

钙钛矿微纳激光器研究进展

黄斯豪^{1,3}, 刘征征^{1,3}, 杜鹃^{1,2,3*}, 冷雨欣^{1,2,3,4**}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800;

²中国科学院大学杭州高等研究院, 浙江 杭州 310024;

³中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;

⁴上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210

摘要 钙钛矿材料作为新兴半导体材料, 具有吸收系数大、载流子扩散长度长、缺陷态密度低和带隙可调谐等优点, 在太阳能电池、光源等光电领域有着广泛的应用前景。本文主要探讨钙钛矿材料作为激光增益介质, 应用于微纳激光领域所取得的成果与研究进展, 并对不同激光腔的模式分类进行总结概述, 最后对钙钛矿微纳激光的发展前景进行展望。

关键词 材料; 钙钛矿材料; 微纳激光; 回音壁模式; 法布里-珀罗模式; 随机激光; 波长调谐

中图分类号 TN248

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.071602

Review of Perovskite Micro -and Nano-Lasers

Huang Sihao^{1,3}, Liu Zhengzheng^{1,3}, Du Juan^{1,2,3*}, Leng Yuxin^{1,2,3,4**}

¹State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou, Zhejiang 310024, China;

³Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁴School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai, 201210, China

Abstract As a new semiconductor material, perovskite material has the advantages of large absorption coefficient, long carrier diffusion length, low defect density, and tunable bandgap, and has wide application prospects in photovoltaic fields such as solar cells and light sources. This paper mainly discusses the achievements and research progress of perovskite as laser gain medium in the field of micro-nano laser, and summarizes the classification of different laser cavity modes. Finally, the development prospects of perovskite material micro-nano laser are prospected.

Key words material; perovskite material; micro-nano laser; whispering gallery mode; Fabry-Pérot mode; random laser; wavelength tunability

OCIS codes 140.3945; 140.5960; 160.3380; 160.4236

1 引言

自 1960 年梅曼研制的第一台红宝石激光器问世以来^[1], 激光技术在近 60 年间迅猛发展, 凭借其高强

度和强相干性等特性, 已广泛应用于光通信、光谱学和成像等领域^[2-5]。近年来, 随着纳米科技的飞速发展, 光电子器件的发展越来越趋向于小型化和集成化^[6]。新型的微纳激光器由于其物理尺寸有望突破

收稿日期: 2020-01-15; **修回日期:** 2020-02-20; **录用日期:** 2020-02-24

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 B 类(XDB16030400)、国家自然科学基金(61925507, 61875211, 61521093, 61520106012, 61674023)、上海市优秀学术/技术带头人计划(18XD1404200)

* **E-mail:** dujuan@mail.siom.ac.cn; ** **E-mail:** lengyuxin@mail.siom.ac.cn

传统的衍射极限,并且具有小尺寸(微米或亚微米量级)、低损耗等优点,在高密度信息存储、生物成像、超灵敏传感器、光学集成应用和全息等领域有着潜在的应用前景,引起人们的广泛关注和研究^[7-10]。

在过去的三十年里,大量的无机和有机半导体纳米材料作为优良的增益介质,可以引发受激辐射现象;本身还可以作为光学谐振腔,提供光反馈,被广泛应用于微纳激光器的研究^[11-12]。从2001年Huang等^[9]在光泵浦的单晶氧化锌纳米线中观察到激光发射以来,激光的发射先后在各种半导体纳米结构中实现,例如纳米线、纳米片、量子点和光子晶体等^[13-18]。尽管半导体微纳激光已经取得了很多的研究成果,但是仍然有很多技术上难题,阻碍半导体微纳激光器的进一步应用。例如,部分无机半导体材料依赖于昂贵的高温真空处理条件^[19],可以替代的有机半导体材料和胶体量子点却分别被低损伤阈值和高的表面缺陷浓度限制;其次,微型化的固态激光器增益介质光学损失大,比如俄歇复合损失和固有的热损伤,使得激光阈值高^[20];最后,优良的载流子运输的特性是实现电注入的半导体微纳激光器急需解决的问题^[21-22]。所以,发展高增益、低阈值、稳定性好的半导体微纳激光器具有重大意义。

在过去的十年,钙钛矿作为人们关注的焦点,取得了巨大的科学进展。从2009年Kojima等^[23]第一次利用有机无机杂化钙钛矿MAPbI₃实现染料敏化太阳能电池到2019年,太阳能电池的光电转换效率已经从3.8%提升到24.2%,可以与商业的硅和碲化镉太阳能电池相媲美^[24]。这些都得益于钙钛矿材料的优异的光电性能,如较大的吸收系数、较低的缺陷态密度、较长的载流子扩散长度等^[22]。除了在光伏领域的应用,钙钛矿作为新兴的有潜力的半导体材料,在光电探测器、LED、激光等领域也发展迅速^[25]。其次,作为激光增益介质,钙钛矿具有的

大吸收系数、低缺陷态密度、高荧光量子产率等优点得天独厚,同时折射率比传统的半导体材料相对较高,与环境形成较大的反射对比,是无外腔纳米激光器非常好的选择,同时也为激光器尺寸突破传统的衍射极限提供可能。

自2014年Xing等^[26]首次在低温溶液法合成的有机无机杂化MAPbI₃钙钛矿薄膜中实现放大的自发辐射(ASE)以来,基于不同的形貌调控,如纳米线、纳米片、单晶、量子点、亚微米球等微纳激光器相继出现,同时伴随着回音壁模式(WGM)、法布里-珀罗(F-P)模式及随机模式激光在不同种类的钙钛矿中实现^[27]。本文首先介绍钙钛矿材料的结构及其特性,然后根据不同的发射模式介绍钙钛矿微纳激光的发展状况,最后对钙钛矿激光器的发展做出总结,对其现存的问题进行阐述,并对未来钙钛矿激光的发展趋势给出自己的看法。

2 钙钛矿结构及其特性

2.1 钙钛矿晶体结构

钙钛矿是具有通式 ABX_3 结构的一类化合物,化学结构如图1(a)所示^[22]。A位通常是一价阳离子,可以是有机基团,如甲胺($CH_3NH_3^+$, MA^+)、甲咪($CH(NH_2)_2^+$, FA^+),也可以是碱金属离子,如 Cs^+ 、 Rb^+ 等;B位通常是二价阳离子,如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 等;X位现在一般为卤素元素($X=Cl^-$ 、 Br^- 、 I^-)。在理想的钙钛矿立方结构中,A元素在六面体的顶点位置,B元素位于六面体的中心位置,X元素位于六个面的中心位置,X和B元素在一个单元的晶胞中形成 $[BX_6]^{4-}$ 八面体结构。每8个 $[BX_6]^{4-}$ 八面体在空间上构建一个三维的立方结构,并且八面体位于这个结构的边角上。阳离子A占据了由八个八面体组成的立方体空腔的中心位置,维持着系统的电中性,如图1(b)所示。

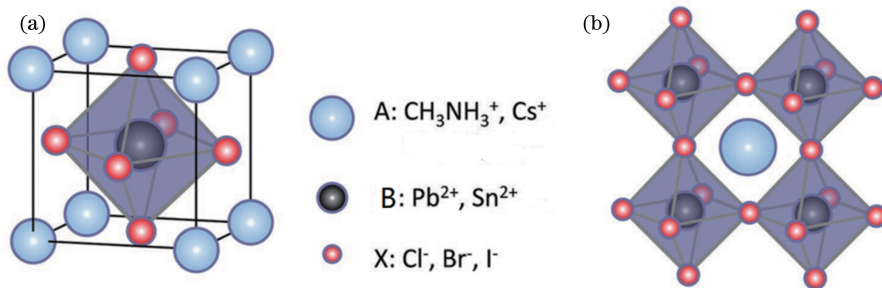


图1 钙钛矿晶体结构^[22]。(a)钙钛矿晶胞单元结构图;(b)通式 ABX_3 钙钛矿三维晶体结构图

Fig. 1 Perovskite crystal structure^[22]. (a) Perovskite cell structure; (b) general ABX_3 perovskite 3D crystal structure

A、B 和 X 的半径和能否形成稳定的钙钛矿结构有很大的关系,决定着钙钛矿晶体结构的容忍因子 $t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$ 和八面体因子 $\mu = \frac{r_B}{r_X}$, t 表示钙钛矿晶体结构的变形状况和稳定性, μ 与形成 $[BX_6]^{4-}$ 八面体直接相关^[22,27]。当容忍因子为 0.9~1 时,钙钛矿结构对称性越好,越趋向于稳定的立方钙钛矿晶体结构;当容忍因子为 0.79~0.9 时,通常是小的 A 离子或大的 B 离子结构发生扭曲,形成对称性低的斜方晶系或者正方晶系;当容忍因子大于 1 时,通常是较大的 A 离子,使得钙钛矿结构从三维到二维的转变^[28,29]。正是钙钛矿的这种晶体结构的特点,使得钙钛矿具有丰富的理化性质。

2.2 钙钛矿的增益特性

激光是腔内能提供反馈的增益物质受到激发后形成粒子数反转产生光辐射的过程。半导体受激辐射实现光学增益的过程是:一个光子入射到半导体材料发生电子跃迁,同时产生一个和自身相同的受激辐射光子。钙钛矿作为半导体材料,能带附近的光激发态影响着电荷输运和光发射,带边缘存在着自由载流子和激子两种光激励,激子结合能反映光激发的电子空穴对的库仑相互作用的强度,决定着两种激励粒子的平衡。与传统的有机半导体(数百毫电子伏特)和无机半导体(几个毫电子伏特)的激子结合能不同,钙钛矿材料的激子结合能介于两者之间,从不同的实验方法和结果来看,通过改变钙钛矿材料的堆叠、结构和阳离子等^[27],其激子结合能存在一个较宽分布范围(几毫电子伏特到几百毫电子伏特)^[30],这使得钙钛矿材料的受激辐射的机制仍然是一个争议。

