

低维金属卤化物钙钛矿：一种微腔激光材料

霍成学, 王子明, 李晓明, 曾海波

南京理工大学材料科学与工程学院工信部新型显示材料与器件重点实验室, 江苏 南京 210094

摘要 金属卤化物钙钛矿具有优异的光电性能,在太阳能电池、光电探测等领域有着广泛的应用。该材料还具有优越的发光性能,通过调节卤素原子的种类与比例,可以实现可见光范围内的全波段发光;此外,其半峰全宽很窄,故在显示等领域也具有广阔的应用前景。这些特点使金属卤化物钙钛矿非常适于作激光增益介质,加上其低维材料本身就可以作为光学谐振腔,因此低维金属卤化物钙钛矿实现激光输出成为可能。相关的研究已经取得了重要的进展。

关键词 材料; 金属卤化物钙钛矿; 纳米线; 纳米片; 激光

中图分类号 O472+.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703008

Low-Dimensional Metal Halide Perovskites: a Kind of Microcavity Laser Materials

Huo Chengxue, Wang Ziming, Li Xiaoming, Zeng Haibo

MIIT Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

Abstract Metal halide perovskites possess excellent photoelectrical properties and have extensive applications in the fields like solar cells and photoelectric detection. They also show wonderful emission properties and full band emission in the visible range can be realized by adjusting the type and ratio of halide atoms. In addition, the full width at half maximum of the emission light is narrow, which makes this kind of materials widely used in the fields like display. These properties make metal halide perovskites very suitable as laser gain materials. Moreover, the low-dimensional metal halide perovskites themselves can be used as a natural optical cavity, which makes lasing possible. Much significant progress has been made on the related research.

Key words materials; metal halide perovskites; nanowires; nanoplatelets; laser

OCIS codes 160.3380; 250.5960; 350.3390

1 引 言

钙钛矿是一种存在于自然界中的材料,对其结构的研究可以追溯到 19 世纪^[1-5]。钙钛矿材料的结构为 ABX_3 ,其中 $[BX_6]^{4-}$ 构成了一个八面体,位于由四个 A^+ 离子构成的立方体的中心。传统的钙钛矿材料中的 X 元素是氧,因此钙钛矿往往是一种陶瓷材料。 ABX_3 结构中 A、B、X 三个位置的集团可以有很多种选择,故钙钛矿结构是一个非常庞大的群体,不同材料的性能差异很大,对不同种类钙钛矿材料的探究从未停止过^[6-7]。不同于传统的钙钛矿材料,一种新型的基于有机-无机杂化研制的铅卤素钙钛矿材料,凭借其独特的光学性能,在太阳能电池领域展现出了极大的应用潜力, Lee 等^[8-11]报道了这一领域的研究进展。随着研究

收稿日期: 2017-01-06; **收到修改稿日期:** 2017-02-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB931702)、国家自然科学基金(51572128, 21403109)、国家重点研究发展计划(2016YFB0401701)、中央高校基本科研基金(30915012205, 30916015106)、江苏高校优势学科建设工程

作者简介: 霍成学(1990—),男,博士研究生,主要从事二维材料光电性能方面的研究。E-mail: huochengxue@njjust.edu.cn

导师简介: 曾海波(1977—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事新型纳米光电材料与器件方面的研究。

E-mail: zeng.haibo@njjust.edu.cn(通信联系人)

的深入,学者们发现这种卤素钙钛矿材料不仅具有极强的光吸收能力^[8]和超长的载流子寿命^[12],而且还具有可见光范围内带隙可调、发光峰极窄等特性^[13]。这使其在照明、显示、激光等发光领域中也拥有着极其重要的应用^[14-19]。

对于发光特性来说,尺寸与形态十分重要。由于卤素钙钛矿具有较长的载流子寿命,而发光是一个激子辐射复合的过程,因此,想要提高钙钛矿材料的发光效率,在尺寸与形态上进行调控是非常有效的一种手段。对于发光显示来说,量子点显示方兴未艾,以硫化镉、硒化镉材料为主的量子点^[20-23]正逐步从实验室研究向商业化迈进。对于新型钙钛矿材料,量子点合成、制备及相关显示器件的研发同样吸引了很多研究者。这种新型钙钛矿材料具有超窄的发光峰,在激光发射方面具有很大的应用潜力。然而,对于激光的发射,光学谐振腔是不可缺少的,这就需要调控钙钛矿材料的形貌,制备出一维的纳米线或者二维的纳米片^[24-30],从而使这种新型钙钛矿材料成为一种有效的激光发射材料。事实上,相关的工作已经取得了较大的进展,Eaton等^[31]报道了基于钙钛矿纳米线的激光发射,Zhang等^[32]对二维钙钛矿作为激光发射材料的研究也取得了重要的进展。

近年来关于新型钙钛矿材料的研究热度不减,这一领域的相关文章极其丰富,这里仅仅针对低维钙钛矿材料在激光领域应用方面的相关工作进行简要的总结,希望对相关领域的发展有所帮助。

2 金属卤化物钙钛矿的结构

近年来,被广泛关注的新型卤素钙钛矿材料是一种具有钙钛矿结构的离子化合物。如图 1(a)所示,钙钛矿具有 ABX_3 结构,其中 A 位集团可以是单个离子,如 Cs^+ 离子等碱金属阳离子,也可以是有机集团,如 $CH_3NH_3^+$ 等;B 位元素通常是二价阳离子,如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等,鉴于铅的毒性,研究人员目前的关注重点之一是制备出具有同等性能的无铅钙钛矿材料^[33-35];不同于传统的钙钛矿材料(X 位元素通常是 O),这种新型钙钛矿材料的 X 位元素为卤素,如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ,而且通过调节 X 位卤素的种类与比例,这种材料可以轻松实现可见光全光谱范围内的发光调控^[36],如图 1(b)、(c)所示。在钙钛矿结构中,B 位元素与 X 位元素形成一个八面体结构 $[BX_6]^{4-}$,该八面体结构对钙钛矿材料的物理性能有着非常重要的影响。例如,金属卤化物钙钛矿的价带顶就是由 X 位元素的 s 轨道和 B 位元素的 p 轨道共同决定的;同时,B 位元素的 p 轨道还决定了材料的导带底,而 A 位元素对电子跃迁并没有直接的影响^[37]。

