



铅卤钙钛矿微纳结构的受激辐射研究

黄铃, 董浩, 贾凤艳, 孙聆东, 严纯华

引用本文:

黄铃, 董浩, 贾凤艳, 等. 铅卤钙钛矿微纳结构的受激辐射研究[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1479–1489.

HUANG Ling, DONG Hao, JIA Feng-yan, et al. Recent Advances on Amplified Stimulated Emission of Lead Halide Perovskite Micro/Nanostructures[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1479–1489.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200353>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机材料EnBOD的放大自发发射性能研究

Study on Amplified Spontaneous Emission Properties of EnBOD Material

发光学报. 2015, 36(6): 661–665 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153606.0661>

芳香烃中位取代氟硼二吡咯的薄膜放大自发辐射稳定性研究

Stability of Amplified Spontaneous Emission of Meso Aromatic Substituted BODIPY Derivatives Films

发光学报. 2017, 38(4): 499–506 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173804.0499>

F8BT : P3HT共混薄膜的放大自发辐射

Amplified Spontaneous Emission from The Blend Films of F8BT and P3HT

发光学报. 2014, 35(8): 1003–1008 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143508.1003>

以硫氰酸亚铜作为空穴注入层的钙钛矿发光器件

Perovskite Light-emitting Devices Based on CuSCN Hole Injection Layer

发光学报. 2019, 40(4): 504–510 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0504>

纳米ZnO墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano-ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells

发光学报. 2016, 37(3): 265–273 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265>

文章编号: 1000-7032(2020)12-1479-11

铅卤钙钛矿微纳结构的受激辐射研究

黄 铃¹, 董 浩¹, 贾凤艳¹, 孙聆东^{1*}, 严纯华^{1,2*}

(1. 北京大学 化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室,
北京大学-香港大学稀土材料与生物无机化学联合实验室, 北京分子科学中心, 北京 100871;
2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 铅卤钙钛矿结构具有吸光系数大、发光量子产率高、带隙可调及发射峰窄的特点,在太阳能电池、发光二极管及受激辐射等领域的研究备受关注。本文介绍了铅卤钙钛矿作为增益介质的受激辐射研究进展,对已报道的纳米晶、微米晶及薄膜的受激辐射性能进行了比较,讨论了晶体维度、泵浦条件等对受激辐射的阈值、模式的影响。针对激光器件小型化以及芯片光互联、超灵敏检测等发展趋势和需求,对该领域的机遇与挑战进行了展望。

关键词: 铅卤钙钛矿; 受激辐射; 微纳结构; 激光阈值

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200353

Recent Advances on Amplified Stimulated Emission of Lead Halide Perovskite Micro/Nanostructures

HUANG Ling¹, DONG Hao¹, JIA Feng-yan¹, SUN Ling-dong^{1*}, YAN Chun-hua^{1,2*}

(1. *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, PKU-HKU Joint Laboratory in Rare Earth Materials and Bioinorganic Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*
2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)
* *Corresponding Authors, E-mail: sun@pku.edu.cn, yan@lzu.edu.cn*

Abstract: Lead halide perovskite micro/nanostructures have been regarded as prospective optoelectronic materials in light-emitting diodes (LEDs), lasers and other optoelectronic devices due to their large absorption coefficient, high photoluminescence quantum yield, tunable bandgap, and narrow emission bandwidth. Herein, we review the advances on light amplified stimulated emission of lead halide perovskite micro/nanostructures and thin films. The influences of crystal dimensions and pumping modes on lasing performances, including the threshold and lasing modes are discussed. The lasing emissions based on perovskite materials are also introduced, and the outlook toward challenges and future prospects of the applications are discussed.

Key words: lead halide perovskite; amplified stimulated emission; nano/microstructure; threshold

收稿日期: 2020-10-30; 修订日期: 2020-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(21590791, 21771005, 21931001)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21590791, 21771005, 21931001)

1 引 言

近十年来,以钛酸钙(CaTiO_3)结构为原型的卤化物钙钛矿材料受到了研究人员的广泛关注。该类铅卤化物钙钛矿的通式为 ABX_3 ,其中 A 为正一价的无机或有机阳离子,如 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ (MA^+)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+)等; B 为 Pb^{2+} ; X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素阴离子^[1]。在立方钙钛矿型结构中, Pb^{2+} 与6个阴离子 X^- 构成 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体, $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体共顶点连接成为立方体骨架, Pb^{2+} 位于立方体的顶点,阳离子 A 位于立方八面体中心。当 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体发生扭曲,可相变为四方、正交等对称性较低相态^[2]。

铅卤钙钛矿材料具有吸光系数大、电荷迁移率高和载流子扩散距离长、缺陷密度低、俄歇复合速率低等特点^[3-6],且其荧光量子产率高,例如绿光发射的 CsPbBr_3 纳米晶可达80%~95%,经过表面钝化后荧光量子产率可接近100%^[1]。此外,与II-VI族量子点相比,铅卤钙钛矿材料的发射峰更窄,其带隙随卤素阴离子由 Cl^- 到 Br^- 、 I^- 逐渐变窄^[7],发射波长可在400~700 nm连续调节。因其优异的光学性质,铅卤钙钛矿材料可能成为好的激光增益介质。

2014年,研究者在 MAPbX_3 钙钛矿薄膜中观察到了受激辐射光放大(ASE)现象,与光学谐振腔结合获得了激光出射^[3]。随着研究的深入,研究者在不同的钙钛矿微纳结构中实现了激光出射,并在品质因子、稳定性、输出模式及非线性光学特性等方面取得了重要进展^[2,8]。本文综述了铅卤钙钛矿纳米晶、微米晶及薄膜受激辐射的研究进展,对铅卤钙钛矿激光器的结构与性能进行

