doi:10.3788/gzxb20184709.0916001

基于金纳米粒子增强有机-无机杂化钙钛 矿放大自发辐射

吴小龑^{1,2},刘国栋^{1,2},李阳龙^{1,2},李巍¹,吴凌远^{1,2},付博¹,王伟平^{1,2}, 张大勇¹,赵剑衡¹,陈平³

(1中国工程物理研究院 流体物理研究所,四川 绵阳 621900)(2中国工程物理研究院 高能激光科学与技术重点实验室,四川 绵阳 621900)(3西南大学 发光与实时分析教育部重点实验室,物理科学与技术学院,重庆 400715)

Enhancing Organic-inorganic Hybrid Perovskite Amplified Spontaneous Emission Based on the Gold Nanoparticles

WU Xiao-yan^{1,2}, LIU Guo-dong^{1,2}, LI Yang-long^{1,2}, LI Wei¹, WU Ling-yuan^{1,2},

FU Bo¹, WANG Wei-ping^{1,2}, ZHANG Da-yong¹, ZHAO Jian-heng¹, CHEN Ping³

 (1 Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)
 (2 Key Laboratory of Science and Technology on High Energy Laser, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

(3 School of Physical Science and Technology, MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: When the organic-inorganic hybrid perovskite has been regarded as the gain medium in lasers, the lasing devices with nanosecond laser pulses or continuous wave pumping at room temperatures is unstable and the electrically driven lasing is difficult to be achieved. Gold nanoparticles solution and PEDOT : PSS solution were blended, gold nanoparticles with size of 20 nm were doped into PEDOT : PSS interface layer in a slab waveguide device. As a result, the facile device doping with gold nanoparticles shows a 5.5-fold enhanced amplified spontaneous emission intensity than the device without

http://www.photon.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 11602243,11504300),国家自然科学基金委员会/中国工程物理研究院"NSAF"联合基金(No. U1630125)和重庆市基础与前沿研究计划(No.cstc2015jcyjA50002)资助

第一作者:吴小龑(1988-),男,助理研究员,博士,主要研究方向为光电功能材料与器件. Email:wuxiaoyan1219@sina.cn 通讯作者:刘国栋(1980-),男,副研究员,博士,主要研究方向为光电功能材料与器件. Email:guodliu@126.com 收稿日期:2018-01-23:录用日期:2018-06-13

gold nanoparticles. The results show that gold nanoparticles can effectively improve the absorption of CH₃NH₃PbBr₃ film, increase the population inversion and accelerate the excitons radiative decay process. Combining with theoretical simulation, the comprehensive near- and far-field surface plasmon of gold nanoparticles could both couple with the absorption/emission area, so that the amplified spontaneous emission of planar waveguide are improved. The results can provide a reference in fabricating the high performance optically pumped amplified spontaneous emission devices.

Key words: Organic-inorganic hybrid perovskite; Amplified spontaneous emission; Gold nanoparticles; Near-field surface plasmon; Far-field surface plasmon

