。

Figure 3.2 (a) XRD pattern of the CsPbBr₃ perovskite nanocuboids. (b) The UV-vis absorption (blue line) and PL (green line) spectra of the CsPbBr₃ nanocuboids[191].

3.2.3 CsPbBr₃ 纳米块的非线性吸收和光学增益特性

要想实现光学受激发射放大,使半导体增益介质价带电子跃迁到导带,需要吸收泵浦光,因此,半导体材料的线性和非线性吸收特性对其光发射至关重要。CsPbBr₃ 纳米块的线性吸收谱如图 3.2 (b) 所示,本节主要研究其非线性双光子吸收特性。开孔 Z 扫描技术是测量半导体材料双光子吸收 (TPA) 系数最广泛使用的方法之一。图 3.3 (a) 方形点是 Z 扫描实验测得的 800 nm 飞秒激光经样品焦点前后的归一化透过率变化,可见在焦点位置 (Z/Z_R) 处, CsPbBr₃ 纳米块对激发光吸收最强。通过开孔 Z 扫描公式 2.2,拟合可得其 TPA 系数在峰值强度为 759 GW/cm^2 时为 $\sim 5.53 \text{ cm/GW}$ 。此外,利用静态强度相关的透射测量法也可测量 TPA 系数[192, 193],图 3.3 (b) 是 CsPbBr₃ 纳米块在激发光束腰处的光强变化。入射强度与光强透射率倒数成正比。通过透过率模型公式 2.3 拟合 TPA 系数 β 的值为 4.57 cm/GW 。尽管通过上述两种方法测量的 TPA 系数,由于反射和散射因素引起的轻微差异,但由它们获得的大的 TPA 系数表明其具有大光学增益的潜质[60]。

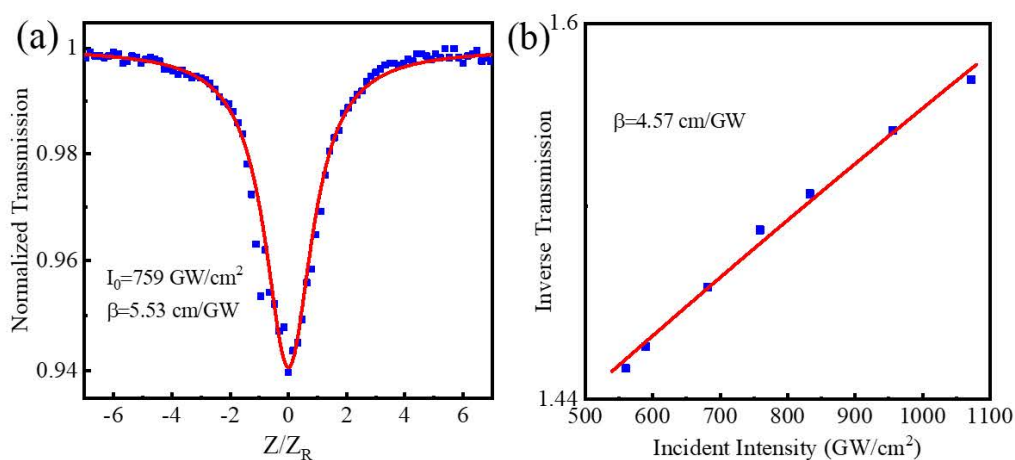


图 3.3 (a) CsPbBr₃ 纳米块的开孔 Z 扫描结果。红线表示理论拟合的结果。(b) CsPbBr₃ 纳米块的透过率倒数与入射峰强度的函数。红线由 TPA 模型拟合得到[191]。

Figure 3.3 (a) Measured open aperture Z-scan result for CsPbBr₃ nanocuboids. The red line shows the fit. (b) Inverse transmission as a function of incident peak intensity for CsPbBr₃ nanocuboid. The red line is fitted by a TPA model[191].

光学增益描述了半导体材料作为激光增益介质的光放大能力。除了良好的纳米腔品质外,净增益是实现高效激光的另一个关键因素。可以使用可变条纹长度 (VSL) 方法[194],通过将 800nm 激发光束通过柱面透镜聚焦成条纹线并通过可变狭缝调节激发光在样品上的聚焦区域来评估光学增益,如图 2.4 所示。当条

纹长度超过 0.15 mm 时,可以从样品中清楚地观察到窄的 ASE 峰,见图 3.4(a),这表明光学放大占主导地位,即增益很好地补偿了传输损耗。如图 3.4(a)所示,在对数坐标下,能量密度 $\sim 370 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 激发,不同的条纹长度 0.15 至 0.36 mm 条纹范围内测量的双光子泵浦的 ASE 光谱。如图 3.4(b)所示,蓝色圆点是相应条纹长度的 ASE 光谱强度,通过净模态增益模型公式 2.4,拟合得到其增益系数为 $\sim 502 \text{ cm}^{-1}$,远大于 MAPbI₃ 薄膜的 250 cm^{-1} [56]和纳米晶的 120 cm^{-1} [140]增益值,这与从 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜获得的增益值相当,并且是双光子泵浦下 CsPbBr₃ 获得的最大光学增益值之一[101, 143]。

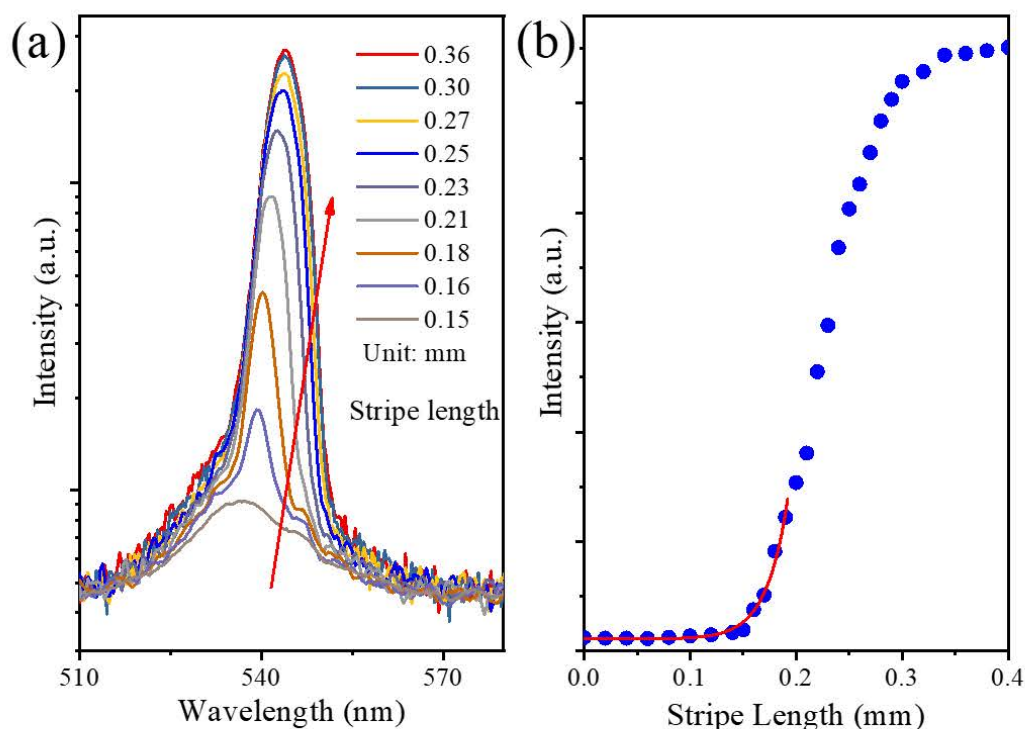


图 3.4 CsPbBr₃ 纳米块在条纹长度为 0.15 至 0.36 毫米的发射光谱。(b) 双光子激发下的 ASE 强度与条纹长度函数关系[191]。

Figure 3.4 (a) Emission spectra with stripe lengths from 0.15 to 0.36 mm from CsPbBr₃ nanocuboids. (b) ASE intensity under two-photon excitation as a function of stripe length[191].

3.3 CsPbBr₃ 纳米块发光温度依赖特性

3.3.1 晶格热膨胀和电子-声子耦合作用

为了研究 CsPbBr₃ 纳米块晶格热膨胀和电子-声子耦合作用对其发光强度、发光波长及光谱半高全宽的影响,采用变温 PL 光谱法在 77-300 K 温度范围内分

析其发光特性。图 3.5 (a) 记录了双光子激发下, 从 77 至 300 K 温度范围内 CsPbBr₃ 纳米块的温度依赖归一化 PL 光谱。从中可以看出随温度上升, PL 光谱中心波长明显的蓝移 (峰值能量增加), 光谱半宽逐渐展宽。详细地发光带隙见图 3.5 (b) 中黑色圆点, 从中可以看出, 随温度上升 77-180 K 范围内, 纳米块发光峰几乎线性增加。随后, 当温度高于 180 K 时 PL 的峰值能量变化仅有 4.4 meV (<1 nm), 只有很小的波动, 可以被近似认为是一个常数, 这与之前报道的 CsPbBr₃ QDs 发光带隙随温度变化趋势基本吻合[165, 189]。

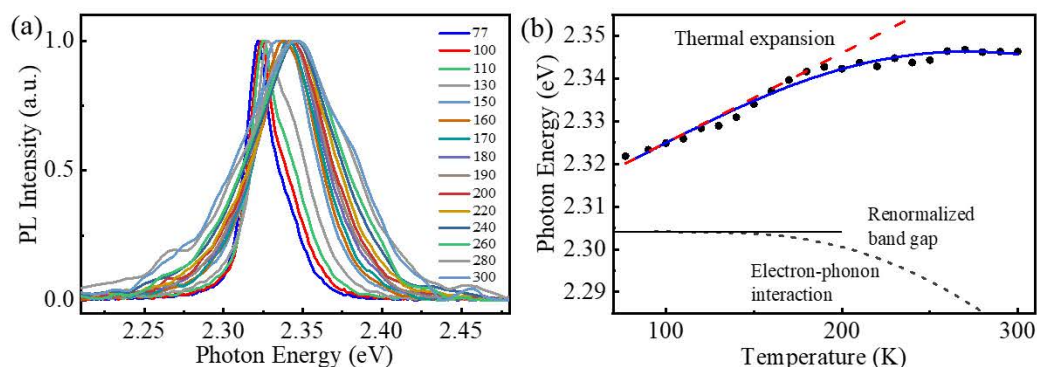


图 3.5 (a) CsPbBr₃ 纳米块在 77 至 300 K 的温度范围内, 双光子激发的温度依赖性 PL 归一化光谱。(b) 纳米块 PL 峰值能量的温度依赖性。红色长虚线和灰色短虚线分别表示热膨胀和电子-声子相互作用的贡献, 蓝色实线表示整体作用[191]。

Figure 3.5 (a) Normalized temperature-dependent PL spectra of CsPbBr₃ nanocuboids excited by two-photon excitation from 77 to 300 K. (b) Temperature dependence of the peak energy of nanocuboids. The red long and gray short dashed line show the contributions of thermal expansion and electron-phonon interaction, respectively. The blue solid line is the overall[191].

进一步, 通过 CsPbBr₃ 纳米块 PL 峰值能量的变化可以确定其与温度相关的带隙的和电子-声子相互作用关系, 利用方程 2.7, 拟合可得, 相应的非重整化带隙 E_0 , 热膨胀和电子-声子相互作用的权重 A_{TE} 和 A_{EP} , 平均光学声子能量 $\hbar\omega$ 分别为 2.63 ± 0.26 eV, 0.21 ± 0.03 meV/K, -326.1 ± 260.3 meV 和 89.5 ± 24.7 meV。其中热膨胀系数为正值, 即光谱蓝移的速率为 0.21 meV/K, 线性增加, 小于 CsPbBr₃ QDs 报道的热膨胀系数 ($0.27, 0.32, 0.4$ meV/K) [165, 189, 195]。

当 $T=0$ K 时, 对应纳米块中热膨胀对带隙没有贡献的重整化的带隙值, 即 $E_g(T=0) = E_0 + A_{EP} = 2.304$ eV, 图 3.5 (b) 中黑色直线为其重整化带隙能。当仅考虑热膨胀的影响时, 带隙方程化为:

$$E_g(T) = 2.304 + 0.21T \quad (3.4)$$

其拟合曲线为图 3.5 (b) 中红色虚线, 可见在 180 K 以下, 吻合的很好, PL 光子能量线性增加, 说明此时, 纳米块 PL 峰值的光谱线性蓝移占主导地位。

相反地, 当仅考虑电子-声子耦合作用时, 带隙方程化为:

$$E_g(T) = 2.304 - 0.326 \left(\frac{2}{\exp(0.0895/k_B T) - 1} + 1 \right) \quad (3.5)$$

其拟合曲线为图 3.5 (b) 中的灰色短虚线所示。低温下, 由于声子模式数几乎为零, 此时电子-声子耦合可忽略不计。随着温度的升高, 因为声子模式的数量增加, 电子-声子相互作用变得明显, 此时电子-声子作用将对 PL 峰贡献大于热膨胀的影响, 这使其 PL 带隙变小。因此, 热膨胀和电子-声子相互作用的综合效果使纳米块 PL 峰值先增加后趋于稳定。CsPbBr₃ 纳米块在 180 K 至 300 K 的宽温度范围内具有优异的色度特性, 这将有利于发光器件在实际运行中, 在变温环境下的热稳定性应用。

3.3.2 电子-声子耦合作用

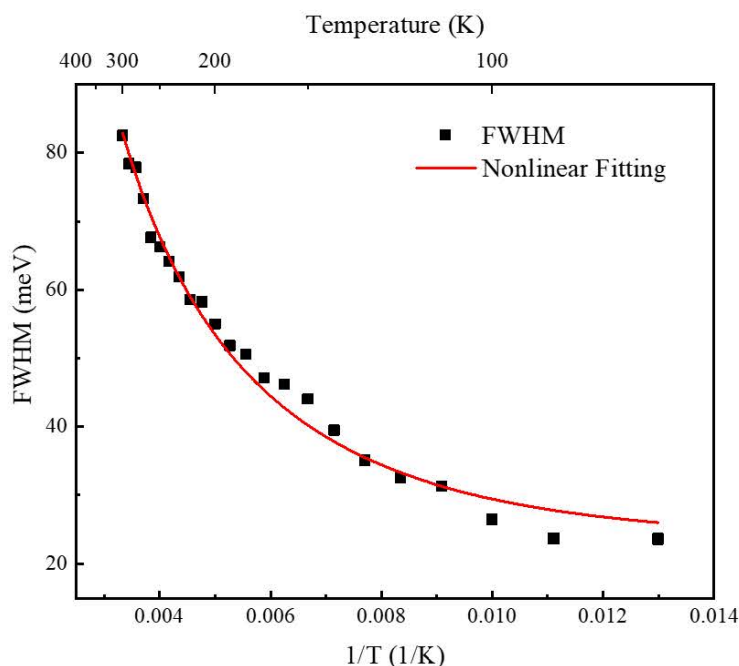


图 3.6 CsPbBr₃ 纳米块温度倒数与光谱半高全宽关系。

Figure 3.6 The function between reciprocal temperature and FWHM of CsPbBr₃ nanocuboids.

CsPbBr₃ 纳米块的电子-声子耦合作用可以利用其光谱半宽随温度的变化进行分析。由图 3.6 可知, CsPbBr₃ 纳米块的 PL 谱宽随温度的下降 (上升) 而变窄 (展宽), 主要是由于电子-声子耦合作用引起的, 由于 CsPbBr₃ 纳米块杂质极少,

因此杂质引起的光谱变化可以忽略,又考虑到低温下,CsPbBr₃ 声学声子能很小,因此激子与声学声子散射导致的光谱变化也可忽略。因此,由经验公式 2.8 简化可得:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{LO} (e^{E_{LO}/k_B T} - 1)^{-1} \quad (4.6)$$

拟合得到的与温度无关的非均匀展宽项 Γ_0 为 23.48 ± 2.48 meV, 激子与纵向光学声子耦合强度 γ_{LO} 为 91.77 ± 25.89 meV, 纵向光学声子能 24.16 ± 4.88 meV。其中纵向光学声子能与拉曼光谱法得到的 CsPbBr₃ 声子能量 ~ 20.5 meV [202] 以及变温 PL 法得到的 CsPbBr₃ 声子能量 ~ 22.6 meV [166], ~ 26.7 meV [202] 和 ~ 30 meV [165] 相近, 与光学热能相当。

3.3.3 激子结合能

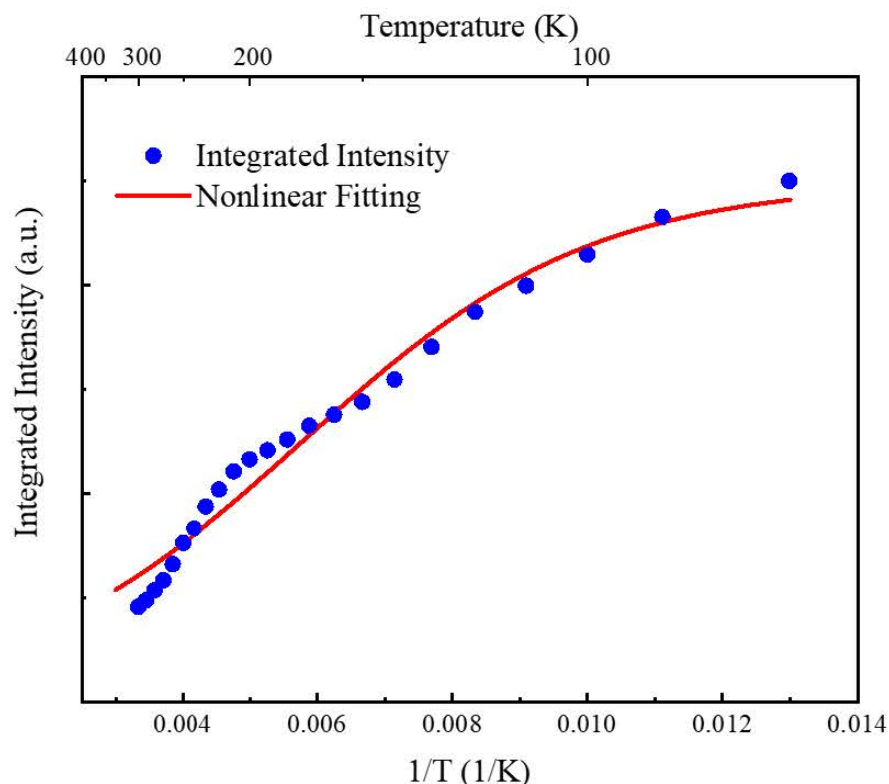


图 3.7 CsPbBr₃ 纳米块 PL 积分强度与温度关系。红线表示通过方程 2.8 非线性拟合曲线[191]。

Figure 3.7 Integrated PL intensity as a function of temperature of CsPbBr₃ nanocuboids. The red line represents a nonlinear fitting by equation 2.8[191].

如图 3.7 所示, CsPbBr₃ 纳米块的发光强度在 77-300 K 范围内随温度上升而减小,这主要是因为温度升高,声子数增加,导致电子-声子耦合作用加强,增强了非辐射跃迁的概率,使得发光效率变弱,此外激子的热化也导致其发光变弱。

由 Arrhenius 公式 2.9, 对纳米块荧光发光积分强度进行拟合, 激子结合能 E_B 为 40.2 ± 3.5 meV, 大于纵向光学声子能和室温热能, 也大于同类 CsPbBr₃ 的激子结合能[68]。 E_B 值对激子解离和电荷转移产生深远的影响[172]。当 E_B 小于室温热能 25.8 meV 时, 激子会自发的分解成自由的电子和空穴, 这对于太阳能器件的电荷迁移是有利的, 而对于激子发光来说, 大的 E_B 值有利于实现强发射器件[68]。因此, CsPbBr₃ 纳米块激子非常稳定并且适合强光发射。

3.3.4 高温受激辐射性能

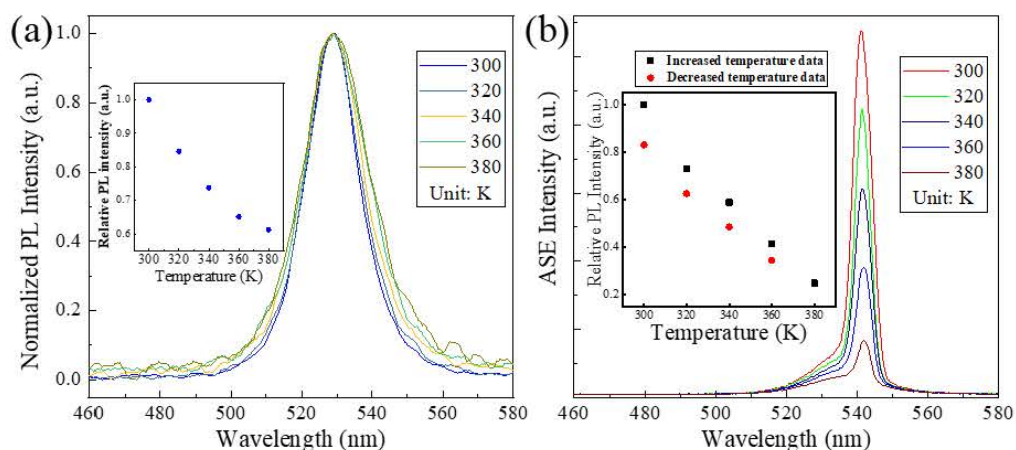


图 3.8 (a) 300 至 380 K 不同温度下, CsPbBr₃ 纳米块的归一化 PL 光谱。插图是从 300 至 380 K 升温下的相对 PL 积分强度。(b) 300 至 380 K 不同温度下, CsPbBr₃ 纳米块的 ASE 光谱。插图显示从 300 至 380 K 加热的 PL 积分强度并冷却回 300 K [191]。

Figure 3.8 (a) Normalized PL spectra from CsPbBr₃ nanocuboids at varied temperatures from 300 to 380 K. The inset shows the PL integrated intensity heated from 300 to 380 K. (b) ASE spectra from CsPbBr₃ nanocuboids at varied temperatures from 300 to 380 K. The inset shows the PL integrated intensity heated from 300 to 380 K and cooled back to 300 K[191].

图 3.8 (a) 是 300 至 380 K 温度范围内, CsPbBr₃ 纳米块的归一化 PL 光谱, 可见其 PL 峰在此温度范围内几乎一致, 不因温度变化, 导致带隙漂移, 具有良好的发光波长稳定性, 在全无机 CsPbBr₃ 量子点中也观察到在 300 K 以上相对高温下的类似温度不敏感行为[165, 168]。插图记录了从 300 K 升温至 380 K 时 PL 相对强度变化, 可见在 380 K 时, PL 强度仍维持初始强度的 60%以上, 其热稳定性对高温环境发光具有重要意义。

除变温荧光外, 进一步利用变温受激辐射谱来研究 CsPbBr₃ 纳米块的高温热稳定性。如图 3.8 (b) 所示, 在 541 nm 附近明显的窄光谱半宽表明此时的光谱

是 CsPbBr₃ 纳米块的受激辐射 ASE 谱。当温度从 300 K 加热到 380 K 时, CsPbBr₃ 纳米块的 ASE 峰位置保持恒定, 且光谱轮廓未发生改变, 这意味着 CsPbBr₃ 纳米块的光学增益峰及增益带宽对温度变化相对不敏感。其中插图显示了从 300 K 加热到 380 K 并冷却回 300 K 的循环范围内 ASE 谱的相对积分强度变化, 其变化不是完全可逆的, 这证明 CsPbBr₃ 纳米块在一定程度上出现了热降解。但是 CsPbBr₃ 纳米块的温度循环恢复能力比 QDs 相对较强[114]。CsPbBr₃ 纳米块优异的温度不敏感行为, 意味着它们在发光器件和片上光子器件中具有广阔的应用前景。

3.3.5 变温 ASE 谱和特征温度

图 3.8 (b) 研究了同一激发强度下, 随温度升高, ASE 强度的变化趋势, 本小节将研究固定某一温度下, CsPbBr₃ 纳米块随泵浦强度变化, 其发射谱演变情况。

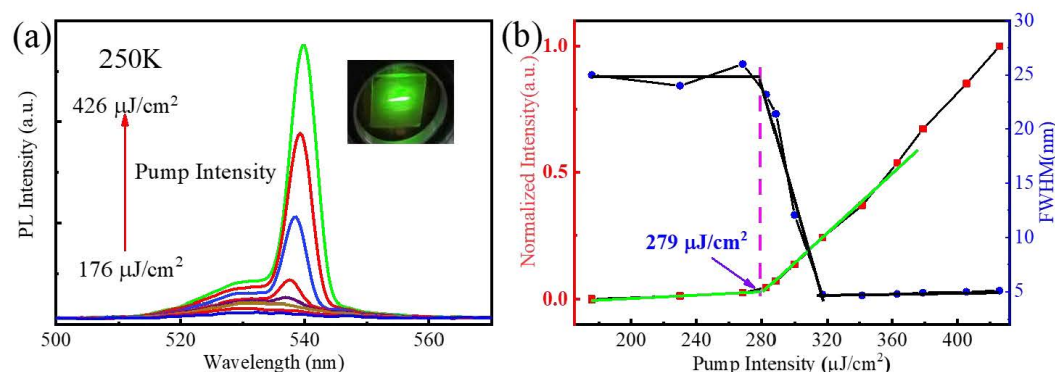


图 3.9 (a) CsPbBr₃ 纳米块泵浦强度与 ASE 谱关系。(b) 归一化输出强度 (红色方点) 与光谱半宽 (蓝色圆点) 随泵浦强度增加的变化[191]。

Figure 3.9 (a) The ASE spectra of CsPbBr₃ nanocuboids as a function of pump intensity. (b) The normalized output intensity (red square) and FWHM (blue circle) with increasing pump intensity, respectively[191].

从图 3.9 (a) 可以看出, 在温度 250 K 时, 随着激发强度的增加, 纳米块输出光谱由在 530 nm 附近的宽光谱 (半高全宽~25 nm) 变为在 540 nm 附近明显的窄带宽, 大约 5nm, 这是 ASE 谱特征, 也是纳米块钙钛矿能够实现光谱受激辐射的增益带宽。插图是泵浦强度在 ASE 阈值以上激发的恒温箱内 CsPbBr₃ 纳米块的发光照照片。ASE 谱随泵浦强度具体演变见图 3.9 (b), 其中 ASE 输出强度和光谱半高全宽在 279 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (阈值) 的泵浦强度下出现明显变化, 即光谱窄化, 输出强度突变。

图 3.10 (a) 是在双光子激发下不同温度 CsPbBr₃ 纳米块 ASE 输出强度与相应泵浦强度的变化。纳米块 ASE 分别在 100、150、200、250 和 300 K 时阈值从 174、195、240、279 上升为 330 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，随着温度的升高，相应的阈值会上升，可以归因于随温度上升，激子解离，非辐射复合概率增大，导致发光效率变低，这在半导体中很常见[196]。图 3.10 (b) 描述了 ASE 阈值从 100 至 300 K 的变化，为了相对量化 ASE 阈值特性，泵浦阈值可以用指数函数表示，利用特征温度 T_0 表示 ASE 阈值对温度变化的容忍能力。由方程 2.10 可得，纳米块的特征温度 T_0 为 305 K，远大于体材料或量子阱激光器 100 K 的典型特征温度值[177, 197]。CsPbBr₃ 纳米块的高特征温度表明其阈值对温度变化不敏感，适宜于变温环境下的光放大。

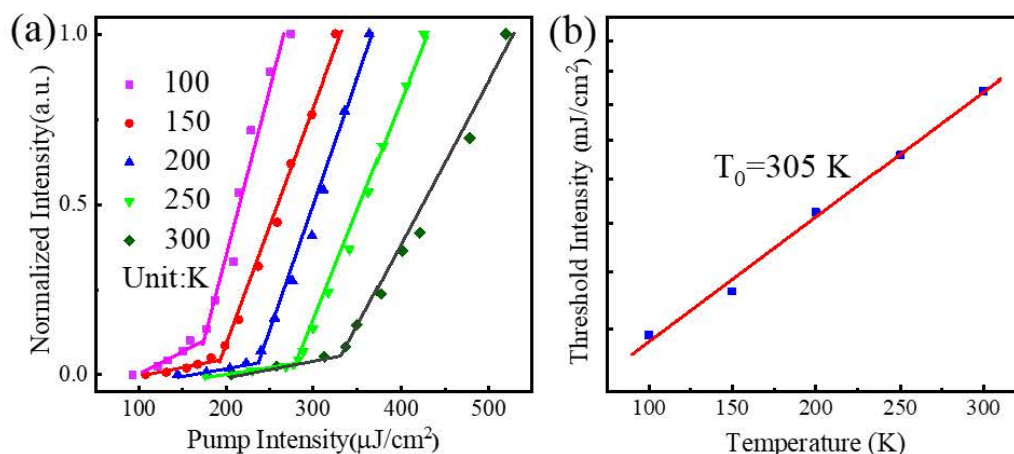


图 3.10 (a) CsPbBr₃ 纳米块双光子激发不同温度下归一化光谱积分强度与泵浦强度关系。(b) 纳米块的 ASE 阈值随温度的变化。实红线拟合曲线[191]。

Figure 3.10 (a) Normalized integrated intensity of CsPbBr₃ nanocuboids as a function of pumping intensity under two-photon excitation at various temperature. (b) Threshold evolution of nanocuboids as a function of temperature. The solid red line is fitting[191].

