



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

钙钛矿球状微腔内高品质单模纳米激光研究

作者姓名: 唐 冰

指导教师: 姜雄伟 研究员, 董红星 副研究员
中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: 工学硕士

学科专业: 材料学

培养单位: 中国科学院上海光学精密机械研究所

2018 年 06 月

**High Quality Single-Mode Lasing in Perovskite Spherical
Microcavities**

**A thesis submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Science in Engineering
in Material Science**

By

Bing Tang

Supervisor: Professor Jiang Xiongwei

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics

June 2018

中国科学院上海光学精密机械研究所

硕士学位论文

论文题目 钙钛矿球状微腔内高品质单模纳米激光研究

专 业 材料学

研究生姓名 唐 冰

导师姓名 姜雄伟 研究员

研究生入学时间 2015 年 9 月

2018 年 5 月 17 日

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

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

作者签名：唐冰
日期：2018年05月24日

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

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

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：唐冰	导师签名：王世伟
日期：2018年05月24日	日期：2018年05月24日

摘要

光学微腔作为波长量级的光学谐振腔，可实现对腔内自发辐射和受激辐射的调控。ZnO、GaN、InP 等半导体纳米结构可同时作为光学微腔及增益介质使用研发微纳激光器，在光学集成、光通信及激光显示等领域具有广阔应用前景。然而，受微腔品质因子、材料增益及自发辐射耦合效率限制，目前报道的微腔输出模式基本呈现多模结构，激光单色性 $\delta\lambda$ 差，激光品质因子 Q 偏低，激光阈值 P_{Th} 较高。因此，发掘新型高增益半导体纳米材料、创新设计及制备新型高效微腔结构是实现微腔中高品质单模激光输出的关键。本文以全无机钙钛矿 $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) 微腔为研究方向，基于 CVD 制备的高质量球形 $CsPbX_3$ 钙钛矿微腔，实现了高品质、高单色性、低阈值单模激光的宽带、可调谐输出，理论与实验相结合系统研究了各种因素对球形 $CsPbX_3$ 钙钛矿微腔中单模激光性能的影响，具体研究内容如下：

1) 形状规则、表面光滑、尺寸可调高质量 $CsPbX_3$ 球状微腔的可控制备。本文基于自主搭建的真空 CVD 系统，创新实现了 $\sim 1-10\ \mu m$ 球形 $CsPbX_3$ 钙钛矿微腔的可控制备。系统研究了球形钙钛矿样品制备过程中，反应温度 ($400-650^\circ C$)、基片位置 ($4-12\ cm$)、反应时间 ($30-60\ min$)、蒸发源比例 ($1:1, 2:1, 3:1$) 及载气速率 ($1.4-2.4\ L/h$) 对所得样品形貌及尺寸的影响，得到球形样品最佳制备条件为：反应温度 $\sim 600^\circ C$ ；挥发源比例 $PbI_2: CsI=2:1$ ，硅片位置 $8\ cm$ ；反应时间 $30-40\ min$ ；载气速率 $2.0\ L/h$ ，其中反应时间、载气速率对样品分散性影响较大，几乎不影响样品形貌，而反应温度、生长位置及蒸发源比例对样品形貌影响较大。

2) $CsPbX_3$ 钙钛矿球状微腔单光子泵浦高质量单模激光发射研究。通过显微荧光系统研究了钙钛矿微球中的光发射性质， $400\ nm$ 飞秒光泵浦下在单个 $CsPbBr_3$ 钙钛矿球状微腔中实现了高品质 ($Q\sim 6100$)、高单色性 ($\delta\lambda\sim 0.09\ nm$)、低阈值 ($P_{Th}\sim 0.42\ \mu J/cm^2$) 单模激光输出。随后，系统研究了球状微腔尺寸、温度、泵浦源脉宽对单模激光输出性能的影响，对单模激光的寿命，输出稳定性进行了表征。通过调节 $CsPbX_3$ 钙钛矿卤素配比，首次实现了覆盖可见光区高品质单模激光的宽带、可调谐输出。

3) CsPbBr₃ 钙钛矿球状微腔双光子泵浦超高品质单模激光发射研究。首先通过 800 nm 泵浦光特定激发单个 CsPbBr₃ 球形腔, 观察到了双光子泵浦荧光发射现象, 证实了 CsPbBr₃ 具有双光子吸收特性。基于 CsPbBr₃ 纳米结构优异的双光子吸收特性, 800 nm 飞秒光泵浦下在单个 CsPbBr₃ 钙钛矿球状微腔中实现了超高品质 ($Q \sim 1.5 \times 10^4$)、高单色性 ($\delta\lambda \sim 0.037$ nm)、低阈值 ($P_{Th} \sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 单模激光输出, 通过尺寸调节实现了小范围 (533-543 nm) 超高品质 ($Q > 10^4$) 单模激光调谐输出。基于角分辨荧光光谱表征了 CsPbBr₃ 球形腔独特的角发射特性, 由于球状腔性质规则、表面光滑在 -30° - 30° 各角度得到了性质一致的单模激光输出。最后, 通过低温实验进一步提高了单模激光的单色性 ($\delta\lambda \sim 0.0177$ nm), 其激光品质因子 Q 高达 $\sim 3 \times 10^4$, 发现了其随温度变化异常的波长移动行为。

综上, 本文通过理论与实验系统研究了球形 CsPbX₃ 钙钛矿微腔中单模激光的发射特性, 在 CsPbX₃ 球状腔内首次实现了覆盖可见光区高品质、高单色性、低阈值单模激光的宽带、可调谐输出。基于 CsPbBr₃ 的优异双光子吸收特性, 通过双光子泵浦实现了超高品质单模激光输出, 极大提高了单模激光的单色性。本工作为高品质单模激光的宽带、可调谐输出奠定了基础, 为新型高品质半导体微腔的设计和制备提供了新的思路。

关键词: 单模激光, 球形微腔, 钙钛矿, 单光子泵浦, 双光子泵浦

Abstract

Microcavity as optical resonator at nanoscale can modulate spontaneous and stimulated emission. Nanolasers can be developed using the micro/nanostructures of ZnO, GaN, InP both as microcavity and gain medium, which has widely applications in photonic integration, optical communication and laser display. However, constrained by microcavity quality, gain medium and spontaneous emission coupling efficiency, the realization of single-mode lasing is still a great challenge, most reported microcavity lasing just exhibit multimode structure, poor monochromaticity, low lasing quality factor, high lasing threshold. Therefore, developing new semiconductor nanostructures with high optical gain and innovatively designing and preparing new microcavity structure is the key factor to realize high quality single-mode laser. In this paper, high quality CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) perovskite microspheres were prepared by chemical vapor deposition, then widely tunable single-mode lasers covering the visible region with high quality factor, narrow lasing linewidth, low lasing threshold have been made in CsPbX_3 spherical microcavity. Also the effects of microcavity size, pulse duration, experimental temperature on the performance of single-mode lasing have been systematically studied practically and theoretically. The detailed information is listed out as follows:

1) The controllable preparation of CsPbX_3 spherical microcavity with regularly structure, smooth surface and tunable size. The controllable preparation of $\sim 1\text{-}10\ \mu\text{m}$ spherical CsPbX_3 perovskite microcavity has been innovatively realized in home-built chemical vapor deposition system. The effects of reaction temperature ($400\text{-}650^\circ\text{C}$), silicon position ($4\text{-}12\ \text{cm}$), reaction time ($30\text{-}60\ \text{min}$), the ratio of source material ($1:1$, $2:1$, $3:1$) and gas flowing rate ($1.4\text{-}2.4\ \text{L/h}$) on the morphology and size of as-synthesize samples have been systematically studied. We find that the reaction time and gas flowing rate have less influence on morphology, but determine their density; the shape is mainly determined by reaction temperature, silicon position and source ratio; thus the best condition for spherical nanostructure is as follows: reaction temperature $\sim 600^\circ\text{C}$, silicon position $\sim 8\ \text{cm}$, reaction time $30\text{-}40\ \text{min}$, the ratio of source material

~2:1 and gas flowing rate 2.0 L/h

2) Single-photon excitation single-mode lasing obtained in CsPbX_3 perovskite spherical microcavity. The photoemission properties of perovskite microspheres have been studied by micro-photoluminescence system, high quality ($Q \sim 6100$) single-mode lasing with high monochromaticity ($\delta\lambda \sim 0.09 \text{ nm}$), low lasing threshold ($P_{\text{Th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) was realized in CsPbBr_3 spherical microcavity under 400 nm femosecond laser excitation. Also the influence of microcavity size, experimental temperature, pulse duration on the property of single-mode lasing and the lifetime and output stability of single-mode lasing have been characterized. The widely tunable single-mode lasing covering the visible region was first realized through halide substitution of CsPbX_3 .

3) Two-photon excitation single-mode lasing with ultra-high quality factor achieved in CsPbX_3 perovskite spherical microcavity. Two-photon excited photoluminescence has been observed in CsPbBr_3 microcavity under 800 nm femtosecond excitation, demonstrating the two-photon absorption inside the sphere. Based on its superior two-photon absorption coefficient, ultra-high quality ($Q \sim 1.5 \times 10^4$) single-mode lasing with much narrower linewidth ($\delta\lambda \sim 0.037 \text{ nm}$), low lasing threshold ($P_{\text{Th}} \sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) has been made in CsPbBr_3 spherical microcavity. Also the tunability of ultra-high quality ($Q > 10^4$) single-mode lasing from 533-543 nm has been verified through cavity size modulation. Due to the regularly structure and smooth surface of spherical microcavity, single-mode lasing with similar property has been recorded at any angle between -30° and 30° by angle-resolved photoluminescence. Much higher quality single-mode lasing ($Q \sim 3 \times 10^4$) with narrower lasing linewidth ($\delta\lambda \sim 0.0177 \text{ nm}$) has been demonstrated at low temperature, and its abnormal shift of resonator wavelength has been recorded.

Thus, the property of single lasing in CsPbX_3 has been studied experimentally and theoretically, high quality, narrow linewidth, low threshold single-mode lasing covering the whole visible region has been first realized in CsPbX_3 perovskite microcavity. Ultra-high quality single-mode lasing with much narrower linewidth has been demonstrated in CsPbBr_3 spherical microcavity due to its superior two-absorption property. This work provide solid foundation for high quality single-mode lasing with

widely tunability, and new path to design and synthesize high quality semiconductor microcavity.

Key Words: Single-Mode Lasing, Spherical Microcavity, Perovskite, Single-Photon Excitation, Two-Photon Excitation

目 录

第 1 章 引言.....	1
1.1 激光.....	2
1.2 光学微腔	4
1.3 微腔激光	6
1.4 研究思路及研究内容	8
第 2 章 高质量钙钛矿球状微腔可控制备	10
2.1 引言.....	10
2.2 实验设备	12
2.2.1 纳米材料制备设备	12
2.2.2 纳米材料表征设备	12
2.2.3 显微光谱分析系统	16
2.2.4 角分辨光谱分析系统	17
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 钙钛矿球状纳米材料可控制备	18
2.3.2 钙钛矿球状纳米材料形貌及元素表征	20
2.3.3 钙钛矿球状纳米材料荧光性能表征	23
2.4 总结.....	24
第 3 章 钙钛矿球状微腔内单光子泵浦高品质单模激光研究	25
3.1 引言.....	25
3.2 结果与讨论	26

3.2.1 钙钛矿球状微腔高品质单模激光性能表征	26
3.2.2 钙钛矿球状微腔单模激光寿命	30
3.2.3 钙钛矿球状微腔高质量单模激光输出稳定性测试	31
3.2.4 钙钛矿球状微腔尺寸对单模激光发射的影响	32
3.2.5 钙钛矿球状微腔中高质量单模激光可调谐输出	34
3.2.6 低温下纳秒激光泵浦钙钛矿球状微腔输出高质量单模激光.....	35
3.2.7 泵浦源对钙钛矿球状微腔中高质量单模激光输出的影响	38
3.3 总结.....	40
第 4 章 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光发射	42
4.1 引言	42
4.2 结果与讨论	43
4.2.1 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦荧光特性测试	43
4.2.2 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光表征	44
4.2.3 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦单模激光寿命	47
4.2.4 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦单模激光出射方向性	48
4.2.5 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦单模激光调谐特性	49
4.2.6 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光低温性能.....	51
4.3 总结.....	53
第 5 章 总结与展望	54

5.1 总结.....	54
5.2 展望.....	55
参考文献.....	56
致谢.....	67
唐冰在攻读硕士学位期间发表的学术论文与研究成果	70

图表目录

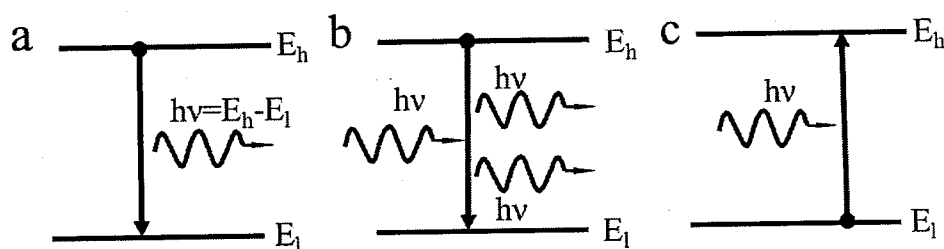
图表 1.1 光与物质作用物理过程.....	2
图表 1.2 光在物质中的传播.....	3
图表 1.3 不同类型微腔.....	4
图表 2.1 钙钛矿晶体结构.....	10
图表 2.2 自主搭建的真空 CVD 系统.....	12
图表 2.3 扫描电镜实物图.....	14
图表 2.4 晶体衍射原理.....	15
图表 2.5 共聚焦系统原理图.....	16
图表 2.6 显微荧光系统实物图.....	17
图表 2.7 角分辨荧光系统实物及原理图.....	17
图表 2.8 自主搭建 CVD 系统示意图.....	18
图表 2.9 各种参数对 CVD 样品制备的影响.....	19
图表 2.10 不同反应温度制备的样品.....	20
图表 2.11 不同生长位置及载气流速样品生长情况.....	21
图表 2.12 630 及 650℃制得的~1 μm CsPbBr ₃ 和 CsPbCl ₃ 球状样品.....	22
图表 2.13 球状样品表征.....	23
图表 2.14 单个 CsPbCl ₃ 、CsPbBr ₃ 、CsPbI ₃ 球状样品荧光光谱及荧光图片.....	23
图表 3.1 单个 CsPbBr ₃ 球状钙钛矿微腔单模激光测试.....	28
图表 3.2 微纳激光器主要参数对比.....	29
图表 3.3 寿命测试.....	30
图表 3.4 (a, b) $P=1.2 P_{\text{Th}}$ 时单个 CsPbBr ₃ 微球发射强度随时间变化曲线.....	31
图表 3.5 单模激光微腔尺寸依赖特性.....	32
图表 3.6 $\lambda=533.8\text{ nm}, 537\text{ nm}, 539\text{ nm}, 542.4\text{ nm}$ FDTD 理论模拟电场分布图.....	33
图表 3.7 $D\sim 13.8\text{ }\mu\text{m}$ 单个 CsPbBr ₃ 微球上测得的荧光光谱图.....	34
图表 3.8 CsPbX ₃ 微球内高质量单模激光宽带、可调谐输出.....	34
图表 3.9 单个 CsPbI ₃ 球状微腔单模激光测试.....	35
图表 3.10 单模激光对微腔尺寸依赖特性.....	37
图表 3.11 $\lambda=709, 711, 713, 718\text{ nm}$ FDTD 理论模拟电场分布图.....	38
图表 3.12 低温下单模激光特性.....	38
图表 3.13 泵浦源脉宽对单模激光性能影响.....	39
图表 3.14 532 nm 飞秒光泵浦下 CsPbI ₃ 球状微腔发射谱.....	40
图表 4.1 双光子荧光测试.....	44
图表 4.2 双光子泵浦单模激光表征.....	45
图表 4.3 双光子泵浦单模激光寿命表征.....	47
图表 4.4 单个 CsPbBr ₃ 微球不同出射角度得到的荧光光谱图.....	49
图表 4.5 不同尺寸 CsPbBr ₃ 微球单模激光发射特性.....	50
图表 4.6 CsPbBr ₃ 微球单模激光发射波长对尺寸的依赖关系.....	51
图表 4.7 低温下双光子泵浦单模激光性能.....	52

第1章 引言

光学微腔作为波长量级的光学谐振腔,可实现对腔内自发辐射和受激辐射的调控。1916年,基于旧量子论及光量子概念,Einstein首次提出受激辐射理论,奠定了激光产生的基础^[1]。Einstein指出电子从激发态跃迁回基态的过程中存在两种物理过程:自发辐射(Spontaneous Emission)与受激辐射(Stimulated Emission)。若在此过程中,电子未受外界影响,自发地辐射出光子回到基态,则称之为自发辐射。自发辐射出的光子相位和方向是随机的,相互之间没有联系,荧光及热辐射等的产生均是由于自发辐射。若电子跃迁回基态的过程中受外界电磁场的影响,它将辐射出具有相干性质的光子,此过程称之为受激辐射,受激辐射出的光子之间的相位和传播方向相同。1940年,Edward Mills Purcell发现了自发辐射的增强效应,此前科学界一直认为自发辐射是不受外界影响的原子固有属性。1946年Purcell发表论文称将光学微腔可调控其内原子的自发辐射性质,尤其微腔的谐振频率与自发辐射相匹配时,原子自发辐射速将得到增强,此即为Purcell效应,Purcell效应表明自发辐射是受激原子与真空电磁场作用的结果^[2]。1948年Charles Towns和Arthur Schawlow提出激光线宽的理论公式,指出激光线宽的制约因素^[3]。1960年Theodore Maiman成功研制出第一束红宝石激光,此后激光技术获得长足发展并逐渐融入到日常生活^[4]。2001年Huang等人第一次使用纳米线作为光学微腔开始了微纳激光器的研究^[5]。截至目前,研究人员在ZnO、GaN、GaAs、CdS等多种半导体微腔激光的研究中获得了长足的进步,各种结构的光学微腔被报道出来,如纳米线、纳米带、纳米盘等^[6-10]。但是,由于微腔品质及材料光学增益的限制,具备高单色性的高品质单模激光的输出一直是一个巨大的挑战。光学微腔作为微纳激光产生的基本条件之一,可将光限制在增益介质之内以增强光与物质的相互作用,此外大多数时候微腔本身也为增益介质使用。因此,发掘新型高增益纳米材料、创新设计及制备新型微腔结构是实现微腔中高品质单模激光输出的关键。

1.1 激光

光与物质相互作用的研究促进了激光的产生，尤其是受激辐射概念的提出。1917年，Einstein 受 Planck 辐射量子化假设及 Bohr 电子运动量子化假设的启发提出了光量子理念，并由此指出光子辐射的两个过程：自发辐射和受激辐射^[1]。1960年 Theodore Maiman 在实验室利用钛宝石成功研制出了第一束激光，及至现在激光技术已经应用到生活的方方面面^[4]。当一束光照射在物体上，物体通过吸收泵浦光能量产生载流子，然后通过载流子辐射复合产生发光。根据 1916 年 Einstein 提出的受激辐射理论，光与物质相互作用过程中存在三个紧密联系的基本过程：自发辐射、受激辐射及受激吸收，如图 1.1 所示。若电子跃迁过程中未受外界干扰，自发辐射出光子回到基态，则为自发辐射，如图 1.1a 所示；若电子跃迁回基态过程中受外界电磁场影响辐射出具有相干性质的光子，则称之为受激辐射，如图 1.1b 所示；受激吸收可看作受激辐射的逆过程，如图 1.1c 所示。自发辐射出光子的相位和方向是随机的，相互之间没有联系，荧光、热辐射及普通照明光等均来源于自发辐射过程；受激辐射出的光子之间的相位和传播方向相同，具有强相干性。激光是相干性光源，因此，激光的产生主要依赖于受激辐射过程。



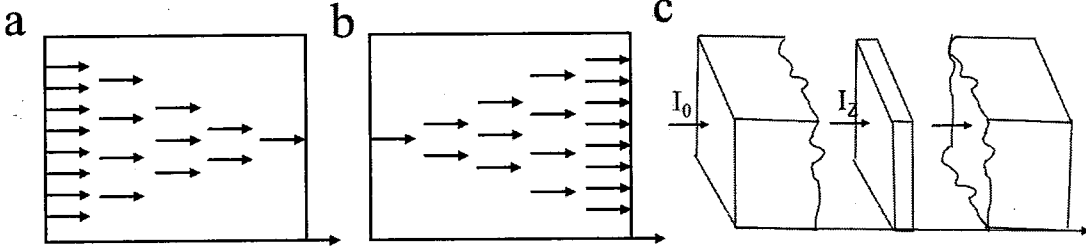
图表 1.1 光与物质作用物理过程 a.自发辐射；b.受激辐射；c.受激吸收

Figure 1.1 Schematic illustration of three interaction processes of light with matter: a. Spontaneous emission; b. Stimulated emission; c. Absorption.

如图 1.2a、b 所示为光在物质中传播的物理示意图，这里先仅考虑受激辐射与受激吸收过程。当受激吸收大于受激辐射过程时，随着光在物质中传播的深入光强逐渐减弱直至最终消失；当受激辐射大于受激吸收过程时，随着光的传播光强逐渐增大，直至最后形成激光输出。如图 1.2c 为光在物质中传播的情况，设光频率为 ν ，初始光强为 I_0 ，传播到 z 处时强度变为 I_z ，则光强与传播路径的关系可表示为：

$$I(z) = I(0)\exp[(N_h - \frac{g_h}{g_l}N_l)B_{hl}f(\nu) \frac{\mu}{c} \cdot hv]$$

其中, N_l 和 N_h 分别为低能态 E_l 和高能态 E_h 上的粒子数密度; B_{hl} 为受激辐射爱因斯坦系数; g_l 和 g_h 分别为低能态 E_l 和高能态 E_h 的简并度^[11,12]。



图表 1.2 光在物质中的传播 a.受激吸收大于受激辐射; b.受激辐射大于受激吸收; c.光在物质中传播示意图

Figure 1.2 The process of light propagation inside matter: a. Stimulated absorption>stimulated emission; b. Stimulated emission>stimulated absorption; c. Schematic illustration of light propagation.

通常物质处于热平衡状态下, 粒子数分布服从玻尔兹曼定律, 上能级粒子低于下能级即 $N_h/g_h < N_l/g_l$, 则:

$$(N_h - \frac{g_h}{g_l}N_l)B_{hl}f(\nu) \frac{\mu}{c} \cdot hv < 0$$

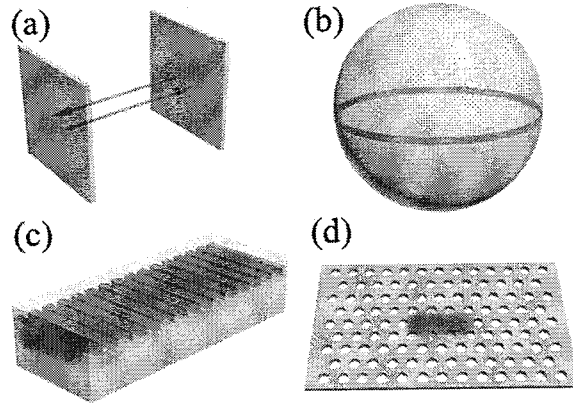
因此, 随着光传播光强将按指数衰减。若要受激辐射产大于受激吸收过程, 则需打破热平衡状态, 使物质处于粒子数反转状态上能态 E_h 粒子数密度大于下能态 E_l , 即 $N_h/g_h > N_l/g_l$ ^[11,12]。处于粒子数反转状态的介质称之为增益介质。因此, 激光的产生需要增益介质和泵浦源, 增益介质在泵浦源作用下保持粒子数反转状态产生受激辐射光放大输出激光。

此外, 激光的产生还需光学谐振腔的协助, 如前述, 激发态电子可以通过两个途径辐射出光子回到低能态: 自发辐射和受激辐射。如果自发辐射占主导, 则只能产生没有相干性的普通光。因此, 若要产生激光必须经历多次光放大使受激辐射过程占主导, 这就需要光学谐振腔的协助。光学谐振腔可实现增益介质对目标光的多次放大, 并且能够大大降低光束的模式数, 提高光子数密度。

激光产生的三要素为: 泵浦源、工作物质及光学谐振腔。本文研究的纳米材料可同时作为工作物质及光学谐振腔使用, 泵浦源选用的为 400 nm 或 800 nm 的飞秒光。

1.2 光学微腔

光学微腔是尺寸小于或等于光波长量级的光学谐振腔,可将光场限制狭小的空间内以增强光与物质的相互作用。如图 1.3 所示,微腔对光的限制作用主要基于两种机制:界面反射和周期性结构。法布里-珀罗(Fabry-Pérot, FP)微腔和回音壁(Whispering-Gallery-Mode, WGM)微腔均是基于界面反射来实现对光的限制,不同的是 FP 微腔利用两平面反射镜的反射来实现对光场的限制,而 WGM 微腔利用的是弯曲界面的多次全反射^[13-15]。至于分布式反馈(Distributed Feedback, DFB)微腔及光子晶体(Photonic Crystal, PhC)微腔均是基于不同折射率材料的周期性结构实现对光场的调控,DFB 微腔通过周期结构实现特定光波长的高反射作用,而 PhC 微腔通过周期性结构的破缺限制某频段光波在其中的传播^[15-17]。



图表 1.3 不同类型微腔 a. F-P 微腔; b. WGM 微腔; c. DBR 微腔; d. PhC 微腔
Figure 1.3 Different type of microcavities: a. Fabry-Pérot microcavity; b. Whispering-Gallery-Mode microcavity; c. Distributed Feedback microcavity; d. Photonic Crystal.