当半导体的激子结合能小于热涨落能量时,会很容易离解成自由载流子;反之,自由载流子会形成激子。对于光发射的模型,钙钛矿的激子结合能一般都较大,主要是通过激子发生的辐射复合可以在相对较低的载流子密度下来获得较高的量子产率^[30]。在对 MAPbX₃ 研究的实验中,发现受激辐射主要是自由载流子在带边缘的积累为电子空穴等离子体实现光辐射放大提供粒子数反转^[31]。而在 CsPbX₃ 纳米粒子的受激辐射中,主要是双激子的复合机制^[32]。在钙钛矿增益材料中,相对较大的激子结合能对于室温下稳定的激光发射具有重要的意义。

光学增益用来描述光入射到增益介质上,其发射光强随着距离增大而发生的指数增长的过程;光学损耗则表示光在半导体介质中传输时,发生的光

子散射、非辐射复合和边缘散射等的情况。要实现激光的输出,必须满足增益大于损耗,即有正的净增益。为了进一步描述钙钛矿的激光增益特性,引入光学净增益的模型。2005 年,Chan 等^[33]使用可变条纹长度的方法,对壳核结构的 CdS / ZnS 纳米晶的增益系数进行测量,随后被广泛应用到半导体增益材料中。由于泵浦光斑长度的变化,使得样品的发射强度也发生改变,则根据增益损耗的情况建立净增益模型公式 $I = A \frac{\exp(gL_g) - 1}{g}$, 其中 I 为输出光强, A 是常数, g 是增益系数, L_g 是泵浦条纹长度,通过拟合可以得到增益系数。2014 年, Sutherland 等^[34]用可变条纹长度的方法测得硅球上钙钛矿 MAPbI₃ 薄膜的净增益系数为 $(125 \pm 22) \text{ cm}^{-1}$, 增益带宽为 $(50 \pm 14) \text{ meV}$; 在这之后,使用可变条纹长度的方法,分别在不同种类的钙钛矿中测得其增益系数,如 MAPbI₃ 薄膜的增益系数为 250 cm^{-1} ^[26]、MAPbI₃ 纳米晶为 120 cm^{-1} ^[34]、CsPbBr₃ 纳米晶为 450 cm^{-1} ^[35]、FAPbI₃ 纳米晶为 604 cm^{-1} ^[36] 以及 CsPbBr₃ 纳米棒为 980 cm^{-1} ^[37]。值得一提的是, Sutherland 等^[38]在原子层沉积技术获得的 MAPbI₃ 薄膜上测得迄今为止钙钛矿最高的净增益系数为 $(3200 \pm 830) \text{ cm}^{-1}$, 远远高于胶体量子点和共轭聚合物薄膜的增益系数,和传统的半导体(例如单晶 GaAs)接近。钙钛矿低的缺陷态密度能够降低非辐射复合速率,从而降低激发阈值^[26],同时具有吸收系数大、荧光量子产率高等优点,使得钙钛矿作为光学增益材料为高性能激光器带来可观的发展契机。

2.3 发射波长可调谐

发射波长可调谐是钙钛矿材料的一个非常有意思的特性。钙钛矿阳离子或者卤素离子的替换可以改变钙钛矿材料的带宽,进而实现发射波长从可见到红外的调谐。

2.3 发射波长可调谐

发射波长可调谐是钙钛矿材料的一个非常有意思的特性。钙钛矿阳离子或者卤素离子的替换可以改变钙钛矿材料的带宽,进而实现发射波长从可见到红外的调谐。

由于钙钛矿晶体的 Pb-X 键和能带结构相关,从氯到溴到碘的替换,带隙依次减小^[39],因此可以通过卤素离子的替换实现钙钛矿材料发射波长的可调谐。此外,通过混合卤素元素对钙钛矿材料进行调控,实现了发射波长的连续调谐。2013 年, Noh 等^[40]通过改变 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 纳米复合物中的溴使得吸收带从 786 nm 蓝移到 544 nm,带隙增大[图 2(a)];2014 年, Xing 等^[26]通过调节混合的 MAPbCl_xBr_{3-x} 和 MAPbBr_yI_{3-y} 中的卤素离子的比例,即 x 和 y 的值,实现从 390 nm 到 790 nm 可见

到近红外的宽谱连续调谐[图 2(b)];之后,Protesescu等^[41-43]分别实现单晶、纳米线和纳米片形状无机钙钛矿 CsPbX₃。发射波长从可见到红外的可调谐。由于 A 位离子的半径和晶体结构的容忍因子有关,所以改变 A 位阳离子,也可以实现能带的调谐[图 2(c)、(d)]。2015 年,Zhu 等^[44]通过在混合溶液中增加甲胺碘(MAI)浓缩液,将(MA,FA)Pb(Br,I)₃ 纳米线的荧光光谱连续红移;2016

年,Fu 等^[45]将 FAPbBr₃ 中的 FA 换成 MA,光谱将红移 10 nm,并通过调节(MA,FA)Pb(Br,I)₃ 中 A 位阳离子和卤素离子的比例,实现发射波长从 490 nm 到 824 nm 的调谐[图 2(e)]。对于 B 位元素的调谐,采用 Sn 元素取代,可以实现近红外波段的辐射^[46]。另外,发展非铅基的钙钛矿材料,不仅可以实现光谱展宽,还可以推进无毒性钙钛矿技术的应用,提高钙钛矿激光的性能。

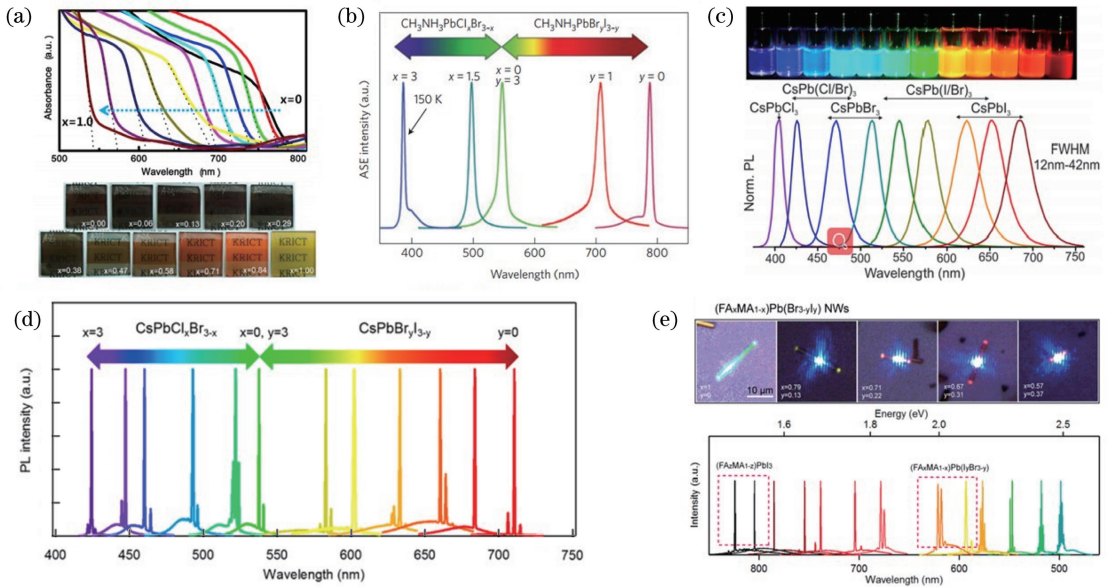


图 2 钙钛矿纳米材料的波长可调谐。(a)改变 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 中碘和溴的比例,可以实现 786 nm 到 544 nm 的调谐。上图是吸收光谱,下图是纳米复合物的图像^[40]; (b) MAPbX₃ (X = Cl, Br, I) 改变卤化物的比例,可以实现 390 到 790 nm 可见红外的发射波长调谐^[26]; (c)(d) 改变卤素原子,对无机钙钛矿 CsPbX₃ 的波长调谐^[41-42]; (e) 对 A 位原子的调谐。改变 FA 和 MA 的比例,可实现能带的调谐^[45]

Fig. 2 Wavelength tunability of perovskite nanomaterials. (a) By changing the ratio of iodine to bromine in MAPb(I_{1-x}Br_x)₃, tuning of 786 to 544 nm can be achieved. Above is the absorption spectrum, below is an image of the nanocomposite^[40]; (b) MAPbX₃ (X = Cl, Br, I) can be tuned to the emission wavelength from 390 to 790 nm in visible infrared by changing the ratio of halides^[26]; (c)(d) change the halogen atoms and tune the wavelength of inorganic perovskite CsPbX₃^[41-42]; (e) band tuning can be achieved by changing the ratio of FA to MA^[45]

2.4 非线性光学特性

随着研究的不断深入,钙钛矿材料的非线性光学特性同样引人关注。与线性吸收和发射相比,半导体材料的非线性具有穿透深度深、空间分辨率高、对目标样品损伤小等特性。由于作用在材料上光强的不同,所以产生的非线性效应不一样。非线性吸收可以分为饱和吸收和反饱和吸收,反饱和吸收进一步可以分为双光子吸收(TPA)、三光子吸收等。双光子吸收是一个三阶非线性过程,电子在从基态跃迁到激发态的过程中伴随着两个光子的吸收,在高光子通量时变得很重要。

2015 年,Walters 等^[47]使用 800 nm 飞秒激光

激发 MAPbBr₃ 单晶,发现了双光子吸收特性。实验测得发光中心波长为 572 nm,实验中使用 z 扫描技术测得非线性吸收系数为 8.6 cm/GW。2016 年,Gu 等^[48]在 MAPbBr₃ 纳米线中也观测到双光子吸收现象,当激发波长为 400 nm 时,激光阈值为 3.14 μJ/cm²,发射峰的半峰全宽为 0.8 nm;当激发波长为 800 nm 时,出现双光子吸收现象,激光阈值增大为 674 μJ/cm²,其值约为单光子激发阈值的 200 倍,且无需传统固态激光实现频率上转换对相位匹配的要求。随后,Kalanoor 等^[49]在 MAPbI₃ 薄膜中发现非线性光学特性,同年,Zhang 等^[50]在 MAPbBr₃ 纳米片和纳米线中观察到双光子吸收效

