



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

钙钛矿纳米材料的光学性质调控

作者姓名: 陈杰

指导教师: 裘晓辉 研究员 国家纳米科学中心

指导教师: 刘新风 研究员 国家纳米科学中心

学位类别: 理学博士

学科专业: 纳米科学与技术

培养单位: 国家纳米科学中心

2019年5月

Manipulate Optical Properties of Perovskite Nanomaterials

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

By

Jie Chen

Supervisor
: Professor Xiaohui Qiu
: Professor Xinfeng Liu

The National Center for Nanoscience and Technology

May 2019

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：

日 期：

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：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘 要

近几年的时间，钙钛矿材料被广泛研究并取得了巨大的进展。对于有机无机复合钙钛矿材料，在宽光谱范围内具有高的吸收系数、高的浅能级缺陷容忍度、长的载流子扩散距离、高的载流子迁移率以及器件制备工艺简单、形貌调控方便等优点，在太阳能电池、光探测器等光捕获器件方面有巨大的应用潜力。而对于全无机钙钛矿纳米材料，由于量子产率高（可以接近 100%）、发光波长可以进行调控、制备工艺简单以及增益系数高等优点，在发光二极管、微型激光器等光发射器件以及量子通讯等方面有着重要的意义。

在本文中，我们通过稳态荧光光谱、时间分辨荧光光谱等手段，对于钙钛矿纳米材料的增益特性以及等离子体纳米腔结构对钙钛矿纳米材料激子性质的调控方面进行了研究。主要内容如下：

(1) 我们使用 CVD 的方法制备了 CsPbBr₃ 纳米线，通过 TEM 证明了纳米线的单晶结构。我们使用干法转移的方法把 CsPbBr₃ 纳米线转移到银薄膜衬底上，制备了等离子体纳米线激光器件，并测量了这种微型激光器的发光特性。室温条件下，使用飞秒光泵浦实现了等离子体纳米线激光，这种基于 CsPbBr₃ 纳米线的等离子体激光纳米线激光阈值受纳米线长度的影响。在等离子体纳米线激光器件中，随着纳米线长度的增加，损耗会极大增长，因此等离子体纳米线激光的阈值也会增加。我们在约为 3 微米长的纳米线中实现最小阈值的激光，约为 6.5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。通过时间分辨荧光光谱研究表明，在我们制作的等离子体纳米线激光器件中有着强限域效应， Purcell 因子最大约为 6.14，通过 FDTD 模拟，进一步证实了在薄的等离子体器件中有着更强的光学限域效应。研究了等离子体纳米线激光的偏振特性，与光学模式的纳米线激光偏振模式不同，等离子体纳米线激光偏振为 TM 模式，而光学模式的纳米线激光偏振为 TE 模式，与理论上等离子体激光是光耦合到 SPP 中实现放大结果一致。

(2) 我们使用旋涂的方法制备了基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离子体纳米腔结构。测量了在纳米腔结构上的光谱和不在纳米腔结构上的光谱。通过理论的分析 and 实验的证明，我们确定在纳米腔结构上实现了 CsPbBr₃ 纳米片的双激子辐射。

通过 CsPbBr₃ 纳米片溶液中的荧光、CsPbBr₃ 纳米片的 EDX、TEM、XRD 确定了 CsPbBr₃ 纳米片具有高的晶体质量。AFM 数据显示，CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应，通过变温荧光的测量拟合了 CsPbBr₃ 纳米片激子结合能为 120 meV，进一步证明了我们使用的 CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应。在等离子激元纳米腔结构中，通过荧光光谱，变功率荧光光谱和荧光寿命的方法，证明了在我们制备的等离子激元纳米腔结构中 CsPbBr₃ 纳米片实现了双激子辐射。

(3) 我们对基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离子激元纳米腔结构产生双激子辐射的低阈值进行了分析。通过使用不同偏振泵浦光测量双激子的偏振特性，我们确定了等离子激元模式对双激子产生有重要作用。测量散射光谱显示，通过 Fano 线型的拟合以及 FDTD 模拟确定了金属纳米结构的等离子激元与 CsPbBr₃ 纳米片会发生非线性 Fano 共振过程。使用飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr₃ 纳米片，同样实现了双激子辐射。分析了在金属纳米结构中双激子产生的阈值，对比飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr₃ 纳米片实现双激子辐射的阈值，在纳米腔结构中阈值降低了 6 个数量级，通过 Fano 共振模型分析，共振能量传递使得激子-双激子的吸收截面极大的增加，从而在低粒子占据数的情况下实现双激子辐射。

关键词：钙钛矿，纳米片，双激子，等离子激元，激光

Abstract

Perovskite materials have attracted much attention in the field of optoelectronic materials due to their high absorption efficiency, low defect density of states, high carrier mobility and adjustable direct bandgap. They have potential applications in solar cells and light emitting diodes. At the same time, the preparation process is simple and the morphology is easy to control. Perovskite material itself is a very ideal laser gain medium.

In recent years, perovskite materials have been widely studied and made great progress. For organic-inorganic Perovskite materials, it has many advantages, such as high absorption coefficient, high tolerance of shallow level defects, long carrier diffusion distance and high carrier mobility in wide spectral range. It has great application potential in photo-capture devices such as solar cells and photodetectors. For all inorganic perovskite nanomaterials, due to their high quantum yield (up to 100%), adjustable light-emitting wavelength, simple preparation process and high gain coefficient, they are of great significance in light emitting diodes, micro-lasers and quantum communication.

In this paper, we studied the gain characteristics of perovskite nanomaterials and the control of exciton properties of perovskite nanomaterials by means of steady-state fluorescence spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy. The main contents are as follows:

(1) CsPbBr₃ nanowires were prepared by CVD method. The single crystal structure of the nanowires was proved by TEM. The CsPbBr₃ nanowires were transferred onto silver thin film substrates by dry transfer method. The plasmon nanowires laser device was fabricated and the luminescence characteristics of the laser were measured. Plasmon nanowire laser is realized with femtosecond optical pumping in room temperature. The laser threshold of plasmon nanowire laser based on CsPbBr₃ nanowire is affected by the length of nanowire. In plasmon nanowire lasers, the loss will increase greatly with the increase of nanowire length, so the threshold of plasmon nanowire lasers will increase. We have achieved a minimum threshold of about 6.5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ in nanowires of about 3 μm length. The time-resolved fluorescence spectra show that there is a strong confinement effect in our plasmon nanowire laser devices with a

Purcell factor is about 6.14. FDTD simulation further confirms that there is a stronger optical confinement effect in thin plasmon nanowire laser devices. The polarization characteristics of plasmon nanowire lasers are studied. Different from the optical mode of nanowire lasers, the polarization of plasmon nanowire lasers is TM mode, while the optical mode of nanowire lasers is TE mode. The laser mode proved that the plasmon laser is light-coupled to SPP to achieve amplification.

(2) The CsPbBr₃ nanoplatelet-based plasmon nanocavity structure was prepared by spin-coating method. The spectra of on-cavity and off-cavity were measured. Through theoretical analysis and experimental proof, we determined that the biexciton radiation of CsPbBr₃ nanoplatelets was realized in the nanocavity structure. The high crystal quality of CsPbBr₃ nanoplatelets was determined by fluorescence of CsPbBr₃ nanoplatelets in solution, EDX, TEM and XRD of CsPbBr₃ nanoplatelets. The results of AFM show that CsPbBr₃ nanoplatelets have strong confinement effect in z direction. The exciton binding energy of CsPbBr₃ nanoplatelets is 120 meV fitted by temperature-dependent fluorescence measurements, which further proves that the CsPbBr₃ nanoplatelets have strong confinement effect in z direction. The biexciton radiation of CsPbBr₃ nanoplatelets in our prepared plasmon nanocavity structure was demonstrated by fluorescence spectra, power dependent fluorescence spectra and time resolved fluorescence methods.

(3) We have analyzed the low threshold of biexciton radiation generated by plasmon nanocavity structure based on CsPbBr₃ nanoplatelets. By measuring the polarization characteristics of biexcitons with different polarization pumping light, we determine that the plasmon mode plays an important role in the production of biexciton. The measured scattering spectra determined by Fano line fitting and FDTD simulation of Fano model show that the non-linear Fano resonance process between metal nanostructure and CsPbBr₃ nanoplatelets happened. Biexciton radiation is also realized by pumping CsPbBr₃ nanoplatelets off cavity with femtosecond amplifier laser. The threshold of biexciton generation in metal nanostructures is analyzed. Compared with the threshold of biexciton radiation in CsPbBr₃ nanoplatelets off cavity pumped by femtosecond amplifier laser, the threshold is reduced by six orders of magnitude in the nanocavity structure. Through Fano resonance model analysis, the absorption cross section of exciton-biexciton is greatly increased due to the resonance energy transfer,

which results in the situation of low exciton occupancy.

Key Words: Perovskite, Nanoplatelet, Biexciton, Plasmon, Laser

目录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 钙钛矿简介.....	1
1.2 钙钛矿材料的结构.....	1
1.3 钙钛矿带隙可调特点.....	3
1.4 钙钛矿缺陷容忍度特点.....	6
1.5 钙钛矿材料在 LED 中的应用.....	8
1.6 钙钛矿量子点单光子源.....	10
1.7 钙钛矿材料在激光中的应用.....	12
1.8 本论文研究目的及内容.....	24
第二章 钙钛矿等离子体纳米线激光	27
2.1 等离子体激光简介.....	27
2.2 等离子体纳米线激光器制备.....	30
2.3 等离子体纳米线激光的实现.....	32
2.4 等离子体纳米线激光 Purcell 因子.....	38
2.5 等离子体纳米线激光阈值.....	42
2.6 等离子体纳米线激光的偏振特性.....	47
2.7 本章小结.....	49
第三章 钙钛矿纳米片双激子	51
3.1 常见量子光源简介.....	51
3.2 单个量子点光学特性.....	55
3.3 CsPbBr ₃ 纳米片表征.....	60
3.4 样品的制备.....	65
3.5 CsPbBr ₃ 纳米片在纳米腔结构中产生双激子.....	68
3.6 双激子的光谱特征.....	72
3.7 本章小结.....	77
第四章 Fano 共振增强双激子辐射	79
4.1 Fano 共振简介.....	79
4.2 非线性 Fano 共振增强双激子.....	84
4.3 双激子阈值的降低.....	89

4.4 本章小结	96
第五章 总结与展望	99
参考文献.....	101
致 谢.....	113

第一章 绪论

1.1 钙钛矿简介

随着信息技术的发展,光电器件、发光器件给日常生活提供了非常大的便利,光电领域发生着快速的更新,包括智能手机、便携式生物检测设备、传感器、新能源等各个产业。早期的半导体材料主要集中于硅锗单晶材料,由于来源丰富,成为了半导体行业的重要支柱。随着对于性能要求的提高,多种半导体材料迅速发展,例如砷化镓、磷化铟、硫化镉等。近几年来,铅卤钙钛矿材料受益于长的扩散长度、较广的光吸收范围、高的电荷迁移率、以及高的吸收系数等特性,钙钛矿的发光特性和光电应用等被大量报道。有潜力成为下一代高效光伏器件。

钙钛矿材料是被俄国矿物学家 Lev Perovski 命名。最初钙钛矿指的是 CaTiO_3 矿石。之后人们将这种与 CaTiO_3 结构相似的材料统称钙钛矿结构,早期的研究者主要集中在氧化物型钙钛矿,研究的方向包括超导特性、铁电以及磁性方面。直到 2009 年, Kojima 课题组首次制备出了以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 为阳极材料的太阳能电池器件^[1]。2012 年 Mercuri G. Kanatzidi 课题组和 Henry J. Snaith 课题组使用固体空穴传输层替代液体电解质在光伏方面取得突破性进展^[2,3],使用 CsSnI_3 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 制备了高效率的太阳能电池,随之引发了钙钛矿太阳能电池的研究热潮,从而带动了钙钛矿材料的发展。近几年来,钙钛矿材料作为优异的半导体材料迅速吸引了光电领域的研究者,从 2009 年的十年时间,钙钛矿太阳能电池的效率从 3.8% 上升到 23.2%^[4]。2019 年钙钛矿材料发光器件的量子效率可以达到 21.6%^[5],并且具备光谱可调、色度高、制备工艺简单等优点。作为下一代的发光器件,虽然现在氮化物作为发光二极管具有非常明显的优点,但由于制备工艺的复杂、价格昂贵等明显的缺点,寻找其替代品是重要的研究内容。例如 III-V 族半导体有机发光二极管和胶体量子点发光二极管,但他们也有着各自的缺点,例如有机发光二极管发光的纯度不高,而胶体量子点的表面缺陷浓度高等特点。而钙钛矿材料缺陷态密度非常低,发光纯度高,因此成为下一代发光器件的理想材料。

1.2 钙钛矿材料的结构

钙钛矿的结构可以通写为 ABX_3 。如下图 1-1 所示，其中 A 和 B 是两种不同的阳离子，A 离子位于四方体的顶点，可以是有机离子也可以是无机离子，常见的 A 离子包括甲胺离子、乙胺离子、铯离子等，B 离子位于结构的八面体中心，常见的 B 离子包括铅、锡、锆离子，X 是卤素离子，位于面心的位置，常见的卤素包括氯、溴、碘。

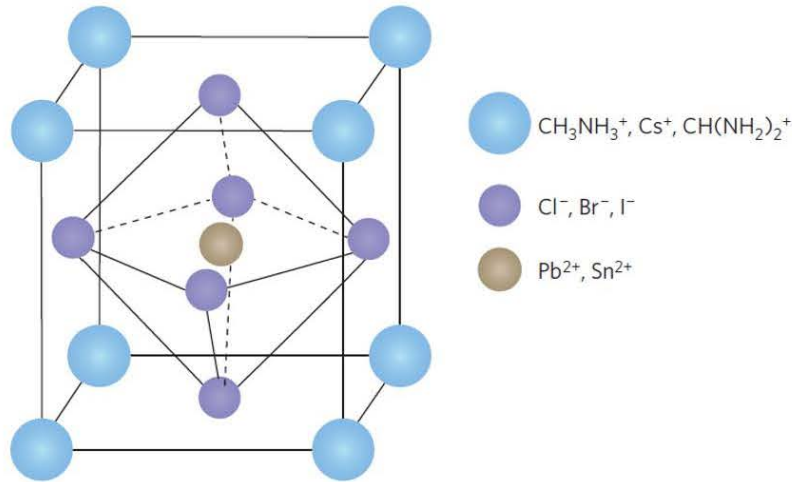


图 1.1 钙钛矿结构的通式结构是 ABX_3 ，常见的 A 组成离子包括 $CH_3NH_3^+$ 、 $CH(NH_2)_2^+$ 、 Cs^+ ，常见的 B 离子包括 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ，常见的 X 离子包括 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。

Figure 1.1 The general structure of perovskite is ABX_3 . Common A ions include $CH_3NH_3^+$ 、 $CH(NH_2)_2^+$ 、 Cs^+ . Common B ions include Pb^{2+} 、 Sn^{2+} , and common X ions include Cl^- 、 Br^- 、 I^- .

钙钛矿结构中，A、B、X 可以选择不同的材料，所以组成不同的钙钛矿种类，对于不同种类钙钛矿的结构，可以通过计算 Goldschmidt 容忍因子和八面体的 μ 因子来衡量。容忍因子 t 和八面体因子 μ 的计算公式如下^[6,7]：

$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad \dots\dots (1.1)$$

$$\mu = r_B / r_X \quad \dots\dots (1.2)$$

其中， r_A 、 r_B 和 r_X 分别代表钙钛矿结构 ABX_3 结构中相应离子的半径，到目前为止，几乎所有已知的钙钛矿 t 值都在 0.75~1.00 范围内。研究发现在 $0.8 < t < 0.9$ ， $0.4 < \mu < 0.9$ 时^[8,9]，钙钛矿材料通常为立方晶相钙钛矿结构， t 值变小，会形成四方晶相或斜方晶相。因此要选择合适的阴阳离子使 A、B、X 各离子的半径必须相匹配，使之形成钙钛矿结构。容忍因子除了受不同阳离子大小影响

外还受温度影响,温度的变化会导致阳离子的取向或流动性发生变化,从而发生相变。对于 3D 的 PbX_6 结构,只有甲胺基离子、甲脒基阳离子和铯离子可以满足稳定的结构,对于其他的更大的或更小的阳离子只能存在于低维的钙钛矿材料中 (0D, 1D, 2D)^[10]。例如,当 BA-离子作为有机阳离子时,钙钛矿的三维结构被长的有机链分开,边缘或者面部共享八面体,从而形成 2D 或近似 2D 结构,由于八面体结构和有机分子链有大的介电常数的差别,电子和空穴被限制在八面体结构中,并且由于库伦相互作用,这种 2D 的结构可以把激子限制在更小的范围内,因而这种结构有着几百毫电子伏的激子结合能。如图 2 所示,当 3D 的钙钛矿结构插入大的分子链时,八面体结构相互隔离,根据插入的分子链的数量,2D 结构可以分成 $n=1,2,3\dots$ 其中 n 的数量代表分子链中八面体的层数。

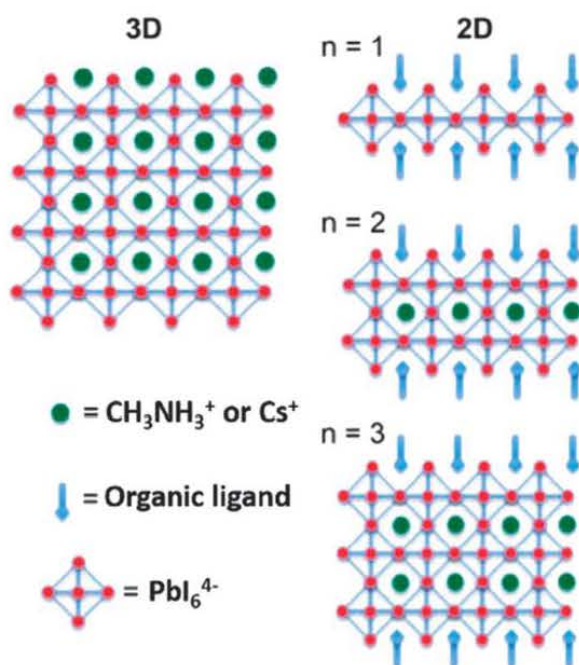


图 1.2 三维和 (准) 二维层状钙钛矿纳米结构示意图^[11]

Figure 1.2 Schematic representation of 3D and (quasi)-2D layered perovskite nanostructures

1.3 钙钛矿带隙可调特点

铅卤钙钛矿荧光的辐射有着很好的调谐特性,通过合成的方法,可以使用不同的 A 离子替换或者使用不同的卤素合成,这种可以选择的离子使钙钛矿材料有着可以选择的能带^{[12][13]},这种可任意选择的荧光辐射波长在发光器件中有重要意义。例如,对于 $MAPbX_3$ 材料,卤素原子从氯、溴到碘,他们的带隙分别为 3.11

eV, 2.3 eV 到 1.55 eV。对于 CsPbX_3 材料, 卤素原子从氯、溴到碘, 可以实现荧光波长分别为 410 纳米, 525 纳米以及 700 纳米, 能够实现整个可见波段的发光。通过第一性原理计算 MAPbI_3 材料, 导带底 (CBM) 来源于 Pb 原子的 p 轨道电子, 价带顶 (VBM) 来源于 Pb 原子的 s 轨道电子, 由于 Pb 的 s 轨道和 I 的 p 轨道耦合, 导致空穴的有效质量非常小^{[14][15]}。钙钛矿中的卤素原子、从碘原子、溴原子到氯原子改变, 晶格长度会逐渐减小, 轨道中的波函数交叠会越来越大, 这导致了钙钛矿材料中带隙的增加。计算结果在 Sn 材料中的钙钛矿也同样使用。对于阳离子 A 对带隙的影响, 主要通过 Pb 原子和卤素原子夹角的改变和键能的改变引起。第一性原理的计算结果与观察到的钙钛矿材料的吸收和辐射荧光完全吻合, 对于想调谐钙钛矿材料的辐射波长, 现在完全可以通过计算的方法得到钙钛矿的辐射波长。

如图 3 所示, 调节卤素的种类和比例, 可以实现带隙的调控, 这种阴离子的交换可以通过置换的形式进行改变, 通常这种离子交换的时间可以在几秒钟之内完成, 并且这种置换的过程通过荧光可以看直接观察到颜色的变化。这种置换卤素离子可以在氯-溴、溴-碘卤素中完成, 对于氯-碘元素, 由于大的离子直径的差别引起的晶格失配, 并不能很好实现置换。

钙钛矿的高离子特性和结构的不稳定性可以用于合成后的晶体进行转化, 转化的过程可以保留原来的晶体结构也可以改变形成新的晶体结构。在控制良好的情况下, 可以保持整体纳米晶体尺寸均匀性。如图 1.3 所示, 其中最有吸引力的是阴离子的交换, 通过阴离子交换可以实现可见光谱中任意波长的辐射, 这种交换同时可以证明钙钛矿材料高卤化物空位和卤化阴离子高的迁移率。通过离子添加和消除可以大规模重组, 例如, 在溶液中通过 PbX_2 的形式, 从 CsPbX_3 纳米晶体中除去 Pb 原子, 可以实现从 CsPbX_3 纳米晶体到 Cs_4PbX_6 纳米晶体的转换, 将 PbX_2 重新插入 Cs_4PbX_6 纳米晶体或通过抽走 CsX, 又可以得到 CsPbX_3 纳米晶体。同样的方法可以通过抽取和添加 PbX_2 的方法实现 CsPbX_3 纳米晶体和 CsX 纳米晶体的转换。

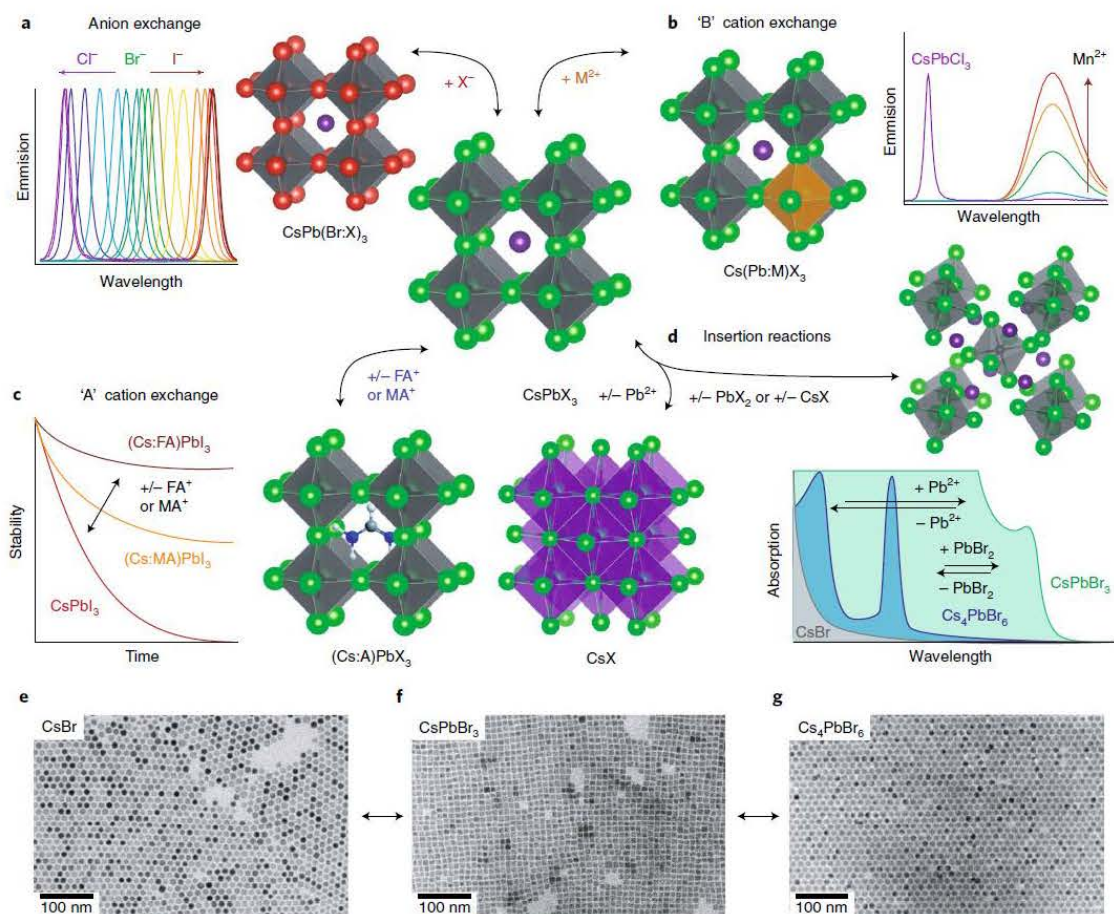


图 1.3 a 卤素原子在钙钛矿材料中的改变可以调节钙钛矿的发光波长，卤素原子从氯、溴、碘的改变可以使钙钛矿的发光覆盖整个可见区。b “B”离子的改变影响钙钛矿的发光特性，c “A”离子的改变影响钙钛矿材料的稳定性。d 通过提取和注入 CsX、PbX₂ 材料实现 CsPbX₃、Cs₄PbX₆、CsX 纳米晶体的转换。e-g CsPbX₃、Cs₄PbX₆、CsX 纳米晶体的透射电子显微镜图片¹⁶

Figure. 1.3 a The change of halogen atoms in perovskite materials can adjust the luminescence wavelength of perovskite. The change of halogen atoms from chlorine, bromine and iodine can make the luminescence of perovskite cover the whole visible region. b The change of "B" ion affects the luminescence properties of perovskite. c The change of "A" ion affects the stability of perovskite materials. d The transformation of CsPbX₃, Cs₄PbX₆ and CsX nanocrystals was realized by extracting and injecting CsX and PbX₂ materials. TEM pictures of CsPbX₃, Cs₄PbX₆ and CsX nanocrystals

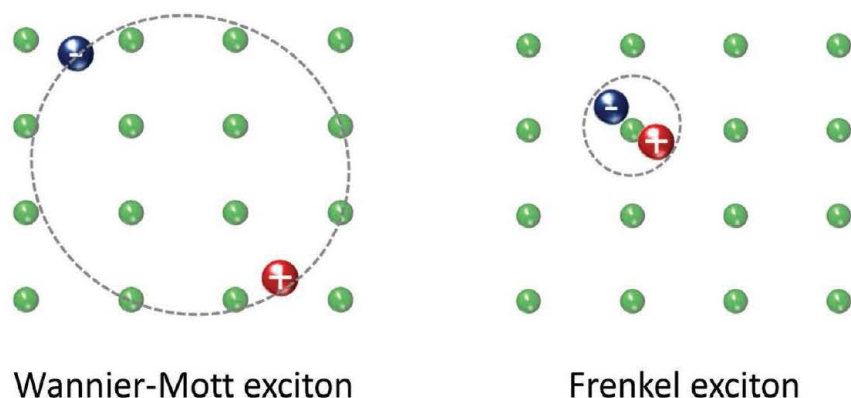


图 1.4 Wannier 激子和 Frenkel 激子示意图^[17]

Figure. 1.4 Schematic Diagrams of Wannier Exciton and Frenkel Exciton

钙钛矿材料中的发光是由电子和空穴通过库伦相互作用形成的激子发光，典型的激子种类包括 Wannier 激子和 Frenkel 激子^[18]。理解钙钛矿材料中激子的性质对探索应用有重要的帮助，在钙钛矿薄膜材料中激子结合能很小，可以在室温条件下有效的分离。在载流子传输过程中，电子和空穴可以再次结合形成激子发光，辐射的产率取决于电子空穴交叠的程度。这就能很好的解释钙钛矿薄膜材料有高的载流子迁移率和长的扩散长度。对于钙钛矿量子点材料，颗粒的尺寸通常为 10 nm 左右，激子在其中受限域效应，带来的荧光效率相比于块状材料有明显的提高，对于这种量子产率的提高通常可以从大的激子结合能和少的非辐射过程来理解。以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 材料为例，薄膜材料的激子结合能约为 84 meV，但对于尺寸约为 8 nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶体，激子结合能上升到 320 meV^[19]。对于低维的钙钛矿材料^[20]，由于有机长链结构和八面体结构介电常数的巨大差别，形成势垒和势阱交替的结构，激子结合能会更大。但是，发光效率的提高同时受多种因素的影响，大的激子结合能有利于荧光的辐射，但可能会因为其他因素的影响并没有带来高的量子效率，例如现在高量子效率的器件中主要还是以薄膜材料为主。

1.4 钙钛矿缺陷容忍度特点

对于传统的半导体材料，例如 Si, CdS, GaAs 等在制作器件时，要求材料有高的晶体质量从而保证缺陷态密度比较低，有的器件要求达到 ppb 的级别。但钙钛矿器件的制作通常非常简单，通过旋涂多晶薄膜就可以制备性能优良的器

件。这些器件的缺陷甚至能达 1%-2% 的量级，但钙钛矿器件的发光并没有受缺陷态影响不经过表面钝化的过程，钙钛矿仍然是一个良好的发光性能^[21]。

钙钛矿的这种高缺陷容忍度被认为有三个方面的影响。第一，钙钛矿中的缺陷大部分来自于点缺陷，像卤素原子，有机阳离子的缺失，这些缺陷属于浅能级缺陷，对于空位具有足够低的形成能。由于钙钛矿晶格结构很稳定，能形成深能级缺陷的间隙和置换缺陷，几乎是不存在^{[22][23]}。第二，由于价带反键，导带自旋轨道耦合的影响，浅能级被束缚在导带和价带之中，因此有很高的量子效率。钙钛矿材料并不是完全的没有缺陷，例如在绿光范围内的量子效率可以达到 95%，然而在蓝光范围内，量子效率只能达到 20%。这些材料钝化处理，例如用 PbBr_2 、 PbI_2 钝化处理，可以有更高的量子效率^{[24][25]}。第三，软的钙钛矿晶格结构使钙钛矿具有液晶特征，能量以极化子的形式存在^[26]，这种库伦势场可以屏蔽缺陷态和载流子散射，使载流子不受缺陷和散射的影响^[27]。在钙钛矿中，A 阳离子亚皮秒级别的旋转同样可以屏蔽热载流子，这使得热载流子的能量更容易被捕获，从而提高热载流子的太阳能转换效率或荧光效率。

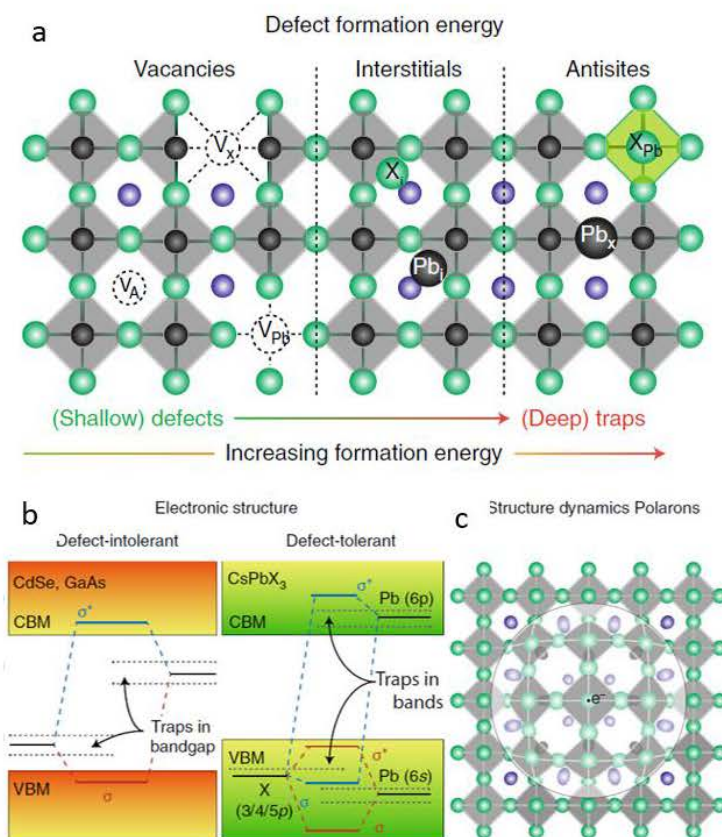


图 1.5 钙钛矿材料缺陷容忍度高的原因。钙钛矿材料缺陷容忍度高的三个原因，包括晶体结构可以形成浅能级空位缺陷，间隙和置换缺陷几乎是不存在；其晶体结构有利于空

位的形成，其独特的电子结构使空位变为良性；其动态晶格效应如极化子的形成，从而阻止载流子被缺陷捕获。a 钙钛矿中的典型点缺陷，包括空位、间隙原子和置换原子，及其在带隙中的深度。b 典型缺陷容忍度低的半导体和钙钛矿的电子带结构示意图。在传统的半导体，如 CdS 体系化合物中，键和反键轨道之间形成带隙。点缺陷或悬空键在带隙内以弱键或非键状态出现。在钙钛矿中，带隙形成于两个反键轨道之间。因此，缺陷状态只会在浅能级形成或被封闭在导带或价带内，因此不会强烈影响辐射复合和其他光学性质。c 与电载流子结合形成极化子的铅-溴框架结构的示意图。

16

Figure. 1.5 Reasons for high tolerance of perovskite materials. There are three reasons for the perovskite materials with high tolerance, including the formation of shallow-level vacancy defects in crystal structure but no other point defects; the unique crystal structure of perovskite materials electronic structure makes vacancies benign; its dynamic lattice effect, such as the formation of polarons, prevents carriers from being trapped by defects. a Typical point defects in perovskite, including vacancies, interstitial atoms and displacement atoms, and their depths in bandgap. b Electronic band structure diagrams of semiconductors and perovskites with low typical defect tolerance. In traditional semiconductors, such as CdS systems, band gaps are formed between bond and anti-bond orbitals. Point defects or dangling bonds occur as weak bonds or non-bonds in the bandgap. In perovskite, the bandgap is formed between two antibonding orbits. Therefore, the defect states can only be formed or enclosed in the conduction band or valence band at the shallow level, and therefore will not strongly affect the radiation recombination and other optical properties. c A schematic diagram of the lead-bromide frame structure of polaron formed by combining with electric carriers.

1.5 钙钛矿材料在 LED 中的应用

在钙钛矿材料被用作太阳能光伏材料之前，它的电致发光特性已经被研究，1994 年 Saito 课题组证明了层状钙钛矿材料 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ 的发光特性²⁸。由于受限于当时的制备方法，这种钙钛矿的电致发光只能在低温条件下实现。并且制备方法对固体钙钛矿材料的电学性质和光学性质影响非常大，包括溶剂、退火、干燥条件、浓度、沉积顺序等。这些技术的研究对现在钙钛矿材料光伏效率和高的 LED 性能有着巨大的帮助。钙钛矿太阳能电池里的高开路电压预示着这种材料有着高效的 LED 效率²⁹，因此研究人员又开始了钙钛矿材料在 LED 中的应用。

钙钛矿发光二极管由 n 型电子传输层和 p 型空穴传输层以及钙钛矿层构成。

在正向偏压下,载流子被注入到发光层进行复合,然而这个过程会有大量的损耗,包括电损耗和光损耗,除了发射极材料外,接口的设计和选择对于高性能器件也至关重要。钙钛矿不仅可以实现整个可见光谱的可调,同时也是白光 LED 的候选者^[30]。2015 年,二维钙钛矿中混合不同阳离子的方法实现白光辐射^[31]。

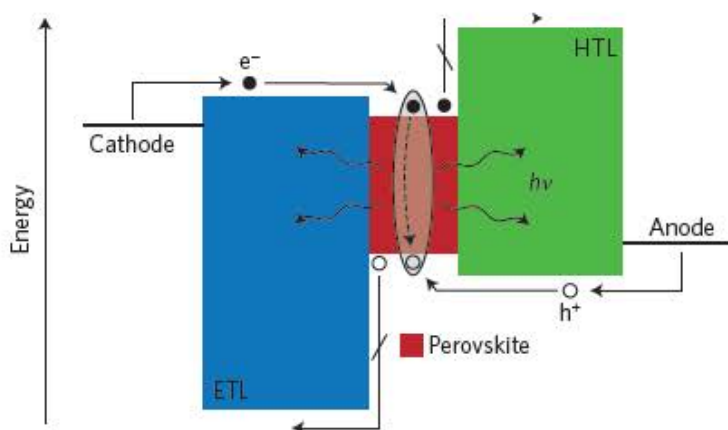


图 1.6 钙钛矿 LED 器件, 包括电子传输层、空穴传输层和钙钛矿层^[32]。

Figure 1.6 Perovskite LED devices, including electronic transport layer, hole transport layer and perovskite layer.