3.4 CsPbBr₃ 纳米块发光机理

超快时间分辨瞬态吸收光谱技术可以追踪 CsPbBr₃ 纳米块激发态动力学过程。图 3.11 是双光子激发不同泵浦强度下 CsPbBr₃ 纳米块超快动力学光谱二维伪彩图。从中可见，在图 3.11 (a) 低激发强度下，CsPbBr₃ 立方块瞬态吸收信号主要由两部分组成：1 短波长范围 ($<510\text{nm}$) 的长寿命的光诱导吸收 (蓝色)；2 与静态吸收谱中激子峰相近的 520 nm 处的基态漂白 (红色)。而在高能量激发下，除以上两个明显特征外，在图 3.11 (b) 中可以看到在 530-550 nm 范围内有

一明显的短寿命的负信号漂白，这是由受激辐射引起的。

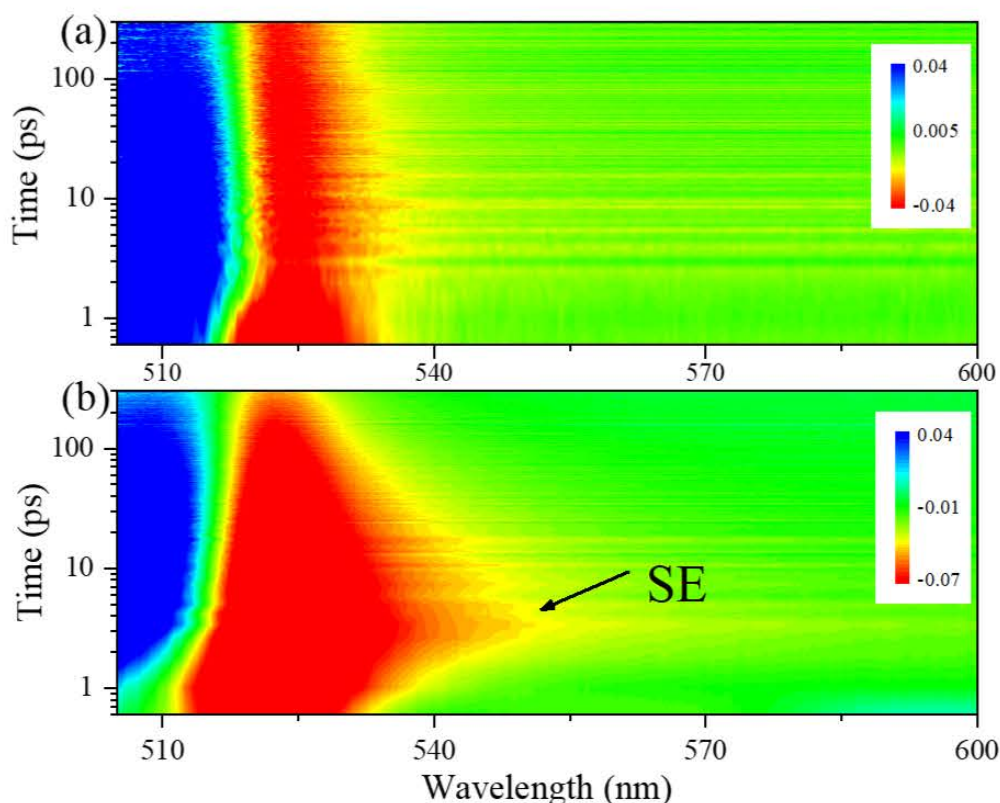


图 3.11 双光子激发的 CsPbBr₃ 纳米块的 TA 光谱数据。(a) 泵浦阈值以下和 (b) 泵浦阈值以上。SE 特征是高泵浦强度下发光的典型信号[191]。

Figure 3.11 TA spectroscopic data of CsPbBr₃ nanocuboids film with two-photon excitation. (a) Below and (b) above pump threshold, respectively. The SE feature is manifested as a typical signal with high pump intensity[191].

针对受激辐射漂白信号特征发生在 530-550 nm，我们在其辐射范围内选取了波长 540 nm 来研究其超快动力学，此波长也是其 ASE 增益最大峰。如图 3.12 (a)，在低于激光阈值的泵浦强度下，540 nm 处漂白信号显示出缓慢的衰变过程，其寿命远长于我们的实验测量时间，这可归因于钙钛矿表面态复合和体复合的共同作用 [124]。由图 3.12 (b) 可见，当泵浦强度增加到阈值以上时，由于受激辐射引起的热载流子~0.8 ps 内就很快弛豫到激发态，然后激子很快从激发态弛豫到基态，辐射处光子，其快速弛豫时间仅有~19.7 ps。它可以用以下方式解释。当高强度的双光子激发后，价带电子首先通过双光子吸收被泵浦到导带中的热态，然后它们在~0.8 ps 内迅速从非平衡热态弛豫到激子发射态。从非平衡热态到激发态的弛豫速率比激发态的复合快得多。因此，在激发态粒子数可以得到累积。最后，可以实现粒子数反转，因此产生光学增益。

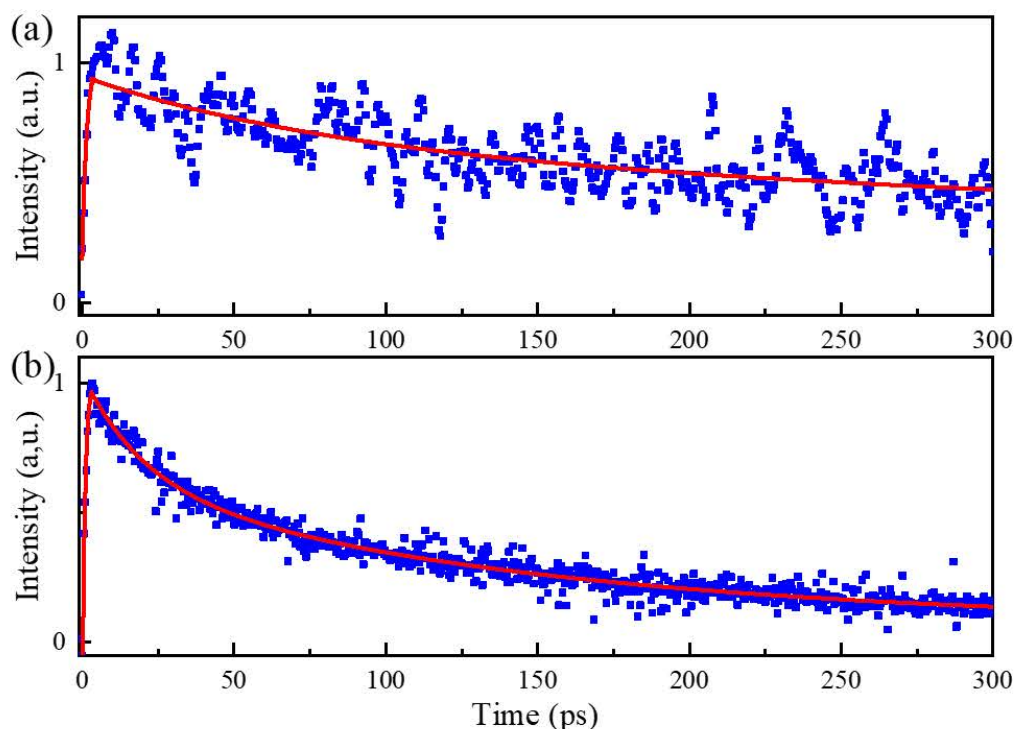


图 3.12 泵浦阈值以下 (a) 和泵浦阈值以上 (b) 540 nm 处动力学。图中红线是指数拟合[191]。

Figure 3.12 The normalized kinetics of emission feature at 540 nm below (a) and above (b) pump threshold, respectively. The red lines are fitted by the exponential decay function[191].

受激辐射对钙钛矿纳米结构中光学增益的贡献的机理仍在研究中。在钙钛矿量子点发光中单激子和双激子增益已被证实[67, 101]。为研究 CsPbBr₃ 纳米块增益机理, 我们改变激发强度来研究其激发态动力学。图 3.13 是 CsPbBr₃ 纳米块不同能量激发下 2 ps 时归一化的瞬态吸收光谱, 可见, 其带边漂白峰明显的蓝移以及带边谱加宽, 这是由 Burstein-Moss 效应 (蓝移) 与带隙重整化 (红移) 之间的竞争导致的结果, 且主要由 Burstein-Moss 效应主导。理论分析, 当载流子浓度小于激子 Mott 密度时, 带隙重整对半导体带隙的作用大于 Burstein-Moss 效应, 此时带隙会红移, 当载流子浓度大于激子 Mott 密度时, Burstein-Moss 效应对半导体带隙的作用大于带隙重整作用, 此时带隙会蓝移, 意味着高激发能量下电子-空穴等离子体的形成[198, 199]。因此, CsPbBr₃ 纳米块在高能激发下的带隙蓝移以及下文纳米块单模激光峰值随激发强度增强发生蓝移的现象可归因于电子-空穴等离子体机制导致的受激发射。类似地, 在 CsPbBr₃ 纳米线和纳米棒激光中已经取得了相似的光谱蓝移的结果, 且其增益亦归因于电子-空穴等离子体机制[124, 131, 200]。

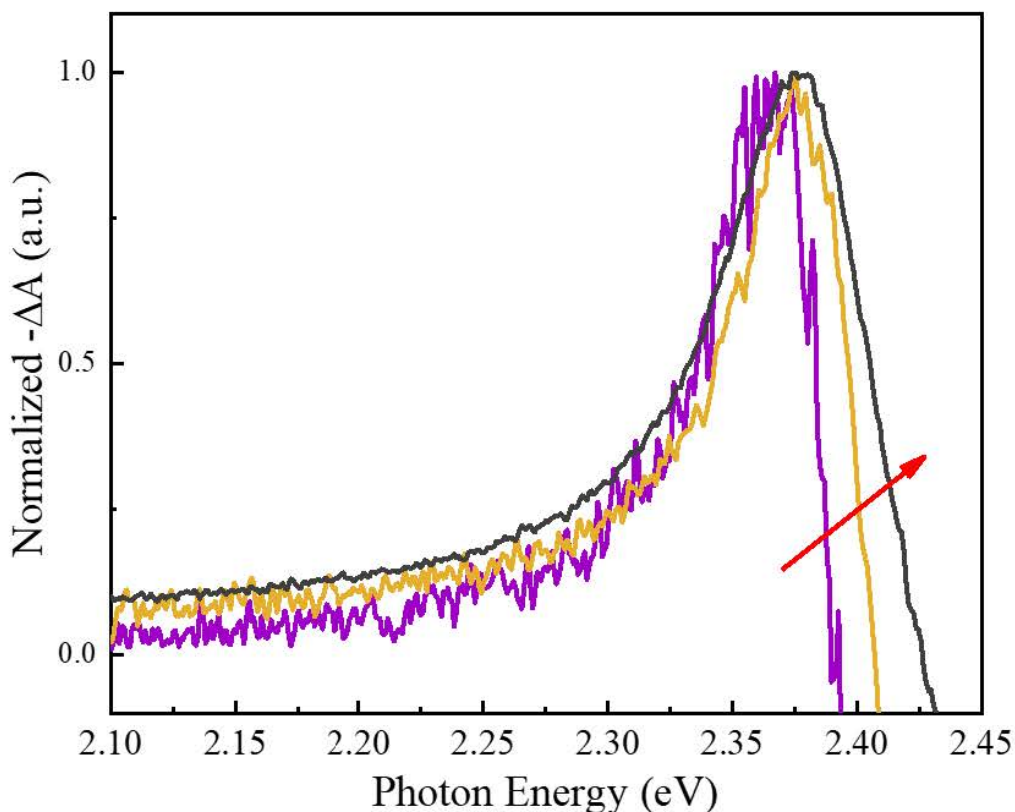


图 3.13 CsPbBr₃ 纳米块不同能量激发下 2 ps 延时的归一化瞬态吸收谱。红色箭头表示泵浦强度增加的方向[191]。

Figure 3.13 Normalized TA spectra at 2 ps delay time from CsPbBr₃ nanocuboids under different pump intensity are recorded. The red arrow indicates the increased pump intensity[191].

3.5 CsPbBr₃ 纳米块单模激光发射

如图 3.1 (d) 所示, 对于 CsPbBr₃ 纳米块, 其尺寸为百纳米级, 表面平滑的端面可以构成理想驻波 F-P 腔。且其具有的高光学增益和大吸收系数使得纳米块有望实现高效激光。详细地说, 如图 3.14 所示, 纳米块整个颗粒由三维八面体结构构成, 整体就是增益介质, 且其光滑端面可以通过纳米块与其外部环境(空气, 基底等)之间的端面处的折射率对比度来实现高效的端面反射率, 因此, 纳米立方块本身既可以作为 F-P 激光腔又可以作为增益介质, 就像钙钛矿纳米线和纳米棒一样[53, 124, 130]。但纳米块的亚波长激光腔长度(等于增益介质长度)比纳米线和纳米棒形成的微米腔短得多。通常, 只有当增益介质的长度在谐振腔中提供足够的光学净增益时, 才能实现激光发射。因此, 从亚波长尺寸的纳米腔中实现高效的激光是一个巨大的挑战。

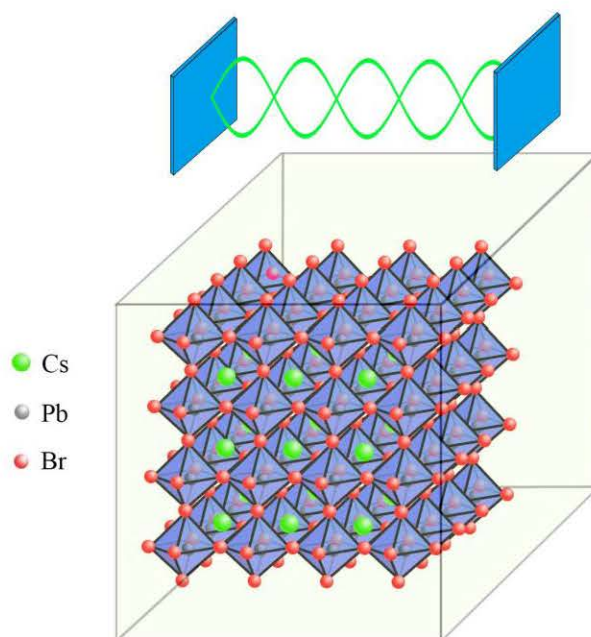


图 3.14 CsPbBr₃ 纳米块晶格结构（下）和驻波 F-P 腔（上）示意图[191]。

Figure 3.14 Schematics of the crystalline structure (below) from CsPbBr₃ nanocuboids and stand-wave in F-P cavity (upper) [191].

3.5.1 CsPbBr₃ 纳米块频率上转换单模激光

双光子激发激光无需传统固态激光实现频率上转换的相位匹配要求，这种简单实用的非线性激发激光在高分辨成像、光开关等方面引起了学者的广泛关注 [143, 201-205]。

3.5.1.1 CsPbBr₃ 纳米块单模频率上转换激光光谱相干特性

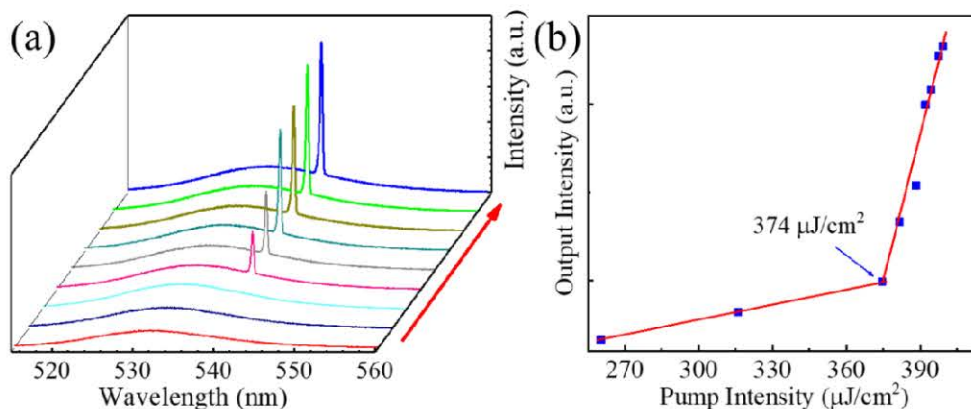


图 3.15 双光子激发单个 CsPbBr₃ 纳米块发射光谱与泵浦强度依赖关系。(b) PL 谱积分强度与泵浦强度关系[191]。

Figure 3.15 (a) Pump intensity-dependent emission spectra from a single CsPbBr₃ nanocuboid under two-photon excitation. (b) Integrated PL intensity as a function of pump fluence[191].

首先，研究单个 CsPbBr₃ 纳米块的频率上转换激光，利用 800 nm 飞秒激光作为泵浦源，利用微区激发装置，如图 2.5 所示。由图 3.15 (a) 可见，随着泵浦强度上升，光谱在 540 nm 附近出现尖锐的单峰，这是纳米块激光的发射特征。具体地，当泵浦强度较低时，自发辐射占主导地位，单个 CsPbBr₃ 纳米块的辐射光谱中心在 531 nm 附近，光谱半高全宽为 18 nm。随着激发波长增加到 374 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，发射谱发生明显的光谱窄化，说明在此处波长满足了纳米腔相干共振条件。继续增加泵浦强度，其激光单峰越来越强，且没有其它模式峰的出现。图 3.15(b) 记录了纳米块发射光谱积分强度随泵浦强度上升的变化，可见在 374 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 附近，其输出强度发生突变，这是 CsPbBr₃ 纳米块腔发射光谱从自发辐射到受激激光辐射的拐点，也称为激光发射阈值。

通常，对于钙钛矿 F-P 纳米激光器来说，光学损耗主要是由散射、非辐射复合和来自腔表面的电场泄漏引起的[60]，光学增益主要与激光腔（增益介质）长度成正比。随着激光器体积的进一步减小，腔体损耗将会大于光学增益的增长速率，导致非常大的激光阈值甚至无法实现激光[206, 213]。因此，考虑到 CsPbBr₃ 纳米块激光的小尺寸($\sim 400 \text{ nm}$)³，室温下的双光子阈值 374 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，与其他长度为几微米至数十微米的钙钛矿激光相比，相对较低。

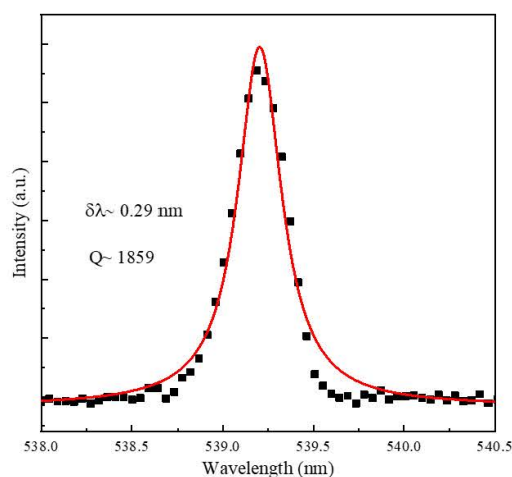


图 3.16 纳米块激光激光模式光谱的洛伦兹拟合[191]。

Figure 3.16 Lorentz fitting of a lasing oscillation mode spectra from nanocuboid laser[191].

进一步评估纳米块腔品质或腔限制和放大发射能力，如图 3.16，根据品质因子方程 2.5 可知，CsPbBr₃ 纳米块激光峰波长 539.2 nm，洛伦兹拟合得到光谱线宽为 $\sim 0.29 \text{ nm}$ ，可得其品质因子为 1859，明显优于溶液法制备的 CsPbBr₃ 纳米线

激光 ($Q \sim 1009$) [124]。

4.5.1.2 CsPbBr₃ 纳米块频率上转换单模激光脉冲持续时间

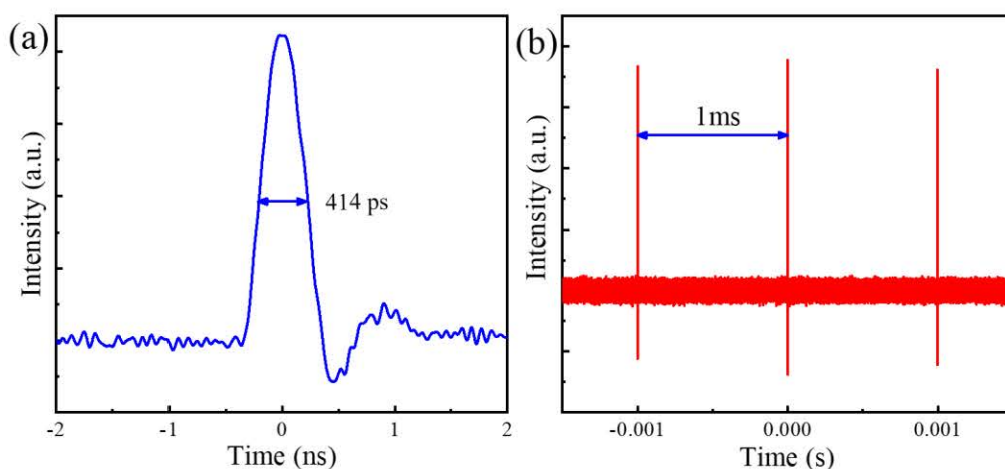


图 3.17 (a) CsPbBr₃ 纳米块激光输出脉冲时域形状。(b) 示波器采集的纳米块激光脉冲周期[191]。

Figure 3.17 (a) The temporal shape of output pulse from CsPbBr₃ nanocuboid laser. (b) Pulse period in oscilloscope from nanocuboid laser[191].

脉冲持续时间是激光器的一个重要参数，它表征了激光的时间相干程度。为此，我们首先利用了光电探头和示波器组合，希望在示波器上直接观测到 CsPbBr₃ 纳米块激光的输出脉冲时域波形。如图 3.17 (a)，由于受到光电探测器的时间分辨（上升沿时间 < 300 ps）限制，导致其测得的脉冲时域波形后沿有一个小尾巴，致使拟合的脉冲宽度为 414 ps，无法定量描述纳米块激光的真实脉冲宽度，此波形意味着纳米块激光的实际脉冲宽度应该小于此值。但其脉冲周期不受此限制，图 3.17 (b) 描述了利用示波器测得的激光脉冲周期，相邻脉冲时间间隔为 1 ms，这与泵浦激光脉冲周期（1 kHz）一致，且其在示波器中相邻的峰值强度很稳定，进一步确认了纳米块激光器的稳定性输出。

为进一步明确其脉冲持续时间，利用条纹相机（XIOPM）的高时间分辨（ < 10 ps）能力，测得脉冲时域波形如图 3.18 所示。图中红色圆点记录了激光脉冲在相机检测器上的空间轮廓。高斯拟合得到其脉冲宽度仅为 21.9 ps，如此短的脉冲时间与上文利用泵浦-探测技术测得的光学增益寿命（ ~ 19.7 ps）一致。

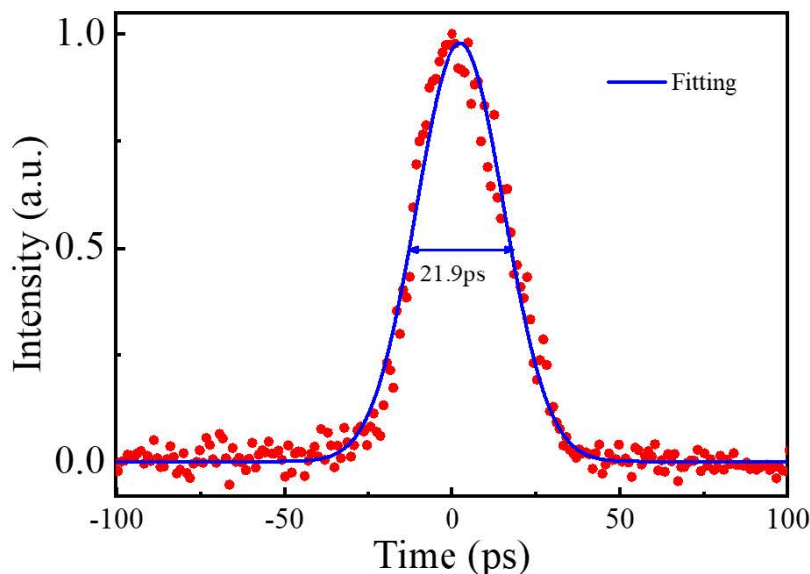


图 3.18 条纹相机测量的纳米块激光脉冲持续时间[191]。

Figure 3.18 Pulse duration measured with a streak camera from nanocuboid laser[191].

4.5.1.3 CsPbBr₃ 纳米块频率上转换单模激光模式分析

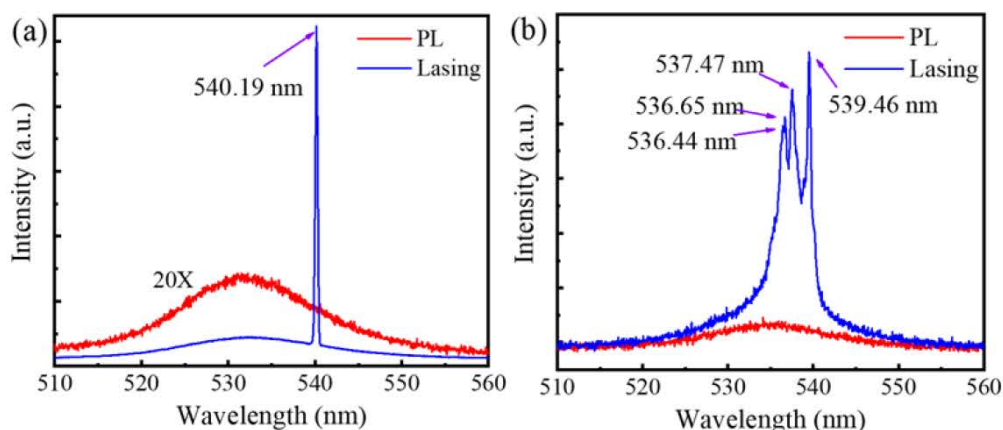


图 3.19 (a) 单个 CsPbBr₃ 纳米块激光和 PL 谱。PL 谱放大了 20 倍。(b) 多个 CsPbBr₃ 纳米块激光和 PL 谱。

Figure 3.19 (a) Lasing and 20X PL spectra from single CsPbBr₃ nanocuboid. (b) Lasing and PL spectra from several CsPbBr₃ nanocuboids.

值得一提的是，相较于多模激光的多个模式，单模激光可以提供更多研究光与物质作用的平台。首先为实现单颗粒纳米块的激光发射，在制备 CsPbBr₃ 纳米块时，有意识地增加颗粒之间的距离，使纳米块之间无接触，如图 3.1 所示。通常，激光模式间隔与激光腔长成反比，就是说缩短激光腔长将会增大相邻纵模之间的间隔。纳米块激光器的腔长很短，约为~400 nm，从而导致模间距大于增益带宽，只有一种激光模式能够起振。此外，即使图 3.1 (d) 中所示的纳米块显

示出相似的边长，但它们的尺寸并不完全相同。考虑到相邻纳米块的边长之间仅存在几纳米的差异，它们输出的激光峰值波长也将具有几纳米的光谱差异。例如，假设相邻纳米块之间边长有 1 nm 的差别，由方程 3.1 可知，激光发射峰波长差为 λ/L ($\lambda > L$) 将会大于 1 nm，通过光谱仪完全可以分辨出来。为此，我们激发了另一个纳米块，获得光谱半高全宽小于 0.3 nm，峰值在 ~540.19 nm 处的单模激光发射，如图 3.19 (a) 所示。进一步，如果激发多个纳米块，由图 3.19 (b) 所见，由于纳米块尺寸的微妙差异，出现模式重叠，观测到了 4 个尖峰的多模激光出射。换句话说，本章提到的 CsPbBr₃ 单模窄线宽激光只能通过单个纳米块来实现。图 3.20 是在不同激发强度下提取的单模激光的峰值波长，可见在双光子激发下激光峰发生了轻微蓝移 (~0.3 nm)，这可能是由于在电子-空穴等离子体形成过程中激子吸收饱和导致的折射率变小导致的[124]。

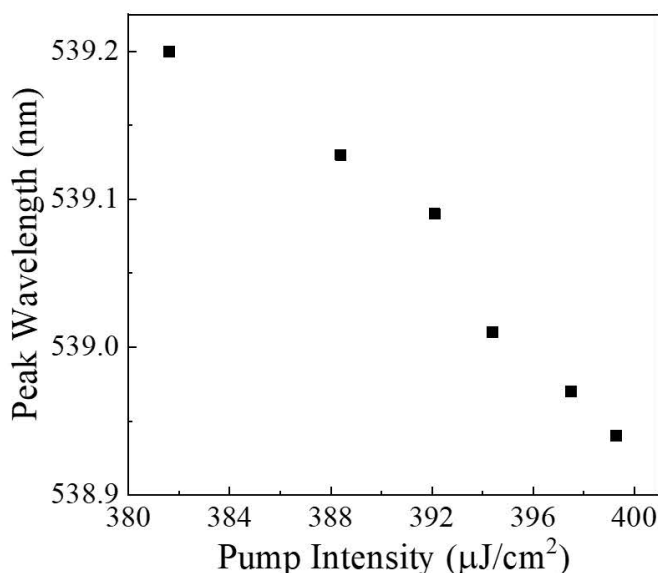


图 3.20 双光子激发 CsPbBr₃ 纳米块单模激光峰值波长与泵浦强度关系[191]。

Figure 3.20 The peak wavelength of the single-mode lasing from CsPbBr₃ nanocuboid under two-photon excitation as a function of pump intensity[191].

4.5.1.4 CsPbBr₃ 纳米块频率上转换单模激光稳定性

运行稳定性是钙钛矿激光器实际应用中的一个重要问题。在周围环境（室温 23°C，相对湿度 40%）下记录了单个 CsPbBr₃ 纳米块激光的长期稳定性。在恒定的激发强度下激发单个 CsPbBr₃ 纳米块，其归一化激光发射强度随运行时间或激发脉冲数的变化被记录在图 3.21 中。在不间断脉冲激发，超过 160 分钟或 10⁷ 次脉冲数后，纳米块的激光性能表现出稳定的发射强度，插图可知，在整个测试时

间内，纳米块激光没有发生模式跳跃的情况，表明 CsPbBr₃ 纳米块激光具备优异的光稳定性和热稳定性。

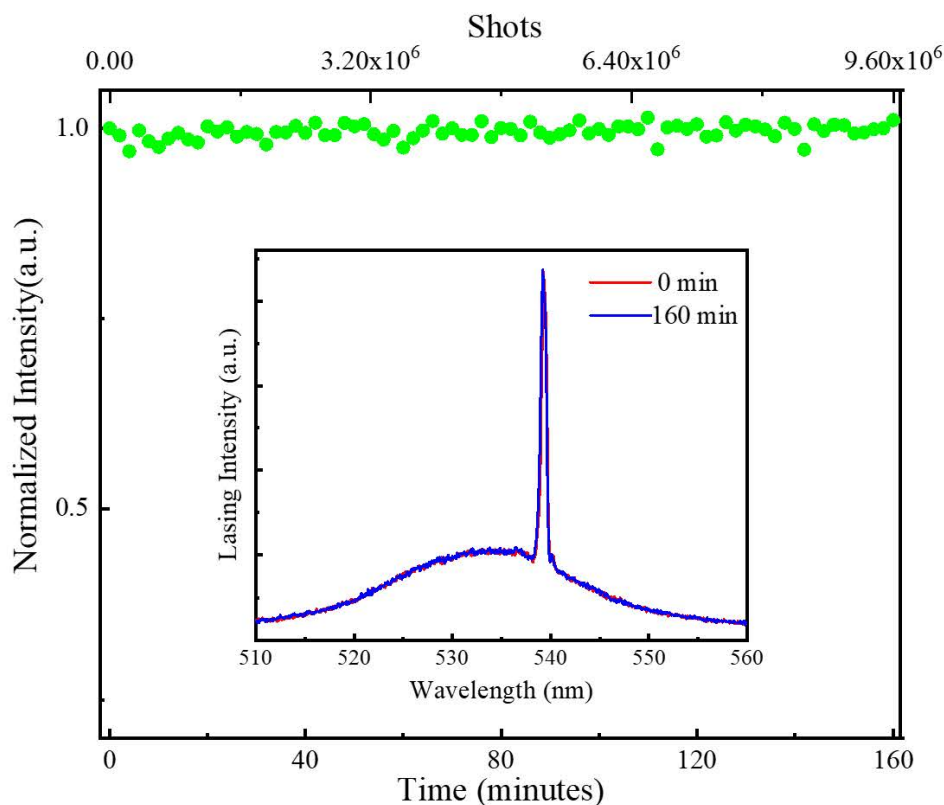


图 3.21 连续激发下 CsPbBr₃ 纳米块激光发射强度与激发时间（激光数）关系。插图记录了起始和结束时的激光谱[191]。

Figure 3.21 The emission intensity of a CsPbBr₃ nanocuboid laser as a function of excitation time (laser shots) under constant excitation. The inset displays the lasing spectra recorded at beginning and end measured moments[191].