了总结,并对铅卤钙钛矿材料在该领域所面临的挑战与发展前景进行了展望。

2 铅卤钙钛矿微纳结构激光发射的研究进展

激光(Light amplification by stimulated emission of radiation, laser)是通过受激辐射实现光信号的放大、产生高强度相干光的过程。在入射光的作用下,处于高能级的粒子跃迁到低能级,并辐射出与入射光子的频率、相位、传播方向及偏振状态等完全相同的相干光子。如图1(a)所示,激光器通常由能量泵浦源、增益介质和光学谐振腔三部分组成。能量泵浦源将能量选择性地泵浦到增益介质的合适能级,是实现粒子数反转和光信号放大的必要条件。增益介质需要具有合适的能级结构产生受激辐射,从而实现对入射光的放大。光学谐振腔将受激辐射产生的光子限制在特定的共振腔模式,并不断地增益产生激光。铅卤钙钛矿材料可以作为良好的激光增益介质获得阈值低、品质因子高和线宽窄的高性能激光。具有规则几何外形的铅卤钙钛矿纳米线及纳米片等单晶结构自身也可作为光学谐振腔,如图1(b)~(c)所示的法布里-珀罗(Fabry-Pérot, F-P)模式谐振腔和回音壁模式(Whispering gallery mode, WGM)谐振腔^[9]。相比之下,铅卤钙钛矿多晶薄膜则需结合分布式布拉格反射镜及金反射镜等外加谐振腔结构实现激光发射。根据泵浦源也可分为连续激光泵浦和多光子泵浦的钙钛矿激光。本文将主要讨论薄膜型、单晶型、连续激光和多光子泵浦的钙钛矿微纳结构的激光发射研究进展。



图1 激光器的结构示意图(a)、法布里-珀罗(b)及回音壁模式(c)谐振腔^[9]。

Fig. 1 Schematic illustration for the components of a laser(a), and lasers in Fabry-Pérot(b) and whispering gallery mode(c)^[9].

2.1 钙钛矿薄膜的激光发射

由于铅卤钙钛矿材料具有吸收系数高、缺陷态密度低、荧光量子产率高等优点,同时其折射率

比传统的III-V族半导体更大,因此铅卤钙钛矿薄膜对于无外加谐振腔的微纳激光器而言是一种良好的增益介质,为实现平面内相干光源提供了新

的研究体系。

2014 年, Xing 等^[3]首次报道了有机无机杂化铅卤钙钛矿材料的光学增益性质。如图 2(a) 所示, 采用低温溶液法合成的 MAPbI₃ 薄膜在泵浦能量密度超过 12 μJ · cm⁻² 的阈值时, 发射峰明显窄化, 产生了受激辐射放大现象。通过调节前驱体中卤化物的种类与含量, 实现了 390 ~ 790 nm 范围内连续调节的激光发射, 这对于弥补传统 III - V 族半导体激光器在绿光范围内的增益不足具有重要意义。2015 年, Kovalenko 等^[8]利用全无机钙钛矿 CsPbX₃ 纳米晶薄膜实现了高稳定性的自发辐射放大, 其光学增益达 450 ~ 500 cm⁻¹。

铅卤钙钛矿多晶薄膜的无序性会产生相干的反向散射, 实现光信号的放大产生随机激光。2014 年, Dhankar 等首次报道了钙钛矿随机模式激光^[10], 当泵浦光密度高于 195 μJ · cm⁻² 时,

MAPbI₃ 薄膜产生了随机分布的激光发射, 线宽小于 0.5 nm。为排除钙钛矿-空气界面的影响, 如图 2(b) 所示, Liu 等研究了 MAPbBr₃ 纳米晶组装体中的随机激光^[11]。在飞秒激光泵浦下, 当激发位置稍有移动时, 激光的模式数、模式间隔和峰位置都会发生相应的变化, 这表明激光的发射经历了 MAPbBr₃ 纳米晶组装体内部纳米粒子的多重散射。此外, Wang 等在聚酰亚胺柔性衬底上制备了致密的 MAPbBr₃ 薄膜, 通过增加薄膜的局部曲率进一步降低了激光阈值, 并且在绿光波段表现出低空间相干性和低散斑成像能力^[12]。除 MAPbX₃ 外, FAPbX₃ 同样具有出色的光学增益性能。Yuan 等在 FAPbI₃ 薄膜中观察到低阈值 (1.6 μJ · cm⁻²)^[13] 的放大自发辐射行为, 在脉冲激光泵浦下连续工作数小时后, MAPbI₃ 薄膜的 ASE 强度下降到初始值的 9%, 而 FAPbI₃ 薄膜保持在 90% 以上, 具有更好的稳定性 (图 2(c))。

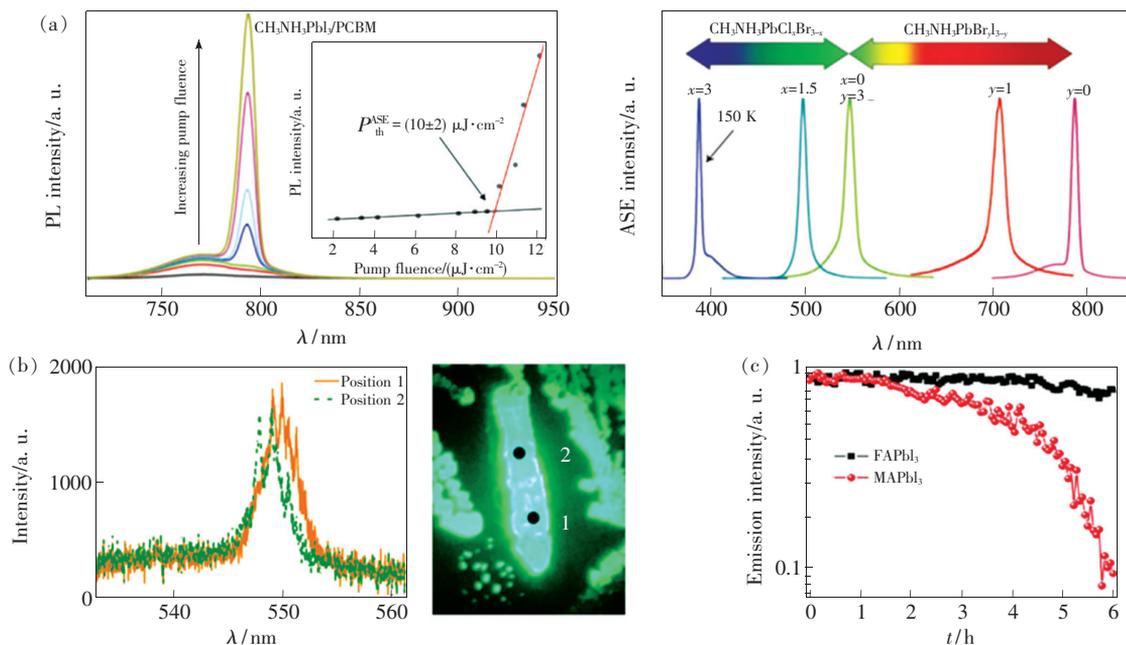


图 2 (a) MAPbI₃/PCBM 薄膜的发射光谱和阈值(左)以及卤化物钙钛矿薄膜组分调节的 ASE 波长(右)^[3]; (b) 自组装的 MAPbBr₃ 纳米颗粒的不同位置收集的随机激光光谱(左)、阈值以上的发光图像(右)^[11]; (c) FAPbI₃ 和 MAPbI₃ 薄膜的 ASE 强度随时间的变化^[13]。

