

第1章 引言

激光技术作为二十世纪的重大科学突破,广泛用于制造高功率、超快响应、小尺寸的相干光源,不仅在基础科学研究和工业技术领域得到广泛应用,也与人类的日常生活息息相关。随着纳米科学技术的快速发展,发展物理尺寸与光波长相当的固态半导体微纳激光器,在高密度数据存储、光电集成、高分辨生物成像等应用中具有光明的前景。在过去数十年中,探索具有优异光学增益和强光-物质相互作用特性的发光材料一直是半导体微纳激光器研究的核心目标。从传统的II-VI族、III-V族半导体到新兴的二维范德瓦尔斯层状半导体、有机染料,对先进光学增益材料的先驱性研究有望优化微纳激光器件性能和功能,推动纳米光子学/光电子学的前沿进展,并促进现有光电产业的成长。

卤化物钙钛矿半导体作为一种代表性的有机-无机杂化材料,兼备了无机半导体和有机半导体各自的优势,具有高吸光系数、长载流子传输距离、高缺陷容忍度、工作波长简易可调等特点,并适配低温液相加工工艺,制备方法简便,成本低廉^[1-6]。钙钛矿半导体丰富的低维结构,包括量子点、纳米线、纳米片、薄膜等,提供了多系列的微腔支持激射行为,自2014年首次被报道以来获得了国内外研究人员的广泛关注^[7]。通过结合表面等离激元、激子极化激元、连续域束缚态等物理概念,钙钛矿微纳激光器的性能获得进一步提升,其与片上光互连的集成也得到充分探讨,加速了这一领域迈向产业化的进程。

1.1 卤化物钙钛矿材料

根据晶体结构,卤化物钙钛矿材料主要可分为两类:具有 AMX_3 化学通式的三维钙钛矿和具有 A_2MX_4 化学通式的二维钙钛矿^[8]。其中,A代表一价阳离子(Cs^+ 、 $CH_3NH_3^+$ 、 $NH_2CH=NH_2^+$ 等),M代表二价金属阳离子(Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 等),X代表卤素阴离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)。在钙钛矿晶胞中,M被6个X所包围形成 $[MX_6]^{4-}$ 八面体,八面体之间有序排列,通过角共享方式形成三维网络(图1.1)。根据A的离子半径,A可以位于八面体网络的中心而形成三维钙钛矿结构,也可以嵌入由弱范德瓦尔斯力连接的八面体层之间,构成二维钙钛矿结构。当两种不同离子半径的A分别进入八面体内部和层之间时,此时可视为准二维钙钛矿结构。

尽管具有不同离子半径的 A 会改变钙钛矿晶体结构的容忍因子，但其导带底和价带顶的部分主要由 $[MX_6]^4$ 八面体贡献，因此对钙钛矿带边电子行为的调控主要通过卤素离子 X 来实现，而选取不同一价阳离子 A 将在一定程度上影响钙钛矿的晶格稳定性和禁带宽度^[9, 10]。

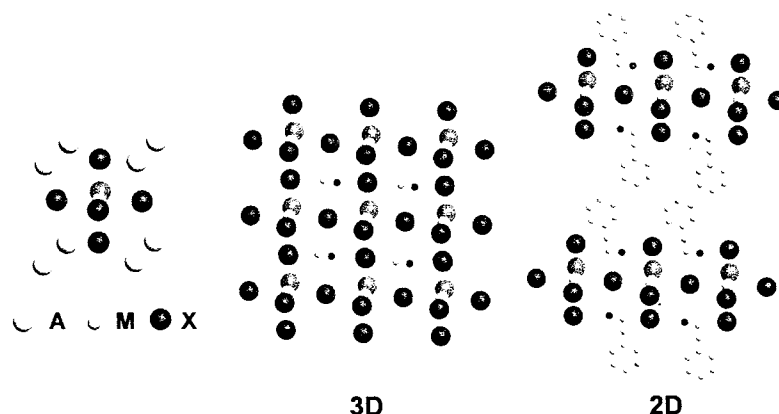


图 1.1 卤化物钙钛矿晶胞及晶体结构示意图^[8]

Figure 1.1 Schematic of unit cell and crystalline structure of halide perovskites^[8]

钙钛矿材料在微纳激光领域的潜力主要来源于其自身优异的光学性质：

(1) 可调控的发光波长。通过改变卤素离子种类和计量比，其发光可以覆盖整个可见光区域，且选择特定阳离子可以进一步扩大至近红外和紫外区域，使得钙钛矿被认为是开发下一代多色相干光源的希望之选。

(2) 超高的荧光量子产率。用于横向光子转化效率的荧光量子产率是发光器件的重要参数，代表了材料发射光子与吸收光子之比，其主要取决于激子辐射复合的效率。较高的激子振子强度和较低的缺陷态密度有利于实现高荧光量子产率，对于钙钛矿而言，其本征较大的激子结合能促成了较大的激子振子强度，同时避免了 II-VI 和 III-V 族半导体中禁带中央引入深能级缺陷造成非辐射复合增强的不足，使自身荧光量子产率接近 100%^[11]。

(3) 较强的量子限域效应。调整钙钛矿微纳结构尺寸使之与激子玻尔半径相当时可以导致激子从连续能级向离散能级转变。例如，对于激子玻尔半径为~7 nm 的 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点，当量子点直径从 4 nm 变化到 12 nm 时，带隙从 2.7 eV 降低至 2.4 eV，这提供了通过改变尺寸来调控钙钛矿光吸收和发射性质的可能^[11]。

(4) 较高的光学增益系数。半导体材料的光学增益可类比光吸收过程，主

要取决于跃迁偶极矩和费米能级附近电子和空穴的状态分布,因此钙钛矿材料不仅具有高吸收系数,其光学增益也高达 10^3 量级^[12]。此外,钙钛矿材料较低的缺陷态浓度也能够显著降低传播损耗,使得净模态增益也相当可观^[13]。

1.2 钙钛矿纳米线阵列制备

自20世纪90年代以来,以半导体纳米线为代表的一系列准一维纳米结构(如线状、棒状、管状和带状等)因其各向异性的几何结构,较高的比表面积以及对粒子的二维束缚能力等特点受到了纳米光电子领域的广泛关注^[14]。半导体纳米线的制备策略主要包括自上而下和自下而上的方法打破对称性,引导各向异性生长^[15]。自上而下的策略往往通过模板辅助化学蚀刻、聚焦离子束直写、机械变形等化学或机械方法来减小块体材料的尺寸获得微纳结构^[16-18]。由于这些方法可以很好地控制纳米线的尺寸和形貌,它们已被广泛用于大规模制备 Si、Ge、GaAs、InP、GaN 等半导体纳米线,为未来产业化应用开辟了高重复率的途径。自下而上的策略则借助化学气相沉积、物理气相沉积、水热/溶剂热合成以及液相自组装等方法将原子和分子单元组装成微纳尺寸的复杂结构^[19-22]。相比于自上而下的策略,自下而上的策略可以获得高质量产物,实现具有低缺陷密度的异质结界面工程,因此被用于生长 Si、Ge、GaAs、InP、ZnO、GaN、CdS、CdSe 等 IV、III-V 和 II-VI 族半导体单晶纳米线。

站在日趋成熟的半导体纳米线制备工艺的肩膀之上,钙钛矿纳米线的生长通过化学气相沉积法、反溶剂法、水热合成法等途径被广泛探索,其表现出良好的晶体/光学质量并可用于搭建高性能光电器件^[23, 24]。相比于空间上分离的纳米线,钙钛矿纳米线阵列能够进一步应用于大规模集成器件阵列,提供多维信息和复杂功能^[25]。钙钛矿纳米线阵列的方法依然依照自下而上或自上而下的策略,即通过衬底、模板、毛细力等来几何约束钙钛矿前驱体及其自下而上生长过程,或借助微加工工艺自上而下地在预制备的钙钛矿材料上刻写阵列图案。自下而上的合成策略尽管通常具有复杂且耗时的过程,但可对生长过程建立精确的控制以提高晶体质量;自上而下的制备策略则显示出有效控制钙钛矿纳米线阵列分辨率、尺寸和取向的优势。基于相关背景,本节主要对钙钛矿纳米线阵列的四种主流制备方法:衬底辅助法、模板辅助法、毛细力辅助法和图案化加工法作简要介绍。

1.2.1 衬底辅助法

衬底辅助法制备钙钛矿纳米线阵列主要依赖于预图案化的衬底驱动钙钛矿前驱体定向生长。衬底图案一方面可以通过微加工进行功能化处理,例如 Liu 等人报道了通过对 SiO_2/Si 衬底覆盖图案化的 BN 层以诱导 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列在固定 BN 点位的外延生长,其形状和厚度高度可控^[26]。区别于 BN 起到类似于光刻中“正胶”的作用, Kim 等人使用有机共聚物 PGN 作为“负胶”在 Si 和 SiO_2/Si 衬底上实现了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列生长的有效引导(图 1.2(a))^[27]。

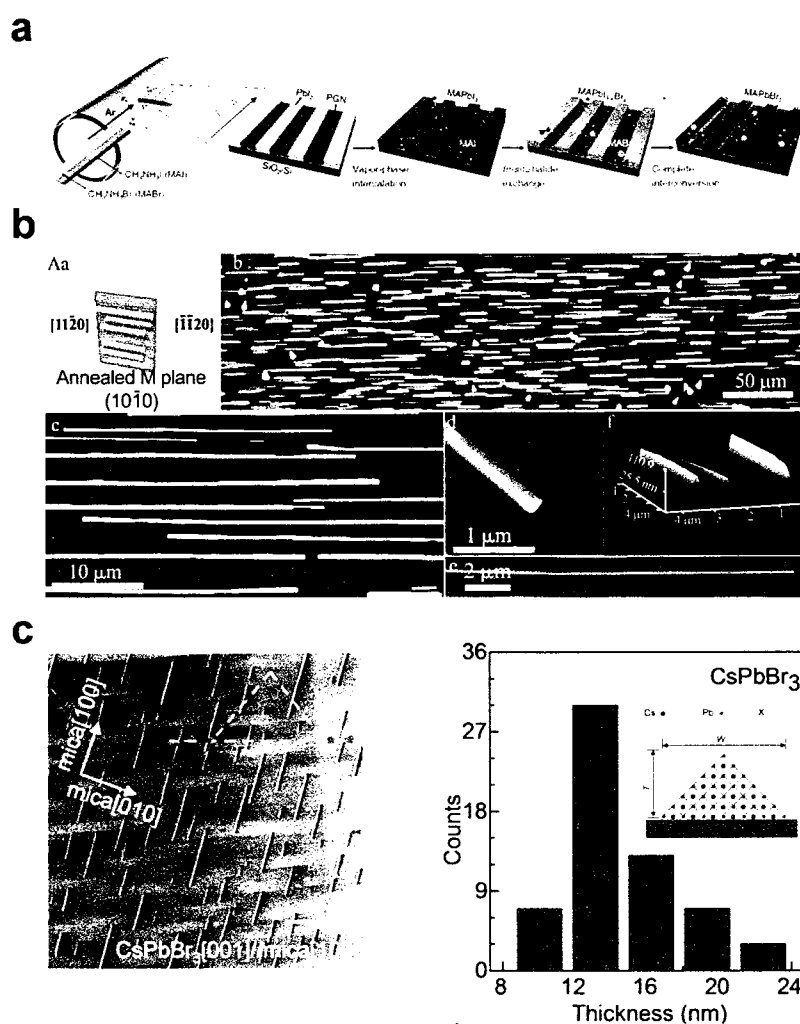


图 1.2 衬底辅助法制备钙钛矿纳米线阵列。衬底分别为修饰 PGN 聚合物的 SiO_2/Si (a)^[27]、高温退化蓝宝石 M 面 (b)^[28]和白云母 (001) 面 (c)^[29]。

Figure 1.2 Substrate-assisted growth of perovskite nanowire array. The substrates are PGN-functionalized SiO_2/Si (a)^[27], annealed sapphire M-plane (b)^[28], and muscovite (001) (c)^[29].

此外,衬底表面形貌在一定条件下的本征变化也会形成特定图案,典型代表是蓝宝石 M 面在高温($>1400^{\circ}\text{C}$)退火时由于表面热力学不稳定而发生表面重构,形成具有取向一致的沟槽结构,从而诱导一维纳米线阵列生长。利用蓝宝石 M 面的表面沟槽, Oksenberg 等人通过化学气相沉积外延制备了 CsPbBr_3 纳米线阵列,通过控制生长条件,纳米线的高度覆盖从 20 nm 至几微米区间,长度可达数十微米,可用于制备高速响应的光电探测器(图 1.2(b))^[28]。类似地, Shoaib 等人在蓝宝石 M 面上合成了超长 CsPbBr_3 纳米线阵列,其长度可达毫米量级,并具有较长的荧光寿命和优秀的波导能力,表现出良好的晶体质量^[30]; Wang 等人通过调节生长温度在 CsPbBr_3 的基础上扩展了大面积 CsPbCl_3 和 CsPbI_3 纳米线阵列在蓝宝石 M 面的外延生长^[31]。Gao 等人在新鲜白云母衬底上通过非公度气相外延也制备得到了具有发光各向异性的 CsPbBr_3 和 CsPbCl_3 纳米线阵列,其荧光偏振比高达 0.78(图 1.2(c))^[29]。尽管其外延机制还有待进一步研究,这种无需预处理的方法可以为钙钛矿纳米阵列制备提供一种简便的方法。

1.2.2 模板辅助法

在模板辅助法中,通常需要特定的模板来对钙钛矿前驱体溶液进行空间限域从而物理分隔成纳米线阵列图案。多孔阳极氧化铝 AAO 模板具有空间离散、可调谐和定向的纳米孔阵列,被广泛用于纳米结构的组装中。基于该模板, Ashley 等人开发了一步溶液法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 Cs_2SnI_6 纳米线阵列^[32]。随后 Waleed 等人结合电化学沉积和化学气相沉积法在 AAO 模板中通过预沉积金属颗粒辅助钙钛矿外延生长,获得了高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米线阵列(图 1.3(a))^[33]。AAO 模板同时限制了水、氧等横向扩散,从而显著改善了纳米线暴露自然环境下的退化,荧光衰减时间延长为薄膜参照物的 800 倍。类似方法制备的纳米线阵列已被进一步用于模拟人眼视网膜的光感受器,推动了钙钛矿材料在仿生学中的应用^[34]。

作为有机聚合物模板的代表,具有高疏水性、热稳定性和氧化稳定性等特点的 PDMS 模板也被广泛用于钙钛矿纳米线阵列生长。Liu 等人和 Yang 等人分别使用一步溶液法和反溶剂法得到了 PDMS 模板限域生长的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 CsPbBr_3 纳米线阵列,并实现了室温激射(图 1.3(b))^[35, 36]。在随后的研究中,相同方法制备钙钛矿纳米线阵列被进一步扩展到 CsPbI_3 – CsPbBr_3

异质结、准二维 RPP 相 $(C_4H_9NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 等体系中^[37, 38]。PDMS 还可以作为滚筒印刷法中的模板在钙钛矿薄膜基础上刻蚀纳米线阵列, 在该方法中衬底被预先加热, 从而加速结晶速度并提升钙钛矿纳米线阵列的晶体质量 (图 1.3(c))^[39]。

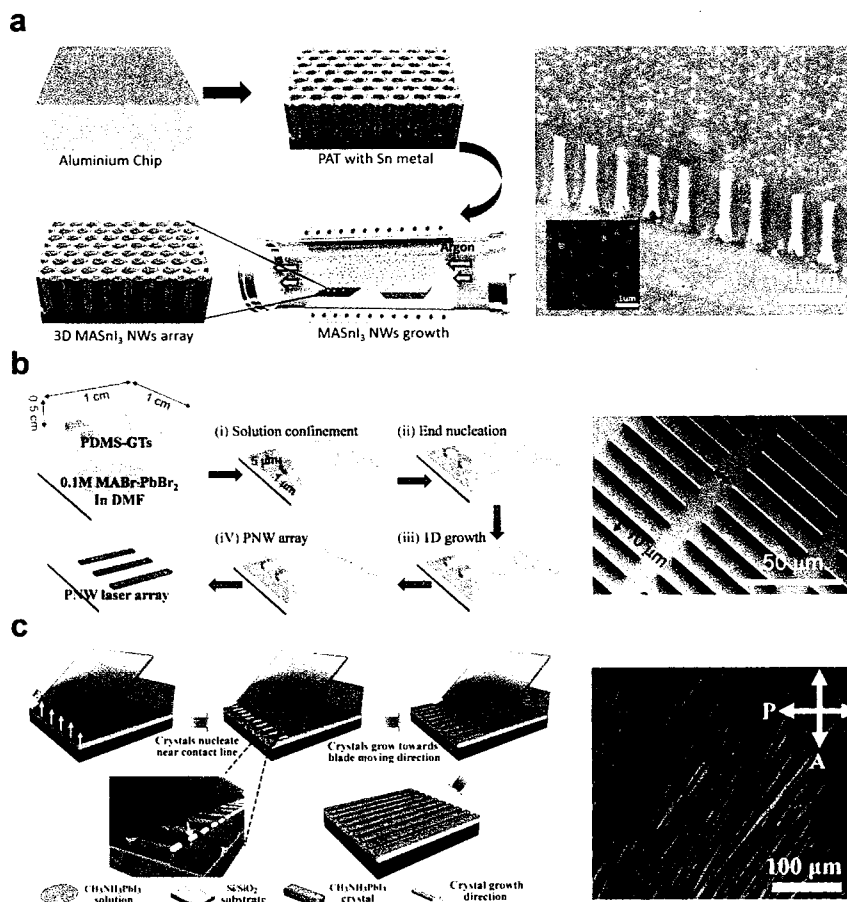


图 1.3 模板辅助法制备钙钛矿纳米线阵列。(a) AAO 模板辅助 $CH_3NH_3SnI_3$ 纳米线阵列外延^[33]; (b) PDMS 辅助溶液法制备 $CH_3NH_3PbBr_3$ 纳米线阵列^[35]; (c) PDMS 模板辅助刀涂法生长 $CH_3NH_3PbI_3$ 纳米线阵列^[39]。

Figure 1.3 Template-assisted growth of perovskite nanowire array. (a) AAO template-assisted epitaxy of $CH_3NH_3SnI_3$ nanowire array^[33]; (b) PDMS template-assisted solution growth of $CH_3NH_3PbBr_3$ nanowire array^[35]; (c) PDMS template-assisted blade coating of $CH_3NH_3PbI_3$ nanowire array^[39].

1.2.3 毛细力辅助法

毛细力辅助生长法利用毛细管桥和毛细管拖尾流使前驱体溶液局域为阵列结构, 然后通过溶剂蒸发和前驱体结晶过程获得钙钛矿纳米线阵列。毛细管桥是自然界中两个相邻固体表面之间普遍存在的液桥现象, 其中液体受到毛细力作用

而集中于固体界面处。受此启发, Feng 等人利用毛细管桥来设计具有可控位置/尺寸的微米级前驱体液滴, 产生图案化的 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 准二维 RPP 相钙钛矿纳米线阵列, 其装置基于具有非对称润湿性的硅矩形微柱(图 1.4(a))^[40]。当装置与钙钛矿前驱体溶液接触时, 在毛细力和拉普拉斯压力的驱动下, 钙钛矿溶液沿微柱和衬底之间的间隙上升, 由于微柱顶部的亲水特性和侧壁的疏水特性而产生锚定在微柱顶部的毛细管桥, 进而成核结晶生长为纳米线阵列, 并利用二维层状钙钛矿边缘自由载流子边缘传导和内部高电阻实现了高性能的光探测。沿用类似方法, Chen 等人将材料体系扩展到三维 CsPbI_3 体系, 制备得到具有良好取向的纳米线阵列^[41]。

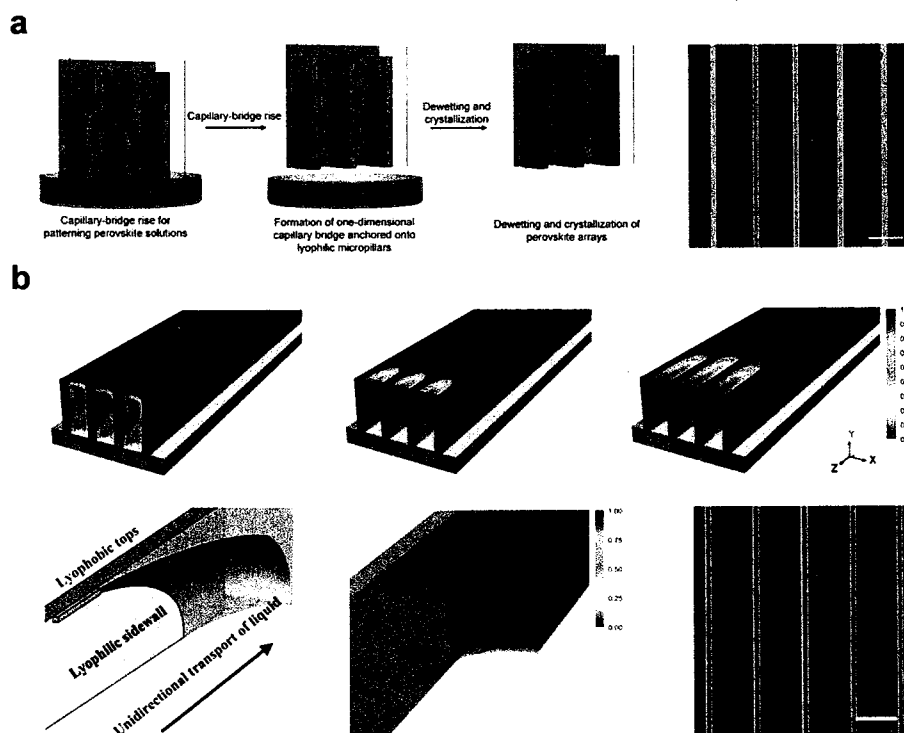


图 1.4 毛细力辅助法制备钙钛矿纳米线阵列。(a) 毛细管桥辅助生长二维 RPP 相 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 纳米线阵列^[40]; (b) 毛细管拖尾流辅助制备 CsPbBr_3 纳米线阵列^[42]。

Figure 1.4 Capillary force-assisted growth of perovskite nanowire array. (a) Capillary bridge rise growth of 2D RPP-phase $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ nanowire array^[40]; (b) Capillary trailing-assisted growth of CsPbBr_3 nanowire array^[42].

在非对称润湿体系中的去湿过程中, 受毛细力的驱动亲水和疏水边界会形成毛细管拖尾流, 限制液体的收缩方向。以 Feng 等人设计的装置为例, 非对称润湿性的硅矩形微柱顶部疏水而侧壁亲水, 将 CsPbBr_3 溶液限制在侧壁之间^[42]。随

着液体蒸发,毛细管拖尾流沿侧壁方向形成,而钙钛矿晶体随着毛细管拖尾流的收缩而从过饱和溶液中成核并连续生长形成纳米线阵列(图 1.4(b))。Deng 等人 在亲水 SiO_2 衬底上采用具有自然疏水表面的 SU-8 光刻胶条纹以形成非对称湿润 装置,也实现了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列的制备,并通过添加饱和抗溶剂 CH_2Cl_2 将钙钛矿与空气中的水分分离,确保了钙钛矿纳米线阵列的晶体质量^[43]。相比于 以上研究中使用位置恒定的衬底,同时低速移动衬底有望获得更多令人感兴趣的 钙钛矿纳米线阵列结构。

1.2.4 图案化加工法

对钙钛矿进行自上而下图案化加工获得纳米线阵列可以按照是否需要模板 进行分类。纳米压印通过选择具有良好热稳定性和耐压性的预制模板,可以方便 地获得图案化的钙钛矿纳米线阵列。早期的研究通常使用较硬的 Si 印章和高压 条件对钙钛矿薄膜进行图案化压印,为降低成本和制备复杂度,Jeong 等人使用 具有缓慢蒸发速率的 DMSO 溶剂制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液并旋涂得到凝胶态钙钛 矿薄膜,借助 PDMS 模板按压获得了大规模钙钛矿纳米线阵列^[44]。在随后的改 进实验中,聚合物添加剂被引入以进一步降低钙钛矿结晶速率,实现更高的压印 精度并通过有机物包覆改善钙钛矿纳米线阵列稳定性(图 1.5(a))^[45]。相较于常 用的凝聚态薄膜,Mao 等人报道了液相中间态($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$)参与 PDMS 模板压印,其通过重结晶过程具有更光滑的表面和更大的晶粒尺寸,显著改善了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列的晶体质量^[46]。

在无需模板辅助的条件下直接进行图案化加工可以简化制备工艺。早期的探 索集中于通过聚焦离子束刻蚀或电子束曝光途径直写钙钛矿纳米线阵列图案,通 过激光烧蚀技术,Zhizhchenko 等人也报道了大面积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列的制 备,其表现出良好的激射性能,品质因子可达 3000(图 1.5(b))^[47]。尽管如此, 通过电子束/激光直写依然伴随着不可避免的材料损坏和高昂成本。喷墨打印作 为一种相对温和的无掩膜策略已被用于制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列,但其精度、 取向性以及重复性还有待进一步提高^[48]。

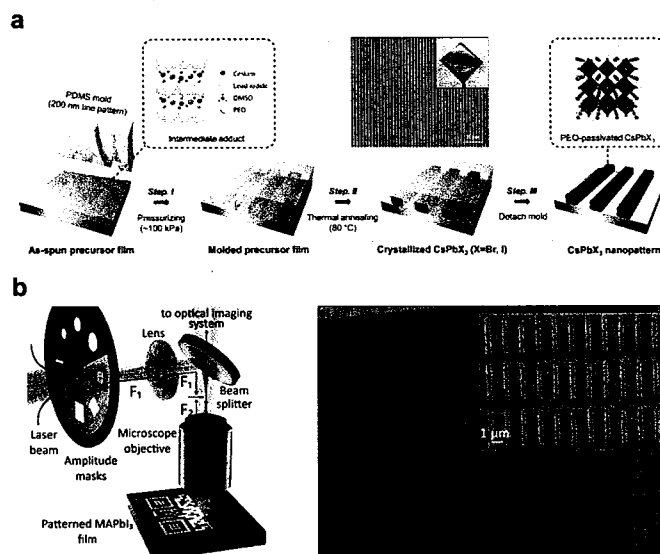


图 1.5 图案化加工法制备钙钛矿纳米线阵列。(a) PDMS 模板压印 CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) 纳米线阵列^[45]；(b) 激光刻蚀制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线阵列^[47]。

Figure 1.5 Direct patterning of perovskite nanowire array. (a) PDMS template-assisted printing of CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) nanowire array^[45]; (b) Direct laser printing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire array^[47].

