



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

硕士学位论文

全无机钙钛矿 CsPbBr_3 微米块/棒生长及微腔光学特性研究

作者姓名: 韩琦

指导教师: 王中阳 研究员

中国科学院上海高等研究院

学位类别: 工学硕士

学科专业: 微电子学与固体电子学

培养单位: 中国科学院上海高等研究院

2019 年 11 月

The Research for Synthesis and Microcavity Optical Property of
All-inorganic Perovskite CsPbBr₃ Microcuboid/rod

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 Microelectronics and Solid-state Electronics

By

Han Qi

Supervisor: Professor Wang Zhongyang

Shanghai Advanced Research Institute

Chinese Academy of Sciences

November 2019

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所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： 韩琦
日期： 2019. 11. 07.

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： 韩琦
日期： 2019. 11. 07.

导师签名： 王中阳
日期： 2019. 11. 07.

摘 要

全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料因其优异的性能, 是当下凝聚态物理、光电子学、材料科学等领域研究的重点之一。近年来, 该体系中光与物质的相互作用吸引了研究学者的广泛关注。其中, 在室温下具有较大的振子强度、激子束缚能, 和极高荧光量子产率的 CsPbBr_3 材料, 是研究激子和光子耦合特性的理想载体。通过一定的尺寸和形貌调控合成的钙钛矿微结构, 可以作为天然的光学微腔, 结合材料自身增益介质的特点, 可以实现对特定频率光子的有效限制, 为设计低阈值室温激光器件提供了有利条件。

本论文首先介绍了全无机钙钛矿材料的结构和光物理特性、最新研究进展及应用。而后, 通过化学气相沉积法成功制备出全无机钙钛矿 CsPbBr_3 块状和棒状微结构, 并通过扫描电子显微镜、能谱分析、X 射线衍射、光致发光光谱、荧光角分辨光谱等方法系统地研究了钙钛矿微结构中光与物质的相互作用和材料的偏振光致发光特性。具体研究工作可以分为以下部分:

(1) 通过化学气相沉积法, 在 Si/SiO_2 衬底上制备出 CsPbBr_3 微米块和微米棒单晶。样品表面光滑平整, 端面规则, 尺寸可控, 室温下为正交或立方相晶体结构, 结晶质量较高。微米块样品可作为天然的法布里-珀罗微腔, 实现对光子的有效限制。微米棒样品具有三角形截面, 沿 $[001]$ 方向结晶生长。

(2) 通过自主搭建的角分辨荧光光路, 在 CsPbBr_3 微米块结构中实现了从激子极化激元(强耦合)到光子型激射(弱耦合)的转变。室温低功率激发下, 在微米块的角分辨光谱中, 直接观测到了激子极化激元的色散曲线。利用耦合振子模型, 拟合得到了系统的拉比分裂能(309 meV)及不同腔-激子失谐下, 激子极化激元下能支中激子与光子的组分等重要信息。

(3) 随着激发功率的增加, CsPbBr_3 微米块展现出良好的光子型激射, 激射阈值为 $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 品质因子为 4153, 源于粒子数反转过程。同时, 类比于杨氏双缝干涉实验, 相干激射的远场角分辨光谱直接揭示了激光模式的宇称和微结构中的电场分布等更为精细的信息。

(4) 通过改进的显微荧光光路, 研究了 CsPbBr_3 微米棒的发射偏振荧光特性。微米棒具有较大的荧光偏振各向异性, 光致发光光谱呈现出 180° 偏振周期性变化, 发射荧光偏振度为 0.30。分析显示, 由介电失配引起的光电场限域效应是

产生偏振依赖荧光发射的主要原因。

最后，本论文对研究过程中遇到的问题进行了总结，并提出了后续工作计划与展望。本文的研究成果，基于全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 体系，系统研究了光与物质相互作用等机理，为设计低阈值激光器件、室温全光极化设备等提供了重要的参考价值。

关键词：CsPbBr₃ 钙钛矿，法布里-珀罗微腔，光与物质相互作用，激子极化激元，激射，偏振荧光

Abstract

All-inorganic perovskite CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) material has become one of the key researches in condensed matter physics, optoelectronics, materials science, due to its excellent performance. In recent years, light-matter interaction in this system has attracted extensive attention from researchers. With large oscillator strength, exciton binding energy, and high photoluminescence quantum yield, CsPbBr_3 perovskite is a ideal platform to investigate the fundamental physics of the coupling between excitons and photons. Synthesized by size and morphology engineering, perovskite microstructure can act as the gain medium and the natural microcavity simultaneously, which can realize effective restriction of photons with specific frequency and provide advantage for designing low threshold room temperature laser devices.

In this thesis, the structure and photophysical properties, the latest research progress and applications of all-inorganic perovskite materials are introduced firstly. Then, all-inorganic perovskite CsPbBr_3 microcuboids/rods are synthesized successfully by the chemical vapor deposition method. After that, the light-matter interaction in the microstructure and polarized photoluminescence property of the material are systematically studied by the method of scanning electron microscope, energy spectrum analysis, X-ray diffraction, photoluminescence spectroscopy and angle-resolution spectroscopy. The specific research can be divided into the following parts:

(1) CsPbBr_3 microcuboids/rods single crystals are synthesized on Si/SiO_2 substrate by chemical vapor deposition. With smooth, flat, regular surface and controllable size, the microcuboid samples are orthogonal or cubic phase at room temperature and show high quality crystallinity, which can act as natural microcavities and realize effective restriction of photons. And the synthesized microrod samples crystallize along the $[001]$ direction, with triangular cross sections.

(2) Through the method of angle-resolved photoluminescence spectrum, this thesis demonstrates a transition from exciton-polariton (strong coupling) to photonic lasing (weak coupling) in a high-quality CsPbBr_3 microcuboid. The dispersion curves for

exciton-polariton with a vacuum Rabi splitting up to 309 meV have been obtained from the angle-resolved photoluminescence spectra of the microcuboid under low power excitation at room temperature. The dispersions curves are simulated by the Coupled Oscillator Model, and then the components of exciton and photon in low polariton states at different cavity-exciton detuning are obtained.

(3) A coherent photonic lasing with a high quality-factor (4153) appears in the CsPbBr₃ microcuboid above threshold (16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$), originated from population inversion. Significantly, the interference pattern of the coherent lasing through the Young's double-slit interference method, directly indicate the parity of the lasing mode and the electric-field distribution in the microstructure.

(4) The polarized photoluminescence property of the synthesized CsPbBr₃ microrod is tested by the modified photoluminescence spectrum technique. The CsPbBr₃ microrods display a good polarization-dependent luminescence emission with a 180° polarization periodic change, and the calculated emission polarization ratio is 0.30. The confinement of optical electric field due to the difference in the dielectric constants is the main mechanism responsible for the polarization anisotropy.

Finally, this thesis summarizes the problems encountered in the research process and proposes the follow-up work plan and outlook. The results of this thesis, based on the all-inorganic perovskite CsPbBr₃ system, systematically study the interaction mechanism between light and matter, and provided important reference value for designing low-threshold laser devices and room-temperature all-optical polaritonic devices.

Key Words: CsPbBr₃ perovskite, Fabry–Pérot microcavity, Light-Matter interaction, Exciton-polaritons, Lasing, Polarized luminescence

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 全无机卤素钙钛矿材料研究进展	4
1.3 全无机卤素钙钛矿材料常用制备方法	9
1.3.1 液相合成法	10
1.3.2 化学气相沉积法	11
1.4 全无机卤素钙钛矿材料的应用	13
1.4.1 激光器方面的应用	13
1.4.2 显示照明方面的应用	15
1.4.3 光电器件方面的应用	17
1.5 本论文的研究内容与意义	18
第 2 章 全无机钙钛矿 CsPbBr_3 微结构的制备与表征手段	21
2.1 实验部分	21
2.1.1 实验试剂与仪器	21
2.1.2 实验步骤	22
2.2 表征手段	25
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)	25
2.2.2 X 射线衍射分析 (XRD)	26
2.2.3 紫外-可见光吸收光谱	26
2.2.4 显微光致发光光谱 (PL) 测试光路	27
2.2.5 角度分辨荧光测试系统	28
第 3 章 CsPbBr_3 微米块中光与物质相互作用	31
3.1 前言	31
3.2 光学微腔	32
3.3 光与物质相互作用	33
3.3.1 强耦合与激子极化激元	35
3.3.2 弱耦合与 Purcell 效应	37

3.4 CsPbBr ₃ 微米块基本表征	38
3.5 CsPbBr ₃ 微米块中激子与光子强耦合的直接观测	40
3.6 CsPbBr ₃ 微米块中光子型激射与角分辨干涉光谱	44
3.7 本章小结	49
第 4 章 CsPbBr₃ 微米棒偏振荧光特性	51
4.1 前言	51
4.2 CsPbBr ₃ 微米棒基本表征	52
4.3 CsPbBr ₃ 微米棒偏振荧光光谱	53
4.4 本章小结	56
第 5 章 总结与展望	57
5.1 本文总结	57
5.2 后续工作计划与展望	58
参考文献	59
致 谢	67
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	69

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着物理学与材料科学的不断发展,钙钛矿材料因其优良的性能吸引了科研人员的广泛关注^[1-5]。对钙钛矿类材料的研究可以追溯到 19 世纪中期^[6-7],1839 年,俄罗斯矿物学家 L.A.Perovski 在地质结构中首次发现该种材料,因此后世以其姓名命名此类物质。钙钛矿类材料的结构通式为 ABX_3 , 其中, A、B、X 位可以选择多种元素或基团,因此不同种类的钙钛矿材料呈现出多样的物理与化学特性。钙钛矿类材料的基本晶格结构如图 1.1 所示,结构中 B 位与 X 位元素构成一个八面几何体 $[BX_6]^{4-}$, A 位离子镶嵌在八面体间结构间隙, $[BX_6]^{4-}$ 八面体结构的位置与转动角度对材料的物性有着极为重要的影响。

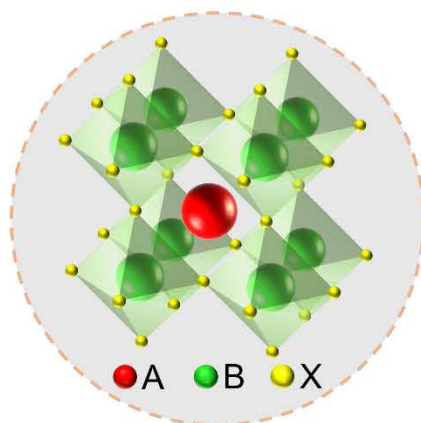


图 1.1 钙钛矿类材料的基本晶格结构示意图

Figure 1.1 Schematic for the basic lattice structure of perovskite materials.

近年来,金属卤化物类钙钛矿材料备受瞩目,特别是全无机钙钛矿和有机无机混合钙钛矿材料,由于其出色的光电性能,被广泛应用于激光器^[8-12]、显示照明^[13-14]、光电探测^[15-18]、太阳能电池^[19-22]等研究领域。该类钙钛矿材料的晶格结构中, A 位离子通常为 Cs^+ 等碱金属元素,或 $CH_3NH_3^+$ 等有机基团; B 位离子一般为 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 等二价阳离子; X 位离子一般为 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 等卤族元素。通过对 X 位离子的种类和比例进行调节,可以实现钙钛矿材料带隙的精确调控,得到禁带宽度在 1.5-2.3 eV 间的半导体材料,从而实现在可见光波段内的多色发光,

如图 1.2 所示^[14]。与传统半导体材料相比，作为一种直接带隙材料，金属卤化物类钙钛矿在室温展现出高荧光量子产率（50-90%）、低非辐射复合损耗、长载流子扩散长度、带隙可调等突出优点，具有巨大的应用潜力^[24-26]。通过对材料的形貌、尺寸和结构等进行调控，可以有效提高其发光性能，因此更多的研究重点被聚集到此类钙钛矿材料及新型应用器件的制备与研发。

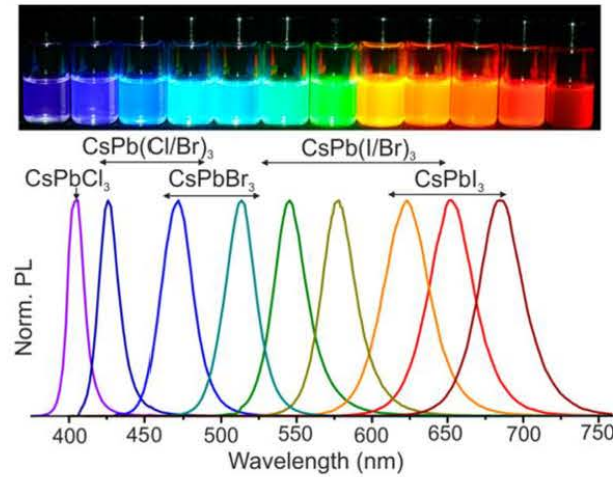


图 1.2 钙钛矿材料在可见光波段内的多色发光^[14]

Figure 1.2 Multicolor luminescence of perovskite materials in visible spectrum^[14].

目前，半导体材料及其微纳结构中光与物质的相互作用已成为凝聚态物理和微纳光学等领域研究的核心课题之一。半导体材料中，由于存在较强的库伦相互作用，激发至导带的电子和价带上产生的空穴会形成一种中性的束缚状激发态，即激子。在腔量子电动力学（cavity quantum electrodynamics, CQED）系统中，根据材料激子态与受限的微腔腔模间耦合强度的不同，光与物质的相互作用可以被分为两类，即弱耦合与强耦合^[27-29]。当光与物质的耦合强度小于受限的腔光子与激子的衰减率，即能量在光与物质间的转换速率低于系统损耗，系统将处于弱耦合区，从而导致增益介质自发辐射率的有效调控，为实现谐振腔发光二极管（light emitting diodes, LEDs）和光子型激射等提供了可能^[30-31]。反之，当光与物质的耦合强度大于受限的腔光子与激子的衰减率，即能量在光与物质间的转换速率高于系统损耗，系统将处于强耦合状态。

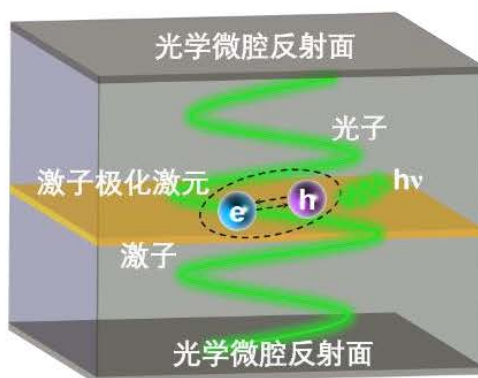


图 1.3 光学微腔内激子极化激元形成示意图

Figure 1.3 Schematic for the formation of exciton polariton in optical microcavity.

随着耦合强度的增加,物质的能态跃迁和光子将形成一种新的半光半物质杂化状态,即激子极化激元(exciton polaritons)^[32-33],能量在光与物质之间不断的共振转换迁移,如图 1.3 所示。作为一种半光半物质态的准粒子,激子极化激元是实现极化激元玻色爱因斯坦凝聚(Bose-Einstein condensation, BEC)和极化激光的重要元素,其包括了原有光子与激子的特点,具有极小的有效质量(通常为电子质量的 10^{-4} - 10^{-5} 倍)和较大的相干长度^[34-36],且激子能量与光子模式在动量空间出现典型的“反交叉”的行为,系统的能量重新分布于新的上能支与下能支。在不同的能量位置,激子极化激元内包含的光子与激子的比例、耦合强度不同,因此产生了一系列奇异的物理特性。

迄今为止,关于半导体材料中光与物质相互作用的研究大多是在 InAs 和 GaAs 微腔系统中进行^[37-38]。然而,由于 III-V 族复合半导体材料的量子效率较低,激子振子强度较弱,且激子束缚能较小(通常为 5-6 meV),腔量子电动力学效应在这类材料微结构中的室温操作受到一定的限制^[29, 31, 34]。另一方面,虽然 ZnO^[29, 39]、CdTe^[40]等半导体材料具有较高的振子强度与较大的激子束缚能,在实现室温极化激元凝聚和激光激射等领域展现出良好的应用前景,但是,对光与物质相互作用的精确调控需要高质量的光学微腔,受材料固有应变和热膨胀系数失谐等因素的影响^[29, 34],II-VI 族复合半导体材料在该领域的应用仍然存在挑战。

金属卤化物类钙钛矿材料具有较大的激子束缚能与振子强度,特别是全无机铅卤化物钙钛矿 CsPbBr₃ 材料(激子束缚能: 60 meV, 振子强度: 1.18×10^4)^[36, 41-44],在空气中可以长期稳定存在,是构建室温极化器件的理想载体。通常来说,

光与物质强耦合的程度由拉比分裂 (Rabi splitting, $2g$) 表示, 即 $g \propto \sqrt{f/V_m}$, 其中, f 为材料的振子强度, V_m 为微腔的模体积^[44]。因此, 增益介质和微腔结构的选择对光与物质的耦合程度影响巨大。目前对于全无机铅卤化物钙钛矿材料, 研究人员不仅可以通过外部构建微腔的形式, 制备“自下而上”的光学微腔, 如分布式布拉格反射镜 (DBR) 谐振微腔系统等, 还可以结合材料自身生长结晶的特点, 制备如微米块^[12, 45]、微米棒^[9, 15, 46-48]、纳米片^[18, 49]和纳米球^[10, 50]等微结构, 从而实现对特定频率光子的有效限制。这些基于高增益介质材料的光学微腔呈现出高品质因子、定向发射等优良特点, 为深入探究材料中光与物质的相互作用及低阈值室温极化激光的实现提供了有利条件。

1.2 全无机卤素钙钛矿材料研究进展

对金属卤化物类钙钛矿材料的研究最早可以追溯到 20 世纪 50 至 60 年代。1958 年, CHR. KN 等人^[51]首次探究了全无机钙钛矿 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 的晶体结构。1973 年, Wayne 等人^[52]详细地报道了 CsSnX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿单晶的生长方法与相变温度。21 世纪初, 随着科研人员在太阳能光伏领域的不断深入研究, 金属卤化物类钙钛矿材料因其优异的光电性能逐渐成为一种“明星”材料。2009 年, Kojima 等人^[53]首次将 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜与光伏技术结合, 展现出此类材料在光电器件领域巨大的应用潜力。虽然有机无机混合钙钛矿材料展现出优良的光电性能, 但受到有机基团的影响, 此类钙钛矿材料稳定性较差, 寿命较短, 对温度、磁场和电场等外部环境敏感, 在空气中容易发生水解与退化^[54-56], 这在一定程度上阻碍了其实际应用。研究表明, 在晶格匹配的情况下, 用离子半径相近的 Cs⁺等碱金属元素代替有机基团, 得到的全无机 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿材料的稳定性将大幅度提升, 且材料保持良好的光电性能^[14, 57]。

钙钛矿材料通常存在立方相、正交相与单斜相等晶格结构。对于 ABX₃ 构型的钙钛矿, 当由基团半径得到的容忍因子 t 约等于 1 时, 钙钛矿的结构较为稳定。容忍因子 t 的计算公式为^[58]:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1-1)$$

式中, R_A 、 R_B 、 R_X 分别为 A、B、X 位基团的离子半径。容忍因子 t 在 0.88-1.0 区

间段，钙钛矿材料具有立方相或正交相的晶格结构； t 在 0.7-0.88 区间段，材料将表现出单斜相的晶格结构；当 $t > 1.0$ 或者 $t < 0.71$ ，材料不属于钙钛矿类型。通常来说，全无机卤素钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的晶相与材料组分和制备温度有直接关系。随着温度的升高， CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 钙钛矿材料将最终转变为立方晶相结构，相变温度分别为 47 °C、130 °C 和 328 °C^[59]。Chang^[60]等人对全无机卤素钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料的电子能带结构模型进行了详细的计算，如图 1.4 所示，计算表明， CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 材料的禁带宽度分别为 1.46 eV、1.12 eV、1.11 eV，且直接带隙对应的导带底与价带顶位于布里渊区的 R 点。卤化物钙钛矿材料中的电子与空穴和 B 位与 X 位元素构成的八面几何体 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 有关，其能带的形成不同于传统的半导体材料，即价带主要来源于卤素离子的 4p 轨道和 B 位离子的 6s 轨道耦合形成的反键态，而导带主要来源于卤素离子的 4p 轨道和 B 位离子的 6p 轨道耦合形成的反键态。这种特殊的成键形式使卤化物钙钛矿材料的缺陷容忍度优于一般的半导体材料^[61]，同时也使材料带隙展现出独特的温度依赖关系。

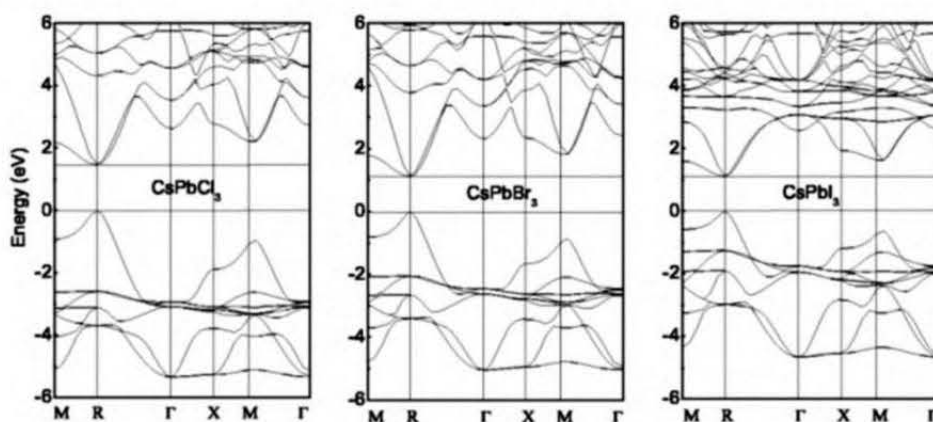


图 1.4 全无机卤素钙钛矿 CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 的电子能带模型^[60]

Figure 1.4 Electronic energy band models of all-inorganic halogen perovskite CsPbCl_3 , CsPbBr_3 and CsPbI_3 ^[60].