应。2017年 Gao 等^[51]使用 1240 nm、100 fs、1 kHz 强激光泵浦,在 MAPbBr₃ 微观结构中观察到明显的光学极限现象,发射波长为 540 nm。随着泵浦功率密度的增加,实现了三光子吸收,并测得三光子吸收系数为 $2.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ 。2019年, Liu 等^[52]在 FAPbBr₃ 纳米晶中实现双光子泵浦的自发辐射放大,并且测得非线性吸收系数为 $0.76 \text{ cm}/\text{GW}$ 。2016年, Wang 等^[53]首次报道全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶中的双光子吸收特性,测得的双光子吸收截面高达 $1.2 \times 10^5 \text{ GM}$,在 CsPbBr₃ 纳米晶体薄膜上观察到双光子泵浦的低阈值频率上转换的受激发射,并通过三光子泵浦(激发波长为 1250 nm),实现绿光 ASE 激射。同年, Xu 等^[54]测得甲苯溶液中的钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶双光子吸收截面为 $2.7 \times 10^6 \text{ GM}$,并将钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶嵌入微管中,实现双光子泵浦的低阈值 WGM 激光。2017年, Wang 等^[55]合成截面为三角形的全无机 CsPbBr₃ 纳米棒,通过多光子泵浦实现激光发射,并进一步证明电子空穴等离子体是产生多光子抽运激光的主要原因。

在过去的几年里,随着钙钛矿材料的非线性光学特性研究不断深入,研究人员发现钙钛矿材料不仅具有双光子吸收、双光子泵浦光致发光、双光子泵浦放大自发辐射,还具有三光子吸收和光致发光作用;优良的非线性光学特性使得钙钛矿材料在双光子上转换激光、三维光信息存储、高分辨成像、光开关等领域有着广泛的应用前景。

3 钙钛矿微纳激光

3.1 WGM 钙钛矿微纳激光器

回音壁模式的激光即 WGM 激光,是纳米介质的内壁和外环境中的折射率差引起的全反射造成的,并且光在传输过程中在介质内部形成光路闭环,光束被很好地限制在介质内部。钙钛矿自被应用到激光领域以来,其不同形貌的纳米结构 WGM 激光性能已被广泛报道^[56-58]。

2014年, Zhang 等^[59]首次实现室温下的近红外高性能的 WGM 钙钛矿纳米片激光器。通过两步化学气相沉积的方法在云母基底上获得了六边形和三角形的 MAPbI_{3-x}A_x 钙钛矿纳米片,如图 3(a)所示。利用波长为 400 nm、脉宽为 150 fs、重复频率为 1 kHz 的激光泵浦,在厚度为 150 nm、边长为 $32 \mu\text{m}$ 三角形 MAPbI₃ 纳米片中实现多模 WGM 激射,阈值能量密度为 $37 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,发射波长约为

780 nm,半峰全宽为 1.2 nm,品质因子为 650;同样尺寸的 MAPbI_{3-x}A_x 纳米片的激光阈值为 $128 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,半峰全宽为 0.9 nm,品质因子约为 900。随后,2015年 Liao 等^[60]利用一步溶液自组装的方法,首次合成单晶 MAPbBr₃ 钙钛矿微盘,微盘形状为方形,如图 3(b)所示,有利于形成高质量的 WGM 腔。在 400 nm、150 fs、1 kHz 的泵浦光激发下,出现了中心波长为 557.5 nm 的单模 WGM 激光,激发阈值仅为 $3.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,半峰全宽为 1.1 nm,品质因子约为 430。2019年, Li 等^[61]使用两步气相沉积的方法在云母基底上合成了厚度为 80 nm、边长为 $27 \mu\text{m}$ 的三角形 MAPbI₃ 钙钛矿纳米片,并在室温下实现品质因子达到 2600 的高品质 WGM 激光输出,如图 3(c)、(d)所示。2019年, Li 等^[62]通过温度控制的一步合成法,合成有机无机杂化钙钛矿 MAPbBr₃,在钙钛矿形成的近似环形腔中实现 WGM 激光,如图 3(e)所示。

除了有机-无机杂化钙钛矿纳米片外,全无机钙钛矿纳米片的 WGM 激光也得到广泛的研究,在具备同样甚至更高的激光性能的同时,在稳定性方面有更大的优势。2016年, Zhang 等^[43]在使用气相沉积范德瓦尔斯外延的方法合成的单晶 CsPbBr₃ 上实现 WGM 激光,如图 3(f)~(h)所示。在 400 nm、50 fs、1 kHz 的飞秒光激发下,在 535.8 nm 实现高品质激光输出,激发阈值为 $2.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,激光模式线宽为 $0.14 \sim 0.15 \text{ nm}$,远高于之前可见波段的单晶半导体微腔激光器。2018年, Guo 等^[63]也实现了全无机钙钛矿 CsPbX₃(X=Cl, Br, I)的 WGM 激光的输出,并提出通过堆叠生长在蓝宝石衬底上的不同的卤素离子的无机钙钛矿,实现白光发射的方案。

随着微纳激光器的发展,为了实现更高质量的激光输出,出现了各种方案各种样式的 WGM 激光器。2017年, Wang 等^[64]利用交叉的单晶 MAPbBr₃ 微米棒的横切面形成 WGM 腔,实现低阈值($2.37 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、窄线宽($\sim 0.1 \text{ nm}$)、高品质($Q > 5500$)的激光发射,如图 4(a)所示。2017年, Tang 等^[65]利用双源化学气相沉积的方法,将全无机 CsPbX₃ 钙钛矿做成可调谐尺寸($0.2 \sim 10 \mu\text{m}$)的亚微米球,如图 4(b)所示,并在 400 nm、50 fs、10 kHz 光的激发下,实现阈值为 $0.42 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、半峰全宽为 0.09 nm、品质因子高达 6100 的单模激光发射,并通过元素和尺寸的调谐,可以实现可见光谱全波段的激光发射;2019年, Du 等^[66]也在无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微球谐振腔中实现高品质单模 WGM 激

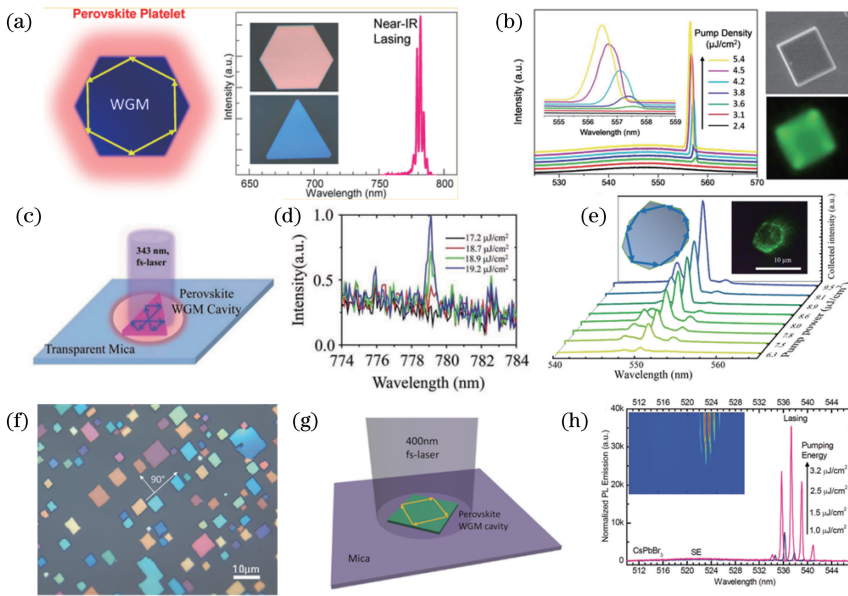


图 3 有机无机杂化钙钛矿 WGM 激光。(a) 六边形和三角形钙钛矿 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{X}_x$ 纳米片的近红外 WGM 模式激光^[59]；(b) 四边形钙钛矿 MAPbBr_3 纳米片随着泵浦强度的增大, WGM 激光模式的出现以及在阈值上下的纳米片光学激发图像^[60]；(c) 三角形钙钛矿纳米片 MAPbI_3 形成的 WGM 腔^[61]；(d) 随着泵浦能量增加, 三角形钙钛矿纳米片 MAPbI_3 中出现 WGM 激光^[61]；(e) 近似环形腔的 WGM 激光发射^[62]；(f) 全无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米片的光学图像^[43]；(g)(h) 在 400 nm 飞秒光激发下, 全无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米片实现 WGM 模式激光^[43]

Fig. 3 Organo-inorganic hybrid perovskite WGM laser. (a) Near-infrared WGM laser for hexagonal and triangular perovskite $\text{MAPbI}_{3-x}\text{X}_x$ nanocrystals^[59]；(b) quadrilateral perovskite MAPbBr_3 nanoplatelet with the increase of pump strength, the appearance of WGM laser and the optical excitation image of nanoplatelet above and below the threshold^[60]；(c) WGM cavity formed by triangular perovskite nanoplatelets MAPbI_3 ^[61]；(d) with the increase of pump energy, WGM laser appears in triangular perovskite nanoplatelets MAPbI_3 ^[61]；(e) WGM laser emission with approximately annular cavity^[62]；(f) optical image of all inorganic perovskite CsPbBr_3 nanoplatelets^[43]；(g)(h) WGM laser in all inorganic perovskite CsPbBr_3 nanoplatelets is realized under 400nm femtosecond photoexcitation^[43]