1.3 钙钛矿纳米线微纳激射光源

发展小型激光器，包括具有小器件体积、高模式限制、强光-物质相互作用等特征的不同类型的微纳激光器，是激光领域面向低功耗、可移动光源的重要研究方向之一^[49]。作为拥有原子级别平整反射面的增益材料，低维半导体纳米线可以在自身内部完成光学增益和反馈放大，实现受激发射放大，即激射过程。此外，高度有序的纳米线阵列结构也可作为整体，集成输出能量以提供高能激射。对材料的选择是纳米线激光器的设计核心，随着 2001 年 ZnO 纳米线激光器的问世，一系列无机半导体（CdS、CdSe、GaAs、GaN、InP 等）、有机半导体（共轭高分子聚芴、2,4,5-三苯基咪唑等）以及以卤化物钙钛矿为代表的有机-无机杂化半导体被广泛用作纳米线激光器的工作物质^[50-54]。特别地，钙钛矿纳米线具有较高的材料增益，这得益于其较强的光吸收，接近 100% 的荧光量子产率，较低的缺陷俘获电荷水平以及缓慢的俄歇复合速率。通过引入表面等离激元、激子极化激元等物理机制，钙钛矿纳米线激光器有望向更小尺寸、更低功耗、超快响应的发展方向继续推进。因此，本节主要针对不同类型的钙钛矿纳米线激光器：光子激光器、表面等离激元激光器、激子极化激元激光器作相关介绍。

1.3.1 钙钛矿纳米线光子激光器

半导体纳米线相较于空气具有更大的折射率，因此可以自然形成法布里-珀罗谐振腔并支持光子激射^[55, 56]。考虑光泵浦的情况，当半导体纳米线被高于带隙能量的光子泵浦时，光致发光对应的光子沿长轴方向传播并被两侧端面所反射，当泵浦功率密度高于阈值条件时激射产生^[57]。纳米线光子激射的阈值条件可描述为：

$$g \geq \alpha \quad (1.1)$$

其中 g 和 α 分别代表纳米线的光学增益和光学损耗，即建立激射必须使光学增益完全补偿光学损耗。纳米线光学增益可进一步用以下公式表示：

$$g = \Gamma_c g_m \quad (1.2)$$

其中 Γ_c 和 g_m 分别代表光学限制因子和材料增益。光学限制因子 Γ_c 反映了光学模式和增益介质的重叠比例，由于光子可以被良好限制在纳米线微腔中，纳米线激光器相比其他块体激光器具有更高的理论光学限制因子 Γ_c 。材料增益 g_m 是增益介质的固有属性，描述了每单位长度的光学放大系数，对于常规半导体材料约为 10^2 – 10^4 cm^{-1} 。

纳米线微腔的光学损耗 α 主要来自光传播过程中的内部损耗 α_i 和端面反射损耗 α_m 。内部损耗 α_i 来自材料吸收、折射、散射等损耗通道；端面反射损耗 α_m 可描述为：

$$\alpha_m = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} \quad (1.3)$$

其中 L 和 R 分别代表纳米线长度和端面反射率。因此，纳米线光子激射的阈值条件最终可表述为：

$$\Gamma_c g_m \geq \alpha_i + \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} \quad (1.4)$$

钙钛矿单晶纳米线具有较高的材料增益，平整表面同时能够减少内部损耗 α_i ，自钙钛矿光子激射首次报道后很快进入研究人员的视野^[58]。2015 年，Zhu 等人利用一步溶液法在率先制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 单晶纳米线并实现了室温光子激射，激射阈值和品质因子分别为 $0.22 \mu\text{J cm}^{-2}$ 和 3600，性能对比 II–VI 和 III–V 族半导体纳米线激光器大幅提升（图 1.6(a)）^[59]。采用两步化学气相沉积法，Xing 等人通过控制前驱体卤素比例，也在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 纳米线中实现了波长可调（551–777

nm) 的光子激射^[60]。尽管 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 纳米线具有较长的载流子寿命和较低的非辐射复合速率,但其面临热稳定性差和湿度敏感性高的缺陷,使得在长时间激发或高泵浦功率密度条件下易发生材料的退化。解决策略之一是将 CH_3NH_3^+ 替换为其他有机或无机阳离子 Eaton 等人报道了通过反溶剂法制备的 CsPbX_3 纳米线,其光子激射阈值为 $5 \mu\text{J cm}^{-2}$, 半峰宽约为 0.5 nm , 能够在超过 10^9 个激发周期下稳定工作(图 1.6(b))^[61]; Fu 等人随后在反溶剂法制备的 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+/\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 混合阳离子纳米线中实现了从蓝绿波段(490 nm)至近红外波段(824 nm)的光子激射(图 1.6(c)), 激射阈值为 $6.2 \mu\text{J cm}^{-2}$, 激射稳定性超过 10^8 个周期^[62]。

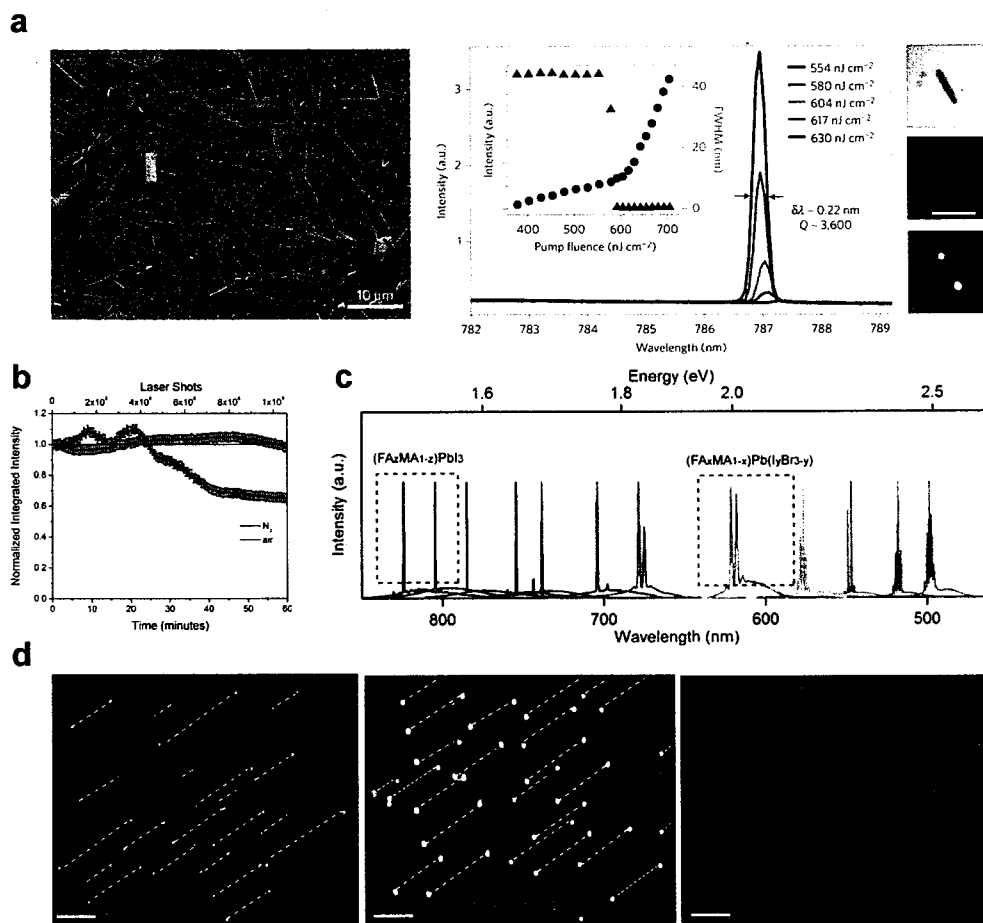


图 1.6 钙钛矿纳米线光子激射。(a) 溶液法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线及其激射光谱和光学图像^[59]; (b) CsPbBr_3 纳米线激射稳定性^[61]; (c) 混合阳离子 ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+/\text{CH}_3\text{NH}_3^+$) 钙钛矿纳米线中的可调波长激射^[62]; (d) CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) 纳米线阵列激射^[31]。

Figure 1.6 Perovskite nanowire photonic lasing. (a) Optical images and lasing spectra of solution-processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowires^[59]; (b) Lasing stability for CsPbBr_3 nanowires^[61]; (c) Wavelength-tunable lasing in mixed-cation ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+/\text{CH}_3\text{NH}_3^+$) perovskite nanowires^[62]; (d) Lasing in CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) nanowire array^[31].

随着钙钛矿纳米线制备技术的迅速发展,取向高度一致的钙钛矿纳米线阵列的激射能力也被进一步研究。相比于单根纳米线,钙钛矿纳米线阵列具有实现高输出、低阈值激光源的巨大潜力,并与光刻技术和集成电路相兼容。Wang 等人利用蓝宝石 M 面在高温退化时形成的表面沟槽结构外延制备了 CsPbX_3 纳米线阵列,其激射波长覆盖 425–722 nm,激射阈值低至 $4 \mu\text{J cm}^{-2}$,品质因子可达 2256,在大光斑泵浦下纳米线阵列呈现出统一的激射行为(图 1.6(d))^[31]。结合自上而下和空间限域的方法,Liu 等人在 PDMS 上刻写模板图案并诱导 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 纳米线阵列的生长,统计结果表明不同纳米线具有类似的激射阈值($9\text{--}13 \mu\text{J cm}^{-2}$)和模式能量^[35]。类似的模板法也被拓展到准二维 RPP 相钙钛矿纳米线阵列的制备中,有机长链的引入促进了钙钛矿的柔性和变形能力,使获得纳米线激光器阵列在 25℃ 和 40%湿度环境下表现出良好的稳定性,激光强度超过 6 小时(或 2.1×10^7 个周期)基本保持不变^[38]。

钙钛矿纳米线光子激光器作为钙钛矿微纳光子激光器的典型代表,在过去几年中得到了广泛研究,其各项性能,包括激射阈值、品质因子、光稳定性等都位于钙钛矿微纳光子激光器的前列^[63-66]。尽管如此,挑战依然存在:首先,稳定性差和铅毒性仍然是所有钙钛矿器件中最严重且长期存在的问题。通过使用混合阳离子、长链有机阳离子和封装已被用于提升结构稳定性,而用 Sn^{2+} 阳离子取代 Pb^{2+} 可以降低毒性,但 Sn^{2+} 易氧化的特点可能会阻碍高效器件的长时间工作^[67];其次,钙钛矿纳米线光子激光器的大规模制备和集成化是需要考虑的问题。虽然钙钛矿纳米线可以通过多种自下而上的制备方法获得,但自上而下的加工工艺,例如从电子束曝光、显影到剥离的光刻工艺可能会对钙钛矿纳米线造成损坏^[68]。最新研究所使用的热纳米压印、喷墨打印、电感耦合等离子体刻蚀和激光烧蚀等可能成为潜在的方案^[69];最后,如何实现连续光和电泵浦激射仍然值得深入讨论。参考半导体纳米线电泵浦激射的经典案例,垂直紧密排列的钙钛矿纳米线阵列有望在水平方向上俘获发光并降低散射,实现有效的电泵浦激射,这为目前钙钛矿纳米线阵列光子激光器提供了光明的未来^[70]。

1.3.2 钙钛矿纳米线表面等离激元激光器

半导体纳米线具有自然形成的谐振微腔、紧束缚的电磁场以及与平面波导集成的优异性能,在片上光电器件中具有广阔的发展前景。然而,受光学衍射极限

的限制, 半导体纳米线激光器的尺寸在自由空间中无法小于光波长的一半; 通常为数百纳米。这一尺寸比新一代晶体管的特征尺寸大一个数量级, 导致显著的集成失配和严重的能量损耗, 从而限制了微纳激光器的实际应用^[71]。在过去十年中, 新型表面等离激元激光器的出现为突破衍射极限限制, 实现深亚波长光源提供了解决方案^[72]。在表面等离激元激光器中, 光波可以与在金属-介质界面上的表面等离激元耦合, 并将其能量储存在自由电子振荡中, 从而使等离激元微腔物理尺寸可以压缩到纳米级, 并最终实现类似于纯半导体微腔中光子激射的表面等离激元激射 (同时放大光子和表面等离激元)。与此同时, 光子-表面等离激元强相互作用显著增强了局域场, 使得表面等离激元激光器具有高功率密度、低理论功耗和超快响应等优点, 实现对线性和非线性光学过程的高效调制^[73-75]。

基于金属-绝缘层-半导体结构的半导体纳米线表面等离激元激光器因其结构简单、制备方便、强模式限制、长程传播等优点而成为目前研究最普遍的表面等离激元激光器^[57, 76-78]。鉴于半导体纳米线还可以作为互连波导、光电探测器和光电晶体管等一系列光电芯片模块, 压缩的尺寸、改进的发射性能以及与片上网络的良好集成, 使得半导体纳米线表面等离激元激光器在纳米光子和纳米电子领域饱受关注。在半导体纳米线表面等离激元激光器的材料选择中, 金属结构的引入不可避免地造成了较高的损耗 (通常为 10^3 cm^{-1} 量级), 因此半导体纳米线需要具备足够高的光学增益以在较低激发密度条件下补偿损耗实现光学放大。在早期研究中, 半导体纳米线表面等离激元激光器主要基于 CdS、GaN、ZnO、InGaN/GaN、GaAs/AlGaAs 等单一/核壳纳米线材料, 随着卤化物钙钛矿在激光器应用中的开发, 其高材料增益系数 ($>10^3 \text{ cm}^{-1}$) 和带隙可调的特点能够适应于不同发光波段, 并与相应的金属材料共振匹配以降低损耗, 实现高性能的表面等离激元激射^[79]。

2016 年, Yu 等人合成了有机-无机杂化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线, 首次利用 $\text{Ag/MgF}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结构实现了室温红光波段的钙钛矿基表面等离激元激射 (激射阈值: $13.5 \mu\text{J cm}^{-2}$; 器件最小面积: $0.034 \lambda^2$), 其工作温度可达 43.6°C , 表现出良好的稳定性 (图 1.7(a))^[80]。为了解决有机-无机杂化钙钛矿稳定性较差的缺点, Wu 等人在化学气相沉积法合成的高质量全无机 CsPbBr_3 单晶纳米线中实现了室温表面等离激元激射, 其激射阈值仅为 $6.5 \mu\text{J cm}^{-2}$, 器件最小面积和品质因子分别达到 $0.054 \lambda^2$ 和 875 (图 1.7(b))^[81]。进一步研究纳米线表面等离激

微激光器阈值与纳米线长度的关系表明, 阈值主要受传播损耗影响, 即更短的纳米线中损耗和阈值更低, 预示了在小尺寸和集成光电应用中的良好潜力。通过改变卤素组分以及泵浦功率密度, Ren 等人报道了对激射波长的实时调控, 拓宽了钙钛矿纳米线表面等离激元激射的颜色变换能力^[82]。

微纳激光器由于增益介质与腔模之间的相互作用在纳米尺度上得到增强而成为面向高速信息传输的理想片上光源, 而纳米线表面等离激元激光器具有更小的模式体积和更强的 Purcell 效应, 理论调制带宽可达到百 GHz 甚至 THz 量级。在已报道的钙钛矿纳米线表面等离激元激光器中, Purcell 因子实验值和理论值最高分别可达 6.14 和 42^[81]。为了直接探测脉冲宽度, Wang 等人利用双泵浦策略, 即高能泵浦和具有延迟时间的低能泵浦激发基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线的表面等离激元激光器, 获取其脉冲宽度仅为 1 ps, 远小于对应光子激射的脉冲宽度 7 ps (图 1.7(c))^[83]。由于在较高的激发密度下, 脉冲宽度显著增加, 因此对激发密度的合理控制是实现钙钛矿纳米线表面等离激元激光器超快响应的关键指标。

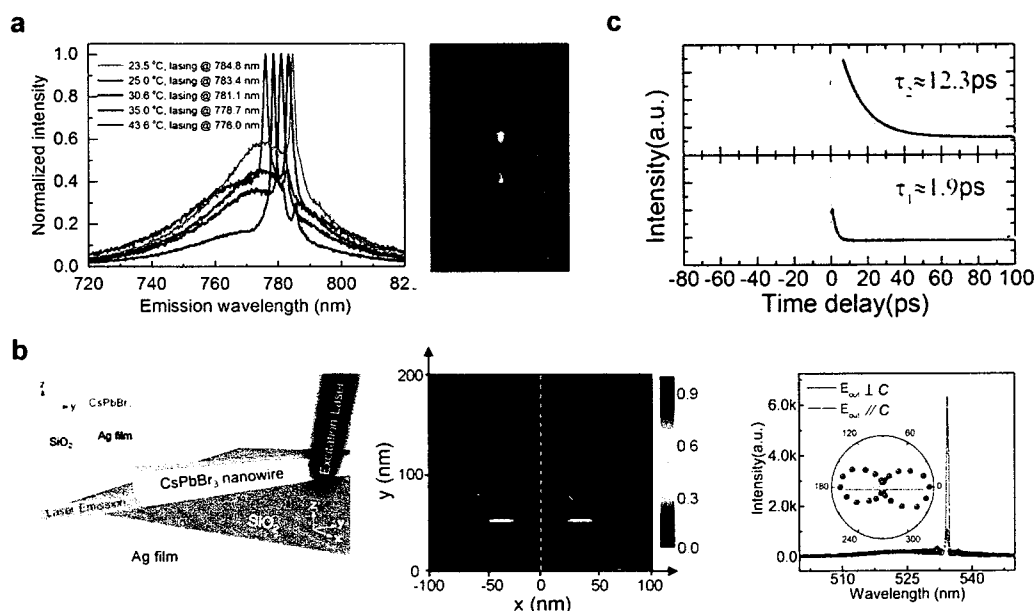


图 1.7 钙钛矿纳米线表面等离激元激射。(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线表面等离激元激射光学照片及升温条件工作稳定性^[80]; (b) CsPbBr_3 纳米线表面等离激元激射示意图、电场分布及出射光偏振行为^[81]; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线表面等离激元激射与光子激射脉冲宽度^[83]。

Figure 1.7 Perovskite nanowire plasmonic lasing. (a) Optical image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire plasmonic lasing and working stability with increased temperature^[80]; (b) Schematic, electrical field distribution, and polarization of CsPbBr_3 nanowire plasmonic lasing^[81]; (c) Pulse width of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire plasmonic lasing and photonic lasing^[83].

钙钛矿材料优越的激子/光学性质和低廉的制备成本为增加半导体纳米线表面等离激元激光器的结构和功能提供了新的方案,但考虑到对钙钛矿与表面等离激元微腔中相互作用的有限探索,基于钙钛矿纳米线的表面等离激元激射研究仍在起步阶段。特别地,迄今为止所有钙钛矿纳米线表面等离激元激光器都只能在脉冲光泵浦下工作,距离连续光泵浦直至电泵浦的终极目标还存在相当的差距。巧妙设计表面等离激元结构,克服欧姆损耗,提高散热能力将是这一领域具有潜力的未来发展方向^[84]。

1.3.3 钙钛矿纳米线激子极化激元激光器

从实践应用的角度出发,探索具有更高性能的激光器一直是研究人员关注的方向。1996年,Yamamoto等人提出了激子极化激元激光器的概念,与传统光子激射基于较高功率密度的粒子数反转状态下的受激发射不同,激子极化激元激射来源于激子极化激元凝聚体的受激散射,其阈值比光子激射低1-2个数量级^[85]。在半导体微腔中,激子极化激元源于激子和微腔光子之间的强耦合作用,作为半光半物质的玻色子,激子极化激元继承了光子组分较低的有效质量和激子组分的非线性效应,使之成为通过玻色-爱因斯坦凝聚形成相干凝聚的理想平台。由于激子极化激元通常具有有限的寿命(ps量级),激子极化激元凝聚体可以以光子的形式从微腔中逸出,从而导致相干的激子极化激元激射^[86,87]。

由于一维纳米线微腔的独特对称性,激子极化激元在两个维度上被限制而只能沿长轴方向自由移动,提供了面向全光操控、放大和门控的理想平台^[88-90]。与二维平面微腔不同,一维纳米线微腔横向折射率的不连续性导致光子模式存在多个子分支,进而形成多个激子极化激元分支。具有不同能量的分支可通过带内或带间散射,实现对激子极化激元激射的波长调控和发射角变换^[91]。半导体纳米线激子极化激元激光器最初在GaAs、CdTe等无机半导体中被实现,但受制于较小的激子结合能,器件只能在低温下工作而限制了实际应用^[92,93]。具有较大振子强度和激子结合能的宽带隙半导体(GaN、ZnO等)能够在室温下实现激子极化激元激射,但其图案化加工仍然存在挑战。有机半导体是另一大类室温激子极化激元激射的潜力材料,但其激子极化激元相互作用较弱,同时微腔往往存在大量无序缺陷^[94]。相比之下,卤化物钙钛矿单晶可同时结合无机半导体和有机半导体的优点,如较大的激子结合能,较低的缺陷态密度,较强的激子极化激元相互作用,

制备方法简便等，用于构建高性能的激子极化激元激光器^[95]。

钙钛矿纳米线微腔自身可容纳激子与微腔光子进行强耦合，并限制准粒子的传播方向，是提取激子极化激元信息的良好平台。2017 年，Zhang 等人在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线中借助空间分辨荧光光谱，观察到纳米线端面发射的光子色散关系具有激子-光子强耦合的典型“反交叉”特征，其拉比分裂能分别高达 390 meV，证实了激子极化激元的稳定存在（图 1.8(a)）^[96]。通过引入表面等离子激元诱导局域激发场的重分布， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线的拉比劈裂能可增强至 564 meV（图 1.8(b)）^[97]； CsPbBr_3 纳米线的激子-光子耦合强度也被进一步认为与纳米线尺寸相关，拉比分裂能最高可达 656 meV，归因于较大的有效振子强度（ 1.4915×10^{10} ）和激子结合能（40 meV）^[98]。此外，激子极化激元已被报道能够导致光子激射阈值的降低，为明确其微观图像，Shang 等人探索了激子极化激元的传播行为及其在连续光泵浦激射中的作用，发现激子极化激元减缓了 CsPbBr_3 纳米线激子共振能量附近光的群速度和相速度，增强了模式限制，降低了光学损耗，并进一步降低了材料增益要求^[99, 100]。

基于激子极化激元的基础观测进一步实现激子极化激元激射通常通过引入高品质因子的分布式布拉格反射镜 DBR 以加快激子极化激元弛豫，延长寿命使其有利于激射过程。Su 等人将 CsPbBr_3 纳米线嵌入由 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 组成的 DBR 中，在非共振激发条件下报道了室温下的激子极化激元激射，激射阈值仅为 $0.8 \mu\text{J cm}^{-2}$ （图 1.8(c)）^[101]。此外，具有长程相干特性的激子极化激元凝聚体能够在室温下以 10 mm/ps 的高群速度沿纳米线传播，传播超过 60 mm，激子极化激元寿命可达 3 ps，反映了钙钛矿纳米线在以激子极化激元为核心工作物质的室温全光逻辑中的应用潜力。根据其他半导体材料在失谐时（激子组分大于光子组分）显示激子极化激元激射的实验结果，钙钛矿纳米线在无 DBR 情况下也被认为能够支持激子极化激元激射。Evan 等人展示了 CsPbBr_3 纳米线由连续光泵浦在 78 K 下的激子极化激元激射，随后 Du 等人也报道了同一体系的室温脉冲光泵浦激子极化激元激射^[98, 102]。在这些结果中，激子极化激元激射并未根据经典理论发生在能量最低点，很可能建立在非热平衡条件下，因此其激子极化激元的相关行为还有待进一步揭示。