OCIS Codes: 160.4236; 240.6680; 140.3380; 300.2530

0 引言

有机-无机杂化钙钛矿半导体材料具备缺陷密度低(仅为约 5×10¹⁶ cm⁻³)、光吸收能力强(300~800 nm 的吸收率为 5.7×10⁴ cm⁻¹)、发光效率高(荧光量子效率通常>70%)、能带可调(1.48~2.23 eV)、双极子传 输性能及迁移率高(约为 200 cm² · V⁻¹ · s⁻¹)、扩散距离长(100 nm~3 μ m)等优异的光电特性^[1-4],在泵浦 放大自发辐射(Amplified Spontaneous Emission, ASE)应用中展现出巨大的优势,但其被用作光泵浦或电 泵浦激光的增益介质时,存在室温时纳秒脉冲或连续激光作用下的光泵浦器件不稳定、难以实现电泵浦激光等问题.增强器件光泵浦 ASE 性能是有效的解决方案之一^[5],该方案不仅需要对钙钛矿材料做进一步的结构设计与改性,也需要对器件制备方面进行优化^[6-9].材料设计方面,Fu 课题组^[6]报道了基于 CH₃NH₃PbBr₃单晶方形微米盘的发射激光现象,在 120 fs 泵浦激发下的阈值低至 3.6 μ J · cm⁻².Zeng 研究组^[7]报道了 CsPbBr₃单晶的非线性光学性质,首次实现了胶体纳米晶的三光子泵浦 ASE.器件结构优化方面,Friend 课题组^[8]在布喇格反射镜和金反射镜间采用 CH₃NH₃PbI₃。Cl₄为增益介质,获得了垂直谐振腔结构的发射激光.Song 课题组^[9]报道了高功率光泵浦下 CH₃NH₃PbBr₃与石墨烯复合结构的发射激光行为,ASE 强度增强超过 4 倍,同时增益阈值降低了 20%.通过优化器件结构来研究光泵浦钙钛矿 ASE 方面的工作非常有效且适用于多种增益介质,特别是考虑到电泵浦器件结构中的吸收损耗、注入损耗、三线态累积和激发态吸收等因素会大幅度增加器件的损耗.但目前报道的器件制备改进方法较为复杂,因此寻求一种更加简便灵活、高效的器件结构来实现高效光泵浦 ASE 很有必要.

金属纳米粒子可通过其表面增强荧光、能量转移、界面效应和电学效应等显著提升光电器件性能^[10-14]. 通过分析光泵浦 ASE 的物理过程可发现,受激吸收和受激发射是其中最重要的过程^[15],金属纳米粒子对光 发射的增强来源于基态激子的跃迁几率和激发态激子的辐射跃迁速率的提升^[16],因此利用金属纳米粒子理 论上可提升 ASE 速率.针对金属纳米粒子对 ASE 的增强特点,通过器件结构调控是提升 ASE 的关键.本文 制备了基于有机-无机杂化钙钛矿 CH₃ NH₃ PbBr₃ 增益介质的平面波导器件(Quartz/PEDOT : PSS/CH₃ NH₃ PbBr₃),将 20 nm 尺寸的金纳米粒子(gold nanoparticles, Au NPs)加入界面层 PEDOT : PSS 中,以提 高平面波导器件的 ASE 性能,并进行了实验验证.

1 实验与测量

1.1 Au NPs 的合成

实验中采用经典的 Frens 法制备粒径为 20 nm 的水溶性 Au NPs^[17].具体的制备过程为:1)将氯金酸配 置成 0.25 mmol • L⁻¹的水溶液,取 100 mL 加热至沸腾;2)剧烈搅拌情况下加入 1 mL 的 5%柠檬酸三钠水 溶液;3)继续加热煮沸约 15 min,观察溶液颜色由淡黄色变成灰色,继而转变为黑色,最终转变为稳定的酒 红色溶液.整个颜色转变过程约为 2~3 min;4)停止加热,持续搅拌冷却至室温,即可得所需尺寸的 Au NPs.

1.2 CH₃NH₃PbBr₃溶液的配置

将 CH₃NH₃Br(西安宝莱特光电科技有限公司,纯度>99.5%)和 PbBr₂(西安宝莱特光电科技有限公司,纯度>99.5%)以1.5:1摩尔比混合溶解于 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,室温下搅拌12 h后形成约40 wt%的 CH₃NH₃PbBr₃溶液.然后,将甲苯溶剂逐滴加入 CH₃NH₃PbBr₃溶液直至饱和.继续搅拌 3 h,得到 CH₃ NH₃PbBr₃前驱体溶液.其中,甲苯作为 CH₃NH₃PbBr₃的反溶解溶剂,可以加快 CH₃NH₃PbBr₃的结晶速率,改善钙钛矿薄膜的成膜质量.