发射极的电荷传输特性以及界面的优化在器件的量子效率方面起着关键作用,一个标准的 LED 器件,光子都是有电子和空穴的复合产生,因此电子和空穴的浓度相同可以最大限度的提高器件效率。钙钛矿材料能够同时传输电子和空穴,良好的电传输特性对于实现大的载流子密度至关重要,同时钙钛矿中的具有长的载流子扩散长度,现在钙钛矿中的载流子扩散长度能够到达几百微米——这是金属卤化物钙钛矿最有吸引力的性质之一,这种大的扩散长度意味着材料中的缺陷态密度比较低,从而可以减少非辐射复合过程。通过时间分辨荧光谱测量的荧光寿命可以对复合过程和缺陷态密度进行良好的估计,通过前聚体的钝化而实现高的量子效率的方法也能在荧光寿命的变长上很好的体现。

要实现发光效率的最大化,同时要对多层器件的结构实现有效设计以控制载流子的注入和光的抽取。界面的自组装、结构、稳定性等对器件长期稳定工作有着重要作用,随着对钙钛矿材料的开发,这些方面变得更加重要,在材料的使用上,必须考虑激子结合能的变化、界面处能带的弯曲以及接触界面中电荷的传输过程。因此,良好的接触材料是优化器件和减少损耗的关键。另外每层薄膜之间

的折射率差异可能会导致界面处发生全反射过程，也会影响光的捕获。因此现在的阵列结构或透镜结构等也被用作提高光输出的常用方法。

钙钛矿中的激子结合能大约只有几个毫电子伏³³，这是限制高效 LED 的重要因素，为了促进辐射复合，在器件制作上需要薄的载流子活动区域，然而制备超薄钙钛矿薄膜并且能覆盖基底是一个非常困难的工作。而量子点的限域效应比薄膜材料大很多，因此钙钛矿量子点的发光 LED 被认为有优异的性能^{34, 35}。然而现在量子点中的外量子效率还不到 1%，远小于薄膜材料³⁶，因此未来基于量子点的 LED 还需要更多的研究。

1.6 钙钛矿量子点单光子源

钙钛矿胶体量子点除了在传统的光电器件之外，还可以用作非经典的单光子发射器，这种光源在未来的量子密码、量子通信方面有重要作用^{37, 38}。目前大多数的量子点的单光子研究都基于硫化镉材料。量子点作为单光子源的材料现在仍然有很多挑战，例如闪烁、光谱扩散、俄歇过程、容易电离等。现在设计的核壳结构被证明能有效减少闪烁过程，然而带来了多光子增强问题。

由于钙钛矿量子点能极大减少电荷捕获过程，钙钛矿量子点成为单光子光源有潜力的材料。并且，现在的研究显示所有的 CsPbX₃ 量子点都能在低温稳定快速的辐射³⁹。低温条件下，钙钛矿量子点中激子和声子中的相互作用变弱，发光光谱只有 24 meV (5 K)。随着温度的降低，钙钛矿材料表现出与传统半导体不同的带隙移动，在钙钛矿中温度越低带隙越小，这种特性被认为与 Pb 6s 轨道的反键相关。单个纳米晶体的表现出非常窄的荧光线宽，在 5 K 温度下只有 1 meV，在这种情况下，量子点的闪烁过程明显变少^{40, 41, 42}。钙钛矿量子点作为单光子源器件最显著的特征是其高的辐射速率。在低温时，钙钛矿量子点测的辐射寿命约为几百皮秒，比硫化镉量子点的辐射速率快了 1000 倍。通过理论计算，这种快速辐射的特点是由于带边激子有序性引起⁴³。对于传统半导体材料，由于三重态是暗态，在低温时几乎所有器件都会出现缓慢辐射的状态。而对于部分 CsPbX₃ 纳米晶体的三重态是亮态，具有高的震荡强度，因此 CsPbX₃ 纳米晶体是最快的单光子发射器之一。

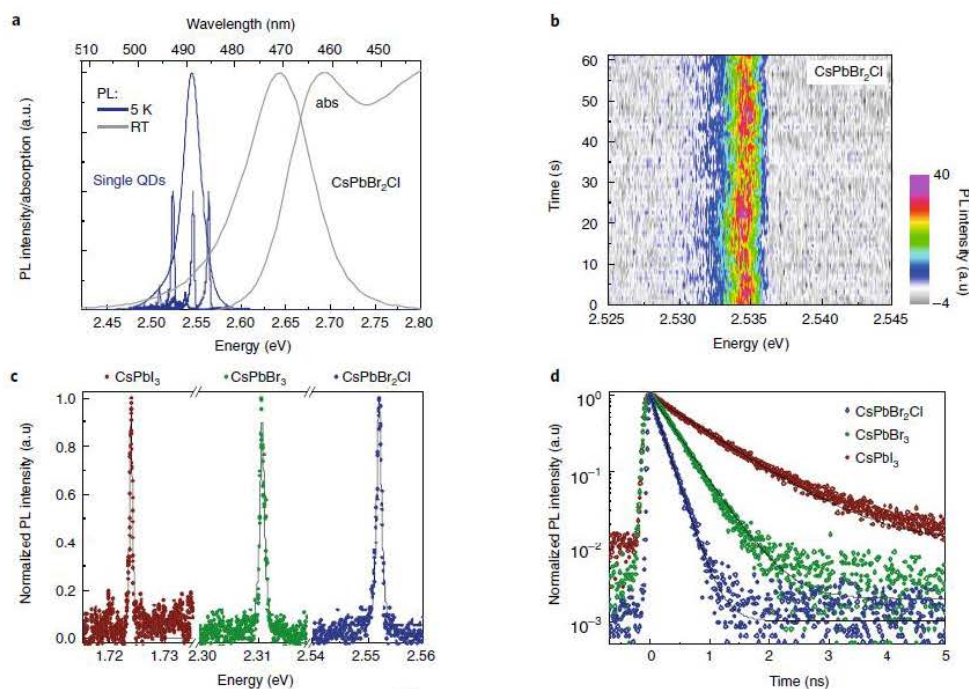


图 1.7 a 室温下经典 CsPbBr_2Cl 纳米晶体的荧光谱和吸收谱，以及三个不同纳米晶体在 5 K 温度下的单个纳米晶体的荧光谱。b 单个纳米晶体的闪烁和频谱扩散随时间的变化。c 不同卤素原子组成的单个钙钛矿纳米晶体在 6 K 下的荧光。d 不同纳米晶体的时间分辨荧光光谱⁴³

Figure 1.7 a Fluorescence and absorption spectra of classical CsPbBr_2Cl nanocrystals at room temperature, and fluorescence spectra of single nanocrystals of three different nanocrystals at 5 K. b The Time series of blinking and spectral diffusion of a single nanocrystal. c Fluorescence of single perovskite nanocrystals with different halogen atoms at 6 K. d Time-resolved fluorescence spectra of different nanocrystals

相比于低温条件，在室温条件下实现单光子辐射要困难的多，为了使二能级系统的纳米晶体有效的辐射单光子，多光子过程需要抑制，由于室温的热展宽，简单的通过分光并不能很好的实现。现在， CsPbX_3 纳米晶体室温条件下的单光子辐射已经能够实现，通过俄歇复合可以有效的限制多光子辐射。然而，这些样品中仍然存在光降解和闪烁现象，这种现象可能是由外部的环境、结构的完整性等因素的影响。例如 CsPbI_3 纳米晶体非常容易受水和氧气的影响。

随着室温单光子源技术的发展，量子技术很快能在实际生活中实现应用，而钙钛矿胶体量子点的低合成成本、窄发光线宽、光谱范围大等特点使它成为单光子源的材料的有效竞争者。

1.7 钙钛矿材料在激光中的应用

2014 年初，钙钛矿领域实现了室温自发辐射光放大以及多晶薄膜的激光现象^[44,45]，这成为了钙钛矿材料新的发光方向，之后钙钛矿材料出现了各种结构的微型激光器。首次实现室温光泵浦钙钛矿激光器是在溶液法制备的薄膜材料中，由于钙钛矿材料吸收系数大、缺陷捕获少等特点，钙钛矿薄膜 ASE 的阈值只有 $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ^[44,46]，并且这种材料的耐用性非常好，使用 1 kHz 的激光放大器照射 26 小时，ASE 的强度只有 0.2% 的变化，因此，这种高性能稳定的材料是作为激光增益介质的理想材料^[47]。

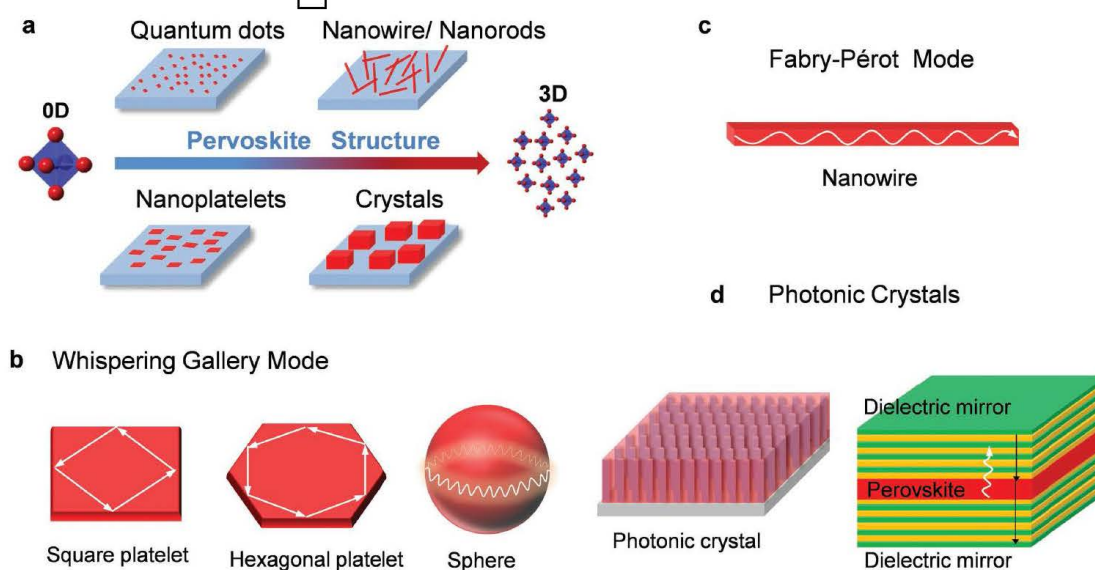


图 1.8 钙钛矿的纳米结构和常见的纳米腔结构。a 钙钛矿的量子点、纳米线、纳米片、和块状结构。b 钙钛矿四方片、六方片和球状回音壁结构激光。c 纳米线 F-P 结构激光。d 光子晶体结构和分布式布拉格反馈腔激光^[48]。

Figure. 1.8 Perovskite nanostructures and common nanocavity structures. a Perovskite quantum dots, nanowires, nanoplatelets, and massive structures. b Perovskite square platelets, hexagonal platelets and spherical lasers. c Nanowire F-P structure laser. d Photonic Crystal Structure and Distributed Bragg Feedback Cavity Laser

要达到激射状态，微腔中光学模式的增益需要大于损耗，通过增益和损耗的差别可以得到光学净增益，光学净增益可以通过使用圆柱形激光光斑改变不同长度的方法进行测量。对于钙钛矿 MAPbBI_3 薄膜材料，由于大的吸收系数，薄膜的光学净增益上限能达到 3200cm^{-1} ^[49]，这种高的增益系数与单晶 GaAs 材料。由于大的增益系数和低的缺陷态密度，未来钙钛矿材料在高性能激光器件中有巨大

的潜力。

目前有不同类型的钙钛矿结构实现了室温条件下的激射，包括纳米线、纳米片以及量子点等。钙钛矿的成分、晶体结构以及形貌可以通过不同的制备工艺来控制，单晶钙钛矿由于表面结构的平整性本身可以作为质量很好的腔，钙钛矿材料同时可以作为增益介质，例如纳米线结构的钙钛矿单晶材料可以作为 F-P 谐振腔，光子可以在纳米线的两端进行反射，当光的波长满足腔的共振模式时，光子的数量会增加，而其他的光子数量会被压制。纳米片结构可以形成 WGM 谐振腔，在这种纳米腔中，光可以被限制在比环境折射率更高的材料内，从而形成更高质量的腔。钙钛矿材料也可以与其他的无源纳米腔结构耦合，只提供增益形成激光器件。

随着激光器技术的进步，把激光器中的载流子限制在一个平面内，激光器的性能会有极大的提高。例如 2D 量子井激光器⁵⁰，这种阶跃式的电子态密度使得在带边处有高的载流子密度而增加带边辐射强度。因此，量子井激光器比体材料激光器的热稳定型更高，激光的线宽更窄。

在量子点中载流子被限制在三维空间中，因此会出现离散的原子的能谱，在小的量子点中，原子态之间能量的间隔比热能要大，这种能级会抑制最低能量热能引起的粒子数聚集耗散。因此量子点中的平均激子浓度是只需要稍微大于 1 的状态就能产生激光，并且量子点的激光对温度不敏感。量子点激光器最开始是 1991 年 CdSe 材料使用光泵浦的条件下实现⁵¹，三年后，使用电泵浦量子点激光器实现。随后大量的低阈值量子点激光器被报道并主要集中在亚十纳米尺寸的量子点中^{52,53}。对于这种尺寸，由于电子态的能量有几百毫电子伏，远大于室温热能（26 meV），这使得量子点激光器的热稳定型非常好。根据对各类型激光增益介质的理论分析，量子点中的激光增益要明显优于其他低温纳米结构和块状材料。

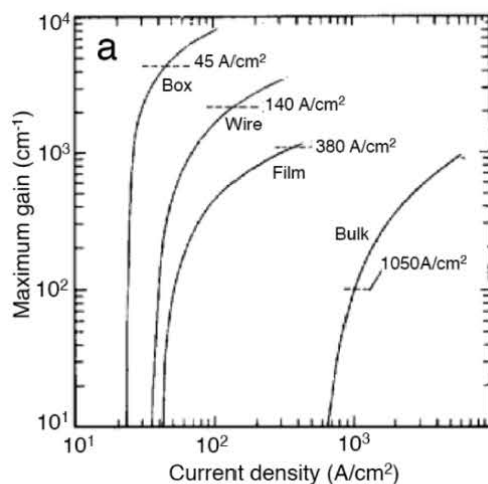


图 1.9 GaAs/Ga_{0.8}Al_{0.2} 材料量子点、纳米线、薄膜以及块状材料最大增益系数和注入电流密度的关系。虚线表示每种结构激光的阈值^[54]

Figure 1.9 The relationship between the maximum gain coefficient and injection current density of GaAs/Ga_{0.8}Al_{0.2}A quantum dots, nanowires, thin films and bulk materials. The dotted line represents the threshold of each structure laser

量子点激光器的主要面临的问题是由于表面缺陷带来的高俄歇复合效率。量子点的尺寸一般小于 10 纳米，一个直观的现象是大的比表面积，因此带来高的俄歇复合效率。另一个问题是由于量子点中原子类型的能量，电子-声子的相互作用变弱^[55,56]。与块状材料的准连续能量相比，能够满足电子热载流子弛豫的声子辅助过程大大降低，这种现象被称为声子瓶颈效应。这种效应使得热载流子更难弛豫到基态发射。通过研究量子点带内跃迁发现，量子点中的声子辅助瓶颈效应模型不准确，量子点中的电子通过电子空穴相互作用，可以通过类似俄歇的过程以皮秒或亚皮秒的速率向基态弛豫^[57]。在这个过程中，电子把额外的能量传递给空穴，通过空穴连续的价带能量向下弛豫。这种观点被许多后续通过直接观测空穴的动力学过程的实验证明^[58,59,60]，还有一些其他的可能的过程会影响载流子的带内跃迁速率，例如量子点耦合到表面配体、多激子复合等。

当然还有一些其他的问题，例如载流子在量子点表面而形成的光诱导吸收，在瞬态吸收光谱的测量中发现^[61,62]，在许多常见的溶剂中，溶液中的 CdSe 量子点表现出来的不是光漂白信号而是光吸收信号。光诱导吸收信号的强度取决于量子点表面钝化的类型和钝化的质量以及溶剂的特性。因此，这种光吸收是与界面相关的光学跃迁。随着量子点尺寸的减小，光诱导吸收的振幅迅速增加，从而完

全抑制了带边的光漂白。虽然大的量子点有光漂白信号，但在溶液中仍然没有任何自发辐射放大的过程。

在探索量子点激光的过程中，一个重要的认识是纳米结构中的光增益不是依赖于单个激子的发射，而是一种双激子或多激子发射过程。为了理解这一过程，可以使用简单的二能级自旋简并系统来表示⁶³。在基态中，两个自旋相反的电子占据价带能级。其中一个电子被激发到导带中，可以形成激子态，由于量子点中导带电子的弛豫产生的受激辐射会被价带中的电子吸收从而不能形成增益。这种情况下的系统对应光学透明态。为了获得光学增益，第二个电子也必须到达导带而形成双激子态，从而实现光学增益。量子点中双激子有很大概率发生俄歇复合而耗散，从而阻止溶液中量子点的激光行为。ASE的建立速率受光学增益系数的影响，而光学增益系数受量子点浓度的影响。对于溶液中的量子点，浓度达不到克服俄歇过程所需要的增益。因此在溶液中的量子点很难实现激光的增益。

因此在第一次实现量子点激光的实验中⁶³，使用的是量子点组成的薄膜结构。这种结构可以减少俄歇复合同时增加量子点的增益系数。另一个重要的因素是使用了飞秒激光进行泵浦，由于超短的脉冲时间，可以最大限度的减小俄歇过程带来的载流子损耗。

为了进一步理解光学增益和激光阈值，使用如下图所示的简单的量子点激子态以及不同的自旋态模型进行分析⁶⁴。对于基态和双激子态，由于两个电子同时存在价带和导带中，他们是非简并的。由于电子和空穴的不同的自旋状态，激子态有四个简并态，有两个是单线态，有两个是三线态。

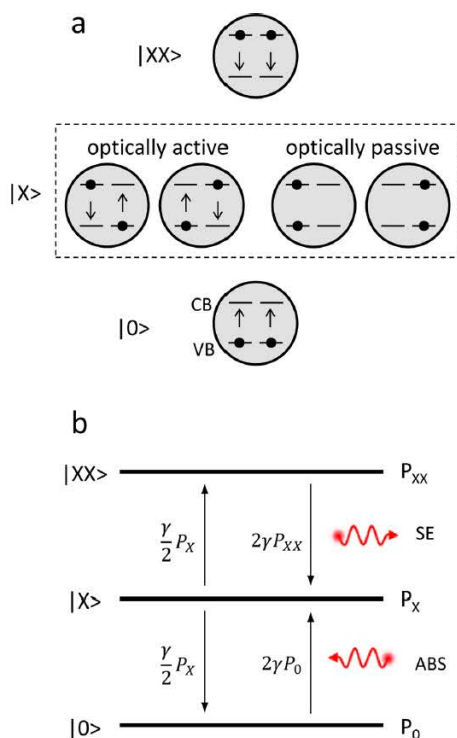


图 1.10 a 量子点中产生增益的三个状态，包括基态、四重简并的激子态和双激子态。b 这些状态通过光子的吸收和跃迁连接，跃迁速率已经在图中表示，其中 γ 表示跃迁几率

64

Figure 1.10 a The three states of gain generation in quantum dots include ground state, quadruple degenerate exciton state and biexciton state. b These states are connected by photon absorption and transition, and the transition rate has been shown in the graph, where γ represents the transition probability.

由跃迁选择定则，可以得到单个量子点激子的自发辐射的跃迁速率：

$$W_{10} = (\gamma/2)\phi \quad \dots\dots (1.3)$$

其中 ϕ 表示在腔内聚集的粒子数， γ 是一个代表振子强度的一个参数，类似于爱因斯坦系数的一个参量。

同样，激子到双激子的跃迁速率方程可以写成

$$W_{12} = (\gamma/2)\phi \quad \dots\dots (1.4)$$

代表激子态的光学增益系数为 0。因此能产生光学增益的只能来源于双激子态到激子态的跃迁。从而弥补从基态到激子态的吸收。

为了表征量子点中的粒子状态^[65]，引入基态概率 (P_0)、激子态概率 (P_x) 和双激子态概率 (P_{xx})，并且有 $P_0 + P_x + P_{xx} = 1$

此时单位体积内产生的光子速率可以表示为:

$$r_{SE} = n_{QD}(W_{12} - W_{01}) = 2\gamma n_{QD}(P_{XX} - P_0) \quad \dots\dots (1.5)$$

其中, n_{QD} 是量子点的浓度, 产生的增益系数为:

$$G = (c/n)r_{SE} = 2\gamma n_{QD}\rho = G_0\rho \quad \dots\dots (1.6)$$

c 为真空光速, n 为介质的折射率, 对于饱和增益态 $\rho = P_{XX} - P_0 = 1$, 代表量子点全部处于双激子态

通过以上的理论, 量子点激光的阈值为 $\rho = 0$

考虑到实际的情况, 量子点吸收一个短的脉冲光子后粒子分布符合泊松分布, 这种条件下

$$p_N = \langle N \rangle^N (N!)^{-1} e^{-N} \quad \dots\dots (1.7)$$

其中, $\langle N \rangle$ 为每个量子点的平均激子占据数。这里假定所有的多激子态都有着与双激子态相同的增益, 因此, 这里的双激子态概率可以写成 $P_{XX} = 1 - P_0 - P_x$ 。在这种条件下, 光学增益可以写成 $1 - 2P_0 - P_1 = 0$, 即

$$\langle N \rangle + 2 = e^{\langle N \rangle} \quad \dots\dots (1.8)$$

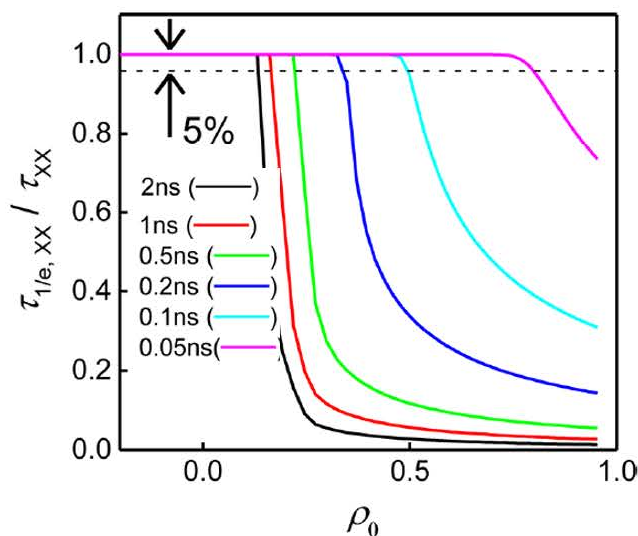


图 1.11 双激子荧光寿命和函数 ρ_0 的关系, 激光阈值被定义为双激子寿命迅速下降 5% 的位

置

Figure 1.11 The relationship between the fluorescence lifetime of biexcitons and the function P_0 , the laser threshold is defined as the position where the lifetime of biexcitons decreases rapidly by 5%.

通过解这个方程,在激子数符合泊松分布的条件下量子点产生激光的平均离子占据数为 $\langle N_{th,g} \rangle \approx 1.15$ 。在实验中,由于腔模式有限的寿命,得到的结果通常要大于这个理论上计算的结果,如果光学增益的时间短,需要的阈值会更大,并且要求建立腔模式的时间要快于增益弛豫的时间。由于量子点中俄歇过程非常快(几个皮秒到几十皮秒),量子点激光的增益要快速的建立。

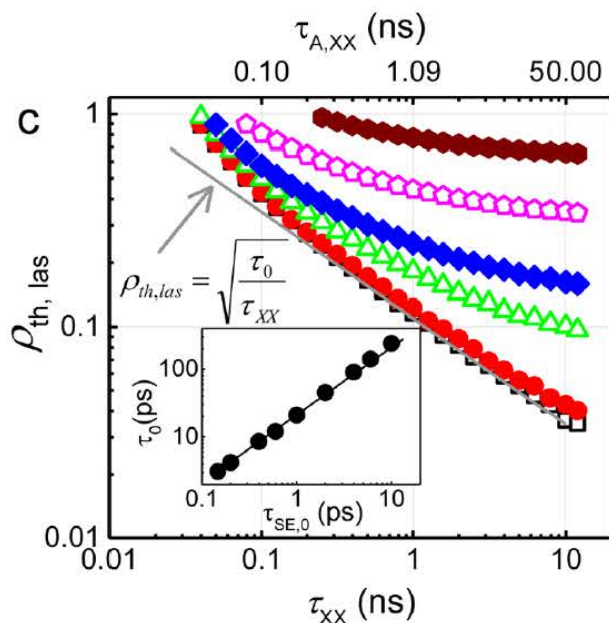


图 1.12 不同腔寿命下激光阈值和双激子寿命的关系。腔寿命分别为 $\tau_c=1\text{ns}$ (方块), 0.1ns (圆), 0.01ns (三角形), 0.005ns (钻石), 0.002 ns (五边形), 0.001 ns (六边形)。

对于没有损失的腔,寿命可以近似为 $\sqrt{\tau_0 / \tau_{XX}}$ (灰色线) 64

Figure 1.12 The relationship between laser threshold and biexciton lifetime under different cavity lifetimes. The cavity lifetime is $\tau_c=1\text{ns}$ (square), 0.1ns (circle), 0.01ns (triangle), 0.005ns (diamond), 0.002ns (pentagon), 0.001 ns (hexagon). For the cavity without loss, the lifetime

can be approximated to $\sqrt{\tau_0 / \tau_{XX}}$ (grey line)

下图显示激光阈值和双激子在不同腔寿命的变化,对于短的腔寿命,阈值受腔寿命的影响小,如果腔的寿命足够长,量子点的阈值可以近似的用下面公式表示:

$$\rho_{th,g} = \sqrt{\tau_0 / \tau_{XX}} \quad \dots\dots (1.9)$$

这里 τ_0 表示在饱和增益条件下受激辐射建立的时间,可以用 $\tau_0 = \beta\tau_{SE,0}$, $\tau_{SE,0} = n / (cG_0)$ 表示。由于 ρ 的值不能大于 1 (完全的粒子数翻转),因此 τ_0 必须

小于 τ_{XX} ，这表明增益系数不能小于

$$G_{0,c} = \beta n (c\tau_{XX})^{-1} \quad \dots\dots (1.10)$$

这代表了量子点作为增益的最小浓度，定义增益的散射截面为 $\sigma_G = G_0 / n_{QD}$ ，可以得到：

$$n_{QD,c} = G_{0,c} / \sigma_G = \beta n (c\tau_{XX}\sigma_G)^{-1} \quad \dots\dots (1.11)$$

对于量子点激光的一个重要条件是量子点的有效体积：

$$\xi_{QD,c} = V_{QD} n_{QD,c} = \beta n (c\kappa\sigma_G)^{-1} \quad \dots\dots (1.12)$$

V_{QD} 为量子点的体积，量子点中双激子的寿命近似为双激子俄歇复合寿命，并与量子点的体积成正比， κ 为比例系数。以常见的 CdSe 量子点为例^[66]，量子点的增益系数约为 $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ，折射率约为 1.8，使用的 β 常数为 20， κ 为 1 ps nm^{-3} ，可以得到量子点的浓度需要达到 2.4%。这种浓度在溶液中不可能达到。因此要出现激光行为必须制作成量子点薄膜。

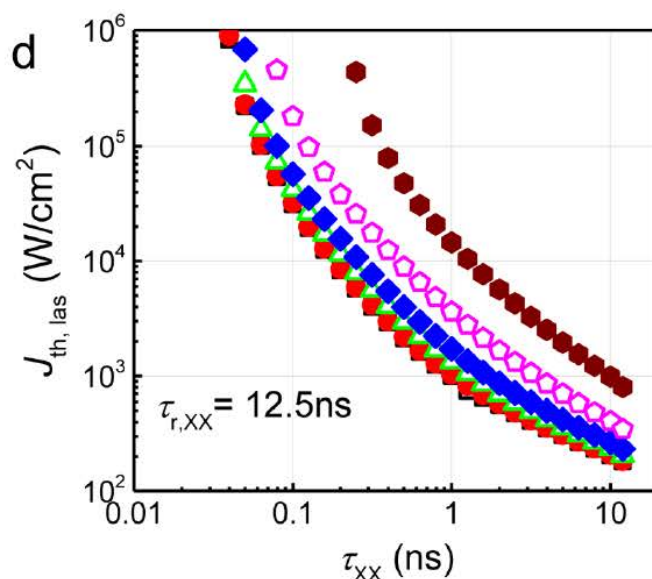


图 1.13 连续光泵浦下激光阈值和双激子寿命在不同腔寿命下的关系 $\tau_c=1\text{ns}$ (方块)， 0.1ns (圆)， 0.01ns (三角形)， 0.005ns (钻石)， 0.002 ns (五边形)， 0.001 ns (六边形)^[64]

Figure 1.13 The relationship between laser threshold and biexciton lifetime under CW pumping in different cavity lifetime. $\tau_c=1\text{ns}$ (square), 0.1ns (circle), 0.01ns (triangle), 0.005ns (diamond), 0.002ns (pentagon), 0.001 ns (hexagon)

影响激光阈值的除了量子点浓度，俄歇过程也是一个重要的因素，如果泵浦光的脉冲时间远小于俄歇复合寿命，载流子的俄歇复合损失比较小。要想实现连

续光作为泵浦源出射激光，需要的条件要求更高，下图使用了连续光作为泵浦源的行为，同样把量子点的吸收截面定为 10^{-15} ，通过计算表明，量子点激光的阈值随着双激子寿命的增加急剧下降，例如，双激子的寿命为 50 ps，腔的损耗寿命为 1 ns 时，激光阈值的量级为 1 MW/cm^2 ，这对于激光器件的应用来说是一个过高的阈值。然而，如果双激子的寿命增加到 1 ns，激光的阈值会下降三个数量级，约为 1 kW/cm^2 。现在商用的连续光源完全可以达到这个条件。

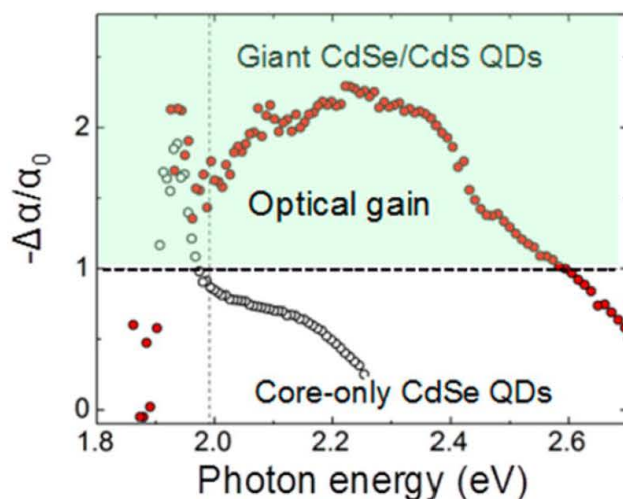


图 1.14 CdSe/CdS 量子点使用 3.1 eV, 1.2 mJ 泵浦后, 2 ps 时刻的归一化瞬态吸收光谱⁶⁷

Figure 1.14 Normalized Transient Absorption Spectra of giant CdSe/CdS Quantum Dots recorded at 2 ps, pumped with 3.1 eV, 1.2 mJ pulses

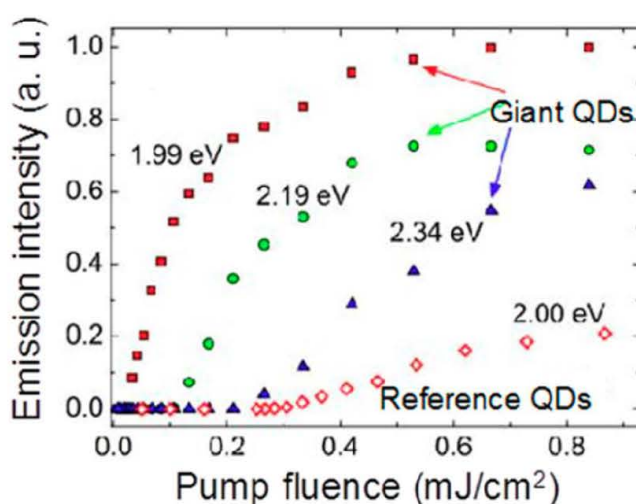


图 1.15 三种大的 CdSe/CdS 量子点和一种薄的 CdSe/ZnS 量子点功率依赖图⁶⁷

Figure 1.15 Three giant CdSe/CdS Quantum Dots and a Thin CdSe/ZnS Quantum Dot Power

Dependence Graph

现在,抑制俄歇过程的常用方法是在外面包一层异质结结构^[67]。例如,在 1.5 nm 直径的 CdSe 外面包一层 5 nm 厚的 CdS^[68]。这种大的量子点表现出比标准量子点明显的光学增益特性的提高。表现为在超过 500 meV 的范围都有光学增益,而没有这种核壳结构的纳米晶体只在带边处有光学增益。在这些大的量子点中,多激子明显有更长的荧光寿命主要因为有了更长的俄歇复合寿命,这有利于量子点 ASE 的产生。而标准的量子点晶体有着更多的短寿命俄歇复合过程。同时,这种大的量子点有着更大的散射截面,相比于标准的量子点,会进一步减少 ASE 的阈值。例如在一个薄的核壳结构的 CdSe/ZnS 量子点中 ASE 的阈值接近 300 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$,而在大的量子点中,阈值只有 26 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。

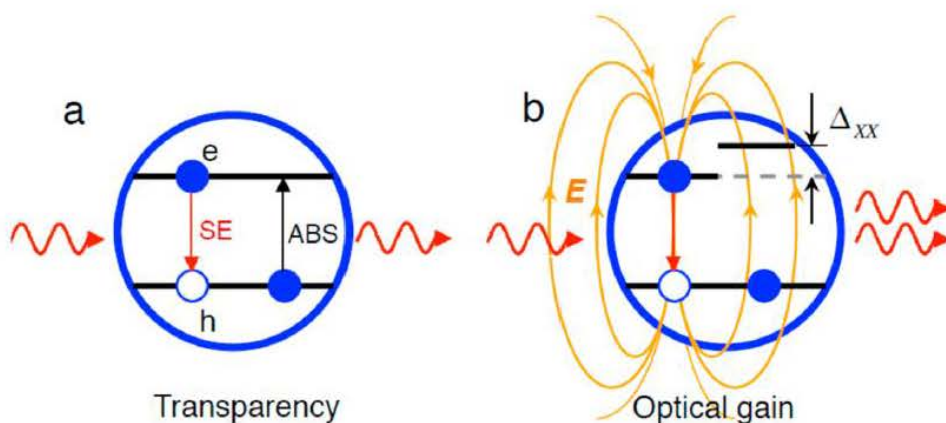


图 1.16 在没有激子-激子相互作用时,量子点中的单个激子由于二次吸收的原因不能产生光学增益。b, 由于激子-激子相互作用,电子空穴对的跃迁能量和再吸收能量会发生偏移。^[69]

Figure 1.16 a In the absence of exciton-exciton interaction, the optical gain of a single exciton in a quantum dot cannot be generated due to secondary absorption.

b Because of the exciton-exciton interaction, the transition energy and the reabsorbed energy of the electron-hole pair will shift.

通过消除俄歇复合的单个激子发光是一种非常有吸引力的实现量子点激光的方法。这种方法利用 II 型异质结大的激子-激子排斥作用,最先利用这种方法实现 ASE 的是在 ZnSe/CdSe 量子点中^[70],随后被使用不同的量子点研究。这种方法的核心是利用大的激子-激子排斥作用,在之前的介绍中,单个激子由于吸收不能实现光学增益,在这种情况下由于激子-激子相互作用,自发辐射和吸收

过程被打破,产生这种现象的原因可以理解为由于其中一个激子的电场使另外一个电子空穴对产生斯托克位移。这种相互作用可以是正值也可以是负值,由于带边的吸收非常强,这种偏移有效的减少了光学吸收,对于正的相互作用,由于吸收的上转换,这个过程会更小。如果排斥作用大于激子的线宽,这时的光学增益只与激子有关,会完全消除俄歇复合的影响。这种情况下,激子的增益可以避免由快速俄歇过程带来的影响,因此增益的时间可以更长。这为连续激光泵浦实现粒子数翻转提供可能。例如在 CdSe 量子点中,激子的增益实现 ASE 的阈值会比双激子实现激光的阈值减少 2-3 个数量级。

钙钛矿纳米晶体,被认为是非常有潜力的激光增益材料,钙钛矿纳米晶体有着大的吸收系数、慢的俄歇复合和高的增益系数。首次实现基于钙钛矿纳米晶的激光是在 2015 年,基于 CsPbBr₃ 纳米晶体 WGM 模式激光^[71]。之后有陆续报道基于钙钛矿纳米晶体薄膜的 ASE 以及其他腔结构中的激光现象。

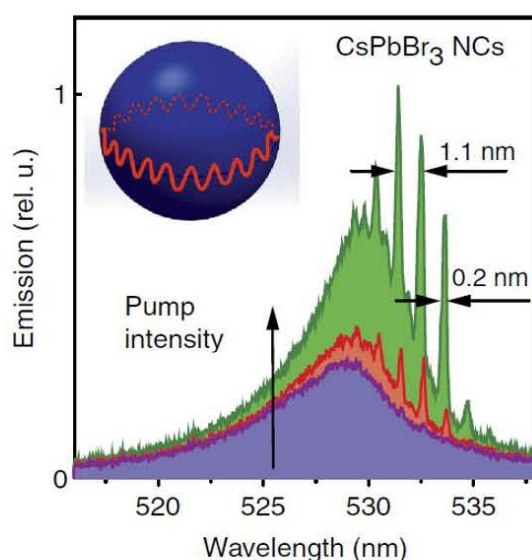


图 1.17 CsPbBr₃ 纳米晶体 WGM 模式激光^[71]

Figure 1.17 CsPbBr₃ nanocrystal WGM mode laser

由于钙钛矿可调谐的带隙结构,可以实现从可见到近红外波长的各种波长的激射。在溶液法制备的钙钛矿薄膜材料中,虽然也能拥有钙钛矿材料的优点,但基于溶液法制备的钙钛矿块体材料量子效率远不如量子点材料。尤其是现在常用的全无机钙钛矿材料,量子效率甚至能达到 100%。

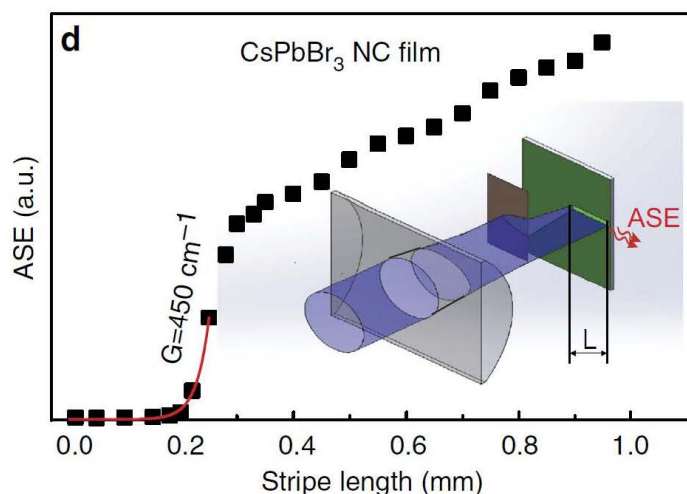


图 1.18 使用改变长度方法测量了 CsPbBr₃ 纳米晶体薄膜的增益特性，增益系数达到

$$450 \pm 30 \text{ cm}^{-1} \text{ [71]}$$

Figure. 1.18 Gain characteristics of CsPbBr₃ nanocrystalline films have been measured by changing the length of the films. The gain coefficient is $450 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

Kovalenko 课题组，使用改变长度方法测量了 CsPbBr₃ 纳米晶体薄膜的增益和 ASE 特性，得到 CsPbBr₃ 纳米晶体材料在室温条件下实现激光的阈值只需要 $5 \pm 1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，增益系数达到 $450 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ 。

由于钙钛矿的双光子吸收截面可以达到 10^6 GM 量级，钙钛矿纳米晶体的双光子泵浦激光也被广泛研究，Min Xiao 课题组实现了 CsPbBr₃ 纳米晶体薄膜材料中的双光子泵浦激光 [72] (图 1.19)

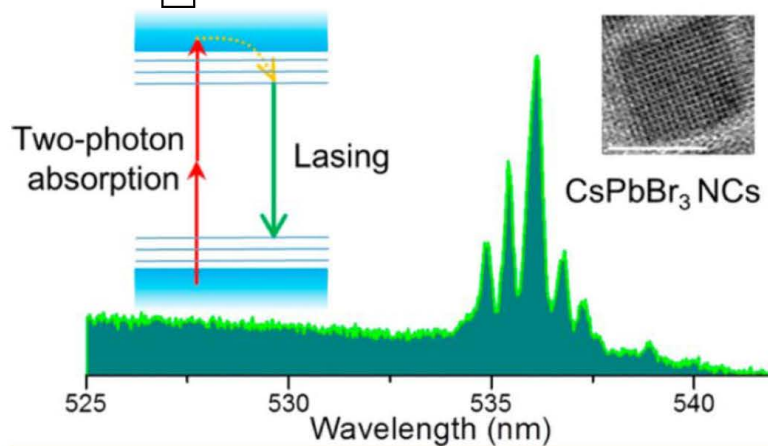


图 1.19 双光子泵浦 CsPbBr₃ 纳米晶体激光 [72]

Figure 1.19 Two-photon pumped CsPbBr₃ nanocrystalline laser

在 CsPbBr₃ 纳米晶体薄膜材料中，双光子的吸收系数达到 $2.7 \times 10^6 \text{ GM}$ ，并

同时拥有高的增益系数 ($>500 \text{ cm}^{-1}$), 这证明了 CsPbBr_3 纳米晶体是一个良好的上转换激光增益材料。这种上转换激光可以满足微型激光器很好的相位匹配, 这在传统微型激光器中很难实现。

1.8 本论文研究目的及内容

综上所述, 钙钛矿纳米材料在量子光学和集成器件方面有着广阔的前景。因此无论从基础物理的角度还是器件应用的层面, 如何调控钙钛矿纳米材料的光学性质都具有重要意义。本人在博士期间的主要工作包括使用高质量钙钛矿纳米线研究等离子体纳米线激光性质, 利用等离子体纳米腔结构调控钙钛矿纳米片结构的发光特性。主要使用光学方法表征钙钛矿纳米材料的基本性质以及外部结构对钙钛矿材料的影响。本文的结构框架如下:

第一章 介绍了钙钛矿材料的基本结构和性质以及研究进展。钙钛矿材料具有非常优异性能, 在钙钛矿中缺陷对钙钛矿材料的发光影响较小, 在高浓度缺陷的钙钛矿材料中, 仍然具有高的荧光量子效率。钙钛矿材料由于能极大减小电荷捕获过程, 现在成为研究单光子源、纠缠态光源的重要材料。由于大的吸收系数, 钙钛矿材料同时被认为是未来微型激光器件的重要材料。

第二章 介绍了基于钙钛矿材料的等离子体纳米线激光。我们使用 CVD 的方法制备了高质量的 CsPbBr_3 纳米线, 使用干法转移的方法把 CsPbBr_3 纳米线转移到银薄膜衬底上, 制备了等离子体纳米线激光器件, 并测量了这种微型激光器的发光特性。室温条件下, 使用飞秒光泵浦实现了等离子体纳米线激光的辐射, 这种基于 CsPbBr_3 纳米线的等离子体激光纳米线激光阈值受纳米线长度的影响。我们在约为 3 微米长的纳米线中实现最小的阈值, 约为 $6.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。通过时间分辨荧光光谱研究表明了等离子体纳米线激光器件中的强限域效应, 通过测量得到最大 Purcell 因子约为最大为 6.14, 通过 FDTD 模拟, 进一步证实了这种光学限域效应。研究了等离子体纳米线激光的偏振特性, 与光学模式的纳米线激光偏振模式不同, 等离子体纳米线激光偏振为 TM 模式, 而光学模式的纳米线激光偏振为 TE 模式。

第三章 我们使用旋涂的方法制备了基于 CsPbBr_3 纳米片的等离子体纳米腔结构。测量了在纳米腔结构上的光谱和不在纳米腔结构上的光谱。通过理论的分析 and 实验的证明, 我们确定在纳米腔结构上实现了 CsPbBr_3 纳米片的双激子辐射。

通过 CsPbBr₃ 纳米片溶液中的荧光、CsPbBr₃ 纳米片的 EDX、TEM、XRD 确定了 CsPbBr₃ 纳米片具有高的晶体质量。AFM 数据显示，CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应，通过变温荧光的测量拟合了 CsPbBr₃ 纳米片激子结合能为 120 meV，进一步证明了我们使用的 CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应。在等离子激元纳米腔结构中，通过荧光光谱，变功率荧光光谱和荧光寿命的方法，证明了在我们制备的等离子激元纳米腔结构中 CsPbBr₃ 纳米片实现了双激子辐射。