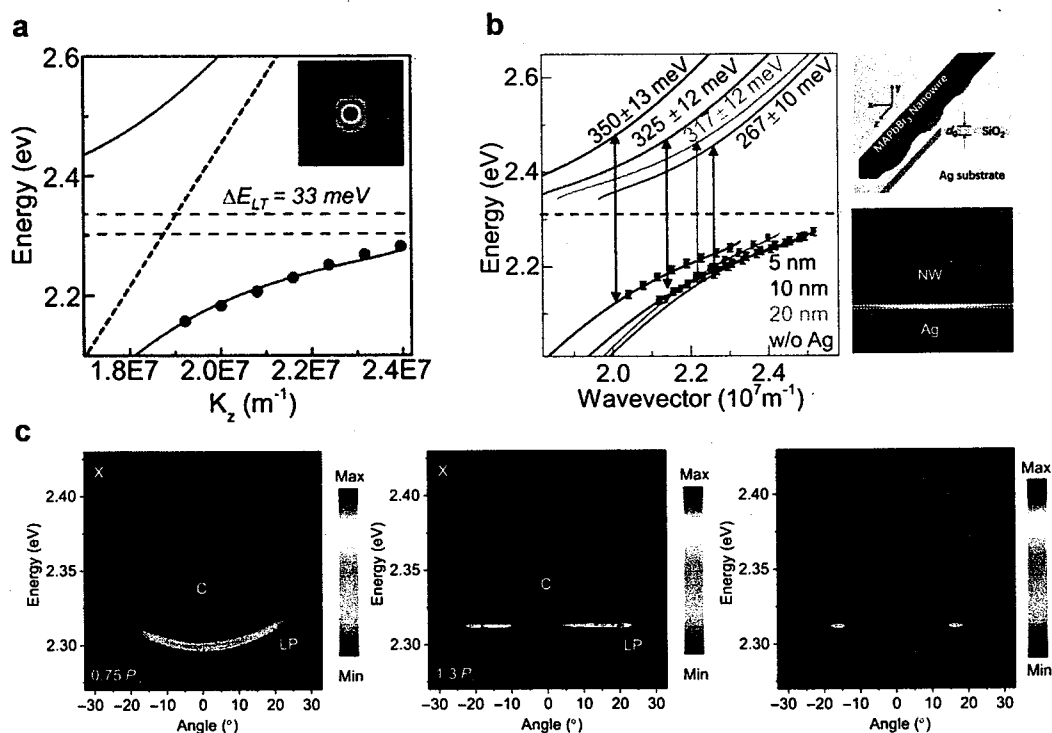


图 1.8 钙钛矿纳米线强激子-光子耦合和激子极化激元激射。(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线能量-动量色散关系及强激子-光子耦合行为^[96]；(b) 表面等离激元增强 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线激子-光子耦合^[97]；(c) 基于 DBR/ CsPbBr_3 纳米线/DBR 微腔的激子极化激元激射^[101]。

Figure 1.8 Strong exciton-photon coupling and polariton lasing in perovskite nanowire. (a) Energy-momentum dispersion and strong exciton-photon coupling behavior in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire^[96]；(b) Surface plasmon polariton enhanced exciton-photon coupling in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire^[97]；(c) Polariton lasing in DBR/ CsPbBr_3 nanowire/DBR cavity^[101]。

作为新颖的半导体材料，钙钛矿已成为研究室温激子-光子强耦合和激子极化激元激射的优选代表，尤其是一维纳米线结构能够有效限制激子极化激元传播行为，调控激子极化激元相互作用和激射相关的弛豫过程。当然，受制于估测化学势，激子极化激元温度等技术难题，以及不甚清晰的未凝聚激子浓度效应，非热平衡效应等物理图像，对钙钛矿纳米线激子极化激元激射的研究还留有巨大的空间^[103]。可以预见的是，钙钛矿纳米线激子极化激元激光器的前景将被继续看好。

1.4 论文研究思路和内容

针对钙钛矿纳米线阵列制备通常依赖于复杂预处理和额外模板的不足，本论文选择白云母 (001) 作为外延衬底，从理解其经过机械剥离后发生表面重构的

形貌变化出发,探索制备大面积 CsPbBr_3 纳米线阵列的能力,经过系统的发光性质研究评估纳米线单晶质量,并以激射现象和机制作为切入点,为高性能钙钛矿纳米线阵列光源的搭建提供实验参考。

本论文的主要内容如下:

(1) 探索合成大面积 CsPbBr_3 单晶纳米线阵列

衬底辅助法是制备半导体纳米线阵列结构的常用方法,其中无需预处理的白云母(001)面已被报道用于诱导钙钛矿纳米线取向生长,但其机制尚不清楚。本论文第三章研究内容将基于对白云母(001)表面对称性的研究,理解表面重构产生的沟槽形貌,并借此探索沟槽诱导大面积 CsPbBr_3 纳米线阵列生长以及衬底温度对纳米线取向机制的影响,为之后 CsPbBr_3 纳米线发光性质和激射性质的研究提供材料基础。

(2) 理解 CsPbBr_3 纳米线的光学性质及光学质量

对制备钙钛矿低维结构的光学表征是衡量晶体质量的有效手段,同时有助于加深对材料体系光学性质及相关应用潜力的认识。本论文第四章研究内容将借助光谱学途径表征化学气相沉积法制备得到的 CsPbBr_3 纳米线光学性质,并从声子散射、非辐射复合、荧光稳定性等角度评估纳米线光学质量,讨论白云母(001)表面沟槽对不同取向纳米线性质的影响程度。

(3) 探究 CsPbBr_3 纳米线的室温激射现象及机制

钙钛矿在光子激射中的应用案例已经得到一定的探究,但其激射增益机制可能来自于激子、双激子、激子-激子散射、电子空穴等离子体等相关过程而不甚清晰。本论文第五章研究内容将围绕 CsPbBr_3 纳米线脉冲光泵浦下的激射现象,表征激射参数并探究激射对泵浦光偏振性的响应,并揭示不同泵浦功率密度范围下的激射机制。

第2章 实验方法

2.1 实验试剂

本论文使用的所有实验试剂均在购买后至使用前未经过任何处理,主要包括:白云母片(南京牧科纳米科技有限公司)、CsBr 粉末(99.999%, Sigma-Aldrich)、PbBr₂ 粉末(99.999%, Sigma-Aldrich)、N₂ (99.5%, 北京千禧京城气体有限公司)、异丙醇(北京通广精细化工公司)、丙酮(北京通广精细化工公司)、无水乙醇(北京通广精细化工公司)、去离子水(实验室自制)。

2.2 化学气相沉积法制备 CsPbBr₃ 材料

实验前先用异丙醇、丙酮、去离子水分别超声清洗石英舟,然后夹取普通棉蘸无水乙醇擦拭并自然晾干。使用刀片在白云母片一角切开小口,并在镊子辅助下机械剥离,获得新鲜暴露(001)面的白云母薄片(1 cm × 10 cm)作为衬底

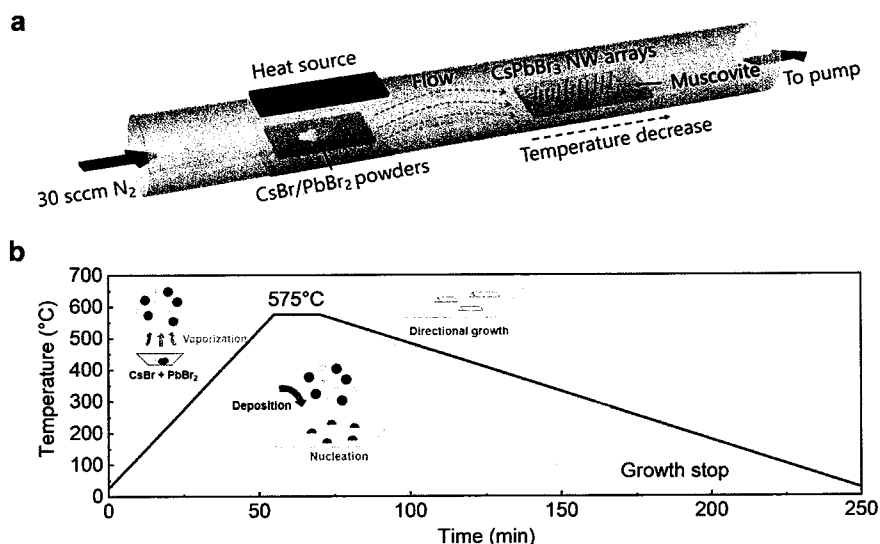


图 2.1 化学气相沉积法制备 CsPbBr₃ 纳米线阵列。(a) 系统示意图; (b) 控温程序。

Figure 2.1 Fabrication of CsPbBr₃ nanowire array via chemical vapor deposition. (a) Schematic of synthesis system; (b) Temperature program.

称取摩尔比为 1:1 的 CsBr 粉末 (11.6 mg) 和 PbBr₂ 粉末 (18.35 mg), 充分混合均匀后置于石英舟中作为反应源。分别将氧化铝管堵、高温棉、白云母衬底、石英舟推入单温区管式炉 (OTF-1200X-S, 合肥科晶材料技术有限公司) 中, 其中石英舟位于加热区中央, 白云母衬底位于源区下游 5–15 cm 处。启动真空泵

使炉内压强低于 5×10^{-3} Torr, 然后持续通入流速为 30 sccm 的 N_2 , 使压强升至 100 Torr 并保持至实验结束。设定升温速率 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 加热管式炉至 575°C , 恒温反应 15 分钟, 最后停止加热并自然冷却至室温 (图 2.1)。

2.3 光谱测试方法

稳态荧光测试使用自行搭建的共聚焦显微拉曼光谱仪 (Horiba iHR550), 使用 405 nm 连续激光器获得激发光并通过 100×物镜 (Olympus, 数值孔径: 0.95) 聚焦到样品上。荧光信号通过同一物镜反射, 经过 407 nm 长通滤波片, 进入配有电荷耦合元件 (CCD, 液氮制冷) 的单色仪中被收集。荧光对泵浦光的偏振响应通过在入射光路添加线偏振片并旋转样品台完成, 入射光偏振比约为 0.94。在温度依赖荧光测试中, 样品被放置于开循环低温恒温器 (CFM - 1738 - 102, CRYO Industries) 中, 通过液氮冷却控制温度范围 80–295 K。

激射性能测试使用超快 Ti:Sapphire 再生放大器 (Astrella, Coherent) 产生脉冲输出 (800 nm, 80 fs, 1 kHz), 通过 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 晶体倍频获得 400 nm 激发光, 并通过 785 nm 短通滤波片和 50×物镜 (Olympus, 数值孔径: 0.45) 聚焦到样品上。荧光信号通过同一物镜反射, 经过 407 nm 长通滤波片, 进入配有电荷耦合元件 (CCD, 半导体电制冷) 的单色仪中被收集。激射性能对泵浦光的偏振响应通过在入射光路添加线偏振片并旋转样品台完成。激射光的偏振性测试通过在收集光路添加并旋转线偏振片完成, 由收集光路引起的系统偏振比约为 0.016。在温度依赖激光测试中, 样品放置条件与温度依赖 PL 测试所用相同。

时间分辨荧光测试使用超快 Ti:Sapphire 振荡器 (Chameleon, Coherent) 产生脉冲输出 (800 nm, 150 fs, 80 MHz), 通过 BBO 晶体倍频获得 400 nm 激发光, 并通过 785 nm 短通/633 nm 短通滤波片和 100×物镜 (Olympus, 数值孔径: 0.95) 聚焦到样品上。PL 信号通过同一物镜反射, 经过 407 nm 长通/665 nm 短通/785 nm 短通滤波片, 由单光子探测器 (ID 100, ID Quantique) 检测, 并使用具有皮秒事件计时器 (HydraHarp 400) 进行单光子计数。

瞬态吸收测试使用商业 fs-TA 光谱系统 (Helios, Ultrafast), 激发光与激射性能测试所用相同, 探测光 (420–820 nm) 通过超连续白光晶体获得。

2.4 其他表征方法

扫描电子显微镜 (SEM) 形貌图像使用冷场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800), 设置加速电压为 10 kV, 发射电流为 10 μ A。

普通原子力显微镜 (AFM) 形貌图像使用原子力显微镜 (Veeco Dimension 3100) 在室温氮气环境下进行, 采用弹性常数为 0.24 N m⁻¹ 的探针 (SNL-10) 在轻敲模式下扫描获取高度信号。

高分辨 AFM 形貌图像使用原子力显微镜 (Asylum Research Cypher - ES) 在室温氮气环境下进行, 采用弹性常数为 0.08 N m⁻¹ 的探针 (qp - BioT) 在接触模式下扫描, 同时获取高度和横向摩擦信号。

X 射线衍射 (XRD) 图谱使用粉末 X 射线衍射仪 (Rigaku D/MAX-2000), 设定工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 狭缝 0.3mm, 靶材 CuK α (1.5406 Å), 扫描速度 4° min⁻¹, 扫描范围 5–80°。

2.5 模拟计算

时域有限差分法 (FDTD) 模拟计算使用 FDTD Solutions 软件 (Lumerical Solutions)。

第3章 CsPbBr₃ 纳米线阵列制备及生长机制研究

制备以 CsPbBr₃ 为代表的纯无机钙钛矿单晶纳米线主要采用低温溶液法和化学气相沉积法两类策略。相比于低温溶液法，化学气相沉积法能够利用钙钛矿与衬底的晶格匹配关系有效控制钙钛矿微纳结构的形貌和取向，同时维持高结晶质量和低缺陷态密度的优点，是制备高质量钙钛矿用于光电器件的良好途径。白云母作为一类层状晶体，天然解理面（001）可以通过机械剥离轻易获得，其具有原子级别平整、无活性悬挂键等特性，作为衬底被广泛应用在诸如 II–VI 族半导体、III–V 族半导体、过渡金属硫族化合物、拓扑绝缘体和氧化物等新兴材料的范德瓦尔斯外延生长中^[104-109]。在本章研究之前，以白云母（001）面为衬底外延生长 CsPbBr₃ 纳米线已有报道，但大多数结果中，纳米线受制于衬底表面晶格的准六重对称性而沿三个等价晶向随机分布^[24, 110]。课题组前期工作发现，白云母（001）面支持在部分区域生长超细 CsPbBr₃ 纳米线阵列，这些纳米线宽度远低于光学衍射极限而无法有效构成波导，产量仍有待提高，同时，尚不清楚导致白云母（001）上 CsPbBr₃ 纳米线具有不同取向机制的原因^[29]。

基于相关背景，本章的研究内容从机械剥离过程中白云母（001）面重构机制出发，探索由表面重构产生的沟槽结构诱导 CsPbBr₃ 纳米线阵列生长的可能性，进一步分析衬底温度对外延生长机制的调控，为制备大面积、高取向的钙钛矿阵列结构提供新的实验证据和思路。

3.1 白云母（001）表面重构及晶格对称性变化

白云母的晶体结构可视为“三明治”型：铝氧八面体层（1/3 的氧原子被羟基取代）夹在两层硅（铝）氧四面体层之间，四面体层中 1/4 的 Si⁴⁺被 Al³⁺取代，因此四面体层间存在 K⁺来中和多余的负电荷^[111]。由于 K⁺与四面体层的结合力较层内化学键弱得多，白云母可沿 K⁺平面剥离而暴露新鲜的（001）面。最顶层的硅（铝）四面体以六元环形式排列，其具有复三方对称性（由六重对称性扭曲而来），使得（001）面具有三个夹角为 60°的等价晶向[100]、[110]和[101]（图 3.1(a)；为了简化，此处忽略了三个相反晶向）。

机械剥离过程中层间 K⁺的缺失会诱发表面重构效应：剥离前，最顶层羟基

的 O-H 键分别与 (001) 晶面和 [100] 晶向约成 18° 和 1° 夹角；剥离后，为了满足最小静电能，对应夹角变为约 53° 和 0.5° ，导致羟基更加接近表面并建立起增强的吸引力，致使桥氧偏离原始平面并向八面体层靠近^[112]。羟基与桥氧的吸引力几乎平行于 [100] 晶向，从而在 [100] 晶向上产生沟槽状的下陷，打破了原本的准六重对称性（图 3.1(b)）。

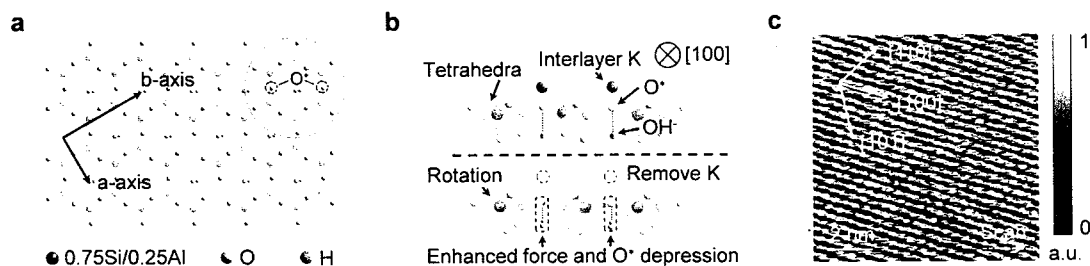


图 3.1 白云母 (001) 表面重构效应导致定向沟槽产生。(a) 白云母 (001) 面顶视图；(b) 机械剥离后层间钾离子缺失导致表面重构形成定向沟槽示意图；(c) 白云母 (001) 面高分辨 AFM 图像（横向摩擦信号）。

Figure 3.1 Surface reconstruction induced unidirectional grooves on muscovite (001). (a) Top view of muscovite (001). b) Schematic of surface reconstruction resulting in unidirectional grooves on muscovite (001) after removing interlayer K⁺ during mechanical exfoliation. c) High-resolution AFM image of the muscovite (001) in lateral friction signals.

为了验证表面重构诱导定向沟槽的存在，我们使用高分辨 AFM 对新鲜的白云母 (001) 面进行表面形貌分析。沿 [100] 晶向的明暗相间条纹分别代表高度较低的线状凹陷区（沟槽）和高度较高的硅（铝）四面体（图 3.1(c)）；由于高分辨 AFM 可能在扫描方向上产生跳线，为排除仪器误差，白云母被进一步旋转以改变扫描方向与 [100] 晶向的夹角。结果表明，沟槽方向始终沿 [100] 晶向而与扫描方向无关（图 3.2）。根据高度轮廓，沟槽深度和平均横向间距分别约为 2.6 和 4.7 Å，与理论值 2.5 和 4.5 Å 基本吻合（图 3.2(b)）。沟槽的最浅深度，对应于桥氧深度，约为 0.7–0.8 Å，显著大于块体白云母固有四面体旋转/扭曲所引起的桥氧深度（小于 0.2 Å）^[113]。以上结果证实了在层间 K⁺ 的缺失时表面沟槽的形成。

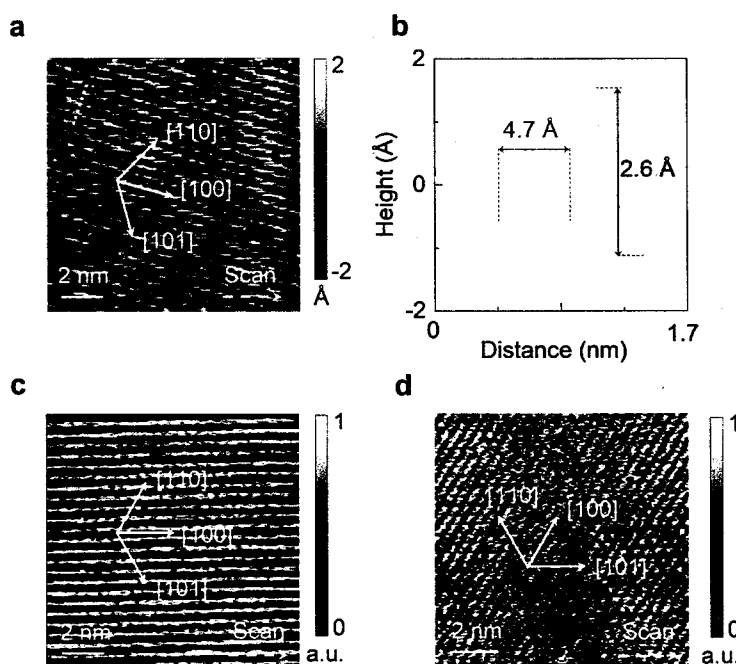


图 3.2 不同扫描方向时的白云母 (001) 高分辨 AFM 结果。(a) 对应于图 3.1 (c) 的高度信号; (b) 对应于(a)中黄色短划线的高度轮廓; (c, d) 相较于 (a) 逆时针旋转 15 度和 75 度时的横向摩擦信号。

Figure 3.2 High-resolution AFM results with variable scanning direction. (a) Height signals of the muscovite (001) region in Figure 3.1 (c); (b) Height profile along the yellow dashed line in (a); (c, d) Lateral friction signals of muscovite (001) region in (a) rotated by 15 and 75 degrees counterclockwise.

3.2 白云母 (001) 表面沟槽诱导大面积 CsPbBr₃ 纳米线阵列生长

具有固定取向的白云母 (001) 表面沟槽形成了天然的周期图案, 可以通过制图外延机制限制钙钛矿微纳结构的自组装, 实现无公度外延。制图外延已经在 NaCl (100) 面、Cu (110) 和蓝宝石 (10-10) 面等具有深度从原子级别至百纳米量级沟槽的衬底上实现, 与平坦表面相比, 沟槽提供了优先成核点位, 沟槽侧壁具有最低的表面能而使粒子沿侧壁进行各向异性扩散, 最终诱导晶体沿沟槽方向定向长大^[114-116]。

通过化学气相沉积法, 我们成功在白云母 (001) 面衬底温度为 430℃ 时制备得到 CsPbBr₃ 纳米线阵列, 其长度为几微米至几十微米, 宽度主要分布在 70–190 nm 之间, 面积可达 8 mm × 4 mm (图 3.3)。SEM 图像显示 CsPbBr₃ 纳米线几乎全部与白云母 [100] 晶向对齐, 进一步对 6 个区域 (每个区域面积: 0.3 mm ×

0.3 mm) 超过 2800 根纳米线的取向统计表明沿[100]晶向生长的比例超过 98% (图 3.4)。经 AFM 提取高度轮廓, 可以确认纳米线具有三角形横截面, 顶部平整 (高度均方根: 1.26 nm)。

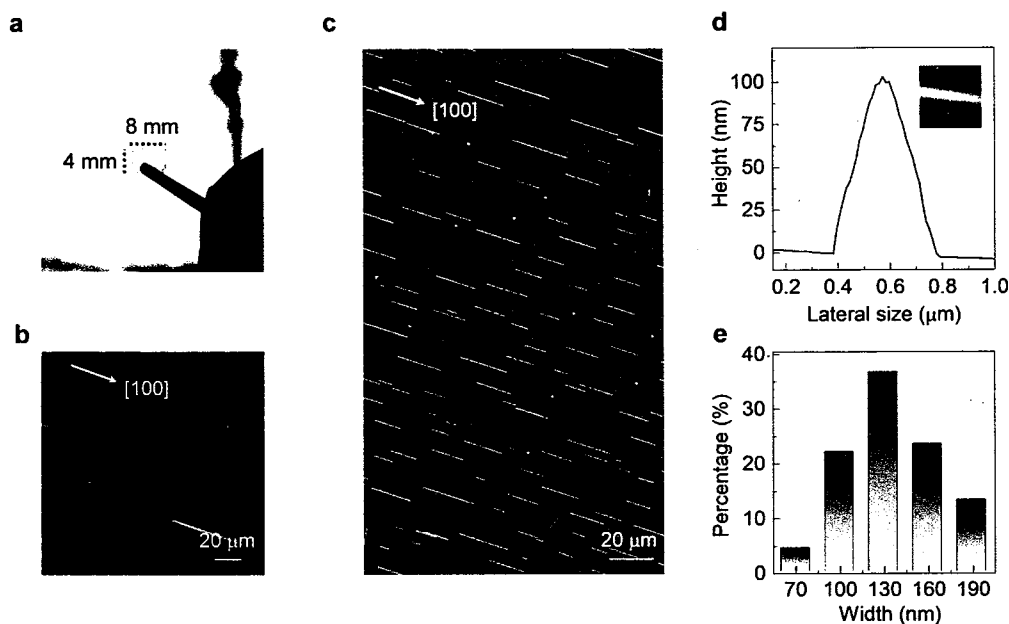


图 3.3 基于白云母 (001) 面的 CsPbBr_3 纳米线阵列。(a) 白云母 (001) 面制备得到的 CsPbBr_3 纳米线阵列照片;(b) CsPbBr_3 纳米线阵列暗场图像;(c) CsPbBr_3 纳米线阵列 SEM 图像;(d) 单根 CsPbBr_3 纳米线 AFM 图像和横向高度轮廓;(e) CsPbBr_3 纳米线宽度统计。

Figure 3.3 CsPbBr_3 nanowire array on muscovite (001). (a) Photograph of CsPbBr_3 nanowire array on muscovite (001); (b) Dark-field image of CsPbBr_3 nanowire array; (c) SEM image of CsPbBr_3 nanowire array; (d) AFM image and lateral height profile of one CsPbBr_3 nanowire; (e) Width distribution of CsPbBr_3 nanowires.