光。2014 年 Sutherland 等^[34] 和 2015 年 Yakunim 等^[35] 利用硅球作为 WGM 反射腔, 分别通过在硅球上覆盖 MAPbI_3 薄膜和钙钛矿 CsPbBr_3 纳米晶, 获得高性能 WGM 激光, 如图 4(c) 所示。2019 年, Yang 等^[67] 在可调控尺寸的单晶 CsPbBr_3 微米线阵列中实现了高性能的 WGM 激光, 如图 4(d) 所示, 其品质因子大于 1500, 阈值小于 $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 稳定性好, 且可以通过改变压电特性实现对激光模式位置的改变; Zhizhchenko 等^[68] 提出激光打印的 $\text{MAPbBr}_x\text{I}_y$ 微盘的方案[图 4(e)], 通过激光半径改变微盘的半径 ($2 \sim 9 \mu\text{m}$), 实现 WGM 模式宽光谱输出 ($550 \sim 800 \text{ nm}$), 品质因子高达 5500; Huang 等^[69] 在 MAPbI_3 纳米片和二氧化硅衬底之间引入尺寸易于调控的氮化硅晶圆片[图 4(f)], 实现模式数量、间隔等可调谐的 WGM 模式激光的输出。同年, Zhou 等^[70] 在钙钛矿 CsPbBr_3 微立方腔中实现

高温 (440 K) 下高品质 (品质因子高达 10^4) 的 WGM 激光发射[图 4(g)], 并且有着很高的稳定性。

2018 年, Hu 等^[71] 在实验中证明, 将 CsPbBr_3 钙钛矿量子点嵌入硅球中比纯无机钙钛矿量子点的发光性能和稳定性要更好, 如图 5(a) 所示, 将其作为增益介质, 实现了频率上转换激光输出^[72]。除了上述的球形谐振腔, 微管结构也可以作为高性能激光器的谐振腔^[32,73]。Liu 等之后将 $\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$ 微米球放进直径 $40 \mu\text{m}$ 的圆柱形微管, 利用微管和钙钛矿介质的折射率差形成的谐振腔, 实现高性能 WGM 激光的输出[图 5(b)], 在 800 nm , 35 fs 激光泵浦下, 其阈值为 $430 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 半峰全宽为 0.35 nm , 品质因子高达 1532, 并在激发阈值之上连续激发超过 140 min, 激光性能保持稳定。随后 2019 年, Tang 等^[74] 使用 CdS 作为壳材料对单个 CsPbBr_3 钙钛矿量子点进行封装[图 5(c)], 实验证

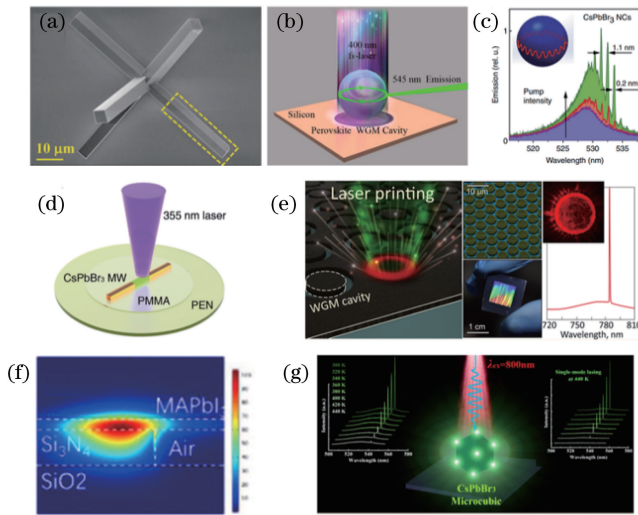


图 4 不同方案实现的 WGM 激光。(a)利用两个交叉的钙钛矿 MAPbBr₃纳米棒的横切面形成的 WGM 微腔^[64]；(b)可调谐尺寸的无机钙钛矿 CsPbX₃ 纳米球 WGM 微腔^[65]；(c)通过硅球作为谐振腔,实现 WGM 模式激光^[35]；(d)在可尺寸调谐的无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米线阵列中实现 WGM 激光^[67]；(e)激光打印实现的钙钛矿 MAPbBr_xI_y 微盘,以及宽谱调谐的 WGM 激光的发射^[68]；(f)在 MAPbI₃ 纳米片和二氧化硅衬底之间引入尺寸易于调控的氮化硅晶圆片实现 WGM 激光^[69]；(g)钙钛矿 CsPbBr₃ 微立方腔实现高温下高品质的 WGM 激光^[70]

Fig. 4 Different schemes of WGM mode laser. (a) WGM microcavity was formed by cross section of two crossed perovskite MAPbBr₃ nanorods^[64]；(b) tunable size of the perovskite CsPbX₃ nano inorganic spheres WGM microcavity^[65]；(c) WGM laser is realized by using silicon sphere as resonator^[35]；(d) WGM mode laser is implemented in a dimensionally tunable inorganic perovskite CsPbBr₃ microwire arrays^[67]；(e) imprinted perovskite MAPbBr_xI_y microdisk, and the emission of WGM laser with wide spectrum tuning^[68]；(f) introduction of silicon nitrided wafer with easy size control between MAPbI₃ nanoplatelet and silicon dioxide substrate can realize WGM laser^[69]；(g) perovskite CsPbBr₃ microcubic cavity to realize high quality WGM laser at high temperature^[70]

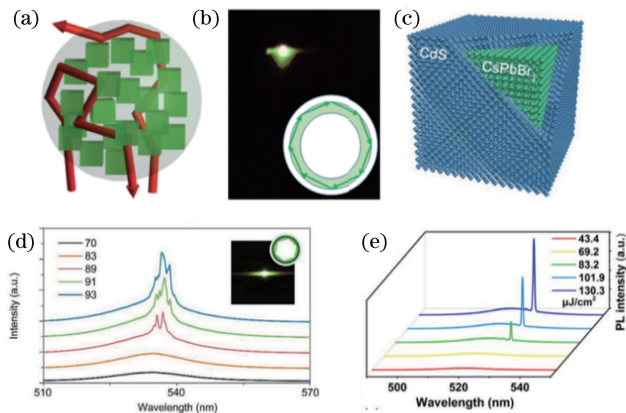


图 5 不同方案实现的 WGM 模式激光。(a)将无机钙钛矿 CsPbBr₃ 量子点嵌入二氧化硅球以及发光原理^[72]；(b)将 CsPbBr₃-SiO₂ 微米球放进直径 40 μm 的圆柱形微管中的发光图像以及 WGM 模式激光的原理^[72]；(c)CdS/CsPbBr₃ 壳核结构^[74]；(d) CsPbBr₃/CdS 核/壳结构放入圆柱形微管中产生 WGM 激光以及内嵌图为发光原理的图片^[74]；(e)无机钙钛矿 Cs₄PbBr₆ 微盘,随着激发光强增大,出现 WGM 激光^[75]

Fig. 5 Different schemes of WGM mode laser. (a) Schemes of inorganic perovskite CsPbBr₃ quantum dots embedded silica sphere^[72]；(b) CsPbBr₃-SiO₂ micro sphere into a diameter of 40 μm cylindrical tubes of luminous images, and the principle of laser WGM mode^[72]；(c) CdS/CsPbBr₃ shell/core structure^[74]；(d) CsPbBr₃/CdS core/shell structure in the cylindrical microtubules WGM laser and embedded images of the graph is luminous principle^[74]；(e) inorganic perovskite Cs₄PbBr₆ microdisk, with the increase of excitation light intensity, WGM laser appears^[75]

明通过核壳结构单颗粒包覆使得钙钛矿量子点有着超高的化学稳定性以及高的荧光量子产率,同时减少非辐射复合,有效改善量子点的闪烁发光问题。如图 5(d)所示,将该结构放进圆柱形微管形成的谐振腔中,通过双光子泵浦(800 nm, 35 fs, 1 kHz)在大于泵浦阈值($980 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)时,实现高性能 WGM 模式激光输出(半峰全宽为 0.44 nm, 品质因子为 1217)。除了高维钙钛矿材料的激光发射, Yang 等^[75]在 2019 年通过常温反相微乳液合成了零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 亚微米盘。相比于传统的高维钙钛矿材料,零维电子结构具有较大的激子结合能、独特的光电性能以及更好的稳定性。研究证明了 Cs_4PbBr_6 内部极化子的存在,揭示了绿色激发光是零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 的本征发光而不是嵌入的 CsPbBr_3 杂质发光;并分别在单光子(400 nm, 35 fs, 1 kHz)和双光子激发(800 nm, 35 fs, 1 kHz)下,均实现低阈值($76.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $389.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)和高品质因子(Q 为 1551 和 1596)的单模 WGM 激光发射[图 5(e)]。

3.2 F-P 模式钙钛矿微纳激光器

由于半导体纳米线具有紧凑的物理尺寸、高局域性的相干光输出和光传导效率高等优点,在纳米尺寸的光电子器件领域非常有应用前景。钙钛矿材料的吸收系数大、载流子扩散长度长等优点应用于纳米线激光器,此外还有着低阈值、高品质等优点,为半导体纳米线激光器带来可观的发展前景。在纳

米线的轴向方向,由于钙钛矿增益介质和空气折射率的差造成的全反射的作用将光波限制在纳米线波导内传播,光波在两个端面的反射形成 F-P 模式激光,如图 6(a)所示^[76-77]。