3.5.2 CsPbBr₃ 纳米块单光子激发单模激光

除双光子泵浦实现纳米块单模激光外，单光子由于其较大的光子能量，纳米块价带电子吸收单个泵浦光子就可以跃迁至导带。图 3.22(a)是单光子(400 nm)激发下单个 CsPbBr₃ 纳米块发射光谱与泵浦强度变化关系。从中可见，单光子激发下 CsPbBr₃ 纳米块也实现了窄线宽的单模激光发射，其光谱由自发辐射向受激辐射演变过程与双光子泵浦单模激光相似，不同的是，由于其泵浦光子能量更大，单个泵浦光子便可激发价带电子，其激光阈值仅为 $\sim 40.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，如图 3.22 (b)所示，纳米块激光输出强度随着泵浦强度增加，在强度 $\sim 40.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时，出现了超线性跃变。

进一步分析纳米块腔的性能，其品质因子由方程 2.5 可知，激光峰光谱线宽

为 0.26 nm，相应品质因子为~2075，表明纳米块腔在单光子激发下具有高品质性能。分析 CsPbBr₃ 纳米块单模激光峰波长随泵浦强度的变化关系，如图 3.23 所见，其激光峰波长随泵浦强度增加发生了~0.4 nm 的蓝移，与其双光子泵浦单模激光发生的激光峰蓝移类似。

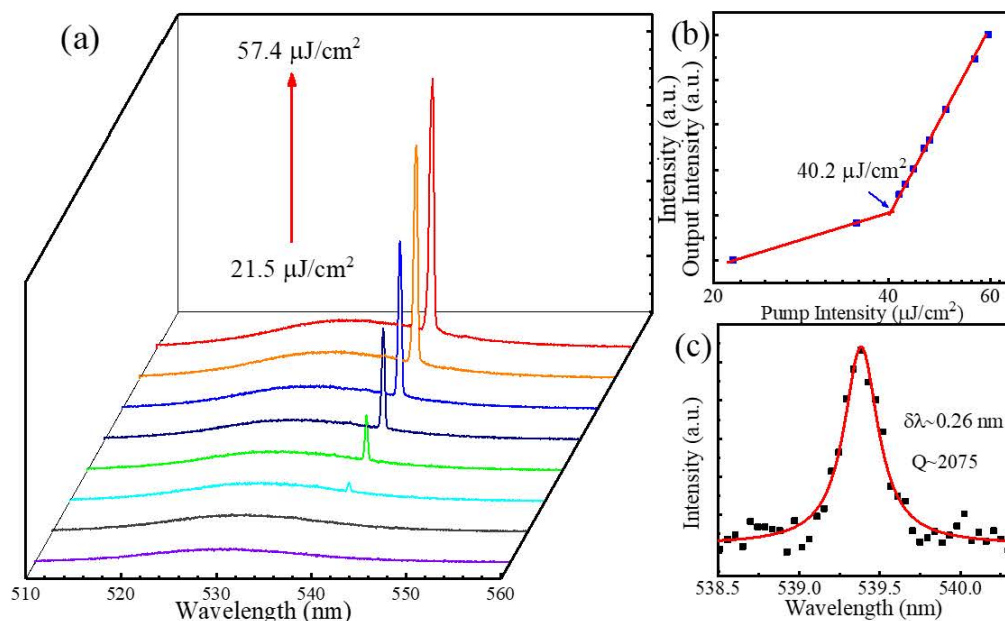


图 3.22 (a) 单光子激发单个 CsPbBr₃ 纳米块发射光谱与泵浦强度关系。(b) 激光谱积分强度与泵浦强度关系。(c) 洛伦兹拟合下的激光模式[191]。

Figure 3.22 (a) Pump intensity-dependent emission spectra from a single CsPbBr₃ nanocuboid under one-photon excitation. (b) The integrated lasing intensity as a function of pump intensity. (c) Lorentz fitting of a lasing mode[191].

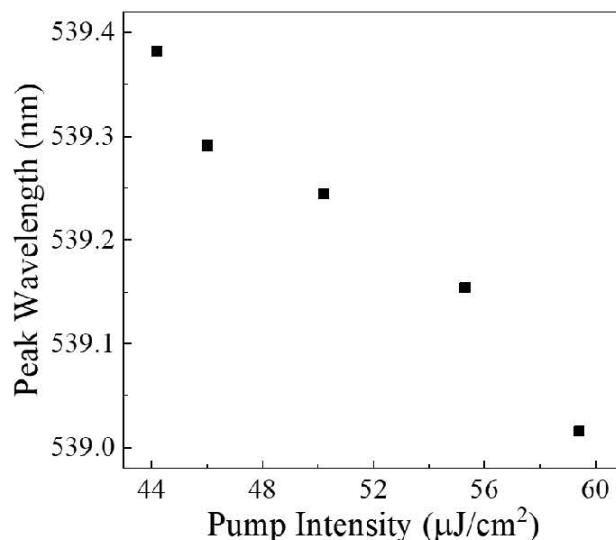


图 3.23 单光子激发 CsPbBr₃ 纳米块单模激光峰值波长与泵浦强度关系[191]。

Figure 3.23 The peak wavelength of the single-mode lasing from CsPbBr₃ nanocuboid under one-photon excitation as a function of pump intensity[191].

3.6 表面等离子体共振对 CsPbBr₃ 纳米块微纳激光的影响

微纳激光器尺寸的减小,会引起大的损耗,最终导致较高的激发阈值。金属纳米颗粒已经在太阳能电池、LED、微纳激光等领域成功应用,并提升了器件性能[152, 208, 209]。金纳米颗粒的吸收峰与 CsPbBr₃ 钙钛矿的激子吸收峰很近,很容易引起局域表面等离子体共振,为此,我们在 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块中引入金纳米颗粒(直径~38 nm)。为避免钙钛矿与金纳米颗粒的直接接触,在金属表面通过非辐射能量转移引起激子猝灭,我们在钙钛矿和金纳米颗粒之间添加了一层缓冲层(厚度~45 nm),器件结构如图3.24所示。



图 3.24 CsPbBr₃ 钙钛矿与金纳米粒子在缓冲层中结合的器件结构示意图[222]。

Figure 3.24 Schematic device structure of perovskite CsPbBr₃ incorporated with Au nanoparticles in the buffer layer[210].

在单光子飞秒激光泵浦下,分别在无金和有金纳米粒子的钙钛矿纳米块中成功实现单模激射。如图3.25(a)所示,纯CsPbBr₃钙钛矿随着泵浦强度的增加,出现了一个极窄的激光放大峰。具体地,在低能量激发下,粒子数未能实现反转,荧光发射占主导地位,其光谱中心峰位于~530 nm,光谱宽度为~19 nm,发光强度线性增大,分别见图3.25(b)蓝色圆点和黑色方点。随着激发能量进一步加强,当激发能量到达235.9 μJ/cm²时,在波长~542 nm处出现了极窄的发射峰,这是激光开始出现的标志,即激光阈值。相对较高的阈值可能是因为激光小尺寸引起的高损耗及腔的质量引起的散射、泄漏损耗。随着激发能量进一步增强,除观察到光谱窄化的现象外,输出能量也发生了突变,迅速增强。进一步分析其品质因子,选取阈值上的激光谱线,如图3.25(c)所示,拟合可得其线宽仅有0.36 nm,对应此时的品质因子为1505。图3.25(d)是加入金纳米粒子后,在CsPbBr₃钙钛矿纳米块中实现的单模激光。与纯钙钛矿激光类似,在低能泵浦下,自发辐射荧光占主导,当泵浦达到阈值后,光谱迅速窄化,输出强度突增,如图3.25(e)

所示。然而与纯钙钛矿纳米块激光不同的是，加入金纳米粒子的激光，阈值仅为 $\sim 157.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，降低了近 $\sim 33\%$ ，这是由于金纳米粒子提供了良好的光学约束效果 [149]，也就是说表面等离子体增强效应导致了钙钛矿纳米块激光阈值的降低 [210]。图 3.25 (f) 是钙钛矿/金微纳激光的光谱线宽图，可见其激光谱半高全宽拟合后仅有 0.33 nm ，对应品质因子 ~ 1643 ，相比纯钙钛矿单模激光品质因子，金纳米粒子的引入，也提升了腔的品质 ($\sim 9\%$)。此外，理论分析也验证了金纳米粒子的增强效果 [210]。可见，在不对钙钛矿微纳结构形貌产生影响的情况下，金属纳米粒子的引入是实现高性能微纳激光器件的一种可行而有效的途径。

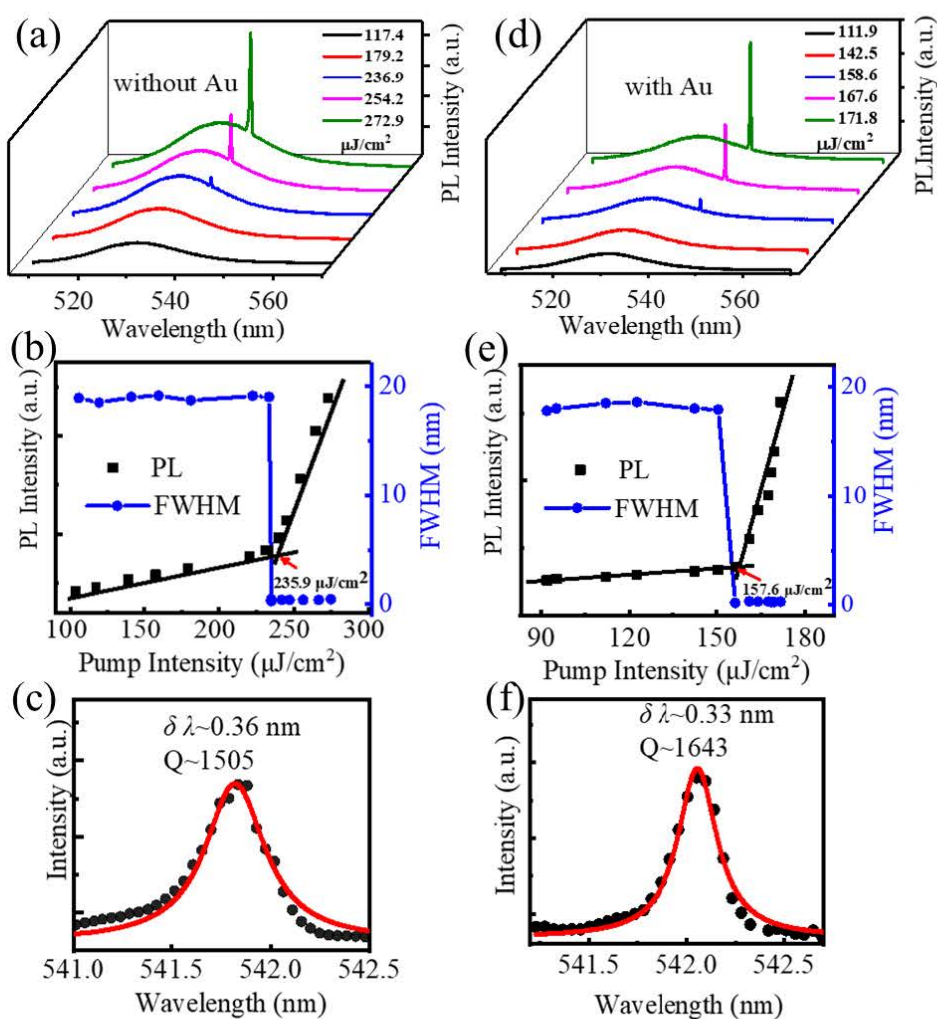


图 3.25 纯 CsPbBr_3 钙钛矿纳米块单模 (a) 激光发射谱; (b) 光谱半宽全宽和输出强度; (c) 激光模式拟合。钙钛矿/金纳米粒子单模激光 (d) 激光发射谱; (e) 光谱半宽和输出强度; (f) 激光模式拟合 [210]。

Figure 3.25 Pure CsPbBr_3 perovskite nanocuboid single mode laser (a) Lasing spectra; (b) FWHM and output intensity; (c) Fitting lasing mode. Perovskite/Au nanocuboid single mode laser (d) Lasing spectra; (e) FWHM and output intensity; (f) Fitting lasing mode [210].

3.7 本章小结

本章详细介绍了亚波长尺寸的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块的吸收和增益特性及发光机理, 温控 PL 和 ASE 性能, 以及室温下单个纳米块高品质微纳激光的性能。其易溶液处理能力、低阈值、窄线宽及单模激射为探索和发展未来的纳米光子学及光与物质相互作用提供了微型化纳米平台。具体研究内容为:

1. 利用开孔 Z 扫描和可变条纹泵浦法, 分别研究了低温溶液处理制备的 CsPbBr₃ 纳米块的非线性双光子吸收特性和光学增益性质。其大的双光子吸收系数 ($5.53 \text{ cm}^2/\text{GW}$) 和高光学增益 (502 cm^{-1}) 为钙钛矿纳米块的强辐射性能提供了支撑。

2. 通过变温光致发光法, 研究了在 77-380 K 范围内 CsPbBr₃ 纳米块的上转换荧光及受激发射 ASE 特性。详细阐明了晶格热膨胀和电子-声子耦合相互作用对纳米块发光带隙的影响, 电子-声子耦合作用诠释了其荧光线宽随温度变化的规律, 高特征温度佐证了其光学增益峰高温不敏感的特性, 这为发展高温稳定发光器件提供了方向。

3. 首次分析了 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块的发光机理, 并将其增益归因于电子-空穴等离子体效应。泵浦-探测技术为研究其激发态动力学提供了有力工具。首先在高功率激发下, 从其瞬态吸收谱中的带边附近观察到了明显的受激辐射特征, 其增益寿命约为 19.7 ps。然后通过改变激发强度, 发现其带隙随激发强度增加发生蓝移, 这对应了 Burstein-Moss 效应导致的蓝移大于带隙重整导致的红移的情况, 即对应电子-空穴等离子体的形成。其激光峰波长随泵浦强度增强发生明显蓝移的现象, 进一步确认了电子-空穴等离子体的存在。

4. 首次在尺寸仅为~400 nm 的亚波长量级实现了室温高性能单光子和双光子激发下的皮秒量级单模激光发射。单个 CsPbBr₃ 纳米块本身作为高增益激光介质的同时, 又提供了光学谐振腔。其激光脉冲持续时间仅为~22 ps。通过激光模式分析并确认了单模激光的来源, 最后分别分析了两种激发条件下的激光阈值 ($\sim 374 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ @双光子, $\sim 40.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ @单光子)、光谱线宽 ($\sim 0.29 \text{ nm}$ @双光子, $\sim 0.26 \text{ nm}$ @单光子)、品质因子 (~ 1859 @双光子, ~ 2075 @单光子) 及激光稳定性等特性。

5. 通过在钙钛矿中引入金属纳米粒子, 利用其局域表面等离子体共振特性, 实现了对钙钛矿微纳激光的阈值降低和品质因子的提升。为避免金属表面通过

非辐射能量转移引起钙钛矿激子猝灭，在钙钛矿与金纳米粒子之间加入一层~45 nm 的薄缓冲层。在光学泵浦下，实现了单模激射，通过对激光阈值和品质因子的分析，由于金属表面增强效应导致激光阈值降低了~33%，品质因子提升了~9%。这对低阈值、高品质亚波长尺寸微纳激光性能提升具有重要意义。

第4章 全无机 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点激光性能研究

4.1 引言

纳米科技的发展见证了激光的微型化。性能优良的微纳激光器在快速信息处理、光计算、高密度存储、集成电路等方面具有重大的潜力[4, 6, 8, 211]。近年来, 钙钛矿量子点在高效光伏电池和发光器件(如 LED 和激光器件)中具有广泛的应用前景[51, 67, 101, 106, 212, 213]。特别是, 全无机钙钛矿 CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) 量子点作为一种优越的光学增益材料具有优异的物化性能。与 CdS、CdSe 等传统量子点相比, 全无机钙钛矿 CsPbX₃ 量子点不仅光谱半宽窄(FWHM, < 20 nm), 量子产率高(PLQY, > 90%), 由于能级分立和热膨胀与电子-声子相互作用之间的适度竞争导致 CsPbX₃ 量子点的光学增益和荧光对温度变化不敏感[67, 101, 165, 168], 而且光学增益系数大 (>450 cm⁻¹), 可以在很低的激发能量(百 nJ/cm²-数十 μJ/cm²)下就能实现激光运行[67, 101, 143, 214-217]。然而, 钙钛矿量子点与其他无序增益材料(如云、粉末甚至人体组织)一样, 自身难以将光子单独限制在一定范围内, 且无法在没有额外辅助腔的情况下提供定向正反馈, 光的多重散射将在它们的发射特性中发挥关键作用[27, 28, 95]。因此, 对于钙钛矿量子点来说, 为实现稳定模式的激光输出, 通常需要引入外腔。例如, 将增益介质涂在单个 SiO₂ 实心球表面[101, 140, 218, 219], 注入圆柱形毛细管[67, 143], 夹在分布式布拉格反射镜(DBRs)之间[113, 115]等来实现 WGM 或 F-P 模式激光。

基于钙钛矿量子点的小型激光器具有优异的光学性能, 但如何解决恶劣环境下钙钛矿增益介质稳定性差的问题, 在大范围实际应用前, 仍是一个巨大的挑战和长期的研究课题。尽管全无机钙钛矿量子点相对有机-无机杂化的钙钛矿量子点有着更好的稳定性, 但其本身对周围环境的耐受性也比较差, 对大气中的水分、氧气、紫外光、热等比较敏感, 容易退化, 限制了其进一步在商业化应用方面的进程, 因此在不损害或能够提升钙钛矿量子点光学性能的前提下, 提高钙钛矿稳定性具有重要价值。

核壳结构(如 CdSe/CdS, CdSe/ZnS 和 CsPbBr₃/SiO₂) [102, 220]和封装结构(如 CdSe-SiO₂, CdSe/CdS/ZnS-SiO₂ 和 MAPbBr₃-SiO₂) [221-223]已经证实了能够提升量子点稳定性。比如, 2016 年, 上海交通大学李良团队针对有机-无机杂化

钙钛矿 MAPbBr₃ 量子点对水汽敏感, 稳定性差的问题, 引入无水 SiO₂ 将 MAPbBr₃ 量子点封装在 SiO₂ 球内, 稳定性明显优于未封装的纯 MAPbBr₃ 量子点。在相对湿度 60% 的环境下, 连续照射 7 小时后, MAPbBr₃-SiO₂ 量子点荧光强度仍维持在初始强度的 94.10%, 而纯 MAPbBr₃ 量子点荧光强度衰减至 38.36% [223]。2017 年, 南京理工大学曾海波团队将 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点钉扎于单分散的 SiO₂ 球表面, 有效地抑制了发光量子点的“聚集诱导淬灭”效应, 并通过量子点的空间分布调控形成了合适的光散射回路, 实现了低阈值随机激射。另一方面, 这种独特的空间分布有利于减弱量子点之间的自吸收效应, 并增强热量耗散效率, 从而大幅度提高量子点高稳定性, 在连续 8 小时的光泵浦下, 依然保持了稳定的随机激光发射 [102]。

本章主要利用 SiO₂ 将全无机 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点进行包覆封装, 可以有效隔离量子点间的直接接触, 并隔绝外界环境的直接影响, 同时实现了量子点 ASE 和激光的稳定性提升和发光增强。

4.2 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点的合成及表征

4.2.1 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点的合成

CsPbBr₃-SiO₂ 量子点的合成利用的是简单容易的热注入法, 如图 4.1 所示, 首先合成纯量子点, 在此基础上制备 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点。具体地, 分别将 100 mg 的碳酸铯(CsCO₃)粉末、4 ml 的十八烯 (Octadecene, ODE) 和 600 μL 的油酸 (Oleic Acid, OA) 加入到一个 100 ml 的三口烧瓶中, 通入氮气(N₂), 放在加热套上, 加热到 120°C, 磁力搅拌一小时, 此时 CsCO₃ 粉末已完全溶解成油酸铯(Cs-OA), 作为前驱体备用。另取一只三口烧瓶, 在其中加入 5ml ODE, 称量 0.18 mol PbBr₂ 加入其中, 放置在加热套上, 通 N₂, 加热到 120°C, 磁力搅拌一小时, 一小时之后将温度升高到 165°C, 加入 0.5ml 油胺 (Oleylamine, OLA) 和 0.5ml OA, 加热 3-5 分钟直至 PbBr₂ 完全溶解, 此时溶液透明。然后再用移液枪吸取 0.4 ml 的 Cs-OA 溶液迅速注入到含有 PbBr₂ 的三口烧瓶中, 溶液迅速变成有颜色的胶体溶液, 反应 15 秒, 此时, 钙钛矿 CsPbBr₃ 量子点结晶已经完成。迅速取下三口烧瓶, 然后进行冰浴, 使反应停止, 至此 CsPbBr₃ QDs 溶液已制备完成, 接下来将对其进行离心纯化。将制备好的溶液原液进行转速 8000 rpm/s 的离心操作, 5 分钟后, 去除上清液, 保留下面的底液, 向底液中加入甲苯, 最后超声, 使材

料充分溶解后进行下一次离心提纯，如此重复进行离心提纯三到四次。最后将纯化后的 CsPbBr₃ QDs 溶解在甲苯溶剂中保存，以供实验对比。

对于 SiO₂ 包覆的制备，与纯量子点合成的不同在于，在制备好的 PbBr₂ 前驱液中加入 0.4 ml 的 Cs-OA 溶液的同时，迅速加入 0.5 ml 原硅酸四乙酯(Tetraethyl Orthosilicate, TEOS)。此时，钙钛矿结晶的同时，包覆材料在 QDs 周围成型，此时透明的溶液迅速变成有颜色的胶体溶液，继续磁力搅拌加热反应 5 分钟，再加入 1ml 2-甲氧基乙醇(2-Methoxyethanol)溶液，反应 5 分钟后，将三口烧瓶进行冰浴，使反应停止。此时 CsPbBr₃-SiO₂ 已制备完成。之后进行与量子点溶液相同的步骤进行超声、离心和提纯。简单来说，就是在量子点合成的同时加入 TEOS，此时伴随 CsPbBr₃ 量子点结晶的同时 SiO₂ 层在周围形成，随着反应进行，包覆量子点的硅球，逐渐长大，5 分钟后，长到最优情况，如示意图 4.2 所示。

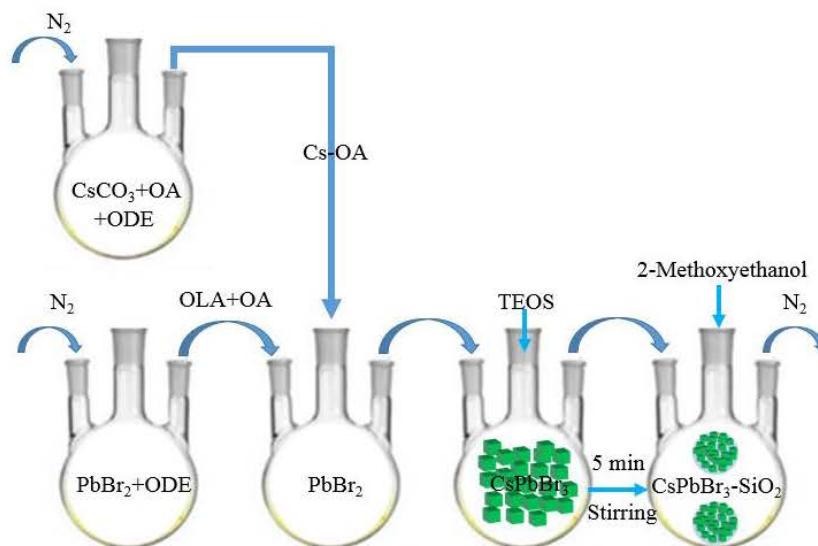


图 4.1 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点合成示意图。

Figure 4.1 The schematic diagram of the synthesis of colloidal CsPbBr₃ and CsPbBr₃-SiO₂ quantum dots

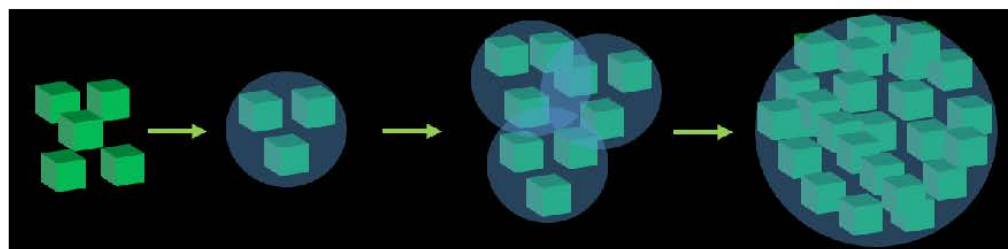


图 4.2 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点合成简单示意图。

Figure 4.2 The simply schematic diagram of the synthesis of colloidal CsPbBr₃-SiO₂ quantum dots.

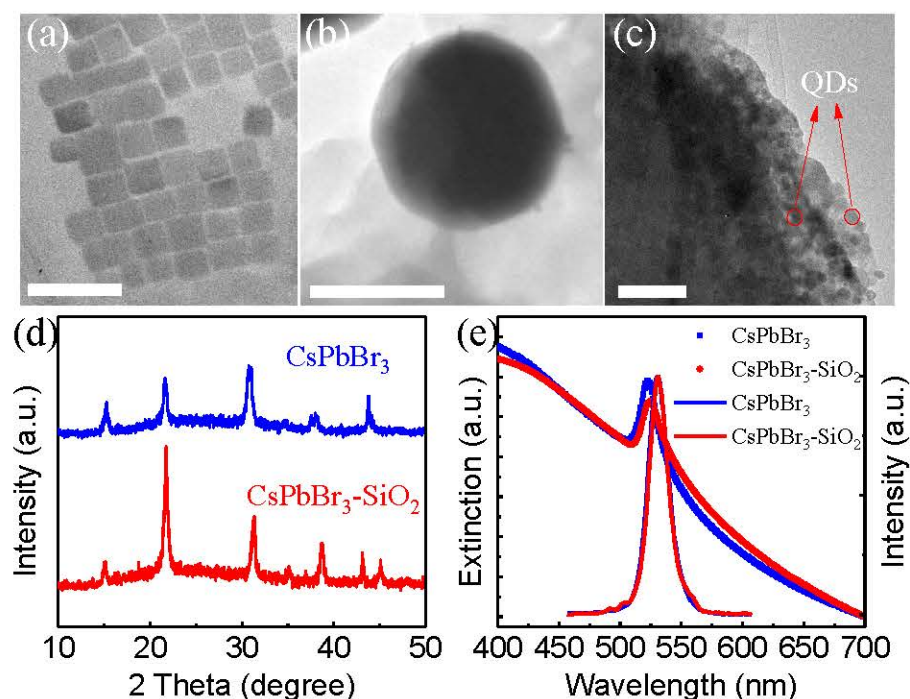
4.2.2 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点的光学性质

图 4.3 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 形貌及光学性质表征。(a) CsPbBr₃ QDs TEM 图片, 比例尺 50 nm。(b) CsPbBr₃-SiO₂ TEM 图片, 比例尺 1 μm。(c) CsPbBr₃-SiO₂ 球边缘局部放大 TEM 图, 比例尺 100 nm。红色箭头标注的是被包裹的 QDs。(d) CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ QDs XRD 图。(e) CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ QDs 紫外可见消光谱和荧光谱[224]。

Figure 4.3. The morphology and characteristic of the colloidal CsPbBr₃ and CsPbBr₃-SiO₂. (a) TEM image of pure CsPbBr₃ QDs. The scale bar is 50 nm. (b) TEM image of CsPbBr₃-SiO₂ sphere. The scale bar is 1 μm. (c) Magnified TEM image at edge of CsPbBr₃-SiO₂ sphere embedded by an ocean of QDs. The scale bar is 100 nm. The red arrow marks the wrapped QDs. (e) XRD patterns of the CsPbBr₃, and CsPbBr₃-SiO₂ sphere, respectively. (f) UV-vis extinction and PL emission spectrum of CsPbBr₃ (blue color) QDs and CsPbBr₃-SiO₂ (red color) sphere, respectively[224].