为了进一步分析 CsPbBr_3 纳米线的物相稳定性, 原始样品及样品在干燥箱放置 9 个月后的 XRD 图谱被分别测量。位于 8.70° , 17.66° , 26.66° , 35.88° , 45.32° , 55.20° 和 65.48° 的等间距峰来源于白云母 (00 l) 面 ($l=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$), 而位于 21.34° 和 43.58° 处的劈裂峰分别与正交相 CsPbBr_3 的 (110) 和 (220) 面匹配 (图 3.5(a))。此外, 我们可以在 15.06° , 31.60° 和 68.42° 处识别出另外三个弱峰。前两个可能源自同时合成的正交相 CsPbBr_3 纳米片的 (100) 面, 最后一个对应于正交相 CsPbBr_3 纳米线的 (330) 面。根据之前的研究, 在高温下通过化学气相沉积制备的 CsPbBr_3 通常为立方相, 在 403 K 和 361 K 附近会发生立方-四方和四方-正交的相变过程, 因此理论上在室温下应观察到正交相的结果, 这与我们实际测量结果相吻合。放置 9 个月后的 XRD 结果未出现明显变化, 表

明 CsPbBr₃ 能够保持正交相 (图 3.5(b))。

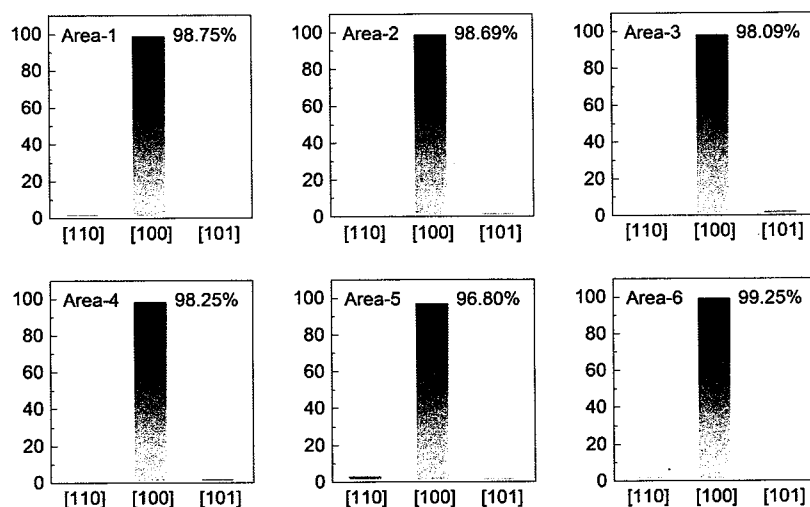


图 3.4 CsPbBr₃ 纳米线取向统计

Figure 3.4 Orientation distribution of CsPbBr₃ nanowires

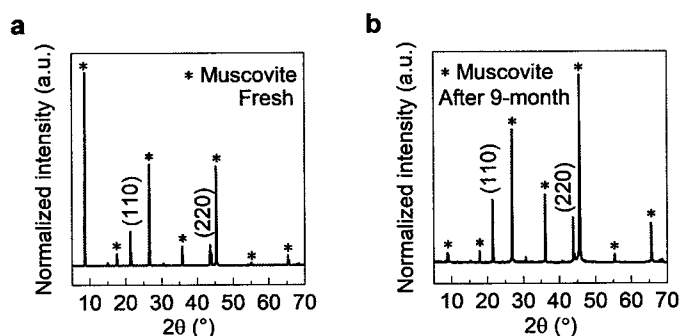


图 3.5 CsPbBr₃ 纳米线 XRD 分析。(a) 新制备 CsPbBr₃ 纳米线 XRD 结果；(b) 放置 9 个月 CsPbBr₃ 纳米线 XRD 结果。

Figure 3.5 XRD patterns of CsPbBr₃ nanowires. (a) XRD patterns of fresh CsPbBr₃ nanowires; (b) XRD patterns of aged CsPbBr₃ nanowires after 9-month storage.

以上结构表征同时体现了 CsPbBr₃ 纳米线的单晶特征：(1) SEM 图像中显示对于纳米线继续长大形成的微米线，其具有光滑的表面和沿中心对称轴的光滑边缘；(2) AFM 图像中不存在类似于多晶结构中晶界处的高度急剧变化；(3) XRD 图谱未出现多晶结构中晶粒随机取向导致的高晶面指数峰和多峰混合。单晶 CsPbBr₃ 纳米线将避免晶界处普遍存在的缺陷、位错等不利因素，减少非辐射复合，并提高光场和模式限制，有望在之后的光学表征和激射实验中表现出更加优异的性质。

除了表面沟槽, 其他因素也可能影响 CsPbBr_3 纳米线的优势取向。当载气流方向一定时, 旋转白云母衬底会同时改变 CsPbBr_3 纳米线生长方向, 表明纳米线阵列的形成与载气流方向无关。由于相邻纳米线之间的平均横向间距远大于原子级别, 因此可排除横向相互作用诱导的取向排列, 进一步佐证定向生长主要由钙钛矿-白云母界面环境所致^[117]。已有研究指出, 白云母 (001) 表面电场/极性会影响有机分子的排列, 自组装形成弯曲的纳米线阵列结构, 其沿极化方向的长轴将平行于 (001) 面极化方向, 与沟槽方向约成 75° 和 105° ^[118]。考虑到本研究中正交相 CsPbBr_3 晶体不存在空间分离的正负基团, 结合上述讨论, 我们认定表面沟槽诱导的制图外延是形成纳米线阵列的主要机制。

3.3 衬底温度调控 CsPbBr_3 纳米线外延机制

在单温区管式炉系统中, 衬底温度将随与源区中心的距离增大而逐渐降低。例如, 当源区加热温度设置为 575°C 时, 源区下游 8.5 cm 和 11.5 cm 处温度分别为 537°C 和 370°C (图 3.6)。衬底温度的变化通常会影响到前驱体输运至衬底对应位置时参与晶体生长的行为, 因此我们进一步探究不同衬底温度对 CsPbBr_3 纳米线外延机制的影响。

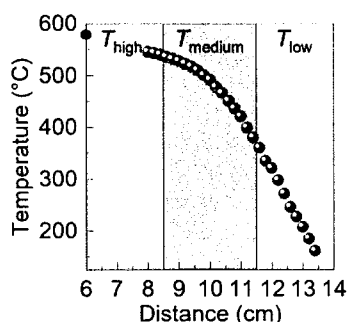


图 3.6 石英管内温度与距离源区距离的关系

Figure 3.6 Temperature versus distance away from the heat source in the quartz tube

当衬底温度较高时(以 520°C 为例), CsPbBr_3 纳米线均匀分布在白云母 [100]、[110] 和 [101] 晶向上, 比例分别约为 33%, 35% 和 32%。该结果表明表面沟槽所形成的能量势垒被具有更高动能的前驱体粒子克服, 经典范德瓦尔斯外延取代制图外延成为主导机制, 该机制在钙钛矿和其他无机晶体在高温条件下的气相外延生长中得到了广泛报道 (图 3.7) [24, 104-107, 110, 119, 120]。

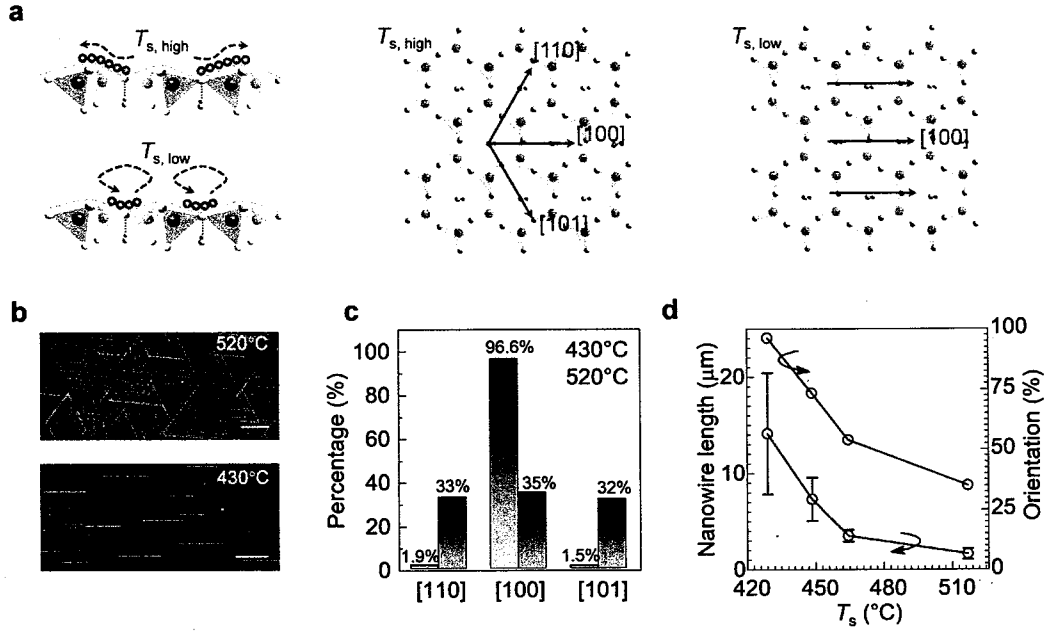


图 3.7 衬底温度依赖的 CsPbBr₃ 纳米线外延机制。(a) 衬底温度诱导生长动力学控制 CsPbBr₃ 纳米线取向示意图；(b) 衬底温度为 520°C 和 430°C 时 CsPbBr₃ 纳米线 SEM 图像；(c) 衬底温度为 520°C 和 430°C 时 CsPbBr₃ 纳米线取向统计；(d) CsPbBr₃ 纳米线长度和沿白云母[100]晶向比例随衬底温度的变化。

Figure 3.7 Substrate temperature-dependent epitaxial mechanism of CsPbBr₃ nanowires.

(a) Schematic of substrate temperature induced growth kinetics to control the orientation of CsPbBr₃ nanowires; (b) SEM images of CsPbBr₃ nanowires at substrate temperature of 520°C and 430°C; (c) Orientation distributions of CsPbBr₃ nanowires at substrate temperature of 520°C and 430°C; (d) CsPbBr₃ nanowire length and orientation along muscovite [100] direction versus substrate temperature.

由于 3.2 中 AFM 图像表明纳米线具有三角形截面，且 XRD 图谱中 CsPbBr₃ 信号主要来源于 (110) 面，可以推断 CsPbBr₃ 纳米线为三棱柱形貌：其中一个侧面 (110) 面与云母 (001) 面接触，其余两个底面和两个侧面均为暴露的 (001) 面 (图 3.8)。这种形貌的形成原因可能是具有较高表面能的 CsPbBr₃ (110) 面与白云母 (001) 面接触有利于 CsPbBr₃ 中的 Cs⁺ 填补白云母表面的 K⁺ 空位，促进异质外延，同时 CsPbBr₃ (100) 面具有最低表面能而稳定暴露^[24]。由于白云母 (001) 面本征的准六重对称性，我们接下来以白云母[100]晶向为代表，考虑两种最可能的外延模型：CsPbBr₃[001] // 白云母[100]和 CsPbBr₃[110] // 白云母[100]^[121]。两种模型的晶格失配因子可表示为：

$$f(m,n) = (1 - \frac{m * d_{\text{CsPbBr}_3}}{n * d_{\text{白云母}}}) * 100\% \quad (3.1)$$

其中 d 为 CsPbBr_3 或白云母与晶向指数相同的晶面的间距。 CsPbBr_3 (001)、(011) 和白云母 (100) 晶面间距分别为 5.830 Å、8.245 Å 和 5.189 Å (CsPbBr_3 晶面间距取自立方相, 即高温下反应时的实际相), 代入可得两种模型的晶格失配因子分别为 0.13% ($m = 8, n = 9$) 和 0.69% ($m = 14, n = 9$), 因此第一种模型更加合理。在第一种模型中, CsPbBr_3 [110]//白云母[120]晶格失配因子为 8.34% ($m = 1, n = 1$), 因此导致 CsPbBr_3 [001]//白云母[100]生长更快, CsPbBr_3 [110]//白云母[120]生长较慢, 形成一维几何结构 (图 3.8)。

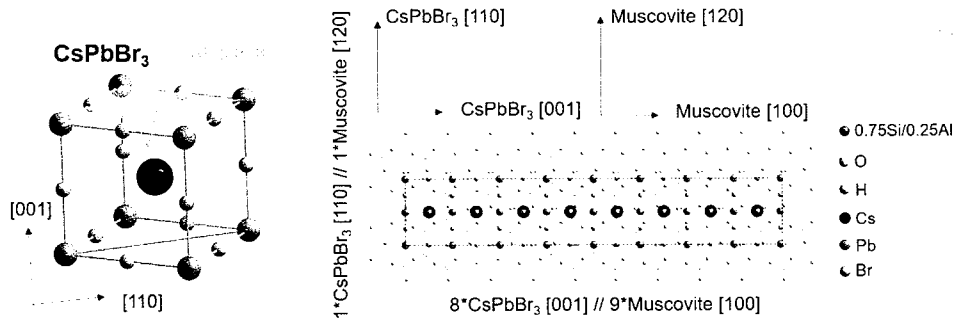


图 3.8 CsPbBr_3 纳米线在白云母 (001) 面上的原子排列示意图。 CsPbBr_3 [001]//白云母[100]生长更快, CsPbBr_3 [110]//白云母[120]生长较慢。 CsPbBr_3 三棱柱形貌可类比于半个晶胞。

Figure 3.8 Atomic arrangement of CsPbBr_3 nanowire on the muscovite (001). The growth along the CsPbBr_3 [001] (//muscovite [100]) is faster than the growth along the CsPbBr_3 [110] (//muscovite [120]). The triangular CsPbBr_3 nanowire is the same as one-half of the perovskite unit cell structure.

当衬底温度较低时 (以 430°C 为例), 我们观察到与 3.2 相似的 CsPbBr_3 纳米线阵列, 沿白云母 [100]、[110] 和 [101] 晶向比例分别变为 1.9%, 96.6% 和 1.5%。此时表面沟槽的能量势垒未被克服, 制图外延机制占据主导 (图 3.7)。类似的动力学过程在具有较低溶剂热或相变温度的有机纳米线/膜自组装过程中被观察到^[117, 118]。

为了观察制图外延和经典范德瓦尔斯外延是否存在固定的转变点, 我们提取了在相同的生长时间下, 纳米线长度和生长方向与衬底温度的依赖关系。随着衬底温度增加, 沿白云母 [100] 晶向的纳米线比例从 96.2% 逐步减至 35.0%, 未出现明显的陡变 (图 3.7(d))。纳米线的平均长度也从 14.10 μm 逐步减至 1.60 μm, 这与 Arrhenius 定律相反, 可能的原因是较高衬底温度时纳米线具有更高的活化

能以克服能垒。

总结来看, 较低的衬底温度和理想的晶格匹配是 CsPbBr₃ 纳米线在白云母 (001) 面上实现阵列生长的两个核心要素。与常规 II–VI 族半导体、III–V 半导体和二维层状材料相比, 钙钛矿的气相外延生长温度相对较低, 因此前者往往遵从范德瓦尔斯外延而后者可以允许制图外延起主要作用。相比于 CsPbBr₃, CsPbCl₃ 与白云母的晶格匹配程度较低, 因此在课题组之前的报道中, CsPbCl₃ 纳米线阵列取向严格性较低^[29]。

3.4 小结

本章研究借助对白云母 (001) 面对称性的理解, 探索合成大面积、高质量、高度取向的全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿单晶纳米线阵列, 并系统理解衬底温度与外延机制的关系, 拓展钙钛矿微纳结构形貌调控新方向。

(1) 利用高分辨 AFM 确认白云母 (001) 面在机械剥离后由表面重构引起定向沟槽的存在;

(2) 利用化学气相沉积法在白云母 (001) 衬底上制备毫米级别 CsPbBr₃ 纳米线阵列, 通过结构表征, 验证其具有良好的单晶质量;

(3) 探究了衬底温度对 CsPbBr₃ 纳米线在白云母 (001) 面外延机制的影响, 证明由表面沟槽诱导的制图外延在较低衬底温度下占主导, 由白云母 (001) 面本征准六重对称性诱导的范德瓦尔斯外延在较高衬底温度下占主导。

第4章 CsPbBr₃ 纳米线光学性质研究

卤化物钙钛矿低维半导体因其具有的一系列卓越的光学性质,如超高的荧光量子产率,较高的光学增益系数,较强的量子限域效应,发光波长在可见光范围内可调等,而在近年来得到迅速发展。表征钙钛矿低维结构的光学质量对于开发钙钛矿光电应用尤为重要,部分常规手段包括:(1)温度依赖荧光光谱分析载流子与光学声子和声学声子的散射;(2)时间分辨光谱确认辐射复合和非辐射复合过程的组分;(3)瞬态吸收光谱理解载流子光激发后的动力学过程。这些手段多角度揭示了杂质、缺陷等不利因素的贡献,进一步指导了高质量钙钛矿微纳结构的合成。

在第三章通过化学气相沉积法在白云母(001)面制备大面积 CsPbBr₃ 纳米线的前提下,本章的研究内容主要围绕通过光谱学手段开展对 CsPbBr₃ 纳米线光学性质的研究,评估白云母(001)表面沟槽对光学质量的影响,以进一步证明该制备方法获取高质量钙钛矿单晶结构的可靠性。

4.1 室温稳态荧光光谱分析及荧光稳定性测试

通过室温稳态荧光光谱可分析 CsPbBr₃ 纳米线基本的光致发光性质。在 405 nm 连续光泵浦下, CsPbBr₃ 纳米线出射绿色荧光,其荧光光谱具有单高斯峰特征:发光峰位约为 525 nm,对应禁带宽度 2.36 eV,与文献报道数值一致^[122];半峰宽 16 nm,显示出较低的与缺陷、杂质的散射概率(图 4.1(a))。随着泵浦功率密度从 0.13 W cm⁻² 增至 86.88 W cm⁻²,纳米线荧光强度逐渐增大(图 4.1(b)),提取荧光强度积分与泵浦功率密度并通过幂指数拟合,可得到幂指数为 1.14,表明纳米线的复合发光主要来源于单激子过程,同时存在部分自由载流子(图 4.1(c))。半峰宽随泵浦功率密度的增加而展宽,来源于激光局域热效应加剧了激子-声子散射;发光峰位在不同泵浦功率密度下的轻微移动则可能是带填充效应、带隙重整化效应和激光局域热效应的综合结果。

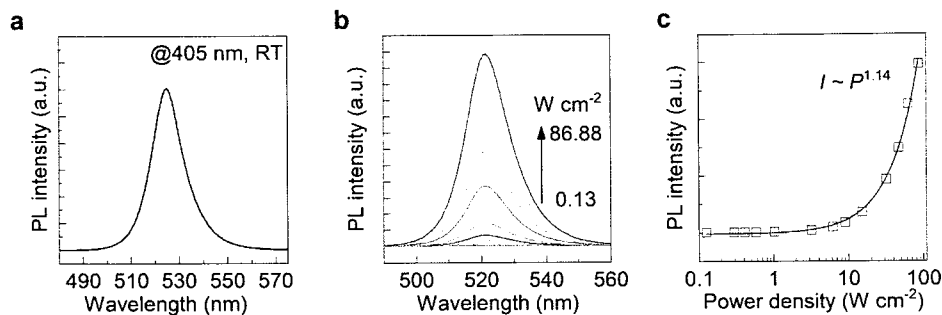


图 4.1 CsPbBr₃ 纳米线室温稳态荧光光谱。(a) CsPbBr₃ 纳米线室温荧光光谱；(b) CsPbBr₃ 纳米线功率依赖荧光光谱；(c) CsPbBr₃ 纳米线荧光强度与泵浦功率密度关系。

Figure 4.1 Room temperature steady-state photoluminescence spectra of CsPbBr₃ nanowires. (a) Photoluminescence spectrum of one CsPbBr₃ nanowire; (b) Power-dependent photoluminescence spectra of one CsPbBr₃ nanowire; (c) Photoluminescence intensity versus power density for one CsPbBr₃ nanowire.

由于钙钛矿材料对光、热、水、氧等外界环境条件的敏感性，稳定性研究对于指导钙钛矿材料的实际应用非常重要。这里我们进行 CsPbBr₃ 纳米线在连续光泵浦下的稳态荧光稳定性测试，设定泵浦功率密度为 0.038 W cm⁻²–5.61 W cm⁻²，大约相当于 0.38–56.1 倍自然太阳光的功率密度（约 0.1 W cm⁻²）。随着泵浦时间延长，纳米线荧光强度在初始数十秒内均会出现增加，随后表现出与泵浦功率密度相关的特征：低泵浦功率密度时（0.038 W cm⁻²），荧光强度缓慢下降；中泵浦功率密度时（2.58 W cm⁻²），荧光强度保持稳定；高泵浦功率密度时（5.61 W cm⁻²），荧光强度加速下降（图 4.2(a)）。单独提取泵浦时间为 300 s 时的荧光强度与初始值之比也可获得类似结果，即随着泵浦功率密度增加先从 0.99（0.038 W cm⁻²）上升至 1.16（2.58 W cm⁻²），然后下降至 0.86（5.61 W cm⁻²）。这表明激光照射下 CsPbBr₃ 纳米线中可能发生了重结晶过程并修复了部分缺陷，使得荧光强度上升；过高的泵浦功率密度会造成热量积累使得晶格降解，造成荧光强度转变为下降（图 4.2(b)）^[123]。在与太阳光近似的功率密度附近，CsPbBr₃ 纳米线荧光稳定性良好，反映了良好的晶体质量。

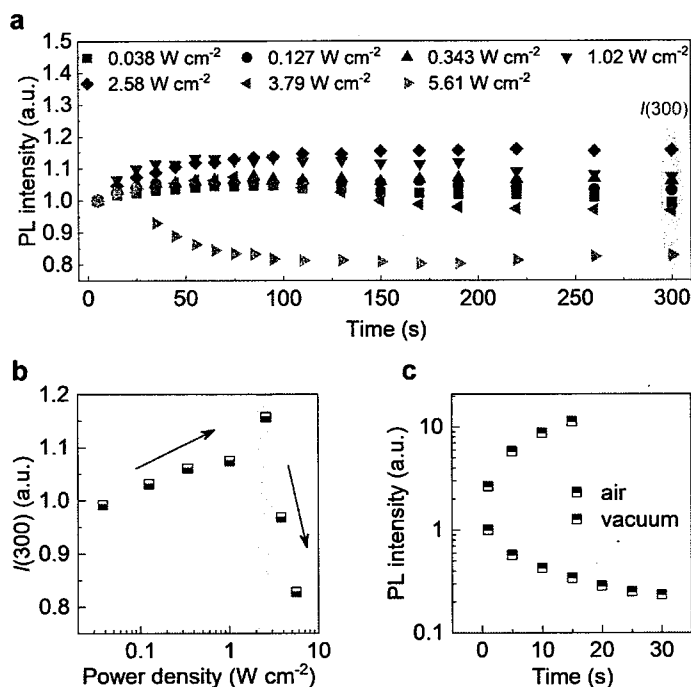


图 4.2 CsPbBr₃ 纳米线荧光稳定性。(a) 不同泵浦功率密度下 CsPbBr₃ 纳米线荧光强度随泵浦时间的变化；(b) 不同泵浦功率密度下 CsPbBr₃ 纳米线在泵浦时间为 300 秒时的荧光强度；(c) 在真空和普通大气环境中 CsPbBr₃ 纳米线荧光强度随泵浦时间的变化。

Figure 4.2 Photoluminescence stability of CsPbBr₃ nanowires. (a) Photoluminescence intensity versus excitation time for one CsPbBr₃ nanowire with different power density; (b) Power-dependent photoluminescence intensity for one CsPbBr₃ nanowire at excitation time of 300 s; (c) Photoluminescence intensity versus excitation time for one CsPbBr₃ nanowire under vacuum and ambient conditions.

CsPbBr₃ 纳米线荧光强度也与环境气体成分相关。当泵浦功率密度保持为 1.87 W cm⁻² 时，真空条件下，纳米线在泵浦 30 s 后荧光强度迅速衰减为初始值的 23%；重新暴露在普通空气中后，纳米线初始荧光强度约为真空中的 2.64 倍，且泵浦 15 s 后荧光强度迅速增加为初始值的 429%（图 4.2(c)）。根据相关文献报道，氧气对荧光稳定性影响最为显著，其可以与钙钛矿中的卤素空位结合并形成更浅的缺陷，减少非辐射复合组分并提升荧光强度，因此最有可能导致了真空和普通空气环境中 CsPbBr₃ 荧光稳定性的差异^[124, 125]。未来将进一步补充对照试验以确认氧气在 CsPbBr₃ 荧光稳定性中的角色。

4.2 偏振依赖荧光光谱分析

具有高比表面积与长径比的半导体纳米线由于显著的材料与周围环境的介

电失配而表现出良好的发光各向异性^[126]。我们通过改变泵浦光电场方向 E_{in} 与纳米线长轴方向之间的夹角, 采集偏振依赖荧光光谱来探测纳米线对泵浦光偏振性的响应。对于宽度约为 110 nm 的单根 CsPbBr₃ 纳米线, 夹角为 0° 时自发辐射峰的强度是夹角为 90° 时的 5.9 倍。根据偏振比计算公式:

$$\rho = \frac{I_p - I_{\perp}}{I_p + I_{\perp}} \quad (4.1)$$

其中 $I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$ 分别代表泵浦光电场方向 E_{in} 平行 (夹角为 0°) 和垂直 (夹角为 90°) 于纳米线长轴方向时的强度, 可得荧光偏振比 ρ 为 0.71 (图 4.3(a))。不同宽度的 CsPbBr₃ 纳米线往往具有不同的荧光偏振比, 整体来看, 在选定的 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 区域的多根纳米线中, 其统计而得的平均荧光偏振比 ρ 约为 0.72, 且由于具有相同的取向而表现出相同的偏振方向 (图 4.3(b))。以上结果表明, CsPbBr₃ 纳米线阵列在各向异性光电应用中具有长足的潜力。

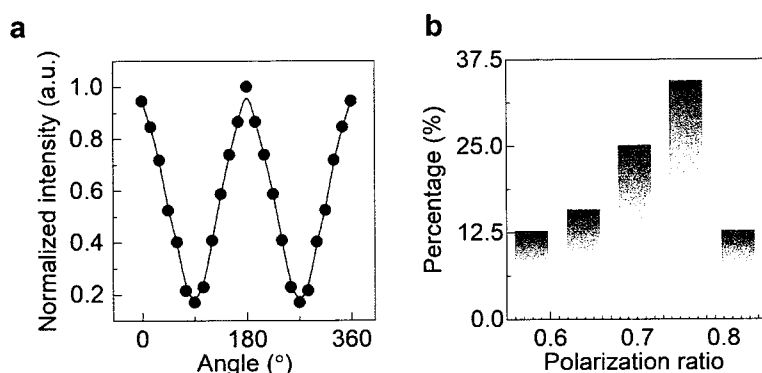


图 4.3 CsPbBr₃ 纳米线偏振依赖荧光。(a) CsPbBr₃ 纳米线荧光强度随泵浦光偏振方向的变化; (b) CsPbBr₃ 纳米线荧光偏振比统计。

Figure 4.3 Polarization-dependent photoluminescence of CsPbBr₃ nanowires. (a) Photoluminescence intensity versus excitation angle for one CsPbBr₃ nanowire; (b) Photoluminescence polarization ratio of CsPbBr₃ nanowires.