光学微腔具有低激射阈值、高品质因子、小模式体积及模式选择特性,在微型激光器件、量子光学及生物传感等领域具有广泛的应用。理想的腔能够将光永久地限制在其中,且具有某一个确定的谐振频率,然而,事实上所有的腔均偏离于理想状态。作为光学微腔最重要的参数之一,微腔品质因子 Q 即是描述腔的偏离程度。微腔的品质因子 Q 定义为:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\omega}{\delta\omega} \quad (1-1)$$

其中 λ 和 $\delta\lambda$ 分别表示微腔谐振峰波长及其半峰宽; ω 和 $\delta\omega$ 分别是微腔谐振峰频率及其半峰宽^[16]。

单个微腔品质因子由如下四个因素决定:

$$Q_0^{-1} = Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{mat}}^{-1} + Q_{\text{sca}}^{-1} + Q_{\text{cont}}^{-1} \quad (1-2)$$

其中 Q_0 即为微腔的本征品质因子； Q_{rad}^{-1} 表示辐射损失，主要与微腔的直径和形貌有关； Q_{mat}^{-1} 是由材料本身的自吸收造成的损失； $Q_{\text{s.s}}^{-1}$ 是散射损失，主要受微腔表面粗糙度影响； Q_{cont}^{-1} 是由微腔表面水汽存在及氧化等引起的损失^[15,17]。光学微腔对腔内原子自发辐射速率的增强效应即为 Purcell 因子：

$$F_P = \frac{4}{3\pi^2} \frac{\lambda_c^2}{n^3} \frac{Q}{V_{\text{eff}}} \quad (1-3)$$

其中 λ_c 是微腔的谐振波长； n 代表材料的折射率； Q 是微腔的品质因子； V_{eff} 表示微腔的有效体积。微腔品质因子 Q 越高，有效体积 V_{eff} 越小，微腔内原子自发辐射速率增大越明显， F_P 也就越大^[16]。

FP 微腔是研究最为成熟的，主要由两平行高反射镜组成其相互距离为 $\lambda/2$ 的整数倍，其基本理论最早由 Charles Fabry 和 Alfred Pérot 在 1899 年提出，在半导体 FP 微腔中也使用 DBR 结构代替反射镜构成 FP 腔^[18]。1992 年 Arakawa 课题组研究人员在 GaAs/GaAlAs 半导体平面微腔中首次观察到了真空 Rabi 分裂现象，反映了激子与光场之间的强耦合作用^[19]。1996 年 Rivera 课题组研究人员基于分子束外延及光刻技术制备的 GaAs/AlAs 平面微腔实现了对 InAs 发光性质的调控^[20]。2001 年，杨培东课题组首次使用单根 ZnO 纳米线作为 FP 微腔并在其内实现了微纳激光输出，ZnO 纳米线同时作为增益介质及光学谐振腔使用^[5]。2005 年 Lieber 课题组成员使用化学气相沉积制备的单个 GaN 纳米线作为 FP 微腔成功实现了微纳激光输出，其腔膜间距与纳米线长成反比关系，激射阈值仅为 22 kW/cm^2 ^[8]。2007 年 Fukui 课题组成员使用单个 GaAs 六边形纳米线作为 FP 微腔实现了对其内低维光场的调控^[6]。

1912 年，Lord Rayleigh 研究圣保罗大教堂内声音传播规律时发现声音沿着表面能够一直传播到很远的距离，造成距离相互很远的人也能听到彼此之间的对话^[21,22]。这主要是由于声音在弯曲的表面反射了，北京的天坛也有此类回音现象的存在，研究人员将此类现象称为“耳语回廊模式”或 WGM 模式。类似地，电磁波在传播过程中也存在类似的 WGM 模式。2004 年 Grundmann 课题组科研人员在单个六边形截面的 ZnO 纳米线中观察到了 WGM 模式的存在，并给出了其共振波长随尺寸的依赖关系^[23]。2005 年 Bloch 课题组科研人员观察到单个 GaAs 量子点发光与 WGM 微盘腔强耦合作用导致的 Rabi 分裂现象^[24]。2006 年 Park 课

题组成员基于气相制备的 ZnO 纳米钉实现 WGM 微纳激光的输出, 其激光阈值为 17 MW/cm^2 , 激光半峰宽仅为 0.08 nm , 相应激光模式品质因子 $Q \sim 4900$ ^[25]。2008 年 Shen 课题组研究人员在 ZnO 纳米线 WGM 微腔中直接观察到了室温下弱耦合向强耦合的转变过程^[26]。

半导体微腔的研究随着半导体技术的进步以及集成电路快速增长的需求而极速发展, 其制备方法总体上可划分为两种: 自上而下和自下而上。自上而下的制备技术包括离子束刻蚀和光刻等, 其主要依赖于昂贵的设备及复杂的操作来实现自上而下纳米结构的制备。自下而上的制备主要有化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 及液相等, 在自下而上的生长过程中, 特定微/纳结构晶体的形成主要依赖生长的温度、气压、湿度等, 对环境要求较为严格^[27,28]。与其他类型微腔相比, WGM 微腔具有高品质、低模式体积, 高光学密度等优势, 因此 WGM 微腔被广泛研究和应用^[15-17]。由于 WGM 微腔对光的限制主要依靠界面全反射实现, 因此, WGM 微腔的表面性质将显著影响其光程长, 进而造成腔内驻波及谐振波长的改变。基于 WGM 微腔的独特优势及性质, 一系列相关的微型激光、滤波器及化学、生物传感器被开发出来。

1.3 微腔激光

光学微腔作为半导体纳米材料及量子光学研究的前沿, 能够将光很好地限制在腔内, 改变光的自发辐射性质, 对光场进行有效的调控, 一直是基础研究和实际应用的热点话题。微纳激光器作为光学微腔的重要应用之一, 其采用规则纳米结构作为光学谐振腔即光学微腔使用, 结合纳米材料本身的增益特性, 在泵浦光作用下实现微纳激光输出。半导体纳米结构同时作为增益介质及光学微腔使用可将激光器的尺寸缩小至微纳尺度, 在光学集成、光通信及激光显示等领域具有广阔的应用前景。

1980 年以来, 垂直共振腔面射激光器的出现第一次将激光器的尺寸缩小到光波长的几倍^[29-31]。到 1990 年左右微盘腔及光子晶体激光器等将出现将微纳激光器的尺度再次减小^[32,33]。不过, 由于以往微纳激光器的制备主要采用自上而下的刻蚀技术制备, 在保证质量的同时很难有效减小微腔尺寸。及至 2001 年加州大学杨培东课题组首次采用 ZnO 纳米线 FP 微腔实现微纳激光输出, 具备特定形

貌、结构、尺寸的半导体纳米材料包括 ZnO、GaN、GaAs、CdS、InP 等通过自下而上的方法制备出来^[5-10]。但是, 受限于微腔品质及材料光学增益, 目前报道的 ZnO、GaN 和 GaAs 等微腔激光材料输出激光模式绝大多数呈现多模且激光模式品质因子比较低 ($Q \sim 650-3600$), 激光的单色性 ($\delta\lambda$) 较差, 微纳激光器中高品质单模激光的输出一直是一个巨大的挑战。光学微腔作为微纳激光产生的基本条件之一, 可将光限制在增益介质之内以增强光与物质的相互作用, 此外大多时候微腔本身也为增益介质使用。根据 Schawlow-Towns 激光线宽方程, 微腔激光输出的单色性及模式品质因子主要由微腔的品质因子及材料的增益决定, 并且微腔的 Q 主要受材料本身的腔结构及表面形貌影响^[3]。因此, 发掘新型高增益纳米材料、创新设计及制备新型微腔结构是实现微腔中高品质单模激光输出的关键。

钙钛矿材料作为近几年出现的明星半导体材料, 在可见光区具有高吸收系数, 据报道 500 nm 的薄膜即可实现对可见光区太阳光的吸收^[34-37]。半导体光增益与光吸收系数类似, 主要由偶极跃迁矩阵及费米面附近电子和空穴分布决定, 因此, 钙钛矿材料应具有很大的光增益。此外, 据报道 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的光增益达到 3200 cm^{-1} , 这个几乎与 GaAs 单晶的光增益相当, 相较于大多数半导体材料遥遥领先^[37]。另外, 由于散射、非辐射复合等的存在, 光在腔里传播的过程中会被吸收、散射, 甚至从腔中泄露出去, 产生比较大的光学损失。钙钛矿材料的低缺陷密度特性减小了光在钙钛矿微腔中传播的光损失。当微腔中光增益与光损失相当时, 激光得以产生, 光增益与光损失的差值定义为净增益。据文献报道阈值附近时, MAPbI₃ 薄膜和纳米晶的激光模式净增益分别达到 250 、 120 cm^{-1} , 尤其 CsPbBr₃ 纳米材料的净增益达到 450 cm^{-1} , 是钙钛矿材料中目前报道最高的。钙钛矿材料的高增益特性使其在激光领域具有巨大的应用潜力^[38-40]。

微纳激光领域研究的钙钛矿纳米材料主要是 ABX₃ 结构的有机-无机杂化及全无机两大类, 研究的纳米结构有纳米片、纳米线、量子点等。2014 年, 新加坡熊启华课题组首次将 CH₃NH₃PbX₃ 钙钛矿材料引入微腔实现了多模微纳激光输出^[41]。此后 3 年, 熊启华课题组报道了 CH₃NH₃PbX₃ 纳米线微腔、CsPbX₃ 四边形微腔等, 通过调节卤素配比实现了宽带、可调谐激光输出, 不过由于其微腔尺寸较大, 激光输出基本呈现多模结构, 且激光阈值比较大 $P_{\text{Th}} \sim 11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 激光品质因子偏低 $Q \sim 405$ ^[42,43]。2015 年, 付红兵课题组创新利用溶液自组装制备了

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 四边形纳米片钙钛矿微腔, 得到低阈值 $P_{\text{Th}} \sim 5.4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 纳米激光输出, 同样由于微腔尺寸 ($2.0 \times 2.0 \times 0.6 \mu\text{m}^3$) 较大激光呈现多模结构, 并且由于有机-无机钙钛矿的不稳定激光品质因子偏低 $Q \sim 507^{[44]}$ 。2015 年, 美国金松课题组基于液相法合成的高质量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 钙钛矿纳米线, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 中实现了高品质 $Q \sim 3600$ 、低阈值 $P_{\text{Th}} \sim 600 \text{ nJ}/\text{cm}^2$ 的室温激光输出, 其激光波长在 500-800 nm 连续可调输出^[45]。2016 年杨培东课题组等人首次利用全无机 CsPbX_3 钙钛矿纳米线微腔实现了宽带、可调谐的多模激光输出, 其激光阈值 $P_{\text{Th}} \sim 10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 激光品质因子 $Q \sim 1000^{[46]}$ 。2017 年潘安练课题组研究单光子及多光子泵浦无机钙钛矿 CsPbX_3 纳米线微腔的激射现象, 将激光品质因子提高到 $Q \sim 2450-3500$, 不过其激光阈值偏高, 尤其多光子泵浦阈值达到毫焦级别, 最重要的是依然没有实现单模激光的输出^[47,48]。钙钛矿量子点中激光特性的研究主要有两大类, 一是钙钛矿量子点薄膜中的放大自发辐射现象。2015 年 Maksym V. Kovalenko 课题组率先报道了全无机 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的自发辐射放大现象; 2016 年孙汉东课题组利用 CsPbBr_3 量子点的非线性吸收特性在 CsPbBr_3 量子点中均观察到了放大自发辐射现象^[49,50]。一为嵌入微管腔或布拉格反射镜 (DBR) 中钙钛矿量子点的激射现象。2016 年肖敏课题组测定了无机钙钛矿 CsPbBr_3 量子点的双光子吸收截面约 $2.7 \times 10^6 \text{ GM}$, 通过红外光泵浦嵌入微管中的量子点观察到了激射现象^[51]。2017 年 Lih Y. Lin 课题组报道了三明治结构垂直腔微纳激光器, 中间填入 CsPbBr_3 量子点作为增益介质, 并在其中实现了激光输出^[52]。基于钙钛矿优异的光电性质, 尤其是高增益特性, 微腔激光的品质因子提高 $Q \sim 2500-3600$, 但是, 受限于微腔形貌及尺寸, 目前报道的钙钛矿微腔输出激光基本呈现多模结构, 宽带、可调谐单模激光的实现亟待解决, 尤其是高品质单模激光。

1.4 研究思路及研究内容

基于对相关文献充分的调研和分析, 钙钛矿材料的光增益性质明显优于多数半导体微腔材料, 因此, 钙钛矿纳米结构将是最具希望实现单模激光输出的半导体光学微腔。前已述及, 实现激光输出需满足三个条件: 泵浦源、增益介质及光学谐振腔, 本文研究的 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米材料兼具两种功能: 增益介质和光学谐振腔, 泵浦方式为 400 nm 或 800 nm 飞秒光泵浦。虽然 CsPbX_3 ($X=\text{Cl},$

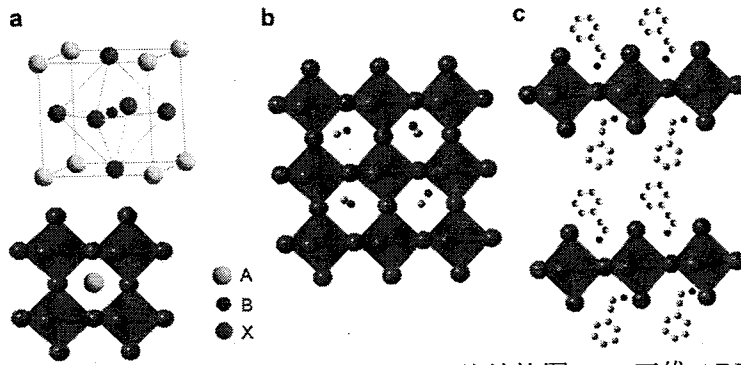
Br, I)无机钙钛矿材料的高增益特性有利于激光的实现,但是,实现高质量单模激光输出高品质微腔的设计和制备同样是解决问题的关键。特定光场被束缚在微腔中,在其中形成驻波,满足一定频率特性的光学模式才能够在微腔中存在。不同形貌、尺寸的微腔对于光场的限制作用不同,通过改变微腔的形貌和尺寸实现对微腔中光场的调控,进而实现高品质单模激光输出的目的。

首先,利用相关设备搭建了真空化学气相沉积系统完成对规则 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米结构的制备,通过调控化学气相沉积过程中的实验参数,比如反应温度、气压、生长位置、生长基片、载气流速等,生长形状规则、表面光滑的 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米结构,并实现不同形貌、尺寸钙钛矿样品的可控制备。其次,利用飞秒激光技术及显微共焦荧光系统研究单个球状 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米结构中的荧光发射性质,尤其是激射效应及各种因素对激射效应的影响,比如样品尺寸、泵浦功率、泵浦光及测试温度等,系统探究单个球状 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿微腔对光场的调控效应。基于化学气相沉积技术,实现了形状规则、表面光滑的球状 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米结构的可控制备,通过调控反应温度、生长位置,实现了 $1\text{-}20\ \mu\text{m}$ 球状样品的制备。在 CsPbBr_3 球状纳米结构,获得了高品质 (~ 6100)、窄线宽 ($\sim 0.09\ \text{nm}$)、低阈值 ($\sim 420\ \text{nJ}/\text{cm}^2$) 的单模激光输出,研究了泵浦功率、样品尺寸、温度等对激射的影响,并通过 FDTD 理论模拟了其可能存在的模式及理论电场分布,实验数据与理论符合的很好。通过调控无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中的卤素比例,首次实现了覆盖整个可见光区 ($425\text{-}715\ \text{nm}$) 高品质单模激光的宽带、可调谐输出。此外,基于无机钙钛矿 CsPbBr_3 优异的双光子吸收特性,在 CsPbBr_3 球状微腔中实现了超高品质 ($\sim 1.5 \times 10^4$) 上转换单模激光的输出,是目前已报道同类微腔中激光输出品质最高的。本论文的研究结果将为宽带、可调谐超高品质单模激光的研究奠定坚实的实验和理论基础,推动微腔激光研究的进一步发展和进步。

第2章 高质量钙钛矿球状微腔可控制备

2.1 引言

钙钛矿材料作为新兴的明星半导体材料在光电领域具有极大应用前景,例如太阳能电池、光电探测、LED等,尤其是钙钛矿太阳能电池能量转换效率从3.81%飞速飙升到21%,被视为最有希望取代硅的主导地位^[53,54]。钙钛矿材料在光伏领域的优异表现,源于其优异的光电特性,例如高吸收系数($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$),低肖特基-巴赫能量($\sim 15 \text{ meV}$),小斯托克位移($< 20 \text{ meV}$),大载流子扩散长度($\sim 100 \text{ nm}$ - $10 \text{ }\mu\text{m}$),高荧光产率(30%-70%)。这些优异特性使得钙钛矿材料在低阈值微纳激光器方面具有显著优势^[55-60]。



图表 2.1 钙钛矿晶体结构 a. 立方相钙钛矿 ABX_3 晶体结构图; b. 三维 ABX_3 结构示意图; c. 二维 A_2MX_4 结构示意图

Figure 2.1 Crystalline structure of lead halide perovskites: a. Schematic of crystalline structure of ABX_3 perovskites; b. Crystalline structure of three-dimensional ABX_3 perovskites; c. Schematic of two-dimensional A_2MX_4 perovskites.

钙钛矿材料一般是指具有类似 ABO_3 晶体结构的物质,总共存在2种钙钛矿晶体结构,相应化学表达式也有2个。如图2.1a所示为理想立方钙钛矿晶胞,A、M和X元素分别位于晶胞的八个角,体心及面心。 $[\text{MX}_6]^{4+}$ 八面体由元素M及其周围的6个X元素构成,并与其它 $[\text{MX}_6]^{4+}$ 形成八面体网络结构。A元素位于八面体网络结构的中心位置^[61]。A、M、X原子直径需满足容限因子以保持钙钛矿结构。A一般是有机基团,其尺寸取决于碳链的长度,如果碳链比较短,比如 MA^+ , $[\text{MX}_6]^{4+}$ 八面体之间的空隙足以容纳它,此钙钛矿结构的化学式可以表示为 AMX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3$, H_2NCHNH_2 ; $\text{B}=\text{Pb}$, Sn ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I),如图2.1b所示。若碳链长度比较长,如 $\text{C}_5\text{H}_6\text{CH}_3\text{NH}_2^+(\text{BA}^+)$,且其满足钙钛矿结构的容限因子

么有机基团将与 $[\text{MX}_6]^{4+}$ 八面体形成如图 2.1c 所示的三明治结构, 此类钙钛矿结构的化学式表示为 A_2MX_4 , 其主要是二维层状结构^[57,61]。由于有机和无机基团间介电常数差别比较大, 电子和空穴由于库仑力紧紧结合在一起并被束缚在八面体层状结构里, 造成其具有大激子束缚能, 因此钙钛矿材料在光与物质强相互作用及低阈值激光器等相关领域有着巨大应用前景^[62,63]。此外, 钙钛矿材料还具有的一大优势是可以通过调节卤素 X 配比调节其发光波长, 有机-无机杂化钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的发光波长可在 390-790 nm 实现宽带调谐输出^[38]。此外, 可将 CH_3NH_3 替换为 H_2NCHNH_2 进一步将发光波长延伸到 820 nm^[64]。 MASnI_3 的荧光发射峰位置在 900 nm 左右, 不过它更不稳定, 对光照、空气等外部环境更为敏感^[65]。

目前研究的钙钛矿纳米材料主要分为两大类即有机-无机杂化及全无机钙钛矿, 全无机钙钛矿材料 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在保持有机-无机杂化钙钛矿优异光电性能的同时还具有较好的环境稳定性。立方相 CsPbX_3 晶体结构如图 2.1a 所示, Cs 位于 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体间隙, 无机钙钛矿 CsPbX_3 的带隙主要由 Pb 和 X 构成的八面体决定, 所以通过调节卤素种类和配比能轻易改变无机钙钛矿 CsPbX_3 的发光波长, 使其覆盖整个可见光谱区^[66]。全无机钙钛矿材料 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体在不同温度呈现不同晶相, 高温制备的 CsPbX_3 ($>400 \text{ K}$) 晶体均以立方结构的形式稳定存在。在降温的过程中 CsPbX_3 晶体会发生复杂的相变, 尤其是黄白色 CsPbCl_3 晶体在 47°C 由立方晶系转为正方晶系, 并在 42°C 转化为斜方晶系, 并最终在 37°C 变为单斜晶系^[67,68]。橘黄色 CsPbBr_3 晶体分别在 130 和 88°C 经历立方到正方再到斜方晶系的变化, 在变温过程中, 其颜色始终保持黄色^[68,69]。对于 CsPbI_3 晶体来说, 其在 328°C 会由立方晶系转变为斜方晶系, 因此, 在室温下通常处于斜方晶系, 不过其荧光性能很弱几乎很难探测到^[70-72]。

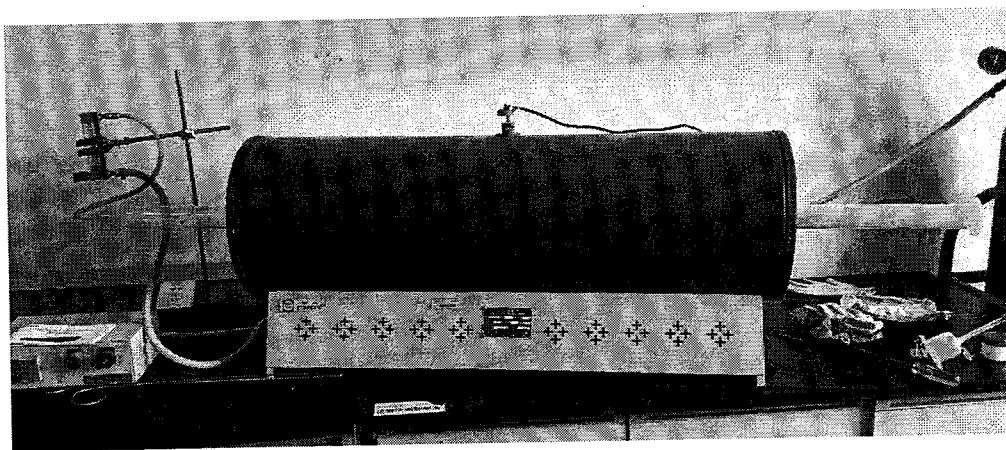
本章基于自主搭建的 CVD 系统, 创新可控制备了形状规则、表面光滑的球状钙钛矿微腔, 研究了反应温度、基片位置、反应时间、蒸发源比例及载气速率对制备样品形貌及尺寸的影响。通过 CVD 可控制备了 $\sim 1 \mu\text{m}$ 的球状钙钛矿纳米结构, 改变反应温度或生长位置可制得 $\sim 10 \mu\text{m}$ 的球状钙钛矿纳米结构。扫描电镜及透射电镜表征样品发现其形状规则、表面光滑、晶体结晶质量好, 可以作为理想的球状 WGM 微腔使用。通过显微荧光系统研究了单个 CsPbX_3 微球的荧光,

其荧光发射峰半峰宽较窄,发射波长可覆盖整个可见光区,球体发光均匀、一致,具备良好的光发射性质。

2.2 实验设备

2.2.1 纳米材料制备设备

本论文 CsPbX_3 钙钛矿球状纳米材料的制备均通过化学气相沉积 (CVD) 实现,调节制备过程中的气压、反应温度、载气流速及生长位置等因素实现具备不同形貌、尺寸钙钛矿样品的制备。据报道氧气、水等的存在会影响到钙钛矿样品的性能,为减少不利影响,所有制备工作都使用自主搭建的真空 CVD 系统。如图 2.2 所示,此系统主要由三部分构成,左边气压阀控制的供气环节,中间管式炉构成的样品加热及沉积部分及最右边抽真空及尾气处理系统。实验所用管式炉为上海实研电炉厂生产的电阻炉,型号为 SK-412。电阻炉参数:1000 mm 炉长,炉管直径 60 mm,其加热温度最高达到 1200°C ,升温速率可到 $10\text{--}20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。



图表 2.2 自主搭建的真空 CVD 系统

Figure 2.2 Schematic of home-built CVD system.