Fig. 2 (a) ASE spectra of MAPbI₃/PCBM film and corresponding threshold(inset)(left), ASE emissions with flexibly tunable wavelengths by controlling the halide composition(right)^[3]. (b) Random lasing from MAPbBr₃ nanoparticle assembly and corresponding fluorescent images^[11]. (c) Time-correlated ASE intensity of FAPbI₃ and MAPbI₃ films^[13].

无外加谐振腔的铅卤钙钛矿薄膜激光器的阈值一般较高, 外加辅助腔的铅卤钙钛矿激光器也已有报道。2014 年, Deschler 等将低温溶液法制

备的 MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜置于分布式布拉格反射镜 (Distributed Bragg reflector, DBR) 和顶层蒸镀的金反射镜之间^[14], 首次实现了垂直的 F-P 模式激光

发射(图 3(a))。2017 年, Huang 等通过将 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜层置于两个高反射的介质镜之间^[15], 形成垂直腔面发射激光器(Vertical-cavity surface-emitting laser, VCSEL), 并将激发阈值降低至 $0.39 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 该器件的激光发射在室温条件下工作 5 h 以上没有明显衰减。 Pourdavoud 等采用沉积层热纳米印刷的方法得到连续平滑的 CsPbBr₃ 薄膜(图 3(b)), 以其为增益介质制备了 VCSEL, 阈值为 $2.2 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 发射光谱半峰宽为 0.07 nm ^[16]。除借助分布式布拉格反射镜外, Sutherland 等利用原子层沉积技术将 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜沉积到二氧化硅球上^[17], 在 80 K 下实现了 WGM 模式激光发射(图 3(c)), 其阈值为 $(65 \pm 8) \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。以上研究虽然实现了铅卤钙钛矿薄膜的激光发射, 但均为多模式激光, 输出模式难以有效控制。2016 年, Saliba 等^[18]将 MAPbI₃ 薄膜蒸镀到两个周期不同的光栅上, 得到了分布式反馈(Distributed feedback, DFB)单模激光器, 通过改变光栅的周期(图 3(d)), 其输出模式可从 770 nm 调谐到 793 nm, 阈值较低($0.32 \sim 2.11 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

这种分布式反馈不仅易于产生单模激光发射, 而且输出波长能够在较宽的波长范围内调谐, 具有良好的应用潜力。

Li 等进一步研究了二维有机无机杂化铅卤钙钛矿(NMA)₂(FA)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}薄膜的光学增益性能^[19]。这类材料具有较大的激子结合能, 并且不同 n 值组分的能级结构呈阶梯状排布, 能够实现有效的能量传递, 表现出优异的光学增益特性, 且发射波长在 530 ~ 810 nm 范围内可调, ASE 阈值为 $(20.0 \pm 2) \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Zhang 等发现(BA)₂(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}薄膜的阈值可降低至 $13.6 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光学增益为 112 cm^{-1} , 约为 MAPbBr₃ 薄膜的 4 倍^[20]。Lei 等则发现不同前驱体溶剂对于二维钙钛矿的取向有较大影响, 具有强择优取向的结构表现出更有效的能量转移^[21], 实现了阈值为 $4.16 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的绿色激光输出。

钙钛矿薄膜激光器表现出了优异的激光性能, 目前取得的研究成果为这类材料在激光领域的研究及应用奠定了基础, 但同时也表现出阈值高、需要外加谐振腔等问题。

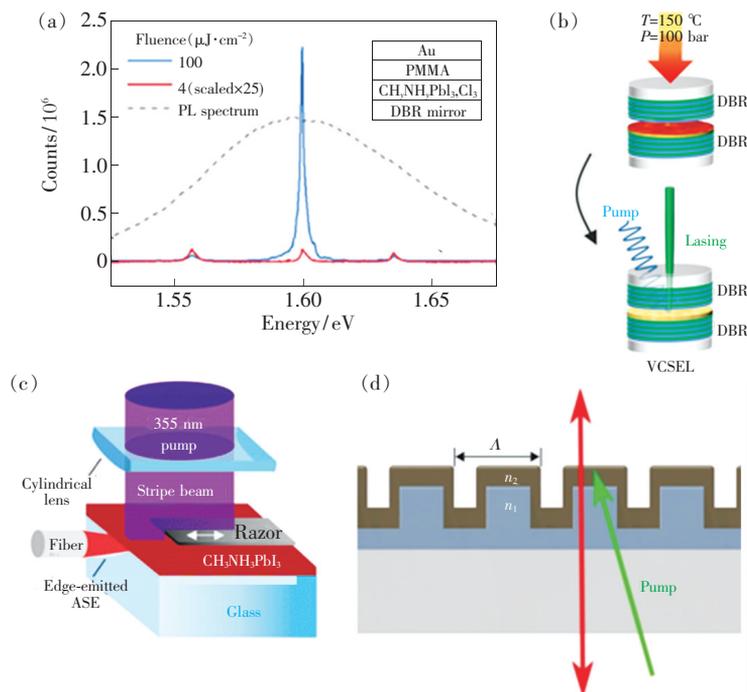


图 3 (a) MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜垂直腔面 F-P 模式激光发射光谱^[14]; (b) CsPbBr₃ 薄膜的 VCSEL 装置示意图^[16]; (c) 脉冲光下 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜光学增益测量装置示意图^[17]; (d) 钙钛矿激光器的 DFB 结构示意图^[18]。

Fig. 3 (a) VCSEL lasing spectra of MAPbI_{3-x}Cl_x film^[14]. (b) Scheme for the VCSEL of CsPbBr₃ film^[16]. (c) Scheme for the detection of optical gain of CH₃NH₃PbI₃ film^[17]. (d) Scheme for the DFB lasing of perovskite materials^[18].