CsPbBr₃ 纳米线发光各向异性可能由以下因素造成: (1) 介电常数相关的激发场各向异性^[126, 127]; (2) 量子尺寸效应引起的光学矩阵元各向异性^[128]; (3) 本征/非本征跃迁偶极矩各向异性^[129]。由于 CsPbBr₃ 纳米线的尺寸远超过量子尺寸效应的典型尺寸 (~10 nm), 且本征或衬底诱导的晶格扭曲诱导的跃迁偶极矩各向异性只在直径为数纳米的超细纳米线/纳米棒中所观察到, 因此我们主要考虑激发场与纳米线耦合效率的各向异性^[129]。FDTD 模拟结果表明, 当激发场从

平行于纳米线长轴方向（夹角为 0° ）逐步变为垂直于纳米线长轴方向（夹角为 90° ）时，纳米线内部的场分布逐渐减弱，对应于耦合效率的降低（图 4.4）。单纯考虑激发场耦合效率差异所导致的荧光偏振比，其理论值约为 0.60，与实际结果接近，表明由介电常数差异导致的激发场各向异性是 CsPbBr₃ 纳米线荧光各向异性的主要来源。

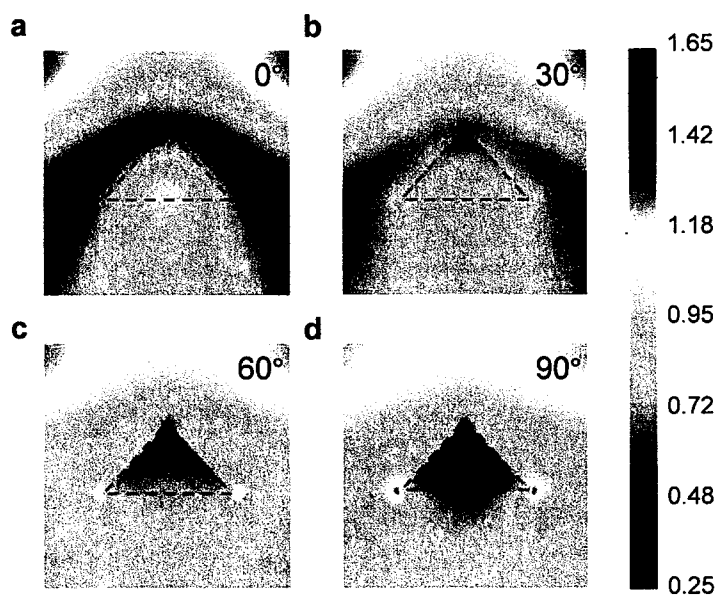


图 4.4 CsPbBr₃ 纳米线电场分布 FDTD 模拟结果。激发电场方向与纳米线长轴方向夹角分别为 0° (a), 30° (b), 60° (c) 和 90° (d)。

Figure 4.4 Electric field distribution inside one CsPbBr₃ nanowire simulated by FDTD. The angle between the excitation field direction and the longitudinal direction of the nanowire is 0° (a), 30° (b), 60° (c) and 90° (d).

4.3 温度依赖荧光光谱分析

CsPbBr₃ 纳米线的变温荧光性质反映了其激子行为随温度的变化，有助于进一步理解纳米线的光学质量。我们选取具有代表性的沿白云母[100]晶向的纳米线（宽度和长度分别为 110 nm 和 34.5 μm ）进行温度依赖荧光测试：其在 80–295 K 范围内，荧光峰位于 518–524 nm 光谱范围；在所有测量温度点，荧光峰都可以通过单高斯函数较好地拟合，表明自由激子复合始终占据主导，排除了自由载流子的贡献，同时也不存在缺陷峰（图 4.5）。

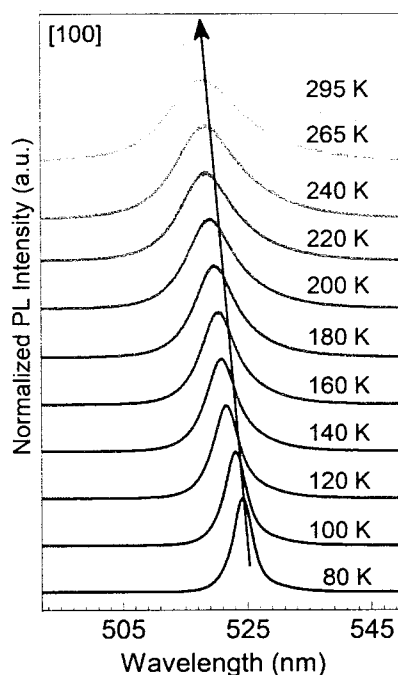


图 4.5 沿白云母[100]晶向 CsPbBr₃ 纳米线温度依赖荧光光谱

Figure 4.5 Temperature-dependent photoluminescence spectra of one CsPbBr₃ nanowire along the muscovite [100] direction

CsPbBr₃ 在低激发密度时的复合归类于激子而非自由载流子行为，可通过提取激子结合能进一步印证。对于 CH₃NH₃PbI₃、CH₃NH₃PbBr₃ 等在 80–295 K 范围内存在相变点的有机–无机杂化钙钛矿材料，其荧光量子产率伴随相变过程而发生变化，因此在不同温度下不为常数^[130, 131]。由于 CsPbBr₃ 在 295 K 以下并没有经历相变引起的荧光量子产率猝灭或增强过程，因此荧光强度随温度降低而单调增加（图 4.6(a)）。同时，荧光强度与温度关系适用于 Arrhenius 公式来估算激子结合能：

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + C \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right)} \quad (4.2)$$

其中公式右端 $I(0)$ 为绝对零度时的荧光强度， E_b 代表激子结合能， C 为常数， $k_B T$ 为热能（下同）^[132]。拟合得到激子结合能 E_b 约为 29.7 meV，与之前的报结果基本一致（~20–50 meV）^[100, 133, 134]，高于室温热能（25.9 meV）表明 CsPbBr₃ 纳米线中激子能够在室温下稳定存在。

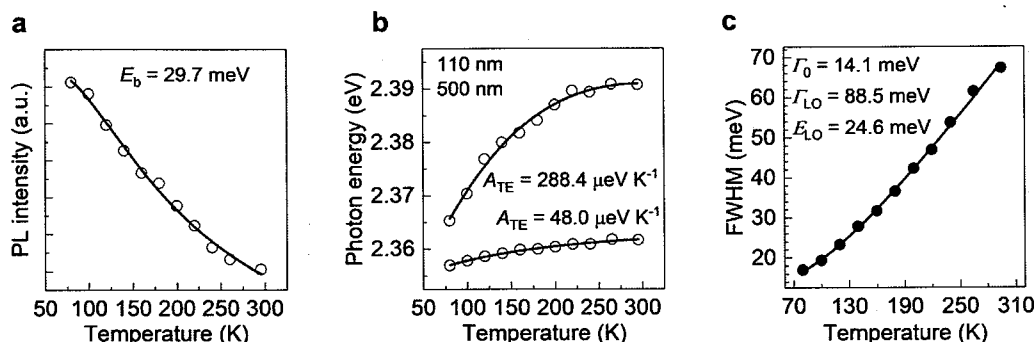


图 4.6 沿白云母[100]晶向 CsPbBr₃ 纳米线温度依赖荧光光谱相关参数。(a) CsPbBr₃ 纳米线荧光强度随温度的变化；(b) CsPbBr₃ 纳米线光子能量随温度的变化；(c) CsPbBr₃ 纳米线半峰宽随温度的变化。

Figure 4.6 Temperature-dependent photoluminescence parameters of one CsPbBr₃ nanowire along the muscovite [100] direction. (a) Photoluminescence intensity versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire; (b) Photon energy versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire; (c) Linewidth versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire.

对于大多数半导体材料而言，其禁带宽度将会随着温度升高而减小，可通过经典的 Varshni 公式进行描述。但对于 CsPbBr₃ 纳米线，随着温度从 80 K 升至 295 K，其发光峰能量从 2.365 eV（对应波长：524.3 nm）蓝移至 2.391 eV（对应波长：518.6 nm），且蓝移速率随着温度升高逐渐降低（图 4.6(b)）。类似的现象已在部分含铅体系和锡基钙钛矿体系中被报道，为了更好地描述发光峰能量与温度的关系，我们利用单振子模型，即只考虑一个主要声子模式进行拟合：

$$E(T) = E_0 + A_{TE}T - \frac{2A_{EP}}{\exp(\frac{E_{ph}}{k_B T}) - 1} \quad (4.3)$$

发光峰能量与温度关系主要受三部分影响：绝对零度时的禁带宽度（公式右端第一项），晶格热膨胀（公式右端第二项）以及激子-声子散射（公式右端第三项）^[135]。随着温度升高，晶格热膨胀通常使不同轨道的波函数重叠减弱，禁带宽度相应变小，晶格热膨胀系数 A_{TE} 为负值。对于 CsPbBr₃ 材料，其价带中 Pb 的 6s 轨道和 Br 的 4p 轨道之间的杂化随着晶格热膨胀而减弱，价带顶将会远离导带底而使禁带宽度增大，对应于实验观测到为正值的晶格热膨胀系数 A_{TE} ^[136]。结果表明，选取的纳米线晶格热膨胀系数 A_{TE} 约为 288.4 μeV K⁻¹，远高于作为对照的宽度为 500 nm 的纳米线（48.0 μeV K⁻¹）。可能的原因之一是晶格扭曲程度差异：在化学气相沉积过程中，由于 CsPbBr₃ 与白云母之间较大的热膨胀系数差

异(分别为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 和 $9\text{--}36 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)和一定的晶格失配(见 3.3), CsPbBr_3 纳米线在冷却过程中会受到拉伸应变而产生八面体扭曲, 特别是考虑到钙钛矿晶格的“柔软”特征^[122]。在宽度更小的纳米线中晶格扭曲效应会增强, 从而表现出更大的晶格热膨胀系数 A_{TE} 。需要指出, 晶格扭曲并未显著降低晶体质量, 可通过 80 K 下更小半峰宽 Γ 得到印证(图 4.7)。

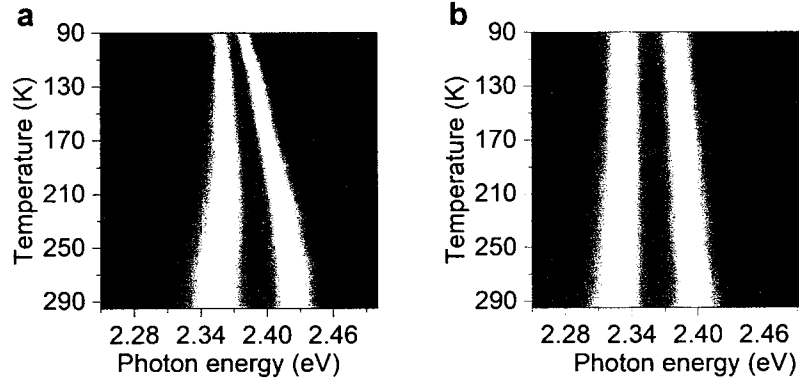


图 4.7 不同宽度 CsPbBr_3 纳米线温度依赖荧光光谱。(a) 宽度为 110 纳米时 CsPbBr_3 纳米线温度依赖荧光光谱二维伪彩图; (b) 宽度为 500 纳米时 CsPbBr_3 纳米线温度依赖荧光光谱二维伪彩图。

Figure 4.7 Temperature-dependent photoluminescence spectra of CsPbBr_3 nanowires with different widths. (a) 2D pseudo-color plot of temperature-dependent photoluminescence spectra in one CsPbBr_3 nanowire with the width of 110 nm; (b) 2D pseudo-color plot of temperature-dependent photoluminescence spectra in one CsPbBr_3 nanowire with the width of 500 nm.

激子-声子散射过程不仅会改变禁带宽度, 还会参与荧光峰的展宽过程。根据温度依赖荧光光谱结果, 随着温度从 80 K 升至 295 K, CsPbBr_3 纳米线半峰宽 Γ 逐渐增加(图 4.6(c))。特别地, 半峰宽 Γ 在 80 K 和 295 K 时分别为 18.4 meV 和 65.2 meV, 均小于前人通过溶剂热方法制备的 CsPbBr_3 纳米线中的数值, 反映了较好的发光一致性。 Γ 与温度的依赖关系可详细表示为:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{\text{ph}} T + \frac{\Gamma_{\text{LO}}}{\exp(\frac{E_{\text{LO}}}{k_B T}) - 1} + \Gamma_{\text{imp}} \exp(\frac{-E_b}{k_B T}) \quad (4.4)$$

其中公式右端第一项代表了绝对零度时的本征展宽, 第二项来源于激子-声学声子散射, 第三项为激子-纵光学声子散射部分, 第四项由电离杂质散射贡献^[137]。鉴于温度高于 78 K 时钙钛矿材料声学声子与激子的相互作用相比于光学声

子弱得多,而电离杂质散射随温度升高出现饱和的现象也未被观察到,因此上述公式可简化为第一项与第三项之和。拟合结果显示, CsPbBr₃ 纳米线的本征展宽 Γ_0 约为 14.1 meV, 小于 CsPbBr₃ 纳米线 (36 meV)、CsPbBr₃ 纳米晶 (40 meV) 和 CsPbBr₃ 块体单晶 (40 meV) 中报道的数值, 表明与本征缺陷或杂质的散射概率更低^[138-140]。纵光学声子能量 E_{LO} 为 24.6 meV, 与由 CsPbBr₃ 拉曼光谱推算的光学声子能量一致。激子-纵光学声子耦合强度 Γ_{LO} 约为 88.5 meV, 也小于课题组先前报道的数值 (204 meV), 对应于随温度上升较小的展宽速率^[138]。 Γ_{LO} 与材料的极性、激子结合能与光学声子能量的相对大小有关, 由于 CsPbBr₃ 激子结合能 (29.7 meV) 大于纵光学声子能量, 因此分立的 1S 激子态吸收纵光学声子能量并解离成自由载流子连续态的过程受到抑制, 并通过相比 ZnO (876 meV)、GaN (525 meV) 等宽禁带半导体小 1 个数量级的 Γ_{LO} 所体现^[141, 142]。总结来看, 我们制备的 CsPbBr₃ 纳米线不仅具有超越室温热能的激子结合能, 同时又不容易吸收自身纵光学声子而变为自由电子和空穴, 保证了稳定的激子发光特性。

以上变温荧光测试均对沿白云母[100]晶向的 CsPbBr₃ 纳米线进行。为了探究白云母 (001) 表面沟槽是否会造成 CsPbBr₃ 纳米线的光学质量有所差异, 我们进一步分析了沿白云母[110]和[101]晶向纳米线 (宽度和长度依然分别为 110 nm 和 34.5 μm) 的温度依赖荧光光谱 (表 4.1, 图 4.8)。拟合得到的晶格热膨胀系数 A_{TE} , 激子-声子耦合强度 A_{EP} , 平均光学声子能量 E_{ph} , 本征展宽 Γ_0 , 激子-纵光学声子耦合强度 Γ_{LO} 以及纵光学声子能量 E_{LO} 在不同取向纳米线中没有明显差别, 证实尽管存在微弱的表面电场和界面不连续, 表面沟槽并未引入不期望的缺陷, 降低沿其他晶向的 CsPbBr₃ 纳米线质量。

表 4.1 不同取向 CsPbBr₃ 纳米线温度依赖荧光光谱拟合数值

Table 4.1 Fitting results of CsPbBr₃ nanowires with different orientations in temperature-dependent photoluminescence spectra

取向	A_{TE} ($\mu\text{eV K}^{-1}$)	A_{EP} (meV)	E_{ph} (meV)	Γ_0 (meV)	Γ_{LO} (meV)	E_{LO} (meV)
[100]	267.0	199.9	54.7	14.1	88.4	24.6
[110]	218.6	413.5	76.1	17.6	94.0	27.0
[101]	264.9	221.1	53.7	16.1	91.4	25.5

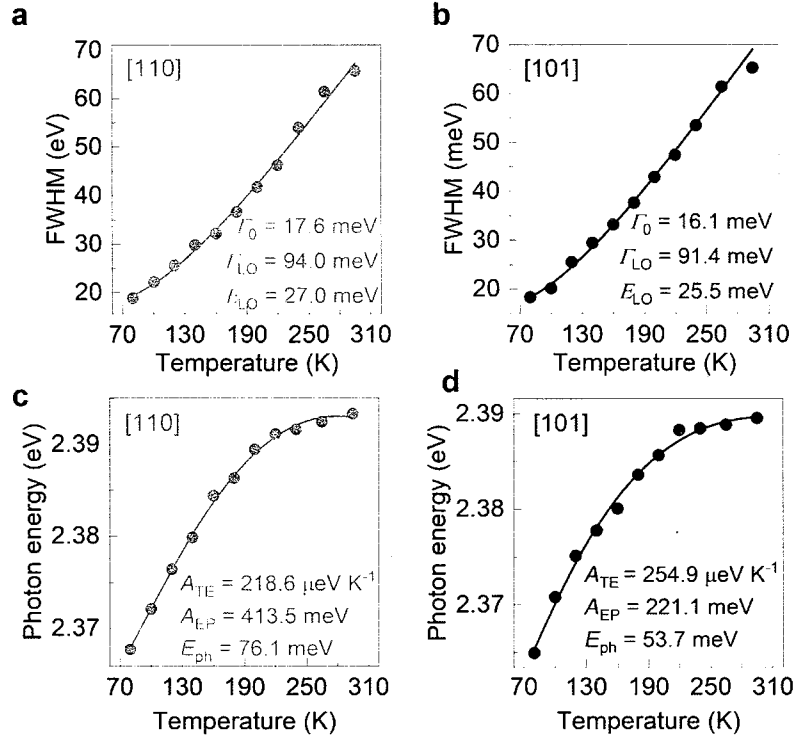


图 4.8 沿白云母[110]和[101]晶向 CsPbBr₃ 纳米线温度依赖荧光光谱相关参数。(a) 沿白云母[110]晶向 CsPbBr₃ 纳米线半峰宽随温度的变化；(b) 沿白云母[101]晶向 CsPbBr₃ 纳米线半峰宽随温度的变化；(c) 沿白云母[110]晶向 CsPbBr₃ 纳米线光子能量随温度的变化；(d) 沿白云母[101]晶向 CsPbBr₃ 纳米线光子能量随温度的变化。

Figure 4.8 Temperature-dependent photoluminescence parameters of CsPbBr₃ nanowires along the muscovite [110] and [101] directions. (a) Linewidth versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire along the muscovite [110] direction; (b) Linewidth versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire along the muscovite [101] direction; (c) Photon energy versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire along the muscovite [110] direction; (d) Photon energy versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire along the muscovite [101] direction.

4.4 时间分辨荧光光谱分析

CsPbBr₃ 纳米线在较高激发密度时的激子动力学可通过时间分辨荧光反映。选取具有代表性的沿白云母[100]晶向的纳米线（宽度和长度分别为 110 nm 和 34.5 μm ），当泵浦功率密度为 1 nJ cm^{-2} 时，其荧光强度随时间呈单指数衰减，寿命 τ 约为 4.76 ns（仪器响应函数约为 40 ps，图 4.9(a)）。随着泵浦功率密度增加至 5 nJ cm^{-2} 和 25 nJ cm^{-2} ，寿命 τ 分别降低为约 2.78 ns 和 1.37 ns，而荧光衰减曲线仍然保持为单指数特征，没有新的衰减通道被观察到。作为对比，多晶钙钛矿薄膜由于晶界处存在大量非辐射复合中心而往往在较低泵浦功率密度下即出现明

显的非辐射复合过程，这再次说明了钙钛矿单晶纳米线的优异性质。

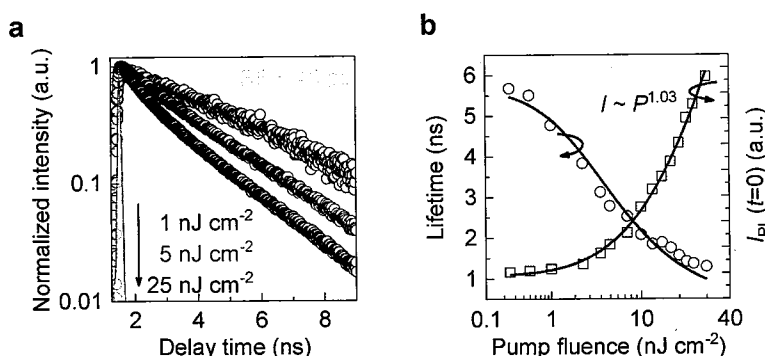


图 4.9 CsPbBr₃ 纳米线时间分辨荧光光谱。(a) 不同泵浦能量密度下 CsPbBr₃ 纳米线时间分辨荧光光谱 (灰色区域为仪器响应函数, 寿命约为 40 ps); (b) CsPbBr₃ 纳米线荧光寿命和初始点荧光强度随泵浦能量密度的变化。

Figure 4.9 Time-resolved photoluminescence spectra of CsPbBr₃ nanowires. (a) Time-resolved photoluminescence spectra of one CsPbBr₃ nanowire with different pump fluence. The lifetime of instrument response function (grey region) is ~40 ps; (b) Photoluminescence lifetime and intensity at initial time versus pump fluence for one CsPbBr₃ nanowire.

为了确认单指数衰减对应复合过程的来源, 荧光寿命 τ 和初始荧光强度 $I_{PL}(t=0)$ 与泵浦功率密度的关系被进一步分析。结果表明, 荧光寿命 τ 与泵浦功率密度成反比例关系, 满足自由载流子复合和俄歇复合特征 (图 4.9(b))^[143, 144]。当俄歇复合存在时, 初始荧光强度 $I_{PL}(t=0)$ 会在高泵浦功率密度时出现饱和现象, 这一特征并未被观察到。考虑到先前文献中报道的钙钛矿俄歇复合具有较高的阈值载流子浓度 (约 10^{18} cm^{-3}), 远高于此处浓度范围 (约 $4.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ – $4.95 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 因此俄歇复合过程可排除。尽管 CsPbBr₃ 激子结合能高于室温热能, 但是在高泵浦功率密度激发下, 材料局部温度升高可以使激子部分离化形成自由载流子, 因此自由载流子复合可能存在, 导致 $I_{PL}(t=0)$ 与泵浦功率密度呈幂指数关系时, 偏离激子复合模型 (理想激子复合: 1, 实际结果: 1.03)^[145]。除去自由载流子因素, 激子与声子散射在高温 (高泵浦功率密度) 下加剧也可能使得非辐射复合过程增加, 荧光寿命 τ 下降^[146]。鉴于钙钛矿材料激子和自由载流子成分的复杂性, 未来还有待进行更深入的载流子动力学研究。

我们同时对沿白云母[100]、[110]和[101]晶向的多根 CsPbBr₃ 纳米线荧光寿命进行统计, 泵浦功率密度固定为 1 nJ cm^{-2} 以避免过高激发密度下局域热效应损

伤纳米线。结果表明其衰减曲线均保持单指数衰减特征，平均寿命基本一致，分别为 4.64 ns、4.45 ns 和 4.65 ns（图 4.10）。与取向无关的荧光衰减和寿命进一步支持表面沟槽未在 CsPbBr₃ 纳米线生长中引入不利的缺陷。在最新研究中，钙钛矿大单晶的荧光寿命可长达十微秒量级，相比之下，低维 CsPbBr₃ 纳米线数纳秒的荧光寿命可能由于：（1）电子和空穴之间波函数重叠程度较大；（2）扩散距离受限造成复合之前的扩散时间较短；（3）纳米线自发形成微腔，增强了光-物质相互作用^[147]。当然，CsPbBr₃ 纳米线的荧光寿命仍然足以支持飞秒脉冲光泵浦下的粒子数反转，实现微纳激射。

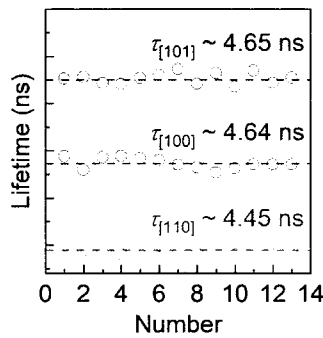


图 4.10 不同取向 CsPbBr₃ 纳米线荧光寿命统计

Figure 4.10 Photoluminescence lifetime distributions of CsPbBr₃ nanowires with different orientations

4.5 瞬态吸收光谱分析

瞬态吸收光谱能为理解半导体材料光生载流子的动力学过程提供有力的手段，在本实验中，激发光同时覆盖 CsPbBr₃ 纳米线阵列收集广区信号。当泵浦功率密度为 3.5 μJ cm⁻² 时，瞬态吸收光谱在 528 nm 和 500 nm 处出现正信号（吸收增强），在 518 nm 处出现负信号（吸收减弱，图 4.11(a)）。正信号来源于光诱导吸收，即光生载流子参与多光子吸收过程，在抵达激发态后仍能吸收接近于禁带宽度能量的光子向更高的激发态跃迁，表现为净的吸收增加；负信号来源于光漂白，即光生载流子从基态被激发到激发态，使得在带边附近从基态至激发态的吸收减弱，整体表现为净的吸收减弱（图 4.11(b)）^[148]。光诱导吸收正信号和光漂白负信号的中心能量分别受光致折射率变化和带填充效应影响，叠加形成测试所得的瞬态吸收谱形。

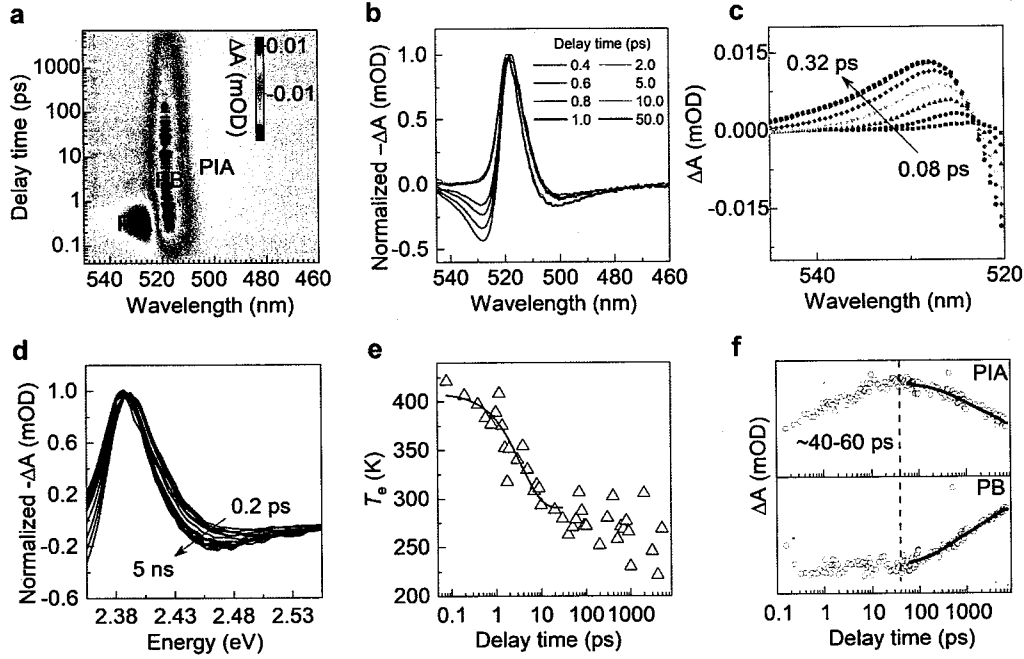


图 4.11 CsPbBr₃ 纳米线瞬态吸收光谱。(a) CsPbBr₃ 纳米线瞬态吸收光谱二维伪彩图; (b) 不同延迟时间下 CsPbBr₃ 纳米线归一化瞬态吸收光谱; (c) 延迟时间 0.08 皮秒至 0.32 皮秒时 CsPbBr₃ 纳米线低能光诱导吸收信号附近瞬态吸收光谱; (d) 延迟时间 0.2 皮秒至 5 纳秒时 CsPbBr₃ 纳米线光漂白和高能光诱导吸收信号附近归一化瞬态吸收光谱; (e) CsPbBr₃ 纳米线载流子温度随延迟时间的变化; (f) CsPbBr₃ 纳米线高能光诱导吸收和光漂白信号动力学。

Figure 4.11 Transient absorption spectra of CsPbBr₃ nanowires. (a) 2D pseudo-color plot of transient absorption spectra in CsPbBr₃ nanowires; (b) Normalized transient absorption spectra of CsPbBr₃ nanowires with different delay time; (c) Transient absorption spectra around low-energy photo-induced absorption signal within 0.08 to 0.32 ps for CsPbBr₃ nanowires; (d) Normalized transient absorption spectra around photo-bleaching and high-energy photo-induced absorption signals within 0.2 ps to 5 ns for CsPbBr₃ nanowires; (e) Carrier temperature versus delay time for CsPbBr₃ nanowires; (f) Dynamics of high-energy photo-induced absorption and photo-bleaching signals for CsPbBr₃ nanowires.