与传统的半导体荧光材料相比，全无机卤素钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料在光学性能方面具有明显的优势。2016 年，Swarnkar 等人^[62]将 CsPbBr_3 钙钛矿与典型的传统染料 CdSe 和罗丹明 6G 在荧光特性方面进行比较，如图 1.5 所示。研究发现， CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶发光线宽极窄，且荧光量子产率高达 90%，

远高于 CdSe 和罗丹明 6G 等传统染料，并在一定的温度范围内能够维持发光的色度和稳定性。同时，全无机卤素钙钛矿材料的发光机理也是科研工作者关心的核心问题之一。2015 年，Wang 等人^[63]通过测试材料荧光寿命，揭示了 CsPbBr₃ 纳米材料的发光本质。他们分别使用单光子、双光子与三光子的方式激发全无机卤素钙钛矿纳米晶体，探测样品的荧光强度与寿命变化。研究发现，激发功率相同时，三种激发方式产生的荧光峰强度近似，且寿命衰减曲线相差不大，这表明最低激发态的辐射复合为 CsPbBr₃ 纳米晶体发光的主导因素。2018 年，Zeng^[64]等人通过测试样品的变温荧光光谱，进一步说明了 CsPbBr₃ 晶体荧光峰的来源，如图 1.6 所示。结果表明，低温下 (<30 K)，CsPbBr₃ 晶体发光来源于束缚激子 (bound exciton) 的复合和施主-受主对 (donor-acceptor pair) 的复合。随着温度的升高，施主-受主对发光与束缚激子发光迅速减弱并消失，自由激子发光逐渐变强，在接近室温的过程中变为 CsPbBr₃ 晶体发光的主导成分。该变化趋势说明了室温下 CsPbBr₃ 晶体的荧光特性产生于自由激子复合。这一工作对探究全无机卤素钙钛矿 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 材料的发光机理具有重要的参考价值。

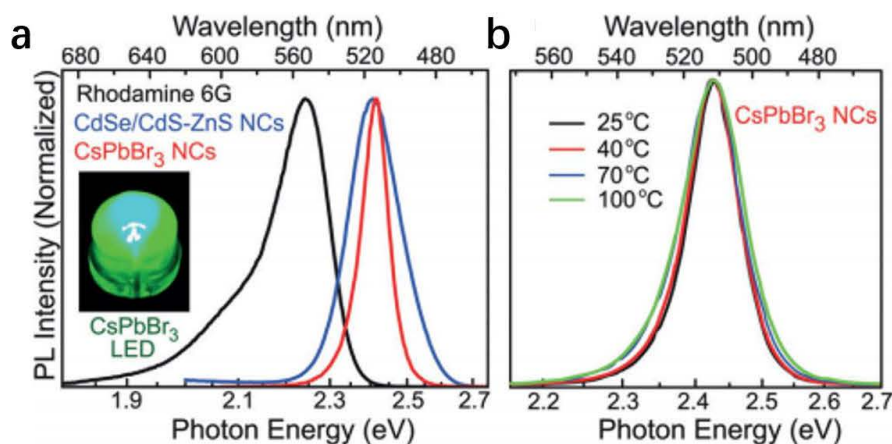


图 1.5 (a) 传统染料与 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶发光性能对比；(b) 不同温度下 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶的发光性能^[62]

Figure 1.5 (a) Comparison of luminescence performance between traditional dyes and CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. (b) Luminescence properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals at different temperature^[62].

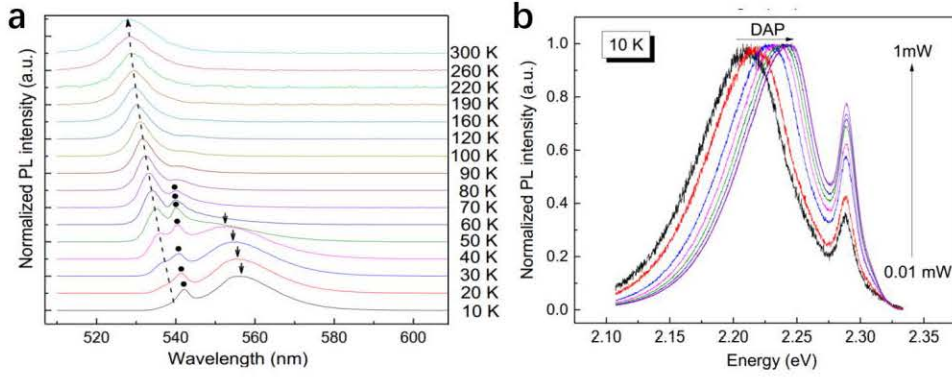


图 1.6 (a) 全无机钙钛矿 CsPbBr_3 晶体的变温荧光光谱; (b) 10 K 下 CsPbBr_3 晶体发光的功率依赖关系^[64]

Figure 1.6 (a) Photoluminescence spectrum of all-inorganic perovskite CsPbBr_3 crystal at different temperature. (b) Normalized Photoluminescence spectrum as functions of pump fluence for CsPbBr_3 crystal at 10 K^[64].

由于 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿材料在室温下具有较大的激子束缚能与振子强度, 且在环境中可以长时间稳定存在, 近年来, 越来越多的研究团队对在此类材料中研究光与物质的相互作用及设计室温极化器件产生了巨大和持久的兴趣。2017 年, 南洋理工大学熊启华课题组^[34]将 CsPbCl_3 纳米片与 DBR 微腔相结合, 成功地在室温下观测到了钙钛矿材料中的激子极化激元凝聚现象和极化激光, 如图 1.8 所示。实验中, 他们在 CsPbCl_3 纳米片上构建 DBR 谐振微腔, 有效地提升了光子与激子的耦合强度, 通过自主搭建的角分辨光路, 首次观测到了钙钛矿材料中激子极化激元在基态的集聚分布, 及极化激光超线性的功率依赖关系和持续蓝移等现象。随着泵浦功率的增加, 系统出现二次阈值, 受载流子屏蔽效应的影响, 极化激光退化为传统光子型激光。该工作有力地证明了全无机卤素钙钛矿被用作高性能室温极化设备与相干光源的潜力。

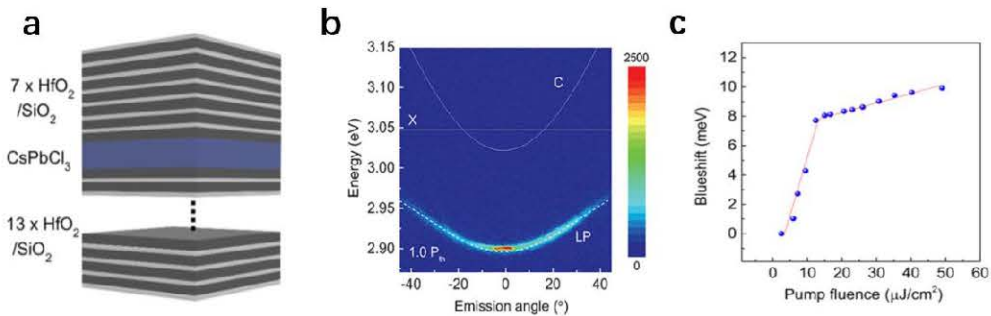


图 1.7 (a) CsPbCl_3 纳米片与 DBR 微腔体系; (b) 室温下激子极化激元的凝聚分布;

(c) 极化激光随激发功率的蓝移行为^[34]

Figure 1.7 (a) CsPbCl₃ nanoplate and DBR microcavity system. (b) Condensation distribution of exciton polaritons at room temperature. (c) The blue shift of polariton lasing as a function of pump fluence^[34].

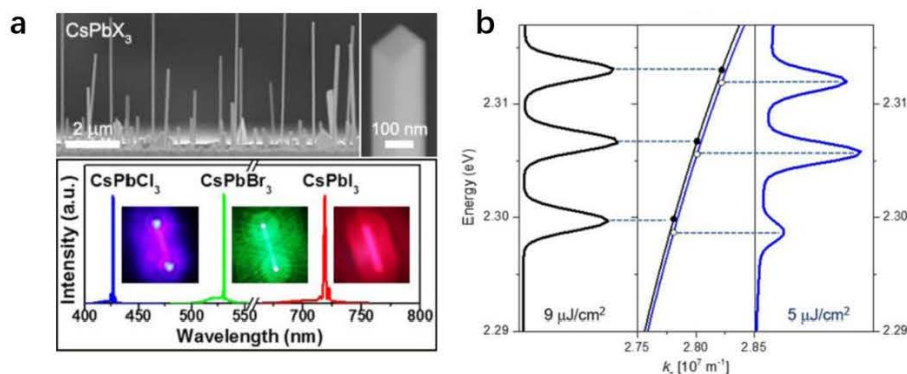


图 1.8 (a) CsPbBr₃ 纳米线 SEM 形貌与激射；(b) 室温下 CsPbBr₃ 纳米线激射光谱与激子极化激元在 k 空间色散曲线^[43]

Figure 1.8 (a) SEM image of CsPbBr₃ nanowires and lasing behaviors. (b) The lasing spectra of a CsPbBr₃ nanowire and the dispersion of exciton polaritons in the k -space at room temperature^[43].

在卤素钙钛矿材料制备的过程中，由于材料自身生长结晶的特点，通过对反应条件的调控，可以合成具有特定形貌的钙钛矿微结构，如微米块、微米棒、纳米线、纳米片等。高度结晶的钙钛矿微结构本身可以充当谐振微腔，结合材料本身高荧光量子产率的增益介质属性，是研究光与物质相互作用及微纳激光的理想平台。2016 年，Park^[43]等人首次在全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米线体系中对光与物质的相互作用进行研究。他们采用化学气相沉积的方法制备出端面为矩形，且表面光滑，成分均一的 CsPbBr₃ 纳米线，形成高质量的法布里-珀罗 (Fabry-Pérot, FP) 谐振微腔，在空气中纳米线激射阈值仅为 3 μJ/cm²，品质因子 (quality factors, Q) 高达 1400，如图 1.8 所示。实验发现，在 CsPbBr₃ 纳米线的激射光谱中，FP 微腔的模间距随着波长不断变化，Park 等人将此现象归因于纳米线结构中激子极化激元的产生，即在纳米线受限的模空间内，光子与激子发生强耦合，从而导致材料群折射率的增大。2018 年，国家纳米中心张青课题^[65]组报道了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米线中，光与物质的强耦合强度与激光阈值间的关系。他们在不

同尺寸的 CsPbBr_3 微米线中观测到了与腔模体积存在依赖关系的光子与激子耦合强度，真空拉比分裂高达 656 meV ，微米线激射阈值为 $8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，如图 1.9 所示。随着耦合强度的增加，微米线激射阈值呈现急剧减小的趋势，材料的群折射率显著增大。该实验结果对在钙钛矿体系中研究光与物质的相互作用具有一定的指导意义。以上成果无一例外地表明，全无机卤素钙钛矿材料具备优异的光学性能，在激光发射、显示照明和光电器件领域具有巨大的应用潜力。

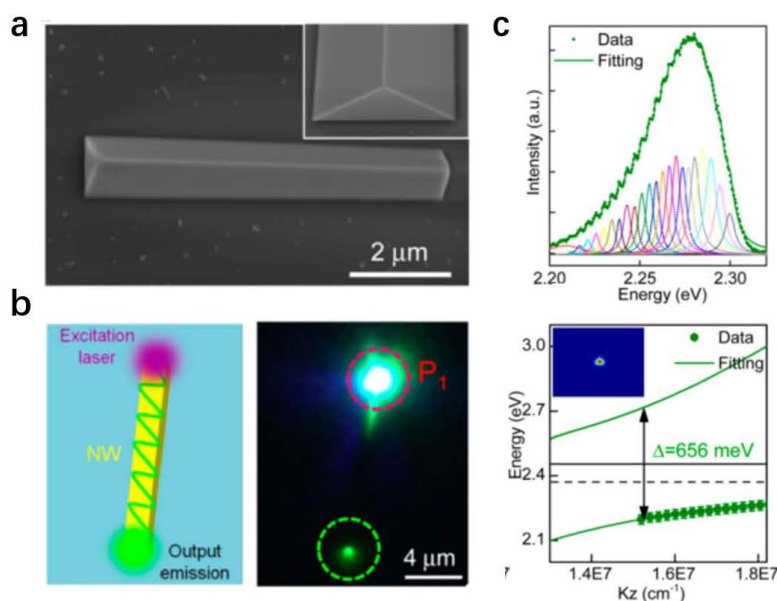


图 1.9 (a) CsPbBr_3 微米线 SEM 形貌，截面为三角形；(b) 微米线 FP 微腔示意图与激射成像；(c) CsPbBr_3 微米线发射光谱与沿 z 轴方向对应的能量-波矢色散曲线^[65]

Figure 1.9 (a) SEM image of a CsPbBr_3 microwire with triangular sections. (b) Schematic of a microwire FP microcavity and optical image of microwire lasing. (c) The emission spectrum and the corresponding energy-wavevector dispersion curve along the z -axis direction of a CsPbBr_3 microwire^[65].

1.3 全无机卤素钙钛矿材料常用制备方法

目前报道的全无机卤素钙钛矿材料（纳米线、纳米片等）的常用制备方法可以分为两大类，即液相合成法与化学气相沉积法（chemical vapor deposition, CVD）。液相合成法具有操作简单、成本较低、样品产量高等优点，但制备的钙钛矿纳米线、纳米片等样品一般杂乱分布于溶液中，容易发生团簇，且晶体结晶质量低，缺陷杂质较多，不利于单个微结构钙钛矿样品物性的表征。采用化学气相沉积法

制备钙钛矿材料，在惰性气体的保护下，可以直接在硅或云母衬底上制备高质量的无机钙钛矿微米线、纳米片单晶，样品结晶质量高，尺寸可控，且杂质缺陷较少，重复性较好，便于样品的性能测试表征和微纳光电器件的制备。

1.3.1 液相合成法

实验上，制备卤素钙钛矿材料的液相合成法可以细分为高温热注射法^[14, 66]和常温低温溶液法^[9, 67]两类。高温热注射法，其原理是，在温度较高的溶剂中，迅速注入配制的前驱体溶液，引起材料快速成核，随着反应温度的降低，晶核稳定生长，避免二次成核的出现。2015 年，Kovalenko 等人^[14]首次通过高温热注射法成功制备出 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿纳米晶体。他们将三颈烧瓶用作反应容器，首先制备出含 Cs 油酸盐前驱体溶液，并保持其温度在 100 °C 以上。随后在氮气气氛及油胺和干燥油酸的辅助下，制备出 PbX₂ 反应溶液，并调节其温度至 140-200 °C 来调控纳米晶体的尺寸。最后迅速将前驱体溶液注射到反应溶液，并利用冰水浴辅助降温，最终得到尺寸范围在 5-15 nm 的钙钛矿纳米晶体。通过调控反应温度与原料配比浓度，可以实现卤素钙钛矿纳米晶体的形貌调控。Deng 等人^[67]通过改变反应体系中的有机配体和温度，采用不同的表面活性剂，制备出不同形貌尺寸的 CsPbBr₃ 单晶。实验发现，室温下在 N, N-二甲基甲酰胺溶剂中加入油酸和十二胺，钙钛矿纳米晶为立方体形貌；加入醋酸和十二胺，钙钛矿纳米晶为纳米棒形貌；加入油酸和正辛胺，钙钛矿纳米晶表现出纳米片形貌；加入正己酸和正辛胺，钙钛矿纳米晶呈现出纳米球状形貌，如图 1.10 所示。不同形貌结构的钙钛矿纳米晶体展现出多样的光学特性，可应用于不同的研究领域。

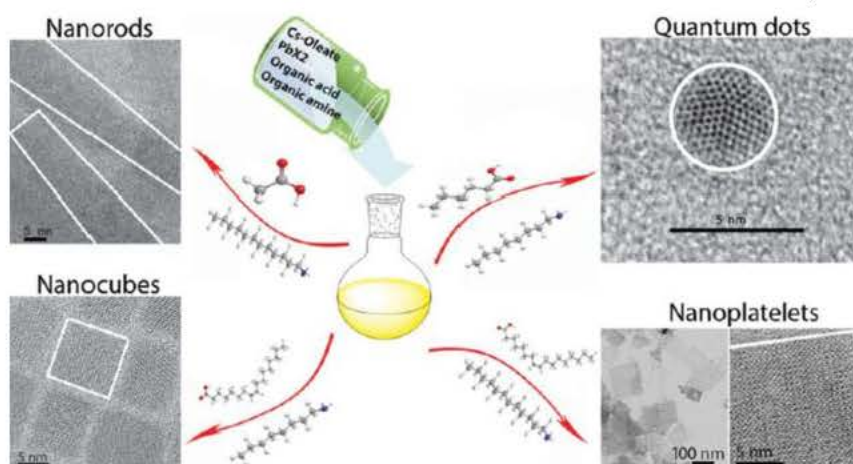


图 1.10 通过不同有机配体调控 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 纳米晶体的形貌^[67]

Figure 1.10 The morphology of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals regulated by different

organic ligands^[67].

为了制备高性能的光电器件，将发射光有效限制在钙钛矿微腔结构内，杨培东^[9]等人创造性的利用常温低温溶液法，通过更为简单高效的液相过程，成功制备出高结晶质量的 CsPbBr₃ 纳米线与纳米块，其形貌结构如图 1.11 所示，其中纳米线的长度为 2-30 μm，截面为 0.2-2 μm，是制备半导体微纳激光器件的理想尺寸。具体合成方法如下：采用玻璃片（1 cm×1 cm）为基底，依次使用丙酮、异丙醇和去离子水清洗，并进行 O₂ 等离子体处理；将聚苯乙烯磺酸盐以 3000 rpm 的转速旋涂在玻璃基底上，旋涂时间为 30 s，并在 150 °C 下退火处理 15 min；将 460 mg PbBr₂ 溶解在 1 mL 无水二甲基甲酰胺中，并以 1000 rpm 的转速旋涂在前期处理的玻璃基底上，旋涂时间为 120 s，之后在 100 °C 下退火处理 15 min；配制含 8 mg/mL CsBr 的无水甲醇溶液，并置于玻璃小瓶内，将上一步处理的玻璃基底浸入玻璃小瓶，且旋涂面向上，加盖密封后在 50 °C 下持续反应 12 小时；最后取出玻璃基底，清洗干燥后，最终得到高结晶质量的 CsPbBr₃ 纳米线与纳米块，样品展现出良好的荧光特性。

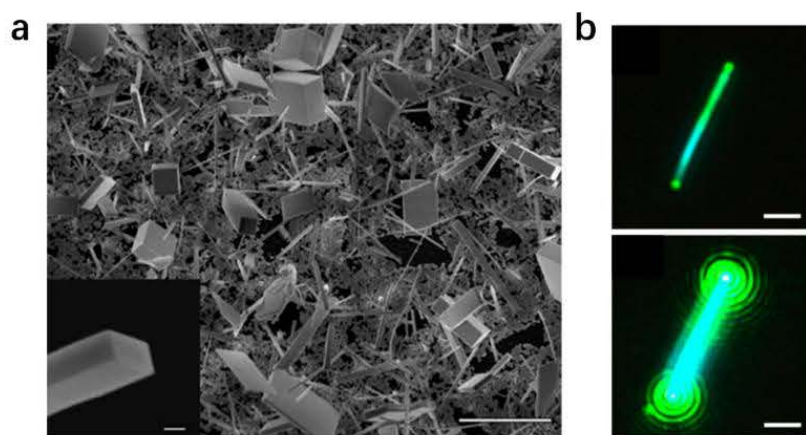


图 1.11 (a) 常温低温溶液法制备的 CsPbBr₃ 纳米线与纳米块 SEM 图像，比例尺：1 μm；(b) CsPbBr₃ 纳米线激射荧光图像，比例尺：1 μm^[9]

Figure 1.11 (a) SEM image of CsPbBr₃ nanowires/nanocuboids synthesized by room/low-temperature solution method, scale bar: 1 μm. (b) The optical images of CsPbBr₃ nanowires lasing, scale bar: 1 μm^[9].

1.3.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法，其原理是，将反应物放入位于管式炉加热区的石英管内，

升高温度使反应物气化并发生化学反应，在载气的输运下，在石英管下游的衬底上沉积形成反应产物。化学气相沉积法具有操作简单、成本低、产量高、重复性好等突出优点，实验过程中，通过调节反应的生长温度、管内压强、载气流速、衬底种类与位置等参数，可以有效控制样品的结晶生长。2016 年，熊启华等人^[49]首次以 CsX 和 PbX₂ 为原料，通过化学气相沉积法在云母衬底上制备出 CsPbX₃ 纳米片单晶，如图 1.12 (a-b) 所示。制备的 CsPbX₃ 纳米片表面平整光滑，结晶质量高，缺陷杂质较少，横向尺寸为 1-20 μm，厚度为 50-300 nm，且荧光峰极窄，在光电子器件应用领域具有广阔的前景。其具体生长方法可以概括为，将一定摩尔比的 CsX 和 PbX₂ 粉末放入氧化铝舟中，放入位于管式炉加热区中心的石英管内，同时在石英管下游区域距加热区中心 5-15 cm 处放置云母片，用作样品的生长衬底；封闭石英管并抽真空至 50 Torr，通入高纯氮气作为反应载气，氮气流速为 30 sccm；设置管式炉温度为 575 °C，升温时间为 30 min；在设定温度持续反应 20 min 后，将设备自然冷却至室温，云母衬底表面的样品即为 CsPbX₃ 纳米片单晶。

与此同时，Song 等人^[15]报道了采用化学气相沉积法在云母衬底上成功地制备出了 CsPbBr₃ 微米棒。从图 1.12 (c-d) 可以看到，制备的 CsPbBr₃ 微米棒具有对称性的网状结构，高度结晶，截面为三角形，尺寸范围在 1-20 μm 之间。样品与衬底间沿着不同结晶方向存在一定的晶格失配，是产生微米棒特定形貌的原因。与液相法相比，化学气相沉积法在实验中不存在表面活性剂的引入，样品杂质含量低，缺陷较少，对荧光性能影响较弱，且样品直接沉积在硅衬底或云母衬底上，便于后续测试表征和小型化光电器件的制备。更为重要的是，采用此方法合成的无机钙钛矿微米块、微米棒等样品，端面光滑平整，形状一般为三角形或矩形，可以实现对特定频率光子的有效限制，是制备新型微纳激光器件并探究光与物质相互作用机理的理想平台。

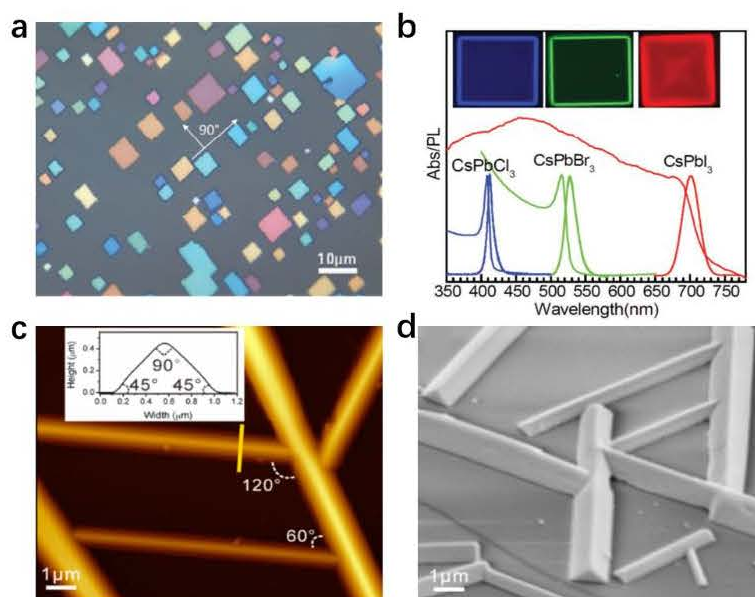


图 1.12 (a-d) CVD 法在云母衬底上制备的 CsPbX_3 纳米片与微米棒^[15, 49]; (a) CsPbX_3 纳米片的光学图像; (b) CsPbX_3 纳米片的荧光与吸收光谱; (c) CsPbBr_3 微米棒的原子力显微镜 (AFM) 图像; (d) CsPbBr_3 微米棒的 SEM 图像

Figure 1.12 (a-d) CsPbX_3 nanoplates/microrods grown on mica substrate synthesized by CVD method^[15, 49]. (a) Optical image of CsPbX_3 nanoplates. (b) Optical absorption and photoluminescence spectra of CsPbX_3 nanoplates. (c) Atomic force microscope image of CsPbBr_3 microrods. (d) SEM image of CsPbBr_3 microrods.