首先, 我们利用透射电子显微镜(TEM)观察热注入法合成后的 CsPbBr₃ QDs。图 4.3 (a) 表明合成的量子点具有均匀的立方形状, 且尺寸大小在 20 nm 左右。图 4.3 (b) 是大量 CsPbBr₃ QDs 嵌入 SiO₂ 后形成的硅球, 单个尺寸在 1 μm 左右, 球的表面光滑且规则。通过局部放大硅球的边缘, TEM 图 4.3 (c) 可以看到大量规则形状的量子点均匀排布在硅球内部, 图中红色圆圈代表了单个量子点, 其尺寸和纯量子点尺寸相似。这也就是说 SiO₂ 的引入, 没有改变量子点的形貌, 也没有导致量子点出现团聚。此外, 如图 4.3 (d) 所示, 从两者的 X 射线衍射图谱可以看到, 他们具有几乎一致的衍射峰, 这与 XRD 标准 JCPDS 卡片 (54-0752)

一致,表明包裹前后量子点均为立方相,结晶度很好,进一步证明包裹没有对量子点的品质带来不好的影响。从图 3.3 (e) 可以看出, CsPbBr₃ 量子点和 SiO₂ 包裹量子点的紫外吸收消光光谱有相同也有稍微差别。相同之处在于两者在发光带隙以上的波段几乎具有一致的消光谱和在 523 nm 处的尖锐的激子峰。而在发光带隙以下的波段,量子点硅球的消光谱强度大于纯量子点的谱强度,这可能是由于二氧化硅包裹层的散射和吸收引起的透过率降低引起的。进一步地,我们利用 800 nm 飞秒激光作为激发源,在中心波长 530 nm 处观察到较窄的光谱半宽 18 nm 的荧光谱,如此窄的谱宽在激光显示等领域具有巨大前景。

为确定 CsPbBr₃ 量子点在硅球内的分布情况,我们利用能量色散谱 (EDS) 分析单个包裹 CsPbBr₃ 量子点的二氧化硅球。如图 4.4 (a) 所示,除去 Si 和 O 元素后, Cs、Pb 和 Br 的原子百分比分别为 19.97%、22.37% 和 57.66%,也就是摩尔比为~1:1.1:2.9,这与化合物 CsPbBr₃ 的化学计量数吻合的很好。相应三个元素的分布图 (图 4.4 (b-d)) 明显地表明 Cs、Pb 和 Br 元素均匀分布在二氧化硅球内部。这些结果均说明二氧化硅层的引入几乎没有对 CsPbBr₃ 量子点的品质和光学性能造成不利的影响。

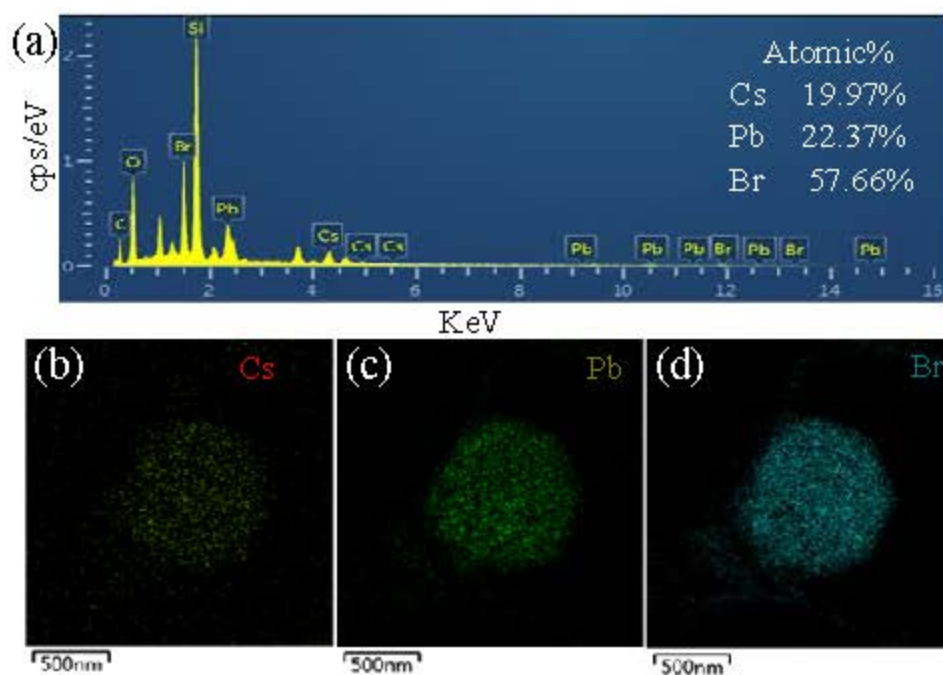


图 4.4 (a) 单个 CsPbBr₃-SiO₂ 球能量色散谱。(b-d) Cs、Pb 和 Br 元素分布图。比例尺为 500 nm[224]。

Figure 4.4 (a) EDS of the CsPbBr₃-SiO₂ sphere. (b)-(d) Element mapping images obtained from EDS for elements Cs, Pb, and Br, respectively. All the scale bar is 500 nm[224].

4.3 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点的放大自发辐射及稳定性

当激光增益介质受到激发后,产生粒子数反转,此时就会出现放大的自发辐射,而 ASE 可以称为没有反馈腔的激光。我们利用 800 nm, 35 fs 钛宝石激光作为泵浦源, 2.2.3 节中的激发光路, 来研究钙钛矿量子点的受激辐射。下图 4.5 描述了双光子(800nm)激发下 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点 ASE 谱, 与图 4.3 (e) 中两者的荧光谱相比, 其发射峰有明显的红移, 中心波长峰由~530 nm 偏移到~536 nm, 光谱半高全宽由 18 nm 窄化到 5 nm。光谱窄化和波长峰值的红移明显证实了 ASE 的产生。

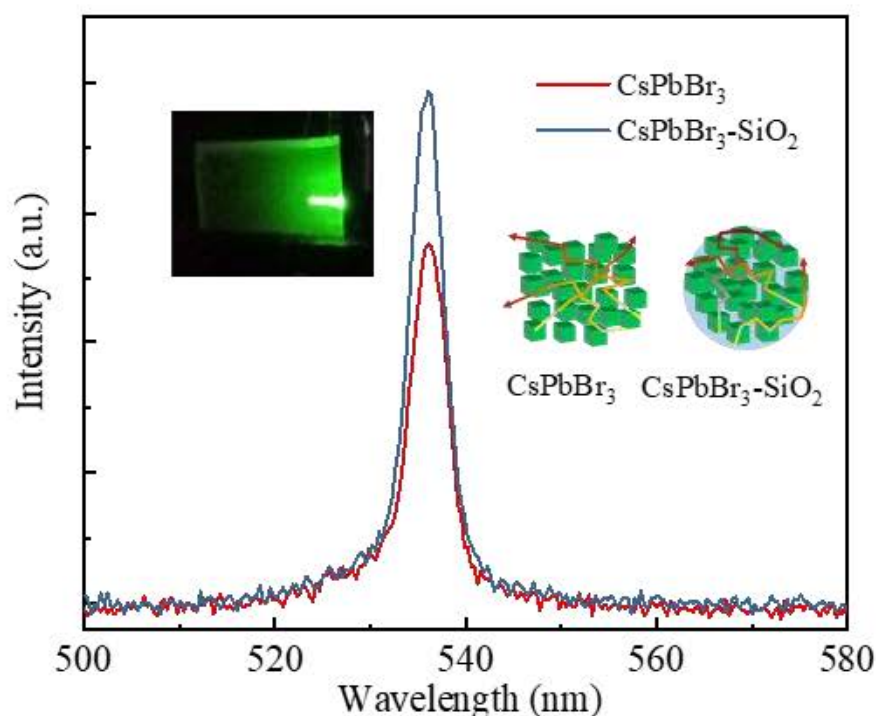


图 4.5 相同能量下激发 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点 ASE 谱。左插图是条纹激发下的 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点发射图片。右插图是 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点光发射示意图。

Figure 4.5 ASE spectra of CsPbBr₃ and CsPbBr₃-SiO₂ QDs under same energy, respectively. The left inset shows the emission picture of CsPbBr₃-SiO₂ QDs with striped excitation. The right inset shows the emissive sketch of CsPbBr₃ and CsPbBr₃-SiO₂ QDs, respectively.

图 4.5 左插图是双光子激发条纹泵浦下 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点薄膜的发射照片, 可以看到明亮的绿色条纹, 且在边缘处有明显的散射光。右侧插图是 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点在泵浦下光子发射示意图。纯量子点与空气直接接触且它的无序结构使激发后产生的光子很快的逃逸, 能够获得的增益相对较少, 损耗较

大，因此需要经历更多的光程或增加激发强度来提高净增益。而 SiO₂ 包覆后的量子点因为有包覆层的存在，其外界折射率由空气的~1 变为 SiO₂ 的~1.5，由于折射率差的存在，产生的光子在 SiO₂ 层和空气界面会发生全反射，从而返回硅球内部，可以增加有效光程，获得更多的增益，这也是相同激发强度下图 4.5 中 CsPbBr₃-SiO₂ 的 ASE 强度大于纯 CsPbBr₃ 的 ASE 强度的原因。

进一步说明包覆后的增强发光效果，我们分别测量了纯 CsPbBr₃ 量子点和包覆后 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点的发光谱随激发强度的变化，如图 4.6 (a) 和 (c) 所示。在 100-750 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的泵浦强度范围内，纯量子点的发光光谱随泵浦强度的增大，光谱半宽发生窄化（由~24 nm 至 5 nm），在泵浦强度 480.8 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 附近，光谱输出强度由线性增加变为超线性突增，即此时的泵浦强度值为纯 CsPbBr₃ 量子点 ASE 阈值点，见图 4.6 (b)。在 50-400 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的泵浦强度范围内，包覆后的量子点 (CsPbBr₃-SiO₂) 光谱窄化现象及光谱强度跃变和纯量子点现象类似，见图 4.6 (d)，但不同之处在于发生变化的泵浦强度值。在 CsPbBr₃-SiO₂ 中，泵浦强度在 230.8 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时，就实现了受激辐射，相较于纯 CsPbBr₃ ASE，阈值降低了 50% 以上[225]。

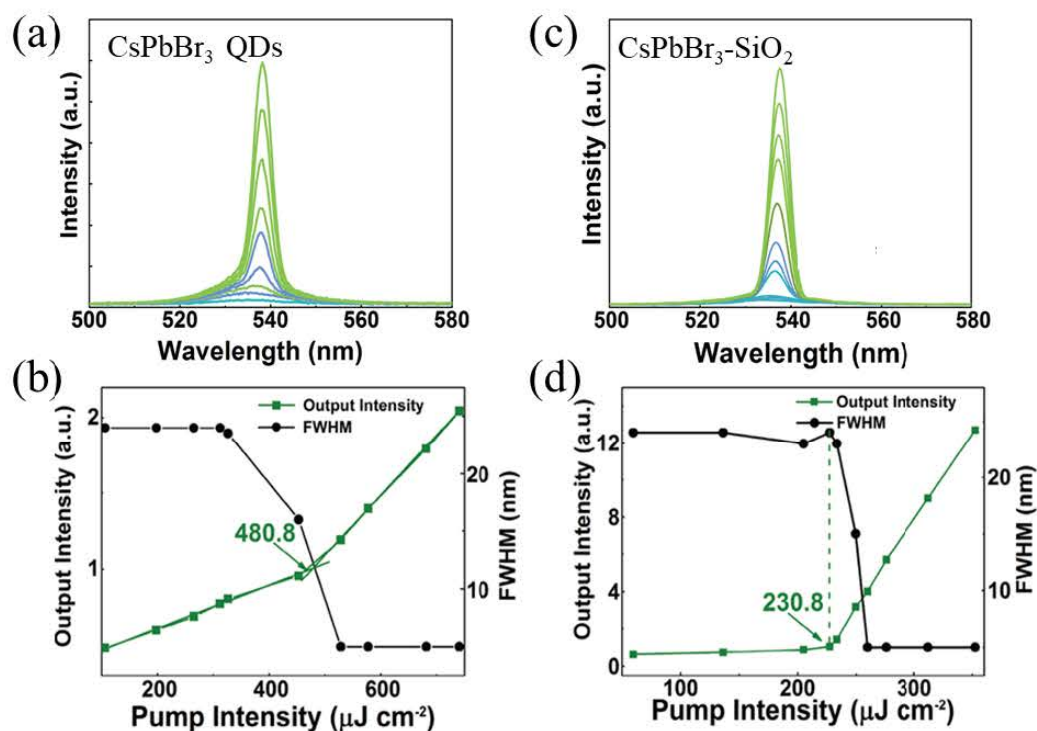


图 4.6 (a) 双光子泵浦 CsPbBr₃ 量子点发射谱。(b) CsPbBr₃ 量子点光谱半宽和输出强度与泵浦强度关系。(c) 双光子泵浦 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点发射谱。(d) CsPbBr₃-SiO₂ 量子点光谱半宽和输出强度与泵浦强度关系[225]。

Figure 4.6 (a) Emission spectra from CsPbBr₃ QDs under two-photon excitation. (b) The FWHM and output intensity as a function of pump intensity of CsPbBr₃ QDs. (c) Emission spectra from CsPbBr₃-SiO₂ QDs under two-photon excitation. (d) The FWHM and output intensity as a function of pump intensity of CsPbBr₃-SiO₂ QDs[225].

由于钙钛矿材料易被大气环境中的水分和氧气影响导致分解，因此在强激光激发下的光稳定性对其在微纳激光领域的进一步应用至关重要。如图 4.7 所示，在双光子泵浦下，纯 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点薄膜暴露在大气环境中，连续激发 12 小时后输出的 ASE 谱强度分别保持在初始强度的~85% (黑球) 和~95% (绿球) 左右。可见，在大气条件下，用 SiO₂ 包覆后量子点发光稳定性有明显提升。插图显示，CsPbBr₃-SiO₂ 量子点薄膜暴露在大气环境中两个月后，仍然可以实现和第一天实现的 ASE 谱一样的发射，这为钙钛矿量子点进一步的实际光电子领域应用提供了动力。

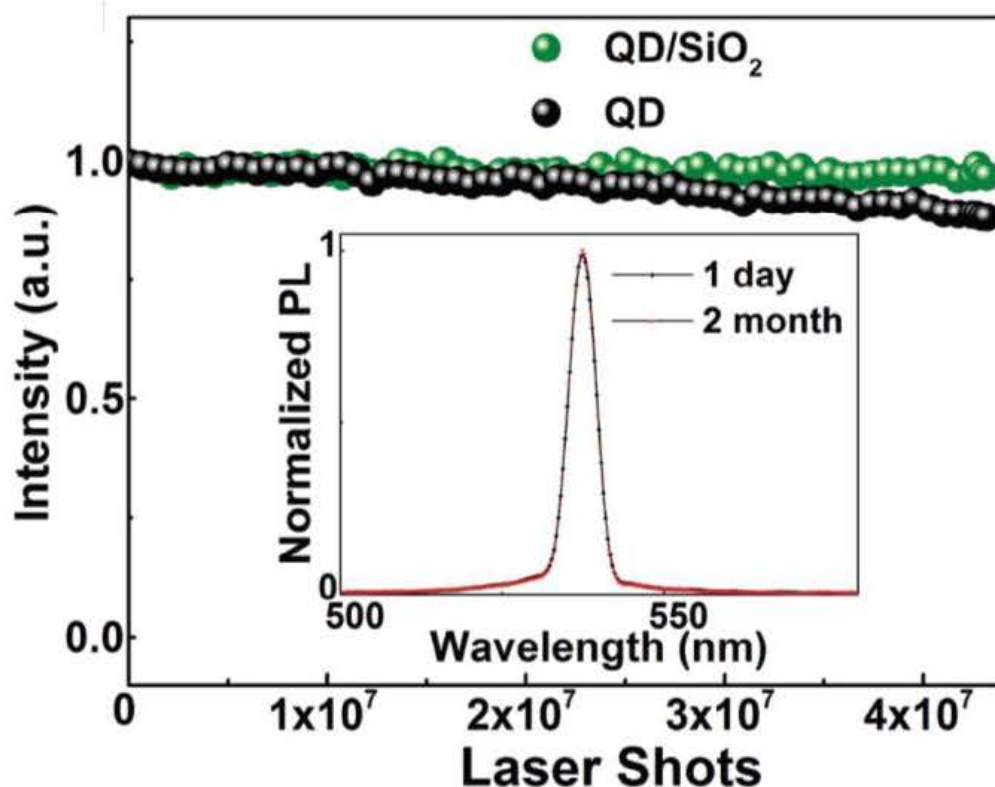


图 4.7 双光子激发 12 小时的 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃-SiO₂ 薄膜 ASE 强度变化。插图是 CsPbBr₃-SiO₂ 薄膜暴露在大气中第一天和 2 个月后的 ASE 谱[225].

Figure 4. 7 ASE intensity measured under two-photon excitation for up to 12 h from CsPbBr₃ and CsPbBr₃-SiO₂ film, respectively. The inset compares the ASE spectra from CsPbBr₃-SiO₂ after exposure to the atmosphere for 1 day and 2 months[225].

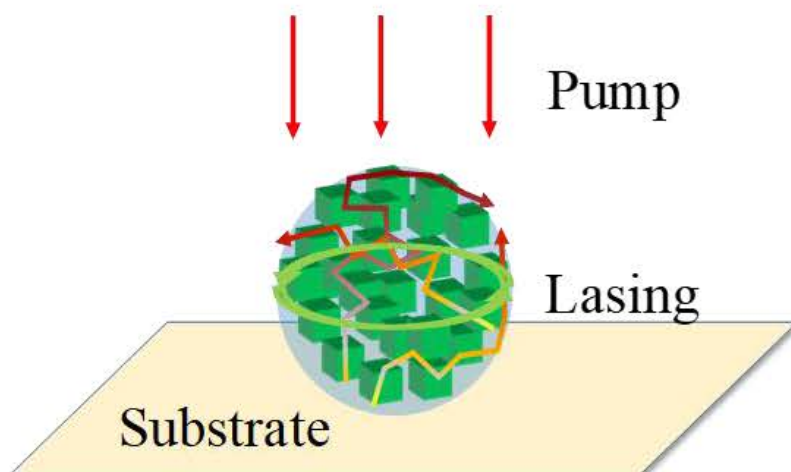
4.4 单个 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点微球激光

图 4.8 单个 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点球激光测试示意图。绿色圆形和渐变箭头表明球内光传播方向[224]。

Figure 4.8 Schematic diagram of lasing from single CsPbBr₃-SiO₂ QDs sphere. The green circle and gradient arrows indicate the light propagation inside the sphere[224].

因为二氧化硅层可以隔绝大气环境中的水汽、氧气等不利因素与 CsPbBr₃ 的直接接触，从而提升材料环境稳定性[225]。此外，对于单颗粒 CsPbBr₃-SiO₂ 球来说，二氧化硅表面光滑、折射率较大，在 SiO₂ 与空气的界面处能够提供内反射，因此辐射出来的光子在界面处会再次返回到量子点增益介质中，从而在出射前获得足够大的增益。近似球形，内部均匀分布本质上具有无序增益特性的量子点的 CsPbBr₃-SiO₂ 增益介质系统，有望可以同时实现 WGM 和随机激光。图 4.8 是玻璃基底上经稀释后单个 CsPbBr₃-SiO₂ 球在波长 800 nm、脉宽 35 fs、重复频率 1 KHz 的激光入射物镜（50X）后产生的均匀辐照光照射下的光发射示意图。绿色圆环和梯度箭头表示光在腔内传播的方向示意图，随着泵浦光强的增加，光子在球内振荡产生的增益大于损耗时，一部分会在腔内形成 WGM 激射，一部分会由于量子点的无序特性，产生随机模式激光。

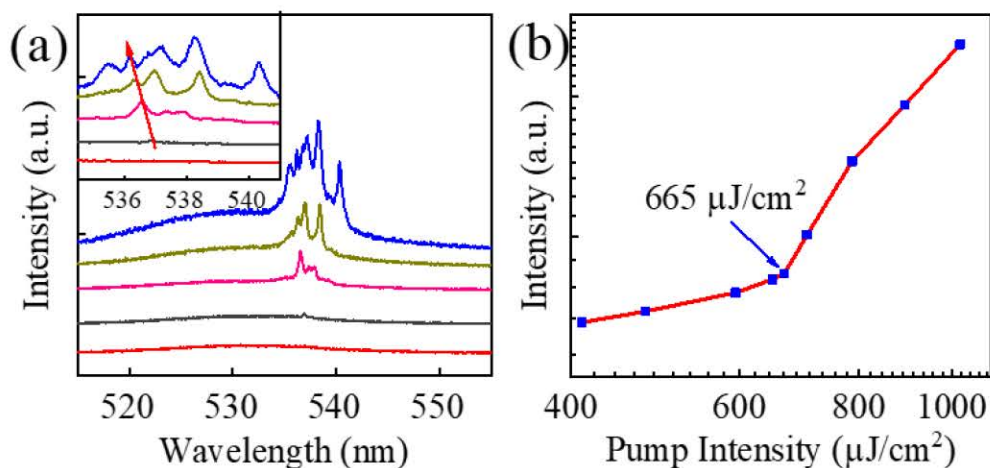


图 4.9 (a) 双光子激发下 $\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$ 量子点球发射光谱随泵浦强度增加的变化。插图是激光光谱局部放大图，箭头指示一个伴随轻微蓝移的有规律的峰。(b) 输出强度与泵浦强度函数的对数图[224]。

Figure 4.9 (a) Emission spectra with increasing pump intensity under two-photon excitation. The inset shows the magnified view of the lasing spectra and the arrow indicates a regular peak with slight blue shift. (b) Log-log plot of the output intensity as a function of pump intensity[224].

如图 4.9 (a) 所示，随着泵浦强度的增加，光诱导的 $\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$ 球的发射光谱在光谱长波段出现多个尖锐的分裂峰，这暗示着激光的产生。详细地说，在低能量激发下，也就是激发强度小于 $665 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下，发射谱呈现一个中心波长在 $\sim 530 \text{ nm}$ ，光谱半高全宽 $\sim 18 \text{ nm}$ 的宽光谱，这是由于自发辐射引起的。随后，当激发强度大于 $665 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时，多个谱宽小于 1 nm 的尖峰出现在波长 537 nm 附近，这与其 ASE 的放大光谱波段一致。图 4.9 (a) 插图描述了激光光谱放大的局部图，从中可以看出，有一个随着激发强度的增加轻微蓝移的激光峰（箭头所示），这就是由于二氧化硅球导致的 WGM 激光，而轻微的蓝移可能有多个原因：热致折射率变化、带填充效应和电子/空穴多体作用[53]，需要进一步研究。此外，在激光谱中，也观察到了非均匀模式间距和模式跳变的现象，这表示也有随机激光的存在，也就是说单个 $\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$ 球获得的激光光谱来源于随机和 WGM 两种激光模式。进一步地，如图 4.9 (b) 所示，激光输出积分强度在激发强度为 $665 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 处发生了突变，这是发射谱从自发辐射跃迁到受激辐射的拐点，也可以说是 $\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$ 激光的阈值。这些结果表明， $\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$ 球激光在医疗诊断、无斑点激光成像和生物传感等领域具有巨大的应用潜力[95, 102]。

4.5 CsPbBr₃-SiO₂ 圆柱微细管激光

进一步,为在 CsPbBr₃-SiO₂ 系统中得到纯 WGM 激光,我们将 CsPbBr₃-SiO₂ 钙钛矿量子点注入到直径为 40 μm 的圆柱形微管中,而微管由于折射率差产生的全反射自然而然的形成 WGM 腔。在 800nm 飞秒激光经物镜 (10X) 聚焦后均匀照射到微管后,如图 4.10 (a) 所示,在激发位置可以明显观察到 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点受激辐射后在微管侧壁泄露出来的光,插图是微管内形成的 WGM 激光示意图。

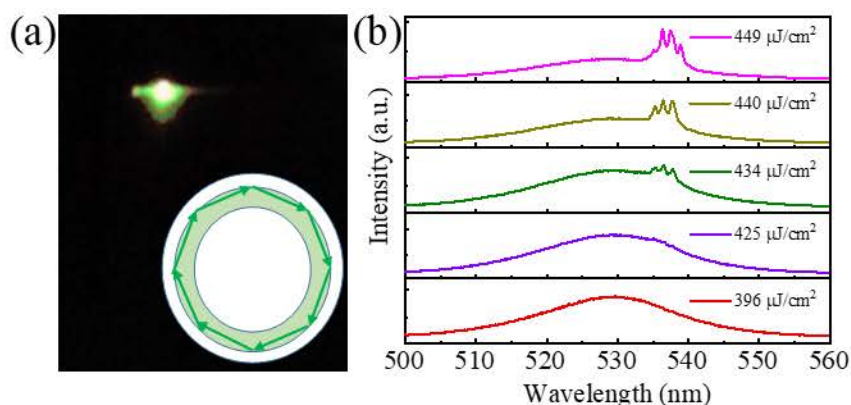


图 4.10 (a) CsPbBr₃-SiO₂ QDs 圆柱微管的激光照片。插图是微环谐振腔中的 WGM 激光示意图。(b) 随泵浦强度增加的发射谱[224]。

Figure 4.10 (a) Lasing image of a cylindrical microtube incorporated with CsPbBr₃-SiO₂ QDs. The inset shows the WGM supported by the micro-ring resonator. (b) Emission spectra with increasing pump intensity[224].

图 4.10 (b) 描述了在泵浦强度 396-449 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内 CsPbBr₃-SiO₂ 圆柱微管腔的激光发射谱。从中可以明显地看到随着激发强度的增大,在发射谱的长波段出现了多个尖峰,在某个泵浦临界强度以下,光谱呈现中心波长 530 nm,光谱半宽 18 nm 的自发辐射荧光谱,这与上文单个 CsPbBr₃-SiO₂ 球观察到的荧光谱一致。当激发强度达到微管腔受激辐射临界值时,在发射谱的低能侧(长波段)出现的尖峰光谱半宽迅速窄化 (<1nm)。而这个临界强度通过泵浦强度与激光发射积分强度的关系,如图 4.11 (a) 所示,可以得到: 430 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 这个值就是 CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光出射阈值,也是光谱从自发辐射到受激辐射的过渡点。与纯 CsPbBr₃ 量子点微环腔相比(阈值~970 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) [143], CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光阈值相对更低,其低泵浦阈值主要来源于 SiO₂ 辅助增强的瑞利散射强度所产生的增益加强。因为在无腔约束的无序增益系统中,如 QDs,光学增益是通过介质中固有无序性引起的光散射提供的[27, 28, 95]。把钙钛矿量子点嵌入二氧化硅后,

量子点之间的介质折射率由空气 ($n \sim 1$) 变为二氧化硅 ($n \sim 1.5$)。且瑞利散射的强度与光学波长的四次方成反比。因此, CsPbBr₃ 量子点嵌入二氧化硅球后, 他们之间的多重散射将会加强, 导致可以得到更高的增益。此外, 更大尺寸的量子点和更短的激发脉冲宽度也会有助于降低微管激光阈值, 这是因为在这种情况下, 双光子吸收截面更大和相同能量泵浦下, 脉宽越窄, 激发光强密度越强。最终, 经微管谐振腔的限制和反馈, CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光更容易实现粒子数反转, 从而获得低阈值的激光。进一步, 我们选取了一个窄的发射峰用来分析微管腔的品质因子 (Q)。由公式 $Q = \lambda/\delta\lambda$, 其中 λ 激光峰波长, $\delta\lambda$ 是激光峰的光谱半宽。见图 4.11 (b), 激光峰的中心波长在 536.4 nm, 光谱半宽约为 0.35 nm, 相应的 Q 为 1532, 这与已报道的微管激光的 Q 相当[67, 143]。

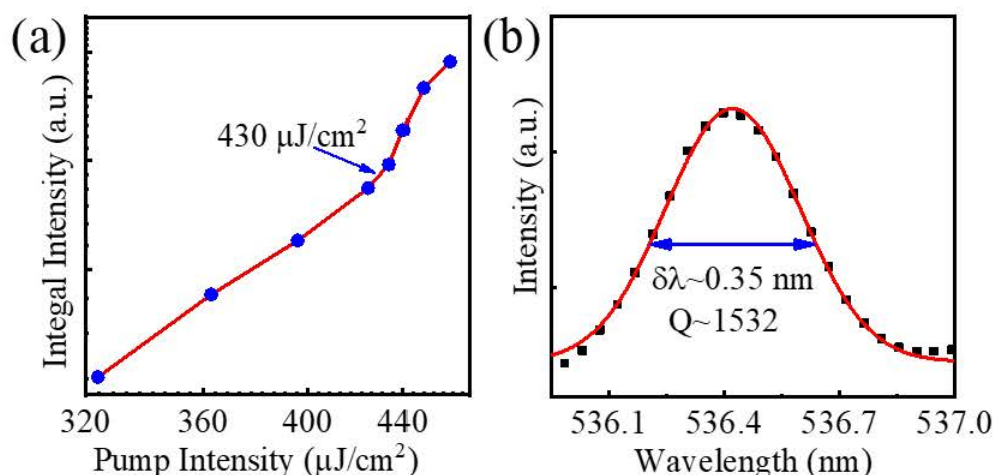


图 4.11 (a) CsPbBr₃-SiO₂ 微管腔泵浦强度与输出积分强度对数图。(b) 单峰高斯拟合, 光谱半宽~0.35nm, 对应 Q 值~1532[224].

Figure 4.11 (a) Log-log plot of the output integral intensity as a function of pump intensity from CsPbBr₃-SiO₂ microtube cavity. (b) Gauss fitting of a selected lasing peak with FWHM ~0.35 nm, corresponding $Q \sim 1532$ [224].