2.2 钙钛矿单晶的激光发射

铅卤钙钛矿微纳结构单晶具有规则的几何外形和光滑的表面,可以同时作为增益介质和光学谐振腔,在获得阈值低、品质因子高的微型激光器方面具有明显的优势,近年来基于这类结构钙钛矿激光器的研究发展迅速。目前报道的单晶钙钛矿激光器主要包括纳米线、纳米片及纳米球等。

铅卤钙钛矿纳米线自身可作为 F-P 谐振腔,光子在纳米线的两个端面反射,不断增益,最终实现激光出射。Jin 等利用溶解重结晶的方法合成了 MAPbI₃ 单晶纳米线^[22],该纳米线的发光行为随泵浦能量密度的变化如图 4(a) 所示。当泵浦能量密度超过 600 nJ·cm⁻² 时,发射峰的半峰宽明显窄化,减小到 0.22 nm,发光强度也表现出超线性关系,表明由自发辐射转变为受激辐射,激光器的品质因子高达 3 600。改变合成时所用前驱体中卤素的组成,可以使得钙钛矿纳米线的受激发射波长在可见光及近红外波段调节。Huang 等制备了 CsPbBr₃I_{3-x} 纳米线,其组成中 [Br]/[I] 由中间向线的两端增加,其激光出射波长也体现出位置依赖性。在 [Br]/[I] 更小的中间区域,观察到了 550 nm 的单色激光输出,在 [Br]/[I] 更高端部观察到了 517 nm 的单色光出射,而在其他区域则观察到了位于

521 nm 和 556 nm 的双色激光出射^[23]。

铅卤钙钛矿纳米片或纳米球可作为 WGM 谐振腔,满足一定条件的光在腔内连续内反射,实现光信号的放大。Xiong 等通过气相沉积法分别合成了正方形的 CsPbX₃ 纳米片^[24](图 4(b))与六边形的 MAPbI₃ 纳米片^[25](图 4(c)),并获得了回音壁模式的激光发射。当泵浦能量密度超过阈值时,激光从纳米片的边缘或顶点输出。2017 年, Tang 等采用化学气相沉积法合成了 CsPbX₃ 纳米球^[26],并基于该纳米球实现了单模激光输出,品质因子 Q 高达 6 100,阈值为 0.42 μJ·cm⁻²。

除单个微纳结构外,基于铅卤钙钛矿的激光阵列也取得了进展。Fu 等结合微纳加工技术和模板法,设计了铅卤钙钛矿纳米线^[27]、纳米片^[28]、纳米环^[20]激光阵列,纳米阵列的结构尺寸均匀、取向一致而且容易大面积制备。

随着合成方法的发展及新结构的发现,基于钙钛矿微纳结构的激光器在稳定性、阈值及品质因子等方面已经取得了显著的进展,激光输出波长的调节范围也逐渐拓宽,调控激光输出方向和输出模式的技术和手段日益丰富。这些研究为铅卤钙钛矿材料在微纳光子学领域的研究及应用奠定了基础。

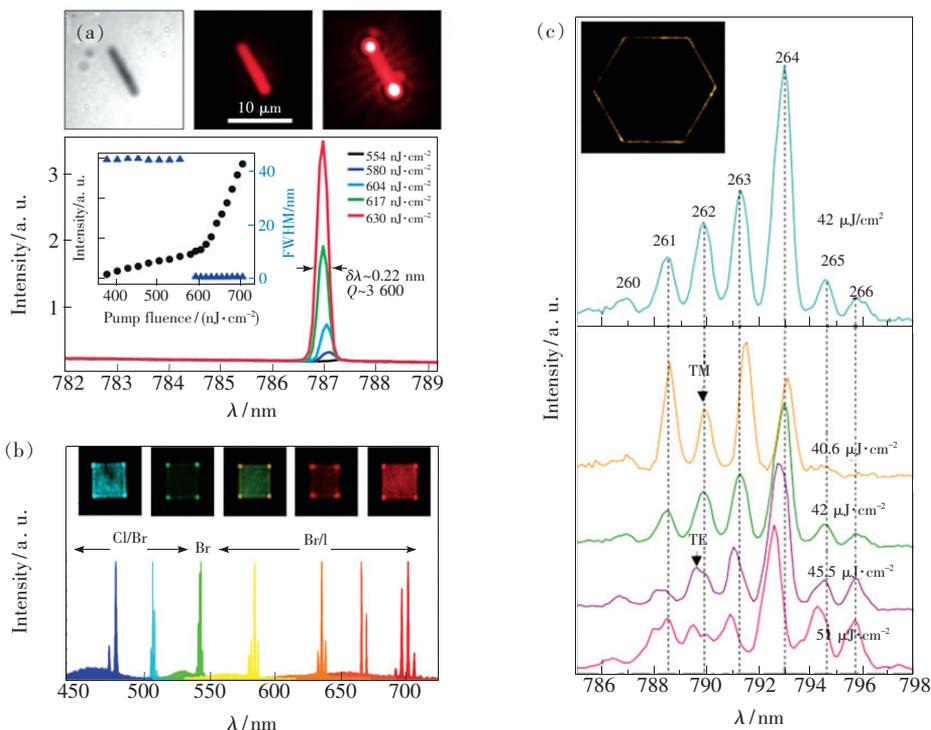


图 4 MAPbI₃ 纳米线^[22](a)、CsPbX₃ 纳米片^[24](b) 及 MAPbI₃ 纳米片^[25](c) 的激光发射图像及光谱。

Fig. 4 Lasing of MAPbI₃ nanowires^[22](a), CsPbX₃ nanoplates^[24](b) and MAPbI₃ nanoplates^[25](c).