第四章 我们对使用旋涂的方法制备的基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离子激元纳米腔结构产生双激子辐射进行了分析。通过理论的分析 and 实验的证明，我们确定在纳米腔结构的非线性 Fano 共振对 CsPbBr₃ 纳米片的双激子辐射有着重要的作用。通过使用不同偏振泵浦光测量双激子的偏振特性，我们确定了双激子的偏振特性与等离子激元模式相同。通过测量散射光谱，金属纳米结构的等离子激元与 CsPbBr₃ 纳米片会发生非线性 Fano 共振过程，通过 Fano 线型的拟合以及 FDTD 模拟确定了 Fano 共振过程的产生。使用飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr₃ 纳米片，同样实现了双激子辐射。通过分析在金属纳米结构中双激子产生的阈值，对比飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr₃ 纳米片实现双激子辐射的阈值，在纳米结构中阈值降低了 6 个数量级，通过 Fano 共振模型解释了现象产生的原理，共振能量传递使得激子-双激子的吸收截面极大的增加，从而在低粒子占据数的情况下实现双激子辐射。

第二章 钙钛矿等离子激元纳米线激光

2.1 等离子激元激光简介

随着现代信息技术的发展,对新一代集成器件的要求也越来越高。光子器件由于优异的集成特性,现在逐渐的取代电学器件。而对于传统的半导体激光器件,器件的体积受限于最小光学腔模式体积 $(\lambda/2n)^3$,其中 λ 为自由空间光的波长, n 为介质的折射率。由于光学衍射极限的限制,很难在小尺度上实现大规模光学芯片集成。2003年,Bergman和Stockman在理论上提出了一种使用贵金属等离子激元作为谐振器的新兴激光器。称为等离子激元激光器^[73]。由于增益材料和激光模式波函数的交叠,增益材料中的激光以共振形式转移到表面等离子激元。在等离子激元激光中,光的增益不依赖于光子模式和增益介质的相互作用,增益的反馈发生在金属纳米结构表面的等离子激元和邻近的光学增益介质中。因此等离子激元激光的物理尺寸和模式体积可以压缩到光学衍射极限以下,现在做的最小等离子激元激光器物理尺寸只有几个纳米^[74],体积仅受到金属表面的不均匀性和非局域长度的限制。金属和介质的表面等离子激元模式提供了严格的光学限制,是实现光学芯片集成的最佳选择。等离子激元激光的产生是通过电子的震荡实现光学放大,由于金属中电子震荡弛豫时间约为100飞秒,导致等离子激元纳米腔具有高的欧姆损失。这种高的损失会使等离子激元的寿命变短,Purcell因子变高,因此这种激光器可以实现太赫兹频率的调制^[75,76]。

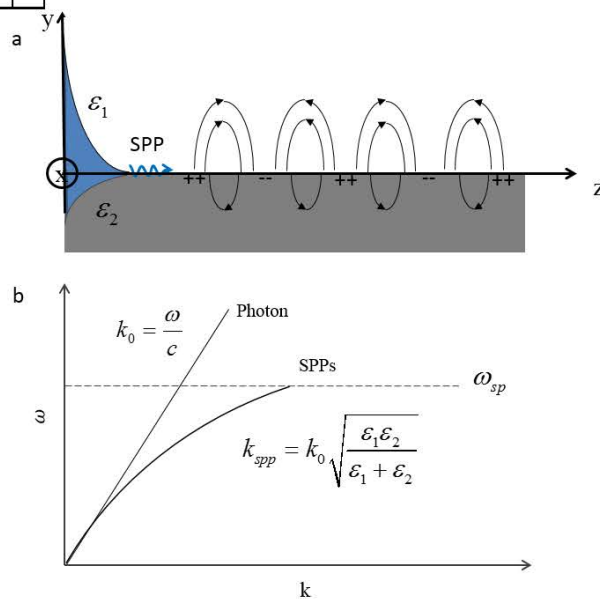


图 2.1 表面等离子激元传播模式

Figure 2.1 Surface plasmon propagation mode

等离子激元激光可以在不同的腔结构中实现,例如纳米片、纳米线、纳米球等。纳米线等离子激元激光的体积小、功耗低,而且价格比其他类型的激光低得多,由于潜在的成本优势和易集成特点,因此基于等离子激元纳米线的激光器被广泛研究。等离子激元纳米线激光器是通过 F-P 模式震荡形成,表面等离子激元被限制在金属与介质表面的二维空间中,并沿着界面传播。表面等离子激元模式是横向(沿着 Y 轴方向的电场)电磁波,并以指数形式衰减到金属和介质中,通过求解麦克斯韦方程组,可以得到表面等离子激元在界面上的传播色散关系如图 2.1 所示:

$$k_{\text{spp}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad \dots\dots (2.1)$$

其中 k_{spp} 是横波传播常数,对应于传播方向的波矢量方向, k_0 为自由空间光波数, ($k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$), ϵ_1 和 ϵ_2 和分别为金属和电介质的介电常数。由于金属介电常数的色散特性,等离子激元的色散曲线位于介电质的光学曲线的右侧,并且逐渐接近等离子激元的共振频率 $\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_2}}$, 其中 ω_{sp} 是电子的共振频率。这种色散关系使表面等离子激元具有比介质中的光波有更大的波矢量。在靠近等离子激元共振频率的时候,界面对 SPP 的限制更强,把光场限制在更小的空间,纳米线的等离子激元模式沿着纳米线轴向传播,并由纳米线的两端提供反馈,由于纳米线两端是开放结构,因此激光会通过两端散射到远场⁷⁷。2009 年,张翔课题组使用 CdS 纳米线在 MgF₂/Ag 衬底上,使用 405 nm 的激光泵浦,实现了波长为 489 nm 的等离子激元激光。这种结构支持在 MgF₂ 隔离层中的等离子激元模式实现光放大,隔离层的厚度为几个纳米,可以达到衍射极限的百分之一量级,插图显示的是这种等离子激元激光器的 SEM 图。

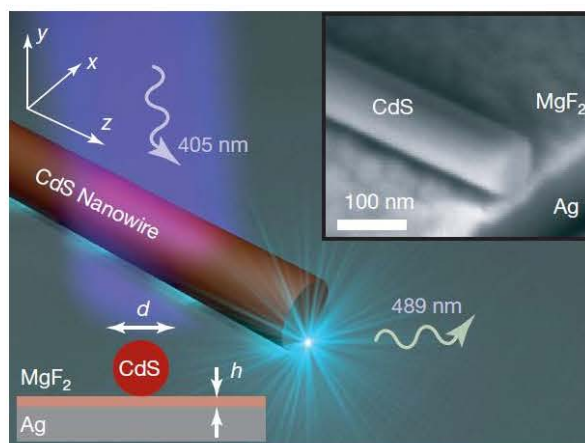


图 2.1 表面等离子元传播模式

图 2.2 纳米线等离子元激光示意图 等离子元激光包括 CdS 纳米线，Ag 薄膜和中间的 MgF_2 隔离层，隔离层的厚度为几个纳米，插图显示的是这种等离子元激光器的 SEM 图。

Figure 2.2 Sketch view of nanowire plasmon laser. The plasmon laser consists of a CdS nanowire, Ag thin film and MgF_2 isolation layer in the middle. The thickness of the isolation layer is a few nanometers. The illustration shows the SEM diagram of the plasmon laser.

等离子元纳米线激光已经在各种亚微米尺度的线中得到证实，这些纳米线通常有金属氧化物、II-VI 或 III-V 半导体以及金属氧化物等。例如 ZnO 纳米线、GaN 纳米线、CdS 纳米线、GaAs 纳米线等^[74, 78, 79, 80]。光谱范围可以覆盖从紫外到近红外光谱，可以实现宽光谱范围内应用。

纳米线可以通过气-液-固方法获得，也可以通过溶液法合成，如图 2.3 所示^[81]。气-液-固方法的生长是通过快速吸附蒸汽到过饱和的液相中进行生长，这种方法在大量定向生长中取得了广泛的应用并可以控制生产高质量的单晶，这种生长的理论最初在 1960s 由贝尔实验室提出，之后有大量课题组对这种方法进行了研究和开发。生长的机制是再结晶，在合适的温度下，衬底上可以形成含有催化剂的液滴，催化剂和生长材料互溶，这个阶段被称作共熔阶段，随着液滴持续吸入生长材料，当液滴达到过饱和状态时，在衬底和固液界面结晶，这个阶段称为结晶阶段，气体继续被吸收，晶体在界面处不断生长推动固液界面的移动，从而生长出一维纳米线。溶液-液相-固相生长机制与气-液-固生长机制相似，不同之处是原料的来源于溶液。现在可以通过精确控制纳米线的长度、直径、生长方向、成分等。通常生长的纳米线长度从几纳米到几百微米不等。使用单分散金属颗粒的模板可以轻易的获得尺寸均匀的纳米线阵列^[82, 83]。例如图 2.3 中生长的阵列。

尽管这种方法在生长纳米线方面取得了很大的成功，但生长过程中的金属不可避免的带来潜在的污染，异质结的受控生长也是一个重要问题，通常，纳米线的侧壁会生长过度而引起同轴异质结结构。因此在大规模器件制备方面还有很多的问
题需要解决。

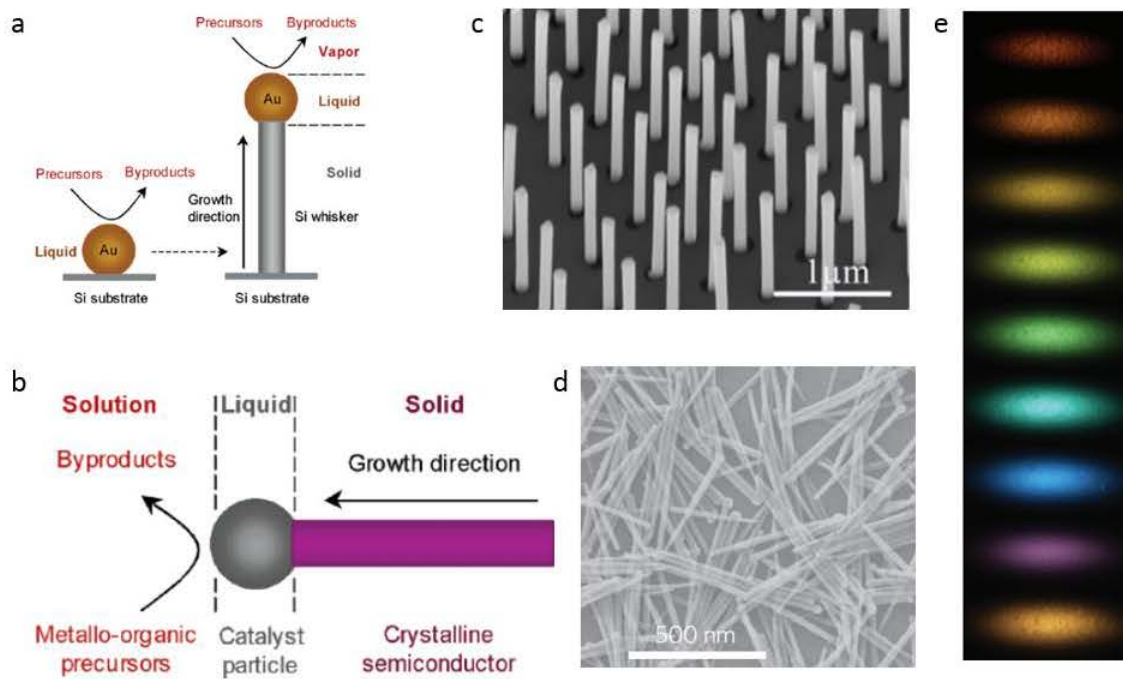


图 2.3 a 一维纳米线 VLS 生长机制。b 一维纳米线溶液法生长机制^[81]。c VLS 生长的 InAs/GaSb 核壳结构纳米线^[82]。d 溶液法生长的 CdSe 纳米线^[83]。e InGaAs 纳米线荧光范围可以从紫外到近红外^[84]。

Figure 2.3 a The VLS growth mechanism of one-dimensional nanowires. b Solution growth mechanism of one-dimensional nanowires. c InAs/GaSb core-shell nanowires grown by VLS. d CdSe nanowires grown by solution method. e, InGaAs nanowires fluorescence range from ultraviolet to near infrared

2.2 等离子体纳米线激光器制备

使用化学气相沉积法（CVD）可以生长质量好的 CsPbBr₃ 单晶纳米线，具体生长步骤如下所示：

- 1、衬底制备，使用二氧化硅/硅材料作为生长 CsPbBr₃ 单晶纳米线，使用硅刀把衬底切成 1cm*1cm 大小的片，使用乙醇、丙酮、去离子水分别清洗 15 min，清洗完成后使用氮气把表面吹干。把吹干的衬底放到等离子清洗机中清洗 90 s。从清洗机中拿出来放到样品

- 盒中备用。
- 2、以摩尔比 1:1 的比例称量 PbBr_2 和 CsBr 样品，样品混合均匀放到石英舟内，把石英舟放到标定好位置的 CVD 中，清洗好的衬底放到 CVD 石英管的下游，衬底使用的距离为 9-15 cm 范围。设定的 CVD 温度为 570°C ，升温时间为 25 min，使用的气体为氩气，气流量为 90 sccm，设定 CVD 中的气压为 400 Torr，生长时间设定为 15 min。在到达设定温度之前，CVD 的加热电阻丝放到远离样品的位置，加热到设定温度，把加热电阻丝放到盛有样品的石英舟上。
 - 3、生长完成的 CsPbBr_3 纳米线可以通过热释放胶带把样品转移到新的衬底上。使用方法是先用热释放胶带粘 CsPbBr_3 纳米线，之后，把带有 CsPbBr_3 纳米线的热释放胶带放到新衬底上，通过加热，热释放胶带可以自己脱落，而 CsPbBr_3 纳米线可以保留在新的衬底上。

下图 2.4 为所使用的 CVD 配置示意图：

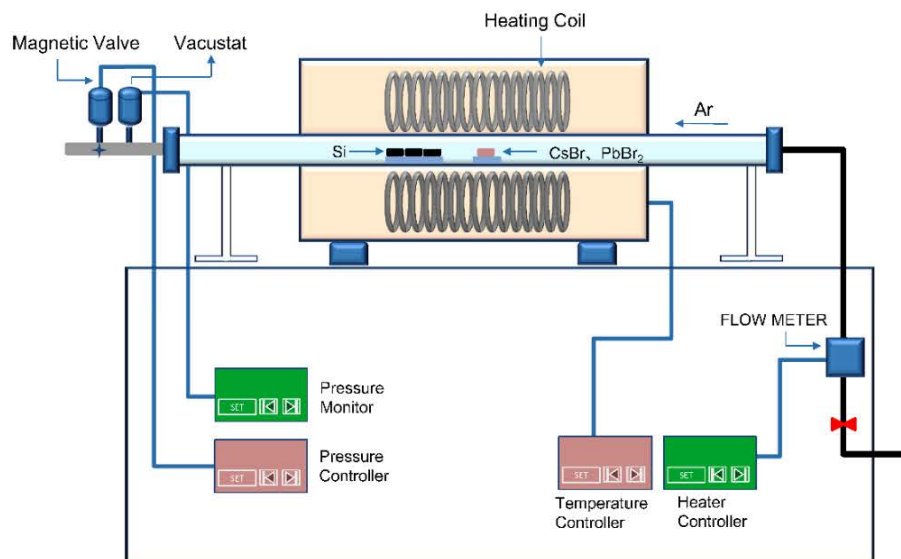


图 2.4. 合成单晶钙钛矿 CsPbBr_3 纳米线的 CVD 配置示意图

Figure 2.4. CVD configuration diagram of synthetic single crystal perovskite CsPbBr_3 nanowires

使用化学气相沉积法（CVD）生长的 CsPbBr_3 纳米线电子显微镜图如图 2.5 所示，SEM 图像由 Zeiss Sigma 场发射显微镜在 5.0 kV 下拍摄，从插图中可以看

到 CsPbBr₃ 纳米线的端面为四方形。

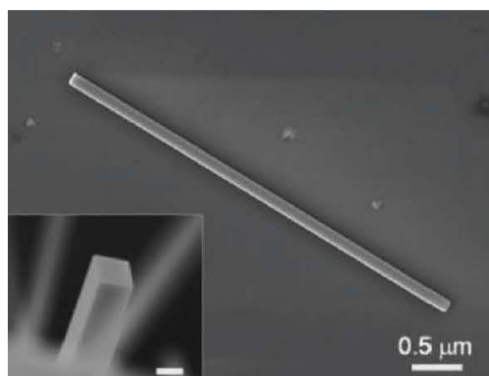


图 2.5 CsPbBr₃ 纳米线的 SEM 图，插图是 CsPbBr₃ 纳米线的截面 SEM 图，插图标尺长度为 100 nm

Figure 2.5 SEM of CsPbBr₃ nanowires. The illustration is a cross-sectional SEM of CsPbBr₃ nanowires. The scale bar in the insert is 100 nm.

生长 CsPbBr₃ 纳米线质量,通过选区透射电子显微镜(TEM)图能很好的显示,图 2.6 是使用 CVD 生长 CsPbBr₃ 纳米线的 TEM 图, TEM 图像在 FEI Tecnai G2 T20 上进行,工作电压为 160 kV。可以看到 CsPbBr₃ 纳米线是立方晶相,并且是单晶形态。

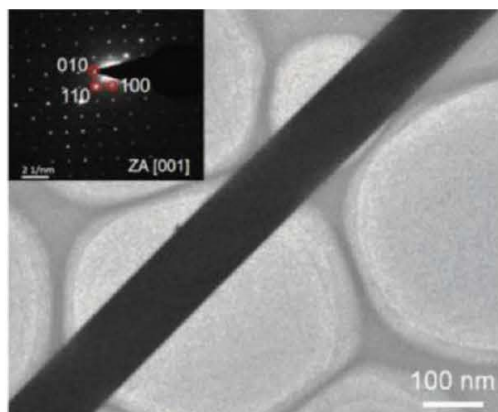


图 2.6 CsPbBr₃ 纳米线的 TEM 图，插图是 CsPbBr₃ 纳米线的电子衍射图

Figure. 2.6 TEM diagram of CsPbBr₃ nanowire. The illustration is the electron diffraction pattern of CsPbBr₃ nanowires.

2.3 等离子激元纳米线激光的实现

下图为 CsPbBr₃ 纳米线的荧光谱和吸收谱。单根 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米线的吸收光谱是使用实验室搭建的吸收光谱仪在室温下测量的。来自卤素灯的光通

常从底部聚焦到样品上。透射光通过反射收集物镜（50×，数值孔径：0.45），并由光谱仪进行分析，测量的光谱减去散射光谱然后再除背景光谱。我们使用了合适尺寸的光阑来获得来自目标区域的透射光以保证测量的准确。

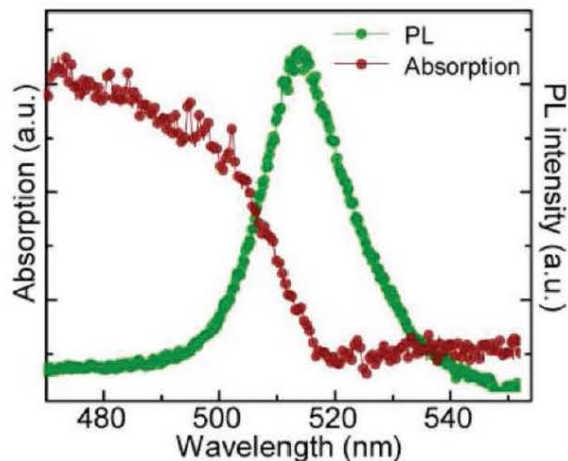


图 2.7 CsPbBr₃ 纳米线的荧光谱和吸收谱

Figure 2.7 Fluorescence and absorption spectra of CsPbBr₃ nanowires

荧光的测量是使用 400 nm 脉冲激光被用作激发源，其频率加倍来自 Coherent Astrella 的 BBO 晶体放大器（中心波长：800 nm，100 fs，1 kHz）。泵浦激光器通过 50 倍物镜（NA，聚焦光斑）聚焦到大约 10 μm 的光斑，纳米线以最小化热量和光学损伤的条件下，同时提高能量注射效率。通过相同的物镜收集反向散射的发射信号将镜头转换成与普林斯顿仪器相连的光纤 SP2500i 光谱仪，该光谱仪液氮冷却电荷耦合设备检测器。在之前放置一个 442 nm 长的通过滤波器光纤阻挡泵浦激光器。所有的光学测量都是在室温下进行。

制作等离子元纳米线激光的结构如图 2.8 所示，这种金属-隔离层-介质的结构。衬底为二氧化硅/硅，上面分别为银薄膜和二氧化硅隔离层，银薄膜和二氧化硅隔离层通过磁控溅射的方法制作，厚度分别为 50 nm 和 5 nm，最上面是增益材料 CsPbBr₃ 纳米线。插图看到的结构是从 x 方向观测，y, z 方向的结构图

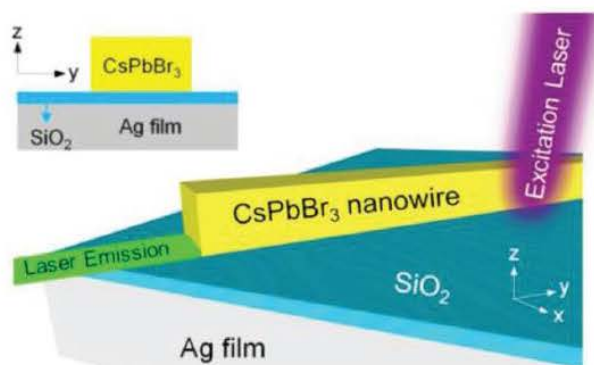


图 2.8 设计的等离激元纳米线激光示意图：CsPbBr₃ 纳米线放置到有二氧化硅层的银薄膜衬底上，隔离层的厚度为 5 纳米。插图是从 x 轴方向观察的截面图

Figure 2.8 Schematic of a plasmonic nanowire laser: a single CsPbBr₃ nanowire on an Ag film with a SiO₂ spacer layer; the thickness of SiO₂ spacer layer is 5 nm. The inset is the sectional view from the *x*-axis

这种结构可以有效把光场限制在窄的隔离层中，实现强的光场限域，如下图 2.9 所示，通过有限时域差分法 (FDTD) 模拟，设置纳米线的尺寸为 140 nm，设置各个介质的折射率参数，其中 CsPbBr₃ 纳米线设置参照文献设置^[85]，SiO₂ 和银的参数可以从软件里得到。通过设置平面波光源，可以计算得到结构中的场分布，场强的最大值分布在在 SiO₂ 层中。

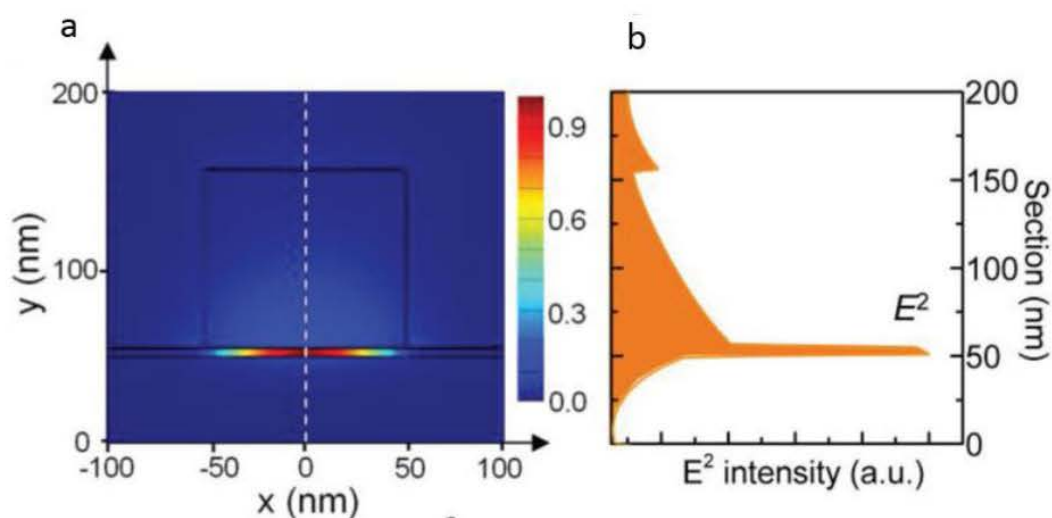


图 2.9 a CsPbBr₃ 纳米线在 Ag 膜上的电场分布的数值模拟 5 nm 的 SiO₂ 隔离层，波长为 520 nm。b 沿 a 中的白色虚线的横截面电场分布，表示电场限制在 SiO₂ 区域。

Figure 2.9 a, Numerical simulated of electric field distribution for a CsPbBr₃ nanowire on an Ag film with a 5 nm SiO₂ spacer layer at a wavelength of 520 nm. b, Cross-sectional electric

field distribution along the white dashed line in (b), indicating a strong confinement in the SiO₂ gap region.

光学模式的纳米线激光对纳米线的尺寸要求要大于光学限制尺寸：

$$d > \frac{\lambda_0}{2n_{eff}} \quad \dots\dots (2.2)$$

其中 d 为纳米线的直径， λ_0 为激光在真空中的波长， n_{eff} 为介质的折射率。

当纳米线的直径小于极限时，纳米线对光的限域和光在纳米线两端的反射都会变的非常小，这是导致低于直径小的纳米线不容易出激光的主要原因。在钙钛矿纳米线中，当纳米线的宽度小于 143 nm 时，所有的光学模式都被禁止了。与光子激光器（CsPbBr₃ 纳米线转移到 SiO₂ 基底上）相比，等离子激元激光器可以支持纳米级自由衍射极限的光学模式，这种情况下光子模式已经不存在。图 2.10 显示了计算出来的金属-绝缘体-半导体结构中的波导模式的有效折射率随着纳米线宽度的变化情况。

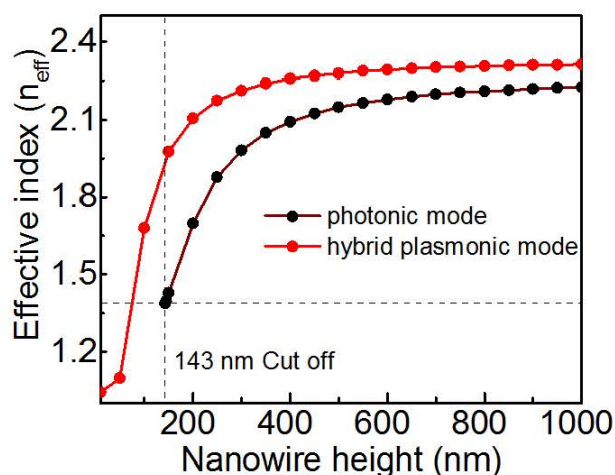


图 2.10 等离子激元模式和光学模式在不同高度纳米线中计算的有效折射率。

Figure 2.10 Numerical calculation of effective mode index as a function of the nanowire height for a plasmonic and photonic lasing geometry

为了证明这些等离子激元激光器件的性能，使用如下图所示自行搭建的显微荧光系统研究 SiO₂/Ag 衬底上单个 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米线的发光信号（图 2.11）。

这套系统使用 400 nm 泵浦激光，用 50 倍物镜聚焦到大约 $10\ \mu\text{m}$ 的光斑直径以确保均匀激发。

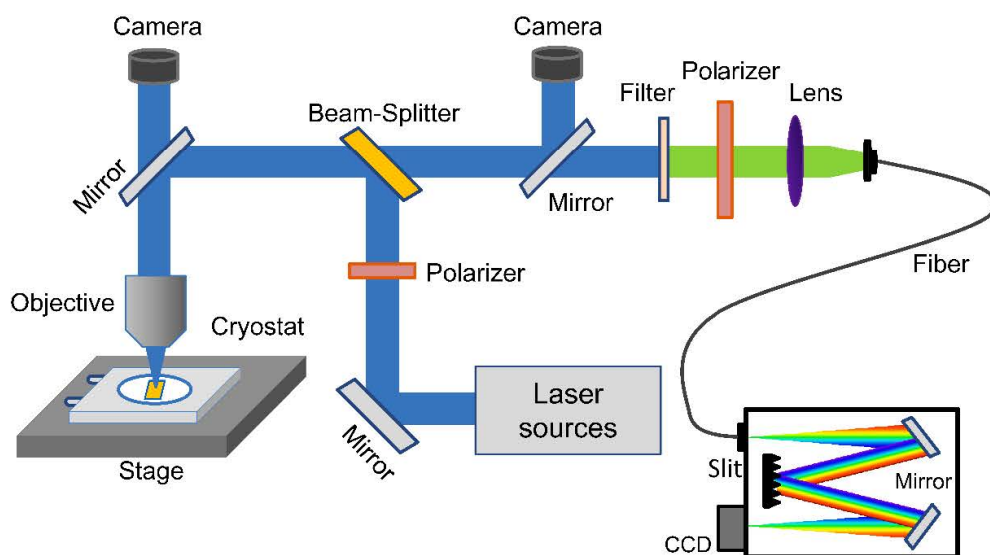


图 2.11 用来测试光致发光和激光表征的系统配置。

Figure 2.11 System configuration for testing photoluminescence and laser characterization

图 2.12 a 显示了具有代表性的 CsPbBr_3 钙钛矿纳米线（长度约为 $6\ \mu\text{m}$ ，宽度约为 $120\ \text{nm}$ ）的功率依赖的荧光光谱。在相对较低的激发功率密度 ($28\ \mu\text{J cm}^{-2}$) 条件下，可以观察到宽的自发辐射 (SE) 峰，其中心波长为 $515\ \text{nm}$ ，半高全宽 (FWHM) 约为 $18\ \text{nm}$ 。随着泵浦功率的增加 ($33\ \mu\text{J cm}^{-2}$)，在自发辐射带上出现了三个较窄的振荡峰，FWHM 约为 $0.7\ \text{nm}$ ，这些是等离激元模式选择性地放大，这表明光学增益补偿了等离激元模式的传播损耗。随着激发功率密度进一步增加 ($33\text{-}38\ \mu\text{J cm}^{-2}$)，其激光模式的强度急剧增加，并且随着峰宽进一步缩小 (约 $0.6\ \text{nm}$) 最终占主导地位，这表明在结构中发生了激射行为。图 b 中的激发功率低于激射阈值时 (图 I)，整个纳米线呈现绿色，表明自发辐射的荧光从纳米线各个方向向外发散。当激发功率高于激射阈值时 (图 III 和 IV)，发射光被选择并在等离激元器件中受到限制，大量的光子从纳米线的边缘发射出来，导致两个端面明显更强的发射且具有明显的相干性。

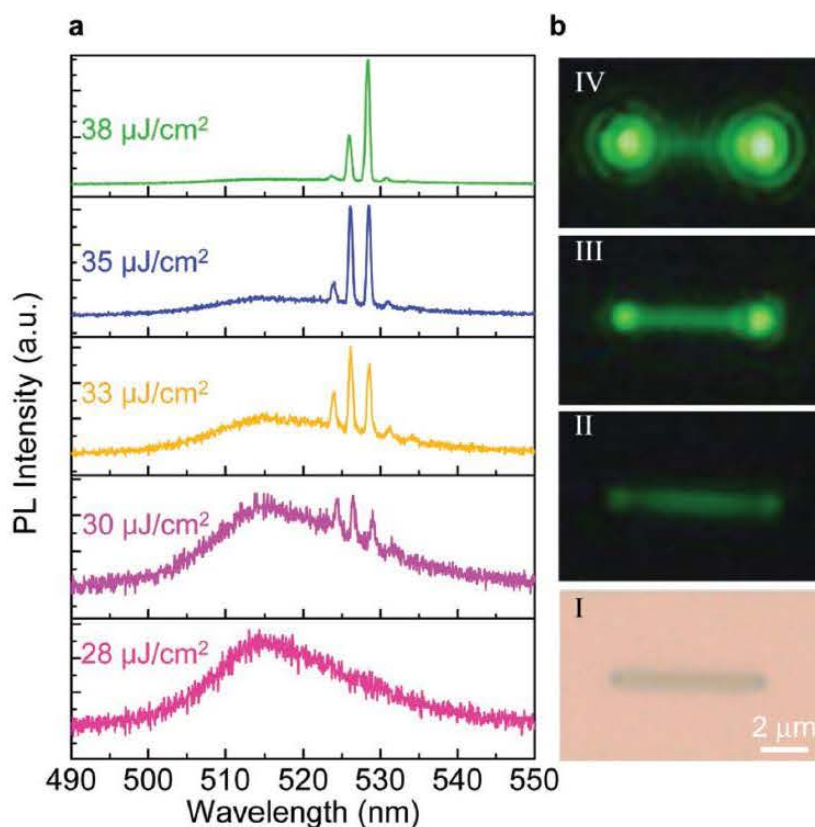


图 2.12 单个 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米线的等离子激元激光表征。a 随着泵浦注量的增加，光谱显示出从自发发射到激光的转变。b 图 I 显示了 CsPbBr₃ 的光学图像没有激发的纳米线；比例为 2 微米；图 II-IV 为 CsPbBr₃ 纳米线低于和高于激光阈值的荧光图像，显示纳米线两端的发射明显更强，具有明显相干性

Figure 2.12 Plasmon laser characterization of single CsPbBr₃ perovskite nanowire. With the increase of pump flux, the spectrum shows the transition from spontaneous emission to laser. b, I shows the optical image of CsPbBr₃ nanowire without optical pump. The scale bar 2 μm. II-IV shows the fluorescence image of CsPbBr₃ nanowires below and above the laser threshold. It shows that the emission of both ends of the nanowires is obviously stronger and has obvious coherence.

激光每个峰值对应于等离子激元的 F-P 模式，间距 $\Delta\lambda$ 正比于纳米线长度的倒数，表示波导模式的来源相同。如图 2.13 所示

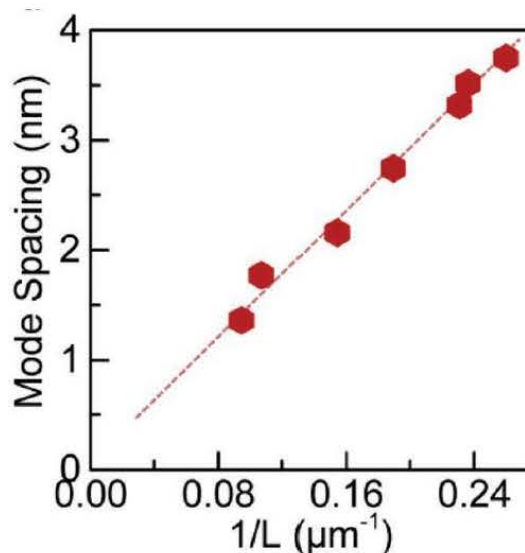


图 2.13 等离子激元纳米线 F-P 模式间隔与 CsPbBr₃ 纳米线长度倒数呈线性关系

Figure 2.13 Linear relationship between F-P mode spacing of plasmon nanowires and reciprocal length of CsPbBr₃ nanowires

2.4 等离子激元纳米线激光 Purcell 因子

Purcell 效应是弱耦合系统中光学模式交换能量快慢的物理量,通常与费米黄金规则有关,Purcell 因子通常可以表示为在光学结构中光的辐射速率与没有光学结构光辐射速率的比值。在有强场限制条件下或者高质量腔结构下会产生高的 Purcell 因子。这种自发辐射速率的提高在很多等离子激元系统中被发现,例如在 CdS 纳米片等离子激元激光中,由于在沿着纳米腔结构的方向有着强限制效应,纳米片表现出大的 Purcell 因子,随着限域效应的增强,Purcell 因子同时会变大。等离子激元纳米线激光自发辐射速率同样受纳米线和金属表面厚度的影响,例如在 CdS 纳米线中的,测量不同隔离层厚度的纳米线荧光寿命,可以得到 Purcell 因子。对于隔离层厚度 120 纳米的 CdS 纳米线寿命可以近似为纳米线不受腔结构影响。当隔离层厚度变为 5 nm 之后,纳米线荧光辐射速率提高了 6 倍,这意味着此时的 Purcell 因子为 6。对于纳米片结构的等离子激元激光,由于边界处的全内反射原因,通常会有更高的 Purcell 因子。

表面等离子激元增强自发辐射速率是金属结构固有的属性,如图所示,尽管金属-电介质结构在表面等离子激元共振频率上有强的限域效应,但由于限域的程度同时受波长长度的影响,Purcell 因子表现出了一个反常的限域效应与频率的关

系。对于不同的纳米结构，腔的限域效应与频率的-1 或-2 次方成正比关系。

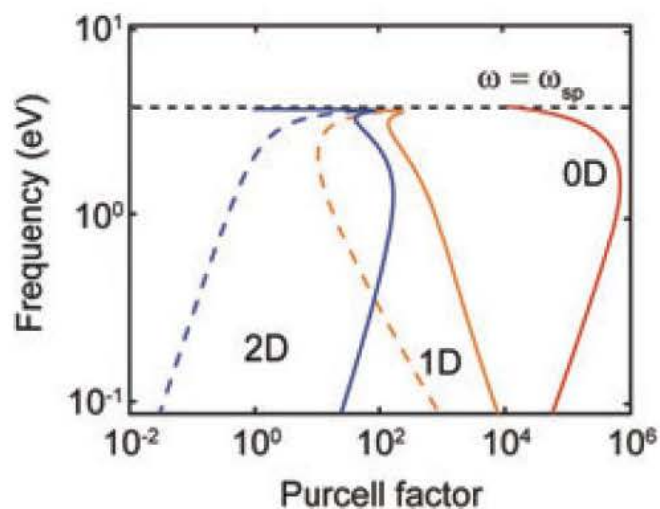


图 2.14 不同尺寸限制下辐射光源耦合到表面等离子元结构的自发发射率增强。不同纳米结构受表面等离子元的影响分为本征（虚线）和腔结构（实线）增强，其中腔结构是 F-P 的腔镜结构。红色实线显示了等离子元的极限，此时非局部效应占主导，这种极限可以使用金属纳米颗粒谐振器达到^[86]。

Figure 2.14 The spontaneous emissivity of the radiation source coupled to the surface plasmon structure is enhanced under different size constraints. The influence of surface plasmon on different nanostructures can be divided into intrinsic (dotted line) and cavity (solid line) enhancement, in which the cavity structure is the cavity mirror structure of F-P. The red solid line shows the limit of the plasmon, which is dominated by the nonlocal effect. This limit can be achieved by using metal nanoparticle resonators.

如下图 2.15 所示，是测量的钙钛矿纳米线等离子元结构的自发辐射速率。在弱激发功率下（约为 $10 \mu\text{J cm}^{-2}$ ）等离子元器件的发射性能。为了减少不同尺度带来的误差，把尺寸相似的 CsPbBr_3 纳米线（长度约为 $5 \mu\text{m}$ ，宽度约为 120 nm ）转移到 Ag 膜上，其区别在于中间 SiO_2 绝缘层厚度分别为 $5, 10, 20$ 和 100 nm 。同时从合成的 CsPbBr_3 样品中挑选了 SiO_2 衬底上一个不规则的微盘样品作为参考样品，这个样品内是不存在光场限制效果的，可以反映这种材料的原始发射寿命。图 2.14 显示了具有不同厚度的 SiO_2/Ag 衬底上 CsPbBr_3 纳米线的瞬态荧光寿命的测量结果。结果表明， SiO_2/Ag 衬底上所有的 CsPbBr_3 纳米线衰减曲线都表现出单指数衰减，其寿命 τ 分别为 $0.71 \pm 0.04, 1.11 \pm 0.05, 1.72 \pm 0.06$ 和 $3.52 \pm 0.08 \text{ ns}$ ，分别对应于 SiO_2 绝缘层厚度为 $5, 10, 20$ 和 100 nm 。拟合 CsPbBr_3 微

盘样品的寿命为 4.36 ± 0.09 ns，比 SiO_2/Ag 衬底上所有 CsPbBr_3 纳米线的寿命都长。需要注意的一点就是当 SiO_2 的厚度是 100 nm 的时候，其拟合寿命与参考样品的寿命已经非常一致。由这些 $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 器件和自由空间发射率 (τ_{ref}/τ) 之间的比率估算得出相应的 Purcell 因子 F 分别为 6.14, 3.93, 3.53 和 1.24。如图 2.15 所示, 计算出的 F 倾向于在具有较厚 SiO_2 层的等离激元器件中变得更小。当 SiO_2 层的厚度约为 100 nm, 计算出的 F 逐渐减小并接近 1, 表明这些器件中存在很小的场限域效应。

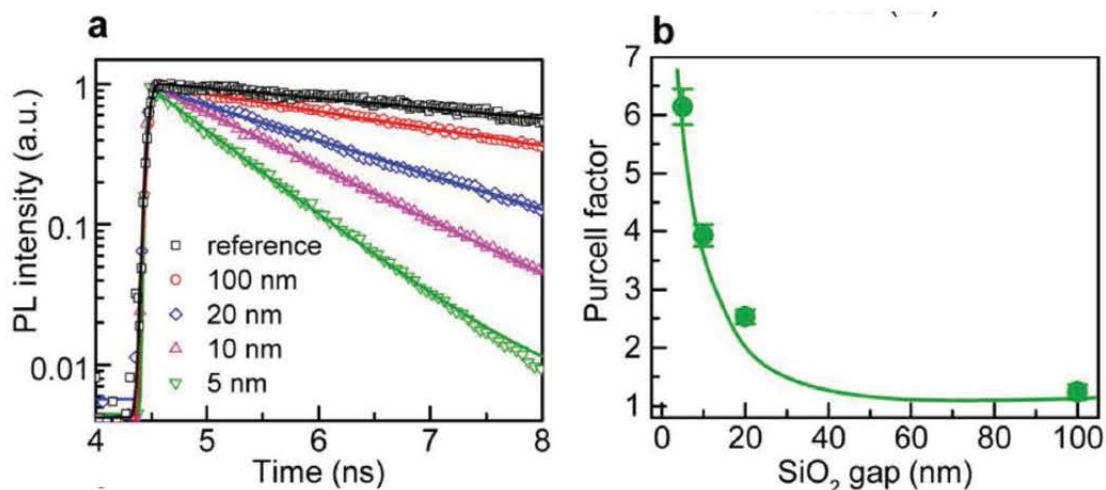


图 2.15 a CsPbBr_3 纳米线在不同隔离层厚度 SiO_2/Ag 基底上的荧光衰减曲线, 隔离层 SiO_2 厚度分别为 5, 10, 20 和 100 纳米, 表明 CsPbBr_3 纳米线器件的寿命随 SiO_2 层厚度增加而增加。b 根据辐射寿命 τ 估算的 Purcell 因子是 SiO_2 厚度的函数。

Figure. 2.15 a The fluorescence decay curves of CsPbBr_3 nanowires on SiO_2/Ag substrates with different thickness of isolation layer (SiO_2) are 5, 10, 20 and 100 nanometers, respectively. It shows that the lifetime of CsPbBr_3 nanowires devices increases with the thickness of SiO_2 layer. b The Purcell factor estimated from the radiation lifetime is a function of the thickness of SiO_2 .