2.2.2 纳米材料表征设备

1. 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 利用聚焦电子束与样品表面之间相互作用从而在显像管上对样品不同位置进行亮度成像,其最佳分辨率可达 $\sim 1\text{ nm}$ 。聚焦电子束与样品内原子发生相互作用产生各种信号,分析收集

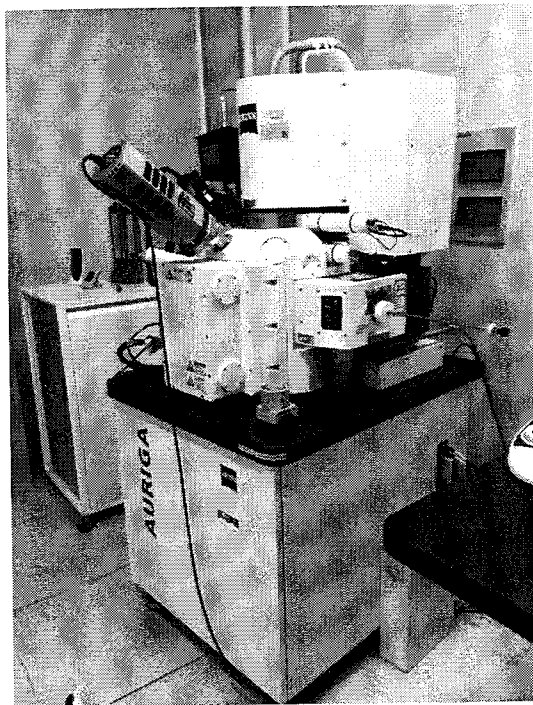
的样品信号即可得到样品表面形貌和组成信息。扫描电子显微镜与能谱仪(EDS)联用可实现对样品表面微区进行化学组成、形貌和结构等分析的诉求,在半导体、材料、冶金、陶瓷、纳米技术等许多领域被广泛运用。

扫描电镜成像原理与电视阴极显像管类似,成像信号来源于电子束与样品内不同深度原子的相互作用。阴极电子枪产生的高能电子束撞击到样品表面,与样品内部原子核及核外电子作用过程中发生弹性或非弹性碰撞,产生各种物理信号,如二次电子,俄歇电子,背散射和透射电子,特征X射线等,扫描电镜成像主要利用特征X射线、背散射及二次电子。二次电子探测器是所有扫描电镜的标准配置,二次电子信号主要来源于样品表面,因此,扫描电镜对于样品表面可以高分辨成像,其对样品尺寸的分辨率最高可以小于1 nm。背散射电子信号来源于样品内部的弹性散射,因此,背散射电子成像的分辨率低于二次电子成像。另外,由于背散射电子成像极度依赖样品的原子序数,因此背散射电子成像常与特征X射线谱一起分析。特征X射线谱的产生是由于样品的内层电子被电子束激发产生空位造成高能电子向内跃迁填补空位,并发射能量。释放的X射线能量由元素的种类所决定,从而产生了特征X射线。特征X射线常用于测定样品内元素的组成和含量。由于聚焦电子束很窄的特性,因此,扫描电镜对表征样品具有很深的探测深度,有利于从三维空间上表征样品的形貌。

X射线能量分散谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)简称能谱仪,其主要是利用高能电子束特定地轰击所选微区的某一点样品,激发出样品所含元素的特征X射线,不同元素种类都有自己的特征X射线,能谱仪就是利用这一点实现成分分析的。能谱仪与扫描电镜相结合,可以实现对样品微观结构、化学成分、组织形貌的分析。能谱仪分析方式主要有三种,点分析、线扫描和面扫描,即利用聚焦电子束对选定微观区域做定点、直线或面扫描,进行定性或半定量分析,解析元素在某点、线或面上的分布情况。

如图2.3所示,本文SEM表征均使用Carl Zeiss(德国)Auriga超高分辨率场发射扫描电子显微镜,其由电子光学系统、扫描系统、信号检测和放大系统、真空系统以及电源系统等构成。采用场发射电子枪,放大倍数300-1000000倍,加速电压为15 kV 最佳分辨率~1 nm。扫描电镜样品应具有良好导电性,不导电或导电性差样品需经过特殊处理才可观察。样品制备时应考虑样品是否具有稳定形

状；电子束作用下是否有挥发、变形等；样品是否导电或产生放电现象；生物样品需经特殊处理。



图表 2.3 扫描电镜实物图

Figure 2.3 Picture of scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer

2. 透射电子显微镜

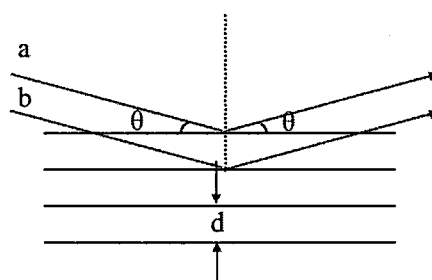
高能电子束轰击样品表面，电子部分被反射，部分深入到样品内部，样品足够薄时，部分电子会透过样品。透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)即是利用穿透样品的电子来对样品进行表征。一般电子能量越大样品越薄，电子束对样品穿透性越好，成像质量越高。一般 TEM 加速电压~200 kV 左右，样品厚度不宜超过 100 nm，高分辨成像样品厚度最好在 10 nm 以下。TEM 系统由电子枪系统、本体部分、控制部分及观察记录部分等。电子枪系统主要作用产生电子源，包含电子发射源及加速管。本体部分包含聚光镜系统、物镜系统、样品室、物镜光阑、选区光阑及预留窗口等。控制部分的主要作用是调节放大倍率、移动电子束、消像散及物镜聚焦等。除此之外，TEM 还有高压装置、真空系统、冷却系统、防振系统等负数部分保证其正常运行。

物质由原子构成，原子包含电子和原子核，电子质量约为原子核的 $1/1840$ ，非常小。因此，当大量电子束穿过样品内部时，只有少量电子与原子发生作用，

从而携带样品相关各类信息。电子与原子作用分两种：电子与原子核库伦作用；电子与电子库伦作用。由于电子质量微小，因此，电子与原子核之间的相互作用可视为弹性碰撞，即是电子动能在作用前后保持一致；而电子与电子之间的碰撞为非弹性碰撞。已证明原子序数的大小正比于电子与原子作用时弹性和非弹性散射界面比，即重原子样品，电子散射多为弹性散射，而轻原子样品则弹性和非弹性散射相当。电子束穿透样品产生弹性散射和非弹性散射，电子束产生散射的概率与原子序数及加速电压的平方成正比，与样品的厚度成正比，因此，样品一定的情况下，可增强加速电压提高穿透能力。当样品结晶性能比较好时，在某些特殊方向上的散射电子会产生相干叠加，出现类似 X 射线的衍射现象。晶体的衍射反映出了晶体内的晶面。用如图 2.4 所示线段代替晶面的存在，设其相距 d ，当波长为 λ 的电子束轰击在晶面上时，由于电子与原子之间的相互作用产生了反射，反射波与入射波之间的夹角为 2θ 。在波动光学中，相位完全相同的两束波可以在不抵消的状态下产生衍射，因此，如图 2.4 所示两束波的光程差为 $2d\sin\theta$ ，当两束波产生衍射时光程差为波长的整数倍即得到布拉格公式：

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3\cdots)$$

其中， $d(hkl)$ 代表三维晶体面间距， h, k, l 为晶面系数。在电子衍射花样 (Electron Diffraction Pattern, EDP) 中，也常利用公式 $d(hkl) = \lambda L / R$ 来计算晶面间距，特定加速电压下，为电子波长 λ 已知， R 可以从底片得到，衍射斑点到中心斑点距离， L 为 TEM 的相机长度。



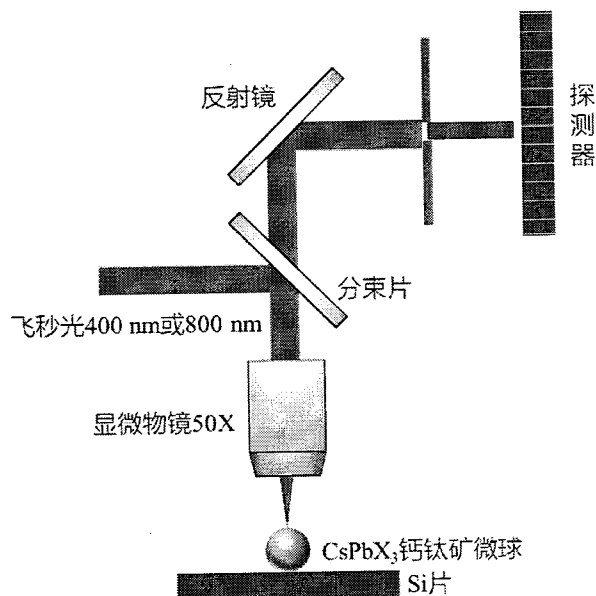
图表 2.4 晶体衍射原理

Figure 2.4 Schematic of electron diffraction

本文所用为 JEOL-2010 高分辨透射电镜，加速电压 200 kV。电子在穿过样品内部时，与原子发生强烈相互作用，在很大程度上影响了电子束对样品的穿透深度。因此，TEM 样品要比较薄以保证电子束的穿透效果，另外还要减少对样品本身结构的损害。针对不同的样品，TEM 制样方法不同，主要有粉末法、离

子减薄法、超薄切片法及聚焦离子束刻蚀法等。对于气相沉积的微纳结构样品，制样方法主要是从硅基底上剥离后溶于乙醇，超声分散，之后滴于金属网栅上自然干燥，之后 TEM 观察即可。

2.2.3 显微光谱分析系统



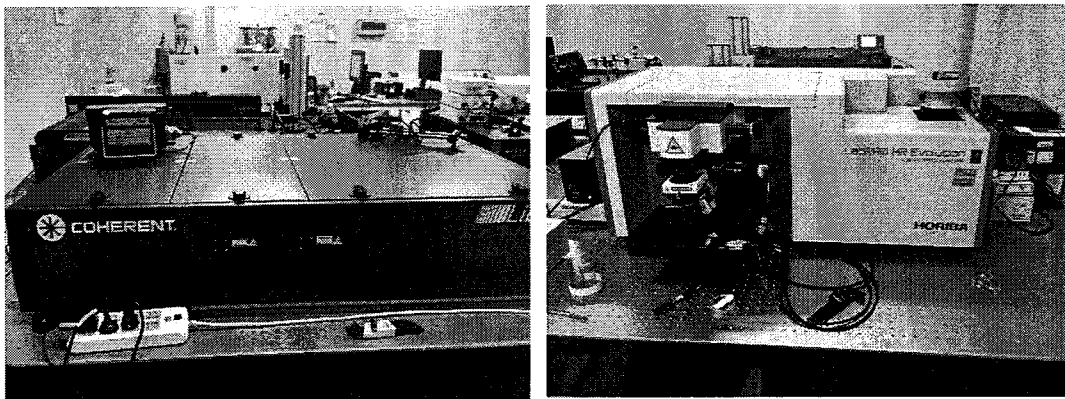
图表 2.5 共聚焦系统原理图

Figure 2.5 Schematic of confocal micro-photoluminescence system

显微荧光共聚焦系统基于荧光显微系统发展起来，对光学显微镜收集到的样品荧光信号进行分析可以得到样品发射谱、荧光偏振和量子产率等信息。但是，光学显微镜难以区分信号来源，样品各个部分信号会相互干扰，因此无法获得样品各个部分准确信息，显微荧光共聚焦系统的出现解决了这一难题。显微荧光系统的共聚焦主要是通过光学显微镜和探测器之前的共焦孔实现对样品的定点探测的。共聚焦荧光信号收集过程如下：如原理图 2.5 所示，400 nm 或 800 nm 的飞秒激光被分束片反射之后进入光学显微镜，通过光学显微镜激光被聚焦为 1.0~2.0 μm 直径的光斑打在样品上。样品被激发光激发后产生载流子，载流子复合产生荧光，此点荧光信息被光学显微镜收集，此点之外信号则无法被收集到。收集到荧光信号分束之后经反射镜反射经过共焦孔进入探测器，共焦孔之外信号无法被检测到，调节共焦孔大小可以对目标信号进一步选择，光谱信号准确度极大提升。通过样品、激光光源及探测器三点位置共轭，显微荧光共聚焦系统纵向分辨能力得到了极大提升，其空间分辨率可以达到微米尺度，为单个纳米材料光

学性能的研究开启了新篇章，其可以精准实现对小至 $0.5\ \mu\text{m}$ 单个纳米结构的分析和表征。

如图 2.6 所示为本文所用显微荧光共聚焦系统，由 Libra 飞秒激光器、HR-Evolution 拉曼光谱仪及 PHYSIKE 低温设备三部分构成，配合高精度移动台、50X 光学显微镜及共焦光路等多种手段的配合，精准地收集来自样品各个部位荧光信号，精准分析和测量单个球状微腔。Libra 飞秒激光器基频光波长为 $800\ \text{nm}$ （重复频率： $10\ \text{kHz}$ ，脉宽： $\sim 40\ \text{fs}$ ），搭配 OPA 可实现 $200\text{--}2600\ \text{nm}$ 飞秒激光可调谐输出，也可使用 BBO 晶体直接倍频后得到 $400\ \text{nm}$ 飞秒光作为激发光使用。飞秒激光经空间光路引入光谱仪，之后经过 50X 倍光学显微镜聚焦为 $\sim 2\text{--}3\ \mu\text{m}$ 光斑，可特定激发单个尺寸 $\sim 1\ \mu\text{m}$ 形状规则、表面光滑的单个钙钛矿微球，研究其光学性能。此外通过搭配 PHYSIKE 低温系统观察样品在不同温度（ $4.0\text{--}450.0\ \text{K}$ ）下荧光信号及激光行为的变化，深刻地理解其中的物理本质。



图表 2.6 显微荧光系统实物图

Figure 2.6 Picture of confocal micro-photoluminescence system

2.2.4 角分辨光谱分析系统



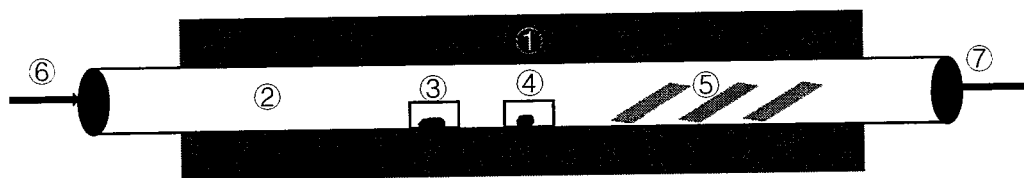
图表 2.7 角分辨荧光系统实物及原理图

Figure 2.7 Picture and schmatic of angle-resolved photoluminescence system

如图 2.7 所示分别为角分辨光谱系统的实物及原理图。一般角分辨有 2 种测量方式, 一种方式是控制荧光探头的精密移动来达到测量微腔在各个角度的荧光发射信息, 这种方法相对复杂, 需要精密仪器才能实现。另一种方法是利用傅里叶成像的方式, 通过收集样品傅里叶平面上的信息来实现对各个角度荧光发射信息的测量, 其原理如图 2.7 右图所示。光学显微镜后的傅里叶面上不同空间位置汇集了样品不同角度的荧光发射信息, 傅里叶面上的信息经过消色差透镜成像到单色仪狭缝处, 从而实现对样品不同角度荧光信号的测量, 在探测器上得到横轴为角度, 纵轴为激光波长的图谱。本论文所用光学镜头为 50X, 对应可收集到的样品角度信号为 -30° - 30° ; 单色仪型号为 Horiba iHR550, 焦长: 750 mm, 配备 600 lines/mm 光栅和 液氮冷却 CCD 探测器(256×1024 pixel)。

2.3 结果与讨论

2.3.1 钙钛矿球状纳米材料可控制备



图表 2.8 自主搭建 CVD 系统示意图

Figure 2.8 Schematic of home-built CVD system

全无机 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿球状纳米材料制备步骤: 如图 2.8 所示, 球状 CsPbX_3 钙钛矿纳米材料的制备均通过自主搭建的真空 CVD 系统进行。所有实验药品均从 Sigma 直接购买, 在使用过程中未进行任何二次处理。取单晶硅片依次用去离子水、无水乙醇超声清洗 3 min, 干燥箱内干燥用作沉积基片; 取平底石英舟, 超声洗净 3 min, 干燥箱内干燥用作反应器皿; 称量天平称取摩尔比为 2:1 PbX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 和 CsX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 粉末 ~ 0.15 g 分别放入两石英舟内作为蒸发源, 并依次放入管式炉石英管中, 其中 CsX 粉末位于石英管中心加热区, PbX_2 粉末位于上风口, 距石英管中心 $\sim 3\text{-}6$ cm。如图 2.8 所示, 三个 $1\text{ cm} \times 1.4\text{ cm}$ 单晶硅片放入管式炉内下风区内作为生长基片, 距管式炉中心位置 ~ 8 cm。石英舟及单晶硅片放入水平管式炉石英管之后, 用法兰及真空硅脂封闭石英管, 真空泵抽真空 5 min, 并通入高纯 N_2 排出管内空气, 然后调节 N_2 流量

至 1.6-2.2 L/h 作保护气, 将炉温快速升至 550~650℃ (CsPbI₃、CsPbBr₃ 及 CsPbCl₃ 球状样品反应温度分别为~600℃、~630℃及~ 650℃), 保温反应 30~60 min; 反应完成后, 停止通入 N₂, 封闭石英管, 待炉温自然冷却到室温, 取出沉积片, 沉积片上的结晶物即为 CsPbX₃(X=Cl, Br, I)球形样品。CsPbI₃ 球状样品呈现黑色, CsPbBr₃ 球状样品为黄色, CsPbCl₃ 球状样品为白色。

序号	比例	基片	基片位置	反应温度	反应时间	载气速率	改变项目
1	2:1	硅片	8 cm	400	30 min	2.0 L/h	反应温度
2	2:1	硅片	8 cm	450	30 min	2.0 L/h	反应温度
3	2:1	硅片	8 cm	500	30 min	2.0 L/h	反应温度
4	2:1	硅片	8 cm	550	30 min	2.0 L/h	反应温度
5	2:1	硅片	8 cm	600	30 min	2.0 L/h	反应温度
6	2:1	硅片	8 cm	650	30 min	2.0 L/h	反应温度
7	2:1	硅片	4 cm	600	30 min	2.0 L/h	基片位置
8	2:1	硅片	6 cm	600	30 min	2.0 L/h	基片位置
9	2:1	硅片	10 cm	600	30 min	2.0 L/h	基片位置
10	2:1	硅片	12 cm	600	30 min	2.0 L/h	基片位置
11	2:1	硅片	8 cm	600	40 min	2.0 L/h	反应时间
12	2:1	硅片	8 cm	600	50 min	2.0 L/h	反应时间
13	2:1	硅片	8 cm	600	60 min	2.0 L/h	反应时间
14	1:1	硅片	8 cm	600	30 min	2.0 L/h	原料比例
15	3:1	硅片	8 cm	600	30 min	2.0 L/h	原料比例
16	2:1	硅片	8 cm	600	30 min	1.4 L/h	载气速率
17	2:1	硅片	8 cm	600	30 min	1.6 L/h	载气速率
18	2:1	硅片	8 cm	600	30 min	1.8 L/h	载气速率
19	2:1	硅片	8 cm	600	30 min	2.2 L/h	载气速率
20	2:1	硅片	8 cm	600	30 min	2.4 L/h	载气速率

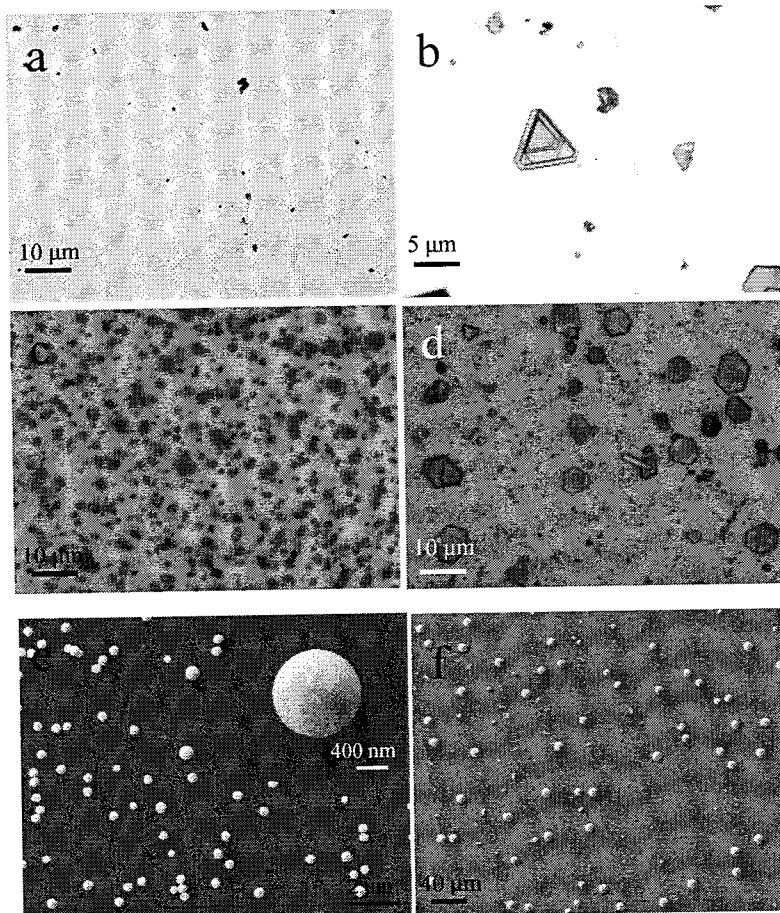
图表 2.9 各种参数对 CVD 样品制备的影响

Table 2.9 The influence of different parameters on synthesized samples

此外, 考察球形 CsPbI₃ 钙钛矿样品制备过程中, 反应温度、基片位置、反应

时间、蒸发源比例及载气速率对所得 CsPbI_3 样品形貌及尺寸的影响。具体实验步骤如上所述，区别在于：分别改变反应温度、基片位置、反应时间、蒸发源比例及载气速率，具体实验参数如图表 2.9 所示。