然而,要想形成稳定的钙钛矿结构,A、B、X 集团的半径需要满足容忍因子 t 接近于 1,容忍因子^[38]表达式为

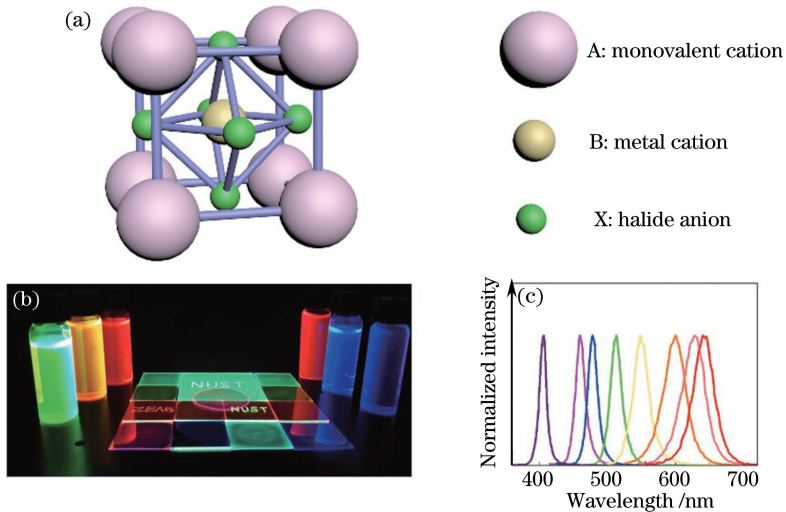


图 1 金属卤化物钙钛矿的结构及发光特性。(a)金属卤化物钙钛矿的结构;(b)全无机钙钛矿量子点溶液和薄膜在 365 nm 紫外灯照射下的光学照片^[17]; (c)不同组分全无机钙钛矿量子点的荧光光谱^[17]

Fig. 1 Structures and fluorescent properties of metal halide perovskites. (a) Structures of metal halide perovskites; (b) optical image of solution and film of all-inorganic perovskite quantum dots under 365 nm ultraviolet lamp irradiation^[17]; (c) photoluminescent spectra of all-inorganic perovskite quantum dots with different compositions^[17]

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

式中 R_A, R_B, R_X 分别为 A、B、X 三种集团的离子半径。鉴于钙钛矿结构的特点, $[BX_6]^{4-}$ 八面体会在 A 构成的结构中转动^[39], 这就使得构成元素相同的钙钛矿材料具有不同的晶体结构, 如立方、四方、单斜等^[30]。这种结构上的差异使得研究人员可以通过调节不同的反应条件来制备出不同维度、尺寸的钙钛矿纳米结构。

根据 A 位集团的不同, 可以将这种钙钛矿材料分为有机-无机杂化钙钛矿与全无机钙钛矿两类。对于有机-无机杂化钙钛矿来说, A 位集团是有机分子, 当有机集团较长时, 可以有效地将八面体 $[BX_6]^{4-}$ 隔绝, 从而使载流子只能在八面体构成的单层平面中流动, 从而被长链隔绝的有机-无机杂化钙钛矿表现出二维材料的特征^[40]。而对于全无机钙钛矿来说, A 位原子通常是碱金属元素, 如 Cs 等, 考虑到容忍因子, Cs^+ 在第 I 主族元素中的半径匹配程度最高; 但是也可以掺杂其他元素例如 Rb^+ 等^[41], 以提高钙钛矿材料的稳定性。实际上, 元素掺杂也是钙钛矿领域近期研究的一个热点^[41-42]。考虑到在传统半导体领域中, 掺杂对提高半导体材料的各种性能具有重要意义, 在钙钛矿研究中, 掺杂也将会引起不同的变化。相比于有机-无机杂化钙钛矿材料, 全无机钙钛矿具有更高的稳定性。提高钙钛矿的稳定性对钙钛矿材料走向实际应用具有至关重要的推动作用。

3 激光产生的机理与结构

激光技术是现代社会的一项重要技术, 已经应用于生活的各个方面^[43-44]。激光的实现原理早在 1917 年就已经被爱因斯坦提出, 然而直至 1960 年, 第一束激光才在实验室中产生^[45], 这是因为实现粒子数反转是一个较为复杂的过程。20 世纪初, 研究者对物质的基本认知还处于起步阶段, 随着量子力学的发展与半导体技术的进步, 激光逐渐从理论走向应用。

产生激光的关键要素^[46]包括增益介质、激光谐振腔和抽运源。增益介质最重要的作用是实现粒子数反转。当频率一定的光射入工作物质时, 受激辐射和受激吸收同时存在, 受激辐射使光子数增加, 受激吸收却使光子数减少。当物质处于热平衡态时, 粒子在各能级上的分布遵循玻尔兹曼统计分布律, 即处于较低能级 E_1 的粒子数大于处于较高能级 E_2 的粒子数。这样, 光穿过工作物质时, 光的能量只会减弱不会加强。要想使受激辐射占优势, 必须使处于高能级 E_2 的粒子数大于处于低能级 E_1 的粒子数。这种分布正好与平衡态时的粒子分布相反, 即称为粒子数反转分布, 简称为粒子数反转。只有实现了粒子数反转才有可能实现受激辐射, 发出激光。此外, 产生激光还需要光学谐振腔, 使得光束可以在谐振腔中不断反射, 不断增益, 最终可以形成同一频率、同一相位的稳定驻波。根据光反射路径的区别, 光学谐振腔通常分为法布里-珀罗谐振腔^[47-48]和回音壁谐振腔^[49-51]两种。如图 2 所示, 法布里-珀罗谐振腔内的光波是在两个平面之间往复反射, 而回音壁谐振腔内的光波则是在平面内反射。实现粒子数反转需要能量的供应, 根据能量供应方式的不同, 激光发射主要有电激励和光激励两种形式。电激励是指利用具有动能的电子去激发增益介质, 而光激励是用高能脉冲光源照射光学谐振腔内的介质。除了这两种主要的激励方式, 还可以用热激励、化学激励等方式来实现激光发射。实际应用的激光一般都是通过电激励的方式得到。

