

第1章 引言

1.1 概述

随着微纳加工手段的不断发展,微纳光电器件得到了广泛的应用,例如光电探测器,光子回路,微纳相干光源等。发展这些功能器件迫切需要对限域体系中光与物质的相互作用的有效调控。例如将半导体发光材料耦合到光学微腔中,材料的载流子复合发光就会受到光学腔模式的调控。Purcell^[1]最早指出原子的自发辐射速率在共振的光学微腔中得到增强,这是由于微腔中共振的电磁场增强决定的。这种增强机制后来得到了推广和广泛应用,例如将量子点耦合在各种微腔充当发光介质,低阈值激光,发光二极管和单光子源等。在这些结构中半导体的辐射发光(例如激子发光)和来自材料和光腔的损耗是同时存在的,而且半导体材料与光场间的能量交换速率小于光场的耗散速率,此时称为光与物质的弱耦合。另一种情况是当材料与光场间的能量交换速率大于其耗散速率时,微腔中的光子不断地被材料辐射和吸收。此时单一的光子态或激子态都不能很好的描述此时的状态,体系就进入了强耦合状态。Hopfield^[2]最早提出将这种强耦合状态用一种新的准粒子来描述,也就是激子极化激元。它是激子和光子波函数的叠加状态。随后几年,Jaynes 和 Cummings^[3]通过理论预测了强耦合条件下极化激元存在劈裂的两个能支。Imamoglu 等^[4]预测了激子极化激元可用于构建无粒子数反转的低阈值激光。由于激子极化激元是玻色子,同时具有很小的有效质量,许多新奇的量子效应被相继发现。Kasprzak 等^[5]首先在液氦温度下观察到了 CdTe 微腔中激子极化激元的凝聚现象,这具有里程碑式的意义。这一发现促使人们发现了更多激子极化激元的量子效应,例如超流体现象^[6],量子涡旋态^[7]。作为半光半物质的准粒子,激子极化激元同时也具有激子所带来的非线性特征,例如极化激元的参量振荡^[8]和高粒子浓度下的蓝移现象^[9],孤子传输^[10],双稳态^[11]和多稳态^[12]分布等。其内在机制表现为极化激元与各种准粒子间的散射。激子极化激元概念的新型光电器件也逐渐被提出,如光逻辑门,光信息传输等领域^[13, 14]。

传统无机半导体材料例如闪锌矿型 III-V^[15, 16] 和 II-VI^[17]量子阱最早被用来研究其激子与光学腔模式的强耦合。通常人们将其放入品质因子很高的布拉格反射镜微腔中,使激子与腔模式场强最强处重叠。由于量子阱多为外延生长,晶

体质量很高,其激子线宽得到很好的控制。然而长期以来,激子与光子的强耦合只能在低温条件下实现,这是由于其较低的激子束缚能决定的(5-25 meV)^[13],从而限制了它们的实际应用价值。有机半导体材料通常具有很高的激子束缚能(0.5-1eV)和耦合强度^[18],这使得有机材料中的激子极化激元得以在室温下实现^[19],同时它对微腔质量的要求也降低。另外有机材料通常制备条件温和,可旋涂成膜,这使得有机半导体激子极化激元的凝聚更容易低成本得到。然而有机材料固有的弗伦克尔激子限制了激子的非线性,这不利于极化激元的传输和控制^[13]。另外有机材料的均一性和稳定性也是存在的问题。后来人们在宽带隙无机半导体中有了进一步的研究。这类材料的激子束缚能及拉比劈裂介于前面两者之间,同时具有更好的稳定性。Christopoulos 等^[20]首次在室温下观察到了 GaN 微腔中的极化激元激射行为, Bhattacharya 等^[21]构建了室温下电泵浦的极化激元激光器,这些成果是激子极化激元研究领域的重大突破。然而这一类材料同样具有较多缺陷和相对较弱的激子非线性。因此人们迫切需要构建室温下具有良好非线性行为的强耦合体系。

近些年来,金属卤化物钙钛矿成为构建光伏器件的热点材料。基于钙钛矿材料的太阳能电池的光电转换效率已经从 3.75%提升到 20%以上^[22]。它们是直接带隙半导体,具有一系列优异的光电性质,例如大的吸光度^[23]和载流子扩散长度^[24],高的缺陷容忍度^[25]和量子效率^[26]。另外作为一类杂化材料,其带隙可通过改变元素配比实现其连续可调,而且制备条件简便^[27]。这使得其在发光器件方面也有广泛应用。基于钙钛矿的发光二极管覆盖整个可见光波段,其在绿光到近红外波段的外量子效率已经超过 20%^[28]。钙钛矿也是优异的光增益材料,不同微腔结构中的低阈值,高品质因子的光泵浦激射都有报道。Zhang 等在化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)生长的钙钛矿微米片中得到了近红外^[29]和可见光不同波长处^[30]的回音壁(whispering gallery mode, WGM)模式激射; Xing 等^[31]和 Zhu 等^[32]分别在 CVD 生长和溶液结晶法生长得到的钙钛矿纳米线中观察到了可见光不同波长处的法布里-珀罗(Fabry-Perot, F-P)腔模式激射。另外钙钛矿也可以集成到外部的光学微腔中^[33]。Deschler 等^[34]通过将钙钛矿薄膜旋涂在分布式布拉格反射镜(distributed Bragg reflector, DBR)和金膜之间得到了垂直腔面的激射; Sutherland 等^[35]通过将钙钛矿包裹在二氧化硅小球上得到了多模式的 WGM 腔激射; Chen 等^[36]将钙钛矿薄膜旋涂在二维光子晶体从而得到了光子晶

体 Γ 点处单模激光的发射。如何得到低阈值, 连续光泵浦乃至电泵浦的激射是人们在构建钙钛矿微纳激光器方面的努力方向。

许多钙钛矿具有较大的激子束缚能, 这使得其激子在室温下能稳定存在。早在上世纪人们已经将二维钙钛矿薄膜涂在平面光腔上并发现了激子和光子的强耦合^[37]。然而由于制备工艺的限制, 钙钛矿多以多晶薄膜的形式存在于微腔中, 这使得钙钛矿的激子极化激元研究止步于室温条件下的构建^[38,39]。直到 2016 年, Park 等^[40]注意到 CsPbBr₃ 纳米线的 F-P 腔激光模式的模式间距在短波长处显著减小, 并将其解释为纳米线中的光子与激子的强耦合。这引起了人们对室温下钙钛矿激射机制的思考, 同时在不同的钙钛矿微腔中光子激子强耦合的研究逐渐开展起来。激子极化激元有利于构建低阈值激光, 同时其凝聚现象提供了构建各种量子效应器件的潜力。本人致力于探明钙钛矿在不同微腔体系中的激子光子强耦合行为, 以及激子极化激元在钙钛矿微腔应用中所发挥的作用。本论文的研究工作包含有机-无机杂化钙钛矿纳米线和全无机钙钛矿纳米线中的激子极化激元研究, 以及钙钛矿在 DBR 微腔中表现出的空间束缚的激子极化激元凝聚现象研究。

引言分为三个部分。首先介绍钙钛矿材料的基本性质和光电性能优势, 随后对光学微腔的类型和性质进行介绍, 最后论述了微腔中激子与光子强耦合现象的理论模型, 实验构建和性质应用。

1.2 钙钛矿及其光电性质

1.2.1 晶格结构类型

钙钛矿以俄国矿物学家 Perovski 命名, 它最开始是指含有钛酸钙 (CaTiO₃) 的矿物。这一术语后来扩展到晶格结构与 CaTiO₃ 类似的物质。金属卤化物钙钛矿的典型结构如图 1.1(a)所示, 其化学组分可表示为 ABX₃, 其中 A 是一价的有机阳离子例如甲胺 (methylammonium, MA) 离子 CH₃NH₃⁺, 甲脒 (formamidinium, FA) 离子 HC(NH₂)₂⁺ 或金属铯离子 Cs⁺; B 是二价的金属离子, 通常为铅离子 Pb²⁺ 或锡离子 Sn²⁺; X 为卤素离子如氯离子 Cl⁻, 溴离子 Br⁻ 或碘离子 I⁻。这里面 X 卤素离子和 B 金属离子共同构成八面体结构 [BX₆]⁴⁻ 并且在顶点彼此连接, 构成钙钛矿的骨架; 一价阳离子镶嵌在八面体结构之间的空隙间。^[41] 这些离子的半径大小需满足一定的关系才能使得该结构能稳定存在, 即容忍因子 t 。它可表示为

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

其中 r_A , r_B , r_X 分别为对应离子的离子半径^[42]。当 t 的范围处于 0.813-1.107 之间时其三维结构能够稳定存在, 如图 1.1(b)所示。当 t 的值为 1 时, 钙钛矿倾向于形成标准的立方晶格结构; 而当 t 的值小于 1 时其晶格对称性会下降, 这就要求 A 离子的半径应该足够大以便维持钙钛矿的结构。然而当 A 离子过大时, 例如长链的丁胺(butylamine, BA)离子 $C_5H_6CH_3NH_2^+$, 此时 $[BX_6]^{4-}$ 八面体结构彼此分开以便为有机阳离子提供足够的空间。这时有机阳离子和无机骨架彼此分离, 形成层状的二维结构, 如图 1.1(c)所示, 其结构表达式也变更为 A_2BX_4 ^[43]。

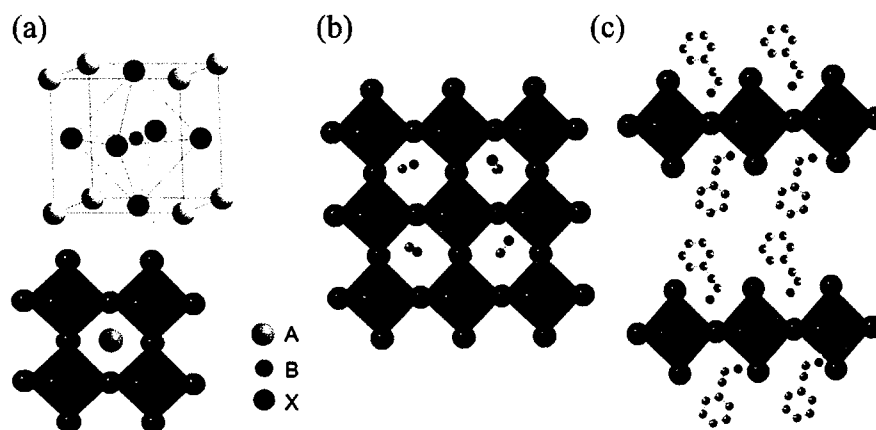


图 1.1 不同维度钙钛矿的晶格结构^[41] (a) 钙钛矿典型的晶胞结构。(b) 三维钙钛矿的晶格结构。(c) 二维层状钙钛矿的晶格结构。

Figure 1.1 Crystalline structure of different dimensional perovskites^[41] (a) Typical unit cell of perovskites. (b) Crystalline structure of three-dimensional perovskites. (c) Crystalline structure of two-dimensional layered perovskites.

金属卤化物钙钛矿表现出固有的柔软特性, 其杨氏模量仅为硅或砷化镓的十分之一^[44]。其晶格结构会随温度发生变化, 这是由于有机阳离子的振动取向引起的。通常钙钛矿具有三种主要的晶相, 即立方, 四方和正交晶相 (图 1.2)。例如对于 $MAPbI_3$, 在较高温度时 (>372 K) 时, MA^+ 的振动取向表现为随机分布, 此时为立方晶相; 当温度降低至 162-372 K 时, MA^+ 的振动混乱度降低, 其晶格转变为四方晶相; 当温度进一步降低至 162 K 以下时, MA^+ 的旋转自由度进一步下降, 此时钙钛矿表现为对称性最低的正交晶相^[45]。相对而言, 全无机钙钛矿例如 $CsPbBr_3$ 具有更高的相变温度 (370 K 和 420 K)^[46], 显示其具有更高的热稳

定性^[47]。

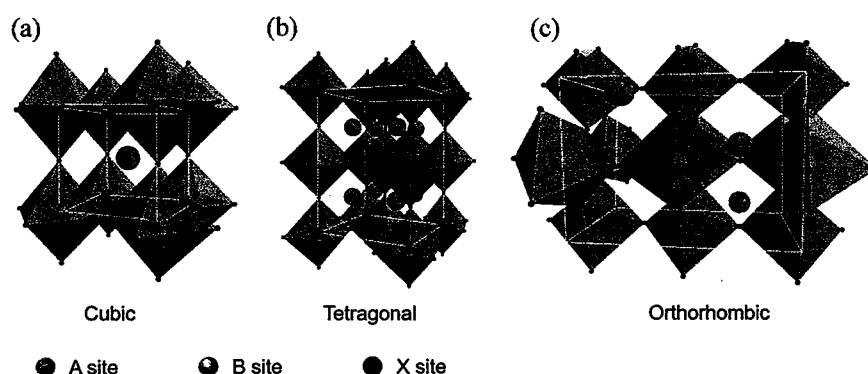


图 1.2 不同晶相的三维钙钛矿^[48] (a) 立方晶相。(b) 四方晶相。(c) 正交晶相。

Figure 1.2 Different phases of three-dimensional perovskites (a) Cubic phase. (b) Tetragonal phase. (c) Orthorhombic phase.

1.2.2 能带结构与能带工程

钙钛矿的带边电子态主要来源于 $[\text{PbX}_6]^{4+}$ 八面体。例如 MAPbI_3 中, MA^+ 和 Pb^{2+} 可分别向三个 I 转移一个和两个电子。虽然 MA^+ 能保持结构的容忍因子使其维持钙钛矿结构, 但 MA^+ 并不能对导带和价带产生明显影响, 尽管它能给予八面体结构一个电子。Filip 等^[49]利用密度泛函理论对 MAPbI_3 能带结构进行计算, 发现其带隙建立在 Pb 的未占据态 p 轨道和 I 的占据态 p 轨道上, 带宽为 1.5 eV (图 1.3)。而 MA^+ 离子对带隙没有直接影响。

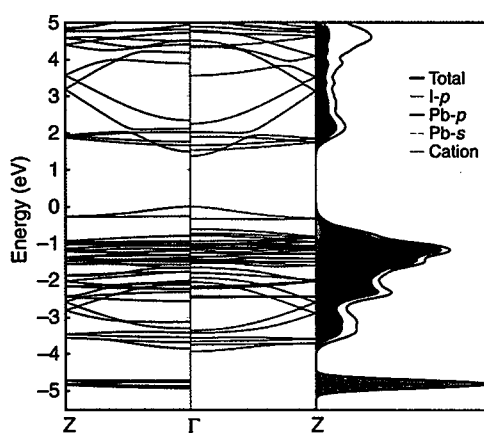


图 1.3 MAPbI_3 的能带结构^[49]

Figure 1.3 Band structure of MAPbI_3 ^[49]

Motta 等^[50]指出 MA^+ 的运动取向会引起 $[\text{PbX}_6]^{4+}$ 的畸变, 从而间接的影响钙钛矿的电子态结构。Amat 等^[51]曾预测如果将 A 位的 MA^+ 替换为 FA^+ , 钙钛矿的

带隙将略有减小。这是由于 FA^+ 和无机骨架间的氢键作用和尺寸效应对 Pb-I 产生了抑制作用。Koh 等^[52]通过实验证实了 FAPbI_3 的带隙 (1.47 eV) 相对于 MAPbI_3 确实有所降低。图 1.4 是 MA^+ 和 FA^+ 在不同掺杂比例下的荧光和吸收光谱, 随着 FA^+ 比例的提高, 带隙逐渐减小, 吸收边和荧光出现红移。在太阳能电池中, 通过有机阳离子的适当掺杂可实现更高效的光吸收性能, 从而提高光电转换效率^[53-55]。

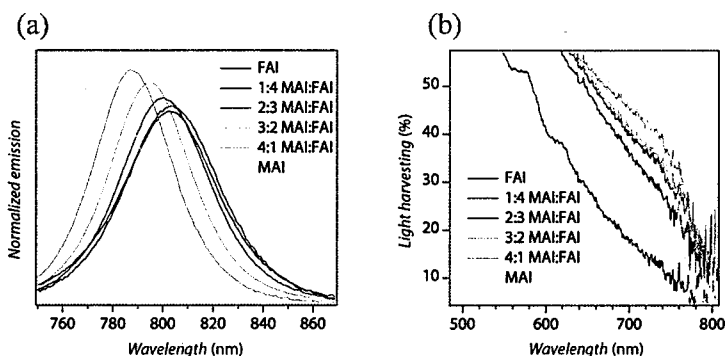


图 1.4 FA 和 MA 离子不同配比下三维钙钛矿的荧光和吸收光谱^[56] (a) 荧光光谱。(b) 带边附近的吸收光谱。

Figure 1.4 Photoluminescence (PL) and absorption of three-dimensional perovskites with different ratio of FA and MA cations^[56] (a) PL spectra. (b) Absorption spectra.

钙钛矿中的二价金属离子最常见的是 Pb^{2+} , 这可以扩展到同族元素的 Ge 或 Sn 离子。Navas 等^[57]研究了将 Pb^{2+} 替换或掺杂 Sn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} 后钙钛矿的晶格, 能带结构和光学性质, 如图 1.5(a)。电子局域函数和非共价相互作用的分析表明四方晶格中碘和金属离子间相互作用强度的强弱可表示为 $\text{Cd-I} > \text{Sn-I} \approx \text{Pb-I} > \text{Sr-I}$ 。Sn 和 Pb 不同配比的钙钛矿 $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ 的吸收谱如图 1.5(b) 所示, 其带隙最小可达到 1.15 eV。由于 Pb 是有毒的重金属, 发展无铅钙钛矿能减小对环境的污染。然而目前尚未发现能完全替代 Pb 而不会降低钙钛矿器件性能的材料。

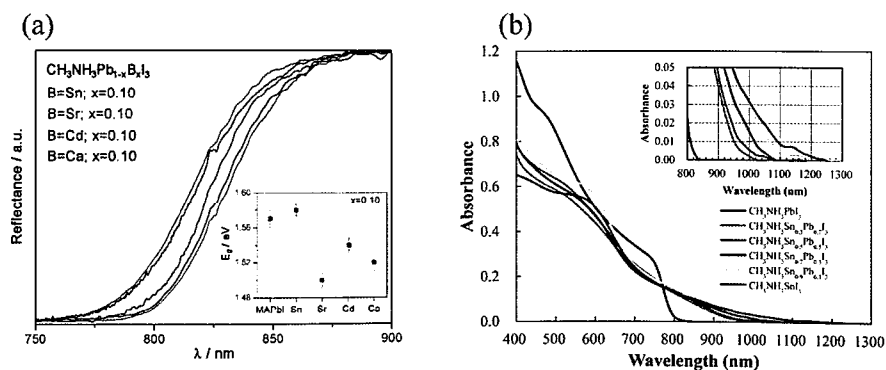


图 1.5 不同金属掺杂配比下三维钙钛矿的荧光和吸收谱 (a) 荧光光谱^[57]。(b) 吸收谱^[58]。Figure 1.5 PL and absorption of three-dimensional perovskites under different ratio of metallic doping (a) PL spectra.^[57] (b) Absorption spectra.^[58]

卤素离子对带隙的调节更为明显。如果将 MAPbX_3 卤素离子由 I^- 替换为 Br^- 和 Cl^- , 钙钛矿的晶格常数依次降低, 带隙宽度显著提高。Lindblad 等^[59]指出带隙能量的提高首先是由于 Br 的 $4p$ 轨道相对于 I 的 $5p$ 轨道具有更高的解离能, 另一方面晶格常数的减小提高了卤素离子与铅离子轨道波函数的重叠几率, 从而提高了带隙的能量。不同形态的钙钛矿均可通过改变卤素离子的配比实现在可见光乃至近红外波段的发光。Zhang 等^[60]通过改变前驱体卤素离子配比在溶液中得到了图 6(a)所示的 MAPbX_3 量子点, 图 6(b)的发光范围达到 407-734 nm, 量子效率达到 50%-70%。Nedelcu 等^[61]则通过在 CsPbBr_3 量子点溶液中掺杂 I^- 或 Cl^- 实现离子交换并得到不同掺杂比例的全无机钙钛矿, 实现了图 6(c)所示的 410-700 nm 的带边吸收和发光。

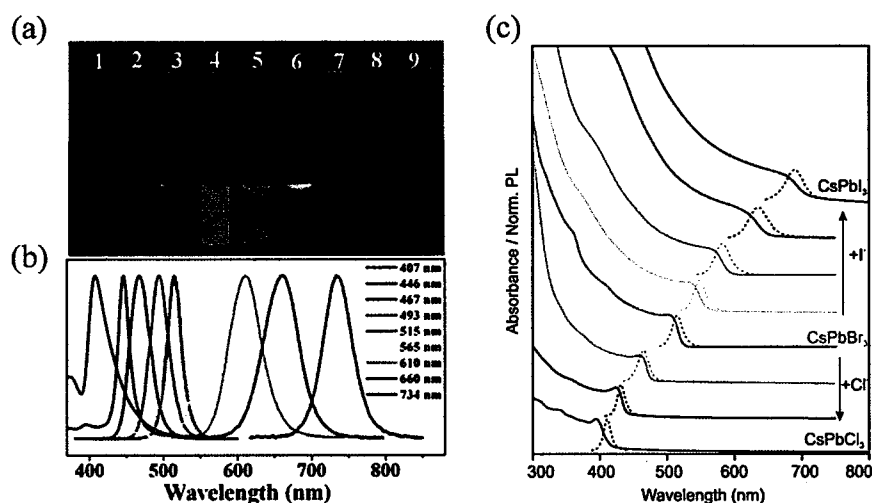


图 1.6 不同卤素离子配比下三维钙钛矿量子点的荧光和吸收 (a) 不同卤素离子配比的 MAPbX_3 量子点的照片和紫外灯下的发光^[60]。(b) 不同卤素离子配比的 MAPbX_3 量子点的荧光光谱^[60]。(c) CsPbX_3 不同卤素离子配比的吸收和荧光光谱^[61]。

Figure 1.6 PL and absorption of three-dimensional perovskite quantum dots (QDs) with different ratio of halide ions (a) Optical image and emission under ultraviolet light of MAPbX_3 quantum dots with different ratio of halide ions.^[60] (b) PL spectra of MAPbX_3 QDs with different ratio of halide ions.^[60] (c) PL and absorption spectra of CsPbX_3 with different ratio of halide ions.^[61]

综合以上的掺杂手段, 钙钛矿能够实现大范围的带隙和发光波段调节, 其荧光

波长可从 405 nm 连续变化到 1080 nm (图 1.7) [62]。这使得钙钛矿可应用于不同工作波段的发光器件如激光器和 LED [63, 64], 以及光电探测器 [65, 66]。

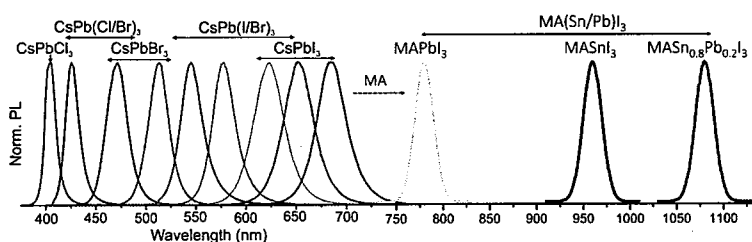


图 1.7 三维钙钛矿不同组分掺杂下的荧光光谱 [62]

Figure 1.7 PL spectra of three-dimensional perovskites with different components [62]

1.2.3 激子性质调控

半导体带边可通过吸收光子在导带和价带产生电子和空穴, 它们可以是自由移动的载流子; 也可以是通过库仑相互作用束缚在一起的电子空穴对, 称为激子。它在半导体的光吸收, 发光, 光学非线性等光学性质上发挥重要作用。根据束缚程度的不同, 激子可分为两种类型, 即瓦尼尔激子和夫伦克尔激子。图 1.8 为两者在晶格中的形成示意图。瓦尼尔激子是电子空穴对较弱的束缚状态, 其电子和空穴通过库仑势在特定轨道能级运动, 它们可以间隔多个晶格常数, 此时激子波函数是非局域的。如果把空穴和电子用类氢原子模型描述, 激子的波尔半径可以跨越多个晶格。这类激子多存在于无机半导体, 例如 CdTe, GaAs, GaN 的激子波尔半径分布于 3.1 nm 到 13 nm [67]。由于激子可以在晶格间自由移动, 这可以带来激子之间强烈的排斥相互作用, 导致激子的非线性效应。夫伦克尔激子通常出现在有机材料中, 它们的库仑屏蔽效应较弱, 其激子波尔半径通常相当于一个晶格常数。这使得激子束缚在特定的原子上并呈现出高度的局域化分布。夫伦克尔激子只能通过分子间的振动实现晶格内的移动, 其激子-激子相互作用通常小于瓦尼尔激子 [13]。

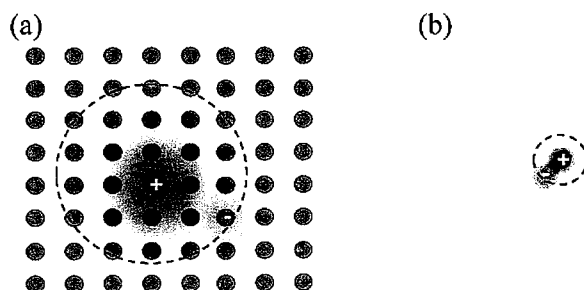


图 1.8 瓦尼尔激子和夫伦克尔激子示意图 (a) 瓦尼尔激子。(b) 夫伦克尔激子。

Figure 1.8 Schematic of Wannier exciton and Frenkel exciton (a) Wannier exciton. (b) Frenkel exciton.

激子能稳定存在的重要因素是电子和空穴间的库仑吸引大于其与声子振荡的能量，这就要求激子的束缚能大于体系热动能 $\sim k_b T$ ，在室温下这一能量约为 25 meV。许多钙钛矿的激子束缚能大于这一数值，因而能够在室温下稳定存在。图 1.9(a)为有机无机杂化钙钛矿的激子束缚能的理论计算结果和实验数值^[68]。随着带隙的增大，激子束缚能也显著增大，这是由于带隙增大后，电子的极化度降低，库仑屏蔽效应减小，从而导致更小的激子波尔半径和更高的束缚程度。对于全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)，其激子束缚能由 20 meV (CsPbI_3) 增大到 75 meV (CsPbCl_3)^[30]。如图 1.9(b)所示，对比传统无机半导体，钙钛矿在相同带隙宽度下具有更高的激子束缚能。

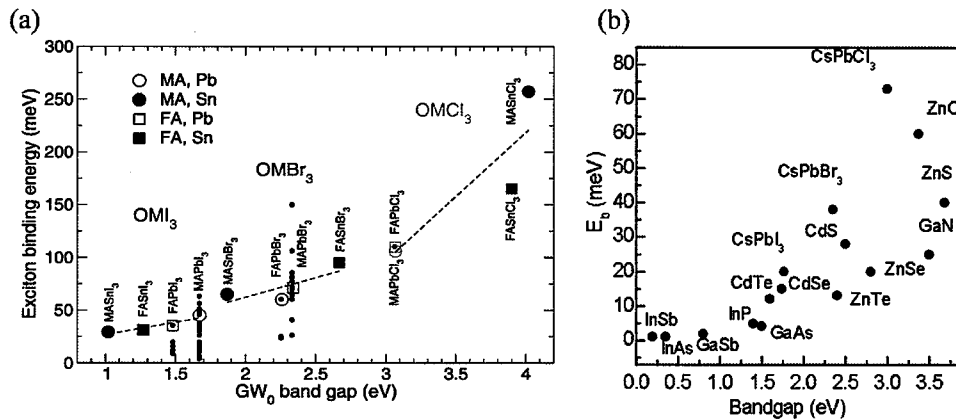


图 1.9 三维钙钛矿的激子束缚能 (a) 不同组分的有机无机杂化钙钛矿的激子束缚能^[68]。(b) CsPbX_3 激子束缚能与其他无机半导体材料的比较^[30]。

Figure 1.9 Exciton binding energy of three-dimensional perovskites (a) Exciton binding energy of hybrid organic-inorganic perovskites with different components.^[68] (b) Comparing the exciton binding energy of CsPbX_3 and other inorganic semiconductors.^[30]

钙钛矿低维结构的激子束缚能相对于宏观结构得到显著增强。图 1.10(a)为不同粒径大小 CsPbBr_3 纳米晶的吸收和荧光谱。当粒径大小由 11.8 nm 减小到 3.8 nm 时，吸收边和荧光峰位表现出明显的蓝移，同时激子的吸收峰占比提高^[69]。考虑到 CsPbBr_3 的激子波尔半径为 7 nm，这是由于激子束缚性的提高和量子限域效应导致的。Li 等^[70]发现在厚度仅为几纳米的 CsPbBr_3 纳米片中，激子表现出二维特征，其固有的辐射寿命仅为 8.2 ps，这反映出激子具有很高的辐射速率和振子强度。通过拟合吸收光谱得到二维激子的束缚能可达 120 meV。层状二维钙钛

矿兼具激子的二维限域特征和有机层的绝缘性质，因而可看成量子阱结构。这使得激子能量相对于三维结构钙钛矿呈现明显蓝移，同时激子共振吸收峰更为明显。例如苯乙胺（Phenethylammonium, PEA）铅碘钙钛矿(PEA)₂PbI₄的带隙为 2.3 eV, 激子束缚能可达 230 meV, 而 MAPbI₃ 的带隙为 1.5 eV, 激子束缚能仅为 18-32 meV^[71, 72]。图 1.10(b, c)表示钙钛矿在不同的无机层数 n 下的吸收和荧光谱，这里的 n 相当于量子阱的宽度^[73]。当 n 增大时，量子限域程度降低，激子峰不断红移且减弱，体系逐渐趋近三维钙钛矿结构。

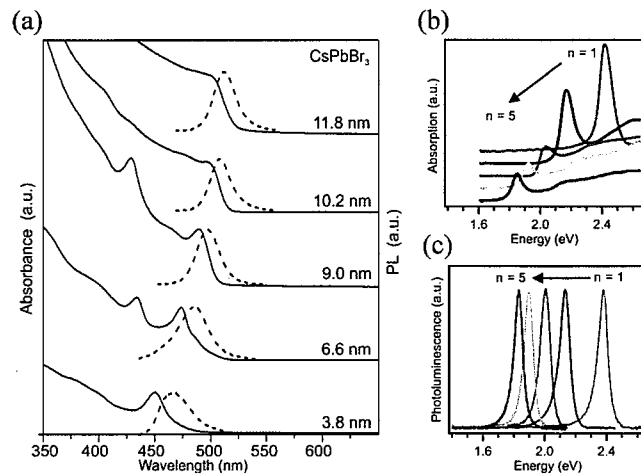


图 1.10 不同维度的钙钛矿对带隙的影响 (a) 不同粒径大小 CsPbBr₃ 纳米晶的吸收和荧光谱^[69]。(b) 不同无机层数的二维钙钛矿的吸收谱^[73]。(c) 不同无机层数的二维钙钛矿的荧光光谱^[73]。

Figure 1.10 Influence of dimensionality to the bandgap of perovskites (a) The PL and absorption spectra of different sizes of CsPbBr₃ nanocrystals.^[69] (b) Absorption spectra of two-dimensional perovskites with different number of inorganic layers.^[73] (c) PL spectra of two-dimensional perovskites with different number of inorganic layers.^[73]

激子在钙钛矿光电性能和器件应用中发挥的作用长期以来充满争议。钙钛矿的光吸收产生电子和空穴，它们热化弛豫后可能继续表现为自由的载流子，或者成为激子，激子束缚能被认为是影响这一分布的重要因素；另一方面，激子也可以解离为自由电子和空穴。这可以看成电子，空穴和激子之间的化学反应,其平衡态密度取决于温度和各自的浓度，当体系达到平衡后，电子空穴对和激子的化学势达到一致。在低注入密度下，电子和空穴彼此相遇成为激子的可能性较小，此时大部分载流子是自由载流子；当提高注入密度后，电子和空穴相互吸收形成束缚的中性态的可能性增加，激子的比重提高。特别是当注入的电子和空穴浓度达

到两倍的平衡态密度时，平衡态的激子浓度开始超过自由电子和空穴的浓度^[74]。对于 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 而言，对应的注入密度为 10¹⁶-10¹⁷ cm⁻³，这远高于钙钛矿太阳能电池和 LED 工作时的载流子密度 (10¹³-10¹⁴ cm⁻³)。这表明即便许多钙钛矿的激子束缚能明显高于室温热动能，钙钛矿器件激发得到的载流子基本是自由电子和空穴。

自由载流子和激子的复合对应不同的发光能量，其中后者能量小于带隙能量约一个激子束缚能。然而实验观察到钙钛矿的荧光总是更接近于激子的能量。在非共振激发条件下，直接带隙半导体的荧光积分强度 I_{PL} 和泵浦密度 I_p 满足以下关系

$$I_{PL} \sim I_p^k \quad \dots(1.2)$$

这里 $k=2$ 对应于双分子复合如自由载流子的复合， $1 < k < 2$ 对应于激子的复合， $k < 1$ 为缺陷态俘获和给体受体对发光^[75]。He 等^[76]发现在较低的激发密度下 (5×10¹⁴ cm⁻³)，MAPbBr₃ 薄膜的发光强度随激发功率的系数 $k=1.179$ 。这些证据表明 MAPbBr₃ 室温下发光主要为激子复合发光。Marongiu 等^[68]研究了钙钛矿在光激发后 50 ps 内荧光强度随泵浦密度的关系。如图 1.11 所示，三维钙钛矿在较高激发浓度下 k 为 2，只有在极低温下低激发浓度时 k 为 1；而二维钙钛矿的 k 值始终为 1。这表明三维钙钛矿在低温下激子直接由吸收的光子得到，而在室温和较高注入密度下激子是由自由电子和空穴转换得到，而这超出了当前测量的超快时间尺度。尽管自由电子空穴在三维钙钛矿的光激发载流子中占主导，辐射复合却主要由辐射速率更快的激子完成。例如 MAPbI₃ 的激子发光和自由载流子复合发光的比值为 4.6-4.8，这一数值在 MAPbBr₃ 中显著提高；而在二维层状钙钛矿中该比值则超过 100。激子发光机制对钙钛矿的 LED 性能有重要意义，因为单纯的自由电子空穴复合发光会显著降低荧光的外量子效率和器件发光性能。

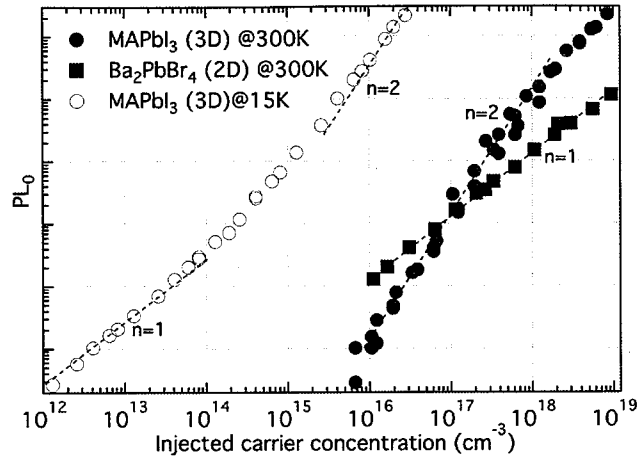


图 1.11 三维钙钛矿和二维钙钛矿在增大激发密度下荧光强度的增长趋势^[68]

Figure 1.11 The tendency of PL intensity of three dimensional and two-dimensional perovskites under increasing excitation density^[68]

1.3 光学微腔性质及应用

1.3.1 光学微腔的类型

在光腔中,光子限制在特定空间区域并表现为沿特定路径来回的反射和特定光子频率的共振吸收。光场能量随时间的函数 $U(t)$ 可表示为

$$U(t) = U_0 e^{-t/\tau} \quad \dots(1.3)$$

这里 U_0 是注入光腔能量的初始值, τ 是光子的平均寿命。描述光腔性能的重要参数是品质因子 (Q 值), 它表示光腔中总的能量和光往返一个周期损耗的能量的比值并乘以 2π , 可表示为^[77]

$$Q = \left| \omega_c \frac{U}{dU/dt} \right| = \omega_c \tau \quad \dots(1.4)$$

这里 ω_c 是光腔共振频率, dU/dt 是能量损耗的速率。 Q 值也可以进一步换算为光腔共振吸收频率的波长与对应光谱宽度的比值。为提高光腔的品质因子, 需要尽量减少光在光腔传播时各种形式的耗散, 例如光腔介质的吸收, 光波导的辐射, 光腔表面杂质的散射等。

最简单的光腔结构是 F-P 微腔, 其典型的结构包含两个严格平行放置的反射镜和反射镜之间的填充介质 (图 1.12)。光在两个高反射率的端面间不断地往返传播, 相邻往返传播次数的相位相差 2π 。F-P 腔模式包含一系列驻波模式, 其波长间隔和腔长满足以下关系:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2L \cdot n_g} = \frac{\lambda^2}{2L[n - \lambda(dn/d\lambda)]} \quad \dots(1.5)$$

这里 λ 为共振光波长， n_g 为群折射率，通过改变腔长度 L 即可调整共振光波长的位置^[78]。F-P腔不仅能通过高反射率腔镜构建，也可以由晶体生长得到。许多半导体材料具有较高的折射率，其微米或纳米线结构自身即可充当F-P微腔并应用于构建光波导和F-P腔激光器。

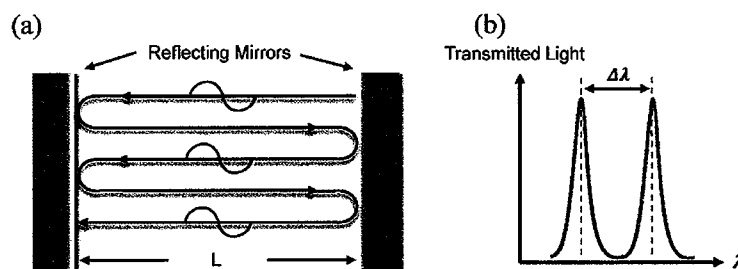


图 1.12 F-P 光腔原理示意图 (a) 光腔结构及 F-P 模式振荡。(b) F-P 模式振荡的透射光谱。

Figure 1.12 Schematic of F-P optical cavity (a) Cavity structure and F-P mode oscillation. (b) Transmission spectrum of F-P mode oscillation.

F-P 微腔中的光在两个端面之间往返传播。如果减小两端面间的光程，抑制端面的传播；同时提高光腔侧面的反射率，光更倾向于在光腔内侧面发生全反射并往返传播。此时的光腔类似于具有回音效果的围墙，称为回音壁模式光腔（图 1.13）。

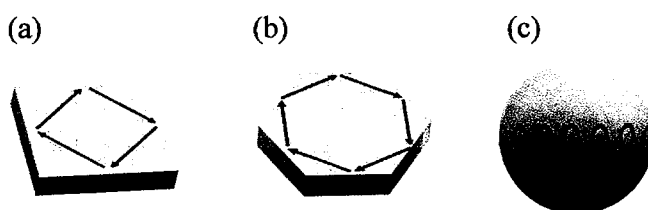


图 1.13 不同形状的 WGM 光腔 (a) 正方形光腔。(b) 正六边形光腔。(c) 球形光腔。

Figure 1.13 Different shape of WGM optical cavities (a) Squared cavity. (b) Orthohexagonal cavity. (c) Sphere cavity.

在回音壁微腔中，光更倾向于分布在光腔的侧面和角落，而不是光腔的中心区域。相比较 F-P 腔，回音壁腔对光具有更好的限制效应，表现为更高的品质因子。光腔中的传播模式应满足相邻传播次数的相位相差 2π 的整数倍，共振条件满足：

$$nL = m\lambda \quad \dots(1.6)$$

这里 n 是折射率, L 是回音壁光腔的往返路程, m 是模式阶数。不同形状的回音壁腔具有不同的 L ^[79]。例如对于半径为 R 的圆盘或球体光腔, 其模式间隔 $\Delta\lambda$ 满足:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\pi n_g R} \quad \dots(1.7)$$

而对于边长为 D 的正方形光腔, 模式间隔可表示为:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\sqrt{2}Dn_g} \quad \dots(1.8)$$

另一类光腔是周期性排布的电介质材料, 称为光子晶体。类似于半导体晶格对电子波函数的调控, 它们通过对电磁波的布拉格散射调控不同波长光的传播, 同时在特定光波长处的透过率为零, 称为光子晶体带隙。根据周期性结构在不同维度上的分布, 光子晶体可分为一维, 二维和三维光子晶体^[80], 如图 1.14 所示, 这里不同的颜色代表具有不同介电常数的介质。

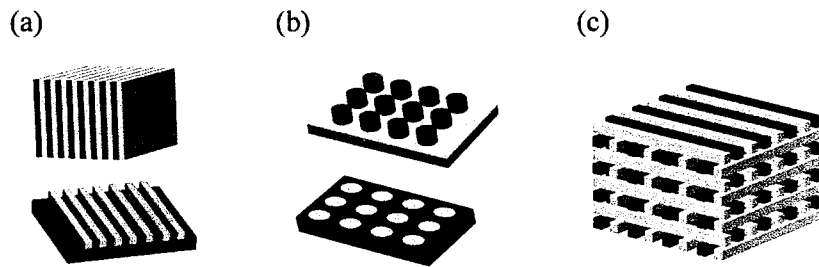


图 1.14 光子晶体结构示意图 (a) 一维光子晶体, 包括 DBR 结构 (上) 和光栅 (下)。(b) 二维光子晶体, 分为高介电常数介质的周期性结构 (上) 和低介电常数介质 (下) 的周期性结构。(c) 一种三维光子晶体的结构示意图。

Figure 1.14 Schematic of photonic crystal structures (a) One dimensional photonic crystals, including DBR structure (upper) and grating (lower). (b) Two-dimensional photonic crystal structures including periodic structure of higher dielectric medium and lower dielectric medium. (c) A kind of three-dimensional photonic crystal structure.

一维光子晶体只在一个方向具有周期性, 例如平面上的光栅结构和垂直平面方向上的 DBR 结构。二维光子晶体是在平面上的两个方向具有周期性的折射率变化, 主要分为低介电常数介质 (例如空气) 中的周期性结构和高介电常数介质中周期性的孔洞, 这会带来不同偏振方向光的传播。三维光子晶体是在三个维度上都具有周期性的介电结构, 这使得它能对任何方向入射光的反射进行调控, 然

而三维光子晶体结构复杂，构建条件更高，其更多应用于红外和微波等领域。下面重点讲述一维光子晶体中的 DBR 结构。

DBR是将两种不同介电常数的材料依次重复堆叠，用于实现特定光波段的高反射率。图1.15(a)所示为30对 $\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}/\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$ 薄膜构成的DBR结构。每一层薄膜的厚度控制在 $\lambda/4n_i$ ，其中 $\lambda=850\text{ nm}$ 为入射光波长， n_i 为薄膜的折射率。反射光谱表现为以 λ 为中心的高反射率光谱区域，称为禁带；以及禁带两侧的布拉格模式的吸收，如图1.15(b)所示。禁带中心的反射率 R 可近似的表示为：^[81]

$$R=1-\frac{4n_0}{n_s}\left(\frac{n_L}{n_H}\right)^{2N} \quad \dots(1.9)$$

这里 N 是堆叠的对数， n_s 是衬底的折射率， n_0 是外界环境的折射率， n_L 和 n_H 分别是低介电常数和高介电常数堆叠材料的折射率。通过增加堆叠对数和折射率的差别可增大禁带中心处的反射率。另一方面，禁带宽度 $\Delta\lambda$ 也受折射率差别的调控，具体形式为：

$$\Delta\lambda=\frac{\lambda(n_H-n_L)n_Hn_L}{\pi(n_H+n_L)} \quad \dots(1.10)$$

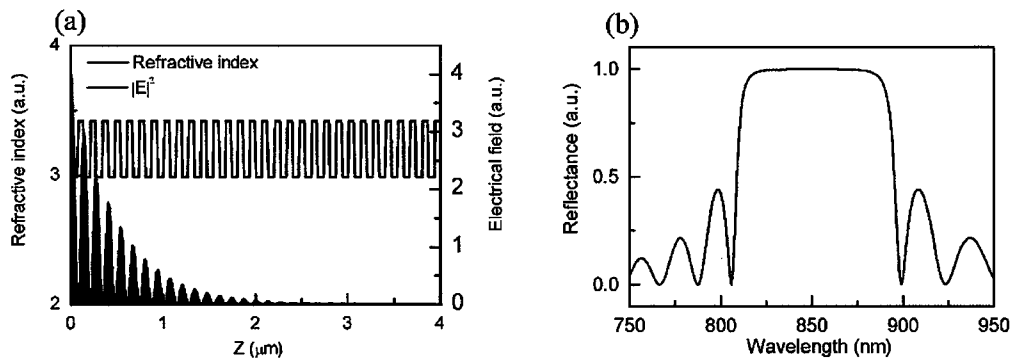


图 1.15 计算得到的 DBR 反射镜的光场分布及反射率 (a) DBR 反射镜的折射率 (黑线) 及光场分布 (红色区域)。 (b) DBR 反射镜不同波长处的反射率。

Figure 1.15 Calculated optical field and reflectivity of DBR (a) Refractive index (black line) and optical field distribution (red field) of DBR. (b) Reflectivity of DBR at different wavelength.

DBR 常用于构建垂直腔面激光器 (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser, VCSEL)，它利用 DBR 结构在特定波段的高反射率，将增益介质放置于上下两

组 DBR 之间，构建垂直于腔面的 F-P 微腔。相比单纯的金属反射镜，DBR 构建的垂直 F-P 腔对光的耗散更小，光腔质量更高。图 1.16(a)为基于 GaAs 量子阱的 VCSEL 示意图，这里使用了前面所述的 $Al_xGa_{1-x}As$ ($x=0.16, 0.92$) 作为 DBR 的高低折射率层，GaAs 量子阱放置于上下两组 DBR 之间，其间隔满足半个工作波长(850 nm)的光程^[82]。光场集中分布于 GaAs 区域，同时向上下两侧衰减。考虑到部分光场渗透到上下 DBR 内部，等效 F-P 腔的腔长 L_{eff} 可表示为：^[83]

$$L_{eff} = L_S + L_P = L_S + \frac{\lambda}{2n_{cav}} \frac{n_L n_H}{n_H - n_L} \quad \dots(1.11)$$

这里的 L_S , L_P 分别是上下 DBR 之间的填充厚度以及光场在 DBR 上的穿透深度； n_{cav} 为发光介质的折射率。沿垂直腔面方向的 F-P 模式能量为：

$$E_c = \frac{E_0 L_S + E_{DBR} L_P}{L_{eff}} \quad \dots(1.12)$$

其中 E_0 , E_{DBR} 分别为不考虑穿透深度时 F-P 腔的模式能量和 DBR 禁带中心的能量。可见垂直 F-P 腔模式的能量是理想 F-P 腔模式能量和禁带中心能量的加权平均值，而这两个能量的位置可通过设计 DBR 堆叠层的厚度及上下 DBR 之间的间隔得到。最终计算得到 GaAs 量子阱的 VCSEL 腔模式为 DBR 禁带中心 850 nm 处锐利的吸收，如图 1.16(b)所示。这也表明 VCSEL 腔模式具有很高的品质因子。

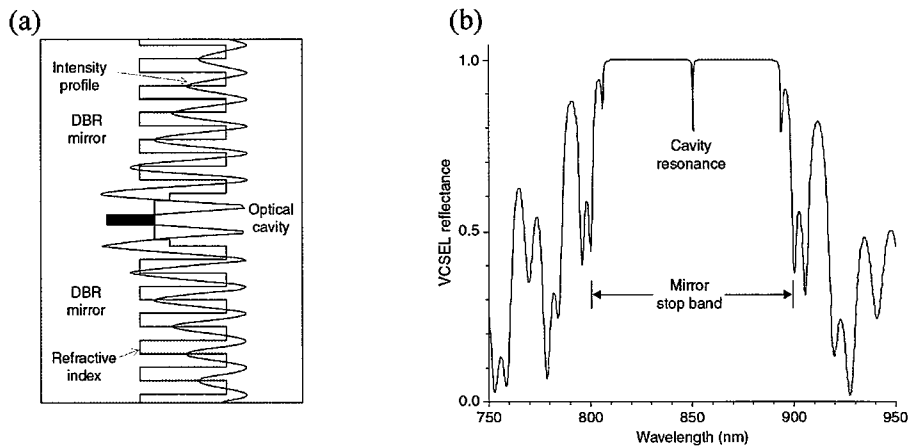


图 1.16 GaAs 量子阱的 VCSEL 及其反射谱^[82] (a) 基于 GaAs 量子阱的 DBR 光腔示意图及光场分布。(b) VCSEL 腔模式的反射谱。

Figure 1.16 VCSEL structure and reflectance spectra of GaAs quantum wells (QWs)^[82] (a) DBR cavity and internal optical field based on GaAs QWs. (b) Reflectance spectra of VCSEL structure.