当延迟探测时间小于 0.32 ps 时, 位于 528 nm 处的光诱导吸收信号随时间逐渐增强并红移, 反映了热载流子的产生和带隙重整化过程, 其主要通过载流子-载流子散射实现 (图 4.11(c))。在这一阶段, 光漂白信号存在轻微的红移, 是带填充效应和带隙重整化的综合竞争结果。当延迟探测时间大于 0.4 ps 时, 位于 500 nm 处的光诱导吸收信号对应的高能带尾态逐渐展宽, 同时光漂白信号变窄, 反映了热载流子的冷却过程, 其主要通过载流子-声子散射完成: 在初期, 由于

钙钛矿的极性，载流子-纵光学声子散射占据主导；当热载流子的剩余能量小于纵光学声子能量时，相互作用过程将主要转变为载流子-横光学声子散射或载流子-声学声子散射（图 4.11(d)）。随着载流子温度逐步降低至与晶格温度相等，在准热平衡条件下的载流子分布相应产生变化，可根据麦克斯韦-玻耳兹曼分布描述不同时刻的高能带尾态并提取载流子温度^[143]。结果表明，载流子温度从约 420 K (0.08 ps) 降至 295 K (10 ps)，其冷却时间常数约为 3.76 ps（图 4.11(e)）。在相似的泵浦功率密度下，该结果比通过旋涂法制备的多晶钙钛矿薄膜中报道的数值更大，表明 CsPbBr₃ 单晶纳米线中杂质-声子散射概率较低，反映了良好的晶体质量^[149]。较长的冷却时间有助于热载流子的提取，减少散射过程中的能量损失，进一步提高光电转化效率。

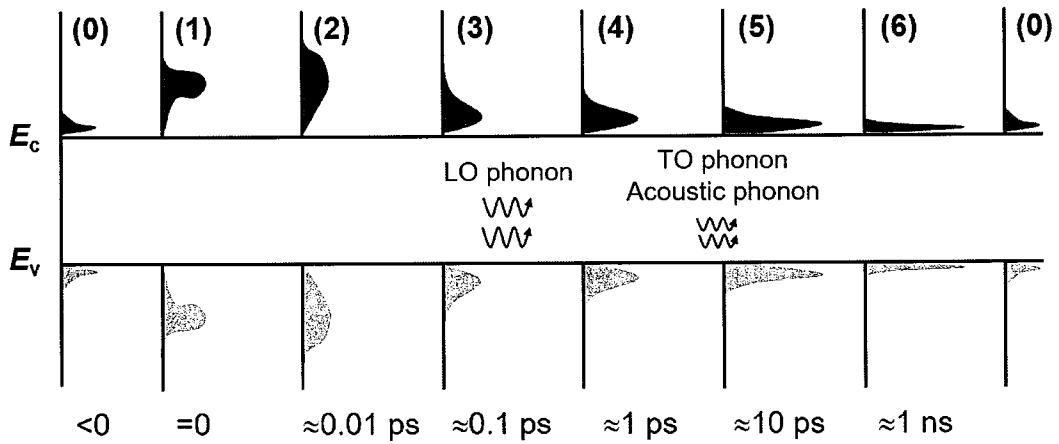


图 4.12 载流子分布受脉冲光激发后随延迟时间的变化，包括阶段 (1)：平衡态；阶段 (2) 激发；阶段 (3)：热载流子产生；阶段 (4)：由纵光学 LO 声子辅助的热载流子冷却；阶段由横光学 TO 声子和声学声子辅助的热载流子冷却；阶段 (5)：进一步的声子发射；(6)：载流子复合。

Figure 4.12 Evolution of the carrier distribution with delay time after pulsed laser excitation, including the following stages: 0) thermal equilibrium; 1) excitation; 2) carrier thermalization; 3) hot carrier cooling by carrier-LO phonon scattering; 4) hot carrier cooling by carrier-TO phonon and carrier-acoustic phonon scattering; decay of optical phonons into acoustic phonons; 5) further phonon emission; 6) carrier recombination.

当探测时间大于 60 ps 时，此时光诱导吸收和光漂白信号出现衰减，反映了完全冷却的载流子相关的辐射复合及非辐射复合过程（图 4.11(f)）。热载流子的完全冷却 (10–60 ps) 主要通过声学声子发射完成，其时间尺度与文献报道相符。光漂白信号的衰减可类比于 4.4 中的荧光衰减，其呈三指数衰减特征：短寿命 (11

ps) 来源于缺陷相关的激子复合; 中寿命 (0.73 ns) 来源于自由载流子复合; 长寿命 (20.14 ns) 来源于俄歇复合^[150]。相比于 4.4 中低泵浦功率密度条件下激子复合占主导, 此处自由载流子复合占比增加, 寿命缩短以及俄歇复合的产生均符合高泵浦功率密度条件下的典型特征。以上过程可总结为载流子分布受脉冲光激发后随时间的演变, 经历热平衡、激发、热载流子产生、纵光学声子辅助热载流子冷却、横光学声子和声学声子辅助热载流子冷却、复合直至再次热平衡的阶段 (图 4.12)。

4.6 小结

本章研究借助光谱学手段表征在白云母 (001) 面生长的 CsPbBr₃ 纳米线阵列的光学性质, 通过多种稳态/瞬态探测方法调查 CsPbBr₃ 纳米线的载流子性质及纳米线一维特征诱导的偏振荧光效应, 加深对其晶体质量的理解, 并进一步揭示 CsPbBr₃ 纳米线在偏振发光器件、激射光源等相关光电应用中的潜力。

(1) 表征了化学气相沉积法制备的 CsPbBr₃ 单晶纳米线阵列具有良好的晶体质量: 较低的本征展宽 Γ_0 (14.1 meV), 较低的激子-纵光学声子耦合强度 Γ_{LO} (88.5 meV), 较长的荧光寿命 (4.76 ns) 且无非辐射复合通道, 较长的热载流子冷却时间常数 (3.76 ps);

(2) 揭示了由于一维特性造成的介电失配, CsPbBr₃ 纳米线荧光可受泵浦光偏振性影响, 平均荧光偏振比可达 0.72, 表现出良好的各向异性;

(3) 证实了白云母 (001) 表面沟槽未在 CsPbBr₃ 纳米线生长过程中引入缺陷, 沿白云母 [100]、[110] 和 [101] 的纳米线具有相似的光学性质。

第5章 CsPbBr₃ 纳米线激射性能及机制研究

卤化物钙钛矿半导体所具有的有机-无机杂化特性, 诸如低生长温度、高光吸收系数、长距离双极载流子扩散、高缺陷态容忍度等, 使其成为发展高性能固态激光器的一种颇具前途的材料。在钙钛矿家族中, 全无机 CsPbBr₃ 由于其相对较高的结构稳定性和优异的发射性能, 在强相干光源的开发方面获得了特别的关注^[151]。迄今为止, 已有一系列研究在 CsPbBr₃ 低维单晶 (纳米晶、纳米线、纳米片等) 中报道了室温低阈值脉冲光泵浦激射^[119, 144, 152-155]。特别地, 一维 CsPbBr₃ 纳米线能够自发形成高品质因子的法布里-珀罗微腔, 并支持低温下的连续光泵浦激射行为, 为推动钙钛矿激光器最终实现电驱动实现了关键突破^[99]。然而, CsPbBr₃ 纳米线的激射机制尚存争议: 部分研究者认为激子在相应泵浦条件下仍然是稳定的准粒子, 允许激子通过与激子、声子、电子等散射的途径提供增益实现激射^[138]; 部分研究者支持激射来源于激子离化之后的电子空穴等离子体而不再考虑激子过程^[156, 157]。因此, 针对 CsPbBr₃ 纳米线在微纳激光器中的合理发展, 解析其激射机制显得非常重要。除此之外, CsPbBr₃ 纳米线的一维特征预示了对偏振光的响应能力, 进而影响光子的发射和输运, 加深相关的理解将推动其用作偏振依赖光源的进程。

基于相关背景, 本章的研究内容围绕 CsPbBr₃ 纳米线的激射性质展开, 获取室温脉冲光泵浦下的激射性能, 探索泵浦光偏振性对激射行为的影响, 并进一步揭示不同泵浦功率密度时的激射机制, 探讨 CsPbBr₃ 纳米线面向小尺寸、低功耗、偏振响应的绿光激光器的应用潜力。

5.1 室温激射性质

CsPbBr₃ 纳米线具有较为平整的端面, 能够自发作为光学微腔并提供光学增益和反馈, 实现脉冲光泵浦的激射行为。在室温激射性质测试中, 我们选择宽度为 500 nm 的纳米线 (长度: 12.66 μm) 作为代表, 以保证足够的宽度支持光学模式的振荡。

在泵浦光电场方向 E_m 垂直于纳米线长轴方向的情况下, 当泵浦功率密度为 3.50 $\mu\text{J cm}^{-2}$ 时, 荧光光谱只由位于 520 nm 处较宽的自发辐射峰组成, 其半峰宽

约为 19.11 nm (图 5.1(a))；当泵浦功率密度增加至 $8.75 \mu\text{J cm}^{-2}$ 时，在自发辐射峰的低能端，即 532 nm 处开始出现一系列较窄的新峰；当泵浦功率密度进一步增加至 $14.00 \mu\text{J cm}^{-2}$ 和 $22.75 \mu\text{J cm}^{-2}$ 时，这些新峰强度随着泵浦功率密度由线性增长变为非线性增加，同时半峰宽迅速降至 0.89 nm，表明了激光的实现，对应激光品质因子约为 595 (图 5.1(b))。在我们的测试中，激光阈值最低至 $1.5 \mu\text{J cm}^{-2}$ ，激光品质因子最高可达 2191，接近钙钛矿纳米线激光报道的最佳值 (图 5.1(d)，表 5.1)。提取发光强度积分及半峰宽与泵浦功率密度的关系，可以更加清晰地观察到激光过程所对应的“强度扭结”和半峰宽陡降，扭结拐点即激光阈值 P_{th} 约为 $8.75 \mu\text{J cm}^{-2}$ 。强度增加从线性 (自发辐射) 经由非线性 (放大的自发辐射) 至线性 (饱和激光) 过程 (图 5.1(c))。

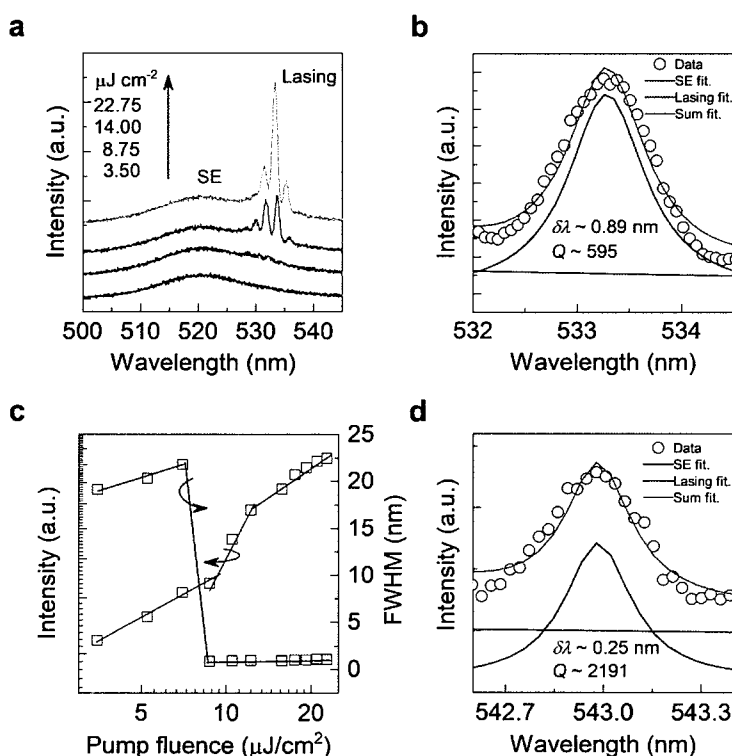


图 5.1 CsPbBr₃ 纳米线激光。(a) CsPbBr₃ 纳米线功率依赖荧光光谱；(b) 位于 533 纳米附近的 CsPbBr₃ 纳米线激光模式；(c) CsPbBr₃ 纳米线荧光强度积分和半峰宽随泵浦能量密度的变化；(d) 品质因子为 2191 的 CsPbBr₃ 纳米线激光模式。

Figure 5.1 Lasing in CsPbBr₃ nanowires. (a) Power-dependent photoluminescence spectra of one CsPbBr₃ nanowire; (b) Lasing mode around 533 nm in CsPbBr₃ nanowire; (c) Integrated photoluminescence intensity and linewidth versus pump fluence for one CsPbBr₃ nanowire; (d) Lasing mode with a quality factor of ~2191.

表 5.1 一维 CsPbBr₃ 微纳结构脉冲光泵浦光子激射性能对比^[31, 61, 98, 100, 133, 138, 156-165]Table 5.1 Reported photonic lasing in one-dimensional CsPbBr₃ micro/nanostructures excited by pulsed laser^[31, 61, 98, 100, 133, 138, 156-165]

Year	Material	Temperature	Threshold ($\mu\text{J cm}^{-2}$)	Quality factor	Wavelength (nm)	Ref.
2016	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	6	2069	538	[158]
2016	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	3	1300	530	[159]
2016	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	5	1009	530	[61]
2017	CsPbBr ₃ microrod	Room temperature	5	1700	537	[160]
2017	CsPbBr ₃ micro/nanorod	Room temperature	14	3500	543	[161]
2018	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	4	2256	535	[31]
2018	CsPbBr ₃ micro/nanowire	Room temperature	8	1345	538	[98]
2018	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	64	701	525	[162]
2019	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	13	1900	534	[163]
2019	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	17	206	530	[138]
2019	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	3	—	530	[157]
2019	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	19	584	526	[164]
2019	CsPbBr ₃ microwire	Room temperature	6	540	542	[133]
2020	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	3	—	525	[100]
2020	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	16	—	539	[157]
2021	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	16	3772	537	[165]
—	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	8.75 (average)	595 (average)	533	This work
—	CsPbBr ₃ nanowire	Room temperature	1.5 (best)	2191 (best)	543	This work

注：average 和 best 分别代表本论文测试结果中的代表性数值和最佳值

纳米线通常可支持法布里-珀罗模式和回音壁模式激光, 为进一步确认 CsPbBr₃ 纳米线激射的模式来源, 我们提取了不同泵浦功率密度下的光学照片。当泵浦功率密度设定为 $0.5P_{th}$ 时, 纳米线整体发射绿光, 表明自发辐射可从整个腔体向外定向耦合至自由空间; 当泵浦功率密度升高至 P_{th} 和 $4P_{th}$ 时时, 光子几乎只从纳米线的两端出射使得两端发光强度显著增强, 表明自发辐射经由选择并被限制在腔体内, 与基于法布里-珀罗模式的激射图像相吻合 (图 5.2(a))。通过探测激射输出的偏振性, 我们发现输出光的电场方向 E_{out} 垂直于纳米线长轴方向时具有更高强度, 偏振比可达-0.34, 这与一维法布里-珀罗微腔中光子模式激射通常为耦合效率更高的 TE 模式相符 (图 5.2(b))。除此之外, 纳米线激射的模式间距 $\Delta\lambda$ 随着纳米线长度 L 增加而减小 (图 5.2(c)), 考虑法布里-珀罗模式激射时满足公式:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2n_g L} \quad (5.1)$$

其中 λ 和 n_g 分别为对应的激射波长和群折射率。通过拟合可得此时的群折射率 n_g 约为 5.90, 这与过往的 CsPbBr₃ 纳米线法布里-珀罗激射报道数值接近 (图 5.2(d))。以上结果充分表明, CsPbBr₃ 纳米线激射峰来源于两个端面之间的法布里-珀罗振荡模式。

总结来看, CsPbBr₃ 钙钛矿单晶纳米线能够在室温条件下实现明亮的绿色激射, 其激射阈值 ($\mu\text{J cm}^{-2}$ 量级)、品质因子水平 (10^3 量级) 横向对比其他典型纳米线激光器的半导体材料, 如 InP, InGaAs/GaAs, CdS 等, 都处于前列。优异的激射性能一方面来源于钙钛矿较长的载流子寿命和较少的非辐射复合, 此外也得益于纳米线平整表面/端面提供的高光场限制以及三棱柱形貌相比于圆柱形貌对衬底界面散射损耗的抑制, 综合以上因素使得 CsPbBr₃ 纳米线成为未来激射光源半导体材料的有力竞争者。

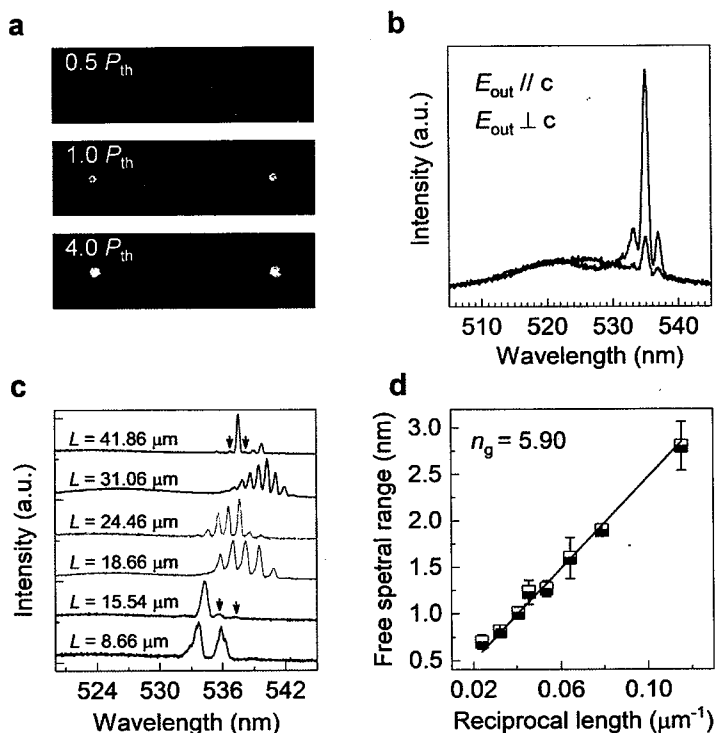


图 5.2 CsPbBr₃ 纳米线法布里-珀罗振荡激射证据。(a) 不同泵浦能量密度下的 CsPbBr₃ 纳米线光学图像；(b) 沿不同偏振方向的 CsPbBr₃ 纳米线激射强度；(c) 不同长度 CsPbBr₃ 纳米线激射光谱；(d) CsPbBr₃ 纳米线激射模式间隔与长度倒数的关系。

Figure 5.2 Evidence of Fabry-Pérot lasing in CsPbBr₃ nanowires. (a) Optical images of one CsPbBr₃ nanowire with difference pump fluence; (b) CsPbBr₃ nanowire lasing intensity along two polarization directions; (c) Lasing spectra of CsPbBr₃ nanowires with different length; (d) Free spectral range versus reciprocal length for CsPbBr₃ nanowires.

5.2 偏振依赖激射光谱分析

在 5.1 实验中, 泵浦光电场方向 E_{in} 始终垂直于纳米线长轴方向, 为了观测激射过程是否和荧光类似能够对泵浦光偏振性响应, 我们比较了泵浦光电场方向 E_{in} 与纳米线长轴方向呈不同角度时激射现象。当泵浦光电场方向 E_{in} 垂直于纳米线长轴方向时, 如 5.1 讨论的那样, 当泵浦功率密度为 $8.75 \mu\text{J cm}^{-2}$ 时出现激射; 当泵浦光电场方向平行于纳米线长轴方向时, 泵浦功率密度需增加到 $21.00 \mu\text{J cm}^{-2}$ 才能观测到激射现象 (图 5.3(a))。这表明前一种情况下, 纳米线波导与光子具有更强的模态重叠/耦合, 并体现出更低的激射阈值。对于固定泵浦功率密度的情况, 泵浦光的偏振性也会改变激射的波长以及强度 (图 5.3(b))。当泵浦功率密度固定为 $31.5 \mu\text{J cm}^{-2}$ 时, 随着泵浦光电场方向与纳米线长轴方向夹角从

0°（平行）变为 90°（垂直），激光强度逐渐上升，归一化后可观察到激光模式能量的蓝移（对应于波长减小）和增益区间的红移，再次证实当泵浦光电场方向 E_{in} 垂直于纳米线长轴方向时具有更高的模态耦合效率（图 5.3(c)）^[166]。

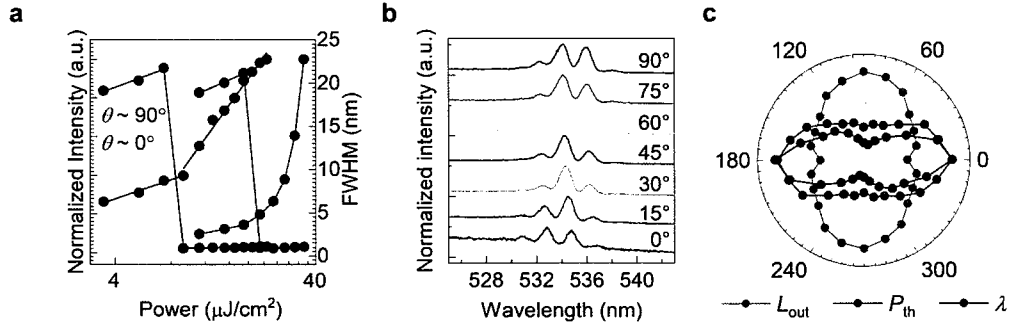


图 5.3 CsPbBr₃ 纳米线激光偏振响应。(a) 泵浦光电场方向垂直和平行于 CsPbBr₃ 纳米线时积分强度和半峰宽与泵浦能量密度的关系；(b) CsPbBr₃ 纳米线归一化偏振依赖激光光谱；(c) CsPbBr₃ 纳米线激光强度，激光阈值，激光波长与泵浦光偏振方向的关系。

Figure 5.3 Polarization response of CsPbBr₃ nanowire lasing. (a) Normalized integrated photoluminescence intensity and linewidth versus pump fluence with one CsPbBr₃ nanowire with the excitation electric field perpendicular and parallel to the nanowire longitudinal direction; (b) Normalized polarization-dependent lasing of one CsPbBr₃ nanowire; (c) Lasing intensity, threshold and wavelength versus excitation angle for one CsPbBr₃ nanowire.