为了进一步研究这些等离激元器件中 SiO_2 间隙中强烈的局域电场由等离激元引起的区域的电场分布, 我们进一步用 FDTD 方法进行了光学模拟。

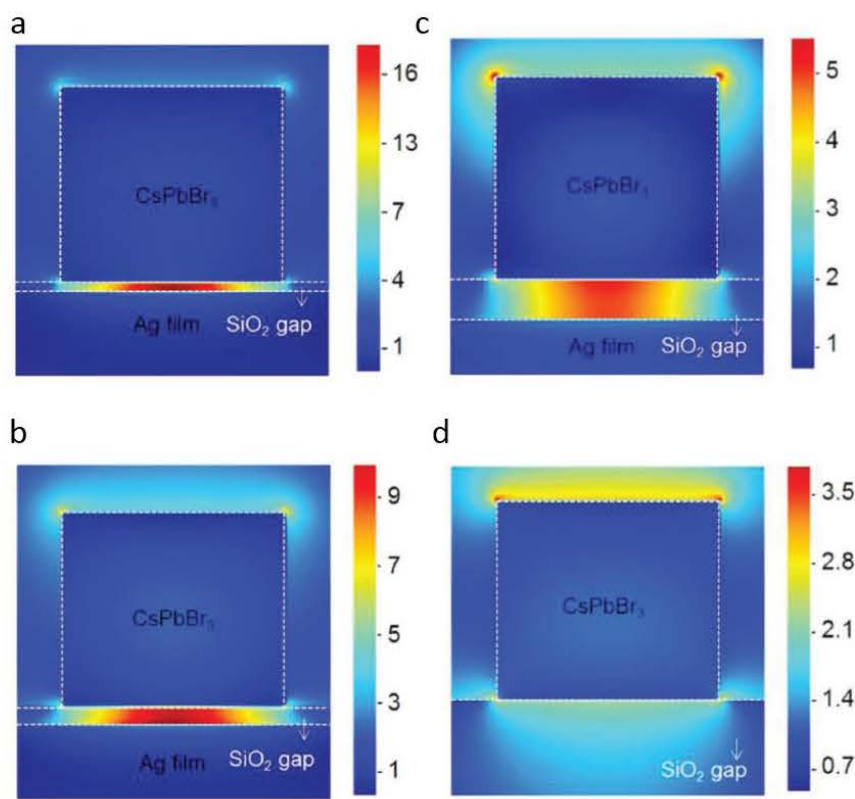


图 2.16 不同 SiO₂ 层纳米线截面电场的 FDTD 数值模拟 a 5 nm, b 10 nm, c 20 nm, 和 d 100 nm。

Figure 2.16 FDTD numerical simulation of electric field of nanowires with different SiO₂ layers a 5 nm, b 10 nm, c 20 nm, and d 100 nm.

图 2.16 给出了 SiO₂ 绝缘层厚度分别为 5, 10, 20 和 100 nm 的等离子体器件横截面中电场分布的模拟结果。当 SiO₂ 绝缘层厚度为 5 nm 的时候, 等离子体器件在间隙区域显示出良好的限制 (图 2.15 a), 而 SiO₂ 绝缘层厚度为 10 和 20 nm 的 CsPbBr₃ 纳米线在顶部边缘出现了不同的电场分布 (图 2.15 b, c)。这些结果直观地表明, 具有更薄的 SiO₂ 层的等离子体器件与间隙区域具有更强的限制作用, 这个结果与图 2.14 a 中的瞬态荧光寿命结果非常一致。然而, 当 SiO₂ 绝缘层厚度达到 100 nm 的时候, 已经几乎没有强电场分布存在, 甚至在 CsPbBr₃ 纳米线在顶部出现大量的漏光现象。通过瞬态荧光寿命研究和光学模拟研究, 我们可以得出两点结论: (1) 等离子体器件的间隙区域在具有较薄 SiO₂ 绝缘层时有更强的限制, 当 SiO₂ 的厚度为 5 nm 的时候估算出来的 Purcell 因子 F 高达 6.14。

(2) 当等离子体器件中 SiO₂ 的厚度为 100 nm 的时候, 在间隙区域几乎没有增强的限制作用。

2.5 等离子激元纳米线激光阈值

对于稳态激光的速率方程可以描述为

$$\gamma s^2 - s[p - p_{th}^n] - p/\Gamma = 0 \quad \dots\dots (2.3)$$

其中 γ 为总腔模式损耗速率, s 表示激光的光子数, n 表示为被激发的粒子数, p 为泵浦速率, Γ 表示增益和激光模式的耦合系数。可以得到阈值的泵浦速率为

$$p_{th}^n = (\gamma + (1 - \beta)\gamma_g) / \beta\Gamma \quad \dots\dots (2.4)$$

其中 β 为自发辐射耦合系数。如下图所示, 激光阈值出现的位置并不对应应用粒子数翻转的数量。而是对应于 $1/\beta$ 值, 随着 β 的增加, 激光的阈值出现明显的降低, 并且随着自发辐射耦合系数增加到接近 1 时, 传统的 s 型曲线消失了, 出现了无阈值激光的特点。

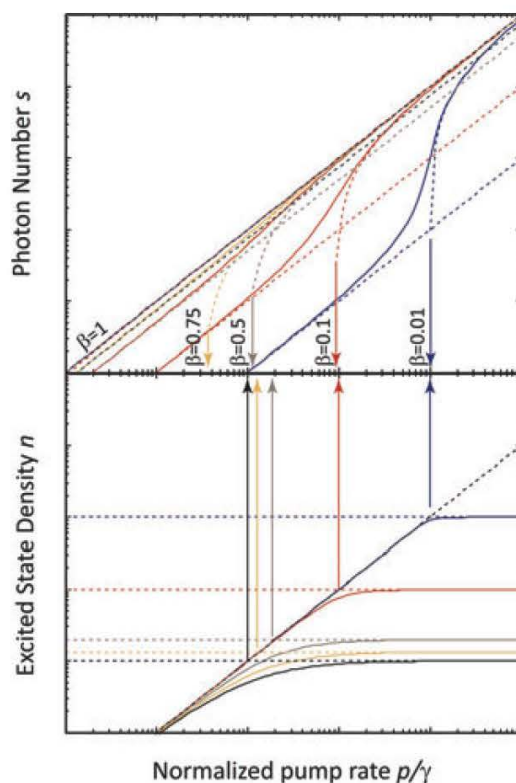


图 2.17 Purcell 因子影响激光的输出特性。图为光子数和激发态总数和泵浦速率的关系。由于 β 因子的变化, 自发辐射到受激辐射的过程变模糊。⁷⁷

Figure 2.17 Purcell factor affects the output characteristics of laser. The relationship between the number of photons and the total number of excited states and the pumping rate is shown. Because of the change of beta factor, the process from spontaneous radiation to stimulated radiation becomes smeared.

在激光模式中的光子数受除了受自发辐射耦合速率影响，还受腔模式的损耗速率的影响。对于传统的激光，腔模式的损耗比较小，来保证低的阈值，而对于等离激元激光来说，耦合系数非常大，但同时腔的模式损耗比较大，如果能够降低腔模式的损耗阈值会极大的降低。

降低腔模式损耗的方法有两种，包括选用合适的材料和平整的金属结构表面。对于常见的等离激元材料包括金、银、铝、铜。这些材料有长的等离激元传播长度，以及良好的电导率。金属等离激元的特性可以由介电函数的表达式 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ 得到，其中介电函数的实部 $\varepsilon'(\omega)$ 表示由外部电场引起的极化场的强度，虚部 $\varepsilon''(\omega)$ 表示金属的损耗，因此选择合适的材料可以降低等离激元纳米腔损耗。在可见区和近红外区，金和银材料是常用的低损耗材料，相比较而言，银有着更小的损耗，但在潮湿的环境中，银更容易被氧化和硫化，而金有着更好的化学稳定性。

相比于金和银，其他的材料在制备金属纳米腔的时候并不常用，相对而言，铜材料在近红外区的损耗也比较小。铝材料在紫外区有着更小的损耗。

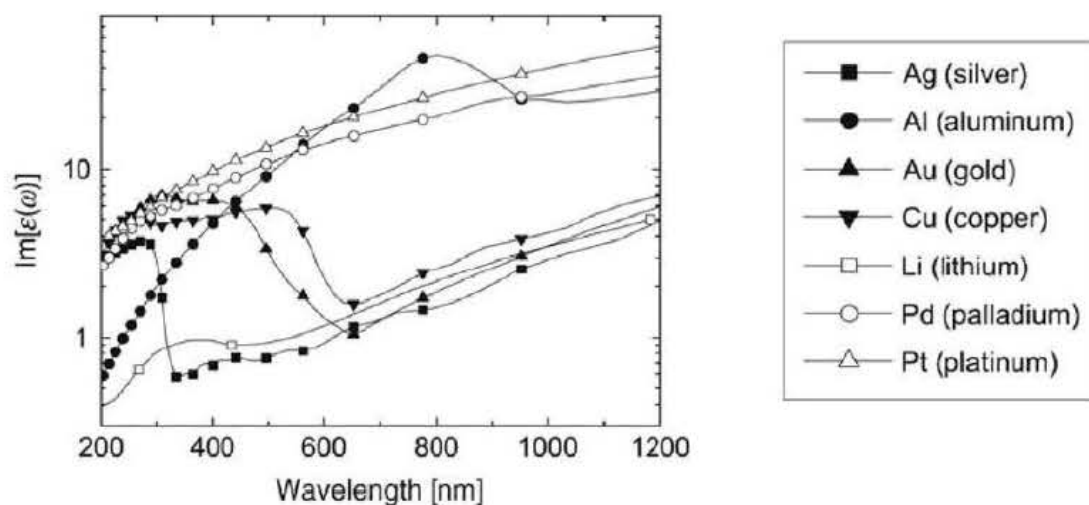


图 2.18 不同金属材料在 200-1200 纳米波段内的损耗⁸⁷

Figure 2.18 Loss of Different Metal Materials in the 200-1200 nm Range

另外一个减小腔结构损耗的方法是设计平整的金属表面，对于器件的应用，大多数金属薄膜是通过热蒸镀的方法或电子束蒸镀的方式形成。这样形成的薄膜是具有岛状结构的多晶薄膜，表面等离激元在传播时，由于晶界和表面粗糙颗粒的存在，会产生强的散射损耗，因此降低损耗的一个重要方面是制备原子级平整

的单晶薄膜。现在主要利用外延生长的方法实现，例如在单晶硅 111/100 晶体上生长银薄膜，在 GaAs 衬底上生长银薄膜等。

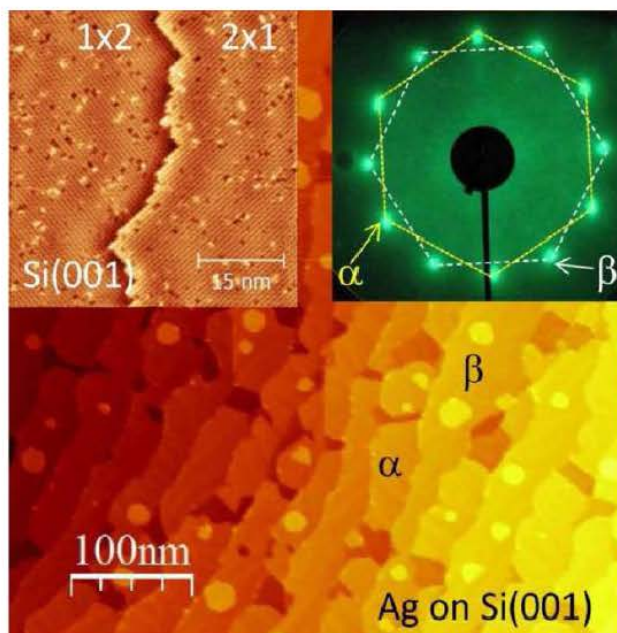


图 2.19 银薄膜外延生长在硅 001 衬底上的扫描隧道显微镜图。左边插图是硅 001 衬底图，银外延生长主要生长 111 晶型，有 α 和 β 两种结构，右边插图表示 LEED 图形，显示两种结构并存。^[88]

Figure 2.19 STM of epitaxy growth of silver film on silicon 001 substrate. The left-hand illustration shows the silicon 001 substrate. Silver epitaxy mainly grows 111 crystalline form. There are two kinds of structures, alpha and beta. The right-hand illustration shows the LEED pattern, showing the coexistence of the two structures.

如图 2.19 所示，在硅 001 衬底上生长银薄膜，左边插图是硅 001 衬底图，银外延生长主要生长 111 晶型，有 α 和 β 两种结构，右边插图表示 LEED 图形，显示两种结构并存。除了外延法生长，化学合成的方法同样可以得到原子级平整的金属单晶，这种方法生长可以实现毫米级别大小单晶，并且操作简单。利用这种单晶的可以实现低阈值等离激元激光，例如在这种 SiO_2/Ag 衬底上，可以实现连续光泵浦的 InGaN/GaN 核壳纳米线激光，在 8 K 和 77 K 时的阈值分别为 2.1 和 3.7 kW/cm^2 。^[89]

在我们的实验中，使用的是磁控溅射的方法制作，银薄膜的 AFM 图如下图所示，图的尺寸为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ，银薄膜表面粗糙度为 1.5 纳米。

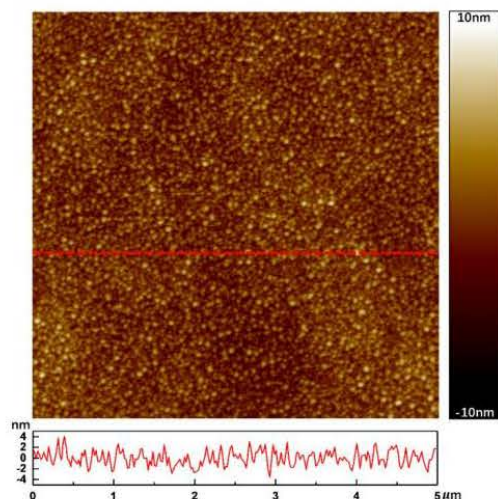


图 2.20 银薄膜表面的 AFM 图，扫描的面积为 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ，银薄膜的表面粗糙度为 1.5 nm

Figure 2.20 AFM characterization of Ag film surface. The scan area is $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. The roughness of Ag film is $\sim 1.5\ \text{nm}$.

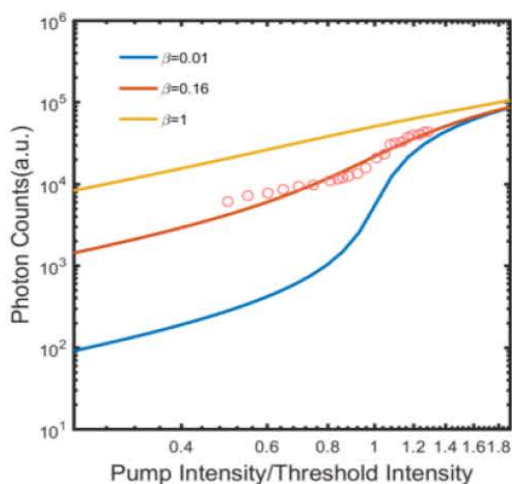


图 2.21 用速率方程拟合的 β 系数，拟合结果为 $\beta=0.16$

Figure 2.21 Light-pump intensity curves fitted using rate equation analysis. The fitting result of β is 0.16

我们通过求解速率方程拟合的 β 系数，通过改变耦合系数 β 来拟合泵浦强度和输出强度的 s 型曲线，估算结果显示 β 系数约为 0.16

之前的研究表明，在等离子体器件中存在高欧姆损耗过程^[77]，这意味着等离子体模式传播的时间越长，等离子体能量损失越多。要实现等离子体激光，模态增益必须克服模态损失，在这个临界点可以得到激光器的阈值。与光子激光相比，

等离子激元纳米线激光沿着纳米线欧姆损耗随着等离子激元激光的长度增加而增加。因此，CsPbBr₃ 纳米线越长，需要更高的能量注入才能克服等离子激元激光器中的模型损失，从而需要更高的激射阈值。然而，在微米长度范围内，光子激光器的损失几乎不会受到长度变化的影响。我们又进一步研究了等离子激元器件和光子器件的纳米线长度依赖的激射阈值变化情况，如图 2.22 所示。为了尽量减少纳米线不同宽度引起的阈值影响，这项研究中我们选择了一系列宽度相当但长度不同的 CsPbBr₃ 纳米线，其中等离子激元器件宽度约为 120 nm，光学模式器件宽度约为 200 nm，纳米线的长度大约从 2.8 到 10.7 μm。随着 CsPbBr₃ 纳米线的长度从 10.7 减小到 2.8 μm，相应等离子激元器件的激射阈值从 57 降低到 6.5 μJ cm⁻²，这表明等离子激元器件的激射阈值受 CsPbBr₃ 纳米线长度的影响非常大。另一方面，光学模式器件的结果与等离子激元器件的结果完全不同，随着 CsPbBr₃ 纳米线的长度从 10.8 减小到 4.2 μm，其激射阈值一直在约 7.2 μJ cm⁻² 附近基本不变

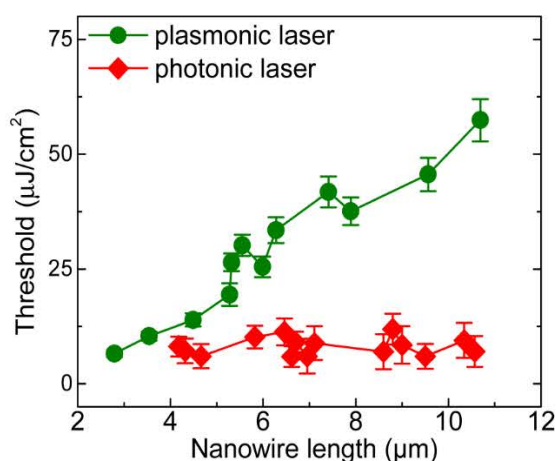


图 2.22 等离子激元纳米线激光器和光学模式纳米线激光器的阈值随着纳米线长度的依赖关系

Figure 2.22 Threshold dependence of plasmon nanowire lasers and optical mode nanowire lasers on nanowire length

通过长度依赖的阈值研究，我们证明了等离子激元器件的激射阈值随着 CsPbBr₃ 纳米线长度而增大，而纳米线长度几乎对微米级光子器件的阈值没有影响。两者的差异表明等离子激元器件在微小尺寸范围内比光子设备具有更大的潜力和集成光电应用前景。

2.6 等离激元纳米线激光的偏振特性

为了进一步研究等离激元器件中的激光模式，我们研究了等离激元激光的偏振特性。我们采用有限差分时间域 (FDTD) 方法对 CsPbBr₃/SiO₂/Ag (长度 5 μm, 宽度 120 nm; 图 2.23 a) 和在 SiO₂ 衬底上的 CsPbBr₃ 纳米线 (长度 5 μm, 宽度 200 nm; 图 2.22 b) 都进行了光学模拟。等离激元器件的探测区域是银薄膜和钙钛矿中间的 SiO₂ 层, 图 2.23 c 显示了等离激元器件 TM 模式的电场分布情况, SiO₂ 绝缘层中的电场表现出与 SPP 非常强的耦合作用, 因此发射信号沿纳米线轴向高度极化。然而, 在光子器件 (CsPbBr₃/SiO₂) 当中, TE 模式波导在钙钛矿纳米线内部振荡, 导致更强的偏振方向垂直于纳米线轴向的发射信号, 如图 2.22 d 所示。

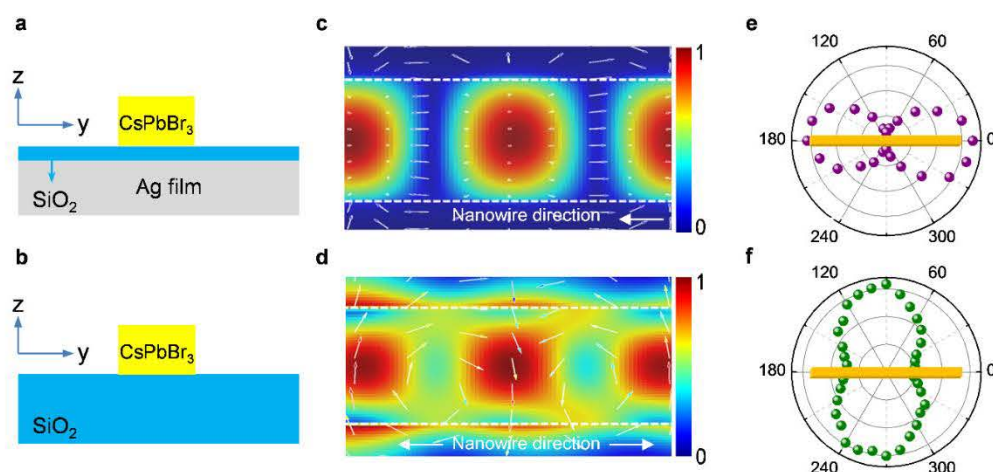


图 2.23. 基于 CsPbBr₃ 纳米线的等离激元器件和光子器件的激光模式。a 等离激元激光装置的示意图 (CsPbBr₃/SiO₂/Ag, 长度 5 μm, 宽度 200nm) 和 b 光学模式激光器件 (CsPbBr₃/SiO₂, 长度 5 μm, 宽度 200 nm)。观察方向为 x 方向。c, d 基于上述模型 (a) 和 (b) 的电场 (彩色图) 和振荡方向 (箭头图) 的顶视近场数值模拟。e 等离激元激光。f 光学激光发射强度在圆偏振泵浦激光下的极坐标图。

Figure 2.23. Laser modes of plasmon and photonic devices based on CSPbBr₃ nanowires. (a) The schematic diagram of the plasmon laser device (CsPbBr₃/SiO₂/Ag, 5 μm in length and 200 nm in width) and (b) the optical mode laser device (CsPbBr₃/SiO₂, 5 μm in length and 200 nm in width). The observation direction is x direction. (c, d) Top-view near-field numerical simulation based on the above models (a) and (b) electric field (color map) and oscillation direction (arrow map). Polar coordinates of emission intensity of plasmon laser (e) and optical laser (f) under circularly polarized pumped laser.

同时通过实验, 我们证明这一组模拟结果, 我们在 CsPbBr₃/SiO₂/Ag 等离激

元器件（长度约为 $5\ \mu\text{m}$ ，宽度约为 $120\ \text{nm}$ ）和 $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ 光学器件（长度约为 $5\ \mu\text{m}$ ，宽度约为 $200\ \text{nm}$ ）上进一步进行了偏振相关的激光强度测量。为了消除激光引起的各向异性，两个器件都用圆偏振光来激发。测得的偏振相关激光强度如图 2.22e, f 所示。可以看出， $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 器件激光的强度在偏振方向沿 0° 轴时显示最大值，这表明 TM 模式占主导地位（纵向激光模式都属于等离子激元模式）。而在 $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ 器件中，当出现最大激光强度时，偏振角在 90° 方向，这意味着 TE 模式占主导地位。纳米线等离子激元激光器的一个主要特征就是发射信号的偏振方向与纳米线轴向高度平行，而纳米线光学模式激光器发射信号的偏振方向与纳米线轴向是相互垂直。光学模拟和偏振相关激光强度研究表明，激光强度的电场分布从等离子激元纳米线的末端发射出来。

为了探索等离子激元激光模式的灵敏性，我们使用偏振光激发。图 2.24 a 为使用线偏振激光测量 $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 器件（长度约为 $5\ \mu\text{m}$ ，宽度约为 $120\ \text{nm}$ ）激光偏振特性的示意图。当入射激光的偏振方向平行于纳米线轴向的时候（ $E_{\text{in}} // c$ ；图 2.23b），输出激光强度沿纳米线轴向（ $E_{\text{out}} // c$ ）比垂直方向（ $E_{\text{out}} \perp c$ ）表现出更高的强度。当偏振方向改变 90° 时（ $E_{\text{in}} \perp c$ ；图 2.24c），沿纳米线轴向（ $E_{\text{out}} // c$ ）和垂直纳米线方向（ $E_{\text{out}} \perp c$ ）两者的强度都急剧下降，但前者仍占主导地位。

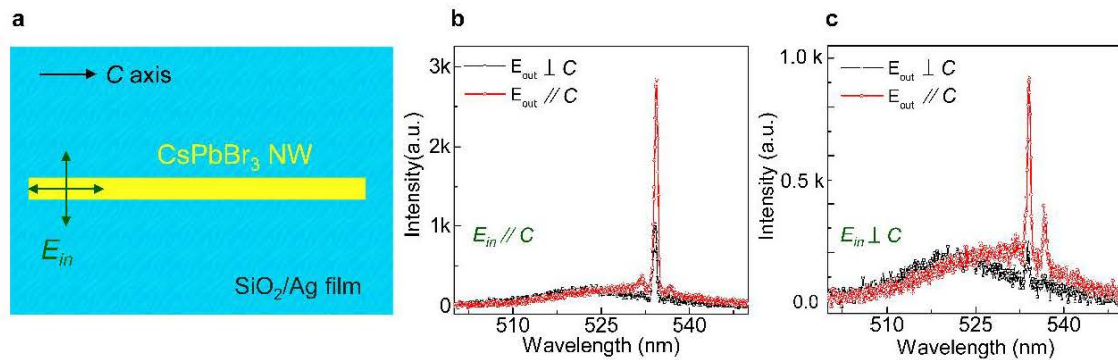


图 2.24. 等离子激元激光在线偏振光激发下发射强度的光学测量。a 使用线偏振激光泵浦等离子激元纳米线激光的测量示意图 $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ （长度 $\approx 5\ \mu\text{m}$ ，宽度 $\approx 120\ \text{nm}$ ）， C 定义为纳米线的取向。泵激光（ E_{in} ）设定为线性偏振，其角度平行于或垂直于纳米线轴。b, c 分别为 CsPbBr_3 纳米线等离子激元激光受平行（ $E_{\text{in}} // C$ ）和垂直（ $E_{\text{in}} \perp C$ ）方向激光泵浦的辐射光谱。其中颜色代表平行（ $E_{\text{out}} // C$ ，红色）和垂直（ $E_{\text{out}} \perp C$ ，黑色）方向收集的激光光谱图。

Figure 2.24. Optical measurement of emission intensity of plasmon laser excited by linearly polarized light. (a) The measurement schematic $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ (length $5\ \mu\text{m}$, width 120

nm) of the plasmon nanowire laser pumped by a linearly polarized laser is defined as the orientation of the nanowire. The pump laser (E_{in}) is set to be linearly polarized with an angle parallel to or perpendicular to the nanowire axis. (b, c) The radiation spectra of CsPbBr₃ nanowire plasmon lasers pumped by parallel ($E_{in} // C$) and vertical ($E_{in} \perp C$) lasers, respectively. The color represents the laser spectrogram collected in parallel ($E_{out} // C$, red) and vertical ($E_{out} \perp C$, black) directions.

这些结果表明, 当入射激光偏振方向平行于纳米线轴方向的时候, 在 CsPbBr₃ 纳米线波导和 SPP 之间发生的耦合作用最强。这种极化度敏感的激光行为可以通过光子-激子-等离子体模型来理解。等离子体模式通过增益介质注入的方式, 实现金属系统中从激子到 SPP 非辐射能量的转移, 并实现粒子数反转。激子到等离子体模式的耦合效率对等离子体激光发射性能有非常重要的影响。

本人的贡献主要在 SiO₂ 薄膜的制备, FDTD 的模拟, SEM 的测量, 以及论文部分内容的撰写工作以及在审稿回复时实验的补充。

2.7 本章小结

我们使用 CVD 的方法制备了 CsPbBr₃ 纳米线, 通过 SEM 可以看到纳米线的端面为方形结构, 通过 TEM 可以看到生长的纳米线是单晶结构。我们使用干法转移的方法把 CsPbBr₃ 纳米线转移到银薄膜衬底上, 制备了等离子体纳米线激光器件, 并测量了这种微型激光器的发光特性。主要包括以下几点

- 1、在室温条件下, 使用飞秒光泵浦实现了等离子体纳米线激光的辐射, 这种基于 CsPbBr₃ 纳米线的等离子体激光纳米线激光阈值受纳米线长度的影响。在等离子体纳米线激光器件中, 随着纳米线长度的增加, 损耗会快速增长, 因此等离子体纳米线激光的阈值也会增加。我们在约为 3 微米长的纳米线中实现最小的阈值, 约为 $6.5 \mu\text{J cm}^{-2}$ 。
- 2、通过时间分辨荧光光谱研究表明, 在我们制作的等离子体纳米线激光器件中有着强限域效应, 计算得出 Purcell 因子约为 6.14(5 nm 厚 SiO₂ 层), 通过 FDTD 模拟, 进一步证实了在薄的等离子体器件中有着更强的光学限域效应。
- 3、研究了等离子体纳米线激光的偏振特性, 与光学模式的纳米线激光偏振模式不同, 等离子体纳米线激光偏振为 TM 模式, 而光学模式的纳米线

激光偏振为 TE 模式，这是由于等离激元激光是光耦合到 SPP 中实现放大。

第三章 钙钛矿纳米片双激子

3.1 常见量子光源简介

用于光子芯片和量子通信的先进光源的开发是近年来凝聚态物理和光学中的前沿主题之一。目前,该领域的一个重要发展趋势是寻找新的固态发光材料。单光子源和纠缠态光源在量子通信应用中起着重要作用。单光子源一次仅发射一个光子,并且光子难以区分。对于量子通信,为了保证安全性,避免在通信过程中受到攻击,理想的单光子源要求每个脉冲中只包含一个光子。然而,目前,实验中使用的大多数单光子源由脉冲衰减得到,此时光子的数量服从泊松分布。严格来说,这种光源无法实现单光子器件。因此,高性能单光子源的研究是量子通信发展的重要研究方向之一。在量子力学中,纠缠发生在一个以上的量子系统中。当几个粒子相互作用时,粒子的性质被整合成一个整体,因此一个系统的状态不能独立于另一个系统,每个粒子的属性不能单独描述,只能描述整个系统,其密度矩阵不能写成不相关的状态和总和。例如,在系统 A 和 B 的系统中 $\rho \neq \rho_A \otimes \rho_B$, 系统 A 和 B 彼此纠缠在一起。量子纠缠是一种只能在量子系统中发生的现象。在经典力学中,没有发现类似的现象。它构成了量子效应最显着和最纯粹的基础。被薛定谔称为“量子力学的精髓”。是量子信息处理的许多应用的重要资源,在量子通信和量子计算中发挥着重要作用。

近年来,单光子源的另一研究热点就是金刚石结构中的某些色心。其中主要是金刚石的 NV 色心,这种缺陷结构是由一个氮原子取代金刚石中的碳原子,并且在临近的位置有一个空位形成的。比如,带负电的金刚石色心(NV⁻)的单光子源是研究较多的一类在室温下工作的美好单光子光源。但也存在着相应的问题,其发射概率一般较小,仅仅为 4%,且发射宽度较宽,能够达到 10 纳米量级。再者,金刚石的三维结构,使单光子的出射的抽取效率较低以及与其他光学元器件的耦合带来困难。所以将基于金刚石 NV 色心的单光子光源应用于量子通讯中,会导致与其他可见光的分离较为困难的问题。此外,金刚石的 NV-色心的寿命较短,从而导致实现高频触发式的单光子光源较为困难。金刚石的 NV-色心也会在激发态产生无辐射弛豫,导致其量子效率降低,所以这种色心体系在量子通讯中的应用会受到一定的限制。

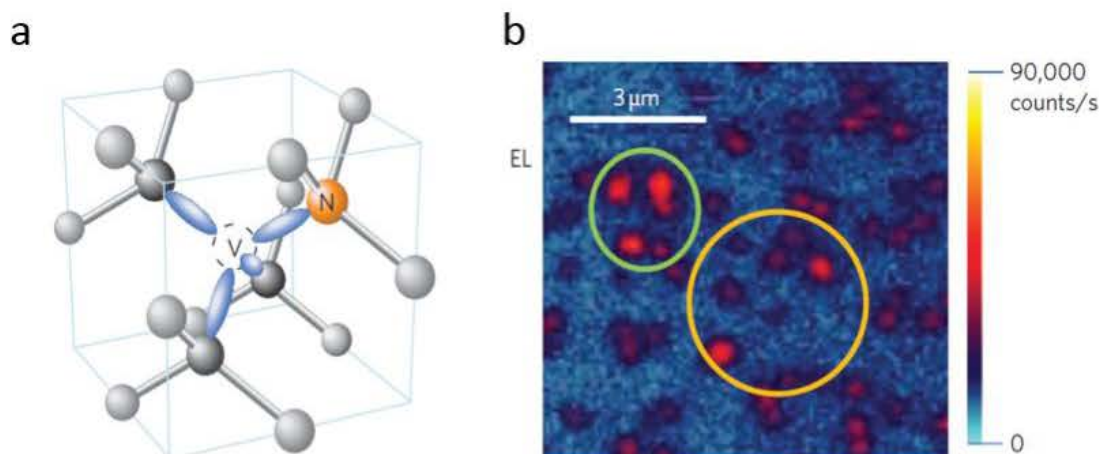


图3.1 氮空位中心的金刚石原子结构。a 由一个取代氮原子和一个邻近的金刚石晶格空位组成。b 金刚石氮空位中心的电致发光^[90]

Figure 3.1 a The diamond atom structure of the nitrogen vacancy center consists of a substituted nitrogen atom and a neighboring diamond lattice vacancy. b Electroluminescence of diamond nitrogen-vacancy centre.

二维层状材料现在也是作为单光子源的一个热门材料，二维层状材料中的激子是弱束缚激子，现在普遍认为层状材料中单光子源是由缺陷态引起的，二维材料作为单光子源的理论还需要研究。最早在二维材料中发现的单光子发射是在硒化钨（WSe₂）中发现的，2015年报道了基于二维 WSe₂ 缺陷处的单光子发射。他们通过机械剥离或者化学气相沉积方法在 SiO₂ 衬底上制备单层 WSe₂，^[91]在真空、4.2 K 低温下，观测到了从单层 WSe₂ 中发射的光子的反聚束效应。对于这种单光子的光谱测试分析得到一个较为窄的线宽，为 130 μeV。在二维半导体材料中观测到单光子出射为量子信息提供单光子源提出了一种新的方案，但是由于其要求低温条件，限制了实际应用的价值。2015年在二维六方氮化硼中观察到了室温下的单光子发射，并推断其发射中心是二维氮化硼材料中存在与氮空位相关的缺陷^[92]。之后二维氮化硼也成为研究室温单光子源的一个热点材料。二维层状材料作为单光子源可以很好的避免由于全反射而引起的收集效率低的问题，它有着很高的收集效率。二维层状材料又能与等离子激元腔或针尖很好的耦合，而其他单光子材料很难实现。2016年 **Alberto Zobelli** 在 h-BN 中实现了超紫外单光子源^[93]，**Igor Aharonovich** 课题组实现了射速率达到 $4 \times 10^6 \text{s}^{-1}$ 的室温 BN 单光子源辐射^[94]。2016年，**Mete Atatüre** 课题组实现了 h-BN 电泵浦单光子源^[95]。

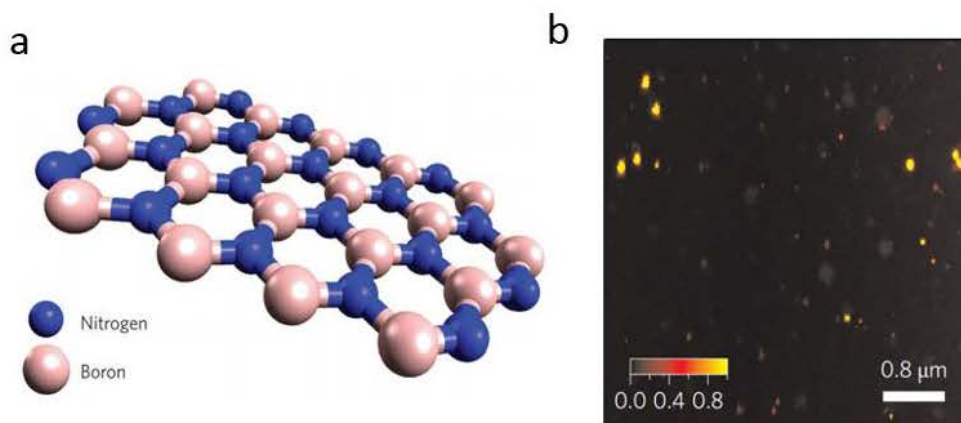


图 3.2 a 单层氮化硼结构示意图。b 共聚焦显微镜扫描多层 BN 的荧光成像图，部分亮点代表单个缺陷发光^[94]

Figure. 3.2 a Single-Layer BN structural diagram. B confocal microscope scans the fluorescence image of multilayer BN. Some bright spots represent a single defect.

基于光子的量子纠缠光源仍然是当前技术条件下多量子比特纠缠操作的最主要的方法，它具有制备和操作相对简单，与环境集成度小，连贯性好，传播速度快等优点。目前，最常用的方法是在非线性晶体中通过自发参量下转换过程制备偏振纠缠光源。在自发参数下转换过程中，泵浦光和信号光之间应满足能量和动量守恒。在晶体中，由于折射率随入射光的波长变化（色散），因此不能自发地满足相位匹配条件，并且相应的非线性效率将大大降低。在应用的过程中，需要准相位匹配或角度相位匹配的技术来实现^[96]。准相位匹配令晶体的磁畴实现周期性翻转而使泵浦光和信号光之间的总相位匹配。因此可以在整个晶体透明波段实现下转换信号光和泵浦光的共线输出，准相位匹配同时可以消除角度相位匹配中的空间走离散效应。如果泵浦光和信号光的偏振没有特殊要求，原则上可以使用物体的最大非线性系数，这种方法可以极大提高非线性转换效率^[97]。然而，通过该方法生成的纠缠对符合泊松分布。在这种情况下，将发生概率多光子对辐射或没有光子对辐射，这会极大的限制它们在复杂逻辑门中应用。

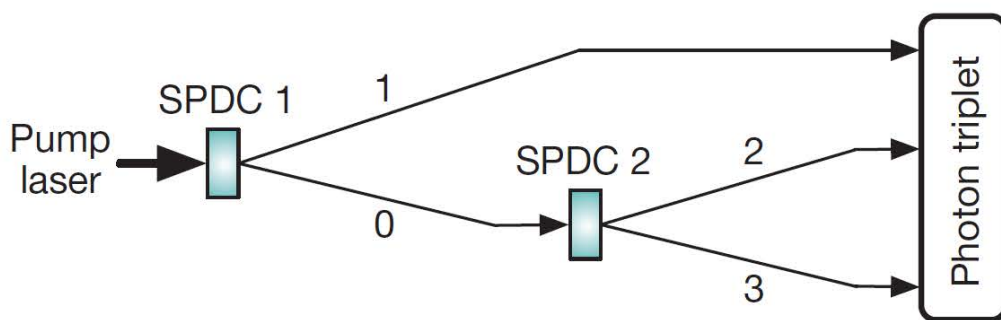


图 3.3 下转换源在空间模式 0 和 1 中产生一对光子，其中模式 0 中的光子在第二源中产生另一对光 2 和 3 子，生成光子三重态。^[97]

Figure 3.3 A down-conversion source generates a pair of photons with mode 0 and 1, in which the photons in mode 0 generate another pair of photons 2 and 3 in the second source, generating a photon triplet.