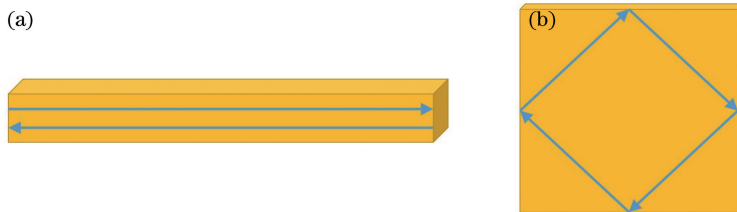


图 2 (a)法布里-珀罗谐振腔;(b)回音壁谐振腔

Fig. 2 (a) Fabry-Perot resonant cavity; (b) whispering gallery resonant cavity

随着纳米材料的发展, 学者们将传统的半导体激光技术与纳米材料相结合, 研究出了微纳激光器^[52-55]。微纳激光器以纳米材料为增益介质, 由于纳米材料具有规则的形状以及光滑的界面, 其本身也可以作为光学谐振腔, 从而能在抽运源的激励下实现激光的产生与发射。微纳激光器尺寸小, 可以方便地与微电子器件集

成在一起,以实现激光显示、激光医疗等应用^[56-57]。而金属卤素钙钛矿材料作为激光发射材料是非常合适的。

4 低维金属卤化物钙钛矿在激光领域中的应用

4.1 一维钙钛矿材料在激光领域中的应用

将纳米线作为激光器的研究始于 21 世纪初,Huang 等^[52]最先研究了氧化锌纳米线在深紫外激光发射方面的应用。然而,一系列的后续研究^[58-60]表明,尽管纳米线作为激光发射增益介质具有很多优势,但是较高的激光阈值限制了它的应用,因此需要探索新的增益材料。而金属卤化物钙钛矿材料的出现,使这个问题的解决出现了曙光。金属卤化物钙钛矿材料具有很长的载流子寿命(10~100 ns)以及很长的载流子扩散长度(微米量级),同时该材料还具有很高的荧光量子产率,说明其作为激光增益介质具有极大的潜质。

Zhu 等^[61]首先报道了基于有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米线的激光。他们首先通过低温溶液法制备了高质量单晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 纳米线,长度在 20 μm 左右,如图 3(a)所示,其中 SEM 为扫描电镜。纳米线的横截面并不是传统意义上的圆形,而是近似于矩形,矩形的宽度在几百纳米左右。平滑的端面以及高结晶质量的纳米线可被用作理想的法布里-珀罗谐振腔。室温下,在 402 nm 的脉冲激光照射下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线在 777 nm 附近有较宽的发光峰,半峰全宽(FWHM)为 44 nm,随着脉冲激光能量密度的提高,纳米线的发光逐渐从自发发射转变为受激发射,发光峰越来越尖锐,如图 3(b)所示。当脉冲激光能量密度为 $630 \times 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,激光峰占据了主导位置,峰的宽度只有 0.22 nm。品质因子 Q 定义为

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (2)$$

式中 λ 为峰值波长, $\Delta\lambda$ 为半峰全宽,计算出该激光的品质因子大约为 3600,比低温(4 K)下 GaAs-AlGaAs 核壳结构纳米线激光的高一个数量级^[62]。由此可见,相对于传统半导体,金属卤化物钙钛矿材料在激光发射方面具有极大的优势。对不同的纳米线进行测试,得到这种 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线的最小激光阈值只有

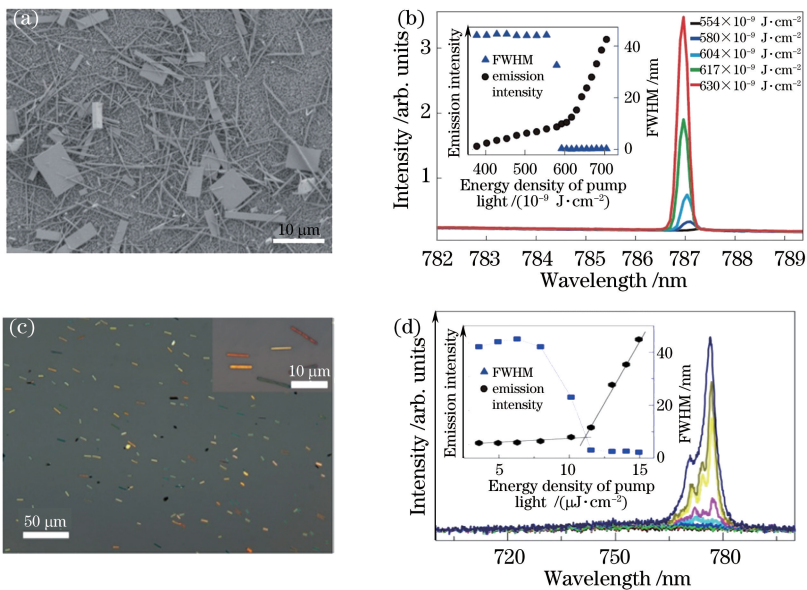


图 3 有机-无机杂化钙钛矿纳米线在激光领域中的应用。(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线的 SEM 照片;
(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线在激光阈值附近的激发光谱^[61];(c)气相法合成纳米线的光学显微镜照片;
(d)气相法合成的纳米线在激光阈值附近的激发光谱^[63]

Fig. 3 Applications of organic-inorganic hybrid perovskite nanowires in laser field. (a) SEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowires; (b) emission spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowires around lasing threshold^[61];

(c) optical microscope image of nanowires fabricated with vapor phase method;

(d) emission spectra of nanowires fabricated with vapor phase method around lasing threshold^[63]

$220 \times 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这比相同材料多晶薄膜的小两个数量级, 同时也比 III-V 族半导体纳米线的小两个数量级。