1.3 Quartz/PEDOT: PSS/CH₃NH₃PbBr₃平面光波导器件的制备与表征

实验采用的平面光波导器件结构为 Quartz/PEDOT: PSS/CH3 NH3 PbBr3. 洁净的 Quartz 经过 plasma 处理 5 min 后,在空气中旋涂 PEDOT: PSS,然后150℃处理 20 min.接着将 Quartz 片转入手套箱内, 4 000 rmp旋涂 CH₃NH₃PbBr₃溶液 60 s,80℃加热 20 min.最后,对器件进行封装.Au NPs 溶液和钙钛矿薄 膜的吸收由岛津紫外分光光度计(型号:Shimadze UV-2600)测得,钙钛矿薄膜的荧光光谱由荧光分光光度 计(型号:Hitachi F-2500)测得,钙钛矿薄膜的荧光寿命曲线由瞬态光谱仪(型号:Horiba Jobin Yvon FL-TCSPC)获得,Au NPs 的尺寸是由透射电子显微镜(型号:JEM-100 CXⅡ)获得,Au NPs 的近场表面等离激 元由时域有限差分法 (Finite-Difference Time-Domain,FDTD)分析得到,钙钛矿薄膜厚度由探针轮廓仪(型 号:Dektak 150 Surface Profiler)直接测试得到.

结果与讨论 2

2.1 金纳米粒子和钙钛矿的制备与表征

通过 Frens 法制备了球形 Au NPs,如图 1(a)通过动态光散射光谱测定其尺寸约为 20 nm,透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM)电镜照片见插图 1(b),溶液呈现酒红色见图 1(c).采用溶液旋涂 一步法制备钙钛矿单晶薄膜,薄膜经 X-射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试后的结果见图 2,其中 14.90°、21.10°、29.98°、33.68°、43.00°、45.68°对应晶体结构为(100)、(110)、(200)、(210)、(220)、(300),此晶 格数符合立方晶系的条件[18].

图 3 为 Au NPs 的吸收光谱与钙钛矿 CH_aNH_aPbBr_a薄膜的吸收、发射光谱,可以看出,Au NPs 的吸收 光谱与CH₃NH₃PbBr₃薄膜的吸收、发射光谱均存在一定重叠(AuNPs的加入未引起光谱的斯托克斯频移

图 1 Au NPs 的动态光散射数据, TEM 和溶液照片







(b) TEM

(c) Solution photo







图 3 Au NPs 和 CH3 NH3 PbBr3 吸收光谱, CH₃NH₃PbBr₃发射光谱



变化),从理论上来讲,有利于钙钛矿薄膜光发射增强[16].

2.2 平面光波导器件掺杂金纳米粒子的制备与表征

按照标准器件制备过程制备了 Quartz/PEDOT: PSS/CH₃ NH₃ PbBr₃ 平面光波导器件,将 Au NPs 按 照一定比例加入至 PEDOT: PSS 中(Au NPs 与 PEDOT: PSS 通过溶液搅拌混合均匀,经过优化后,Au NPs 与 PEDOT: PSS 溶液掺杂的体积比为 1:2),测试有无 Au NPs 时 CH₃ NH₃ PbBr₃ 的 ASE 性能.从图 4 (a)中可以看出,加入 Au NPs 后,在 11.1 μ J·cm⁻²光泵浦激发情况下,ASE 性能有了明显的提升,其强度提 升了 5.5 倍(5 次测试的平均结果).为了探究 ASE 性能增强来源,测试了 Quartz/PEDOT: PSS/CH₃ NH₃ PbBr₃器件的吸收光谱和瞬态荧光光谱.



图 4 有无 Au NPs 时 Quartz/ PEDOT: PSS/CH₃ NH₃ PbBr₃ 光波导器件的 ASE 光谱,吸收光谱和瞬态荧光光谱 Fig.4 The ASE spectra, absorption spectra and transient fluorescence spectroscopy of Quartz/PEDOT: PSS/CH₃ NH₃ PbBr₃ optical waveguide devices with/without Au NPs

从测试结果来看,一方面,如图 4(b),CH₃NH₃PbBr₃薄膜的绝对吸收强度提升了 38%,说明 Au NPs 的 加入提升了基态激子的跃迁几率,使粒子反转数目 Δn 增多;另一方面,如图 4(c),CH₃NH₃PbBr₃激发态激 子的寿命明显降低,可算出加入 Au NPs 前后 CH₃NH₃PbBr₃激发态激子的寿命分别为 8.23 ns 和 0.28 ns, 根据 Purcell 效应,利用辐射中心附近介质的共振响应来改变电磁场的光子模式密度,增强激发态激子的受 激辐射跃迁速率^[19-20].因此,钙钛矿光泵浦 ASE 强度提升可归因于 Au NPs 加入后提升了基态激子的跃迁 几率和增强了激发态激子的辐射跃迁速率.