就单光子光源材料，量子点是研究最为深入的材料。量子点可以稳定地发出单个光子，并可由光谱过滤器分离出来。与其他单光子源相比，量子点单光子源具有较高的振子强度，较窄的谱线宽度，且不会发生光退色。目前基于半导体量子点的单光子源基本上可以从可见光到红外波段范围内实现，因此相关的研究也一直很活跃。

量子点的级联辐射过程可以作为另外一种量子光源——纠缠态光源。理想的半导体量子点能级和原子非常相似，在不考虑散射的过程中，载流子可以长时间保持着相干性。如果在载流子寿命时间里进行操作，可以实现量子信息处理。量子点的发光是由激子的跃迁引起，纳米结构中的强光学局域态密度会增强量子点中的激子数量，当激子的浓度变大的时候，量子点的发光强度会随之增加。当激子的浓度非常高的时候，激子之间会相互耦合形成双激子态^[98]。

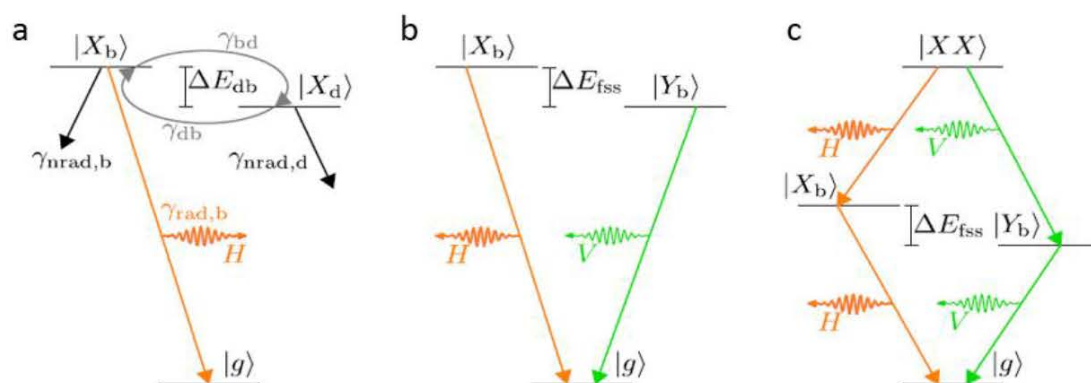


图 3.4 量子点作为量子光源的能级和弛豫过程。a 激子典型的三能级系统，包括亮态、暗

态和基态。亮态和暗态通过自旋的改变相互转化。b 激子的两个亮态的差别由于精细结构引起。c 双激子态只有一个态，没有对应的暗态存在，可以通过连续释放两个相同偏振的光子向下弛豫到基态。两个弛豫路径弛豫的光子偏振垂直⁹⁹

Figure 3.4 Energy levels and relaxation processes of quantum dots as quantum light sources. a Exciton is a typical three-level system, including bright state, dark state and ground state. Light and dark states are transformed by spin changes. b The difference between the two bright states of excitons is due to the fine structure. c The C biexciton state has no corresponding dark state exists. It can relax down to the ground state by cascading release two photons with the same polarization. Vertical polarization of photons relaxed by two relaxation paths

量子点中双激子发光与激子发光不同如图 3.4 所示，激子有两个态分别为亮态 $|X_b\rangle$ 和暗态 $|X_d\rangle$ 。亮态可以通过辐射跃迁的形式跃迁到基态，也可以通过非辐射跃迁的方式弛豫。暗态只能通过非辐射跃迁的方式弛豫。亮态和暗态的区别是由于自旋的不同引起。亮态和暗态的转化过程是量子点的 **Blinking** 过程。由于 **Blinking** 过程的存在使得量子点的应用被极大限制，因此抑制 **Blinking** 过程是现在研究的一个热点。双激子是典型的四能级系统，双激子态只有一个 $|XX\rangle$ ，所以双激子的发光避免了 **Blinking** 过程的出现。双激子弛豫只能弛豫到 $|X_b\rangle$ 、 $|Y_b\rangle$ 态，向 $|X_d\rangle$ 、 $|Y_d\rangle$ 态以及基态 $|g\rangle$ 是跃迁禁止的，因此双激子的发光非常稳定，量子效率高。由于双激子跃迁的时候有偏振选择性，双激子态向 $|X_b\rangle$ 、 $|Y_b\rangle$ 态辐射的光子相位差 $\pi/2$ 角度，定义 $|XX\rangle$ 向 $|X_b\rangle$ 态辐射光子为垂直偏振， $|XX\rangle$ 向 $|Y_b\rangle$ 态辐射光子为水平偏振，同时 $|X_b\rangle$ 态向基态级联辐射的偏振为垂直偏振， $|Y_b\rangle$ 态向基态级联辐射的偏振为水平偏振， $|X_b\rangle$ 、 $|Y_b\rangle$ 态的能级是由于精细结构的差别导致，如果两个亮态的能量差不能区分，双激子辐射的偏振态可以实现量子纠缠，这两种过程叠加而生成偏振光子的量子纠缠态为 $(|H\rangle_1|H\rangle_2 + |V\rangle_1|V\rangle_2)/\sqrt{2}$ 。双激子态在实现偏振的量子纠缠态¹⁰⁰、全光量子门¹⁰¹、双激子激光¹⁰²、单光子源¹⁰³等，在量子光学等方面有广泛的应用。

3.2 单个量子点光学特性

量子点中的基本光激发由导带中的电子和价带中的空穴组成。在块状半导体

和量子井中，电子空穴对与激子之间存在重要区别，激子是受库伦相互作用约束的电子空穴对。在量子点中，这种区别通常是不存在的。在小量子点中，电子和空穴的运动受量子限域效应的限制，它们是相互独立的，因此量子点中的光学活性态始终是激发态。以 Al, Ga, In 和 As 材料为例，他们形成的合金中主要是共价键的形式，这导致晶体有四面体的键结构和闪锌矿的晶体结构，在没有自旋轨道相互作用的情况下，会出现三个简并态。在自旋轨道作用的情况下，价带会移动到较低的能量态，但轻空穴和重空穴的能带依然是简并的。在 InGaAs/GaAs 异质结中有 I 型能带结构，并能实现导带和价带边缘的载流子限制，使得这种量子点与光相互作用有更高的效率，能更好的实现量子态的控制。

决定单个量子点与光相互作用强度的是基态和激发态的跃迁矩阵元，也可以表示为过度矩阵或者振子强度，对于量子点来说，可以通过修饰的方法对波函数进行控制。这种量子点中的量子状态可以有三个部分决定⁹⁹

$$|\Psi_{c/v}\rangle = |F_{c/v}\rangle |u_{c/v}\rangle |\alpha_{c/v}\rangle \quad \dots (3.1)$$

其中， $|F_{c/v}\rangle$ ， $|u_{c/v}\rangle$ ， $|\alpha_{c/v}\rangle$ 分别为波包函数，在 Γ 点的电子布洛赫波函数，以及自旋波函数。

自发辐射跃迁矩阵元可以表示为

$$P = \langle F_v | F_c \rangle \langle u_v | p | u_c \rangle \langle \alpha_v | \alpha_c \rangle \quad \dots (3.2)$$

其中 $p = -i\hbar\nabla$ 为动量算符，因此发生光学跃迁必须满足三个规则

- 1、波包函数必须有相同的宇称
- 2、布洛赫波函数必须有相反的宇称
- 3、电子的自旋态保持不变

总角动量和自旋态表示为 $|\uparrow\rangle = |u_e\rangle |\uparrow_e\rangle$ ， $|\downarrow\rangle = |u_e\rangle |\downarrow_e\rangle$ ， $|\uparrow\rangle = |u_h\rangle |\uparrow_h\rangle$ ， $|\downarrow\rangle = |u_h\rangle |\downarrow_h\rangle$ ，这里的箭头代表自旋方向，激子的作为四极距态，跃迁允许的态可以表示为 $|\downarrow\rangle |\uparrow_e\rangle$ 和 $|\uparrow\rangle |\downarrow_e\rangle$ ，跃迁禁止的态可以表示为 $|\downarrow\rangle |\downarrow_e\rangle$ 和 $|\uparrow\rangle |\uparrow_e\rangle$ ，对于量子点中电子态的跃迁过程在图

Quasiparticle/ state name	Charge config.	Quantum state	Spin state	Linear transitions	Circ. trans.	Spin flip	Non- rad.
Biexciton		$ XX\rangle$	$ \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$				
Negative trion		$ X^- \rangle$	$ u_h\rangle \alpha_h\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$				
Positive trion		$ X^+ \rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle) \otimes u_c\rangle \alpha_e\rangle$				
Exciton		$ Y_b\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$				
		$ X_b\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$				
		$ Y_d\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\uparrow\rangle + \downarrow\downarrow\rangle)$				
		$ X_d\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\uparrow\rangle - \downarrow\downarrow\rangle)$				
Electron		$ g^- \rangle$	$ u_c\rangle \alpha_e\rangle$				
Hole		$ g^+ \rangle$	$ u_h\rangle \alpha_h\rangle$				
Ground state		$ g\rangle$					

图 3.5 量子点中的不同能级和量子点的跃迁过程，圆形代表量子点中的电子，空心圆环代表空穴。双激子可以通过释放一个垂直偏振的光子或者水平偏振的光子到达激子态。带电三子可以通过释放一个圆偏振光子到达电子态（或空穴）。激子的亮态和暗态可以通过自旋翻转相互转化。非辐射过程普遍存在这些跃迁过程中^[99]。

Figure. 3.5 The different energy levels and transition process in quantum dots. The circle represents the electrons in quantum dots, and the hollow ring represents the holes. Biexcitons can decay to exciton state by releasing a vertically polarized or horizontally polarized photon. Trion can decay to the electronic state (or hole) by releasing a circularly polarized photon. The bright and dark states of excitons can be transformed into each other by spin flipping process. Non-radiative processes are common in these transitions.

双激子可以通过大量激子耦合、双光子吸收或者激子态吸收一个光子的形式实现。双激子相干态的控制量子计算量子纠缠等方面应用^{[101][104][105]}。如果激子态的精细结构差别小于线宽，双激子可以实现偏振的纠缠光子对^[106]，这种由非线性光学跃迁产生的纠缠光子对与传统下转换^[107]和四波混频方法^[108]的非线性过程相似。由于双激子态没有对应的暗态存在，因此基于双激子的光源可以实现无闪烁和高饱和强度的光辐射^{[109][110]}。这些特点使得双激子在激光和 LED 等方面也有重要应用^{[111][112]}。现在双激子在许多材料中被发现，包括半导体异质结^[69]、纳

米晶体^[111]、二维层状材料^[98,113]等。虽然双激子的优点非常多，但是现在高效双激子的实现非常的困难。随着发光材料尺寸的减小，俄歇复合会变的越来越明显，在量子点中，双激子大多数是通过俄歇复合而耗散掉，不能实现高效的双激子发光。现在通常需要超低温（液氮温度）和高泵浦能量（飞秒光）的方法实现。超低温可以实现低的俄歇复合而增加双激子辐射效率。高泵浦能量使量子点同时聚集大量激子而增加双激子辐射概率，这些方法给双激子的应用带来了极大的困难。

等离激元纳米腔结构可以在亚波长尺度内实现对材料的光学调控^[99,114,115,116]。在过去几十年里，纳米腔结构被广泛应用于线性、非线性过程，包括荧光、热载流子、拉曼、以及高次谐波等^[116,117,118,119]。并且，当量子点接近金属表面时，光子的辐射满足超泊松分布^[120]，这与量子点在石英衬底上表现出的单光子特性有明显不同^[121]。利用金属纳米结构激发的表面等离激元可以研究单量子态的强耦合，实现强耦合混合系统。单量子态的调节是量子物理学中非常重要的方向。它消除了传统研究方法中的需要大量时间统计的过程，极大发展了量子系统的应用。最近的单量子比特和纠缠态的研究发展非常迅速，使未来量子通讯和计算成为可能。2009年，Hongkun Park 的研究小组利用等离激元波导和纳米线的耦合，利用电动 SPP 检测技术，实现了与 SPP 波导耦合的单胶体量子点的高效检测^[122]。2018年，徐红星团队利用银纳米线上传输表面等离激元和局部表面等离激元之间的干涉形成的锯齿形电场，通过调整两者之间的相位差来改变纳米线上量子点的电场强度，从而可以控制量子点的激发^[123]。利用该方法，可以实现两个间隔数十纳米的量子点的选择性激发，并且可以实现量子点的可控激发。

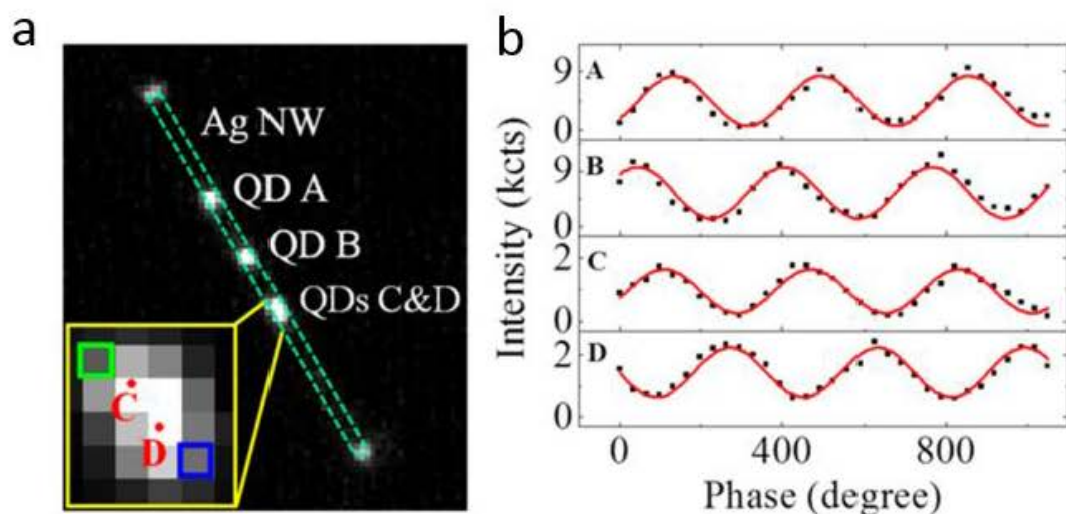


图 3.6 通过调控纳米线中的驻波模式实现量子点的选择性激发。a 在宽场激发下，量子点在银纳米线上的荧光成像。亮点 A 和 B 对应于两个分离的量子点 A 和 B 的荧光，而长条形状的荧光图像对应于两个相邻的量子点（量子点 C 和 D）。b 四个量子点在对

应激光光束相位增量荧光强度的关系^[123]

Figure 3.6 Selective excitation of quantum dots is achieved by adjusting the standing wave mode in nanowires. a, Fluorescence imaging of quantum dots on silver nanowires under wide field excitation. Highlights A and B correspond to the fluorescence of two separated quantum dots A and B, while strip-shaped fluorescence images correspond to two adjacent quantum dots (quantum dots C and D). b, and four quantum dots fluorescence intensity correspond to phase incremental of laser beam.

由于光学局域态的提高，表面等离激元可以增强量子点中激子的辐射率，并使激子的辐射过程与非辐射过程竞争，从而可以大大抑制非辐射过程。2015年，Dubertret 研究小组通过在金膜中封装 CdSe / CdS 量子点，使金膜中 CdSe / CdS 量子点的辐射率提高了 6 倍，实现了没有俄歇复合的激子跃迁过程^[124]。同时，由于表面等离激元的存在，量子点的光子分布辐射状态发生了很大变化。2013年，Htoon 团队研究了 CdSe / CdS 量子点在金属和石英表面的辐射状态。他们使用二阶相关函数来表征从单个量子点发射的光子的分布。CdSe / CdS 量子点在石英表面的相关系数在零时刻为 0.32，表现出了传统的反聚束辐射状态。此时，量子点是传统的单光子辐射状态。在粗糙的银薄膜表面零时刻相关系数为 2，光子数在粗糙银膜表面是超泊松分布。此时，CdSe / CdS 量子点表现出明显的多光子辐射过程^[125]。因此，表面等离激元纳米腔是双激子产生的重要结构。

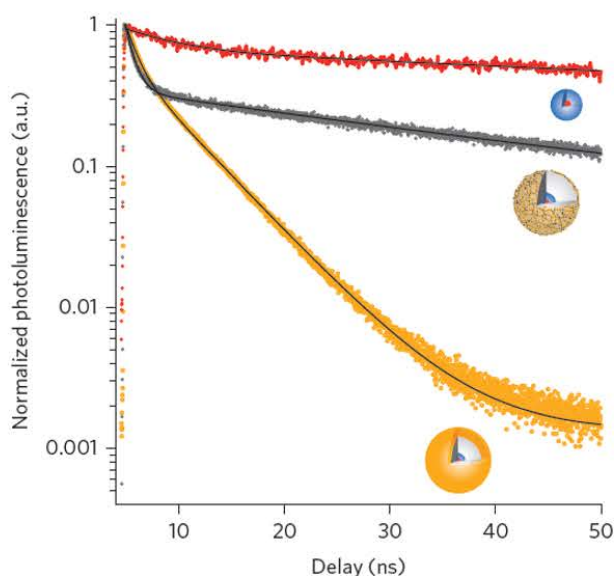


图3.7 CdSe/CdS 量子点 (红色)、QDs/SiO₂/Au_{seeds} 颗粒 (灰色) 和金包裹量子点(橘黄色) 的荧光寿命图¹²⁴

Figure 3.7 Fluorescence lifetime of CdSe/CdS quantum dots (red), QDs/SiO₂/Au_{seeds} (gray) and gold-encapsulated quantum dots (orange)

通过化学方法合成的铅卤钙钛矿量子点单光子源现在被广泛研究,通过这种方法合成的量子点成本低、量子效率高、并且能在室温下稳定发光。通过化学合成量子点的方法,可以很好的控制量子点的尺寸、形状、以及组成,进而可以控制它们的发光波长。Min Xiao 课题组¹²⁶和 Victor I. Klimov 课题组¹²⁰分别实现了 CsPbBr₃ 纳米晶体和 CsPbI₃ 纳米晶体单光子辐射。

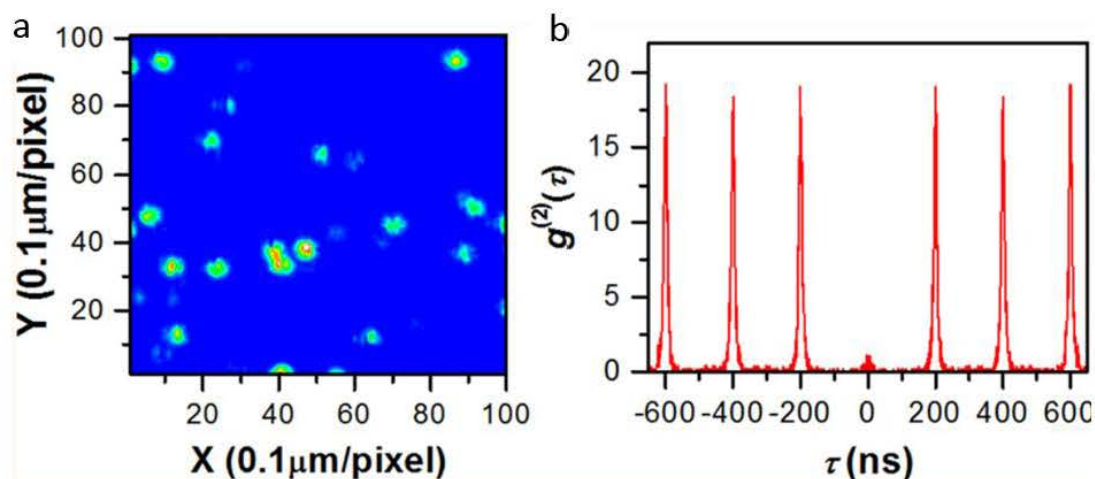


图 3.8 a 单个 CsPbBr₃ 量子点共聚焦显微荧光图。b 单个量子点在脉冲光下的二阶关联函数,证明单个量子点的单光子辐射过程

Figure 3.8 Confocal microscopic fluorescence spectra of single CsPbBr₃ quantum dots. The second-order correlation function of a single quantum dot under pulsed light proves the single photon emission process of a single quantum dot.

3.3 CsPbBr₃ 纳米片表征

我们同时使用 EDX (X 射线能谱) 确定了样品中各元素的成分比例,保证 CsPbBr₃ 纳米片的成分没有其他杂质材料影响。使用的方法是把溶液中的 CsPbBr₃ 纳米片滴到 SiO₂/Si 衬底上,使用 10 kV 的电压测量样品中包含的元素成分,测量的结果如图 3.9 所示。CsPbBr₃ 纳米片溶液的 X 射线能谱显示样品的成分包含 C, O, Br, Si, Pb 和 Cs 成分,其中 C 来自于 C₆H₁₄ 溶液, Si/O 来自于衬

底, Cs, Pb, 和 Br 的成分的比例为 1:1:3, 符合 CsPbBr_3 晶体的组成。因此可以得出样品中是纯净的 CsPbBr_3 晶体

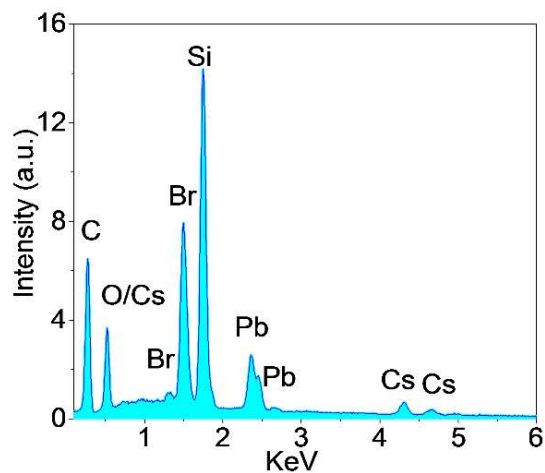


图 3.9 CsPbBr_3 纳米片溶液的 X 射线能谱显示样品的成分包含 C, O, Br, Si, Pb 和 Cs 成分

Figure 3.9 X-ray energy spectrum of CsPbBr_3 nanoplatelet solution shows that the composition of the sample contains C, O, Br, Si, Pb and Cs.

同时我们测量了在溶液中的 CsPbBr_3 纳米片荧光性质, 保证纳米片大小均匀。如图 3.10 所示, 在溶液中 CsPbBr_3 纳米片只有一个荧光峰, 结合 TEM 中纳米片尺寸的分布, 这说明我们所使用的 CsPbBr_3 纳米片有很好的均一性, 并且没有明显的缺陷态和堆叠状态的存在。

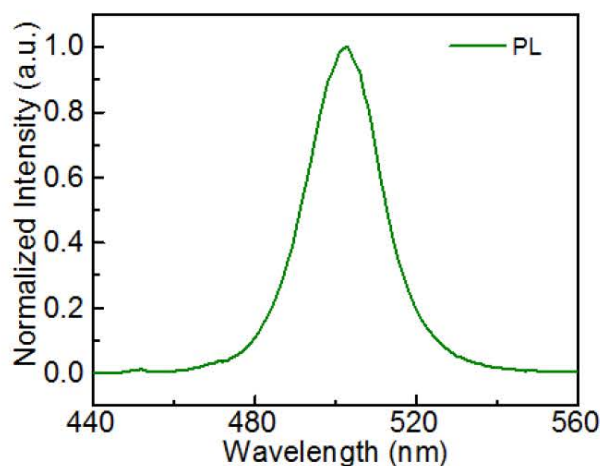


图 3.10 在溶液中的 CsPbBr_3 纳米片归一化荧光光谱

Figure 3.10 Normalized fluorescence spectra of CsPbBr_3 nanoplatelets in solution.

通过 TEM (透射电子显微镜) 观察, 如图 a 所示, 纳米片的尺寸非常均匀, 结合标尺, 可以看到我们所使用的 CsPbBr_3 的纳米晶体平均尺寸约为 30 nm, 高清 TEM 图显示纳米片有着非常完整的晶体结构, 通过傅里叶衍射斑点可以看到 CsPbBr_3 纳米片是立方晶相的单晶结构, 晶格常数为 5.92 Å。

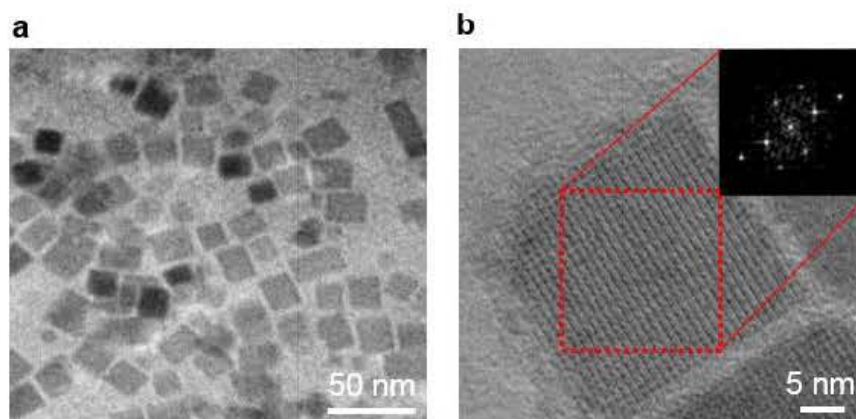


图 3.11 a CsPbBr_3 纳米片的 TEM 图。b CsPbBr_3 纳米片的高清 TEM 图, 右上角为 CsPbBr_3 纳米片的傅里叶衍射斑点。

Figure 3.11 TEM image of a CsPbBr_3 nanoplatelets. b High-resolution TEM image of CsPbBr_3 nanoplatelets, the upper right corner is the Fourier diffraction spot of CsPbBr_3 nanoplatelets.

CsPbBr_3 纳米片的立方结构也可通过 XRD (X 射线衍射图) 得到, 如图 3.12 所示, 测量了从 10° 到 50° 的 CsPbBr_3 纳米片的 X 射线衍射图, 在不同的角度有很强的衍射峰自左到右的晶面分别为(100)、(110)、(200)、(210)、(211)、(220)、(300), 半高宽 2θ 约为 1 度, 这些峰可以归结为纯立方晶相结构, 这个结果与高清 TEM 的结果相符。

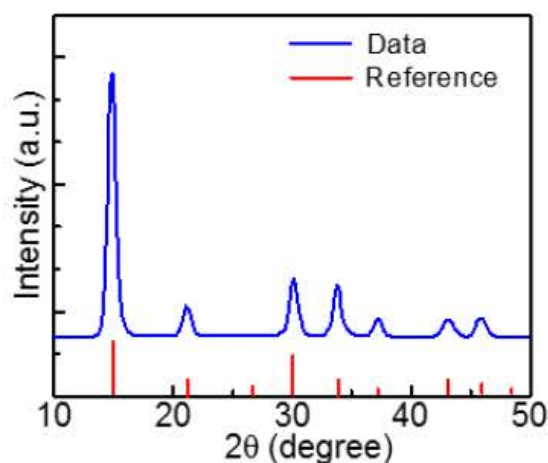


图 3.12 CsPbBr_3 纳米片的电子衍射图

Figure 3.12 Electron diffraction pattern of CsPbBr₃ nanoplatelets

对于 CsPbBr₃ 纳米片厚度的特征我们使用 AFM 进行测量，把 CsPbBr₃ 纳米片溶液稀释，旋涂到表面平整的 SiO₂/Si 衬底上，使用 AFM 扫描，需要注意的是要得到单个 CsPbBr₃ 纳米片，溶液的浓度必须足够稀，从而在旋涂的时候 CsPbBr₃ 纳米片能够分散开。图 3.15 a 为 CsPbBr₃ 纳米片的 AFM 图，其中黄色的亮点为 CsPbBr₃ 纳米片，可以看到 CsPbBr₃ 纳米片平均的厚度非常一致，大小均匀。b 为单个 CsPbBr₃ 纳米片的 AFM 图，尺寸约为 30 nm，厚度约为 4 nm。由于 CsPbBr₃ 纳米片相对应 AFM 针尖来说太小，因此我们观察到的是 CsPbBr₃ 纳米片对 AFM 针尖的成像，所以我们测量的结果是一个圆形结构。

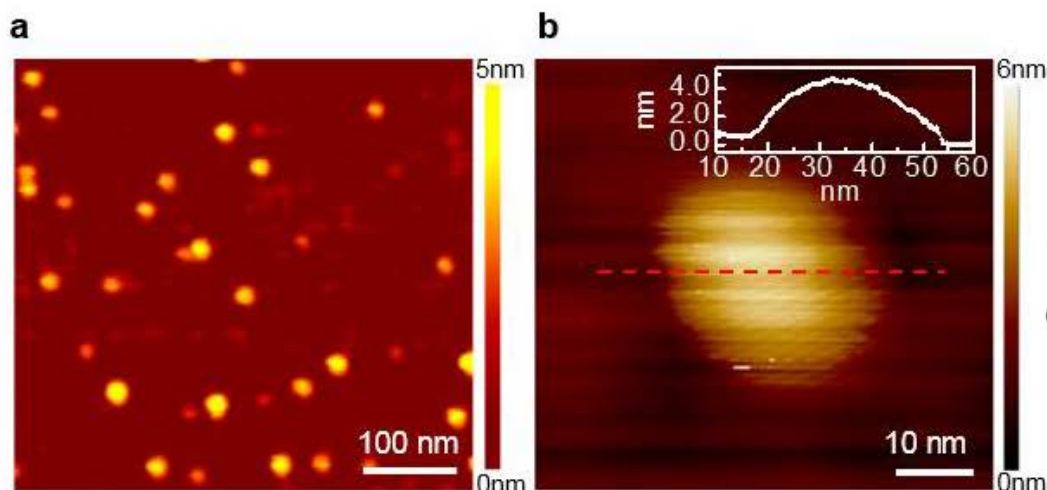


图 3.13 a CsPbBr₃ 纳米片的 AFM 图。表面平整的 SiO₂/Si 衬底上 CsPbBr₃ 纳米片的 AFM 图，扫描的面积为 500 nm×500 nm。b (a) 中单个 CsPbBr₃ 纳米片的 AFM 图，尺寸约为 30 nm，厚度约为 4 nm。通过 AFM 测量的数据与 TEM 的结果一致。

Figure 3.13 AFM image of a CsPbBr₃ nanoplatelet. The AFM image of the CsPbBr₃ nanoplatelet on a flat surface SiO₂/Si substrate with a scan area of 500 nm × 500 nm. b (a) AFM image of a single CsPbBr₃ nanoplatelet with a size of approximately 30 nm and a thickness of approximately 4 nm. The data measured by AFM is consistent with the results of the TEM.

我们统计了 CsPbBr₃ 纳米片的高度图，如图 3.14 所示，可以看到 CsPbBr₃ 纳米片平均的厚度为 3.8 nm。CsPbBr₃ 材料的激子波尔直径约为 7 nm^[27]，因此纳米片在 z 方向有强烈的限域效应。

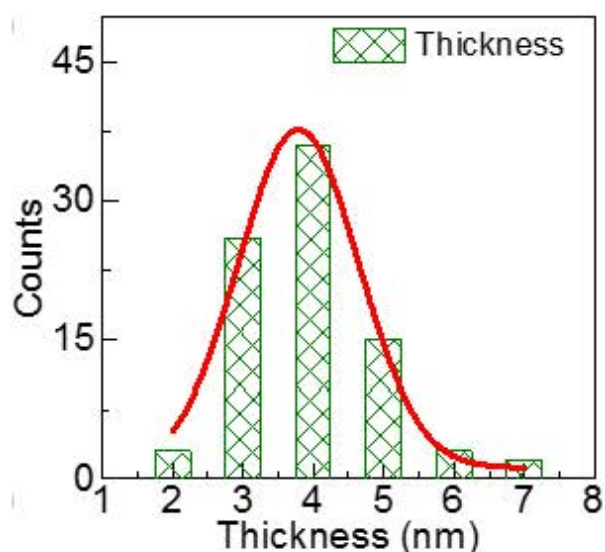


图 3.14 统计的 CsPbBr₃ 纳米片高度，CsPbBr₃ 纳米片的平均厚度为 3.8 nm。

Figure 3.14 The height of the CsPbBr₃ nanoplatelets. The average thickness of the CsPbBr₃ nanoplatelets is 3.8 nm.

我们使用的 CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有着强限域效应，这种纳米片会比普通的立方体结构有着更大的激子结合能，例如同样是立方晶相结构的 CsPbBr₃ 文献中报道这种立方形的 CsPbBr₃，近似于块状结构的 CsPbBr₃ 激子结合能约为 40 meV^[128]。

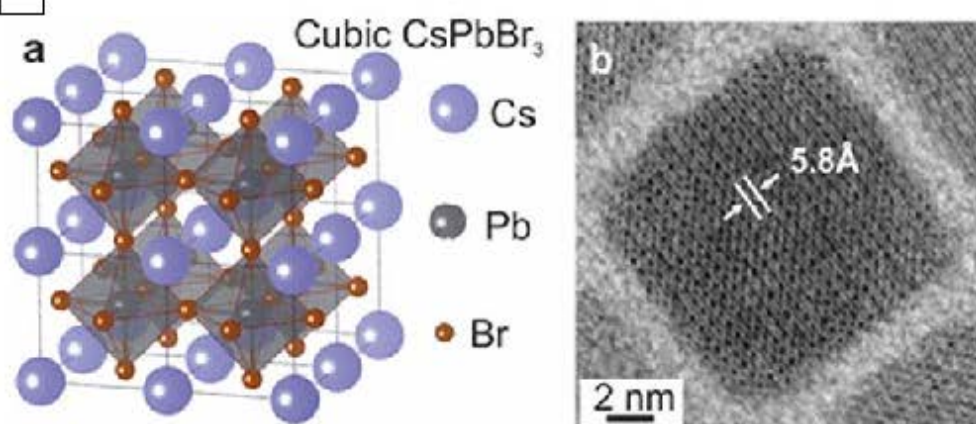


图 3.15 a 立方晶相的 CsPbBr₃ 结构。b 近似于块状材料的 CsPbBr₃ 量子点 TEM^[128]

Figure 3.15 a Cubic phase of CsPbBr₃ structure. b CsPbBr₃ quantum dot TEM similar to bulk material

我们使用变温的方法拟合了所使用的 CsPbBr₃ 纳米片激子结合能。使用的公式为^[129, 130]

$$I(T) = R \left[1 - \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \right]$$

其中， $I(T)$ 表示荧光的在该温度下的积分强度， k_B 为玻尔兹曼常数， T 表示温度。我们测量了 80 K 到 290 K 温度的荧光光谱，通过拟合，得到 CsPbBr_3 纳米片的激子结合能为 $120 \pm 10 \text{ meV}$ ，远大于 CsPbBr_3 块状晶体 40 meV 的激子结合能^[128]。因此我们所使用的 CsPbBr_3 纳米片属于强限于体系。

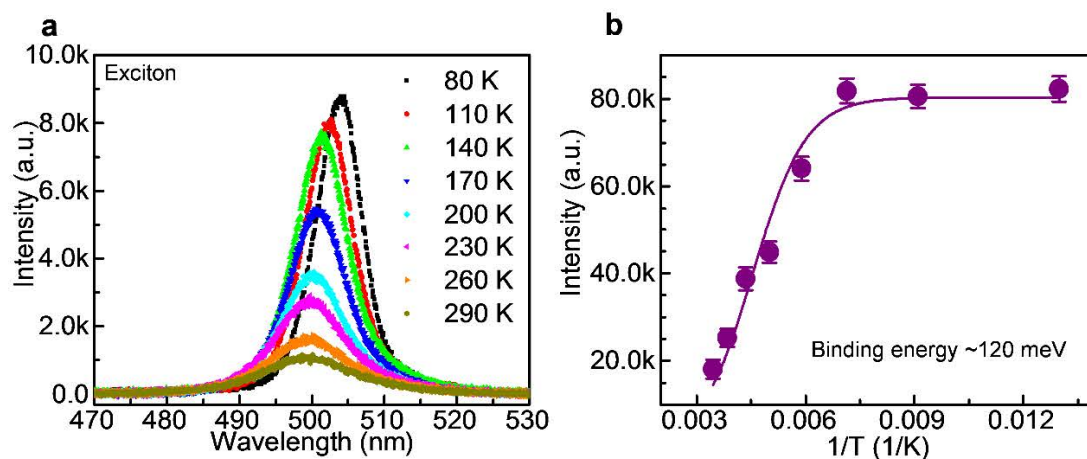


图 3.16 CsPbBr_3 纳米片激子结合能拟合。a 在 405 激光泵浦下， CsPbBr_3 纳米片在不同温度下的荧光光谱。b 在不同温度下 CsPbBr_3 纳米片积分强度和 $1/T$ 的关系以及拟合的结果。

Figure 3.16 CsPbBr_3 nanoplatelet exciton binding energy. a Fluorescence spectrum of CsPbBr_3 nanoplatelets at different temperatures under 405 laser pumping. b The relationship between the integrated intensity of CsPbBr_3 nanoplatelets and $1/T$ at different temperatures and the fitting results.

3.4 样品的制备

这里我们使用 CsPbBr_3 纳米片结合银纳米线/银薄膜结构（图 3.17）来实现室温下高效率双激子辐射，在这种结构中我们使用连续光泵浦，纳米片中激子占据数比飞秒光降低了 10^6 量级。这种腔结构包括银纳米线和一个有 5 nm SiO_2 隔离层的银薄膜衬底，中间为 CsPbBr_3 纳米片。为了防止银纳米线直接接触 CsPbBr_3 纳米片导致纳米片发生淬灭效果，纳米片与银纳米线之间旋涂了一层有机小分子隔离层。

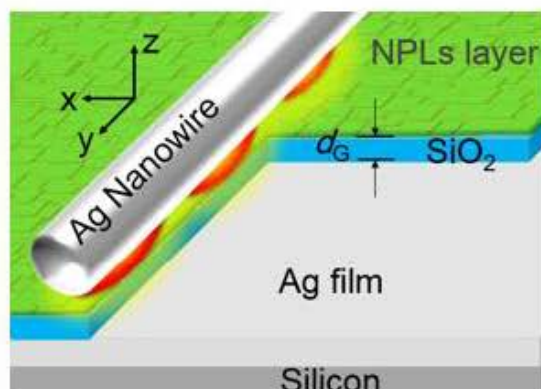


图 3.17 制作的样品结构示意图，包括银纳米线和一个有 5 nm SiO_2 隔离层的银薄膜衬底，中间为 CsPbBr_3 纳米片。其中纳米片跟银纳米线之间有一层有机小分子隔离层。

Figure 3.17 Schematic diagram of the sample structure, including silver nanowires and a silver film substrate with a 5 nm SiO_2 spacer, with CsPbBr_3 nanoplatelets in the middle. There is a layer of organic small molecule separation between the nanoplatelet and the silver nanowire.

为了更好的看清我们做的结构，我们观察了样品截面的 SEM 图，如图 3.18 所示，从上到下分别为 CsPbBr_3 纳米片、二氧化硅层，银薄膜和硅衬底。标尺的长度为 20 nm。

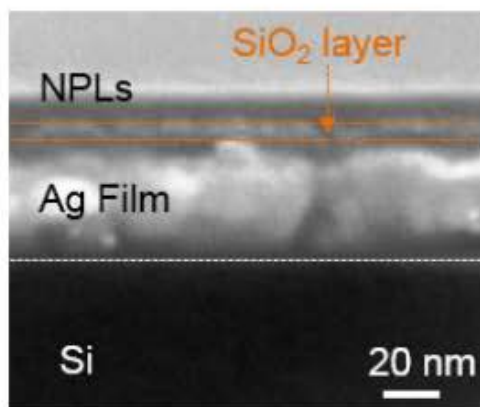


图 3.18 制作的样品结构 SEM 图，标尺的长度为 20 nm

Figure 3.18 SEM image of the sample structure, the length of the scale is 20 nm

样品的制备方法如下：

- 1、通过旋涂的方法把 CsPbBr_3 纳米片旋涂到 SiO_2/Ag 衬底上，旋涂转速为 3000 r/min。
- 2、在 CsPbBr_3 纳米片上面旋涂小分子隔离层，4M1AC6，（0.5%，氯苯溶剂），旋涂速度为 5000 r/min。

3、等小分子层干燥之后(约 30 min)旋涂银纳米线,旋涂速度为 2000 r/min。

表面等离子激元 (SP) 模式在银 (AG) 二氧化硅上的传播,其中最大的电场位于界面处。表面的不平整带来的安德森局域态会大量散射表面等离子激元。对于均匀表面可大大减少等离子激元在纳米材料中的散射和辐射损失。因此均匀基底是减少损失的必要条件。

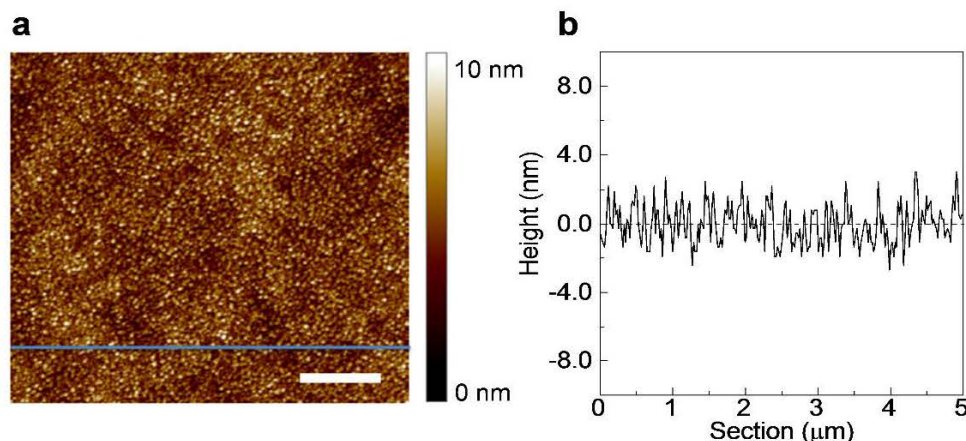


图 3.19 SiO₂/Ag 衬底的 AFM 图。a 为扫描面积为 5×5 μm 的 SiO₂/Ag 薄膜 (5 nm/50 nm) AFM 图。b 显示了图(a)中蓝线的高度。

Figure 3.19 AFM diagram of a SiO₂/Ag substrate. a is an AFM image of SiO₂/Ag film (5 nm/50 nm) with a scan area of 5 × 5 μm. b shows the height of the blue line in (a).