1.3.2 光腔模式色散

光在平面光腔的传播满足光腔纵向的光学限制和横向的自由传播。图 1.17 为典型的平板 F-P 腔示意图，其腔长为 L ，介质折射率为 n_{cav} 。

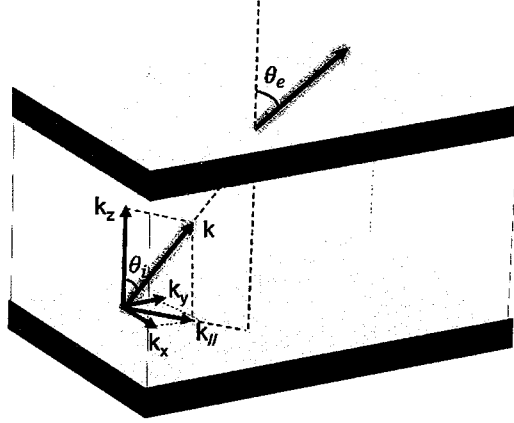


图 1.17 平板 F-P 的结构及光传播示意图

Figure 1.17 Schematic of the planar F-P cavity structure and its optical transmission

F-P 腔中的光波矢 k 可分解为三个维度的分量 k_x , k_y , k_z 。考虑到 k_x 和 k_y 同属于自由平面的传播，波矢 k 的分解可简化为平面的分量 $k_{//}$ 和光腔纵向的 k_z ，即

$$k = k_{//} + k_z \quad \dots(1.13)$$

F-P 光腔的能量 E_{cav} 和波矢 k 满足关系

$$E_{cav} = \frac{\hbar ck}{n_{cav}} = \frac{\hbar c \hat{r}}{n_{cav}} \sqrt{k_z^2 + k_{//}^2} \quad \dots(1.14)$$

由于光腔沿 z 方向受到 F-P 腔的限制， k_z 为一系列特定值

$$k_z = \frac{N\pi}{L} \hat{z} \quad \dots(1.15)$$

这里的 N 是模式阶数，为一系列正整数。由此推断出 z 方向的传播代表一系列分立的 F-P 腔共振能量 E_N ；另外当 $k_{//}$ 很小时色散关系近似为抛物线型，此时可定义光腔的有效质量

$$m_{cav} = \frac{\hbar k_z n_{cav}}{c} \quad \dots(1.16)$$

色散关系近似表示为

$$E_{cav}(k_{//}) \approx \frac{\hbar c}{n_{cav}} \left(k_z + \frac{k_{//}^2}{2k_z} \right) = E_N + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m_{cav}} \quad \dots(1.17)$$

k_{\parallel} 与 k_z 的关系满足关系

$$k_{\parallel} = k_z \tan \theta_i \quad \dots(1.18)$$

光在 F-P 腔内的入射角度 θ_i 和出射角度 θ_e 是一一对应的，因此 F-P 腔内 k_{\parallel} 的数值可通过探测光在出射角度上的分布确定，其关系为

$$|k_{\parallel}| = \frac{N\pi}{L} \tan \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta_e}{n_{cav}} \right) \right] \quad \dots(1.19)$$

最终 E_{cav} 和出射角度 θ_e 之间存在关系^[81]

$$E_{cav}(\theta) = E_0 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_e}{n_{cav}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots(1.20)$$

考虑之前提到的 DBR 垂直微腔的光学模式，其能量与角度的关系可由式 (1.12) 扩展得到：

$$E_c(\theta) = \frac{E_{cav}(\theta)L_S + E_{DBR}(\theta)L_P}{L_{eff}} \quad \dots(1.21)$$

其中 DBR 禁带中心能量 E_{DBR} 与角度 θ 的关系为：

$$E_{DBR}(\theta) = E_{DBR}(0) \cos \left(\frac{n_0}{\sqrt{n_H n_L}} \theta \right) \quad \dots(1.22)$$

这里的 $E_{DBR}(0)$ 指光线正入射时的禁带中心能量， n_0 是外界空气的折射率。

上面讨论的光腔仅在一个维度方向存在光学限域（F-P 腔振荡方向），如果 F-P 光腔的侧面同样存在光学限域，光在光腔侧向的传播不再是自由传播，该方向的波矢也会变成一系列分立值^[84]。图 1.18(a) 表示 z 方向的 $\lambda/2$ 平板 F-P 腔，同时在 y 方向存在光学限域，从而成为 x 方向的一维光腔。 y 和 z 方向的波矢 k_y 和 k_z 分别表示为

$$k_{y,j} = (j+1)\pi\hat{y}/L_y \quad \dots(1.23)$$

$$k_{z,N} = (N+1)\pi\hat{z}/L_z \quad \dots(1.24)$$

L_y 和 L_z 是 y 和 z 方向光腔的长度， j, N 是模式数，为一系列正整数。另一方面，光在 x 方向自由传播，因而 k_x 是连续变化的。能量和波矢的色散能量可表示为

$$E_c^{1D}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar c}{n_{cav}} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad \dots(1.25)$$

代入 k_y, k_z 表达式 (1.23, 1.24) 可得

$$E_c^{1D}(j, k_x) = E_0 \sqrt{1 + \left[\frac{(j+1)\pi}{L_y} \right]^2 \frac{1}{k_{z0}^2} + \frac{k_x^2}{k_{z0}^2}} \quad \dots(1.26)$$

其中 E_0 为 F-P 腔的基模能量, 可表示为

$$E_0 = \hbar c k_{z,0} / n_{cav} \quad \dots(1.27)$$

在 x 方向观察能量与 k_x 的色散关系为一系列不同能量下连续分布的光学模式, 如图 1.18(b)所示。 y 方向的能量为一系列常数, 其色散关系表示为

$$E_c^{1D}(j, k_y) = E_0 \sqrt{1 + \left[\frac{(j+1)\pi}{L_y} \right]^2 \frac{1}{k_{z0}^2}} \quad \dots(1.28)$$

图 1.18(b)所示的能量和 k_y 的色散关系为一系列能量定值, 刚好对应于能量和 k_x 色散曲线的底部。

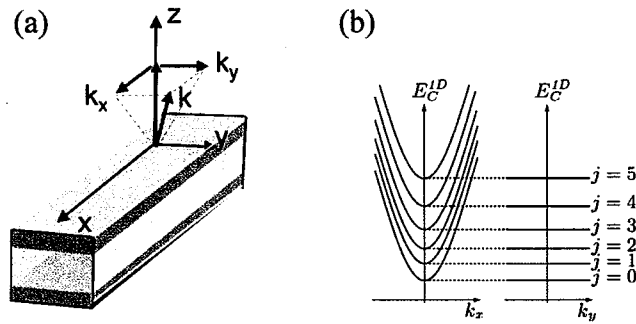


图 1.18 y 方向光学限制对垂直腔面 F-P 腔的影响 (a) 光腔结构及光波矢示意图。 (b) y 方向限制导致的分立的光腔模式色散在 k_x, k_y 坐标上的分布^[84]。

Figure 1.18 The influence of y directional optical confinement to the vertical F-P cavity (a) Cavity structure and wave vector. (b) Discrete optical modes dispersion at either k_x or k_y coordinates generated by y directional confinement.^[84]

在一维光腔中另一种限域方式是 F-P 模式振荡沿光腔的长轴分布, 即图 1.19(a)所示的 z 方向。此时 y, z 方向作为 F-P 光腔的侧向同时存在光学限域, 其长度通常为百纳米量级。此时三个维度的波矢分量的大小满足以下关系:

$$|k_{x,y,z}| = N_{x,y,z} \frac{\pi}{L_{x,y,z}} \quad \dots(1.29)$$

这里的 $L_{x,y,z}$ 为一维光腔在 x, y 方向的宽度和 z 方向的长度, $N_{x,y,z}$ 为 x, y, z 方向的模式数。将 $k_{x,y,z}$ 代入式 (1.25) 即可得到色散关系。图 1.19(b)为 $L_x=L_y=270$ nm 的一维光腔的光学模式色散关系, 不同侧向模式数的光学模式彼此分立。相对于

自由传播的光学模式，测向光学限制使得色散曲线向低波矢处移动，同时在低能量区域发生弯曲；而光腔的纵向 F-P 模式传播并不会导致色散曲线的弯曲。随着模式数提高，截止能量出现并逐步提高。值得注意的是同一侧向模式数 $m_{x,y}$ ，不同 m_z 模式在 k_z 坐标上等间隔分布，这是由于相邻 N_z 模式数的 k_z 波矢相差同一数值 π/L_z 。在实验中如果得到了相邻 N_z 模式的能量间隔和光腔的长度即可推断色散曲线的形状和在波矢坐标上的相对位置。许多半导体材料的纳米线结构是天然的 F-P 微腔，如 ZnO, CdS 纳米线等^[85-87]。由于微米线的端面发光不便于在不同角度收集，上述方法常用于分析纳米线微腔中的 F-P 模式色散。

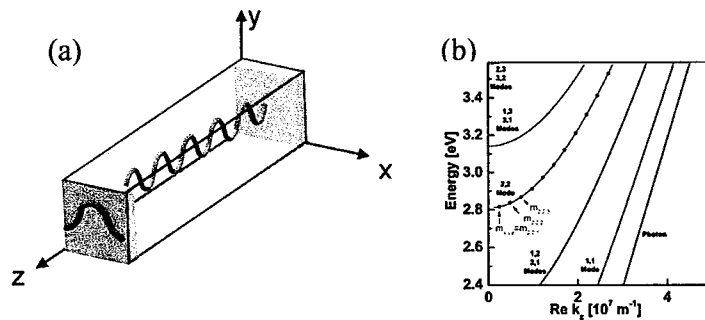


图 1.19 x, y 平面光学限制对 z 方向 F-P 模式振荡的影响 (a) 光腔结构及 F-P 模式振荡示意图。(b) 不同传播模式沿 k_z 坐标的色散曲线^[88]。

Figure 1.19 Influence of x, y planar optical confinement to F-P mode oscillation along z direction (a) Cavity structure and F-P mode oscillation. (b) Different transmission mode dispersions at k_z coordinate.^[88]

1.4 激子极化激元

1.4.1 光与物质的强相互作用

光与物质的相互作用表现为物质对光的吸收，自发辐射和受激辐射。物质中的电偶极子可以被光激发，也可以通过辐射放出光子。电偶极子可以是晶格中的光学声子，半导体中的激子，也可以是掺杂材料体系中的等离子体集体振荡。当偶极跃迁和所在环境的电磁场发生共振时，光与物质的耦合得以体现。这需要跃迁频率和电磁场频率达到一致，同时耦合强度相对于体系的损耗能占据主导地位^[89]。其中一种情况是通过增强局域电磁场的强度，提高辐射跃迁的速率来抑制耦合体系的耗散过程，提高跃迁的量子效率，这称为光与物质的弱耦合。如果进一步提高光与偶极跃迁的耦合强度，以至于光与物质间共振的能量交换速率大于它们的损耗速率，此时体系进入了光与物质的杂化状态，即光

与物质的强耦合。描述强耦合体系的能量态不再是原有的光子模式和耦极子，而是新的准粒子态，即极化激元，它是光子态和偶极子态的叠加状态。声子，激子和等离激元与光子的强耦合分别称为声子极化激元，激子极化激元和等离极化激元，如图 1.20 所示。

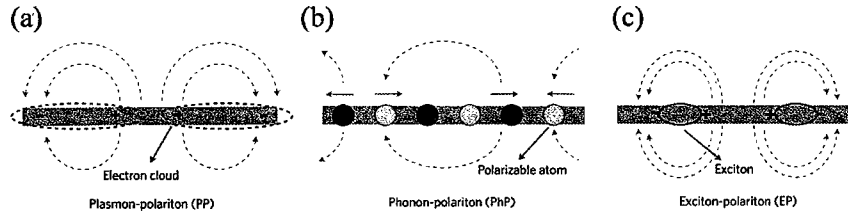


图 1.20 光与物质的强耦合类型^[90] (a) 等离极化激元。(b) 声子极化激元。(c) 激子极化激元。

Figure 1.20 Different kinds of strong light matter interaction^[90] (a) Plasmon polariton. (b) Phonon polariton. (c) Exciton polariton.

极化激元中偶极跃迁和限域的光子发生杂化。如图 1.21(a)所示，其在能量上劈裂为两个能支，按能量高低称为上能支（upper polariton branch, UPB）和下能支(lower polariton branch, LPB)。能量间隔称为拉比劈裂，它能反映体系的耦合强度。在实验上可通过探测样品的透射谱来观察这一劈裂，这需要设计光腔使得光场强度分布与光学活性材料彼此重叠。如图 1.21(b)所示，相对于光腔的单一透射峰，光腔与介质发生强耦合后透射谱劈裂为光腔模式能量上下的两个峰，即对应极化激元的两个能支。

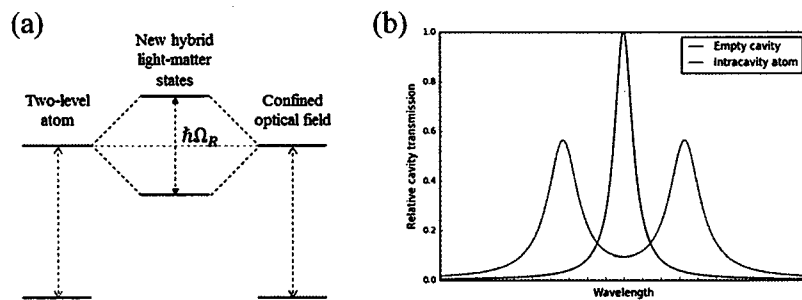


图 1.21 光腔中原子的两能级辐射与光腔中限域电场的强耦合^[89] (a) 拉比劈裂的形成。(b) 强耦合后光腔的透射谱与单一光腔透射谱的比较。

Figure 1.21 strong coupling of two-level system of atom and confined optical field inside the cavity^[89] (a) The generating of Rabi splitting. (b) Transmission spectra of strong light matter coupling and empty cavity.

1.4.2 激子的能量与色散

激子可类比氢原子模型，看成是电子和空穴通过库仑吸收形成束缚的电子空穴对。在直接带隙半导体中，利用有效质量近似，激子的运动可看成是电子和空穴的相对移动和质心的运动。激子的能量因此表示为^[91]

$$E_x(N_B, \mathbf{k}) = E_g - E_b + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_x} \quad \dots(1.30)$$

这里的 E_g 是带隙能量， E_b 是激子束缚能， m_x 是激子的有效质量， \mathbf{k} 是激子的波矢（图 1.22）。

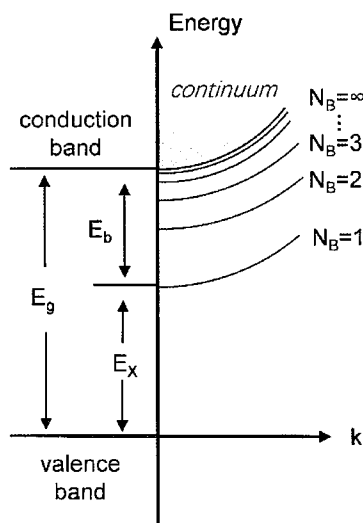


图 1.22 直接带隙半导体中不同主量子数的里德伯激子的色散

Figure 1.22 Exciton dispersion of different Rydberg states in direct bandgap semiconductor

激子束缚能 E_b 可进一步表示为

$$E_b^{N_B} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 N_B^2} \quad \dots(1.31)$$

其中 N_B 是主量子数， ϵ_0 和 ϵ 分别是真空介电常数和材料的介电常数。 μ 是电子和空穴的约化质量，表示为

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad \dots(1.32)$$

激子的有效质量和自由电子的质量 m_e 处于同一量级，然而微腔中光子的有效质量约为 10^{-4} - $10^{-5}m_e$ ，这远小于激子的有效质量。在色散曲线上表现为相同波矢下激子能量相对于零波矢处增大的幅度远小于微腔光子能量的变化，即在

光波矢范围内激子的色散效应很微弱，以至于将激子的能量视为固定值。

1.4.3 激子与光子强耦合的色散模型

半导体的激子可通过与激子能量相匹配的光子激发得到，对应于激子的共振吸收峰。在光腔中，激子与光子的耦合效率得到提高，因而更容易实现激子与光子的耦合。如图 1.23(a)所示，半导体介质的激子与上下平板腔中的 F-P 腔模式的波腹发生重叠。光腔中的光子存在模式色散，当光子与激子发生强耦合后激子极化激元的色散取决于激子和光子自身的色散性质以及它们之间的能量差，称为失谐度。

激子和光子的相互作用可用经典的双耦合谐振子模型去描述，即电磁场的振荡模式受到激子的偏振极化波调控。如图 1.23(b)所示，振荡频率为 ω_x 的激子和频率为 ω_c 的局域电磁场模式发生相互作用，这使得光子不断地被介质吸收和辐射，直到体系能量由于光子的泄漏或激子的散射等无辐射过程而被耗散殆尽。这一过程可从麦克斯韦方程出发，通过引入材料的介电函数（详见附录 A），求解光在介质传播的波动方程。

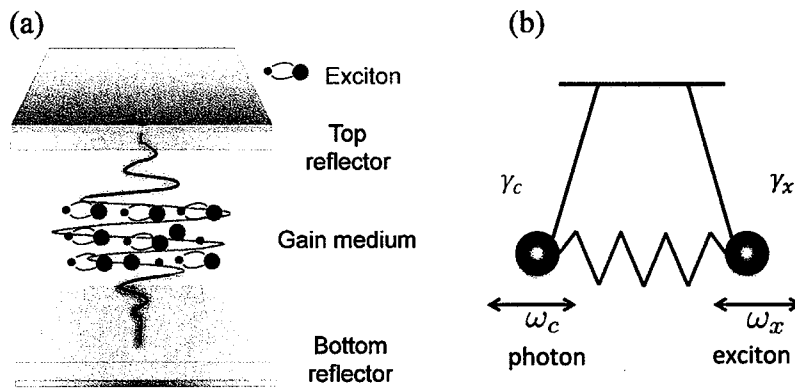


图 1.23 光子与激子强耦合原理示意图 (a) 半导体介质的激子与平板腔中 F-P 腔模式的波腹交叠。(b) 光子与激子的双耦合谐振子模型^[92]。

Figure 1.23 Schematic of strong exciton photon coupling (a) The overlap of exciton inside the semiconductor medium and antinode of F-P cavity mode inside the planar cavity. (b) Two coupled oscillators' model for exciton photon coupling.^[92]

光在非磁性，低载流子介质中的波动方程为

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \dots(1.33)$$

代入电场的平面波解

$$\mathbf{E} = \hat{\mathbf{e}}E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad \dots(1.134)$$

得到波矢和频率的关系

$$\frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon(\omega, \mathbf{k}) \quad \dots(1.135)$$

此时代入激子在外电场中的介电函数模型即^[93]

$$\frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon_b \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \quad \dots(1.136)$$

其中 ω_T 称为横向共振频率, ω_L 称为纵向共振频率, ε_b 为背景介电常数, γ 为阻尼系数。

能量-波矢的色散关系表示为^[94]

$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar c \mathbf{k}}{\sqrt{\varepsilon_b \left(1 + \frac{\omega_T^2 - \omega_L^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right)}} \quad \dots(1.137)$$

Li 等^[95]利用该模型计算了 ZnO 纳米线的激子极化激元色散曲线, 它是纵向腔模式与激子的强耦合状态。如图 1.24 所示, 激子能量为 3.38 eV, 展宽能量 $\hbar\gamma$ 为 0.11 meV, 横纵向劈裂能量 $\hbar\Delta_{LT}$ 为 11 meV。这里参与耦合的腔模式满足侧向的模式数 $N_x=N_y=1$ (式 1.29), 如图中虚线所示, 其波矢相对于自由光传播模式显著减小。当远离激子能量时, 激子极化激元色散趋近于腔模式色散, 而当靠近激子能量时, 激子极化激元色散的曲率显著增大, 这是由于介电函数的急剧变化引起。拉比劈裂表现为极化激元模式与腔模式交点处的上下能支能量差, 它反映了耦合的强弱。

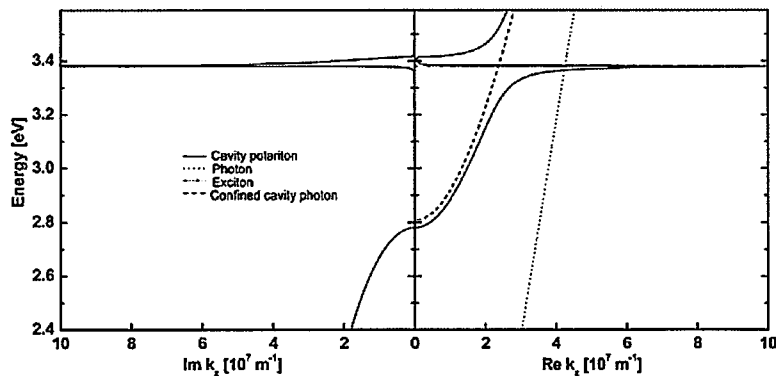


图 1.24 ZnO 纳米线中的激子极化激元色散^[88]

Figure 1.24 Exciton polariton dispersion of ZnO nanowire^[88]

ZnO 纳米线中激子极化激元的拉比劈裂可达 60-160 meV^[96], 其数值明显大

于横纵向劈裂能量，这表明拉比劈裂不仅与介电函数有关，还会受到光场在腔中分布状况的调制。这一关系表示为（暂不考虑激子和光子的展宽）^[87]

$$\Omega = 2\hbar g = \hbar \sqrt{\frac{(\omega_L^2 - \omega_r^2) \cdot V}{V_{eff}}} \quad \dots(1.38)$$

这里的 g 为耦合强度， V 和 V_{eff} 为腔的体积和有效模式体积，后者表示为^[97]

$$V_{eff} = \frac{\int_{V_s} \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}}{\int_V \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}} \cdot V \quad \dots(1.39)$$

这里 V_s 为电场在空间分布的体积（考察区域），由于光场在光腔外的分布不为零， V_s 通常大于光腔的实际体积 V 。有效模式体积反映了特定模式光场在光腔中的限域程度。由上述两式可得出当腔模式的有效模式体积减小时体系的拉比劈裂增大，这可以通过减小光腔体积 V 或提高光腔的品质因子来实现。

进一步联合式（1.38）及附录中横纵向共振频率的关系式（A.13）可得到耦合强度 g 与振子强度 f ，光腔体积 V 和有效模式体积 V_{eff} 的关系

$$g = \sqrt{\frac{e^2}{4\varepsilon_0\varepsilon_b m_0} \frac{n(V) \cdot f(V)}{V_{eff}(V)}} \quad \dots(1.40)$$

此处 $n(V)$ 是光腔中振子的数目，可以通过单位体积内的晶格数目计算， $f(V)$ 是振子强度在光腔内的空间分布， m_0 是激子的有效质量。

激子与光子的强耦合也可以使用二次量子化理论描述。在该表象中，激子极化激元近似表示为激子和光子的产生算符 a_k ， b_k 和湮灭算符 a_k^\dagger ， b_k^\dagger 的叠加。体系哈密顿量表示为^[13]

$$H = \sum_k E_k \mathbf{P}_k^\dagger \mathbf{P}_k \quad \dots(1.41)$$

这里的 $\mathbf{P}_k = \alpha(\mathbf{k})a_k + \beta(\mathbf{k})b_k$ ，其中 $\alpha(\mathbf{k})$ 和 $\beta(\mathbf{k})$ 称为 Hopfield 系数，它们决定了激子极化激元在不同波矢处的激子和光子比重。体系的本征值方程为^[81]

$$H|\mathbf{p}_k\rangle = \begin{pmatrix} E_C(\mathbf{k}) - i\hbar\gamma_C(\mathbf{k}) & \Omega/2 \\ \Omega/2 & E_X - i\hbar\gamma_X(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E_{U,L}(\mathbf{k})|\mathbf{p}_k\rangle \quad \dots(1.42)$$

这里忽略了激子的色散， $\gamma_C(\mathbf{k})$ 和 $\gamma_X(\mathbf{k})$ 分别为光子和激子的展宽。 $E_{U,L}(\mathbf{k})$ 为体系的能量本征解，可表示为

$$E_{U,L}(k) = \frac{1}{2} \left[E_x + E_c(k) + i\hbar(\gamma_c + \gamma_x) \right] \pm \frac{1}{2} \sqrt{4\hbar^2 g^2 + E_x - E_c(k) + i\hbar^2(\gamma_c - \gamma_x)^2} \quad \dots(1.43)$$

$E_{U,L}(k)$ 的色散曲线如图 1.25 所示。相对于单一的激子能量和光腔模式，激子极化激元的上下能支表现出反交叉现象，其拉比劈裂仍然表示为光子模式与激子能量交叉处上下能支的能量差，其数值表示为

$$\Omega = 2\hbar \sqrt{g^2 - (\gamma_x - \gamma_c)^2/4} \quad \dots(1.44)$$

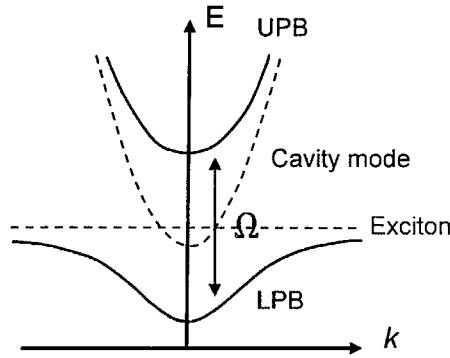


图 1.25 激子极化激元两能支的色散曲线

Figure 1.25 The dispersion of two separating energy branches of exciton polariton

Hopfield 系数可表示为^[98]

$$\alpha(k) = -\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\Delta(k)}{2\delta(k)}}, \quad \beta(k) = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\Delta(k)}{2\delta(k)}} \quad \dots(1.45)$$

这里的 $\delta(k) = \sqrt{\Delta(k)^2 + 4\hbar^2 g^2}$ ，其中 $\Delta(k) = E_c(k) - E_x$ 是光腔能量与激子能量的失谐度。 $\alpha(k)$ 和 $\beta(k)$ 满足 $\alpha^2(k) + \beta^2(k) = 1$ ，反映了激子和光子在不同波矢处的比例关系。如图 1.26 所示，三种不同失谐度下激子极化激元的激子和光子比重各不相同。在正失谐下，激子比重占主导；随着失谐度减小，激子比例降低而光子比重增大；当激子能量与光子能量相同时激子和光子比重也相同。波矢的绝对值越大时体系的激子占主导，色散曲线更为平坦；波矢趋于零时光子比例提高，极化激元的色散曲线则更趋近于光子模式的色散。激子极化激元中激子光子比重随失谐度的变化外在表现为极化激元的线宽，寿命等特征受失谐度的影响。因此通过对失谐度的控制可实现对激子极化激元性质的调控，这可以通过改变激

子能量或者改变光腔的能量位置来实现，例如调整环境温度或改变光腔的腔长。

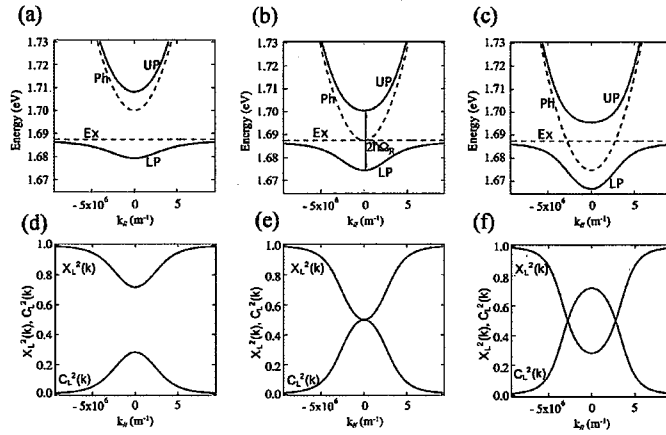


图 1.26 不同失谐度下的激子极化激元色散曲线和激子光子比重^[9] (a-c) 由正失谐变为零失谐和负失谐时的激子极化激元色散曲线。(d-f) 相应的激子和光子比重的变化。

Figure 1.26 Exciton polariton dispersion and excitonic/optical weight at different detuning^[9] (a-c) Exciton polariton dispersion curves from positive detuning to zero and negative detuning. (d-f) Corresponding changes of excitonic/optical weight.

1.4.4 强耦合体系的构建

激子与光子的强耦合条件满足拉比劈裂大于光子和激子的线宽，即^[99]

$$\Omega > \hbar(\gamma_C + \gamma_X) \quad \dots(1.46)$$

为满足强耦合条件，体系需要尽可能减小激子和光子的损耗，例如激子的无辐射复合和光腔模式的泄漏；另一方面则需要半导体介质具有大的激子束缚能和振子强度。基于半导体材料和光腔类型两个方面，人们设计了不同体系下的激子光子强耦合。

构建强耦合体系所用的半导体材料如表格 1.1 所示。III-V 族和 II-VI 族半导体量子阱^[15-17]中最早被用来实现激子和光子的强耦合。它们通常具有狭窄的激子线宽和大的激子玻尔半径，这意味着激子具有很小的损耗和显著的激子-激子间相互作用，有利于提高激子极化激元的非线性相互作用和传输性能。然而由于它们普遍具有较小的激子束缚能，许多强耦合现象只能在 100 K 以下实现。当升高温度或增大载流子浓度时，许多自由载流子对激子产生库仑屏蔽作用，这使得激子发生解离形成电子-空穴等离子体，称为莫特 (Mott) 相变^[100]。为了提高形成激子极化激元的临界温度，人们把目光投向了宽禁带半导体例如 ZnO 和 GaN^[101, 102]。它们具有更大的激子束缚能，这使得激子能在室温下稳定存在；另一方面它

们的激子具有较大的振子强度，这有利于得到大的拉比劈裂。然而这类材料普遍均一性较差，不利于高质量光腔的构建；另外它们的激子波尔半径很小，激子-激子间相互作用受到抑制，这降低了极化激元的非线性相互作用。另外一类材料是有机染料和聚合物，例如 J 聚集体和花菁染料。它们的激子被束缚在分子上，属于夫伦克尔激子，其激子束缚能可达几百 meV 以上。同时相邻激子间相互作用为偶极-偶极相互作用，并且很大程度上受分子结构和形貌的影响^[13]。同样它们很容易实现室温下的光子和激子的强耦合，但非线性作用很弱。

近些年来人们在新型半导体材料方面的激子-光子强耦合方面开展了很多研究。例如在原子层厚度的过渡金属硫族化合物（transition metal dichalcogenides, TMDs） WX_2 （ $W=Mo, W; X=S, Se$ ）中，人们首先在 MoS_2 及 $MoS_2/h-BN$ 异质结中得到了 46 meV 和 29 meV 的拉比劈裂^[103, 104]；同时结合这类材料特有的能谷电子学特征研究激子极化激元的能谷调控也是近期的热门研究方向^[105]。另外一类材料就是本论文所讲述的钙钛矿材料。它们同时具有较大的激子束缚能和振子强度，基于钙钛矿的强耦合体系普遍具有大的拉比劈裂（ >100 meV）；近期的研究报道表明它们也具有可观的极化激元非线性性能，因而在构建强耦合体系上具有很大应用潜力。

表 1.1 构建光子激子强耦合所用的半导体材料

Table 1.1 Semiconductor materials used for strong exciton photon coupling

Materials	Morphology	Excitonic energy, eV	E_b , meV	Rabi splitting, meV	Ref.
Traditional Inorganic					
GaAs	QW	1.52	4	5	[15, 106]
CdTe	QW	1.6	25	23	[107]
GaN	bulk	3.42	25	20-60	[102, 108, 109]
ZnO	QW	3-3.33	40	20-60	[110]
	nano layer	3.31	60	80	[111]
	nanowire	3.31	60	100	[112]
Organic					
Anthracene	bulk crystal	3.16	442	50-100	[113, 114]
J-Aggregates	thin film	2.88	360	160	[115]
TMDs					
MoS_2	monolayer	1.87	240	46	[103, 116]
WSe_2	monolayer	1.76	370	26	[104, 117]
Perovskites					
$CsPbCl_3$	nanoplate	3.05	72	265	[118]
$MAPbBr_3$	thin film	2.35	65	70	[119]
$(PEA)_2PbI_4$	thin film	2.4	300	190	[38]

参与激子光子强耦合的光腔类型包括 F-P 腔, WGM 腔, 光子晶体结构等。从工艺上可分为平板 F-P 腔, 自组装光腔结构, 光腔阵列结构等。

平板 F-P 腔最早用于实现激子光子强耦合, 例如将半导体介质放置于高反射率的布拉格反射镜或者金属镜。如图 1.27(a)所示, Weisbuch 等^[15]将 GaAs 量子阱放置于一对布拉格反射镜之间, 首次实现了在这类光腔中的强耦合状态。由于光腔的 F-P 模式能量位置可通过腔长灵活调控, Q 因子可通过增大反射镜的反射率实现, 平板 F-P 腔结构得到了广泛应用, 例如图 1.27(b)所示的有机材料薄膜在平板 F-P 腔中的强耦合状态^[120]。由于光腔只在垂直平板方向上有光学限制, 激子极化激元可以在平板平面自由传播, 因而有助于研究极化激元的平面传输性质。

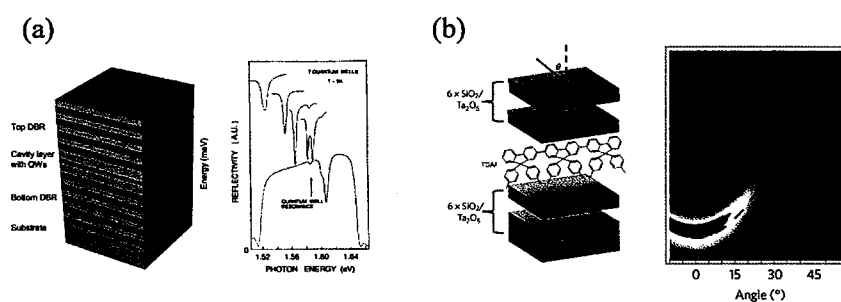


图 1.27 应用于光子激子强耦合的平板 F-P 腔 (a) 平板 F-P 腔与 GaAs 量子阱激子强耦合的构建示意图和强耦合的反射谱^[15, 121]。(b) 平板 F-P 腔与有机分子中激子的强耦合示意图和强耦合后的发光谱^[120]。

Figure 1.27 Planar F-P cavities for strong exciton photon coupling (a) Demonstration of strong coupling of planar F-P cavity mode and excitons of GaAs QWs and their reflectance spectra.^[15, 121] (b) Demonstration of strong coupling of planar F-P cavity mode and excitons of organic molecules and their emission spectra.^[120]

许多半导体结构例如纳米线和微米盘等可通过 CVD 等方法直接制备得到。由于它们具有相对外部环境更大的折射率, 因而成为自组装的光腔结构。激子发光可与光腔模式发生强耦合。如图 1.28(a, b)所示, Van Vugt 等^[87]在 CdS 纳米线中观察到了多模式的 F-P 腔振荡, 并将其归结为激子极化激元的弛豫发光。另外 Sun 等^[122]在 ZnO 纳米线侧面得到了激子与 WGM 模式光子的强耦合, 如图 1.28(c, d)所示。相对于平板光腔, 这些自组装光腔内的光场与激子的耦合效率得到提高, 光学限域更为显著, 因而耦合强度得到提高。

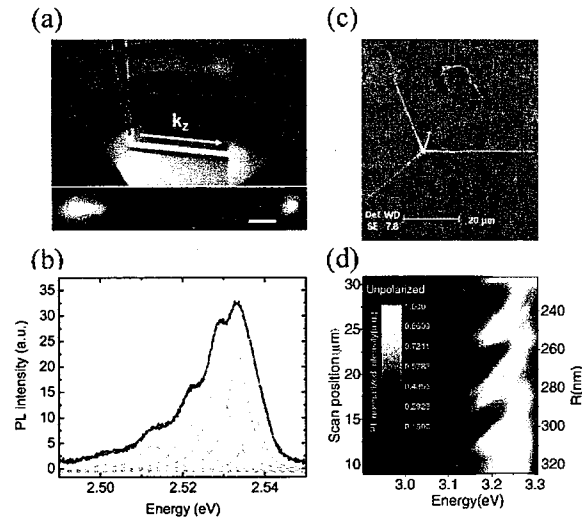


图 1.28 半导体纳米线中光子激子强耦合的构建 (a) CdS 纳米线中 F-P 模式的光波导。^[87] (b) CdS 纳米线端面发光的 F-P 模式振荡及激子极化激元发光。^[87] (c) ZnO 纳米线形貌。^[122] (d) 沿纳米线轴向的空间荧光成像, 显示在 3.2-3.3 eV 附近的反交叉现象。^[122]

Figure 1.28 Strong exciton photon coupling of semiconductor nanowires (a) F-P mode waveguide of CdS nanowire.^[87] (b) edge emitted F-P mode oscillation and exciton polariton emission.^[87] (c) the morphology of ZnO nanowires.^[122] (d) spatial resolved PL imaging along the axis of a nanowire and anti-crossing at 3.2-3.3 eV.^[122]

光腔阵列结构可通过对平板光腔进行再加工或直接在周期性结构衬底上与半导体介质进行耦合得到。周期性的光腔阵列可用于构建光子晶体, 进而可用于实现激子与光子晶体模式的强耦合。如图 1.29(a)所示, Lai 等^[123]在包含有 GaAs 量子阱的 DBR 光腔上表面蒸镀了金的光栅结构, 从而构建了空间上周期性分布的激子极化激元分布, 在图 1.29(b)所示的动量空间上则表现为一系列布洛赫波的叠加。二维光子晶体与激子的耦合如图 1.29(c)所示, 它会表现为图 1.30(d)所示的布里渊区中高对称点上极化激元的集中分布^[124]。激子极化激元与晶格的结合可用于构建极化激元的能带结构分布, 例如构建类似于拓扑绝缘体的狄拉克锥和拓扑边界态。

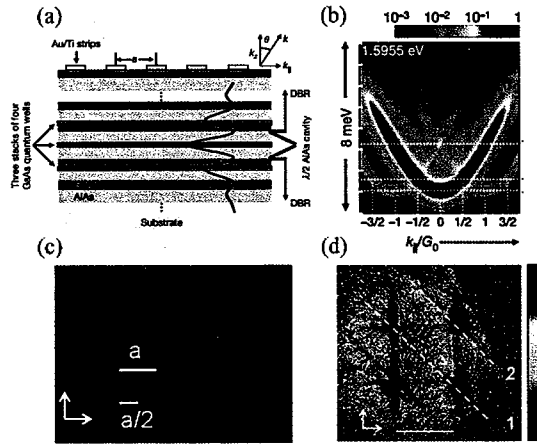


图 1.29 激子与光子晶体模式的强耦合 (a) GaAs 量子阱激子与金光栅结构的一维光子晶体强耦合^[123]。(b) 布洛赫波叠加的激子极化激元^[123]。(c) 金属层上孔洞阵列构建的二维晶格结构^[124]。(d) 激子极化激元在布里渊区高对称点的集中分布^[124]。

Figure 1.29 Strong coupling of exciton and photonic crystal modes (a) Strong coupling between excitons of GaAs QWs and one-dimensional photonic crystal mode of Au grating.^[123] (b) Exciton polariton dispersion integrated by multi Bloch waves.^[123] (c) Two-dimensional lattice formed by metallic nanohole arrays.^[124] (d) Exciton polariton concentrated upon high symmetric points of first Brillouin zone.^[124]

1.4.5 激子极化激元的性质与应用

激子极化激元是激子和光子杂化后的准粒子，其有效质量和寿命受激子和光子的比重调制，其形式分别为^[121]

$$\frac{1}{m_{LP,UP}} = \frac{\alpha_{UP,LP}^2}{m_C} + \frac{\beta_{UP,LP}^2}{m_X} \quad \dots(1.47)$$

$$\frac{1}{\tau_{UP,LP}} = \frac{\alpha_{UP,LP}^2}{\tau_C} + \frac{\beta_{UP,LP}^2}{\tau_X} \quad \dots(1.48)$$

由于光子的有效质量远小于电子质量，因而激子极化激元的有效质量很小，约为 10^{-4} 的电子质量。考虑到激子极化激元是玻色子，其热德布罗意波长为

$$\lambda_D = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T} \quad \dots(1.49)$$

其中 m 是玻色子的质量， k_B 为玻尔兹曼常数， T 是热力学温度^[125]。当温度降低时，玻色子的热德布罗意波长增大。如果在某一临界温度玻色子体系满足 $n\lambda_D^3 = 2.62$ ，此时玻色子密度足够高，物质波彼此重叠，体系达到单一量子态，称为玻色-爱因斯坦凝聚 (Bose-Einstein condensation, BEC)。这一现象最早在极低温下的冷原子中观测到^[126]。相对而言，激子极化激元的热德布罗意波长更长，

因而更容易实现更高温度下的 BEC。如图 1.30 所示, Kasprzak 等^[5]最早在 CdTe 量子阱的平板微腔中证实了温度为 19 K 时的 BEC 现象。在阈值时, 激子极化激元沿不同波矢和能量的分布为热平衡状态的玻尔兹曼分布; 随着功率增大, 波矢为零处的分布逐渐增强; 最终当达到凝聚的阈值时, 波矢为零处的分布占主导地位, 同时在能量和波矢上的分布急剧收缩, 此时激子极化激元的分布符合 BEC 状态的分布。

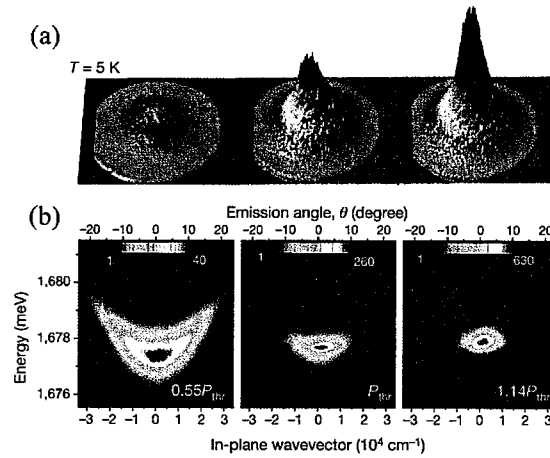


图 1.30 CdTe 量子阱平板腔中的 BEC 现象^[5] (a) 激子极化激元在阈值前后的空间分布。
(b) 激子极化激元在阈值前后的动量空间分布。

Figure 1.30 BEC of CdTe QWs embedded planar cavity^[5] (a) Spatial distribution of exciton polariton below and above threshold. (b) Momentum distribution of exciton polariton below and above threshold.

与冷原子的 BEC 相比, 激子极化激元的另一个重要区别是其有限的寿命。由于光腔中光子的寿命多为皮秒量级, 激子极化激元的寿命也处于同一量级。处于 BEC 状态的激子极化激元最终会以相干光的形式从光腔中发射出来, 称为激子极化激元激光^[121]。普通的光子激光需要满足粒子在不同能级的布居数反转, 而激子极化激元激光要求注入到 LPB 基态的粒子数达到临界值, 而不需要粒子数反转。因而激子极化激元激光的产生阈值通常远小于相同结构下光子激光的阈值。通过替换半导体材料介质, 更高温度下的 BEC 和激子极化激元激光也得以实现。室温下的极化激元激射现象最早由 Christopoulos 等^[20]在 GaN 的平板腔中实现。如图 1.31(a)所示, 当达到阈值后, LPB 底部的发光占主导并伴随线宽和空间分布的急剧收缩, 强度的非线性增加和空间相干性的建立。更进一步地, 室温电泵浦的极化激元激光器由 Bhattacharya 等^[21]同样在 GaN 平板腔中实现。如图

1.31(b)所示, 电流通过光腔侧面注入, 相应的输出曲线表现为两个激射阈值, 分别为激子极化激元激光的 169 A/cm^2 和光子激光的 44 kA/cm^2 。电泵浦激子极化激元激光器有望成为低阈值实用化微型激光器, 但目前仍存在介质镜电阻过高, 制备工艺复杂等问题。

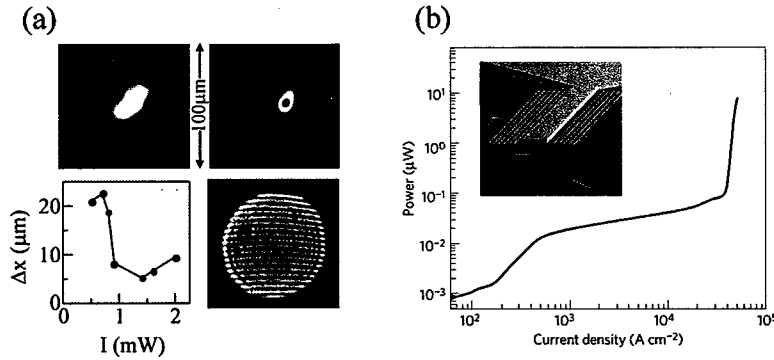


图 1.31 室温光泵浦和电泵浦激子极化激元激射 (a) GaN 平板腔中激子极化激元阈值前后的空间分布 (上), 线宽变化及阈值后的空间相干性 (下) [20]。(b) GaN 平板腔的电泵浦极化激元激光, 其输出功率表现出阈值后的超线性增长 [21]。

Figure 1.31 Room temperature optical and electrical pumped exciton polariton laser (a) Spatial distribution(upper), linewidth and spatial coherence (lower) of exciton polariton laser in GaN planar cavity.[20] (b) Electrical driven exciton polariton laser showing nonlinear increase of output power above threshold.[21]

激子极化激元中的激子赋予其非线性特征, 主要表现为多粒子体系下的激子-极化激元散射和极化激元之间的散射 [127]。由于激子极化激元的寿命有限, BEC 的建立需要激子极化激元不断地从高能区域向 LPB 基态输送, 而这一过程就需要激子极化激元与其他粒子例如激子和声子之间的散射实现。如果激子极化激元与其他粒子间散射速率过慢, 以至于激子极化激元在达到 LPB 底部之前就已经达到其寿命, 表现为激子极化激元在 LPB 高能 (波矢) 位置处的发射, 称为“瓶颈效应”。这通常发生在较大失谐度时, 此时激子极化激元的激子比重过低, 非线性特征减弱 [121]。另一方面, 在高注入密度时, 激子极化激元之间的散射几率增大, 成为主导的散射机制。这就提高了此时激子极化激元向 LPB 底部运输的效率。

激子极化激元间的非线性相互作用会带来一系列多粒子的集体效应。首先是如图 1.32 所示的激子极化激元在高注入密度下的蓝移现象 [128]。对于瓦尼尔激子而言, 激子之间的排斥作用在远低于莫特密度时就表现出很强的非线性, 这是由

于相邻激子之间的库仑势场的交换项和相空间填充效应（饱和效应）。前者如图 1.32(b)所示，会引起激子共振能量的蓝移及失谐度的变化，并导致激子极化激元上下能支的整体蓝移；后者会导致振子强度的削弱和激子线宽的增加，进一步减小拉比劈裂。如图 1.32(c)所示，此时尽管 LPB 底部仍表现为蓝移，UPB 则表现为红移。两者同时作用时则如图 1.32(d)所示，这时下能支在不同波矢处的蓝移均受到调制。对于 GaAs 等具有大的激子波尔半径的材料而言，这两种机制引起的激子极化激元之间的相互作用系数达到 $g_p \sim 1-10 \mu\text{eV} \cdot \mu\text{m}^2$ 。而在 GaN, ZnO 等材料中，饱和效应成为主导的非线性相互作用机制。有机材料的库仑交换作用被严重抑制，因而其非线性仅来自于饱和效应，相互作用系数仅为 $g_p \sim 10^{-3} \mu\text{eV} \cdot \mu\text{m}^2$ 。

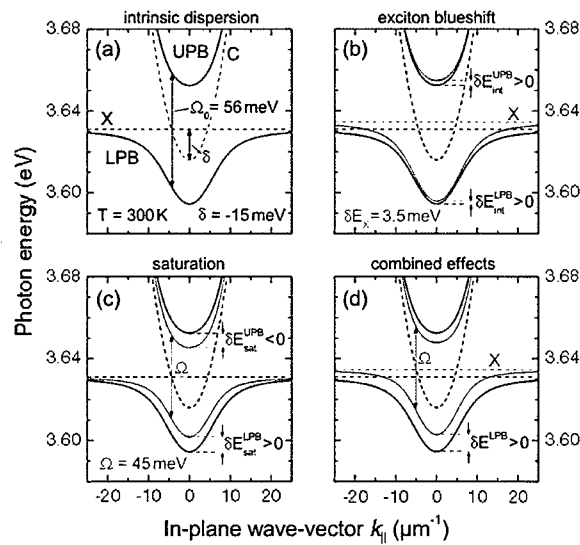


图 1.32 激子极化激元的蓝移现象^[128] (a) 初始的激子极化激元色散曲线。(b) 仅考虑激子之间的排斥作用。(c) 仅考虑激子的饱和效应。(d) 两种因素同时考虑。

Figure 1.32 Blueshift of exciton polariton^[128] (a) Initial dispersion curve of exciton polariton. (b) Blueshift only considering repulsive interaction between excitons. (c) Blueshift only considering the saturation of excitons. (d) Both of two effects are considered.