2.3.2 钙钛矿球状纳米材料形貌及元素表征

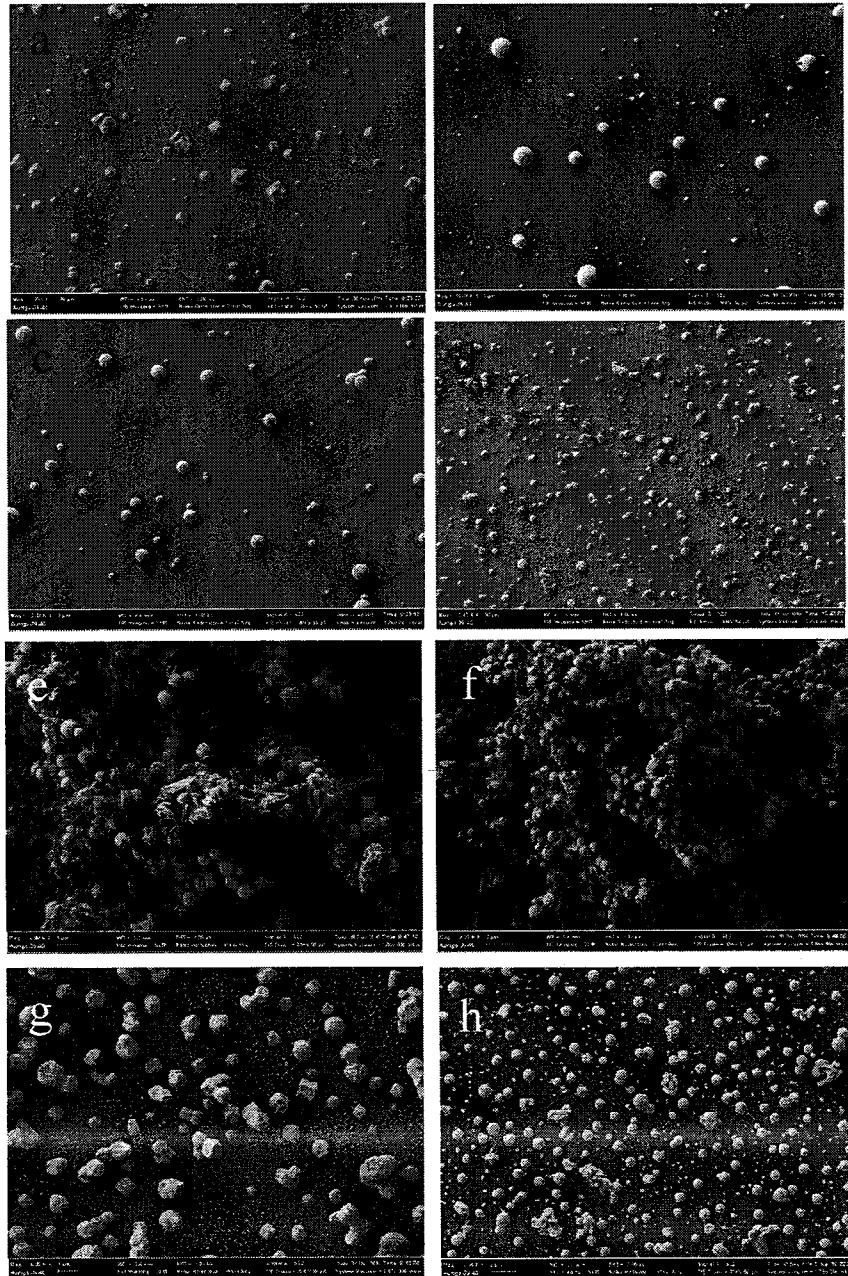


图表 2.10 不同反应温度制备的样品。反应温度为 400°C (a), 450°C (b), 500°C (c), 550°C (d), 600°C (e)及 650°C (f)时 CsPbI_3 样品的生长情况

Figure 2.10 The synthesized CsPbI_3 samples at different temperature: a. 400°C; b. 450°C; c. 500°C; d. 550°C; e. 600°C; f. 650°C

如图 2.10 所示分别为 1-6 号 400, 450, 500, 550, 600 及 650°C CsPbI_3 样品生长情况。反应温度低于 550°C 时，肉眼在沉积硅片上观察不到样品的存在，在光学显微镜下只能找到少量样品，原因是挥发源挥发量很少，大量样品残留于石英舟内。反应温度 550°C，8 cm 处硅片能观察到较多样品沉积，样品多为纳米线、纳米片状。当反应温度升到~600°C 时制备的 CsPbI_3 样品基本为球状，从 SEM 图中可以看大量球状 CsPbI_3 样品均匀地分散在硅片的表面，球状样品的形成机理归功于高温下表面张力的存在^[73-75]。 CsPbI_3 球直径尺寸在 0.2-1 μm 之间不等，

这对实现单模激光的输出是非常有利的。此外，从 CsPbI_3 球状样品 SEM 放大图可知， CsPbI_3 样品具有规则球状结构及光滑表面，非常适合用作 WGM 腔，是实现高品质单模激光的最佳选择。保持挥发源比例 (2:1)，生长基片 (硅片)，基片位置 (8 cm)，反应时间 (30 min)，载气速率 (2.0 L/h) 等不变，将反应温度提高到 $\sim 650^\circ\text{C}$ ，在沉积硅片上发现如图 2.10f 所示球状 CsPbI_3 样品。由 SEM 图可知，大部分 CsPbI_3 样品依然保持规则球状结构，其尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。这是由于反应温度增加，挥发物浓度增大，促使生长样品尺寸变大。

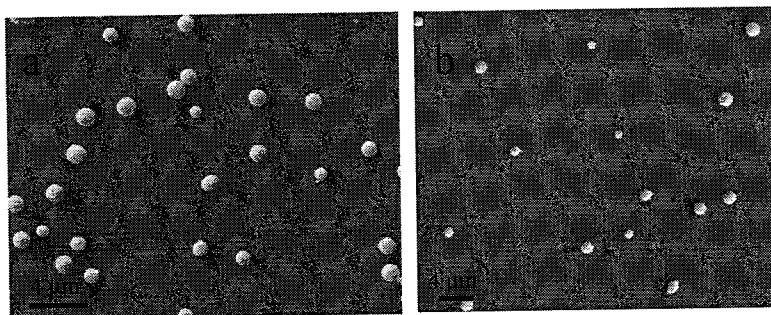


图表 2.11 基片 4 cm (a)，6 cm (b)，10 cm (c)，12 cm (d)；载气速率 2.4 L/h (e、f)；挥发源比例 3:1 (g)，1:1 (h) 时 CsPbI_3 样品的生长情况

Figure 2.11 The synthesized CsPbI_3 samples at different positions: a. 4 cm; b. 6 cm; c. 10 cm; d. 12 cm; (e, f) flowing rate at 2.4 L/h; source ratio with 3:1 (g), 1:1 (h)

如图 2.11a、b、c、d 所示分别为 7-10 号：基片位于 4, 6, 10 及 12 cm 处 CsPbI_3 样品的生长情况，6 cm 及 10 cm 处生长样品多为规则球形，不过样品质量略差，有部分球不规则且有裂纹存在，样品分散性不佳。4 cm 处硅片生长的样品多数为四边形片状、多面体形状；12 cm 处生长的 CsPbI_3 样品含球状样品，但是有其他杂质存在，且样品分散性不佳。总的来说 8 cm 处硅片上生长的 CsPbI_3 样品形貌、质量最佳，且样品分散性好。此外，一般靠内的位置样品生长尺寸较大；反应时间 30-60 min (11-13 号) 皆可，对球状 CsPbI_3 样品生长形貌没有影响。载气速率 1.4-2.4 L/h (16-20 号) 均可生长出球状 CsPbI_3 样品，不过载气速率大小影响球状样品的密度，尤其载气速率达到 2.4 L/h，可得到如图 2.11e、f 所示密集的球状样品。

改变挥发源的比例至 3:1 或 1:1 亦可得到球状样品，但是有较多其他形貌样品存在尤其 3:1 时，得到的样品形貌以方块为主，总的来说表面光滑、形状规则、分散性好的 $\sim 1 \mu\text{m}$ 球状 CsPbI_3 样品最佳生长条件为：反应温度 $\sim 600^\circ\text{C}$ ；挥发源比例 $\text{PbI}_2 : \text{CsI} = 2:1$ ，硅片位置 8 cm；反应时间 30-40 min；载气速率 2.0 L/h。



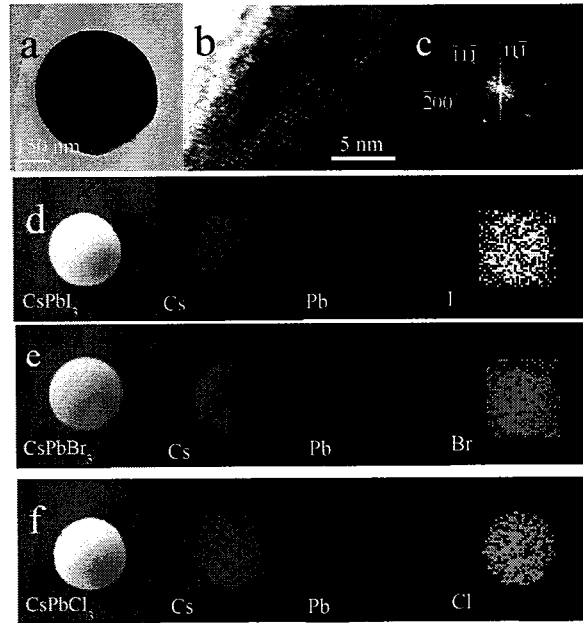
图表 2.12 630 及 650°C 制得的 $\sim 1 \mu\text{m}$ CsPbBr_3 和 CsPbCl_3 球状样品

Figure 2.12 The synthesized $\sim 1 \mu\text{m}$ CsPbBr_3 and CsPbCl_3 sample at 630, 650°C respectively

将挥发源 PbI_2 和 CsI 分别转变为 PbBr_2 和 CsBr 或 PbCl_2 和 CsCl ，调整反应温度到 630 或 650°C ，在 8 cm 沉积硅片上即可得到黄色或白色结晶物即为目标样品。如图所示 2.12 所示为 CsPbBr_3 和 CsPbCl_3 球状样品的 SEM 图片，可知大量 $\sim 1 \mu\text{m}$ 球状样品均匀地分散在硅片的表面，有利于实现单模激光输出。

为进一步探究球状样品质量，对样品进行了 TEM 分析。如图所示 2.13a 为单个球的 TEM 图片，可以观察到 CsPbI_3 样品具有相对规则的球状结构，其边界较为光滑。另外，从图 2.13b 高分辨透射电镜 (HETEM) 图片中观察球状样品边

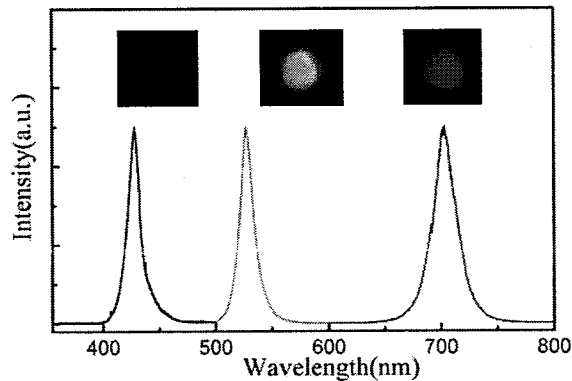
界处未发现明显晶界和缺陷的存在,说明了球状样品的高质量特性,其傅里叶转换图 2.13c 也证实了这一点。由 CsPbI_3 、 CsPbBr_3 及 CsPbCl_3 球状样品的 EDS 表征图 2.13d、e、f 知在球体表面元素 Cs、Pb 及卤素 X 相对分布比较均匀,且球状样品形状规则、表面光滑。



图表 2.13 球状样品表征 a.单个 CsPbI_3 球状样品 TEM 图片; b. CsPbI_3 球状样品 HRTEM 图片; c.图 b 的 FFT 图像; d、e、f 分别为 CsPbI_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbCl_3 球状样品的 EDS 元素面扫描图

Figure 2.13 Characterizations of cesium lead halide microspheres: a. TEM image of an individual CsPbI_3 microsphere; High resolution TEM image (b) and the corresponding fast Fourier transform pattern (c) from the individual CsPbI_3 microsphere; EDS elemental mapping for CsPbI_3 (d), CsPbBr_3 (e), CsPbCl_3 (f), showing the composition of the microspheres

2.3.3 钙钛矿球状纳米材料荧光性能表征



图表 2.14 单个 CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 球状样品荧光光谱及低功率下拍摄的荧光图片
Figure 2.14 Photoluminescence spectra of CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , CsPbI_3 microspheres. Inset: PL

images of CsPbCl₃, CsPbBr₃, and CsPbI₃ microsphere (left to right).

CsPbX₃ 全无机钙钛矿材料均是直接带隙半导体,其能带结构主要由 PbX₆⁺八面体决定,受 Pb 与 X 杂化态的影响。因此,通过调节卤素的配比能够改变无机钙钛矿 CsPbX₃ 带隙,理论上随着 I 元素逐渐经由 Br 改变到 Cl, CsPbX₃ 带隙逐渐增加,其发光波长红移。激光器特定单个球状钙钛矿样品,得到如图 2.14 所示的荧光光谱图,从左到右依次对应 CsPbCl₃, CsPbBr₃ 及 CsPbI₃ 的荧光发射峰,其荧光发射波长分别为 427, 527 及 702 nm,半峰宽分别为 11, 13, 及 20 nm。由 CsPbCl₃, CsPbBr₃ 及 CsPbI₃ 的荧光发射波长计算可得其带隙分别为 2.90 eV、2.35 eV 及 1.77 eV,与之前报道相符合^[46,76]。此外,室温下 CsPbX₃ 球状样品的发射峰半峰宽甚至小于 CsPbX₃ 量子点的半峰宽,间接表明了球状无机钙钛矿纳米材料高的结晶质量及优异的光发射特性^[72,77]。CsPbCl₃ 样品的激发源为 355 nm 纳秒激光器, CsPbBr₃ 及 CsPbI₃ 样品的激发源为 457 nm 连续波激光器。图 2.14 小图为球状钙钛矿样品低激发功率下采集的荧光图片,在 CsPbCl₃, CsPbBr₃ 及 CsPbI₃ 球状样品表面可以观察到均匀、一致的强荧光辐射出来,分别对应蓝、绿、红光的三原色,这也使得钙钛矿材料成为白光发光的研究焦点之一。

2.4 总结

本章基于自主搭建的真空 CVD 系统,创新性制备了形状规则、表面光滑、尺寸可控的球状 CsPbX₃ 钙钛矿微腔,并系统研究制备过程中各种参数对样品生长的影响,如反应温度、基片位置、反应时间、蒸发源比例及载气速率对所得样品形貌及尺寸的影响。通过改变反应温度或生长位置,可制备 0.2-10 μm 的球形 CsPbX₃ 钙钛矿微腔。通过 SEM 及 TEM 表征,证实制备的 CsPbX₃ 球状纳米结构,形状规则、表面光滑、尺寸合适、结晶质量良好,适合作为理想的 WGM 微腔使用实现高质量单模激光的输出。通过显微荧光系统初步研究了单个 CsPbX₃ 微球的荧光,其荧光发射峰半峰宽较窄,发射波长可调谐,球体发光均匀、一致,具备良好的光发射性质。

第3章 钙钛矿球状微腔内单光子泵浦高品质单模激光研究

3.1 引言

半导体微纳激光器在光电集成、光电显示、光通信等领域具有广泛的应用前景,自2001年杨培东课题组使用ZnO纳米线作为FP微腔实现纳米激光输出以来,其已逐渐成为纳米材料、激光技术、物理等领域学者们的研究重点^[78-80]。半导体微纳激光器具有体积小、集成度高、低阈值等特点。此外,由于微纳激光器谐振腔尺寸远小于一般宏观激光器谐振腔尺寸,因此理论上微纳激光器能实现更少模式振荡,有利于提高激光的单色性实现单模激光输出^[61,81,82]。然而,由于缺乏有效的模式选择微纳激光器也多输出多模激光,并且宏观系统的选模方式很难有效应用于微观层面,因此微纳激光器中单模激光的输出一直是一个大难题^[5,83-85]。过去的20年中,研究者们投入了大量时间和精力试图实现单模激光输出,提高纳米激光的单色性及品质因子,实现单模激光宽带、可调谐输出。尤其,具备窄线宽、高单色性、长相干长度等特性的高质量单模纳米激光,在光学通讯和数据存储等方面具有巨大应用空间。但是,由于缺乏有效模式选择机制,绝大多数报道的纳米激光输出呈现多模结构且品质因子Q普遍偏低。因此,窄线宽、高品质、宽调谐单模激光的实现至今仍然是一个巨大的挑战。

总的来看,单模激光的实现主要依靠以下三种手段:首先是结合单个纳米结构与布拉格反射镜(DBR)或分布反馈结构(DFB),这种结构主要依靠于DBR或DFB对光波长的高发射或高通过特性实现单模激光输出^[86]。但是,DBR或DFB结构的制作需要高精度刻蚀技术实现,制作程序繁琐,这给单模激光的实现带来了很大的难度。此外,单模激光的输出依赖单个纳米结构与DBR或DFB之间的特殊摆放,这给实验带来了巨大的困难,并且其单模激光输出并不稳定。由于以上因素,此类型单模激光的研究基本处于理论模拟阶段。目前,仅有Q. Zhang等人于2016年结合CdS纳米带和DBR结构成功实现了单模激光的输出,并且其单模激光品质因子不高($Q \sim 1040$)^[87]。第二种方法是通过两个或两个以上微腔的耦合即游标效应实现单模激光的输出^[88-91]。但是,由于单模激光的输出依赖多个腔之间的耦合作用,因此腔与腔之间的形貌、尺寸及摆放差异等都会影响激

光输出的模式，单模激光输出不是很稳定。此外，就现有微操作而言，实现多个腔之间特定位置的摆放是比较困难的，考虑到其耦合效应对腔相对位置的依赖，使用这种方式实现高质量单模激光的也是比较困难的。除以上两种方法之外，还有一种方式是减小谐振腔尺寸来获得单模激光输出，此种方式相对前两种方案较为简单、直接、易操作，并且单模激光输出稳定性高^[92-94]。微腔的尺寸大小对其中的光学模式具有至关重要的影响，随着微腔尺寸减小模式间隔逐渐增大，因此，当尺寸减小到一定程度便可在一定增益区间内实现单模振荡。J. Li 等人在 2015 年上报了基于 ZnO 纳米线 WGM 微腔的单模激光输出，其截面为边长~600 nm 的六边形^[92]。虽然其通过减小 ZnO 微腔尺寸获得了单模激光输出，不过随着微腔尺寸减小光场损失迅速增大，导致其单模激光输出品质不高 ($Q\sim 400$)，单色性比较差 ($\delta\lambda\sim 0.98\text{ nm}$)。因此，想要获得高质量单模激光输出，寻找高增益材料并制备高质量微腔结构是关键。最近钙钛矿材料由于其优异的光电性能在太阳能电池领域取得了巨大成功，例如长载流子寿命及扩散长度、低非辐射复合速率、高荧光产率等。钙钛矿材料的优异特性使其在微纳激光领域亦有巨大的研究价值，截止目前，已在钙钛矿纳米线、纳米盘、纳米棒等微/纳结构中实现了高质量多模纳米激光输出^[94-97]。

基于 CVD 制备的钙钛矿球状样品，本章使用显微荧光系统研究了单个 CsPbX_3 球状结构的荧光发射性质。 CsPbBr_3 微球形状规则、表面光滑、尺寸可控是理想的 WGM 微腔，在单个 CsPbBr_3 球状微腔里实现了高质量单模纳米激光输出，其激光性能：阈值 $P_{\text{Th}}\sim 420\text{ nJ/cm}^2$ 、线宽 $\delta\lambda\sim 0.09\text{ nm}$ 、品质因子 $Q\sim 6100$ 优于同类微纳激光器。通过调控 CsPbX_3 微球卤素配比改变了发射波长，首次实现了覆盖全可见光区高品质单模纳米激光的宽带、可调谐输出。

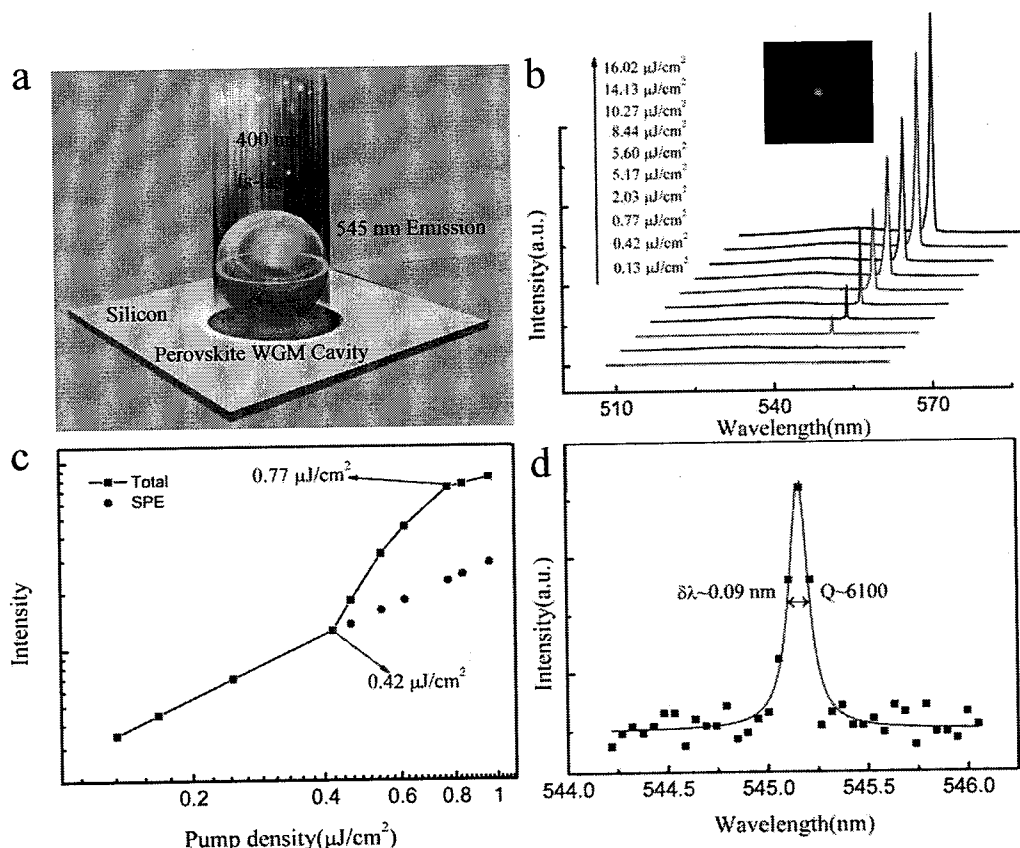
3.2 结果与讨论

3.2.1 钙钛矿球状微腔高品质单模激光性能表征

如图 3.1a，室温大气环境下，400 nm 飞秒激光通过 50X 物镜聚焦在单个 D~780 nm CsPbBr_3 钙钛矿微球之上， CsPbBr_3 钙钛矿微球结构规则、表面光滑是理想的 WGM 微腔可将微球发光限制在球状微腔里，其传播光路示意图如图所示。

当泵浦光的能量足够大时, CsPbBr₃ 钙钛矿微腔内可输出 $\lambda \sim 545$ nm 的高质量单模激光。图 3.1b 为不同能量飞秒光泵浦下显微荧光系统记录的单个 CsPbBr₃ 钙钛矿微球的荧光光谱图, 飞秒光能量依次从 $0.13 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 增大 $16.02 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。当泵浦能量低于激光阈值 P_{Th} 时, 如 $P \sim 0.13 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 在荧光光谱上能观察到中心位于 ~ 530 nm 的自发辐射荧光峰, 其发射峰半峰较宽 $\delta\lambda \sim 16.6$ nm, 随着泵浦能量增大 ($P < 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 其荧光强度缓慢增加; 当泵浦能量达到激光阈值 $P_{\text{Th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 在自发辐射荧光峰背景上可观察到一尖锐小峰突然出现, 发射波长位于 ~ 545 nm, 发射峰半峰宽急剧减小 $\delta\lambda < 0.1$ nm, 泵浦能量继续增大 $\lambda \sim 545$ nm 的尖锐小峰发射强度极速增大, 并迅速超过自发辐射荧光峰的强度。通过分析不同泵浦能量下的荧光发射谱图, 发现随着泵浦能量增大单个 CsPbBr₃ 发光逐渐由随机的自发辐射荧光转向具备方向性的受激辐射。此外, 在测试单个 CsPbBr₃ 钙钛矿微球发光的整个过程中, 在其增益范围内始终只观察到了一个激光发射峰, 直至泵浦光能量太大导致样品损坏, 这说明在 CsPbBr₃ 球状微腔内成功实现了单模激光的输出。随着泵浦能量增大, 由于高功率下载流子注入速率的增加, 单模激光半峰宽从 0.09 增大到 0.62 nm^[98,99]。如图 3.1b 所示, 小图为高激发能量 $P > P_{\text{Th}}$ 时拍摄的单个 CsPbBr₃ 微球的荧光图片, 从图中可以明显地观察到衍射条纹的存在, 侧面说明了受激辐射的产生。高泵浦能量下单模激光发生峰位亦发生稍许蓝移 ~ 0.5 nm, 这通常是由于满带效应或材料折射率改变造成的^[100,101]。

观察微腔发光强度与泵浦能量之间的依赖关系是确定微腔内产生受激辐射的方法之一。如图 3.1c 所示为单个 CsPbBr₃ 微球的荧光发射强度对 400 nm 飞秒光泵浦能量的依赖关系, 对相应数据取对数得到如图所示“S”型曲线。理论上, 通过激光速率方程推导得到的关系曲线也是 S 型, 因此通过图 3.1c 证实单个 CsPbBr₃ 微球中确实产生了受激辐射^[81,82]。在泵浦光能量增大过程中, CsPbBr₃ 微球的发光由自发辐射转变为放大自发辐射并最终由受激辐射主导, 由 S 型曲线可得其激光阈值为 $P_{\text{Th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 此数值低于绝大多数微腔激光的阈值。由于高泵浦能量下满带效应、高浓度载流子等会影响激光线宽, 因此阈值附近激光半峰宽 $\delta\lambda$ 最能反映激光及微腔本身品质。对 $P \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 所得数据进行洛伦兹拟合, 得到其单模激光半峰宽 $\delta\lambda$ 仅为 ~ 0.09 nm, 根据激光品质因子计算公式 $Q = \lambda/\delta\lambda$, 可得其品质因子 $Q \sim 6100$ 。



图表 3.1 单个 CsPbBr_3 球状钙钛矿微腔单模激光测试。a. 单个 CsPbBr_3 球状微腔测试示意图；b. 不同泵浦能量下单个 CsPbBr_3 球状微腔的荧光光谱图；c. 单个 CsPbBr_3 球状微腔发射强度对 400 nm 飞秒光泵浦能量的依赖关系图，拐点处即为阈值 $P_{\text{Th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ；d. $P_{\text{Th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时荧光光谱图洛伦兹拟合，得到其单模激光半峰宽 $\delta\lambda \sim 0.09 \text{ nm}$ ，激光品质因子 $Q \sim 6100$

Figure 3.1 Single-mode lasing from an individual CsPbBr_3 microsphere: a. Schematic of an individual CsPbBr_3 microsphere on silicon substrate pumped by 400 nm laser excitation ($\sim 40 \text{ fs}$, 10 kHz). The green circle indicates the light propagation inside the spherical WGM cavity; b. Excitation power-dependent lasing spectra from one single CsPbBr_3 microsphere. Inset: PL image of CsPbBr_3 microsphere above lasing threshold; c. Integrated emission intensity as a function of pump density showing the lasing threshold at $\sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$; d. Lorentz fitting of a lasing oscillation mode. The linewidth of the lasing peak ($\delta\lambda$) is 0.09 nm , corresponding to a Q factor ~ 6100 .