5.3 激光机制探究

基于激子-纵光学声子散射、激子-激子散射、双激子、电子空穴等离子体等增益机制的钙钛矿激光已经被广泛报道^[138, 156, 167-169]。为了明确在我们实验中 CsPbBr₃ 纳米线的激光机制，首先比较激光阈值点的激发浓度 n_{th} 与莫特相变发生时的浓度。对于 5.1 中的 CsPbBr₃ 纳米线，激光阈值 ($8.75 \mu J cm^{-2}$) 对应的激发浓度 n_{th} 约为 $1.4 \times 10^{18} cm^{-3}$ ，略高于 CsPbBr₃ 的莫特浓度 ($4.8 \times 10^{17} cm^{-3}$)，表明此时激子已经开始离化形成电子-空穴等离子体。对于更普遍的情况，激光阈值统计表明 CsPbBr₃ 纳米线室温激光阈值点的激发浓度 n_{th} 涵盖从 $2.4 \times 10^{17} cm^{-3}$ 至 $1.0 \times 10^{19} cm^{-3}$ 的范围，因此激子和电子空穴等离子体可能在不同样品的激光行为中起主导作用。

选取的 CsPbBr₃ 纳米线 A 室温激光阈值点的激发浓度 n_{th} 为 $5.5 \times 10^{18} cm^{-3}$ ，远高于莫特浓度。随着激发浓度的升高，纳米线 A 的激光峰能量由于带填充效

应而逐渐蓝移，但增益区间向相反方向红移，符合电子空穴等离子体激射的典型特性（图 5.4(a)）^[156, 170]。通过拟合表明，中心激射峰能量与泵浦能量密度的 1/2 次方成正比，这与经典电子空穴等离子体激射规律相符，进一步印证了电子空穴等离子体在纳米线 A 激射中的主导地位（图 5.4(b)）。

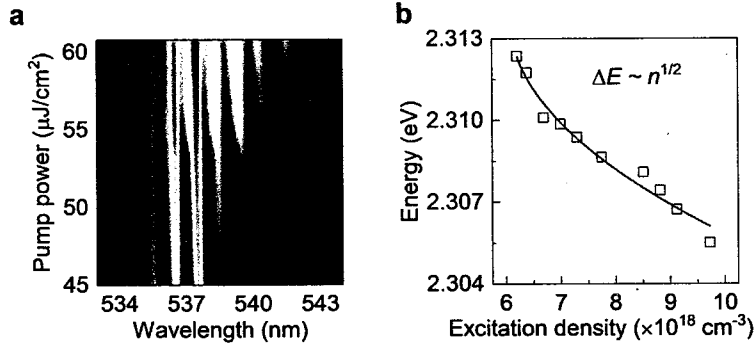


图 5.4 CsPbBr₃ 纳米线电子空穴等离子体激射。(a) CsPbBr₃ 纳米线功率依赖荧光光谱二维伪彩图；(b) CsPbBr₃ 纳米线中心激射峰能量随激发密度的变化。

Figure 5.4 Electron hole plasma lasing in CsPbBr₃ nanowires. (a) 2D pseudo-color plot of power-dependent photoluminescence spectra in one CsPbBr₃ nanowire; (b) Central lasing energy versus excitation density for one CsPbBr₃ nanowire.

选取的 CsPbBr₃ 纳米线 B 室温激射阈值点的激发浓度 n_{th} 为 $2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。随着温度降低，纳米线中载流子-声子散射产生的损耗也会相应降低，使得激射现象能够在更低的激发浓度下被观察到，因而纳米线 B 的激射阈值点的激发浓度 n_{th} 逐步降至 $6.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (78 K)。激射阈值点的激发浓度 n_{th} 与温度 T 满足关系：

$$n_{th}(T) = n_{th,0} \exp\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \quad (5.2)$$

公式右端 $n_{th,0}$ 表示绝对零度时激射阈值点的激发浓度， T_0 为特征温度。拟合得到纳米线 B 的特征温度 T_0 为 126 K，与 GaN、ZnO 等传统半导体的特征温度相当，表明其具有良好的稳定性（图 5.5(a)）。

由于 CsPbBr₃ 纳米线 B 在整个测试温度区间激射阈值点的激发浓度 n_{th} 均小于莫特浓度，激射机制应和激子参与的相互作用相关。进一步提取自发辐射峰和激射峰的能量发现，其能量差从 78 K 时 6.7 meV 增大至 280 K 时 65.1 meV（图 5.5(b)）。由于 6.7 meV 远小于激子结合能（29.7 meV），所以激子-激子散射过程可以排除^[171]；由于双激子效应通常在强量子限域的 CsPbBr₃ 结构中被观察到，

其激子结合能远大于 100 meV，所以双激子参与激射增益也可以忽略^[172]；自吸收效应也可能决定激射峰的能量，根据 5.2 的结果，不同长度纳米线激射峰能量并未表现出随长度增加单调递减的趋势，偏离了自吸收模型^[173]。进一步分析表明，自发辐射峰和激射峰能量差与温度的关系满足验证激子-纵光学声子散射模型：

$$\Delta E(T) = \Delta E_0 + \frac{\Delta E_{EP}}{\exp(\frac{E_{LO}}{k_B T}) - 1} \quad (5.3)$$

其中公式右端第一项代表本征能量差，第二项分子表示散射概率与平均散射能量的乘积，分母取决于纵光学声子能量 E_{LO} 与热能之比^[174]。拟合得到纵光学声子能量 E_{LO} 约为 33.8 meV，这与 4.3 中通过温度依赖荧光光谱提取得到的纵光学声子能量 E_{LO} 数值（24.6 meV）相吻合。激子-纵光学声子相互作用模型与实验结果吻合良好，说明激子-纵光学声子散射是主要的增益来源。

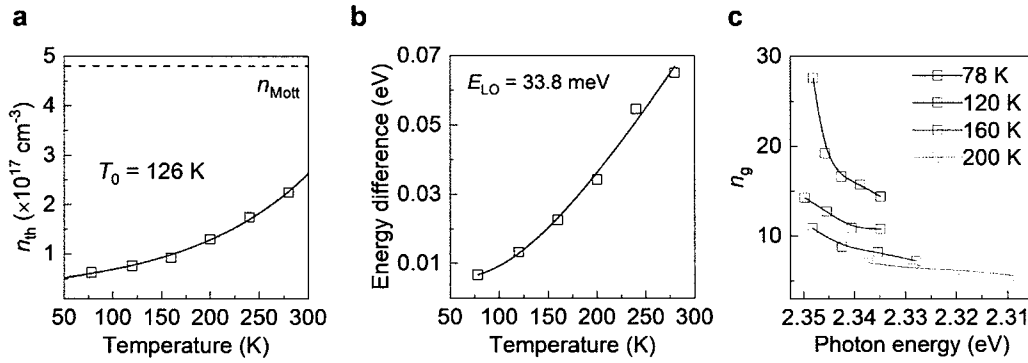


图 5.5 CsPbBr₃ 纳米线激子激射。(a) CsPbBr₃ 纳米线激射阈值点激发浓度随温度的变化；(b) CsPbBr₃ 纳米线自发辐射峰和激射峰能量差随温度的变化；(c) 不同温度时群折射率与光子能量的关系。

Figure 5.5 Excitonic lasing in CsPbBr₃ nanowires. (a) Excitation density at lasing threshold versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire; (b) Energy difference between spontaneous emission and lasing versus temperature for one CsPbBr₃ nanowire; (c) Group index versus photon energy for one CsPbBr₃ nanowire under different temperature.

CsPbBr₃ 纳米线激射的激子特征还体现在群折射率 n_g 随着接近自发辐射能量而逐渐增大。当温度为 78 K 时，群折射率 n_g 从 14.36（2.335 eV 处）增至 27.56（2.348 eV 处）；当温度为 200 K 时，群折射率 n_g 从 5.54（2.309 eV 处）增至 7.00（2.337 eV 处，图 5.5(c)）。这种现象很有可能是激子与微腔光子通过强相

互作用形成激子极化激元的结果：随着能量增大，激子极化激元的激子组分占比增加，因而根据色散关系群折射率 n_g 会相应增大；随着温度降低，激子极化激元的色散也会增强，使得同一能量处的 n_g 也会相应增大。较大的群折射率 n_g 提供了更大的光学限制因子，促成了 CsPbBr₃ 纳米线较低的激射阈值^[99]。关于激子极化激元是否影响 CsPbBr₃ 纳米线的激射行为将在之后的实验中进一步探究。

5.4 小结

本章研究通过考察 CsPbBr₃ 纳米线的激射性质，验证 CsPbBr₃ 用于半导体微纳激光器的潜力，厘清 CsPbBr₃ 纳米线的激射机制，同时探讨激射对泵浦光偏振性的响应，为实现高性能、易调控的绿光波段微纳激光器提供一种颇具潜力的材料学方案。

(1) 通过脉冲光泵浦在高质量的 CsPbBr₃ 单晶纳米线中实现室温激射行为，阈值低至 $\sim 1.5 \mu\text{J cm}^{-2}$ ，品质因子可达 ~ 2200 ；

(2) 借助偏振依赖激射光谱获取 CsPbBr₃ 纳米线对具有不同偏振方向泵浦光的耦合能力，在荧光基础之上进一步实现激射的各向异性和可调制性；

(3) 探究了不同泵浦功率密度下 CsPbBr₃ 纳米线的激射机制，证实高于莫特浓度的激射增益由电子空穴等离子体起主要作用，而低于莫特浓度的激射增益来源于激子-纵光学声子散射。

第6章 结论与展望

6.1 主要结论

本文选取全无机钙钛矿 CsPbBr_3 作为研究对象, 针对高质量钙钛矿单晶纳米线阵列及其面向激射应用的发展需求, 借助白云母 (001) 表面重构形成的沟槽结构, 通过化学气相沉积法制备得到大面积 CsPbBr_3 纳米线阵列, 并利用稳态荧光光谱、偏振依赖荧光光谱、温度依赖荧光光谱、时间分辨荧光光谱、瞬态吸收光谱等手段对制备纳米线进行光学性质研究。在此基础之上, 探索 CsPbBr_3 纳米线的室温激射行为, 进一步理解激射机制。通过以上研究内容, 主要结论如下:

(1) 通过高分辨 AFM 并结合理论分析确认由表面重构效应导致白云母 (001) 表面沟槽产生, 推动对白云母 (001) 表面对称性的深入理解, 并借助化学气相沉积法制备由表面沟槽诱导的大面积 ($0.8 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$)、高取向率 ($>98\%$) CsPbBr_3 纳米线阵列 (图 6.1)。微观形貌和结构表征表明制备得到的 CsPbBr_3 纳米线具有形貌规则、表面平整、晶相固定等良好的单晶特征。进一步地, 探索制图外延和经典范德瓦尔斯外延分别在较低和较高衬底温度下主导 CsPbBr_3 纳米线生长机制, 证实通过改变衬底温度实现纳米线取向调节的可能性。

(2) 借助光谱学手段证实 CsPbBr_3 纳米线的良好光学质量。首先, 相比于已报道 CsPbBr_3 纳米线中的数值, 较低的本征展宽 Γ_0 (14.1 meV), 较低的激子-纵光学声子耦合强度 Γ_{LO} (88.5 meV), 较长的热载流子冷却时间常数 (3.76 ps) 表明与缺陷/杂质相关的声子散射水平较弱; 其次, 纳米线具有在自然太阳光功率时荧光稳定性良好, 平均荧光偏振比较高 (0.72), 荧光寿命较长 (4.76 ns) 以及无非辐射复合通道等特征, 展现出优异的发光特性; 最后, 证实白云母 (001) 表面沟槽未在 CsPbBr_3 纳米线外延生长过程中引入不期望的缺陷, 进一步体现本研究方法制备钙钛矿单晶纳米线的优势。

(3) 利用脉冲光泵浦实现基于法布里-珀罗振荡的 CsPbBr_3 纳米线光子激射, 激射阈值最低至 $\sim 1.5 \mu\text{J cm}^{-2}$, 品质因子最高达 ~ 2200 。利用纳米线对泵浦光偏振响应的差异实现对激射波长、激射强度和激射阈值的有效调控。进一步揭示激子-纵光学声子散射和电子空穴等离子体分别在莫特浓度之下和之上对 CsPbBr_3 纳米线激射起主导作用 (图 6.1), 有助于解决钙钛矿激射增益机制长期存在的争议。

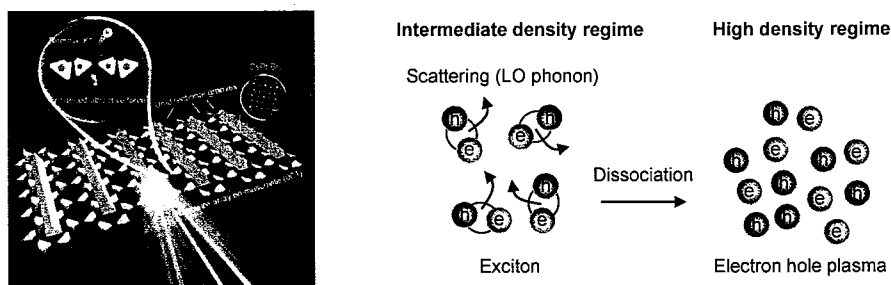


图 6.1 基于白云母 (001) 表面沟槽的大面积 CsPbBr_3 纳米线阵列制备及激射机制示意图

Figure 6.1 Schematic of surface groove induced graphoepitaxy of large scale CsPbBr_3 nanowire array on muscovite (001) and related lasing mechanism

6.2 未来展望

本文通过选择具有表面沟槽的白云母 (001) 衬底, 利用化学气相沉积法制备得到具有优异光学质量和激射应用潜力的大面积 CsPbBr_3 钙钛矿单晶纳米线阵列。该研究不仅揭示了白云母 (001) 作为面向光电应用各向异性低维结构生长衬底的可行性, 同时有助于高质量、大规模钙钛矿纳米线在微纳激光光源、发光二极管、激子极化激元逻辑等器件中的合理设计。在此基础上, 后续研究期望继续解决以下问题:

(1) 从制备工艺上考虑, 白云母容易层间剥离的特点使其易于在钙钛矿纳米线干法转移过程中破裂并残留, 结合钙钛矿在极性溶剂中易退化的缺点, 通过湿法转移将钙钛矿纳米线阵列从白云母 (001) 有效转移到其他功能衬底上的策略还需要进一步探索。此外, 白云母表面沟槽对钙钛矿纳米线尺寸均一性的控制程度较弱, 后续研究可以结合其他空间限域方法进一步展开。

(2) 从物理机制上考虑, 钙钛矿纳米线荧光在空气和真空中的荧光差异机制有助于加深对钙钛矿器件稳定性的理解, 但还有待进一步揭示。此外, 钙钛矿纳米线已被认为是研究激子极化激元的良好平台, 本研究中也已观察到激子极化激元很有可能影响纳米线激射行为, 因此探索钙钛矿纳米线微腔激子极化激元行为, 如玻色爱因斯坦凝聚、参量散射、超流现象、涡旋态等, 将助力于具有高速响应、超低功耗、长距传输和实现复杂逻辑等特点的激子极化激元器件发展。

(3) 从器件设计上考虑, 钙钛矿纳米线光子激射尽管已经在室温脉冲光泵浦条件下实现, 在连续光泵浦或电泵浦等更为苛刻的条件下维持稳定激射仍然面临艰巨挑战。考虑本研究中激射阈值对应的激发浓度 (10^{16} – 10^{17} cm^{-3}), 最先进

的电泵浦钙钛矿发光二极管在对应浓度下外量子效率已迅速衰减至不足 1%，理论上否定了电泵浦激射实现的可能性。因此更多策略，包括引入高热导率层、形貌结构优化、平衡载流子注入、阵列集成等，将在今后的研究中被期望关注以真正推动钙钛矿纳米线激光器迈向产业化。

参考文献

- [1] Sutherland B R, Sargent E H. Perovskite photonic sources[J]. Nature Photonics: 2016, 10: 295-302.
- [2] Correa-Baena J-P, Saliba M, Buonassisi T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells[J]. Science: 2017, 358: 739.
- [3] Stranks S D, Snaith H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. Nature Nanotechnology: 2015, 10: 391-402.
- [4] Fu Y, Zhu H, Chen J, et al. Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties[J]. Nature Reviews Materials: 2019, 4: 169-188.
- [5] Kovalenko M V, Protesescu L, Bodnarchuk M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals[J]. Science: 2017, 358: 745.
- [6] Fakharuddin A, Shabbir U, Qiu W, et al. Inorganic and Layered Perovskites for Optoelectronic Devices[J]. Advanced Materials: 2019, 31: 1807095.
- [7] Zhang Q, Shang Q, Su R, et al. Halide Perovskite Semiconductor Lasers: Materials, Cavity Design, and Low Threshold[J]. Nano Letters: 2021, 21: 1903-1914.
- [8] Liu Z, Li C, Shang Q-Y, et al. Research progress of low-dimensional metal halide perovskites for lasing applications[J]. Chinese Physics B: 2018, 27: 114209.
- [9] Filippetti A, Mattoni A. Hybrid perovskites for photovoltaics: Insights from first principles[J]. Physical Review B: 2014, 89: 125203.
- [10] Borriello I, Cantele G, Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides[J]. Physical Review B: 2008, 77: 235214.
- [11] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, and I}$): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut[J]. Nano Letters: 2015, 15: 3692-3696.
- [12] Sutherland B R, Hoogland S, Adachi M M, et al. Perovskite Thin Films via Atomic Layer Deposition[J]. Advanced Materials: 2015, 27: 53-58.
- [13] Li M, Shang Q, Li C, et al. High Optical Gain of Solution-Processed Mixed-Cation CsPbBr_3 Thin Films towards Enhanced Amplified Spontaneous Emission[J]. Advanced Functional Materials: 2021, n/a: 2102210.
- [14] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications[J]. Advanced Materials: 2003, 15: 353-389.
- [15] Dasgupta N P, Sun J, Liu C, et al. 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications[J]. Advanced Materials: 2014, 26: 2137-2184.
- [16] Tonucci R J, Justus B L, Campillo A J, et al. Nanochannel Array Glass[J]. Science: 1992, 258: 783.

- [17] Morton K J, Nieberg G, Bai S, et al. Wafer-scale patterning of sub-40 nm diameter and high aspect ratio (>50:1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching[J]. *Nanotechnology*: 2008, 19: 345301.
- [18] Winston D, Manfrinato V R, Nicaise S M, et al. Neon Ion Beam Lithography (NIBL)[J]. *Nano Letters*: 2011, 11: 4343-4347.
- [19] Yan H, He R, Johnson J, et al. Dendritic Nanowire Ultraviolet Laser Array[J]. *Journal of the American Chemical Society*: 2003, 125: 4728-4729.
- [20] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of Semiconducting Oxides[J]. *Science*: 2001, 291: 1947.
- [21] Tang Z, Kotov N A, Giersig M. Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles into Luminescent Nanowires[J]. *Science*: 2002, 297: 237.
- [22] Trentler T J, Hickman K M, Goel S C, et al. Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth[J]. *Science*: 1995, 270: 1791.
- [23] 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: 9230-9233.
- [24] Chen J, Fu Y, Samad L, et al. Vapor-Phase Epitaxial Growth of Aligned Nanowire Networks of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I)[J]. *Nano Letters*: 2017, 17: 460-466.
- [25] Han X, Wu W, Chen H, et al. Metal Halide Perovskite Arrays: From Construction to Optoelectronic Applications[J]. *Advanced Functional Materials*: 2021, 31: 2005230.
- [26] Liu X, Niu L, Wu C, et al. Periodic Organic-Inorganic Halide Perovskite Microplatelet Arrays on Silicon Substrates for Room-Temperature Lasing[J]. *Advanced Science*: 2016, 3: 1600137.
- [27] Kim G, An S, Hyeong S-K, et al. In Situ Vapor-Phase Halide Exchange of Patterned Perovskite Thin Films[J]. *Small*: 2021, 17: 2006737.
- [28] Oksenberg E, Sanders E, Popovitz-Biro R, et al. Surface-Guided CsPbBr_3 Perovskite Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response[J]. *Nano Letters*: 2018, 18: 424-433.
- [29] Gao Y, Zhao L, Shang Q, et al. Ultrathin CsPbX_3 Nanowire Arrays with Strong Emission Anisotropy[J]. *Advanced Materials*: 2018, 30: 1801805.
- [30] Shoaib M, Zhang X, Wang X, et al. Directional Growth of Ultralong CsPbBr_3 Perovskite Nanowires for High-Performance Photodetectors[J]. *Journal of the American Chemical Society*: 2017, 139: 15592-15595.
- [31] Wang X, Shoaib M, Wang X, et al. High-Quality In-Plane Aligned CsPbX_3 Perovskite Nanowire Lasers with Composition-Dependent Strong Exciton-Photon Coupling[J]. *ACS Nano*: 2018, 12: 6170-6178.
- [32] Ashley M J, O'Brien M N, Hedderick K R, et al. Templated Synthesis of Uniform Perovskite

- Nanowire Arrays[J]. *Journal of the American Chemical Society*: 2016, 138: 10096-10099.
- [33] Waleed A, Tavakoli M M, Gu L, et al. Lead-Free Perovskite Nanowire Array Photodetectors with Drastically Improved Stability in Nanoengineering Templates[J]. *Nano Letters*: 2017, 17: 523-530.
- [34] Gu L, Poddar S, Lin Y, et al. A biomimetic eye with a hemispherical perovskite nanowire array retina[J]. *Nature*: 2020, 581: 278-282.
- [35] Liu P, He X, Ren J, et al. Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Nanowire Laser Arrays[J]. *ACS Nano*: 2017, 11: 5766-5773.
- [36] Yang Z, Lu J, ZhuGe M, et al. Controllable Growth of Aligned Monocrystalline CsPbBr₃ Microwire Arrays for Piezoelectric-Induced Dynamic Modulation of Single-Mode Lasing[J]. *Advanced Materials*: 2019, 31: 1900647.
- [37] Wang M, Tian W, Cao F, et al. Flexible and Self-Powered Lateral Photodetector Based on Inorganic Perovskite CsPbI₃-CsPbBr₃ Heterojunction Nanowire Array[J]. *Advanced Functional Materials*: 2020, 30: 1909771.
- [38] Zhang H, Wu Y, Liao Q, et al. A Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Nanowire Laser Array based on Ultrafast Light-Harvesting Quantum Wells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*: 2018, 57: 7748-7752.
- [39] Deng W, Zhang X, Huang L, et al. Aligned Single-Crystalline Perovskite Microwire Arrays for High-Performance Flexible Image Sensors with Long-Term Stability[J]. *Advanced Materials*: 2016, 28: 2201-2208.
- [40] Feng J, Gong C, Gao H, et al. Single-crystalline layered metal-halide perovskite nanowires for ultrasensitive photodetectors[J]. *Nature Electronics*: 2018, 1: 404-410.
- [41] Chen G, Feng J, Gao H, et al. Stable α -CsPbI₃ Perovskite Nanowire Arrays with Preferential Crystallographic Orientation for Highly Sensitive Photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*: 2019, 29: 1808741.
- [42] Feng J, Yan X, Liu Y, et al. Crystallographically Aligned Perovskite Structures for High-Performance Polarization-Sensitive Photodetectors[J]. *Advanced Materials*: 2017, 29: 1605993.
- [43] Deng W, Huang L, Xu X, et al. Ultrahigh-Responsivity Photodetectors from Perovskite Nanowire Arrays for Sequentially Tunable Spectral Measurement[J]. *Nano Letters*: 2017, 17: 2482-2489.
- [44] Jeong B, Hwang I, Cho S H, et al. Solvent-Assisted Gel Printing for Micropatterning Thin Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Films[J]. *ACS Nano*: 2016, 10: 9026-9035.
- [45] Jeong B, Han H, Kim H H, et al. Polymer-Assisted Nanoimprinting for Environment- and Phase-Stable Perovskite Nanopatterns[J]. *ACS Nano*: 2020, 14: 1645-1655.
- [46] Mao J, Sha W E I, Zhang H, et al. Novel Direct Nanopatterning Approach to Fabricate Periodically Nanostructured Perovskite for Optoelectronic Applications[J]. *Advanced Functional Materials*: 2017, 27: 1606525.