2015 年, Zhu 等^[44]首次实现钙钛矿纳米线激光。通过采用一步湿化学方法制造出高质量的 MAPbX_3 钙钛矿纳米线 F-P 激光腔,在 402 nm、150 fs、250 kHz 的激光泵浦下,实现超低阈值($220 \text{ nJ}/\text{cm}^2$),高品质因子($Q = 3600$)的 F-P 激光发射,如图 6(b)上图所示,当激励通量低于阈值时,整个纳米线呈现均匀的红色;当激发通量超过阈值时,纳米线两端各出现两个亮点,说明激光的出现。通过调谐卤素离子,可以实现可见光到近红外波段的宽光谱调谐,经实验和计算分析,纳米线激光器的优异性能源于长的载流子寿命和低的非辐射复合速率。随后, Xing 等^[78]通过两步气相合成法合成 MAPbX_3 钙钛矿纳米线(长度约 $10 \mu\text{m}$),在飞秒激光(400 nm, 50 fs, 1 kHz)激发下,激发强度超过 $11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, MAPbI_3 纳米线在 777 nm 处出现 F-P 模式激光,半峰全宽为 1.9 nm,品质因子为 405;激发强度超过 $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时 MAPbBr_3 纳米线在 551.3 nm 处的激光半峰全宽为 2.0 nm,品质因子为 225;激发强度超过 $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时 $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 纳米线在 744.4 nm 处产生激光,半峰全宽为 1.6 nm,品质因子为 372,如图 6(c)和(d)所示。Fu 等^[45]在 2016 年也实现了高性能的 FAPbI_3 钙钛矿单晶纳米线激光器。

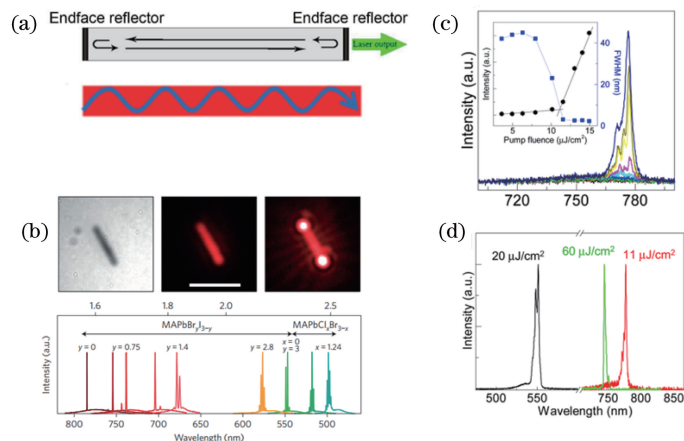


图 6 钙钛矿纳米线激光。(a) 纳米线结构发光原理图^[76-77]; (b) MAPbX_3 钙钛矿纳米线随着泵浦光强的增加的光学图像^[44]; (c) 钙钛矿 $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 纳米线随着泵浦强度的增加, F-P 模式激光的强度分布^[78]; (d) 钙钛矿 MAPbBr_3 、 $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 和 MAPbI_3 的 F-P 模式激光图以及激发阈值^[78]

Fig. 6 Perovskite nanowire laser. (a) Scheme of nanowire structure lasers^[76-77]; (b) optical image of MAPbX_3 perovskite nanowires with increased pump light intensity^[44]; (c) with the increase of pumping intensity, intensity distribution of F-P mode perovskite $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ nanowires laser^[78]; (d) F-P laser and excitation threshold of perovskite MAPbBr_3 , $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$, and MAPbI_3 , respectively^[78]

虽然有机无机杂化钙钛矿纳米线激光器展示了很优秀的激光性能,但是稳定性仍然是一个问题。2016年,Eaton等^[79]首次实现高稳定性和低阈值的全无机CsPbX₃钙钛矿纳米线激光(长度为2~40 μm,宽度为0.2~2.3 μm),图7(a)~(c)所示。在飞秒激光的激发下,CsPbBr₃纳米线实现模式间隔和长度相关的多模激光发射,激发阈值为5 μJ/cm²,最大品质因子为1009;在固定的脉冲能量激发下,纳米线激光在氮气氛围中可以维持超过1 h(相当于10⁹个激发循环),处于大气环境中可以维持约20 min,相比于有机无机杂化钙钛矿纳米线有很大的提升。同年,Fu等^[42]和Park等^[80]分别实现全无机钙钛矿(CsPbX₃)纳米线低阈值高稳定性的F-P模式激光发射。2019年,Pushkarev等^[81]合成高质量的分离良好的全无机钙钛矿CsPbBr₃纳米线,并在不同尺寸(4.3~22.5 μm)的纳米线中实现高品质(Q=1017~6166)激光发射;2018年Li等^[82]和2019年Liu等^[83]分别在无机钙钛矿CsPbBr₃纳米线中实现激光发射。此外,2017年Liu等^[84]研制出大尺寸的钙钛矿MAPbX₃纳米线阵列,并实现纳米线阵列的间隔和尺寸的精确控制,

如图7(d)所示;在400 nm、150 fs光的激发下,泵浦密度为12.3 μJ/cm²时,出现F-P激光。2018年,Wang等^[85]在全无机钙钛矿CsPbX₃纳米线阵列中实现低阈值高品质的F-P激光[图7(e)(f)],并发现脉冲光的激发下纳米线中激子-极化子的形成,表明光学腔内强的激子声子耦合作用。

2017年,Hu等^[86]首次在低温溶液法制备的全无机钙钛矿CsPbBr₃微立方块中实现单光子和双光子泵浦的性能稳定的ASE。并在飞秒激光的激发下,实现多模激射,半峰全宽为0.46 nm,品质因子为1150,如图8(a)所示。经进一步改良,Liu等^[87]得到了高品质钙钛矿CsPbBr₃纳米块激光,如图8(b)所示,三维尺寸皆小于发射波长,物理体积为0.49λ³。在对单个的纳米立方块进行双光子激发,实现了高性能的F-P模式的单模激光,激发阈值为374 μJ/cm²,品质因子为1859,如图8(c)(d)所示;单光子激发下的激发阈值为40.2 μJ/cm²,品质因子高达2075。全无机钙钛矿亚波长量级激光腔具有稳定性高、尺寸小以及带隙温度不敏感等特性,可以为光电子器件的片上集成提供有效的方案。2018年,Mi等^[88]采用化学气相沉积的方法在云母基

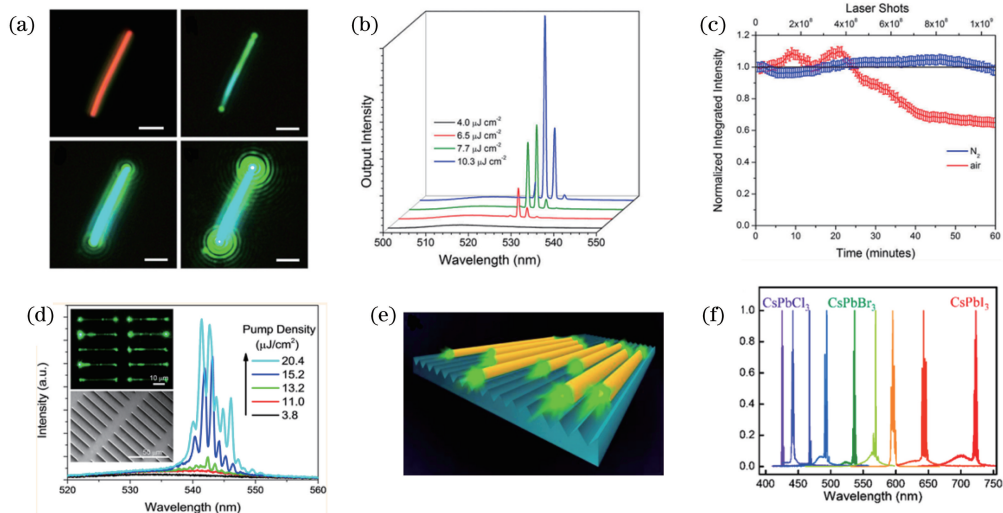


图7 无机钙钛矿CsPbX₃纳米线。(a)不同泵浦强度下的纳米线发光图像^[79]; (b)随着激发强度的升高,钙钛矿CsPbBr₃纳米线出现F-P模式激光^[79]; (c)在固定的脉冲能量激发下,纳米线激光可以维持超过1 h(相当于10⁹个激发循环)^[79]; (d)钙钛矿MAPbX₃纳米线阵列^[84]; (e)全无机钙钛矿CsPbX₃纳米线阵列^[85]; (f)全无机钙钛矿CsPbX₃纳米线阵列改变卤素原子比例实现发射波长调谐^[85]

Fig. 7 All inorganic perovskite CsPbX₃ nanowires. (a) Nanowire lasing image with different pump density^[79]; (b) with the increase of excitation intensity, F-P mode laser appears on perovskite CsPbBr₃ nanowires^[79]; (c) nanowire laser can last for more than an hour (equivalent to 10⁹ excitation cycles) with a fixed pulsed energy^[79]; (d) perovskite MAPbX₃ nanowire array^[84]; (e) all inorganic perovskite CsPbX₃ nanowire array^[85]; (f) all-inorganic perovskite CsPbX₃ nanowire array changes halogen ratio to achieve emission wavelength tuning^[85]

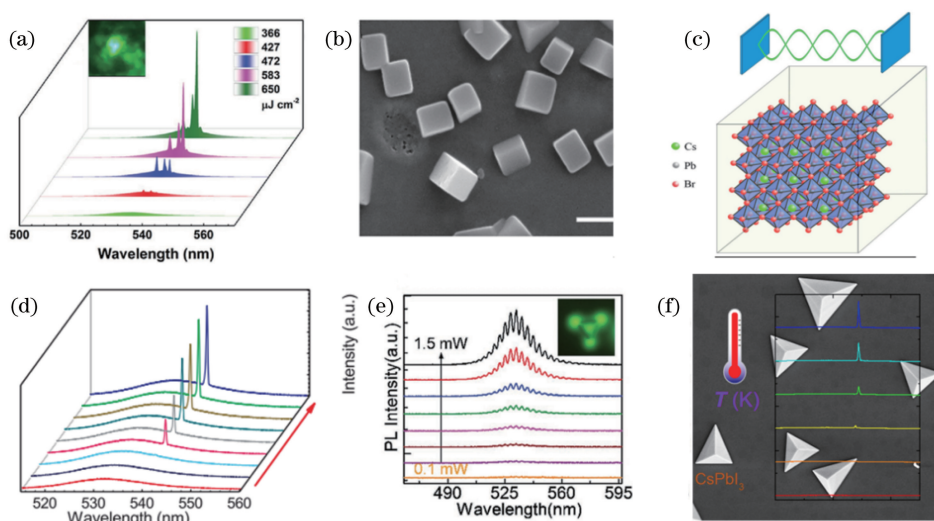


图 8 不同方案的 F-P 模式激光。(a)全无机钙钛矿 CsPbBr_3 微米立方块中实现 F-P 模式激光^[86]；(b)使用改良的低温溶液处理方法合成高品质钙钛矿 CsPbBr_3 纳米立方块 SEM 图像^[87]；(c)F-P 腔的晶体结构和驻波示意图^[87]；(d)无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米立方块随着激发强度的增加实现单模激光^[87]；(e)立方金字塔形状的杂化钙钛矿 MAPbBr_3 实现 F-P 模式的激光发射^[88]；(f)立方金字塔形状钙钛矿 CsPbI_3 以及不同温度下激光发射^[89]