至此，基于 CVD 制备的形状规则、表面光滑的单个 $D \sim 780 \text{ nm}$ CsPbBr_3 微球及共焦显微荧光系统，在 CsPbBr_3 WGM 微球腔实现了高品质 ($Q \sim 6100$)、窄线宽 ($\delta\lambda \sim 0.09 \text{ nm}$)、低阈值 ($P_{\text{Th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 的单模激光输出。如图表 3.2 所示为对不同形貌、尺寸微纳激光器性能的比较，比较有趣的是在如此小的球状微腔 ($\sim 780 \text{ nm}$) 中输出的单模激光性能要优于同类微纳激光器^[42,45,47,71,93,102-108]。理论上，微腔品质因子 Q 随着微腔尺寸减小而急剧下降，进而导致光场损失迅速增大，以致很难实现微纳激光输出或激光输出品质很差^[92,93]。相对于甚至 $10 \mu\text{m}$

的纳米线、纳米棒、圆盘微腔等，直径仅~780 nm 的微球腔能有如何表现实在令人惊异。

材料	峰位 (nm)	线宽 (nm)	Q-factor	阈值 RT ($\mu\text{J cm}^{-2}$)	激发源
ZnSe NW	461	0.72	640	~340	150 fs, 1 kHz
GaN NP	369	2.20	170	~40000	0.5 ns, 1 kHz
ZnO NW	387	0.80	484	~400	8 ns, 10 Hz
ZnO ND	389	0.70	556	~750	8 ns, 10 Hz
CdS NW	512	0.40	1280	~14	120 fs, 1 kHz
MAPbI ₄ Cl _{3-a} NW	744.4	1.60	372	~60	50 fs, 1 kHz
CsPbBr ₃ NW	538	0.26	2069	~6.2	100 fs, 250 kHz
CsPbBr ₃ NR	543	0.155	3500	~14.1	100 fs, 1 kHz
CsPbCl ₃ NW	420	0.30	1400	~7	150 fs, 100 kHz
MAPbI ₃ NW	787	0.22	3600	~0.6	100 fs, 250 kHz
CsPbBr ₃ NPL	536	0.15	3600	~2.2	50 fs, 1 kHz
FAPbI ₃ NPL	837	0.49	1700	~25	100 fs, 250 kHz
FAPbI ₃ NW	824	0.53	1554	~6.2	100 fs, 250 kHz
CsPbBr ₃ MS	545.2	0.09	6100	~0.42	40 fs, 10 kHz

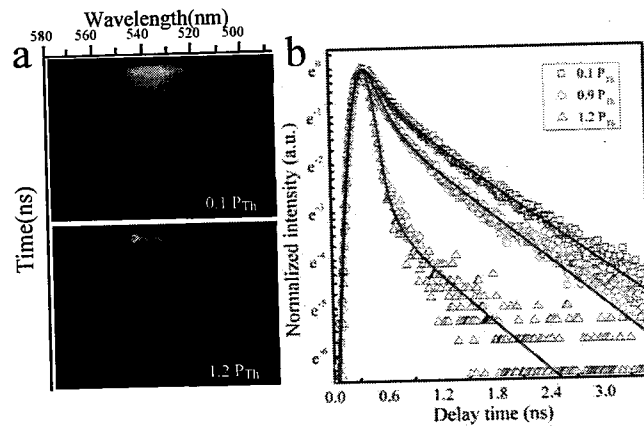
图表 3.2 微纳激光器主要参数对比。简称 MA、FA、NW、NP、ND、NR、NPL 和 RT 分别代表 CH₃NH₃、CH(NH₂)₂、纳米线、纳米柱、纳米盘、纳米棒、纳米片和室温

Table 3.2 Comparisons of main laser parameters among reported semiconductor nano/microlasers on natural nano/microcavities. MA, FA, NW, NP, ND, NR, NPL, and RT denote CH₃NH₃, CH(NH₂)₂ nanowire, nanopillar, nanodisk, nanorod, nanoplatelet, and room temperature respectively.

基于对相关文献的调研，CsPbBr₃ 球状微腔的出色表现主要归功于其比较完美的球形结构及钙钛矿材料的高增益特性。自然合成的微腔分为 2 种类型：FP 微腔和 WGM 微腔，WGM 微腔因其全反射特性输出的激光以高 Q 和低阈值著称。此外，多边形 WGM 腔一般在拐角处存在严重光损失，而球状腔可以在三维结构上实现光场限制进一步降低光损失，因此在所有 WGM 腔中球状结构微腔

是最好的^[15-17]。微腔对光的限制主要是基于材料和空气界面的折射率差，一般自然合成的微腔与基底接触面很大，通常是整个面紧贴在基底上，由于基底折射率通常大于 1 甚至达到 2 以上，因此界面接触处存在大量光损失^[109]。而球状微腔与硅基底只存在点接触，接触面对微腔性质影响很小，因此，制备的微球腔性质表现优异。据文献报道阈值附近时，MAPbI₃ 钙钛矿薄膜和纳米晶的激光模式净增益分别达到 250、120 cm⁻¹，尤其无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米材料的净增益达到 450 cm⁻¹，是钙钛矿材料中目前报道最高的。因此，CsPbBr₃ 球状微腔的完美球形结构、低界面损失及高增益特性促使高品质 ($Q \sim 6100$)、窄线宽 ($\delta\lambda \sim 0.09$ nm)、低阈值 ($P_{Th} \sim 0.42$ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) 单模激光输出的实现。

3.2.2 钙钛矿球状微腔单模激光寿命



图表 3.3 单模激光寿命测试 a. $P=0.1$ 及 $1.2 P_{Th}$ 时采集到单个 CsPbBr₃ 微球的条纹相机图像；b. $P=0.1$ 、 0.9 及 $1.2 P_{Th}$ 时寿命的拟合曲线

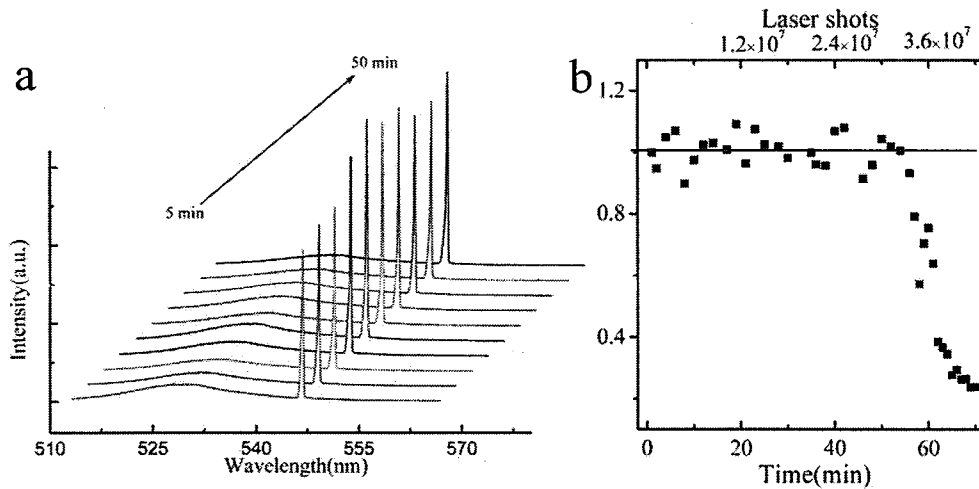
Figure 3.3 Lifetime measurements of one single CsPbBr₃ microsphere: a. The streak camera image of an isolated CsPbBr₃ microsphere at the pump density of $0.1 P_{Th}$ (upper inset) and $1.2 P_{Th}$ (bottom inset); b. Typical PL decay curve obtained at three different excitation density ($0.1 P_{Th}$, $0.9 P_{Th}$, $1.2 P_{Th}$).

为了更深入研究激光发射的动力学过程，使用配备 400 nm 飞秒光和条纹相机的时间分辨荧光光谱系统对 CsPbBr₃ 球状微腔中单模激光的特性进行了研究。如图 3.3 所示，上图和下图分别展示的是在泵浦能量为 0.1 和 $1.2 P_{Th}$ 时，条纹相机上所观察到的图像。当泵浦能量 $P \sim 0.1 P_{Th}$ 时，图 3.2a 中可以清楚观察到一个典型的自发辐射衰减过程，伴随着宽的发射带及长衰减时间。当泵浦能量 $P \sim 1.2 P_{Th}$ 时，图 3.3b 可以看到发射带突然变得很窄，并且其衰减时间也急剧减小，这预示着 CsPbBr₃ 球状微腔中受激辐射的产生。泵浦能量 $P=0.1$ 和 $0.9 P_{Th}$ 时，其衰

减过程可以使用双指数拟合，其快衰减和慢衰减分别对应表面态和体复合过程^[46]。此外，值得注意的是在 $0.1 (195.2 \pm 2.5 \text{ ps}, 60.4\%; 749.1 \pm 6.1 \text{ ps}, 39.6\%)$ 和 $0.9 P_{\text{Th}} (143.3 \pm 1.3 \text{ ps}, 77.6\%; 669.3 \pm 7.6 \text{ ps}, 22.4\%)$ 时，快衰减和慢衰减的拟合结果差别很小，这表明在低功率下只有小部分非辐射复合存在。当泵浦能量 $P \sim 1.2 P_{\text{Th}}$ 时，出现了新的复合过程 ($30.5 \pm 0.9 \text{ ps}, 95.3\%$)，其衰减过程可以使用三指数拟合。新出现的衰减过程代表受激辐射过程，其衰减占比为 95.3%，远大于其他两个过程的衰减占比 ($125.0 \pm 0.9 \text{ ps}, 3.9\%; 608.0 \pm 12.6 \text{ ps}, 0.8\%$)。

3.2.3 钙钛矿球状微腔高质量单模激光输出稳定性测试

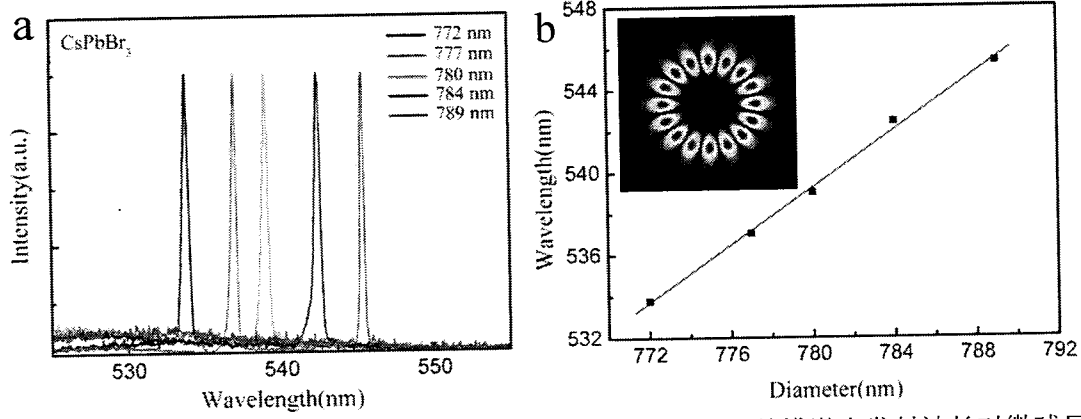
除了激光品质因子 Q 、线宽 $\delta\lambda$ 、激光阈值 P_{Th} 及激光寿命 τ 之外，激光输出的稳定性也是评估其性能的一个重要参数。据报道室温下无机钙钛矿 CsPbX_3 相对有机-无机杂化钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有更高的热稳定性，因此，理论上应具有更高的激光输出稳定性。为了评估 CsPbBr_3 微球腔单模激光输出的稳定性，室温大气环境下 (21°C ，湿度 45%) 使用 400 nm 脉冲飞秒光 (重频数: 10 kHz，脉宽: $\sim 40 \text{ fs}$) 泵浦单个 CsPbBr_3 微球，观察其单模激光输出强度随时间的变化，得到如图 3.4a 所示的曲线。如图 3.3b 所示为激光能量 $P = 1.2 P_{\text{Th}}$ 时，单模激光输出强度随时间的变化曲线，在前 50 min 时，单模激光的输出强度、单色性、峰位一直比较稳定，随着时间变化只有些许波动。在 50 min ($\sim 3 \times 10^7$ 次激发) 之后， CsPbBr_3 微球腔受到损害，其单模激光输出强度开始逐渐减弱，及至 70 min 时几乎观察不到激光的输出。因此，本工作制备的 CsPbBr_3 微球腔在大气环境下具有优异的单模激光输出稳定性及长的使用寿命。



图表 3.4 (a, b) $P = 1.2 P_{\text{Th}}$ 时单个 CsPbBr_3 微球发射强度随时间变化曲线

Figure 3.4 Stability measurements of one single CsPbBr₃ microsphere: (a, b) Emission intensity of a CsPbBr₃ MS under 400 nm fs-laser excitation at a constant pump density of 1.2 P_{Th} while exposed to ambient atmosphere.

3.2.4 钙钛矿球状微腔尺寸对单模激光发射的影响



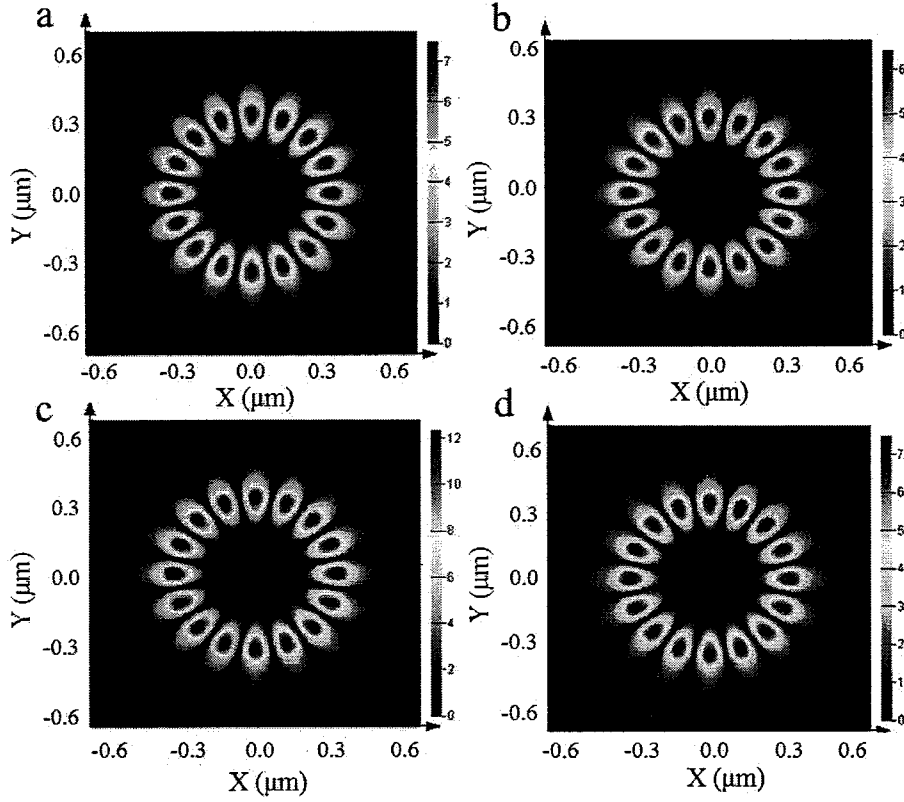
图表 3.5 a.不同尺寸 CsPbBr₃ 微球单模激光发射波长的变; b.单模激光发射波长对微球尺寸依赖关系及 $\lambda \sim 545.2$ nm FDTD 理论模拟电场分布图

Figure 3.5 Single-mode lasing characterization and theoretical simulation on CsPbBr₃ MSs with diameter around 780 nm: a. Single-mode lasing spectra of five typical CsPbBr₃ MSs with different diameters; b. The resonant mode is extracted and plotted as function of the diameter of CsPbBr₃ MS. Top inset: Simulated electric field distribution under a transverse magnetic resonant mode at 545.2 nm.

理论上, 激光的共振波长及模式间隔与微腔尺寸存在一定的关系, 因此, 通过改变球状微腔的直径, 可以在小范围内实现单模激光的可调谐输出, 也可以改变激光输出的模式数。如图 3.5a 所示为 5 个不同 CsPbBr₃ 球状微腔中单模激光的发射光谱, 球状微腔的尺寸 $D \sim 780$ nm。从图 3.5a 中可以清楚地看到, 随着 CsPbBr₃ 微球直径的增大, 单模激光的发射波长随之持续从 533.8 nm 红移到 545.2 nm。理论上, 对于单个 WGM 球状微腔, 激光的发射波长与微腔尺寸存在如下关系:

$$\lambda \approx D\pi N/v \quad (3-1)$$

其中 D 表示 CsPbBr₃ 微球的直径; λ 是激光的发射波长位置; v 和 N 分别代表激光腔膜的级数与无机钙钛矿 CsPbBr₃ 材料的折射率 (~ 2.4)^[15,17,110]。图 3.5a 所示 5 个球状微腔直径变化相对很小 (772 nm, 777 nm, 780 nm, 784 nm, 789 nm), 且只有一个腔膜存在于整个增益区间中, 因此, 单模激光模式级数 v 一直是保持未变的。由理论公式 3-1 可知, 单模激光的发射波长 λ 和微球直径 D 成正比, 即随着 CsPbBr₃ 微腔尺寸的增加, 其单模激光发射峰应红移。

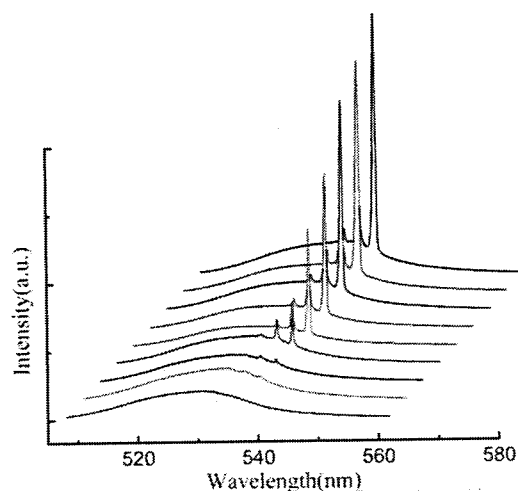


图表 3.6 $\lambda = 533.8 \text{ nm}$, 537 nm , 539 nm , 542.4 nm FDTD 理论模拟电场分布图
Figure 3.6 Simulated two-dimensional (2D) electric field intensity distribution of these four corresponding CsPbBr₃ MSs at $\lambda = 533.8 \text{ nm}$ (a), 537 nm (b), 539 nm (c), 542.4 nm (d)

如图 3.5b 所示,实验所得单模激光波长与球状微腔尺寸确实存在线性关系,与理论公式所得结果相一致。为进一步研究球形微腔中单模激光特性, $\lambda = 533.8 \text{ nm}$, 537 nm , 539 nm , 542.4 nm 腔膜在球状微腔中的理论电场分布图由时域有限差分法 (FDTD, Finite-Difference Time-Domain) 给出,其结果如图 3.6 所示。从图中可以看到光场被很好地局域在球状微腔的表面,CsPbBr₃ 微球作为 WGM 微腔对其中光场进行了有效调制,在 CsPbBr₃ 微球腔里只存在一个共振模式。前已述及,球状微腔的尺寸不仅影响单模激光的发射波长,还决定了微腔激光输出的模式数。如图 3.7 所示,当 CsPbBr₃ 球状微腔直径 D 增大到 $\sim 12.9 \mu\text{m}$ 时,其发射光谱中存在 3 个激光模式。对于 CsPbBr₃ 球状微腔,其模式间隔理论上可以表示为:

$$\Delta\lambda = \lambda_m^2 / 2n\pi R \quad (3-2)$$

其中 λ_m 代表激光的发射波长位置; n 代表 CsPbBr₃ 材料的折射率 (~ 2.4), R 代表 CsPbBr₃ 微球的半径; $\Delta\lambda$ 代表两个激光模式之间的间隔^[15,17]。

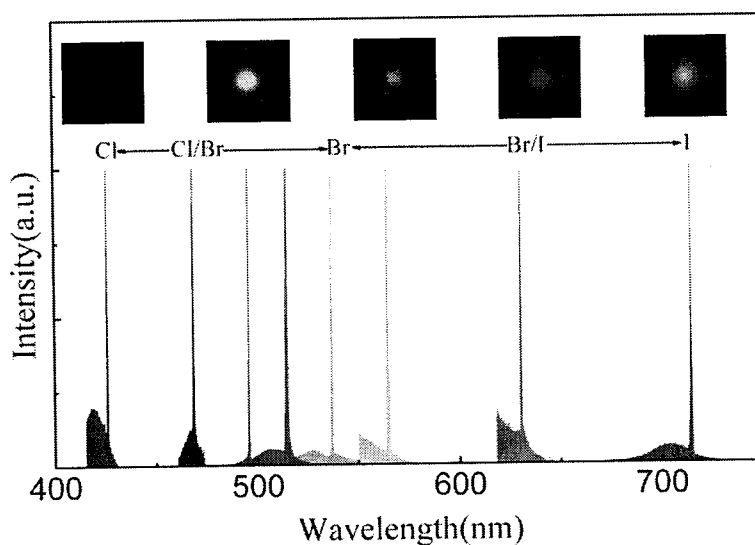


图表 3.7 D~13.8 μm 单个 CsPbBr_3 微球上测得的荧光光谱图

Figure 3.7 Multi-mode lasing spectra for CsPbBr_3 MS with $D \sim 13.8 \mu\text{m}$.