在这里,我们用磁控溅射法生长衬底。图 3.19 a 显示 SiO₂/Ag 衬底的 AFM 特性。AFM 图像被扫描面积为 5×5 μm 的 SiO₂/Ag 薄膜 (5 nm/50 nm)。图 3.19 b 显示了图 a 中蓝线的高度。SiO₂/Ag 薄膜的粗糙度为~1.1 纳米,显示了基底的平整度非常高。在室温环境条件下使用 tapping 模式进行了测量。

为了进一步了解制作的样品精确的厚度,我们用椭偏仪测量了这种方法旋涂样品的厚度特征。我们使用的衬底为 SiO₂/Si, 这是为了减小层数过多拟合引起的误差。首先我们测量了 SiO₂/Si 衬底中 SiO₂ 层的厚度和折射率,通过测量得到 SiO₂ 准确的厚度为 307 nm。测量的结果如图 3.20 所示。测量的小分子层和 CsPbBr₃ 纳米片的总厚度为 13 nm, 折射率为 1.3。拟合的数据很好的吻合测量的结果。

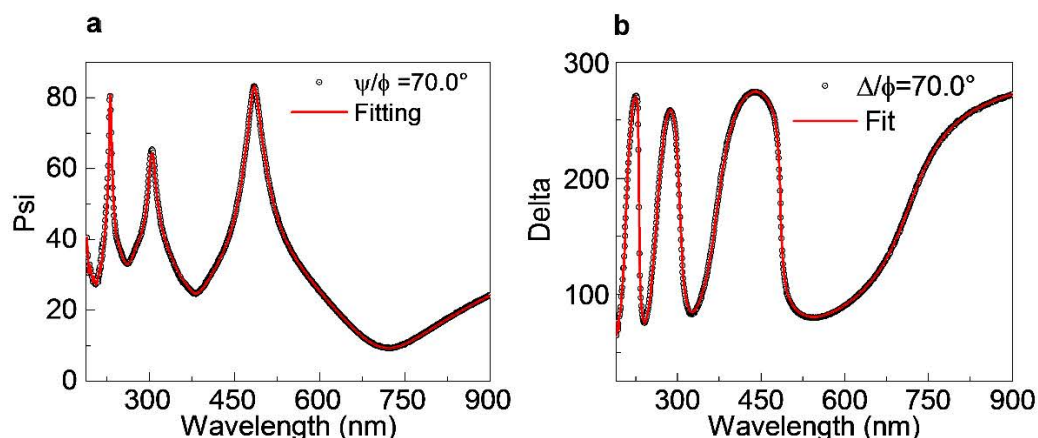


图 3.20 椭偏仪测量的参数 Psi 和 Delta 以及拟合的结果。CsPbBr₃ 纳米片和小分子 4M1AC6 按照相同的条件旋涂到 SiO₂/Si 衬底上，测量的参数 Psi (a) 和 Delta (b) 如图所示，通过拟合得到小分子层和 CsPbBr₃ 纳米片总厚度为 13 nm，折射率为 1.3。

Figure 3.20 Parameters Psi and Delta measured by the ellipsometer and the results of the fitting. The CsPbBr₃ nanoplatelet and the small molecule 4M1AC6 were spin-coated onto the SiO₂/Si substrate under the same conditions, and the measured parameters Psi(a) and Delta(b) were obtained by fitting to obtain a small molecular layer and a CsPbBr₃ nanoplatelet. The total thickness is 13 nm and the refractive index is 1.3.

3.5 CsPbBr₃ 纳米片在纳米腔结构中产生双激子

下图这里我们使用 CsPbBr₃ 纳米片结合银纳米线/银薄膜结构来实现室温下高效率双激子辐射的示意图。激子的形状为电子和空穴组成的双粒子体系，双激子为四粒子体系，是由两个电子和两个空穴组成。在纳米腔结构的作用下，双激子可以有效的生成。

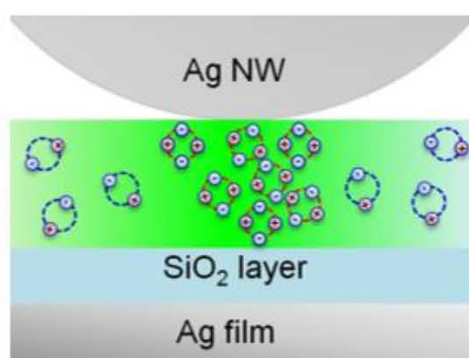


图 3.21 银纳米腔结构来增强双激子生成的示意图

Figure 3.21 Schematic diagram of silver nanocavity structure to enhance biexciton generation

CsPbBr₃ 纳米片激子和双激子能级结构如图 3.22 所示，左边为激子能级，激子有两个态分别为亮态 $|E_{xb}\rangle$ 和暗态 $|E_{xd}\rangle$ 。亮态可以通过辐射跃迁的形式跃迁到基态，也可以通过非辐射跃迁的方式弛豫。暗态主要通过非辐射跃迁的方式弛豫。亮态和暗态的区别是由于自旋的不同引起。亮态和暗态的转化过程是量子点的 Blinking 过程。对于钙钛矿材料，由于自旋轨道耦合引起的 Rashba 效应，暗态的能量可能会高于亮态的能量^{[43][131]}。右边是双激子能级，双激子是典型的四能级系统，双激子态只有一个 $|E_{xx}\rangle$ ，所以双激子的发光避免了 Blinking 过程的出现。双激子弛豫只能弛豫到 $|E_{xb}\rangle$ 、 $|E_{yb}\rangle$ 态，向 $|E_{xd}\rangle$ 、 $|E_{yd}\rangle$ 态以及基态 $|g\rangle$ 是跃迁禁止的，因此双激子的发光非常稳定。双激子态辐射的能量 $\hbar\omega_{xx}$ 决定于双激子能级和激子能级的差 $\hbar\omega_{xx}=E_{xx}-E_x$ ，因此当两个激子结合起来形成双激子的过程，两个激子总体的能量会减小，减小的数值为 $\Delta_{xx}=\hbar\omega_x-\hbar\omega_{xx}$ ，此时的 Δ_{xx} 被称为双激子激子结合能。在光谱上，可以观察到在低于激子能量的位置出现一个新的荧光峰，新荧光峰与激子荧光峰的能量差即双激子激子结合能。我们设计了银薄膜/纳米片层/银纳米线结构的三明治结构，为了避免银薄膜的淬灭效果，在银薄膜的表面制作了 5 nm 的二氧化硅保护层，为了防止上层银纳米线的淬灭效果，使用 4M1AC6 小分子层保护纳米片，小分子层和纳米片会混合在一起。

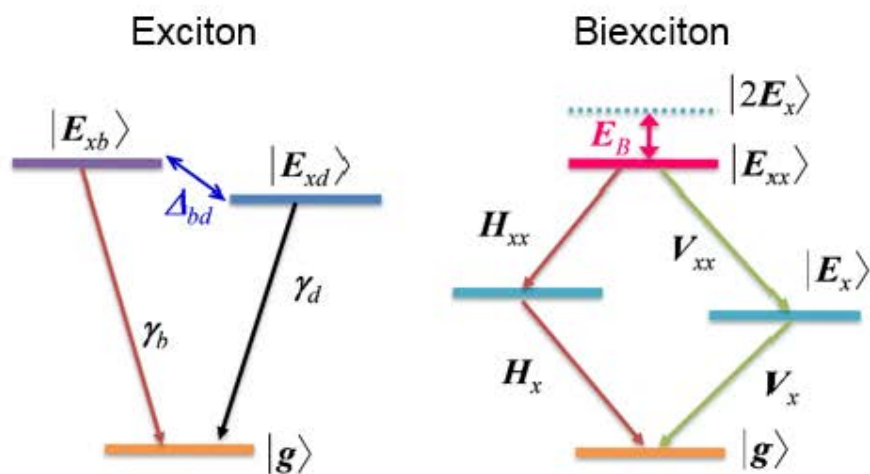


图 3.22 激子和双激子的能级结构示意图。激子有两个态分别为亮态和暗态。亮态可以通过辐射跃迁的形式跃迁到基态，也可以通过非辐射跃迁的方式弛豫。暗态主要通过非辐射跃迁的方式弛豫。亮态和暗态的区别是由于自旋的不同引起。对于钙钛矿材料，由于自旋轨道耦合引起的 Rashba 效应，暗态的能量可能会高于亮态的能量。右边是双

激子能级，双激子是典型的四能级系统，双激子态只有一个。通常双激子的能量低于两倍的激子能量，他们之间的能量差为激子结合能。双激子弛豫只能弛豫到激子的亮态，并释放出一个垂直偏振的光子或水平偏振的光子，并且与激子态弛豫到基态的光子偏振相同。

Figure 3.22 Schematic diagram of the energy level structure of excitons and biexcitons.

Excitons have two states: bright and dark. The bright state can be transitioned to the ground state by the form of a radiation transition, or it can be relaxed by a non-radiative transition. The dark state is mainly relaxed by means of non-radiative transitions. The difference between the bright state and the dark state is due to the difference in spin. For perovskite materials, the energy of the dark state may be higher than the energy of the bright state due to the Rashba effect caused by the spin-orbit coupling. On the right is the biexciton level, the biexciton is a typical four-level system, and there is only one biexciton state. Usually the energy of a biexciton is less than twice the energy of the exciton, and the energy difference between them is the exciton binding energy. Biexciton relaxation can only relax to the excitonic state and release a vertically polarized photon or horizontally polarized photon with the same photon polarization as the exciton state is relaxed to the ground state.

为了探测在银纳米线/量子点/银薄膜中双激子效应，我们分别测量了在银纳米线上的荧光和不在银纳米线上的荧光，泵浦双激子所使用的是高于带隙激发的方法，泵浦能量为 3.06 eV，光斑面积约为 2 μm ，在远离纳米线的位置我们得到了一个能量为 2.48 eV 的对称荧光峰（图 3.23 蓝色线），此时的荧光为 CsPbBr₃ 纳米片的激子发光，在银纳米线上，在线性坐标下可以看出此时的荧光明显不是一个标准的高斯峰型（图 3.23 粉红色线），尽管激子的发光很难区分，但我们依然可以观察到激子能量处的荧光，在对数坐标下，可以看到明显的两个荧光峰，其中一个为激子的荧光峰，另外一个荧光峰位于 2.385 eV，该荧光峰位与之前文献中的双激子位置相近（2.48 eV），通过变温实验拟合激子结合能，我们得到新的荧光峰激子结合能约为 95 meV，与文献报道的 CsPbBr₃ 纳米晶体双激子结合能非常相近¹¹²，这强烈显示了新的荧光峰是双激子辐射。

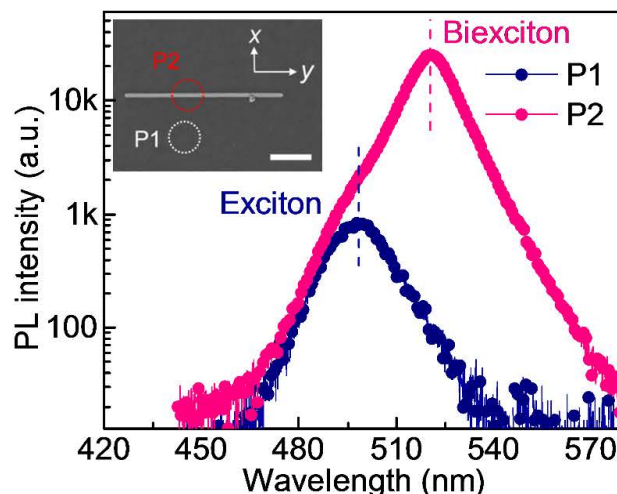


图 3.23 CsPbBr₃ 纳米片与银纳米腔结构耦合的光谱特性。CsPbBr₃ 纳米片不在银纳米腔结构上的荧光光谱 (P1) 显示为一个对称的荧光峰。这个峰是 CsPbBr₃ 纳米片激子的荧光峰。CsPbBr₃ 纳米片在银纳米腔结构上的荧光光谱 (P1) 显示为一个非对称的荧光峰，在对数坐标线可以看到在激子荧光峰右边的位置出现了一个新的峰，峰位与激子的能量相差约 95 meV。插图 为 纳 米 腔 结 构 的 SEM 图，标 尺 的 长 度 为 1 μm。P1 和 P2 为不在纳米腔和在纳米腔结构上的激光示意图。

Figure 3.23 Spectral properties of the coupling of CsPbBr₃ nanoplatforms with silver nanocavity structures. The fluorescence spectrum (P1) of CsPbBr₃ nanoplatforms on the silver nanocavity structure is shown as a symmetrical fluorescence peak. This peak is the fluorescent peak of the CsPbBr₃ nanoplatform exciton. The fluorescence spectrum (P1) of CsPbBr₃ nanoplatforms on silver nanocavity shows an asymmetrical fluorescence peak. On the logarithmic coordinate line, a new peak appears at the position to the right of the exciton fluorescence peak. The energy of the excitons differs by about 95 meV. The inset is an SEM image of a nanocavity structure with a scale length of 1 μm. P1 and P2 are schematic laser diagrams that are not in the nanocavity and on the nanocavity structure.

为了更明显的看出激子峰强度和双激子峰强度的差别，我们把在银纳米腔上的 (P2) 光谱放到线性坐标下，如图 3.24 所示。

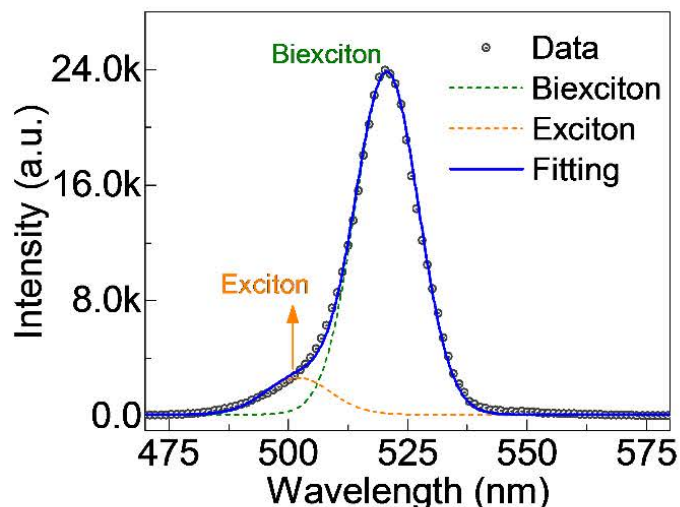


图 3.24 线性坐标下，银纳米腔上的荧光光谱和分峰拟合曲线。通过分峰的方法可以明显的看到激子峰和双激子峰

Figure 3.24 Fluorescence spectra and peak fitting curves on silver nanocavities in linear coordinates. The exciton peak and the biexciton peak can be clearly seen by the method of peak separation.

在线性坐标下，我们仍然可以看到此时荧光峰并不是一个对称的峰型。尽管激子的峰位比较小，我们仍然能够分辨出来。通过高斯拟合的形式，我们可以把激子峰和双激子峰拟合出来，如图 3.24 拟合的曲线。由于等离激元纳米腔结构的强的增强效果，在纳米腔上的激子峰强度相比于不在纳米腔结构上的荧光光强要强 2 倍。

3.6 双激子的光谱特征

为了进一步确认双激子的辐射，变功率荧光和时间分辨荧光可以做进一步证明，在热平衡状态时，双激子的功率依赖是激子功率依赖的两倍。对于单个系统，在相空间坐标系下，粒子的数量可以表示为^{[132][133]}

$$N_i = g_i \left(\frac{m_i kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi kT}{\alpha_i} \right)^{3/2} e^{-E_i/kT} \dots\dots (3.3)$$

m_i 为有效质量， g_i 为简并度， α_i 代表势能系数， E_i 表示粒子能量。

由于存在 $2E_x - E_b = E_{xx}$ ，我们可以得到化学平衡方程：

$$\dots\dots (3.4)$$

$$\frac{N_e^2}{N_b} = N^*(T)$$

因此双激子数量与激子数量平方的比值为

$$N^*(T) = \frac{g_b^2}{g_e} \left(\frac{1}{2h^2} \cdot \frac{m_b^2}{m_e} \cdot \frac{\alpha_e}{\alpha_b} \right)^{3/2} (kT)^3 \cdot e^{-\Delta_{xx}/kT} \quad \dots\dots (3.5)$$

此时的比值为常数，因此双激子的数量与激子的数量在热平衡体系中无论粒子数多少，他们随功率增加的比值是两倍关系。在测量过程中由于测量的是非平衡态，功率依赖的数值通常在 1.3-1.9 之间。例如在 WSe₂ 中，激子和双激子变功率积分荧光强度如图 3.25 所示。激子的功率依赖系数为 0.84，近似为线性变化。双激子的功率依赖系数为 1.42，是一个明显的非线性增长过程。双激子与激子功率依赖系数的比值为 1.69。

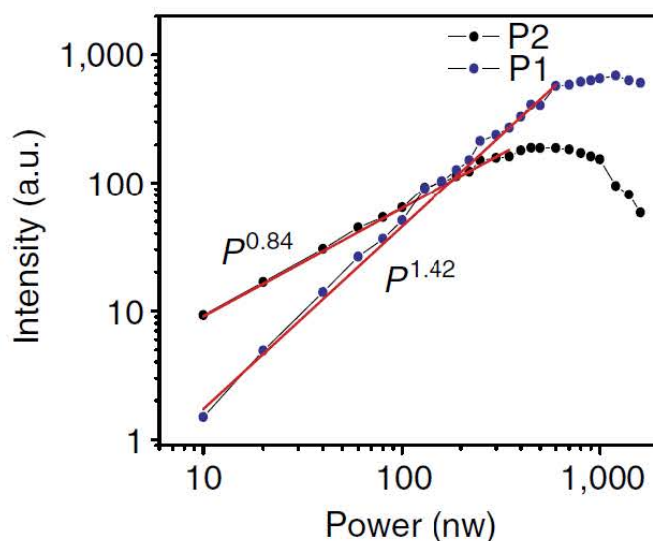


图 3.25 WSe₂ 中激子和双激子变功率积分荧光强度变化。激子的功率依赖系数为 0.84，双激子的功率依赖系数为 1.42，双激子与激子功率依赖系数的比值为 1.69。¹⁰³

Figure 3.25 Variations in exciton and biexciton power-integrated fluorescence in WSe₂. The power dependence coefficient of the exciton is 0.84, the power dependence coefficient of the biexciton is 1.42, and the ratio of the power of the biexciton to the exciton is 1.69.

我们分别测量了不在银纳米上和银纳米线上荧光强度随泵浦功率的变化，不在银纳米线上的荧光的辐射来自于激子复合，随着功率的增加，功率依赖关系拟合的结果为 0.96。在银纳米线上，为了减小激子荧光带来的误差，我们使用超

过 $20 \mu\text{W}$ 的功率激发, 如图 3.26 所示, 可以看到双激子峰的变化速度明显快于激子的增长速度。

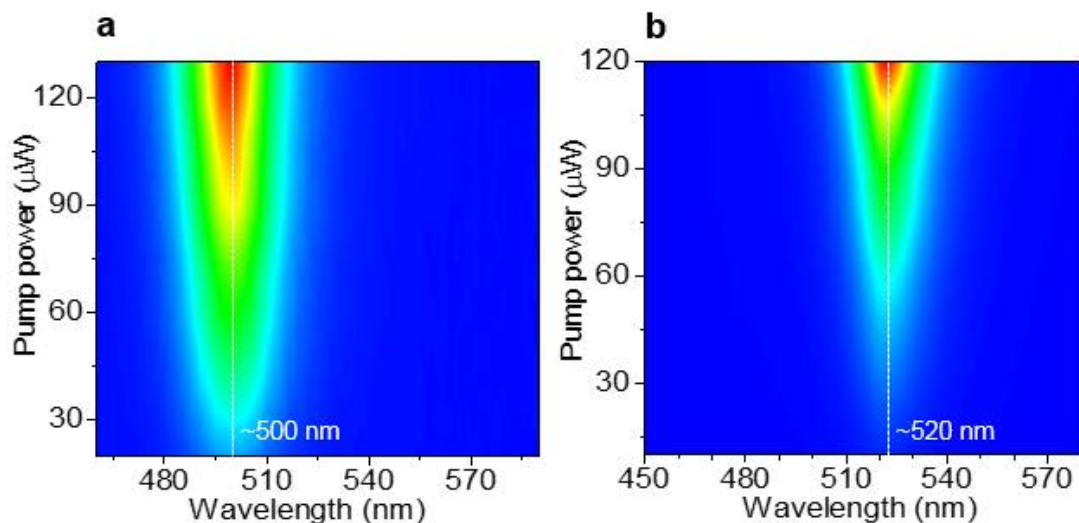


图 3.26 在纳米腔结构上和不在纳米腔结构上的变功率荧光图。a 不在纳米腔结构上的激子随着泵浦功率从 20 到 $130 \mu\text{W}$ 的荧光强度变化图。b 在纳米结构上不同功率下荧光强度变化图。可以看到在银纳米结构上的荧光变化速率明显快于不在银纳米结构上的荧光增长速率。

Figure 3.26 Variable power fluorescence plot on the nanocavity structure and not on the nanocavity structure. a Fluorescence intensity change graph of excitons not on the nanocavity structure with pump power from 20 to $130 \mu\text{W}$. b Fluorescence intensity change diagram at different powers on the nanostructure. It can be seen that the rate of change in fluorescence over the silver nanostructures is significantly faster than the rate of fluorescence growth that is not on the silver nanostructures.

为了更明显的看出激子和双激子之间功率依赖的关系, 我们统计了不同功率下的荧光积分强度 (任意单位) 的变化情况, 如图 3.27 所示。

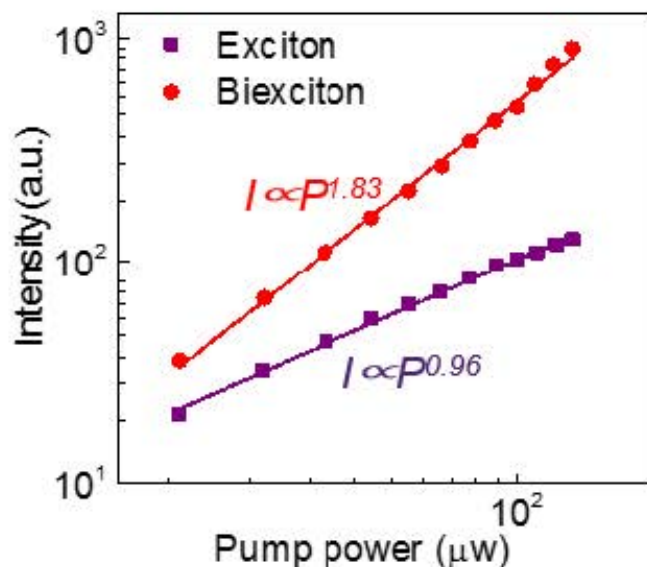


图 3.27 激子的功率（紫色）依赖关系为 $k=0.96$ ，双激子（红色）的功率依赖关系为 $k=1.83$ ，双激子的功率依赖关系是激子的 1.91 倍

Figure 3.27 The power (purple) dependence of the exciton is $k = 0.96$, the power dependence of the biexciton (red) is $k = 1.83$, and the power dependence of the biexciton is 1.91 times that of the exciton.

此时，在对数坐标下，我们可以用公式 $I_p = P^k$ 拟合功率依赖关系 k 的值，激子的功率（紫色线）依赖关系为 $k=0.96$ ，双激子（红色线）的功率依赖关系为 $k=1.83$ ，双激子的功率依赖关系是激子的 1.91 倍。与文献中报道的以及理论上得出的双激子特征非常吻合。

时间分辨荧光谱同样是双激子的一个证据，忽略激子自旋的改变，在热平衡状态时，双激子的荧光寿命是激子荧光寿命的一半。激子和双激子随时间变化的过程可以描述为^{[132][134]}

$$\frac{dn_e}{dt} = J - \frac{n_e}{\tau_e} + \frac{n_b}{\tau_b} - 2\sigma v n_e^2 + 2\sigma v n^* n_b \quad \dots\dots (3.6)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -\frac{n_b}{\tau_b} + \sigma v n_e^2 - \sigma v n^* n_b \quad \dots\dots (3.7)$$

其中 J 为自由激子产生速率，拥有一个非常快的过程， σ 为总散射截面， v 代表热速度。

对于稳态过程可以得到

$$n_b^0 = \frac{\sigma v (n_b^0)^2}{\tau_b^{-1} + \sigma v n^*} \quad \dots\dots (3.8)$$

$$n_e^0 = n^* \frac{\tau_b}{2\tau_e} \left(1 + \frac{1}{\sigma v n^* \tau_b}\right) \left[-1 + (1 + J/J_0)^{1/2}\right] \quad \dots\dots (3.9)$$

通过解激子和双激子的弛豫方程，可以得到

$$n_b(t) \approx n_b^0 e^{-2t/\tau_e} \quad \dots\dots (3.10)$$

即双激子的弛豫速度约为激子弛豫速度的一半。现在在许多材料中支持这个结论。包括块状材料，量子点、量子井和层状材料等。例如在 WSe₂ 中，激子和双激子荧光寿命如 3.28 所示。激子的荧光寿命为 1.504 ns，双激子荧光寿命为 0.793 ns。双激子与激子荧光寿命的比值为 1.9。

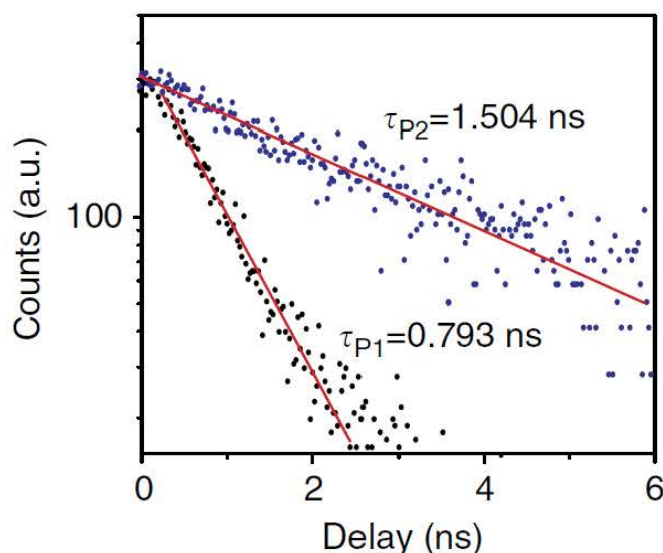


图 3.28 WSe₂ 中，激子和双激子荧光寿命如 3.28 所示。激子的荧光寿命为 1.504 ns，双激子荧光寿命为 0.793 ns。双激子与激子荧光寿命的比值为 1.9¹⁰³

Figure 3.28 In WSe₂, the exciton and biexciton fluorescence lifetimes are shown in Figure 3.28. The exciton fluorescence lifetime is 1.504 ns and the biexciton fluorescence lifetime is 0.793 ns. The ratio of the biexciton to the exciton fluorescence lifetime is 1.9.

因此我们使用时间分辨荧光光谱(TCSPC)系统测量了激子和双激子的时间分辨荧光光谱，我们所使用的 TCSPC 系统的分辨极限为 40 ps，为了避免双激子效应，我们使用飞秒光泵浦功率为 0.1 nJ/cm² 荧光光谱显示只有激子峰出现，测量的结果通过拟合得到 $\tau_e = 1170 \pm 10$ ps。双激子的寿命测量使用的泵浦功率约为 70 nJ/cm²，并且能用单指数很好的拟合，拟合结果为 $\tau_b = 550 \pm 5$ ps, 约为激子寿

命的一半，这个证据也证明了双激子的辐射。这里我们的粒子占据数远小于 1，可以忽略激子-激子散射对激子寿命的影响。因此我们可以得出结论：在纳米腔结构中位于 520 nm 的荧光辐射为双激子发光。

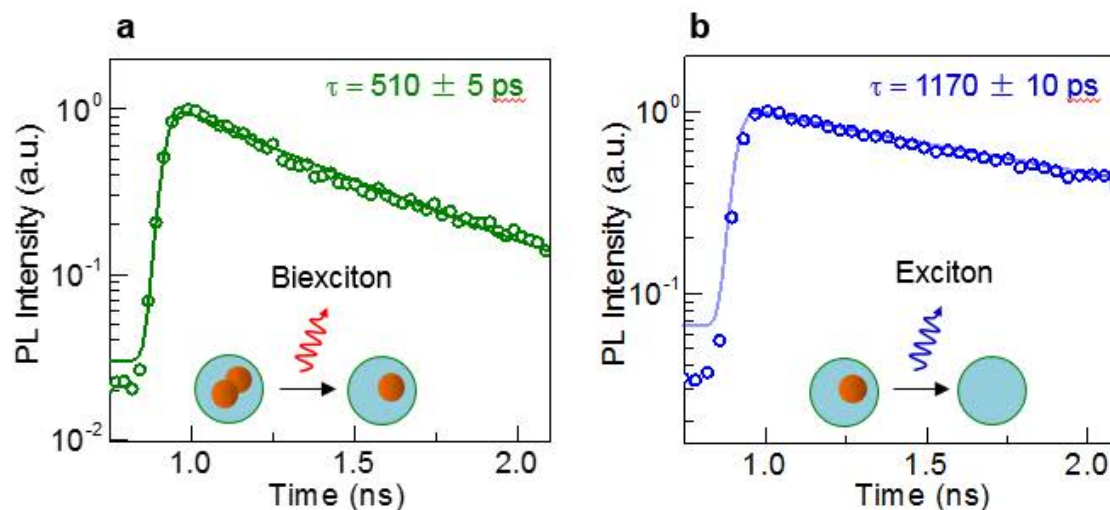


图 3.29 激发态动力学过程。a 时间分辨双激子荧光过程，可以很好的用单指数拟合，拟合结果为 $\tau_{be} = 510 \pm 5$ ps。b 单指数拟合激子弛豫的寿命，拟合的结果为 $\tau_{ex} = 1170 \pm 10$ ps。双激子的荧光寿命近似为激子荧光寿命的一半（0.44），与理论值复合的非常好。

Figure 3.29 Excited state dynamics process. a Time-resolved biexciton fluorescence process, which can be well fitted with a single exponential fit, and the fitted result is $\tau_{be} = 510 \pm 5$ ps. b Single exponential fit to the lifetime of exciton relaxation, the result of the fit is $\tau_{ex} = 1170 \pm 10$ ps. The fluorescence lifetime of the biexciton is approximately half of the exciton fluorescence lifetime (0.44), which is very good in combination with the theoretical value.

3.7 本章小结

我们使用旋涂的方法制备了基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离激元纳米腔结构。测量了在纳米腔结构上的光谱和不在纳米腔结构上的光谱。通过理论的分析 and 实验的证明，我们确定在纳米腔结构上实现了 CsPbBr₃ 纳米片的双激子辐射。主要包括以下几点

- 1、通过 CsPbBr₃ 纳米片溶液中的荧光、CsPbBr₃ 纳米片的 DEX、TEM、XRD 确定了 CsPbBr₃ 纳米片具有高的晶体质量。
- 2、AFM 数据显示，CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应，通过变温荧光的测量拟合了 CsPbBr₃ 纳米片激子结合能为 120 meV，进一步证明了我们使用的 CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应。

- 3、制备了基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离激元纳米腔结构，通过荧光光谱，变功率荧光光谱和荧光寿命，证明了在我们制备的等离激元纳米腔结构中 CsPbBr₃ 纳米片实现了双激子辐射。

第四章 Fano 共振增强双激子辐射

4.1 Fano 共振简介

Fano 共振是一种常见的描述一个物理系统的体系。共振体系的共振可以看做一个体系在外部作用下特定频率的增强现象。在大多数的文献报道中，共振可以使用周期性场的谐振模型来描述。当外部驱动力的频率与谐振子的本质频率相近时，谐振子的振幅达到它的最大值，也有很多文献报道当共振发生的时候，系统是被限制的。这种模型可以用两个耦合的谐振子很好的描述。如图 4.1，这个系统中两个共振的本征频率分别为 ω_1 和 ω_2 。

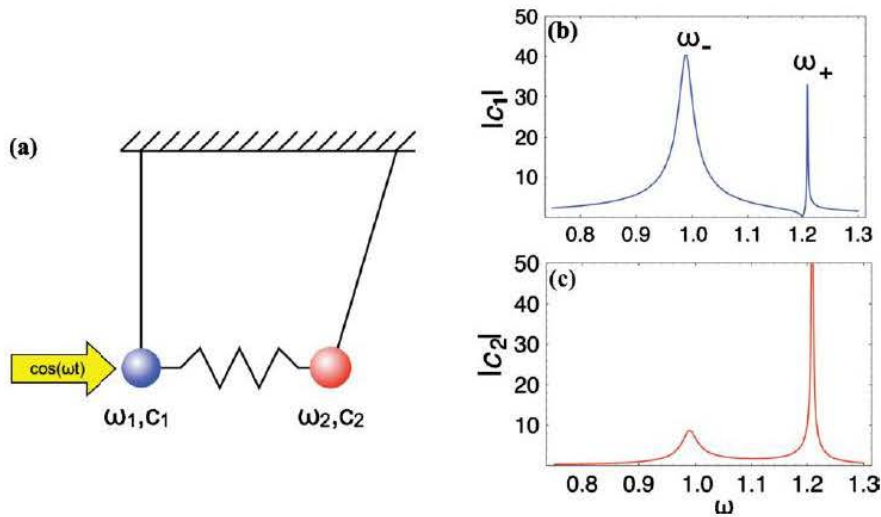


图 4.1 偶极子共振模型。a 两个耦合的谐振子和外部驱动力模型示意图。受迫振动的谐振子振幅 $|c_1|$ ，耦合的谐振子振幅为 $|c_2|$ 。受迫振动谐振子表现出在本征频率 $\omega_1=1$ 为对称峰，在 $\omega_2=1.2$ 处为非对称峰。耦合谐振子只表现出对称峰^[135]

Figure 4.1 Dipole resonance model. a Schematic diagram of two coupled resonators and an external driving force model. The harmonic oscillator amplitude $|c_1|$ of the forced vibration, the coupled resonator amplitude is $|c_2|$. The forced vibrational resonator exhibits a symmetrical peak at the eigenfrequency $\omega_1=1$ and an asymmetrical peak at $\omega_2=1.2$. Coupled resonators only show symmetric peaks.

当其中一个受到的驱动力接近共振频率 ω 时，体系的 ω_+ 在振幅上会有一个极大的提高。第一个共振的特征是个对称洛伦兹线性的增强，被称作 Breit-Wigner^[136]，第二个共振曲线为非对称曲线。在第二个振子上表现出本征频率的抑

制状态。由于外力的作用和第二个谐振子的作用，第一个谐振子振幅可能会变成零。事实上，这是由于在共振的作用下。振荡器与所受的外力有一个 π 的相位差，这个例子很好的体现了 Fano 共振的特征，即共振相干，这是 Fano 共振区别于其他共振形式的一个特征。

Fano 使用微扰的方法来解释这种非对称的线性，他认为连续态和分离态之间有一个预对角化的态，这种预对角化的态在物理上可能没有明确的物理模型类比，但在数学上可以解决很多问题。因此 Fano 用一个散射截面的公式来描述这种常见的非对称线性¹³⁷：

$$\sigma = \frac{(e+q)^2}{e^2+1} \quad \dots\dots (4.1)$$

其中 q 为 Fano 系数， e 被定义为 $2(E-E_F)/\Gamma$ ， E_F 为共振能量， Γ 为离化态线宽，上公式中显示 Fano 线性中只少有一个最大值和最小值。

最小值在 $e=-q$ 时出现， $\sigma_{\min} = 0$

最大值在 $e=1/q$ 时出现， $\sigma_{\max} = 1+q^2$

在原子体系中，最小的 Fano 响应值有一个共振窗口，这可以避免与其他吸收或散射最小值混淆。这是判断光子结构中 Fano 共振和描述光谱特性的最简单的方法。另外一个方法是用 Fano 公式去拟合测得的光谱线型。拟合的 Fano 系数 q 是两种模式之间相位差的余切函数， q 值的大小取决于系统的结构、材料以及入射波长等参数。现在为止，没有一个系统的规律来设计这种 Fano 系数。但是我们可以通过设计程序的方法实现 Fano 系数的调节。

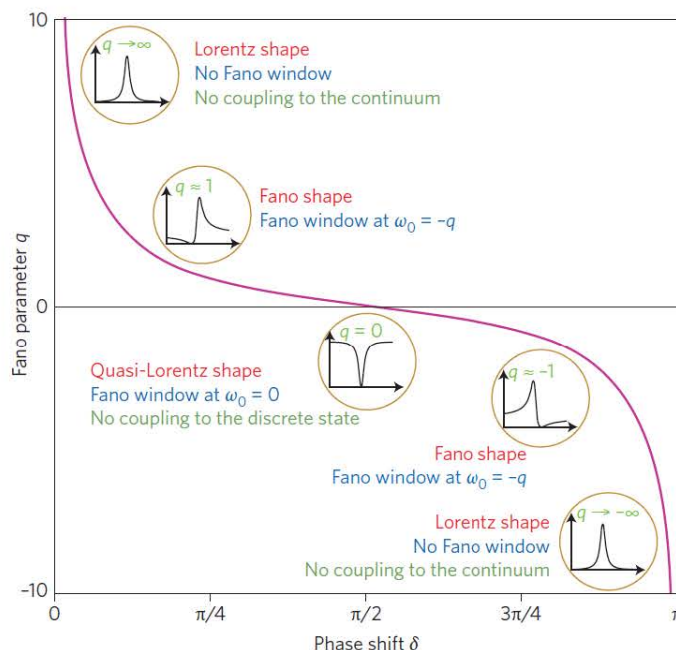


图 4.2 Fano 系数与相位差的关系。当两个体系相位差趋向于 0 和 π 时，系统可以看作不与连续态耦合，表现出洛伦兹线型。当两个体系的相位差趋向于 $\pi/2$ 时，系统可以看作不予分离态耦合，当系统与两个体系都有耦合时，表现出 Fano 线型¹³⁸。

Figure 4.2 Relationship between the Fano coefficient and the phase difference. When the phase difference between the two systems tends to 0 and π , the system can be regarded as not coupled with the continuous state, showing the Lorentz line type. When the phase difference between the two systems tends to $\pi/2$, the system can be regarded as not being separated. When the system is coupled with both systems, the Fano line type is exhibited.