- [47] Zhizhchenko A Y, Tonkaev P, Gets D, et al. Light-Emitting Nanophotonic Designs Enabled by Ultrafast Laser Processing of Halide Perovskites[J]. *Small*: 2020, 16: 2000410.
- [48] Liu Y, Li F, Perumal Veeramalai C, et al. Inkjet-Printed Photodetector Arrays Based on Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Microwires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*: 2017, 9: 11662-11668.
- [49] Ma R-M, Oulton R F. Applications of nanolasers[J]. *Nature Nanotechnology*: 2019, 14: 12-22.
- [50] Eaton S W, Fu A, Wong A B, et al. Semiconductor nanowire lasers[J]. *Nature Reviews Materials*: 2016, 1: 16028.
- [51] Zimmmer M A, Capasso F, Müller S, et al. Optically pumped nanowire lasers: invited review[J]. *Semiconductor Science and Technology*: 2010, 25: 024001.
- [52] Shamsul A, Xianhe L, Zetian M. Review of recent progress of III-nitride nanowire lasers[J]. *Journal of Nanophotonics*: 2013, 7: 1-28.
- [53] Wei G-Q, Wang X-D, Liao L-S. Recent Advances in 1D Organic Solid-State Lasers[J]. *Advanced Functional Materials*: 2019, 29: 1902981.
- [54] Zhang Q, Su R, Du W, et al. Advances in Small Perovskite-Based Lasers[J]. *Small Methods*: 2017, 1: 1700163.
- [55] Pauzauskie P J, Yang P. Nanowire photonics[J]. *Materials Today*: 2006, 9: 36-45.
- [56] Couteau C, Larrue A, Wilhelm C, et al. Nanowire Lasers[J]. *Nanophotonics*: 2015, 4: 90-107.
- [57] Li C, Liu Z, Chen J, et al. Semiconductor nanowire plasmonic lasers[J]. *Nanophotonics*: 2019, 8: 2091-2110.
- [58] Xing G, Mathews N, Lim S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Materials*: 2014, 13: 476-480.
- [59] 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: 636-642.
- [60] Xing J, Liu X F, Zhang Q, et al. Vapor Phase Synthesis of Organometal Halide Perovskite Nanowires for Tunable Room-Temperature Nanolasers[J]. *Nano Letters*: 2015, 15: 4571-4577.
- [61] 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: 1993.
- [62] Fu Y, Zhu H, Schrader A W, et al. Nanowire Lasers of Formamidinium Lead Halide Perovskites and Their Stabilized Alloys with Improved Stability[J]. *Nano Letters*: 2016, 16: 1000-1008.
- [63] Wang K, Wang S, Xiao S, et al. Recent Advances in Perovskite Micro- and Nanolasers[J]. *Advanced Optical Materials*: 2018, 6: 1800278.
- [64] Dong H, Zhang C, Liu X, et al. Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers[J]. *Chemical Society Reviews*: 2020, 49: 951-982.
- [65] Wei Q, Li X, Liang C, et al. Recent Progress in Metal Halide Perovskite Micro- and

- Nanolasers[J]. *Advanced Optical Materials*: 2019, 7: 1900080.
- [66] Liao Q, Jin X, Fu H. Tunable Halide Perovskites for Miniaturized Solid-State Laser Applications[J]. *Advanced Optical Materials*: 2019, 7: 1900099.
- [67] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*: 2014, 8: 489-494.
- [68] Chen S, Zhang X, Zhao J, et al. Atomic scale insights into structure instability and decomposition pathway of methylammonium lead iodide perovskite[J]. *Nature Communications*: 2018, 9: 4807.
- [69] Wang K, Xing G, Song Q, et al. Micro- and Nanostructured Lead Halide Perovskites: From Materials to Integrations and Devices[J]. *Advanced Materials*: 2021, 33: 2000306.
- [70] Li K H, Liu X, Wang Q, et al. Ultralow-threshold electrically injected AlGaIn nanowire ultraviolet lasers on Si operating at low temperature[J]. *Nature Nanotechnology*: 2015, 10: 140-144.
- [71] Cun-Zheng N. Semiconductor nanolasers and the size-energy-efficiency challenge: a review[J]. *Advanced Photonics*: 2019, 1: 1-10.
- [72] Bergman D J, Stockman M I. Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems[J]. *Physical Review Letters*: 2003, 90: 027402.
- [73] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*: 2003, 424: 824-830.
- [74] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I. Plasmonics beyond the diffraction limit[J]. *Nature Photonics*: 2010, 4: 83-91.
- [75] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics[J]. *Nature Photonics*: 2012, 6: 737-748.
- [76] Berini P, De Leon I. Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers[J]. *Nature Photonics*: 2012, 6: 16-24.
- [77] Oulton R F. Surface plasmon lasers: sources of nanoscopic light[J]. *Materials Today*: 2012, 15: 26-34.
- [78] Ma R-M, Oulton R F, Sorger V J, et al. Plasmon lasers: coherent light source at molecular scales[J]. *Laser & Photonics Reviews*: 2013, 7: 1-21.
- [79] Gwo S, Shih C-K. Semiconductor plasmonic nanolasers: current status and perspectives[J]. *Reports on Progress in Physics*: 2016, 79: 086501.
- [80] Yu H, Ren K, Wu Q, et al. Organic-inorganic perovskite plasmonic nanowire lasers with a low threshold and a good thermal stability[J]. *Nanoscale*: 2016, 8: 19536-19540.
- [81] Wu Z, Chen J, Mi Y, et al. All-Inorganic CsPbBr₃ Nanowire Based Plasmonic Lasers[J]. *Advanced Optical Materials*: 2018, 6: 1800674.
- [82] Ren K, Wang J, Chen S, et al. Realization of Perovskite-Nanowire-Based Plasmonic Lasers Capable of Mode Modulation[J]. *Laser & Photonics Reviews*: 2019, 13: 1800306.
- [83] Wang J, Jia X, Wang Z, et al. Ultrafast plasmonic lasing from a metal/semiconductor

- p>interface[J].
- Nanoscale*
- : 2020, 12: 16403-16408.
- [84] Liang Y, Li C, Huang Y-Z, et al. Plasmonic Nanolasers in On-Chip Light Sources: Prospects and Challenges[J]. *ACS Nano*: 2020, 14: 14375-14390.
- [85] Imamoglu A, Ram R J, Pau S, et al. Nonequilibrium condensates and lasers without inversion: Exciton-polariton lasers[J]. *Physical Review A*: 1996, 53: 4250-4253.
- [86] Keeling J, Berloff N G. Exciton-polariton condensation[J]. *Contemporary Physics*: 2011, 52: 131-151.
- [87] Deng H, Haug H, Yamamoto Y. Exciton-polariton Bose-Einstein condensation[J]. *Reviews of Modern Physics*: 2010, 82: 1489-1537.
- [88] Wertz E, Ferrier L, Solnyshkov D D, et al. Spontaneous formation and optical manipulation of extended polariton condensates[J]. *Nature Physics*: 2010, 6: 860-864.
- [89] Wertz E, Amo A, Solnyshkov D D, et al. Propagation and Amplification Dynamics of 1D Polariton Condensates[J]. *Physical Review Letters*: 2012, 109: 216404.
- [90] Gao T, Eldridge P S, Liew T C H, et al. Polariton condensate transistor switch[J]. *Physical Review B*: 2012, 85: 235102.
- [91] Xie W, Dong H, Zhang S, et al. Room-Temperature Polariton Parametric Scattering Driven by a One-Dimensional Polariton Condensate[J]. *Physical Review Letters*: 2012, 108: 166401.
- [92] Deng H, Weihs G, Santori C, et al. Condensation of Semiconductor Microcavity Exciton Polaritons[J]. *Science*: 2002, 298: 199.
- [93] Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, et al. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons[J]. *Nature*: 2006, 443: 409-414.
- [94] Sanvitto D, Kéna-Cohen S. The road towards polaritonic devices[J]. *Nature Materials*: 2016, 15: 1061-1073.
- [95] Su R, Ghosh S, Wang J, et al. Observation of exciton polariton condensation in a perovskite lattice at room temperature[J]. *Nature Physics*: 2020, 16: 301-306.
- [96] Zhang S, Shang Q, Du W, et al. Strong Exciton-Photon Coupling in Hybrid Inorganic-Organic Perovskite Micro/Nanowires[J]. *Advanced Optical Materials*: 2018, 6: 1701032.
- [97] Shang Q, Zhang S, Liu Z, et al. Surface Plasmon Enhanced Strong Exciton-Photon Coupling in Hybrid Inorganic-Organic Perovskite Nanowires[J]. *Nano Letters*: 2018, 18: 3335-3343.
- [98] 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: 2051-2059.
- [99] Shang Q, Li M, Zhao L, et al. Role of the Exciton-Polariton in a Continuous-Wave Optically Pumped CsPbBr₃ Perovskite Laser[J]. *Nano Letters*: 2020, 20: 6636-6643.
- [100] Shang Q, Li C, Zhang S, et al. Enhanced Optical Absorption and Slowed Light of Reduced-Dimensional CsPbBr₃ Nanowire Crystal by Exciton-Polariton[J]. *Nano Letters*: 2020, 20: 1023-1032.

- [101] Su R, Wang J, Zhao J, et al. Room temperature long-range coherent exciton polariton condensate flow in lead halide perovskites[J]. *Science Advances*: 2018, 4: eaau0244.
- [102] Evans T J S, Schlaus A, Fu Y, et al. Continuous-Wave Lasing in Cesium Lead Bromide Perovskite Nanowires[J]. *Advanced Optical Materials*: 2018, 6: 1700982.
- [103] Byrnes T, Kim N Y, Yamamoto Y. Exciton-polariton condensates[J]. *Nature Physics*: 2014, 10: 803-813.
- [104] Utama M I B, Belarre F J, Magen C, et al. Incommensurate van der Waals Epitaxy of Nanowire Arrays: A Case Study with ZnO on Muscovite Mica Substrates[J]. *Nano Letters*: 2012, 12: 2146-2152.
- [105] Utama M I B, Peng Z, Chen R, et al. Vertically Aligned Cadmium Chalcogenide Nanowire Arrays on Muscovite Mica: A Demonstration of Epitaxial Growth Strategy[J]. *Nano Letters*: 2011, 11: 3051-3057.
- [106] Cheng R, Wen Y, Yin L, et al. Ultrathin Single-Crystalline CdTe Nanosheets Realized via Van der Waals Epitaxy[J]. *Advanced Materials*: 2017, 29: 1703122.
- [107] Ji Q, Zhang Y, Gao T, et al. Epitaxial Monolayer MoS₂ on Mica with Novel Photoluminescence[J]. *Nano Letters*: 2013, 13: 3870-3877.
- [108] Trivedi T, Roy A, Movva H C P, et al. Versatile Large-Area Custom-Feature van der Waals Epitaxy of Topological Insulators[J]. *ACS Nano*: 2017, 11: 7457-7467.
- [109] Jiang J, Bitla Y, Huang C-W, et al. Flexible ferroelectric element based on van der Waals heteroepitaxy[J]. *Science Advances*: 2017, 3: e1700121.
- [110] Wang Y, Sun X, Shivanna R, et al. Photon Transport in One-Dimensional Incommensurately Epitaxial CsPbX₃ Arrays[J]. *Nano Letters*: 2016, 16: 7974-7981.
- [111] Radoslovich E. The structure of muscovite, KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂[J]. *Acta Crystallographica*: 1960, 13: 919-932.
- [112] Giese R F. Hydroxyl Orientation in Muscovite as Indicated by Electrostatic Energy Calculations[J]. *Science*: 1971, 172: 263.
- [113] Kuwahara Y. Comparison of the surface structure of the tetrahedral sheets of muscovite and phlogopite by AFM[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*: 2001, 28: 1-8.
- [114] Kasukabe Y, Osaka T. Onset of graphoepitaxy at a monatomic step[J]. *Thin Solid Films*: 1987, 146: 175-181.
- [115] Wang L, Xu X, Zhang L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper[J]. *Nature*: 2019, 570: 91-95.
- [116] Tsivion D, Schwartzman M, Popovitz-Biro R, et al. Guided Growth of Millimeter-Long Horizontal Nanowires with Controlled Orientations[J]. *Science*: 2011, 333: 1003.
- [117] Pyles H, Zhang S, De Yoreo J J, et al. Controlling protein assembly on inorganic crystals through designed protein interfaces[J]. *Nature*: 2019, 571: 251-256.
- [118] Kankate L, Balzer F, Niehus H, et al. From clusters to fibers: Parameters for discontinuous para-hexaphenylene thin film growth[J]. *The Journal of Chemical Physics*: 2008, 128:

084709.

- [119] 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: 6238-6245.
- [120] Liu Z, You L, Faraji N, et al. Single-Crystal Hybrid Perovskite Platelets on Graphene: A Mixed-Dimensional Van Der Waals Heterostructure with Strong Interface Coupling[J]. *Advanced Functional Materials*: 2020, 30: 1909672.
- [121] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, et al. Termination Dependence of Tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Surfaces for Perovskite Solar Cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*: 2014, 5: 2903-2909.
- [122] Oksenberg E, Merdasa A, Houben L, et al. Large lattice distortions and size-dependent bandgap modulation in epitaxial halide perovskite nanowires[J]. *Nature Communications*: 2020, 11: 489.
- [123] Motti S G, Meggiolaro D, Barker A J, et al. Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*: 2019, 13: 532-539.
- [124] Tian Y, Peter M, Unger E, et al. Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*: 2015, 17: 24978-24987.
- [125] Fang H-H, Adjokatse S, Wei H, et al. Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases[J]. *Science Advances*: 2016, 2: e1600534.
- [126] Wang J, Gudiksen M S, Duan X, et al. Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires[J]. *Science*: 2001, 293: 1455.
- [127] Vouilloz F, Oberli D Y, Dupertuis M A, et al. Polarization Anisotropy and Valence Band Mixing in Semiconductor Quantum Wires[J]. *Physical Review Letters*: 1997, 78: 1580-1583.
- [128] Täuber D, Dobrovolsky A, Camacho R, et al. Exploring the Electronic Band Structure of Organometal Halide Perovskite via Photoluminescence Anisotropy of Individual Nanocrystals[J]. *Nano Letters*: 2016, 16: 5087-5094.
- [129] Jurow M J, Lampe T, Penzo E, et al. Tunable Anisotropic Photon Emission from Self-Organized CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals[J]. *Nano Letters*: 2017, 17: 4534-4540.
- [130] Hutter E M, Gélvez-Rueda M C, Osherov A, et al. Direct-indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite[J]. *Nature Materials*: 2017, 16: 115-120.
- [131] Shi J, Zhang H, Li Y, et al. Identification of high-temperature exciton states and their phase-dependent trapping behaviour in lead halide perovskites[J]. *Energy & Environmental Science*: 2018, 11: 1460-1469.
- [132] Chen Q, Wu J, Ou X, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators[J]. *Nature*: 2018, 561: 88-93.
- [133] Zhang C, Duan J, Qin F, et al. CsPbBr_3 interconnected microwire structure:

- temperature-related photoluminescence properties and its lasing action[J]. *Journal of Materials Chemistry C*: 2019, 7: 10454-10459.
- [134] Sun M, Wang J, Li Q, et al. Two photon pumped nanowire laser based on all inorganic perovskite with high exciton binding energy grown by physical vapor deposition[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*: 2021, 54: 275103.
- [135] Wei K, Xu Z, Chen R, et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots[J]. *Opt. Lett.*: 2016, 41: 3821-3824.
- [136] Jin H, Im J, Freeman A J. Topological insulator phase in halide perovskite structures[J]. *Physical Review B*: 2012, 86: 121102.
- [137] Wright A D, Verdi C, Milot R L, et al. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*: 2016, 7: 11755.
- [138] Liu Z, Shang Q, Li C, et al. Temperature-dependent photoluminescence and lasing properties of CsPbBr₃ nanowires[J]. *Applied Physics Letters*: 2019, 114: 101902.
- [139] Saran R, Heuer-Jungemann A, Kanaras A G, et al. Giant Bandgap Renormalization and Exciton-Phonon Scattering in Perovskite Nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*: 2017, 5: 1700231.
- [140] Sebastian M, Peters J A, Stoumpos C C, et al. Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbBr₃ and CsPbCl₃[J]. *Physical Review B*: 2015, 92: 235210.
- [141] Makino T, Chia C H, Tuan N T, et al. Exciton spectra of ZnO epitaxial layers on lattice-matched substrates grown with laser-molecular-beam epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*: 2000, 76: 3549-3551.
- [142] Viswanath A K, Lee J I, Kim D, et al. Exciton-phonon interactions, exciton binding energy, and their importance in the realization of room-temperature semiconductor lasers based on GaN[J]. *Physical Review B*: 1998, 58: 16333-16339.
- [143] Fu J, Xu Q, Han G, et al. Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites[J]. *Nature Communications*: 2017, 8: 1300.
- [144] Zhao L, Gao Y, Su M, et al. Vapor-Phase Incommensurate Heteroepitaxy of Oriented Single-Crystal CsPbBr₃ on GaN: Toward Integrated Optoelectronic Applications[J]. *ACS Nano*: 2019, 13: 10085-10094.
- [145] Bakulin A A, Rao A, Pavelyev V G, et al. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors[J]. *Science*: 2012, 335: 1340.
- [146] 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: 1584-1589.
- [147] La-o-vorakiat C, Salim T, Kadro J, et al. Elucidating the role of disorder and free-carrier recombination kinetics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite films[J]. *Nature Communications*: 2015, 6: 7903.

- [148] Yang Y, Ostrowski D P, France R M, et al. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites[J]. *Nature Photonics*: 2016, 10: 53-59.
- [149] Yang J, Wen X, Xia H, et al. Acoustic-optical phonon up-conversion and hot-phonon bottleneck in lead-halide perovskites[J]. *Nature Communications*: 2017, 8: 14120.
- [150] Zhong Y, Liao K, Du W, et al. Large-Scale Thin CsPbBr₃ Single-Crystal Film Grown on Sapphire via Chemical Vapor Deposition: Toward Laser Array Application[J]. *ACS Nano*: 2020, 14: 15605-15615.
- [151] Wang H, Zhang X, Wu Q, et al. Trifluoroacetate induced small-grained CsPbBr₃ perovskite films result in efficient and stable light-emitting devices[J]. *Nature Communications*: 2019, 10: 665.
- [152] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*: 2015, 6: 8056.
- [153] Wang X, Chen H, Zhou H, et al. Room-temperature high-performance CsPbBr₃ perovskite tetrahedral microlasers[J]. *Nanoscale*: 2019, 11: 2393-2400.
- [154] Tang B, Dong H, Sun L, et al. Single-Mode Lasers Based on Cesium Lead Halide Perovskite Submicron Spheres[J]. *ACS Nano*: 2017, 11: 10681-10688.
- [155] Liu Z, Yang J, Du J, et al. Robust Subwavelength Single-Mode Perovskite Nanocuboid Laser[J]. *ACS Nano*: 2018, 12: 5923-5931.
- [156] Schlaus A P, Spencer M S, Miyata K, et al. How lasing happens in CsPbBr₃ perovskite nanowires[J]. *Nature Communications*: 2019, 10: 265.
- [157] He M, Jiang Y, Liu Q, et al. Revealing Excitonic and Electron-Hole Plasma States in Stimulated Emission of Single CsPbBr₃ Nanowires at Room Temperature[J]. *Physical Review Applied*: 2020, 13: 044072.
- [158] Fu Y, Zhu H, Stoumpos C C, et al. Broad Wavelength Tunable Robust Lasing from Single-Crystal Nanowires of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I)[J]. *ACS Nano*: 2016, 10: 7963-7972.
- [159] 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: 3703-3710.
- [160] 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: 1700023.
- [161] 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*: 2017, 11: 1189-1195.
- [162] Li Y, Guan S, Liu Y, et al. Lasing properties of cesium lead halide perovskite nanowires fabricated by one-drop self-assembly and ion-exchange methods[J]. *Opt. Express*: 2018, 26:

33856-33864.

- [163] Pushkarev A P, Korolev V I, Markina D I, et al. A Few-Minute Synthesis of CsPbBr₃ Nanolasers with a High Quality Factor by Spraying at Ambient Conditions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces: 2019, 11: 1040-1048.
- [164] Xu G, Li Y, Yan J, et al. In-plane self-assembly and lasing performance of cesium lead halide perovskite nanowires[J]. Materials Research Letters: 2019, 7: 203-209.
- [165] Koryakina I G, Naumochkin M, Markina D I, et al. Single-Step Microfluidic Synthesis of Halide Perovskite Nanolasers in Suspension[J]. Chemistry of Materials: 2021.
- [166] Zhang Q, Li G, Liu X, et al. A room temperature low-threshold ultraviolet plasmonic nanolaser[J]. Nature Communications: 2014, 5: 4953.
- [167] Zhang Q, Ha S T, Liu X, et al. Room-Temperature Near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nanolasers[J]. Nano Letters: 2014, 14: 5995-6001.
- [168] Du W, Zhang S, Wu Z, et al. Unveiling lasing mechanism in CsPbBr₃ microsphere cavities[J]. Nanoscale: 2019, 11: 3145-3153.
- [169] Weng G, Tian J, Chen S, et al. Giant reduction of the random lasing threshold in CH₃NH₃PbBr₃ perovskite thin films by using a patterned sapphire substrate[J]. Nanoscale: 2019, 11: 10636-10645.
- [170] Weng G, Tian J, Chen S, et al. Electron-Hole Plasma Lasing Dynamics in CsPbCl_mBr_{3-m} Microplate Lasers[J]. ACS Photonics: 2021, 8: 787-797.
- [171] Kunugita H, Kiyota Y, Udagawa Y, et al. Exciton-exciton scattering in perovskite CH₃NH₃PbBr₃ single crystal[J]. Japanese Journal of Applied Physics: 2016, 55: 060304.
- [172] Chen J, Zhang Q, Shi J, et al. Room temperature continuous-wave excited biexciton emission in perovskite nanoplatelets via plasmonic nonlinear fano resonance[J]. Communications Physics: 2019, 2: 80.
- [173] Liu X, Zhang Q, Xiong Q, et al. Tailoring the Lasing Modes in Semiconductor Nanowire Cavities Using Intrinsic Self-Absorption[J]. Nano Letters: 2013, 13: 1080-1085.
- [174] Petritz R L, Scanlon W W. Mobility of Electrons and Holes in the Polar Crystal, PbS[J]. Physical Review: 1955, 97: 1620-1626.

致 谢

光阴似箭，在国家纳米科学中心的培养阶段悄然临近尾声。三年之前，刚刚踏入中关村北一条 11 号的我满心期待未来的学习和生活，如今即将离开这片知识海洋，难以讲出再见。论文完成在即，借此机会，我想对求学路上给我动力的各位道声感谢。

首先要郑重感谢我的导师——刘新风研究员对我科研工作的悉心指导。在日常相处之中，老师所表现出的对科学的执着追求，对治学的踏实严谨，对生活的乐观豁达，无时无刻都在影响着我。无论是选题报告的挑选，实验内容的完善，还是学术论文的斟酌，个人工作的整理，老师总能第一时间无限热情地给予我有价值的意见，启发我寻求解决之道。在此谨向我的恩师表示由衷的感激！

感谢北京大学张青老师在我科研生涯中提供的指导与帮助。本科期间老师将我引入学术大门，硕士期间非常有幸能够继续与老师进行合作，一直以来的谆谆教诲我将铭记于心！

感谢王琛老师、刘前老师、江潮老师、黄永箴老师等任课教师在集中教学阶段精心准备的课程，为我充分展示了纳米科学与技术领域的前沿进展，让我领略到微纳尺度下材料独特性质所具有的魅力。

感谢潘海莲老师、娄晓军老师、陈翔老师、赵京老师、汤琳玮老师对纳米学院 2018 级所有研究生同学的关怀与照顾。

感谢赵悦老师、杜文娜老师、史建伟老师、尚秋宇师兄、赵丽云师姐、凡华师兄对我毕业课题的实验指导和对相关论文的修改意见。感谢刘新风老师课题组和张青老师课题组全体成员的热心帮助和关照。

感谢纳米学院 2018 级的研究生同仁，特别是纳米学院学生会的全体成员。作为国科大纳米学院的首届学生，我们一起吹过雁栖湖畔的风，赏过九谷口边的月，许下心愿成为未来纳米领域的拓进者并为之共同奋斗。

最后要感谢我的家人和朋友，我能够乐观面对一路走来挫折与失败，离不开他们在我的身后对我持续不断的鼓励与支持。今后我将继续坚定信心，向更高的山峰砥砺前行！

2021 年 6 月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2014 年 9 月——2018 年 7 月, 在北京大学工学院获得学士学位。

2018 年 9 月——2021 年 7 月, 在中国科学院大学纳米科学与技术学院(培养单位: 国家纳米科学中心) 攻读硕士学位。

攻读学位期间发表的学术论文:

- [1] **Li C**, Zhao L, Fan H, et al. Graphoepitaxy of Large Scale, Highly Ordered CsPbBr₃ Nanowire Array on Muscovite Mica (001) Driven by Surface Reconstructed Grooves[J]. Advanced Optical Materials: 2020, 8: 2000743.
- [2] **Li C**, Liu Z, Chen J, et al. Semiconductor Nanowire Plasmonic Lasers[J]. Nanophotonics: 2019, 12: 2091-2110.
- [3] **Li C**, Liu Z, Shang Q, et al. Surface - Plasmon - Assisted Metal Halide Perovskite Small Lasers [J]. Advanced Optical Materials: 2019, 7: 1900279.
- [4] Liang Y[#], **Li C[#]**, Huang Y, et al. Plasmonic Nanolasers in On-Chip Light Sources: Prospects and Challenges[J]. ACS Nano: 2020, 14: 14375-14390.
- [5] Li Q[#], **Li C[#]**, Shang Q, et al. Lasing from reduced dimensional perovskite microplatelets: Fabry-Pérot or whispering-gallery-mode?[J] The Journal of Chemical Physics: 2019, 151: 211101.
- [6] Li M[#], Shang Q[#], **Li C[#]**, et al. High Optical Gain of Solution-Processed Mixed-Cation CsPbBr₃ Thin Films towards Enhanced Amplified Spontaneous Emission[J]. Advanced Functional Materials: 2021, 31: 2102210.
- [7] Shang Q, **Li C**, Zhang S, et al. Enhanced Optical Absorption and Slowed Light of Reduced-Dimensional CsPbBr₃ Nanowire Crystal by Exciton Polariton[J]. Nano Letters: 2020, 2: 1023-1032.
- [8] Song J, **Li C**, Shang Q, et al. Millimeter-scale growth of highly ordered CsPbBr₃ single-crystalline microplatelets on SiO₂/Si substrate by chemical vapor deposition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics: 2021. DOI: 10.1088/1361-6463/ac0463.
- [9] Liu Z, **Li C**, Shang Q, et al. Research Progress of Low-Dimensional Metal Halide Perovskites for Lasing Applications[J]. Chinese Physics B: 2018, 27: 114209.
- [10] Liu Z, Shang Q, **Li C**, et al. Temperature-Dependent Photoluminescence and Lasing Properties of CsPbBr₃ Nanowires[J]. Applied Physics Letters: 2019, 10: 101902.
- [11] Gao Y, Zhao L, Shang Q, **Li C**, et al. Photoluminescence properties of ultrathin CsPbCl₃ nanowires on mica substrate[J]. Journal of Semiconductors: 2019, 40: 052201.
- [12] Sui X, Gao X, Wu X, **Li C**, et al. Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons Driving Self-Trapped State Emission in Colloidal CdSe Nanoplatelet Superlattices[J]. Nano Letters:

2021, 21: 4137-4144.

- [13] Zhao L, Shang Q, Li M, Liang Y, Li C, et al. Strong Exciton-Photon Interaction and Lasing of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Semiconductors[J]. Nano Research: 2021, 14: 1937-1954.