为进一步确认 CsPbBr₃-SiO₂ 微管腔输出的激光模式, 我们利用 WGM 模型来计算和分析微管激光的模式分布。激光共振波长可以通过方程 $\lambda_m = \pi n D / m$ 计算, 其中 λ_m 是模式数为 m 的光学波长, D 是微管直径, n 是增益介质的平均折射率。图 4.12 是选取的一个激光谱, 从中可以看到峰与峰之间的模间距几乎相等, 计算可得, 对应的模式数分别为 489、488 和 487。根据关系式 $\Delta\lambda = \lambda^2 / (\pi n D)$, 模式间距 $\Delta\lambda$ 与微管内径 D 成反比, 也就是说微管内径越小, 模间距越大。与大内

径 CsPbBr₃ 量子点微细管激光模式间距~0.65 nm (内径 60 μm) [143]和模式间距~0.75 nm (内径 50 μm) [67]相比, CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光的模式间距更大, 为~1.1 nm (内径 40 μm)。此外, 模式数也随内径的减小由 805-801 (内径 60 μm) 降到 682-672 (内径 50 μm), 最后到 489-487 (内径 40 μm), 这都证实了 CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光的模式为 WGM。根据 WGM 模型可得, CsPbBr₃-SiO₂ 平均折射率 n 为 2.08, 这也与之前文献报道的值(1.85-2.30)相近[67, 101, 143], 因此 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点微管腔输出模式为纯 WGM。

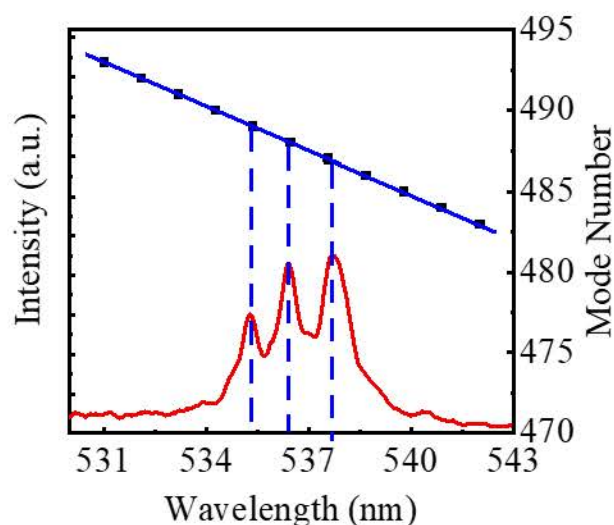


图 4.12 WGM 模型下的 CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光模式[224]。

Figure 4.12 Lasing mode from CsPbBr₃-SiO₂ microtube estimated with the WGM model[224].

稳定运行是激光器件实际应用的关键因素之一, 因此我们测试了 CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光的长期稳定性。在室温 23°C, 相对湿度 40% 的大气环境中, 钛宝石激光泵浦下, 微管腔输出激光强度随运行时间或脉冲激发周期的变化见图 4.13。经过在阈值以上不间断的激发, 140 分钟 (超 10⁶ 个激发脉冲) 后, 微管激光输出强度仍保持一个相对稳定的范围, 表明量子点激光经 SiO₂ 包覆后有助于输出激光的稳定性, 这是因为经包覆后的量子点, 减小了表面缺陷, 使更多的载流子在光辐照下以辐射复合的方式发射光子, 减少了非辐射损耗。所有结果说明钙钛矿 CsPbBr₃-SiO₂ 包覆量子点具有更高的增益和稳定性, 不仅适合用于上转换光发射器件, 也适合其他线性和非线性光子器件。

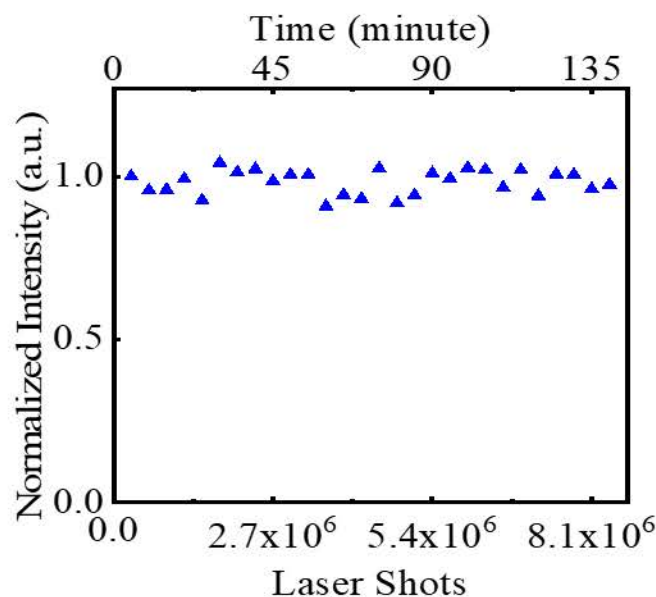


图 4.13 CsPbBr₃-SiO₂ 微管激光强度与运行时间或激发数关系[224]。

Figure 4.13 Lasing intensity from CsPbBr₃-SiO₂ microtube cavity as a function of operated time or excitation shots[224].

4.6 本章小结

本章着重描述了全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点利用 SiO₂ 包覆后形成的单个 CsPbBr₃-SiO₂ 微球 ASE 和激光发射，及注入空心微管后的频率上转换室温激光发射性能。主要内容为：

1. 首先通过简单易操作的热注入法，合成了尺寸在 20 nm 左右，规则立方形的纯 CsPbBr₃ 量子点。过程中，在制备好的 PbBr₂ 前驱液中加入 Cs-OA 溶液的同时，迅速加入原硅酸四乙酯，原位生长制备 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点。通过 XRD、紫外-可见光消光谱、荧光和放大的自发辐射等对比，制备的 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点对纯 CsPbBr₃ 量子点的光学性能没有损害，且其受激辐射具有更强的增益特性，ASE 阈值降低了 50% 以上，稳定性也得到显著提升。

2. 单个 CsPbBr₃-SiO₂ 微球由于光滑表面和量子点无序性成功实现了 WGM 和随机模式混合激光的输出。二氧化硅层保护了内部的钙钛矿量子点，隔绝了量子点之间及量子点与外界氧气和水汽的直接接触，避免了量子点的快速退化，同时由于钙钛矿-SiO₂-空气界面替代了钙钛矿-空气界面产生的折射率差，加强了获取增益的光学距离及微腔作用，从而易于实现光学共振。

3. 结合空心微管，将钙钛矿 CsPbBr₃-SiO₂ 填充其中，成功实现了低阈值、

高稳定的微管激光，并利用 WGM 模型分析了激光谱及解释了其低阈值的原因，这为增益介质嵌入保护层实现高性能光子发射器件做好了铺垫。

第5章 全无机 CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片激光特性

5.1 引言

将光子器件集成在纳米/微米尺度的芯片上,可以实现片上元件之间的无缝互连,在互连速度、节能、信噪比、信道串扰等方面具有竞争优势[226-231]。在其中,基于 III-V 化合物与半导体硅结合的片上相干光源作为光输出器件,在光学互连系统中发挥着不可替代的作用[228, 229, 231-235]。然而,片上芯片在实际运行环境中,温度变化引起的波长漂移对硅光子器件上的激光器构成了挑战[233]。例如,温度从室温条件随海拔上升迅速变化到非常低的温度,要求微型相干光源能够承受较大的温度波动,特别是在航空航天领域的应用。

温度的变化会导致用于集成光子学的微纳激光器件的发射波长偏移,从而导致工作不稳定,甚至出现不发光的状态。一般来说,传统半导体如 Si、CdSe、CdS、ZnO、GaAs 和 GaP 等的带隙与温度有关,随着温度的升高,发光波长向长波波段移动(光谱红移)的特征明显[158, 160, 161, 173, 236, 237]。近年来,新型全无机金属卤化物钙钛矿纳米材料由于其独特的电子结构,在一定温度范围内出现了明显的波长蓝移现象[165, 182]。值得注意的是,尽管 CsPbBr₃ 量子点的热耐受性相对较差,但 Swarnkar 等人[168]在 298-373 K 温度范围内测量的 CsPbBr₃ 量子点 LED,观察到其发光带隙几乎随温度上升没有变化,这对于纯色度发光器件是极其有利的。考虑到芯片上的小型化相干光源,不受温度变化影响的无波长漂移的激光器件(通常在几十度范围内用于新型光电子应用)仍有待探索,而对温度不敏感的光学微纳激光器件将有助于解决复杂的热控制问题

最近, Wang 等人[114]证实了一种在 100°C 温度运行的垂直腔面发射激光器,他们通过将无配体 CsPbBr₃ 纳米晶嵌入具有更宽带隙的 Cs₄PbBr₆ 基体中, CsPbBr₃ 纳米晶独特的电子结构使其具有对温度不敏感的光学增益谱,而缺少配体和 Cs₄PbBr₆ 基体的保护下,保证了其热稳定性和高温运行,使得 CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 钙钛矿纳米复合材料在温度变化 20-150°C 范围内发光峰几乎不变。为了进一步探索新型全无机金属卤化物耐高温半导体材料及器件,作为新型钙钛矿家族一员,具有独特的由 Cs⁺阳离子和 Pb₂Br₅⁻层交叠组成的二维

(Two-dimension, 2D) 电子结构的 CsPb₂Br₅ 被引入发光领域, 这种结构与三维 (Three-dimension, 3D) CsPbBr₃ 钙钛矿的晶体结构明显不同[124, 141, 168, 238, 239]。与立方晶相钙钛矿 CsPbBr₃ 相比, CsPb₂Br₅ 在具有高的 PLQY 的同时, 在离子的导电性、光谱线宽、发光寿命、稳定性等方面具有可比拟甚至更好的优势, 并在太阳能电池、PDs、发光器件等领域得以应用[200, 238-242]。此外, 独特的 2D 电子结构具有高光学增益、大吸收截面和强激子结合能[243-245]。CsPb₂Br₅ 的这些优异性能将为其在非线性和光子集成器件的研究提供了广阔的前景和稳定的平台。

5.2 CsPb₂Br₅ 钙钛矿纳米片的合成及基本光学特性

5.2.1 CsPb₂Br₅ 纳米片的制备

CsPb₂Br₅ 纳米片的合成采用的是改良的溶液法[238, 239]。通过改变配体量, 反应温度和时间等变量控制纳米片的生长。将 100 mg CsCO₃, 0.4 ml OA 和 3.75 ml ODE 依次放入 100 ml 三口烧瓶中, 将烧瓶放在加热套上, 并通氮气去除瓶内空气, 在 120°C 温度下加热一小时, 从而得到油酸铯前驱液。下一步将 66 mg PbBr₂ 和 5ml ODE 加入三口烧瓶中, 氮气保护下, 磁力搅拌, 温度升到 120°C 时, 加入 0.3 ml OLAM 和 0.4 ml OA, 温度升高至 135°C, 加热一小时后, 待 PbBr₂ 完全溶解后, 迅速注入 0.4 ml Cs-OA, 溶液很快变成绿色, 之后再加热 2 小时以上后, 最后将烧瓶冰浴使其反应停止。多次离心, 超声后, 溶于甲苯中, 留用。

CsPb₂Br₅ 纳米片的生成可简单利用关系式 5.1 解释:



通过溶液中过量的 PbBr₂ 组分, 一方面促使其与 CsPbBr₃ 发生结构重组, 从而生成产物 CsPb₂Br₅, 同时相对过量的 PbBr₂ 抑制 CsPb₂Br₅ 的分解。

5.2.2 CsPb₂Br₅ 纳米片的形貌和晶体结构

通过观察 CsPb₂Br₅ 纳米片扫描电子显微镜图片 (图 5.1) 可见, 其形貌为光滑规则的正方形, 尺寸边长平均约为 4×4 μm。在图 5.1 (a) 中, CsPb₂Br₅ 纳米片较稠密, 出现了片与片的重叠且表面有白色絮状物, 这对于实现纳米片激光是不利的, 容易带来散射及激光模式重叠。因此我们通过调控悬涂溶液时的

转速和超声的次数，用于改变纳米片的稀疏度和清洁度，如图 5.1 (b) 所示，CsPb₂Br₅ 纳米片之间分布相对稀疏且基底上洁净度很高，这为下文 5.4 节高质量单颗粒纳米片激光的发射奠定了基础。

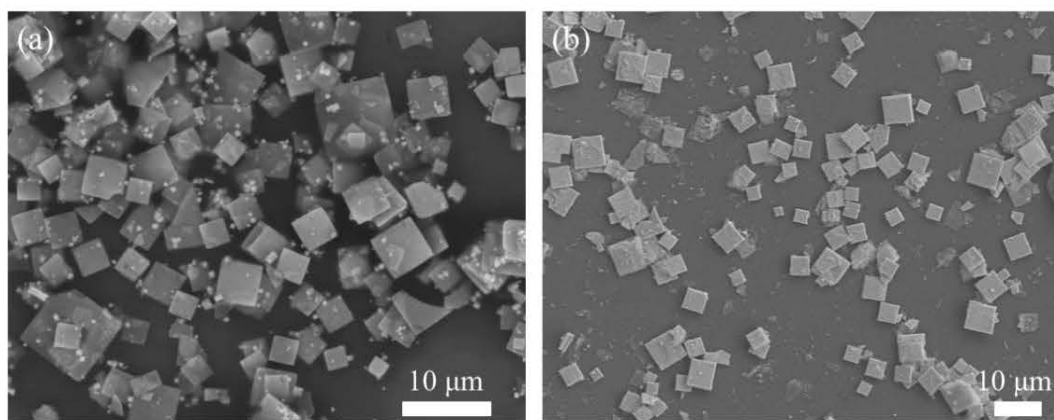


图 5.1 SEM 图下不同稀疏度的 CsPb₂Br₅ 纳米片。(a) 密集；(b) 稀疏。

Figure 5.1 The SEM of CsPb₂Br₅ nanoplates with different sparse levels. (a) Dense. (b) Disperse.

由于其独特的 2D 层状电子结构，CsPb₂Br₅ 纳米片的生长呈螺旋状生长 [239]。此外 CsPb₂Br₅ 的晶体结构与钙钛矿 CsPbBr₃ 的结构明显不同。如图 5.2 (a) 和 (b) CsPb₂Br₅ 晶体结构示意图所示，其晶体结构为 Cs⁺ 离子与 Pb₂Br₅⁻ 离子层交替堆叠，如三明治结构。其中 Cs⁺ 离子位于 Pb₂Br₅⁻ 结构形成的五面体之间，Pb²⁺ 离子位于五面体中心，Br⁻ 离子位于五面体的底部和顶部，这种独特的晶体结构将会引起一些有趣的现象。

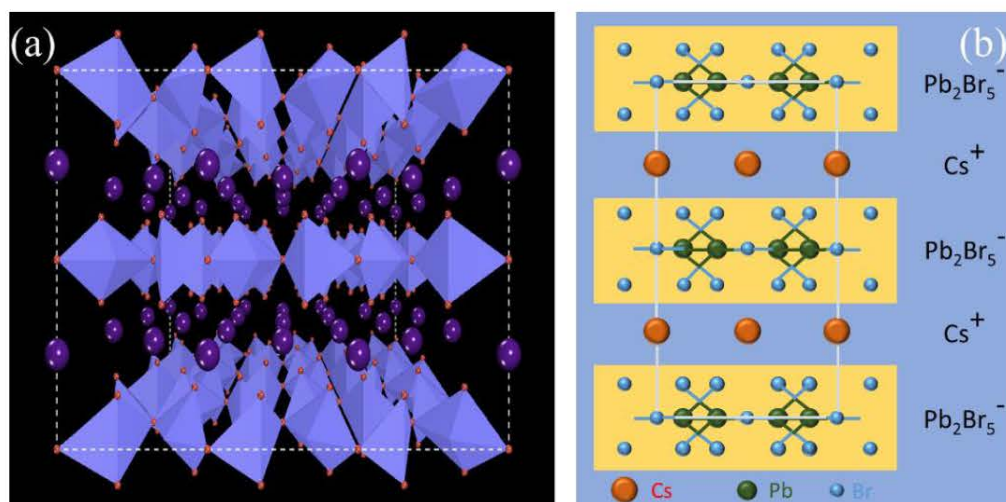


图 5.2 (a) CsPb₂Br₅ 晶体结构示意图[239]。(b) CsPb₂Br₅ 晶体结构侧面图。

Figure 5.2 (a) Schematic crystal structure of the CsPb₂Br₅[239]. (b) Lateral view of crystal structure of the CsPb₂Br₅.

通过 XRD 表征，发现 CsPb₂Br₅ 纳米片的晶相与 CsPbBr₃ 的立方晶相完全

不同，呈正方晶相。图 5.3 上下曲线分别是 CsPb₂Br₅ 纳米片实验和其标准粉末 XRD 模式卡片，图中蓝色的衍射峰分别在衍射角 $2\theta=11.7, 20.9, 23.4, 29.3, 35.4, 37.9, 47.6$ (47.9) 处，对应的晶面分别为 (002), (200), (213), (312), (313), (413)/(420)。这与 XRD 标准库中 CsPb₂Br₅ 正方晶相卡片 (PDF#25-0211) 吻合的很好，且无其他杂峰，说明制备的 CsPb₂Br₅ 纳米片为纯正方晶相。

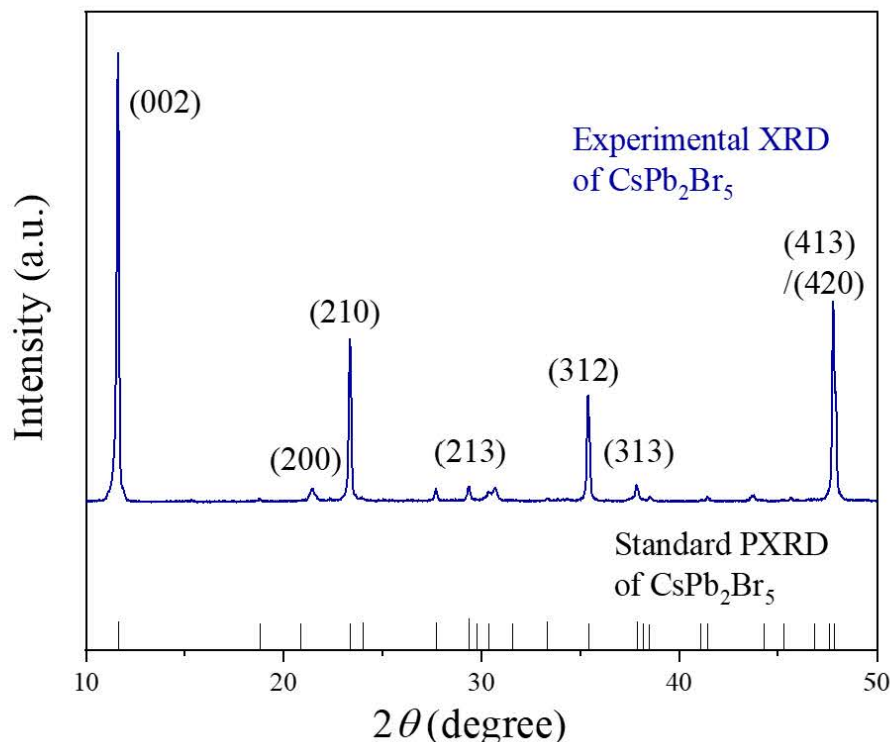


图 5.3 CsPb₂Br₅ 实验测得 XRD 图和 XRD 标准粉末卡片。

Figure 5.3 Experimental and standard powder XRD patterns of CsPb₂Br₅, respectively.

5.2.3 CsPb₂Br₅ 纳米片的光学吸收与荧光谱

CsPb₂Br₅ 纳米片的室温紫外-可见光吸收谱 (图 5.4 (a)) 表明 CsPb₂Br₅ 在波长 515 nm 处有一个强吸收峰，意味着 CsPb₂Br₅ 纳米片的激子结合能将大于室温热能，激子不会在室温下就分解成自由载流子 (电子和空穴)。图 5.4 (b) 是 800 nm 和 400 nm (对应的是双光子和单光子) 飞秒激光激发下的荧光谱。可见，在不同激发条件下，其荧光谱几乎一致，中心发射峰均位于 ~527 nm，光谱半宽 21 nm，说明其辐射过程是一致的且再吸收影响小。室温强激子和窄带谱宽为 CsPb₂Br₅ 纳米片激光的实现提供了潜在依据。

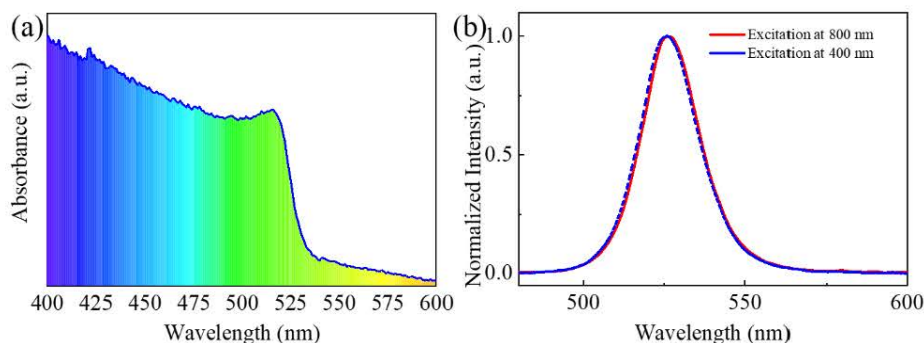


图 5.4 (a) CsPb₂Br₅ 紫外-可见光吸收谱。(b) CsPb₂Br₅ 荧光谱。

Figure 5.4 (a) UV-vis absorption spectrum of CsPb₂Br₅. (b) PL spectra of CsPb₂Br₅.

5.3 CsPb₂Br₅ 纳米片变温光致发光谱

为了深入了解 CsPb₂Br₅ 纳米片双光子吸收产生的激子行为, 我们采用了变温光致发光方法来观察不同温度下 CsPb₂Br₅ 的光谱特性。

5.3.1 变温荧光和受激辐射谱

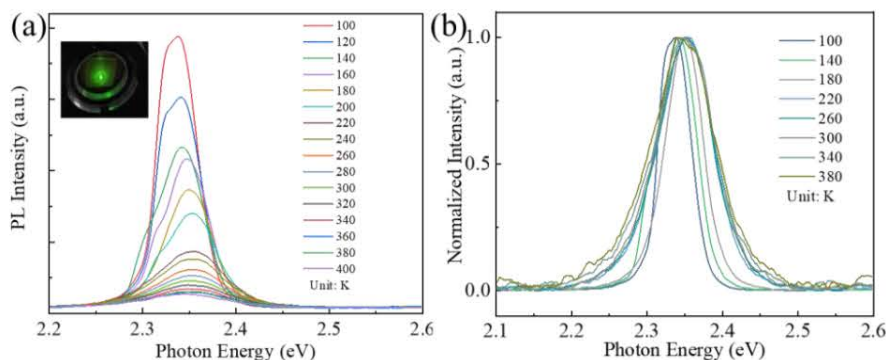


图 5.5 (a) 不同温度下的 CsPb₂Br₅ 光致发光谱。插图是光激发实验图。(b) 不同温度下的 CsPb₂Br₅ 归一化光致发光谱。

Figure 5.5 (a) PL spectra and (b) normalized PL spectra of CsPb₂Br₅ under varied temperature. The inset in (a) is the picture of excited spot.

图 5.5 (a) 是双光子激发下 CsPb₂Br₅ 纳米片在 100-400 K 温度范围内的荧光发光谱, 温度间隔为 20 K, 插图是激光聚焦后激发恒温室内样品的图像。从图可见, 随着温度从 100 K 上升到 400 K, CsPb₂Br₅ 的荧光强度由强变弱, 荧光光谱中心波长先发生蓝移后基本保持不变。进一步表示中心峰的偏移, 我们将荧光谱进行归一化 (图 5.5 (b)), 可见中心波长位置发生偏移的同时, 荧光峰的光谱半宽由于声子散射等原因也有明显变宽的趋势。光学带隙和光谱宽度随温度变化发生改变, 在半导体材料中尤为常见[165, 170], 进一步的分析见下

文相应部分。

受激辐射是增益介质能够有效放大的必要条件。为探索 CsPb_2Br_5 光学放大随温度的响应。我们在对 CsPb_2Br_5 纳米片无损的情况下，加大激发能量，实现粒子数反转，即受激辐射。图 5.6 (a) 是在温度 100-300 K 下 CsPb_2Br_5 受激辐射谱，光谱中心能量约为 2.31 eV，相对图 5.5 (a) 的荧光谱发生了光子能量蓝移（光谱红移），此为钙钛矿受激辐射的特征之一。由于激子热淬灭，其强度也随温度上升而下降，但它的光谱线宽极窄，如图 5.6 (b) 圆点所示，基本维持在 22 meV (~ 5 nm)，这也说明了此光谱为受激辐射谱。分析其受激辐射中心峰光子能量，发现其波动很小，仅有 4 meV (< 1 nm)，说明其增益峰和增益轮廓对温度变化相对不敏感。进一步研究了 CsPb_2Br_5 纳米片在高温 300-400 K 的温度范围内的光谱发射情况，图 5.6 (c) 显示其受激辐射谱强度也是随温度上升而下降，均由激子热淬灭引起非辐射复合概率增大导致。如图 5.6 (d)，图中红色方点表明其受激辐射峰光子能量在 360 K 以下基本保持 3.209 eV (~ 537 nm) 不变，360 K 以上可能由于受激辐射变弱及相变引起了中心峰的轻微偏移，其光谱线宽也发生了响应偏移（图中蓝色圆点）。

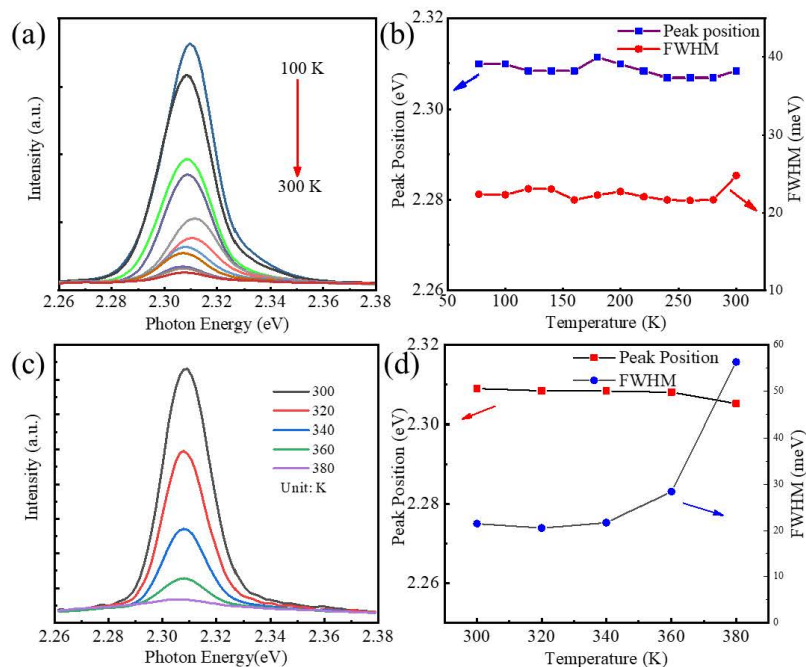


图 5.6 (a) 和 (c) 是不同温度下的 CsPb_2Br_5 受激辐射谱。(b) 和 (d) 是不同温度下的光谱半高全宽和发射峰位置。

Figure 5.6 (a) and (c) are stimulated emission spectra of CsPb_2Br_5 under varied temperature. (b) and (d) are FWHM and peak position of emission spectra under varied temperature.

总的来说, CsPb₂Br₅ 纳米片的受激辐射光学增益峰在很宽温度范围内保持基本不变, 波动小于 1 nm 带宽, 这与 CdS、CdSe 等 II-VI 族半导体材料对温度波动敏感导致大的波长漂移 (> 5 nm) 明显不同[114], 这对于光发射器在实际应用温度范围波动大的环境内保持色度不变具有重大潜力, 同时这也降低了激光系统, 比如 ASE 源及放大器等, 对复杂热控管理的需求[246]。

5.3.2 CsPb₂Br₅ 纳米片晶格热膨胀和电子-声子相互作用

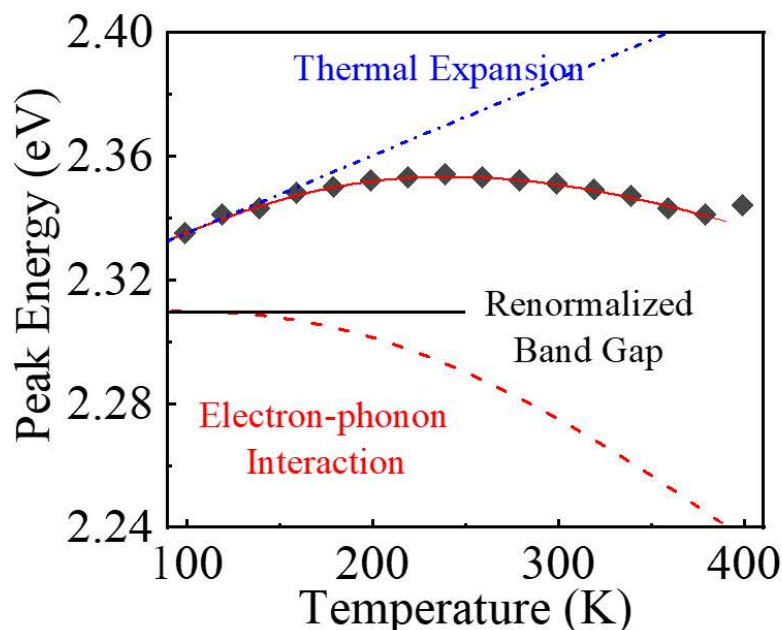


图 5.7 不同温度下 CsPb₂Br₅ 荧光峰能量变化。绿色拟合线是热膨胀（蓝色虚线）和电子-声子耦合（红色虚线）相互作用。

Figure 5.7 PL peak energy evolution of CsPb₂Br₅ under varied temperatures. The interaction (green line) between TE (blue dashed line) and EP coupling (red dashed line) and individual contributions, respectively.