在外部微扰的模型下，系统与连续态耦合较弱时，可以得到数值趋向于无穷大的 Fano 系数，并且 Fano 线型表现出洛伦兹的形状。当系统的能量与分离态耦合较弱的时候，系统表现出对称的反洛伦兹线型，Fano 系数趋近于零。

对于这种非对称的 Fano 线型，被认为与非线性过程相关，当两个体系相互作用变弱时，这种线型会出现由 Fano 线型向洛伦兹线型转变的过程。例如下图所示，当金属颗粒与量子点距离靠近，两者之间的相互作用变强的时候，吸收光谱由洛伦兹线型线 Fano 线型转变。

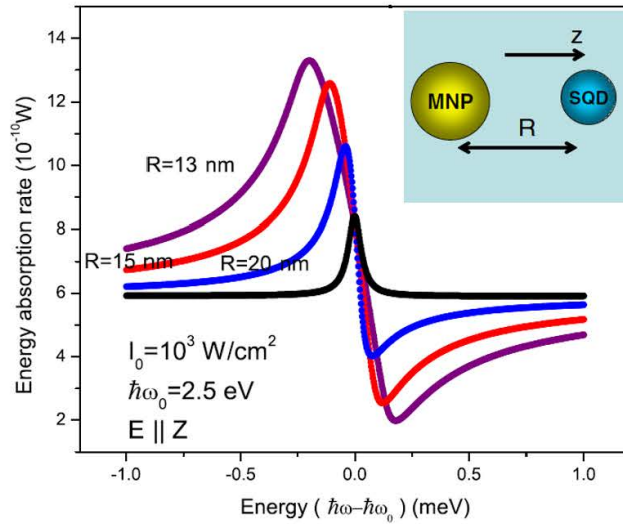


图 4.3 在强的外场下不同距离金属纳米颗粒和量子点的散射谱。当金属颗粒和量子点距离变远的时候，两者相互作用变弱，散射谱由非对称线型转变为对称的洛伦兹线型。

Fano 共振有线性过程变为非线性过程¹³⁹。

Figure 4.3 Scattering spectra of metal nanoparticles and quantum dots at different distances in a strong external field. When the distance between the metal particles and the quantum dots becomes longer, the interaction between the two becomes weaker, and the scattering spectrum changes from an asymmetric line to a symmetric Lorentz line. Fano resonance has a linear process that becomes a nonlinear process

这种相互作用的线型同样受外部场强的影响，如图 4.4 所示的散射谱，金属纳米颗粒与量子点体系在弱的外部场相互作用时，Fano 线型同样受影响，当外部场强变弱时，系统的散射谱会更趋向于洛伦兹线型。

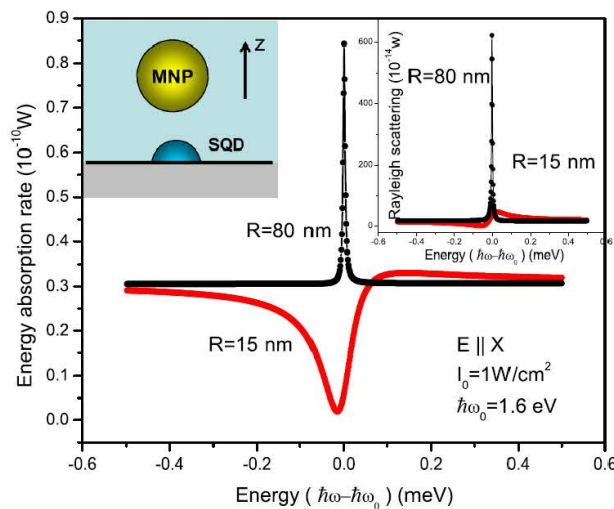


图 4.4 在弱相互作用下，金属纳米颗粒和量子点系统在不同作用距离下散的射谱，弱相互作用下系统的散射谱更趋向于洛伦兹线型，更接近于非线性相互作用¹³⁹。

Figure 4.4 The spectrum of metal nanoparticles and quantum dot systems scattered under different interaction distances under weak interaction. Under the weak interaction, the scattering spectrum of the system tends to be Lorentz linear, which is closer to nonlinear interaction.

这种外部场强以及金属颗粒与量子点距离影响的系统被看作是由于非线性 Fano 共振引起。在线型区的洛伦兹线型被看作线型 Fano 共振，而这种非对称的线型被认为是非线性 Fano 共振，通过理论模型的计算很好的吻合这种非线性过程。

在实验上，通过散射光谱的方法研究量子点与激光相互作用。同样验证了这种非对称线型与非线性 Fano 共振有关。

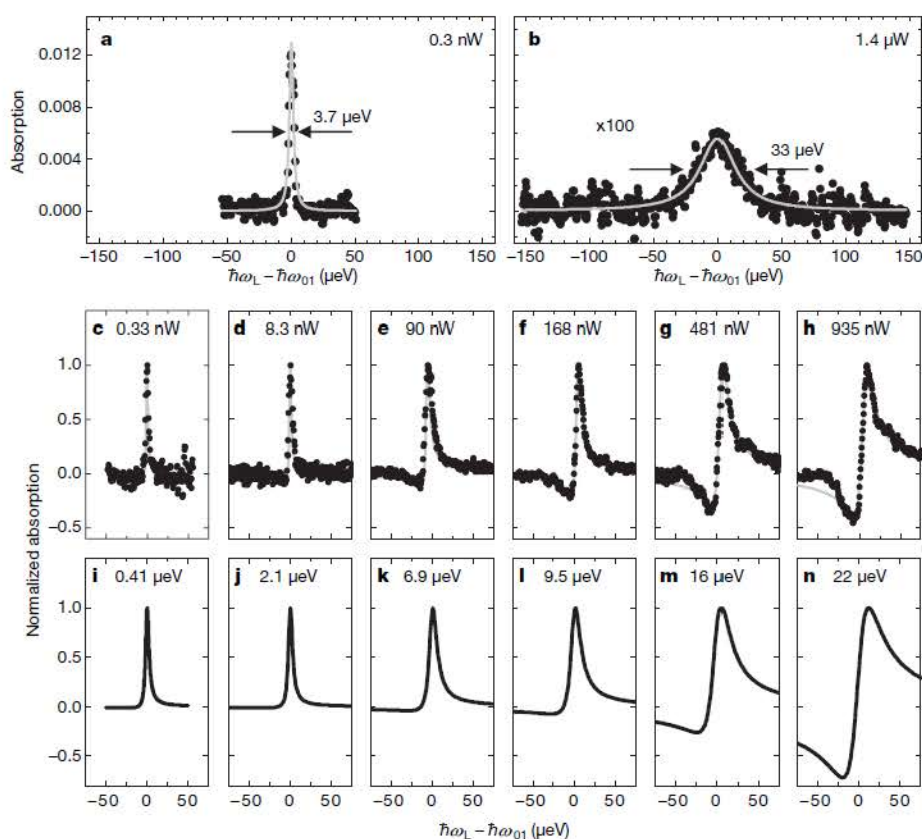


图 4.5 激子态和三子态的吸收光谱。a 二能级激子态在线型区的吸收光谱，此时的吸收光谱为洛伦兹线型。b，非线性区二能级激子态的吸收光谱，此时激子态仍表现出洛伦兹线型，表示二能级激子态没有与外部其他态参与形成非线性过程。c-h 带负电的三子态的吸收光谱，从低泵浦功率的线性 Fano 线型转变成高泵浦功率的非线性 Fano 线型。i-h 通过计算得到的吸收光谱，与实验上吻合的非常好¹⁴⁰。

Figure 4.5 Absorption spectra of exciton states and tri-states. a Absorption spectrum of the two-level exciton state in the linear region, and the absorption spectrum at this time is a Lorentz line type. b, the absorption spectrum of the nonlinear de-two-level exciton state. At this time,

the exciton state still exhibits the Lorentz line type, indicating that the two-level exciton state does not participate in the nonlinear process with other external states. The absorption spectrum of the negatively charged tri-state of c-h changes from a linear Fano line with low pump power to a nonlinear Fano line with high pump power. The absorption spectrum obtained by i-h is in good agreement with the experiment.

在实验上通过测量 GaAs 量子点与激光相互作用后的散射光谱, 确定非线性 Fano 共振过程。在低泵浦功率下 (0.3 nW) 激子态的吸收谱表现出洛伦兹线性。为线性 Fano 共振。在高泵浦功率下 (1.4 μ W) 激子态的吸收谱仍表现出洛伦兹线性, 表明二能级激子态没有与其他态相互耦合产生非线性效应。对于带电三子态由于外部态的存在, 使得在低功率时吸收谱为洛伦兹型线性 Fano 共振, 随着泵浦功率的增加表现出非线性过程。

4.2 非线性 Fano 共振增强双激子

由于双激子荧光只在金属纳米结构上出现, 因此金属纳米结构对双激子荧光辐射有重要作用。为了确定在银纳米线和银薄膜之间的等离激元模式对双激子产生有重要影响, 我们测量了双激子辐射的偏振特性。如图 4.6 所示, 在银纳米结构上, 是当激发的偏振方向沿着银纳米线的方向时, 光强的强度最大, 当激发的偏振方向垂直于银纳米线的方向是, 光强最小。双激子的偏振模式与等离激元模式相同。

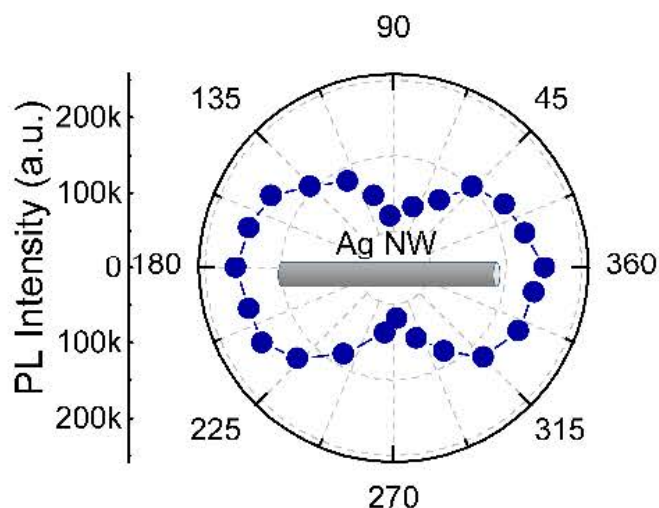


图 4.6 双激子在银纳米结构中的偏振方向为沿着银纳米线的方向。证明等离激元模式对双激子的产生有重要影响

Figure 4.6 The polarization direction of a biexciton in a silver nanostructure is along the direction of the silver nanowire. Prove that plasmon mode has an important influence on the generation of biexcitons

为了更好确认在银纳米结构上的荧光偏振特性，我们同时测量了而在不在银纳米结构上的荧光，如下图测量的点如 4.7 中 SEM 图 P1 点所示，各个方向偏振的荧光强度如图 4.7b 所示，可以看到在不同方向上的荧光强度一样。说明不在银纳米结构上的荧光是随机偏振。因此，不在银纳米腔结构上的荧光没有模式存在。

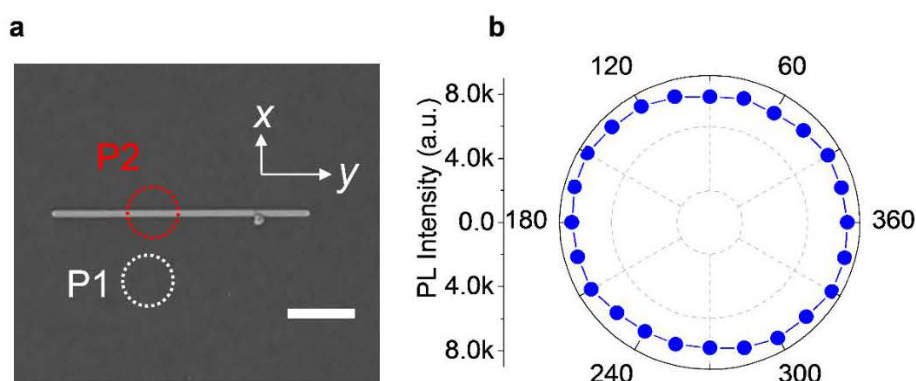


图 4.7 不在银纳米结构上的荧光偏振特性。a 为纳米腔结构的 SEM 图。b 为 P1 点处不同偏振荧光的强度图。结果显示不在银纳米结构上 (P1) 的荧光偏振为随机偏振，证明不在银纳米结构上没有模式存在

Figure 4.7 Fluorescence polarization characteristics not on silver nanostructures. a is an SEM image of the nanocavity structure. b is the intensity map of the different polarized fluorescence at point P1. The results show that the fluorescence polarization is not randomly polarized on the silver nanostructure (P1), which proves that there is no mode existence on the silver nanostructure.

金属中的等离激元可以被光激发，被激发的等离激元有两种弛豫通道^[141]：1、通过转换成光子的形式辐射弛豫。2、通过非辐射的形式转变成电子-空穴对，电子空穴对可以实现带内激发和带间激发。当金属中的电子空穴对与外部半导体相互耦合时，可以实现电子-空穴对和半导体中的激子能量相互转化的过程，由于金属中的电子-空穴对退相干时间要短与钙钛矿材料的退相干时间^[142]，因此可以实现金属中的电子-空穴对能量向钙钛矿纳米片中传递。金属中电子-空穴对能量传递的速度非常快，大约在皮秒量级^[143]，Fano 共振的建立时间快于金属中电子空穴对的弛豫时间，文献中报道约为 10 飞秒量级^[144]。我们利用这种 Fano 共振的形式增强双激子的吸收截面。从而达到在低泵浦功率下实现双激子辐射。如图

4.8 是利用非线性 Fano 共振实现双激子示意图。钙钛矿纳米片吸收两分能量到达双激子态。

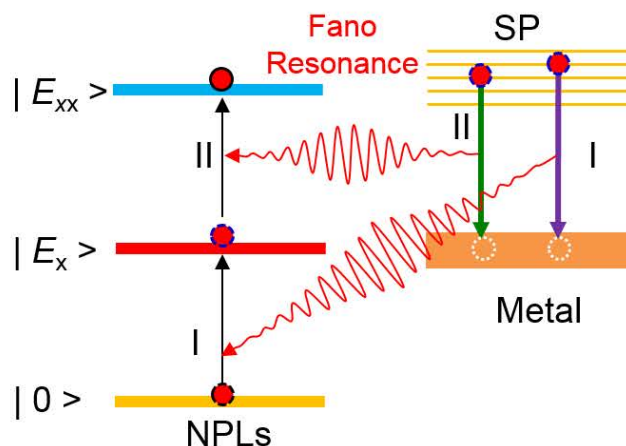


图 4.8 利用非线性 Fano 共振实现双激子示意图。钙钛矿纳米片吸收一个电子空穴对到达激子态，吸收第二个电子空穴对到达双激子态

Figure 4.8 shows a schematic diagram of a biexciton using nonlinear Fano resonance. Perovskite nanoplatelets absorb an electron-hole pair to reach an exciton state and absorb a second electron-hole pair to a biexciton state.

这种金属纳米腔结构增强双激子辐射的现象并不是在所有纳米结构中都能实现,对这种能实现双激子辐射的银纳米结构我们测量了散射谱,如图 4.9 a 所示,我们分别从垂直方向和水平方向测量散射谱,发现此时银纳米腔结构的散射为非对称散射峰,SEM 测量的银纳米线的直径约为 45 纳米,相应直径没有 CsPbBr₃ 纳米片的银纳米结构的散射光谱为对称的散射峰。通过 Fano 线型拟合有 CsPbBr₃ 纳米片的散射峰,得到水平方向和垂直方向 Fano 系数绝对值分别为 0.25 和 0.21,同时我们使用 Fano 共振的模型进行 FDTD 模拟,得到的结果与测量的结果类似。通过散射光谱,我们证明了非线性 Fano 过程的发生。

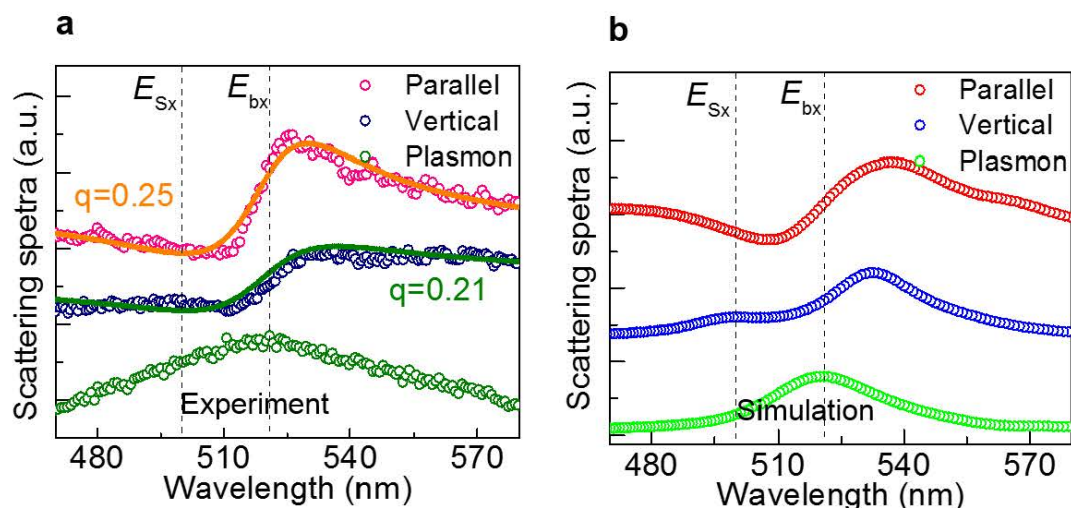


图 4.9 a 等离子元纳米腔结构的散射光谱为对称散射峰，带有 CsPbBr₃ 纳米片结构的散射谱为非对称散射峰，使用 Fano 线型在水平方向和垂直方向拟合的结果为 0.25 和 0.21。这种非对称散射峰证明了非线性 Fano 共振的产生。b 为使用 Fano 共振的模型进行 FDTD 模拟的结果，得到的结果与测量的结果类似。

Figure 4.9 The scattering spectrum of a plasmon nanocavity structure is a symmetric scattering peak, and the scattering spectrum with CsPbBr₃ nanoplatelet structure is an asymmetric scattering peak. The result of fitting in the horizontal and vertical directions using the Fano line is 0.25 and 0.21. This asymmetric scattering peak demonstrates the generation of nonlinear Fano resonances. b is the result of FDTD simulation using a model of Fano resonance, and the obtained result is similar to the measured result.

通过测量我们发现对于其他尺寸的纳米线并不能使双激子大量产生，因此我们测量了其他尺寸纳米腔结构的散射光谱，如下图 4.10 a 所示，不同的等离子元纳米腔结构对应于不同的散射峰位，随着银纳米线尺寸的增加，纳米腔结构的散射光谱出现红移现象^[145]。对应于直径约为 45 纳米的银纳米线共振峰与 CsPbBr₃ 纳米片双激子峰会重合，此时的产生非线性 Fano 共振，而其他尺寸的纳米线结构并不能实现很好的能量传递如 4.10 b 所示。散射光谱的测量是通过暗场下测量的，在显微镜下可以测量单个纳米腔结构的散射。

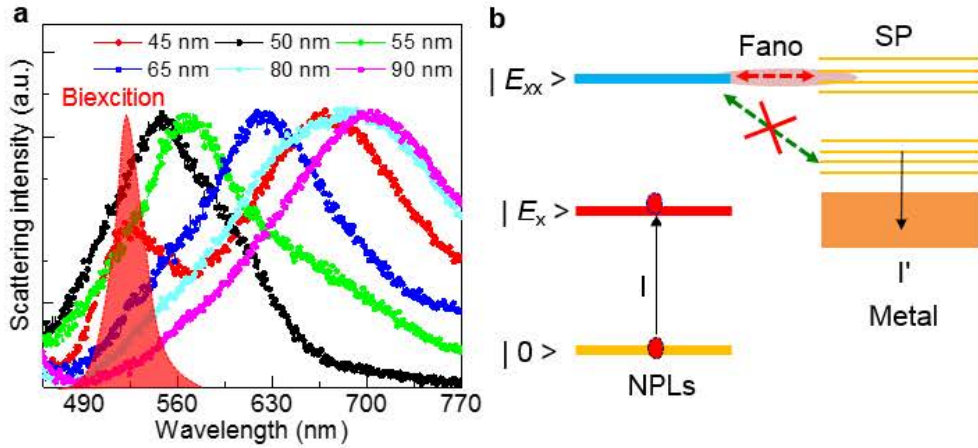


图 4.10 a 不同粗细银纳米线结构纳米腔结构对应的散射谱。b 等离激元电子空穴不能实现能量的共振传递。

Figure 4.10 a Scattering spectra corresponding to nanocavity structures of different thicknesses of silver nanowires. b plasmon electron holes cannot achieve resonance transfer of energy.

对于其他直径银纳米线的纳米腔结构散射峰位置不能与双激子峰重合，因此不能实现共振效果。我们对这些纳米线同样测量了荧光特性，如下图 4.11 所示。这些银纳米线结构中并没有出现双激子辐射现象，因此我们可以断定，只有在等离激元纳米腔结构与双激子实现共振的情况下才能实现双激子辐射大幅的增强。

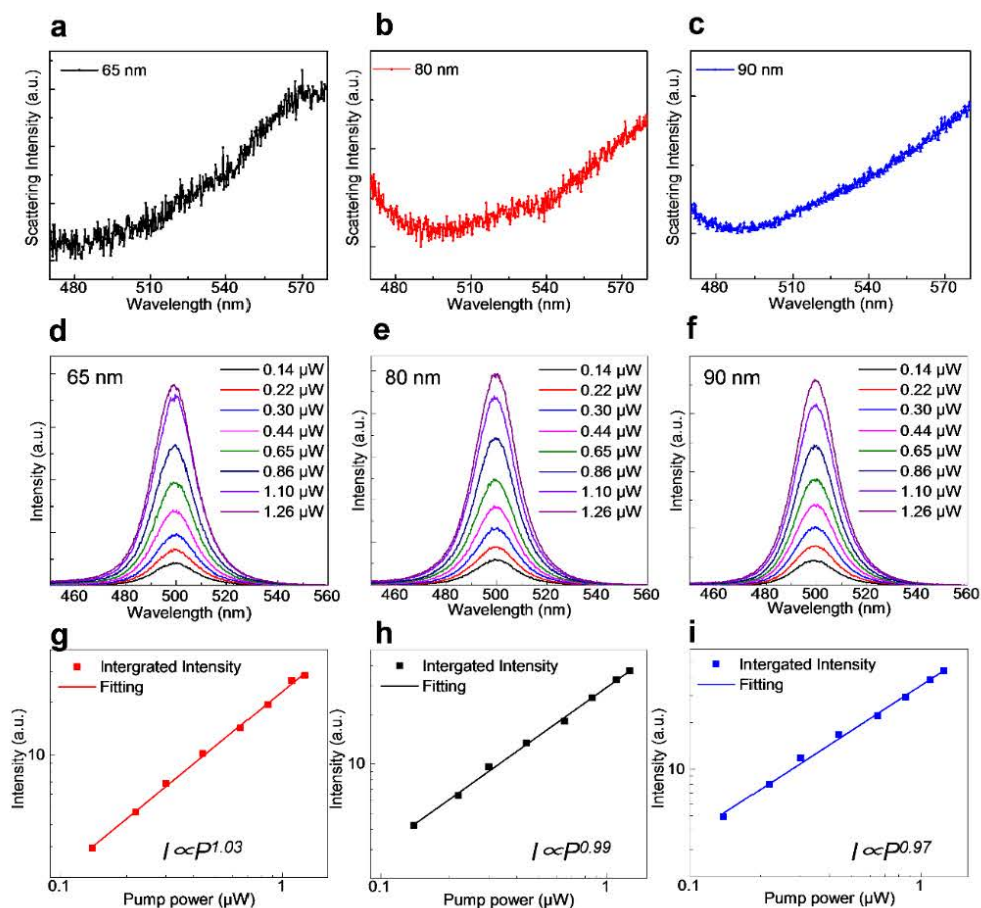


图 4.11 不能实现双激子能量共振激发的银纳米线下的 CsPbBr₃ 纳米片荧光特性。a-c 包含 CsPbBr₃ 纳米片不同纳米线尺寸纳米腔结构的散射光谱，d-f 对应不同尺寸纳米线的纳米腔结构的荧光光谱，显示只有激子态发光。g-h 对应的功率依赖关系，显示只有激子态的功率依赖关系在纳米腔结构中为线性增长。

Figure 4.11 the fluorescence characteristics of CsPbBr₃ nanoplatelets under silver nanowires that cannot be excited by biexciton energy. A-c contains the scattering spectra of different nanowire-sized nanocavity structures of CsPbBr₃ nanoplatelets, and d-f corresponds to the fluorescence spectra of nanocavity structures with different size nanowires, showing only exciton luminescence. The power dependence of g-h shows that the power dependence of only exciton states increases linearly in the nanocavity structure.

4.3 双激子阈值的降低

为了准确确定双激子出现的阈值，我们使用低泵浦功率下查看双激子出现的情况，使用光斑面积为 20 μm，荧光随泵浦功率的变化如图 4.12 所示。

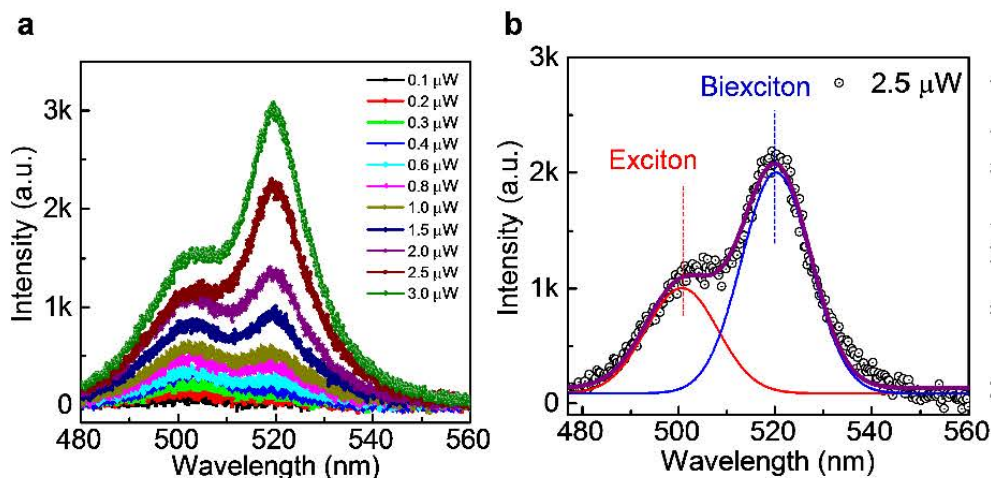


图 4.12 低泵浦功率下纳米腔结构中的荧光特性。a 激子和双激子在直径约为 20 μm 光斑下随功率的变化情况。激子峰和双激子荧光峰可以区分开，双激子的非线性增长过程也能明显观察到。b 激子和双激子用高斯拟合的曲线。

Figure 4.12 Fluorescence characteristics in a nanocavity structure at low pump power: a The change in power between excitons and biexcitons with a spot diameter of approximately 20 μm. The exciton peak and the biexciton fluorescence peak can be distinguished, and the nonlinear growth process of the biexciton can also be clearly observed. b The curve of the exciton and the biexciton fitted with Gaussian.

在低泵浦功率下，激子和双激子在线性坐标下能明显的分开。激子和双激子峰位可以用高斯拟合很好的分开。随着功率的增加，可以看到双激子的增长为非线性增长，激子的增长为线性增长。

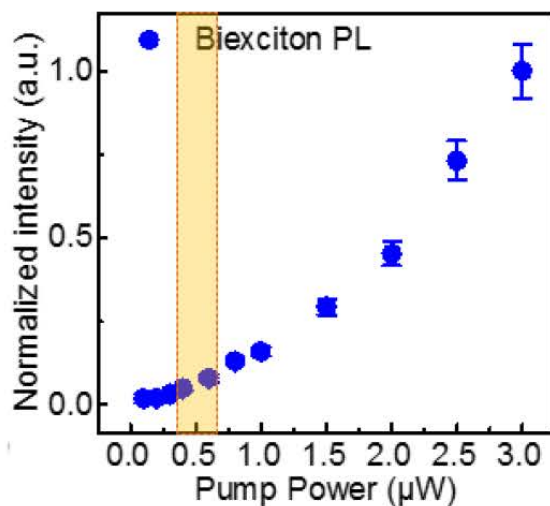


图 4.13 双激子出现的阈值

Figure 4.13 Threshold of biexcitons

双激子峰大约在 $0.5 \mu\text{W}$ 的功率下开始出现，估算的泵浦能量约为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

为了进一步分析纳米腔结构中双激子低的泵浦功率阈值。由于金属纳米腔结构与光相互作用时，纳米腔结构会有明显的电场增强现象。我们分析了纳米腔结构的场增强因素，如图 4.14 所示，我们使用 FDTD 模拟了不同纳米线直径的腔结构在近场的电场增强。我们建立模型的银纳米线直径分别为 40 nm ， 50 nm ， 60 nm ， 70 nm ， 80 nm 和 90 nm 。银薄膜的厚度为 50 nm ， CsPbBr_3 纳米片和有机小分子 4M1AC6 层设计的折射率和厚度按照椭偏仪的测量结果。探测的波长为 520 nm 。

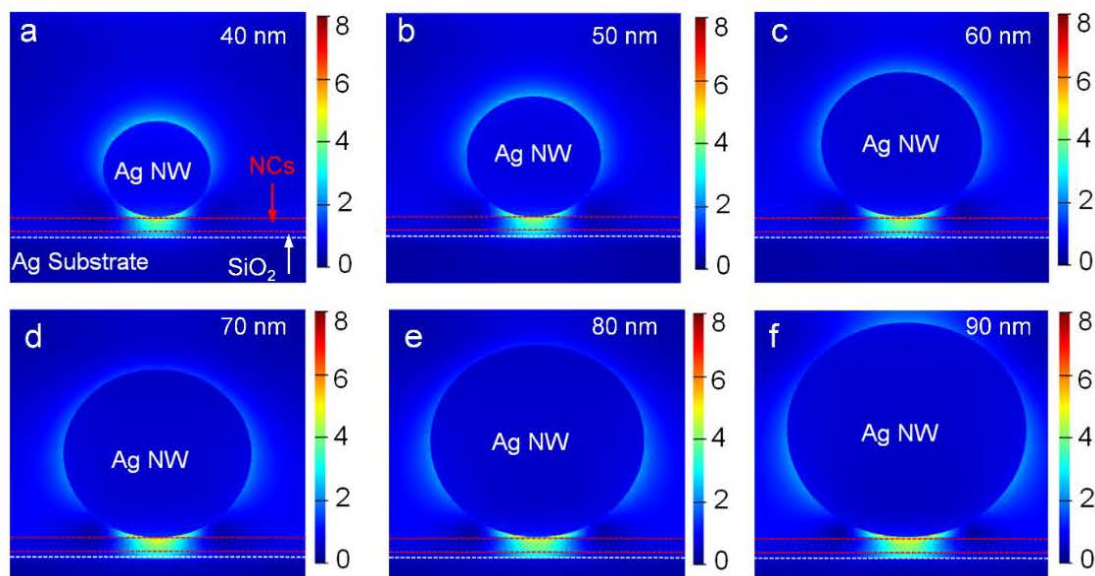


图 4.14 金属纳米腔结构中的电场增强。通过 FDTD 模拟不同银纳米线直径金属纳米腔结构中的电场强度。a-f 纳米腔分别对应的直径为 40 nm ， 50 nm ， 60 nm ， 70 nm ， 80 nm 和 90 nm 。在纳米腔结构中的电场增强约为 5 倍

Figure 4.14 Electric field enhancement in a metal nanocavity structure. The electric field strength in metal nanocavity structures with different silver nanowire diameters was simulated by FDTD. The a-f nanocavities correspond to diameters of 40 nm ， 50 nm ， 60 nm ， 70 nm ， 80 nm ，and 90 nm ，respectively. The electric field enhancement in the nanocavity structure is about 5 times

从模拟数据可以看到此时场的增强因子大约为 5，远达不到激子大量产生而形成的激子-激子耦合形成双激子的场强。并且不同的纳米线增强因子没有明显区别。因此我们可以认为电场增强因素在双激子产生的过程不是主要作用。结合

钙钛矿纳米片的散射截面 $\sigma_{3.1\text{eV}} \cong 10^{-15} \text{ cm}^2$,^[112] 估算此时 CsPbBr₃ 纳米片中的平均粒子数约为 10^{-5} , 这是数值远小于 1, 因此我们可以判断此时的双激子产生不是由于大量激子产生导致激子-激子耦合形成。

金属纳米腔结构同样会带来 Purcell 效应, 即腔结构引起荧光寿命的变化。我们同样分析了纳米腔结构对 CsPbBr₃ 纳米片荧光寿命的变化, 如图 4.15 所示。

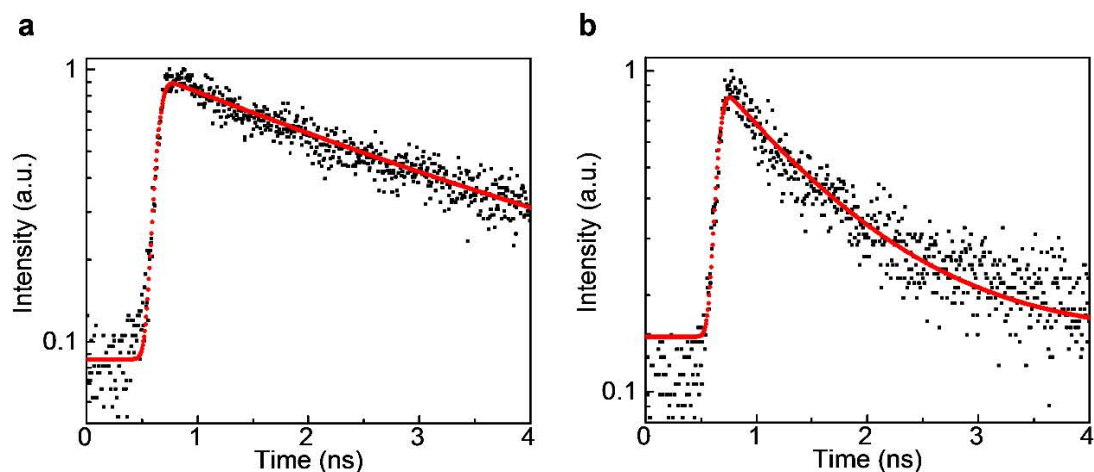


图 4.15 CsPbBr₃ 纳米片在玻璃上(a)和在纳米腔结构上(b)激子寿命的变化

Figure 4.15 CsPbBr₃ nanoplatelets on glass (a) and on the nanocavity structure (b) exciton lifetime changes

为防止双激子效应的产生, 在纳米腔结构上和玻璃上测量的功率密度约为 0.1 nJ/cm^2 , 测量结果用单指数衰减可以很好的拟合, 在玻璃上的寿命约为 2.551 ns 在 纳米腔结构上为 1.007 ns , Purcell 因子为 2.5。这种 Purcell 因子的变化主要影响双激子的弛豫过程, 而双激子产生过程很少考虑 Purcell 因子带来的影响。原因是双激子的产生过程主要通过三个途径:

- 1、双光子吸收 (两个相同能量光子)。
- 2、环境中大量激子存在, 由于激子-激子耦合而形成。
- 3、通过共振激发激子态吸收一个光子到达激子态。

因此我们认为 Purcell 因子对于双激子低阈值现象不起主要作用。

由于双激子的产生可以通过大量激子存在而其起的激子-激子耦合产生因此我们尝试使用震荡级飞秒光 ($80 \text{ MHz} \sim 100 \text{ fs}$) 泵浦 CsPbBr₃ 纳米片, 如下图 4.16 所示。

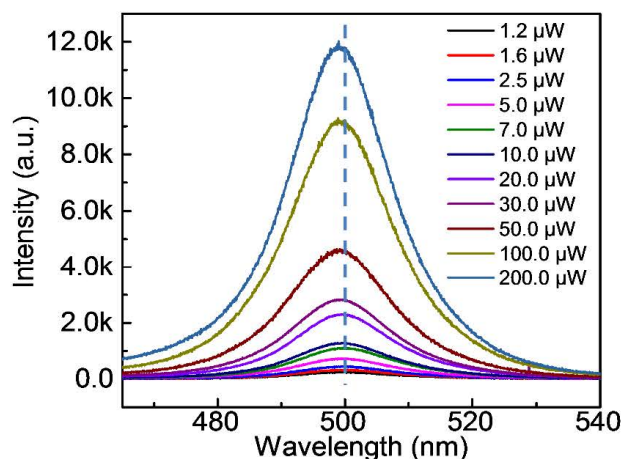


图 4.16 在没有银纳米结构上使用震荡级泵浦 CsPbBr₃ 纳米片的荧光图。使用的震荡级为 80 MHz ~100 fs，图中显示的是在 6 μm 光斑面积下使用不同功率泵浦的荧光

Figure 4.16 Fluorescence of oscillating-stage pumped CsPbBr₃ nanoplatelets without silver nanostructures. The oscillating stage used is 80 MHz ~ 100 fs. The figure shows the fluorescence of different power pumps at a 6 μm spot area.

CsPbBr₃ 纳米片的峰位显示的是激子峰，当泵浦功率增加到 20 μW 之后，随着泵浦功率的增加，激子峰位出现明显的蓝移现象，这是由于 CsPbBr₃ 纳米片热效应引起，当泵浦功率增加到 200 μW 之后，随着泵浦时间的增加，荧光强度逐渐变弱。这显示 CsPbBr₃ 纳米片开始损坏，因此使用震荡级激光在我们的实验中不能产生双激子。

因此我们使用放大级（1 kHz ~100 fs）进行泵浦，放大级的优点是热效应非常低，并且产生的激子浓度高，从而有利于双激子产生，如图 4.17 所示。

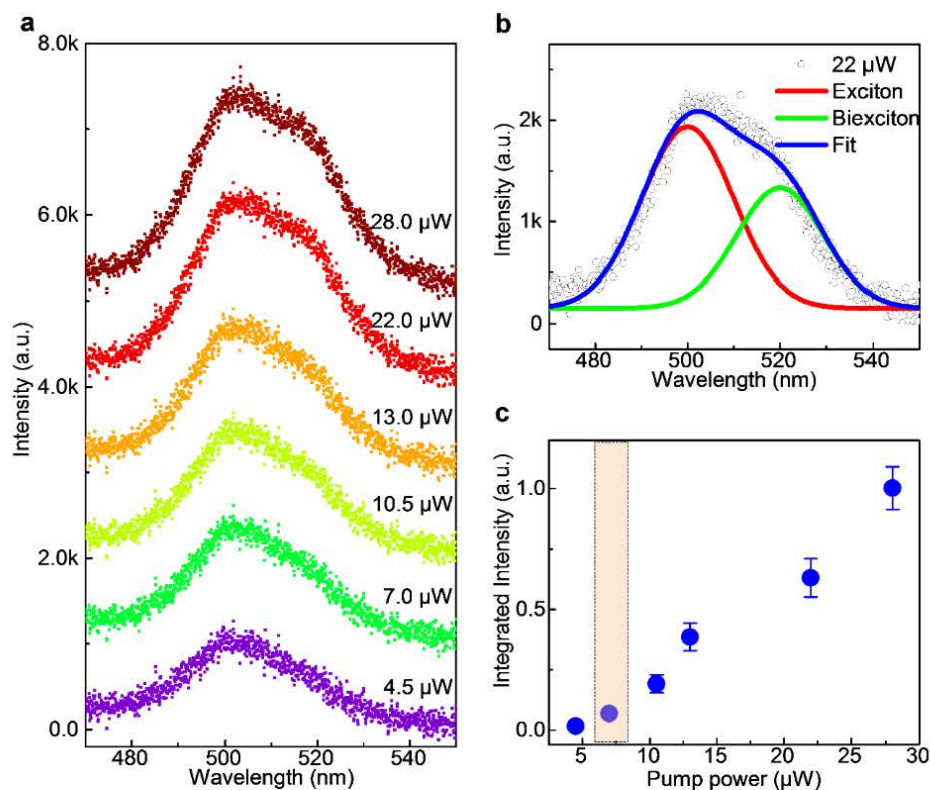


图 4.17 在没有银纳米结构上使用放大级泵浦 CsPbBr₃ 纳米片的荧光图。使用的放大级为 1 kHz~100 fs，图中 a 显示的是在 6 μm 光斑面积下使用不同功率泵浦的荧光。可以看到随着泵浦功率的提高，双激子峰会逐渐出现。b 图显示荧光曲线用高斯拟合的激子峰和双激子峰。c 图显示双激子在放大级泵浦下激光的阈值，约为 7 μW。

Figure 4.17 Fluorescence of the pumped CsPbBr₃ nanoplatelets on a scale without silver nanostructures. The amplification stage used is from 1 kHz~100 fs, and shows the fluorescence of different power pumps at a 6 μm spot area. It can be seen that as the pump power increases, the biexciton peaks gradually appear. Figure b shows the excitation curve with a Gaussian fit of the exciton peak and the biexciton peak. Panel C shows the laser threshold for a biexciton pumped at the amplifier stage, which is approximately 7 μW.