激子极化激元的共振或近共振激发能实现对特定能量处极化激元的分布控制。例如对 LPB 的近共振激发会引起激子极化激元在 LPB 分布的迟滞效应。如图 1.33(a)所示，激子极化激元数目随泵浦强度呈现 S 曲线的依赖关系；而当泵浦强度减小时，返回低数目区域的转变点更加滞后。这一“双稳态”现象被应用于设计全光逻辑门等功能器件^[13]。另外当在 LPB 拐点位置处（光子和激子共振位置）共振激发时会引发参量振荡^[8]。如图 1.33(b)所示，根据能量和动量守恒，初

始泵浦能量 w_p 和动量 k_p 的两个激子极化激元分别散射到闲频 (w_s, k_s) 态和信号 ($w_i=2w_p-w_s, k_i=2k_p-k_s$) 态^[129]。这一散射过程可以被 LPB 底部弱的探测光放大, 从而建立并增强 LPB 底部的激子极化激元相干态。构建特定波矢处激子极化激元的相干态可用于实现极化激元在给定障碍物附近的超流现象^[6], 孤子传输^[130] 和涡旋态^[7]。这些现象表明了激子极化激元的量子流体力学特征, 同时也推进了激子极化激元传输与控制器件的研究^[14]。

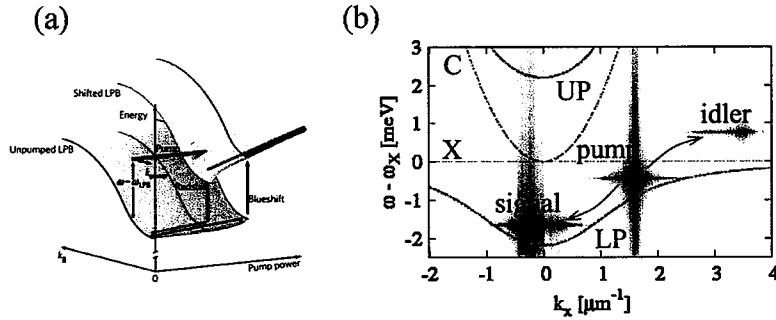


图 1.33 激子极化激元非线性的应用 (a) 双稳态现象^[13]。(b) 参量振荡^[129]。

Figure 1.33 Applications of exciton polariton nonlinearity (a) Bistable behavior.^[13] (b) Parametric oscillation.^[129]

1.5 本文的组织安排

1.5.1 拟解决的科学问题

本论文主要研究钙钛矿材料在不同光腔中的激子与光子强耦合的建立, 调控以及由此带来的激子极化激元弛豫和传输性能研究。我们的工作集中于以下几个方面。

(1) 设计合理的钙钛矿光学微腔。高质量光学微腔的构建分为“自下而上”和“自上而下”两种途径。前者即通过样品生长得到光腔结构, 而后者是将增益介质放置于预先设计的光腔中。钙钛矿可通过溶液结晶或气相沉积生长形成形状规整的纳米线或微米片结构, 从而形成自组装的 F-P 腔或 WGM 腔。我们通过溶液结晶法和 CVD 方法分别得到了 MAPbBr₃ 和 CsPbBr₃ 纳米线。钙钛矿激子的发光使得光子不断地在纳米线端面振荡, 从而在自组装的纳米线光腔中构建激子与 F-P 腔模式光子的强耦合。更进一步地, 我们将 CsPbBr₃ 微米片转移到两个 DBR 反射镜之间, 构建垂直镜面的 F-P 腔模式。在这两种光腔结构中, 激子与光子的失谐度对激子极化激元的性质有着重要影响。这要求设计光腔时要充分考虑光腔

的尺寸，增益介质的厚度等对失谐度的影响。

(2) 钙钛矿光子模式激光与激子极化激元激光的比较研究。钙钛矿的光子激光在不同组分和光腔中均被广泛报道，而基于钙钛矿的激子极化激元激光集中在特定的 DBR 光腔结构中被报道。作为两种不同类型的激光，其产生的条件与微腔类型的关系还没有被研究清楚。我们通过改变光腔的参数，例如几何尺寸，光腔能量与激子能量的失谐度等调控其激射行为；在光学测试方面通过比较研究不同激发条件下发射谱及角分辨光谱的特征，例如能量位置，模式分布等对这两种激射行为的转变过程进行研究。这对于理解钙钛矿中两种激光的产生机制，实现低阈值的激射具有重要意义。

(3) 钙钛矿强耦合体系中激子极化激元之间及与激子间相互作用研究。激子极化激元与激子及极化激元之间的散射相互作用决定了激子极化激元的非线性特征，在光谱上表现为高泵浦强度下的蓝移现象。我们通过观测不同失谐度光腔以及不同泵浦强度下激子极化激元发光谱的峰位变化，从中获得这两种散射机制对激子极化激元弛豫和分布所起的作用。通过建立理论模型给出这两种作用机制在不同泵浦强度下所发挥的作用和不同失谐度对该类过程的调制作用。

(4) 空间束缚状态下多模式激子极化激元弛豫机制研究。激子极化激元在空间限域条件下会形成一系列能量分立的模式分布，这相当于将极化激元放置于无限深势阱中形成的束缚量子态分布。我们在侧向限制的钙钛矿微米片中观察到了这一现象。通过改变泵浦强度我们系统研究了多模式激子极化激元在不同能量位置处的弛豫机制和极化激元的激射。更进一步地，我们通过建立不同能态之间激子和极化激元间散射的速率方程证实了激子极化激元与激子，激子极化激元之间相互作用对该过程的调控机制。

1.5.2 论文结构

本论文共分为五章节。各章内容安排如下。

第一章是引言部分。我们首先对钙钛矿材料的基本结构和光电性质进行了回顾总结，指出钙钛矿作为光电器件的重要优势。随后我们分别对构建强光子-激子耦合所需要的光腔和半导体材料的选择进行了讨论。最后我们讲述了激子极化激元理论描述，包括经典电磁理论及量子态描述；并指出了激子极化激元的独特性质及应用价值。

在第二章中，我们研究了有机无机杂化钙钛矿 MAPbBr_3 纳米线中的激子-光子强耦合机制。我们首先使用溶液结晶法制备得到了不同尺寸大小的钙钛矿纳米线。随后我们利用空间分辨荧光研究其端面发光行为，将端面发光谱中的多模式振荡归结为激子与 F-P 腔模式的强耦合。利用双耦合谐振子模型分析了纳米线中激子极化激元的拉比劈裂，群速度等特征，并指出随着光腔尺寸减小，有效模式体积减小，拉比劈裂显著增大。最后比较了端面荧光与脉冲光泵浦得到的激射行为，并指出脉冲光泵浦下得到的激光为光子激光。

在第三章中我们又研究了无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米线的激子-光子强耦合及激光发射行为。首先我们利用 CVD 方法制备了不同尺寸的三角形截面的钙钛矿纳米线。随后我们利用类似的空间分辨荧光手段研究了全无机钙钛矿纳米线的激子极化激元并得到了更大的拉比劈裂数值。同样在有效模式体积更小的纳米线中拉比劈裂和振子强度都显著增大。随后我们系统研究了不同拉比劈裂下激射行为的差异，包括阈值，激光峰位区域等。随着拉比劈裂增大，激射的阈值有了显著的下降，同时激光峰位红移，这表明激子极化激元在大的拉比劈裂下弛豫效率得到了提高，从而有利于实现低阈值的极化激元激射。

第四章主要研究了在 DBR 微腔中 CsPbBr_3 微米片表现出的空间束缚态的激子极化激元凝聚现象。我们首先将 CVD 制备的钙钛矿微米片转移到两个 DBR 反射镜之间，用于构建垂直晶面的 F-P 腔。我们使用角分辨光谱来研究 DBR 微腔中的激子极化激元的色散分布，包括角分辨反射谱和发射谱。通过调整失谐度和样品大小我们观察到了分立的激子极化激元模式。随后我们不断改变泵浦光强度进一步发现极化激元在不同能量模式的激射，而这一过程可以通过求解不同能量间激子极化激元和激子的多粒子体系的速率方程来拟合。最后我们系统分析了不同失谐度下钙钛矿微米片激子极化激元的弛豫途径和对极化激元激射行为的影响。

在第五章中，我们对本论文进行了总结，并展望了今后的研究方向。

第2章 有机-无机杂化钙钛矿纳米线的激子极化激元

2.1 研究背景

三维有机-无机杂化钙钛矿最早因其在光伏器件上的突出性能而成为热门的光电材料^[23]。同时人们也发现有机-无机杂化钙钛矿在发光器件性能上也有优异表现,例如LED和光泵浦激光器^[26]。提高激子发光比重对提高钙钛矿的发光效率有重要意义。其中一方面是将钙钛矿中的I替换为Br或Cl,另一方面是构建钙钛矿的低维结构,例如MAPbBr₃量子点的激子束缚能达到375 meV,量子效率可达到70%^[60]。因此构建钙钛矿的低维结构能有效调控其激子性质例如激子束缚能以及激子与光子的相互作用。

钙钛矿纳米线是近些年来研究较多的钙钛矿低维单晶结构。高质量钙钛矿纳米线自身可成为光波导和F-P模式光腔,应用于微型化光电器件中。有机-无机杂化钙钛矿纳米线激光器被广泛报道。如图2.1(a)所示,Zhu等^[32]利用溶液结晶生长的MAPbX₃(X=Cl, Br, I)纳米线实现了低阈值(220 nJ/cm²),高品质因子(Q=3600)的微型激光器。由于在该功率密度下主要的载流子类型为电子-空穴等离子体,因而是光子模式的激射。Xing等^[31]则在CVD方法制备得到的有机-无机杂化钙钛矿纳米线中得到了如图2.1(b)所示的波长可调谐激射。

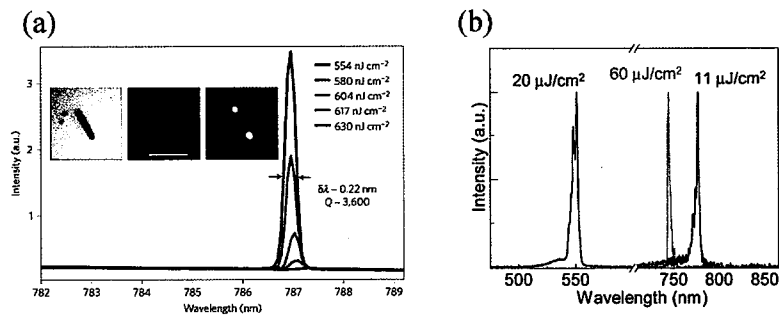


图 2.1 有机-无机杂化钙钛矿纳米线激光器 (a) MAPbI₃ 纳米线激光光谱及阈值前后的光学照片^[32], 标尺为 10 μm。(b) MAPbX₃(X=Cl, Br, I) 纳米线激射光谱^[31]。

Figure 2.1 Hybrid organic inorganic perovskite nanowire laser (a) Emission spectra and optical images of MAPbI₃ nanowire laser below and above threshold. Scale bar is 10 μm.^[32]

(b) MAPbX₃(X=Cl, Br, I) nanowire lasing spectra.^[31]

另外钙钛矿纳米线还具有优秀的光波导性能。如图2.2(a)所示,Gu等^[131]通过将MAPbBr₃纳米线与锥形光纤耦合,使钙钛矿纳米线的光收集效率达到了13-

20%。Wang 等^[132]发现混合卤素离子钙钛矿纳米线能够实现带隙的连续调节。如图 2.2(b)所示, 它能实现不同颜色光的传播, 同时具有较小的光传播损耗。这表明钙钛矿纳米线在光回路和光纤通信中具有应用潜力。由于纳米线的传播损耗低至 $0.04 \text{ dB} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, 基于 MAPbBr_3 的钙钛矿的电光调制器也有报道。如图 2.2(c)所示。通过对钙钛矿纳米线施加外电场, 图 2.2(d)所示的纳米线发光随着外加电压的增大而呈线性减弱, 最高可实现对荧光强度 98.4%的调制, 对应调制深度达到了 18 dB^[133]。这利用了钙钛矿具备的离子迁移和自吸收效应。

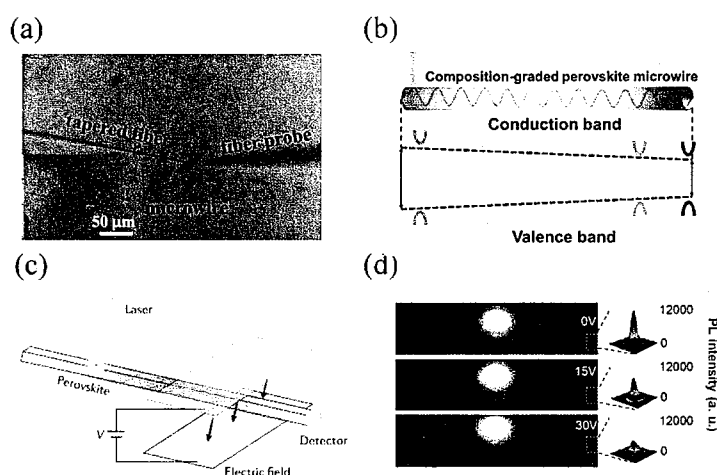


图 2.2 有机无机杂化钙钛矿纳米线的光波导应用 (a) MAPbBr_3 纳米线与锥形光纤的耦合^[131]。(b) 混合卤素离子钙钛矿纳米线的多色发光^[132]。(c) 基于 MAPbBr_3 纳米线的钙钛矿的电光调制器示意图^[134]。(d) 不同横向电压下波导输出光强的变化^[133]。

Figure 2.2 Waveguide applications of hybrid organic inorganic perovskite nanowires (a) Integration of MAPbBr_3 nanowire and tapered optical fiber.^[131] (b) multicolor emission of perovskite nanowire by halide doping.^[132] (c) schematic of electrooptical modulator based on MAPbBr_3 nanowire.^[134] (d) waveguide output based on different transverse voltage.^[133]

在上述例子里, 钙钛矿纳米线同时充当了增益介质和光腔, 相对于增益介质与外部光腔的耦合, 这提高了激子发光与光腔的耦合效率; 同时钙钛矿纳米线对光子的限域更为明显, 激子与光子耦合程度更高。类似的现象在许多无机半导体纳米线中被发现。例如 ZnO 平板腔中激子与光子强耦合^[135]所具有的拉比劈裂约为 80 meV , 而在 ZnO 纳米线中这一数值则为 $100\text{-}160 \text{ meV}$ ^[96]。在此之前, 激子与光子的强耦合已经在二维层状有机无机杂化钙钛矿 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 的平板腔被发现, 其激子束缚能高达 300 meV , 拉比劈裂也达到 190 meV ^[39]。因此三维有机-无机杂化钙钛矿中的激子与光子强耦合需要进一步研究。Wang 等^[136]构

建了 Ag/MAPbI₃/DBR 微腔并利用角分辨光谱观察到了本征发光和光腔模式的交叉现象及辐射速率的加快, 即 Purcell 效应^[1]。这表明 MAPbI₃ 在微腔中表现为弱的光子-激子耦合, 原因可能是由于其较低的激子束缚能^[71, 72]和低的腔品质因子。为实现这类钙钛矿的激子-光子强耦合, 我们选择具有更大激子束缚能和光学限域的 MAPbBr₃ 纳米线作为研究对象, 利用空间分辨荧光等手段证实了有机无机钙钛矿纳米线中存在激子-光子强耦合。

本章内容分为以下部分: MAPbBr₃ 纳米线的溶液法制备和基本结构表征; 空间选区荧光的构建和钙钛矿纳米线的光谱表征; 钙钛矿纳米线激子极化激元色散性质分析, 包括拉比劈裂与光腔大小的关系, 与泵浦强度的关系; 最后我们对同一根纳米线对照研究其激子极化激元和脉冲光激发下的激射行为, 研究其激光产生机制。

2.2 样品制备与鉴定

2.2.1 纳米线生长

PbBr₂ 粉末和二甲基甲酰胺 (dimethylformamide, DMF) 购置于 Sigma Aldrich 公司; MAPbBr 粉末购置于西安宝莱特光电科技有限公司。36.7 mg PbBr₂ 和 11.2 mg MAPbBr 溶于小烧杯中的 10 mL 的 DMF 中。该混合物在 60°C 下加热搅拌 12 小时, 成为透明无色溶液。该溶液用注射式过滤器 (Whatman 公司, 孔径 0.45 μm) 过滤后置于试剂瓶中, 并进一步加入适量 DMF 使其稀释到 0.025 mol·L⁻¹ 以备生长使用。

MAPbBr₃ 纳米线的生长是基于 Wang 等^[137]的溶液结晶法并作适当调整。如图 2.3 所示, 首先在 250 mL 的大烧杯中倒入 75 mL 的 CH₂Cl₂, 随后倒扣放入一个 50 mL 的小烧杯。一个玻璃培养皿盖放在小烧杯上面并放入边长 15 mm 的氧化铟锡 (indium tin oxides, ITO) 玻璃。该 ITO 玻璃依次用丙酮, 乙醇, 去离子水各超声清洗 15 分钟。ITO 玻璃烘干之后再用聚乙烯薄膜摩擦表面以提高其疏水性。15 μL 的配制溶液滴涂到 ITO 玻璃上。随后大烧杯用锡箔纸封住并放在通风橱中保持一天。在此过程中 CH₂Cl₂ 体积有所减少, 同时 ITO 玻璃表面有橘红色钙钛矿结晶。最后取出生长有钙钛矿的 ITO 玻璃并放置于干燥箱中保存。

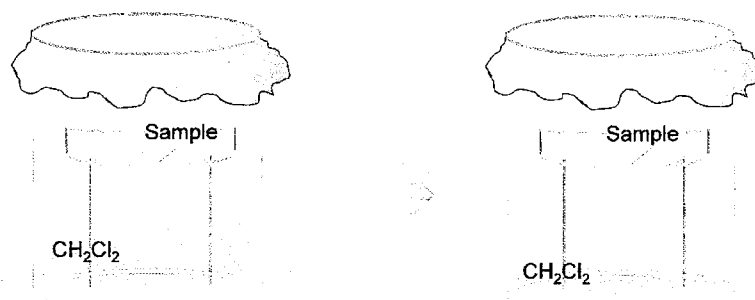


图 2.3 溶液结晶法生长 MAPbBr₃ 纳米线示意图

Figure 2.3 Schematic of solution processed crystallization of MAPbBr₃ nanowires

2.2.2 基本性质表征

图 2.4 为样品形貌的表征。图 2.4(a)的光学照片由奥林巴斯 BX53 显微镜获得。光学照片显示出大量的纳米线无规则地排列在衬底上，长度多为几十微米；同时钙钛矿微米片零星分布于纳米线周围区域。随后我们利用扫描电子显微镜（scanning electron microscopy, SEM）观察其整体相貌。SEM 通过将汇聚的电子束在样品表面扫描轰击，产生一系列电子信息，例如二次电子，背散射电子和吸收电子等。这些电子信号经电子放大器放大后通过显像管成像。由于电子的物质波长很短，因此 SEM 具有很高的分辨率。这里我们使用的仪器型号为 Zeiss Merlin。大范围区域的 SEM 照片如图 2.4(b)所示，部分纳米线垂直基底，其截面形状为矩形。我们随后使用原子力显微镜（atomic force microscope, AFM）对纳米线厚度进行表征。AFM 通过将一对对作用力敏感的探针针尖与样品轻轻接触，将感受到的极其微弱的作用力反映为探针悬臂的弹性形变。如果保持作用力不变，针尖会随着样品表面的起伏而上下移动，通过测量针尖轨迹即可得到样品的表面起伏信息。我们使用仪器为 Veeco Dimension 3100，选择轻敲模式进行测量。图 2.4(c)为某一根纳米线的 AFM 照片，其厚度达到了 800 nm；同时其表面平均粗糙度只有 3.4 nm，表明其具有光滑的表面。

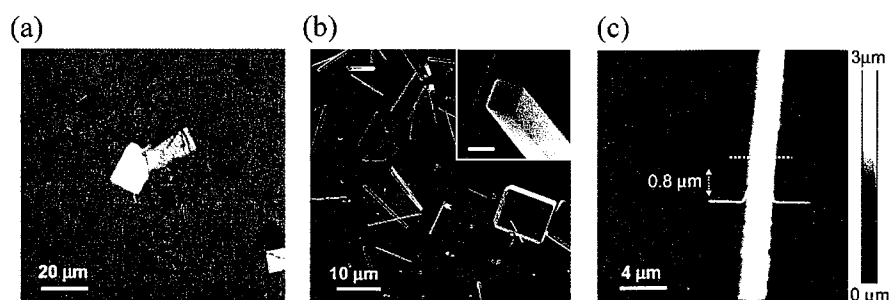


图 2.4 MAPbBr₃ 纳米线的形貌表征 (a) 光学照片。(b) SEM 照片。内嵌图标尺为 500 nm。(c) 单独一根 MAPbBr₃ 纳米线的 AFM 照片和截面厚度信息。

Figure 2.4 Morphological characterization of MAPbBr₃ nanowires (a) Optical image. (b) SEM image. The scale bar of the inserted image is 500 nm. (c) AFM image and thickness of one typical MAPbBr₃ nanowire.

由于不同区域生长的纳米线尺寸有很大差距,我们测量了不同长度和截面大小的纳米线的 SEM 照片。如图 2.5 所示,纳米线长度从 3 μm 到 30 μm 均有分布;截面宽度和高度多为 200 nm 到 1 μm 之间。这些不同尺寸的纳米线为研究不同光腔限域条件下的激子-光子强耦合提供了变量。

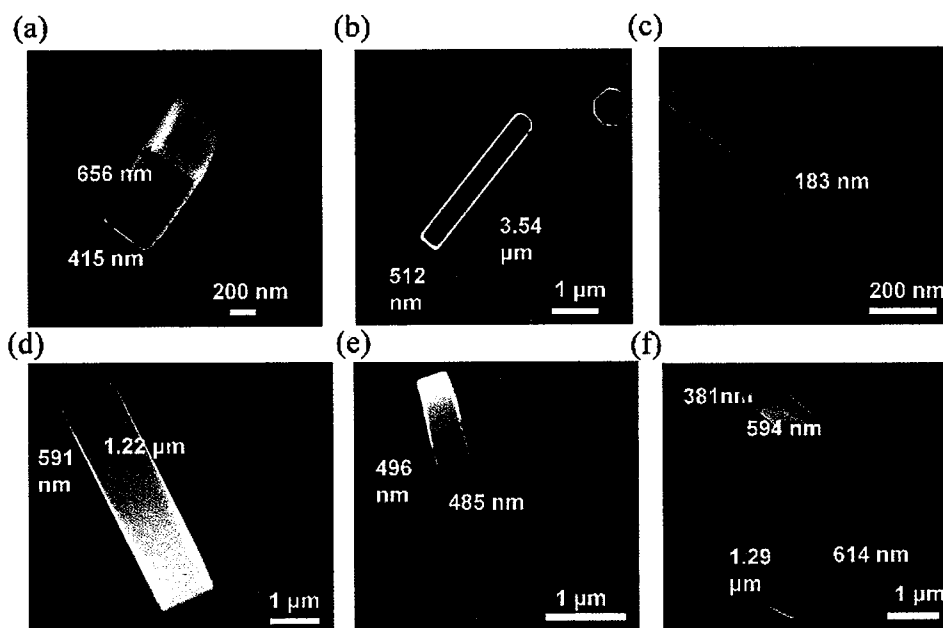


图 2.5 不同长度和截面大小的钙钛矿纳米线 SEM 照片

Figure 2.5 SEM images of different length and cross section of perovskite nanowires

我们对钙钛矿纳米线的晶格结构进行表征。透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 是将加速和聚焦的电子束透射到样品上。电子在透过样品时与其原子碰撞发生散射。通过电子散射后的分布可获取样品的晶格结构信息。我们使用 FEI 公司的 Tecnai G2 20 S-Twin 场发射透射电镜,加速电压为 200 kV。图 2.6(a)为单根纳米线的 TEM 照片和相应位置的选区电子衍射。衍射图样沿[001]晶带轴分布,这表明钙钛矿纳米线为立方相的单晶^[78]。X 射线衍射 (X-Ray Diffusion, XRD) 可用于推断晶体的晶面分布和晶格间距。X 射线以不同入射角与待测晶体发生布拉格衍射,满足衍射条件的晶面在 XRD 图谱中就会显示

为一些列衍射峰。我们使用日本理学的 D/max-TTRIII 进行测量, 图 2.6(b)为钙钛矿纳米线整体测量的 XRD 图谱。一系列尖锐的高阶晶面的衍射峰都可以探测到, 这表明样品具有高的晶格质量, 同时与先前报道的钙钛矿单晶 XRD^[138]能很好地吻合。

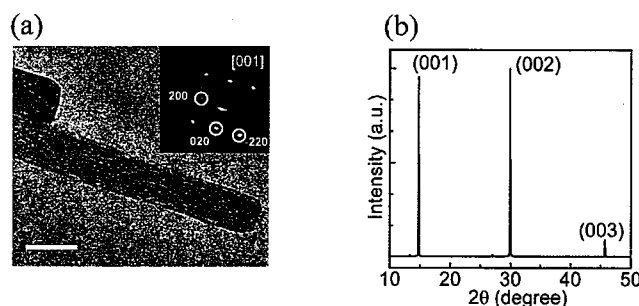


图 2.6 MAPbBr₃ 纳米线的晶格结构表征 (a) TEM 照片及选区电子衍射。比例尺为 100 nm。 (b) XRD 图谱。

Figure 2.6 Crystal structure characterization of MAPbBr₃ nanowires(a) TEM image and selected area electron diffraction. Scale bar is 100 nm. (b) XRD spectrum.

钙钛矿纳米线的吸收和荧光如图 2.7 所示。这里吸收光谱是利用紫外-可见分光光度计 LAMBDA 650 对 ITO 玻璃上全体样品进行测量得到的; 荧光光谱由 405nm 连续激光激发得到。吸收谱在 528 nm (2.35 eV) 存在明显的激子吸收峰, 表明存在可观的室温激子。荧光光谱表明 MAPbBr₃ 在 545 nm (2.28 eV) 存在单一的激子发射峰, 其半高全宽约为 9.7 nm (41 meV)。对于同一材料而言, 除了固有的激子辐射和激子-声子散射^[72, 139], 缺陷和表面态也会导致激子能量的展宽。这一展宽数值小于 MAPbBr₃ 量子点发光 (21 nm, 约 96 meV)^[60]和薄膜发光 (23 nm, 约 96 meV)^[140]。这表明生长得到的 MAPbBr₃ 纳米线具有高的结晶质量和激子发光效率。

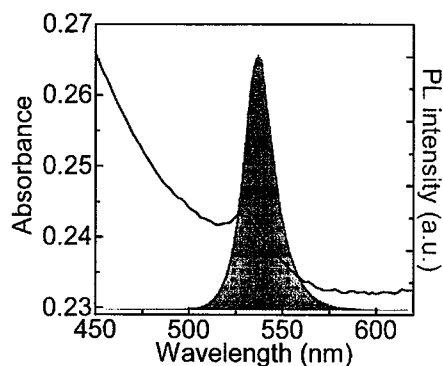


图 2.7 MAPbBr₃ 纳米线的荧光和吸收谱

Figure 2.7 PL and absorption spectra of MAPbBr₃ nanowires

我们利用变温的荧光光谱测量了单根 MAPbBr₃ 纳米线的激子束缚能。图 2.8(a)为相同激发功率下单根纳米线在不同温度下的荧光谱。随着温度的降低，荧光强度提高，线宽变窄，同时峰位略有红移，这是由于不同温度下的激子-声子耦合与晶格热膨胀共同作用引起的^[141]。荧光积分强度 $I(T)$ 与温度 T ，激子束缚能 E_b 间满足关系^[142]

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_b/k_b T}} \quad \dots(2.1)$$

其中 k_b 为玻尔兹曼常数， I_0 为温度为 0 K 时的荧光强度。考虑到 MAPbBr₃ 在较低温度下发生相变，我们只对较高温度下稳定的立方相状态 ($T > 150$ K) 钙钛矿纳米线激子束缚能进行拟合。图 2.8(b)为积分强度与温度倒数的关系，拟合得到的激子束缚能为 51.3 ± 6.9 meV，这一结果与其他报道的结果^[143]类似。

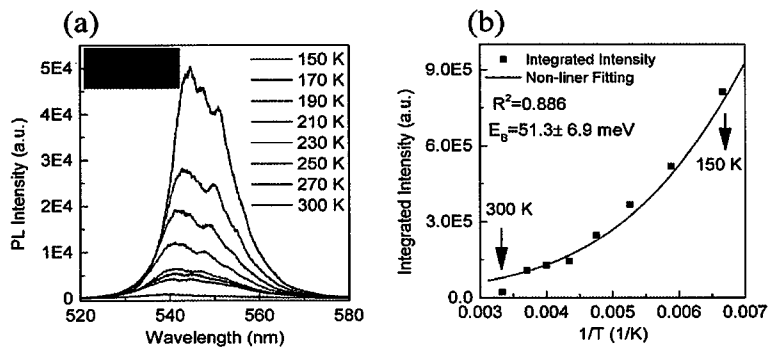


图 2.8 MAPbBr₃ 激子束缚能的测量 (a) MAPbBr₃ 纳米线相同激发功率，不同温度下的荧光谱。比例尺为 10 μm 。(b) 荧光积分强度与温度倒数的关系，从中可得到激子束缚能为 51.3 ± 6.9 meV。

Figure 2.8 Measurement of exciton binding energy of MAPbBr₃ nanowires (a) PL spectra of MAPbBr₃ nanowire under same pump power and different temperature. Scale bar is 10 μm . (b) The relation of integrated PL intensity versus the reciprocal of temperature indicating the exciton binding energy of 51.3 ± 6.9 meV.

2.3 空间选区荧光

2.3.1 微区光路构建

实验装置示意图如图 2.9 所示。激发光仍为 405nm 连续(continuous wave, CW)激光，经 R1, R2 反射镜和分束器进入显微镜。激光经过 100 \times 物镜 (N.A.=0.95) 达到样品。反射光信号经同一物镜透射后被 R3 反射镜反射至可调光阑。透镜 L1

用于在光阑处成像，随后光信号可经翻折镜和透镜 L2 进入摄像头成像,或经过滤光片和透镜 L3 耦合至光纤并在光谱仪中探测其光谱。这里的光谱仪为 Princeton Instrument 公司的 SP2500i 影像光谱仪，同时配备液氮制冷电荷耦合 (Charge Coupled Device, CCD) 摄像机。可调光阑用于对成像选择特定区域位置进行光谱探测。在 100×镜头下光阑的空间分辨率可达 200 nm。

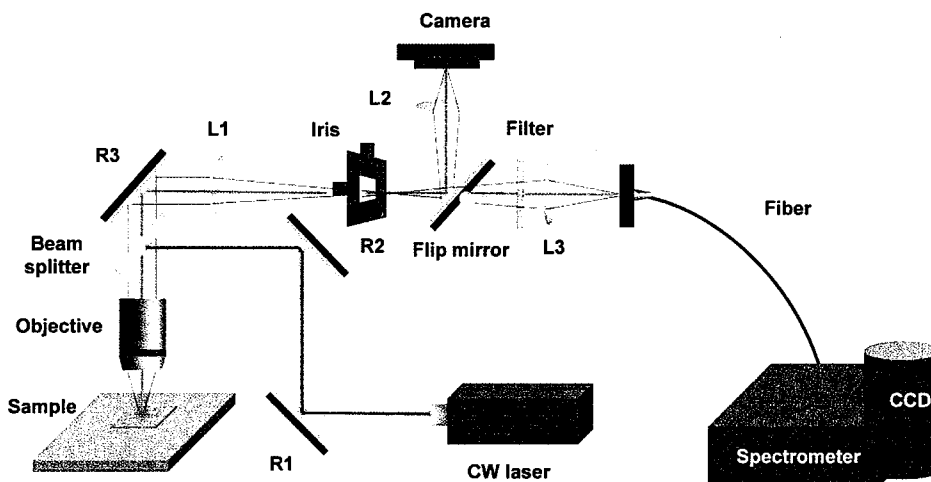


图 2.9 空间分辨荧光光路

Figure 2.9 Schematic of spatial resolved PL spectroscopy

2.3.2 纳米线微腔光谱分析

图 2.10(a)为纳米线空间选区荧光示意图。在纳米线一端激发的荧光在纳米线中来回传播振荡，最终大部分光在纳米线两个端面泄漏出来。借助于微区选区装置，纳米线另一端的光可被单独选择进行探测。图 2.10(b)为同一根纳米线在样品左端 (P_1)，中部 (P_2) 和右端 (P_3) 激发时的荧光发光照片。发光位置主要分布于激发点和纳米线的两个端面，这表明纳米线提供了良好的光学限域和波导性能。我们探测不同位置激发时纳米线左端的发光光谱。如图 2.10(c)所示，随着激发位置由 P_1 移动到 P_3 ，纳米线左端光谱表现出明显的红移，主峰位置由 2.3 eV 移动到 2.24 eV；同时光谱左侧被明显压制，表现为非对称的光谱特征。这是由于荧光在纳米线中传播时的自吸收作用导致^[144]。更重要的是在光谱上出现了许多尖锐的振荡峰，其峰宽多为 1.9-2.7 nm。

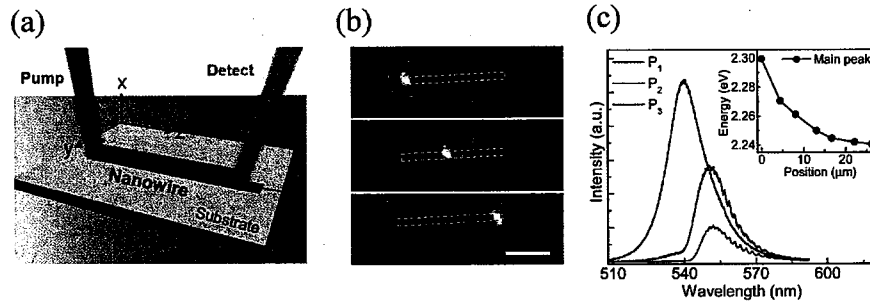


图 2.10 钙钛矿纳米线空间选区荧光 (a) 测量方法示意图。(b) 从 P1 到 P3 位置激发的钙钛矿纳米线波导发光。比例尺为 10 μm 。(c) 钙钛矿纳米线不同位置激发, 同一端点收集的发光谱。

Figure 2.10 Spatial resolved PL of perovskite nanowires (a) Schematic of measurement. (b) Waveguide emission of perovskite nanowire with excitation position from P₁ to P₃. Scale bar is 10 μm . (c) Edge emitted spectra of perovskite nanowire with different excitation position.

我们对不同长度和截面宽度的纳米线进行同样的端面光谱测量。如图 2.11 所示, 当纳米线长度越长时振荡峰越密集。相邻两峰的波长间隔与纳米线长度的倒数成正比, 由式 (1.5) 可知此处纳米线中存在沿纳米线纵向的 F-P 模式振荡。

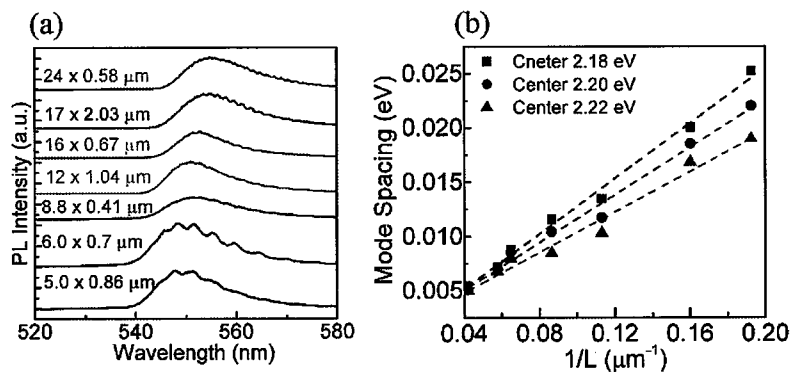


图 2.11 MAPbBr_3 纳米线 F-P 模式振荡的鉴定 (a) 不同长度纳米线的端面波导发光谱。(b) 振荡模式间距与纳米线长度倒数的线性关系。

Figure 2.11 Identification of F-P mode oscillation of MAPbBr_3 nanowires (a) Edge emitted spectra of nanowires with different length. (b) Linear relation of oscillating mode spacing versus reciprocal of nanowire length.

我们对包含振荡模式的光谱进行洛伦兹多峰拟合。如图 2.12 所示, 在 2.27 eV 以下能量的光谱可以较好地拟合, 当能量大于 2.27 eV 时发光信号被明显抑制, 无法进行多峰拟合。同时 F-P 振荡模式的分布不均匀, 在能量越高位置处的模式间隔越小, 这不符合单纯的光子 F-P 腔模式振荡。而这一现象类似于 van Vugt

等^[145]在 CdS 纳米线中观察到的现象,在那里 CdS 纳米线被解释为存在强的激子-光子耦合。

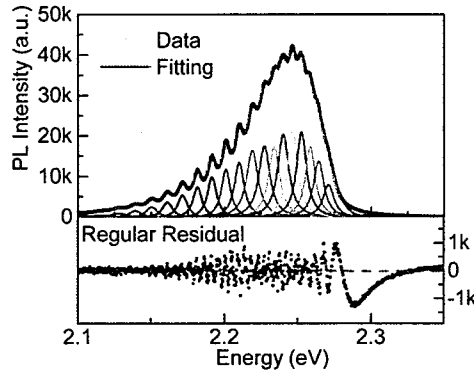


图 2.12 MAPbBr₃ 纳米线 F-P 振荡模式的洛伦兹多峰拟合及残差分布

Figure 2.12 Lorentz multi-peak fitting and corresponding residual of F-P mode oscillation of MAPbBr₃ nanowires

2.4 纳米线激子极化激元色散性质

2.4.1 强耦合与纳米线尺寸关系

在引言 1.3.2 中我们指出沿光腔长轴方向分布的 F-P 腔中 z 方向振荡模式在波矢上等间隔分布。此处我们利用该结论将光谱上观察到的一系列振荡峰位看成是沿 z 方向波矢等间隔分布的 F-P 腔长轴方向的振荡模式,即相邻模式波矢间隔为 π/L , 其中 L 是纳米线的长度。我们选择三根不同尺寸的纳米线,从其端面的发射谱中提取出纵向 F-P 振荡模式位置。如图 2.13 所示,从左到右,其长度依次为 $8.22 \mu\text{m}$, $5.8 \mu\text{m}$, $3.66 \mu\text{m}$;截面宽度依次为 $0.28 \mu\text{m}$, $0.27 \mu\text{m}$, $0.32 \mu\text{m}$ 。

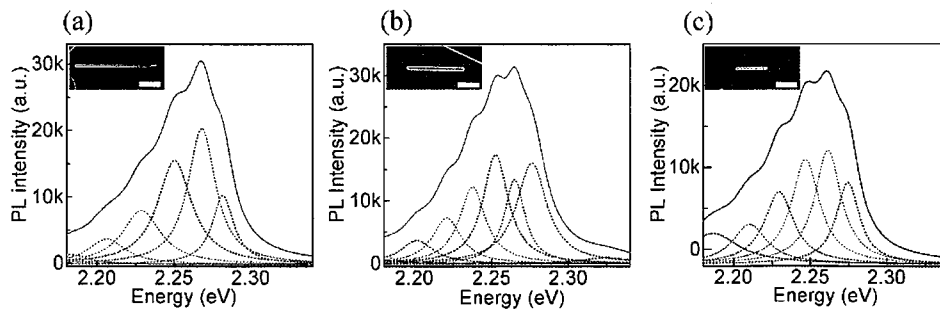


图 2.13 不同尺寸的 MAPbBr₃ 纳米线及其端面发光谱从 (a) 到 (c), 长度为 $8.22 \mu\text{m}$, $5.8 \mu\text{m}$, $3.66 \mu\text{m}$; 截面宽度依次为 $0.28 \mu\text{m}$, $0.27 \mu\text{m}$, $0.32 \mu\text{m}$ 。比例尺为 $2 \mu\text{m}$ 。

Figure 2.13 Morphology and edge emitted spectra of different size of MAPbBr₃ nanowires From (a) to (c), the lengths are $8.22 \mu\text{m}$, $5.8 \mu\text{m}$, $3.66 \mu\text{m}$; the cross section widths are $0.28 \mu\text{m}$,

0.27 μm , 0.32 μm , respectively. Scale bar is 2 μm .

我们将三根纳米线的振荡模式能量按照等波矢间隔在 $E-k_z$ 坐标展开, 如图 2.14 所示。图中的数据点即为振荡的模式位置, 色散曲线利用双耦合谐振子模型拟合。考虑基模在 F-P 腔的传播, 光在 F-P 腔中传播的波矢满足

$$k_x = \frac{\pi}{L_x}, k_y = \frac{\pi}{L_y} \quad \dots(2.2)$$

此处的 L_x, L_y 分别是纳米线截面的宽度和高度。将该式代入 (1.13) 得到总的波矢 k 并进一步带入激子极化激元的色散模型表达式 (1.37) 可得

$$E(k_z) = \frac{\hbar c \sqrt{\pi^2/L_x^2 + \pi^2/L_y^2 + k_z^2}}{\sqrt{\varepsilon_b \left[1 + (\omega_T^2 - \omega_L^2) / (\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma) \right]}} \quad \dots(2.3)$$

已知参数背景常数 $\varepsilon_b = 4.7$ [146], 阻尼项 $\hbar\gamma = 59$ meV, 横向共振能量 $\hbar\omega_T = 2.303$ eV [147], 不同纳米线的激子极化激元色散只需要调整一个参数即纵向共振能量 $\hbar\omega_L$ 。拟合结果显示振荡模式的色散符合强耦合状态的“反交叉”现象。对于最长的纳米线, 图 2.14(a)中拟合得到的横纵向劈裂 ΔE_{LT} 为 11 meV; 当纳米线尺寸减小到 5.8 μm 和 3.66 μm 时, ΔE_{LT} 增大到 25 meV 和 33 meV。与此同时, 上下能支间的能量差增大, 表明拉比劈裂也随之增大。

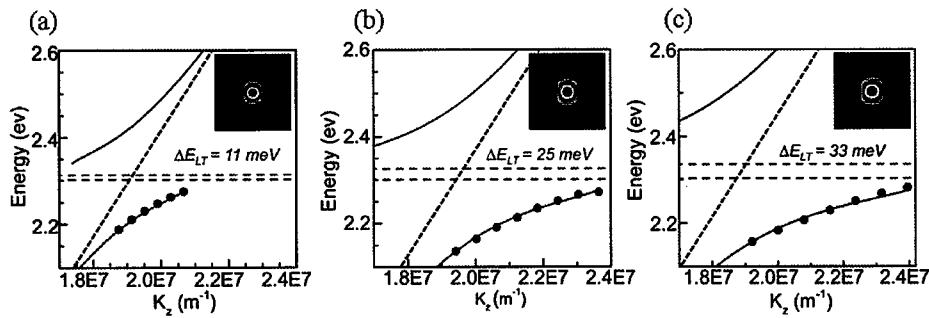


图 2.14 横纵向劈裂随纳米线尺寸的变化由 (a) 到 (c), 随着样品尺寸减小, 横纵向劈裂由 11 meV 增大到 25 meV 和 33 meV。

Figure 2.14 Longitudinal-transverse splitting versus the size of different nanowires From (a) to (c), longitudinal-transverse splitting increases from 11 meV to 25 meV and further 33 meV, along with reducing sizes.

为进一步理解钙钛矿纳米线中耦合强度与样品尺寸的关系, 我们首先对钙钛矿纳米线中的传播模式进行了本征值模拟。考虑到钙钛矿纳米线是矩形截面的波

导, 我们列举了一个截面宽度为 500 nm, 高度为 250 nm 的钙钛矿纳米线放置于 SiO_2 衬底上, 其他截面尺寸当宽度大于高度时有类似的结果。计算网格精度为 10 nm, 边界条件使用完全匹配层。计算场强分布的波长设为 550 nm, MAPbBr_3 相应的折射率为 2.2。图 2.15(a) 为计算得到的基模不同方向 (x, y, z) 的电场在纳米线截面上 (x - y 平面) 的分布。由图可知纳米线中的基模不是单纯的横向电场 (transverse electric, TE) 模式或横向磁场 (transverse magnetic, TM) 模式, 而是以 TE 模式为主的混合模式。类似地我们可以模拟得到高阶模式的电场分布。

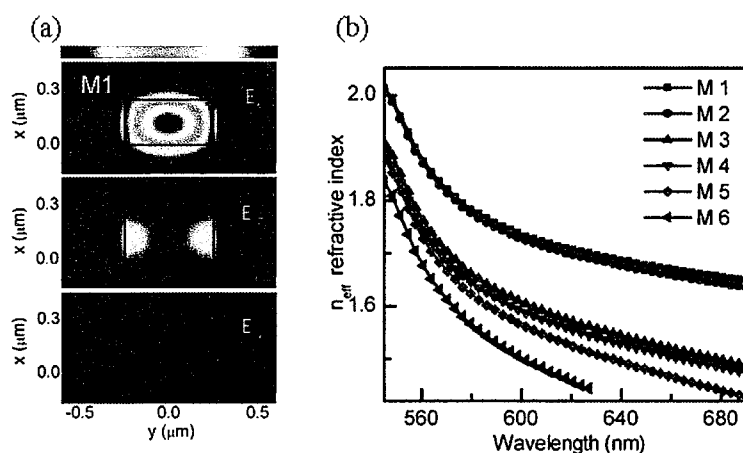


图 2.15 MAPbBr_3 纳米线的波导模式分析 (a) 纳米线截面的 M1 基模在不同传播方向的电场强度分布。(b) M1-M6 模式的有效折射率随波长变化趋势。

Figure 2.15 Waveguide mode analyze of MAPbBr_3 nanowires (a) Electric-field distribution of the nanowire cross section indicating the fundamental M1 mode at different propagating directions. (b) Effective refractive index of M1-M6 modes versus wavelength.

随后我们将纳米线截面尺寸改为实际纳米线的宽度和高度。图 2.14(a-c) 各图中右上角即为三个纳米线截面处基模电场的强度分布 $|E|^2$ 。另外我们将图 2.14(b) 对应的纳米线的介电函数模型导入有限元模拟中, 计算该纳米线在 550 nm 到 700 nm 范围的有效折射率的色散。图 2.15(b) 所示为该纳米线 M1-M6 模式的有效折射率 n_{eff} 随波长的变化。M1 模式的有效折射率在整个计算区域最大, 对光的耦合效率最高, 因而更容易在纳米线的两端之间传播, 参与激子的强耦合^[95]。与此同时每个模式对应于特定的群折射率 n_{eff} 。

图 2.16(a) 中的实线为模拟得到的 M1 基模群折射率随波长的变化, 随着能量靠近激子位置, 群折射率显著增大。在激子极化激元的色散上反映为 LPB 靠近激子共振能量附近时变得更为弯曲。由式 (1.5) 可得出 F-P 腔的群折射率 n_g 可

表示为^[148]

$$n_g = \lambda^2 / 2\Delta\lambda L \quad \dots(2.4)$$

根据图 2.13 中各振荡模式的能量位置和纳米线的长度即可推算出振荡模式附近的群折射率,结果如图 2.16(a)中的数据点。有限元模拟基模的群折射率和实验数据能很好地吻合,这进一步证明了 M1 基模是主要的 F-P 腔传播模式。随着 ΔE_{LT} 的增长,耦合强度增大,群折射率在靠近激子能量附近增长的更快,其最大数值达到了耦合强度最小时的 2.3 倍。钙钛矿纳米线中明显的“慢光效应”有望应用于慢光器件例如光纤传感和光缓存器^[149]。

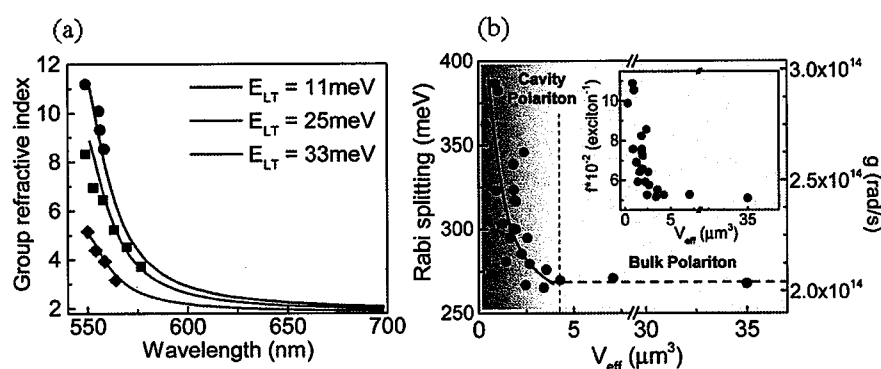


图 2.16 不同纳米线中的群折射率和拉比劈裂 (a) 不同横纵向劈裂纳米线中群折射率随波长的变化。(b) 纳米线的拉比劈裂和耦合强度随有效模式体积的变化。

Figure 2.16 Group refractive index and Rabi splitting of different nanowires (a) Group refractive index versus wavelength of nanowires with different longitudinal-transverse splitting. (b) the Rabi splitting and coupling strength of nanowires versus effective mode volume.