Fig. 8 Different schemes of F-P mode lasers. (a) F-P mode laser in all inorganic perovskite CsPbBr_3 micron cube^[86] ; (b) SEM image of high-quality perovskite CsPbBr_3 nano cubes using an improved low-temperature solution treatment method^[87] ; (c) schematic of the crystal structure and standing wave of the F-P cavity^[87] ; (d) inorganic perovskite CsPbBr_3 nanocubes achieve single-mode laser with increasing excitation intensity^[87] ; (e) cubic pyramid-shaped hybrid perovskite MAPbBr_3 realizes laser emission in F-P mode^[88] ; (f) shape of perovskite CsPbI_3 triangular pyramid and laser emission maps at different temperatures^[89]

底上合成立方金字塔形状的杂化钙钛矿 MAPbBr_3 ，并实现 F-P 模式的激光发射，如图 8(e) 所示。2019 年，Li 等^[62]利用有机无机钙钛矿 MAPbBr_3 形成的准立方腔，分别在水平和垂直方向观察到 F-P 激光振荡模式；同年 Yang 等^[89]使用化学气相沉积法合成微米尺寸的立方金字塔形状的单晶全无机钙钛矿 CsPbI_3 ，并在 148 K ~ 223 K 的低温下实现激光发射，如图 8(f) 所示。

除了利用钙钛矿本身与周围环境的折射率差形成的谐振腔，外加辅助腔的 F-P 模式激光器也被广泛研究。2014 年，Deschler 等^[90]首次实现垂直发射的 F-P 模式激光。将 500 nm 厚的杂化钙钛矿 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 增益层放到介质镜和顶层蒸镀的金镜之间，在波长为 532 nm，脉宽为 0.4 ns 的脉冲激发下，阈值只有 0.2 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ，如图 9(a) 所示。2017 年，Wang 等^[91]首次实现全无机钙钛矿垂直腔面发射激光器 (VCSEL)。实验中，高反射的介质镜——分布式布拉格反射镜 (DBR) 是由 25 对 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 四分之一波层组成，单晶的全无机钙钛矿 CsPbBr_3 增益层置于两个 DBR 层之间。在飞秒激光

(400 nm, 100 fs, 1 kHz) 的激发下，激光阈值低至 9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，光束发散角为 3.6°，而且可以实现红绿蓝三色稳定的激光发射。2018 年，Chen 等^[92]实现混合阳离子钙钛矿 $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{PbBr}_3$ 为增益介质的 VCSEL，输出激光品质因子为 1350，激发阈值为 13.5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。在 2019 年，Pourdavoud 等^[93]实现无机钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜为增益层的垂直腔面发射激光器，阈值仅为 2.2 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，发射光谱半峰全宽窄至 0.07 nm，如图 9(b)、(c) 所示。2016 年，Saliba 等^[94]首次在钙钛矿激光器中引入布拉格光栅作为反射器件，如图 9(d)、(e)、(f) 所示。他们将 120 nm 厚的有机无机钙钛矿 MAPbI_3 蒸镀到两个周期不同的光栅上，在 532 nm、1 ns、1 kHz 激光的泵浦下，实现低阈值 (0.32 ~ 2.11 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) 的分布式反馈 (DFB) 单模激光，为全电泵浦钙钛矿激光器的发展提供了很好的思路，开阔了钙钛矿激光的商业应用前景。2019 年，Pourdavoud 等^[93]利用再结晶的全无机钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜形成的 DFB 结构，实现低阈值 (7.2 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)、窄线宽 (0.14 nm) 的激光发射。

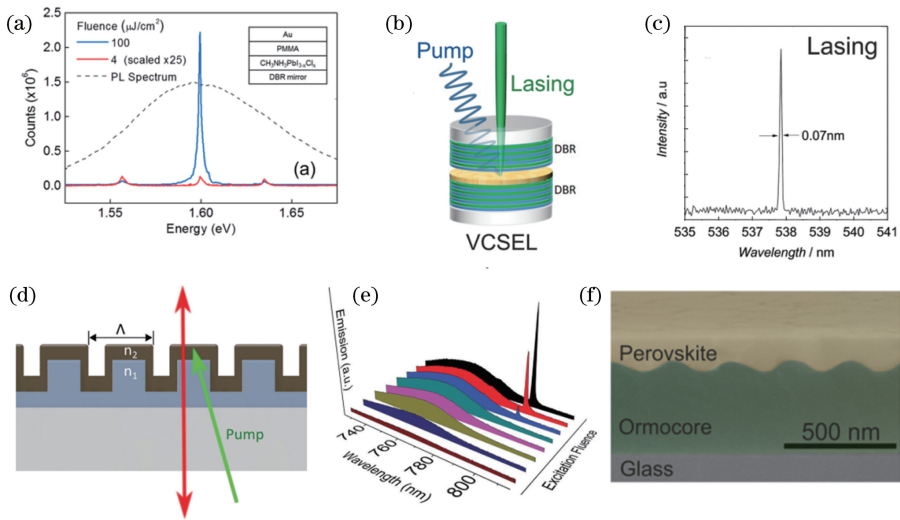


图9 外加辅助腔实现 F-P 模式激光。(a) 钙钛矿 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 垂直腔 F-P 模式激光光谱^[90]；(b) 全无机钙钛矿 CsPbBr_3 垂直发射激光器的结构^[93]；(c) F-P 模式激光光谱图^[93]；(d) 钙钛矿激光器的 DFB 光栅的结构^[94]；(e) F-P 模式激光^[94]；(f) 全无机钙钛矿 DFB 激光器结构^[94]

Fig. 9 F-P mode laser with auxiliary cavity. (a) Perovskite $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ vertical cavity F-P mode laser spectrum^[90]；(b) structure of all-inorganic perovskite CsPbBr_3 VCSEL^[93]；(c) FP mode laser spectrogram^[93]；(d) perovskite laser with DFB structure^[94]；(e) F-P mode laser^[94]；(f) all inorganic perovskite DFB laser structure^[94]

3.3 随机模式钙钛矿激光

与传统的激光器不同,随机激光不需要反射镜构成的光学谐振腔。随机激光的产生主要是依赖高度无序的增益介质将光束限制在介质内部,受激发后,介质内部的粒子间多重散射将光路折叠,同时光束通过介质实现光学放大,形成激光[图 10(a)]^[95-96]。2014 年,Dhanker 等^[97]首次报道钙钛矿随机模式激光[图 10(b)和(c)]。他们将 MAPbI_3 钙钛矿做成平面的微晶网络,在 355 nm、0.8 ns、1 kHz 光的激发下,当激发强度高于 $195 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 时,出现随机激光,线宽小于 0.5 nm;当增大激发强度时,多种模式的随机激光的峰值位置也在随机的变化。基于多晶晶界提供的多次随机散射或者相变时的相分离可能形成的激光腔,2014 年 Kao 等观察到半峰全宽为 4 nm 的随机激光。2016 年,Liu 等^[98]在自组装的钙钛矿纳米粒子中实现随机激光。通过改变激发位置,证实随机激光的发射源于钙钛矿微盘中纳米粒子的多重散射。2018 年,Xu 等^[99]合成有机无机杂化钙钛矿 FAPbBr_3 和聚氧化乙烯(PEO)的复合物,在双光子激发下(1064 nm,15 ns,1 kHz),实现高品质(半峰全宽为 0.4 nm, $Q=1280$)的随机激光,并在连续激发下,可以稳定 10^7 个激发循环。同年,Safdar 等^[100]合成高品质均匀的钙钛矿(MAPbI_3)薄膜,并观察到低阈值($10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)的随机激光。

胶体量子点有着尺寸可控、高荧光效率等优

点^[101],2015 年,Yakunin 等^[35]首次在尺寸为 10 nm 的单分散的全无机钙钛矿 CsPbX_3 胶体量子点薄膜中实现随机激光[图 10(d)和(e)]。通过激发(400 nm,100 fs)涂在玻璃基底上的量子点薄膜,可以观察到明显的 ASE,其阈值为 $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。使用可变条纹长度的方法,测得净增益为 $450 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$;同时还实现窄线宽(0.14 nm)随机激光,通过激发强度的增加,平均有 256 个激光的发射,并且观察到激光模式在随机的跳动。2017 年,Li 等^[102]将一步法合成的 CsPbBr_3 量子点用胺基介质钉扎在硅球表面[图 10(f)],实现低阈值($40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)的随机激光。将无机钙钛矿用胺基钉扎在硅球表面,可以将钙钛矿与外部环境隔离,抑制光诱导和退化,使得钙钛矿的稳定性提升;经过 40 天的常温环境下存储,基本没有荧光退化,在紫外灯的照射下,荧光强度可以持续 108 h,经过 2 个月的存储,依然可以实现稳定的随机激光,且可以连续泵浦超过 8 h。2018 年,Yuan 等^[103]将钙钛矿量子点 CsPbBr_3 嵌入氧化碲玻璃中,钙钛矿量子点在环境中的稳定性得到了提高;在 800 nm 飞秒激光的激发下,实现上转换激光发射。2019 年,Wang 等^[104]使用有效的溶剂工程的方法,在柔性的聚酰亚胺衬底上镀高品质的钙钛矿 MAPbBr_3 薄膜[图 10(g)]。室温下利用 355 nm 光激发时,钙钛矿薄膜在激发强度为 $2.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 时实现随机激光发射,而且激光