2.3 连续激光泵浦的钙钛矿激光发射

钙钛矿微型激光器在带隙可调性、阈值和光谱相干性等方面具有很大的优势并得到了迅速发展,但目前钙钛矿激光器的能量泵浦源大多局限于脉冲激光。脉冲激光的泵浦可以迅速达到激光阈值所需的载流子密度,且瞬时载流子密度高,可以避免在激光器运行过程中产生热效应。然而,脉冲激光泵浦的钙钛矿微型激光器存在寿命短的问题,无法满足商用激光器的工作条件。相对而言,连续激光泵浦可以获得较长的激光寿命,且连续激光泵浦是实现电泵浦的重要基础,对高密度集成光学器件的实际应用至关重要。

2015年, Bongiovanni 等探究了脉冲光的持续时间(4 ~ 300 ns)对 MAPbI₃ 与 MAPbBr₃ 薄膜发光性质的影响^[29]。研究发现,当采用 300 ns 的宽脉冲光激发薄膜时,环境温度对其光增益性质起决定性作用。在 180 K 及更低温度下,可以观测到很明显的 ASE 峰;但当温度升到 240 K 时,该 ASE 峰消失。脉冲激光持续时间长会导致激发过程中材料的温度升高,非辐射跃迁路径增加,进

而降低辐射跃迁效率。为排除热效应的影响, Jia 等^[30]使用导热性好的 Au/Si 作为基底构建了金属包覆 MAPbI₃ 的 DFB 激光器,使用 InGaN 二极管激光器作为能量泵浦源。如图 5(a) 所示,当以 5 kW · cm⁻²、150 ns 的脉冲激光激发薄膜时,可以产生激光出射,但只维持了 25 ns。进一步分析发现,随着激发时间的延长,钙钛矿薄膜经历了从四方晶系到正交晶系的相变,影响了其激子(低温态)和自由载流子(高温态)的增益平衡,在亚微秒尺度上造成了增益衰减。激光湮灭现象可能来源于 MAPbI₃ 可逆的结构变化。该工作中低阈值电流密度(低于 5 kA · cm⁻²)、亚微秒脉冲泵浦的激光器结构为电泵浦激光器的实现奠定了基础。受上述工作的启发, Jia 等^[31]优化了激光器结构,如图 5(b) 所示,使用蓝宝石衬底替代了之前使用的 Au/Si 衬底,并将 MAPbI₃ 沉积在 80 nm 厚的刻蚀氧化铝光栅上成膜。如图 5(c) ~ (d) 所示,在衬底温度为 100 K(低于相变温度 160 K)、泵浦强度为 17 kW · cm⁻² 时,达到该激光器阈值,产生连续激光发射并持续出射 1 h 以上。该研究还发现,由

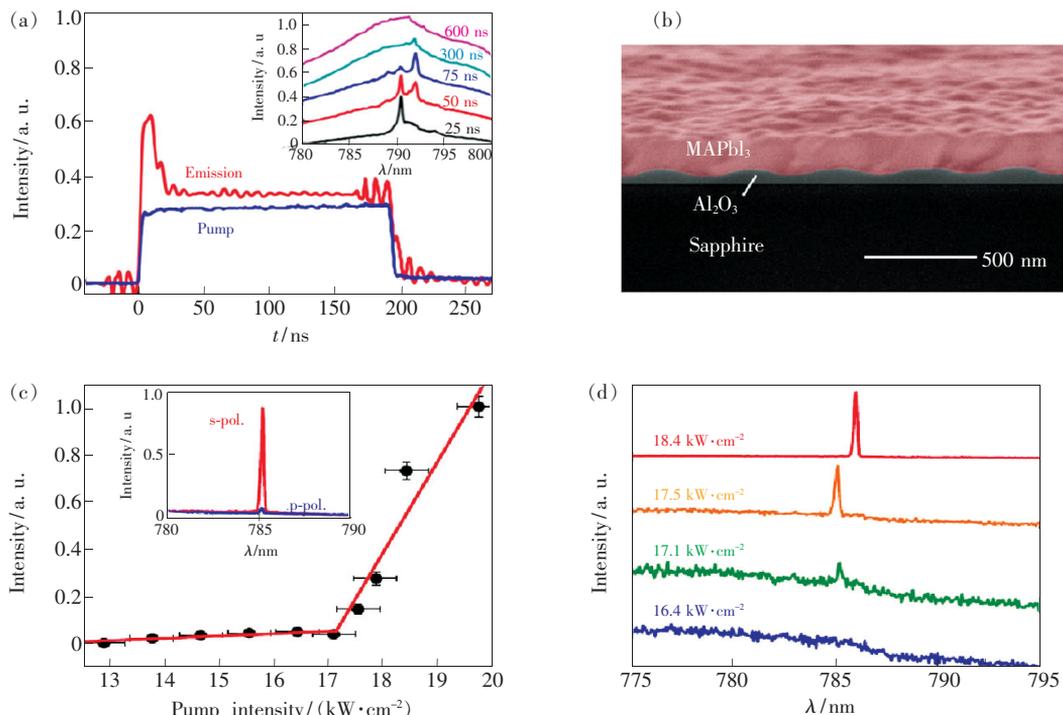


图 5 DFB 结构的钙钛矿激光。(a) MAPbI₃ 时间分辨瞬态发射谱(激发光脉宽 195 ns, 强度 10.9 kW · cm⁻²)^[30]; (b) 改良 DFB 结构的横截面扫描电子显微镜照片^[31]; (c) 激光阈值; (d) 激光出射光谱^[31]。

Fig. 5 Lasing from DFB structured perovskites. (a) Time-resolved emission spectra of MAPbI₃ (pulse width 195 ns, power density 10.9 kW · cm⁻²)^[30]. (b) SEM image of the cross-section of modified DFB structure^[31]. (c) Input-output correlation diagram^[31]. (d) Lasing spectra of MAPbI₃ film^[31].

于散热引起的局部热效应在带隙较宽的正交相 MAPbI_3 内形成了带隙较窄的四方相 MAPbI_3 , 这种相混合物与有机主客体增益介质或传统的无机半导体量子阱类似, 其中四方相会导致光生载流子在这些高能阱中迅速积累。对该体系中连续激光的产生机理仍有待进一步深入研究。

除了钙钛矿多晶薄膜外, 连续激光泵浦的钙钛矿单晶激光器也受到了研究者的关注。如图 6(a) 所示, Gu 等首次利用热纳米印刷法, 直接将 DFB 结构中的 MAPbI_3 钙钛矿层进行图案化^[32], 并且在室温下实现了连续光泵浦的自发辐射放大, 其线宽为 2.4 nm。Zhu 等利用液相合成法得到了 CsPbBr_3 纳米线单晶, 并研究了其连续光泵浦的激光性质^[33]。如图 6(b) 所示, 在 77 K 下,