2.3 器件性能增强来源分析

Au NPs 增强光发射的本质来源于 Au NPs 的 近场表面等离激元^[21-23]和远场表面等离激元^[24-26] 复合效应.近场表面等离激元增强光发射,可归因于 增强的基态激子激发速率^[27]和提升的激发态激子 辐射跃迁速率^[28-29].通过 FDTD 模拟分析了 20 nm 尺寸 Au NPs 的近场表面等离激元效应,其主要分 布在 Au NPs 表面 1~10 nm 内,且随距离的增加迅 速衰减,以往的研究表明光发射增强最大值约位于 3 nm 处,如图 5^[21].通过分析器件结构可知,钙钛矿 厚度通常为 300~500 nm,而 ASE 现象是 CH₃NH₃ PbBr₃发光层的整体表现,而在此实验中,PEDOT: PSS 的厚度约为 23 nm,因此近场表面等离激元能



图 5 Au NPs 近场表面等离激元和远场表面等离激元增 强增益介质示意图



部分覆盖钙钛矿薄膜发光层.同时,分子吸收/发射的增强取决于近场峰位与荧光团的吸收峰/发射峰的耦合 程度.通过图 3 可以看出,Au NPs 的吸收谱与 CH₃NH₃PbBr₃薄膜的吸收/发射谱有较大的重叠,极有利于 近场表面等离激元的增强.因此,Au NPs 的近场表面等离激元能有效与 CH₃NH₃PbBr₃薄膜耦合,进而提升 ASE 效率.

远场表面等离激元效应为金属纳米粒子表面反射的相干光与原有光的叠加作用所引起的整体介电变化 (光叠加行为),这种相互作用对荧光团与金属纳米粒子表面的距离 *d* 为阻尼震荡函数,且增强范围>λ/10 (λ 是荧光团的发射波长),远远大于近场表面等离激元的增强范围.通过远场公式^[24]计算得出,其对增益介质的 ASE 增强距离远大于近场表面等离激元的作用范围,且计算得出三个增强峰位分别为 95 nm、245 nm、385 nm,均处于增益介质薄膜厚度范围(300~500 nm)内,可对增益介质的 ASE 性能进一步增强.

通过光学仿真可知 Au NPs 近场和远场表面等离激元均能有效覆盖增益介质层 CH₃NH₃PbBr₃.当光学 增强区域与发光层的吸收/发射耦合后,一方面提高了激发效率,有效地提升激子反转数目;另一方面,增强 了激发态激子的辐射跃迁速率.因此基于近场和远场的复合表面等离激元综合效应有利于提升钙钛矿发光 薄膜 ASE 性能.

3 结论

本文通过 Frens 法制备了尺寸约为 20 nm 的 Au NPs,并将其按一定比例掺杂入界面层 PEDOT: PSS 中.实验发现,有机-无机杂化钙钛矿 CH₃NH₃PbBr₃薄膜的 ASE 强度提升了 5.5 倍,归因于 Au NPs 增强了 基态激子的激发效率和提高了激发态激子的辐射跃迁速率.金纳米粒子的近场和远场复合表面等离激元可 有效覆盖增益介质的光吸收/发射主区域,最大程度地提升 ASE 强度.研究结果有望为高效泵浦激光的实现 提供参考.

参考文献

- [1] KUEHNE A J C, GATHER M C.Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques[J]. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(21): 12823-12864.
- [2] GUO Xiu-bin, YU Wei, LI Jing, et al. Optimization of microstructure and photoelectric properties of perovskite thin films[J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(3): 0331004.