由图 3.7 可知, $\lambda_1 = 534.7 \text{ nm}$ 和 $\lambda_2 = 537.4 \text{ nm}$ 两个模式之间的模式间隔为 2.7 nm 。由公式 3-2 计算可得, CsPbBr_3 球状微腔直径应为 $13.8 \mu\text{m}$, 与实际测量结果 $12.9 \mu\text{m}$ 相近。

3.2.5 钙钛矿球状微腔中高质量单模激光可调谐输出



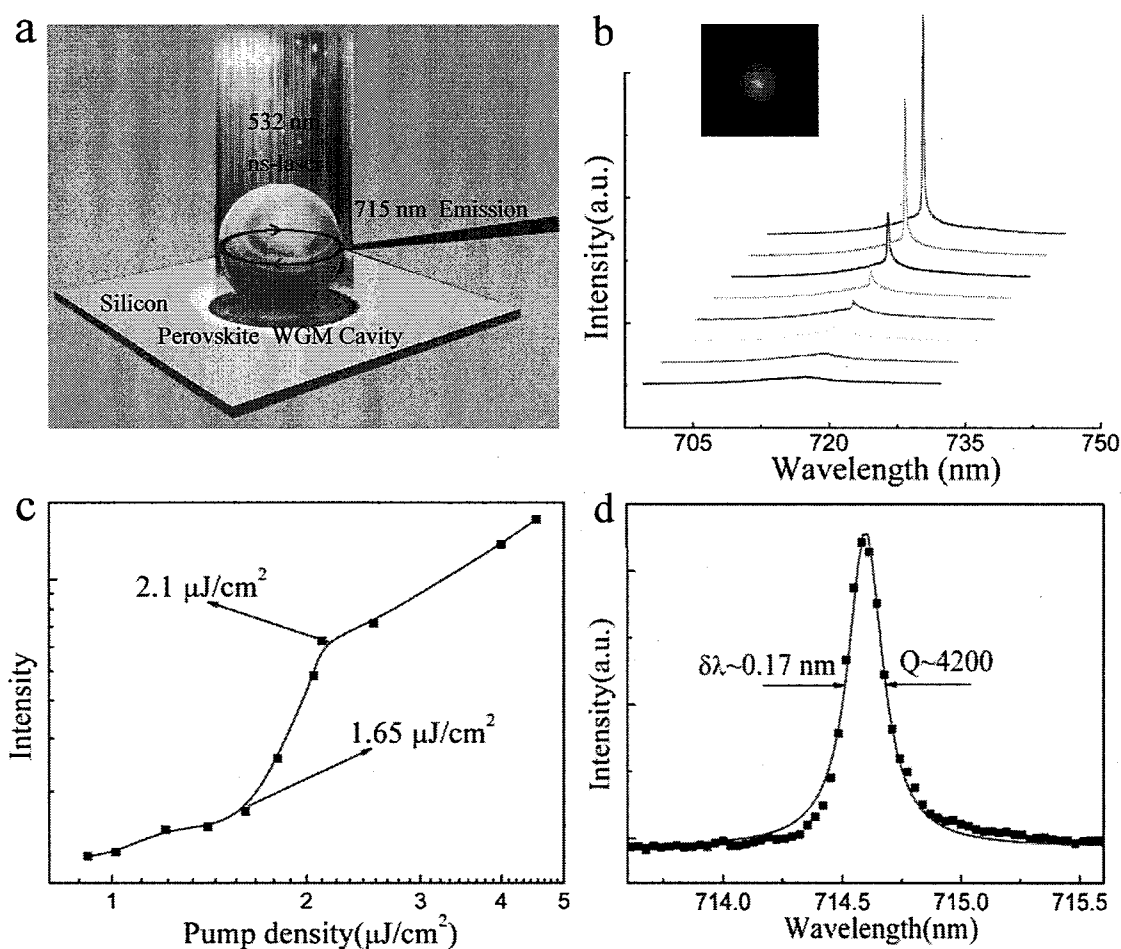
图表 3.8 CsPbX_3 微球内高质量单模激光宽带、可调谐输出

Figure 3.8 Multicolor single-mode lasers and the corresponding emission images of one single CsPbX_3 MS.

前已述及, 无机钙钛矿 CsPbX_3 材料的一个优势, 就是能够通过调节卤素配比调节其发光波长, 使其能够覆盖整个可见区域。 CsPbX_3 的带隙主要受 PbX_6^{+} 八面体影响, 因此调节卤素会影响到 Pb-X 键的结合强度, 进而调控 CsPbX_3 钙钛

矿材料的能带。基于钙钛矿的可调谐特性,使用不同的挥发源,通过CVD制备了 CsPbCl_3 , $\text{CsPb}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$, CsPbBr_3 , $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$, CsPbI_3 等不同卤素配比的 $1\text{ }\mu\text{m}$ 无机钙钛矿微球。如图3.8所示,通过调节不同卤素配比,在 CsPbX_3 钙钛矿球状微腔里首次实现了覆盖整个可见光区的高质量单模的可调谐输出。结合图3.4的尺寸调节,可以实现425-715 nm内高质量单模激光的连续、宽带可调谐输出。图3.8为高泵浦能量下拍摄的荧光照片可知,光场很好地被局域在球状微腔表面。

3.2.6 低温下纳秒激光泵浦钙钛矿球状微腔输出高质量单模激光



图表 3.9 单个 CsPbI_3 球状微腔单模激光测试 a.单个 CsPbI_3 球状微腔测试示意图; b.不同泵浦能量下单个 CsPbI_3 球状微腔的荧光光谱图; c.单个 CsPbI_3 球状微腔发射强度对532 nm纳秒光泵浦能量的依赖关系图,拐点处即为阈值 $P_{\text{Th}} \sim 1.65\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$; d. $P_{\text{Th}} \sim 1.65\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时荧光光谱图洛伦兹拟合,得到其单模激光半峰宽 $\delta\lambda \sim 0.17\text{ nm}$,激光品质因子 $Q \sim 4200$

Figure 3.9 Single-mode lasing from an individual CsPbI_3 microsphere: a. Schematic of an individual CsPbI_3 microsphere on silicon substrate pumped by 532 nm laser excitation ($\sim 1.1\text{ ns}$, 15 kHz). The red circle indicates the light propagation inside the spherical WGM cavity; b.

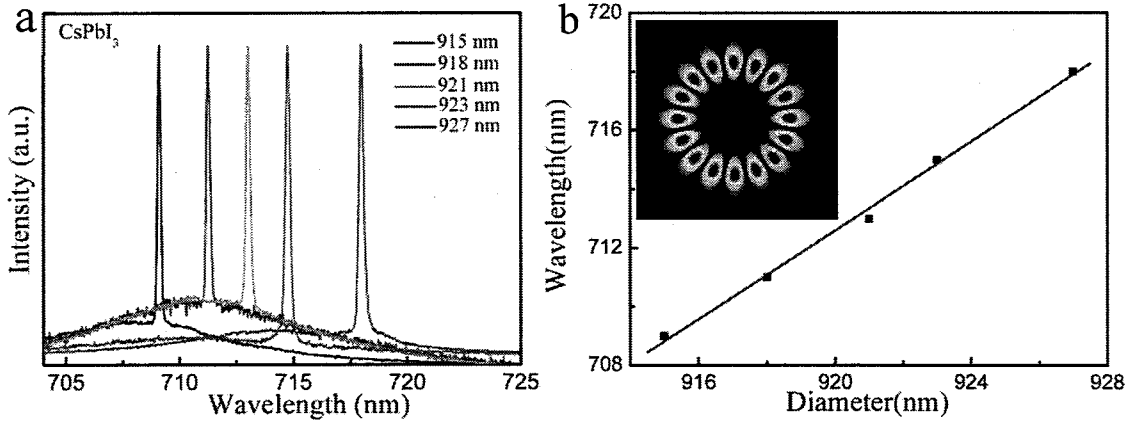
Excitation power-dependent lasing spectra from one single CsPbI₃ microsphere. Inset: PL image of CsPbI₃ microsphere above lasing threshold; c. Integrated emission intensity as a function of pump density showing the lasing threshold at 1.65 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$; d. Lorentz fitting of a lasing oscillation mode. The linewidth of the lasing peak ($\delta\lambda$) is 0.17 nm, corresponding to a Q factor 4200.

通过光学显微镜 532 nm 纳秒激光被聚焦在单个微纳结构钙钛矿 CsPbI₃ 小球 ($D \sim 920$ nm) 上, 光斑覆盖在单个小球上, 使其能够被均匀激发。由于纳秒激光具有很大的热效应, 常温下纳秒激光对样品有很大的破坏性。因此将测试温度降低到 77 K 以进行光学测试。77 K 下, 单个钙钛矿 CsPbI₃ 小球被 532 nm 纳秒光特定激发, 逐渐增大泵浦能量, 某一点能观察到有尖锐小峰出现在荧光峰上, 其半峰宽窄化, 继续增大泵浦能量其发射强度迅速增加, 及至最后压过荧光背景, 得到如图所示 3.9b 荧光谱图。低激发能量下 $P < P_{\text{Th}} \sim 1.65 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, ~ 716 nm 左右可观察到宽的自发辐射荧光峰, 半峰宽 ~ 7 nm, 这主要来源于无方向自发辐射; 泵浦光能量增大到 $P_{\text{Th}} \sim 1.65 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, ~ 714.6 nm 处有极窄尖锐小峰出现, 并随泵浦光能量迅速增强最后压制了荧光背景, 其半峰宽极窄 $\delta\lambda < 0.2$ nm。在实验过程中 CsPbI₃ 小球发光范围中始终只观察到一个激光峰出现, 这表示着单模激光的产生。随着泵浦能量增大, 同样观察到激光峰蓝移现象 (~ 0.16 nm) 可以用满带效应或者材料折射率的改变来解释。

如图 3.9c 所示, CsPbI₃ 小球荧光发射强度与泵浦光能量关系呈现理论的“S”形曲线, 证实了单个 CsPbI₃ 钙钛矿小球中受激辐射的产生。“S”曲线分别对应发光的三个阶段: 自发辐射、放大自发辐射及受激辐射阶段, 其转变点分别对应 1.65 和 2.1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 由此 CsPbI₃ 钙钛矿小球的激光阈值可定义为 1.65 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。如图 3.8d 所示, 对 1.65 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时得到的单个荧光谱图进行洛伦兹拟合得到激光半峰宽 (FWHM) 为 $\delta\lambda \sim 0.17$ nm, 根据品质因子计算公式 $Q = \lambda/\delta\lambda$ 得到激光的品质因子 $Q \sim 4200$ 。与 CsPbBr₃ 微腔相比, CsPbI₃ 钙钛矿小球内单模激光输出品质较低, 原因可能是 CsPbI₃ 材料本身的增益不如 CsPbBr₃ 高或者是纳秒泵浦源本身的热效应影响, 这需要进一步的研究。

如图 3.9a 所示为 5 个不同 CsPbI₃ 球状微腔中单模激光的发射光谱, 球状微腔的尺寸 $D \sim 920$ nm。与 CsPbBr₃ 微球腔类似, 随着 CsPbI₃ 微球直径的增大, 单模激光的发射波长随之持续红移, 单模激光波长与球状微腔尺寸确实存在线性关系, 与理论公式相一致。此外, 如图 3.11 所示 $\lambda = 709, 711, 713, 718$ nm 腔膜

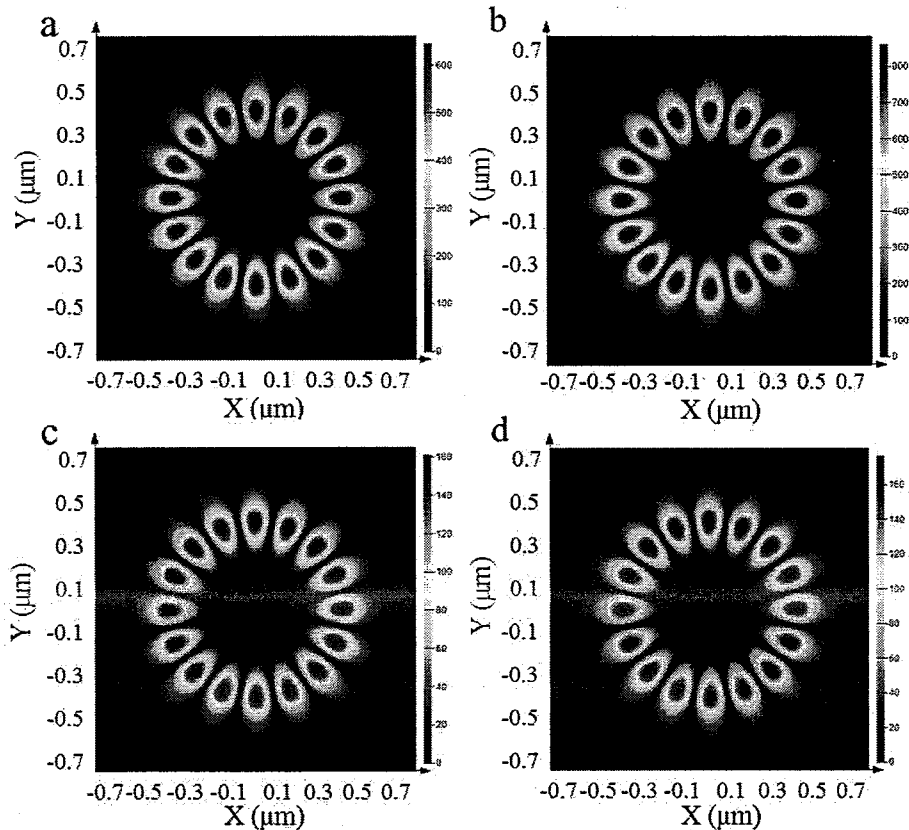
在球状微腔中的理论电场分布图由时域有限差分法 (FDTD, Finite-Difference Time-Domain)给出, 其结果如图所示。CsPbI₃ 微球腔将光场很好地局域在球状微腔的表面, 作为 WGM 微腔对光场进行有效调制, 并且在 CsPbI₃ 微球腔里只存在一个共振模式。



图表 3.10 单模激光对微腔尺寸依赖特性 a.不同尺寸 CsPbI₃ 微球单模激光发射波长的变化; b.单模激光发射波长对微球尺寸依赖关系及 $\lambda \sim 715$ nm FDTD 理论模拟电场分布图

Figure 3.10 Size-dependent single-mode lasing from CsPbI₃ microspheres with D~920 nm: a.

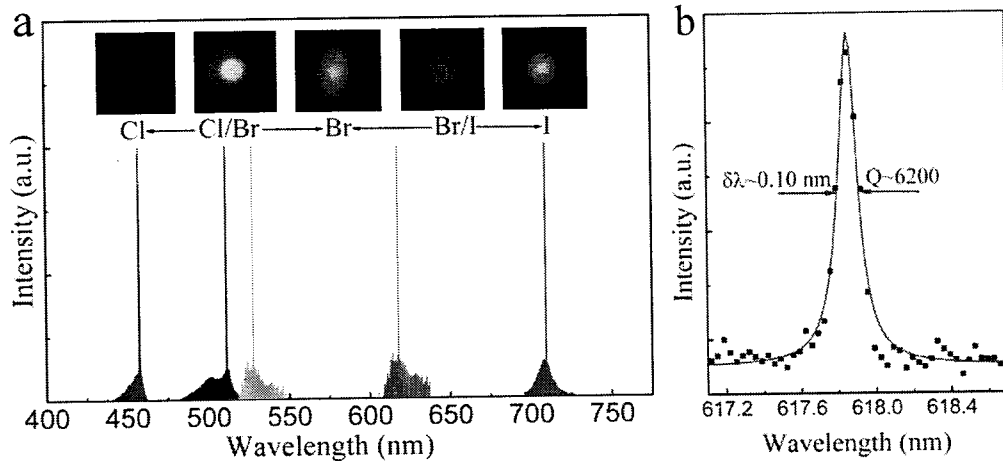
Single-mode lasing spectra of five typical CsPbI₃ microsphere s microsphere with different diameters; b. The resonant mode is extracted and plotted as function of the diameter of CsPbI₃ microsphere. Top inset: Simulated electric field distribution under a transverse magnetic resonant mode at 715 nm.



图表 3.11 $\lambda = 709, 711, 713, 718 \text{ nm}$ FDTD 理论模拟电场分布图

Figure 3.11 Simulated two-dimensional (2D) electric field intensity distribution of these four corresponding CsPbI₃ microspheres at $\lambda = 709 \text{ nm}$ (a), 711 nm (b), 713 nm (c), 718 nm (d).

如图 3.12a 所示, 77 K 下, 通过纳秒激光泵浦在 CsPbX₃ 钙钛矿球状微腔里实现了覆盖整个可见光区的高质量单模的可调谐输出。结合尺寸调节, 可以实现 425-715 nm 内高质量单模激光的连续、宽带可调谐输出。图 3.12a 高泵浦能量下拍摄的荧光照片可知, 光场很好地被局域在球状微腔表面。值得一提的是, 如图 3.12b 在 CsPb(Br/I)₃ 球状微腔里得到的单模激光输出, 其品质因子 ($Q \sim 6200$)、单色性 ($\delta\lambda \sim 0.10 \text{ nm}$) 高于 CsPbI₃ 球状微腔, 说明 CsPb(Br/I)₃ 材料性质可能比 CsPbI₃ 更优。



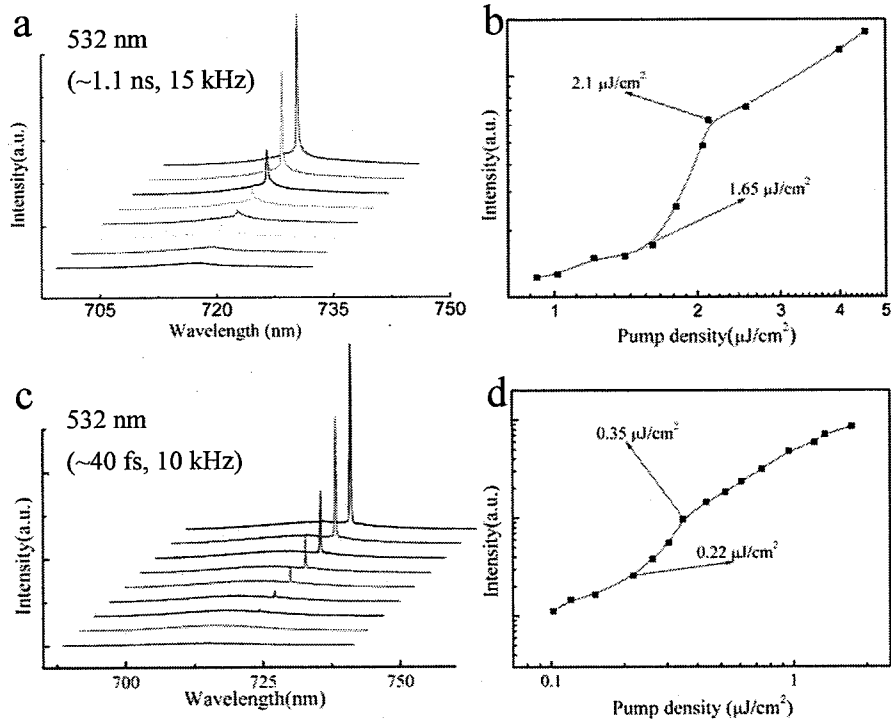
图表 3.12 低温下单模激光特性 a.77K, CsPbX₃ 微球内高质量单模激光宽带、可调谐输出; CsPb(Br/I)₃ 微球内单模激光洛伦兹拟合, 线宽 $\delta\lambda \sim 0.1 \text{ nm}$, 激光品质因子 $Q \sim 6200$

Figure 3.12 Multicolor single-mode microsphere lasers based on cesium lead halide perovskites with high quality factor: a. Lasing spectra and the corresponding emission images of single CsPbX₃ microsphere; b. Amplified spectrum for CsPbBr_aI_{3-a} microsphere. The experimental data (black dots) was well fitted by Lorentz curve, giving an ultrasmall linewidth $\sim 0.10 \text{ nm}$ and high quality factor $Q \sim 6200$.

3.2.7 泵浦源对钙钛矿球状微腔中高质量单模激光输出的影响

为了探究泵浦源脉冲时间对单模激光性能的影响, 77 K 下分别用 532 nm 的纳秒光及飞秒光激发单个 CsPbI₃ 钙钛矿小球 ($D \sim 920 \text{ nm}$), 变换泵浦能量得到如图 3.13 所示的荧光谱图。如图 3.13c、d 所示, CsPbI₃ 小球荧光发射强度与泵浦光能量关系均呈现理论的“S”形曲线, 得到纳秒光与飞秒光激发下单个 CsPbI₃ 钙钛矿小球的激光阈值分别为 1.65 及 $0.22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。因此, 飞秒光激发下激光的阈

值明显偏低,这与之前报道相一致,激光阈值随着泵浦源脉宽的减小而减小^[111]。此外,这里需要特别说明的是,激光阈值的相对大小与表示方式有关,参照激光阈值定义光子产生速率与光子损失速率相平衡的点,而能量密度表示撞击在样品表面的光子数也表示一个脉冲内产生的电子空穴对,因此选择能量密度来表示激光阈值是比较合理的^[111]。



图表 3.13 泵浦源脉宽对单模激光性能影响 a.532 nm 纳秒光泵浦下单个 CsPbI₃ 球状微腔的荧光光谱图; b.单个 CsPbI₃ 球状微腔发射强度对 532 nm 纳秒光泵浦能量的依赖关系图,拐点处即为阈值 $P_{Th} \sim 1.65 \mu J/cm^2$; c.532 nm 飞秒光泵浦下单个 CsPbI₃ 球状微腔的荧光光谱图; d.单个 CsPbI₃ 球状微腔发射强度对 532 nm 飞秒光泵浦能量的依赖关系图,拐点处即为阈值 $P_{Th} \sim 0.22 \mu J/cm^2$

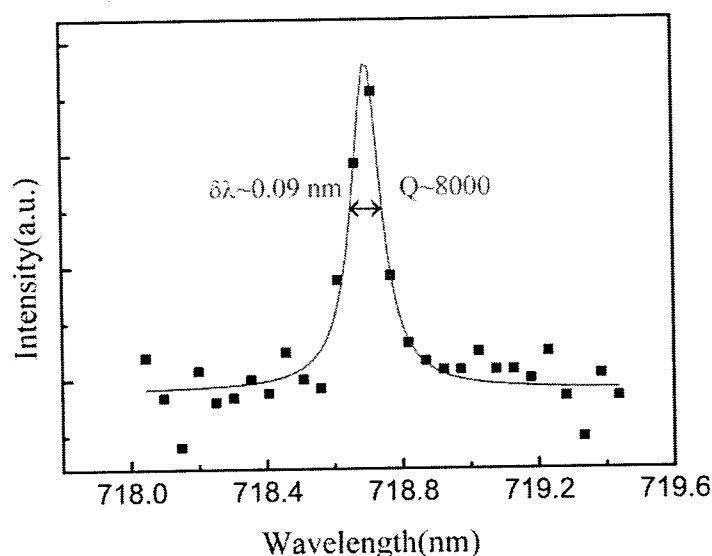
Figure 3.13 The influence of pulse duration on single-mode lasing performance: a. Power-dependent PL spectra of an individual CsPbI₃ microsphere excited by 532 nm laser (~1.1 ns, 15 kHz); b. Integrated emission intensity as a function of pump density showing the lasing threshold at $1.65 \mu J/cm^2$; c. Power-dependent PL spectra of an individual CsPbI₃ microsphere excited by 532 nm laser (~40 fs, 10 kHz); d. Integrated emission intensity as a function of pump density showing the lasing threshold at $0.22 \mu J/cm^2$.

激发态物质的密度,如电子空穴对、激子、载流子等可以表示为:

$$N = G(t)T_1(1 - \exp(-t_0/T_1)) \quad (3-3)$$

其中 $G(t)$ 表示受激物质在 t 时间产生的速率; t_0 表示泵浦源脉宽; T_1 表示激发态的寿命^[111]。在一个脉冲时间里,假定载流子寿命及其产生速率 $G(t) = G_0 = N_0/t_0$ 为

常数。一般来讲, 飞秒光泵浦下 CsPbX_3 微腔里输出激光的寿命通常都很短, 常常在 20-31 ps 之间, 因此, 激发态物质的衰减主要通过受激辐射过程进行^[112]。假定激发态物质寿命约 20~31 ps, 40 fs 飞秒光脉冲所产生的激发态物质密度是 1.1 ns 纳秒光的 136-55 倍, 进而导致飞秒光泵浦下激光阈值更小, 激光输出强度更高。这可能是由于不同脉冲光激发下其增益曲线不同, 进而造成了激发态物质密度的不一样^[101,111]。分析图 3.13 可知, 飞秒光激发下的阈值大约是纳秒光激发的 1/8, 与理论情况差别较大, 这能是由于纳秒光激发下情况比较复杂。对于纳秒泵浦源来说, CsPbI_3 微球是在其泵浦的过程中产生激光输出, 可能是前几十 ps 或者中间的几十 ps, 这意味着有一部分能量可能被浪费掉了^[99]; 而对于飞秒光而言, 则不存在上述问题。此外, 考虑到上述问题的存在及激光的寿命只有几十 ps, 纳秒激光泵浦的过程中, 在一个脉冲时间内可能产生多个激光输出^[113,114]。此外, 飞秒光泵浦下得到的单模激光品质因子 ($Q \sim 8000$) 及单色性 ($\delta\lambda \sim 0.09 \text{ nm}$) 更好, 如图 3.14 所示。



图表 3.14 532 nm 飞秒光泵浦下单个 CsPbI_3 球状微腔在 $P_{\text{Th}} \sim 0.22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时的荧光光谱图洛伦兹拟合得到其单模激光半峰宽 $\delta\lambda \sim 0.09 \text{ nm}$, 激光品质因子 $Q \sim 8000$

Figure 3.14 Lorentz fitting of a lasing oscillation mode at $P_{\text{Th}} \sim 0.22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ under femtosecond laser excitation. The linewidth of the lasing peak ($\delta\lambda$) is 0.09 nm, corresponding to a Q factor ~ 8000 .