随后我们对更多尺寸的纳米线的拉比劈裂和振子强度进行了拟合分析,其长度从 $3.26 \mu\text{m}$ 到 $19.77 \mu\text{m}$ 不等,截面宽度从 230 nm 变化到 $1.33 \mu\text{m}$ 。具体数值可通过式 (1.38) 和 (1.40) 计算得到,其中单位体积振子数的计算考虑 MAPbBr_3 为立方晶相,晶格常数 a 为 5.93129 \AA ^[150]。如图 2.16(b)所示,当有效模式体积 n_{eff} 在 $3.6 \mu\text{m}^3$ 以上时,振子强度几乎没有变化,其数值为 0.052 ;类似地,拉比劈裂也变化很小,其平均值为 267.8 meV 。这表明在有效模式体积较大时,此时振子强度保持不变,因而耦合强度也没有变化,这称为激子极化激元的“块体”区域。然而当 V_{eff} 减小到 $3.6 \mu\text{m}^3$ 时,振子强度急剧增大。由式 (1.40) 可知当总的振子强度 $n(V) \cdot f(V)$ 不变时,耦合强度正比于 $\sqrt{1/V_{eff}}$ 。图 2.16(b)中红线为拟合的耦

合强度与有效模式体积的依赖关系，其中总振子强度 $n(V) \cdot f(V)$ 拟合结果为 1.7063×10^9 。由于纳米线的几何体积减小意味着振子总数减少，我们由此推断耦合强度在这个“微腔”区域得到增强是由于振子强度得到提高。振子强度可通过多个振子的相干性叠加得到增强，这可以是激光激发导致的相干态激发，也可以是在纳米晶体里的激子波函数相干性填充^[91]。由于纳米线的侧向尺寸远大于 MAPbBr₃ 的激子玻尔半径，因此量子限域效应可以排除^[151]。考虑到 MAPbBr₃ 晶格的周期性排布，激子可以在一定程度上离域分布，当钙钛矿体积减小时，激子波函数的相干性填充得到提高，从而导致振子强度和耦合强度的显著增强。

将式 (1.38) 与式 (1.40) 联立可得到 $\omega_L^2 - \omega_T^2$ 与纳米线体积 V ，总振子强度 $n(V) \cdot f(V)$ 的关系

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{e^2 n(V) \cdot f(V)}{\epsilon_0 \epsilon_b m_0 V} \quad \dots(2.5)$$

将该式进一步代入式 (2.3) 即得到纳米线中激子极化激元色散与振子强度，纳米线体积的关系

$$E(k_z) = \frac{\hbar c \sqrt{\pi^2/L_x^2 + \pi^2/L_y^2 + k_z^2}}{\sqrt{\epsilon_b + \frac{e^2 n(V) f(V)}{\epsilon_0 m_0 V} \times \frac{1}{(\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)}}} \quad \dots(2.6)$$

2.4.2 强耦合与激发强度的关系

我们通过功率依赖的荧光光谱研究激子极化激元与载流子浓度的关系。图 2.17(a) 所示的是单根纳米线的端面发光随泵浦功率的变化。在激光功率为 150 μW 以下时，激子极化激元的模式位置没有发生明显变化。然而当继续加大泵浦功率时，激子极化激元的振荡模式表现为一定程度的蓝移。随后我们对不同功率下的荧光谱进行多峰拟合，并给出 5 个激子极化激元模式（按能量由低到高标记为 i 到 $i+4$ 模式）在不同功率下的积分强度。如图 2.17(b) 所示，荧光强度 I_{em} 随激发功率 I_{ex} 的关系表示为

$$I_{em} = A I_{ex}^k \quad \dots(2.7)$$

这里的 A 是拟合常数， k 是增长系数。尽管激发功率很低，各个模式的发光强度随激发功率都表现为超线性增长，这表明了激子与激子极化激元之间的散射^[86]。当激子极化激元模式能量减小时，例如从 2.24 eV 到 2.15 eV， k 值从 2.205 增加

到 2.374。此时更低能量的激子极化激元发光强度增长越快，这是由于低能量位置处激子极化激元的光子比重增加^[121]。图 2.17(c)是 LPB 在低激发功率(40 μW)和高激发功率(600 μW)下的色散曲线。当激发功率较低时，LPB 的拟合结果 ΔE_{LT} 为 27 meV,相应的拉比劈裂为 345 meV;然而当功率增大到 600 μW 后, ΔE_{LT} 减小到 25 meV,这表明激子的振子强度减小,拉比劈裂也减小到 338 meV。耦合强度的减小可能是由于高载流子浓度下的相空间填充导致载流子的屏蔽效应,即饱和效应^[152]。

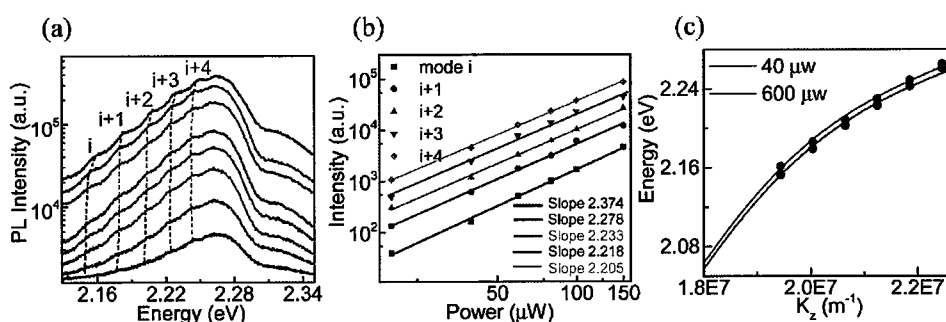


图 2.17 激子极化激元与激发强度的关系 (a) 单根纳米线在不同激发功率下端面发光强度和峰位的变化。(b) 各振荡模式的积分强度随激发功率的变化。(c) 当激发功率为 40 μW 和 600 μW 时拟合得到的 LPB 色散曲线。

Figure 2.17 Exciton polariton at different pump intensity (a)The edge emitted spectra profile of single nanowire at different excitation power. (b) Integrated intensity of different oscillating modes versus excitation power. (c) LPB dispersion at excitation power of 40 μW and 600 μW .

我们对比研究了相同激发条件下纳米线本征的荧光发光是否具有蓝移现象。图 2.18(a)为上图中纳米线端面荧光在 40 μW 和 600 μW 激发功率下的归一化发光谱,其强度在对数坐标下表示。图中各模式峰位在 600 μW 激发功率下均表现出明显蓝移,例如第 i+4 模式发生了 ~ 10 meV 的蓝移量。图 2.18(b)为纳米线在相同激发条件下原位激发,原位收集的归一化荧光谱。在 600 μW 激发功率下,荧光谱在短波区域略有所展宽,但荧光峰位仅发生微弱的蓝移,其蓝移量仅为 ~ 3 meV。由于 MAPbBr_3 钙钛矿在较高温度时由于晶格膨胀降低了 Pb-6s 和 Br-4p 反键态轨道的重叠,通过影响价带顶而发生带隙的蓝移^[153,154],此处的蓝移和展宽可能由于激光的热效应导致,但其蓝移量明显小于纳米线的端面模式。这也进一步印证了端面处极化激元模式的蓝移主要来源于激子与极化激元间的非线性相

互作用，而非带边蓝移的结果。

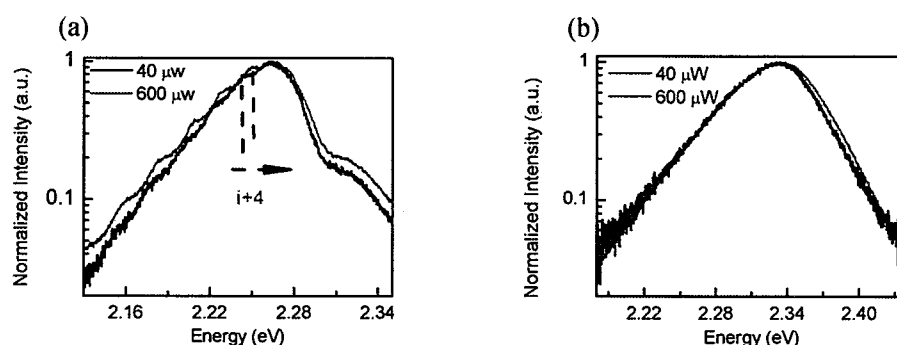


图 2.18 MAPbBr₃ 纳米线原位与端面发光的蓝移 (a) 不同激发功率下单根纳米线端面的归一化发射谱。(b) 不同激发功率下纳米线原位激发收集的归一化荧光谱。

Figure 2.18 Blueshift of localized and edge emitted spectra of MAPbBr₃ nanowire. Lasing behavior of MAPbBr₃ nanowires (a) Normalized emission spectra of nanowire edge at different pump density. (b) Normalized, localized PL spectra of nanowire at different pump density.

2.5 MAPbBr₃ 纳米线的激射性质

由于 MAPbBr₃ 具有较大的激子束缚能和激子比重，基于 MAPbBr₃ 的激光增益机制一直存在争议，例如电子-空穴等离子体^[32]或者局域激子^[76, 155]。考虑到 MAPbBr₃ 纳米线中存在强的激子-光子耦合，我们进一步探究 MAPbBr₃ 纳米线的激射是否处于激子与光子的强耦合区域。这里的泵浦源为 400 nm 的飞秒激光，它是由 Coherent 的 Astrella 再生放大器 (80 fs, 1 kHz) 产生的 800 nm 脉冲光经偏硼酸钡晶体倍频后得到。种子光为 Coherent 的 Vitara-s 振荡级激光 (35 fs, 80 MHz)。物镜更换为 50 倍短焦镜头 (N.A.=0.9)，其他光路等同于稳态荧光。

图 2.19(a) 是单根纳米线在不同泵浦功率密度下的发光谱。当泵浦密度在 3-15 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，发光谱表现为左右对称的自发辐射，其半高宽为 22 nm。图 2.19(b) 中相应的发光照片为整根纳米线的整体均匀发光。当功率密度增大到 15 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，在发光峰的右侧出现了尖锐的激光峰，其半高宽只有约 0.6 nm，同时其强度随激发功率密度快速增长。继续增大泵浦密度时光谱中的激光振荡模式占主导，对应图 2.19(b) 中的发光照片表现为纳米线两端明显的激光出射。图 2.19(c) 中发射谱的积分强度和激发功率密度呈典型的“S”曲线，在小于 15 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时发光强度线性增长，属于自发辐射；在 15-22 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 之间发光强度呈超线性增长，表明由自发辐射向受激辐射的转变；当功率密度大于 22.1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时又再次进入线性增

长区，此时发光为完全的激光行为。

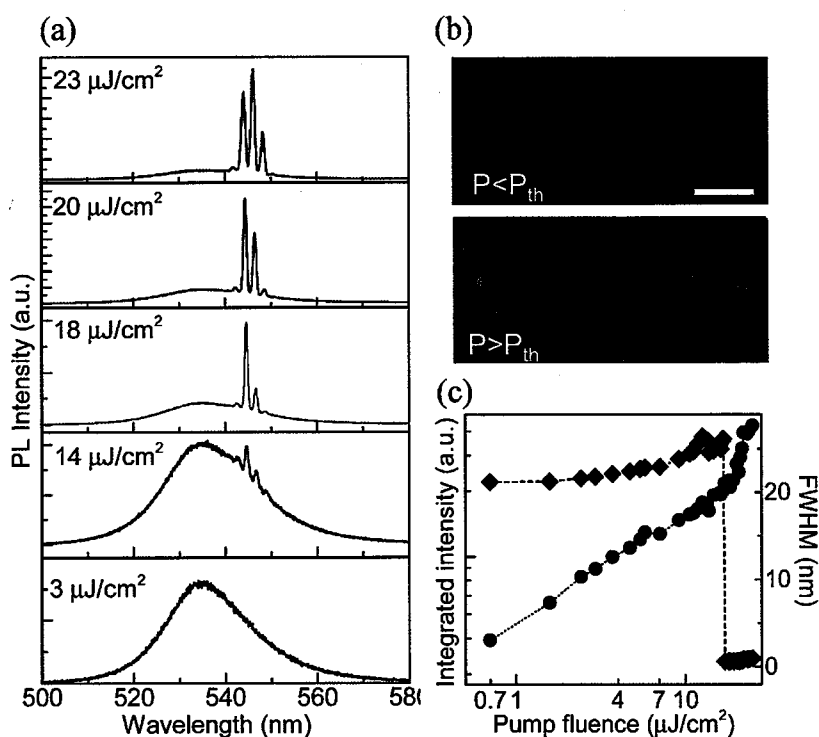


图 2.19 MAPbBr₃ 纳米线的激光发射行为 (a) 不同激发密度下的发射谱。(b) 激光阈值前后的发光照照片。比例尺为 2 μm。(c) 积分强度和发射峰线宽随功率密度的变化。

Figure 2.19 Lasing behavior of MAPbBr₃ nanowires (a) Emission spectra at different pump density. (b) Emission images below and above laser threshold. Scale bar is 2 μm. (c) Integrated intensity and linewidth of emission peak versus pump density.

自发辐射和受激辐射的偏振特征也有所不同。我们对纳米线在激射阈值前后的发光偏振进行了表征。图 2.20(a)为偏振测量的示意图，我们在原有的微区荧光光路光纤收集端前方放置一个偏振片，其偏振方向可转到不同的角度。通过改变偏振角度即可测得该偏振方向的光谱强度。图 2.20(b)为激射阈值前后发射光强度沿偏振角度的分布。在小于激射阈值时，自发辐射的偏振性很弱。纳米线轴向的偏振发光略有增强，这通常解释为纳米线与基底间介电函数的各向异性分布^[95]。当大于激射阈值后，激光峰位的偏振强度在垂直于纳米线方向处显著增强，这表明此时发出的激光为 TE 模式激光。

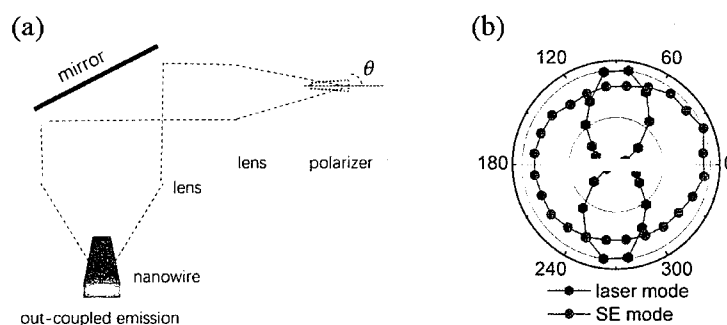


图 2.20 MAPbBr₃ 纳米线激光的偏振性能 (a) 偏振光路示意图。(b) 纳米线在激光阈值前后在不同偏振方向的强度分布。

Figure 2.20 Polarization of MAPbBr₃ nanowire laser (a) Optical schematic of polarization measurement. (b) Emission intensity of nanowire at different polarized angle below and above threshold.

我们对同一根纳米线测量了其在连续激光激发下的端面荧光和脉冲光激发时出射的激光。如图 2.21(a)，左侧为相应的端面荧光和激光光谱，端面荧光上的振荡模式对应于激子极化激元沿纳米线轴向的传播。激光峰位出现在高于激子极化激元弛豫发光的能量位置，这表明极化激元过早地退相干损耗，未能有效的向 LPB 弛豫^[125]。此时的激子已被解离成为电子和空穴等离子体，因此激光类型为光子模式激光。另一方面，极化激元激光峰位在阈值前后表现出连续的蓝移现象，这是由于激子极化激元或激子的多体相互作用导致的^[121, 156]。然而如图 2.21(b)所示，此时的激光峰位在大于 22.1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 后几乎不发生蓝移，这也进一步证实了 MAPbBr₃ 纳米线中的光子激光。

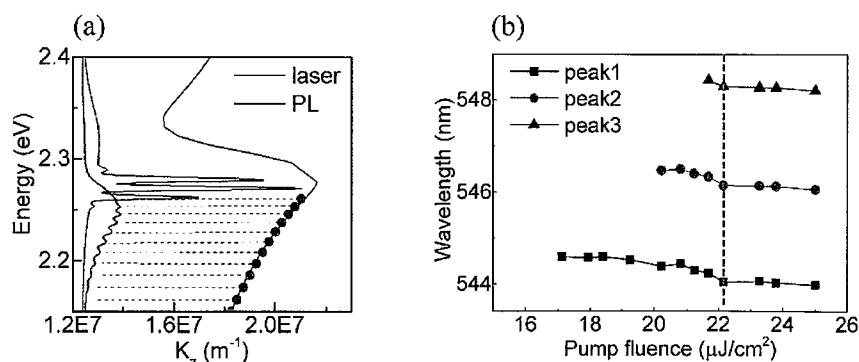


图 2.21 MAPbBr₃ 纳米线激射与激子极化激元发光的比较 (a) 同一根纳米线的端面发光谱与激光光谱的比较。(b) 激光模式峰位随功率密度的变化。

Figure 2.21 Comparison between MAPbBr₃ nanowire lasing and exciton polariton (a) The edge emitted spectra and lasing spectra of the same nanowire. (b) Laser mode peaks versus

pump density.

极化激元激光的产生不仅需要满足激子-光子的强耦合条件，还需要高效的向 LPB 基态弛豫的效率，这能有效减小极化激元激射所需的粒子数密度和阈值。“瓶颈效应”^[157]阻碍了钙钛矿纳米线中激子极化激元向 LPB 基态的弛豫。克服瓶颈效应包括减小光子与激子的失谐度以提高激子极化激元的激子比重^[158]；提高较高泵浦密度下激子极化激元之间的散射速率，当然这需要激子能更高效的转变为激子极化激元^[121]。

2.6 小结

我们在室温条件下观察到了有机-无机杂化钙钛矿 MAPbBr₃ 纳米线中的激子-光子强耦合，其拉比劈裂可到 390 meV。当减小纳米线尺寸时，激子极化激元表现出从“块体”区域到“微腔”区域的转变，耦合强度也显著增大。我们将其归因于有效模式体积减小时增强的电场强度和激子振子强度。钙钛矿纳米线中的大的耦合强度带来了一系列极化激元的效应，例如群折射率增大，这有利于构建慢光器件。目前 MAPbBr₃ 纳米线未能实现极化激元激光，这需要进一步提高激子极化激元的弛豫效率。这一发现表明钙钛矿材料在构建强的光与物质相互作用体系方面具有重要的应用价值。

第3章 全无机钙钛矿纳米线的激子极化激元和激射行为

3.1 研究背景

基于有机-无机杂化钙钛矿的低维光腔结构被广泛用来实现微纳激光和光波导器件,在上一章我们也观察到了有机-无机杂化钙钛矿纳米线中的激子-光子强耦合现象。然而有机-无机杂化钙钛矿的热稳定性差,容易被大气中的水分降解,从而限制了钙钛矿器件的实际应用。这主要源于钙钛矿结构 ABX_3 中的有机阳离子 A^+ 。通过对有机阳离子的替换可提高钙钛矿的环境稳定性。例如将 MA^+ 替换为较稳定的 FA^+ ^[159]; 另一种途径是将有机阳离子替换为无机金属离子,例如 Cs^+ , 同时保持了原有的三维钙钛矿结构^[160]。 $CsPbX_3$ 相对于有机-无机杂化钙钛矿更好的热稳定性和抗水解能力,同时保留了有机-无机杂化所具有的优异的光电性能。

基于全无机钙钛矿纳米线的光电器件被不断开发。在钙钛矿纳米线中,由于大的比表面积,离子交换效应相对于块体材料更为明显^[161, 162]。通过交换卤素离子可用于构建纳米线异质结和纳米线合金,应用于光电器件中的电荷转移,多色显示和光子回路等^[134]。Dou 等^[163]通过局域的阴离子交换反应构建了 $CsPbBr_3/CsPbCl_3$ 纳米线异质结。如图 3.1(a)所示,其发光性能表现为双色发光,同时两者发光边界明显。通过 SEM 能量色散 X 射线谱 (energy dispersion X-ray spectroscopy, EDS) 可以看出 Br^- 和 I^- 被很好地限制在异质结的两侧。在此基础上,还可以构建多色异质结例如三基色异质结,因而在全彩固态显示方面有应用价值。另一方面,钙钛矿纳米线表现出明显的光学各向异性。如图 3.1(b)所示, Gao 等^[164]发现 $CsPbBr_3$ 纳米线在厚度为 140 nm 时荧光线偏振度为 0.17,而当纳米线厚度减小到 40 nm 时偏振度快速提升到 0.78,这是由于主导的介电束缚效应导致的。Zhou 等^[165]构建了基于正交晶相的 $CsPbI_3$ 纳米线的偏振光探测器,它结合了晶格结构和纳米线自身的各向异性。图 3.1(c)表示该设备对线偏振光高度敏感,其对应的光电流各向异性比例达到了 2.68,这高于立方相的 $MAPbI_3$ 纳米线探测器^[166],其光电流偏振度仅为 1.3。Shoaiib 等^[167]在蓝宝石衬底上生长了数毫米的超长 $CsPbBr_3$ 单晶纳米线。如图 3.1(d)所示,它们表现出优异的发光和波导性能。基于这些纳米线的光电探测器响应度达到了 4400 A/W,响应速度为 252 μs 。其性能表现超越了先前报道的单晶钙钛矿微纳结构探测器。

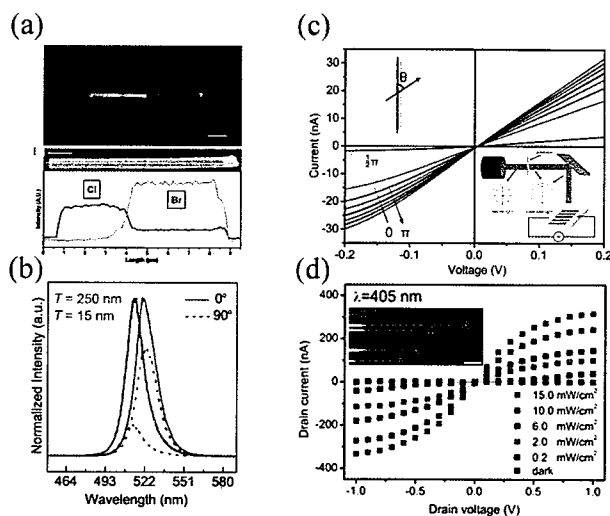


图 3.1 全无机钙钛矿纳米线的光波导及光电器件应用 (a) $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbCl}_3$ 纳米线异质结荧光照片 (上) 和 SEM 及卤素分布 (下) [163]。比例尺为 $3\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 。(b) CsPbBr_3 纳米线的高偏振度 [164]。(c) CsPbI_3 纳米线的偏振光探测器 [165]。(d) 超长 CsPbBr_3 纳米线光波导和光电探测器 [167]。比例尺为 $10\ \mu\text{m}$ 。

Figure 3.1 Optical waveguide and optoelectronic applications of all inorganic perovskite nanowires (a) PL image (upper), SEM and halide distribution profile (bottom) along the $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbCl}_3$ nanowire heterostructure. Scale bars are $3\ \mu\text{m}$ (upper) and $1\ \mu\text{m}$ (bottom). (b) High degree of polarization of CsPbBr_3 nanowire. [164] (c) Polarized light detection of CsPbI_3 nanowires. [165] (d) Ultra-long CsPbBr_3 nanowire waveguide and photodetector. [167] Scale bar, $10\ \mu\text{m}$.

类似于有机无机杂化钙钛矿,全无机钙钛矿纳米线根据卤素成分的不同可以对激光波长连续调节,如图 3.2(a)所示 [160]。相对于 MAPbCl_3 纳米线只能在低温下实现激射, CsPbCl_3 和 $\text{CsPb}(\text{Br}, \text{Cl})_3$ 纳米线可以在室温下实现蓝紫色的激光 [168]。这可能是由于 Cs^+ 的半径与钙钛矿结构更为匹配,因而缺陷少,更为稳定。综合有机-无机钙钛矿和全无机钙钛矿纳米线,如图 3.2(b)所示,激光发射波长可在 $420\ \text{nm}$ - $820\ \text{nm}$ 之间连续调节 [134]。

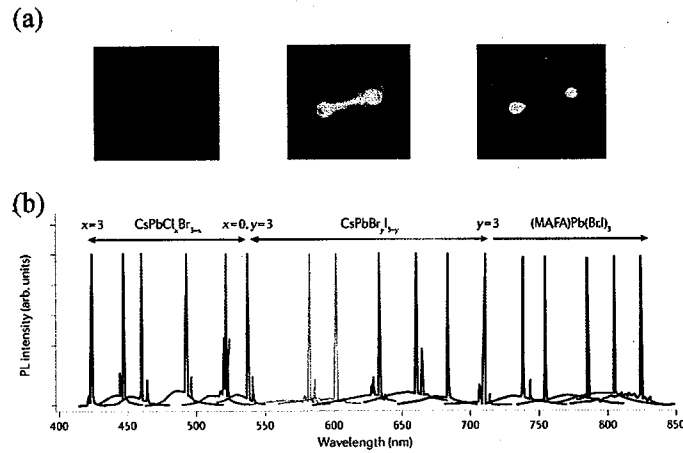


图 3.2 钙钛矿纳米线的可见光及近红外激光发射 (a) CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米线激光发射照片^[160]。(b) 有机无机杂化钙钛矿和全无机钙钛矿纳米线激光的发射波长范围^[134]。

Figure 3.2 Visible and near infrared light laser emission of perovskite nanowires (a) Optical images of CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanowire laser emission.^[160] (b) Laser emission wavelength of different perovskite nanowires including hybrid organic inorganic perovskites and all inorganic perovskites.^[134]

虽然 MAPbX_3 纳米线已经具备了优秀的激射性能，它们不能在长时间光泵浦下稳定工作。相对而言， FAPbX_3 和 CsPbX_3 的稳定性得到提高^[159, 160, 168]。如图 3.3 所示， CsPbX_3 纳米线在连续工作 8 小时后依然保持稳定的激光发射。这表明无机钙钛矿的光热稳定性相对于有机无机杂化钙钛矿大大提高，因而更具有实用价值。

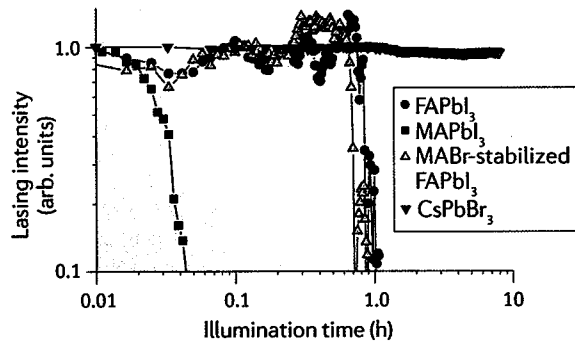


图 3.3 不同组分钙钛矿纳米线激射的稳定性表现^[134]

Figure 3.3 Lasing stability of perovskite nanowires with different chemical components^[134]

全无机钙钛矿纳米线激射的产生机制一直存在许多观点，包括电子空穴等离子体^[168, 169]，激子^[30]和激子极化激元^[40, 170]等。这些观点的重要判据来源于激光阈值时载流子浓度与莫特密度^[100]的比较，然而许多报道的数据各不相同，这可

能受不同样品的生长机制和晶格质量影响。我们已经在有机无机杂化钙钛矿中观察到了激子极化激元和大的拉比劈裂，而 CsPbX₃ 钙钛矿纳米线中的激子-光子强耦合则最早由 Park 等^[40]在激光光谱上提出。如图 3.4(a)所示，他们发现激光模式间隔随着能量升高而减小，而这不能用传统的光子模式的 F-P 振荡来解释。考虑到 CsPbBr₃ 的激子束缚能 (35-40 meV) 大于室温热动能^[69,171]，同时具有大的振子强度^[70]，他们推断 CsPbBr₃ 纳米线中存在激子与光子的强耦合。在增大激发密度时，激光模式发生蓝移，他们将其解释为高粒子浓度下载流子屏蔽引起的振子强度的降低。随后 Evans 等^[170]在液氮温度下观察到了 CsPbBr₃ 纳米线的连续光泵浦激光，如图 3.4(b)所示。他们将这种激光模式解释为图 3.4(c)所示的激子极化激元在 LPB 瓶颈区的激射，其拉比劈裂约为 200 meV。

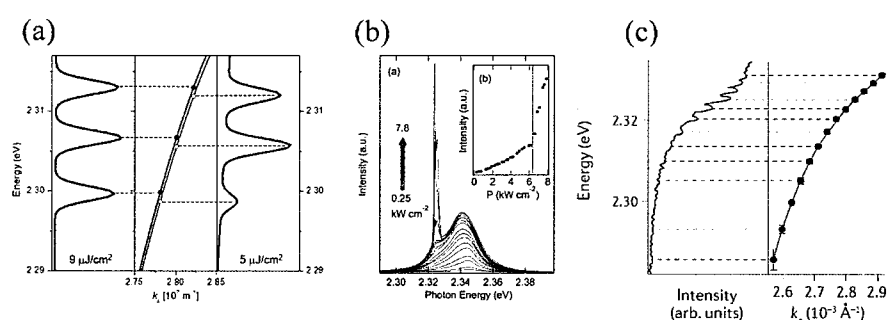


图 3.4 全无机钙钛矿纳米线的强耦合激光模式 (a) CsPbBr₃ 纳米线激光峰位的非均匀能量间隔和蓝移现象^[40]。(b) CsPbBr₃ 纳米线在液氮温度下的连续光泵浦激光^[170]。(c) 激光模式对应于激子极化激元在 LPB 上的分布^[170]。

Figure 3.4 All inorganic perovskite nanowire laser at strong coupling region (a) Uneven lasing mode spacing and blueshift of CsPbBr₃ nanowire.^[40] (b) Continues wave pumped lasing at liquid nitrogen temperature. (c) Alignment of lasing modes to LPB of exciton polariton.^[170]

极化激元激光的重要判据是体系中的双阈值激射特征，即低阈值下的激子极化激元激光，此时不需要粒子数反转；和高功率密度下的光子模式激光，此时体系进入弱耦合区域，激光出现在光腔模式上^[121]。Su 等^[118]首次在图 3.5(a)所示的 CsPbCl₃ 的 DBR 平板微腔中观察到了室温下的极化激元凝聚。借助角分辨装置，激子极化激元的色散和粒子分布可以直接成像观察。如图 3.5(b, c)所示，随着激发密度的增大，激子极化激元逐渐向 LPB 底部集中，最终发生 LPB 基态位置的凝聚现象。他们随后在正失谐位置处得到了激射的“双阈值”特征，因而确凿地证明了该体系的极化激元激光。

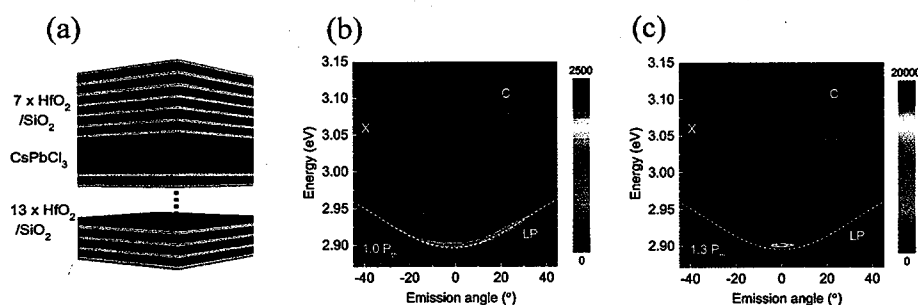


图 3.5 CsPbCl₃ 微米片在 DBR 微腔中的激子极化激元凝聚^[118] (a) 光腔结构。(b) 低于阈值时 LPB 上激子极化激元的分布。(c) 达到阈值后激子极化激元向 LPB 底部聚集并达到凝聚。

Figure 3.5 Exciton polariton condensation of CsPbCl₃ nanoplates inside DBR cavity^[118] (a) Cavity structure. (b) Exciton polariton distribution of LPB below threshold. (c) Exciton polariton concentration and the final condensation at bottom of LPB above threshold.

在本章节中，我们研究全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米线的激子-光子强耦合和激射行为。借助于空间分辨荧光和模型计算，我们得到了激子极化激元的色散和拉比劈裂。随后我们改变纳米线尺寸，研究尺寸依赖的激子-光子强耦合和激射，并探讨了强耦合作用对激射阈值等特征的影响。本章内容安排如下：CsPbBr₃ 纳米线的 CVD 生长和基本性质表征；空间选区荧光和纳米线的波导传输性质研究；激子极化激元色散和拉比劈裂的确立，同时考察强耦合特征与样品尺寸，温度等条件的关系；激光模式的产生以及激光参数与强耦合特征之间的关系研究。

3.2 样品制备与基本性质表征

3.2.1 CVD 制备 CsPbBr₃ 纳米线

CVD 是一种气相的化学反应途径，通常用于沉积生长薄膜材料，高质量单晶材料等。实验用 CVD 装置如图 3.6 所示，该装置可实现对加热温度，气体流量和压强的精确控制。上游气体 (N₂, H₂, Ar 等) 可通过气体质量流量计对其通量调节；反应物粉末和沉积基底放置于两端密封的石英管中，并位于单温区管式炉 (Lindberg/Blue M TF55035C-1) 的加热区。真空规用于显示石英管内气压，同时与电磁阀联用控制管内气压。最后下游气体通过机械泵抽运出去并使得气体保持流动。

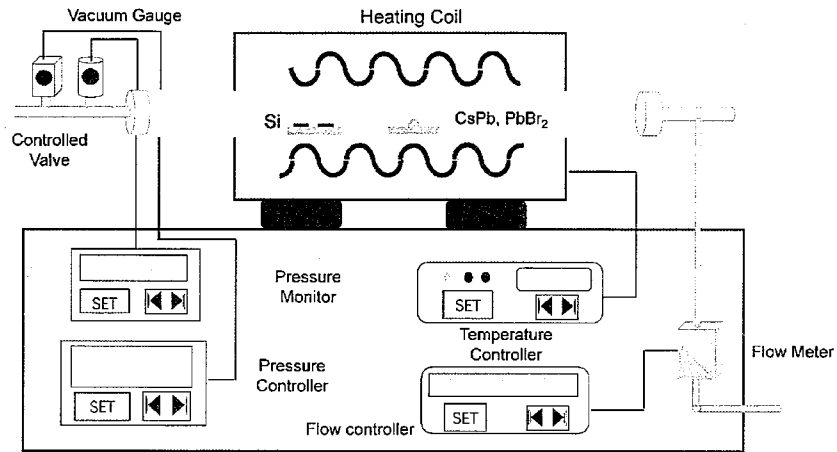


图 3.6 实验用 CVD 装置示意图

Figure 3.6 Schematic of experimental used CVD equipment

制备样品所需的 PbBr_2 粉末 (99.999%) 和 CsBr 粉末 (99.999%) 从 Sigma Aldrich 购买。11 mg PbBr_2 和 6.4 mg CsBr 放置于石英舟中，并送至管式炉中石英管加热区。硅衬底放置于生长源下游 12 cm 处。在沉积之前，石英管内压强首先降到 10^{-4} Torr，然后通入 30 sccm 的 N_2 并维持气压在 100 Torr。加热区温度在 30 min 内由室温升至 575°C 并维持 10 min 的生长时间。最后将管式炉温度降到室温，取出硅基底。

3.2.2 样品形貌表征

大范围的 SEM 和光学照片如图 3.7(a, b) 所示。硅基底的 CsPbBr_3 形态包括微纳米线，微米片和单晶块体。图 3.7(c, d) 为统计的纳米线的尺寸，其中纳米线长度多为 $4.4\text{-}31.7\ \mu\text{m}$ ，而宽度分布于 $160\ \text{nm}$ 到 $3.4\ \mu\text{m}$ 。这使得 CsPbBr_3 纳米线具有侧向的光学限制，构建了轴向的 F-P 光腔。

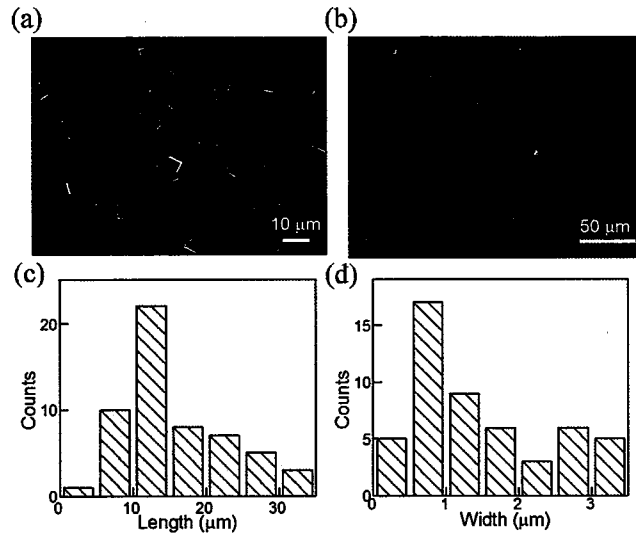


图 3.7 CsPbBr₃ 基本形貌特征 (a) 大范围的 SEM 照片。(b) 光学照片。(c) 纳米线长度的统计。(d) 纳米线宽度的统计。

Figure 3.7 Morphology of CsPbBr₃ (a) SEM image of large area. (b) Optical image. (c) Statistical distribution of nanowire length. (d) Statistical distribution of nanowire length.

图 3.8 为不同大小的纳米线 SEM 照片，纳米线具有明显的沿轴向的棱角，其截面均为三角形。

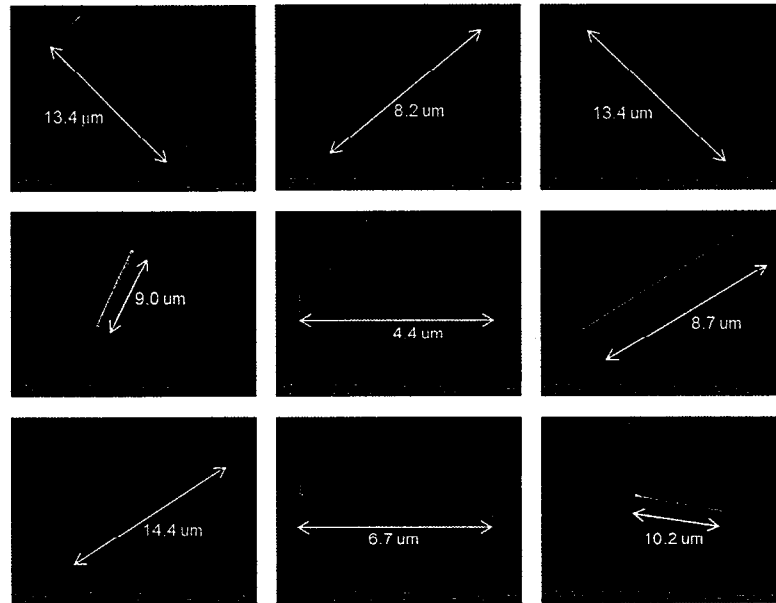


图 3.8 不同尺寸 CsPbBr₃ 纳米线的 SEM 照片

Figure 3.8 SEM images of different size of CsPbBr₃ nanowires

为进一步确定纳米线截面的高度，我们对部分纳米线进行 AFM 表征。图 3.9 中的曲线为虚线处的高度信息。不同纳米线的厚度显示其宽度和高度的比值均在

2.4 附近。同时 AFM 照片显示样品表面极为平滑，其粗糙度小于 1 nm。

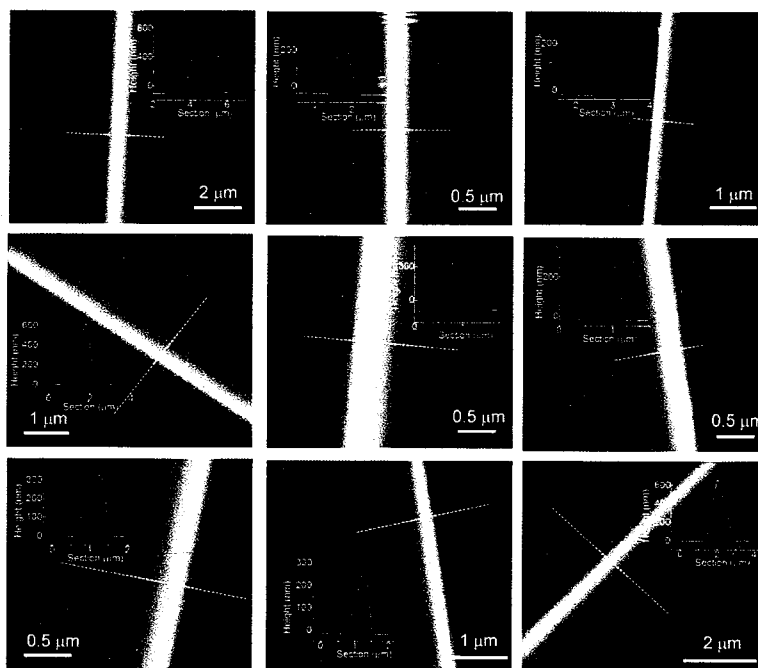


图 3.9 CsPbBr₃ 纳米线的 AFM 照片及截面高度。

Figure 3.9 AFM images and height profile of CsPbBr₃ nanowires

图 3.10 为 CsPbBr₃ 纳米线的 XRD 和 EDS 谱。XRD 衍射峰对应于 CsPbBr₃ 的立方相结构，这是高温下的稳定相^[172]。除特征峰位外，没有其他前驱体杂质 PbBr₂, CsBr 的峰位。EDS 谱显示 Cs, Pb, Br 的比例为 0.91:1.0:3.18, 接近于 CsPbBr₃ 中相应原子的比例。

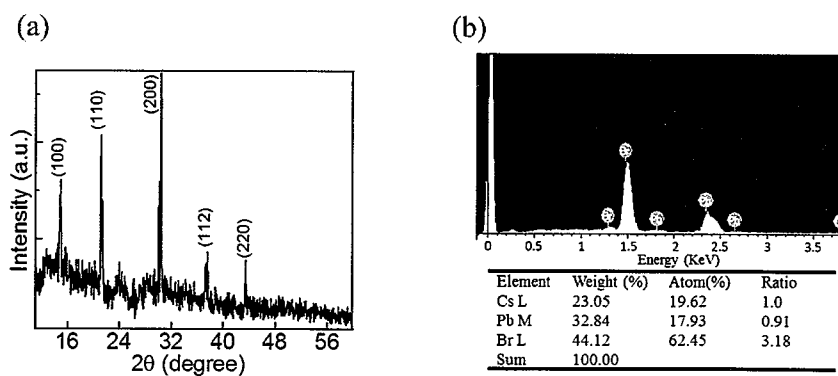


图 3.10 CsPbBr₃ 纳米线的晶格结构和元素组成 (a) CsPbBr₃ 纳米线的 XRD。 (b) CsPbBr₃ 的 EDS 谱。

Figure 3.10 Crystal structure and component elements of CsPbBr₃ nanowires. (a) XRD of CsPbBr₃ nanowires. (b) EDS of CsPbBr₃.

3.2.3 CsPbBr₃ 纳米线的光学性质

图 3.11 为 CsPbBr₃ 纳米线的荧光谱和吸收谱。吸收边位于 527 nm (2.35 eV)，对应于其光学带隙。荧光发射峰位于 531 nm (2.34 eV)，半高宽为 15 nm (66 meV)。这一数值小于 CsPbBr₃ 量子点 (12-42 nm)^[69] 和溶液法制备的 CsPbBr₃ 纳米线^[168] 的半高宽，表明此处制备的钙钛矿纳米线具有高的结晶质量和优异的发光性质。

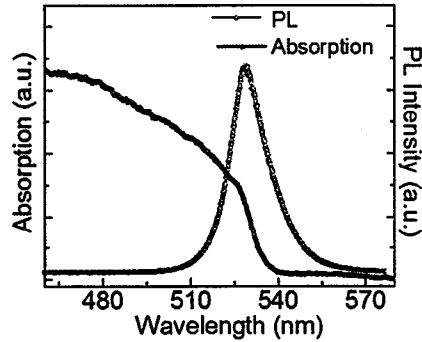


图 3.11 CsPbBr₃ 纳米线的吸收和荧光谱

Figure 3.11 PL and absorption spectra of CsPbBr₃ nanowire

为进一步确定 CsPbBr₃ 纳米线的激子束缚能，我们测量了相同激发功率下单一纳米线的变温荧光谱。使用的激发源为 405 nm 连续激光，温度范围为 178 K 到室温。同样利用式 (2.1)，我们可以通过温度和相应的荧光积分强度确定其激子束缚能。图 3.12 中的黑点为实验数据点，实线为拟合得到的积分强度 $I(T)$ 与温度倒数 $1/T$ 的关系。结果显示激子束缚能为 40 ± 5 meV，这一结果大于室温热动能 (26 meV)，表明激子在室温下稳定存在。

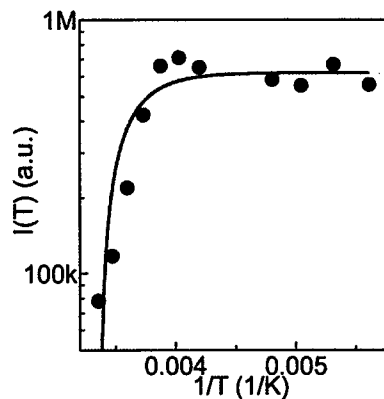


图 3.12 CsPbBr₃ 纳米线荧光强度与温度倒数的关系

Figure 3.12 PL intensity of CsPbBr₃ nanowire versus the reciprocal of temperature

3.3 CsPbBr₃ 纳米线的光波导性能

我们对 CsPbBr₃ 纳米线进行了空间分辨荧光的测量。如图 3.13(a)所示, 荧光在纳米线轴向来回传播并最终在纳米线两端发射。如图 3.13(b)所示, 当纳米线的上端(红色圆圈)被激发时, 纳米线自身充当了光腔, 使得荧光信号不断地在腔的端面之间振荡并最终在端面上泄漏出来。单独收集纳米线另一端的发光(绿色圆圈), 其发光谱为图 3.13(c)。相对于钙钛矿本征的光谱, 波导的光谱呈现明显的左右不对称和发光峰的红移, 这可以理解为钙钛矿纳米线对高能光子的再吸收^[144]。同时长波区域出现一系列振荡模式, 我们可以将其进行多峰的洛伦兹拟合, 从中可以得到每个干涉模式的半高宽和峰位。

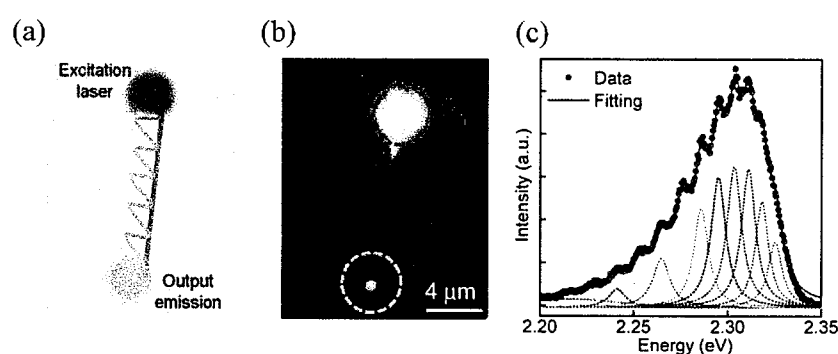


图 3.13 CsPbBr₃ 纳米线的空间分辨荧光 (a) 测试示意图。(b) CsPbBr₃ 纳米线的荧光波导发射。(c) 端面发光谱和洛伦兹多峰拟合。

Figure 3.13 Spatially resolved PL of CsPbBr₃ nanowires (a) Schematic of measurement. (b) Waveguide PL emission of CsPbBr₃ nanowire. (c) Edge emitted spectra and Lorentz multicurve fitting.