温度变化带来的晶格热膨胀和电子-声子相互作用会导致半导体结构变化, 进而引起发光峰的偏移。图 5.7 记录了 CsPb₂Br₅ 纳米片在不同温度下的荧光峰峰值光子能量, 可见荧光峰能量随着温度上升先增加 (光谱蓝移, 100-240 K) 后减小 (光谱红移, 240-360 K), 在 380 K 以上又上升。这与 Si、GaAs、GaP 等半导体随温度从 100-700 K 上升, 带隙一直减小明显不同[159]。由方程 2.7 可知, 光学带隙 $E_g(T)$ 随温度变化关系为[165]:

$$E_g(T) = E_0 + \beta_{TE}T + \beta_{EP} \left(\frac{2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + 1 \right) \quad (5.2)$$

通过对荧光峰峰值光子能量拟合, 如图 5.7 中绿色实线, 得到相应的非重整带

隙能 E_0 为 2.55 ± 0.028 eV, 热膨胀系数 β_{TE} 为 0.25 ± 0.024 meV/K, 电子-声子作用系数 β_{EP} 为 -240 ± 25.8 meV, 平均声子能量 $\hbar\omega$ 为 69.5 ± 5.68 meV。当温度为 0 K 时, 无热膨胀效应且由于声子分布引起的带隙重整能 $E_g(T=0) = E_0 + \beta_{EP}$ 为 2.31 eV, 如图中黑实线所示。进一步分析热膨胀和电子-声子耦合分别对 CsPb₂Br₅ 的发光带隙的影响, 忽略电子-声子耦合作用, 只考虑热膨胀影响时, 光学带隙为 $E_g(T) = E_0 + \beta_{TE}T$, 如图 5.7 蓝色虚点线所示, 在 160 K 以下, $E_g(T)$ 呈线性增长, 光谱蓝移, 这可能是由于纳米片的价带顶随温度上升而下降, 而导带底几乎不变, 最终造成带隙增大。相反的, 只考虑电子-声子耦合作用时(图 5.7 红色虚线), 在低温情况下, 声子数目几乎为零, 电子-声子作用可忽略不计, 随着温度增加, 声子数目显著增多, 电子-声子作用越来越强, 促使带隙减小, 光谱红移, 最终在和晶格热膨胀作用竞争下, 导致 $E_g(T)$ 增长越来越缓慢。在 240 K 时, 电子-声子作用大于热膨胀效应, 使 $E_g(T)$ 变化趋势由增变减。因此, 在低温下, 热膨胀起主要作用, 随着温度升高, 电子-声子作用起主导作用, 最终在两者共同作用下, 引起带隙变化。

5.3.3 电子-声子散射对 CsPb₂Br₅ 纳米片荧光光谱谱宽的影响

图 5.8 是 CsPb₂Br₅ 纳米片荧光峰线宽随温度变化趋势。可见, 随着温度上升, 其线宽近线性展宽, 主要是由于强电子-声子耦合作用导致的, 虽然热膨胀效应一直存在, 但它只影响荧光峰位置, 不会对线宽有影响。考虑到 CsPb₂Br₅ 为极性无机半导体, 其声学声子能很小, 可以忽略不计[172], 以及其纯度很高, 杂质很少, 公式 2.8 可简化为:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{LO} (e^{E_{LO}/k_B T} - 1)^{-1} \quad (5.3)$$

由方程拟合可得: 非均匀展宽 Γ_0 为 44.8 meV, 激子与纵向光学声子能作用项 γ_{LO} 为 106.5 meV, 纵向光学声子能 E_{LO} 为 25.6 meV, 与室温热能近似, 其大小与激子的稳定性密切相关。由拟合曲线可见, 低温区域的光谱线宽与温度的曲线变化斜率小于高温区对应斜率, 意味着纵向光学声子随温度上升, 对线宽的影响越来越大。此外, 要想进一步明确声学声子(比较小)对 CsPb₂Br₅ 光谱线宽的作用, 需要进一步深入地在更低温度 (<70 K) 进行实验和理论分析。

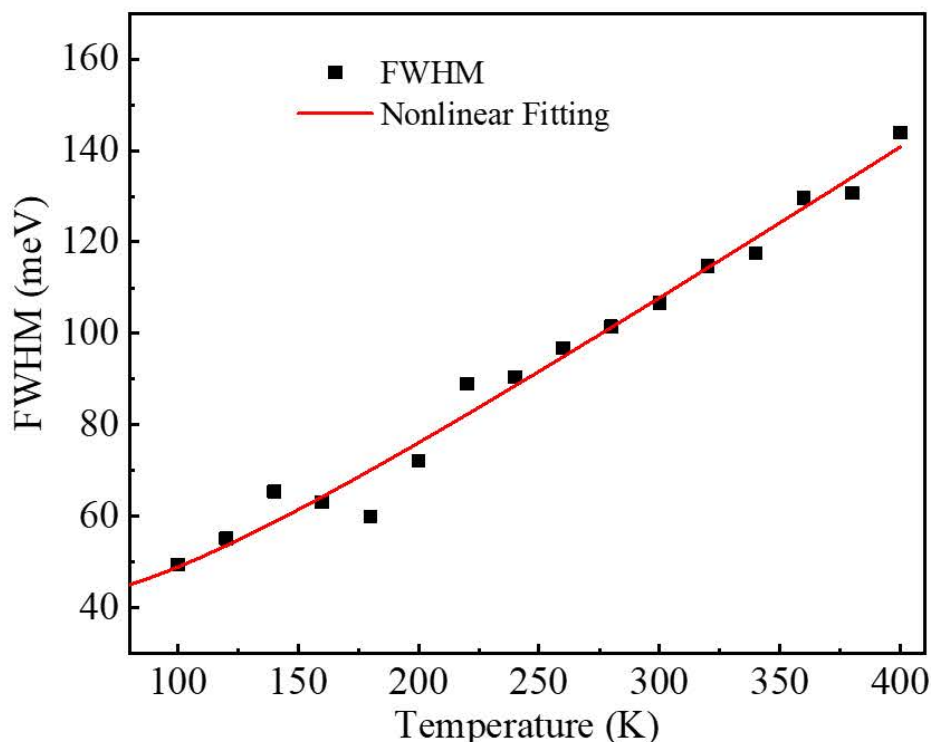


图 5.8 不同温度下的 CsPb₂Br₅ 荧光光谱线宽。

Figure 5.8 Linewidth of PL spectra from CsPb₂Br₅ under different temperatures.

5.3.4 激子结合能

激子对温度的变化比较敏感，当激子结合能小于常温热能（25.8 meV）时，激子在室温下会自发解离成自由载流子，这对于半导体激光介质的受激辐射复合影响深远。变温荧光谱是获取材料激子结合能的方法之一。图 5.9 是 CsPb₂Br₅ 纳米片荧光谱积分强度随温度变化图。可见，随着温度上升，其荧光强度随之降低，这可能是由于当温度上升的过程中，电子-声子相互作用增强以及激子热运动加剧，使其去活化或非辐射跃迁几率增加，导致荧光强度变弱。

根据 Arrhenius 方程 2.9 拟合可得其激子结合能 E_B 为 51.0 ± 2.55 meV，大于同类 CsPbBr₃ 纳米片及纳米晶的激子结合能[68, 247]，更是大于其纵向光学声子能和室温热能，说明 CsPb₂Br₅ 纳米片在室温下存在稳定的激子，不会轻易分解成自由载流子，且验证了纳米片紫外-可见吸收谱图 5.4 (a) 中观察到的明显吸收峰。这对于下文 CsPb₂Br₅ 室温激光的实现具有重要意义。

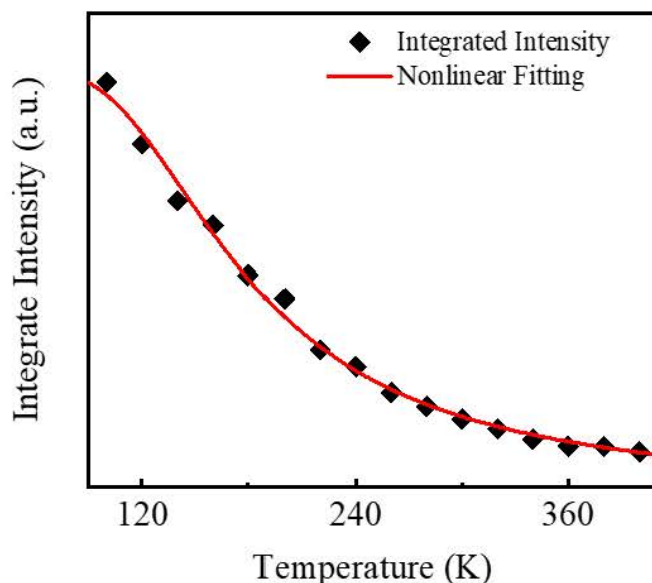


图 5.9 CsPb₂Br₅ 荧光谱积分强度与温度关系。

Figure 5.9 A function between integrated intensity of PL spectra and temperature from CsPb₂Br₅.

5.3.5 不同温度下的 ASE 性能

在研究 CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片激光之前，我们先研究了其上转换 ASE 在不同温度下的特性。图 5.10 (a) 记录了 CsPb₂Br₅ 纳米片薄膜在 100 K 时的 ASE 光谱在不同激发强度下的变化。可见，低激发强度下，以自发辐射为主，发射峰在 534 nm，光谱线宽约 23 nm。当激发强度接近且大于 147 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时，实现了粒子数反转，也就是受激辐射产生。在图 5.10 (b) 中，CsPb₂Br₅ 的 ASE 谱输出强度随激发强度非线性增长，在激发强度 147 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 处，有一个明显的增长拐点，此时光谱线宽也明显锐减至 4 nm，此时的激发强度就是 ASE 阈值。

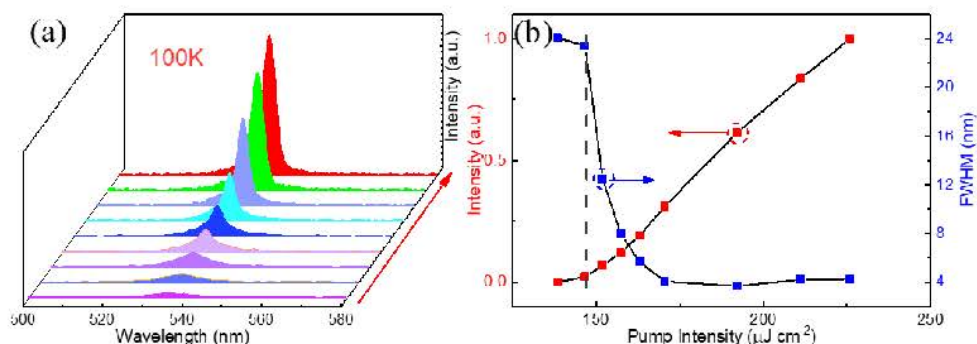


图 5.10 (a) 100 K 时 CsPb₂Br₅ 纳米片 ASE 光谱。(b) 光谱线宽和输出强度与泵浦强度关系。

Figure 5.10 (a) The ASE spectra of CsPb₂Br₅ nanoplates at 100K. (b) FWHM and output intensity as a function of pump intensity.

进一步, 我们研究了其它温度下的 ASE 特性。图 5.11 (a) 是 CsPb₂Br₅ 纳米片在 100 K、150 K、200 K、250 K 和 300 K 下, 其光致发光输出强度随泵浦强度变化曲线, 从中可以看见明显的超线性行为, 表明了 ASE 的发生。不同温度下发生 ASE 输出光谱强度突变的激发强度值, 即 ASE 阈值, 被记录在图 5.11 (b) 中。分析 ASE 阈值特性, 我们引入方程 2.10, 拟合可得其特征温度 T_0 为 403 K, 这远大于同类钙钛矿 CsPbBr₃ 和其他块状半导体激光器[176, 191, 182]。这也意味着 CsPb₂Br₅ 纳米片 ASE 阈值对温度变化更不敏感, 也就是说其光学增益在不同温度下具有相近的净增益。这对于对温度变化要求严格的上转换发光器件具有重大应用潜力。

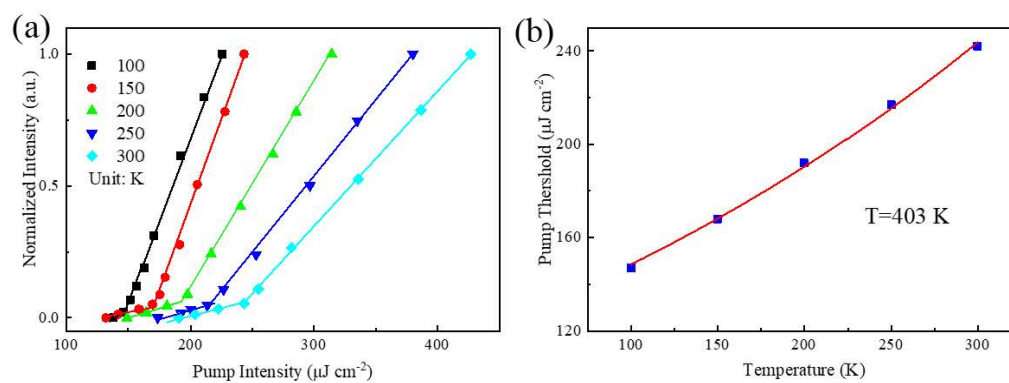


图 5.11 (a) 不同温度下的 CsPb₂Br₅ 光致发光输出强度随泵浦强度的变化。

(b) 不同温度下的 ASE 阈值。红色是拟合曲线。

Figure 5.11 (a) The PL output intensity of CsPb₂Br₅ as a function of pump intensity at varied temperature. (b) The ASE thresholds at different temperature. The red line is the fitting.

稳定性一直是钙钛矿发光器件研究的重要方向之一。为此, 我们利用飞秒激光测量了 CsPb₂Br₅ 纳米片在不同温度, 即 100 K, 200 K, 273 K, 300 K 下的 ASE 稳定性。图 5.12 记录下了不同温度环境中 1.08×10^7 个泵浦脉冲激发的 CsPb₂Br₅ 纳米片 ASE 强度变化, 图中插图是相应温度下的 ASE 光谱。从中可以看出, 温度越低, CsPb₂Br₅ 发光越稳定, 这也是由于低温下, 激子热运动降低, 且其激子辐射复合几率大大增加导致的。在整个测量周期内, CsPb₂Br₅ ASE 强度保持初始强度的 75% 以上。由于实验过程中的温度变化范围大, 在升温 and 降温过程中可能会对 CsPb₂Br₅ 纳米片造成损伤, 因此当 CsPb₂Br₅ 纳米片 ASE 源在某一固定温度实际运行时, 其稳定性会更好。

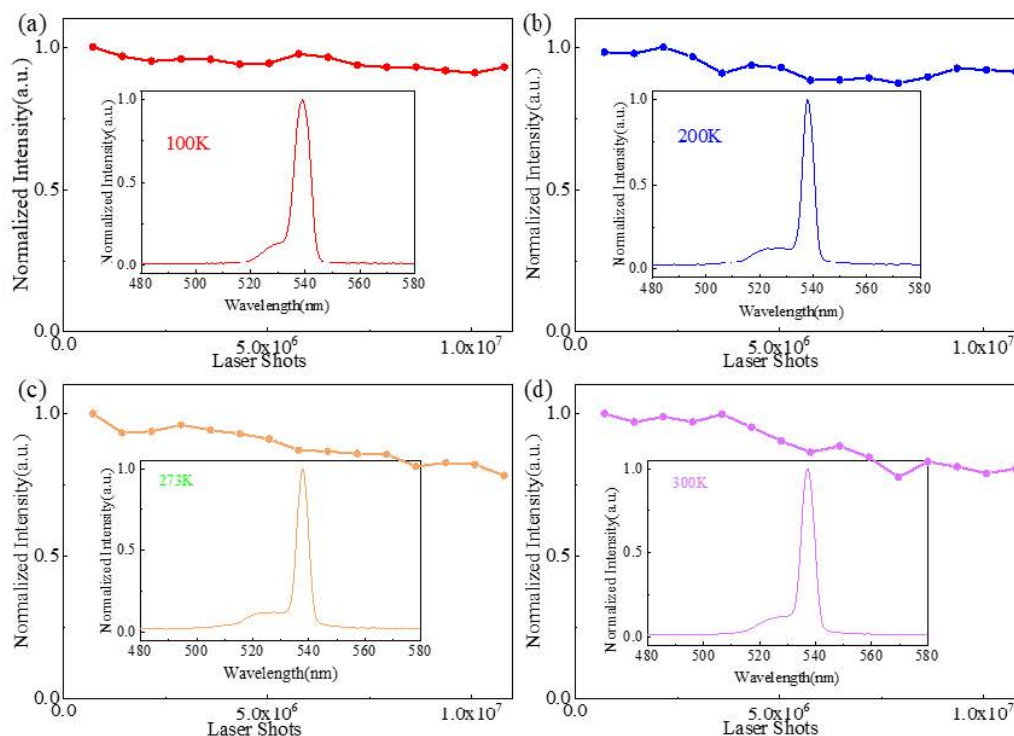


图 5.12 不同温度下 CsPb₂Br₅ 纳米片的 ASE 强度随激发脉冲数变化：(a) 100 K；(b) 200 K；(c) 273 K；(d) 300 K。插图是对应温度下的 ASE 谱。

Figure 5.12 The ASE intensity of CsPb₂Br₅ nanoplates with excitation cycles under different temperature: (a) 100 K, (b) 200 K, (c) 273 K, (d) 300 K. The insets are ASE spectra corresponding temperature.

5.4 CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片激光

双光子泵浦的激光器具有很好的非线性光学性能[131, 143, 176, 190, 204], 无需相位匹配就可实现频率上转换。钙钛矿作为一种潜在的激光增益介质, 已得到广泛的研究。基于钙钛矿自身的规则纳米结构, 比如微米/纳米线、片、棒、球等, 由于他们的高增益特性, 分别实现了 F-P 或 WGM 激光[53, 68, 123-125, 130, 131, 141]。CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片由于其光滑和规则的方形形貌以及本身与周围环境形成的折射率差, 理论上, 在对边上可以形成 F-P 激光, 在四边上由于全反射可以形成 WGM 激光。因此, 本节主要介绍 CsPb₂Br₅ 纳米片室温下的频率上转换激光器。

5.4.1 CsPb₂Br₅ 纳米片上转换 F-P 激光

首先, 利用 800 nm 钛宝石激光作为泵浦源, 采用第二章微区泵浦结构作为激发方式, 其中物镜倍率为 100X。为了实现对边干涉的 F-P 激光, 我们将光

束聚焦后只激发单个纳米片的一侧，这样经激发后产生的光子会传输到对面，相互平行的对边与空气形成的折射率差将会构成反射光子的腔镜。不同泵浦强度激发下的单个 CsPb₂Br₅ 纳米片发射谱被记录在图 5.13 中，插图是阈值上单侧激发纳米片后的发射照片，右侧明显亮点是传输到对侧的光子在断面的光波导行为，这种明显的定向传输，说明在 CsPb₂Br₅ 纳米片端面形成的是 F-P 腔。

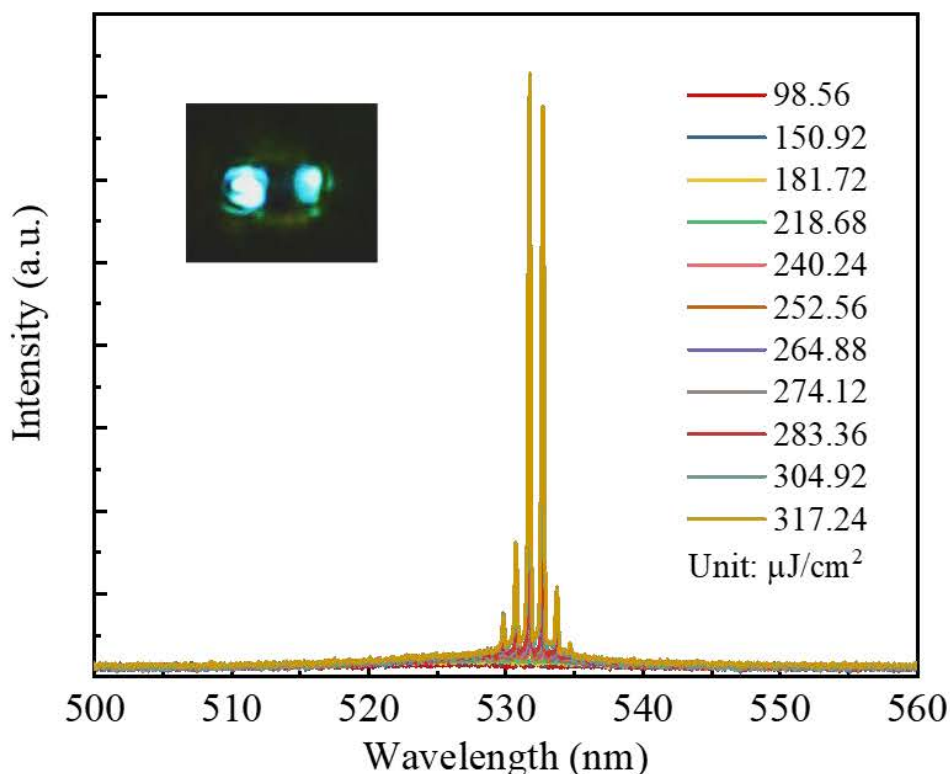


图 5.13 单个 CsPb₂Br₅ 纳米片在不同激发强度下的 F-P 激光发射光谱。插图是单个纳米片被激发后的图片。

Figure 5.13 The F-P lasing emission spectra of single CsPb₂Br₅ nanoplate under different excitation intensity. The inset is emission photography of pumped single nanoplate.

进一步分析其 F-P 腔模，我们在激发阈值附近选取了几个典型的激光谱。如图 5.14 (a) 所示，多个尖峰的出现清楚的揭示了 CsPb₂Br₅ 纳米片的激光过程。详细地说，当激发强度小于 230 μJ/cm² 时，发射谱为自发辐射荧光谱，其光谱中心波长为~525 nm，光谱线宽为~16 nm。当激发强度进一步增加，首先出现两个尖峰，说明此处的增益最大，随后多个激光峰出现在光谱长波波段，与纳米片长度有关，这与 ASE 的红移相似，且其光谱线宽仅有~0.15 nm，具有很好的光谱相干性，从多模激光光谱中可以清楚地看出模式竞争的存在。图 5.14 (b) 清晰地表明了激光输出强度随激发强度的变化，其中在泵浦强度 230

$\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 处, 激光输出强度明显突增, 这就是 CsPb_2Br_5 纳米片 F-P 激光的阈值。随着激发强度的增大, 出现增益饱和效应, 这也是激光输出强度随泵浦强度呈现“S”型输出的原因。此外, 光谱线宽明显的窄化, 也说明了输出激光的相干性。根据微腔品质因子方程 $2.5 Q = \lambda/\delta\lambda$, 其中 λ 是激光峰中心波长, $\delta\lambda$ 是激光峰的光谱半宽, 如图 5.14(c) 所示, 激光峰为 532.74 nm , 光谱半宽为 $\sim 0.15 \text{ nm}$, 因此品质因子相应为 3551, 远高于溶液法制备的全无机 CsPbBr_3 钙钛矿 F-P 腔的品质因子[124, 176], 这为大规模制备高品质微纳激光器件提供了可能。

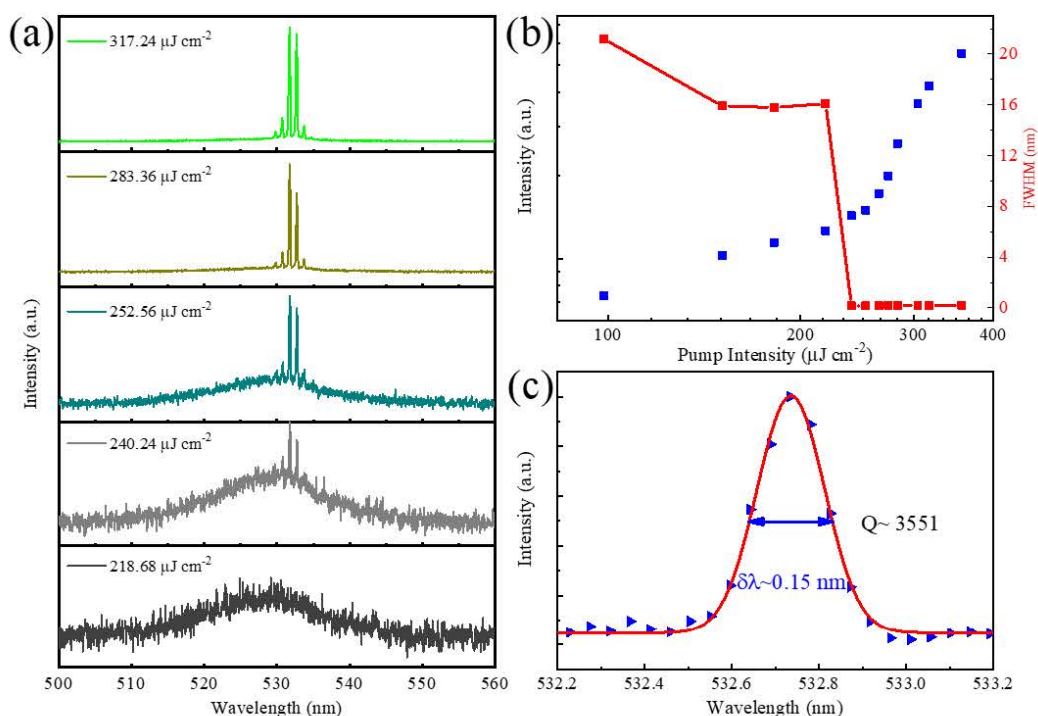


图 5.14 (a) 不同激发强度下的典型 CsPb_2Br_5 纳米片 F-P 激光谱。(b) 纳米片激光光谱线宽和输出强度与泵浦强度关系。(c) 高斯拟合下的单个激光模式。光谱线宽 $\sim 0.15 \text{ nm}$, 品质因子对应为 3551。

Figure 5.14 (a) Typical F-P lasing spectra of single CsPb_2Br_5 nanoplate under different pump intensity. (b) Spectral linewidth and output intensity from nanoplate laser as a function of pump intensity. (c) Gaussian fitting of a selected lasing mode with a linewidth of $\sim 0.15 \text{ nm}$, corresponding Q of 3551.

图 5.15 是全无机 CsPb_2Br_5 纳米片激光峰值波长随激发强度的变化趋势图。显著地, 与全无机 CsPbBr_3 钙钛矿纳米线、纳米棒、纳米块激光峰波长随激发强度的上升发生蓝移, 且蓝移量大于 0.4 nm 相比, CsPb_2Br_5 纳米片激光峰值波长随激发能量上升蓝移量小于 0.1 nm , 这进一步证明了 CsPb_2Br_5 纳米片的高稳定色度及优异光热稳定性。

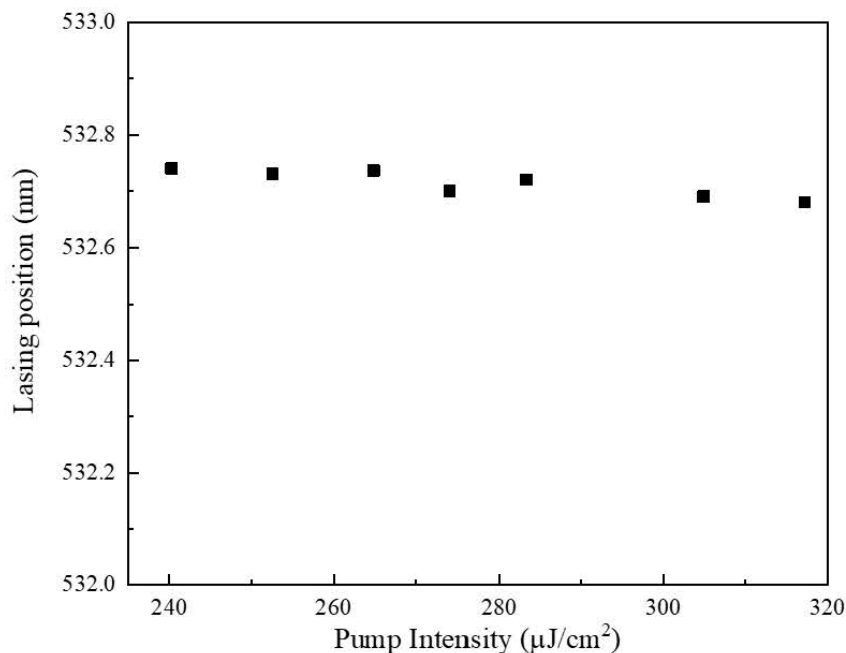


图 5.15 CsPb₂Br₅ 纳米片 F-P 激光峰波长随激发强度的变化。

Figure 5.15 The F-P lasing peak wavelength of CsPb₂Br₅ nanoplate with increasing pump intensity.

5.4.2 CsPb₂Br₅ 纳米片上转换 WGM 激光

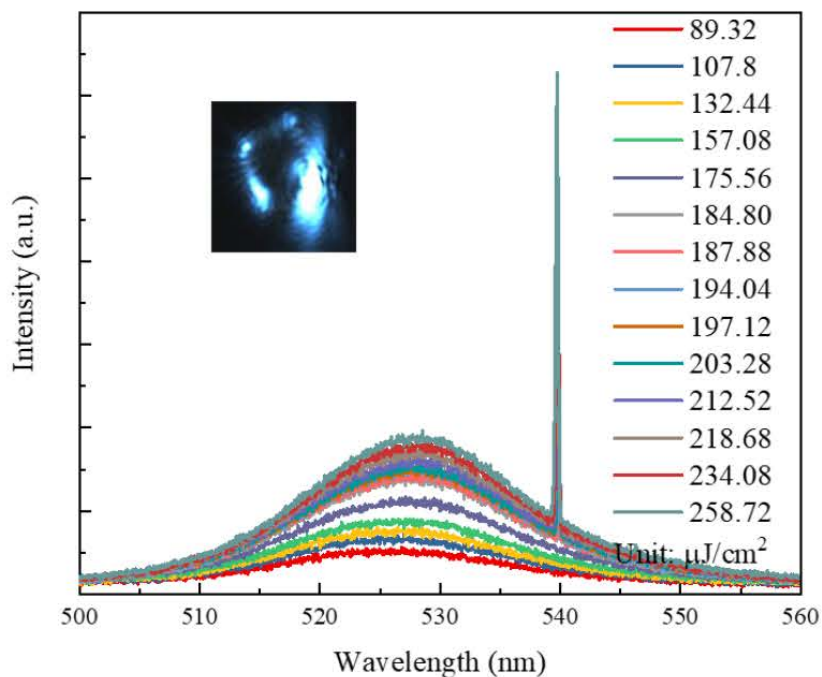


图 5.16 单个 CsPb₂Br₅ 纳米片在不同激发强度下的 WGM 发射光谱。插图是单个纳米片被激发后的图片。

Figure 5.16 The WGM lasing emission spectra of single CsPb₂Br₅ nanoplate under different excitation intensity. The inset is emission photography of pumped single nanoplate.