1.4 全无机卤素钙钛矿材料的应用

与传统半导体光电材料相比, 全无机卤素钙钛矿材料具有发光波长覆盖宽 (可见光波段, 400-700 nm)、荧光峰半高宽较窄 (12-25 nm)、荧光量子产率高 (~90%)、载流子扩散长度长等突出优点而备受关注, 是目前在光电领域最具应用潜力的“明星”材料之一。

1.4.1 激光器方面的应用

具有规则形貌的半导体微结构可以作为天然的谐振微腔, 结合材料本身的增益介质属性, 通过一定的泵浦方式达到激射阈值, 可以在此类材料结构中实现激光的输出。21 世纪初, Huang 等人^[68]首次将纳米线结构应用于微纳激光器的研究, 通过光泵浦的方式, 在 ZnO 纳米线中实现了多模激射。但是, 较高的激射

阈值增加了该种材料在实际光电器件应用中的难度。直到 2015 年, Zhu 等人^[69]采用低温溶液法, 成功合成了有机-无机混合钙钛矿纳米线, 通过光泵浦的方式得到了可见光波段低阈值 (220 nJ/cm^2)、高品质因子 ($Q \sim 3600$) 的单模激射。然而, 有机-无机混合钙钛矿材料在环境中稳定性较差, 在空气中容易发生水解, 具有同样优异的光电性能且稳定性较高的全无机卤素钙钛矿材料逐渐成为当下的研究重点。2016 年, Pan 等人^[46]通过改进的气相沉积技术, 在硅衬底上制备出组分均一、结构规整的全无机钙钛矿 CsPbX₃ 微米棒, 可作为天然的 FP 微腔。实验中, 通过改变卤素的组分, 随着脉冲激发光功率的增大, Pan 等成功实现了全无机钙钛矿体系的多波段(415 nm - 673 nm)单模或多模激射, 激射阈值为 $14.1 \mu\text{J/cm}^2$, 品质因子高达 3500, 且在空气中具有长期的稳定性, 如图 1.13 所示。

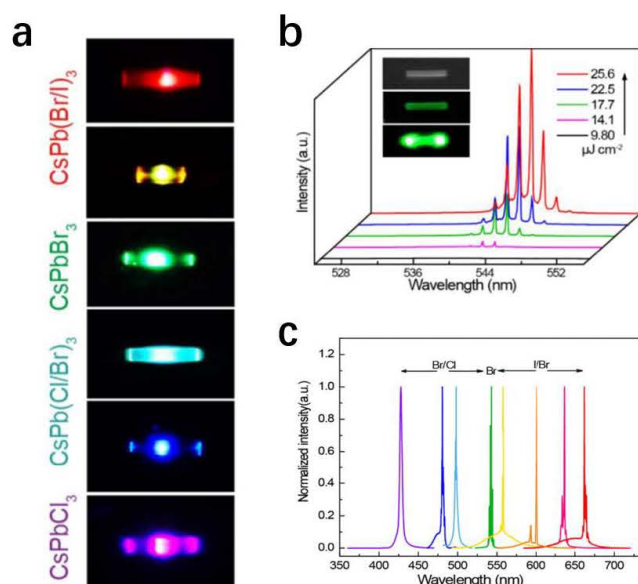


图 1.13 (a) CsPbX₃ 微米棒激射图像; (b) 单根微米棒激射光谱; (c) 室温下 CsPbX₃ 微米棒的宽范围波长可调激射^[46]

Figure 1.13 (a) The lasing image of CsPbX₃ microrods. (b) The lasing spectra of single microrod. (c) Wide-range wavelength adjustable lasing for CsPbX₃ microrod at room temperature^[46].

然而, 由于受到载流子多体屏蔽效应的影响, 激子振子强度的谐振增强在高激发功率时会受到抑制, 这阻碍了半导体材料微结构中连续波 (continuous-wave, CW) 激射的发展与应用。近期, 哥伦比亚大学 Zhu 等人^[44]首次在 CsPbBr₃ 微米线中报道了连续波激射, 当连续光激发功率高于 3.5 kW/cm^2 时, 微米线荧光光

谱出现尖锐的激射峰，有效品质因子高达 2600，如图 1.14 所示。微米线的显微荧光图像存在明显的干涉图案，表明微米棒两端存在相干光发射。通过分析腔模间距的变化及其与温度的依赖关系，Zhu 等人认为系统的连续波激射来源于下极化能支瓶颈区的激子极化激元模式，且真空拉比分裂为 230 meV，即在微米线微腔内，光子与激子发生强耦合。这些结果有力地证明了全无机卤素钙钛矿微结构用作低功率相干光源及室温极化设备的潜力。

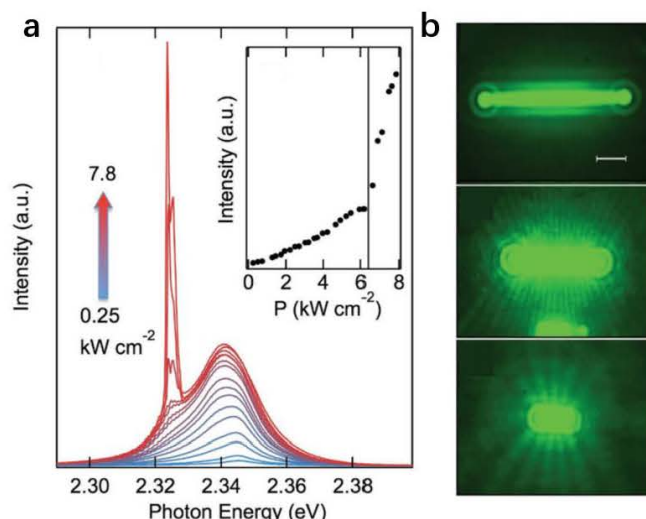


图 1.14 (a) 全无机钙钛矿微米线连续波激射荧光光谱 (b) 对应的光学图像^[44]

Figure 1.14 (a) Photoluminescence spectra of continuous-wave lasing in all-inorganic perovskite microwires. (b) Corresponding optical images^[44].

1.4.2 显示照明方面的应用

近年来，全无机卤素钙钛矿材料在发光二极管领域(light-emitting diode, LED)展现出巨大的应用潜力，极具市场竞争力。2015 年，Song 等人^[70]率先利用无机铅卤钙钛矿量子点封装制备了 LED 器件。如图 1.15 (a-b) 所示，该器件由层状材料构成，自下而上分别为：氧化铟锡玻璃(ITO)、乙烯二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)、聚乙烯咔唑(PVK)、CsPbX₃ 钙钛矿量子点、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)和 LiF/Al。其中，CsPbX₃ 量子点为发光层，TPBi 层用来传输电子，PVK 层用来传输空穴与阻碍电子，可有效提升电子和空穴在 CsPbX₃ 量子点中的复合效率。该 LED 器件的最大外量子效率与亮度分别为 0.12 % 和 946 cd/m²，器件展示出饱和的色度，在色坐标中，蓝、绿、黄三色发光均在颜色标准(national television standards committee, NTSC)之外。虽然其外量子效

率有待提升，但是卤素钙钛矿材料已经在显示照明领域“崭露头角”。

2018 年，Yu^[71]等人创造性地通过气相沉积技术，在室温下利用 CsPbX₃ 钙钛矿复合结构设计出具有高亮度的白光发光芯片。制备的 CsPbX₃ 微米片样品表现出强烈的蓝色、绿色和红色光致发光，荧光峰峰位分别在 425 nm、531 nm 与 706 nm，发射峰半高宽极窄。通过在蓝宝石衬底上多次沉积，CsPbX₃ 微米片随机分布并形成复合结构，在多次调控三种 CsPbX₃ 微米片的比例后，通过光泵浦的方式，在室温下器件可产生强烈的白光发射，且发光位于色度图的中心区域，如图 1.15 (c-d) 所示。这充分说明了全无机卤素钙钛矿材料可以被用作下一代光电集成全彩显示器件。

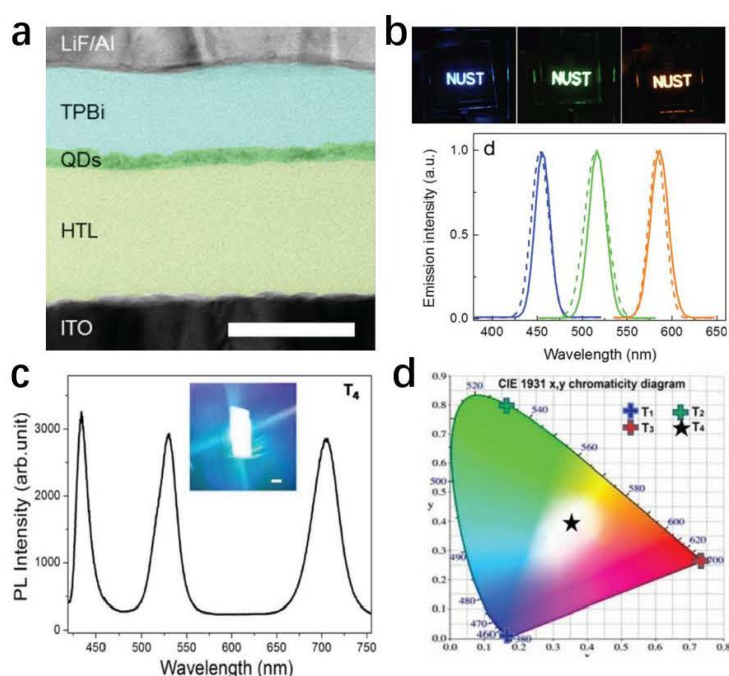


图 1.15 (a-b) 层状全无机钙钛矿量子点 LED^[70]，比例尺：1 μm ；(a) LED 横截面 TEM 图像；(b) 设备图像与对应的电致发光光谱；(c-d) CsPbX₃ 钙钛矿复合结构光致发光^[71] (c) 荧光光谱与光学图像；(d) 对应的色度图

Figure 1.15 (a-b) Layered all-inorganic perovskite quantum dot LED^[70], scale bar: 1 μm . (b) TEM image of the cross-section for LED. (B) LED devices and corresponding electroluminescence spectra. (c-d) Photoluminescence of compound CsPbX₃ perovskite structure^[71]. (c) Photoluminescence spectrum and optical image. (d) Corresponding chromaticity spectrum.

1.4.3 光电器件方面的应用

由于卤素钙钛矿材料本身具有超强的光吸收能力和极高的载流子传输速率，因此其在光电器件领域，特别是太阳能电池与光电探测器件，也展现出巨大的应用前景。目前，以有机无机混合卤素钙钛矿为载流子产生和吸收层的太阳能电池，其能量转换效率已高达 22.1 %^[72-73]。但有机基团的存在极大地限制了该类太阳能电池的长期使用，使其商业化仍面临挑战。2015 年，Hodes 等人^[74]另辟蹊径，首次将全无机钙钛矿 CsPbBr_3 材料应用于太阳能电池，将 CsPbBr_3 薄膜沉积到器件中，得到的最大能量转换效率为 5.95 %。该太阳能电池器件为层状结构，从下到上依次为：FTO 玻璃、 $\text{mp-TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 、 CsPbBr_3 薄膜、spiro、Al，如图 1.16 所示。将无机钙钛矿 CsPbBr_3 作为光吸收层，有效地提升了电池的环境稳定性与使用周期，但器件效率偏低，因此后续工作需要不断优化无机钙钛矿体系材料的性能从而提升电池能量转换效率。

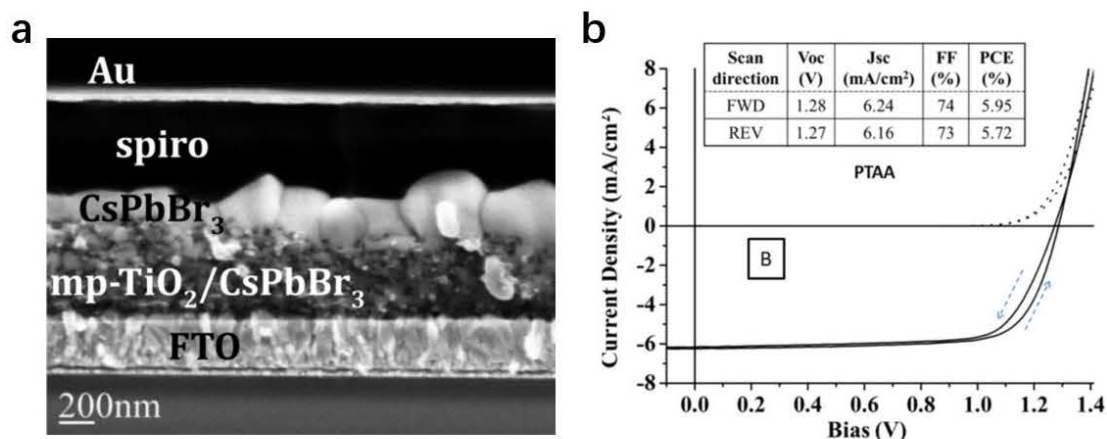


图 1.16 (a) CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池器件的截面 SEM 图像；(b) 器件的 $I-V$ 曲线^[74]

Figure 1.16 (a) SEM image for the cross-section of CsPbBr_3 perovskite solar cell device. (b)

$I-V$ curve of the device^[74].

选择载流子生成能力强且迁移率高的材料，可以有效提升光电探测器的性能。近期，Joselevich 等人^[75]报道了在蓝宝石衬底上通过化学气相沉积法，制备高结晶质量且规则排列的 CsPbBr_3 钙钛矿纳米线。这种纳米线长度达 $50\ \mu\text{m}$ ，端面仅为几百纳米，他们通过在纳米线两端构建电极，从而制备出微纳光电探测器，测试与统计结果如图 1.17 所示。对器件持续进行不同强度的光照，发现随着光照强度的增加，相同电压下光电流明显增大，光电流的开关比为 10^3 ，且光电探测

器的上升与下降时间仅为 5.2 μs 与 3.2 μs ，其超快的响应速度反映出此类材料灵敏的感光性。

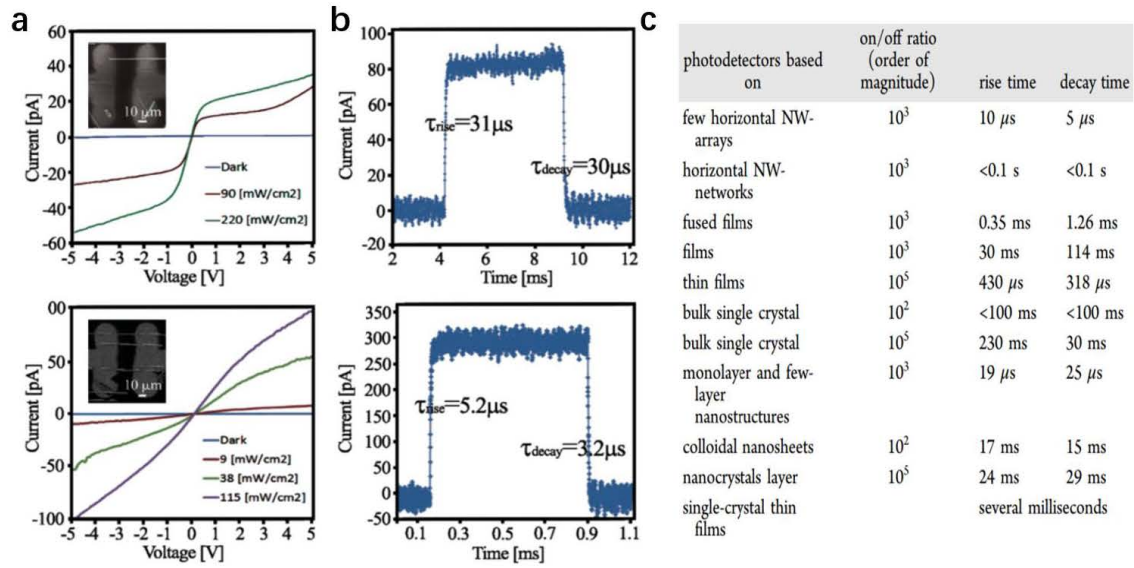


图 1.17 (a) 不同光照下 CsPbBr₃ 纳米线光电探测器的 I - V 曲线；(b) 对应的光电探测器上升与下降时间；(c) 不同形貌的 CsPbBr₃ 钙钛矿光电探测器基本参数^[75]

Figure 1.17 (a) I - V curve of CsPbBr₃ nanowire photodetectors under different illumination. (b) Corresponding rise and fall time of the photodetectors. (c) Basic parameters of the CsPbBr₃ perovskite photodetectors with different morphologies^[75].

1.5 本论文的研究内容与意义

全无机卤素钙钛矿材料近年来颇受关注，其室温下较高的激子振子强度和束缚能以及多样的微结构，使其成为研究光与物质相互作用基本特性的理想平台。通过对钙钛矿材料的形貌和尺寸进行精确调控，可以制备具有法布里-珀罗谐振微腔特性的微米块、微米棒等样品，并结合其自身的增益介质属性，全无机卤素钙钛矿材料在低阈值激光器件领域将大有可为。

本文主要目的是通过一系列光学手段，系统地研究全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿材料中光与物质的相互作用及偏振荧光特性，更具体的，本文揭示了 CsPbBr₃ 钙钛矿微腔中光子与激子的强耦合到传统光子型激射的转变，并探究了 CsPbBr₃ 微结构的偏振荧光发射。本文的工作加深了对钙钛矿体系发光机理的理解，为设计新型室温全光极化设备和偏振敏感光电器件提供了重要参考价值。本文的具体内容可以分为以下方面：

第一章为绪论，主要介绍了全无机卤素钙钛矿材料的基本光电特性和最新研究进展，同时对其常用制备方法与应用进行了总结与回顾。

第二章为样品的制备方法与表征手段，本章通过化学气相沉积法以 CsBr 和 PbBr₂ 为原料，在硅衬底上制备全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米块与微米棒样品，并对样品的表征仪器和工作原理进行了介绍。

第三章重点研究了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米块中光与物质的相互作用，通过显微荧光角分辨光谱等技术，在微米块中实现了从激子极化激元到相干光子型激射的转变，并解释了其机理，揭示了钙钛矿微结构中激光模式更为精细的信息。

第四章着重研究了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米棒的偏振荧光特性，通过光致发光光谱揭示了微米棒良好的偏振依赖荧光发射，并探究了其产生偏振荧光的主要机制。

第五章为全文的总结与展望，总结了本文的主要研究内容、不足和创新点，以及下一步的工作计划和展望。

第 2 章 全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微结构的制备与表征手段

2.1 实验部分

相比于液相合成法,采用化学气相沉积法制备的钙钛矿微结构(微米块、微米棒等)表面光滑,尺寸可控,具有更高的结晶质量和更低的缺陷态密度,且分散均匀,可重复性较好,有利于后续的测试与表征。因此这里我们采用化学气相沉积技术来制备全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米块/棒,具体实验方法与步骤参考 Pan 和 Song 等人的工作^[15,46]。实验过程中,反应温度、反应时间、衬底位置、载气流速、设备压强等多种参数都会对钙钛矿材料微结构的形貌与尺寸产生影响。通过多次调整与改进参数,我们最终成功制备出高质量的 CsPbBr₃ 微米块/棒单晶。

2.1.1 实验试剂与仪器

表 2.1 列出了实验所需的相关试剂,其中溴化铅与溴化铯粉末为反应原料,硅片为样品生长衬底,丙酮、去离子水与无水乙醇用于衬底的超声清洗。

表 2.1 实验试剂

Table 2.1 Experimental reagents.

名称	化学式	形态	含量 (%)	生产厂家
溴化铅	PbBr ₂	白色粉末	99.999	西格玛奥德里奇
溴化铯	CsPb	白色粉末	99.999	西格玛奥德里奇
丙酮	CH ₃ COCH ₃	无色液体易挥发	99.8	上海国药化学试剂
去离子水	H ₂ O	无色液体	—	自制
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	无色液体易挥发	99.5	上海国药化学试剂
硅片	Si	2 英寸	镀 280 nm SiO ₂	哈尔滨特博科技

表 2.2 列出了实验过程中所需的仪器与设备,其中电子天平用于反应原料的精确称量,管式炉系统用于化学气相沉积法制备钙钛矿样品。

表 2.2 实验仪器与设备

Table 2.2 Experimental instruments and equipment.

设备名称	型号	生产厂家
电子天平	EX423ZH	奥豪斯
开启式真空气氛管式炉	Furnace-1200 °C	天津市中环实验电炉
质量流量控制系统	ZL-02	天津市中环实验电炉
机械泵	S-4L	天津市中环实验电炉
石英管	Φ60/53×1000	天津市中环实验电炉

搭建的管式炉系统由管式炉、石英管、真空泵、真空表、质量流量计、气体钢瓶和尾气处理设备组成，如图 2.1 所示。其中，炉体最高加热温度为 1200 °C，质量流量计的响应范围为 0-1000 sccm，真空泵抽取石英管内最低压强为 100 Pa。



图 2.1 Furnace-1200 °C 真空气氛管式炉系统

Figure 2.1 Furnace-1200 °C vacuum atmosphere tube furnace system.