3.3 总结

基于 CVD 制备的 $\sim 1 \mu\text{m}$ CsPbBr_3 微球, 在形状规则、表面光滑的单个 CsPbBr_3

($D \sim 780 \text{ nm}$) WGM 微腔实现了高品质 ($Q \sim 6100$)、窄线宽 ($\delta\lambda \sim 0.09 \text{ nm}$)、低阈值 ($P_{\text{th}} \sim 0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 的单模激光输出, 研究了单模激光输出强度随时间的变化关系, 并通过时间分辨荧光光谱研究了其动力学特性。理论结合实验分析了微腔尺寸、泵浦能量、泵浦源脉宽及测试温度对 CsPbX_3 球状腔单模激光输出性能的影响。基于 CsPbX_3 钙钛矿的能带调节优势, 首次实现了覆盖全可见光谱的高质量单模激光的连续可调谐输出, 为单模及多色纳米激光器的研究及其应用奠定了基础。

第4章 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光发射

4.1 引言

超高品质微纳激光在高分辨激光光谱、量子信息处理、相干探测等工程应用和基础研究方面有重大应用前景,但是,由于微腔品质、材料光学增益及自发辐射耦合效率等的限制,自然合成微腔里超高品质纳米激光的输出一直是一个难题,尤其是超高品质单模激光的实现^[3,42,115-120]。目前单模激光的获取主要依赖于多腔耦合的游标效应及微腔尺寸的减小。游标效应依赖于两个或多个微腔之间的特殊摆放,使其相互间产生耦合以产生单模激光,它严格依赖于双腔或多腔之间的相对位置及形状大小,因此其产生的单模激光相对不稳定。此外,游标效应的实现需要微观操作来实现,在操作的过程中腔体不免会收到污染或损害。由于微观操作本身操作复杂,加之游标效应对多腔之间位置摆放依赖度高,因此,这种方式相对复杂难实现,并且产生的单模激光不稳定。至于依靠减小微腔尺寸来实现单模激光的输出,如前所述,随着微腔尺寸的减小,微腔对光场的限制作用急剧减小造成光场损失增大,因此大多数小尺寸微腔无法实现单模激光输出。即便些许微腔在高阈值下实现了单模激光输出,受微腔品质影响其激光品质因子不高($Q\sim 500$)^[92]。基于上述原因,尽管已经花费了大量时间和精力研究单模激光,其进展依然比较缓慢。虽然获得了少量成果,单模激光品质因子依旧偏低($Q\sim 500-2700$),其他性能诸如阈值、稳定性等表现不佳,因此存在诸多问题亟待解决^[86,92,93,121,122]。之前工作中,基于形状规则、表面光滑的高质量 CsPbX_3 球状钙钛矿微腔实现了高品质单模激光($Q\sim 6100$)输出,其综合性能领先于同类微纳激光器,且其激光发射波长在整个可见光区可连续、可调谐输出^[123]。基于前面的工作,继续优化钙钛矿球状微腔的结构和质量,探索纳米激光的发射机理,希望通过调节实验条件进一步优化激光性能,获得超高品质、窄线宽单模激光输出。

上转换纳米激光提供了另一种实现微腔激光的途径,其利用虚能级吸收两个光子实现电子从基态到激发态的跃迁,其泵浦源为红外波长的脉冲激光器^[124,125]。与紫外泵浦源相比,样品对红外光的吸收相对较小,因此红外泵浦光能够实现对更深层次样品的激发,从而实现对表面辐射复合过程的压制^[50,51,126,127]。不过,双

光子上转换激光器的实现对微腔结构及增益介质要求严格,不仅需要合适的腔结构,而且增益介质要具有合适的双光子吸收截面。由于上述条件的缺乏,多数半导体纳米结构只是表现出自发辐射荧光或自发辐射放大现象一直未能实现受激辐射。因此,为了获得超高品质上转换单模激光输出,半导体纳米材料需要具备合适的双光子吸收截面、高增益特性、高荧光产率及规则纳米结构^[128-130]。钙钛矿材料在太阳能电池领域取得了巨大成功,这主要归功于其优异的光电性能,如高光学增益 ($480\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$),高荧光产率 (30%-70%),大载流子扩散长度 ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$) 及低缺陷密度 ($<10^{16}\text{ cm}^{-3}$)。基于钙钛矿优异的光电性质,研究者们获得了较高品质纳米激光的输出,不过大多数激光输出为多模结构。此外,更重要的是 CsPbBr_3 钙钛矿材料被发现具有非常大的双光子吸收截面 ($1.2\times 10^5\text{-}1.3\times 10^7\text{ GM}$)^[51,131]。因此,基于 CsPbBr_3 材料优异的双光子吸收特性及 CsPbBr_3 微球较完美的球状微腔结构,在 CsPbBr_3 球状钙钛矿微球中将有希望获得超高品质上转换单模激光输出。

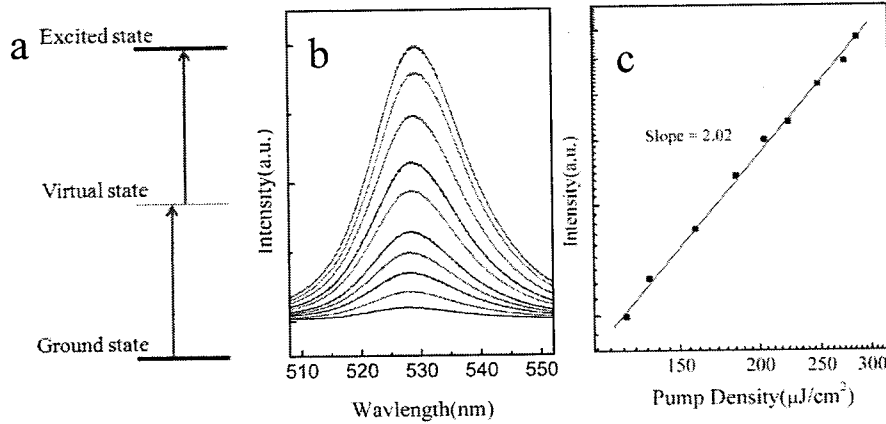
本章首先通过荧光实验验证了 CsPbBr_3 钙钛矿微球具有双光子荧光发射特性。基于 CsPbBr_3 材料的双光子荧光发射特性,利用 800 nm 红外飞秒光作为泵浦源,特定激发单个 CsPbBr_3 球状微腔获得了超高品质单模激光 ($Q\sim 1.5\times 10^5$) 输出。通过调节实验温度至 80 K ,进一步将单模激光单色性提高到 $\delta\lambda\sim 0.0177\text{ nm}$,对应激光品质因子提高到 $\sim 3\times 10^5$ 。通过变温实验发现了 CsPbBr_3 钙钛矿材料异常的降温激光发射波长红移现象。最后,通过角分辨光谱,证实了 CsPbBr_3 球状微腔的独特发射特性,在 $-30^\circ\text{-}30^\circ$ 均可以探测到性质一致的单模激光输出。

4.2 结果与讨论

4.2.1 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦荧光特性测试

要双光子上转换激光首先材料要具备大的双光子吸收截面,并具备有效腔结构及高光学增益。双光子上转换激光的实现基于双光子吸收过程,如图 4.1a 所示为双光子吸收示意图,材料通过虚能级同时吸收两个红外波长光子完成能级跃迁,然后通过辐射复合产生发光。因此,可通过红外光泵浦钙钛矿纳米材料来测试其是否双光子荧光现象,进而初步判断其是否具有足够大的双光子吸收,判定

其是否具有实现双光子泵浦激光的潜力。另外据报道, CsPbBr₃ 量子点及纳米线均具有大的双光子吸收系数。基于显微拉曼共聚焦系统, 选定单个 CsPbBr₃ 微球, 使用 800 nm 飞秒光激发样品, 在 Camera 中可看到有绿色荧光发射, 验证了 CsPbBr₃ 微球的双光子泵浦荧光发射特性。此外, 室温下在 CsPbCl₃ 及 CsPbI₃ 微球中均未观察到明显的双光子泵浦荧光发射现象。



图表 4.1 双光子荧光测试 a.双光子吸收示意图; b.不同能量 800 nm 飞秒光泵浦下单个 CsPbBr₃ 微球荧光谱图; c.单个 CsPbBr₃ 微球荧光发射强度对 800 nm 飞秒光泵浦能量的依赖关系 log-log 图

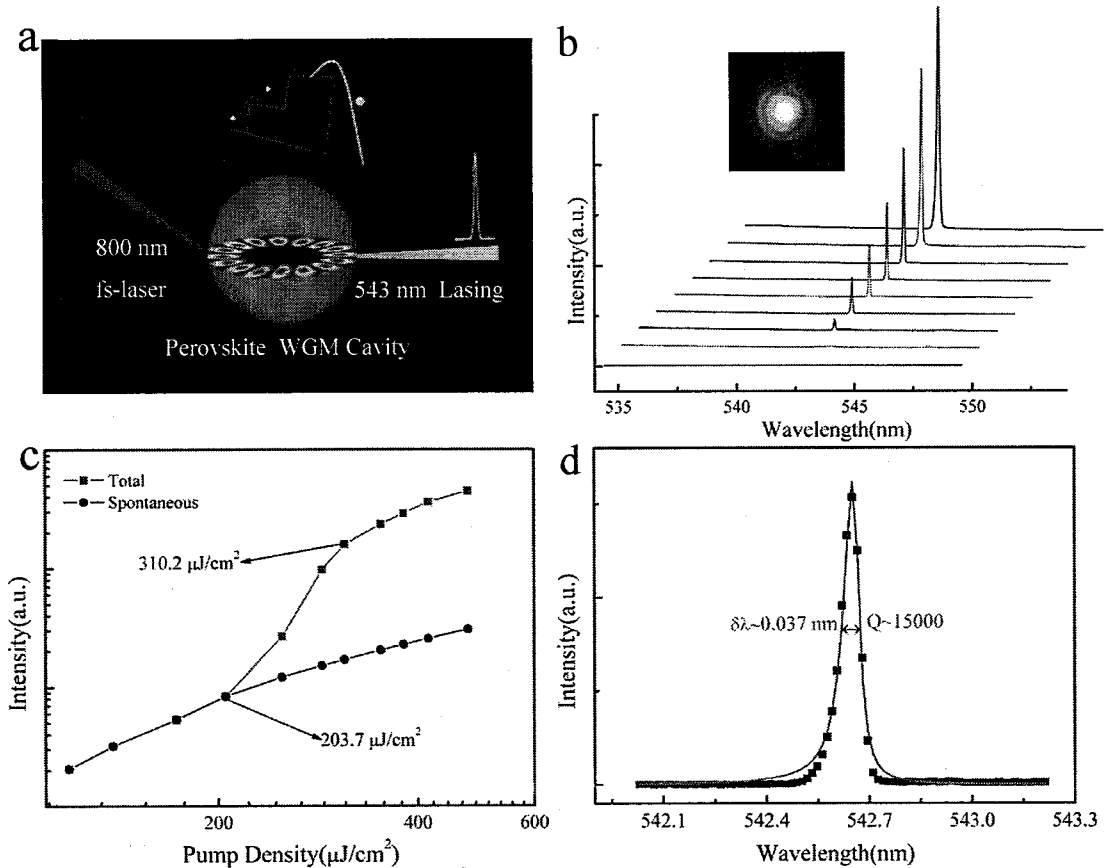
Figure 4.1 Two-photon photoluminescence characterizations: a. Mechanis of two-photon absorption; b. PL spectra for CsPbBr₃ microsphere excited by 800 nm fs-laser with pump density 100-290 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$; c. PL output intensities plotted as a function of the excitation power of 800 nm femtosecond laser.

如图 4.1b 所示为不同能量 800 nm 飞秒光泵浦下单个 CsPbBr₃ 微腔的荧光谱图, 其泵浦能量范围为 0.1-0.3 mJ/cm^2 。将 800 nm 飞秒光泵浦能量和单个 CsPbBr₃ 微腔荧光发射强度分别取 log 作图, 得到如图 4.1c 所示数据。对图 4.1c 数据进行线性拟合, 得到斜率~2.02 的直线, 表明其样品泵浦能量与荧光发射强度存在平方依赖关系, 证实了 CsPbBr₃ 微球腔发生了双光子吸收, 表明 CsPbBr₃ 微球腔内具有实现双光子泵浦单模激光输出的可能性^[47,97,132]。此外, 随着激发能量改变荧光峰的位置有些许变化, 这可能是由于随着激发能量增大深层次不同特性的样品区域被激发所致。

4.2.2 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光表征

如图 4.2a 所示, 800 nm 飞秒激光 (频率: 10 kHz, 脉宽: ~40 fs) 通过 50X 光学显微镜聚焦在单个表面光滑、形状规则的~1 μm CsPbBr₃ 钙钛矿小球上, 调

整激光光斑覆盖在整个样品上,使其被均匀激发。激发光覆盖在钙钛矿小球上, CsPbBr₃ 微球通过虚能级同时吸收 2 个 800 nm 的光子完成从基态到激发态的跃迁,然后通过辐射复合发光,发出光的大部分被 CsPbBr₃ 小球限制在球形腔内,光传播路线示意图如图所示。当泵浦能量足够时,增益介质产生粒子数反转,从 CsPbBr₃ 球性腔内能够观察到~543 nm 超高品质单模激光输出。如图 4.2b 所示为不同 800 nm 飞秒光泵浦能量下记录的荧光光谱图,低激发能量 $P < P_{Th} \sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,~530 nm 处可以观察到宽的荧光发射峰,这来源于自发辐射过程;激发能量 $P = P_{Th} \sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时能观察到~542.6 nm 尖锐小峰突然出现,其半峰宽极窄 $\delta\lambda < 0.05 \text{ nm}$,并随着泵浦光增大极速增强。实验过程中,在 CsPbBr₃ 发光范围内只观察到一个激光峰的出现,这表示着超高品质单模激光的产生。随着泵浦光能量增大,观察到单模激光发射峰有些微蓝移(~0.09 nm)和展宽(0.037-0.08 nm),这主要是高激发能量下载流子注入浓度增大及热光学效应的影响^[98,99,134]。此外,热光学效应会影响实际激光品质因子 Q 的探测。



图表 4.2 双光子泵浦单模激光表征。a.单个 CsPbBr₃ 球状微腔测试示意图; b.不同泵浦能量下单个 CsPbBr₃ 球状微腔的荧光光谱图; c. 单个 CsPbBr₃ 球状微腔发射强度对 800 nm 飞秒光泵浦能量的依赖关系图,拐点处即为阈值 $P_{Th} \sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$; d. $P_{Th} \sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时荧

光光谱图洛伦兹拟合, 得到其单模激光半峰宽 $\delta\lambda \sim 0.037$ nm, 激光品质因子 $Q \sim 1.5 \times 10^4$

Figure 4.2 Ultra-high Q up-converted single-mode lasing from an individual CsPbBr₃ microsphere: a. Schematic of an individual CsPbBr₃ microsphere pumped by 800 nm laser excitation (~ 40 fs, 10 kHz); b. Excitation power-dependent lasing spectra from single CsPbBr₃ microsphere. Top inset: Far-field PL image of CsPbBr₃ microsphere above the lasing threshold; c. Integrated emission intensity as a function of pump density showing the lasing threshold at ~ 203.7 $\mu\text{J cm}^{-2}$; d. Lorentz fitting of a lasing oscillation mode at 542.6 nm, giving an ultrasmall linewidth of ~ 0.037 nm, corresponding to an ultra-high Q factor $\sim 1.5 \times 10^4$.

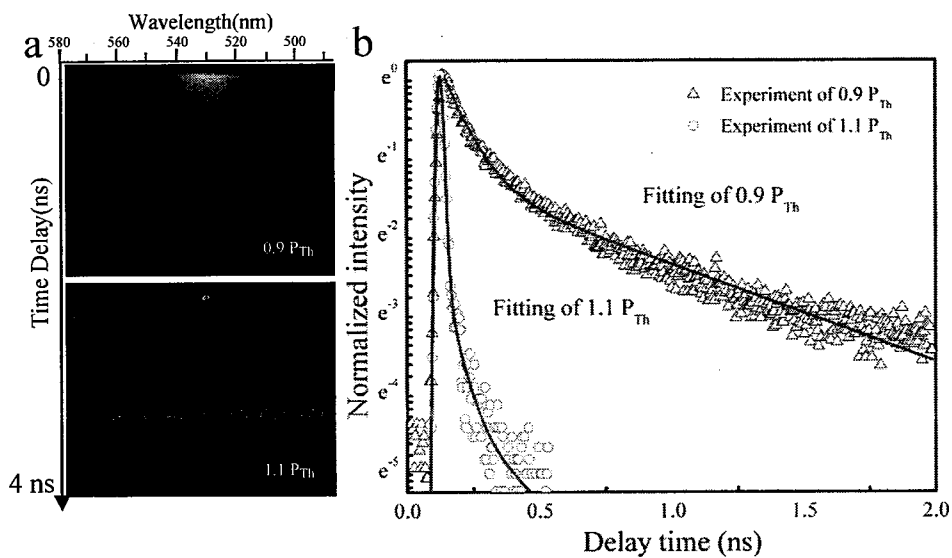
CsPbBr₃ 球状微腔内的光发射强度与 800 nm 飞秒光泵浦能量关系如图 4.2c 所示, 图中数据与理论“S”形曲线相拟合, 证实 CsPbBr₃ 钙钛矿微腔中受激辐射的产生。“S”形曲线分别对应理论上的三个阶段: 自发辐射, 放大自发辐射和受激辐射, 当泵浦能量光小于 203.7 $\mu\text{J/cm}^2$ 时, 小球的发光主要由自发辐射主导; 泵浦能量达到 203.7 $\mu\text{J/cm}^2$ 时, 其发光由放大自发辐射主导; 泵浦能量达到 310.2 $\mu\text{J/cm}^2$ 时, 小球的发光由放大自发辐射转向受激辐射阶段。因此, CsPbBr₃ 钙钛矿小球的双光子激光阈值可以定义为 203.7 $\mu\text{J/cm}^2$, 与一般半导体微腔相比低了一个数量级。此外, 基于自发辐射阶段及激射阶段曲线的斜率可得自发辐射耦合因子 $\beta \sim 0.84$, 其数值高于大多数半导体微腔的 β 值预示着激光单色性也会比较高^[3,120]。如图 4.2d 放大 $P_{\text{Th}} \sim 203.7$ $\mu\text{J/cm}^2$ 时测得的荧光谱图, 实验数据经洛伦兹拟合后得到单模激光的半峰宽 (FWHM) 仅为 $\delta\lambda \sim 0.037$ nm, 其单色性远高于同类微纳激光器。根据激光品质因子计算公式 $Q = \lambda / \delta\lambda$ 得其激光品质因子 $Q \sim 15000$, 较之前单光子泵浦激光品质因子提高了 3 倍。截止目前为止, 这是在自然合成的微腔中获得最高品质单模激光输出, 尤其是在如此小的微腔中获得这么窄的单模激光输出。根据 Schawlow-Townes 方程, 激光的本征线宽 $\delta\lambda$ (也即激光的品质因子 Q) 主要受制于微腔品质因子 Q , 增益介质的增益特性以及激光的自发辐射耦合效率 β ^[3,120]。通常来说, 在类似 ~ 1 μm 微腔中光损失会很大, 并且由于尺寸较小光学增益也急剧减少, 因此很难实现激光输出, 更不要说实现超高品质单模激光输出。不过, 由于球状腔理论上是最好的 WGM 腔, 基于 WGM 微腔的全内反射特性其激光输出一般品质高、线宽窄。单个 WGM 微腔的品质因子主要由 4 个因素决定:

$$Q^{-1} = Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{s.s}}^{-1} + Q_{\text{cont}}^{-1} + Q_{\text{mat}}^{-1} \quad (4-1)$$

其中 Q_{rad}^{-1} 代表辐射损失, 与微腔边界曲率半径有关; $Q_{\text{s.s}}^{-1}$ 代表散射损失, 主要是由表面粗糙度引起; Q_{cont}^{-1} 主要是微腔表面污染物造成; Q_{mat}^{-1} 是由材料本身的

自吸收引起的损失^[15-17]。因此, WGM 微腔的品质因子主要受表面粗糙度及微腔本身形貌的影响。从相应的 SEM 和 TEM 表征可知 CVD 制备的 CsPbBr₃ 球状样品都具有光滑的表面和规则的球状结构, 其良好的形貌为全内反射提供了几乎完美的平台, 降低了微腔本身的光学损失和散射损失^[15,17,135]。此外, 球状微腔与多边形微腔相比, 如截面为三边形、四边形、六边形等 WGM 微腔, 边角处光学损失很少, 进一步降低了光学损失。相比其他微腔, 球状微腔与基底只有点接触, 接触面很小, 因此第三项 Q_{cont}^{-1} 损失这里可以忽略^[109]。微腔限制光主要依靠材料和空气界面的折射率差, 而基底的折射率通常是大于空气的, 如云母 $n \sim 1.58$, 因此与基底过多的接触亦会减弱微腔对光的限制作用, 降低激光模式的品质因子。至于第四项材料自吸收引起的损失, 这在钙钛矿材料中确实存在, 不过根据已报道吸收谱, 我们发现 540 nm 处材料本身的自吸收是比较小的^[136,137]。因此, 高品质 CsPbBr₃ 球状腔的形成主要归功于其光滑表面和规则球状结构。此外, 据报道阈值附近 CsPbBr₃ 纳米材料的净增益可以达到 450 cm^{-1} , 现有半导体材料中其光学增益居于前列^[49]。基于以上分析, 超高品质单模激光的产生主要归因于球状微腔光滑的表面、规则的球状结构、钙钛矿材料的高增益特性以及高自发辐射耦合效率 β (~ 0.84)。另外, 一般来说, 高品质、高耦合效率激光的激射阈值也是相对较低的 ($203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)。

4.2.3 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦单模激光寿命



图表 4.3 双光子泵浦单模激光寿命表征 a. $P=0.9$ 及 $1.2 P_{\text{Th}}$ 时采集到单个 CsPbBr₃ 微球的条纹相机图像; b. $P=0.9$ 及 $1.2 P_{\text{Th}}$ 时寿命的拟合曲线

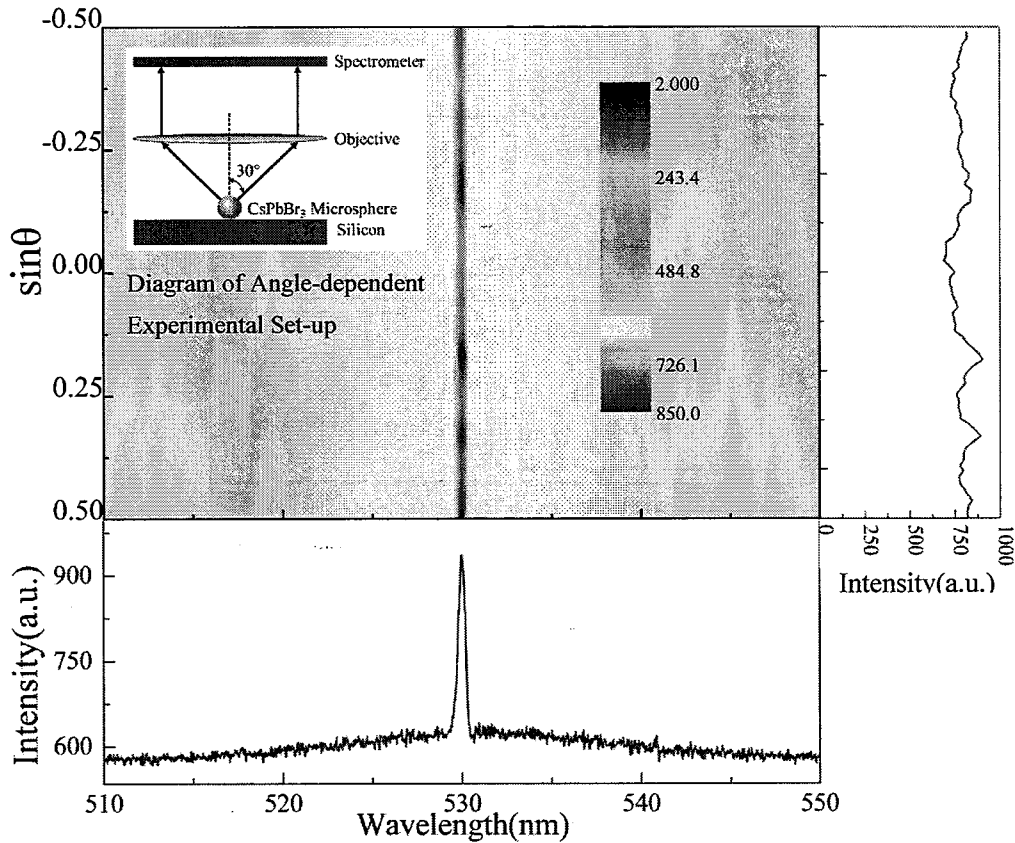
Figure 4.3 Time-resolved laser dynamic investigation of single CsPbBr₃ microsphere: a. The streak camera image of an isolated CsPbBr₃ microsphere at the pump power density of 0.9 P_{Th} (upper inset) and 1.1 P_{Th} (bottom inset); b. Typical PL decay curves obtained at two different pump power densities (0.9 P_{Th}, 1.1 P_{Th}).