除 F-P 激光外, CsPb₂Br₅ 纳米片规则的方形形状可以天然的构成 WGM 腔。进而, 我们转向研究 CsPb₂Br₅ 纳米片 WGM 激光特性。为实现 WGM 激光, 800 nm 飞秒激光聚焦后仅激发纳米片的一角。如图 5.16 插图所示, 泵浦激光激发纳米片一角后, 由于 WGM 腔的限制, 光子在纳米片四角有明显的强辐射光场泄漏。图 5.16 记录了 CsPb₂Br₅ 纳米片输出激光光谱随激发强度的变化关系。从中可以看出, 纳米片 WGM 激光在约 540 nm 处有明显的强光谱相干, 处于纳米片 ASE 增益带宽内。

图 5.17 (a) 是在激光阈值上下选取的几个典型发射谱。与 CsPb₂Br₅ 纳米片 F-P 激光类似, 随着激发强度增加, 由于再吸收作用, 在光谱增益最强处(长波段)有明显的光放大。与纳米片 F-P 腔多模激光相比, 在 WGM 腔中只有单个模式得以放大, 这对于研究光与物质相互作用具有重大意义。图 5.17 (b) 中, 红色方点是 CsPb₂Br₅ 纳米片 WGM 激光输出强度随激发强度的变化趋势, 在对数坐标中, 呈明显的“S”型, 这是输出强度由线性的自发辐射到受激辐射的过程, 最后由于增益饱和, 使输出强度增长速度减缓。从图可以看出在激发强度为~180 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 不论是红色方点的输出强度还是蓝色方点的光谱线宽都发生了突变, 也就是说此泵浦强度就是使纳米片粒子数反转实现受激辐射的阈值能量。详细地说, 在小于 180 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的低能泵浦强度下, CsPb₂Br₅ 纳米片发光以自发辐射为主, 光谱中心波长约为 526 nm, 光谱半高全宽为 18 nm。随着泵浦强度增加到 180 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上时, 光谱在长波长 539.8 nm 附近处出现尖锐的单峰, 其线宽随泵浦强度增加, 由 0.07 nm 增加到 0.22 nm, 这是因为泵浦强度增大, 可获得的增益带宽变大。为了进一步评估 CsPb₂Br₅ 纳米片 WGM 腔性能, 我们计算了其品质因子, 由图 5.17 (c) 可得, 激光峰中心波长在 539.9 nm 处的光谱线宽为 0.16 nm, 品质因子为 3374, 远高于溶液法制备的钙钛矿 WGM 腔。相似地, 如图 5.18 所示, CsPb₂Br₅ 纳米片 WGM 激光峰中心波长随激发能量增加会有一个轻微的蓝移, 仅为 0.15 nm, 与相应的 F-P 腔偏移类似, 蓝移量远小于同类 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米线、纳米棒、纳米片、纳米块等微结构激光发射峰的偏移量。

以上结果表明, 具有两种微腔效应的 CsPb₂Br₅ 纳米片在激光器件领域具有巨大潜力, 这为新型全无机钙钛矿在非线性器件中的应用提供了新的平台。其溶液法制备的优势, 更为下一步大规模商业化应用降低了成本。

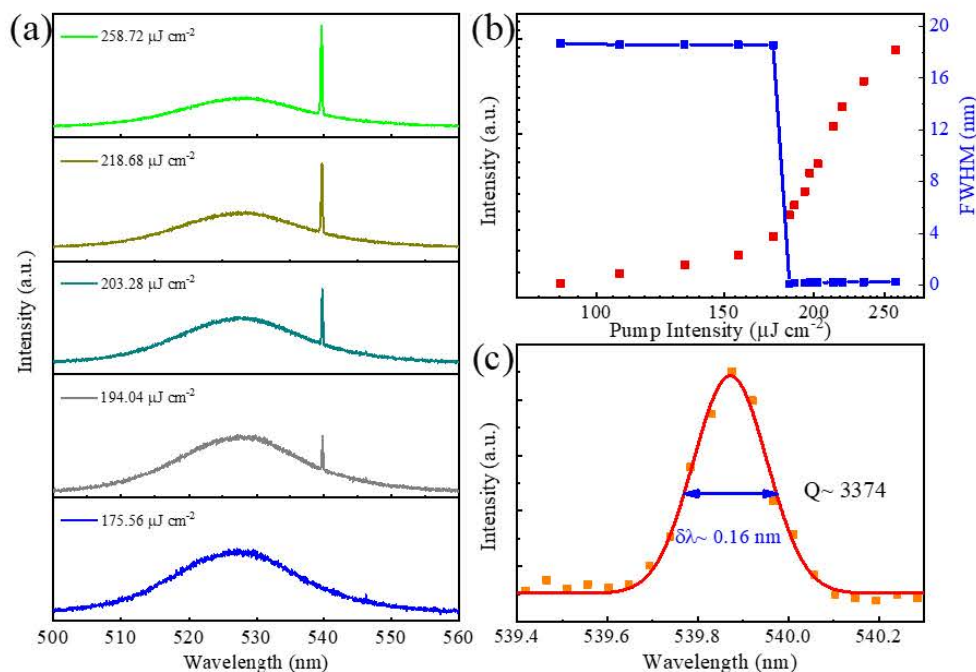


图 5.17 (a) 不同激发强度下的典型 CsPb₂Br₅ 纳米片 WGM 激光谱。(b) 光谱半高全宽和输出强度与泵浦强度关系。(c) 高斯拟合下的单个激光模式。光谱半宽为 $\sim 0.16 \text{ nm}$ ，对应品质因子为 3374。

Figure 5.17 (a) Typical WGM lasing spectra of single CsPb₂Br₅ nanoplate under different pump intensity. (b) FWHM and output intensity as a function of pump intensity. (c) Gaussian fitting of a selected lasing mode with FWHM of $\sim 0.16 \text{ nm}$, corresponding Q of 3374.

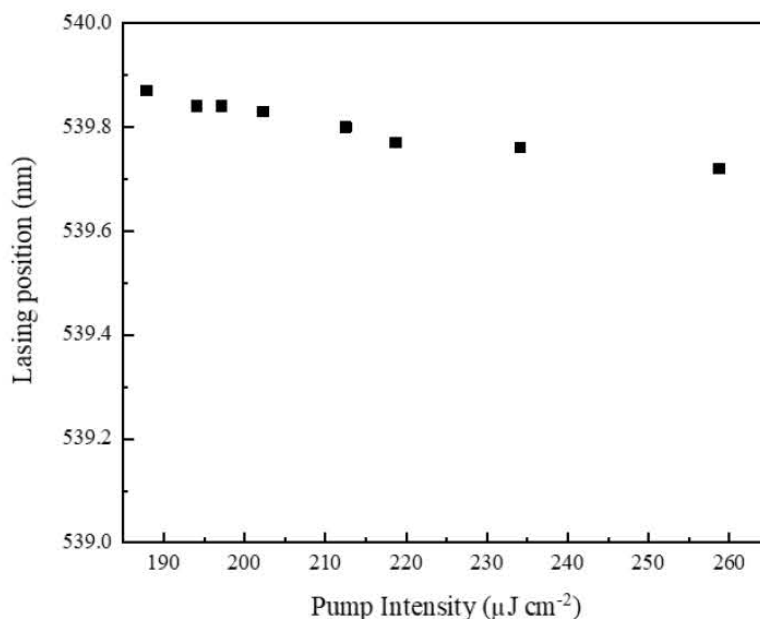


图 5.18 CsPb₂Br₅ 纳米片 WGM 激光峰波长随激发强度的变化。
Figure 5.18 The WGM lasing peak wavelength of CsPb₂Br₅ nanoplate with increasing pump intensity.

5.5 本章小结

本章详细介绍了 CsPb₂Br₅ 纳米片在变温条件下的 PL 和 ASE 特性以及在室温下单个纳米片成功实现两种高品质微腔激光性质, 其优异的光学特性为进一步发展高品质微纳激光器件以及上转换光电器件打下了基础, 尤其是其强耐高温光学增益能力为芯片集成光子器件和光电子器件的发展提供了新的机遇。具体研究内容为:

1. 通过变温光致发光法, 研究了在 100-400 K 范围内 CsPb₂Br₅ 纳米片的上转换荧光谱特性。详细阐明了晶格热膨胀和电子-声子耦合相互作用对纳米片荧光峰波长低温蓝移, 高温红移趋于稳定的影响及其各组分对荧光峰位影响的比重, 并利用激子-声子散射解释了其荧光谱宽随温度变化的规律, 计算得到的大于室温热能的强激子结合能 (51 meV) 验证了 CsPb₂Br₅ 纳米片室温激子吸收峰的存在及强激子稳定性。

2. 利用变温光致发光法, 在 100-380 K 温度范围内, 对 CsPb₂Br₅ 纳米片的受激辐射进行了详细分析。得益于其独特的 2D 电子结构, 发现 CsPb₂Br₅ 在整个测试温度范围内, 受激辐射发射峰偏移小于 1 nm, 尤其在室温以上, 几乎无偏移, 说明其光学增益轮廓对温度相对不敏感, 这与传统半导体材料带隙强温度依赖特性 (几个纳米的偏移) 大大不同, 为下一步高色度激光输出奠定了基础。

3. 变温 ASE 特性研究, 发现 CsPb₂Br₅ ASE 阈值在 100-300 K 温度范围内变化很小, 利用阈值函数方程得到的特征温度 (403 K) 远大于同类钙钛矿 CsPbBr₃ 的值, 这也解释了 CsPb₂Br₅ 纳米片光学增益对温度的强容忍能力。

4. 首次在 CsPb₂Br₅ 纳米片中成功实现两种微腔激光发射, 即 F-P 激光和 WGM 激光。单个纳米片本身及规则和平滑的结构, 既作为高增益激光介质的同时, 端面和四边对空气的折射率差分别提供了 F-P 光学谐振腔和 WGM 光学谐振腔。激光阈值上的发光图片及激光模式验证了两种腔模的形成。最后分别分析了两种微腔效应的激光阈值、线宽和品质因子等特性。

第6章 总结与展望

6.1 总结

半导体纳米激光器是当前纳米技术与半导体激光器融合领域研究的前沿，在高对比显示、量子通信、成像、医疗、传感等领域具有重大的潜力。

本文主要聚焦全无机铯铅溴钙钛矿微纳激光的小型化及稳定性提升方向，研究钙钛矿增益介质本身的光学性质，及其在不同光学泵浦条件下激光的性能指标及参数优化。主要进行了以下工作：

1. 首次在全介质 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米块激光增益介质中实现了最小钙钛矿及基于传统谐振腔结构的最小微纳激光器，其长度小于激发波长，仅有~400 nm。在单光子和双光子泵浦下均实现了室温单模激光输出。激光阈值分别为~40.2 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ @单光子和~374 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ @双光子，线宽均小于 0.3 nm (~0.26 nm @单光子，~0.29 nm @双光子)，品质因子相应为~2075 @单光子和~1859 @双光子，输出脉宽为~22 ps。在 CsPbBr₃ 纳米块中引入金纳米粒子，利用局域表面等离子共振机理，将纳米块单模激光阈值降低了~33%。利用泵浦-探测技术观测到了纳米块明显的受激辐射，增益寿命约为 19.7 ps，与测得的脉宽一致。同时通过分析瞬态吸收光谱，研究其带隙行为，CsPbBr₃ 纳米块发光机理可归因于电子-空穴等离子体的形成。并测得其双光子吸收和光学增益系数分别为~5.53 cm/GW 和~502 cm^{-1} 。利用变温光致发光方法，研究了晶格热膨胀和电子-声子耦合作用及声子散射效应对纳米块发光带隙及光谱展宽的作用。CsPbBr₃ 纳米块光学最大增益峰位置在室温以上对温度变化不敏感，同时远高于体材料和量子点激光器的特征温度进一步确认了其光学增益对温度强耐特性。

2. 利用原位生长的透明介质 SiO₂ 将 CsPbBr₃ 量子点进行包覆，在单个 CsPbBr₃-SiO₂ 量子点的微球及其嵌入微细管中，分别实现了稳定和发光增强的室温随机模式和 WGM 混合振荡的激光及纯 WGM 激光。包覆后，既可避免 CsPbBr₃ 量子点间的直接接触形成团聚淬灭和退化，提高其发光稳定性，又能加强其多重散射强度，包覆后的 ASE 阈值降低了 50%以上，稳定性大大提升。同时单个 CsPbBr₃-SiO₂ 球最外层光滑表面和空气界面又提供了外部谐振腔及本身量子点的无序结构，有助于实现 WGM 和随机模式混合振荡的激光。最后，将 CsPbBr₃-

SiO₂ 量子点嵌入直径 40 μm 的微细管中,进一步纯化了激光模式,得到了纯 WGM 激光输出,并详细分析了其腔模。

3. 首次在全无机 CsPb₂Br₅ 类钙钛矿纳米片中实现室温两种微腔效应的单模和多模高品质激光,其低成本溶液法制备,为下一步商业化提供了助力。首先利用变温光致发光方法,研究了晶格热膨胀和电子-声子耦合作用对 CsPb₂Br₅ 纳米片发光带隙及光谱谱宽随温度变化的机制,强激子结合能 (~51 meV) 表明其具有强的激子发光特性,有益于受激辐射的建立。进一步发现其光学最大增益峰在 100 至 380 K 范围内对温度变化不敏感,波动小于 1 nm。其高特征温度 (~403 K) 也意味着光学增益谱对温度变化的强耐受性。最后详细分析了两种微腔效应: F-P 和 WGM 激光的低阈值 (~230 μJ/cm², ~180 μJ/cm²)、窄线宽 (~0.15 nm, ~0.16 nm)、高品质因子 (~3551, ~3374) 等特性。

6.2 展望

新兴的钙钛矿纳米材料,其丰富多彩的光电性能,为其在光子和光电子领域发展提供了充足动力,但其许多物理机制还待进一步挖掘和分析。当前的钙钛矿微纳激光器主要以商业化的飞秒激光器作为光学泵浦源,这限制了其实际应用范围。

正在进行的和下一步待开展的工作:

1. 利用钙钛矿强激子效应,优化微腔结构及质量,发展低阈值、高性能微纳激光器件。通过分析其激子和载流子行为,深入研究其发光增益机理,探索使钙钛矿微纳激光器件进一步微型化、集成化的方法。

2. 钙钛矿的稳定性及 Pb 的毒性,对环境带来不利因素,发展无 Pb 或少 Pb 的微纳激光器对实际应用具有重要意义。发展封装结构隔绝水汽的微纳腔,既提升稳定性,又减少环境污染。

3. 室温低阈值运转是绝大部分激光实际应用的前提,因而新型激光的室温低阈值运转在半导体激光发展史上具有指标性意义。连续光泵浦微纳激光器,是通往电泵激光和高密度集成光电系统道路上的关键踏脚石,利用钙钛矿纳米材料的高增益、长载流子寿命和电子迁移率、高的发光效率及双极性电荷输运特性,发展连续光泵浦和电致激光是未来钙钛矿微纳激光发展的方向之一。

参考文献

1. Maiman TH Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature, 1960, 187: 493-494.
2. Ma RM, Ota S, Li Y, et al. Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity[J]. Nature Nanotechnol, 2014, 9: 600-604.
3. He L, Ozdemir SK, Zhu J, et al. Detecting single viruses and nanoparticles using whispering gallery microlasers[J]. Nature Nanotechnol, 2011, 6: 428-432.
4. Piccione B, Cho CH, Van Vugt LK, et al. All-optical active switching in individual semiconductor nanowires[J]. Nature Nanotechnol, 2012, 7: 640-645.
5. Kim T-I, McCall JG, Jung YH, et al. Injectable, cellular-scale optoelectronics with applications for wireless optogenetics[J]. Science, 2013, 340: 211-216.
6. Zhang C, Zou C-L, Zhao Y, et al. Organic printed photonics: From microring lasers to integrated circuits[J]. Science Advances, 2015, 1: e1500257.
7. Gather MC, Yun SH Single-cell biological lasers[J]. Nature Photonics, 2011, 5: 406-410.
8. Gu Q, Smalley JST, Nezhad MP, et al. Subwavelength semiconductor lasers for dense chip-scale integration[J]. Advances in Optics and Photonics, 2014, 6: 1.
9. Jewell JL, Scherer A, McCall SL, et al. Low-threshold electrically pumped vertical-cavity surface-emitting microlasers[J]. Electronics Letters, 1989, 25: 1123-1124.
10. Jewell JL, Scherer A, McCall SL, et al. Room-temperature continuous-wave vertical-cavity single-quantum-well microlaser diodes[J]. Electronics Letters, 1989, 25: 1377-1378.
11. Barland S, Spinicelli P, Giacomelli G, et al. Measurement of the working parameters of an air-post vertical-cavity surface-emitting laser[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2005, 41: 1235-1243.
12. Iga K Surface-emitting laser-its birth and generation of new optoelectronics field[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2000, 6: 1201-1215.
13. Jewell JL, Harbison JP, Scherer A, et al. Vertical-cavity surface-emitting lasers: Design, growth, fabrication, characterization[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1991, 27: 1332-1346.
14. Kwon S-H, Park H-G, Lee Y-H Photonic crystal lasers[J]. Semiconductors and Semimetals, 2012, 86: 301-333.
15. A. F. J. Levi, Slusher RE, McCall SL, et al. Room temperature operation of microdisc lasers with submilliamp threshold current[J]. Electronics Letters, 1992, 28: 1010-1012.
16. Levi AFJ, McCall SL, Pearton SJ, et al. Room temperature operation of submicrometre radius disk laser[J]. Electronics Letters 1993, 29: 1666-1667.
17. McCall SL, Levi AFJ, Slusher RE, et al. Whispering-gallery mode microdisk lasers[J]. Applied Physics Letters, 1992, 60: 289-291.
18. Baba T, Fujita M, Sakai A, et al. Lasing characteristics of gainasp-inp strained quantum-well microdisk injection lasers with diameter of 2–10 μm [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 1997, 9: 878-880.
19. Hill MT, Gather MC Advances in small lasers[J]. Nature Photonics, 2014, 8: 908-918.

20. Kirstaedter N, Ledentsov NN, Grundmann M, et al. Low threshold, large to injection laser emission from (InGa)As quantum dots[J]. *Electronics Letters*, 1994, 30: 1416-1417.
21. Fan F, Voznyy O, Sabatini RP, et al. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy[J]. *Nature*, 2017, 544: 75-79.
22. Tessler N, Denton GJ, Friend RH Lasing from conjugated-polymer microcavities[J]. *Nature*, 1996, 382: 695-697.
23. O'carroll D, Lieberwirth I, Redmond G Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires[J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 180-184.
24. Jiang Y, Lv P, Pan JQ, et al. Low-threshold organic semiconductor lasers with the aid of phosphorescent Ir(III) complexes as triplet sensitizers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019: 1806719.
25. Painter O, Lee RK, Scherer A, et al. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser[J]. *Science*, 1999, 284: 1819-1821.
26. Seo M-K, Jeong K-Y, Yang J-K, et al. Low threshold current single-cell hexapole mode photonic crystal laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 171122.
27. Cao H, Zhao YG, Ho ST, et al. Random laser action in semiconductor powder[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82: 2278-2281.
28. Cao H, Xu JY, Seelig EW, et al. Microlaser made of disordered media[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76: 2997-2999.
29. Wiersma D The smallest random laser[J]. *Nature*, 2000, 406: 132-135.
30. Huang MH, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292: 1897-1899.
31. Gradečak S, Qian F, Li Y, et al. Gan nanowire lasers with low lasing thresholds[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 173111.
32. Johnson JC, Choi HJ, Knutsen KP, et al. Single gallium nitride nanowire lasers[J]. *Nature Materials*, 2002, 1: 106-110.
33. Nobis T, Kaidashev EM, Rahm A, et al. Whispering gallery modes in nanosized dielectric resonators with hexagonal cross section[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 103903.
34. Duan X, Huang Y, Agarwal R, et al. Single-nanowire electrically driven lasers[J]. *Nature*, 2003, 421: 241-245.
35. Hill MT, Oei Y-S, Smalbrugge B, et al. Lasing in metallic-coated nanocavities[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1: 589-594.
36. Nezhad MP, Simic A, Bondarenko O, et al. Room-temperature subwavelength metallo-dielectric lasers[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4: 395-399.
37. Yu K, Lakhani A, Wu1 MC Subwavelength metal-optic semiconductor nanopatch lasers[J]. *Optics Express*, 2010, 18: 8790-8799.
38. Bergman DJ, Stockman MI Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 027402.
39. Zheludev NI, Prosvirnin SL, Papasimakis N, et al. Lasing spaser[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2: 351-

- 354.
40. Noginov MA, Zhu G, Belgrave AM, et al. Demonstration of a spaser-based nanolaser[J]. *Nature*, 2009, 460: 1110-1112.
 41. Hill MT, Marell M, Leong ESP, et al. Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides[J]. *Optics Express*, 2009, 17: 11107-11112.
 42. Lakhani AM, Kim M-K, Lau EK, et al. Plasmonic crystal defect nanolaser[J]. *Optics Express*, 2011, 19: 18237-18245.
 43. Oulton RF, Sorger VJ, Zentgraf T, et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale[J]. *Nature*, 2009, 461: 629-632.
 44. Ma RM, Oulton RF, Sorger VJ, et al. Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 110-113.
 45. Lu Y-J, Kim J, Chen H-Y, et al. Plasmonic nanolaser using epitaxially grown silver film[J]. *Science*, 2012, 337: 450-453.
 46. Lu YJ, Wang CY, Kim J, et al. All-color plasmonic nanolasers with ultralow thresholds: Autotuning mechanism for single-mode lasing[J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 4381-4388.
 47. Shen KC, Ku CT, Hsieh C, et al. Deep-ultraviolet hyperbolic metacavity laser[J]. *Advanced Materials* 2018, 30: e1706918.
 48. 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: 6050-6051.
 49. Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 506-514.
 50. Liu M, Johnston MB, Snaith HJ Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501: 395-398.
 51. Im JH, Lee CR, Lee JW, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 4088-4093.
 52. Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2014, 13: 897-903.
 53. 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: 636-642.
 54. Zheng K, Zhu Q, Abdellah M, et al. Exciton binding energy and the nature of emissive states in organometal halide perovskites[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 2969-2975.
 55. Huang H, Polavarapu L, Sichert JA, et al. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, optical properties and applications[J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8: e328-e328.
 56. Xing G, Mathews N, Lim SS, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Materials*, 2014, 13: 476-480.
 57. Sutherland BR, Hoogland S, Adachi MM, et al. Perovskite thin films via atomic layer deposition[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 53-58.
 58. Huang J, Lai M, Lin J, et al. Rich chemistry in inorganic halide perovskite nanostructures[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: e1802856.
 59. Rose G Beschreibung einiger neuen mineralien des urals[J]. *Ann. Phys.*, 1839, 124: 551-573.

60. Zhang Q, Su R, Du W, et al. Advances in small perovskite-based lasers[J]. *Small Methods*, 2017, 1: 1700163.
61. Bekenstein Y, Koscher BA, Eaton SW, et al. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 16008-16011.
62. Deschler F, Price M, Pathak S, et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5: 1421-1426.
63. De Roo J, Ibanez M, Geiregat P, et al. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 2071-2081.
64. Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 3692-3696.
65. Dong Q, Fang Y, Shao Y, et al. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals[J]. *Science*, 2015, 347: 967-970.
66. Fang Y, Wei H, Dong Q, et al. Quantification of re-absorption and re-emission processes to determine photon recycling efficiency in perovskite single crystals[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14417.
67. Wang Y, Li X, Song J, et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: A new class of lasing materials with favorable characteristics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 7101-7108.
68. Zhang Q, Su R, Liu X, et al. High-quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 6238-6245.
69. Stranks SD, Snaith HJ Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. *Nature Nanotechnol*, 2015, 10: 391-402.
70. Weber D CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure[J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1978, 33: 1440-1445.
71. Kim HS, Lee CR, Im JH, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
72. Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, 338: 643-647.
73. Heo JH, Im SH, Noh JH, et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7: 486-491.
74. Im J-H, Jang I-H, Pellet N, et al. Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 927-932.
75. Seo J, Park S, Chan Kim Y, et al. Benefits of very thin PCBM and LIF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 2642-2646.
76. Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, 345: 542-546.
77. Saliba M, Matsui T, Seo JY, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved

- stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 1989-1997.
78. Yang WS, Park B-W, Jung EH, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite lay[J]. *Science*, 2017, 356: 1376-1379.
79. Jeon NJ, Na H, Jung EH, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 682-689.
80. National renewable energy laboratory, NREL efficiency chart[J]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, 2018.
81. Chondroudis K, Mitzi DB Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11: 3028-3030.
82. Tan ZK, Moghaddam RS, Lai ML, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014,9: 687-692.
83. Lin K, Xing J, Quan LN, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent[J]. *Nature*, 2018, 562: 245-248.
84. Cao Y, Wang N, Tian H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures[J]. *Nature*, 2018, 562: 249-253.
85. Wang K, Wang S, Xiao S, et al. Recent advances in perovskite micro- and nanolasers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1800278.
86. Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed organic-inorganic perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9: 444-449.
87. Wei H, Fang Y, Mulligan P, et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10: 333-339.
88. Kim YC, Kim KH, Son DY, et al. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging[J]. *Nature*, 2017, 550: 87-91.
89. Tian W, Zhou H, Li L Hybrid organic-inorganic perovskite photodetectors[J]. *Small*, 2017, 13.
90. Dou L, Yang YM, You J, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5404.
91. Guo Y, Liu C, Tanaka H, et al. Air-stable and solution-processable perovskite photodetectors for solar-blind UV and visible light[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 535-539.
92. Xu YF, Yang MZ, Chen BX, et al. A CsPbBr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 5660-5663.
93. Xiao Z, Huang J Energy-efficient hybrid perovskite memristors and synaptic devices[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2: 1600100.
94. Yan K, Peng M, Yu X, et al. High-performance perovskite memristor based on methyl ammonium lead halides[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 1375-1381.
95. Wiersma DS The physics and applications of random lasers[J]. *Nature Physics*, 2008, 4: 359-367.
96. Dhankar R, Brigeman AN, Larsen AV, et al. Random lasing in organo-lead halide perovskite microcrystal networks[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105: 151112.

97. Kao TS, Chou Y-H, Chou C-H, et al. Lasing behaviors upon phase transition in solution-processed perovskite thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105: 231108.
98. Liu S, Sun W, Li J, et al. Random lasing actions in self-assembled perovskite nanoparticles[J]. *Optical Engineering*, 2016, 55: 057102.
99. Shi Z-F, Sun X-G, Wu D, et al. Near-infrared random lasing realized in a perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 8373-8379.
100. Safdar A, Wang Y, Krauss TF Random lasing in uniform perovskite thin films[J]. *Optics Express*, 2018, 26: A75-A84.
101. Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8056.
102. Li X, Wang Y, Sun H, et al. Amino-mediated anchoring perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29.
103. Yuan S, Chen D, Li X, et al. In situ crystallization synthesis of CsPbBr_3 perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 18918-18926.
104. MØller CK Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides[J]. *Nature*, 1958, 182:1436.
105. Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X= Cl, Br, I)[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 5635-5640.
106. Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3)[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 7162-7167.
107. Fan T, Lü J, Chen Y, et al. Random lasing in cesium lead bromine perovskite quantum dots film[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 30: 1084-1088.
108. Chen S, Zhang C, Lee J, et al. High-Q, low-threshold monolithic perovskite thin-film vertical-cavity lasers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1604781.
109. Chen S, Nurmikko A Stable green perovskite vertical-cavity surface-emitting lasers on rigid and flexible substrates[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4: 2486-2494.
110. Chen S, Nurmikko A Excitonic gain and laser emission from mixed-cation halide perovskite thin films[J]. *Optica*, 2018, 5: 1141.
111. Alias MS, Liu Z, Al-Atawi A, et al. Continuous-wave optically pumped green perovskite vertical-cavity surface-emitter[J]. *Optics Letters*, 2017, 42: 3618-3621.
112. Li Z, Moon J, Gharajeh A, et al. Room-temperature continuous-wave operation of organometal halide perovskite lasers[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 10968-10976.
113. Wang Y, Li X, Nalla V, et al. Solution-processed low threshold vertical cavity surface emitting lasers from all-inorganic perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1605088.
114. Wang Y, Yu D, Wang Z, et al. Solution-grown $\text{CsPbX}_3/\text{Cs}_4\text{PbX}_6$ perovskite nanocomposites: Toward temperature-insensitive optical gain[J]. *Small*, 2017, 13: 1701587.
115. Huang C-Y, Zou C, Mao C, et al. CsPbBr_3 perovskite quantum dot vertical cavity lasers with low threshold and high stability[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4: 2281-2289.