激光器的阈值约为 $6 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。通过对激光出射模式和温度依赖性的分析发现, 在脉冲光激发和连续光激发下, CsPbBr_3 纳米线单晶激光均为极化子发光, 其来自下极化子分支的“瓶颈区”。该工作为铅卤钙钛矿材料在低功率泵浦的连续光激光领域奠定了基础, 且可作为模型用于强耦合条件下极化子相关研究。在输出模式调控方面, Jiang 等发展了气液转移重结晶法^[34], 在室温下, 获得了低阈值的 CsPbBr_3 纳米线单模激光器。如图 6(c) ~ (d) 所示, 在 4 K 的低温条件下该激光器的线宽仅为 0.09 nm, 阈值为 1.45 nW。

目前, 连续光泵浦的钙钛矿激光器研究虽然取得了一定进展, 但仍然面临着设计新型钙钛矿激光器的需求以及提升器件稳定性和激光器品质等挑战。

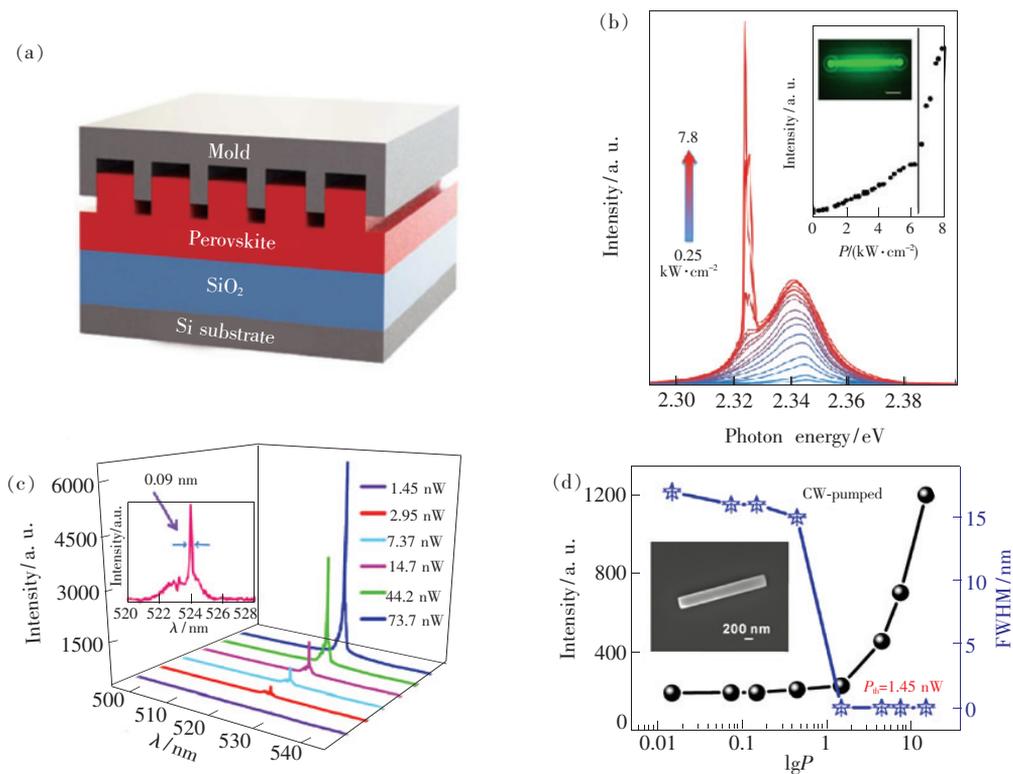


图 6 (a)DFB 结构中 MAPbI_3 钙钛矿层图案化结构^[32]; (b)不同激发光功率密度下 CsPbBr_3 纳米线的发射光谱^[33]; (c) CsPbBr_3 纳米线的连续光泵浦发射光谱; (d) CsPbBr_3 纳米线的强度与峰宽度变化^[34]。

Fig. 6 (a) Patterned structure of MAPbI_3 layer in a DFB laser^[32]. (b) Emission spectra of CsPbBr_3 nanowires under varied excitation density^[33]. (c) Lasing of CsPbBr_3 nanowires under continuous laser pump. (d) Intensity and FWHM of emissions of CsPbBr_3 nanowires^[34].

2.4 多光子泵浦的钙钛矿激光

除增益介质与光反馈, 泵浦源对钙钛矿材料的激光出射性质也有着重要影响。近年来, 铅卤钙钛矿材料的非线性光学性质也逐渐受到关注。多光子吸收具有能量较低、传播损耗少等优势, 能

够实现有效的波长转换, 因此多光子泵浦的钙钛矿激光器具有重要的研究价值。

2015 年, Walters 等研究发现, MAPbBr_3 钙钛矿单晶具有较强的双光子吸收能力^[35], 在 800 nm 波长的脉冲光激发下, 可以产生 560 nm 的荧

光发射。Gu 等首次报道了双光子泵浦的钙钛矿激光发射^[36],如图 7(a)所示,MAPbBr₃ 纳米线在 800 nm 波长的脉冲光泵浦下,得到了 545 nm 的激光出射,但其阈值比单光子泵浦激光的阈值高约 200 倍。此外,Wang 等^[37]对 CsPbX₃ 纳米晶的双光子吸收和发射行为进行了研究,如图 7(b)所示,吸收截面约为 1.2×10^5 GM,证实了 CsPbX₃ 纳米晶的双光子泵浦光学增益。将 CsPbBr₃ 纳米晶嵌入微毛细管中,得到了 WGM 模式的 CsPbX₃ 双光子 ASE 发射^[38]。

除双光子泵浦外,多光子泵浦的钙钛矿激光发射也有报道。CsPbBr₃ 纳米晶在 1 250 nm 脉冲激光下,获得了位于 520 nm 的 ASE 发射^[37]。研究者在 MAPbI₃ 钙钛矿单晶^[38]、MAPbBr₃ 微米盘与微米线单晶^[39-40]、三角截面 CsPbBr₃ 纳米线单晶^[41]等体系观察到了多光子泵浦的激光发射(图 7(c) ~ (d))。钙钛矿多光子泵浦的发展将拓宽其在低成本非线性光学器件领域的应用,在光学限制器、光学转换器、生物成像器件等领域有重要的研究前景。