与此同时, Xing 等^[63]通过气相沉积的方法也制备出了有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿纳米线, 并研究了其室温下的激光。他们首先在 SiO_2 衬底上通过化学气相沉积的方法生长出 PbI_2 、 PbBr_2 等纳米线, 如图 3(c) 所示, 通过温度的调控, 实现了纳米线的择优生长。然后, 在管式炉中通入卤化铵, 通过进一步的气固反应, 将衬底上的 PbI_2 、 PbBr_2 等纳米线转化为相应的有机-无机杂化钙钛矿纳米线。通过这种方法制备得到的有机-无机杂化钙钛矿纳米线的长度在 $20 \mu\text{m}$ 左右, 其横截面同样是矩形, 宽度在数百纳米左右。这与 Zhu 等^[61]在室温下通过溶液法制备得到的纳米线的形态非常相似。同样, 他们也研究了在法布里-珀罗谐振模式中纳米线作为激光增益介质的特性。在 400 nm 的飞秒脉冲激光激发下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线在 777 nm 发出了激光, 如图 3(d) 所示, 品质因子约为 405, 激光阈值为 $11 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。通过调节卤素元素的种类与含量, 获得了不同波长下的激光, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 纳米线在 744 nm 处发光, 激光阈值为 $60 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线在 551 nm 处发光, 激光阈值为 $20 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。值得注意的是, 时间分辨的荧光测试结果表明, 三种纳米线的荧光寿命较薄膜的短, 这与纳米线的缺陷有密切关系。

考虑到有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的稳定性差, 尤其是光热稳定性, 对于抽运激光来说, 超快激光的能量输入会使这种材料的性能减弱。此外, 当温度升高到 $57 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 会发生从四方相到立方相的转变, 进而影响材料的激发性能。为了提高器件的稳定性, Fu 等^[64]将 CH_3NH_3^+ 替换为 $\text{CH}(\text{NH}_2)^+$, 用溶液法成功制备出 FAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米线, 并研究了其作为激光增益介质的性能。首先, 他们发现了两种制备 FAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米线的方法。由于 FA^+ 离子半径比较大, 通过前驱体直接液相反应无法直接得到钙钛矿结构的材料, 这种情况下六方相是较稳定的结构。在 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 5 min 然后退火, 成功实现了六方相到钙钛矿立方相结构的转变。此外, 在 FAI 溶液中加入少量的 MABr , 也可以成功制备出 FAPbI_3 纳米线。在 402 nm 的脉冲激光激发下, FAPbI_3 纳米线的激光阈值为 $6.2 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在约 824 nm 处出现半峰全宽只有 0.53 nm 的尖锐激光峰, 品质因子约为 1554。相对于 MAPbI_3 纳米线, FAPbI_3 纳米线的工作时长得到大幅度提高, 在 150 fs 、 250 kHz 的脉冲激光激发下, FAPbI_3 纳米线可以在常温下稳定工作 10^8 个周期。荧光寿命测试表明, 当脉冲激光强度从小于激光阈值增加到大于激光阈值时, FAPbI_3 纳米线的荧光寿命从约 800 ps 下降到不足 20 ps , 这与受激发射时激子快速复合的过程一致。因为每根纳米线的长度并不完全相同, 所以可以得到单模激光也可以得到多模激光, 而对于多模激光来说, 模间隔随着纳米线长度的减小而减小。 FAPbI_3 纳米线的激光阈值要比 MAPbI_3 纳米线的^[61]大很多, 这可能是因为热转化造成了结晶性降低、缺陷增多。

激光的研究, 催生了非线性光学这一学科, 而通过对非线性光学的研究, 很多新奇的物理现象被发现。随着对钙钛矿材料研究的深入, 相关的非线性光学特性也展现出来, 如 Wang 等^[65-66]研究了 CsPbBr_3 量子点的非线性光学效应。钙钛矿量子点是一种非常好的激光增益介质, Wang 等^[67]的研究清晰地展现了 CsPbBr_3 量子点作为激光材料的应用, 然而量子点的结构决定了量子点本身无法作为光学谐振腔, 因此本文对量子点没有深入介绍。Gu 等^[68]在研究 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线的光激励激光时, 发现其具有双光子吸收现象, 即用长波长的脉冲激光去辐照纳米线的时候, 纳米线会同时吸收两个长波长的光子, 而发出一个比入射光能量更高波长更短的光子。他们首先对通过低温溶液方法制备出的纳米线的线性光学性能进行了研究。在 400 nm 的飞秒脉冲激光照射下, 当能量密度达到 $3.14 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线发出了半峰全宽为 0.8 nm 的激光。将脉冲激光的波长调节至 800 nm 时, 出现了双光子吸收效应, 在 546 nm 处出现激光峰, 激光的品质因子为 682, 对应的激光阈值为 $674 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。虽然该激光阈值较单光子激发的高, 但与其他材料例如 CdS 和 CdSe 的双光子激发阈值基本上是一致的。纳米线结构通常作为法布里-珀罗谐振腔使用, 然而 Wang 等^[69]以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线用作回音壁谐振腔, 成功将激光的半峰全宽减小到了 0.1 nm 以下, 获得了品质因子超过 5000 的优质激光。

除了有机-无机杂化钙钛矿之外, 全无机钙钛矿也是研究的热点之一。Eaton 等^[31]通过液相低温溶液法成功制备出了 CsPbBr_3 及 CsPbCl_3 纳米线, 并将其作为激光增益介质, 如图 4 所示, 这也是全无机钙钛矿纳米线首次在激光领域应用的报道。虽然通过胶体合成的方法可以制备出直径很小的纳米线^[70], 但当纳米线

的直径很小时,其折射率会很接近石英衬底的折射率,这时光将无法被限制在纳米线中,因此无法产生激光。因此,对于激光应用来说,直径较粗的纳米线更加合适。通过低温溶液法制得的纳米线的长度为 $2\sim 40\ \mu\text{m}$,而宽度在 $0.2\sim 2.3\ \mu\text{m}$,是理想的激光增益介质。在脉冲激光激发下, CsPbBr_3 纳米线的激光阈值为 $5\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,最大品质因子大约为1009。时间分辨的荧光光谱测试结果表明,在受激发射情况下, CsPbBr_3 纳米线的辐射复合寿命小于 $30\ \text{ps}$,远小于正常情况下的辐射寿命,极小的复合寿命使得载流子被迅速耗尽而无法参与自发辐射,从而可以得到高品质因子的激光。不同于量子点发射过程中的双激子复合,作者将纳米线发生受激发射的原因归结为电子-空穴等离子体机制。在载流子浓度超过莫特密度的情况下,电子-空穴等离子体形成,从而受激发射成为可能,而电子-空穴等离子体的形成将使折射率降低,导致谐振模的蓝移。实验结果为电子-空穴等离子体机制的正确性提供了证据。相对于有机-无机杂化钙钛矿,全无机钙钛矿表现出了更好的稳定性,在脉冲激光的照射下, CsPbBr_3 纳米线可以正常发射激光 10^9 个周期,相当于1 h。