我们使用放大级激光（1 kHz~100 fs）泵浦产生高的激子浓度，泵浦的光斑面积约为 6 μm，图 a 中显示了不同功率泵浦下荧光光谱，可以看到当泵浦功率超过 7 μW 的时候，双激子荧光开始出现，与我们使用纳米结构的峰位相同。通过计算得到此时的泵浦功率约为 10^{11} W/cm²，通过 CsPbBr₃ 纳米片散射截面计算得到此时每个纳米片的平均激子占据数 $\langle N \rangle \cong 30$ ，这种双激子产生所需要的大泵浦功率是由于 CsPbBr₃ 纳米片的离化作用和俄歇复合引起^{[146][147]}。

为了确保我们测量的准确性，同时样品的质量没有损坏，我们使用升功率和

降功率两个过程测量。如图 4.18

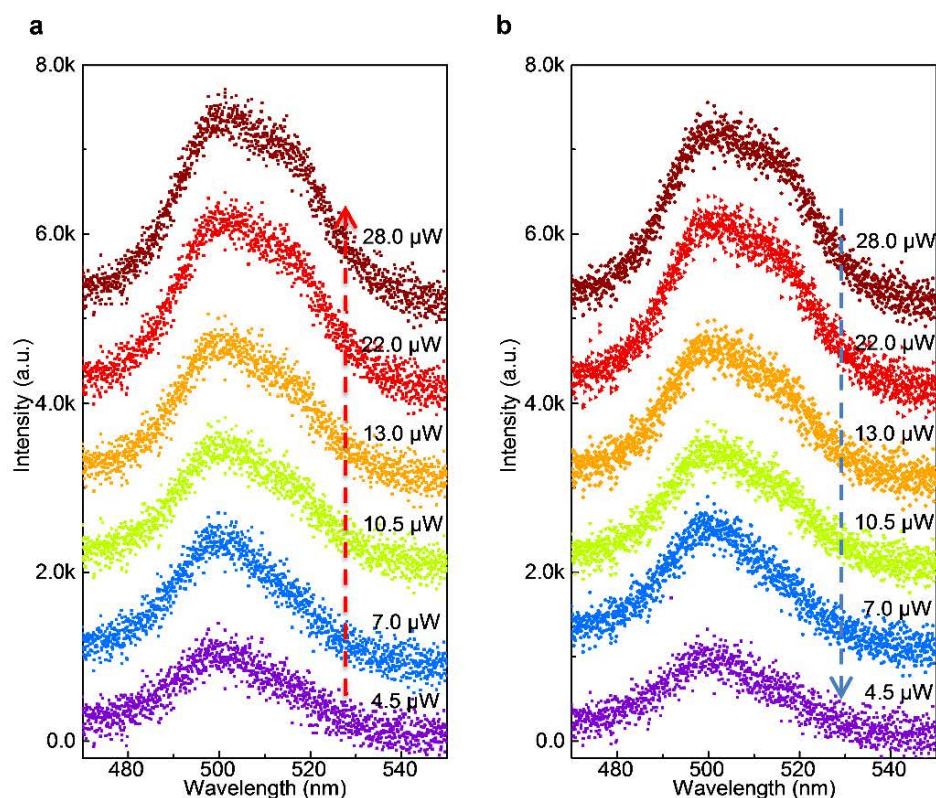


图 4.18 使用飞秒放大级用升功率和将功率方法测量没有银纳米结构 CsPbBr₃ 纳米片的荧光。通过升降功率的过程显示此时的 CsPbBr₃ 纳米片没有损坏。

Figure 4.18 Using the femtosecond amplification stage to measure the fluorescence of CsPbBr₃ nanoplatelets without silver nanostructures using the boost power and the power method, the process of lifting power shows that the CsPbBr₃ nanoplatelets are not damaged at this time.

为了保证我们用飞秒光泵浦 CsPbBr₃ 纳米片样品没有出现损坏，我们测量了升功率过程和降功率过程，观察荧光光谱的变化。可以看到，升功率过程的荧光光谱与降功率过程的荧光光谱基本一致，因此我们可以断定 CsPbBr₃ 纳米片样品没有出现损坏情况。

我们同样可以得到使用不同方法出现双激子的阈值，在飞秒光的泵浦下，双激子的阈值为平均粒子占据数 $\langle N \rangle \cong 30$ ，而在我们使用的金属纳米结构中双激子的平均粒子占据数 $\langle N \rangle \cong 10^{-5}$ ，通过对比在连续光泵浦下的双激子阈值和使用飞秒光泵浦的阈值，可以得到在纳米结构中实现双激子的阈值降低了 10^6 。对于阈值的降低我们使用图 4.8 的模型很好的解释了这种现象的产生。这个过程可以分成以下几步：1、金属中的等离激元被光激发。2、被激发的等离激元通过非辐

射的形式转变成电子-空穴对。3、当金属中的电子空穴对与外部半导体相互耦合时，可以实现电子-空穴对和半导体中的激子能量相互转化的过程，由于金属中的电子-空穴对退相干时间要短与钙钛矿材料的退相干时间，因此可以实现金属中的电子-空穴对能量向钙钛矿纳米片中传递。4、非线性 Fano 共振过程可以使 CsPbBr₃ 纳米片吸收两个能量的电子空穴对 ω 和 ω' 达到激子态和双激子态。由于纳米结构中激子-双激子跃迁能量中大量的电子-空穴对（对应散射光谱非线性 Fano 共振光谱零失谐位置），极大的增强双激子的吸收截面。从而达到在低泵浦功率下实现双激子辐射。这个过程与文献中报道的方法相似，如图 4.19，碳纳米管可以吸收一定范围内的两个光子 ω 和 ω' 到达双激子态。

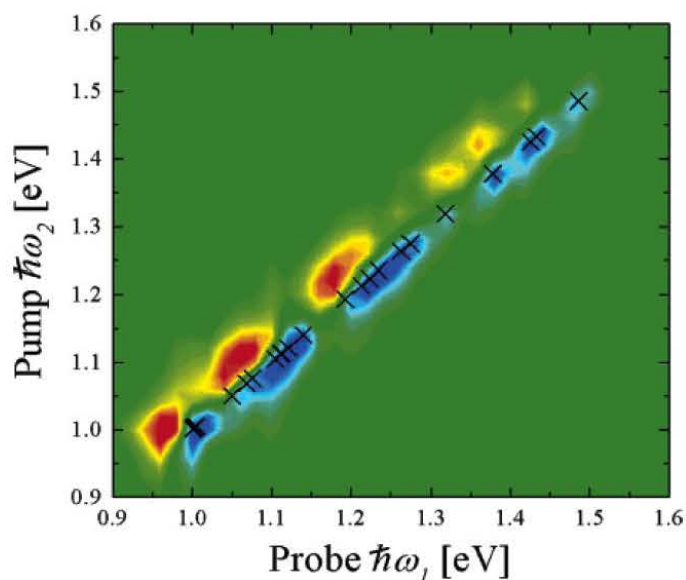


图 4.19 使用泵浦探测的方法碳纳米管吸收两个光子到双激子态

Figure 4.19 A pump-probe method to absorb two photons to reach biexciton state with Carbon nanotubes.

4.4 本章小结

我们对使用旋涂的方法制备的基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离激元纳米腔结构产生双激子辐射进行了分析。通过理论的分析 and 实验的证明，我们确定在纳米腔结构的非线性 Fano 共振对 CsPbBr₃ 纳米片的双激子辐射有着重要的作用。主要包括以下几点

1. 通过使用不同偏振泵浦光测量双激子的偏振特性，我们确定了等离激元模式对双激子产生有重要作用。

2. 测量散射光谱显示, 金属纳米结构的等离激元与 CsPbBr₃ 纳米片会发生非线性 Fano 共振过程, 通过 Fano 线型的拟合以及 FDTD 模拟确定了 Fano 共振过程的产生。
3. 使用飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr₃ 纳米片, 同样实现了双激子辐射。
4. 分析了在金属纳米结构中双激子产生的阈值, 对比飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr₃ 纳米片实现双激子辐射的阈值, 在纳米结构中阈值降低了 6 个数量级, 通过 Fano 共振模型解释了现象产生的原理, 共振能量传递使得激子-双激子的吸收截面极大的增加, 从而在低粒子占据数的情况下实现双激子辐射。

第五章 总结与展望

本论文以钙钛矿材料为研究对象, 主要包括钙钛矿纳米线和钙钛矿纳米片材料, 借助显微荧光光谱系统, 时间分辨荧光系统, 放大级飞秒激光器等, 主要测量了等离激元纳米结构对 CsPbBr₃ 纳米线和纳米片发光性质的影响。主要实现了低阈值的等离激元纳米线激光器, 利用基于等离激元纳米线的金属纳米腔结构实现低阈值 CsPbBr₃ 纳米片双激子辐射。主要的研究内容和研究结果如下:

(1) 我们使用 CVD 的方法制备了 CsPbBr₃ 纳米线, 通过 SEM 可以看到纳米线平整的表面和方形的端面结构, 通过 TEM 的表征可以得到纳米线是单晶结构。我们使用干法转移的方法把 CsPbBr₃ 纳米线转移到银薄膜衬底上, 制备了等离激元纳米线激光器件。室温条件下, 使用飞秒光泵浦实现了等离激元纳米线激光的辐射, 这种基于 CsPbBr₃ 纳米线的等离激元激光纳米线激光阈值受纳米线长度的影响。在等离激元纳米线激光器件中, 随着纳米线长度的增加, 激光的阈值也会增加。我们在约为 3 微米长的纳米线中实现最小阈值约为 $6.5 \mu\text{J cm}^{-2}$ 的激光。通过时间分辨荧光光谱研究表明了我们制作的等离激元纳米线激光器件中有着强限域效应, 在 5 nm 厚 SiO₂ 层的结构中计算得出最大 Purcell 因子约为 6.14, 通过 FDTD 模拟不同厚度腔结构的场分布, 进一步证实了在薄的等离激元器件中有着更强的光学限域效应。等离激元纳米线激光的偏振特性与光学模式的纳米线激光偏振模式不同, 等离激元纳米线激光偏振为 TM 模式, 而光学模式的纳米线激光偏振为 TE 模式, 这是由于等离激元激光是光耦合到 SPP 中实现放大。

(2) 我们使用旋涂的方法制备了基于 CsPbBr₃ 纳米片的等离激元纳米腔结构。通过理论的分析 and 实验的证明, 我们确定在纳米腔结构上实现了 CsPbBr₃ 纳米片的双激子辐射。通过 CsPbBr₃ 纳米片溶液中的荧光、CsPbBr₃ 纳米片的 EDX、TEM、XRD 确定了 CsPbBr₃ 纳米片具有高的晶体质量。AFM 数据显示, CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应, 通过变温荧光的测量拟合了 CsPbBr₃ 纳米片激子结合能为 120 meV, 进一步证明了我们使用的 CsPbBr₃ 纳米片在 z 方向有强的限域效应。在等离激元纳米腔结构中, 通过荧光光谱, 变功率荧光光谱和荧光寿命, 证明了等离激元纳米腔结构中 CsPbBr₃ 纳米片实现了双激子辐射。

(3) 我们对基于 CsPbBr_3 纳米片的等离激元纳米腔结构产生双激子辐射进行了分析。通过使用不同偏振泵浦光测量双激子的偏振特性，确定了等离激元模式对双激子产生有重要作用。测量散射光谱显示，金属纳米结构中的等离激元电子空穴对与 CsPbBr_3 纳米片会发生非线性 Fano 过程，通过 Fano 线型的拟合以及 FDTD 模拟确定了 Fano 共振过程的产生。使用飞秒激光放大级泵浦不在结构中的 CsPbBr_3 纳米片，同样实现了双激子辐射。分析了在金属纳米结构中双激子产生的阈值，对比飞秒激光放大级泵浦没有结构的 CsPbBr_3 纳米片实现双激子辐射的阈值，在纳米腔结构中阈值降低了 6 个数量级，通过 Fano 共振模型解释了现象产生的原理，共振能量传递使得激子-双激子的吸收截面极大的增加，从而在低粒子占据数的情况下实现双激子辐射。

以上工作还有许多可以继续完备和研究的方面，未来可以研究的方面包括：

(1) 更低阈值等离激元纳米线激光。我们制作的 CsPbBr_3 纳米线激光阈值仍然偏高，需要飞秒光放大级泵浦才能实现激射，在为来的应用中，这种条件显然过高，因此降低阈值是一个重要的方向。包括使用高平整度的金属衬底，设计更高质量的纳米线等，未来要实现基于钙钛矿材料的连续光泵浦甚至电泵浦等离激元激光纳米线激光还需要深入的研究。

(2) 基于 CsPbBr_3 单个纳米片的双激子辐射是一个重要的研究方向。我们制备的双激子是基于大量 CsPbBr_3 纳米片实现的，这种情况下，样品制备简单，双激子的信号比较容易找到。对于真正实现量子纠缠、基于双激子的单光子源或逻辑门等的实现，需要使用单个纳米片，而对于单个纳米片，在样品的制备、信号的测量等方面难度都会更高。因此在制备单个纳米片器件时，需要更加苛刻的条件。在光谱表征等方面，也需要更高的分辨率，能够从环境中提取出所需要的信号。

(3) 基于 CsPbBr_3 纳米片的双激子激光也是一个重要的研究方面。在我们的体系中，双激子虽然有很强的荧光信号，但并未形成激光。基于 CsPbBr_3 纳米片的双激子激光是双激子的一个重要应用。通常这种纳米片双激子激光要求的薄膜厚度比较高，能实现更高的增益，这对于等离激元纳米腔结构的设计是一个挑战。

参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009,131:6050-6051.
- [2] Chung, I., Lee, B., He, J., et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Nature*, 2012,485:486-489.
- [3] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012,338:643-647.
- [4] Jeon, N. J., Na, H., Jung, E. H., et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018,3:682-689.
- [5] Xu, W., Hu, Q., Bai, S., et al. Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes[J]. *Nature Photon.*, 2019.
- [6] Goldschmidt, V. M. The laws of crystal chemistry[J]. *Naturwissenschaften*, 1926,14:477-485.
- [7] Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photon.*, 2014,8:506-514.
- [8] Kieslich, G., Sun, S. & Cheetham, A. K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog[J]. *Chemical Science*, 2014,5:4712-4715.
- [9] Mitzi, D. B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites[J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 2001,1-12.
- [10] Huang, H., Polavarapu, L., Sichert, J. A., et al. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications[J]. *Npg Asia Materials*, 2016,8:e328-e328.
- [11] Wu, X., Trinh, M. T., Niesner, D., et al. Trap states in lead iodide perovskites[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015,137:2089-2096.
- [12] Nedelcu, G., Protesescu, L., Yakunin, S., et al. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I)[J]. *Nano Lett.*, 2015,15:5635-5640.

- [13] Akkerman, Q. A., D'Innocenzo, V., Accornero, S., et al. Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015,137:10276-10281.
- [14] Buin, A., Comin, R., Xu, J. X., et al. Halide-Dependent Electronic Structure of Organolead Perovskite Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2015,27:4405-4412.
- [15] Filip, M. R., Eperon, G. E., Snaith, H. J., et al. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps[J]. *Nature Commun.*, 2014,5:5757.
- [16] Akkerman, Q. A., Raino, G., Kovalenko, M. V., et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nature Mater.*, 2018,17:394-405.
- [17] Jeon, T., Kim, S. J., Yoon, J., et al. Hybrid Perovskites: Effective Crystal Growth for Optoelectronic Applications[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017,7:29.
- [18] Gregg, B. A. & Hanna, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003,93:3605-3614.
- [19] Zheng, K., Zhu, Q., Abdellah, M., et al. Exciton Binding Energy and the Nature of Emissive States in Organometal Halide Perovskites[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015,6:2969-2975.
- [20] Koutselas, I. B., Ducasse, L. & Papavassiliou, G. C. Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units[J]. *J. Phys.-Condes. Matter*, 1996,8:1217-1227.
- [21] Huang, H., Bodnarchuk, M. I., Kershaw, S. V., et al. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance[J]. *ACS Energy Lett.*, 2017,2:2071-2083.
- [22] Brandt, R. E., Stevanovic, V., Ginley, D. S., et al. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites[J]. *MRS Commun.*, 2015,5:265-275.
- [23] Kang, J. & Wang, L. W. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr₃[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017,8:489-493.
- [24] Liu, F., Zhang, Y. H., Ding, C., et al. Highly Luminescent Phase-Stable CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots Achieving Near 100% Absolute Photoluminescence Quantum Yield[J]. *ACS Nano*, 2017,11:10373-10383.
- [25] Koscher, B. A., Swabeck, J. K., Bronstein, N. D., et al. Essentially Trap-Free

- CsPbBr₃ Colloidal Nanocrystals by Postsynthetic Thiocyanate Surface Treatment[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017,139:6566-6569.
- [26] Zhu, H. M., Miyata, K., Fu, Y. P., et al. Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites[J]. *Science*, 2016,353:1409-1413.
- [27] Bakulin, A. A., Selig, O., Bakker, H. J., et al. Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015,6:3663-3669.
- [28] Era, M., Morimoto, S., Tsutsui, T., et al. Organic-Inorganic Heterostructure Electroluminescent Device Using a Layered Perovskite Semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994,65:676-678.
- [29] Miller, O. D., Yablonovitch, E. & Kurtz, S. R. Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley-Queisser Limit[J]. *IEEE J. Photovolt.*, 2012,2:303-311.
- [30] Yangui, A., Garrot, D., Lauret, J. S., et al. Optical Investigation of Broadband White-Light Emission in Self-Assembled Organic-Inorganic Perovskite (C₆H₁₁NH₃)₂PbBr₄[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015,119:23638-23647.
- [31] Pathak, S., Sakai, N., Rivarola, F. W. R., et al. Perovskite Crystals for Tunable White Light Emission[J]. *Chemistry of Materials*, 2015,27:8066-8075.
- [32] Sutherland, B. R. & Sargent, E. H. Perovskite photonic sources[J]. *Nature Photon.*, 2016,10:295-302.
- [33] Miyata, A., Mitioglu, A., Plochocka, P., et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites[J]. *Nature Phys.*, 2015,11:582-U594.
- [34] Quan, L. N., Yuan, M., Comin, R., et al. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016,138:2649-2655.
- [35] Zheng, K. B., Zhu, Q. S., Abdellah, M., et al. Exciton Binding Energy and the Nature of Emissive States in Organometal Halide Perovskites[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015,6:2969-2975.
- [36] Zhang, X. Y., Lin, H., Huang, H., et al. Enhancing the Brightness of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystal Based Green Light-Emitting Devices through the Interface Engineering with Perfluorinated Ionomer[J]. *Nano Letters*, 2016,16:1415-1420.
- [37] Efros, A. L. & Nesbitt, D. J. Origin and control of blinking in quantum dots[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2016,11:661-671.

- [38] Aharonovich, I., Englund, D. & Toth, M. Solid-state single-photon emitters[J]. *Nature Photon.*, 2016,10:631-641.
- [39] Raino, G., Nedelcu, G., Protesescu, L., et al. Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature: Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure[J]. *ACS Nano*, 2016,10:2485-2490.
- [40] Yin, C., Chen, L., Song, N., et al. Bright-Exciton Fine-Structure Splittings in Single Perovskite Nanocrystals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2017,119:026401.
- [41] Fu, M., Tamarat, P., Huang, H., et al. Neutral and Charged Exciton Fine Structure in Single Lead Halide Perovskite Nanocrystals Revealed by Magneto-optical Spectroscopy[J]. *Nano Lett.*, 2017,17:2895-2901.
- [42] Isarov, M., Tan, L. Z., Bodnarchuk, M. I., et al. Rashba Effect in a Single Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystal Detected by Magneto-Optical Measurements[J]. *Nano Lett.*, 2017,17:5020-5026.
- [43] Becker, M. A., Vaxenburg, R., Nedelcu, G., et al. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites[J]. *Nature*, 2018,553:189-193.
- [44] Xing, G., Mathews, N., Lim, S. S., et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Mater.*, 2014,13:476-480.
- [45] Tan, Z. K., Moghaddam, R. S., Lai, M. L., et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2014,9:687-692.
- [46] Deschler, F., Price, M., Pathak, S., et al. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014,5:1421-1426.
- [47] Saba, M., Cadelano, M., Marongiu, D., et al. Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites[J]. *Nature Commun.*, 2014,5:5049.
- [48] Zhang, Q., Su, R., Du, W., et al. Advances in Small Perovskite-Based Lasers[J]. *Small Methods*, 2017,1:1700163.
- [49] Sutherland, B. R., Hoogland, S., Adachi, M. M., et al. Perovskite Thin Films via Atomic Layer Deposition[J]. *Adv. Mater.*, 2015,27:53-58.
- [50] Arakawa, Y. & Sakaki, H. MULTIDIMENSIONAL QUANTUM WELL LASER AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF ITS THRESHOLD CURRENT[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1982,40:939-941.
- [51] Vandyshev, Y. V., Dneprovskii, V. S., Klimov, V. I., et al. LASING ON A

- TRANSITION BETWEEN QUANTUM-WELL LEVELS IN A QUANTUM DOT[J]. *Jetp Lett.*, 1991,54:442-445.
- [52] Ledentsov, N. N., Ustinov, V. M., Egorov, A. Y., et al. OPTICAL-PROPERTIES OF HETEROSTRUCTURES WITH INGAAS-GAAS QUANTUM CLUSTERS[J]. *Semiconductors*, 1994,28:832-834.
- [53] Kirstaedter, N., Ledentsov, N. N., Grundmann, M., et al. LOW-THRESHOLD, LARGE T-O INJECTION-LASER EMISSION FROM (INGA)AS QUANTUM DOTS[J]. *Electron. Lett.*, 1994,30:1416-1417.
- [54] Asada, M., Miyamoto, Y. & Suematsu, Y. Gain and the Threshold of 3-Dimensional Quantum-Box Lasers[J]. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 1986,22:1915-1921.
- [55] Benisty, H., Sotomayortorres, C. M. & Weisbuch, C. INTRINSIC MECHANISM FOR THE POOR LUMINESCENCE PROPERTIES OF QUANTUM-BOX SYSTEMS[J]. *Phys. Rev. B*, 1991,44:10945-10948.
- [56] Inoshita, T. & Sakaki, H. ELECTRON RELAXATION IN A QUANTUM DOT - SIGNIFICANCE OF MULTIPHONON PROCESSES[J]. *Phys. Rev. B*, 1992,46:7260-7263.
- [57] Efros, A. L., Kharchenko, V. A. & Rosen, M. Breaking the Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots - Role of Auger-Like Processes[J]. *Solid State Communications*, 1995,93:281-284.
- [58] Guyot-Sionnest, P., Wehrenberg, B. & Yu, D. Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands[J]. *J. Chem. Phys.*, 2005,123:7.
- [59] Schaller, R. D., Pietryga, J. M., Goupalov, S. V., et al. Breaking the phonon bottleneck in semiconductor nanocrystals via multiphonon emission induced by intrinsic nonadiabatic interactions[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005,95:196401.
- [60] Kambhampati, P. Unraveling the the Structure and Dynamics of Excitons in Semiconductor Quantum Dots[J]. *Accounts Chem. Res.*, 2011,44:1-13.
- [61] Klimov, V. I. & Bawendi, M. G. Ultrafast carrier dynamics, optical amplification, and lasing in nanocrystal quantum dots[J]. *MRS Bull.*, 2001,26:998-1004.
- [62] Malko, A. V., Mikhailovsky, A. A., Petruska, M. A., et al. Interplay between optical gain and photoinduced absorption in CdSe nanocrystals[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004,108:5250-5255.

- [63] Klimov, V. I., Mikhailovsky, A. A., Xu, S., et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots[J]. *Science*, 2000,290:314-317.
- [64] Park, Y. S., Bae, W. K., Baker, T., et al. Effect of Auger Recombination on Lasing in Heterostructured Quantum Dots with Engineered Core/Shell Interfaces[J]. *Nano Lett.*, 2015,15:7319-7328.
- [65] Pietryga, J. M., Park, Y. S., Lim, J., et al. Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots[J]. *Chem. Rev.*, 2016,116:10513-10622.
- [66] Malko, A. V., Mikhailovsky, A. A., Petruska, M. A., et al. From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002,81:1303-1305.
- [67] Garcia-Santamaria, F., Chen, Y., Vela, J., et al. Suppressed auger recombination in "giant" nanocrystals boosts optical gain performance[J]. *Nano Lett.*, 2009,9:3482-3488.
- [68] Li, J. J., Wang, Y. A., Guo, W., et al. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003,125:12567-12575.
- [69] Klimov, V. I., Ivanov, S. A., Nanda, J., et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals[J]. *Nature*, 2007,447:441-446.
- [70] Ivanov, S. A., Nanda, J., Piryatinski, A., et al. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: Towards lasing in the single-exciton regime[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004,108:10625-10630.
- [71] 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 Commun.*, 2015,6:8056.
- [72] Xu, Y., Chen, Q., Zhang, C., et al. Two-Photon-Pumped Perovskite Semiconductor Nanocrystal Lasers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016,138:3761-3768.
- [73] Bergman, D. J. & Stockman, M. I. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003,90:027402.
- [74] Oulton, R. F., Sorger, V. J., Zentgraf, T., et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale[J]. *Nature*, 2009,461:629-632.
- [75] Seletskiy, D. V., Hasselbeck, M. P., Cederberg, J. G., et al. Efficient terahertz emission from InAs nanowires[J]. *Phys. Rev. B*, 2011,84.

- [76] Voronine, D. V., Huo, W. G. & Scully, M. Ultrafast dynamics of surface plasmon nanolasers with quantum coherence and external plasmonic feedback[J]. *Journal of Optics*, 2014,16:114013.
- [77] Ma, R. M., Oulton, R. F., Sorger, V. J., et al. Plasmon lasers: coherent light source at molecular scales[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013,7:1-21.
- [78] Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013,342:341-344.
- [79] 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.
- [80] Chou, B. T., Chou, Y. H., Wu, Y. M., et al. Single-crystalline aluminum film for ultraviolet plasmonic nanolasers[J]. *Sci. Rep.*, 2016,6:19887.
- [81] Wang, F. D., Dong, A. G., Sun, J. W., et al. Solution-liquid-solid growth of semiconductor nanowires[J]. *Inorg. Chem.*, 2006,45:7511-7521.
- [82] Ji, X., Yang, X., Du, W., et al. Selective-Area MOCVD Growth and Carrier-Transport-Type Control of InAs(Sb)/GaSb Core-Shell Nanowires[J]. *Nano Lett.*, 2016,16:7580-7587.
- [83] Laocharoensuk, R., Palaniappan, K., Smith, N. A., et al. Flow-based solution-liquid-solid nanowire synthesis[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2013,8:660-666.
- [84] Kuykendall, T., Ulrich, P., Aloni, S., et al. Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach[J]. *Nat. Mater.*, 2007,6:951-956.
- [85] Murtaza, G. & Ahmad, I. First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM₃ (M= Cl, Br, I)[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011,406:3222-3229.
- [86] Genov, D. A., Oulton, R. F., Bartal, G., et al. Anomalous spectral scaling of light emission rates in low-dimensional metallic nanostructures[J]. *Phys. Rev. B*, 2011,83.
- [87] Gwo, S. & Shih, C. K. Semiconductor plasmonic nanolasers: current status and perspectives[J]. *Reports on progress in physics. Physical Society*, 2016,79:086501.
- [88] Jiang, C. S., Yu, H. B., Shih, C. K., et al. Effect of the Si substrate structure on the growth of two-dimensional thin Ag films[J]. *Surf. Sci.*, 2002,518:63-71.

- [89] Lu, Y. J., Kim, J., Chen, H. Y., et al. Plasmonic nanolaser using epitaxially grown silver film[J]. *Science*, 2012,337:450-453.
- [90] Mizuochi, N., Makino, T., Kato, H., et al. Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond[J]. *Nature Photon.*, 2012,6:299-303.
- [91] Koperski, M., Nogajewski, K., Arora, A., et al. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2015,10:503-506.
- [92] Tonndorf, P., Schmidt, R., Schneider, R., et al. Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor[J]. *Optica*, 2015,2:347-352.
- [93] Bourrellier, R., Meuret, S., Tararan, A., et al. Bright UV Single Photon Emission at Point Defects in h-BN[J]. *Nano Letters*, 2016,16:4317-4321.
- [94] Tran, T. T., Bray, K., Ford, M. J., et al. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2016,11:37-41.
- [95] Palacios-Berraquero, C., Barbone, M., Kara, D. M., et al. Atomically thin quantum light-emitting diodes[J]. *Nature Commun.*, 2016,7:12978.
- [96] Fejer, M. M., Magel, G. A., Jundt, D. H., et al. Quasi-Phase-Matched 2nd Harmonic-Generation - Tuning and Tolerances[J]. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 1992,28:2631-2654.
- [97] Huebel, H., Hamel, D. R., Fedrizzi, A., et al. Direct generation of photon triplets using cascaded photon-pair sources[J]. *Nature*, 2010,466:601-603.
- [98] You, Y. M., Zhang, X. X., Berkelbach, T. C., et al. Observation of biexcitons in monolayer WSe₂[J]. *Nature Phys.*, 2015,11:477-U138.
- [99] Lodahl, P., Mahmoodian, S. & Stobbe, S. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2015,87:347-400.
- [100] Benson, O., Santori, C., Pelton, M., et al. Regulated and entangled photons from a single quantum Dot[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000,84:2513-2516.
- [101] Li, X., Wu, Y., Steel, D., et al. An all-optical quantum gate in a semiconductor quantum dot[J]. *Science*, 2003,301:809-811.
- [102] Soavi, G., Dal Conte, S., Manzoni, C., et al. Exciton-exciton annihilation and biexciton stimulated emission in graphene nanoribbons[J]. *Nature Commun.*, 2016,7:11010.
- [103] He, Y. M., Iff, O., Lundt, N., et al. Cascaded emission of single photons from the biexciton in monolayered WSe₂[J]. *Nature Commun.*, 2016,7:13409.

- [104] Boyle, S. J., Ramsay, A. J., Bello, F., et al. Two-qubit conditional quantum-logic operation in a single self-assembled quantum dot[J]. *Phys. Rev. B*, 2008,78.
- [105] Jayakumar, H., Predojevic, A., Kauten, T., et al. Time-bin entangled photons from a quantum dot[J]. *Nature Commun.*, 2014,5:4251.
- [106] Pan, J. W., Chen, Z. B., Lu, C. Y., et al. Multiphoton entanglement and interferometry[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2012,84:777-838.
- [107] Forbes, K. A., Ford, J. S. & Andrews, D. L. Nonlocalized Generation of Correlated Photon Pairs in Degenerate Down-Conversion[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2017,118:133602.
- [108] Boyer, V., Marino, A. M., Pooser, R. C., et al. Entangled images from four-wave mixing[J]. *Science*, 2008,321:544-547.
- [109] Reischle, M., Beirne, G. J., Rossbach, R., et al. Influence of the dark exciton state on the optical and quantum optical properties of single quantum dots[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008,101:146402.
- [110] Bounouar, S., Elouneg-Jamroz, M., Hertog, M., et al. Ultrafast room temperature single-photon source from nanowire-quantum dots[J]. *Nano Lett.*, 2012,12:2977-2981.
- [111] Grim, J. Q., Christodoulou, S., Di Stasio, F., et al. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2014,9:891-895.
- [112] Castaneda, J. A., Nagamine, G., Yassitepe, E., et al. Efficient Biexciton Interaction in Perovskite Quantum Dots Under Weak and Strong Confinement[J]. *ACS Nano*, 2016,10:8603-8609.
- [113] Hao, K., Specht, J. F., Nagler, P., et al. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe₂[J]. *Nature Commun.*, 2017,8:15552.
- [114] Halas, N. J., Lal, S., Chang, W. S., et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures[J]. *Chem. Rev.*, 2011,111:3913-3961.
- [115] Day, J. K., Large, N., Nordlander, P., et al. Standing wave plasmon modes interact in an antenna-coupled nanowire[J]. *Nano Lett.*, 2015,15:1324-1330.
- [116] Russell, K. J., Liu, T. L., Cui, S. Y., et al. Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities[J]. *Nature Photon.*, 2012,6:459-462.
- [117] Lim, D. K., Jeon, K. S., Hwang, J. H., et al. Highly uniform and reproducible surface-enhanced Raman scattering from DNA-tailorable nanoparticles with 1-nm interior gap[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2011,6:452-460.

- [118] Kim, S., Jin, J., Kim, Y. J., et al. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement[J]. *Nature*, 2008,453:757-760.
- [119] Brongersma, M. L., Halas, N. J. & Nordlander, P. Plasmon-induced hot carrier science and technology[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2015,10:25-34.
- [120] Park, Y. S., Guo, S., Makarov, N. S., et al. Room Temperature Single-Photon Emission from Individual Perovskite Quantum Dots[J]. *ACS Nano*, 2015,9:10386-10393.
- [121] Ridolfo, A., Di Stefano, O., Fina, N., et al. Quantum plasmonics with quantum dot-metal nanoparticle molecules: influence of the Fano effect on photon statistics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010,105:263601.
- [122] Falk, A. L., Koppens, F. H. L., Yu, C. L., et al. Near-field electrical detection of optical plasmons and single-plasmon sources[J]. *Nature Phys.*, 2009,5:475-479.
- [123] Li, Q., Pan, D., Wei, H., et al. Plasmon-Assisted Selective and Super-Resolving Excitation of Individual Quantum Emitters on a Metal Nanowire[J]. *Nano Lett.*, 2018,18:2009-2015.
- [124] Ji, B., Giovanelli, E., Habert, B., et al. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator[J]. *Nature Nanotechnol.*, 2015,10:170-175.
- [125] Park, Y. S., Ghosh, Y., Chen, Y., et al. Super-Poissonian statistics of photon emission from single CdSe-CdS core-shell nanocrystals coupled to metal nanostructures[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013,110:117401.
- [126] Hu, F., Zhang, H., Sun, C., et al. Superior optical properties of perovskite nanocrystals as single photon emitters[J]. *ACS Nano*, 2015,9:12410-12416.
- [127] Li, J., Luo, L., Huang, H., et al. 2D Behaviors of Excitons in Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017,8:1161-1168.
- [128] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., 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 Lett.*, 2015,15:3692-3696.
- [129] Zhang, Q., Ha, S. T., Liu, X., et al. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers[J]. *Nano Lett.*, 2014,14:5995-6001.
- [130] Chen, Z., Yu, C. L., Shum, K., et al. Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI₃ thin films: Determination of exciton binding energy[J]. *Journal of Luminescence*, 2012,132:345-349.

-
- [131] Chen, L., Li, B., Zhang, C., et al. Composition-Dependent Energy Splitting between Bright and Dark Excitons in Lead Halide Perovskite Nanocrystals[J]. *Nano Lett.*, 2018,18:2074-2080.
- [132] Gourley, P. L. & Wolfe, J. P. Thermodynamics of Excitonic Molecules in Silicon[J]. *Phys. Rev. B*, 1979,20:3319-3327.
- [133] Phillips, R. T., Lovering, D. J., Denton, G. J., et al. Biexciton creation and recombination in a GaAs quantum well[J]. *Phys. Rev. B*, 1992,45:4308-4311.
- [134] Bacher, G., Weigand, R., Seufert, J., et al. Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999,83:4417-4420.
- [135] Joe, Y. S., Satanin, A. M. & Kim, C. S. Classical analogy of Fano resonances[J]. *Phys. Scr.*, 2006,74:259-266.
- [136] Breit, G. & Wigner, E. Capture of slow neutrons[J]. *Phys. Rev.*, 1936,49:0519-0531.
- [137] Fano, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts[J]. *Phys. Rev.*, 1961,124:1866.
- [138] Limonov, M. F., Rybin, M. V., Poddubny, A. N., et al. Fano resonances in photonics[J]. *Nature Photon.*, 2017,11:543-554.
- [139] Zhang, W., Govorov, A. O. & Bryant, G. W. Semiconductor-metal nanoparticle molecules: hybrid excitons and the nonlinear fano effect[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006,97:146804.
- [140] Kroner, M., Govorov, A. O., Remi, S., et al. The nonlinear Fano effect[J]. *Nature*, 2008,451:311-314.
- [141] Sonnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., et al. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002,88:077402.
- [142] Li, J., Cushing, S. K., Meng, F., et al. Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion[J]. *Nature Photon.*, 2015,9:601-607.
- [143] Lehmann, J., Mershdorf, M., Pfeiffer, W., et al. Surface plasmon dynamics in silver nanoparticles studied by femtosecond time-resolved photoemission[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000,85:2921-2924.
- [144] Kaldun, A., Blattermann, A., Stooss, V., et al. Observing the ultrafast buildup of a Fano resonance in the time domain[J]. *Science*, 2016,354:738-741.
- [145] Wu, X., Gray, S. K. & Pelton, M. Quantum-dot-induced transparency in a nanoscale plasmonic resonator[J]. *Opt Express*, 2010,18:23633-23645.
- [146] Südmeyer, T., Marchese, S., Hashimoto, S., et al. Femtosecond laser oscillators

- for high-field science[J]. *Nature Photon.*, 2008,2:599.
- [147] Klimov, V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006,110:16827-16845.
- [148] Pedersen, T. G., Pedersen, K., Cornean, H. D., et al. Stability and signatures of biexcitons in carbon nanotubes[J]. *Nano Lett.*, 2005,5:291-294.

致 谢

首先感谢我的导师裘晓辉老师和刘新风老师在科研上对我的帮助,支持和引导。本论文是在他们的帮助下完成的。感谢裘老师给予我来国家纳米科学中心学习的机会,裘老师渊博的知识、严谨的逻辑思维能力和踏实的科研作风是我一生学习的榜样。刘新风老师勇于创新的科研精神和丰富的科研经验带领我在科研道路上一步步向前走。刘老师对我严格要求同时又让我学习独立思考,生活中也经常跟我交流谈话,使我一步步成长,避免了很多弯路,博士期间的成长离不开刘老师的帮助与引导。在此,向裘老师和刘老师献上我最真挚的感谢!

感谢北京大学张青老师对我的帮助,张老师在科研上总是有独特的见解,这种从多个角度观察问题的逻辑思维能力是我学习的榜样。非常有幸能跟着张老师学习,这是我博士期间一个重要的收获。

感谢南洋理工大学岑子健老师、南京工业大学邢贵川老师、电子科技大学彭波老师、北京理工大学钟海政老师、半导体所申超老师对我们实验上的帮助。

感谢杜文娜老师、张小娴老师、王瑞老师、牛英利老师在实验上和理论上对我的帮助和指导,让我能够在科研上快速提高自己。

感谢米阳、贾志立、史建伟、Jens Rroe Rix、李世超、查泽奇、时佳、李远征、张帅、睦新雨、刘鹏冲、钟阳光、武志勇、王琪、吴宪欣、马赫一,以及北京大学的李美丽、赵丽云、尚秋雨、高燕、刘镇、李淳对我的帮助,在博士期间很高兴能遇见你们,你们给我的学习和生活带来了欢乐。祝愿你们事业顺利,生活美满。

最后,感谢我的家人,你们的包容和支持是我前进的动力,鼓舞我不断的前行。

博士期间收获颇丰,谨以此文献给所有给予我关心、帮助和鼓励的人!

2019年5月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2007 年 9 月——2011 年 6 月, 在青岛大学物理系获得学士学位。

2012 年 9 月——2015 年 6 月, 在华北电力大学理学院获得硕士学位。

2016 年 9 月——2019 年 6 月, 在中国科学院国家纳米科学中心攻读博士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

[1] **Chen J**, Zhang Q, Shi J, Zhang S, Du WN, et al. “Room Temperature Continuous-wave Excited Biexciton Emission in Perovskite Nanoplatelets via Plasmonic Nonlinear Fano Resonance” [J] Commun. Phys. Accepted

[2] Wu ZY, **Chen J**, Mi Y, Sui XY, Zhang SA, et al. All-inorganic cspbbr3 nanowire based plasmonic lasers [J]. Adv Opt Mater, 2018,6:8.

[3] Zhang Q, Shang QY, Shi J, **Chen J**, Wang R, et al. Wavelength tunable plasmonic lasers based on intrinsic self-absorption of gain material [J]. Acs Photonics, 2017,4:2789-2796.

[4] Shang QY, Zhang S, Liu Z, **Chen J**, Yang PF, et al. Surface plasmon enhanced strong exciton-photon coupling in hybrid inorganic-organic perovskite nanowires [J]. Nano Lett, 2018,18:3335-3343.

[5] Du WN, Zhang S, Shi J, **Chen J**, Wu ZY, et al. Strong exciton-photon coupling and lasing behavior in all-inorganic cspbbr3 micro/nanowire fabry-perot cavity [J]. Acs Photonics, 2018,5:2051-2059.

[6] Cao S, Chen Y, Wang H, **Chen J**, Shi X, et al. Ultrasmall cop nanoparticles as efficient cocatalysts for photocatalytic formic acid dehydrogenation [J]. Joule, 2018,2:549-557.

待发表:

Chen J, Du WN, Shi JW, Zhang Q, Liu XF “Advances in perovskite quantum dots laser”
Zhang S, **Chen J**, Shi J, Fu L, Du WN, et al “Controlling polariton flow by optical trapping in negative detuned perovskite microcavities

申请或已获得的专利:

陈杰 杜文娜 裘晓辉 刘新风 “一种产生双激子的等离激元纳米腔及其制备方法与应用” 申请号: 201910319704.8