还可以在弯曲的钙钛矿薄膜中观察到,随着曲率的增加,激发阈值减小;弯曲的钙钛矿激光器在反复变形后性能依然强劲;由于空间相干性低,柔性钙钛矿激光器作为一种具有耐用性和柔韧性的无斑点光源,为激光投影等领域提供可能的应用前景。同年, Tang 等^[105]将无机钙钛矿 CsPbBr₃ 量子点均匀地

放置在 TiO₂ 纳米管内实现高品质的随机激光(激发阈值为 9.54 mJ/cm²,半峰全宽为 0.49 nm,品质因子为 1084)。将无序性的纳米管中随机分布的钙钛矿量子点作为增益介质,同时也是多粒子的散射单元,透射光经过多次的随机散射后,可以形成闭合的光路,从而产生随机激光,如图 10(h)所示。

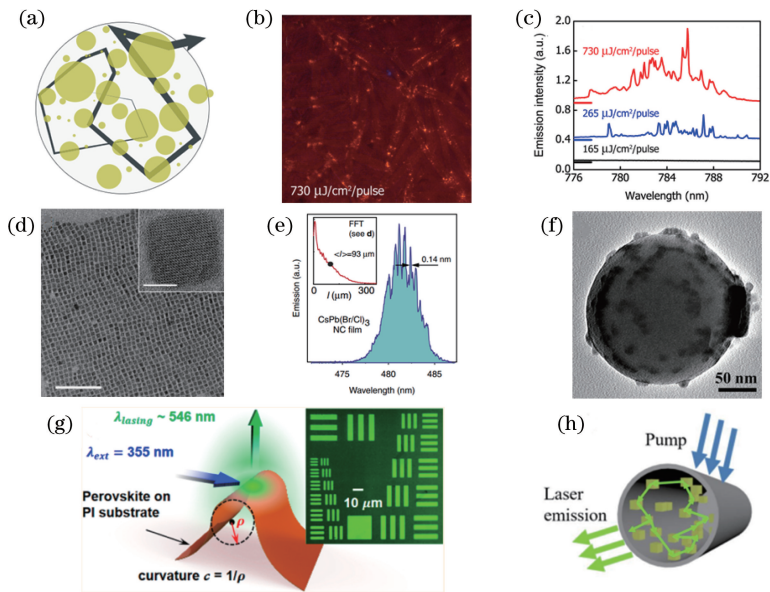


图 10 随机激光。(a)利用无序介质的多重散射实现随机激光^[96]。(b)荧光图像显示在泵浦强度下,钙钛矿 MAPbI₃ 做成平面的微晶网络实现随机激光的空间分布^[97];(c)低于泵浦阈值、泵浦阈值相近、高于泵浦阈值的发射光谱图^[97];(d)单晶钙钛矿 CsPbBr₃ 薄膜的 TEM 图像^[35];(e)单晶 CsPb(Br/Cl)₃ 薄膜中的随机激光光谱图^[35];(f)一步法合成的 CsPbBr₃ 量子点用胺基介质钉扎在硅球表面,实现低阈值的随机激光^[102];(g)在柔性的聚酰亚胺衬底上镀高品质的钙钛矿 MAPbBr₃ 薄膜实现随机激光以及根据弯曲曲率的变化,调控激光输出质量^[104];(h)将无机钙钛矿 CsPbBr₃ 量子点均匀地放置在 TiO₂ 纳米管内实现高品质的随机激光^[105]

Fig. 10 Random lasers. (a) Random lasers using multiple scattering from a disordered medium^[96]; (b) fluorescent images showing the pumping intensity, spatial distribution of perovskite MAPbI₃ random lasers^[97]; (c) emission spectrum diagrams below the pump threshold, close to the pump threshold, and above the pump threshold^[97]; (d) TEM image of single crystal perovskite CsPbBr₃ thin film^[35]; (e) random laser spectrum of single crystal CsPb(Br/Cl)₃ thin film^[35]; (f) CsPbBr₃ quantum dots synthesized by one-step method anchored with amine-based medium on the surface of the silicon ball, a low threshold random laser is realized^[102]; (g) a high-quality perovskite MAPbBr₃ film is plated on a flexible polyimide substrate to achieve a random laser and to regulate the laser output according to the change in bending curvature quality^[104]; (h) uniformly placing inorganic perovskite CsPbBr₃ quantum dots in TiO₂ nanotubes to achieve high-quality random lasers^[105]

4 结束语

金属卤化物钙钛矿作为一种新兴的半导体光电材料,具有高的吸收系数、低的缺陷态密度、高的荧光量子产率、可调谐发光带隙等优异的光电性能,作为增益介质,为高品质、低阈值的高性能微纳激光的发展提供了可观的前景。

然而钙钛矿材料的稳定性严重限制着其在发光领域的发展。钙钛矿材料对周围环境(水分、氧和

热)比较敏感,很容易离解;采用新的化学合成方法,通过调控形貌和发展新结构的钙钛矿材料有望提升钙钛矿激光的稳定性。其次,钙钛矿中铅元素的毒性使得钙钛矿材料的应用受阻,发展新型的无铅或少铅的钙钛矿材料,如 Sn、Bi、Cu 基钙钛矿等,对钙钛矿微纳激光器的实际应用具有重要意义;另外,发展电泵浦的钙钛矿激光器也是一个极大的挑战。最后,卤化物钙钛矿作为增益介质,其材料的光物理特性,如载流子动力学,是依然困惑的问题。在钙钛矿

大家族中,激子和载流子行为在改变有机和无机单元上表现出较大的差异。特别是混合钙钛矿系统不能简单地用无机半导体或有机半导体的理论来理解,因此深入了解杂化钙钛矿的基本光激发机制是非常必要的。

参 考 文 献

- [1] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. *Nature*, 1960, 187(4736): 493-494.
- [2] Gather M C, Yun S H. Single-cell biological lasers [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(7): 406-410.
- [3] Leonetti M, Conti C, López C. Random lasers: active mode control and gating [J]. *Optics and Photonics News*, 2013, 24(12): 29.
- [4] Miller D. Device requirements for optical interconnects to silicon chips[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2009, 97(7): 1166-1185.
- [5] Kim T, McCall J G, Jung Y H, et al. Injectable, cellular-scale optoelectronics with applications for wireless optogenetics [J]. *Science*, 2013, 340(6129): 211-216.
- [6] Hill M T, Gather M C. Advances in small lasers [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(12): 908-918.
- [7] Blanche P A, Bablumian A, Voorakaranam R, et al. Holographic three-dimensional telepresence using large-area photorefractive polymer [J]. *Nature*, 2010, 468(7320): 80-83.
- [8] Johnson J C, Choi H J, Knutsen K P, et al. Single gallium nitride nanowire lasers [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 106-110.
- [9] Huang M H. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [10] Ma R M, Ota S, Li Y M, et al. Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(8): 600-604.
- [11] Guo P F, Zhuang X J, Xu J Y, et al. Low-threshold nanowire laser based on composition-symmetric semiconductor nanowires [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1251-1256.
- [12] Ji X Q, Li G H, Cui Y X, et al. Research progress in organic-inorganic hybridized perovskite lasers[J]. *Semiconductor Technology*, 2018, 43(6): 401-413, 442.
- 纪兴启, 李国辉, 崔艳霞, 等. 有机-无机杂化钙钛矿激光器的研究进展[J]. *半导体技术*, 2018, 43(6): 401-413, 442.
- [13] Choquette K D, Hou H Q. Vertical-cavity surface emitting lasers: moving from research to manufacturing[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1997, 85(11): 1730-1739.
- [14] Klimov V I. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [J]. *Science*, 2000, 290(5490): 314-317.
- [15] Duan X F, Huang Y, Agarwal R, et al. Single-nanowire electrically driven lasers [J]. *Nature*, 2003, 421(6920): 241-245.
- [16] Tong L M, Gattass R R, Ashcom J B, et al. Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding[J]. *Nature*, 2003, 426(6968): 816-819.
- [17] Altug H, Vuckovic J. Photonic crystal nanocavity array laser [J]. *Optics Express*, 2005, 13(22): 8819-8828.
- [18] Zhang Q, Liu X F, Utama M I B, et al. Phonon-assisted anti-stokes lasing in ZnTe nanoribbons[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 276-283.
- [19] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [20] Fan F J, Voznyy O, Sabatini R P, et al. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy[J]. *Nature*, 2017, 544(7648): 75-79.
- [21] Jeon T, Kim S J, Yoon J, et al. Hybrid perovskites: effective crystal growth for optoelectronic applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1602596.
- [22] Liao Q, Jin X, Fu H B. Tunable halide perovskites for miniaturized solid-state laser applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(17): 1900099.
- [23] 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.
- [24] Wang K, Subhani W S, Wang Y L, et al. Metal cations in efficient perovskite solar cells: progress and perspective[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1902037.
- [25] Wang K Y, Wang S, Xiao S M, et al. Recent advances in perovskite micro- and nanolasers [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(18): 1800278.