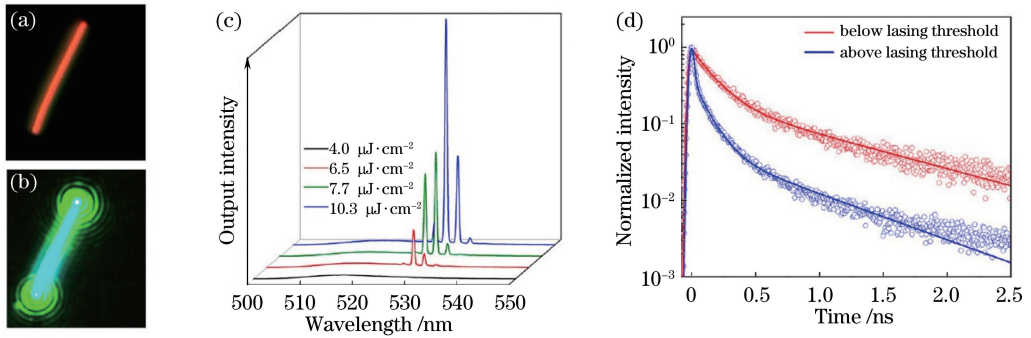


图4 全无机钙钛矿纳米线在激光领域中的应用^[31]。(a)激光阈值下单根 CsPbBr_3 纳米线的暗场照片;(b)激光阈值以上单根 CsPbBr_3 纳米线的暗场照片;(c)单根 CsPbBr_3 纳米线的激发光谱随抽运功率的变化;(d)激光阈值以下(红色)及以上(蓝色) CsPbBr_3 纳米线的时间分辨荧光光谱

Fig. 4 Applications of all-inorganic halide perovskite nanowires in laser field^[31]. (a) Dark-field photo of single CsPbBr_3 nanowire below lasing threshold; (b) dark-field photo of single CsPbBr_3 nanowire above lasing threshold; (c) power-dependent emission spectra of single CsPbBr_3 nanowire; (d) time-resolved fluorescent spectra of CsPbBr_3 nanowires below (red) and above (blue) lasing threshold

Fu等^[71]同样研究了全无机金属卤化物钙钛矿纳米线的激光发射性能。首先,他们通过低温溶液法制备出了纯的 CsPbX_3 ($X=\text{Br},\text{Cl}$)纳米线,然后又通过气相沉积的方法对纯的 CsPbX_3 ($X=\text{Br},\text{Cl}$)纳米线进行掺杂得到了Br/Cl不同比例的合金纳米线,从而实现了光谱连续可调的激光。在 $402\ \text{nm}$ 、 $250\ \text{kHz}$ 的脉冲激光下,测得 CsPbBr_3 纳米线的激光阈值为 $6.2\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,当脉冲激光强度增大到1.15倍激光阈值时, CsPbBr_3 纳米线在 $538\ \text{nm}$ 发出品质因子为2069的高质量激光;测得 CsPbCl_3 纳米线的激光阈值为 $6\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,与 CsPbBr_3 纳米线的非常接近,其激光峰位在 $424\ \text{nm}$ 处,品质因子高达1300。在氮气气氛下, CsPbBr_3 纳米线经过七亿多次脉冲循环(相当于8 h)后,其激光发射能力依然没有退化。而且在正常的空气环境下放置6个月后, CsPbBr_3 纳米线的形态依然没有变化。

Park等^[72]用气相沉积的方法制备出了 CsPbX_3 ($X=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$)纳米线,并研究了其作为激光发射材料的性能。用气相沉积方法得到的全无机金属卤化物钙钛矿纳米线比溶液法制得的具有更好的结晶质量。时间分辨的荧光光谱表明,三种纳米线的荧光寿命分别为 $1.1\ \text{ns}$ (CsPbCl_3), $7.2\ \text{ns}$ (CsPbBr_3), $3.7\ \text{ns}$ (CsPbI_3),长于由溶液法制得的钙钛矿纳米线的荧光寿命。因此,表现到受激发射上,激光阈值也会相应减小。三类纳米线的激光阈值和品质因子分别为: $7\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,1400(CsPbCl_3); $3\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,1300(CsPbBr_3); $6\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,1200(CsPbI_3),可以发现,高结晶性有利于减小激光阈值,这也为后续的研究提供了借鉴与帮助。

4.2 二维钙钛矿材料在激光领域中的应用

除纳米线外,二维纳米结构如纳米片、纳米盘等也可以作为激光增益材料。事实上,金属卤化物钙钛矿纳米片作为激光增益介质的研究甚至要早于纳米线的研究。然而,二者的形貌不同,光学谐振腔的模式也不相同。作为激光增益介质,纳米线通常要比同一材料的纳米片具有更优异的性能。

Zhang 等^[73]首先报道了基于有机-无机杂化钙钛矿纳米片的回音壁模式激光,通过化学气相沉积的方法在云母衬底上制备出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-a}\text{X}_a$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, a$ 为 X 的原子数分数) 纳米片。他们先通过气相沉积的方法在云母衬底上生长出卤化铅纳米片,然后通入有机物源,将衬底上的卤化铅纳米片转化为有机-无机杂化的钙钛矿纳米片。利用这种方法可以生长出厚度较小的纳米片。自然生长的纳米片呈现出规则的三角形或是六边形的形状,具有非常好的结晶性。纳米片的厚度在 $10\sim 300\text{ nm}$,其横向尺寸在几十微米左右。受激发射得到的光通过在该结构平面内的反射较易获得增益,这就是回音壁模式的光学共振腔。当波长为 400 nm 、强度为 $37\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的飞秒激光辐照纳米片时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米片发射出了尖锐的激光,其品质因子可以达到 1300。对于六边形的纳米片来说,激光在其中反射获取增益时的运动路线是不同的,这就形成了不同的驻波,反映出来就是多模激光。因此,金属卤化物钙钛矿纳米片是一种可产生高质量多模激光的有效增益介质。