我们对同一根纳米线改变激发位置, 如图 3.14(a)所示。保持收集位置不变, 激发位置从纳米线上端向下移动, 即从 P₀ 到 P₃。相对于 P₃ 处的原位荧光光谱, 图 3.14(b)所示的 P₁ 和 P₂ 处波导光谱高能部分被压制, 峰位红移, 同时振荡模式只在长波位置出现 (>530 nm)。从 530-554 nm 处振荡模式的波长位置和半高宽可得到其品质因子为 185-365。图 3.14(c)为纳米线不同发光能量处的传输损耗图。随着传播能量的降低(波长的增加), 荧光损耗从 530 nm 处的指数式衰减转变为 535 nm 处的线性衰减, 最后在 550 nm 处几乎不发生衰减。这表明重吸收效应在长波长处得到显著抑制, 因而波导性能提高^[85]。

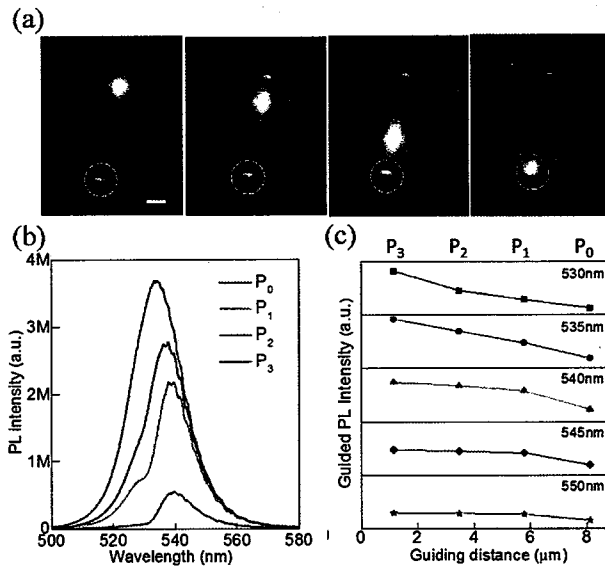


图 3.14 CsPbBr₃ 纳米线的波导传输性能 (a) CsPbBr₃ 纳米线固定收集位置，激发位置由 P₁ 移动到 P₃。比例尺为 2 μm。(b) 不同位置激发时端面的发光谱。(c) 不同波长处波导的损耗。

Figure 3.14 Waveguide properties of CsPbBr₃ nanowires (a) Light collection at one end of CsPbBr₃ nanowire and changing the excitation position from P₁ to P₃. Scale bar is 2 μm. (b) Emission spectra from wire edge while changing the excitation position from P₁ to P₃. (c) Waveguide loss of different wavelength.

为确定长波区域的振荡模式，我们比较了不同长度纳米线的端面波导光谱，研究振荡模式分布与腔长的关系。如图 3.15(a)所示，随着纳米线长度的增加，波导荧光中的振荡模式数目增多。不同能量处的模式间隔与腔长的倒数 $1/L$ 成正比关系，这确认了纳米线波导的振荡为 F-P 模式。我们注意到这一系列的 F-P 模式振荡随着波长的减小而减小，例如图 3.15(b)中当波长从 565 nm 降至 533 nm 时，模式间隔由 2.83 nm 降至 1.56 nm。这一模式变化不符合经典的光腔 F-P 模式振荡，由式 (2.2) 可知，这意味着短波处群折射率的提高；同时这也表明 CsPbBr₃ 纳米线中存在光与物质的强相互作用^[86]。

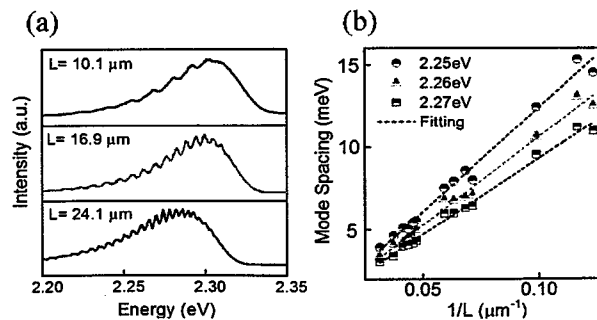


图 3.15 纳米线 F-P 模式振荡的鉴定 (a) 不同长度纳米线的波导光谱。(b) 振荡模式间隔与纳米线长度倒数成线性关系。

Figure 3.15 The identification of F-P mode oscillation in nanowires (a) Edge emitted spectra of different length of nanowires (b) Linear relation between oscillating mode spacing and reciprocal of nanowire length.

3.4 CsPbBr₃ 纳米线的激子极化激元调控

3.4.1 强耦合的尺寸依赖效应

图 3.16(a-d)为不同纳米线尺寸的端面波导光谱。从左到右，纳米线的长度依次为 11.01, 14.02, 16.41, 20.77 μm ；相应的宽度为 3.31, 1.99, 1.19, 0.78 μm 。随着纳米线的长度增加，F-P 模式振荡变得更为密集。另外我们注意到不同纳米线的端面发光谱的主峰位置也有所不同，这反映了不同纳米线中激子极化激元的弛豫效率各不相同^[173]。

我们采用类似于 MAPbBr₃ 纳米线中的处理方法，将各纳米线端面发光谱相邻振荡模式按 π/L 在波矢坐标等间隔展开，仍采用双耦合谐振子模型（式 1.51）拟合激子与光子强耦合的色散曲线。拟合参数为背景介电常数 $\epsilon_b = 4.3$ ^[174]，激子横向共振能量 $\hbar\omega_T = 2.36 \text{ eV}$ ^[170]，展宽项 $\hbar\gamma = 65 \text{ meV}$ 。不同纳米线的激子极化激元色散只通过调整激子纵向共振能量 $\hbar\omega_L$ 来进行拟合。拟合结果如图 3.16(e-h)所示，其拉比劈裂从 401 meV 增大到 656 meV。这一数值远大于许多无机半导体材料，例如 CdS 和 ZnO^[13]，也大于先前报道的 DBR 平板腔中的 CsPbCl₃ (265 meV)^[118]。表格 3.1 为 CsPbBr₃ 与传统无机半导体 ZnO, CdS 在不同尺寸下振子强度的比较，CsPbBr₃ 在相同维度下具有更大的振子强度，因而拉比劈裂更大。我们注意到从图 3.16(e)到图 3.16(h)，虽然纳米线的长度增加，但几何体积却从 24.96 μm^3 减小到 2.59 μm^3 。考虑到拉比劈裂从 401 meV 增大到 656 meV，这表明纳米线的光腔体积影响拉比劈裂的大小。

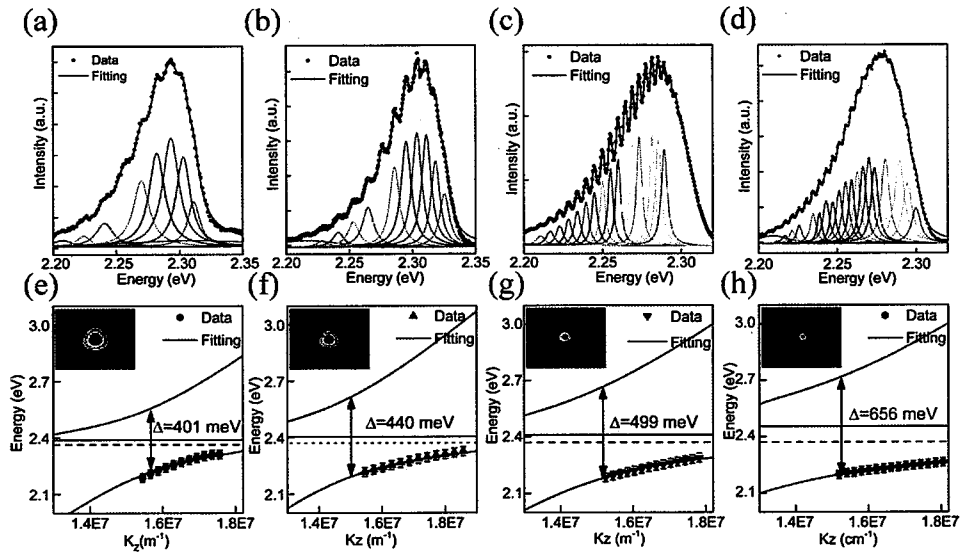


图 3.16 CsPbBr₃ 线的拉比劈裂随样品尺寸的变化由 (a) 到 (d), 随着纳米线长度增加, 端面波导光谱的振荡模式数增多。(e) 到 (f) 为相应的激子极化激元色散和拉比劈裂。内嵌图为相应纳米线截面的光场分布。

Figure 3.16 Rabi splitting of CsPbBr₃ nanowires versus nanowire size From(a) to (d), the number of oscillating modes from edge emitted spectra increases as the length of nanowire growing. The corresponding exciton polariton dispersion and fitted Rabi splitting are shown in figure(e-f). The insets are optical field distribution of each nanowire's cross section.

表 3.1 不同半导体材料的振子强度

Table 3.1 Oscillator strength of different semiconductor materials

Materials	Morphology	Oscillator strength	Lateral dimension, nm	Ref.
ZnO	bulk	2.6×10^{-3} , 5.2×10^{-3}	7×10^2	[175]
	nanofiber	17.21	4	[176]
CdS	bulk	2.56×10^{-3}	1.5×10^6	[177]
	nanocluster	0.1472	1.28	[178]
CsPbBr ₃	nanoplatelet	1.18×10^4	14.8-20.2	[70]

为阐明纳米线尺寸在强耦合中所起的作用, 我们对不同尺寸的纳米线进行了本征值电场模拟。我们计算 SiO₂ 基底上 CsPbBr₃ 纳米线的三角形截面处的光场分布。计算波长为 540 nm, 网格精度设为 10 nm, 折射率设为 2.3^[40], 同时在距离纳米线三倍波长处设置完全匹配层边界条件。纳米线截面的宽度由实际测量值决定, 高度则由 AFM 得到的比例关系确定。类似于 MAPbBr₃ 纳米线的截面场分

布, CsPbBr₃ 纳米线截面处的波导模式也均为以 TE 模式为主的混合模式。图 3.16(e-h)右上角所示的是相应纳米线截面处在 540 nm 处基模的光场分布 $|E|^2$, 这里的光场绝大部分被限制在纳米线中。当截面积越小时光场的空间限制越明显, 相应的有效模式体积越小。然而当截面积进一步减小到 $0.04 \mu\text{m}^2$ 时, 如图 3.17 所示, 光场倾向于向外界泄漏, 反而不利于实现光的空间限域和强耦合的建立^[87]。

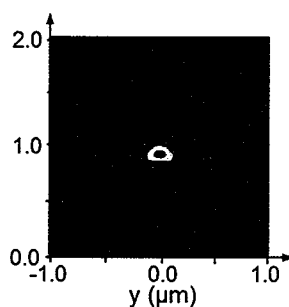


图 3.17 小截面尺寸时 CsPbBr₃ 纳米线截面的光场分布

Figure 3.17 Optical field distribution of cross section of small lateral sized CsPbBr₃ nanowire

图 3.18(a)为有限元计算得到的图 3.16 中不同纳米线对应的群折射率。当拉比劈裂为 401 meV 时,群折射率从远离激子共振区的 3 迅速增大到靠近共振区的 15; 而对于拉比劈裂为 656 meV 的纳米线, 群折射率更达到了 21。在激子极化激元的色散曲线上反映为 LPB 靠近激子共振能量处曲率增大。我们随后总结了不同尺寸纳米线的耦合强度 g , 拉比劈裂与有效模式体积的关系。这些纳米线长度从 $2.45 \mu\text{m}$ 到 $21 \mu\text{m}$, 宽度从 160 nm 到最大 $3.5 \mu\text{m}$ 。如图 3.18(b)所示, 当有效模式体积大于 $10 \mu\text{m}^3$ 时, 拉比劈裂和振子强度随有效模式体积减小仅略有增长。然而当有效模式体积进一步减小时, 拉比劈裂和振子强度快速增大到先前数值的 2.4 倍, 这进一步佐证了尺寸依赖的强耦合特征。这一关系可通过式 (1.52) 和 (1.54) 拟合, 其中单位体积振子数的计算考虑此处 CsPbBr₃ 纳米线为立方晶相, 晶格常数为 5.874 \AA ^[40]。此时对应的总振子强度 $n(V) \times f(V)$ 为 1.4915×10^{10} , 由于几何体积减小对应的总振子数减少, 这表明振子强度 $f(V)$ 随振子数的减少而显著增大。

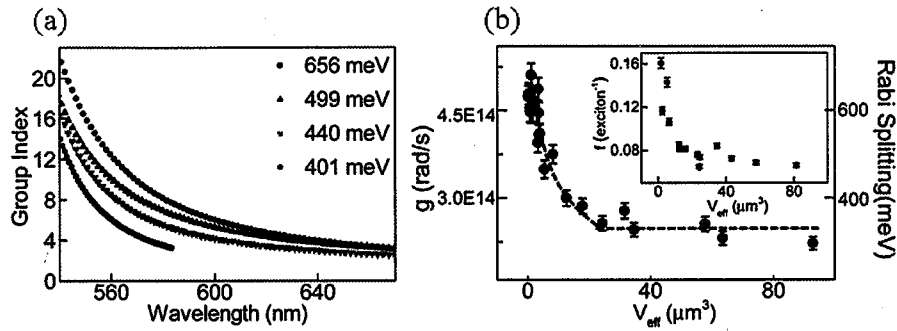


图 3.18 不同 CsPbBr₃ 纳米线的群折射率和拉比劈裂 (a) 不同拉比劈裂的纳米线的群折射率随波长变化趋势。(b) 拉比劈裂, 耦合强度与有效模式体积的关系。内嵌图为振子强度随有效模式体积的变化。

Figure 3.18 Group refractive index and Rabi splitting of different CsPbBr₃ nanowires (a) Group refractive index versus wavelength of nanowires with different Rabi splitting. (b) Rabi splitting, coupling strength versus effective mode volume. Inset is the oscillator strength versus effective mode volume.

我们分析 CsPbBr₃ 纳米线中增强的激子与光子强相互作用。首先有效模式体积减小增大了局域的电场强度, 直接导致耦合强度的提高; 另一方面, 考虑到 CsPbBr₃ 中由 Cs⁺和[PbBr₆]⁴⁻构成的高度有序的晶格排布^[69], 纳米晶体中激子波函数的相干性叠加几率得到提高, 直到激子之间的散射抑制这一过程^[91]。当晶体的维度接近光波长尺度时, 多个振子可以被同一光学模式耦合, 从而相干性叠加成为一个大的偶极子。这一现象已经在许多低维结构的无机半导体材料^[87, 179, 180]中发现。对照 MAPbBr₃ 纳米线的强耦合特征, CsPbBr₃ 纳米线的拉比劈裂明显大于相同模式体积下 MAPbBr₃ 纳米线的相关数值。通过比较这两者的振子强度可以看到 MAPbBr₃ 纳米线的振子强度明显大于 CsPbBr₃ 纳米线, 其在“块体”区域的数值 0.067 也大于 MAPbBr₃ 纳米线。由于振子强度的数值正比于激子的辐射速率, 因而 CsPbBr₃ 纳米线所具有的更高的振子强度乃至拉比劈裂可能来源于其激子具有更高的辐射速率。

3.4.2 不同温度下的强耦合特征

我们对不同温度下的纳米线端面波导光谱进行了测量, 温度范围从 130 K 到 293 K。如图 3.19(a)所示, 随着温度升高, 波导光谱的线宽增大, 峰位出现红移; 然而本征的荧光峰位表现为蓝移。激子的阻尼系数和横向共振频率由激子吸收峰的线宽和激子能量决定, 这些参数随温度变化而不断改变^[30]。我们根据这些温度

依赖的参数拟合了不同温度下的激子极化激元的 LPB 色散曲线，如图 3.19(b)所示。我们发现拉比劈裂随着温度升高而显著增大，其数值从 170 K 下的 406 meV 提高到 293 K 时的 496 meV。因此纳米线的拉比劈裂随温度会发生变化，相关原因还需要进一步研究。

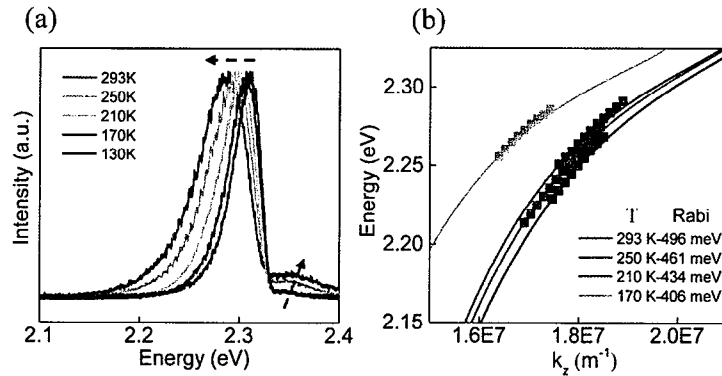


图 3.19 CsPbBr₃ 纳米线激子极化激元随温度的变化 (a) 不同温度下端面波导的发光谱。(b) 不同温度下拟合得到的 LPB 色散曲线。

Figure 3.19 Exciton polariton of CsPbBr₃ nanowires at different temperatures (a) Edge emitted spectra at different temperatures. (b) Fitted LPB dispersion at different temperatures.

3.5 CsPbBr₃ 纳米线激射的强耦合机制

3.5.1 CsPbBr₃ 纳米线激光的发射特征

图 3.20(a)为 12.4 μm 长的 CsPbBr₃ 纳米线在不同功率密度 400 nm 飞秒光激发下的发射谱。在激发密度为较低的 3 μJ/cm² 时，光谱整体表现为左右对称的自发辐射，峰位在 525 nm。当激发密度在 6-8 μJ/cm² 时，在发射谱的右侧出现了一系列尖锐的激光模式，这对应于激子极化激元在 LPB 瓶颈区的位置。当功率密度达到 10 μJ/cm² 时，激光模式成为主导，模式半高宽仅为 0.4 nm。图 3.20(b)是纳米线的光学照片和在阈值前后的发光图像。相对于阈值前纳米线的均匀发光，阈值后的发光集中于纳米线的两端，同时两端的发光出现了一系列干涉条纹，这表明阈值后的发光为沿纳米线轴向发射的具有空间相干性的光。图 3.20(c)表示的是对数坐标下发射强度和半高宽随激发密度的变化关系。发光强度整体表现为典型的“S”增长曲线，表明了发光强度在阈值 (8 μJ/cm²) 后的超线性增长^[29, 181]。半高宽在阈值后由 20 nm 急剧下降到 0.4 nm，这表明了时间相干性的提高。同时我们注意到半高宽在阈值前有连续而缓慢的增长趋势，这可以理解为激子极化激

元与激子的相互作用^[118]。

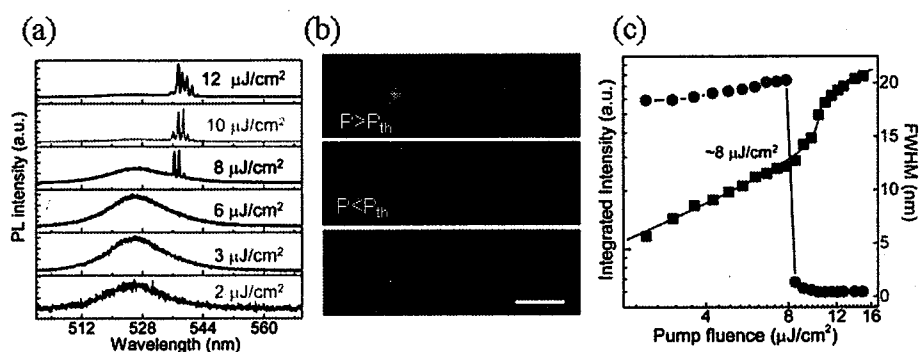


图 3.20 CsPbBr₃ 纳米线激光的发射特征 (a) 发光谱随激发密度的变化。(b) 阈值前后发光的光学照片,比例尺为 5 μm 。(c) 阈值前后积分强度和发光峰线宽的变化。

Figure 3.20 Emission properties of CsPbBr₃ nanowire laser (a) Emission spectra versus excitation density. (b) Optical images below and above laser threshold, scale bar is 5 μm . (c) Integrated intensity and linewidth below and above laser threshold.

3.5.2 拉比劈裂调控的极化激元激光

极化激元激光由于不需要粒子数反转而具有远低于光子激光的阈值。在上一章的 MAPbBr₃ 纳米线中,我们将观察到的激光解释为光子模式激光。考虑到 MAPbBr₃ 纳米线的拉比劈裂明显小于此处 CsPbBr₃ 纳米线的相应数值,我们对不同拉比劈裂的 CsPbBr₃ 纳米线的激光发射行为进行了比较研究。图 3.21(a-c)为不同拉比劈裂下 CsPbBr₃ 纳米线的端面波导发光(红线)与激射光谱的比较,其拉比劈裂依次为 357, 434, 554 meV。从图中可以看到三根纳米线的激光模式与端面波导干涉峰间的相对位置各不相同。在拉比劈裂为 357 meV 时,激光模式位于波导模式位置的左侧,这一现象类似于 MAPbBr₃ 纳米线中激光峰的相对位置。当拉比劈裂增大到 434 meV 时,激光模式接近波导模式主峰位置。最后在拉比劈裂达到 554 meV 时,激光模式略微向波导模式主峰的右侧移动。另外我们注意到在拉比劈裂增大时,激光模式峰的间距更接近波导模式的间距,间接证明了大的拉比劈裂下激射更倾向于在激子极化激元模式上出现。随着拉比劈裂的增大,激光模式的整体发生红移,这意味着激子极化激元在 LPB 的弛豫效率得到提高,使得“瓶颈区”的位置不断向低能量位置处靠拢^[13, 121]。我们总结了 CsPbBr₃ 纳米线的激射阈值和拉比劈裂的关系。由图 3.21(d)可以看到,激射阈值在拉比劈裂大于 400 meV 后有了明显的下降。其中拉比劈裂为 550 meV 时的激射阈值相对于拉比劈裂为 350 meV 时的阈值减小到接近一个量级。激射阈值的变化也从另一

方面证明了大的拉比劈裂下的极化激元激光，而在拉比劈裂较小时（小于 400 meV）仍为普通的光子模式激光。

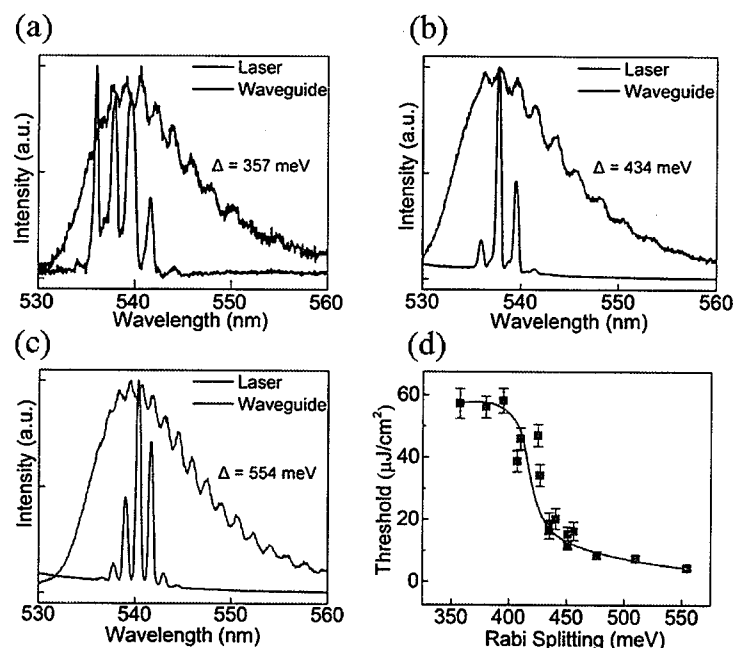


图 3.21 不同拉比劈裂下纳米线的激射行为 (a) 到 (c) 为拉比劈裂逐渐增大时的激射光谱和相对应的端面波导光谱。(d) 随着拉比劈裂的增大，激射的阈值显著减小。

Figure 3.21 Lasing behaviors of nanowires with different Rabi splitting (a-c) Lasing spectra and corresponding edge emitted spectra of different Rabi splitting. (d) Lasing threshold decreases significantly with the increase of Rabi splitting.

我们也对图 3.22(a)中所示纳米线的激光峰位随功率密度的变化进行了研究。两个不同拉比劈裂下的特定激光模式位置随功率密度增加均表现为蓝移。这不同于通常的激光振荡，其发射峰位向增益最大位置处移动^[120]。此处的蓝移表明了激子极化激元在 LPB 弛豫过程中与激子和激子极化激元之间发生的散射过程^[118]。图 3.22(b)显示拉比劈裂较小的纳米线激光模式具有更大的蓝移，考虑到该纳米线的激光模式能量更高，光子与激子的失谐度更小，这是由于激子极化激元较高的激子比重引起的^[182]。

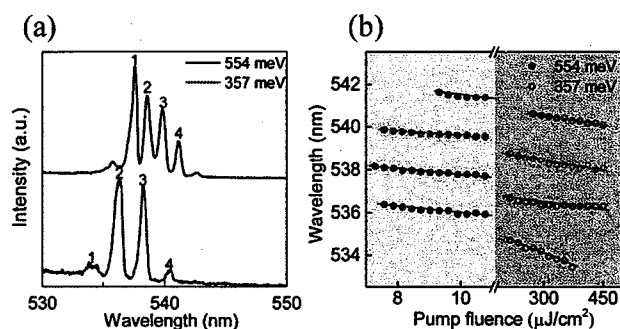


图 3.22 不同拉比劈裂下激光发射峰位的蓝移现象 (a) 不同拉比劈裂下激光峰产生的位置。(b) 不同拉比劈裂下激光峰位随功率密度增大的蓝移现象。

Figure 3.22 Blueshift of laser peaks at different Rabi splitting (a) Lasing peaks of nanowires with two different Rabi splitting. (b) Blueshift of laser peaks with two different Rabi splitting under the increasing pump density.

3.6 小结

我们通过 CVD 方法制备得到了高质量的具有三角形截面的 CsPbBr₃ 纳米线。通过选区荧光和分析, 我们观察到了 CsPbBr₃ 中 F-P 模式的激子极化激元传播振荡。拉比劈裂和群折射率可通过改变纳米线的尺寸进行大范围的调整。随着样品尺寸变小, 有效模式体积减小, 振子强度增强, 从而导致大的拉比劈裂。最大的劈裂能量达到了 656 meV, 这明显大于传统无机半导体和有机无机杂化钙钛矿中的强激子-光子耦合作用。另外我们发现极化激元激光在大的拉比劈裂下更容易出现, 其阈值显著低于弱的拉比劈裂下的光子模式激光。CsPbBr₃ 纳米线中的强激子-光子耦合不仅有利于构建极化激元相关的功能器件, 例如低阈值激光和光逻辑器件; 同时也会对其光电器件上的性能调控发挥作用。

第4章 钙钛矿微腔中束缚的激子极化激元凝聚

4.1 研究背景

在引言 1.4.5 中我们提到激子极化激元由于具有很小的有效质量，因而容易实现较高温度乃至室温下的 BEC。然而光腔中的光子寿命很大程度上限制了极化激元的存在时间，这不利于该准粒子与外部环境达到热平衡。严格地讲，对于无限大的二维玻色体系，根据 Hohenberg 定理，只有在绝对零度时才会表现为 BEC 状态^[183,184]。对于实际的有限维度光腔中的激子极化激元而言，宏观的量子相干态通过 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变实现^[185,186]，即由涡旋-反涡旋对建立。这一机制促使人们研究激子极化激元在平面内束缚场中的集体行为。激子极化激元的激子性使得这一玻色准粒子能够有效地被外场调控。另一方面，激子极化激元具有大的德布罗意波长，这使得束缚势场的维度可以达到微米量级，相对于其他纳米结构更容易实现宏观的量子限域效应^[187]。限域体系中激子极化激元的集体效应已经有了很多的报道，例如参量散射^[188]，暗态孤子^[189]，超流体^[190]等，同时也推动了基于极化激元的功能器件的研究，例如全光逻辑门^[191,192]和场效应晶体管^[193,194]等。

空间的不均匀性，例如光腔的缺陷和样品的形貌等可以看成平面的势阱，这是由于光腔中的光场与介质材料的耦合为激子极化激元提供了二维的限域体系^[195-197]。在低维光腔结构中，光腔的侧向限制会引起光场模式的量子态分布，从而导致激子极化激元的分立能量态分布。Bajoni 等^[198]通过刻蚀 GaAs/GaAlAs 的 DBR 平板腔得到了微米柱的光腔，它们侧面由于刻蚀边界形成了对光场的侧向限制，从而形成了多模式的激子极化激元分布。如图 4.1(a)所示，通过对这些微米柱进行激发，他们得到了多模式的极化激元激光。Ferrier 等^[156]在图 4.1(b)中刻蚀得到的 GaAs 立方微米柱上系统地研究了激子极化激元和激子相互作用与侧向限域大小，激发密度之间的关系。这里面激子的局域分布影响了凝聚的激子极化激元向微米柱外围的传播，从而可以单独呈现激子极化激元之间的相互作用。这种侧向的光学限制实际也包含了限域的增益介质，因而激子只能被限制在该区域，可以看成是无限深的势阱。另一种对光腔的限域方式是将介质层加工成台地结构，之后再蒸镀上表面的布拉格镜，这里的台地与外围区域之间失谐度的差异构成有

限高的势垒。图 4.1(c)为 Kaitouni 等^[199]构建的 InGaAs 台地 DBR 平板腔中激子极化激元在光腔截面的分布。这一结构的特点是光腔中同时存在台地区域的分立态激子极化激元和台地周围连续分布的二维激子极化激元。

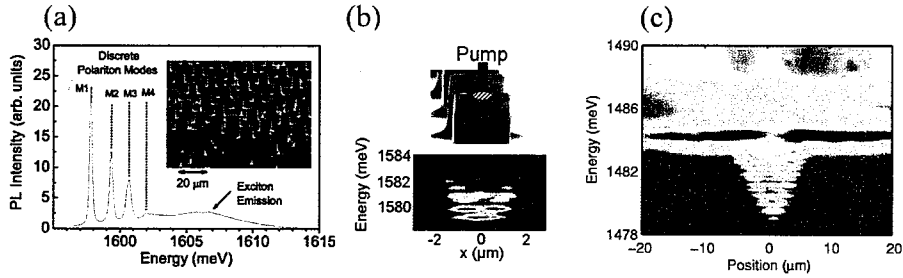


图 4.1 光场限域下的激子极化激元 (a) GaAs 微米柱的多模式激子极化激元激光^[198]。(b) GaAs 立方微米柱中分立模式的激子极化激元空间分布^[156]。(c) 激子极化激元在 InGaAs 台地的光学势场中的分布^[199]。

Figure 4.1 Exciton polariton under optical confinement (a) Multimode exciton polariton laser from micropillar structure of GaAs^[198]. (b) Spatial distribution of exciton polariton inside the square micropillars of GaAs.^[156] (c) Exciton polariton distribution influenced by optical potential of the InGaAs plateau structure.^[199]

平面的束缚场也可以通过激子性质的局域调控进行构建。由于激子能量对温度敏感，通过调节温度能实现对激子极化激元能量位置的调控^[200]。然而温度影响整个光腔，因此很难通过温度实现对激子的局域调控。另一种手段是通过外加电场实现量子限制的斯塔克效应^[201]。外电场的引入会降低电子和空穴的波函数重叠几率，因此激子的振子强度会减小^[200]。外电场局域势场可通过微加工构建，其大小可通过改变场强实现，然而凝聚的极化激元的电场束缚还没有报道。应力可用于调控量子阱中激子的能量位置。如图 4.2(a)所示，通过对 GaAs 光腔施加 1 N 的力可产生 3 meV 的简谐势场^[202]。由于圆形针尖尺寸为几十微米，应力诱导势场的空间范围也为相应尺寸，因而空间束缚效应不明显，未能观察到分立的激子极化激元能级。相比之下，通过改变激发光的光斑形状可实现可控的局域激子的激发。如图 4.2(b)，通过环形激光的激发，可构建环形的有限高势垒^[203]。这里的激子与激子极化激元间的排斥作用使得激子极化激元最终向环形势垒内中心处聚集，因而光斑的控制是一种高效的空间限域手段。

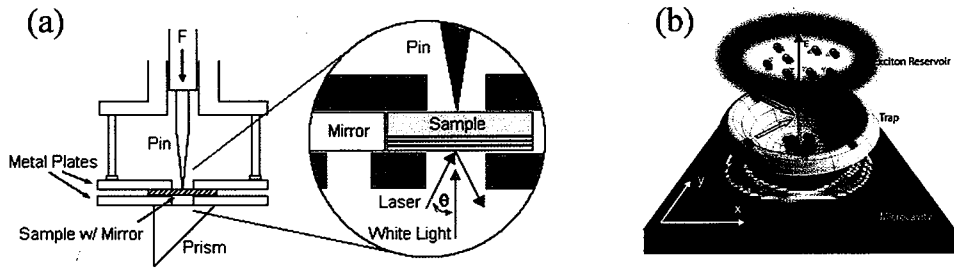


图 4.2 激子性质的局域调控 (a) 局域应力调控^[202]。(b) 环形激光对激子局域激发^[203]。

Figure 4.2 Localized modulation of excitonic properties (a) Localized stress.^[202] (b) Localized excitation of excitons by ring shaped laser spot.^[203]

激子极化激元的局域束缚势场在 III-V 族半导体中应用最为广泛，这可以用来实现对激子极化激元的宏观量子调控。Wertz 等^[204]在刻蚀得到的 GaAs 微米线 (200 μm) 中观察到了扩展的激子极化激元凝聚现象。如图 4.3(a)，微米线中部的局域激发产生了激子极化激元的凝聚。由于局域的激子与激子极化激元的排斥作用，激发位置处形成了激子极化激元的势垒。因此凝聚的激子极化激元从势垒顶部向微米线两侧流动，形成扩展的凝聚现象。Ohadi 等^[205]用晶格阵列分布的光斑激发 GaAs 的 DBR 平板腔，从而构建了光斑之间周期性的势阱。如图 4.3(b) 所示，凝聚的激子极化激元在不同晶格势阱间可以发生隧道效应，而这一效应的发生可通过改变约瑟夫森 (Josephson) 耦合的强度或泵浦密度进行调控，最终实现了晶格势阱之间同步和非同步量子态的转变。Klembt 等^[206]在 GaAs 刻蚀的蜂窝状晶格中构架了激子极化激元的拓扑半导体。如图 4.3(c) 所示，非共振的激光激发产生凝聚的激子极化激元，在外加磁场作用下，激子极化激元的流动表现为在晶格边界的单向流动。激子极化激元的色散关系显示凝聚发生在晶格能带的 K, K' 点，同时存在非平凡的拓扑边界模式。

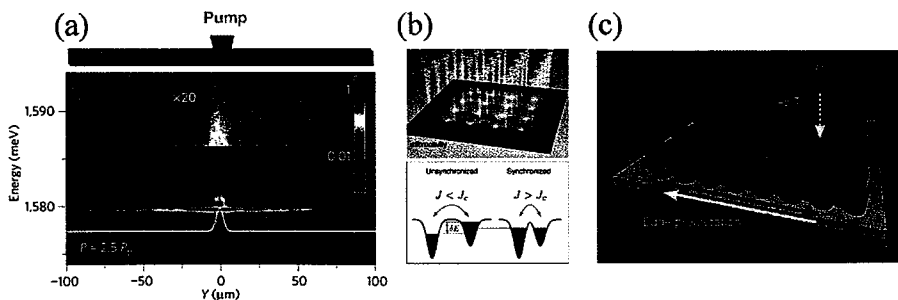


图 4.3 激子极化激元的量子调控 (a) 扩展的激子极化激元凝聚^[204]。(b) 激子极化激元相邻势阱间的隧道效应^[205]。(c) GaAs 的蜂窝状晶格中激子极化激元的拓扑态传输^[206]。

Figure 4.5 Quantum modulation of exciton polariton (a) Extended exciton polariton

condensation.^[204] (b) Tunneling effect of exciton polariton between adjacent potential wells.^[205] (c) Exciton polariton topological transmission in the honeycomb lattice structure of GaAs cavity.^[206]

III-V 族半导体的激子具有大的激子玻尔半径和激子非线性，因而激子极化激元的非线性效应显著，有利于构建束缚势场中的宏观量子效应。然而由于它们的激子束缚能只有 5-25 meV，因而许多现象无法在室温实现^[207, 208]。宽带隙无机半导体^[101, 209]和有机材料^[18]束缚能更高，能够实现室温下的激子-光子强耦合和凝聚现象^[20, 210, 211]，然而它们弱的激子非线性不利于激子极化激元的空间传输和多体相互作用。相对于 III-V 族半导体，它们的缺陷更多，也不利于提高激子极化激元的寿命^[13]。因此迫切需要寻找室温下具有良好的激子极化激元非线性的材料，用于研究室温下束缚势场对激子极化激元及凝聚的调控。

在这项工作开展之前，钙钛矿的室温凝聚现象在 CsPbCl₃ 已经实现^[118]。随着相关研究的深入，钙钛矿激子极化激元的非线性也引起了人们的关注。Fieramosca 等^[212]研究了二维层状钙钛矿 (PEA)₂PbI₄ 的激子极化激元在不同激发密度下的蓝移现象，发现其对应的激子间的相互作用常数达到了 $3 \pm 0.5 \mu\text{eV}/\mu\text{m}^2$ ，这一数值与 GaAs 量子阱^[130]相当，在室温激子中是最大的。Su 等^[213]在图 4.4 所示的 DBR 光腔中 CsPbBr₃ 微米线里发现了室温下凝聚的激子极化激元的定向传输，其传输距离达到了 60 μm ，同时仍保持其空间相干性。这表明 CsPbBr₃ 中同样存在可观的极化激元非线性和高效的传输。因此钙钛矿是用于构建室温极化激元非线性功能器件的理想材料。

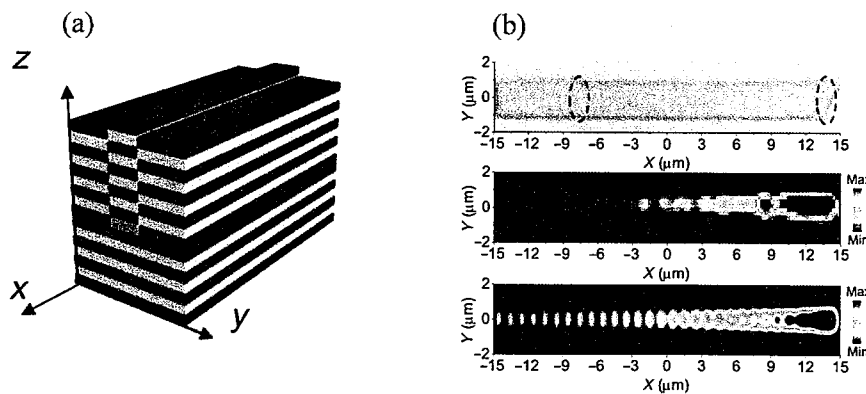


图 4.4 CsPbBr₃ 微米线中激子极化激元凝聚的定向传输^[213] (a) 微米线在 DBR 光腔中的示意图。(b) 微米线光学照片与实验和计算得到的激子极化激元的空间分布。

Figure 4.4 Directional transmission of condensed exciton polariton inside the CsPbBr₃

microwire^[213](a) Schematic of CsPbBr₃ microwire inside the DBR cavity. (b) Optical image, experimental and simulated exciton polariton distribution of the microwire.

在本章节中，我们将钙钛矿 CsPbBr₃ 微米片放置于 DBR 平板腔中。如图 4.5 所示，垂直腔面的 F-P 光学模式与激子强耦合，形成激子极化激元。这里 CsPbBr₃ 微米片的侧向限制可用于提供激子极化激元的束缚势垒，导致了一系列分立的极化激元模式。在该二维限域体系中，非线性的激子极化激元与激子以及激子极化激元之间的相互作用导致了多模式的极化激元凝聚。值得关注的是，不同模式的激子极化激元凝聚可通过失谐度或激发密度进行稳定可控的调节。我们随后分析了其内在的激子极化激元和激子在不同能量位置的散射机制。这些分立的极化激元模式和凝聚现象表明钙钛矿激子极化激元的束缚势场调控在多模式的极化激元器件上有重要应用价值。本章内容安排如下：CsPbBr₃ 微米片光腔构建与基本性质，包括样品的生长，DBR 光腔的设计制作，微米片 DBR 光腔的基本性质表征；不同失谐度的激子极化激元色散，利用角分辨荧光和反射谱研究不同失谐度激子极化激元在波矢坐标的分布；不同失谐度的激子极化激元凝聚，包括在较大负失谐度下的分立模式极化激元凝聚以及散射机制研究；最后讨论 DBR 光腔中不同类型激光（极化激元激光和光子模式激光）的产生与失谐度的关系。

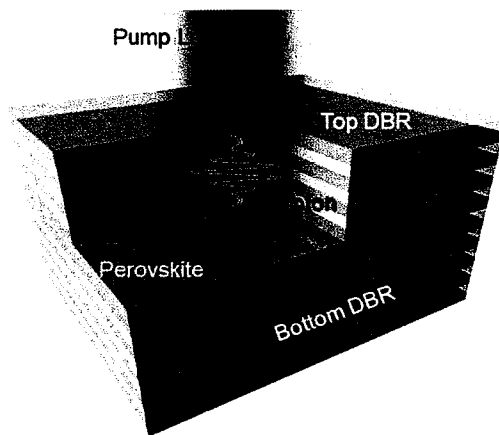


图 4.5 CsPbBr₃ 微米片中激子与 DBR 光腔的强耦合示意图

Figure 4.5 Schematic of the strong coupling between exciton of CsPbBr₃ micro flakes and DBR cavity mode

4.2 光腔的构建与基本性质研究

4.2.1 平板光腔的构建

我们首先利用 CVD 方法生长了 CsPbBr₃ 微米片。PbBr₂ 和 CsBr 粉末按照 1:1

的摩尔比例放入石英舟中混合均匀。该石英舟随后放入管式炉加热区的中部。清洁的硅片放在下游 10 cm 位置处。石英管内通入 90 sccm 的高纯氩气 (99.99%) 并保持气压维持在 400 Torr。生长温度控制在 575°C 并保持 10 min。结束生长后, 管式炉温度自然降到室温并将长有钙钛矿的硅片取出。

DBR 平板光腔的构建分为三步。首先在硅衬底上交替地热蒸镀 15.5 对 ZrO_2 和 SiO_2 , 其厚度分别为 72 nm 和 91 nm, 对应于设计波长的 1/4 光程。然后蒸镀 120nm 的 SiO_2 填充层。我们将 CVD 生长的钙钛矿微米片转移到 DBR 反射镜上。由于 CVD 生长得到的 $CsPbBr_3$ 微米片多为垂直硅基生长, 因此很容易通过热释放胶带转移到 DBR 反射镜上。在此之后, DBR 反射镜再蒸镀 217 nm 的填充层。上层 DBR 反射镜则是蒸镀 7.5 对 SiO_2/ZrO_2 , 相应的介质层厚度等同于下层 DBR 反射镜。

4.2.2 钙钛矿微米片基本性质

图 4.6 为转移后的 $CsPbBr_3$ 微米片基本形貌。图 4.6(a)的光学照片显示转移后的微米片多为三角形和矩形, 微米片侧向长度多为 10 μm 左右。根据样品厚度的不同, 微米片的边界轮廓明暗程度各不相同。图 4.6(b)为两个典型的钙钛矿微米片的 SEM 照片, 可以看到转移后的微米片表面平整, 无残留物, 其中部分微米片在转移过程中出现裂纹。图 4.6(c)为三角形微米片的 AFM 照片, 其厚度为 139 nm, 同样显示其表面光滑。这为构建微米片的 DBR 平板腔提供了基础。

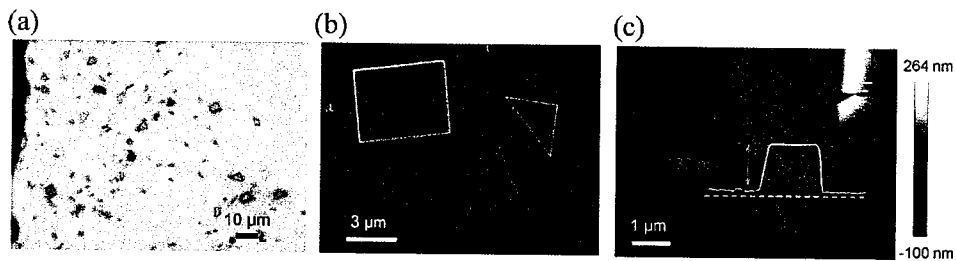


图 4.6 $CsPbBr_3$ 微米片形貌表征 (a) 光学照片。(b) SEM 照片。(c) AFM 照片及其厚度。

Figure 4.6 Morphology of $CsPbBr_3$ micro flakes (a) Optical image. (b) SEM image. (c) AFM image and height profile.

钙钛矿具有自吸收效应, 其发光波长随着样品厚度增大而逐渐红移^[214]。此处样品的厚度 (百纳米级) 排除了量子限域效应的可能性。图 4.7(a)为不同厚度的微米片归一化的荧光谱。这些微米片的厚度从约 90 nm 到 3 μm 不等, 侧向长

度为 5-10 μm 。随着样品厚度的增大, 荧光谱逐渐红移, 对应的发光能量从 2.41 eV 减小到 2.32 eV。图 4.7(b)为荧光峰与样品厚度的关系, 荧光峰随厚度增大红移的速度逐渐趋于平缓。通过样品荧光峰的位置可大致判断样品的厚度, 例如图中红色和黑色虚线对应的是 150 nm 和 1 μm 微米片的荧光峰。

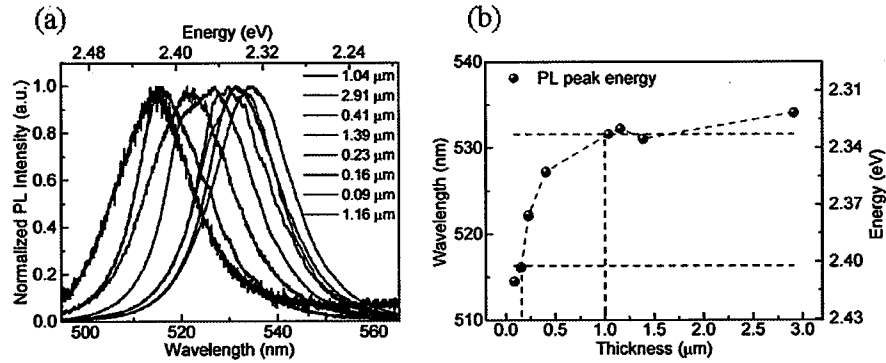


图 4.7 不同厚度 CsPbBr₃ 微米片的荧光 (a) 归一化强度的荧光谱。(b) 荧光峰位随样品厚度的变化。

Figure 4.7 PL of CsPbBr₃ micro flakes with different thickness (a) Normalized PL spectra. (b) The evolution of PL peak versus thickness of the samples.