2.1.2 实验步骤

通过化学气相沉积法制备 CsPbBr₃ 微米块/棒，其具体实验步骤如下：

1. 将硅衬底（10 mm×60 mm）依次用丙酮、去离子水、无水乙醇超声清洗 10 min，并利用氮气气流干燥处理；用无水乙醇清洗平底氧化铝舟（40 mm×10 mm×10 mm，壁厚 2 mm），并放入干燥箱内干燥 2 h，用作反应容器。

2. 用电子天平分别称量 2 mmol 的 CsBr 和 2 mmol 的 PbBr₂ 粉末，放置在平底氧化铝舟舟内中心处，利用药匙搅拌混合均匀。

3. 开启管式炉，将生长衬底放置在石英管内离中心 6 cm 处，且位于石英管排气口一侧；将平底氧化铝舟放入石英管内中心处，调整石英管位置，使其中心与管式炉加热区中心重合，放置示意图如图 2.2 所示。

4. 封闭石英管及管式炉，开启真空泵抽真空至石英管内压强为 10 kPa，在高纯氮气气氛下将管式炉升温至 600 °C，升温时间为 55 min，升温阶段高纯氮气流速为 25 sccm；在 600 °C 持续反应 30 min，反应阶段高纯氮气流速为 60 sccm；升温阶段、反应阶段需调节真空泵使石英管内压强维持在 10 kPa。

5. 反应结束后，将管式炉自然冷却至室温，自然冷却时间为 3 h。关闭高纯氮气气流和真空泵，用镊子取出生长衬底，生长衬底上的微小沉积物即为无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微结构样品。制备过程中，系统的温度、气体流速与时间的关系如图 2.3 所示。

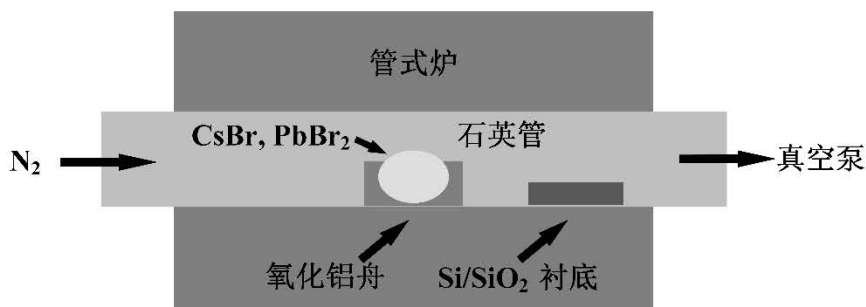


图 2.2 管式炉系统原料放置示意图

Figure 2.2 Schematic for the position of the raw materials in tube furnace system.

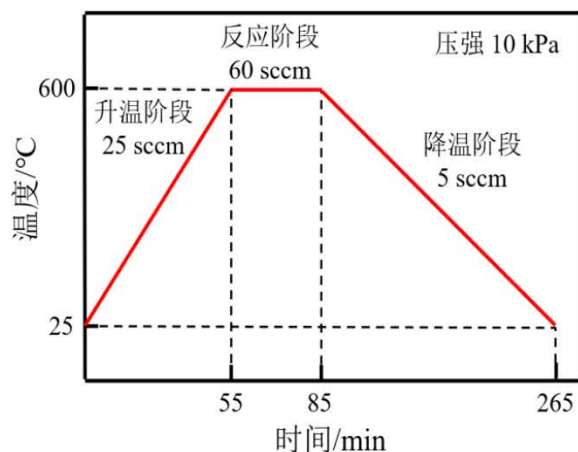


图 2.3 制备过程中温度、气体流速与时间的关系

Figure 2.3 The relationship between temperature, gas velocity and time during preparation.

制备过程中，管内压强、反应温度、反应时间、反应流速等参数都会对样品的形貌与质量产生重要的影响，不同反应条件下样品的生长情况如表 2.3 所示。通过不断调整优化生长参数，我们最终在 Si/SiO₂ 衬底表面成功制备出不同形貌

的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微结构，其显微光学照片如图 2.4 所示。图中，微米块与微米棒等样品展现出良好的结晶性，表面光滑，杂质较少，尺寸可控，可用于后续不同类别的光学测试。

表 2.3 钙钛矿样品的生长参数与形貌特点

Table 2.3 The growth parameters and morphologies of the perovskite samples.

序号	管内压强 (kPa)	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	反应流速 (sccm)	生长情况
1	10	600	30	60	表面光滑，结晶质量较高
2	1	600	30	60	结晶质量较高，厚度较小
3	30	600	30	60	尺寸较大，形貌不规则
4	10	500	30	60	无钙钛矿目标产物
5	10	700	30	60	尺寸较大，形貌不规则
6	10	600	10	60	尺寸较小，结晶质量差
7	10	600	60	60	尺寸较大，杂质偏多
8	10	600	30	40	样品数量增多，杂质较多
9	10	600	30	80	样品数量增多

实验发现，对应于 Si/SiO₂ 衬底表面的不同位置，CsPbBr₃ 钙钛矿形貌有所差异，随着衬底温度的降低，微结构由微米块向微米片、微米棒/线和不规则球状过渡，CsPbBr₃ 微米块/棒对应的 Si/SiO₂ 衬底沉积温度约为 300-400 °C。由于钙钛矿晶胞内不同晶面的表面自由能不同，并且在结晶过程中，样品晶体与衬底在不同方向上失配程度存在一定的差异，因此沉积产物呈现出特定的块状或棒状微结构^[15, 46]。制备的微米块与微米片的长宽为 5-20 μm，厚度为 1-4 μm，微米棒/线的长度为 2-30 μm，端面平整，可形成高质量的法布里-珀罗谐振微腔，满足对特定频率光子的有效限制。

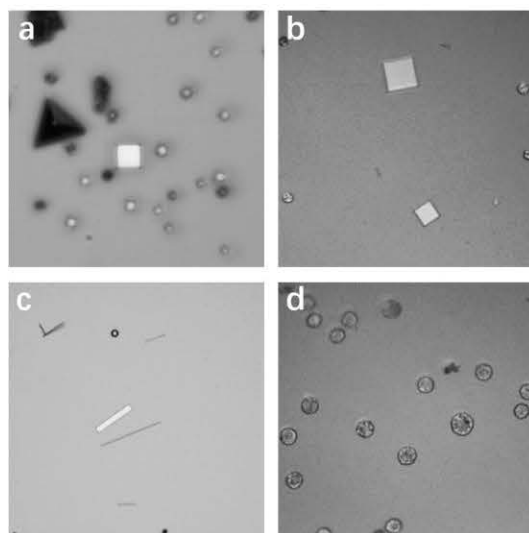


图 2.4 Si/SiO_2 衬底表面不同形貌的 CsPbBr_3 钙钛矿微结构

Figure 2.4 CsPbBr_3 perovskite microstructures with different morphologies on Si/SiO_2 substrate.

2.2 表征手段

2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 可用于对样品的表面形貌与结构进行表征。其原理是利用高能电子束轰击样品表面, 通过收集并放大激发的二次电子、背散射电子、俄歇电子等信号, 对样品表面进行精确成像, 具有图片分辨率高、立体感强、制样简单等诸多优点, 可获得各类微纳样品精细的形貌信息。配有 X 射线能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜能够对样品微区成分进行分析, 得到样品的元素种类和化学组分等信息。本文采用日本电子公司的 JSM-7800F Prime 型场发射扫描电子显微镜, 测试工作电压为 5 kV。



图 2.5 扫描电子显微镜

Figure 2.5 Scanning electron microscope (SEM).

2.2.2 X 射线衍射分析 (XRD)

X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 常用于各类材料的物相分析、晶体结构的确定和晶格常数的精确测定等。其原理是, 利用高能电子束轰击靶材, 从而发生跃迁产生波长较短的特征 X 射线 (0.01-10 nm)。当特征 X 射线通过晶体内部时, 由于其波长与材料原子晶格间距相近, 将发生衍射现象, 即在材料晶体特定方向上会观测到 X 射线衍射强度的增加。将样品的衍射图谱与标准卡片作对比, 即可得到其基本晶体结构、点阵常数、物相等重要信息。本文采用德国布鲁克公司的 AXS D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪, 测试条件为 Cu 靶 K α 射线 ($\lambda=1.54178$ Å), 300 K。



图 2.6 X 射线衍射仪

Figure 2.6 X-ray diffractometer (XRD).

2.2.3 紫外-可见光吸收光谱

紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis spectrum) 反映出材料对不同波长光子的吸收过程, 可以获得物质的能级结构等精确信息。当入射光光子的能量与材料的基态和激发态间的能量差相等时, 入射光能量被吸收, 导致电子在能级间跃迁的发生。不同的材料具有不同的能级分布, 原子从基态到激发态所需的跃迁能量存在差异, 表现为对入射光能量吸收程度的不同。通过改变入射光的波长, 收集光谱强度的变化, 即可得到材料的吸收光谱。本文采用澳大利亚安捷伦公司的 Cary 5000 型紫外-可见分光光度计, 测试条件为 λ : 400-700 nm, 300 K。



图 2.7 紫外-可见分光光度计

Figure 2.7 Uv-visible spectrophotometer.

2.2.4 显微光致发光光谱 (PL) 测试光路

光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱, 其原理是, 半导体材料经泵浦光激发后, 材料内部的电子从基态跃迁到激发态, 并在价带产生空穴。由于库伦相互作用, 处于激发态的电子与空穴将形成空穴-电子对, 即激子。由于处于高能态, 这些粒子会向低能级弛豫, 在低能级上有一定概率发生辐射复合, 发射出光子, 此过程为激子的复合发光。利用光谱仪等仪器对荧光信号采集并分析, 可以得到随着发射波长改变的荧光强度关系图谱, 即光致发光光谱。光致发光光谱提供了材料的带隙、能级、缺陷、粒子的动量、寿命和相位等重要信息, 是半导体光学领域不可缺少的表征手段。

实验中制备的全无机钙钛矿 CsPbBr_3 微米块/棒等样品的尺寸为微米/纳米级, 因此针对单个样品进行测试, 需采用显微光致发光光谱技术。我们自主搭建的显微荧光光谱测试系统如图 2.8 所示。光路中使用 HORIBA 公司的 iHR550 型光谱仪和 InGaAs 探测器, 配合具有 300、1200 和 1800 刻线分辨率的光栅, 可以完成对可见光波段荧光信号的收集和探测。配备脉冲或连续多波段激光器用来激发样品, 利用不同倍数的显微物镜 (10 $\times$ 、20 $\times$ 、50 $\times$ 、100 $\times$), 激发光斑可聚焦到 1 μm 量级, 可以实现不同微区空间信号的激发与采集。同时在光路中加入白光成像系统, 以对微纳样品进行精确的选取与成像。为了提高待测样品信号的空间分辨率, 在实际搭建测试光路时, 结合共焦原理, 将样品的激发焦点和共焦小孔置于相对应的光学共轭位置, 从而可以达到空间滤波效果, 过滤样品其他位置的杂散信号。测试系统的样品台采用 Montana 公司的液氮制冷高真空样品腔, 配合共聚焦显微荧光光谱测试光路, 可以实现超高真空下 10 K-300 K 不同温度的样品光致发光光谱测试。通过移动微米电动三维位移台, 可对待测样品进行空间区域的

mapping 扫描，获取样品不同微区的光谱信息。

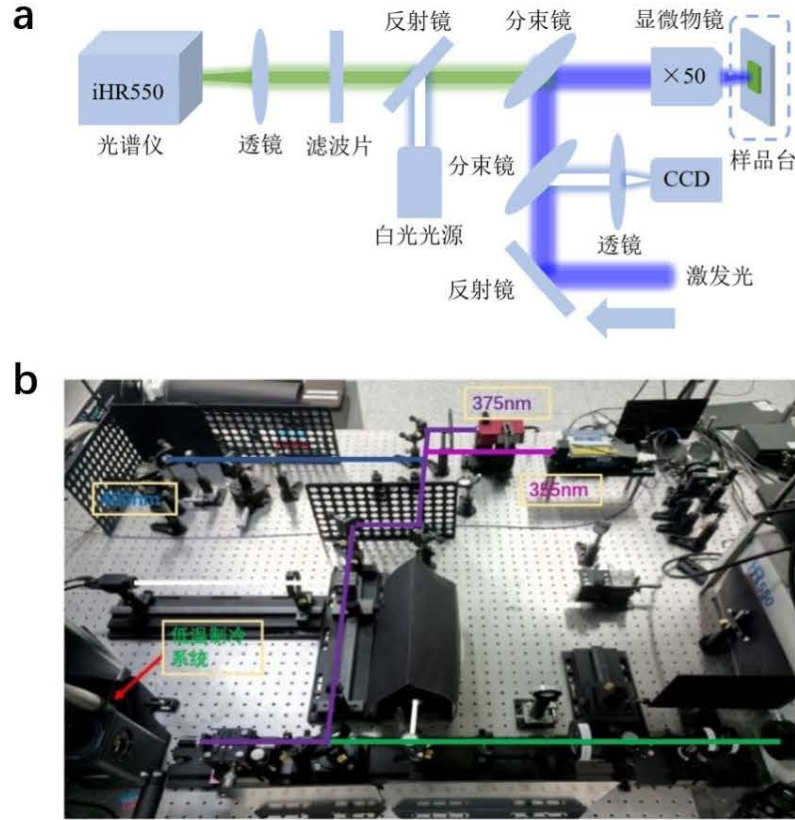


图 2.8 (a) 显微荧光光谱测试系统示意图；(b) 自制的共聚焦显微荧光光谱测试系统

Figure 2.8 (a) Schematic of micro-photoluminescence spectrum measurement system. (b) Home-built confocal micro-photoluminescence spectrum measurement system.

2.2.5 角度分辨荧光测试系统

传统的显微 PL 测试光路通过积分来自不同角度的发光信号来获得样品实空间的光谱信息，该过程叠加了所有角度的信息。为了深入研究微腔内光与物质的相互作用，收集并探测 k 空间内随角度改变的光谱信息至关重要。半导体光学微腔中，受到腔体的限制作用，光子与激子发生强耦合时将产生一种新的半光半物质的准粒子，即激子极化激元。通过收集从微腔内逃逸出的不同角度的光子，可以获得腔内激子极化激元的能量和动量等重要信息。以法布里-珀罗谐振微腔为例，激子极化激元在腔体的轴向方向受到限制，其波矢的法向分量 $k_{\perp}$ 只能取特定的值，而在腔体横向平面内，激子极化激元具有自由的切向分量矢量 $k_{\parallel}$ 。研究发现，FP 微腔中激子极化激元的切向分量矢量 $k_{\parallel}$ 取决于其传播方向与轴向的夹角 θ ，满足以下公式^[7]：

$$k_{\parallel} = E \sin \theta / \hbar c \quad (2-1)$$

其中 E 为激子极化激元的能量, $\hbar$ 为约化普朗克常数, c 为真空中光速。由此, 其切向分量矢量 $k_{\parallel}$ 与夹角 θ 间呈现出一一对应关系, 故我们可以探测来自不同角度的光子来分析激子极化激元的色散关系, 从而直接得到微腔内光与物质相互作用更为精确的信息。

实验上我们利用傅里叶光学成像原理, 结合共聚焦显微荧光光路, 在光谱仪的 CCD 上可以实现样品不同角度荧光信号的一次性收集。图 2.9 为具有傅里叶光学变换的角分辨光路测试系统示意图。样品不同角度的荧光信号经过显微物镜后, 被收集到物镜傅里叶面的不同位置, 呈现出动量空间 (k -space) 的光场分布, 实现了从角度信息到空间信息的转变。其中, 显微物镜的数值孔径 (NA) 决定了荧光信号收集角度的大小。在本论文的工作中, 我们分别采用了数值孔径为 0.8 和 0.4 的显微物镜, 其对应的收集角度为 $\pm 53.1^\circ$ 和 $\pm 23.6^\circ$ 。对应不同角度的 k 空间的光场分布, 再经过由两面透镜组成的 $4f$ 光路系统, 最终成像并投影到光谱仪的二维 CCD 探测器上, 即可获得样品角度分辨的荧光 mapping 光谱。

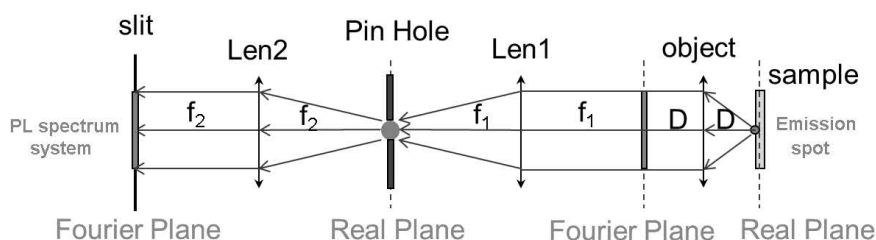


图 2.9 具有傅里叶变换的角分辨测试系统示意图^[77]

Figure 2.9 Schematic of angle-resolution measurement system with Fourier transform^[77].

本文中实验所用的激光器如下:

(1) He-Cd 连续波激光器, 波长: 375 nm。适用于对 CsPbBr₃ 块体进行荧光光谱激发。

(2) Ar⁺连续波激光器, 波长: 457.9 nm。适用于对 CsPbBr₃ 微米块进行角分辨荧光光谱激发。

(3) 1kHz 钛宝石飞秒脉冲激光器, 波长: 400 nm, 重复频率: 1000 Hz, 脉宽: 100 fs。适用于对 CsPbBr₃ 微米块进行激射荧光光谱激发。

第 3 章 CsPbBr₃ 微米块中光与物质相互作用

3.1 前言

近年来,半导体材料及其微纳结构中光与物质相互作用的研究吸引了研究学者的广泛关注。由于受到微腔腔体的限制,根据增益介质中激子与受限光子耦合程度的大小,光与物质的相互作用可以分为两类,即强耦合与弱耦合。当系统工作于强耦合状态,光子与激子会杂化形成一种新的半光半物质的准粒子,即激子极化激元^[32-33]。激子极化激元服从玻色-爱因斯坦统计规律,因其极轻的有效质量和较长的相干长度等特点,可产生诸如玻色-爱因斯坦凝聚、量子自旋霍尔效应,超流等宏观量子现象^[78-81],在极化激光、量子通信器件等领域具有重要的应用价值。当系统处于弱耦合状态,通过微腔的调制作用,体系的自发辐射率将发生显著改变,即产生 Purcell 效应^[28, 31],该效应是进一步优化光电设备性能,实现低阈值激光器件的基础。

全无机铅卤化物钙钛矿 CsPbBr₃ 材料具有较大的激子束缚能与振子强度,在空气中可以长期稳定存在,凭借其出色的光电特性,如高荧光量子产率(50-90%)、低非辐射复合损耗、长载流子扩散长度^[24-26],成为构建室温低阈值极化器件的理想载体。采用化学气相沉积法制备的 CsPbBr₃ 微米块样品,展现出良好的结晶性,且具有规则平整的端面,能够形成天然的高质量法布里-珀罗谐振微腔,满足对特定频率光子的有效限制,为进一步探究材料中光与物质的相互作用提供了有利条件。

不同于传统的显微荧光探测技术,远场角分辨光致发光(angle-resolved photoluminescence, ARPL)光谱技术可以直接获得纳米尺度光学微腔的能量-波矢(energy-wavevector, $E-k$)色散关系等更为丰富的信息,这对我们理解光与物质相互作用的基本特性极为重要。然而,微腔内光与物质耦合的更精细的信息,如结构中电磁场的分布和阶数等,在现有的研究工作中很少被揭示。目前,与杨氏双缝干涉原理相似的 ARPL 实验在研究非线性光学过程^[82]、耦合光子晶体^[83]和等离子体^[84]中光和物质波的电磁场分布等方面已崭露头角。由于来自双缝的光场相位间存在差异,在观测屏上将产生明暗相间的条纹,由此形成的光学干涉图案可以直接揭示纳米尺度激光的宇称和阶数等特征。

本章中，我们利用自主搭建的共聚焦角分辨荧光光路装置，在 CsPbBr₃ 微米块内直接观测到了激子极化激元的色散曲线，系统研究了结构中光子与激子的强耦合现象，并在微米块内实现了室温低阈值光子型激射，得到了其宇称和阶数等更为精细的信息。我们的工作在全无机钙钛矿体系中实现了从强耦合到弱耦合的转换，为其在室温全光极化设备的实际应用方面提供了重要参考价值。

3.2 光学微腔

光学微腔可以起到对光场的限制作用，其尺寸接近材料的光学波长，一般为微米或纳米量级。法布里-珀罗谐振腔是目前最常使用的光学微腔形式，1897 年由法国物理学家法布里和珀罗研发，其结构如图 3.1 所示。FP 微腔由相隔一定距离 L 的两面平面高反镜 M_1 和 M_2 组成，反射率分别为 R_1 和 R_2 ，之间充满折射率为 n 的介质。镜面 M_1 和 M_2 相互平行，确保了光线在腔内来回反射。理想情况下，微腔的透射率为^[85-86]：

$$T = \frac{1}{1 + (4F^2/\pi^2)\sin^2(\varphi/2)} \quad (3-1)$$

其中， φ 为光在微腔内往返一周的相位变化，定义为：

$$\varphi = 4\pi nL/\lambda \quad (3-2)$$

F 为 FP 微腔的精细常数，定义为：

$$F = \frac{\pi(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \quad (3-3)$$

由公式 3-1 可以看出，当 φ 为 2π 的整数倍时，透射率 T 等于 1，此时微腔处于共振模式，在两块高反镜面间形成具有相同相位频率的驻波。根据公式 3-2，在共振模式下，FP 谐振腔的腔长 L 对应的光程为半波长 λ 的整数倍，即满足：

$$2nL = m\lambda \quad (3-4)$$

其中， m 为正整数。因此，FP 微腔的腔长 L 与介质的折射率 n 决定了驻波的共振波长与驻波模式数量。

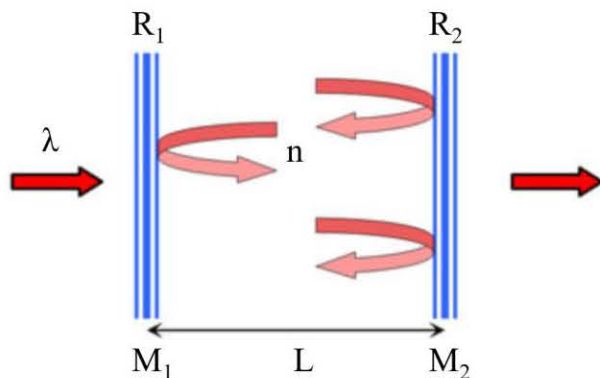


图 3.1 FP 光学微腔示意图

Figure 3.1 Schematic of a FP optical microcavity.