- [26] Xing G C, Mathews N, Lim S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 476-480.
- [27] Zhang Q, Su R, Du W N, et al. Advances in small perovskite-based lasers[J]. *Small Methods*, 2017, 1(9): 1700163.
- [28] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [29] Makarov S, Furasova A, Tiguntseva E, et al. Halide-perovskite nanophotonics: halide-perovskite resonant nanophotonics (advanced optical materials 1/2019) [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(1): 1970002.
- [30] Jiang Y, Wang X, Pan A L. Properties of excitons and photogenerated charge carriers in metal halide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): 1806671.
- [31] Saba M, Cadelano M, Marongiu D, et al. Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5049.
- [32] Wang Y, Li X M, Song J Z, 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.
- [33] Chan Y, Steckel J S, Snee P T, et al. Blue semiconductor nanocrystal laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 073102.
- [34] Sutherland B R, Hoogland S, Adachi M M, et al. Conformal organohalide perovskites enable lasing on spherical resonators[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10947-10952.
- [35] 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.
- [36] Papagiorgis P, Manoli A, Protesescu L, et al. Efficient optical amplification in the nanosecond regime from formamidinium lead iodide nanocrystals [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(3): 907-917.
- [37] Wang S, Yu J H, Zhang M Y, et al. Stable, strongly emitting cesium lead bromide perovskite nanorods with high optical gain enabled by an intermediate monomer reservoir synthetic strategy [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6315-6322.
- [38] Sutherland B R, Hoogland S, Adachi M M, et al. Perovskite thin films via atomic layer deposition[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 53-58.
- [39] Huang L Y, Lambrecht W R L. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃ [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(16): 165203.
- [40] Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1764-1769.
- [41] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [42] Fu Y P, Zhu H M, 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(8): 7963-7972.
- [43] Zhang Q, Su R, Liu X F, et al. High-quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6238-6245.
- [44] Zhu H M, Fu Y P, 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.
- [45] Fu Y P, Zhu H M, 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.
- [46] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, et al. Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(22): 8094-8099.
- [47] Walters G, Sutherland B R, Hoogland S, et al. Two-photon absorption in organometallic bromide perovskites[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9340-9346.
- [48] Gu Z Y, Wang K Y, Sun W Z, et al. Two-photon pumped CH₃NH₂PbBr₃ perovskite microwire lasers [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(3): 472-479.
- [49] Kalanoor B S, Gouda L, Gottesman R, et al. Third-order optical nonlinearities in organometallic

- methylammonium lead iodide perovskite thin films [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(3): 361-370.
- [50] 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.
- [51] Gao Y S, Wang S, Huang C, et al. Room temperature three-photon pumped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microlasers [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 45391.
- [52] Liu Z Z, Hu Z P, Zhang Z Y, et al. Two-photon pumped amplified spontaneous emission and lasing from formamidinium lead bromine nanocrystals [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(12): 3150-3158.
- [53] Wang Y, Li X M, Zhao X, et al. Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 448-453.
- [54] Xu Y Q, Chen Q, Zhang C F, et al. Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(11): 3761-3768.
- [55] Wang X X, Zhou H, Yuan S P, et al. Cesium lead halide perovskite triangular nanorods as high-gain medium and effective cavities for multiphoton-pumped lasing [J]. *Nano Research*, 2017, 10(10): 3385-3395.
- [56] Yuan Z, Shu Y, Tian Y, et al. A facile one-pot synthesis of deep blue luminescent lead bromide perovskite microdisks [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(91): 16385-16388.
- [57] 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.
- [58] He L N, Özdemir Ş K, Yang L. Whispering gallery microcavity lasers [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 60-82.
- [59] Zhang Q, Ha S T, Liu X F, et al. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5995-6001.
- [60] Liao Q, Hu K, Zhang H H, et al. Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22): 3405-3410.
- [61] Li G H, Che T, Ji X Q, et al. Nanodevices: record-low-threshold lasers based on atomically smooth triangular nanoplatelet perovskite (adv. Funct. Mater. 2/2019) [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1970012.
- [62] Li B B, Zhou T J, Fang X, et al. Temperature dependent geometry in perovskite microcrystals for whispering gallery and Fabry-Pérot mode lasing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(14): 4102-4108.
- [63] Guo P F, Hossain M K, Shen X, et al. Room-temperature red-green-blue whispering-gallery mode lasing and white-light emission from cesium lead halide perovskite (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) microstructures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(3): 1700993.
- [64] Wang K Y, 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(3): 477-481.
- [65] Tang B, Dong H X, Sun L X, et al. Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10681-10688.
- [66] Du W N, Zhang S, Wu Z Y, et al. Unveiling lasing mechanism in CsPbBr_3 microsphere cavities [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(7): 3145-3153.
- [67] Yang Z, Lu J F, Zhu Ge M H, et al. Controllable growth of aligned monocrystalline CsPbBr_3 microwire arrays for piezoelectric-induced dynamic modulation of single-mode lasing [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1900647.
- [68] Zhizchenko A, Sybaev S, Berestennikov A, et al. Single-mode lasing from imprinted halide-perovskite microdisks [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4140-4147.
- [69] Huang C, Sun W Z, Liu S, et al. Highly controllable lasing actions in lead halide perovskite- Si_3N_4 hybrid micro-resonators [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(3): 1800189.
- [70] Zhou B E, Jiang M M, Dong H X, et al. High-temperature upconverted single-mode lasing in 3D fully inorganic perovskite microcubic cavity [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(3): 793-801.
- [71] Hu Z P, Liu Z Z, Bian Y, et al. Enhanced two-photon-pumped emission from in situ synthesized nonblinking $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ nanocrystals with

- excellent stability[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(3): 1700997.
- [72] Liu Z Z, Hu Z P, Shi T C, et al. Stable and enhanced frequency up-converted lasing from CsPbBr₃ quantum dots embedded in silica sphere [J]. *Optics Express*, 2019, 27(7): 9459-9466.
- [73] Kurahashi N, Nguyen V C, Sasaki F, et al. Whispering gallery mode lasing in lead halide perovskite crystals grown in microcapillary [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(1): 011107.
- [74] Tang X S, Yang J, Li S Q, et al. Quantum dots: single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(18): 1970107.
- [75] Yang J, Liu Z Z, Zeng F J, et al. High-quality single-mode lasers based on zero-dimensional cesium lead halide perovskites [J]. *Solar RRL*, 2019, 3(10): 1900127.
- [76] Eaton S W, Fu A, Wong A B, et al. Semiconductor nanowire lasers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(6): 16028.
- [77] Ma Y G, Guo X, Wu X Q, et al. Semiconductor nanowire lasers [J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2013, 5(3): 216-273.
- [78] 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.
- [79] Eaton S W, Lai M L, Gibson N A, et al. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(8): 1993-1998.
- [80] Park K, Lee J W, Kim J D, et al. Light-matter interactions in cesium lead halide perovskite nanowire lasers [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(18): 3703-3710.
- [81] 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(1): 1040-1048.
- [82] Li Y, Guan S T, Liu Y, et al. Lasing properties of cesium lead halide perovskite nanowires fabricated by one-drop self-assembly and ion-exchange methods [J]. *Optics Express*, 2018, 26(26): 33856-33864.
- [83] Liu Z, Shang Q Y, Li C, et al. Temperature-dependent photoluminescence and lasing properties of CsPbBr₃ nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(10): 101902.
- [84] Liu P, He X X, Ren J H, et al. Organic-inorganic hybrid perovskite nanowire laser arrays [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5766-5773.
- [85] Wang X X, Shoaib M, Wang X, et al. High-quality in-plane aligned CsPbX₃ perovskite nanowire lasers with composition-dependent strong exciton-photon coupling[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 6170-6178.
- [86] Hu Z P, Liu Z Z, Bian Y, et al. Robust cesium lead halide perovskite microcubes for frequency upconversion lasing [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(22): 1700419.
- [87] Liu Z Z, Yang J, Du J, et al. Robust subwavelength single-mode perovskite nanocuboid laser[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5923-5931.
- [88] Mi Y, Liu Z X, Shang Q Y, et al. Fabry-pérot oscillation and room temperature lasing in perovskite cube-corner pyramid cavities [J]. *Small*, 2018, 14(9): 1703136.
- [89] Yang L, Li Z Q, Liu C, et al. Temperature-dependent lasing of CsPbI₃ triangular pyramid [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(22): 7056-7061.
- [90] Deschler F, Price M, Pathak S, et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(8): 1421-1426.
- [91] Wang Y, Li X M, Nalla V, et al. Solution-processed low threshold vertical cavity surface emitting lasers from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(13): 1605088.
- [92] Chen S T, Nurmikko A. Excitonic gain and laser emission from mixed-cation halide perovskite thin films [J]. *Optica*, 2018, 5(9): 1141-1149.
- [93] Pourdavoud N, Haeger T, Mayer A, et al. Room-temperature stimulated emission and lasing in recrystallized cesium lead bromide perovskite thin films [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): 1903717.
- [94] Saliba M, Wood S M, Patel J B, et al. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(5): 923-929.

- [95] Wiersma D S. The physics and applications of random lasers [J]. *Nature Physics*, 2008, 4(5): 359-367.
- [96] Sapienza R. Determining random lasing action [J]. *Nature Reviews Physics*, 2019, 1(11): 690-695.
- [97] Dhanker R, Brigeman A N, Larsen A V, et al. Random lasing in organo-lead halide perovskite microcrystal networks [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(15): 151112.
- [98] Liu S, Sun W Z, Li J K, et al. Random lasing actions in self-assembled perovskite nanoparticles [J]. *Optical Engineering*, 2016, 55(5): 057102.
- [99] Xu L, Meng Y, Xu C X, et al. Room temperature two-photon-pumped random lasers in FAPbBr₃/polyethylene oxide (PEO) composite perovskite thin film [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(64): 36910-36914.
- [100] Safdar A, Wang Y, Krauss T F. Random lasing in uniform perovskite thin films [J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): A75-A84.
- [101] Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [102] Li X M, Wang Y, Sun H D, et al. Amino-mediated anchoring perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1701185.
- [103] Yuan S, Chen D Q, Li X Y, et al. In situ crystallization synthesis of CsPbBr₃ perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 18918-18926.
- [104] Wang Y C, Li H, Hong Y H, et al. Flexible organometal-halide perovskite lasers for speckle reduction in imaging projection [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5421-5429.
- [105] Tang X S, Bian Y, Liu Z Z, et al. Room-temperature up-conversion random lasing from CsPbBr₃ quantum dots with TiO₂ nanotubes [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(19): 4706-4709.