不同于 Zhang 等^[73]的研究,Liao 等^[74]利用溶液法合成了方形的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米盘,如图 5 所示。其横向尺寸为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,而厚度基本是横向尺寸的 $0.1\sim 0.25$ 倍。用这种方法制备出来的方形纳米盘的发光性能比较好,绝对量子产率在 22% 左右,高于一些纳米颗粒的^[75]。当用波长为 400 nm 、能量密度超过 $3.6\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的飞秒激光照射单个纳米盘时,激发了品质因子高达 430 的激光。不同于六边形纳米片产生的多模激光,这种方形纳米盘产生的是单模激光,这与光在回音壁型谐振腔中的运动方式是紧密相关的。

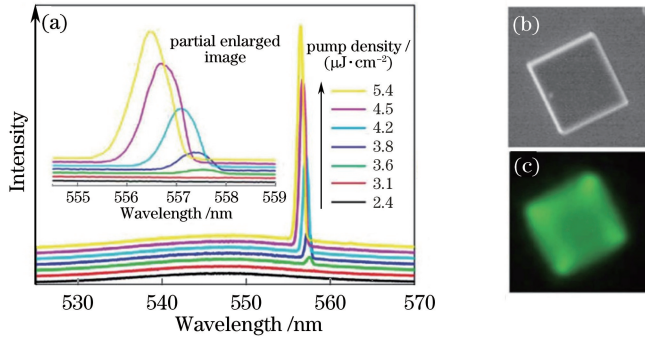


图 5 有机-无机杂化钙钛矿纳米片在激光领域中的应用^[74]。(a) 方形纳米片随抽运功率变化的荧光光谱; (b) 方形纳米片的 SEM 照片; (c) 方形纳米片的荧光成像

Fig. 5 Applications of organic-inorganic halide perovskite nanoplatelets in laser field^[74]. (a) Power-dependent fluorescent spectra of square nanoplatelets; (b) SEM photo of square nanoplatelets; (c) fluorescent image of square nanoplatelets

Liu 等^[76]同样通过气相沉积的方法制备出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米片,并研究了其激光特性。不同于 Zhang 等^[73]用云母作为衬底直接生长,他们首先用二维氮化硼在二氧化硅衬底上做了模板,这样通过气相沉积得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 六边形纳米片就在衬底上形成了阵列。由于模板可以控制,他们实际上实现了钙钛矿纳米片的可控生长,这一点在后续的研究中非常重要。当波长为 400 nm 、能量密度为 $11\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的脉冲激光照射到纳米片上时,纳米片发出了质量因子高达 1210 的回音壁模式激光。他们研究了不同尺寸下的激光性能,研究表明,通过调节纳米片尺寸,可以实现多模激光到单模激光的转变;此外,通过打破纳米片的对称性,也可以实现单模激光。

类似于金属卤化物钙钛矿纳米线可以实现双光子激发,有机-无机杂化钙钛矿纳米片同样具有双光子激发特性。Zhang 等^[77]通过简单的液相合成方法,利用表面活性剂对纳米材料择优生长的影响,同时制备出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线和纳米片。在波长为 900 nm 的飞秒脉冲激光照射下,两者都表现出了双光子吸收特性。长度为 $13.9\ \mu\text{m}$ 的纳米线的激光阈值为 $112\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,达到阈值后,纳米线在 552.9 nm 处发射出半峰全宽只有 0.9 nm 的激光,品质因子接近理论值 657。边长为 $6.5\ \mu\text{m}$ 的纳米片的激光阈值为 $62\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,达到阈值后,纳米线在 552.3 nm 处发射出半峰全宽只有 0.6 nm 的激光,品质因子约为 920,与理论值 2200 还有很大差别,这可能是形变损失引起的。事实表明,通过调控纳米线的长度或纳米片的边长,激光的模式数与波长均可以实现一定范围内的调节,这对于微纳激光器的发展具有重要的意义。

Yang 等^[78]同样研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米盘的双光子激发特性。除此之外,他们还对比了纳米盘上的

单光子激发行为。通过双光子扫描显微镜和时间分辨荧光光谱分析发现,对于单光子激发来说,近表面区域的带间激发以及光生载流子从近表面区域到内部的扩散过程非常显著。而对于双光子激发过程,激发的再吸收起到了一个非常重要的作用。这个发现可以帮助学者们更深入地理解有机-无机杂化钙钛矿的非线性光学性能。

除了有机-无机杂化钙钛矿纳米片外,研究者对于全无机钙钛矿纳米片作为激光增益介质也进行了细致的研究。虽然相关研究还处于起步阶段,但是结果表明,全无机钙钛矿纳米片作为激光增益介质具有比有机-无机杂化钙钛矿纳米片更好的性能。Zhang 等^[32]首先对全无机钙钛矿纳米片在激光中的相关应用进行了报道,如图 6 所示。首先,他们采用化学气相沉积的方法在云母衬底上沉积出了全组分的全无机钙钛矿 CsPbX₃(X = Cl, Br, I) 纳米片。在 400 nm 的飞秒激光照射下,全无机钙钛矿纳米片的激光阈值只有 2.0 μJ·cm⁻²,远小于已经报道的有机-无机杂化钙钛矿纳米片的。而激光的半峰全宽只有 0.14~0.15 nm,这意味着全无机钙钛矿纳米片作为增益介质产生的激光具有极高的品质因子。通过调节纳米片的横向尺寸,也可以实现激光模数的调控。由此可见,全无机钙钛矿纳米片作为激光增益介质具有极大的优势。