通常来说，光学微腔的质量由品质因子（quality factor, Q ）来表述，其定义为：

$$Q = \lambda / \delta\lambda \quad (3-5)$$

其中， λ 为微腔的共振波长， $\delta\lambda$ 为共振模式下所对应的谱线展宽。利用化学气相沉积法制备的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米块表面光滑，端面平整，在其对立的端面间可形成天然的高质量法布里-珀罗谐振微腔。结合材料自身增益介质的属性，当受到外界激发光泵浦，荧光波长与微腔尺寸满足共振条件时，产生的荧光将在微腔端面间来回反射并共振增强。达到泵浦阈值功率时，体系将最终形成激射。需要注意的是，CsPbBr₃ 半导体材料的荧光峰位置一般在 530 nm 左右，因此对应的微米块 FP 微腔的腔长一般要求 265 nm 以上。

3.3 光与物质相互作用

半导体材料中，价带中电量为 $-e$ 的电子，受外来能量激发后，跃迁至导带，并在价带上产生电量等同于 $+e$ 的空穴。处于激发态的电子和空穴，因库伦相互作用，会形成空穴-电子对，即激子。材料中激子的能级位置常位于带边以下，根据激子半径和束缚能的大小，不同材料中，激子主要分为两类，即瓦尼尔激子（Wannier-Mott）和弗伦克尔激子（Frenkel）。瓦尼尔激子常出现于无机材料中，通常由弱束缚模型来表述，其激子半径远大于半导体材料的晶格常数，空穴与电子间的库伦相互作用较弱，对应的束缚能较小。弗伦克尔激子常见于有机材料中，

通常由紧束缚模型来表述，其激子半径与半导体材料的晶格常数相近，空穴与电子间的库伦相互作用很强，激子束缚能较大。一般来说，当空穴与电子间的库伦相互作用大于材料声子的碰撞时，激子才能稳定存在。对于多数半导体材料的实际应用，需满足室温下激子的稳定存在，因此材料的激子束缚能需大于室温下热扰动能量 ($>26\text{ meV}$)。表 3.1 给出了常见半导体材料的带隙和激子束缚能，可以看出全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 材料的激子束缚能远大于室温下热扰动能量，与传统半导体材料相比具有极大的优势。

表 3.1 常见半导体材料的带隙和激子束缚能

Table 3.1 Band gap and exciton binding energy of common semiconductor materials.

材料	带隙 (eV)	激子束缚能 (meV)
ZnO	3.37	60
GaN	3.45	26
CdS	2.60	28
CdSe	1.80	15
GaAs	1.50	4.2
InP	1.40	4.8
CsPbBr ₃	2.33	120
CsPbCl ₃	3.10	72
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	2.30	65

在 CQED 系统中，根据材料激子态与受限光学腔模间耦合强度的差异，光与物质的相互作用可以被分为两类，即强耦合与弱耦合。理论上，光与物质的相互作用由以下三个参数决定：微腔中光子逃逸损耗速率 κ ，材料非辐射驰豫速率 γ ，以及光与物质的耦合强度 g 。在光学微腔体系中，当光学腔模与材料激子的耦合强度（能量交换速率）大于光子的逃逸损耗速率和激子的非辐射驰豫速率，即满足 $g \gg (\kappa, \gamma)$ 时，系统工作于强耦合区；反之，当满足 $g \ll (\kappa, \gamma)$ 时，激子与光子的耦合强度较弱，系统处于弱耦合状态。图 3.2 展示了强耦合区、弱耦合区及其临界区随系统能量展宽分布的相图^[87]。强耦合区中能量在激子与光子之间快速的交换转移，由于微腔的限制，光子在微腔内多次反射并再次被材料吸收，过程具有可逆性。弱耦合区内，由于光与物质的耦合强度较小，无法形成有效的能量交换，系统过程不可逆。

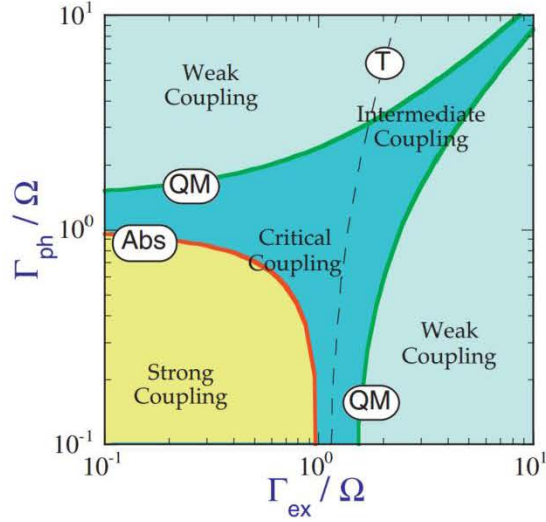


图 3.2 强耦合区、弱耦合区及其临界区随系统能量展宽分布的相图^[87]

Figure 3.2 Phase diagram of strong coupling region, weak coupling region and their critical regions as a function of system energy broadening distribution^[87].

3.3.1 强耦合与激子极化激元

当能量在光与物质间的转换速率高于系统损耗时，系统满足强耦合状态。随着耦合强度的增加，系统中将形成一种新的半光半物质准粒子，即激子极化激元，此时系统内将不存在单一的激子态或光子态，能量在激子和光子之间不断的共振转换迁移。激子极化激元具有极小的有效质量和较大的德布罗意热波长，具备玻色子的特性。由旋转波近似可知，此时体系的哈密顿量可以表示为^[32, 77, 88]:

$$H(k_{//}) = \begin{bmatrix} E_{exc}(k_{//}) & g \\ g & E_{cav}(k_{//}) \end{bmatrix} \quad (3-6)$$

对应的能量本征方程为:

$$H(k_{//})\Psi = E\Psi \quad (3-7)$$

最终求解出激子极化激元的能量本征值为:

$$E_{UP, LP}(k_{//}) = \frac{1}{2}(E_{cav} + E_{ex}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(2g)^2 + (E_{ex} - E_{cav})^2} \quad (3-8)$$

其中， $k_{//}$ 为面内波矢， g 为激子偶极矩与光子的耦合强度， E_{exc} 为激子的能量， E_{cav} 为微腔内光子的能量。此时，激子能量与光子模式在动量空间出现典型的“反交叉”的行为，系统的能量重新分布于新的上能支与下能支，如图 3.3 所示。当腔模共振能量穿过激子能量时，上下能支的反交叉行为是系统内发生强耦合的最直接证据之一，能支之间最小的能量差值定义为真空拉比分裂（Rabi splitting，

2g), 表征光与物质相互作用强度的大小。

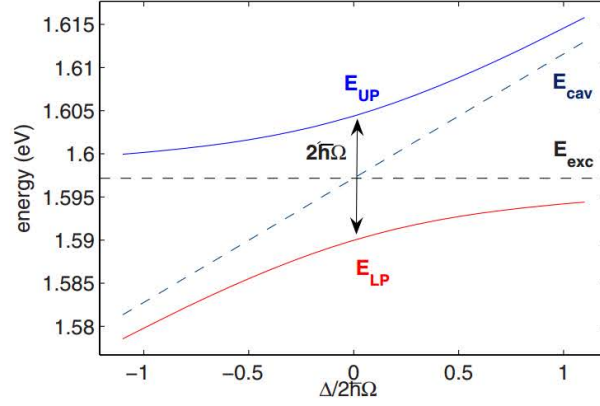


图 3.3 强耦合区激子极化激元的上能支与下能支

Figure 3.3 Upper polariton branch and lower polariton branch of exciton polariton in the strong coupling region.

更具体的, Hopfield 系数常用来量化激子极化激元能支中激子和光子所占的比重, 通常满足以下关系:

$$|X_{k_{\parallel}}|^2 = \frac{1}{2}(1 + \Delta E(k_{\parallel}) / \sqrt{\Delta E(k_{\parallel})^2 + 4g^2}) \quad (3-9)$$

$$|C_{k_{\parallel}}|^2 = \frac{1}{2}(1 - \Delta E(k_{\parallel}) / \sqrt{\Delta E(k_{\parallel})^2 + 4g^2}) \quad (3-10)$$

式中, $|X_{k_{\parallel}}|^2$ 和 $|C_{k_{\parallel}}|^2$ 分别表示上下能支中, 激子和光子所占的比重, 且满足 $|X_{k_{\parallel}}|^2 + |C_{k_{\parallel}}|^2 = 1$, $\Delta E(k_{\parallel})$ 表示激子和光子间的能量差值。因此, 上下能支中激子和光子的比重取决于激子与微腔腔模的能量失谐, 且在不同失谐量下, 激子极化激元的色散呈现出不同的曲率。图 3.4 表示不同腔-激子失谐下激子极化激元的色散曲线和对应的下能支 Hopfield 系数^[27]。可以看出, 随着腔-激子失谐量的增加, 激子极化激元下能支中激子的组分越来越大, 且随着波矢的改变, 激子和光子的组分也有所不同, 伴随着准粒子有效质量和耗散速率的变化, 展现出不同的物理属性。

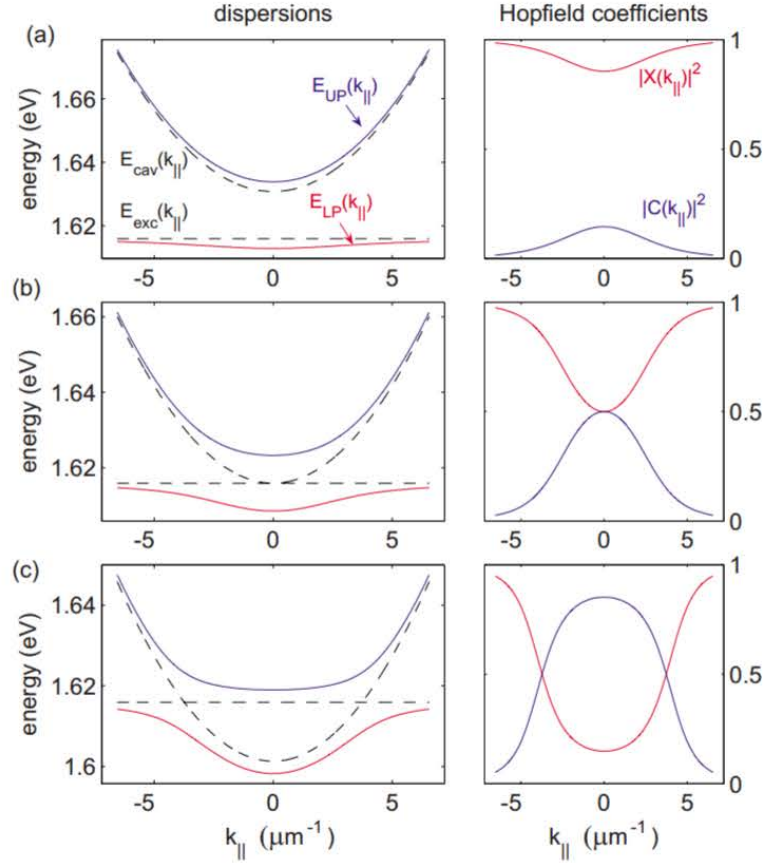


图 3.4 不同腔-激子失谐下激子极化激元的色散曲线和对应的下能支 Hopfield 系数, (a-c) 相应的腔-激子失谐量: -80 meV, 0 meV, 80 meV^[27]

Figure 3.4 Dispersion curves of exciton polaritons and Hopfield coefficient of corresponding lower polariton branch at different cavity-exciton detuning, (a-c) corresponding cavity-exciton detuning: -80 meV, 0 meV, 80 meV^[27].

3.3.2 弱耦合与 Purcell 效应

当能量在光与物质间的转换速率低于系统损耗时, 微腔系统满足弱耦合状态, 此时微腔对于激子和光子的耦合影响较小, 通过腔体的调制, 光子和物质的能带结构没有发生变化, 系统的自发辐射率相比于自由空间显著改变, 即发生 Purcell 效应。当材料的跃迁频率与光学微腔模式发生共振时, Purcell 效应可由如下参数表征^[89]:

$$F_P = \frac{3Q(\lambda/n)^2}{4\pi^2 V_0} \quad (3-11)$$

式中, Q 为微腔的品质因子, n 为材料的有效折射率, V_0 为微腔的有效模体积。Purcell 系数大于 1 时, 表明微腔的调制增强了材料的自发辐射率; 反之小于 1

时，材料的自发辐射率受到抑制。因此，具有较高品质因子 Q 和极小模体积 V_0 的光学微腔，可有效地调控半导体材料的自发辐射过程。

3.4 CsPbBr₃ 微米块基本表征

室温激子极化激元的形成需要两个必要条件，即高质量的光学微腔及具有较大激子束缚能（远大于热扰动能量）和振子强度的增益介质。CsPbBr₃ 钙钛矿材料在室温下具有较大的振子强度（ $\sim 1.18 \times 10^4$ ）、激子束缚能（ > 60 meV）^[36]，和极高的荧光量子产率（50~90 %）^[24-26]，因此我们的实验选择制备 CsPbBr₃ 微米块为研究对象。CsPbBr₃ 微米块具有极小的模体积，可以充当由对立的端面构成的天然法布里-珀罗谐振微腔，致使具有共振频率的光子被限制在腔体中并与激子发生耦合。当激子和光子间的能量转换速率大于光子的耗散速率和激子的非辐射弛豫速率时，激子极化激元将在我们的系统中形成。CsPbBr₃ 微米块测试示意图如图 3.5（a）所示。

为了使样品具有更高的结晶质量和更低的缺陷态密度，我们采用化学气相沉积法制备 CsPbBr₃ 微米块。图 3.5（b-c）是在 Si/SiO₂ 衬底上制备的 CsPbBr₃ 微米块 SEM 图像。样品表面光滑平整，端面规则，缺陷较少，尺寸为 $5.70 \mu\text{m}$ （长度） $\times 5.20 \mu\text{m}$ （宽度） $\times 3.60 \mu\text{m}$ （厚度），可以有效地限制光子。由 CsPbBr₃ 的晶格结构可知^[12,45]，微米块样品的（001）晶面与 Si/SiO₂ 衬底接触，由于样品不同晶面的表面自由能不同，且 CsPbBr₃ 晶体与 Si/SiO₂ 衬底在不同结晶方向上失配程度存在差异，因此样品呈现出立方块型特定的三维结构^[15,46]。图 3.5（b）中展示了低泵浦功率下 CsPbBr₃ 微米块的荧光图像，可以发现，泵浦光面内激发时，激发光斑附近呈现出高亮度的荧光发射。

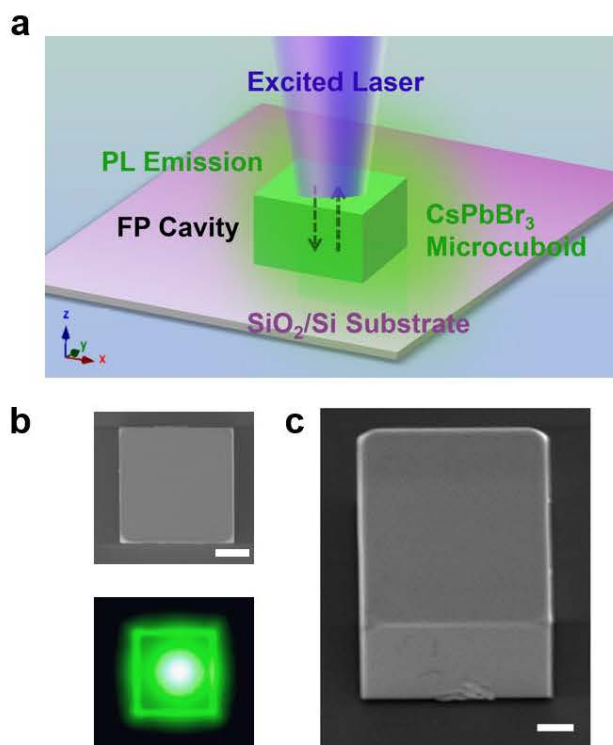


图 3.5 (a) SiO₂/Si 衬底上 CsPbBr₃ 微米块测试示意图; (b) CsPbBr₃ 微米块 SEM 图像与显微荧光图片, 比例尺: 1 μm ; (c) CsPbBr₃ 微米块侧面 SEM 图像 (衬底相对水平位置倾斜 30°), 比例尺: 1 μm

Figure 3.5 (a) Schematic of a CsPbBr₃ microcuboid excited on the SiO₂/Si substrate. (b) SEM and optical image of a CsPbBr₃ microcuboid, scale bar: 1 μm . (c) SEM image of the side face for the microcuboid, scale bar: 1 μm (the substrate is tilted by 30 degrees with respect to the horizontal position).

图 3.6 (a) 中我们对样品进行 XRD 测试来分析 CsPbBr₃ 微米块的晶相。从图中可知, 样品所有尖锐的衍射峰均与正交相 CsPbBr₃ 材料标准卡片 (JCPDS #97851) 相匹配, 表明制备的 CsPbBr₃ 微米块在室温下为正交相晶体结构。同时, 未发现 CsBr 和 PbI₂ 等杂质衍射峰的存在, 说明样品具有良好的结晶性。图 3.6 (b) 为室温下 CsPbBr₃ 块体材料的吸收光谱和标准化的 PL 光谱。从图中可知, 制备的 CsPbBr₃ 材料在 2.41 eV (514.2 nm) 呈现出较强的激子峰, 其荧光峰峰位在 2.33 eV (532.2 nm), 且半高宽仅为 66 meV (15.1 nm), 显示出 CsPbBr₃ 样品较大的吸收系数和激子束缚能。

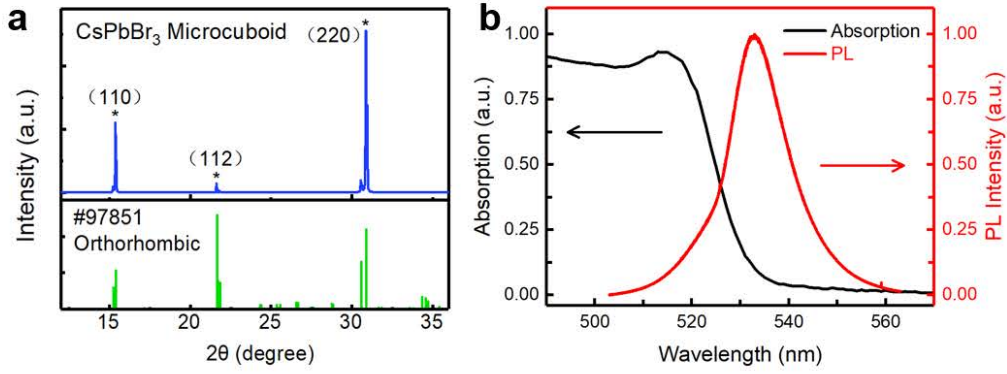


图 3.6 (a) CsPbBr₃ 微米块 XRD 衍射图谱 (PDF 标准卡片: #97851); (b) CsPbBr₃ 块体室温吸收光谱与荧光发射光谱

Figure 3.6 (a) XRD peaks of the CsPbBr₃ microcuboids and the standard powder XRD for CsPbBr₃ (PDF card: #97851). (d) Room temperature absorption and PL emission spectra of the CsPbBr₃ bulk.

3.5 CsPbBr₃ 微米块中激子与光子强耦合的直接观测

为了探究 CsPbBr₃ 微米块中光与物质的相互作用, 我们自制的具有 4f 傅里叶成像机制的 ARPL 光谱系统, 并在室温下 (300 K) 对样品进行测试, 测试示意图如图 3.7 (a) 所示。图 3.7 (b) 左图展示了低功率 458 nm 连续光激发下 CsPbBr₃ 微米块样品的 ARPL 光谱, 图中清晰的显示出 6 条抛物线型激子极化激元的色散曲线, 对应于 6 种不同的未耦合纯光学腔模 (cavity mode, CM)。这里, 系统的 CM 由微腔腔长和材料的折射率共同决定, 产生于微米块结构中顶面和底面间形成的 FP 振荡。随着激子极化激元能量不断接近材料激子 (exciton, EX) 能量, 极化激元的色散曲线变得更平坦, 且曲线曲率在大角度处变小, 表明微米块中 CM 和 EX 之间强耦合的发生。此外, 在图中 $\pm 53^\circ$ 附近可以观察到 CM 和 EX 能量间反交叉 (anticrossing) 行为的始端, 进一步表明我们的系统在低功率激发下处于强耦合区。

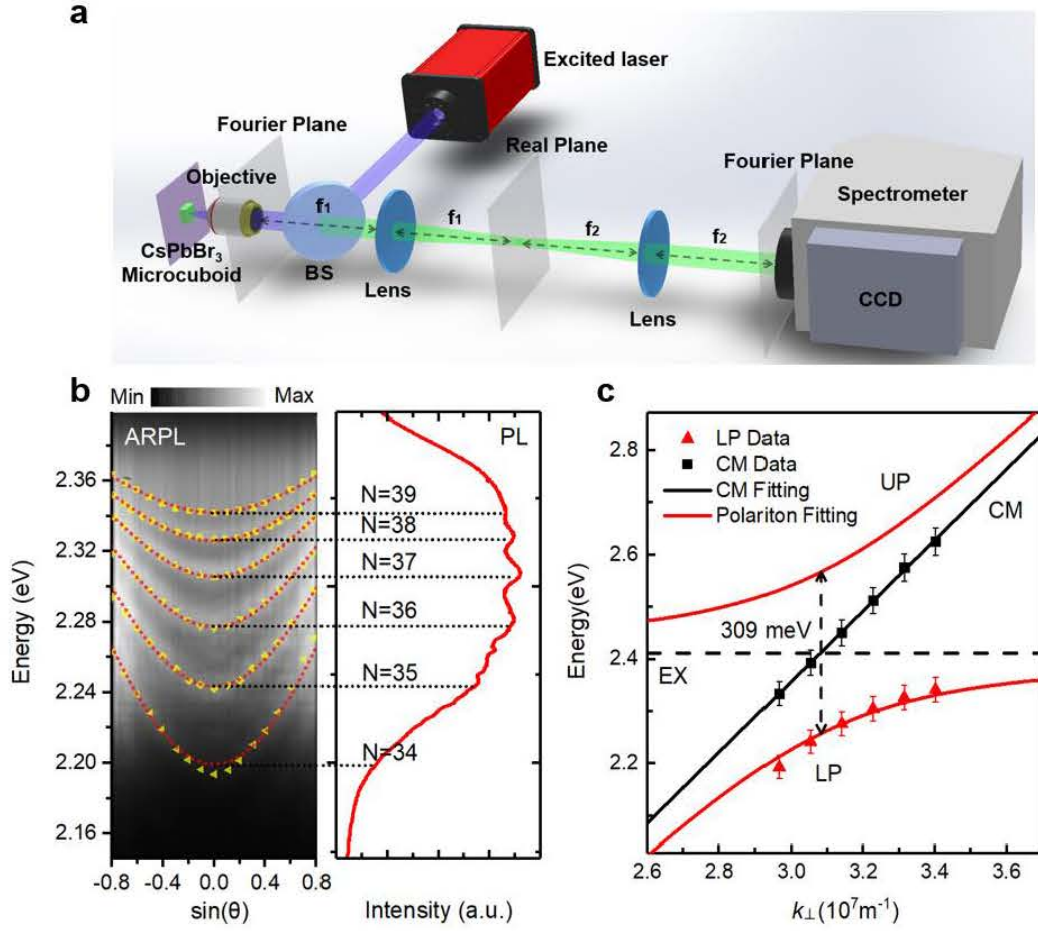


图 3.7 (a) 自制的 ARPL 光谱系统示意图；(b) 左图：CsPbBr₃ 微米块的 ARPL 光谱，右图：对应的 PL 光谱；(c) 探测角度为 0° 时，CsPbBr₃ 微米块中激子极化激元的 E - k 关系曲线

Figure 3.7 (a) Schematic of the home-built ARPL spectra system. (b) Left panel: ARPL spectrum of the CsPbBr₃ microcuboid. Right panel: The corresponding PL spectrum. (c) The relationship between wavevector and energy of polaritons in the CsPbBr₃ microcuboid at the detection angle of 0°.