对于微腔激光寿命的表征,可以更深入地了解激光产生及衰减的动力学过程。在 800 nm 的飞秒光激发下,使用配备条纹相机的时间分辨光谱对 CsPbBr₃ 球状微腔中上转换单模激光的寿命进行表征。如图 4.3a,分别为在激光能量 0.9 和 1.1 P_{Th} 时,条纹相机上采集到的图像。在激光能量 $P=0.9 P_{Th}$ 时,图中可以清楚地观察到一个比较宽的荧光发射带,这是典型自发辐射的衰减过程,其衰减时间比较长可达到几百 ps 到 1 ns。当激光能量增大 $P=1.1 P_{Th}$ 时,图 4.3b 可以观察到发射带突然变得一个很小的点,相应的衰减时间也急剧缩小到几个 ps,这预示着 CsPbBr₃ 球状微腔中单模激光的产生。激光能量 $P=0.9 P_{Th}$ 时,荧光衰减过程可以使用双指数拟合,其快衰减和慢衰减 (92.8 ps, 78.2%; 813.0 ps, 21.8%) 分别对应表面态和体复合过程^[46]。激发能量增大到 $P=1.1 P_{Th}$ 时,出现了一个新衰减路径,其衰减过程需要使用三指数拟合。根据以上分析结果,新出现的衰减过程 (6.8 ps, 97.45%) 应属于受激辐射,值得注意的是,其衰减占比为 97.45%,远远大于其他两个过程的衰减占比 (49.6 ps, 2.21%; 313.8 ps, 0.34%),这表面在阈值之上受激辐射主动了小球的整个发光行为。一般来讲,随着激发功率的增大,非辐射复合过程的出现会加快激子的衰减速率,如俄歇复合过程。但是呢,CsPbBr₃ 球状微腔中上转换单模激光的衰减时间只有 6.8 ps,因此,在这个过程中非辐射复合损失的载流子数是非常少的。除此之外,自发辐射的耦合效率 β 也可以用 $\beta=R_L/R_T$ 来估算,其中 R_L 代表自发辐射耦合到激光模式的速率,而 R_T 代表总的自发辐射速率^[138,139]。因此,由 $P=1.1 P_{Th}$ 时探测到的激光寿命相关数据可估算得 $\beta\sim 0.86$,这与通过荧光发射强度对泵浦功率依赖图所得的数据 ~ 0.84 相吻合。

4.2.4 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦单模激光出射方向性

为进一步研究 CsPbBr₃ 球状微腔的特性,角分辨荧光光谱被用来探测 CsPbBr₃ 球状微腔在各个角度上的单模激光发射特性。前已述及,角分辨荧光光谱有 2 种测量方式,本文主要是基于傅立叶面成像法,实现各个角度激射发射谱的测量,一次性收集 CsPbBr₃ 球状微腔在 -30° - 30° 的发射性质^[26,140]。如图 4.4 所

示,纵轴表示的是相对于 CsPbBr₃ 球状微腔单模激光的出射角度,横轴表示的是单模激光的发射波长。从图 4.4 可知,在 -30° 到 30° 各个出射角度上均能探测到 CsPbBr₃ 球形钙钛矿微腔的高品质单模激光出射,单模激光的发射波长、半峰宽、出射强度等只有些许波动,证实了球状微腔不同于其他 WGM 及 FP 微腔的独特角发射特性。由 4.4 右上图及下图可知,在 CsPbBr₃ 球形钙钛矿微腔出射的各个方向上均探测到 ~ 530 nm 处的双光子泵浦单模激光,并且其激光出射强度波动较小。通过自主搭建的角分辨荧光光谱证实了球状微腔在各个角度上的独特激光发射特性,其各向同性主要归功于 CsPbBr₃ 微腔规则的球状结构和光滑的表面。



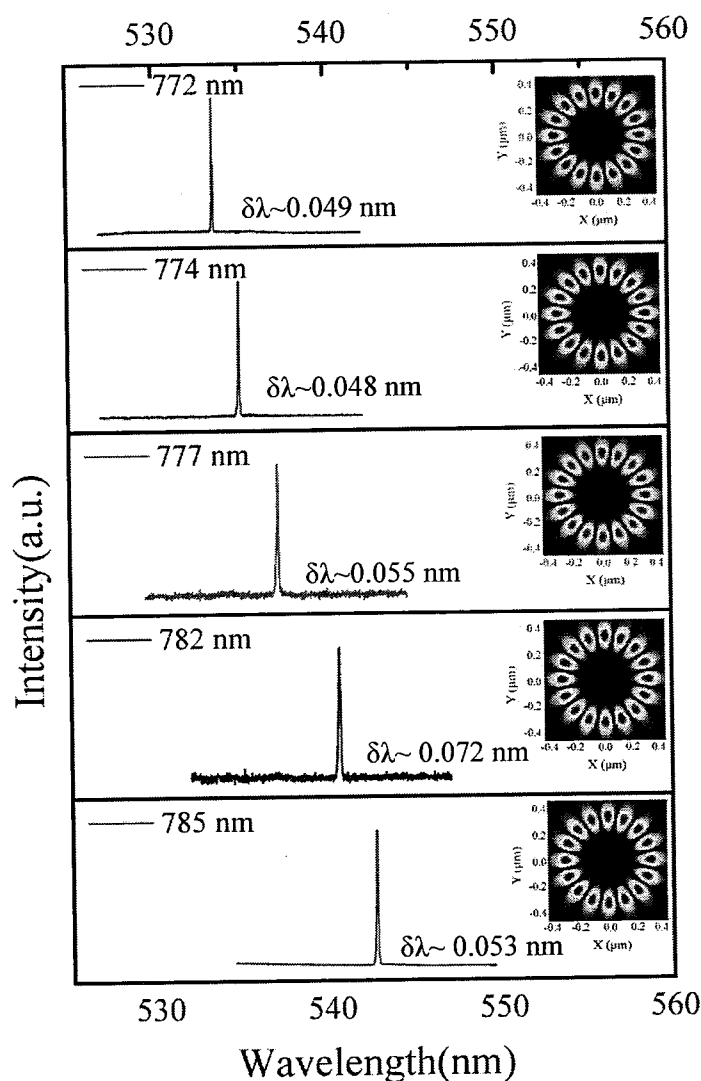
图表 4.4 单个 CsPbBr₃ 微球不同出射角度得到的荧光光谱图

Figure 4.4 Angle-resolved photoluminescence of CsPbBr₃ perovskite microspheres showing up-converted single-mode lasing with similar linewidth at 530 nm with $\sin\theta$ changing from -0.50 to 0.50 (Angle θ corresponding to -30° - 30°).

4.2.5 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦单模激光调谐特性

微腔将光场限制在其中形成驻波,微腔尺寸不同会改变光传播路径造成光程长变化。因此,不同尺寸微腔内,形成的驻波有所不同,进而导致激光出射模式及发射波长的变化。因此,理论上可通过调节 CsPbBr₃ 球形钙钛矿微腔尺寸来实

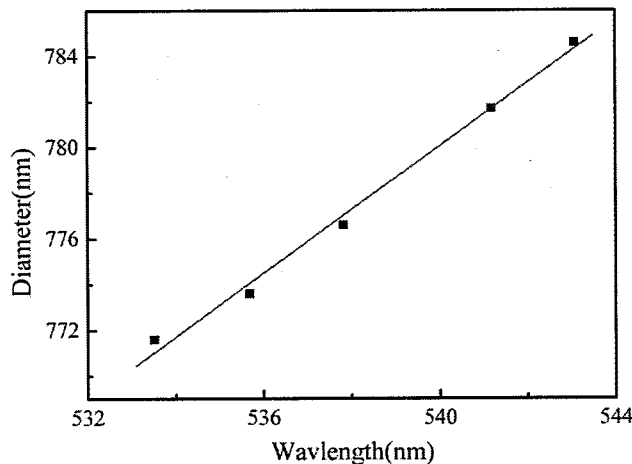
现双光子泵浦超高品质单模激光的小范围调谐。如图 4.5 所示为 5 个不同 CsPbBr₃ 球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光的激射光谱图，其中 CsPbBr₃ 球形钙钛矿微腔直径 $D \sim 780$ nm。从图 4.5 中可以观察到随着球状腔直径 D 不断增大，双光子泵浦单模激光的发射波长随之持续红移（533-543 nm）。更重要的是，尽管微腔的尺寸及单模激射发射波长都有所改变，CsPbBr₃ 球形腔中双光子泵浦单模激光的激光品质因子及单色性一直保持地很好。双光子泵浦单模激光的半峰宽 $\delta\lambda$ 始终维持在 ~ 0.05 nm，相应的激光品质因子 $Q > 10^5$ ，证明了 CsPbBr₃ 球形腔内超高品质双光子泵浦单模激光输出的普遍性，也反映了 CVD 制备 CsPbBr₃ 球形样品的高品质特性。



图表 4.5 不同尺寸 CsPbBr₃ 微球单模激光发射波长的变化及 FDTD 理论模拟电场分布图
Figure 4.5 Up-converted single-mode lasing characterization and theoretical simulation of five typical CsPbBr₃ microspheres with their diameters around 780 nm. Especially, most of all linewidth of up-converted single mode lasing is around 0.05 nm, corresponding to an ultra-high Q

factor $>10^4$.

如图 4.6 所示, 类似单光子泵浦单模激光, 双光子泵浦单模激光发射波长亦存在线性关系, 与理论预期相一致。如 4.5 右图所示, 时域有限差分法 (FDTD, Finite-Difference Time-Domain) 模拟了不同发射波长下双光子泵浦超高品质单模激光在球形腔中的理论电场分布图, 光场被很好地局域在球状微腔的表面, CsPbBr₃ 微球作为 WGM 微腔对其光场进行了调制。



图表 4.6 CsPbBr₃ 微球单模激光发射波长对尺寸的依赖关系

Figure 4.6 The lasing peak plotted as function of the diameter of CsPbBr₃ microsphere.

4.2.6 钙钛矿球状微腔内双光子泵浦超高品质单模激光低温性能

如前所述, 室温热光学效应会影响对单模激光真实品质因子 Q 的探测, 因此将实验温度降低到 80 K, 再次表征 CsPbBr₃ 球状微腔中双光子泵浦单模激光的性能。如图 4.7a 所示, 低泵浦能量下, CsPbBr₃ 发光由自发辐射主导, 呈现宽的荧光发射峰; 随着泵浦能量增加到 $P=P_{Th} \sim 23.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 荧光发射光谱图从宽的发射包络突然变成了尖锐的发射峰, 并随泵浦能量增加而迅速增强, 及至完全压制自发辐射荧光背景。与常温下测试相比, 双光子泵浦单模激光的蓝移 ($\sim 0.03 \text{ nm}$) 和展宽 ($0.0177\text{--}0.038 \text{ nm}$) 都得到了有效减少, 这主要归功于低温下热光学效应的减少^[134]。此外值得注意的是, 80 K 下的双光子泵浦单模激光阈值 $\sim 23.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 与常温下相比 $\sim 203.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 降低了一个数量级。如图 4.7b 所示, 对 80 K 下 $P=P_{Th} \sim 23.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时荧光光谱图数据进行洛伦兹拟合得其半峰宽 $\delta\lambda$ 仅为 $\sim 0.0177 \text{ nm}$ (接近 Horiba 光谱仪的极限分辨率 $\sim 0.0166 \text{ nm}$), 其相应的激光品质因子为 $Q \sim 3 \times 10^5$, 相较于常温下激光品质因子得到有效提高。目前, 这是在同类微纳激

光器中得到的性能最好的单模激光。

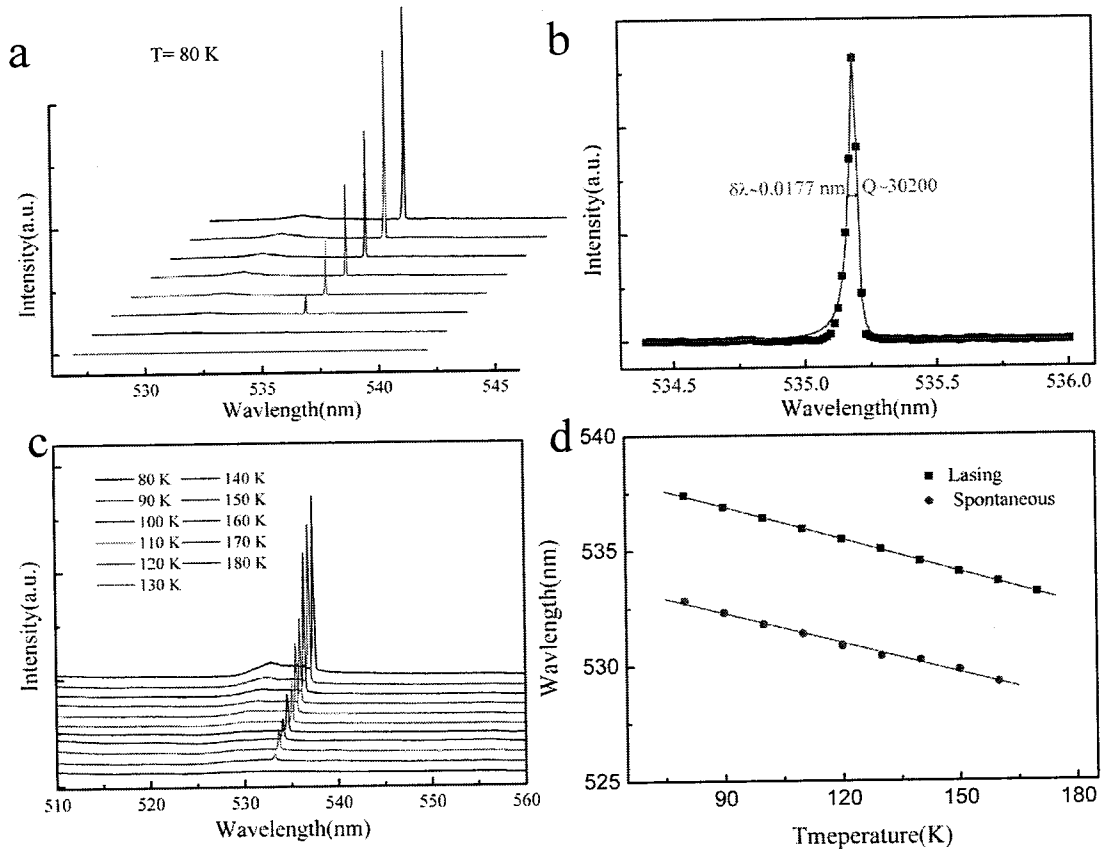


图 4.7 低温下双光子泵浦单模激光性能 a.80 K 下, 对于不同泵浦能量的单个 CsPbBr₃ 球状微腔荧光光谱图; b. $P_{Th} \sim 23.2 \mu J/cm^2$ 时荧光光谱图洛伦兹拟合, 得到其单模激光半峰宽 $\delta\lambda \sim 0.0177$ nm, 激光品质因子 $Q \sim 3 \times 10^4$; c. $P \sim 64.2 \mu J/cm^2$ 时不同温度下得到的荧光光谱图; d.单模激光发射波长及荧光峰对温度的依赖关系

Figure 4.7 PL of one single CsPbBr₃ microsphere at low temperature: a. Excitation-power-dependent PL spectra of single CsPbBr₃ microsphere measured at 80 K; b. Lorentz fitting of a lasing mode giving an ultrasmall linewidth of ~ 0.0177 nm, corresponding to an ultra-high Q factor $\sim 3 \times 10^4$; c. Temperature-dependent PL spectra in the range of 80-180 K under a fixed excitation of $64.2 \mu J/cm^2$; d. The peak position of lasing and spontaneous emission plotted as function of the experimental temperature.

为了研究双光子泵浦单模激光发射行为与温度之间的依赖关系, 固定 800 nm 飞秒光的泵浦能量 $P = 64.2 \mu J/cm^2$, 记录不同温度下单模激光的发射光谱, 如图 4.7c 所示。从图 4.7c 中可知, 随着温度增加 (80-180 K), 双光子泵浦单模激光的发射强度逐渐减弱, 及至 180 K 激射现象完全消失。此外, 比较奇怪的是, 随着测试温度的降低, 单模激光发射峰呈现红移现象, 即随着温度降低其带隙减小。以测试温度为横坐标, 单模激光与荧光峰的位置为纵坐标作图 4.7d。由图 4.7d 可

知,随着测试温度的降低,单模激光发射峰和荧光峰均呈现红移,对两组数据线性拟合得到了负的斜率系数,即意味着随着温度增加其带隙增大。理论上,半导体的带隙与温度的关系可以表示为:

$$E_g = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (4-2)$$

其中 E_g 代表半导体的带隙; E_0 代表半导体在 0 K 时的带隙; α 和 β 分别代表与材料特性相关的常数^[141]。一般认为,温度改变导致晶格体积或电子-晶格作用产生变化,从而引起价带和导带移动,导致了半导体带隙的变化。一般来讲,常规半导体带隙都是随着温度增加而减小,而在无机钙钛矿 CsPbBr_3 材料中随着温度增加,其激光和荧光峰位置蓝移,也即温度增加带隙随之增大,这是比较异常的现象。不过这种现状在铅的化合物中比较常见,在铅基钙钛矿中也能观察到上述现象,具体的机理还有待进一步的研究。

4.3 总结

本章基于 CsPbBr_3 钙钛矿微球优异的双光子吸收特性,在单个形状规则、表面光滑的 CsPbBr_3 球状微腔获得了双光子泵浦超高品质单模激光 ($Q \sim 1.5 \times 10^5$) 输出,单模激光半峰宽 $\delta\lambda$ 仅为 ~ 0.037 nm,激光阈值为 ~ 203.7 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。通过调节实验温度至 80 K,将单模激光单色性提高到 $\delta\lambda \sim 0.0177$ nm,激光品质因子提高到 $\sim 3 \times 10^5$ 是同类微纳激光器中报道的最高值。通过角分辨光谱证实了 CsPbBr_3 球状微腔的独特发射特性,在 -30° - 30° 均可以探测到性质一致的单模激光输出。最后通过变温实验发现了 CsPbBr_3 材料异常的降温红移现象。

第5章 总结与展望

5.1 总结

钙钛矿材料具有优异的光电特性。例如高光学增益 ($480\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), 高荧光产率 (30%-70%), 大载流子扩散长度 ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$) 等特性使其在 LED、低阈值激光器、太阳能电池等领域具有巨大应用前景。本论文主要贡献如下:

1) 创新制备了形状规则、表面光滑的球状钙钛矿微腔。基于现有设备自主搭建了真空 CVD 系统, 并以此为基础研究了反应温度、基片位置、反应时间、蒸发源比例及载气速率对制备样品形貌及尺寸的影响。通过 CVD 可控制备了 $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 的球状钙钛矿纳米结构, 改变反应温度或生长位置可制得 $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的球状钙钛矿纳米结构。扫描电镜及透射电镜表征样品发现其形状规则、表面光滑、晶体结晶质量好, 可以作为理想的球状 WGM 微腔使用。

2) 基于 CVD 制备的钙钛矿球状微腔, 首次实现了覆盖可见光区的高质量单模激光连续、可调谐输出。基于飞秒激光和显微荧光光谱特定研究了单个 CsPbBr_3 球状结构的荧光发射性质, 在 CsPbBr_3 球状微腔里实现了高质量单模激光输出, 其激光性能包括阈值 $P_{\text{Th}} \sim 420\text{ nJ/cm}^2$ 、线宽 $\delta\lambda \sim 0.09\text{ nm}$ 、品质因子 $Q \sim 6100$ 优于同类微纳激光器。探究了 CsPbBr_3 球状微腔内单模激光发射波长及共振模式数与微腔尺寸的关系, 通过改变球状微腔尺寸, 实现 $533.8\text{-}545.2\text{ nm}$ 小范围内单模激光调谐输出及多模激光输出, 实验结果与 FDTD 理论模拟相符合。通过改变泵浦源脉宽研究了其对激光性能的影响, 发现飞秒激光泵浦下激光阈值相对更低, 单模激光单色性及品质因子更高。最后通过调控 CsPbX_3 微球配比改变其发射波长, 首次实现了覆盖全可见光谱高品质单模激光的可控输出。

3) 基于钙钛矿优异的双光子吸收特性, 在 CsPbBr_3 球状微腔里实现了超高品质上转换单模激光输出。通过荧光实验验证了 CsPbBr_3 钙钛矿微球具有双光子荧光发射特性, 基于其有优异的双光子吸收双光子特性, 利用 800 nm 红外飞秒光作为泵浦源, 特定激发单个 CsPbBr_3 球状微腔获得了超高品质单模激光 ($Q \sim 1.5 \times 10^5$) 输出。调节 CsPbBr_3 球状微腔尺寸, 可实现 $533\text{-}543\text{ nm}$ 小范围内超高品质双光子泵浦单模激光的可调谐输出, 其单色性 ($\delta\lambda \sim 0.05\text{ nm}$) 及激光品

质因子保持良好 ($Q>10^4$)。通过调节实验温度,进一步将单模激光单色性提高到 $\delta\lambda\sim 0.0177\text{ nm}$, 对应激光品质因子提高到 $Q\sim 3\times 10^5$ 。通过变温实验发现了 CsPbBr_3 钙钛矿材料异常的降温激光发射波长红移现象。最后,通过角分辨光谱,证实了 CsPbBr_3 球状微腔的独特发射特性,在 $-30^\circ\sim 30^\circ$ 均可以探测到性质一致的单模激光输出。

5.2 展望

光学微腔作为波长量级的光学谐振腔,可实现对腔内自发辐射和受激辐射的调控,在基础物理研究及工程应用方面具有广泛的应用。此前报道的 ZnO 、 GaN 和 GaAs 等微腔激光材料输出激光模式绝大多数呈现多模且激光模式品质因子比较低 ($Q\sim 650\sim 3600$)。钙钛矿材料优异的特性,包括高吸收系数、高增益、高荧光产率等特性,尤其 CsPbBr_3 纳米材料的净增益达到 450 cm^{-1} , 使其在微纳激光领域具有巨大的应用潜力。本文基于钙钛矿纳米材料优异的光增益特性、通过创新设计及制备新型球状钙钛矿微腔实现了高质量单光子泵浦单模激光的宽带、可调谐输出,并通过双光子泵浦进一步提高了单模激光的品质因子及单色性。基于本文工作,后续工作如下:研究球形结构的形成机理,扩展球形微腔体系;研究发展可能具备更优异性质的新元素钙钛矿体系及形貌结构;钙钛矿微腔电泵浦激光的实现,基于钙钛矿优异的光电特性,我们认为电泵浦激射是非常有希望实现的,并且电泵浦微纳激光的实现无论对基础研究还是实际应都尤为重要。电泵浦工作可按如下执行:

1. 查阅相关电泵浦激光原理,设计合理的结构,包括寻找合适的电极材料及能与钙钛矿形成 pn 结的材料
2. 通过刻蚀制备微电极结构,并沉积能与钙钛矿形成 pn 结的材料
3. 将钙钛矿纳米结构转移过去,测试其电发光性质

主要研究内容:研究电泵浦下钙钛矿材料的发光性质,尤其是激射特性。研究电泵浦下影响激射的因素包括电流大小、pn 材料类型、钙钛矿微腔尺寸、电极材料等等。