4.2.3 微米片光腔的光学性质

在引言 1.3.2 中我们提到 DBR 垂直光腔存在 F-P 模式的色散, 其腔模式能量 E_{cav} 与波矢 k 的关系可转变为能量与角度的关系。为研究构建的微米片光腔的模式色散, 我们进行了角分辨光谱的表征。光路装置如图 4.8 所示。

这里的角分辨光路利用了傅立叶成像的原理, 同时也具有空间分辨能力。50 \times 物镜 (Olympus, N.A.=0.8) 被用于聚集光束和提供空间分辨能力, 其收集角度范围为 $\pm 53^\circ$ 。宽光谱的白光光源 (Thorlabs, SLS201L/M) 被用于提供照明和反射谱的测量。激光光源 (连续激光或飞秒脉冲激光) 在进入镜头前依次经过一个焦长为 300 mm 的平凸透镜和中性密度滤光片 (Neutral density filter, ND filter), 以便实现对激光光斑大小和功率密度的调节。最终激光在镜头下为一个直径为 25 μm 的圆形光斑。BS1-2 均为 1:1 分束器, 平凸透镜 L1 焦长为 200 mm, 可调光阑放置于 L1 后方一倍焦距处并在此对实空间像选区通过。分束立方 BSC 用于将入射信号同时分配给光谱仪和摄像头, 其分束比例为 7:3。这样可实现对样品傅立叶信号和实空间像的采集。经分束立方后, 反射信号可通过平凸透镜 L2 (焦长 120 mm) 在光谱仪 (Princeton Instrument SP-2500i) 狭缝处成傅立叶像, 经光栅后最终

在 CCD 上成像；反射信号也可以通过双凸透镜 L3（焦距 120mm）直接在 CMOS 相机上成实际像，用于观察样品位置。

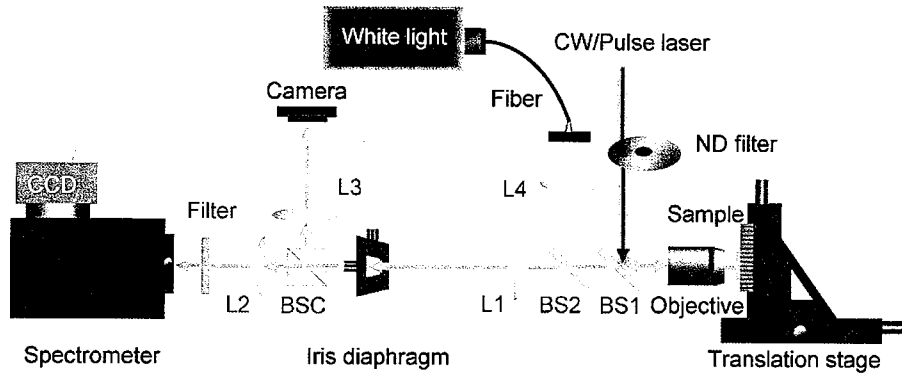


图 4.8 微区角分辨光路示意图

Figure 4.8 Schematic of spatially and angle resolved spectroscopy

图 4.9 为 DBR 的角分辨反射谱。图 4.9(a)是只有底部 DBR 时的反射谱，此时只能看到低能量处的布拉格模式和光学禁带区域，即高反射率区域。在蒸镀上表面 DBR 后，无填充物（钙钛矿）区域的角分辨反射谱如图 4.9(b)所示，此时在 2.41 eV 处出现了 F-P 模式，其色散呈抛物线形状，并关于 0°左右对称。

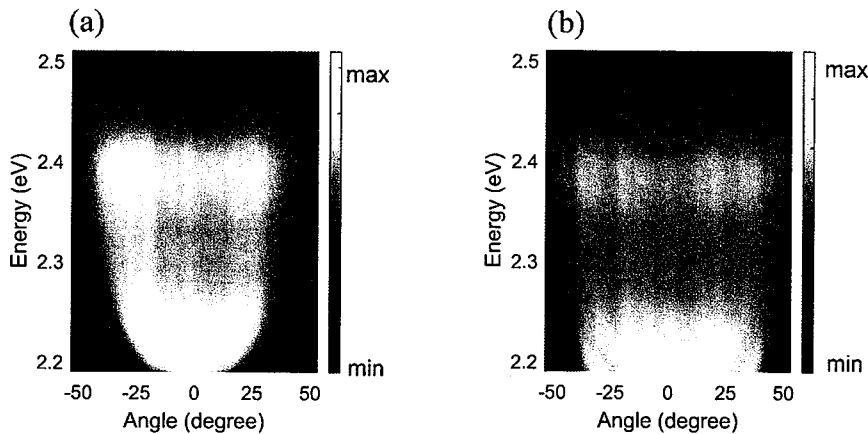


图 4.9 DBR 光腔的角分辨反射谱 (a) 单一的底部 DBR 反射谱。(b) DBR 光腔在无填充物时的反射谱。

Figure 4.9 Angle resolved reflectance spectra of DBRs (a) Angle resolved reflectance spectra of single bottom DBR. (b) Angle resolved reflectance spectra of DBR cavity without filler.

图 4.10 是钙钛矿微米片封装在 DBR 腔前后的光学性质变化。蓝线为微米片的吸收谱，其中在 2.42 eV 处存在明显的激子吸收峰，这表明微米片中的激子在

室温下大量存在。其本征荧光峰位于 2.40 eV, 半高宽为 73.6 meV。绿色线为微米片在 DBR 腔内部的发光谱, 其能量红移到 2.31 eV, 峰型左右不对称并向高能量区域延伸, 同时半高宽急剧减小到 11 meV。这表明钙钛矿的激子发光已经和 DBR 腔中的垂直 F-P 模式发生了耦合。由于 CVD 生长的微米片厚度变化很大, 由式 (1.12) 可知, 这会导致 F-P 模式的能量位置发生变化, 进而引起腔模式与激子的失谐度的改变, 最终影响到强耦合后激子极化激元的激子和光子比重。

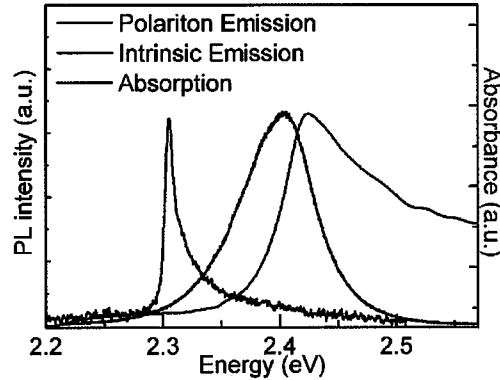


图 4.10 钙钛矿微米片光学性质在放入 DBR 腔前后的变化

Figure 4.10 Optical properties of perovskite micro flake before and after being embedded into the DBR cavity

由于激光对 DBR 中钙钛矿微米片的激发需要通过 DBR 介质镜, 因此准确的计算微米片上的激发密度需要考虑激光通过 DBR 镜时的损耗 (反射和吸收)。我们假设入射激光以固定比例激发到样品, 通过比较相同激发功率下相近尺寸和厚度微米片在 DBR 腔中和只有底部 DBR 时的发光强度来确定这一比例。这里的激发光为 400 nm 的飞秒脉冲光 (和钙钛矿纳米线中的激发脉冲光相同)。为降低 DBR 腔的耦合作用的影响, 我们选择发光波长为 527-530 nm 的微米片作为参考, 从图 4.7 可知对应的厚度大于 400 nm。图 4.11(a)为 DBR 腔内部的两个微米片 (NO.1-2) 的发光谱, 发光峰位于 527-530 nm。此时微米片的本征荧光占主导, 而不同于图 4.10 中光腔内微米片的耦合发光。图 4.11(b)为相同功率激发只有底部 DBR 时微米片 (NO.3-4) 的荧光光谱, 其峰位在 528-530 nm, 表明厚度相近。图 4.11(c)为两者的光学照片, 其大小相近。通过比较两者荧光的积分强度的比值, 我们最终确定 DBR 腔内部激光强度相对于外部的比值为 0.82%, 如图 4.11(d)所示。

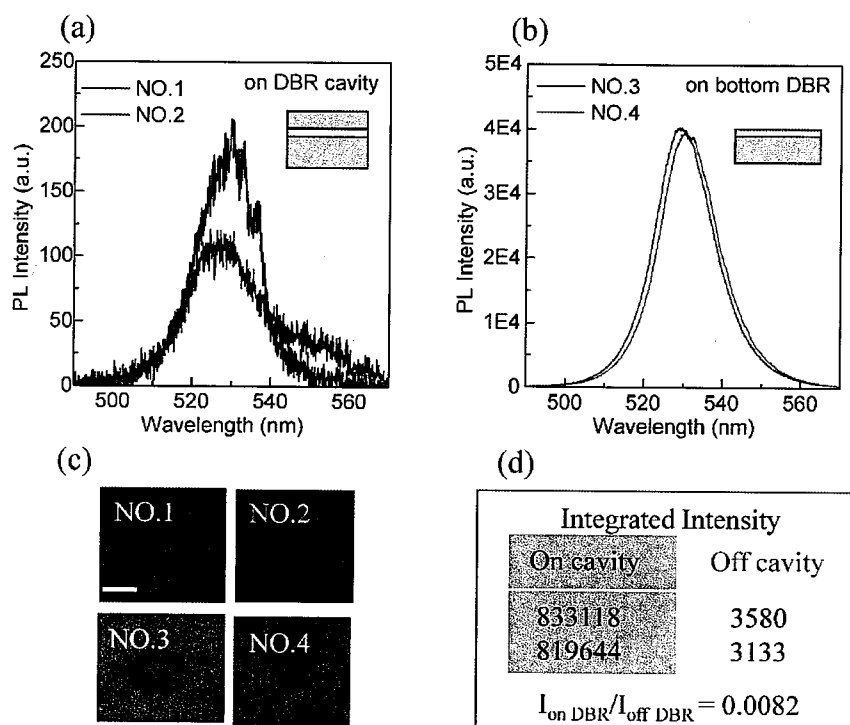


图 4.11 估算 DBR 对入射激光的损耗 (a) CsPbBr_3 在 DBR 腔内的发光谱。(b) CsPbBr_3 微米片在底部 DBR 上的发光谱。(c) 在 DBR 腔内和腔外的微米片的光学照片, 比例尺为 $10\ \mu\text{m}$ 。(d) 钙钛矿微米片在 DBR 腔内和腔外的强度比较。

Figure 4.11 Estimating the loss of injected laser by DBR (a) emission spectra of CsPbBr_3 inside the DBR cavity. (b) emission spectra of CsPbBr_3 on the bottom DBR. (c) optical images of micro flakes with similar size. Scale bar is $10\ \mu\text{m}$. (d) Comparing the emission intensity of perovskite micro flakes in and out of the DBR cavity.

4.3 不同失谐度下的激子极化激元色散

4.3.1 强耦合条件的确立

钙钛矿微米片的侧向限域为激子极化激元提供了平面内的束缚势场和模式振荡, 这会导致一系列激子极化激元的分立能级。另一方面, 激子极化激元的激子和光子比重直接影响到激子极化激元的弛豫和非线性特征。因此我们对比研究了具有类似尺寸的侧向宽度, 不同失谐度(样品厚度)的微米片的激子极化激元。

图 4.12 为 DBR 腔中用于对比研究的三个 CsPbBr_3 微米片。它们的宽度为 $4.7\text{--}5.2\ \mu\text{m}$ 。在弱功率激光激发下, 它们均表现为均匀的绿色发光, 表明样品的光学性质均一。

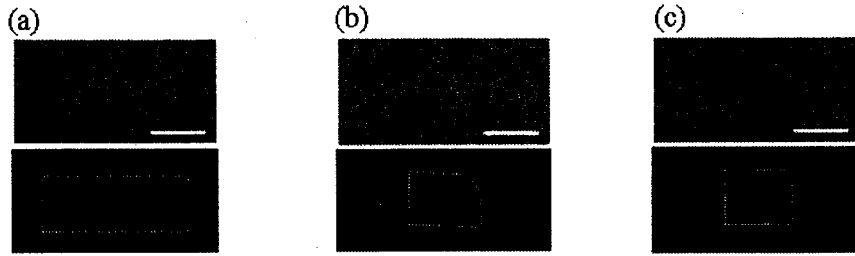


图 4.12 DBR 腔中钙钛矿微米片的光学照片（上）和荧光照片（下）（a）到（c）中样品的宽度近似为 4.7-5.2 μm ，厚度各不相同。比例尺为 5 μm 。

Figure 4.12 Optical images (upper) and PL emission images (lower) of perovskite micro flakes inside the DBR cavity. The micro flakes have similar width of 4.7-5.2 μm and different thicknesses. Scale bar is 5 μm .

DBR 光腔中的激子极化激元存在 TE 和 TM 模式的劈裂^[5]。图 4.13(a)为图 4.12(a)中微米片长边与光谱仪狭缝平行且未使用偏振片时的角分辨反射谱，其中 TE-TM 模式劈裂在大角度处更为明显。图 4.13(b, c)分别为 TM, TE 检偏的激子极化激元在非线性阈值之后的角分辨发射谱，这两者的强度已经对 TE 模式发光做归一化。由角分辨发射谱可知，激子极化激元的发射以 TE 模式为主，因此在之后的测量中我们采用 TE 模式检偏。

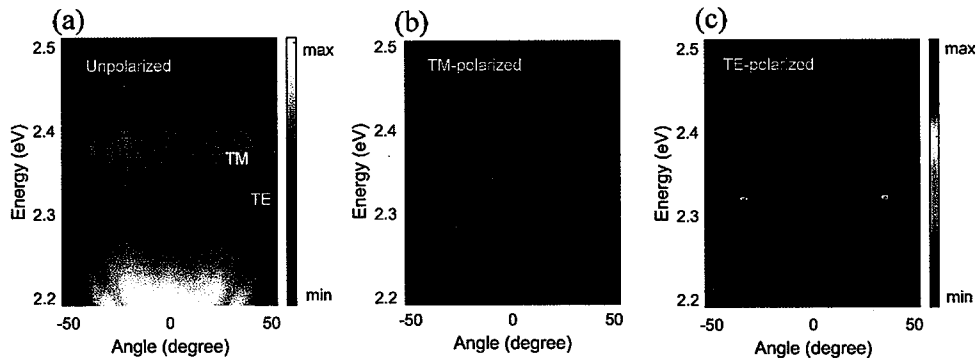


图 4.13 激子极化激元的偏振特征（a）CsPbBr₃ 微米片未检偏时的角分辨反射谱。（b）和（c）分别为达到非线性阈值后 TM 检偏和 TE 检偏的角分辨发射谱。

Figure 4.15 Polarization of exciton polariton (a) Angle resolved reflectance spectra of CsPbBr₃ micro flake without the polarization analyzer. (b) and (c) are angle resolved emission spectra above nonlinear threshold with TE and TM polarization.

在接下来对激子极化激元角分辨光谱的拟合中，我们对激子极化激元的上下能支使用量子化的激子-光子耦合模型（1.43）进行拟合。介电函数引用自 Eaton 等^[168]的报道。激子的能量 $E_X = 2.42 \text{ eV}$ 和线宽 $\hbar\gamma_X = 73.6 \text{ meV}$ 可从图 4.10 钙钛

矿本征的荧光和吸收谱得到。包含钙钛矿微米片的垂直 F-P 腔线宽可通过激子极化激元线宽与光腔线宽和激子线宽的关系推算得到^[119]

$$\hbar\Gamma_{LP} = |\alpha(\mathbf{k})|^2 \hbar\Gamma_x + |\beta(\mathbf{k})|^2 \hbar\Gamma_c \quad \dots(4.1)$$

其中 $|\alpha(\mathbf{k})|^2$ 和 $|\beta(\mathbf{k})|^2$ 是激子和光子的比重。

为得到 F-P 腔的线宽，我们对一个失谐度为 $\Delta = -136$ meV 微米片的角分辨发射谱不同角度的线宽进行分析，如图 4.14(a)所示。利用式 (4.1) 对不同角度处线宽进行拟合，图 4.14(b)为拟合结果，使用的光腔线宽 $\hbar\Gamma_c = 10$ meV。图中实验结果在大角度处存在较大的偏差，这是钙钛矿自身荧光线宽的干扰导致的。

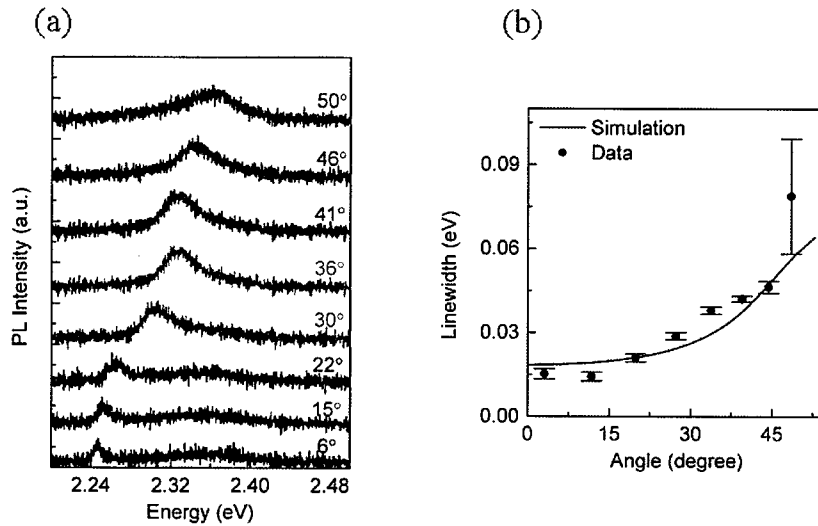


图 4.14 光腔线宽的分析 (a) 不同角度下激子极化激元的发射谱。(b) 激子极化激元发光线宽与角度的关系。

Figure 4.14 Analyze of the cavity linewidth (a) Emission spectra of exciton polariton at different emission angle. (b)The relation of linewidth and emission angle of exciton polariton.

图 4.15 为图 4.12 中微米片的角分辨反射谱 (a-c) 和发射谱 (d-f)，从左到右依次对应图 4.12 中 a-c 的微米片。图中的实线为拟合得到的激子极化激元的上下能支，通过调整式 (1.43) 中的耦合强度 $\hbar g$ 得到；虚线为参与耦合的激子和光腔模式；拟合得到的失谐度 Δ 依次为 -118 meV, -85 meV, -36 meV。相对于抛物线型的垂直 F-P 模式，激子极化激元的两个能支在靠近激子共振能量处时变得更为平坦，这是强耦合的“反交叉”现象^[215]。由拟合的耦合强度可得到三个微米片的拉比劈裂 Ω 为 101.8 - 119.1 meV。而激子与光腔模式线宽之和仅为 83.6 meV，明显小于拉比劈裂，因此体系处于激子与光子的强耦合区域^[99]。低激发密度下的

角分辨发射谱中激子极化激元的色散曲线与角分辨反射谱中一致, 这表明激子极化激元可以通过各种弛豫机制稳定地存在。在这些角分辨光谱中, 我们均未观察到 UPB 的色散模式。这一现象在许多具有大的拉比劈裂的半导体材料中都有报道^[158, 215], 通常解释为带边处强烈的吸收。

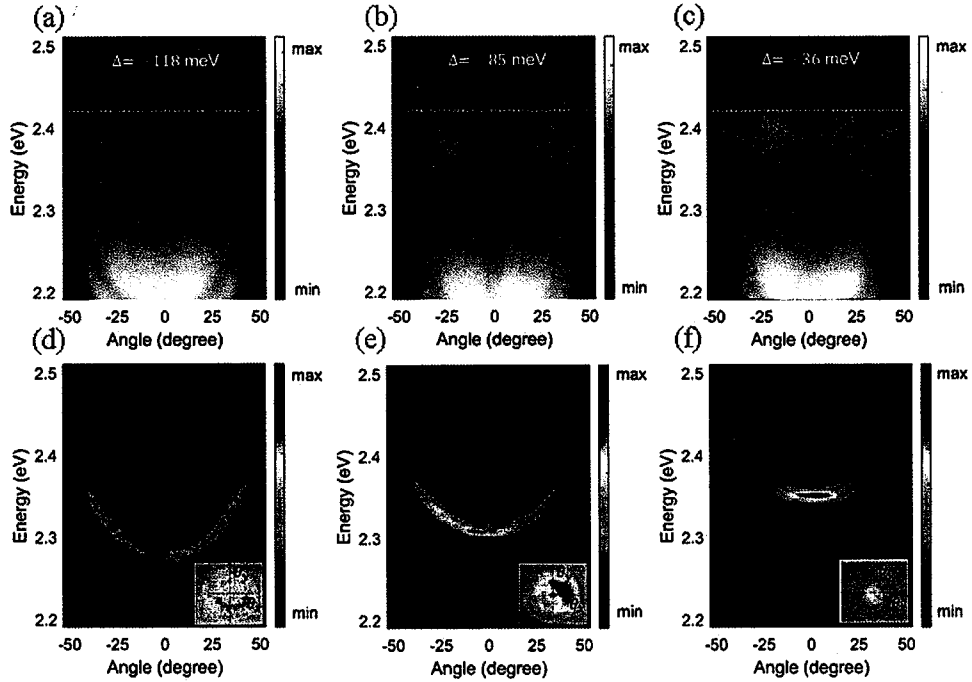


图 4.15 不同失谐度下的角分辨反射谱和发光谱 (a) 到 (c) 为不同失谐度下的角分辨反射谱。(d) 到 (f) 为相应的角分辨发射谱, 其中嵌入图为对应的傅立叶成像。由左到右, 失谐度绝对值依次减小。

Figure 4.15 Angle resolved reflectance and emission spectra at different detuning (a-c) Angle resolved reflectance spectra at different detuning. (d-f) Corresponding angle resolved emission spectra. The insets are their Fourier images. The absolute value of detuning decreases from left to right.

4.3.2 激子极化激元沿能量的分布

分立的激子极化激元模式在图 4.15(a, d)中 $\Delta = -118 \text{ meV}$ 的微米片中观察到。考虑到光腔平面上的振荡可以发生在矩形势垒的两组对边, 我们这里将微米片的短边与光谱仪狭缝对齐, 从而观察这个方向上的振荡模式。同时考虑钙钛矿微米片在垂直腔面的 F-P 模式和侧向的光学限制, 振荡模式的分布适用于式 (1.28)。此处我们定义微米片的短边为 y 方向, 长边为 x 方向, z 方向的 F-P 腔长为有效长度 L_{eff} 。代入 k_z 的表达式 (1.24), 式 (1.28) 此处可改写为

$$E_{ci}(\mathbf{k}_y) = E_c(0) \sqrt{1 + \frac{(i+1)^2 L_{\text{eff}}^2}{(m+1)^2 L_y^2}} \quad \dots(4.2)$$

此处 L_y 为短边的长度, $E_c(0)$ 是垂直 F-P 模式的共振能量, m 和 i 分别是垂直 F-P 模式和振荡模式的阶数 ($m=2, i=0, 1, 2, \dots$)。这些振荡的光学模式 E_{ci} 会导致分立的激子极化激元模式 E_i , 然而实际上我们只能在 $\Delta=-118$ meV 的微米片中观察到分立的激子极化激元模式。考虑到三个微米片具有相似的宽度, 我们计算出激子极化激元的平均模式间距 $\overline{\Delta E_i} = 7.3 \sim 8.7$ meV。如图 4.16 所示, 其中 $\Delta=-118$ meV 的微米片振荡模式与计算结果能较好的吻合。这一现象的产生可能是由于在弱的负失谐下激子极化激元的线宽更大, 光子比重更小。另外在图 4.13 中我们已经观察到当微米片的长边与狭缝平行时, LPB 变得近乎连续分布, 这是由于限域效应变弱后振荡模式更密集, 激子极化激元更趋近于连续的能量分布。

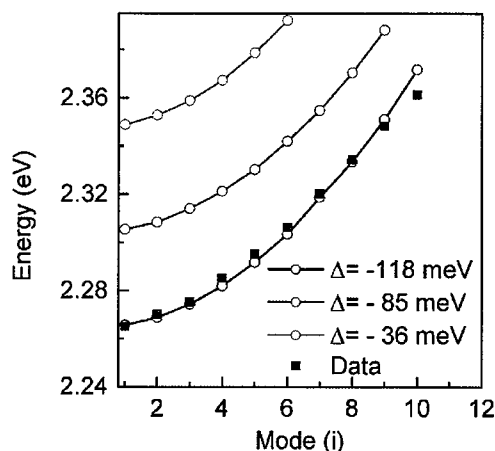


图 4.16 不同失谐度样品的激子极化激元的分立模式能量

Figure 4.16 Discrete mode energies of samples with different detuning

我们在图 4.15(d, e) 的角分辨发射谱中观察到了较大负失谐下的瓶颈效应, 此处 LPB 上激子极化激元分布随能量降低不是单调增加的, 而是在瓶颈区聚集。这是由于 LPB 上激子极化激元不能通过声子热弛豫完成向 LPB 底部的弛豫过程^[216]。在图 4.15(d, e) 右下方的傅立叶像中表现为在特定角度范围处环状的激子极化激元分布。然而在 $\Delta=-36$ meV 的微米片中, 激子极化激元的分布随着角度的减小而单调递增, 这表明此时更为有效的热弛豫。不同失谐度下非共振激发的激子极化激元分布表明失谐度和势场分布不仅对激子极化激元的色散造成影响, 同时对其弛豫过程也会有重要的调控。

4.4 不同失谐度下的激子极化激元凝聚

4.4.1 分立模式的极化激元凝聚

我们进一步增大激发密度,使得激子极化激元的分布达到非线性阈值。此时极化激元的凝聚现象将得到建立。图 4.17(a)为 $\Delta=-118\text{ meV}$ 的微米片在达到非线性阈值后不同激发密度下的角分辨发射谱,由上到下激发密度逐渐提高。在激发密度刚达到阈值后,凝聚现象首先在第四个分立模式 $E_4=2.31\text{ eV}$ 处出现,在角分辨光谱中表现为在 $\pm 28^\circ$ 对称分布的无色散亮斑,同时存在向色散曲线内部的横向拖尾。这表明此时由于激子和凝聚的激子极化激元之间的排斥作用,激子极化激元沿不同方向发生弹道输运^[135]。图右下角的实空间照片显示此时出现了一系列沿着微米片边界平行分布的干涉条纹,这表明此时具有了长程的空间相干性。进一步增大激发密度会导致 E_4 上下方的一系列分立激子极化激元能态达到凝聚,如图 4.17(a)中部所示。最后在激发密度达到 $0.84\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以后,凝聚集中分布在 LPB 的底部,并不再有新的变动,此时称为稳态凝聚,如图 4.17(a)底部所示。在实空间像中,微米片上的发光被一个大的亮斑占据,对应于 LPB 底部的凝聚;高能量的极化激元发光不再占主导,在成像上表现为弱的高阶干涉条纹。上述的极化激元凝聚位置随激发密度的变化是稳定存在的。如图 4.17(b)所示,我们周期性地调整激发密度为 $0.33, 0.40, 0.82$ 和 $0.40\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$,每个功率密度下停留 1 s ,共计 10 个循环。在此激发条件下,凝聚位置依次在 $E_4, E_{3-4}, E_{0-2}, E_{3-4}$ 之间有序切换并能重复出现。通过进一步优化微腔尺寸和激发密度有望实现单模式极化激元凝聚的调控。这里我们通过将激发密度调整到最高 2.5 倍的变化实现了多模式极化激元凝聚位置的切换,这表明该体系可应用于多状态的逻辑开关^[217]。

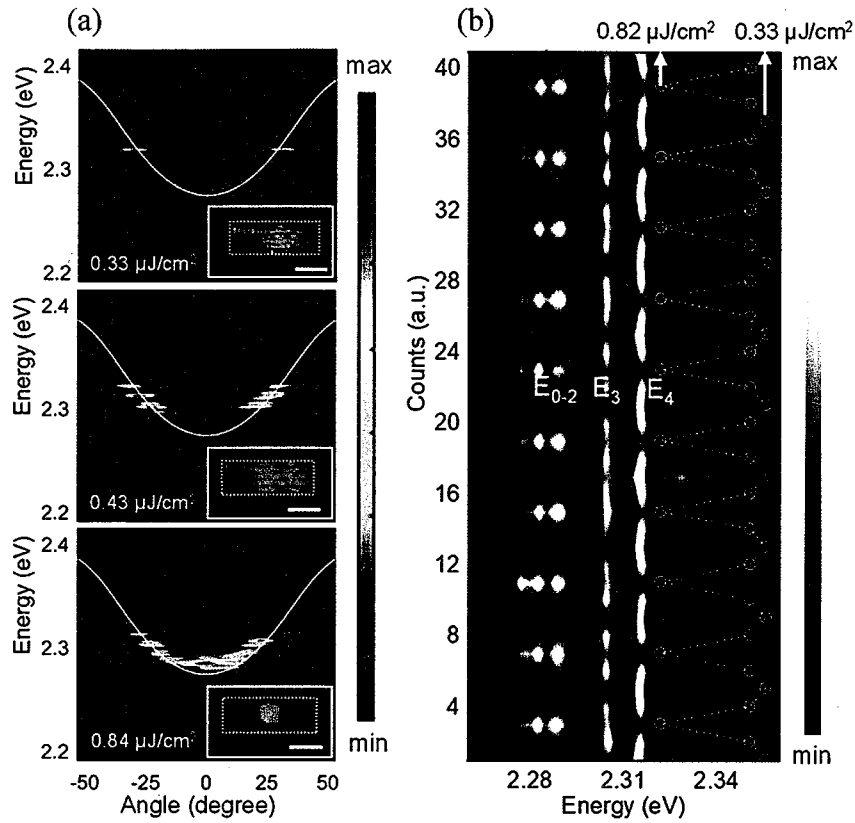


图 4.17 分立模式激子极化激元的凝聚现象 (a) 阈值以上不同激发密度下角分辨发射谱和发光照片。比例尺为 $5 \mu\text{m}$ 。(b) 周期性改变激发密度时分立模式凝聚的稳定调节。
Figure 4.17 Condensation of discrete exciton polariton modes (a) Angle-resolved emission and emission images at different excitation density above threshold. Scale bar is $5 \mu\text{m}$. (b) Stable modulation of condensed discrete exciton polariton modes under periodic excitations.

LPB 上高能量位置处的凝聚意味着此时的凝聚具有群速度, 以及凝聚的激子极化激元在空间上的定向传输。我们分析了这个微米片激子极化激元的群速度色散分布。首先由式 (1.19) 我们得到了能量-波矢坐标下激子极化激元两能支的色散, 如图 4.18(a)所示, 图中黑色虚线表示首个凝聚位置 E_4 的能量和波矢位置。利用激子极化激元 LPB 上能量与群速度的关系^[213]

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \quad \dots(4.3)$$

我们得到了 LPB 群速度的分布, 如图 4.18(b)所示。图中黑色虚线表明 E_4 位置对应的群速度为 $\pm 51 \mu\text{m/ps}$, 而 LPB 底部的群速度为零。

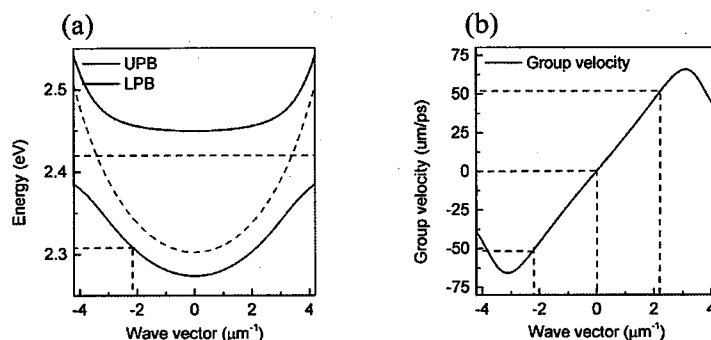


图 4.18 激子极化激元在 LPB 上的群速度 (a) 激子极化激元在能量-波矢空间的色散。
(b) LPB 不同波矢位置处的群速度。

Figure 4.18 Group velocity of exciton polariton at LPB (a) The dispersion of exciton polariton at energy-wave vector coordinate system. (b) Group velocity at different wave vector of LPB.

我们进一步通过比较不同激发密度下 ($0.08\text{--}1.26\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 各分立能态的积分强度和线宽变化确认了这里激子极化激元的凝聚。我们首先从角分辨发射谱中提取了不同激发密度下整体的发射谱,如图 4.19(a)所示。为便于观察低激发密度时的光谱,这里的强度采用对数坐标显示。图 4.19(b)中的点状实线为不同能态处积分强度的变化,包括 E_5, E_4, E_3 和最低的三个能态之和 E_{0-2} ,这是由于最低的三个能态在高激发密度下彼此重叠,难以准确分离。含交叉点的虚线为 E_4 和 E_1 在相应激发密度下的线宽。随着激发密度的增加, E_4 能态的强度在达到阈值 $P_{th} \sim 0.25\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时由线性增长区进入到超线性增长的激射区域,同时线宽由 $10\ \text{meV}$ 降到 $3.4\ \text{meV}$ 。类似地, E_5 和 E_3 能态在 $1.1 P_{th}$ 和 $1.2 P_{th}$ 时也进入了非线性增长区域。最后在 $1.7 P_{th}$ 时, E_{0-2} 处稳态的凝聚得到建立,同样具有强度的非线性增长和线宽的变窄。值得注意的是, E_4 位置处强度在远大于其阈值 $P > 2.8 P_{th}$ 时才达到饱和,这是由于激子极化激元最终通过极化激元之间的散射进入到 E_{0-2} 位置。

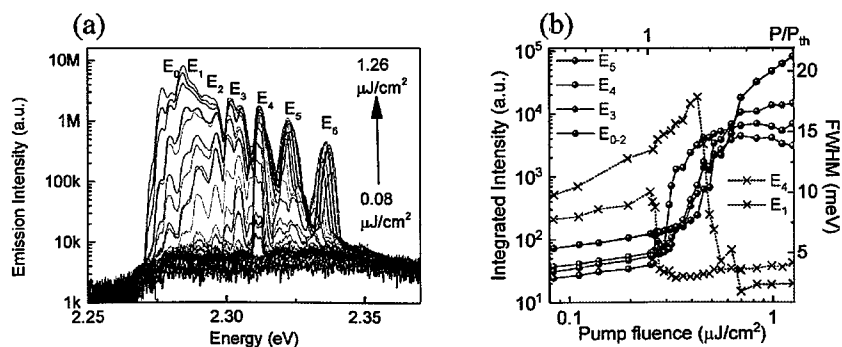


图 4.19 分立模式极化激元发射谱随激发密度的变化 (a) 不同激发密度下的发射谱。
(b) 不同分立模式的积分强度和线宽随激发密度的变化。

Figure 4.19 Emission spectra of discrete exciton polariton at different excitation density (a) Emission spectra at different excitation density. (b) Integrated intensity and linewidth of different discrete modes versus excitation density.

4.4.2 分立模式激子极化激元间的散射机制

考虑到激子极化激元与激子的散射以及极化激元之间的散射在极化激元不同能量和波矢位置处分布所起的作用, 我们建立了一个基于这两种散射机制的动力学模型, 用于描述不同激发密度下分离的激子极化激元凝聚分布状态。参与强耦合的激子最初在激子共振能量处集中分布, 我们将其称为激子的“蓄水池”。激子池与某一分立的激子极化激元能态之间会发生散射。如图 4.20(a)所示, 激子池中的两个激子散射使得其中一个激子被散射到更高能量处, 远离我们的考察区域; 另一个激子进入到低能量处某一分立的激子极化激元能态。激子极化激元之间的散射发生在三个相邻的极化激元能态之间^[127, 218]。如图 4.20(b)所示, 中间能态的两个激子极化激元可以发生散射, 分别进入到上下两个相邻能态; 另外其逆过程也可以发生, 即上下两个能态上的激子极化激元彼此碰后到达中间能量。这些散射过程都满足能量和动量的守恒。

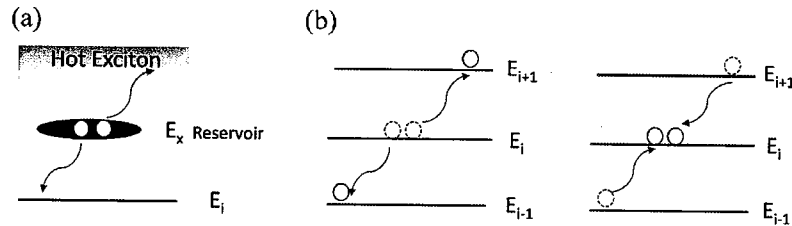


图 4.20 激子极化激元和激子之间的散射机制 (a) 激子池内的两个激子间的散射。(b) 两个激子极化激元在相邻三个能态之间的散射。

Figure 4.20 Scattering mechanism of exciton polariton and exciton (a) Scattering between two excitons in exciton reservoir. (b) Scattering of two exciton polaritons among three adjacent energy states.

我们对此处多模式的激子极化激元散射作出以下假设。首先激子极化激元与激子的散射主要发生在激子池与 E_{0-4} 的各个位置, 而激子极化激元之间的散射发生在三个相邻的能量模式上, 并且其能量间隔保持一致。其散射示意图如图 4.21 所示。为了简便, 我们将 E_{0-2} 视为一个整体的激子极化激元能量态; 同时认为光

激发产生的激子浓度与激发密度成正比关系。

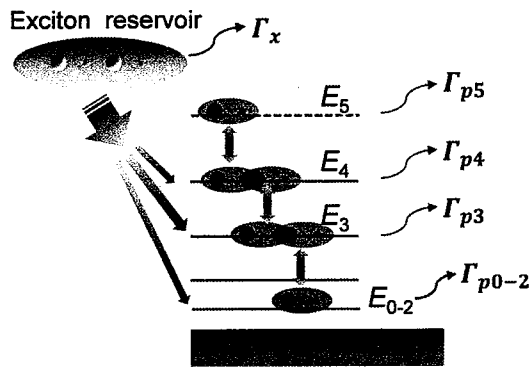


图 4.21 分立能态极化激元间散射机制示意图

Figure 4.21 Schematic of scattering mechanism between discrete exciton polariton energy states

描述激子池中激子数量 n_X 和每个激子极化激元模式上的粒子数 n_i ($i=1-5$) 的速率方程表示如下^[127]

$$\frac{\partial n_X}{\partial t} = -\Gamma_X n_X - \sum_{i=0-4} A n_X^2 (\alpha_i^2 n_i + 1) + f(t) \quad \dots(4.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} = & -\Gamma_{p_i} n_i + A n_X^2 (\alpha_i^2 n_i + 1) \delta_{i,0-4} \\ & - 2B \left[(\alpha_i^2 n_i)^2 (\alpha_{i-1}^2 n_{i-1} + 1) (\alpha_{i+1}^2 n_{i+1} + 1) - \alpha_{i-1}^2 n_{i-1} \alpha_{i+1}^2 n_{i+1} (\alpha_i^2 n_i + 1)^2 \right] \delta_{i,3-4} \\ & + B \left[(\alpha_{i-1}^2 n_{i-1})^2 (\alpha_i^2 n_i + 1) (\alpha_{i-2}^2 n_{i-2} + 1) - \alpha_i^2 n_i \alpha_{i-2}^2 n_{i-2} (\alpha_{i-1}^2 n_{i-1} + 1)^2 \right] \delta_{i,5} \\ & + B \left[(\alpha_{i+1}^2 n_{i+1})^2 (\alpha_i^2 n_i + 1) (\alpha_{i+2}^2 n_{i+2} + 1) - \alpha_i^2 n_i \alpha_{i+2}^2 n_{i+2} (\alpha_{i+1}^2 n_{i+1} + 1)^2 \right] \delta_{i,0-2} \end{aligned} \quad \dots(4.5)$$

这里的 A 和 B 分别是激子与极化激元间散射常数及极化激元-极化激元之间的散射常数； α_i^2 是 E_i 能态极化激元的激子比重； Γ_X 和 Γ_{p_i} 是激子池和极化激元在 E_i 能态的衰减速率； $f(t)$ 是泵浦源。

为了计算速率方程 (4.4, 4.5)，我们应当得到激子和不同能量位置处激子极化激元的寿命。激子极化激元的寿命由式 (1.48) 决定，而 α 和 β 可以由式 (1.45) 及激子极化激元色散模型的拟合参数得到。光腔中光子的寿命 τ_c 可由品质因子 Q 和对应的光腔模式频率 ω_c 经式 (1.4) 得到，其中品质因子 Q 由光腔能量 $E_c=2.3$ eV 和光腔线宽 $\hbar\gamma_c=10$ meV 的比值得到为 230。激子的寿命则是通过测量单独的 CsPbBr₃ 微米片的荧光衰减得到，测量结果如图 4.22(a) 所示。荧光强度随时间

呈单指数衰减，拟合公式为

$$I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau} \quad \dots(4.6)$$

其中 I_0 是初始荧光强度， A 为权重系数， τ 为拟合的寿命。拟合得到激子的寿命为 4.8 ns。我们将激子和光子的寿命代入式 (1.48) 即可得到 LPB 上激子极化激元在不同能量处的寿命，如图 4.22(b) 所示。

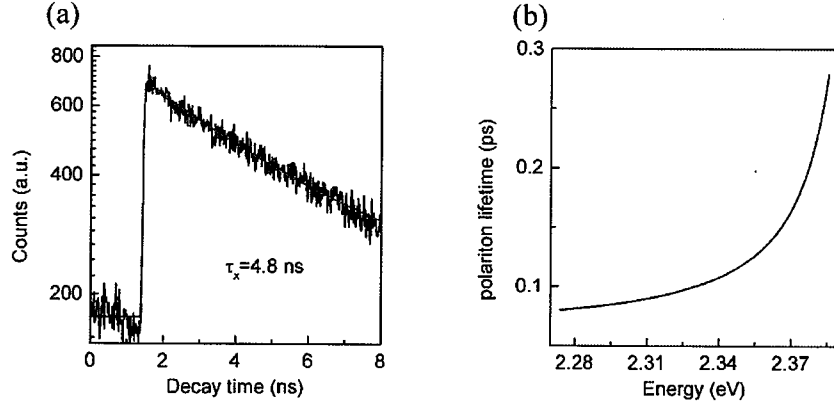


图 4.22 激子极化激元的寿命 (a) 时间分辨荧光拟合得到激子的寿命。(b) LPB 不同能量处激子极化激元的寿命。

Figure 4.22 Lifetime of exciton polariton (a) Lifetime of exciton obtained by time-resolved PL spectrum. (b) The lifetime of exciton polariton at different energy of LPB.

激子和激子极化激元的衰减速率就是它们寿命的倒数。激子极化激元的寿命可以直接在图 4.22(b) 上读出。然而 E_i 的能量位置随着激发密度的增大而逐渐蓝移。为了简化计算，我们在图 4.19(a) 上找到各个 E_i 在不同激发密度下的峰位能量，取这些能量的平均值作为每个 E_i 计算时的能量。这里的能量依次为 $E_3=2.304$ eV, $E_4=2.314$ eV, $E_5=2.323$ eV。它们表现为相近的能量间隔，因此满足激子极化激元之间的散射条件。考虑到 E_{0-2} 的能量难以独立分析，我们定义其全局的能量 $E_{0-2}=2.295$ eV 用于计算该能态与其他能态的散射过程。激子池的衰减速率为 $\Gamma_x = 1/4800 \text{ ps}^{-1}$ ，不同能量位置的激子极化激元的衰减速率分别为 $\Gamma_{p0-2} = 1/0.084 \text{ ps}^{-1}$ ， $\Gamma_{p3} = 1/0.088 \text{ ps}^{-1}$ ， $\Gamma_{p4} = 1/0.091 \text{ ps}^{-1}$ ， $\Gamma_{p5} = 1/0.095 \text{ ps}^{-1}$ 。激发光的脉冲光子表示为

$$N = N_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t-t_0}{\Delta}\right)^2\right) \quad \dots(4.7)$$

这里的脉宽 $\Delta=0.1 \text{ ps}$ ，起始时间 $t_0=1 \text{ ps}$ 。代入设定参数 $A=4 \times 10^{-7}$, $B=0.01A$ ，当

$N_0=1 \times 10^6$ 时可计算得到时间分辨的粒子数在激子池和不同模式极化激元上的分布, 如图 4.23 所示。

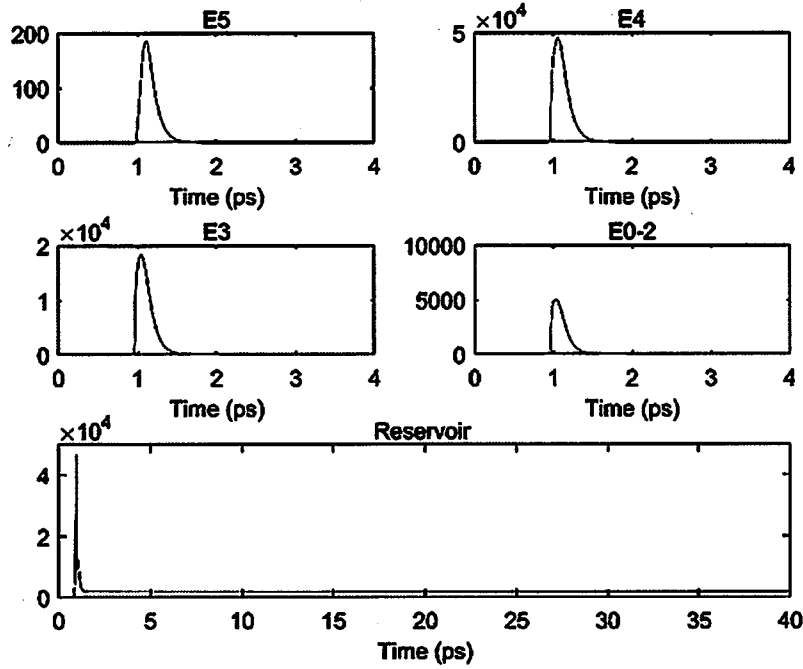


图 4.23 各能态激子极化激元和激子池粒子数随时间的变化

Figure 4.23 Time resolved population distribution of different exciton polariton states and exciton in reservoir

激子池和各能态的激子极化激元总的粒子数可通过对时间积分得到。我们进一步求解泵浦粒子数在 10^6 到 10^9 之间的积分强度, 得到激子池和各能态激子极化激元粒子数随泵浦粒子数的变化, 如图 4.24 所示。

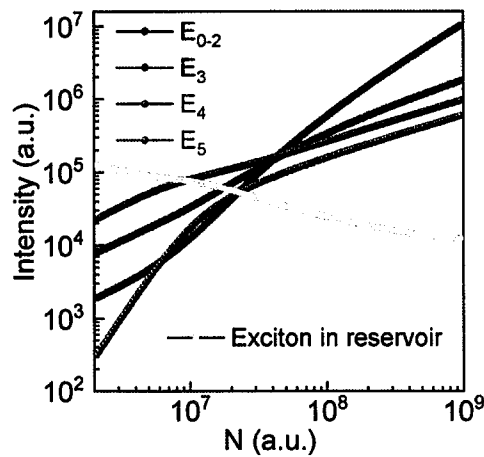


图 4.24 各能态激子极化激元和激子池占据数在不同泵浦粒子数下的分布

Figure 4.24 Population distribution of exciton polariton at different energy states and exciton in reservoir at different pumped particle population

图 4.24 中各能量模式的激子极化激元粒子数随泵浦粒子数的变化趋势和图 4.19(b)中各能量模激子式极化激元在阈值以后强度的变化趋势能够较好的吻合。例如它们都能反映出 E_4 处激子极化激元随激发强度增大首先达到阈值，而最终 E_{0-2} 处的激子极化激元强度在高激发强度下分布占主导。同时模拟结果也证明了激子极化激元与激子和极化激元之间的散射机制促使了极化激元凝聚在不同模式位置处的产生。

描述强耦合体系中激子极化激元与其他粒子间多体相互作用通常采用平均场近似下的驱动-耗散模型 Gross-Pitaevskii 方程。激子极化激元的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 满足^[219]

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(E_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \frac{i\hbar}{2} [R(n_x) - \Gamma_p] + \hbar g_p |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad \dots(4.8)$$

这里 E_0 和 m 是 LPB 基态的能量和有效质量， g_p 是激子极化激元之间的相互作用常数， $R(n_x)$ 是激子向激子极化激元的散射速率， Γ_p 是激子极化激元的损耗速率。 $V(\mathbf{r})$ 是外部势场作用项，例如注入的激子与激子极化激元的排斥作用，边界限域作用等。

激子极化激元，激子间散射的重要依据是激子极化激元能量随激发密度增大时的蓝移现象，而这可通过侦测极化激元模式随激发密度的能量位置变化进行研究。式 (4.8) 中激子极化激元之间的相互作用项 $\hbar g_p |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 在体系达到非线性阈值后的蓝移现象中起主导作用；而在阈值之前，激子极化激元的粒子浓度较低，此时主导蓝移现象的是激子与极化激元的散射，在式 (4.8) 中体现为外部势场 $V(\mathbf{r})$ 中激子的排斥势 $\hbar g_x n_x$ 。激子极化激元的能量 E 随泵浦速率 P 存在线性依赖关系^[135, 219]

$$E - E_0 = \hbar g_x n_x = \frac{g_x}{\Gamma_x} P \quad (P < P_{th})$$

$$E - E_0 = \hbar g_p |\psi(\mathbf{r})|^2 + \hbar g_x n_x = \frac{g_p}{\Gamma_p} (P - P_{th}) + \frac{g_x}{\Gamma_x} P_{th} \quad (P > P_{th}) \quad \dots(4.9)$$

这里的 E_0 为激子极化激元的初始能量。

图 4.25 为 E_1 和 E_4 在不同激发密度下的蓝移现象。图中数据点为实验得到的

激子极化激元能量位置, 实线为能量蓝移在不同激发密度区域的线性拟合。在低激发密度(阈值以下)时, 激子池与 LPB 上的激子极化激元之间的排斥作用是蓝移的主导原因^[118, 135]。对于 E_4 , 其蓝移速率为 $5.5 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$; 对于 E_1 , 其蓝移速率为 $9.3 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($P < 1.7P_{th}$)。当大于非线性阈值时, 激子极化激元的蓝移速率发生明显的变化, 这代表了受激的极化激元之间的散射。对于靠近 LPB 底部的 E_1 , 这对应于 $P > 1.7P_{th}$ 时缓慢的蓝移; 而对于 E_4 , 在非线性阈值时存在突然的 4.4 meV 的蓝移量, 在 $P > 1.3P_{th}$ 后蓝移也变得平缓, 这和 E_4 随激发密度的强度变化相吻合。这可以归结于 E_4 达到阈值时散射激子数的急剧增长, 同时合并极化激元之间的散射引起的蓝移, 导致蓝移量的迅速增加。最后在 $P > 2.1P_{th}$ 以后, E_1 和 E_4 都表现出弱的蓝移量为 $1.0\text{-}1.2 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 此时激子极化激元向 LPB 底部的散射占据主导地位。由图 4.24 可知高激发密度下激子池的粒子数趋于稳定, 因而蓝移来自于不同能态之间激子极化激元的散射^[219]。

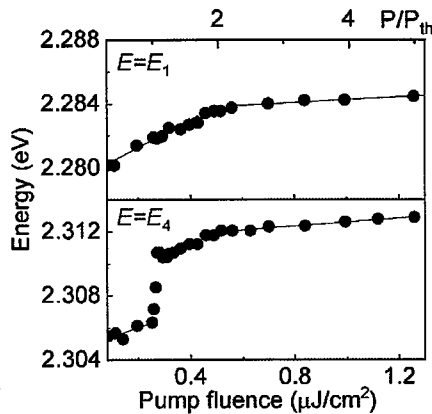


图 4.25 E_1 和 E_4 能态随激发密度的蓝移现象

Figure 4.25 Blueshift of E_1 and E_4 energy states with increasing excitation density

4.4.3 激子极化激元在下能支底部的凝聚

当失谐度的绝对值减小时, 激子极化激元的激子比重增大, 激子极化激元通过与其他粒子散射到 LPB 底部的效率增加。图 4.26(a, b)依次为 $\Delta = -85 \text{ meV}$ 和 -36 meV 的微米片在达到阈值以后激子极化激元在 LPB 底部的凝聚现象。实空间照片表明此时的极化激元凝聚呈现为单一的亮斑。这一现象与许多具有弱的负失谐或正失谐的极化激元凝聚相似^[5, 20], 同时也表明此时激子极化激元不需要借助 LPB 上多个分立能量间的散射就能实现在 LPB 底部的聚集和凝聚现象。我们同样对 LPB 底部激子极化激元能量随激发密度的蓝移进行了研究, 如图 4.26(c,

d)所示。当低于阈值时, $\Delta = -85 \text{ meV}$ 的激子极化激元蓝移速率为 $13 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而对于 $\Delta = -36 \text{ meV}$, 其蓝移速率达到了 $35 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这表明在弱的负失谐下激子极化激元与激子的散射效率得到提高^[135, 182]。当增大激发密度至达到阈值以后, $\Delta = -85 \text{ meV}$ 和 $\Delta = -36 \text{ meV}$ 的激子极化激元的蓝移速率分别为 $2.5 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $6 \text{ meV}/\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这明显大于 $\Delta = -118 \text{ meV}$ 的激子极化激元中 E_1 的蓝移速率。这些激子比重更高的激子极化激元带来了更高效的弛豫, 凝聚的阈值也有所降低, 然而极化激元的多模式凝聚状态也随之消失。

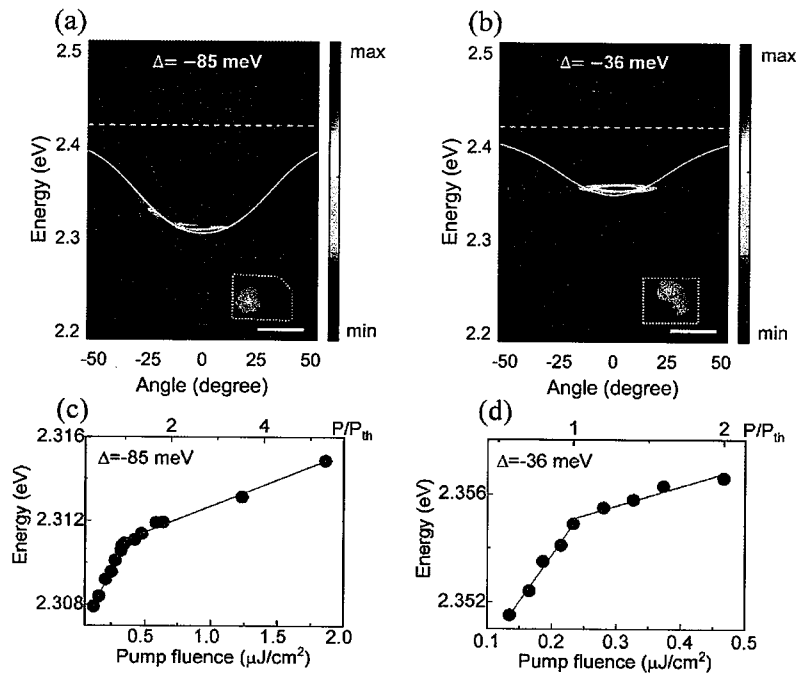


图 4.26 弱的负失谐下激子极化激元的凝聚 (a) 和 (b) 为失谐度 $\Delta = -85 \text{ meV}$ 和 $\Delta = -36 \text{ meV}$ 时 LPB 底部的凝聚现象。嵌入图为发光照片, 比例尺为 $5 \mu\text{m}$ 。(c) 和 (d) 为对应的 LPB 底部能量的蓝移现象。

Figure 4.26 Exciton polariton condensation at weak negative detuning (a) and (b) are condensed exciton polariton at the bottom of LPB at detuning $\Delta = -85 \text{ meV}$ and $\Delta = -36 \text{ meV}$.