图 3.7 (b) 左图中的黄色虚线提取于微米块 ARPL 光谱原始色散数据，可以利用耦合振子模型 (coupled oscillator model, COM) 理论进行拟合 (红色虚线)。理论上，激子极化激元的色散可由以下公式描述^[90-92]：

$$\begin{bmatrix} E_{ex} & g \\ g & E_{cav}(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E_p \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (3-12)$$

其中， E_{ex} 为材料 EX 能量， $E_{cav}(\theta)$ 为 CM 能量， g 表示二者的耦合强度， E_p 为激

子极化激元的本征能量, $|\alpha|^2$ 和 $|\beta|^2$ 分别表示对应的极化能支中激子和光子成分。式中, 未耦合 FP 微腔的色散与探测角度 θ 间的关系可由以下公式来描述^[31]:

$$E_{\text{cav}}(\theta) = E_0 / \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_{\text{eff}}^2}} \quad (3-13)$$

其中, E_0 为探测角度 $\theta=0^\circ$ 时 CM 能量, n_{eff} 为与 CM 能量对应的材料有效折射率。

利用公式 (3-12) 和 (3-13), 我们将微米块的厚度 (3.60 μm) 作为 FP 微腔腔长, 可以得到色散曲线的最优化拟合, 且导出的材料折射率在合理的范围内, 具体的拟合参数如表 3.2 所示。这样, 我们得到了色散曲线对应的 FP 微腔模式 (N) 为 34、35、36、37、38、39, 其相应的极化激元上下能支间的拉比分裂 (2g)

分别为 338 meV、317 meV、305 meV、300 meV、292 meV 和 281 meV。图 3.7

(b) 右图展示了 CsPbBr₃ 微米块对应的 PL 光谱, 光谱曲线上的小峰对应了系统中激子极化激元的模式。有趣的是, 随着模式能量从 2.19 eV 增加到 2.34 eV, 其模间距分别从 44.8 meV、34.7 meV、27.5 meV、21.3 meV 减小到 14.5 meV。这些不均等的模间距也是在模体积极小的 CsPbBr₃ 微米块中激子与光子发生强耦合的特征之一^[39, 43-44, 65]。

表 3.2 角分辨色散曲线的理论拟合参数

Table 3.2 Theoretical fitting results of angle-resolved dispersion curves.

CM (N)	折射率	拉比分裂 2g (meV)	E_{cav} (meV)
39	2.5579	281	2.6259
38	2.5411	292	2.5755
37	2.5359	300	2.5128
36	2.5299	305	2.4506
35	2.5189	317	2.393
34	2.5089	338	2.3339

在激子与光子强耦合的模型中, 能量在激子态与光子态之间相干振荡, 系统的能量重新分布于新的上能支 (upper polariton, UP) 与下能支 (lower polariton, LP), 并表现出反交叉的行为。由于受到材料的带边吸收和热弛豫的影响, 我们很难直接从 ARPL 光谱中得到系统上能支的色散曲线。图 3.7 (c) 为探测角度为 0° 时 CsPbBr₃ 微米块中激子极化激元的 $E-k$ 关系曲线。图中, 红色散点数据提取

于 $\sin(\theta)=0$ 处的 ARPL 光谱色散曲线，黑色散点数据为 COM 计算的 CM 能量，水平虚线为 EX 能量。黑色和红色曲线分别代表了沿微米块纵向（垂直方向），不同腔-激子失谐下，CM 的变化趋势和激子极化激元的 E - k 关系。图中，系统的上能支与下能支表现出明显的反交叉行为。理论上，系统新的能态可以由以下公式描述：

$$E_{\text{UP, LP}} = \frac{1}{2} (E_{\text{cav}} + E_{\text{ex}}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(2g)^2 + (E_{\text{ex}} - E_{\text{cav}})^2} \quad (3-14)$$

$$E(\omega, k) = \frac{\hbar c k}{\sqrt{\varepsilon(\omega, k)}} \quad (3-15)$$

其中， g 为光学微腔中光与物质的耦合强度， $\hbar$ 为约化普朗克常数， c 为真空中的光速， k 为波矢， ω 为激子极化激元的频率， $\varepsilon(\omega, k)$ 为材料的介电函数。这里我们采用线性拟合来得到 CM 能量与波矢间的函数关系。当 CM 能量穿过 EX 能量时，上能支态和下能支态之间的最小能量差值代表了系统的拉比分裂能 ($2g$)。利用公式 (3-14) 和 (3-15)，我们可以得到探测角度为 0° 时系统对应的 E - k 色散关系，其对应的拉比分裂能为 309 meV ，与近期报道的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米线体系^[42-43, 65]中的值相近。室温下微米块极小的模体积和 CsPbBr₃ 材料较大的振子强度是导致系统中极高拉比分裂能产生的原因。

为了进一步量化激子极化激元，利用 COM 理论，我们可以得到 CsPbBr₃ 微米块中不同腔-激子失谐下的单模极化激元色散曲线，如图 3.8 (a-c) 所示。其中腔-激子失谐量 ($\Delta = E_{\text{cav}} - E_{\text{ex}}$) 表示未耦合 CM 与 EX 能量间的差值。对应于微腔模式 $N=34, 35, 36$ ，其失谐量分别为 -77.7 meV 、 18.6 meV 、 36 meV 。图中，红色曲线为理论拟合的上能支与下能支态。通常来说，Hopfield 系数用来表示激子极化激元能支中激子和光子的贡献大小，描述了不同的探测角度下，极化激元中激子和光子的杂化程度，由以下公式描述^[91, 93]：

$$|\alpha|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E(k)}{\sqrt{\Delta E(k)^2 + 4g^2}} \right) \quad (3-16)$$

$$|\beta|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta E(k)}{\sqrt{\Delta E(k)^2 + 4g^2}} \right) \quad (3-17)$$

其中， $|\alpha|^2$ 和 $|\beta|^2$ 分别表示各能支中激子和光子的成分，满足 $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ ， ΔE 为对应的未耦合 CM 与 EX 能量间差值。根据公式 (3-16) 和 (3-17)，我们在图 3.8 (d-f) 中得到了腔-激子失谐量分别为 -77.7 meV 、 18.6 meV 、 36 meV 时，系统下

能支的 Hopfield 系数。随着腔-激子的失谐量由负值到接近零,再到正值, Hopfield 系数表明, 在小角度时, 对应的下能支态将逐渐由类光子态转变为光子-激子混合态, 最后变为类激子态。负失谐量的情况下 (图 3.8 (d)), 激子极化激元的下能支态在小角度表现为类光子态, 在大角度时转变为类激子态, 表明在不同的探测角度下, 下能支态的有效质量和衰减率发生改变。此外, 在失谐量稍微负的情况下 (图 3.8 (e)), 小角度的下能支态揭示了激子极化激元的半光半物质混合叠加特性。这种可调谐性为调控激子极化激元的组分和优化极化器件的性能提供了可能。

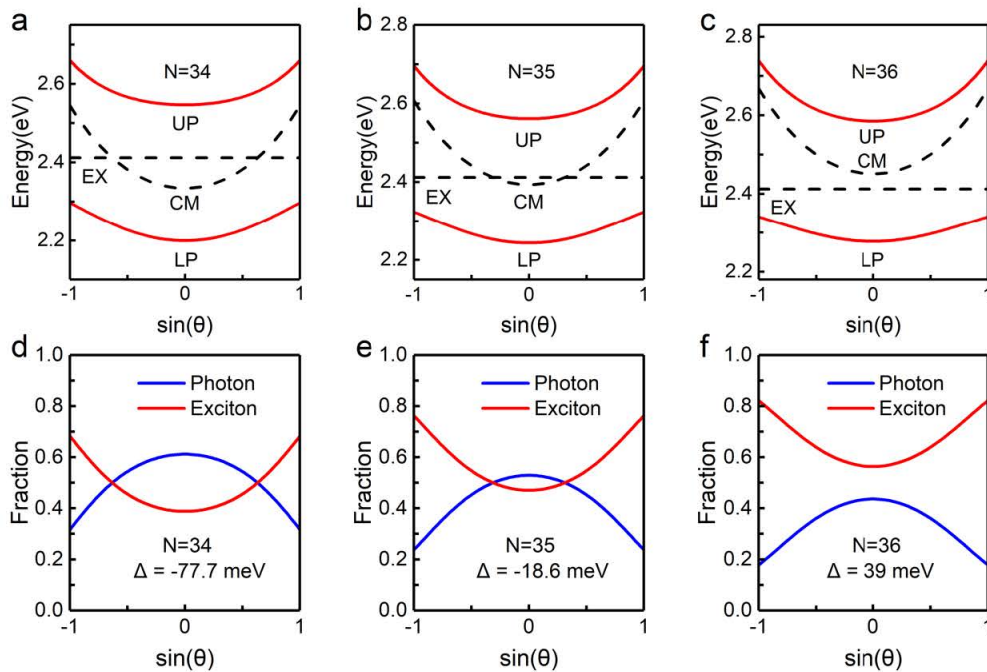


图 3.8 (a-c) 不同腔-激子失谐下 (-77.7 meV, -18.6 meV, 39 meV), CsPbBr₃ 微米块中激子极化激元的色散曲线; (d-f) 对应于 (a-c) 中激子极化激元各自下能支态的 Hopfield 系数

Figure 3.8 (a-c) Polaritonic dispersions of the CsPbBr₃ microcuboid with different cavity-exciton detuning of -77.7 meV, -18.6 meV and 39 meV, respectively. (d-f) Hopfield coefficients of LP states in polaritons, corresponding to (a-c).

3.6 CsPbBr₃ 微米块中光子型激射与角分辨干涉光谱

为了进一步验证样品的激射性能, 我们在室温下利用 400 nm 飞秒脉冲激光 (1000 Hz, 100 fs) 对 CsPbBr₃ 微米块样品进行了测试。图 3.9 (a) 为 CsPbBr₃

微米块随泵浦功率增加的荧光光谱。在低泵浦功率 ($15.36 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 下, 我们可以观察到样品的宽自发辐射 (spontaneous emission, SE) 光谱, 光谱线宽为 22.1 nm 。逐渐增加泵浦功率到 $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (激射阈值), 样品 SE 带边的低能侧 (544.17 nm) 开始出现单个尖锐的激射峰。随着泵浦功率的进一步增大, 该激射峰强度迅速增加, 主导了样品的 PL 光谱, 且光谱上没有其他激射峰的出现。这种在阈值附近 PL 荧光发射的非线性过程表明 CsPbBr₃ 微米块中激射行为的产生。图 3.9 (b) 展示了微米块中单模激射的集成荧光强度与光谱线宽随泵浦功率的依赖关系。可以看到, 达到激射阈值时, 光谱的线宽显著地从 22 nm 减小到 0.13 nm 。图中典型的两级线型集成荧光强度的变化趋势也表明了系统从 SE 向光子型激射的转变。我们对泵浦功率为 $30.11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 样品的激射峰进行洛伦兹拟合, 如图 3.9 (c) 所示。激射峰的线宽为 0.13 nm , 对应的品质因子 Q 高达 4153 , 表明制备的 CsPbBr₃ 微米块在室温下具有优良的激射特性。

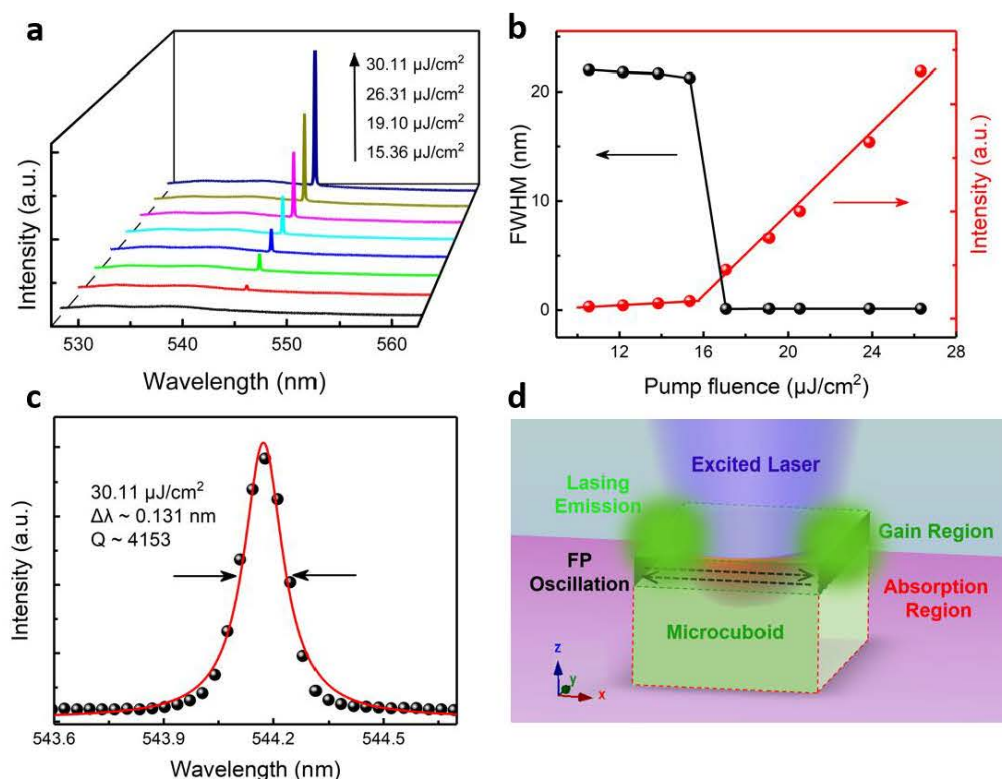


图 3.9 (a) CsPbBr₃ 微米块随泵浦功率增加的荧光光谱图; (b) 微米块中集成荧光强度与光谱线宽随泵浦功率的依赖关系; (c) 泵浦功率为 $30.11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 激射峰的洛伦兹拟合曲线; (d) 微米块中激射产生机制示意图

Figure 3.9 (a) The PL spectra of emission from the CsPbBr₃ microcuboid with the increase of

pump fluence. (b) Integrated PL intensity and FWHM as functions of pump fluence for the lasing in the CsPbBr₃ microcuboid. (c) Lorentz fitting of the lasing oscillation mode above the threshold at 30.11 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. (d) Schematic for the mechanism of the lasing emission in the microcuboid.

对激射产生的机制进行分析, 结果表明, CsPbBr₃ 微米块中光子型激射产生于侧面间的 FP 振荡 (沿 x 轴方向, 横向), 而不是来源于顶面和底面间的 FP 振荡模式 (沿 z 轴方向, 纵向)。这是因为激射行为由微腔质量、增益介质和材料内部损耗共同决定, 光的振荡优先选择低损耗、高品质因子的腔体。在低激发功率下, 微米块顶面和底面间形成的 FP 微腔相比于侧面之间的振荡具有更高的品质因子, 这在图 3.7 中已被实验和理论分析验证。然而, 当激发功率增加到阈值以上时, 由增益和吸收之间的竞争过程产生的内部损耗, 开始在激射振荡模式中起重要的作用。由于微米块的厚度 (3.6 μm) 要远大于激发光的穿透深度 (<100 nm), 激发的载流子仅能在微米块表层区域有效地产生和扩散, 并覆盖其顶部, 从而产生增益区。与之相反, 沿微米块纵向方向的较深处, 激发光被材料吸收, 不能形成有效的激发。因此, 我们可以得出, 增益区主导的横向 FP 振荡比吸收区主导的纵向 FP 振荡更有效, 如图 3.9(d) 所示。随后, 我们从相干激射的 ARPL 光谱中可以清楚地观测到干涉图样, 这进一步从实验上证实了微米块中横向 FP 激射振荡模式的产生。

此外, 随着激发功率的增大, 激射峰仅出现轻微的蓝移, 且在 ARPL 光谱上没有明显的激子极化激元凝聚现象发生, 表明 CsPbBr₃ 微米块中的激射振荡属于光子型激射而非极化激光^[94-95]。一般来说, 传统的光子型激射源于粒子数反转, 在弱耦合区需要较大的激发载流子密度, 其激射阈值比极化激光高若干数量级^[27, 65, 96]。达到阈值功率 (16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) 时, CsPbBr₃ 微米块中载流子密度可以按以下方法估算:

平均功率: 22.4 nW,

400 nm 激发光单脉冲能量: $22.4 \times 10^{-9} \times 1/1000 \text{ J} = 2.24 \times 10^{-11} \text{ J}$,

单脉冲包含光子个数: $\frac{2.24 \times 10^{-11}}{\frac{1240}{400} \times 1.6 \times 10^{-19}} = 4.52 \times 10^7$,

激发光单脉冲持续时间: 100 fs,

CsPbBr₃ 钙钛矿材料载流子寿命约为 80 ps 量级^[42], 远高于激发光单脉冲持

续时间，

因此载流子寿命时间内作用的有效光子数： 4.52×10^7 ，

假设微米块中载流子产生的体积区域为： $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} \times 0.1\mu\text{m} = 2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$ ，

那么注入的最大载流子密度为： $\frac{4.52 \times 10^7}{2.5 \times 10^{-12}} = 1.808 \times 10^{19}$ ，

CsPbBr₃ 钙钛矿材料具有极高的荧光量子产率，这里假定注入的光子变为载流子的效率为 50 %，那么我们可以给出一个合理的阈值功率下体系的载流子密度估值： $9.04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，

按照同样的方法，近期文献中^[97]报道的 CsPbBr₃ 钙钛矿平板微腔中强耦合区发生激射时的阈值载流子密度为 $6.325 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

因此，我们的系统在激射阈值附近的载流子密度要远高于强耦合区产生极化激光的情况，这也进一步证实了 CsPbBr₃ 微米块中的激射振荡属于光子型激射。当受激散射速率大于极化激元的衰减速率时，激子极化激元会发生凝聚。然而，在我们的系统中，由于载流子屏蔽效应和较低的微腔品质，达到阈值时激子和光子的耦合强度被减弱，在形成极化激光之前，激子极化激元更容易通过弛豫路径衰退。因此，激子极化激元的密度不足，导致在通过弛豫过程占据基态之前，极化激元退相干的发生。

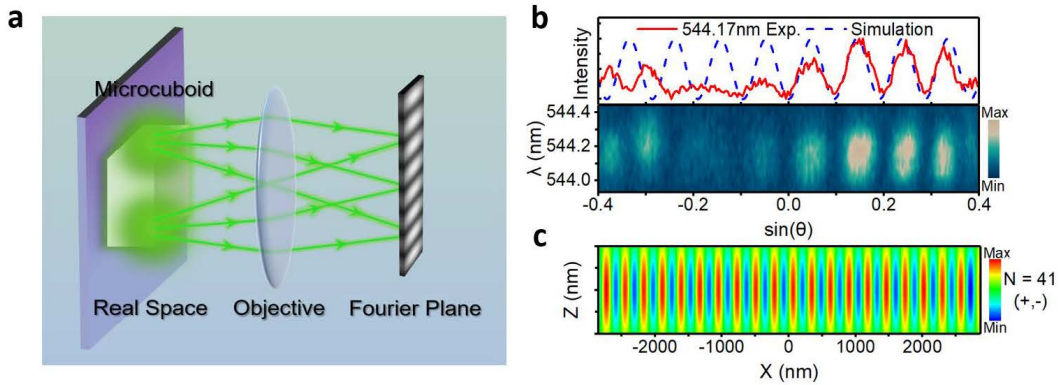


图 3.10 (a) 微米块中相干激射干涉条纹形成示意图；(b) 上图：激射干涉图案的光谱强度与模拟曲线，下图：微米块中相干激射的 ARPL 光谱；(c) 利用 FDTD 软件模拟的 CsPbBr₃ 微米块中激射的空间电场分布

Figure 3.10 (a) Schematic for the formation of the interference pattern for the coherent lasing from the microcuboid. (b) Upper panel: the spectrum intensity and the simulation result for the interference pattern of the lasing. Lower panel: the interference pattern of

coherent lasing from the microcuboid in ARPL spectra. (c) The simulation of the spatial electric-field distribution by FDTD for the lasing mode in the CsPbBr₃ microcuboid.