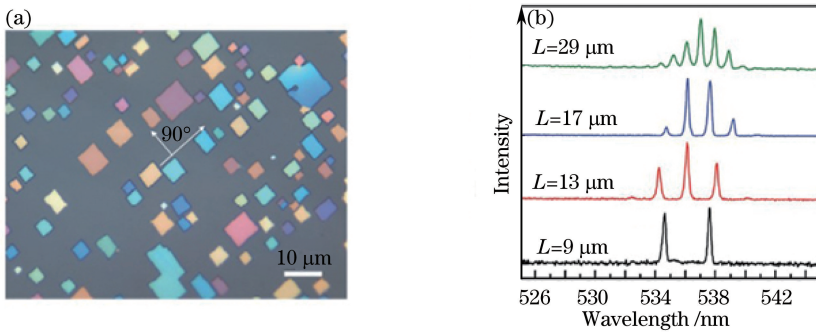


图 6 全无机钙钛矿纳米片在激光领域中的应用^[32]。(a)全无机钙钛矿纳米片的光学显微镜照片;
(b)四个不同边长 L 纳米片的多模激光光谱

Fig. 6 Applications of all-inorganic halide perovskite nanoplatelets in laser field^[32]. (a) Optical microscope image of all-inorganic halide perovskite nanoplatelets; (b) multimode laser spectroscopy of four nanoplatelets with different edge lengths L

He 等^[79]同样研究了全无机钙钛矿作为激光增益材料的特征。不同于以往的研究,他们创造性地制备出了钙钛矿微盘阵列,研究了阵列的激光特性。首先,他们利用聚二甲硅氧烷(PDMS)制作出了具有空洞的模具,然后利用这个模具,通过溶剂生长的方法制备出了全无机钙钛矿阵列。报道提到钙钛矿阵列的最小激光阈值为 3 μJ·cm⁻²,考虑到溶液法生长的晶体与高温气相法制备得到的晶体在结晶质量上的差异,该激光阈值虽然比 Zhang 等^[32]报道的大,但也是非常好的结果了。另外,通过调节卤素元素的种类和比例,他们实现了 425,460,500,540 nm 从蓝光到绿光一系列激光的发射。

5 结束语

作为一种新型半导体材料,金属卤化物钙钛矿展现出了优越的光电性能,尤其是在光电转换、发光等领域。单就激光领域来说,金属卤化物钙钛矿材料凭借其极高的荧光量子产率、高载流子寿命、超长的光生载流子扩散长度、可见光范围内波长可调等特点,作为激光增益介质产生了高品质因子、低激光阈值的高质量激光,为微纳激光器件的研发提供了有力的材料支持。

从目前的研究现状来看,金属卤化物钙钛矿的稳定性直接限制钙钛矿材料的后续发展与应用。虽然目前在太阳能电池领域,通过包覆等手段可以有效提高金属卤化物钙钛矿的水氧稳定性,但是考虑到其作为激光增益介质,工作环境比太阳能电池领域的恶劣,因此需要找到更合适的包覆材料。其次,有关金属卤化物钙钛矿电激励激光的研究鲜有报道。要实现电激励激光,需要激光增益介质有较大的载流子迁移率和自由载流子浓度,以使电阻热带来的损失最小。然而,目前铅基金属卤化物钙钛矿的电阻还较大,这使得电激励激光的实现难度大大增加。再次,关于金属卤化物钙钛矿作为激光增益介质,其中一些过程的物理机理还没

有解释清楚,极大地阻碍了其应用。

从某种意义上来说,挑战也是机遇。在金属卤化物钙钛矿这一吸引了全球关注的宝库中,依然需要研究人员付出努力以解决存在的问题,共同促进这一领域的发展。

参 考 文 献

- [1] Zener C. Interaction between the d shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure[J]. *Physical Review*, 1951, 81(3): 440-444.
- [2] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, *et al.* Superconductivity in a layered perovskite without copper[J]. *Nature*, 1994, 372(6506): 532-534.
- [3] Mitzi D B, Feild C A, Harrison W T A, *et al.* Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure [J]. *Nature*, 1994, 369(6480): 467-469.
- [4] Jonker G H, van Santen J H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure[J]. *Physica*, 1950, 16(3): 337-349.
- [5] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G. Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(38): 15897-15903.
- [6] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [7] Mitzi D B, Chondroudis K, Kagan C R. Organic-inorganic electronics[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 2001, 45(1): 29-45.
- [8] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [9] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [10] Burschka J, Pellet N, Moon S-J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [11] Heo J H, Im S H, Noh J H, *et al.* Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7: 486-491.
- [12] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [13] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J P, *et al.* Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(4): 3586.
- [14] Song J, Li J, Li X, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃)[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [15] Ling Y, Yuan Z, Tian Y, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 305-311.
- [16] Ha S T, Shen C, Zhang J, *et al.* Laser cooling of organic-inorganic lead halide perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10: 115-121.
- [17] Li X, Wu Y, Zhang S, *et al.* Quantum dots: CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2584.
- [18] Li X, Yu D, Cao F, *et al.* Healing all-inorganic perovskite films via recyclable dissolution-recrystallization for compact and smooth carrier channels of optoelectronic devices with high stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(32): 5903-5912.
- [19] Song J, Xu L, Li J, *et al.* Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4861-4869.
- [20] Zhao J, Bardecker J A, Munro A M, *et al.* Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(3): 463-467.
- [21] Caruge J, Halpert J, Wood V, *et al.* Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2: 247-250.
- [22] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, *et al.* Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable

- over the entire visible spectrum[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2532-2536.
- [23] Sun Q, Wang Y A, Li L S, *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1: 717-722.
- [24] Tyagi P, Arveson S M, Tisdale W A. Colloidal organohalide perovskite nanoplatelets exhibiting quantum confinement [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(10): 1911-1916.
- [25] Sichert J A, Tong Y, Mutz N, *et al.* Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6521-6527.
- [26] Dou L, Wong A B, Yu Y, *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites[J]. *Science*, 2015, 349(6255): 1518-1521.
- [27] Bekenstein Y, Koscher B A, Eaton S W, *et al.* Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 16008-16011.
- [28] Akkerman Q A, Motti S G, Srimath K A R, *et al.* Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3): 1010-1016.
- [29] Wang K H, Wu L, Li L, *et al.* Large-scale synthesis of highly luminescent perovskite-related CsPb₂Br₅ nanoplatelets and their fast anion exchange[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(29): 8328-8332.
- [30] Wang Y, Guan X, Li D, *et al.* Chemical vapor deposition growth of single-crystalline cesium lead halide microplatelets and heterostructures for optoelectronic applications[J]. *Nano Research*, 2016(10): 1223.
- [31] Eaton S W, Lai M, Gibson N A, *et al.* Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires[C]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(8): 1993-1998.
- [32] Zhang Q, Su R, Liu X, *et al.* High-quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6238-6245.
- [33] Noel N K, Stranks S D, Abate A, *et al.* Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 3061-3068.
- [34] 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.
- [35] Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells[J]. *Nature materials*, 2014, 13(9): 838-842.
- [36] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, *et al.* Erratum: Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8515.
- [37] Wu K, Yang Z, Pan S. Na₄MgM₂Se₆ (M=Si, Ge): The first noncentrosymmetric compounds with special ethane-like [M₂Se₆]⁶⁻ units exhibiting large laser-damage thresholds[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(21): 10108-10110.
- [38] Liu X C, Hong R, Tian C. Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, 20(4): 323-327.
- [39] Niu L, Zeng Q, Shi J, *et al.* Controlled growth and reliable thickness-dependent properties of organic-inorganic perovskite platelet crystal[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(29): 5263-5270.
- [40] Tsai H, Nie W, Blancon J C, *et al.* High-efficiency two-dimensional ruddlesden-popper perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [41] Saliba M, Matsui T, Domanski K, *et al.* Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. *Science*, 2016, 354(6309): 206.
- [42] Liu W, Lin Q, Li H, *et al.* Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 14954-14961.
- [43] Cremers D A, Knight A K. *Laser-induced breakdown spectroscopy*[M]. Hoboken: Wiley Online Library, 2006.
- [44] Nakamura S, Pearton S, Fasol G. *The blue laser diode: The complete story*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
- [45] Townes C H. Obituary: Theodore H. Maiman (1927-2007)[J]. *Nature*, 2007, 447(7145): 654.
- [46] Narukawa Y, Kawakami Y, Funato M, *et al.* Role of self-formed ingan quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(8): 981-983.
- [47] Balle T, Flygare W. Fabry-perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1981, 52(1): 33-45.
- [48] Liang W, Bockrath M, Bozovic D, *et al.* Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide[J]. *Nature*, 2001, 411(6838): 665-669.
- [49] Mc Call S L, Levi A F J, Slusher R E, *et al.* Whispering-gallery mode microdisk lasers[J]. *Applied Physics Letters*,

- 1992, 60(3): 289-291.
- [50] Braginsky V B, Gorodetsky M L, Ilchenko V S. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes[J]. *Physics Letters A*, 1989, 137(7): 393-397.
- [51] Arnold S, Khoshshima M, Teraoka I, *et al.* Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption [J]. *Optics Letters*, 2003, 28(4): 272-274.
- [52] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [53] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, *et al.* Demonstration of a spaser-based nanolaser[J]. *Nature*, 2009, 460(7259): 1110-1112.
- [54] Zhou H, Wissinger M, Fallert J, *et al.* Ordered, uniform-sized ZnO nanolaser arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(18): 181112.
- [55] Sarychev A K, Tartakovskiy G. Magnetic plasmonic metamaterials in actively pumped host medium and plasmonic nanolaser[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(8): 63200A.
- [56] Lee J H, Ko Y C, Kong D H, *et al.* Design and fabrication of scanning mirror for laser display [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, 96(2-3): 223-230.
- [57] Ko Y C, Cho J W, Mun Y K, *et al.* Eye-type scanning mirror with dual vertical combs for laser display [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2006, 126(1): 218-226.
- [58] Qian F, Li Y, Gradecak S, *et al.* Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(9): 701-706.
- [59] Pan A, Zhou W, Leong ESP, *et al.* Continuous alloy-composition spatial grading and superbroad wavelength-tunable nanowire lasers on a single chip [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 784-788.
- [60] Saxena D, Mokkalapati S, Parkinson P, *et al.* Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7: 963-968.
- [61] Zhu H, Fu Y, Meng F, *et al.* Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-642.
- [62] Mayer B, Rudolph D, Schnell J, *et al.* Lasing from individual GaAs-AlGaAs core-shell nanowires up to room temperature [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2931.
- [63] 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(7): 4571-4577.
- [64] 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(2): 1000-1008.
- [65] Wang Y, Li X, Zhao X, *et al.* Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 448-453.
- [66] Wang Y, Li X, Sreejith S, *et al.* Photon driven transformation of cesium lead halide perovskites from few-monolayer nanoplatelets to bulk phase [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(48): 10637-10643.
- [67] Wang Y, Li X, Song J, *et al.* All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: A new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7101-7108.
- [68] Gu Z, Wang K, Sun W, *et al.* Two-photon pumped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microwire lasers [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(3): 472-479.
- [69] Wang K, Sun S, Zhang C, *et al.* Whispering-gallery-mode based $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microrod lasers with high quality factors [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017(1): 447.
- [70] Zhang D, Eaton S W, Yu Y, *et al.* Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(29): 9230-9233.
- [71] Fu Y, Zhu H, Stoumpos C C, *et al.* Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7963-7972.
- [72] Park K, Lee J W, Kim J D, *et al.* Light-matter interactions in cesium lead halide perovskite nanowire lasers [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(18): 3703-3710.
- [73] 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(10): 5995-6001.
- [74] Liao Q, Hu K, Zhang H, *et al.* Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22): 3405-3410.

- [75] Schmidt LC, Pertegás A, González-Carrero S, *et al.* Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 850-853.
- [76] 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(11): 1600137.
- [77] Zhang W, Peng L, Liu J, *et al.* Controlling the cavity structures of two-photon-pumped perovskite microlasers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21): 4040-4046.
- [78] Yang B, Mao X, Yang S, *et al.* Low threshold two-photon-pumped amplified spontaneous emission in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ microdisks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(30): 19587-19592.
- [79] He X, Liu P, Zhang H, *et al.* Patterning multicolored microdisk laser arrays of cesium lead halide perovskite[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(12): 201604510.