The insets are corresponding emission images, scale bar is $5 \mu\text{m}$. (c) and (d) are their corresponding blueshift of the bottom of LPB.

4.4.4 极化激元凝聚的弛豫过程

考虑到极化激元通过声子的热弛豫和散射机制, 极化激元达到阈值后的最终分布状态应该受到两者的共同作用^[220]。我们比较了不同失谐度下阈值前后激子极化激元数目沿不同能量的分布。激子极化激元在 LPB 不同位置处的数量分布 N_{LP} 可从发光强度 N_{ph} 和 LPB 不同位置处的寿命 τ_{LP} 得到^[221]

$$N_{LP} = N_{ph} \tau_{LP} \quad \dots(4.10)$$

图 4.27 为 $\Delta = -36 \text{ meV}$, -85 meV 和 -118 meV 的激子极化激元在对应阈值前后的粒子数沿能量的分布。发光强度从对应的角分辨发射谱中提取, 计算结果已被各失谐度阈值后的最高数值归一化。

对于失谐度绝对值最小的情况 $\Delta = -36 \text{ meV}$, 当激发强度达到 $0.75P_{th}$ 时, 激子极化激元数量分布符合玻尔兹曼分布^[222]

$$N_{LP}(E) \propto \exp\left(\frac{E_{LP}(\theta) - E_{LP}(0)}{k_b T_{LP}}\right) \quad \dots(4.11)$$

这里的 $E_{LP}(0) = 2.35 \text{ eV}$ 是 LPB 底部的能量, 拟合得到的等效温度 T_{LP} 为 80.3 K 。

这一结果表明体系内部在此温度下到达了热平衡分布。

当达到阈值 P_{th} 以后, 激子极化激元向 LPB 底部集中分布, 这一结果符合玻色-爱因斯坦分布^[222]

$$N(E) \propto 1 / \left[\exp\left(\frac{E_{LP}(\theta) - E_{LP}(0) - \mu}{k_b T_{LP}}\right) - 1 \right] \quad \dots(4.12)$$

此时仍采用相同的等效温度 $T_{LP} = 80.3 \text{ K}$ 进行拟合, 得到的参数 $\mu = -5.4 \text{ meV}$ 为有效化学势。

在阈值前后, 等效温度 T_{LP} 保持不变, 意味着极化激元的凝聚来自于激子极化激元在恒温条件下的积累。这一结果也表明 BEC 状态的建立来自于体系的热力学相变^[223]。我们注意到在拉比劈裂较小的半导体例如 CdTe 中, 瓶颈效应在 $\Delta = -1 \text{ meV}$ 时就已经能够观察到^[224]。在钙钛矿光腔中, 体系的拉比劈裂大于 100 meV , 此时 LPB 相对更为平坦, 同时激子的比重得到提高, 从而有利于热弛豫的进行。类似的现象在 MAPbBr₃ 平板腔的激子极化激元也有报道^[119]。

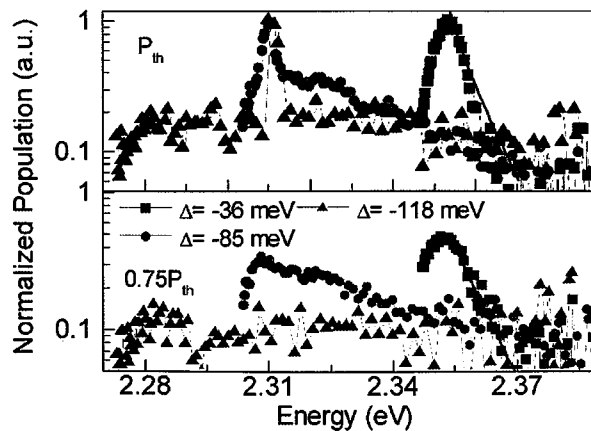


图 4.27 不同失谐度的激子极化激元在阈值前后沿能量的分布

Figure 4.27 The population distribution of exciton polariton versus energy at different detuning below and above threshold

在 $\Delta = -85$ meV 时, 激子的比重减小。在阈值以下时激子极化激元的分布不再符合特定等效温度的玻尔兹曼分布。由于热弛豫的效率下降, 此时在约 2.32 eV 处存在瓶颈效应。在达到阈值以后, 极化激元之间的散射促进了激子极化激元向 LPB 底部的散射, 同时瓶颈区的分布比重有所减小 (虽然未完全消除)。这表明此时的凝聚趋向于达到体系内的热平衡分布, 所以也可称为动力学驱动的 BEC^[223]。

在 $\Delta = -118$ meV 时, 此时 LPB 底部的光子比重达到了 82%。这时的热弛豫和极化激元的散射都不足以实现极化激元直接在 LPB 底部的聚集。激子极化激元倾向于停留在侧向限制导致的局域化模式中。当达到非线性阈值后, 亚稳态的凝聚首先出现在 LPB 较高能量处的分立模式上, 此时的分布很难称为 BEC 状态, 而更适合称为极化激元激光。

4.5 从激子极化激元激光到光子激光的转变

4.5.1 极化激元激射阈值随失谐度的变化

图 4.28 表示的是极化激元激射阈值和耦合强度 $\hbar g$ 随负失谐度 Δ 的变化, 同时包含了 LPB 底部的稳态凝聚和高能量处的亚稳态凝聚。方形点表示耦合强度随着负失谐绝对值的增加 (钙钛矿微米片厚度增加), 耦合强度从 60 meV 缓慢增加到 76 meV, 根据色散模型推算出对应的样品厚度由 126 nm 增加到 162 nm。类似的现象在 ZnO 的 DBR 腔中也有发现, Kawase 等^[225]将其解释为随着 ZnO 厚度的增加, 激子与光场的耦合程度提高。然而这一耦合强度的增加不足以抵消大的负失谐下激子比重的减小, 从而导致了弱的极化激元-极化激元相互作用。绿点为极化激元稳态凝聚的阈值, 它随着负失谐度绝对值增大而增大, 这是由于弱的极化激元散射效率的影响。当 $\Delta \leq -118$ meV 时, 亚稳态的极化激元凝聚首先在 LPB 较高能量处出现, 此时意味着激子极化激元首先在激子池诱导的排斥势垒上达到阈值密度, 随着激发密度的增加激子极化激元最终通过极化激元之间的散射到达 LPB 底部。如果样品厚度继续增加, 当 $\Delta \leq -158$ meV 时, LPB 底部的凝聚在样品被泵浦光损坏之前没有被观察到, 意味着在该失谐度下极化激元的稳态凝

聚阈值已经超过了样品的损伤阈值。在上述的失谐度范围内，我们没有观察到第二个激射阈值，即光子模式的激射，这可能需要满足弱的负失谐或正失谐条件^[118]，尚需要进一步的研究。

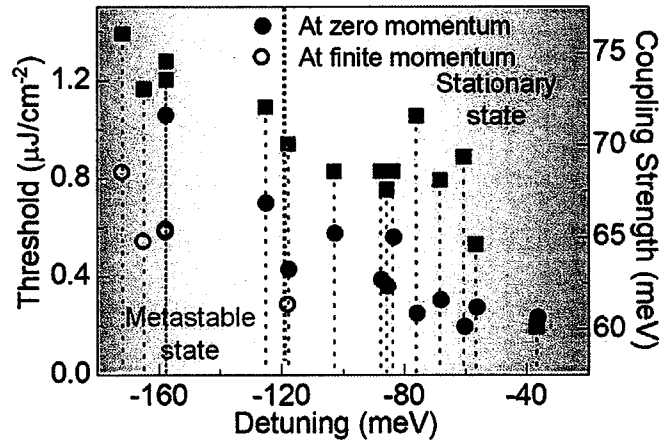


图 4.28 激子极化激元激射的阈值和耦合强度随失谐度的变化

Figure 4.28 Exciton polariton laser threshold and coupling strength versus detuning

4.5.2 钙钛矿块体的光子激光

我们最后对 DBR 腔中块体的 CsPbBr₃ 进行了角分辨发射谱的研究。图 4.29(a) 为 DBR 腔中块状方形钙钛矿在激射阈值前后的角分辨发射谱。此时无论阈值前后都无法看到原有的激子极化激元模式或 DBR 腔的垂直 F-P 腔模式，样品发光没有色散。通过比较阈值前的发光谱与图 4.7 做比较，我们推算此时的样品厚度约在 500 nm。图内的实空间照片表明激光沿着样品边缘发射。我们随后对 DBR 腔中不同宽度的钙钛矿块体的激光模式进行比较，如图 4.29(b) 所示。利用式 (1.8) 可以确定矩形腔中的 WGM 模式传播^[79]。图 101c 为腔长与 $\lambda^2/\Delta\lambda$ 的关系，这里的数据点的波长范围限制在 534-535 nm 之间。我们选择在 $\lambda=534.7$ nm 处，即图 4.29(b) 黑色虚线位置处进行线性拟合，并得到了该波长处的群折射率为 11.75。由此我们证明了 DBR 中 CsPbBr₃ 块体方片上的激光为 WGM 模式的光子激光。

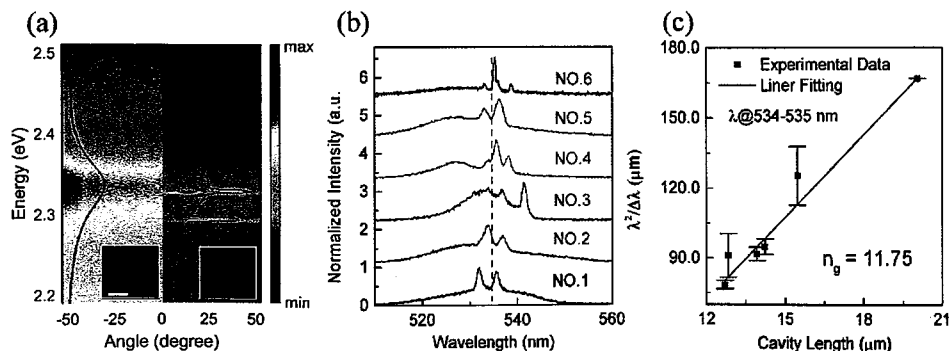


图 4.29 DBR 腔中块体钙钛矿的激射行为 (a) 阈值前后钙钛矿方块的角分辨发光谱。比例尺为 $2 \mu\text{m}$ 。(b) 不同宽度的钙钛矿块体样品激射光谱。(c) 腔长与 $\lambda^2/\Delta\lambda$ 的线性关系。

Figure 4.29 Lasing behaviors of bulk perovskites inside the DBR cavity (a) Angle resolved emission spectra of squared bulk perovskite below and above laser threshold. Scale bar, $2 \mu\text{m}$. (b) Lasing spectra of different width of bulk perovskite samples. (c) Linear relationship of cavity length and $\lambda^2/\Delta\lambda$.

我们进一步利用有限元模拟研究 DBR 腔中不同厚度的介质层对光场分布的影响。我们采用了三维的时域有限差分 (Finite-Difference Time-Domain, FDTD) 方法, 在边界处采用完美匹配层边界条件。模拟的结构 (x - z 平面) 如图 4.30 所示, 其结构按照实际的 DBR 光腔尺寸设计。为了比较钙钛矿微米片和块体的光场分布状况, 我们设计光腔中钙钛矿部分沿 z 方向的厚度为图 4.30(a)所示的 150 nm 和图 4.30(b)所示的 $1 \mu\text{m}$; x - y 平面的宽度均为 $1 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$ 。DBR 腔镜在 x - y 平面的宽度为 $2.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ 。图 4.30 中不同的材料以折射率作为区分。

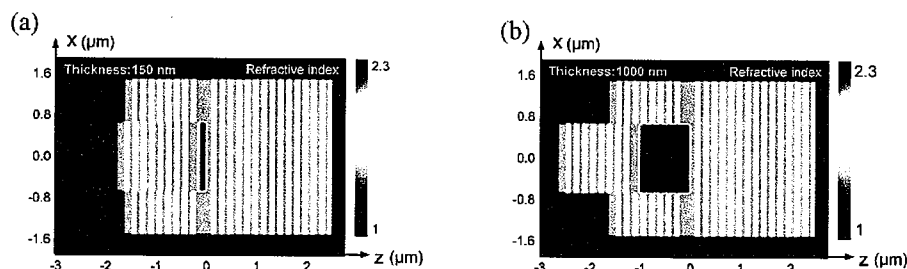


图 4.30 x - z 平面的 DBR 腔体结构和折射率 (a) 钙钛矿厚度为 150 nm 。(b) 钙钛矿厚度为 $1 \mu\text{m}$ 。

Figure 4.30 DBR cavity structure and refractive index at x - z plane (a) Thickness of perovskite is 150 nm . (b) Thickness of perovskite is $1 \mu\text{m}$.

我们选择 TE 偏振的模式光源, 图 4.30(a, b)中样品的光波长依次为 516 nm 和 530 nm , 这对应于钙钛矿在相应厚度下的荧光峰位置。我们在样品的 x - y 截面处设置 530 nm 的监视器用于观察此处的电场分布情况。图 4.31 为这两种腔中不同波矢分量的 $|E_i|^2$ ($i=x, z$) 分布。为了便于比较各波矢分量电场的相对强度, 我们将 $|E_i|^2$ 相对于全波矢的强度 $|E|^2$ 进行了归一化。

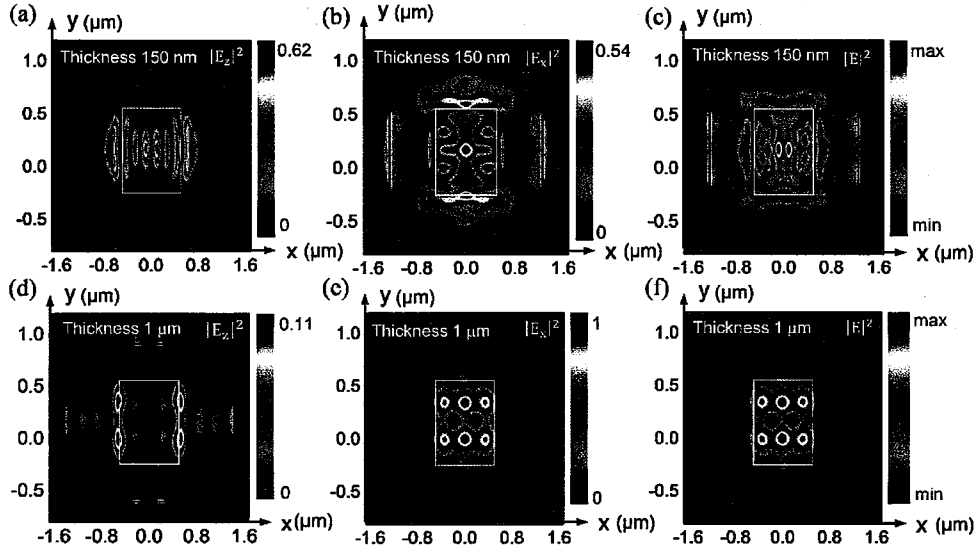


图 4.31 钙钛矿截面处的光场分布 (a) 到 (c) 依次为厚度 150 nm 的钙钛矿光场沿 z , x 方向波矢的光场分布 $|E_i|^2$ ($i=x, z$) 及总场强分布 $|E|^2$ 。(d) 到 (f) 为厚度 1 μm 钙钛矿相应的结果。

Figure 4.31 Optical field distribution of the cross section of perovskites (a-c) are optical field along z , x wave vector $|E_i|^2$ ($i=x, z$) and total field magnitude $|E|^2$. (d-f) are corresponding results of the perovskite with thickness of 1 μm .

如图 4.31(a)所示, 钙钛矿为 150 nm 厚度的光腔中电场强度在 z 波矢方向的分量为 0.62, 因此 DBR 垂直腔面 (z 向) 的 F-P 模式可以有效的和钙钛矿微米片中的激子进行耦合。作为对照, 图 4.31(d, e)表明 1 μm 厚度钙钛矿的电场集中分布于 x 波矢分量, 仅有 0.11 的分量属于 z 波矢方向。这表明 DBR 腔中的钙钛矿块体不利于垂直腔面的 F-P 模式的产生, 因而抑制了钙钛矿中的激子发光与 DBR 中的 F-P 腔模式的耦合。对比图 4.29(a)中钙钛矿块体在阈值以下的发光和图 4.12 下方钙钛矿微米片在阈值以下的发光, 我们可以看出钙钛矿块体的发光容易从晶体的边界泄漏出去, 而钙钛矿微米片的发光更为均匀。因此 DBR 腔中的钙钛矿块体更倾向于发射出 WGM 模式的光子激光, 而不是垂直腔面的 F-P 模式激光。

4.5.3 失谐度依赖的激射产生机制

基于以上对 DBR 光腔中不同激射类型在不同失谐度下的产生, 我们对激子极化激元的弛豫和激射的产生进行了总结。在图 4.32 中, 我们测试了 DBR 腔中不同失谐度(厚度)钙钛矿的角分辨反射谱(左侧)和低于阈值的发射谱(右侧)。

从图中可看到随着失谐度绝对值越来越大,角分辨光谱从最开始的热平衡分布到随后存在瓶颈效应;更进一步的,出现一系列侧向限制导致的分离模式。在失谐度绝对值很大的时候,角分辨发光谱已经脱离原有的腔模式,因而此时钙钛矿发光不再与 DBR 自身的 F-P 产生耦合。

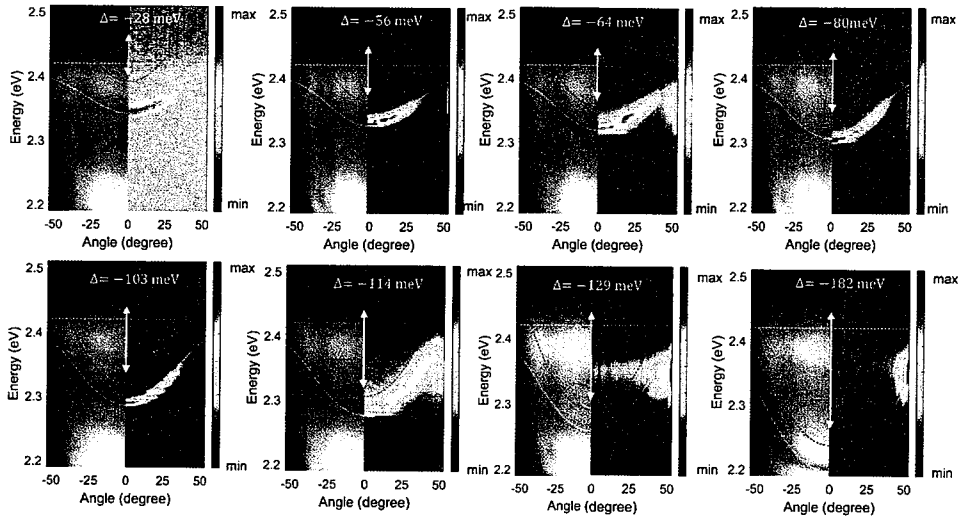


图 4.32 不同失谐度的钙钛矿微米片角分辨反射谱(左)和发光谱(右)

Figure 4.32 Angle resolved reflectance spectra (left) and emission spectra (right) of perovskite micro flakes with different detuning

我们将各失谐度下的角分辨光谱中的反射谱和发光谱提取出现,展示在图 4.33 中。我们将不同的失谐度划分为三个区域,对应不同的激子极化激元行为。在区域 I 中,失谐度为 $\Delta = -28 \text{ meV}$ 和 -56 meV 。此时 LPB 底部的稳态凝聚可以通过热弛豫和极化激元之间的散射来实现。侧向光学限制引起的势场分布可以被激子极化激元与声子和激子间的散射克服,从而呈现出光滑,连续分布的反射和发光谱。当失谐度绝对值增大时(区域 II),即 Δ 为 -64 meV , -80 meV , -103 meV 和 -114 meV 。激子极化激元的激子比重降低,从而与其他粒子间的相互作用变弱。此时在反射谱和发光谱中可以看到一系列由光学势阱引起的分立模式分布^[195]。如果激子极化激元不能向 LPB 底部有效的弛豫,此时亚稳态的凝聚会首先出现在束缚的激子极化激元模式上。区域 III 表示的是 DBR 腔中钙钛矿块体的反射和发光谱。此时失谐度 Δ 对应于 -129 meV 和 -182 meV 。相对于 LPB 的反射谱能量不断红移,钙钛矿的发光更趋向于样品固有的荧光,这表明大部分的发光来源于钙钛矿块体自身,而不是与 DBR 腔的耦合。这最终导致阈值后的钙钛矿自身的 WGM 模式激光。

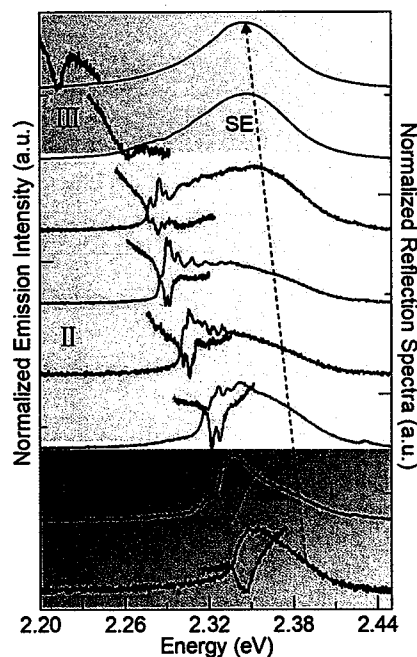


图 4.33 DBR 腔中不同失谐度的钙钛矿微米片反射谱及发光谱

Figure 4.33 Reflectance and emission spectra of perovskite micro flakes with different detuning inside the DBR cavity

4.6 小结

我们在 DBR 光腔中 CsPbBr₃ 微米片上观察到了平面限域导致的束缚态激子极化激元的凝聚现象, 表现为 LPB 上分立模式的亚稳态凝聚。在高泵浦密度下, 多模式的亚稳态凝聚最终转变为 LPB 底部的稳态凝聚。其内在机制为激子与分立模式的激子极化激元之间的散射和不同分立模式上激子极化激元之间的散射。这一现象在负失谐度绝对值较大时 ($\Delta \leq 118$ meV) 更容易出现。当失谐度绝对值较小时, 激子比重更高的激子极化激元通过声子热弛豫或极化激元之间散射到 LPB 底部的效率提高, 从而抑制了这一现象的发生。而对于块体的钙钛矿, 其激子不能有效地和光腔模式进行耦合, 最终只能表现为阈值以后的光子模式激射。空间束缚导致的亚稳态凝聚具有可观的群速度, 因而在极化激元的传输性能应用上有重要意义。钙钛矿的激子极化激元具有大的拉比劈裂和非线性, 因而通过调整失谐度可在较大范围内调控极化激元凝聚的实现途径, 即热弛豫和极化激元之间的散射。在此基础上进一步调整光腔结构或泵浦光束的形态有望实现极化激元凝聚的定向传输和集成化的极化激元非线性器件。

第5章 结论与展望

激子与光子强耦合的研究始于上世纪五十年代激子极化激元概念的提出。在此后的半个多世纪中，人们对其认识更加深刻，并逐步发现其具有的独特研究价值。许多极端条件下的物理概念，例如 BEC, 超流体现象等相继在激子极化激元体系中体现出来。更重要的是室温下激子极化激元的研究推动了这些新奇现象在实用功能器件上的应用。我们在这方面的研究揭示了钙钛矿这一类材料在室温极化激元方面的优异性能和应用潜力。在这一章我们对本论文的研究工作进行总结，对未来的研究发展进行展望。

在第二章中，我们对有机-无机杂化钙钛矿 MAPbBr_3 纳米线中的激子-光子强耦合进行了研究，这也是我们对钙钛矿材料体系中强耦合机制研究的起点。我们首先注意到钙钛矿纳米线存在明显的光波导现象，因而用空间分辨荧光的方法研究端面波导光谱的性质。在此基础上，我们对波导光谱中振荡模式的色散进行研究，结合双谐振子的经典模型证明了这里面的激子与光子的强耦合。随后我们对不同尺寸和不同激发密度下的 MAPbBr_3 纳米线的激子极化激元进行比较，发现了光腔尺寸依赖的拉比劈裂，高激发密度下的饱和效应等。尽管我们最后发现 MAPbBr_3 纳米线没有实现强耦合状态的极化激元激射，但这也为我们接下来在全无机钙钛矿中的相关研究指明了方向，同时也引起了相关领域的研究关注。

在第三章中我们在全无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米线中研究了其激子-光子强耦合以及相关的激射行为。我们发现 CsPbBr_3 纳米线相对于 MAPbBr_3 纳米线不仅具有更高的光热稳定性，其拉比劈裂更是明显大于相同尺寸下的 MAPbBr_3 纳米线。这里我们特意对所选纳米线的截面宽度和长度进行控制，进一步证实了纳米线的长度只会对 F-P 模式的数目产生影响，而纳米线的有效模式体积才会对拉比劈裂的大小产生作用。相对于 MAPbBr_3 纳米线中拉比劈裂最大约为 390 meV, 在 CsPbBr_3 纳米线中这一数值达到了 656 meV, 这一结果在其他半导体纳米线中也是少见的。基于此结果，我们研究了不同拉比劈裂下纳米线的激射性质，并发现随着拉比劈裂的增大，激射阈值显著减小，同时激光模式整体红移。这一现象符合激子极化激元在“瓶颈区”的激光特征。虽然关于钙钛矿纳米线激光的产生机制仍存在不同观点，但钙钛矿中的激子-光子强耦合仍有利于实现低阈值的极化激

元激光。

在第四章中我们对 DBR 腔中的 CsPbBr₃ 微米片表现出的空间束缚的极化激元凝聚现象进行了研究。不同于纳米线中激子与纳米线轴向的光腔模式进行耦合，这里的微米片中激子与垂直腔面的 F-P 模式进行耦合，因而激子被限制在微米片的平面上。这同时使得角分辨光谱能直接对这里的激子极化激元的色散进行成像分析。我们发现钙钛矿微米片在特定负失谐下存在分立的激子极化激元模式，这是由于侧向光学限制导致的束缚态分布；进一步发现激子极化激元可以在这些分立模式上呈现亚稳态的凝聚，增加激发密度会使得凝聚最终达到 LPB 的底部，即稳态的凝聚。我们通过对激子和分立能态激子极化激元间散射进行速率方程模拟，证实了存在于激子与分立能态激子极化激元间的散射，以及相邻能态激子极化激元间的散射。这一发现表明钙钛矿中激子极化激元的束缚势场能实现激子极化激元在能量及空间分布上的调控和定向的传输。

在进行以上的研究工作的同时我们也遇到了尚需进一步研究和完善的方面。首先是钙钛矿光腔中激子极化激元的超快时间动力学机制研究。目前对钙钛矿体系的强耦合研究还处于对激子极化激元各种线性或非线性相互作用现象的实现，而深入理解其内在的准粒子产生和相互作用过程能从材料固有性质出发理解钙钛矿在极化激元的构建和调控方面的独特性能。由于钙钛矿光腔的激射现象产生机制也一直存在许多观点，这方面的研究对探索钙钛矿微腔的激射机制也有重要意义。需要的研究手段包括瞬态吸收和瞬态荧光。前者能从不同能态吸光度的瞬态变化上反映出激子或极化激元在不同能态上粒子数随时间变化的分布，后者可以从发射光谱随时间的变化推导分析激子极化激元在不同能态处的寿命和辐射过程。

另一方面是二维层状钙钛矿的激子极化激元研究。由于其具有类量子阱结构和光学各向异性，二维钙钛矿的光子-激子强耦合一直具有独特的吸引力。目前对于二维钙钛矿强耦合的研究主要侧重于单层无机层数的钙钛矿。虽然其量子限域效应明显，成分较为单一，但其固有的激子和晶格的相互耦合作用并不利于量子效率的提升。许多报道指出准二维钙钛矿，即少数无机层数的钙钛矿相比纯二维和三维钙钛矿具有更高的发光效率。它们同时具有更低的缺陷态密度和相对弱的激子-声子耦合，因而是具有重要应用价值的增益介质。另外对不同无机层数钙钛矿参与耦合机制的研究也是尚需解决的问题。准二维钙钛矿的高质量，单一

相的单晶合成是这方面研究的重要基础；另外提高样品的环境稳定性也是需要考虑的问题。

最后一方面是探索研究钙钛矿在其他光腔体系例如光子晶体和等离激元结构中的强耦合现象。虽然目前人们已经实现了钙钛矿在这两种光腔中的激射现象，但关于在这一系列体系中建立激子与周期性光场，等离激元间的强耦合还有待深入研究。另外等离激元也可以结合到周期性结构中，等离激元的晶格模式与钙钛矿发光的耦合也有待研究探索。

钙钛矿目前在各种光电器件应用中都有突出表现，例如光伏器件，光电探测器，发光器件例如 LED 和激光器。钙钛矿中的激子极化激元进一步拓宽了其应用领域，同时也为当前器件性能的提升提供了可能性。钙钛矿强耦合时的拉比劈裂明显大于许多无机半导体。由于强耦合的实现需要满足劈裂能量大于激子和光腔模式的线宽之和。强的拉比劈裂意味着强耦合状态更容易实现，即降低了对低温，光腔质量的要求，因而使得相关的器件可应用于室温乃至更高温度，对光腔构建的成本也会降低。钙钛矿易于低成本制备，同时其结晶质量高，缺陷容忍度高，因此在光腔的加工以及集成化方面具有优势。例如将钙钛矿光腔形状进行设计，使得其失谐度在空间上有序分布，可以实现激子极化激元沿失谐度变化的梯度上的定向传输。另外在此基础上结合对激发光束的控制，有望实现钙钛矿的全光逻辑门。目前的研究已经表明钙钛矿中激子极化激元之间的相互作用常数明显大于有机材料，和传统无机材料 GaAs 等接近，因而是实现室温极化激元非线性相关应用的优势材料。钙钛矿中激子极化激元的另一个关注点是能实现低阈值的极化激元激射。虽然光泵浦激射现象已经有了很多报道，但钙钛矿的电泵浦激光器一直未能突破，这受限于其载流子密度和热稳定性。极化激元的激射由于不需要粒子数反转，能显著降低对注入载流子密度的要求，通过将 LED 结构与高质量光腔的有效结合，有望在未来实现电泵浦的极化激元激光器。

参考文献

- [1] Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies [M]. *Confined Electrons and Photons*. Springer. 1995: 839-839.
- [2] Hopfield J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals [J]. *Physical Review*, 1958, 112(5): 1555.
- [3] Jaynes E. T., Cummings F. W. Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1963, 51(1): 89-109.
- [4] Imamoglu A., Ram R., Pau S., Yamamoto Y. Nonequilibrium condensates and lasers without inversion: Exciton-polariton lasers [J]. *Physical Review A*, 1996, 53(6): 4250.
- [5] Kasprzak J., Richard M., Kundermann S., Baas A., Jeambrun P., Keeling J., Marchetti F., Szymańska M., André R., Staehli J. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons [J]. *Nature*, 2006, 443(7110): 409-414.
- [6] Amo A., Lefrère J., Pigeon S., Adrados C., Ciuti C., Carusotto I., Houdré R., Giacobino E., Bramati A. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities [J]. *Nature Physics*, 2009, 5(11): 805-810.
- [7] Lagoudakis K. G., Wouters M., Richard M., Baas A., Carusotto I., André R., Dang L. S., Deveaud-Plédran B. Quantized vortices in an exciton-polariton condensate [J]. *Nature physics*, 2008, 4(9): 706-710.
- [8] Stevenson R., Astratov V., Skolnick M., Whittaker D., Emam-Ismaïl M., Tartakovskii A., Savvidis P., Baumberg J., Roberts J. Continuous wave observation of massive polariton redistribution by stimulated scattering in semiconductor microcavities [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(17): 3680.
- [9] Lagoudakis K. The physics of exciton-polariton condensates [M]. *PPUR Presses polytechniques*, 2013.
- [10] Walker P., Tinkler L., Skryabin D., Yulin A., Royall B., Farrer I., Ritchie D., Skolnick M., Krizhanovskii D. Ultra-low-power hybrid light-matter solitons [J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 1-7.
- [11] Larionova Y., Stolz W., Weiss C. Optical bistability and spatial resonator solitons based on exciton-polariton nonlinearity [J]. *Optics letters*, 2008, 33(4): 321-323.
- [12] Paraïso T., Wouters M., Léger Y., Morier-Genoud F., Deveaud-Plédran B. Multistability of a coherent spin ensemble in a semiconductor microcavity [J]. *Nature materials*, 2010, 9(8): 655-660.
- [13] Sanvitto D., Kéna-Cohen S. The road towards polaritonic devices [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(10): 1061-1073.
- [14] Liew T. C. H., Shelykh I. A., Malpuech G. Polaritonic devices [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2011, 43(9): 1543-1568.

- [15] Weisbuch C., Nishioka M., Ishikawa A., Arakawa Y. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 69(23): 3314.
- [16] Mathieu H., Chen Y., Camassel J., Allegre J., Robertson D. S. Excitons and polaritons in InP [J]. *Physical Review B*, 1985, 32(6): 4042-4051.
- [17] André R., Heger D., Dang L. S., Merle D'aubigné Y. Spectroscopy of polaritons in CdTe-based microcavities [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 184-185: 758-762.
- [18] Knupfer M. Exciton binding energies in organic semiconductors [J]. *Applied Physics A*, 2003, 77(5): 623-626.
- [19] Keeling J., Kéna-Cohen S. Bose-Einstein Condensation of Exciton-Polaritons in Organic Microcavities [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2020, 71(1): 435-459.
- [20] Christopoulos S., Von Högersthal G. B. H., Grundy A. J. D., Lagoudakis P. G., Kavokin A. V., Baumberg J. J., Christmann G., Butté R., Feltn E., Carlin J. F., Grandjean N. Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(12): 126405.
- [21] Bhattacharya P., Frost T., Deshpande S., Baten M. Z., Hazari A., Das A. Room Temperature Electrically Injected Polariton Laser [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(23): 236802.
- [22] Wang R., Mujahid M., Duan Y., Wang Z. K., Xue J., Yang Y. A Review of Perovskites Solar Cell Stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(47): 1808843.
- [23] Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [24] Stranks S. D., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leijtens T., Herz L. M., Petrozza A., Snaith H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [25] Steirer K. X., Schulz P., Teeter G., Stevanovic V., Yang M., Zhu K., Berry J. J. Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 360-366.
- [26] Sutherland B. R., Sargent E. H. Perovskite photonic sources [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 295-302.
- [27] Chen Y., He M., Peng J., Sun Y., Liang Z. Structure and growth control of organic-inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(4): 1500392.
- [28] Kumawat N. K., Liu X.-K., Kabra D., Gao F. Blue perovskite light-emitting diodes: progress, challenges and future directions [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5): 2109-2120.
- [29] Zhang Q., Ha S. T., Liu X., Sum T. C., Xiong Q. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers [J]. *Nano letters*, 2014, 14(10): 5995-6001.
- [30] Zhang Q., Su R., Liu X., Xing J., Sum T. C., Xiong Q. High-Quality Whispering-Gallery-Mode Lasing from Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets [J]. *Advanced Functional*

- Materials, 2016, 26(34): 6238-6245.
- [31] Xing J., Liu X. F., Zhang Q., Ha S. T., Yuan Y. W., Shen C., Sum T. C., Xiong Q. Vapor Phase Synthesis of Organometal Halide Perovskite Nanowires for Tunable Room-Temperature Nanolasers [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4571-4577.
- [32] Zhu H., Fu Y., Meng F., Wu X., Gong Z., Ding Q., Gustafsson M. V., Trinh M. T., Jin S., Zhu X. Y. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-642.
- [33] Dong H., Zhang C., Liu X., Yao J., Zhao Y. S. Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(3): 951-982.
- [34] Deschler F., Price M., Pathak S., Klintberg L. E., Jarausch D.-D., Higler R., Hüttner S., Leijtens T., Stranks S. D., Snaith H. J., Atatüre M., Phillips R. T., Friend R. H. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(8): 1421-1426.
- [35] Sutherland B. R., Hoogland S., Adachi M. M., Wong C. T. O., Sargent E. H. Conformal Organohalide Perovskites Enable Lasing on Spherical Resonators [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10947-10952.
- [36] Chen S., Roh K., Lee J., Chong W. K., Lu Y., Mathews N., Sum T. C., Nurmikko A. A Photonic Crystal Laser from Solution Based Organo-Lead Iodide Perovskite Thin Films [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 3959-3967.
- [37] Fujita T., Sato Y., Kuitani T., Ishihara T. Tunable polariton absorption of distributed feedback microcavities at room temperature [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(19): 12428-12434.
- [38] Lanty G., Brehier A., Parashkov R., Lauret J.-S., Deleporte E. Strong exciton-photon coupling at room temperature in microcavities containing two-dimensional layered perovskite compounds [J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10(6): 065007.
- [39] Wei Y., Lauret J., Galmiche L., Audebert P., Deleporte E. Strong exciton-photon coupling in microcavities containing new fluorophenethylamine based perovskite compounds [J]. *Optics express*, 2012, 20(9): 10399-10405.
- [40] Park K., Lee J. W., Kim J. D., Han N. S., Jang D. M., Jeong S., Park J., Song J. K. Light-Matter Interactions in Cesium Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(18): 3703-3710.
- [41] Zhang Q., Su R., Du W., Liu X., Zhao L., Ha S. T., Xiong Q. Advances in small perovskite - based lasers [J]. *Small Methods*, 2017, 1(9): 1700163.
- [42] Goldschmidt V. Crystal structure and chemical correlation [J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1927, 60: 1263-1296.
- [43] Gao X., Zhang X., Yin W., Wang H., Hu Y., Zhang Q., Shi Z., Colvin V. L., Yu W. W., Zhang Y. Ruddlesden-Popper Perovskites: Synthesis and Optical Properties for Optoelectronic Applications [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(22): 1900941.

- [44] Sun S., Isikgor F. H., Deng Z., Wei F., Kieslich G., Bristowe P. D., Ouyang J., Cheetham A. K. Factors influencing the mechanical properties of formamidinium lead halides and related hybrid perovskites [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(19): 3740-3745.
- [45] Fan Z., Sun K., Wang J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 18809-18828.
- [46] Miyata K., Atallah T. L., Zhu X.-Y. Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation [J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701469.
- [47] Zhao Y., Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(3): 655-689.
- [48] Liu Y., Yang Z., Liu S. Recent Progress in Single - Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(1): 1700471.
- [49] Filip M. R., Eperon G. E., Snaith H. J., Giustino F. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps [J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 5757.
- [50] Motta C., El-Mellouhi F., Kais S., Tabet N., Alharbi F., Sanvito S. Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 1-7.
- [51] Amat A., Mosconi E., Ronca E., Quarti C., Umari P., Nazeeruddin M. K., Gratzel M., De Angelis F. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting [J]. *Nano letters*, 2014, 14(6): 3608-3616.
- [52] Koh T. M., Fu K., Fang Y., Chen S., Sum T., Mathews N., Mhaisalkar S. G., Boix P. P., Baikie T. Formamidinium-containing metal-halide: an alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(30): 16458-16462.
- [53] Pang S., Hu H., Zhang J., Lv S., Yu Y., Wei F., Qin T., Xu H., Liu Z., Cui G. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$: an alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(3): 1485-1491.
- [54] Aharon S., Dymshits A., Rotem A., Etgar L. Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9171-9178.
- [55] Lee J. W., Seol D. J., Cho A. N., Park N. G. High - efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4991-4998.
- [56] Shen K., Sun H. L., Ji G., Yang Y., Jiang Z., Song F. Fabrication and characterization of organic-inorganic hybrid perovskite devices with external doping [M]. *Nanoelectronics and Materials Development*. IntechOpen. 2016: 95.
- [57] Navas J., Sánchez-Coronilla A., Gallardo J. J., Hernández N. C., Piñero J. C., Alcántara R.,

- Fernández-Lorenzo C., Desireé M., Aguilar T., Martín-Calleja J. New insights into organic–inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanoparticles. An experimental and theoretical study of doping in Pb^{2+} sites with Sn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} and Ca^{2+} [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6216-6229.
- [58] Ogomi Y., Morita A., Tsukamoto S., Saitho T., Fujikawa N., Shen Q., Toyoda T., Yoshino K., Pandey S. S., Ma T. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ Perovskite solar cells covering up to 1060 nm [J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5(6): 1004-1011.
- [59] Lindblad R., Jena N. K., Philippe B., Oscarsson J., Bi D., Lindblad A., Mandal S., Pal B., Sarma D. D., Karis O. Electronic structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskites: dependence on the halide moiety [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 1818-1825.
- [60] Zhang F., Zhong H., Chen C., Wu X.-G., Hu X., Huang H., Han J., Zou B., Dong Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [61] Nedelcu G., Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Grotevent M. J., Kovalenko M. V. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X= Cl, Br, I) [J]. *Nano letters*, 2015, 15(8): 5635-5640.
- [62] Saliba M., Correa - Baena J. P., Grätzel M., Hagfeldt A., Abate A. Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2554-2569.
- [63] Xing G., Mathews N., Lim S. S., Yantara N., Liu X., Sabba D., Grätzel M., Mhaisalkar S., Sum T. C. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing [J]. *Nature materials*, 2014, 13(5): 476-480.
- [64] Tan Z.-K., Moghaddam R. S., Lai M. L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L. M., Credgington D. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [65] Dou L., Yang Y. M., You J., Hong Z., Chang W.-H., Li G., Yang Y. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 1-6.
- [66] Fang Y., Dong Q., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(10): 679-686.
- [67] Pelant I., Valenta J. Luminescence of excitons [J]. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, 2012, 1-560.
- [68] Marongiu D., Saba M., Quochi F., Mura A., Bongiovanni G. The role of excitons in 3D and 2D lead halide perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(39): 12006-12018.
- [69] Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Krieg F., Caputo R., Hendon C. H., Yang R. X., Walsh A., Kovalenko M. V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.