为了获得系统电磁场更精确的近场信息，我们对 CsPbBr₃ 微米块中光子型激射进行了 ARPL 光谱测试。实验效果与杨氏双缝干涉实验类似，如图 3.10 (a) 所示。由于微米块规则端面的限制，对立侧面产生的激射可以看作实空间中两个相干的点光源。相干光从微米块的两端（类似于双缝）发出，并在显微物镜的焦平面发生干涉，最终在 k 空间内形成干涉条纹。图 3.10 (b) 下图为微米块中相干激射的 ARPL 光谱。有趣的是，ARPL 光谱清晰地展示出具有明暗相间条纹的干涉图样。驻波状的干涉图样随着探测角度向两边扩展，在 ARPL 光谱中仅发生在 544.17 nm 附近的激射振荡模式上。这一现象为达到阈值时系统的横向 FP 激射振荡提供了有力的证据。图 3.10 (b) 上图展示了干涉图样的 PL 强度与探测角度 θ 间的函数关系，可以看出，荧光强度呈现出周期性的变化，在 $\theta=0^\circ$ 时强度的下降表明相消干涉的发生。从微米块的两端到干涉平面的 0° 位置具有相等的光程，因此出现的明暗相间条纹由两个点光源光场间的相位差所决定。这样，由 ARPL 光谱在 0° 位置的相消干涉可知，微米块两端光场之间的相位差为 π 的奇数倍。图 3.10 (b) 上图中干涉图样的 PL 强度可以被以下公式描述^[90]：

$$\text{偶数模式: } I(\theta)=I_0\cos^2\left(\pi\frac{d\sin(\theta)}{\lambda}\right) \quad (3-18)$$

$$\text{奇数模式: } I(\theta)=I_0\cos^2\left(\pi\frac{d\sin(\theta)}{\lambda+\frac{\pi}{2}}\right) \quad (3-19)$$

其中， I 为干涉图样 PL 光谱的强度， d 为微米块的长度或宽度， λ 为 PL 光谱的波长。利用微米块的长度（5.70 μm ，沿 x 轴方向）和公式（3-19），我们可以得到光谱强度最优化的拟合，如图 3.10 (b) 所示。拟合曲线在 0° 位置展现出明显的相消干涉，在正角度可以较好的匹配 k 空间的实验干涉图样。由于微米块端面平整度存在一定的差异，且样品两端的均匀性存在细微的差别，拟合曲线在负角度展现出一定的偏差。

此外，根据 k 空间远场 ARPL 干涉图样的实验数据，我们可以推导出 FP 激射振荡模式的宇称和阶数。通过时域有限差分法（FDTD）进行数值模拟，以材料折射率为可调参数，我们得到了 CsPbBr₃ 微米块中的电场（E-field）分布和驻波模式，如图 3.10 (c) 所示。微米块两端不对称的电场（横向电场，沿 x 轴方向）振幅分布揭示了其相位差为 π 的奇数倍，表明 FP 激射振荡为奇数模式。该

种现象可以用激射振荡的字称来解释：对于奇数模式 (+,-)，微米块两端光场的相位差为 π 的奇数倍，电磁场的波函数在实空间为反对称。由模拟得到的电场分布图样可以得到 FP 激射振荡的模式数为 $N=41$ 。这样，通过远场 ARPL 干涉光谱，我们可以获得微纳结构中更为精细的光学信息。

3.7 本章小结

本章中，我们在全无机钙钛矿材料中系统的研究了光与物质的相互作用的机理。首先，我们利用 CVD 法在 Si/SiO₂ 衬底上制备了 CsPbBr₃ 微米块单晶，样品表面光滑平整，端面规则，缺陷较少，尺寸可控，可形成天然的 FP 微腔。通过自主搭建的共聚焦角分辨荧光光路装置，我们在微米块内直接观测到了激子极化激元的色散曲线，系统的拉比分裂能高达 309 meV。利用 COM 理论，我们得到了不同腔-激子失谐下，激子极化激元下能支态激子与光子的组分等重要信息。并且，随着激发功率的增加，CsPbBr₃ 微米块展现出良好的激射性能，系统中出现高品质因子的单模光子型激射 ($Q=4153$)，激射阈值为 $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，线宽为 0.13 nm，产生于粒子数反转过程。

值得注意的是，类比于杨氏双缝干涉实验，相干激射的角分辨干涉光谱在探测角度为 0° 时表现为相消干涉，揭示了 CsPbBr₃ 微米块结构中 FP 激射振荡的非对称电场分布和奇宇称等更为精细的信息。由于载流子屏蔽效应和光子的耗散，体系优先产生光子型激射而非极化激光。本章的工作在 CsPbBr₃ 微米块中实现了从激子极化激元（激子与光子的强耦合）到光子型激射（弱耦合）的转变，并通过远场角分辨光谱的手段获得了微纳结构中更为精细的光学信息，为设计新型的低阈值激光器件和室温全光极化设备提供了重要的参考。

第4章 CsPbBr₃ 微米棒偏振荧光特性

4.1 前言

在偏振发光与光电探测等领域，单颗粒偏振荧光技术因材料的尺寸优势，展现出巨大的应用潜力^[98-100]。2001年，Wang 等人^[98]首次报道了 InP 纳米线体系的偏振荧光特性，并用于制造高灵敏光电探测器件。随后，Chen 等人^[100]在 GaN 纳米棒微结构中观测到具有尺寸依赖的荧光偏振各向异性，并利用光电场限域效应解释偏振荧光的产生机理。最近，Zhou 等人^[101]报道了稀土离子掺杂的 NaYF₄ 微米棒单颗粒偏振特性。他们采集了稀土离子随偏振角度改变的上转换发射光谱，如图 4.1 所示。由于 NaYF₄ 微米棒六方晶体的晶体场具有各向异性，稀土离子在不同晶轴方向上的振子强度不同，致使不同方向上偶极跃迁的几率产生差异，从而产生偏振依赖的上转换荧光。半导体微米棒、纳米线等微结构具有良好的结构各向异性和光子与载流子限制能力，基于这些优点，制备低维各向异性半导体微结构对发展微尺度偏振敏感光电器件极为重要。

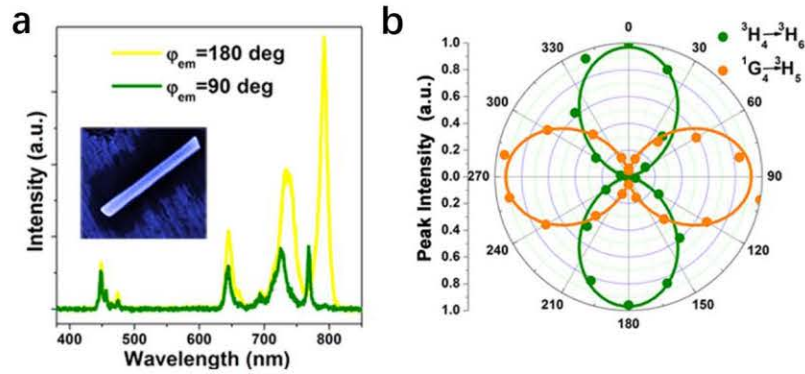


图 4.1 (a-b) Tm₃₊-Yb₃₊掺杂 NaYF₄微米棒单颗粒偏振荧光特性^[101]

Figure 4.1 Polarized PL property of a single NaYF₄ microrod doped by Tm³⁺-Yb³⁺^[101].

近年来，研究人员更多地关注钙钛矿纳米晶的光电特性，而具有规则形貌的钙钛矿微米棒的偏振荧光发射很少被报道。受以上文献启发，本章对采用化学气相沉积法制备的具有规则形貌、高度结晶的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米棒进行了发射荧光偏振性能的测试，并分析了样品偏振荧光发射的产生机制，为其在偏振敏感光电器件上的应用提供了重要参考。

4.2 CsPbBr₃ 微米棒基本表征

图 4.2 (a) 是利用 CVD 法在 Si/SiO₂ 衬底上制备的 CsPbBr₃ 微米棒的 SEM 图像。从图中可知, 微米棒样品具有规则的形貌, 边缘清晰, 表面光滑平整, 结晶质量高, 截面为三角形。图 4.2(b) 是单根 CsPbBr₃ 微米棒的 X 射线能谱(EDS) 图, 从图中可知, Cs、Pb 和 Br 三种元素在整个微米棒上呈现出均匀的空间分布。组分分析显示, Cs、Pb、Br 的元素比为 1.0:1.1:2.7, 接近全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 的理论元素比值 (1:1:3)。统计表明, 制备的 CsPbBr₃ 微米棒长度为 15-25 μm 可控, 端面为 2-3 μm , 高度为 1-2 μm , 是制备微纳光电器件的理想尺寸。

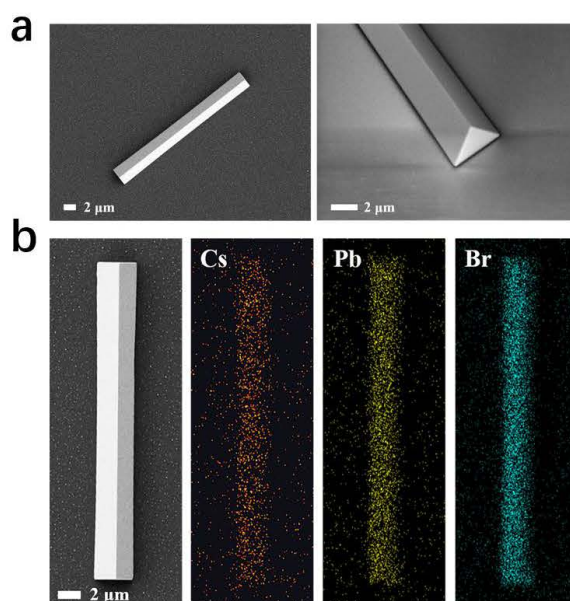
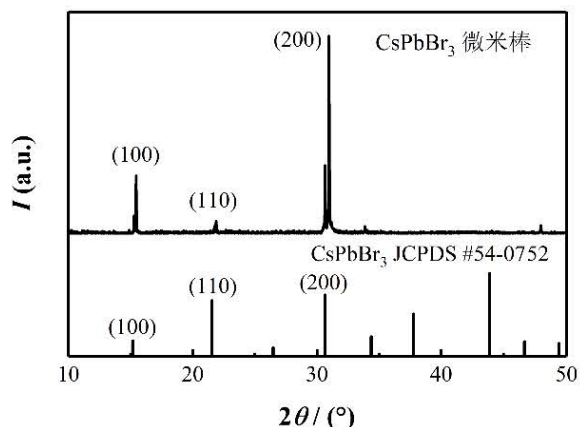


图 4.2 (a) CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒表面与端面 SEM 形貌; (b) CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒 EDS 能谱图

Figure 4.2 (a) SEM images for the surface and end face of a CsPbBr₃ perovskite microrod.

(b) EDS energy spectrum of the CsPbBr₃ perovskite microrod.

图 4.3 是制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒样品的 XRD 衍射图。从图中可知, 对比立方相 CsPbBr₃ 材料标准卡片 (JCPDS #54-0752), 微米棒样品分别在 $2\theta=15.21^\circ$ 、 21.69° 、 30.73° 处出现三个主要衍射峰, 与立方相 CsPbBr₃ 晶体的 (100)、(110)、(200) 晶面对应, 表明制备的 CsPbBr₃ 微米棒样品在室温下为立方相结构。同时, 未发现原料等其他杂质衍射峰的存在。样品衍射峰尖锐, 展现出微米棒样品良好的结晶性。

图 4.3 CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒样品 XRD 衍射图Figure 4.3 XRD pattern for the CsPbBr₃ perovskite microrod samples.

4.3 CsPbBr₃ 微米棒偏振荧光光谱

我们采用自制的显微共聚焦荧光系统对 CsPbBr₃ 微米棒样品进行光致发光偏振光谱测试。测试光路图如图 4.4 (a) 所示, 通过旋转光路中光谱仪入口前方的偏振片, 可以采集样品随偏振角度改变的 PL 光谱。实验中, 采用 400 nm 脉冲光为激发光源 (美国相干公司, 80 MHz 钛宝石飞秒激光器), 激光光束经分束镜后被显微物镜 (NA=0.4, $\times 50$) 聚焦在样品表面。脉冲光连续激发数小时, 样品荧光强度未发生明显变化, 表明微米棒样品具有一定的光稳定性。图 4.4 (b) 是单根 CsPbBr₃ 微米棒样品在 1 mW 线偏振光激发下的 PL 偏振光谱, 插图为微米棒的显微荧光图像, 显示出样品发光的均匀性。将发射荧光强度最大时的偏振角度定义为 0°, 从图中可知, 90° 偏振荧光强度与 0° 时相比存在明显差异, 其强度的不同反映出 CsPbBr₃ 微米棒的荧光偏振各向异性。

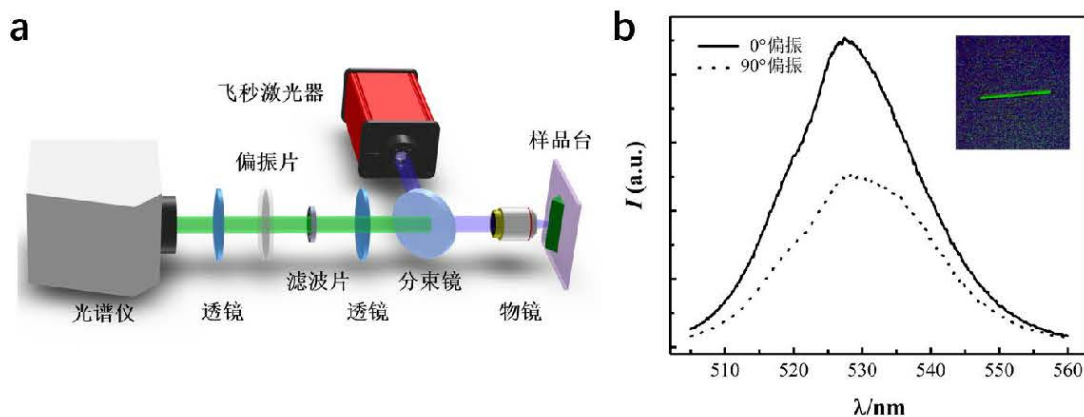


图 4.4 (a) 偏振荧光光谱测试光路图; (b) 单根 CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒样品 PL 偏振光谱 (0°与 90°)

Figure 4.4 (a) Schematic of polarized PL spectrum measurement system. (b) Polarized PL spectra of the single CsPbBr₃ perovskite microrod sample (0° and 90°).

通过精确调整偏振片的角度, 我们可以得到 CsPbBr₃ 微米棒荧光峰强度随偏振角度 (0°-360°) 的变化依赖关系, 如图 4.5 (a) 所示。结果显示, 随着偏振角度的改变, 微米棒荧光强度在 0°-90°、180°-270°间逐渐减弱, 在 90°-180°、270°-360°间依次增强, 呈现出 180°的周期性变化。图 4.5 (b) 显示了归一化荧光积分强度与偏振角度的关系。拟合表明, 荧光积分强度展现出类余弦曲线变化趋势, 说明 CsPbBr₃ 微米棒晶体具有极大的偏振各向异性。理论上, 荧光偏振度可由以下公式确定^[101-102]:

$$\rho = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (4-1)$$

其中, $I_{\max}$ 与 $I_{\min}$ 分别表示发射荧光强度的最大值与最小值。计算可知, CsPbBr₃ 微米棒的发射荧光偏振度为 0.30。

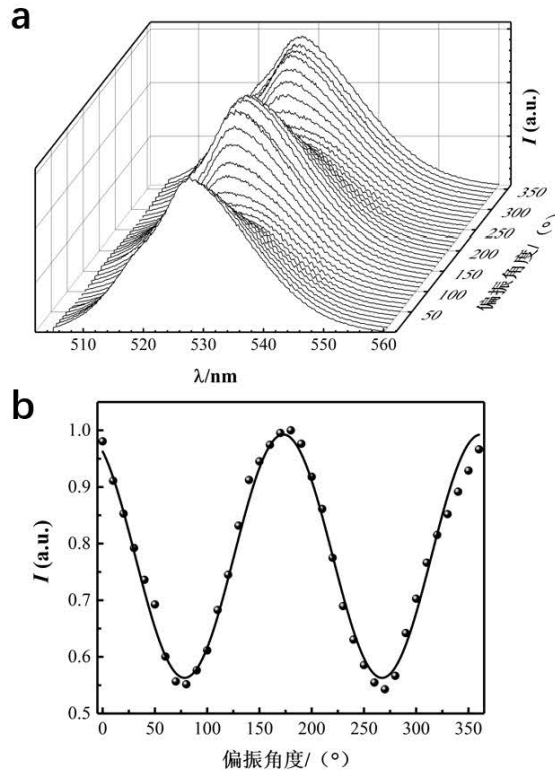


图 4.5 (a) CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒 PL 光谱随偏振角度变化趋势图; (b) 归一化荧光积分

强度与偏振角度关系图

Figure 4.5 (a) The PL spectra of the CsPbBr₃ perovskite microrod as a function of polarization angle. (b) Normalized PL intensity as a function of polarization angle.

通常来说,低维半导体微米棒或纳米线等微结构的偏振依赖荧光特性主要源于以下两种机制^[100]:第一种是在一维纳米结构中,由载流子的量子约束引起的能谱量子化和光学跃迁矩阵的改变,即量子尺寸效应(quantum size effects)。为适用于该种机制,样品尺寸应小于其激子波尔半径。第二种产生于由半导体微结构与环境间的介电常数不同而引起的光电场限域效应,这将会导致系统的电场强度在不同晶轴方向上存在差异,即电场分布的各向异性。实验制备的 CsPbBr₃ 微米棒长度为 15-25 μm 可控,端面为 1-3 μm ,样品的尺寸远大于其激子波尔半径,因此光电场限域效应是引起微米棒偏振荧光的主要因素。由于样品不同晶面的表面自由能不同,且 CsPbBr₃ 晶体与 Si/SiO₂ 衬底在不同结晶方向上失配程度存在一定的差异,因此样品呈现出三棱柱型特定的棒状结构^[15,46]。微米棒晶体场中的局域对称性与其晶体结构的对称性和晶体取向有关^[101, 103]。图 4.6 是 CsPbBr₃ 微米棒样品生长方向与晶格结构示意图。从图中可知,立方相晶格结构的 CsPbBr₃ 微米棒沿着[001]方向结晶生长,且(010)与(100)面与外部环境接触,(110)面与 Si/SiO₂ 衬底接触^[75]。由于微米棒样品在不同晶轴方向上与周围环境间存在着不同的介电失配,结构不同轴向的光场分布存在差异,从而产生偏振依赖的荧光发射。

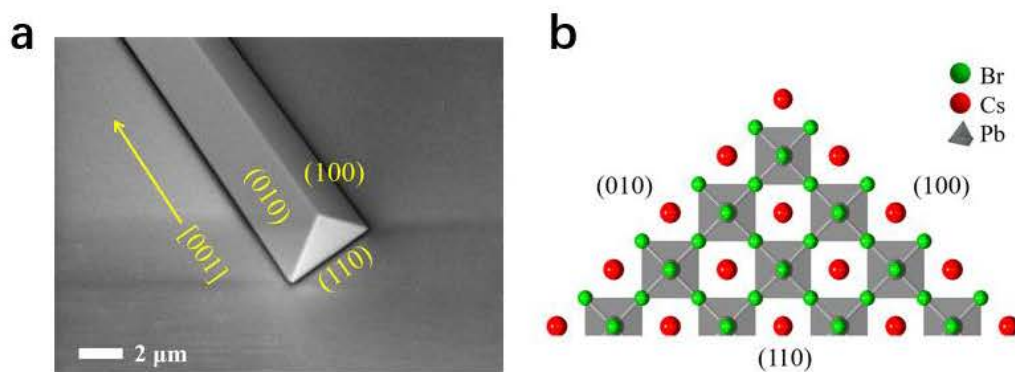


图 4.6 (a) CsPbBr₃ 钙钛矿微米棒晶面与晶向示意图; (b) 微米棒晶格结构示意图

Figure 4.6 (a) Schematic for the crystal face and direction of the CsPbBr₃ perovskite microrod. (b) Schematic for the lattice structure of the microrod.