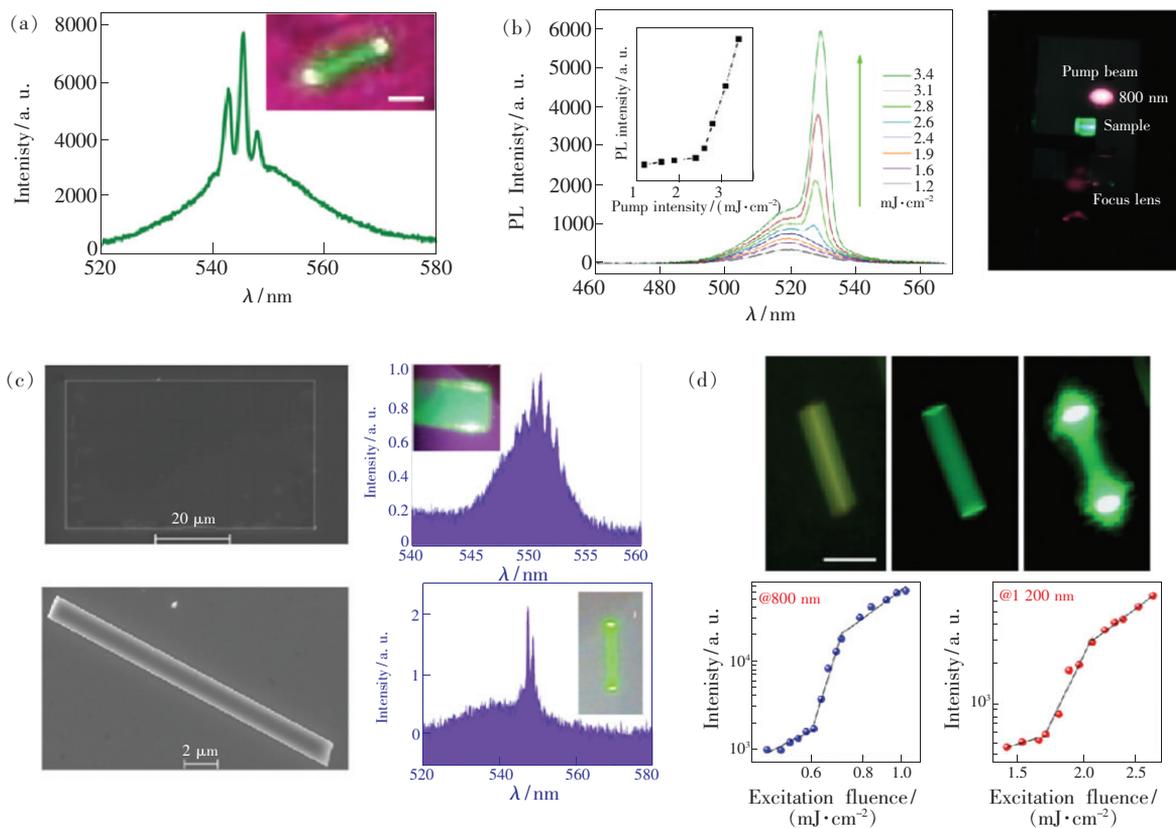


图 7 MAPbBr₃ 纳米线^[37] (a) 与 CsPbX₃ 纳米晶^[38] (b) 的双光子激光发射光谱; (c) MAPbBr₃ 微米盘与微米线单晶的三光子激光发射^[40]; (d) CsPbBr₃ 纳米线单晶的多光子激光发射^[41]。

Fig. 7 Two-photon excited lasing spectra of MAPbBr₃ nanowires^[37] (a) and CsPbX₃ nanocrystals^[38] (b). (c) Three-photon lasing of MAPbBr₃ microplates and microwires^[40]. (d) Multiphoton lasing of CsPbBr₃ microrods with triangle cross-section^[41].

3 总结与展望

本文总结了铅卤钙钛矿微纳结构在受激辐射方面的研究进展,介绍了钙钛矿薄膜和单晶的激光发射以及连续激光和多光子泵浦的激光发射研究成果。铅卤钙钛矿材料优异的光学增益性能、可调谐的输出波长以及非线性光学等特性为其在

纳米光子学、小型激光传感及成像等领域的应用奠定了坚实的基础。

目前,铅卤钙钛矿激光发射的研究依旧面临着挑战。首先,铅卤钙钛矿材料较低的化学和结构稳定性制约着其走向商业化的进程,通过包覆钝化等策略提高铅卤钙钛矿激光器件的稳定性,对延长器件的工作寿命具有潜在意义;其次,铅元

素的化学毒性是其走向商业化面临的重要问题, 目前虽已在 Sn 基钙钛矿 $\text{CsSnI}_3\text{-SnF}_2$ 体系中实现了近红外激光出射^[42], 但激光出射的稳定性及品质因子等仍需进一步提高。此外, 相比于 CsPbBr_3 和 CsPbI_3 , CsPbCl_3 的发光量子产率低, 获得高性能的紫外和深蓝激光器仍然面临着挑战。

现有研究中, 铅卤钙钛矿受激辐射的泵浦源多为光泵浦, 通过电泵浦实现钙钛矿的激光输出

是未来研究的重点关注领域。由于高密度电荷的注入会产生明显的热效应从而破坏增益介质, 因此降低实现激光出射的载流子密度阈值是实现电泵浦钙钛矿激光发射需解决的关键问题。在未来的研究中, 在合理选择材料体系、优化合成和结晶策略、引入等离子基元的激光模式、设计钙钛矿激光器结构以及提升器件性能等方面依然需要不断地探索, 以推动钙钛矿材料在激光领域的基础研究与应用。

参 考 文 献:

- [1] AKKERMAN Q A, RAINO G, KOVALENKO M V, *et al.*. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(5):394-405.
- [2] VELDHUIS S A, BOIX P P, YANTARA N, *et al.*. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(31):6804-6834.
- [3] XING G C, MATHEWS N, LIM S S, *et al.*. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(5):476-480.
- [4] HEO J H, IM S H, NOH J H, *et al.*. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(6):486-491.
- [5] PARK N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4(15):2423-2429.
- [6] SNAITH H J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4(21):3623-3630.
- [7] NOH J H, IM S H, HEO J H, *et al.*. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(4):1764-1769.
- [8] YAKUNIN S, PROTESCU L, KRIEG F, *et al.*. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6(1):8056-1-8.
- [9] ZHANG Q, SU R, DU W N, *et al.*. Advances in small perovskite-based lasers [J]. *Small Meth.*, 2017, 1(9):1700163-1-12.
- [10] DHANKER R, BRIGEMAN A N, LARSEN A V, *et al.*. Random lasing in organo-lead halide perovskite microcrystal networks [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105(15):151112-1-5.
- [11] LIU S, SUN W Z, LI J K, *et al.*. Random lasing actions in self-assembled perovskite nanoparticles [J]. *Opt. Eng.*, 2016, 55(5):057102.
- [12] WANG Y C, LI H, HONG Y H, *et al.*. Flexible organometal-halide perovskite lasers for speckle reduction in imaging projection [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5):5421-5429.
- [13] YUAN F, WU Z X, DONG H, *et al.*. High stability and ultralow threshold amplified spontaneous emission from formamidinium lead halide perovskite films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(28):15318-15325.
- [14] DESCHLER F, PRICE M, PATHAK S, *et al.*. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(8):1421-1426.
- [15] HUANG C Y, ZOU C, MAO C Y, *et al.*. CsPbBr_3 perovskite quantum dot vertical cavity lasers with low threshold and high stability [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(9):2281-2289.
- [16] POURDAVOUD N, HAEGER T, MAYER A, *et al.*. Room-temperature stimulated emission and lasing in recrystallized cesium lead bromide perovskite thin films [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(39):1903717-1-10.
- [17] SUTHERLAND B R, HOOGLAND S, ADACHI M M, *et al.*. Conformal organohalide perovskites enable lasing on spherical resonators [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10):10947-10952.
- [18] SALIBA M, WOOD S M, PATEL J B, *et al.*. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(5):923-929.

- [19] LI M L, GAO Q G, LIU P, *et al.*. Amplified spontaneous emission based on 2D ruddlesden-popper perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(17):1707006-1-9.
- [20] ZHANG H H, LIAO Q, WU Y S, *et al.*. 2D ruddlesden-popper perovskites microring laser array [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(15):1706186-1-8.
- [21] LEI L, SEYITLIYEV D, STUARD S, *et al.*. Efficient energy funneling in quasi-2D perovskites: from light emission to lasing [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(16):1906571.
- [22] ZHU H M, FU Y P, MENG F, *et al.*. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(6):636-642.
- [23] HUANG L, GAO Q G, SUN L D *et al.*. Composition-graded cesium lead halide perovskite nanowires with tunable dual-color lasing performance [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(27):1800596-1-6.
- [24] ZHANG Q, SU R, LIU X F, *et al.*. High-quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(34):6238-6245.
- [25] ZHANG Q, HA S T, LIU X F, *et al.*. Room-temperature near-infrared high- Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(10):5995-6001.
- [26] TANG B, DONG H X, SUN L X, *et al.*. Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11):10681-10688.
- [27] LIU P, HE X X, REN J H, *et al.*. Organic-inorganic hybrid perovskite nanowire laser arrays [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6):5766-5733.
- [28] HE X X, LIU P, ZHANG H H, *et al.*. Patterning multicolored microdisk laser arrays of cesium lead halide perovskite [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(12):1604510-1-7.
- [29] CADELANO M, SARRITZU V, SESTU N, *et al.*. Can trihalide lead perovskites support continuous wave lasing [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(11):1557-1564.
- [30] JIA Y F, KERNER R A, GREDE A J, *et al.*. Diode-pumped organo-lead halide perovskite lasing in a metal-clad distributed feedback resonator [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(7):4624-4629.
- [31] JIA Y F, KERNER R A, GREDE A J, *et al.*. Continuous-wave lasing in an organic-inorganic lead halide perovskite semiconductor [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(12):784-788.
- [32] GHARAJEH A, HAROLDSON R, LI Z T, *et al.*. Continuous-wave operation in directly patterned perovskite distributed feedback light source at room temperature [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(3):611-614.
- [33] EVANS T J S, SCHLAUS A, FU Y P, *et al.*. Continuous-wave lasing in cesium lead bromide perovskite nanowires [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(2):1700982-1-7.
- [34] JIANG L, LIU R M, SU R L, *et al.*. Continuous wave pumped single-mode nanolasers in inorganic perovskites with robust stability and high quantum yield [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(28):13565-13571.
- [35] WALTERS G, SUTHERLAND B R, HOOGLAND S, *et al.*. Two-photon absorption in organometallic bromide perovskites [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9):9340-9346.
- [36] GU Z Y, WANG K Y, SUN W Z, *et al.*. Two-photon pumped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microwire lasers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(3):472-479.
- [37] WANG Y, LI X M, ZHAO X, *et al.*. Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(1):448-453.
- [38] XU Y Q, CHEN Q, ZHANG C F, *et al.*. Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(11):3761-3768.
- [39] YANG D C, XIE C, SUN J H, *et al.*. Amplified spontaneous emission from organic-inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals under direct multiphoton excitation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(7):1053-1059.
- [40] GAO Y S, WANG S, HUANG C, *et al.*. Room temperature three-photon pumped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microlasers [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7:45391-1-6.
- [41] WANG X X, ZHOU H, YUAN S P, *et al.*. Cesium lead halide perovskite triangular nanorods as high-gain medium and effective cavities for multiphoton-pumped lasing [J]. *Nano Res.*, 2017, 10(10):3385-3395.

- [42] CHEN L J, DAI J H, LIN J D, *et al.*. Wavelength-tunable and highly stable perovskite-quantum-dot-doped lasers with liquid crystal lasing cavities [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(39):33307-33315.



黄铃(1993 -), 男, 湖北黄冈人, 博士, 2020 年于北京大学获得博士学位, 主要从事铅卤钙钛矿微纳结构的合成与发光性质的研究。

E-mail: hl201109028@163.com



严纯华(1961 -), 男, 江苏如皋人, 博士, 教授, 中国科学院院士, 1988 年于北京大学获得博士学位, 2011 年遴选为中国科学院院士, 2012 年遴选为发展中国家科学院院士, 主要从事稀土功能材料化学、稀土分离及产业化的研究。

E-mail: yan@lzu.edu.cn



孙聆东(1969 -), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士, 教授, 1996 年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位, 主要从事稀土材料化学、等离激元纳米结构及其在生物检测与成像中应用的研究。

E-mail: sun@pku.edu.cn