- [70] Li J., Luo L., Huang H., Ma C., Ye Z., Zeng J., He H. 2D behaviors of excitons in cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(6): 1161-1168.
- [71] Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(22): 11566-11572.
- [72] D'innocenzo V., Grancini G., Alcocer M. J., Kandada A. R. S., Stranks S. D., Lee M. M., Lanzani G., Snaith H. J., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites [J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 1-6.
- [73] Blancon J.-C., Tsai H., Nie W., Stoumpos C. C., Pedesseau L., Katan C., Kepenekian M., Soe C. M. M., Appavoo K., Sfeir M. Y. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites [J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1288-1292.
- [74] Saha M. N. On a physical theory of stellar spectra [J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1921, 99(697): 135-153.
- [75] Shibata H., Sakai M., Yamada A., Matsubara K., Sakurai K., Tampo H., Ishizuka S., Kim K.-K., Niki S. Excitation-power dependence of free exciton photoluminescence of semiconductors [J]. *Japanese journal of applied physics*, 2005, 44(8R): 6113.
- [76] He H., Yu Q., Li H., Li J., Si J., Jin Y., Wang N., Wang J., He J., Wang X. Exciton localization in solution-processed organolead trihalide perovskites [J]. *Nature communications*, 2016, 7(1): 1-7.
- [77] Zou C., Dong C., Cui J., Sun F., Yang Y., Wu X., Han Z., Guo G. Whispering gallery mode optical microresonators: fundamentals and applications [J]. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*, 2012, 42(1674-7275): 1155.
- [78] Zhang W., Peng L., Liu J., Tang A., Hu J.-S., Yao J., Zhao Y. S. Controlling the Cavity Structures of Two-Photon-Pumped Perovskite Microlasers [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21): 4040-4046.
- [79] Fang H. H., Ding R., Lu S. Y., Yang Y. D., Chen Q. D., Feng J., Huang Y. Z., Sun H. B. Whispering - gallery mode lasing from patterned molecular single - crystalline microcavity array [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(2): 281-288.
- [80] Robinson S., Nakkeeran R. Photonic crystal ring resonator based optical filters [M]. *Advances in Photonic Crystals*. IntechOpen. 2013:1-26.
- [81] Lidzey D. G., Coles D. M. Strong Coupling in Organic and Hybrid-Semiconductor Microcavity Structures [M]. *Organic and Hybrid Photonic Crystals*. Springer. 2015: 243-273.
- [82] Choquette K. D. Vertical cavity surface emitting lasers (VCSELs) [M]. *Semiconductor Lasers*. Elsevier. 2013: 316-340.
- [83] Panzarini G., Andreani L. C., Armitage A., Baxter D., Skolnick M., Astratov V., Roberts J., Kavokin A. V., Vladimirova M. R., Kaliteevski M. Cavity-polariton dispersion and

- polarization splitting in single and coupled semiconductor microcavities [J]. *Physics of the Solid State*, 1999, 41(8): 1223-1238.
- [84] Lecomte T., Ardizzone V., Abbarchi M., Diederichs C., Miard A., Lemaitre A., Sagnes I., Senellart P., Bloch J., Delalande C., Tignon J., Roussignol P. Optical parametric oscillation in one-dimensional microcavities [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(15): 155302.
- [85] Piccione B., Van Vugt L. K., Agarwal R. Propagation loss spectroscopy on single nanowire active waveguides [J]. *Nano letters*, 2010, 10(6): 2251-2256.
- [86] Rühle S., Van Vugt L. K., Li H. Y., Keizer N. A., Kuipers L., Vanmaekelbergh D. Nature of Sub-Band Gap Luminescent Eigenmodes in a ZnO Nanowire [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 119-123.
- [87] Van Vugt L. K., Piccione B., Cho C. H., Nukala P., Agarwal R. One-dimensional polaritons with size-tunable and enhanced coupling strengths in semiconductor nanowires [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(25): 10050-10055.
- [88] Vanmaekelbergh D., Van Vugt L. K. ZnO nanowire lasers [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(7): 2783.
- [89] Dovzhenko D. S., Ryabchuk S. V., Rakovich Y. P., Nabiev I. Light-matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(8): 3589-3605.
- [90] Low T., Chaves A., Caldwell J. D., Kumar A., Fang N. X., Avouris P., Heinz T. F., Guinea F., Martinmoreno L., Koppens F. H. L. Polaritons in layered two-dimensional materials [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 182-194.
- [91] Van Vugt L. K. *Optical properties of semiconducting nanowires* [D]; Utrecht University, 2007.
- [92] Schneider C., Glazov M. M., Korn T., Höfling S., Urbaszek B. Two-dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [93] Klingshirn C. F. *Ensemble of Uncoupled Oscillators* [M]. *Semiconductor Optics*. Springer. 2012: 77-95.
- [94] Klingshirn C. F. *The Concept of Polaritons* [M]. *Semiconductor Optics*. Springer. 2012: 97-128.
- [95] Li H.-Y., Rühle S., Khedoe R., Koenderink A., Vanmaekelbergh D. Polarization, microscopic origin, and mode structure of luminescence and lasing from single ZnO nanowires [J]. *Nano letters*, 2009, 9(10): 3515-3520.
- [96] Van Vugt L. K., Rühle S., Ravindran P., Gerritsen H. C., Kuipers L., Vanmaekelbergh D. Exciton Polaritons Confined in a ZnO Nanowire Cavity [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(14): 147401.
- [97] Andreani L. C., Panzarini G., Gérard J.-M. Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory [J]. *Physical Review B*, 1999, 60(19): 13276.
- [98] Li F. Fabrication and characterization of ZnO-based microcavities working in the strong

- coupling regime: polariton laser [D], 2013.
- [99] Zhang L., Gogna R., Burg W., Tutuc E., Deng H. Photonic-crystal exciton-polaritons in monolayer semiconductors [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-8.
- [100] Mott N. Metal-insulator transition [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1968, 40(4): 677.
- [101] Bagnall D., Chen Y., Zhu Z., Yao T., Shen M., Goto T. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(8): 1038-1040.
- [102] Antoine-Vincent N., Natali F., Byrne D., Vasson A., Disseix P., Leymarie J., Leroux M., Semond F., Massies J. Observation of Rabi splitting in a bulk GaN microcavity grown on silicon [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(15): 153313.
- [103] Liu X., Galfsky T., Sun Z., Xia F., Lin E.-C., Lee Y.-H., Kéna-Cohen S., Menon V. M. Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(1): 30-34.
- [104] Dufferwiel S., Lyons T., Solnyshkov D., Trichet A., Catanzaro A., Withers F., Malpuech G., Smith J., Novoselov K., Skolnick M. Valley coherent exciton-polaritons in a monolayer semiconductor [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-7.
- [105] Schneider C., Glazov M. M., Korn T., Höfling S., Urbaszek B. Two-dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2695.
- [106] Nam S., Reynolds D., Litton C., Almassy R., Collins T., Wolfe C. Free-exciton energy spectrum in GaAs [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(2): 761.
- [107] Dang L. S., Heger D., André R., Boeuf F., Romestain R. Stimulation of polariton photoluminescence in semiconductor microcavity [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(18): 3920.
- [108] Semond F., Sellers I., Natali F., Byrne D., Leroux M., Massies J., Ollier N., Leymarie J., Disseix P., Vasson A. Strong light-matter coupling at room temperature in simple geometry GaN microcavities grown on silicon [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(2): 021102.
- [109] Butté R., Christmann G., Feltin E., Carlin J.-F., Mosca M., Ilegems M., Grandjean N. Room-temperature polariton luminescence from a bulk GaN microcavity [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(3): 033315.
- [110] Tawara T., Gotoh H., Akasaka T., Kobayashi N., Saitoh T. Cavity polaritons in InGaN microcavities at room temperature [J]. *Physical review letters*, 2004, 92(25): 256402.
- [111] Nakayama M., Komura S., Kawase T., Kim D. Observation of exciton polaritons in a ZnO microcavity with HfO₂/SiO₂ distributed Bragg reflectors [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2008, 77(9): 093705.
- [112] Van Vugt L. K., Rühle S., Ravindran P., Gerritsen H. C., Kuipers L., Vanmaekelbergh D. Exciton polaritons confined in a ZnO nanowire cavity [J]. *Physical review letters*, 2006, 97(14): 147401.

- [113] Kéna-Cohen S., Davanço M., Forrest S. Strong exciton-photon coupling in an organic single crystal microcavity [J]. *Physical review letters*, 2008, 101(11): 116401.
- [114] Danielson J., Young J., Surko C. Dependence of positron–molecule binding energies on molecular properties [J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2009, 42(23): 235203.
- [115] Lidzey D. G., Bradley D., Skolnick M., Virgili T., Walker S., Whittaker D. Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity [J]. *Nature*, 1998, 395(6697): 53–55.
- [116] Qiu D. Y., Felipe H., Louie S. G. Optical spectrum of MoS₂: many-body effects and diversity of exciton states [J]. *Physical review letters*, 2013, 111(21): 216805.
- [117] He K., Kumar N., Zhao L., Wang Z., Mak K. F., Zhao H., Shan J. Tightly bound excitons in monolayer WSe₂ [J]. *Physical review letters*, 2014, 113(2): 026803.
- [118] Su R., Diederichs C., Wang J., Liew T. C. H., Zhao J., Liu S., Xu W., Chen Z., Xiong Q. Room-Temperature Polariton Lasing in All-Inorganic Perovskite Nanoplatelets [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3982–3988.
- [119] Bouteyre P., Nguyen H. S., Lauret J.-S., Trippé-Allard G., Delpont G., Lédée F., Diab H., Belarouci A., Seassal C., Garrot D., Bretenaker F., Deleporte E. Room-Temperature Cavity Polaritons with 3D Hybrid Perovskite: Toward Large-Surface Polaritonic Devices [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(7): 1804–1811.
- [120] Daskalakis K. S., Maier S. A., Murray R., Kéna-Cohen S. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(3): 271–278.
- [121] Bajoni D. Polariton lasers. Hybrid light–matter lasers without inversion [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(40): 409501.
- [122] Sun L., Chen Z., Ren Q., Yu K., Bai L., Zhou W., Xiong H., Zhu Z., Shen X. Direct observation of whispering gallery mode polaritons and their dispersion in a ZnO tapered microcavity [J]. *Physical review letters*, 2008, 100(15): 156403.
- [123] Lai C., Kim N., Utsunomiya S., Roumpos G., Deng H., Fraser M., Byrnes T., Recher P., Kumada N., Fujisawa T. Coherent zero-state and π -state in an exciton–polariton condensate array [J]. *Nature*, 2007, 450(7169): 529–532.
- [124] Kim N. Y., Kusudo K., Wu C., Masumoto N., Löffler A., Höfling S., Kumada N., Worschech L., Forchel A., Yamamoto Y. Dynamical d-wave condensation of exciton–polaritons in a two-dimensional square-lattice potential [J]. *Nature Physics*, 2011, 7(9): 681–686.
- [125] Byrnes T., Kim N. Y., Yamamoto Y. Exciton–polariton condensates [J]. *Nature Physics*, 2014, 10(11): 803–813.
- [126] Anderson M. H., Ensher J. R., Matthews M. R., Wieman C. E., Cornell E. A. Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor [J]. *Science*, 1995, 269(5221): 198–201.

- [127] Maragkou M., Grundy A. J. D., Wertz E., Lemaître A., Sagnes I., Senellart P., Bloch J., Lagoudakis P. G. Spontaneous nonground state polariton condensation in pillar microcavities [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(8): 081307.
- [128] Rossbach G., Levrat J., Feltin E., Carlin J.-F., Butté R., Grandjean N. Impact of saturation on the polariton renormalization in III-nitride based planar microcavities [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(16): 165312.
- [129] Marchetti F. M., Szymańska M. H., Tejedor C., Whittaker D. M. Spontaneous and Triggered Vortices in Polariton Optical-Parametric-Oscillator Superfluids [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(6): 063902.
- [130] Walker P., Tinkler L., Royall B., Skryabin D., Farrer I., Ritchie D., Skolnick M., Krizhanovskii D. Dark solitons in high velocity waveguide polariton fluids [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(9): 097403.
- [131] Gu Z., Sun W., Wang K., Zhang N., Zhang C., Lyu Q., Li J., Xiao S., Song Q. Hybridizing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ microwires and tapered fibers for efficient light collection [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(21): 8015-8019.
- [132] Wang Z., Liu J., Xu Z.-Q., Xue Y., Jiang L., Song J., Huang F., Wang Y., Zhong Y. L., Zhang Y., Cheng Y.-B., Bao Q. Wavelength-tunable waveguides based on polycrystalline organic-inorganic perovskite microwires [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(12): 6258-6264.
- [133] Mao W., Zheng J., Zhang Y., Chesman A. S., Ou Q., Hicks J., Li F., Wang Z., Graystone B., Bell T. D. Controlled Growth of Monocrystalline Organo - Lead Halide Perovskite and Its Application in Photonic Devices [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(41): 12660-12665.
- [134] Fu Y., Zhu H., Chen J., Hautzinger M. P., Zhu X. Y., Jin S. Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties [J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(3): 169-188.
- [135] Franke H., Sturm C., Schmidt-Grund R., Wagner G., Grundmann M. Ballistic propagation of exciton-polariton condensates in a ZnO-based microcavity [J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(1): 013037.
- [136] Wang J., Cao R., Da P., Wang Y., Hu T., Wu L., Lu J., Shen X., Xu F., Zheng G. Purcell effect in an organic-inorganic halide perovskite semiconductor microcavity system [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(2): 022103.
- [137] Wang K., Sun W., Li J., Gu Z., Xiao S., Song Q. Unidirectional lasing emissions from $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microdisks [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(6): 1125-1130.
- [138] Saidaminov M. I., Abdelhady A. L., Murali B., Alarousu E., Burlakov V. M., Peng W., Dursun I., Wang L., He Y., Maculan G. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 7586.
- [139] Moody G., Dass C. K., Hao K., Chen C.-H., Li L.-J., Singh A., Tran K., Clark G., Xu X., Berghäuser G. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in

- monolayer transition metal dichalcogenides [J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 8315.
- [140] Zhang Z.-Y., Wang H.-Y., Zhang Y.-X., Hao Y.-W., Sun C., Zhang Y., Gao B.-R., Chen Q.-D., Sun H.-B. The role of trap-assisted recombination in luminescent properties of organometal halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite films and quantum dots [J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 27286.
- [141] Wright A. D., Verdi C., Milot R. L., Eperon G. E., Pérez-Osorio M. A., Snaith H. J., Giustino F., Johnston M. B., Herz L. M. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11755.
- [142] Wu K., Bera A., Ma C., Du Y., Yang Y., Li L., Wu T. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(41): 22476-22481.
- [143] Zhang F., Zhong H., Chen C., Wu X.-G., Hu X., Huang H., Han J., Zou B., Dong Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [144] Zhang C., Zou C.-L., Yan Y., Hao R., Sun F.-W., Han Z.-F., Zhao Y. S., Yao J. Two-photon pumped lasing in single-crystal organic nanowire exciton polariton resonators [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7276-7279.
- [145] Vugt L. K. V., Piccione B., Agarwal R. Incorporating polaritonic effects in semiconductor nanowire waveguide dispersion [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(6): 061115.
- [146] Sendner M., Nayak P. K., Egger D. A., Beck S., Müller C., Epding B., Kowalsky W., Kronik L., Snaith H. J., Pucci A., Lovrinčić R. Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport [J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(6): 613-620.
- [147] Kunugita H., Hashimoto T., Kiyota Y., Udagawa Y., Takeoka Y., Nakamura Y., Sano J., Matsushita T., Kondo T., Miyasaka T., Ema K. Excitonic Feature in Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Single Crystals [J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(6): 852-854.
- [148] O'carroll D., Lieberwirth I., Redmond G. Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(3): 180-184.
- [149] Zhao Y., Zhao H.-W., Zhang X.-Y., Yuan B., Zhang S. New mechanisms of slow light and their applications [J]. *Optics & Laser Technology*, 2009, 41(5): 517-525.
- [150] Baikie T., Barrow N. S., Fang Y., Keenan P. J., Slater P. R., Piltz R. O., Gutmann M., Mhaisalkar S. G., White T. J. A combined single crystal neutron/X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= I, Br and Cl) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9298-9307.
- [151] Mali S. S., Shim C. S., Hong C. K. Highly stable and efficient solid-state solar cells based on methylammonium lead bromide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) perovskite quantum dots [J]. *NPG Asia Materials*, 2015, 7(8): e208-e208.
- [152] Han N. S., Shim H. S., Lee S., Park S. M., Choi M. Y., Song J. K. Light-matter interaction

- and polarization of single ZnO nanowire lasers [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(30): 10556-10563.
- [153] Dar M. I., Jacopin G., Meloni S., Mattoni A., Arora N., Boziki A., Zakeeruddin S. M., Rothlisberger U., Grätzel M. Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites [J]. *Science Advances*, 2016, 2(10): e1601156.
- [154] Meloni S., Palermo G., Ashari-Astani N., Grätzel M., Rothlisberger U. Valence and conduction band tuning in halide perovskites for solar cell applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(41): 15997-16002.
- [155] Priante D., Dursun I., Alias M. S., Shi D., Melnikov V., Ng T. K., Mohammed O. F., Bakr O., Ooi B. S. The recombination mechanisms leading to amplified spontaneous emission at the true-green wavelength in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskites [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(8): 081902.
- [156] Ferrier L., Wertz E., Johne R., Solnyshkov D. D., Senellart P., Sagnes I., Lemaître A., Malpuech G., Bloch J. Interactions in Confined Polariton Condensates [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(12): 126401.
- [157] Tartakovskii A., Emam-Ismael M., Stevenson R., Skolnick M., Astratov V., Whittaker D., Baumberg J. J., Roberts J. Relaxation bottleneck and its suppression in semiconductor microcavities [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(4): R2283.
- [158] Guillet T., Brimont C. Polariton condensates at room temperature [J]. *Comptes Rendus Physique*, 2016, 17(8): 946-956.
- [159] Fu Y., Zhu H., Schrader A. W., Liang D., Ding Q., Joshi P., Hwang L., Zhu X. Y., Jin S. Nanowire Lasers of Formamidinium Lead Halide Perovskites and Their Stabilized Alloys with Improved Stability [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1000-1008.
- [160] Fu Y., Zhu H., Stoumpos C. C., Ding Q., Wang J., Kanatzidis M. G., Zhu X., Jin S. Broad Wavelength Tunable Robust Lasing from Single-Crystal Nanowires of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7963-7972.
- [161] Dasgupta N. P., Sun J., Liu C., Brittan S., Andrews S. C., Lim J., Gao H., Yan R., Yang P. 25th anniversary article: semiconductor nanowires—synthesis, characterization, and applications [J]. *Advanced materials*, 2014, 26(14): 2137-2184.
- [162] Pan D., Fu Y., Chen J., Czech K. J., Wright J. C., Jin S. Visualization and studies of ion-diffusion kinetics in cesium lead bromide perovskite nanowires [J]. *Nano letters*, 2018, 18(3): 1807-1813.
- [163] Dou L., Lai M., Kley C. S., Yang Y., Bischak C. G., Zhang D., Eaton S. W., Ginsberg N. S., Yang P. Spatially resolved multicolor CsPbX_3 nanowire heterojunctions via anion exchange [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(28): 7216-7221.
- [164] Gao Y., Zhao L., Shang Q., Zhong Y., Liu Z., Chen J., Zhang Z., Shi J., Du W., Zhang Y. Ultrathin CsPbX_3 nanowire arrays with strong emission anisotropy [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1801805.

- [165] Zhou Y., Luo J., Zhao Y., Ge C., Wang C., Gao L., Zhang C., Hu M., Niu G., Tang J. Flexible Linearly Polarized Photodetectors Based on All-Inorganic Perovskite CsPbI₃ Nanowires [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(22): 1800679.
- [166] Gao L., Zeng K., Guo J., Ge C., Du J., Zhao Y., Chen C., Deng H., He Y., Song H. Passivated single-crystalline CH₃NH₃PbI₃ nanowire photodetector with high detectivity and polarization sensitivity [J]. *Nano letters*, 2016, 16(12): 7446-7454.
- [167] Shoaib M., Zhang X., Wang X., Zhou H., Xu T., Wang X., Hu X., Liu H., Fan X., Zheng W. Directional growth of ultralong CsPbBr₃ perovskite nanowires for high-performance photodetectors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(44): 15592-15595.
- [168] Eaton S. W., Lai M., Gibson N. A., Wong A. B., Dou L., Ma J., Wang L.-W., Leone S. R., Yang P. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(8): 1993-1998.
- [169] Schlaus A. P., Spencer M. S., Miyata K., Liu F., Wang X., Datta I., Lipson M., Pan A., Zhu X. Y. How lasing happens in CsPbBr₃ perovskite nanowires [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 265.
- [170] Evans T. J. S., Schlaus A., Fu Y., Zhong X., Atallah T. L., Spencer M. S., Brus L. E., Jin S., Zhu X. Y. Continuous-Wave Lasing in Cesium Lead Bromide Perovskite Nanowires [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(2): 1700982.
- [171] Yantara N., Bhaumik S., Yan F., Sabba D., Dewi H. A., Mathews N., Boix P. P., Demir H. V., Mhaisalkar S. Inorganic halide perovskites for efficient light-emitting diodes [J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2015, 6(21): 4360-4364.
- [172] Zhou H., Yuan S., Wang X., Xu T., Wang X., Li H., Zheng W., Fan P., Li Y., Sun L. Vapor growth and tunable lasing of band gap engineered cesium lead halide perovskite micro/nanorods with triangular cross section [J]. *ACS nano*, 2017, 11(2): 1189-1195.
- [173] Graf A., Tropf L., Zakharko Y., Zaumseil J., Gather M. C. Near-infrared exciton-polaritons in strongly coupled single-walled carbon nanotube microcavities [J]. *Nature communications*, 2016, 7(1): 1-7.
- [174] Miyata K., Meggiolaro D., Trinh M. T., Joshi P. P., Mosconi E., Jones S. C., De Angelis F., Zhu X.-Y. Large polarons in lead halide perovskites [J]. *Science advances*, 2017, 3(8): e1701217.
- [175] Lagois J., Hümmer K. Experimental and theoretical effects of surface layers and spatial dispersion on the free exciton reflectance of ZnO [J]. *physica status solidi (b)*, 1975, 72(1): 393-402.
- [176] Dallali L., Jaziri S., El Haskouri J., Amorós P. Optical properties of exciton confinement in spherical ZnO quantum dots embedded in SiO₂ matrix [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2009, 46(6): 907-916.
- [177] Thomas D., Hopfield J. Exciton spectrum of cadmium sulfide [J]. *Physical Review*, 1959, 116(3): 573.

- [178] Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I., Diesner K., Chemseddine A., Eychmüller A., Weller H. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(31): 7665-7673.
- [179] Scheibner M., Schmidt T., Worschech L., Forchel A., Bacher G., Passow T., Hommel D. Superradiance of quantum dots [J]. *Nature Physics*, 2007, 3(2): 106-110.
- [180] Gil B., Kavokin A. V. Giant exciton-light coupling in ZnO quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 748-750.
- [181] Liu X., Ha S. T., Zhang Q., De La Mata M., Magen C., Arbiol J., Sum T. C., Xiong Q. Whispering gallery mode lasing from hexagonal shaped layered lead iodide crystals [J]. *ACS nano*, 2015, 9(1): 687-695.
- [182] Sun Y., Yoon Y., Steger M., Liu G., Pfeiffer L. N., West K., Snoke David w., Nelson K. A. Direct measurement of polariton-polariton interaction strength [J]. *Nature Physics*, 2017, 13(9): 870-875.
- [183] Hohenberg P. C. Existence of long-range order in one and two dimensions [J]. *Physical Review*, 1967, 158(2): 383.
- [184] Mermin N. D., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models [J]. *Physical Review Letters*, 1966, 17(22): 1133.
- [185] Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1973, 6(7): 1181-1203.
- [186] Berezinskii V. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group I. Classical systems [J]. *Sov Phys JETP*, 1971, 32(3): 493-500.
- [187] Nardin G., Léger Y., Pietka B., Morier-Genoud F., Deveaud-Plédran B. Phase-resolved imaging of confined exciton-polariton wave functions in elliptical traps [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(4): 045304.
- [188] Kundermann S., Saba M., Ciuti C., Guillet T., Oesterle U., Staehli J. L., Deveaud B. Coherent Control of Polariton Parametric Scattering in Semiconductor Microcavities [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(10): 107402.
- [189] Walker P. M., Tinkler L., Skryabin D. V., Yulin A., Royall B., Farrer I., Ritchie D. A., Skolnick M. S., Krizhanovskii D. N. Ultra-low-power hybrid light-matter solitons [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8317.
- [190] Lerario G., Fieramosca A., Barachati F., Ballarini D., Daskalakis K. S., Dominici L., De Giorgi M., Maier S. A., Gigli G., Kéna-Cohen S., Sanvitto D. Room-temperature superfluidity in a polariton condensate [J]. *Nature Physics*, 2017, 13(9): 837-841.
- [191] Piccione B., Cho C.-H., Van Vugt L. K., Agarwal R. All-optical active switching in individual semiconductor nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(10): 640-645.

- [192] Ballarini D., De Giorgi M., Cancellieri E., Houdré R., Giacobino E., Cingolani R., Bramati A., Gigli G., Sanvitto D. All-optical polariton transistor [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1778.
- [193] Gao T., Eldridge P. S., Liew T. C. H., Tsintzos S. I., Stavrinidis G., Deligeorgis G., Hatzopoulos Z., Savvidis P. G. Polariton condensate transistor switch [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(23): 235102.
- [194] Suchomel H., Brodbeck S., Liew T. C. H., Amthor M., Klaas M., Klemmt S., Kamp M., Höfling S., Schneider C. Prototype of a bistable polariton field-effect transistor switch [J]. *Scientific reports*, 2017, 7(1): 1-9.
- [195] Schneider C., Winkler K., Fraser M. D., Kamp M., Yamamoto Y., Ostrovskaya E. A., Höfling S. Exciton-polariton trapping and potential landscape engineering [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2016, 80(1): 016503.
- [196] Amo A., Bloch J. Exciton-polaritons in lattices: A non-linear photonic simulator [J]. *Comptes Rendus Physique*, 2016, 17(8): 934-945.
- [197] Kim N. Y., Yamamoto Y., Utsunomiya S., Kusudo K., Höfling S., Forchel A. Exciton-polariton condensates in zero-, one-, and two-dimensional lattices [M]. *Physics of Quantum Fluids*. Springer. 2013: 157-175.
- [198] Bajoni D., Senellart P., Wertz E., Sagnes I., Miard A., Lemaître A., Bloch J. Polariton Laser Using Single Micropillar GaAs – GaAlAs Semiconductor Cavities [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(4): 047401.
- [199] Kaitouni R. I., El Daïf O., Baas A., Richard M., Paraiso T., Lugan P., Guillet T., Morier-Genoud F., Ganière J., Staehli J. Engineering the spatial confinement of exciton polaritons in semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(15): 155311.
- [200] Fisher T., Afshar A., Whittaker D., Skolnick M., Roberts J., Hill G., Pate M. Electric-field and temperature tuning of exciton-photon coupling in quantum microcavity structures [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(4): 2600.
- [201] Miller D. A., Chemla D., Damen T., Gossard A., Wiegmann W., Wood T., Burrus C. Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures [J]. *Physical Review B*, 1985, 32(2): 1043.
- [202] Balili R., Snoke D., Pfeiffer L., West K. Actively tuned and spatially trapped polaritons [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(3): 031110.
- [203] Askitopoulos A., Ohadi H., Kavokin A., Hatzopoulos Z., Savvidis P., Lagoudakis P. Polariton condensation in an optically induced two-dimensional potential [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(4): 041308.
- [204] Wertz E., Ferrier L., Solnyshkov D. D., John R., Sanvitto D., Lemaître A., Sagnes I., Grousson R., Kavokin A. V., Senellart P., Malpuech G., Bloch J. Spontaneous formation and optical manipulation of extended polariton condensates [J]. *Nature Physics*, 2010, 6(11): 860-864.

- [205] Ohadi H., Redondo Y. D. V.-I., Ramsay A., Hatzopoulos Z., Liew T. C. H., Eastham P., Savvidis P., Baumberg J. Synchronization crossover of polariton condensates in weakly disordered lattices [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(19): 195109.
- [206] Klembt S., Harder T., Egorov O., Winkler K., Ge R., Bandres M., Emmerling M., Worschech L., Liew T., Segev M. Exciton-polariton topological insulator [J]. *Nature*, 2018, 562(7728): 552-556.
- [207] Miller R., Kleinman D. Excitons in GaAs quantum wells [J]. *Journal of Luminescence*, 1985, 30(1-4): 520-540.
- [208] Turner W., Reese W., Pettit G. Exciton absorption and emission in InP [J]. *Physical Review*, 1964, 136(5A): A1467.
- [209] Muth J., Lee J., Shmagin I., Kolbas R., Casey Jr H., Keller B., Mishra U., Denbaars S. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(18): 2572-2574.
- [210] Johannes D. P. Room-temperature Bose–Einstein condensation of cavity exciton–polaritons in a polymer [J]. 2014, 13(3): 247-252.
- [211] Li F., Orosz L., Kamoun O., Bouchoule S., Brimont C., Disseix P., Guillet T., Lafosse X., Leroux M., Leymarie J. From excitonic to photonic polariton condensate in a ZnO-based microcavity [J]. *Physical review letters*, 2013, 110(19): 196406.
- [212] Fieramosca A., Polimeno L., Ardizzone V., De Marco L., Pugliese M., Maiorano V., De Giorgi M., Dominici L., Gigli G., Gerace D., Ballarini D., Sanvitto D. Two-dimensional hybrid perovskites sustaining strong polariton interactions at room temperature [J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaav9967.
- [213] Su R., Wang J., Zhao J., Xing J., Zhao W., Diederichs C., Liew T. C. H., Xiong Q. Room temperature long-range coherent exciton polariton condensate flow in lead halide perovskites [J]. *Science Advances*, 2018, 4(10): eaau0244.
- [214] Kanemitsu Y. Luminescence spectroscopy of lead-halide perovskites: materials properties and application as photovoltaic devices [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(14): 3427-3437.
- [215] Wang J., Su R., Xing J., Bao D., Diederichs C., Liu S., Liew T. C., Chen Z., Xiong Q. Room temperature coherently coupled exciton–polaritons in two-dimensional organic–inorganic perovskite [J]. *ACS nano*, 2018, 12(8): 8382-8389.
- [216] Plumhof J. D., Stöferle T., Mai L., Scherf U., Mahrt R. F. Room-temperature Bose–Einstein condensation of cavity exciton–polaritons in a polymer [J]. *Nature materials*, 2014, 13(3): 247-252.
- [217] Sun Y., Yoon Y., Khan S., Ge L., Steger M., Pfeiffer L. N., West K., Türeci H. E., Snoke D. W., Nelson K. A. Stable switching among high-order modes in polariton condensates [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(4): 045303.

- [218] Zhang X., Zhang Y., Dong H., Tang B., Li D., Tian C., Xu C., Zhou W. Room temperature exciton-polariton condensate in an optically-controlled trap [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(10): 4496-4502.
- [219] Wouters M., Carusotto I., Ciuti C. Spatial and spectral shape of inhomogeneous nonequilibrium exciton-polariton condensates [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(11): 115340.
- [220] Sanvitto D., Amo A., Viña L., André R., Solnyshkov D., Malpuech G. Exciton-polariton condensation in a natural two-dimensional trap [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(4): 045301.
- [221] Myers D. M., Mukherjee S., Beaumariage J., Snoke D. W., Steger M., Pfeiffer L. N., West K. Polariton-enhanced exciton transport [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(23): 235302.
- [222] Deng H., Weihs G., Snoke D., Bloch J., Yamamoto Y. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(26): 15318-15323.
- [223] Kasprzak J., Solnyshkov D. D., André R., Dang L. S., Malpuech G. Formation of an Exciton Polariton Condensate: Thermodynamic versus Kinetic Regimes [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(14): 146404.
- [224] Kasprzak J. Condensation of exciton polaritons [D], 2006.
- [225] Kawase T., Kim D., Nakayama M. Active-layer-thickness dependence of Rabi splitting energies in ZnO microcavities [J]. *physica status solidi c*, 2012, 9(8-9): 1797-1800.

附录

附录 A 激子在外电场中的介电函数模型

激子可用电子和空穴的电偶极子模型描述，此处将激子看成是具有固有振荡频率 ω_0 ，质量为 m 的谐振子。在非磁性半导体中，激子在外电场的振动可表示为^[1]

$$m\ddot{x} + \gamma m\dot{x} + \omega_0^2 x = eE_0 e^{-i\omega t} \quad \dots(\text{A.1})$$

此处引入阻尼系数 γ ，求解得到位移方程为

$$x = \frac{e}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad \dots(\text{A.2})$$

在三维体系中，考虑振子数密度为 N 的电偶极子，极化密度可表示为

$$P_0 = Nex = \frac{Ne^2}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad \dots(\text{A.3})$$

电位移矢量和电介质极化度与介电函数，电场强度关系满足

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P \quad \dots(\text{A.4})$$

将极化密度的振幅代入上式可得到介电函数

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^{-1} \quad \dots(\text{A.5})$$

上式中的 Ne^2/m 反映了经典电磁场中体系的振子强度。在量子力学中，偶极跃迁的振子强度为初态 i 和末态 j 跃迁矩阵元的平方，此处定义量子力学修正的振子强度为

$$f = \frac{2m\omega_0}{\hbar e^2} |H_{ij}^D|^2 \quad \dots(\text{A.6})$$

如果同时共振频率在 ω_0 附近连续分布，将上式代入介电函数（A.7）并取积分

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \int \frac{f(\omega_0)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma(\omega_0)} d\omega_0 \quad \dots(\text{A.8})$$

单一的共振频率 ω_0 对 $\omega \ll \omega_0$ 处的振子强度的影响为常数，而对 $\omega \gg \omega_0$ 处的振子强度影响则趋于零，因此在式（A.9）中我们可以忽略 $\omega \ll \omega_0$ 处共振频率对振子强度的影响；并将 $\omega \gg \omega_0$ 处共振频率对振子强度的影响视为常数，在

介电函数中体现为背景介电常数 ε_b ，即

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad \dots(A.10)$$

如果忽略系统阻尼 γ ，当 $\omega = \omega_0$ 时， $\varepsilon(\omega)$ 趋于无穷，由于电磁波是横波，该共振频率又称为横向共振频率 ω_T ；另外一个特征频率是当 $\varepsilon(\omega)$ 为零时，由式(A.11)得知此时满足关系

$$\varepsilon_0 \mathbf{E} = -\mathbf{P} \quad \dots(A.12)$$

此时极化方向和电场方向反平行，电位移矢量和磁场强度为零，因而是纵向的极化波，对应的共振频率称为纵向共振频率 ω_L 。这两个特征频率与介电函数的关系示意图分别如图 A.1(a, b)所示，这里的 ε_1 和 ε_2 对应介电函数的实部和虚部 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ， $\Delta_{LT} = \omega_L - \omega_T$ 为横纵向劈裂频率^[2]。

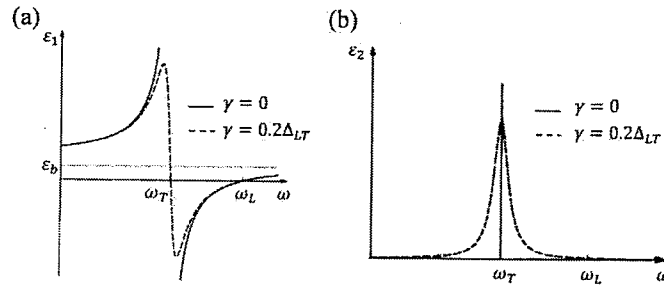


图 A.1 介电函数与系统阻尼的关系^[1] (a) 介电函数实部与系统阻尼的关系。(b) 介电函数虚部与系统阻尼的关系。

Figure A.1 The relation of dielectric function and system damping^[1] (a) Real part of dielectric function at different damping. (b) Imaginary part of dielectric function at different damping.

当阻尼项忽略时横向和纵向共振频率满足关系

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = f \cdot Ne^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_b \propto |H_{ij}^D|^2 \quad \dots(A.13)$$

将该式代入式 (A.14) 得到介电函数表示为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \quad \dots(A.15)$$

介电函数与复折射率的关系满足

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad \dots(A.16)$$

进一步可得到介电函数的实部和虚部与复折射率实虚部的关系

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad \dots(\text{A.17})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad \dots(\text{A.18})$$

复折射率的数值直接影响到介质的反射和透射性质，因此介电函数和横纵向共振频率可通过拟合半导体激子共振能量附近的吸收或透射谱得到。

附录 B 关于计算钙钛矿激子束缚能的进一步讨论

在正文中，我们通过变温荧光得到了钙钛矿荧光积分强度 $I(T)$ 与温度 T 的关系，进而利用式 (2.1) 拟合得到激子束缚能 E_b 。在这里我们进一步讨论利用该式拟合得到钙钛矿激子束缚能的可行性。式 (2.1) 实际描述了半导体激子湮灭的两个途径，即辐射复合和非辐射复合^[3]。因而利用该式分析激子束缚能需要满足其发光来源于激子的辐射复合，而荧光的衰减仅来源于激子在较高温度下的热离化。描述特定跃迁通道激子数 n 随时间 t 变化的速率方程可表示为^[4]

$$\partial n / \partial t = G - n / \tau_R - n / \tau_N \quad \dots(\text{B.1})$$

其中 G 是体系中激子的注入速率， τ_R 和 τ_N 表示激子的辐射复合和非辐射复合寿命。这里的非辐射复合通常视为激子的热离化，其速率与温度满足 Arrhenius 公式，即

$$\tau_N^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a / kT) \quad \dots(\text{B.2})$$

这里的 τ_0 表示为 0 K 时激子的寿命，即此时完全不考虑热离化即非辐射过程； E_a 为活化能。由于荧光强度正比于 n / τ_R ，荧光强度与温度的关系即可得到

$$I(T) = I_0 / [1 + A \exp(-E_a / kT)] \quad \dots(\text{B.3})$$

此处 A 正比于 τ_R / τ_0 。与式 (2.1) 相比较，此处的活化能 E_a 描述的是激子的特定能态到带边的能量差，同时也表明该激子也能参与辐射复合发光。如果激子的能态是明态，则该激子态的束缚能和活化能即为同一数值。

许多研究表明钙钛矿的发光主要为激子态的发光，尽管其光生载流子中激子的比重随激子束缚能的不同而有所差异^[5]。如果利用式 (2.1) 计算激子束缚能就需要明确明态激子的具体能量位置。钙钛矿中价带顶的轨道角动量总体表现为 s 态，而导带为 p 轨道。自旋-轨道耦合导致导带劈裂为 $J=3/2$ 和 $1/2$ 。在立方晶相中，带边激子可表现为总角动量 $J_{\text{exc}}=0$ 的单态和 $J_{\text{exc}}=1$ 的三重态。在四方或正交

晶相中，三重态简并度进一步降低并发生劈裂，如图 B.1^[6]。Becker 等^[7]认为正交晶相的 CsPbBr₃ 纳米晶表现为基态位置的重三重态发光，而单态为更高能量处的暗态。这是由于钙钛矿中存在强的自旋-轨道耦合和对称性破缺使其具有 Rashba 效应^[8]，并进一步导致单态和三重态能量的反转。然而这和许多在 CsPbBr₃ 纳米晶中的实验结果并不一致，其单重暗态仍位于基态^[9-11]。Tamara 等^[12]则在有机-无机杂化钙钛矿 FAPbBr₃ 纳米晶上发现了单重暗态发光，其能量位于三重态之下 ~2.5 meV。Baranowski 等^[6]进一步在正交晶相的 MAPbBr₃ 块体上观察到明态激子 ~200 μ eV 的劈裂。这一系列现象表明 Rashba 效应在钙钛矿晶体上的作用并不突出，钙钛矿激子的精细结构仍类似于其他传统半导体。因此当利用式 (2.1) 探讨钙钛矿的激子束缚能时，我们应该清楚此处得到的是较高能量处明态激子的束缚能，而基态位置处激子的束缚能应加上明暗态之间的能量差，其量级为几个 meV。

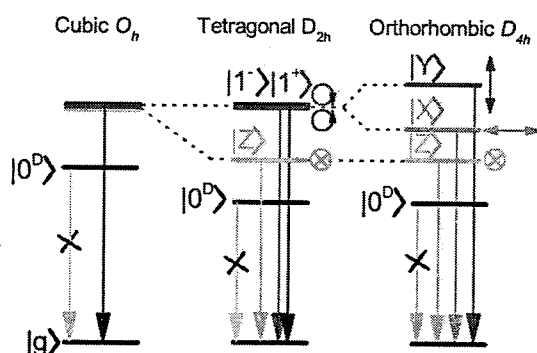


图 B.1 不同晶相钙钛矿激子的精细结构和光学跃迁的偏振态^[6]

Figure B.1 Exciton fine structure for the different crystal structures of perovskite and expected polarization of the optical transitions^[6]

参考文献

- [1] Klingshirn C. F. Ensemble of Uncoupled Oscillators [M]. Semiconductor Optics. Springer. 2012: 77-95.
- [2] Lagois J. Dielectric theory of interacting excitonic resonances [J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1699.
- [3] Chen Z., Yu C., Shum K., Wang J. J., Pfenninger W., Vockic N., Midgley J., Kenney J. T. Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI₃ thin films: Determination of exciton binding energy [J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(2): 345-349.
- [4] Leroux M., Grandjean N., Beaumont B., Nataf G., Semond F., Massies J., Gibart P. Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(7): 3721-3728.

- [5] Marongiu D., Saba M., Quochi F., Mura A., Bongiovanni G. The role of excitons in 3D and 2D lead halide perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(39): 12006-12018.
- [6] Baranowski M., Galkowski K., Surrente A., Urban J., Kłopotowski Ł., Maćkowski S., Maude D. K., Ben Aich R., Boujdaria K., Chamarro M., Testelin C., Nayak P. K., Dollmann M., Snaith H. J., Nicholas R. J., Plochocka P. Giant Fine Structure Splitting of the Bright Exciton in a Bulk MAPbBr₃ Single Crystal [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(10): 7054-7061.
- [7] Becker M. A., Vaxenburg R., Nedelcu G., Sercel P. C., Shabaev A., Mehl M. J., Michopoulos J. G., Lambrakos S. G., Bernstein N., Lyons J. L., Stöferle T., Mahrt R. F., Kovalenko M. V., Norris D. J., Rainò G., Efros A. L. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites [J]. *Nature*, 2018, 553(7687): 189-193.
- [8] Frohna K., Deshpande T., Harter J., Peng W., Barker B. A., Neaton J. B., Louie S. G., Bakr O. M., Hsieh D., Bernardi M. Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1829.
- [9] Ramade J., Andriambarijaona L. M., Steinmetz V., Goubet N., Legrand L., Barisien T., Bernardot F., Testelin C., Lhuillier E., Bramati A., Chamarro M. Fine structure of excitons and electron-hole exchange energy in polymorphic CsPbBr₃ single nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(14): 6393-6401.
- [10] Canneson D., Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Rogge T., Mitioglu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C. M., Lhuillier E., Bayer M., Biadala L. Negatively Charged and Dark Excitons in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals Revealed by High Magnetic Fields [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(10): 6177-6183.
- [11] Xu K., Vliem J. F., Meijerink A. Long-Lived Dark Exciton Emission in Mn-Doped CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(1): 979-984.
- [12] Tamarat P., Bodnarchuk M. I., Trebbia J.-B., Erni R., Kovalenko M. V., Even J., Lounis B. The ground exciton state of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals is a singlet dark state [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7): 717-724.

致 谢

本文是在我的导师刘新风研究员的悉心指导下完成的。自 2015 年硕士期间到国家纳米科学中心联合培养至今已过去五年。在这期间，刘老师无论在科研学习还是身心发展等方面都给了我很大的支持和帮助。在科研起步阶段，他耐心地指导我阅读文献，规范实验操作和数据分析处理等基本功，这为我后来的科研进展起到了重要作用。他鼓励我们多思考，从问题的本质出发去解决问题。当我在科研上有新的需求或想法时，他总是给予我鼓励和支持；当具体工作遇到困惑时，他总是认真地组织讨论，给出合理的解决方案。刘老师对科研的执着，严格的要求以及开放性的思维方式使我受益匪浅，让我在科研道路上不断进步。另外刘老师也非常注重我的全面发展，多次支持我参加学术交流，包括各类学术会议，科研展览，技术交流指导等；同时也经常与我交流工作生活上的心得，让我有了面对各种事情时积极乐观的心态。

诚挚地感谢课题组的杜文娜副研究员。自杜老师加入课题组后，她就在我的科研进展上提供了很多帮助。从最开始实验设施的搭建，到后来实验操作的指导，学术问题的探讨都给了我很多好的建议和帮助。在此基础上我的科研进展能一直推进下去，这是与她的密切合作是分不开的。

感谢以下合作课题组的老师和同学。纳米中心的裘晓辉课题组，段鹏飞课题组，刘前课题组，鄢勇课题组，何军课题组；北京大学的张青课题组，张艳锋课题组，周欢萍课题组，唐宁课题组；中科研化学所刘鸣华课题组，董焕丽课题组，江浪课题组，甄永刚课题组；中科院半导体所的魏钟鸣课题组，王智杰课题组；东北师范大学的徐海阳课题组。感谢半导体所申超老师，纳米中心陈佩佩老师等工作人员在实验装置构建，样品加工测试方面的帮助。

非常感谢课题组的老师和同学在我的科研和生活上带来的帮助和支持。感谢米阳，史建伟，樊姣荣，贾志立，王少丽，朱江瑞老师等在学术心得，实验操作上给我的交流和帮助，在日常生活上带来的乐趣。感谢时佳，陈杰，李远征在我加入课题组后一直以来对我的支持和帮助。感谢实验室的师弟师妹：睦新雨，吴宪欣，王琪，杨凡，姜传秀，操沁璇，钟阳光，武志勇，马赫一，王傲成，李淳（以上顺序不分先后）。他们为实验室注入了新的活力，也给予了我很多帮助。

感谢室友刘风景同学在生活 and 科研上的理解与帮助。感谢在京的大学及硕士同学为我的生活增添的乐趣。

最后感谢父母对我无微不至的关怀，他们的支持是我不断前进的动力。

五年的时间在人生中是短暂的，但对于我今后的人生走向却是有着重要意义的几年。这几年的风风雨雨，充满了挫折和希望；这段时间内结识的人，也给予了我太多的关怀和热情。在今后的人生中，我将不忘初心，将自己的努力成果回馈给这个温暖的社会。

2020年12月

作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

2008年9月——2012年7月,在曲阜师范大学物理工程学院获得学士学位。

2014年9月——2017年6月,在山东师范大学物理与电子科学学院获得硕士学位。

2017年9月——2020年12月,在国家纳米科学中心攻读博士学位。

获奖情况:

2016年11月,第二届新型二维材料及器件青年科学家论坛海报奖,三等奖。

2017年9月,2017年联合培养学生奖学金,二等奖。

2018年10月,2018年中心主任奖学金,一等奖。

2020年9月,2020年国科大“三好学生”荣誉称号。

工作经历:

2013年9月至2014年9月,山东省宁阳县第四中学,物理教师。

已发表(或正式接受)的学术论文:

- [1] **Zhang S.**, Shang Q., Du W., Shi J., Wu Z., Mi Y., Chen J., Liu F., Li Y., Liu M.,* Zhang Q.,* Liu X.* Strong Exciton-Photon Coupling in Hybrid Inorganic-Organic Perovskite Micro/Nanowires [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(2): 1701032.
- [2] **Zhang S.**, Chen J., Shi J., Fu L., Du W., Sui X., Mi Y., Jia Z., Liu F., Shi J., Wu X., Tang N., Zhang Q., Liu X.* Trapped Exciton-Polariton Condensate by Spatial Confinement in a Perovskite Microcavity [J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(2): 327-337.
- [3] **Zhang S.**, Zhong Y., Yang F., Cao Q., Du W., Shi J., Liu X.* Cavity engineering of two-dimensional perovskites and inherent light-matter interaction [J]. *Photonics Research*, 2020, 8(11): A72-A90.
- [4] Du W.#, **Zhang S.#**, Shi J., Chen J., Wu Z., Mi Y., Liu Z., Li Y., Sui X., Wang R., Qiu X., Wu T., Xiao Y.,* Zhang Q.,* Liu X.* Strong Exciton-Photon Coupling and Lasing Behavior in All-Inorganic CsPbBr₃ Micro/Nanowire Fabry-Pérot Cavity [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(5): 2051-2059. (# equal contribution)
- [5] Du W.#, **Zhang S.#**, Wu Z., Shang Q., Mi Y., Chen J., Qin C., Qiu X., Zhang Q.,* Liu X.* Unveiling lasing mechanism in CsPbBr₃ microsphere cavities [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(7): 3145-3153. (# equal contribution)

- [6] Du W.[#], **Zhang S.**[#], Zhang Q.,* Liu X.* Recent progress of strong exciton–photon coupling in lead halide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(45): 1804894. (# equal contribution)
- [7] Chen W.[#], **Zhang S.**[#], Zhou M., Zhao T., Qin X., Liu X.,* Liu M.,* Duan P.* Two-Photon Absorption-Based Upconverted Circularly Polarized Luminescence Generated in Chiral Perovskite Nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(12): 3290-3295. (# equal contribution)
- [8] Du L.[#], Wang C.[#], Xiong W.[#], **Zhang S.**[#], Xia C., Wei Z., Li J., Tongay S., Yang F., Zhang X.,* Liu X.,* Liu Q.* Perseverance of direct bandgap in multilayer 2D PbI₂ under an experimental strain up to 7.69% [J]. *2D Materials*, 2019, 6(2): 025014. (# equal contribution)
- [9] Shi J., Wang X., **Zhang S.**, Xiao L., Huan Y., Gong Y., Zhang Z., Li Y., Zhou X., Hong M., Fang Q., Zhang Q., Liu X., Gu L., Liu Z., Zhang Y.* Two-dimensional metallic tantalum disulfide as a hydrogen evolution catalyst [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 958.
- [10] Shang Q., **Zhang S.**, Liu Z., Chen J., Yang P., Li C., Li W., Zhang Y., Xiong Q.,* Liu X.,* Zhang Q.* Surface Plasmon Enhanced Strong Exciton–Photon Coupling in Hybrid Inorganic–Organic Perovskite Nanowires [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3335-3343.
- [11] Chen J., Zhang Q.,* Shi J., **Zhang S.**, Du W., Mi Y., Shang Q., Liu P., Sui X., Wu X., Wang R., Peng B., Zhong H., Xing G., Qiu X., Sum T. C.,* Liu X.* Room temperature continuous-wave excited biexciton emission in perovskite nanoplatelets via plasmonic nonlinear fano resonance [J]. *Communications Physics*, 2019, 2(1): 80.
- [12] Shang Q., Li C., **Zhang S.**, Liang Y., Liu Z., Liu X., Zhang Q.* Enhanced Optical Absorption and Slowed Light of Reduced-Dimensional CsPbBr₃ Nanowire Crystal by Exciton–Polariton [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(2): 1023-1032.