4.4 本章小结

本章主要研究了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米棒的发射偏振荧光特性, 使用 SEM、XRD 和显微光致发光光谱等方法对样品进行表征与测试。测试表明, 制备的 CsPbBr₃ 微米棒为三棱柱型棒状结构, 沿[001]方向结晶生长, 结晶质量较高, 样品具有较大的荧光偏振各向异性, 光致发光光谱呈现出 180°偏振周期性变化, 发射荧光偏振度为 0.30。分析显示, 由 CsPbBr₃ 微米棒在不同晶轴方向上与环境间介电参数的差异而引起的光电场限域效应, 是产生偏振依赖荧光发射的主要原因。综上, CsPbBr₃ 微米棒展现出良好的偏振光学特性, 在制造偏振敏感的光电器件方面, 如偏振发光二极管、光电探测器、光开关等, 具有重要的应用价值。

第5章 总结与展望

5.1 本文总结

全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料因其优异的性能, 是当下凝聚态物理、光电子学、材料科学等领域研究的重点之一, 在制备新型光源、激光器件和显示设备等方面具有重要的应用价值。近年来, 该体系中光与物质的相互作用吸引了研究学者的广泛关注。其中, 在室温下具有较大的振子强度、激子束缚能, 和极高荧光量子产率的 CsPbBr_3 材料, 是研究激子和光子耦合特性的理想载体。本文中, 我们通过化学气相沉积法成功制备出了全无机钙钛矿 CsPbBr_3 块状和棒状微结构, 并通过扫描电子显微镜、能谱分析、X 射线衍射、光致发光光谱、荧光角分辨光谱等方法系统地研究了钙钛矿微结构中光与物质的相互作用和材料的偏振光致发光特性。主要研究成果如下:

(1) 以 PbBr_2 、 CsBr 为原料, 通过 CVD 技术, 在 Si/SiO_2 衬底上成功制备出 CsPbBr_3 微米块和微米棒单晶。SEM 测试表明, 微米块和微米棒样品表面光滑平整, 端面规则, 缺陷较少, 尺寸可控。微米块样品长度为 $5\text{-}10\ \mu\text{m}$, 厚度为 $1\text{-}5\ \mu\text{m}$, 可形成天然的 FP 微腔, 可以实现对特定频率光子的有效限制。微米棒样品长度为 $15\text{-}25\ \mu\text{m}$ 可控, 端面为 $2\text{-}3\ \mu\text{m}$, 高度为 $1\text{-}2\ \mu\text{m}$, 为三棱柱型棒状结构, 沿 $[001]$ 方向结晶生长。室温下样品为正交或立方相晶体结构, 结晶质量较高。

(2) 通过自主搭建的共聚焦角分辨荧光光路, 对 CsPbBr_3 微米块中光与物质的相互作用进行了详细的研究。室温低功率激发下, 我们在微米块的 ARPL 光谱中直接观测到了激子极化激元的色散曲线, 有力地证明了室温下 CsPbBr_3 微米块中激子与光子强耦合的发生。利用 COM 理论, 我们得到系统的拉比分裂能高达 $309\ \text{meV}$, 并得到了不同腔-激子失谐下, 激子极化激元下能支态中激子与光子的组分等重要信息。随着激发功率的增加, CsPbBr_3 微米块展现出良好的激射性能, 系统中出现高品质因子的单模光子型激射 ($Q=4153$), 激射阈值为 $16\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 线宽为 $0.13\ \text{nm}$, 产生于粒子数反转过程。我们在 CsPbBr_3 微米块结构中实现了从激子极化激元 (激子与光子的强耦合) 到光子型激射 (弱耦合) 的转变, 为设计新型的低阈值激光器件和室温全光极化设备提供了重要的参考。

(3) 利用远场角分辨荧光光谱技术, 揭示了 CsPbBr_3 微米块中相干激射更

为精细的信息。实验发现, 类比于杨氏双缝干涉实验原理, 相干激射的角分辨干涉光谱在探测角度为 0° 时表现为相消干涉。通过对实验数据进行拟合, 并利用 FDTD 分析微米块中的光场分布, 我们得到了微米块结构中 FP 激射振荡的非对称电场分布和奇宇称等更为精细的信息, 对深入研究微纳尺度结构的激射特性具有借鉴意义。

(4) 通过改进的显微荧光光路, 研究了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米棒的发射偏振荧光特性。测试表明, 微米棒样品具有较大的荧光偏振各向异性, 荧光光谱呈现出 180° 偏振周期性变化, 发射荧光偏振度为 0.30。分析显示, 由 CsPbBr₃ 微米棒在不同晶轴方向上与环境间介电参数的差异而引起的光电场限域效应, 是产生偏振依赖荧光发射的主要原因。该结果在制造偏振敏感的光电器件方面具有重要的应用价值。

5.2 后续工作计划与展望

针对研究过程中遇到的问题, 我们的后续工作计划与展望如下:

(1) 在研究 CsPbBr₃ 微米块中光与物质相互作用的过程中, 低功率激发下, 系统形成激子极化激元, 然而随着激发功率的增加, 系统出现光子型激射而非极化激光。下一步的工作中, 我们将改进生长方法, 制备拥有更高品质因子的微腔结构, 对钙钛矿体系中的玻色-爱因斯坦凝聚现象进行深入的研究。

(2) 根据近期的文献报道^[65], 材料中光与物质的耦合强度与结构的尺寸有紧密关系。因此, 下一步我们将细化现有的工作, 探索钙钛矿微结构中激子与光子的耦合强度与样品尺寸间的依赖关系。

(3) 钙钛矿材料的电致发光, 特别是电泵浦低阈值激射的实现, 是当下研究的热点之一。下一步我们将尝试利用全无机钙钛矿材料体系构建电泵浦激射器件, 探究不同偏压下系统的激射性能。相信未来随着对钙钛矿材料研究的不断深入, 钙钛矿光电器件的商业化应用将不再遥远。

参考文献

- [1] Sutherland B R, Sargent E H. Perovskite photonic sources[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 295-302.
- [2] Yang D, Cao M, Zhong Q, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, surface engineering and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7: 757-789.
- [3] Egger D A, Bera A, Cahen D, et al. What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites?[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1800691.
- [4] Wright A D, Verdi C, Milot R L, et al. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11755.
- [5] Becker M A, Vaxenburg R, Nedelcu G, et al. Bright triplet excitons in cesium lead halide perovskites[J]. *Nature*, 2018, 553: 189-193.
- [6] Jonker G H, Santen J H V. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure[J]. *Physica*, 1950, 16(3): 337-349.
- [7] Mitzi D B, Feild C A, Harrison W T A, et al. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure[J]. *Nature*, 1994, 369: 467-469.
- [8] Zhang W, Peng L, Liu J, et al. Controlling the Cavity Structures of Two-Photon-Pumped Perovskite Microlasers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21): 4040-4046.
- [9] Eaton S W, Lai M, Gibson N A, et al. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(8): 1993-8.
- [10] Tang B, Dong H, Sun L, et al. Single-Mode Lasers Based on Cesium Lead Halide Perovskite Sub-Micron Spheres[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10681-10688.
- [11] Sun W, Wang K, Gu Z, et al. Tunable perovskite microdisk lasers[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 8717-8721.
- [12] Liu Z, Yang J, Du J, et al. Robust Subwavelength Single-Mode Perovskite Nanocuboid Laser[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5923-5931.
- [13] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystal of cesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*,

- 2015, 6: 8056.
- [14] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut[J]. Nano Letters, 2016, 15(6): 3692-3696.
- [15] Chen J, Fu Y, Samad L, et al. Vapor-Phase Epitaxial Growth of Aligned Nanowire Networks of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) [J]. Nano Letters, 2017, 17(1): 460-466.
- [16] Yi N, Wang S, Duan Z, et al. Tailoring the Performances of Lead Halide Perovskite Devices with Electron-Beam Irradiation[J]. Advanced Materials, 2017, 29(34): 1701636.
- [17] Zhang N, Sun W, Rodrigues S P, et al. Highly Reproducible Organometallic Halide Perovskite Microdevices based on Top-Down Lithography[J]. Advanced Materials, 2017, 29(15): 1606205.
- [18] Wang Y, Guan X, Li D, et al. Chemical vapor deposition growth of single-crystalline cesium lead halide microplatelets and heterostructures for optoelectronic applications[J]. Nano Research, 2017, 10(4): 1223-1233.
- [19] Hu Q, Wu J, Jiang C, et al. Engineering of Electron-Selective Contact for Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%[J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10161-10167.
- [20] Huang F, Wei Y, Gu L, et al. Interface engineering of electron transport layer-free planar perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%[J]. Energy Technology, 2017, 5(10): 1844-1851.
- [21] Li X, Ibrahim Dar M, Yi C, et al. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω-ammonium chlorides[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(9): 703-711.
- [22] Zhang F, Shi W, Luo J, et al. Isomer-Pure Bis-PCBM-Assisted Crystal Engineering of Perovskite Solar Cells Showing Excellent Efficiency and Stability[J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1606806.
- [23] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 687-692.
- [24] Stranks S D, Snaith H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(5): 391-402.

- [25] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B , et al. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584-1589.
- [26] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J P, et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(4): 3586.
- [27] Deng H, Yamamoto Y. Exciton-polariton Bose-Einstein condensation[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(2): 1489-1537.
- [28] Ren Q, Lu J, Tan H H, et al. Spin-Resolved Purcell Effect in a Quantum Dot Microcavity System[J]. *Nano Letters* 2012, 12(7): 3455-3459.
- [29] Sun L, Chen Z, Ren Q, et al. Direct observation of whispering gallery mode polaritons and their dispersion in a ZnO tapered microcavity.[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(15): 156403.
- [30] Kasprzak J, Reitzenstein S, Muljarov E A, et al. Up on the Jaynes - Cummings ladder of a quantum-dot/microcavity system[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(4): 304-308.
- [31] Wang J, Cao R, Da P, et al. Purcell effect in an organic-inorganic halide perovskite semiconductor microcavity system[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(2): 022103.
- [32] 孙聊新. ZnO 回音壁微腔中激子极化激元色散、激射以及凝聚的实验研究[D]. 复旦大学, 2009.
- [33] 董红星. 宽带隙半导体纳米结构光学微腔的制备及其光学性质研究[D]. 复旦大学, 2010.
- [34] Su R, Diederichs C, Wang J, et al. Room Temperature Polariton Lasing in All-Inorganic Perovskites[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3982-3988.
- [35] Tredicucci A, Chen Y, Pellegrini V, et al. Controlled Exciton-Photon Interaction in Semiconductor Bulk Microcavities[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75(21): 3906-3909.
- [36] Du W, Zhang S, Zhang Q, et al. Recent Progress of Strong Exciton-Photon Coupling in Lead Halide Perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 1804894.
- [37] Englund D, Fattal D, Waks E, et al. Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic Crystal[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(1): 013904.
- [38] Bajoni D, Senellart P, Wertz E, et al. Polariton laser using single micropillar GaAs-GaAlAs semiconductor cavities[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(4): 047401.

- [39] Xie W, Dong H, Zhang S, et al. Room-temperature polariton parametric scattering driven by a one-dimensional polariton condensate. *Physical Review Letters*, 2012, 108(16): 166401.
- [40] Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, et al. Bose – Einstein condensation of exciton polaritons[J]. *Nature*, 2006, 443(7110): 409-414.
- [41] Lan S, Li W, Wang S, et al. Vapor-Phase Growth of CsPbBr₃ Microstructures for Highly Efficient Pure Green Light Emission[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7: 1801336.
- [42] Xiaoxia W, Muhammad S, Xiao W, et al. High-Quality In-Plane Aligned CsPbX₃ Perovskite Nanowire Lasers with Composition Dependent Strong Exciton-Photon Coupling[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 6170-6178.
- [43] Park K, Lee J W, Kim J D, et al. Light–Matter Interactions in Cesium Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(18): 3703-3710.
- [44] Evans T J S, Schlaus A, Fu Y, et al. Continuous-Wave Lasing in Cesium Lead Bromide Perovskite Nanowires[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 6(2): 1700982.
- [45] Zhou B, Dong H, Jiang M, et al. Single-mode lasing and 3D confinement from perovskite micro-cubic cavity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(43): 11740-11748.
- [46] Zhou H, Yuan S, Wang X, et al. Vapor Growth and Tunable Lasing of Band Gap Engineered Cesium Lead Halide Perovskite Micro/Nanorods with Triangular Cross Section[J]. *ACS Nano*, 2016, 11(2): 1189-1195.
- [47] Wang S, Wang K, Gu Z, et al. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Microrods for High-Quality Microlasers and Photodetectors[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(11): 1700023.
- [48] Wang X, Zhou H, Yuan S, et al. Cesium lead halide perovskite triangular nanorods as high-gain medium and effective cavities for multiphoton-pumped lasing[J]. *Nano Research*, 2017, 10(10): 3385-3395.
- [49] Zhang Q, Su R, Liu X, et al. High-Quality Whispering-Gallery-Mode Lasing from Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6238-6245.
- [50] Tang B, Sun L X, Zheng W H, et al. Ultrahigh Quality Upconverted Single-Mode Lasing in Cesium Lead Bromide Spherical Microcavity[J]. *Advanced Optical Materials*. 2018, 6(20): 1800391.

- [51] MØLLER C K. Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbahalides[J]. *Nature*, 1958, 182: 1436-1436.
- [52] David E, Paul F, Wayne G. Crystal preparation and properties of Cesium Tin(II) Trihalides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1974, 9: 308-314.
- [53] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [54] You J, Meng L, Song T B, et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 11(1): 75-81.
- [55] Li J, Bade S G, Shan X, et al. Single-Layer Light-Emitting Diodes Using Organometal Halide Perovskite/Poly (ethylene oxide) Composite Thin Films[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(35): 5196-5202.
- [56] He X, Qiu Y, Yang S. Fully-Inorganic Trihalide Perovskite Nanocrystals: A New Research Frontier of Optoelectronic Materials[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(32): 1700775.
- [57] Kulbak M, Gupta S, Kedem N, et al. Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(1): 167-172.
- [58] 霍成学, 王子明, 李晓明, et al. 低维金属卤化物钙钛矿:一种微腔激光材料[J]. *中国激光*, 2017(07): 120-131.
- [59] 楼孙棋, 宣瞳瞳, 郁彩艳, et al. 无机铅卤钙钛矿纳米晶的合成、性能及应用[J]. *应用化学*, 2016, 33(9): 977-993.
- [60] Chang Y H, Park C H, Matsuishi K. First-principles study of the structural and the electronic properties of the lead-halide-based inorganic-organic perovskites $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ and CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2004, 44(4): 889-893.
- [61] Kang J, Wang L W. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(2): 489-493.
- [62] Swarnkar A, Chulliyil R, Ravi V K, et al. Colloidal CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 54(51): 15424-15428.
- [63] Wang Y, Li X, Zhao X, et al. Nonlinear Absorption and Low-Threshold Multiphoton Pumped

- Stimulated Emission from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2015, 16(1): 448-453.
- [64] Wang Y, Ren Y J, Zhang S L, et al. Switching excitonic recombination and carrier trapping in cesium lead halide perovskites by air[J]. *Communications Physics*, 2018, 1(1): 96.
- [65] Du W, Zhang S, Shi J, et al. Strong Exciton-Photon Coupling and lasing behavior in All-Inorganic CsPbBr₃ Micro/nanowire Fabry-Pérot cavity[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(5): 2051-2059.
- [66] Zhang D, Eaton S W, Yu Y, et al. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(29): 9230-9233.
- [67] Sun S, Yuan D, Xu Y, et al. Ligand-Mediated Synthesis of Shape-Controlled Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals via Reprecipitation Process at Room Temperature[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3648-3657.
- [68] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [69] Zhu H, Fu Y, Meng F, et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-642.
- [70] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [71] Guo P, Hossain M K, Xia S, et al. Room-Temperature Red-Green-Blue Whispering-Gallery Mode Lasing and White-Light Emission from Cesium Lead Halide Perovskite (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) Microstructures[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(3).
- [72] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange[J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [73] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy and Environment Science*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [74] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2452-2456.
- [75] Oksenberg E, Sanders E, Popovitz-Biro R, et al. Surface-Guided CsPbBr₃ Perovskite

- Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(1): 424-433.
- [76] Jacek K. Condensation of exciton polaritons[D]. Université Joseph Fourier-Grenoble, 2006.
- [77] 谢微. ZnO 微腔中激子极化激元及其光学非线性[D]. 复旦大学, 2012.
- [78] Schneider C, Rahimi-Iman A, Kim N Y. An electrically pumped polariton laser[J]. *Nature*, 2013, 497: 348-352.
- [79] Amo A, Lefrère J, Pigeon S, et al. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities[J]. *Nature Physics*, 2009, 5(11): 805-810.
- [80] Lagoudakis K G, Wouters M, Richard M, et al. Quantized vortices in an exciton-polariton condensate[J]. *Nature Physics*, 2008, 4(9): 706-710.
- [81] Leyder C, Romanelli M, Karr J P, et al. Observation of the optical spin Hall effect[J]. *Nature Physics*, 2007, 3(9): 628-631.
- [82] Gachet D, Brustlein S, Rigneault H. Revisiting the Young's Double Slit Experiment for Background-Free Nonlinear Raman Spectroscopy and Microscopy. *Physical Review Letters*, 2010, 104(21): 213905.
- [83] Intonti F, Riboli F, Caselli N, et al. Young's Type Interference for Probing the Mode Symmetry in Photonic Structures. *Physical Review Letters*, 2011, 106(14): 143901.
- [84] Gan C, Gbur G, Visser T. Surface plasmons modulate the spatial coherence of light in Young's interference experiment. *Physical Review Letters*, 2007, 98(4): 043908.
- [85] Malak M, Pavy N, Marty F, et al. Design and modeling of stable, high Q-factor curved Fabry-Pérot cavities[J]. *Microsystem Technology*, 2011, 17: 543-552.
- [86] Malak M, Pavy N, Marty F, et al. Micromachined Fabry-Pérot resonator combining submillimeter cavity length and high quality factor[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(21): 211113.
- [87] Deveaud D. The physics of semiconductor microcavities[M]. New York: Wiley, 2007.
- [88] 王俊. 钙钛矿半导体光学微腔体系中光与物质相互作用的研究[D]. 复旦大学, 2019.
- [89] Purcell E M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies[J]. *Physical Review*, 1995, 69(11): 839-839.
- [90] Sun L, Ren M L, Liu W, et al. Resolving Parity and Order of Fabry-Pérot Modes in Semiconductor Nanostructure Waveguides and Lasers: Young's Interference Experiment

- Revisited. *Nano Letters*, 2014, 14 (11): 6564-6571.
- [91] Chakraborty B, Gu J, Sun Z, et al. Control of Strong Light–Matter Interaction in Monolayer WS₂ through Electric Field Gating. *Nano Letters*, 2018, 18 (10): 6455-6460.
- [92] Wang J, Su R, Xing J, et al. Room Temperature Coherently Coupled Exciton-Polaritons in Two-Dimensional Organic-Inorganic Perovskite. *ACS Nano*, 2018, 12 (8): 8382-8389.
- [93] Liu X, Bao W, Li Q, et al. Control of Coherently Coupled Exciton Polaritons in Monolayer Tungsten Disulphide. *Physical Review Letters*, 2017, 119 (2): 027403.
- [94] Ferrier L, Wertz E, John R, et al. Interactions in Confined Polariton Condensates. *Physical Review Letters*, 2011, 106 (12): 126401.
- [95] Zhang S, Shang Q, Du W, et al. Strong Exciton-Photon Coupling in Hybrid Inorganic–Organic Perovskite Micro/Nanowires. *Advanced Optical Materials*, 2017, 6 (2): 1701032.
- [96] Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, et al. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 2006, 443: 409-414.
- [97] Su R, Wang J, Zhao J, et al. Room temperature long-range coherent exciton polariton condensate flow in lead halide perovskites. *Science Advances*, 2018, 4 (10): 0244.
- [98] Wang J, Gudixen M S, Duan X, et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires[J]. *Science*, 2001, 293(5534): 1455-1457.
- [99] Hu J, Li L, Yang W, et al. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods[J]. *Science*, 2001, 292(5524): 2060-2063.
- [100] Chen H Y, Yang Y C, Lin H W, et al. Polarized photoluminescence from single GaN nanorods: effects of optical confinement[J]. *Optical Express*, 2008, 16(17): 13465-13475.
- [101] Zhou J J, Chen G X, Wu E, et al. Ultrasensitive Polarized Up-Conversion of Tm³⁺-Yb³⁺ Doped beta-NaYF₄ Single Nanorod[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2241-2246.
- [102] Güner T, Topçu G, Savacı U, et al. Polarized Emission from CsPbBr₃ Nanowires Embedded-Electrospun PU fibers[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(13): 135202.
- [103] Chen P, Song M, Wu E, et al. Polarization modulated upconversion luminescence: single particle vs. few-particle aggregates[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6462-6466.

致 谢

光阴似箭，日月如梭，在中国科学院上海高等研究院三年的时光转瞬即逝。“世之奇伟，瑰怪，非常之观常在于险远。”三年的时间让我体会到科研的快乐，加深了我对科研的信念。上海高等研究院是一个神奇的地方，在这里，我见识到了科研大家的风采，同时也结识了许多人生道路上的伙伴。这段经历将是我人生道路上一笔宝贵的财富。

首先，我要感谢我的研究生导师王中阳老师。王老师犹如指路明灯，给我指明了科研的方向。和蔼可亲、平易近人的王老师有着开阔的科研视野和严谨的科研态度，每次讨论交流都给人如沐春风的感觉，让课题组每个人都体会到了科研的魅力。王老师对科研孜孜不倦的追求深深感染了我，科研之路，没有不劳而获，只有不断的进取和努力！王老师的教诲，学生将铭记于心。

其次，我还要向课题组的另一位老师鹿建老师，表示诚挚的谢意。鹿老师既像导师又像师兄，在我的研究课题上，给了我非常大的指导与帮助。每次实验遇到瓶颈，鹿老师都能向我提供解决问题的途径，不断推动课题的进展。鹿老师有着丰富的实验经验和广阔的科研资源，让我明白了科研合作共赢的道理。科研没有单打独斗，人生之路也是如此，集思广益，合作共赢，才能创造更多的价值。

我还要感谢硕士阶段的挚友复旦大学王俊博士和上海科技大学吕飞逸博士生。王俊博士和吕飞逸同学在我的研究课题上，给予了极大的帮助。从处理数据到科研作图，再到后来的修改文章，王俊博士给了我非常耐心的指导，传授了许多科研与处世经验。同时，吕飞逸同学在制备样品和搭建仪器方面，提供了强有力的支持，课题的顺利进展离不开他的全力帮助。王俊博士和吕飞逸同学增加了我对科研的热爱与信心，相信在未来，我们会友谊长存。

同时，我要感谢超快光谱课题组和硕士生阶段帮助过我的每个人。课题组的高琪师姐，王硕师兄，张力师兄，吴世超师兄，刘钊杰同学，李文文同学，唐俊同学，孔心怡同学，王虎师弟，葛畅师弟等人，都在科研和生活中给了我非常大的帮助，一起相处的这段时间，是我一生中最宝贵的回忆。我还要感谢上海技术物理研究所的孙聊新老师和哈尔滨工业大学的尚云飞博士生，感谢他们为我提供了更加开阔的科研视野。

最后，我要感谢对我一生之中最重要的人，我的父母。三年期间，无论我做什么决定，父母都给予我最无私的帮助和支持，是我完成学业，追求科研理想的最坚实的基础。感谢父母从小到大对我辛勤的养育之恩，在接下来的工作学习中，我会更加努力，不负希望，在实现人生理想的道路上，带着这颗感恩的心，砥砺前行！

韩琦

2019 年 9 月于中国科学院上海高等研究院

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2011 年 09 月——2015 年 06 月, 在东南大学物理系获得学士学位。

2016 年 09 月——2019 年 12 月, 在中国科学院上海高等研究院攻读硕士学位。

获奖情况: 2018 年中国科学院上海高等研究院三好学生

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. **韩琦**, 吕飞逸, 王虎, 鹿建, 王中阳. 全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米棒偏振荧光特性的研究[J]. 半导体光电, 2019, 40(6): 756-760.
2. **Qi Han**, Jun Wang, Jian Lu, Liaoxin Sun, Feiyi Lyu, Hu Wang, Zhanghai Chen, Zhongyang Wang. Transition Between Exciton-Polariton and Coherent Photonic Lasing in All-Inorganic Perovskite Microcuboid[J]. ACS Photonics (in peer review).
3. Yunfei Shang, **Qi Han**, Shuwei Hao, Tong Chen, Yuyan Zhu, Zhongyang Wang, Chunhui Yang. A Dual-mode Upconverting Nanoprobe Enables Broad-Range Thermometry from Cryogenic to Room Temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces (10.1021/acsami.9b11751).
4. Li Tian, Yunfei Shang, Shuwei Hao, **Qi Han**, Tong Chen, Weiqiang Lv, Chunhui Yang. Constructing a "Native" Oxyfluoride Layer on fluoride Particles for Enhanced Upconversion Luminescence[J]. Advanced Function Material, 2018, 1803946.

申请或已获得的专利:

1. 田立君、王硕、鹿建、**韩琦**、王中阳. 具有双层增透膜的 GaAs 衬底结构及其制备方法. 申请号: 201810580996.6.

参加的研究项目及获奖情况:

1. 新型低维半导体材料中激子和受限光场的耦合调控研究. 国家自然科学基金, 9195020019.
2. 随机采样模式下 SERS 信号调控机制及快速拉曼超分辨成像实现研究. 国家自然科学基金, 9195010103.