116. Saliba M, Wood SM, Patel JB, et al. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 923-929.
117. Harwell JR, Whitworth GL, Turnbull GA, et al. Green perovskite distributed feedback lasers[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 11727.
118. Jia Y, Kerner RA, Grede AJ, et al. Diode-pumped organo-lead halide perovskite lasing in a metal-clad distributed feedback resonator[J]. *Nano Letters*, 2016, 16: 4624-4629.
119. Brenner P, Stulz M, Kapp D, et al. Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109: 141106.
120. Jia Y, Kerner RA, Grede AJ, et al. Continuous-wave lasing in an organic-inorganic lead halide perovskite semiconductor[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11: 784-788.
121. Gharajeh A, Haroldson R, Li Z, et al. Continuous-wave operation in directly patterned perovskite distributed feedback light source at room temperature[J]. *Optics Letters*, 2018, 43: 611-614.
122. Xing J, Liu XF, Zhang Q, et al. Vapor phase synthesis of organometal halide perovskite nanowires for tunable room-temperature nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 4571-4577.
123. Fu Y, Zhu H, Schrader AW, et al. Nanowire lasers of formamidinium lead halide perovskites and their stabilized alloys with improved stability[J]. *Nano Letters*, 2016, 16: 1000-1008.
124. Eaton SW, Lai M, Gibson NA, et al. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113: 1993-1998.
125. Fu Y, Zhu H, Stoumpos CC, et al. Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I)[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 7963-7972.
126. Park K, Lee JW, Kim JD, et al. Light-matter interactions in cesium lead halide perovskite nanowire lasers[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7: 3703-3710.
127. Liu P, He X, Ren J, et al. Organic-inorganic hybrid perovskite nanowire laser arrays[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 5766-5773.
128. Wang X, Shoaib M, Wang X, et al. High-quality in-plane aligned CsPbX₃ perovskite nanowire lasers with composition-dependent strong exciton-photon coupling[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 6170-6178.
129. Evans TJS, Schlaus A, Fu Y, et al. Continuous-wave lasing in cesium lead bromide perovskite nanowires[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1700982.
130. Zhou H, Yuan S, Wang X, et al. Vapor growth and tunable lasing of band gap engineered cesium lead halide perovskite micro/nanorods with triangular cross section[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 1189-1195.
131. Wang X, Zhou H, Yuan S, et al. Cesium lead halide perovskite triangular nanorods as high-gain medium and effective cavities for multiphoton-pumped lasing[J]. *Nano Research*, 2017, 10: 3385-3395.
132. Makarov S, Furasova A, Tiguntseva E, et al. Halide-perovskite resonant nanophotonics[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7: 1800784.
133. Zhang Q, Ha ST, Liu X, et al. Room-temperature near-infrared high-q perovskite whispering-gallery

- planar nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 5995-6001.
134. Liao Q, Hu K, Zhang H, et al. Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 3405-3410.
135. Liu X, Niu L, Wu C, et al. Periodic organic-inorganic halide perovskite microplatelet arrays on silicon substrates for room-temperature lasing[J]. *Advanced Science*, 2016, 3: 1600137.
136. Wang K, Sun S, Zhang C, et al. Whispering-gallery-mode based $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microrod lasers with high quality factors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1: 477-481.
137. Li G, Che T, Ji X, et al. Record-low-threshold lasers based on atomically smooth triangular nanoplatelet perovskite[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1805553.
138. Zhizhchenko A, Syubaev S, Berestennikov A, et al. Single-mode lasing from imprinted halide-perovskite microdisks[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 4140-4147.
139. Guo P, Hossain MK, Shen X, et al. Room-temperature red-green-blue whispering-gallery mode lasing and white-light emission from cesium lead halide perovskite (CsPbX_3 , X=Cl, Br, I) microstructures[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1700993.
140. Sutherland BR, Hoogland S, Adachi MM, et al. Conformal organohalide perovskites enable lasing on spherical resonators[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 10947-10952.
141. Tang B, Dong H, Sun L, et al. Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 10681-10688.
142. Zhou B, Dong H, Jiang M, et al. Single-mode lasing and 3D confinement from perovskite micro-cubic cavity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 11740-11748.
143. Xu Y, Chen Q, Zhang C, et al. Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 3761-3768.
144. Kurahashi N, Nguyen V-C, Sasaki F, et al. Whispering gallery mode lasing in lead halide perovskite crystals grown in microcapillary[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113: 011107.
145. Chen S, Roh K, Lee J, et al. A photonic crystal laser from solution based organo-lead iodide perovskite thin films[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 3959-3967.
146. Schünemann S, Brittan S, Chen K, et al. Halide perovskite 3D photonic crystals for distributed feedback lasers[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4: 2522-2528.
147. Wang S, Wang XY, Li B, et al. Unusual scaling laws for plasmonic nanolasers beyond the diffraction limit[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1889.
148. Li YJ, Lv Y, Zou CL, et al. Output coupling of perovskite lasers from embedded nanoscale plasmonic waveguides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 2122-2125.
149. Yu H, Ren K, Wu Q, et al. Organic-inorganic perovskite plasmonic nanowire lasers with a low threshold and a good thermal stability[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 19536-19540.
150. Wang S, Fang J, Zhang C, et al. Maskless fabrication of aluminum nanoparticles for plasmonic enhancement of lead halide perovskite lasers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1700529.
151. Chen Y, Yu M, Ye S, et al. All-inorganic CsPbBr_3 perovskite quantum dots embedded in dual-mesoporous silica with moisture resistance for two-photon-pumped plasmonic nanolasers[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 6704-6711.
152. Shang Q, Zhang S, Liu Z, et al. Surface plasmon enhanced strong exciton-photon coupling in hybrid

- inorganic-organic perovskite nanowires[J]. *Nano Letters*, 2018, 18: 3335-3343.
153. Imamog̃lu A, Ram RJ, Pau S, et al. Nonequilibrium condensates and lasers without inversion_ exciton-polariton lasers[J]. *Physical Review A*, 1996, 53: 4250-4253.
154. Su R, Diederichs C, Wang J, et al. Room-temperature polariton lasing in all-inorganic perovskite nanoplatelets[J]. *Nano Letters*, 2017, 17: 3982-3988.
155. Du W, Zhang S, Shi J, et al. Strong exciton-photon coupling and lasing behavior in all-inorganic CsPbBr₃ micro/nanowire Fabry-Pérot cavity[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5: 2051-2059.
156. Sheik-Bahae M, Said AA, Wei T-H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26: 760-769.
157. Zheng X, Chen R, Shi G, et al. Characterization of nonlinear properties of black phosphorus nanoplatelets with femtosecond pulsed z-scan measurements[J]. *Optics Letters*, 2015, 40: 3480-3483.
158. Ortner G, Schwab M, Bayer M, et al. Temperature dependence of the excitonic band gap in In_xGa_{1-x}As/GaAs self-assembled quantum dots[J]. *Physical Review B*, 2005, 72.
159. O'donnell KP, Chen X Temperature dependence of semiconductor band gaps[J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 58: 2924-2926.
160. Bludau W, Onton A, Heinke W Temperature dependence of the band gap of silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45: 1846-1848.
161. Panish MB, Casey HC Temperature dependence of the energy gap in GaAs and GaP[J]. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40: 163-167.
162. Varshni YP Temperature dependence of the energy gap in semiconductors[J]. *Physica*, 1967, 34: 149-154.
163. Cardona M Electron-phonon interaction in tetrahedral semiconductors[J]. *Solid State Communications*, 2005, 133: 3-18.
164. Wright AD, Verdi C, Milot RL, et al. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11755.
165. Wei K, Xu Z, Chen R, et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots[J]. *Optics Letters*, 2016, 41: 3821-3824.
166. Han Q, Wu W, Liu W, et al. Temperature-dependent photoluminescence of CsPbX₃ nanocrystal films[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 198: 350-356.
167. Wu K, Bera A, Ma C, et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 22476-22481.
168. Swarnkar A, Chulliyil R, Ravi VK, et al. Colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: Luminescence beyond traditional quantum dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 15424-15428.
169. Diroll BT, Nedelcu G, Kovalenko MV, et al. High-temperature photoluminescence of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1606750.
170. Rudin S, Reinecke TL, Segall B Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors[J]. *Physical Review B*, 1990, 42: 11218-11231.

171. Saran R, Heuer-Jungemann A, Kanaras AG, et al. Giant bandgap renormalization and exciton-phonon scattering in perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017,5:1700231.
172. Zhang XB, Taliercio T, Kolliakos S, et al. Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, 13: 7053.
173. Lee J, Koteles ES, Vassell MO Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K[J]. *Physical Review B*, 1986, 33: 5512-5516.
174. Sun S, Salim T, Mathews N, et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 399-407.
175. Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M, et al. Room-temperature stimulated emission of excitons in ZnO/(Mg, Zn) O superlattices[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77: 2204-2206.
176. Kazes M, Oron D, Shweky I, et al. Temperature dependence of optical gain in CdSe/ZnS quantum rods[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 7898-7905.
177. Coleman JJ, Young JD, Garg A Semiconductor quantum dot laser: A tutorial[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2011, 29: 499-510.
178. Dantus M, Rosker MJ, Zewail AH Real-time femtosecond probing of “transition states” in chemical reactions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1987, 87:2395-2397.
179. Ning CZ Semiconductor nanolasers[J]. *Physica Status Solidi B*, 2010, 247: 774-788.
180. Mcmeekin DP, Sadoughi G, Rehman W, et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells[J]. *Science*, 2016, 351: 151-155.
181. Tan ZK, Moghaddam RS, Lai ML, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 687-692.
182. Du W, Zhang S, Wu Z, et al. Unveiling lasing mechanism in CsPbBr₃ microsphere cavities[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 3145-3153.
183. Ha ST, Liu X, Zhang Q, et al. Synthesis of organic-inorganic lead halide perovskite nanoplatelets: Towards high-performance perovskite solar cells and optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2: 838-844.
184. Wang S, Wang K, Gu Z, et al. Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite microrods for high-quality microlasers and photodetectors[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1700023.
185. Han Y, Meyer S, Dkhissi Y, et al. Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 8139-8147.
186. Kulbak M, Cahen D, Hodes G How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr₃ cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 2452-2456.
187. Zhang X, Xu B, Zhang J, et al. All-inorganic perovskite nanocrystals for high-efficiency light emitting diodes: Dual-phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 4595-4600.
188. Hu Z, Liu Z, Bian Y, et al. Robust cesium lead halide perovskite microcubes for frequency upconversion lasing[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1700419.

189. Li J, Yuan X, Jing P, et al. Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 78311-78316.
190. Zhang D, Eaton SW, Yu Y, et al. Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 9230-9233.
191. Liu Z, Yang J, Du J, et al. Robust subwavelength single-mode perovskite nanocuboid laser[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 5923-5931.
192. Liu W, Xing J, Zhao J, et al. Giant two-photon absorption and its saturation in 2D organic-inorganic perovskite[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1601045.
193. Grantwalters, Sutherland BR, Hoogland S, et al. Two-photon absorption in organometallic bromide perovskites[J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 9340-9346.
194. Shaklee KL, Leheny RF Direct determination of optical gain in semiconductor crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 18: 475-477.
195. Aceves R, Babin V, Flore MB, et al. Spectroscopy of CsPbBr₃ quantum dots in CsBr:Pb crystals[J]. *Journal of Luminescence*, 2001, 93: 27-41.
196. Moreels I, Raino G, Gomes R, et al. Nearly temperature-independent threshold for amplified spontaneous emission in colloidal CdSe/CdS quantum dot-in-rods[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: OP231-235.
197. Asryan LV, Luryi S Temperature-insensitive semiconductor quantum dot laser[J]. *Solid-State Electronics*, 2003, 47: 205-212.
198. Fu J, Xu Q, Han G, et al. Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1300.
199. Feneberg M, Osterburg S, Lange K, et al. Band gap renormalization and burstein-moss effect in silicon- and germanium-doped wurtzite GaN up to 10^{20} cm⁻³[J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 075203.
200. Schlaus AP, Spencer MS, Miyata K, et al. How lasing happens in CsPbBr₃ perovskite nanowires[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 265.
201. Gu Z, Wang K, Sun W, et al. Two-photon pumped CH₃NH₃PbBr₃ perovskite microwire lasers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4: 472-479.
202. Yu JH, Kwon S-H, Petrášek Z, et al. High-resolution three-photon biomedical imaging using doped ZnS nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 359-366.
203. Wang Y, Ta VD, Gao Y, et al. Stimulated emission and lasing from CdSe/CdS/ZnS core-multi-shell quantum dots by simultaneous three-photon absorption[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 2954-2961.
204. Zheng Q, Zhu H, Chen S-C, et al. Frequency-upconverted stimulated emission by simultaneous five-photon absorption[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7: 234-239.
205. Yang B, Mao X, Yang S, et al. Low threshold two-photon-pumped amplified spontaneous emission in CH₃NH₃PbBr₃ microdisks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 19587-19592.
206. Vahala KJ Optical microcavities[J]. *Nature*, 2003, 424.
207. Khajavikhan M, Simic A, Katz M, et al. Thresholdless nanoscale coaxial lasers[J]. *Nature*, 2012, 482: 204-207.

208. Jin S, Demarco E, Pellin MJ, et al. Distance-engineered plasmon-enhanced light harvesting in CdSe quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4: 3527-3533.
209. Dong Y, Gu Y, Zou Y, et al. Improving all-inorganic perovskite photodetectors by preferred orientation and plasmonic effect[J]. *Small*, 2016, 12: 5622-5632.
210. Yang J, Liu Z, Hu Z, et al. Enhanced single-mode lasers of all-inorganic perovskite nanocube by localized surface plasmonic effect from Au nanoparticles[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 208: 402-407.
211. Pan L, Bogy DB Data storage: Heat-assisted magnetic recording[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3: 189-190.
212. Swarnkar A, Marshall AR, Sanhira EM, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354: 92-95.
213. Tang X, Hu Z, Chen W, et al. Room temperature single-photon emission and lasing for all-inorganic colloidal perovskite quantum dots[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 462-468.
214. Kovalenko MV, Protesescu L, Bodnarchuk MI Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Science*, 2017, 358: 745-750.
215. Dang C, Lee J, Breen C, et al. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7: 335-339.
216. Guzelturk B, Kelestemur Y, Gungor K, et al. Stable and low-threshold optical gain in CdSe/CdS quantum dots: An all-colloidal frequency up-converted laser[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 2741-2746.
217. Klimov VI, Mikhailovsky AA, Xu S, et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots[J]. *Science*, 2000, 290: 314-317.
218. Grivas C, Li C, Andreakou P, et al. Single-mode tunable laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2376.
219. Snee PT, Chan Y, Nocera DG, et al. Whispering-gallery-mode lasing from a semiconductor nanocrystal_microsphere resonator composite[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1131-1136.
220. Ratnesh RK, Mehata MS Investigation of biocompatible and protein sensitive highly luminescent quantum dots/nanocrystals of CdSe, CdSe/ZnS and CdSe/CdS[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 179: 201-210.
221. Selvan ST, Tan TT, Ying JY Robust, non-cytotoxic, silica-coated CdSe quantum dots with efficient photoluminescence[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1620-1625.
222. Jun S, Lee J, Jang E Highly luminescent and photostable quantum dot-silica monolith and its application to light-emitting diode[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 1472-1477.
223. Huang S, Li Z, Kong L, et al. Enhancing the stability of CH₃NH₃PbBr₃ quantum dots by embedding in silica spheres derived from tetramethyl orthosilicate in "waterless" toluene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 5749-5752.
224. Liu Z, Hu Z, Shi T, et al. Stable and enhanced frequency up-converted lasing from CsPbBr₃ quantum dots embedded in silica sphere[J]. *Optics Express*, 2019, 27: 9459-9466.
225. Hu Z, Liu Z, Bian Y, et al. Enhanced two-photon-pumped emission from in situ synthesized nonblinking CsPbBr₃/SiO₂ nanocrystals with excellent stability[J]. *Advanced Optical Materials*,

- 2018, 6: 1700997.
226. Liu K, Li N, Sadana DK, et al. Integrated nanocavity plasmon light sources for on-chip optical interconnects[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3: 233-242.
227. Cai W, Zhu B-C, Gao X-M, et al. On-chip optical interconnect using visible light[J]. *Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering*, 2017, 18: 1288-1294.
228. Roelkens G, Liu L, Liang D, et al. III-V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4: 751-779.
229. Ji X, Barbosa FaS, Roberts SP, et al. Ultra-low-loss on-chip resonators with sub-milliwatt parametric oscillation threshold[J]. *Optica*, 2017, 4: 619.
230. Haurylau M, Chen G, Chen H, et al. On-chip optical interconnect roadmap: Challenges and critical directions[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2006, 12: 1699-1705.
231. Chen G, Chen H, Haurylau M, et al. Predictions of CMOS compatible on-chip optical interconnect[J]. *Integration*, 2007, 40: 434-446.
232. Chen R, Tran T-TD, Ng KW, et al. Nanolasers grown on silicon[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5: 170-175.
233. Miller D Device requirements for optical interconnects to silicon chips[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2009, 97: 1166-1185.
234. Wirths S, Geiger R, Von Den Driesch N, et al. Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9: 88-92.
235. Wang Z, Tian B, Pantouvaki M, et al. Room-temperature inp distributed feedback laser array directly grown on silicon[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9: 837-842.
236. Matsuzaki R, Soma H, Fukuoka K, et al. Purely excitonic lasing in ZnO microcrystals: Temperature-induced transition between exciton-exciton and exciton-electron scattering[J]. *Physical Review B*, 2017, 96.
237. Alex V, Finkbeiner S, Weber J Temperature dependence of the indirect energy gap in crystalline silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79: 6943-6946.
238. Wang K-H, Wu L, Li L, et al. Large-scale synthesis of highly luminescent perovskite-related CsPb₂Br₅ nanoplatelets and their fast anion exchange[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 8328-8332.
239. Tang X, Hu Z, Yuan W, et al. Perovskite CsPb₂Br₅ microplate laser with enhanced stability and tunable properties[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1600788.
240. Zhang X, Jin Z, Zhang J, et al. All-ambient processed binary CsPbBr₃- CsPb₂Br₅ perovskites with synergistic enhancement for high-efficiency Cs-Pb-Br-based solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 7145-7154.
241. Qin C, Matsushima T, Sandanayaka ASD, et al. Centrifugal-coated quasi-two-dimensional perovskite CsPb₂Br₅ films for efficient and stable light-emitting diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8: 5415-5421.
242. Tong G, Li H, Li D, et al. Dual-phase CsPbBr₃- CsPb₂Br₅ perovskite thin films via vapor deposition for high-performance rigid and flexible photodetectors[J]. *Small*, 2018, 14.
243. Xiao Z, Meng W, Wang J, et al. Searching for promising new perovskite-based photovoltaic

- absorbers: The importance of electronic dimensionality[J]. *Materials Horizons*, 2017, 4: 206-216.
244. Schliehe C, Juarez BH, Pelletier M, et al. Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment[J]. *Science*, 2010, 329: 550-553.
245. Ithurria S, Tessier MD, Mahler B, et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 936-941.
246. Suarez I, Juarez-Perez EJ, Bisquert J, et al. Polymer/perovskite amplifying waveguides for active hybrid silicon photonics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 6157-6162.
247. Yang H, Zhang Y, Pan J, et al. Room-temperature engineering of all-inorganic perovskite nanocrystals with different dimensionalities[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 8978-8982.

致谢

五年时光稍纵即逝，在博士论文完成之际，在这里，我要对陪我一路走来的老师们和同学们致以深深的感谢。

首先，衷心感谢我的导师冷雨欣研究员和杜鹃研究员在学习和生活上对我的悉心培养。感谢两位老师，是他们让我明确了目标，指引了我前进的方向。冷老师生活上待人和蔼、温文尔雅，令人如沐春风，科研工作上治学严谨、以身作则、学识渊博、思维敏锐，经常冒出新的 idea，让人豁然开朗，不得不叹：导师就是导师。作为实验室主任，在繁重的行政事务之外，冷老师仍不忘科研，经常到实验室和我们交流和指导。犹记得和他一起出差的那一次，都已深夜凌晨了，他还在桌前给学生修改论文，我们的每一点进步都凝聚着冷老师的心血。在此，我要说一声，冷老师您辛苦了，要多注意休息。

感谢杜老师，是她领我进入微纳激光领域的大门，**Small is different**。杜老师生活上就像大姐姐，和我们毫无代沟，和我们一起讨论吃的，一起八卦，对我们照顾有加，虽然严肃起来也挺吓人，哈哈。科研上，杜老师见解独到，总能抓住问题的重点，思维活跃，总有新的想法，对研究方向把控准确，工作高效、热情。还记得我的第一篇论文，临近春节，为了尽快发表，在过年期间还在改稿，道路是曲折的，结果是美好的，几易其稿，最终被一区期刊接受。此外，杜老师还鼓励我们积极投稿，参加会议，进行学术交流，既获取最新知识又锻炼了自我。能够遇到冷老师和杜老师这么为学生着想，这么 nice 的老师，是我的幸运，不仅在科研上指导，还在为人处世上教会了我很多，感谢两位老师。

感谢李儒新院士对我的工作的关心和指导。是他让我有机会参与大科学装置，锻炼了实验技能，为以后的工作，打下了基础。李老师平易近人、学识渊博、勇于担当的品质让我钦佩。

犹记得第一次到浦东实验室，光秃秃的实验平台，和一群师兄一起，带着防毒面罩，拿着纱布、酒精、丙酮在清洗光学平台上的油污，接水的、清洗的，干的不亦乐乎。在这里，我要感谢刘彦祺高级工程师，是他在浦东实验室教会了我基本的光学实验技能，不仅教会我如何调，为何这么调，还引导我主动思考，将书本上的理论与实验相结合，加深印象，感谢刘哥毫无保留的教导，在一起搭建

光路的日子，让我受益良多。感谢陆俊师兄，也教会了我很多技能。在浦东实验室初期搭建的日子里，咱们仨相依为伴，除了在实验室搭建光路外，办公就在楼道或上科大图书馆里，后来有了一间小房子，终于有办公室啦，和后端的小伙伴们挤在一条长桌子上，连椅子都是刘哥现买的折叠椅，而刘哥为保障实验安全，还是时常在一楼楼道里办公。到了夏天，那蚊子，每个都被喂得饱饱的。虽然条件有限，但我们依然乐在其中，实验室内“风在吼，绿光在咆哮”，调光，供光，一声“光偏了”，来吧，调。后来，帅哥（李帅师兄）的加入，浦东“三人行”，变为浦东“四人组”，浦东人气渐旺。感谢这一年多的锻炼，让我成长。再次感谢刘哥、陆俊师兄和李帅师兄的指导和帮助。

感谢浦东的小伙伴甘泽彪师兄，李文启师兄、郭振、唐云海、陈凌如、刘柯阳、刘星延、姚波、张晓波的陪伴，在 5PW 建设中一起成长，一起体验深夜加班的乐趣。

感谢重庆大学唐孝生教授、胡志萍师姐、杨洁同学的大力支持，在我们通力合作的日子里，互相帮助，互通有无，共同进步。希望以后的日子合作愉快，更上一层楼。

感谢上海科技大学刘伟民教授在实验技术上的支持。

感谢课题组的王乘副研究员、许毅副研究员、陆效明副研究员、李妍妍副研究员、彭宇杰副研究员在工作中给予的帮助。感谢张宗昕师兄、郭晓杨师兄、邹晓师姐、黎文开师兄、韩冬佳师姐、陈俊驰师兄、王新亮师兄、吴分翔师兄。感谢课题组王雪培师姐和邢昕同学在工作上的帮助。感谢课题组黄志远、於林鹏、赵睿睿、李春、苏鸿鹏、王朋飞、赵钰、陈逸飞、吕欣林、邵蓓捷、白培乐、胡家兵等同学的帮助。感谢我们小组张泽宇师兄、施童超师弟、贾婷媛师妹、熊谦师弟、赵琼琼师妹的鼎力支持和帮助，愉快工作，快乐多多。

感谢实验室江云华高级工程师、陈慧娜老师、杨彦丽老师、丁发荣老师等在工作上的帮助。

感谢研究生部的丁虹老师、金黎慧老师、李冰欧老师等在我的论文答辩上给予的帮助。

感谢在上科大一年里认识的小伙伴周杨林、谭远鑫、郭昭、李超、刘争明等同学。

最后，我要深深地感谢我的父母和弟弟。感谢父母的培养与支持，从小到大，

父母都鼓励我走出去，去看看外面的世界，对于我的选择，无条件支持，感谢他们的理解与奉献。感谢弟弟，每次回家，一声“哥”，让我心里暖暖的，兄弟齐心，加油，小弟。

2019年4月

作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

刘征征, 男, 汉族, 1991年3月1日出生于山东省临沂市。

2010年09月~2014年07月, 山东师范大学 物理与电子科学学院 应用物理学
获得工学学士学位

2014年09月~2015年06月, 中科院上海分院代培

2015年07月~2019年06月, 中国科学院上海光学精密机械研究所 强场激光物
理国家重点实验室, 攻读光学博士学位

已发表论文:

期刊论文:

1. **Liu Z**, Yang J, Du J, Hu Z, Shi T, Zhang Z, Liu Y, Tang X, Leng Y, Li R, Robust Subwavelength Single-Mode Perovskite Nanocuboid Laser. ACS Nano[J], 2018, 12(6): 5923-5931.
2. **Liu Z**, Hu Z, Shi T, Du J, Yang J, Zhang Z, Tang X, Leng Y, Stable and Enhanced Frequency Up-converted Lasing from CsPbBr₃ Quantum Dots Embedded in Silica Sphere. Optics Express[J], 2019, 27(7): 9459-9466.
3. Yang J, **Liu Z**, Zeng F, Pi M, Shi T, Bian Y, Tang X, Du J, Liu W, Leng Y, High-quality Single-mode Lasers Based on Zero-dimensional Cesium Lead Halide Perovskites. Solar RRL[J], 2019, accepted. (共一)
4. Yang J, **Liu Z**, Hu Z, Zeng F, Zhang Z, Yao Y, Yao Z, Tang X, Du J, Zang Z, Pi M, Liu L, Leng Y, Enhanced Single-mode Lasers of All-inorganic Perovskite Nanocube by Localized Surface Plasmonic Effect from Au Nanoparticles. Journal of Luminescence[J], 2019, 208: 402-407. (共一)
5. Hu Z, **Liu Z**, Bian Y, Li S, Tang X, Du J, Zang Z, Zhou M, Hu W, Tian Y, Leng Y, Enhanced Two-Photon-Pumped Emission from In Situ Synthesized Nonblinking CsPbBr₃/SiO₂ Nanocrystals with Excellent Stability. Advanced Optical Materials[J], 2018, 6(3): 1700997. (共一)
6. Hu Z, **Liu Z**, Bian Y, Liu D, Tang X, Hu W, Zang Z, Zhou M, Sun L, Tang J, Li Y, Du J, Leng Y, Robust Cesium Lead Halide Perovskite Microcubes for Frequency

- Upconversion Lasing. *Advanced Optical Materials*[J], 2017, 5(22): 1700419. (共一)
7. Shi T, **Liu Z**, Miyatake T, Tamiaki H, Kobayashi T, Zhang Z, Du J, Leng Y, Ultrafast Dynamics of Multi-exciton State Coupled to Coherent Vibration in Zinc Chlorin Aggregates for Artificial Photosynthesis. *Optics Express*[J], 2017, 25(24): 29667-29675.
 8. 陆俊, 刘征征, 刘彦祺, 许毅, 冷雨欣, 突发运行模式下的飞秒碟片再生放大器, *中国激光*, 2017, 44 (5): 0501008.
 9. Tang X, Chen W, **Liu Z**, Du J, Yao Z, Huang Y, Chen C, Yang Z, Shi T, Hu W, Zang Z, Chen Y, Leng Y, Ultrathin, Core-Shell Structured SiO₂ Coated Mn²⁺-Doped Perovskite Quantum Dots for Bright White Light-Emitting Diodes. *Small*, 2019, 15(19), 1900484.
 10. Wang W, Yue W, **Liu Z**, Shi T, Du J, Leng Y, Wei R, Ye Y, Liu C, Liu X, Qiu J, Ultrafast Nonlinear Optical Response in Plasmonic 2D Molybdenum Oxide Nanosheets for Mode-Locked Pulse Generation. *Advanced Optical Materials*[J], 2018, 6(17), 1700948.
 11. Yan D, Shi T, Zang Z, Zhou T, **Liu Z**, Zhang Z, Juan D, Leng Y, Tang X, Ultrastable CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot and Their Enhanced Amplified Spontaneous Emission by Surface Ligand Modification, *Small*[J], 2019, <https://doi.org/10.1002/sml.201901173>.
 12. Ye Y, Xian Y, Cai J, Lu K, **Liu Z**, Shi T, Du J, Leng Y, Wei R, Wang W, Liu X, Bi G, Qiu J, Linear and Nonlinear Optical Properties of Few-Layer Exfoliated SnSe Nanosheets. *Advanced Optical Materials*[J], 2019, 7(5): 1800579.
 13. Yu L, Xu Y, Liu Y, Li Y, Li S, **Liu Z**, Li W, Wu F, Yang X, Yang Y, Wang C, Lu X, Leng Y, Li R, Xu Z, High-contrast Front End Based on Cascaded XPWG and Femtosecond OPA for 10-PW-level Ti:sapphire Laser. *Optics Express*[J], 2018, 26(3), 2625-2633.
 14. Li S, Wang C, Liu Y, Xu Y, **Liu Z**, Lu J, Li Y, Liu X, Li Z, Leng Y, Li R, Dispersion Management of the SULF Front End. *Quantum Electronics*[J], 2017, 47(3): 179-183.
 15. Lu J, Zou X, Li C, Li W, **Liu Z**, Liu Y, Leng Y, Picosecond Pulse Generation in A Mono-layer MoS₂ Mode-locked Ytterbium-doped Thin Disk Laser. *Chinese Optics Letters*[J], 2017, 15(4), 041401.

16. Huang Z, Wang D, Dai Y, Li Y, Guo X, Li W, Chen Y, Lu J, **Liu Z**, Zhao R, Leng Y, Design of Intense 1.5-cycle Pulses Generation at 3.6 μm Through A Pressure Gradient Hollow-core Fiber. *Optics Express*[J], 2016, 24(9): 9280-9287.
17. Lu J, Huang Z, Wang D, Xu Y, Liu Y, Guo X, Li W, Wu F, **Liu Z**, Leng Y, Nonlinear Compression of Picosecond Chirped Pulse from Thin-disk. *Chinese Physics B*[J], 2016, 25(12): 124207.
18. Gan Z, Yu L, Li S, Wang C, Liang X, Liu Y, Li W, Guo Z, Fan Z, Yuan X, Xu L, **Liu Z**, Xu Y, Lu J, Lu H, Yin D, Leng Y, Li R, Xu Z, 200 J High Efficiency Ti:sapphire Chirped Pulse Amplifier Pumped by Temporal Dual-pulse. *Optics Express*[J], 2017, 25(5), 5169-5178.

会议文章:

1. **Liu Z**, Hu Z, Tang X, Du J, Leng Y, Enhancing the Stability and Emission of CsPbBr₃ Quantum Dots by Embedding in Silica Spheres. CLEO Pacific Rim Conference, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2018), paper Th2H.5.
2. **Liu Z**, Hu Z, Shi T, Zhang Z, Xing X, Tang X, Du J, Leng Y, Tunable Amplified Spontaneous Emission and Lasing from All-inorganic Perovskite Nanocube. CLEO Pacific Rim Conference, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2018), paper Th1H.1.
3. Shi T, Du J, **Liu Z**, Zhang Z, Leng Y, Miyatake T, Tamiaki H, Kobayashi T, Ultrafast Dynamics and Coherent Vibrations in Zinc Chlorin Aggregates. CLEO Pacific Rim Conference, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2018), paper Th1B.5.
4. Du J, Hu Z, **Liu Z**, Tang X, Leng Y, Stable Lasing from Perovskite CsPb₂Br₅ Microplate. Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2017), paper SM2K.2.
5. Du J, **Liu Z**, Leng Y, Hu Z, Tang X, Zhou M, Kobayashi T, A New Class of All-Inorganic Perovskite Microplate for Lasing. Nonlinear Optics, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2017), paper NW4A.18.

参加的研究项目及获奖情况:

1. 2018-2019 学年 中国科学院院长优秀奖
2. 2018-2019 学年上海光机所优秀研究生奖学金一等奖 (“闽能优秀学生奖学金”)

3. 2018-2019 学年 国科大 “三好学生”
4. 2017-2018 学年 国科大 “三好学生”
5. 2016-2017 学年 国科大 “三好学生”
6. 2015 年-2016 年，参加 5.4 PW/24 fs 激光脉冲输出的上海超强超短激光装置（SULF）前端系统的搭建。