郭秀斌,于威,李婧,等.钙钛矿薄膜的微结构和光电特性优化[J].光子学报,2017,46(3):0331004.

- [3] 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.
- [4] LI Jian-feng, LÜ Jie, ZHAO Chuang, *et al.* Tuning the crystal-growth and coverage of perovskite thin-films for highly efficient solar cells by using polyacrylonitrile additive [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(7): 897-904.
 李建丰, 吕杰, 赵创, 等. 利用 PNA 添加剂来调控钙钛矿薄膜结晶和覆盖率实现高效太阳能电池[J]. 发光学报,2017, 38(7): 897-904.
- [5] CHEN J N, ZHOU S S, JIN S Y, et al. Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(1): 11-27.
- [6] LIAO Q, HU K, ZHANG H H, et al. Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution[J]. Advanced Materials, 2015, 27: 3405-3410.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] ZHANG C, WANG K Y, YI N B, *et al*. Improving the performance of a CH₃ NH₃ PbBr₃ perovskite microrod laser through hybridization with few-layered graphene[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(12): 2057-2062.
- [10] WU Xiao-yan, LIU Lin-lin, XIE Zeng-qi,et al. Advance in metal- based nanoparticles for the enhanced performance of organic optoelectronics devices[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(3): 409-425.
 吴小龑,刘琳琳,解增旗,等. 金属纳米粒子增强有机光电器件性能研究进展[J]. 高等学校化学学报,2016,37(3): 409-425.
- [11] YANG X, LIU W Q, CHEN H Z, et al. Recent advances in plasmonic organic photovoltaics [J]. Science China Chemistry, 2015, 58(2): 210-220.
- [12] XIAO Y, YANG J P, CHENG P P, et al. Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(1): 013308-013311.
- [13] JEONG S H, CHOI H, KIM J Y, et al. Silver based nanoparticles for surface plasmon resonance in organic optoelectronics[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2015, 32(2): 164-175.
- [14] XIE Wen-fa, XU Kai, LI Yang, et al. High-efficiency organic photoelectric devices with metal nanoparticles[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(5): 535-541.

谢文法,徐凯,李杨,等.利用金属纳米颗粒改善有机光电器件性能[J].发光学报,2013, 34(5): 535-541.

[15] ZHOU X H, LIU L L, WU X Y, et al. Au NPs doped buffer layer in slab waveguide for enhancement of organic amplified spontaneous emission[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(6): 1356-1362. [16] YANG Ai-lin, ZHAO Wei-na, YANG Yun, et al. Influence of SiO₂ nanoparticles to fluorescence spectra of ethanolrhodamine 6G solutions[J]. Acta Photonica Sinica, 2011, 40(7): 1091-1096.

杨爱玲,赵维娜,杨云,等. SiO₂纳米颗粒对 R6G-乙醇溶液荧光光谱影响[J]. 光子学报,2011,40(7):1091-1096.

- [17] WU X Y, Li Y L, WU L Y, et al. Enhancing perovskite film fluorescence by simultaneous near- and far-field effects of gold nanoparticles[J]. RSC Advances, 2017, 7(57): 35752-35756.
- [18] YANG B, MAO X, YANG S Q, et al. Low threshold two-photon-pumped amplified spontaneous emission in CH₃NH₃ PbBr₃ microdisks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(30): 19587-19592.
- [19] TANG Jing, CHEN Li, XIE Wan-ying, et al. Upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er nanocrystals co-doped with 3d⁵ metal ions[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(9): 1056-1065. 唐静,陈力,谢婉莹,等. 3d⁵金属离子共掺杂 NaYF₄:Yb,Er 纳米晶的上转换发光[J]. 发光学报,2016, 37(9): 1056-1065.
- [20] XU Liang-min, ZHANG Zheng-long, CAI Xiao-yan, et al. Physical mechanisms of fluorescence at metal surface[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2009, 30(3): 373-378.

徐良敏,张正龙,蔡晓燕,等. 金属表面荧光增强的物理机制[J]. 发光学报,2009, 30(3): 373-378.

- [21] WU X Y, LIU L L, CHOY W C H, et al. Substantial performance improvement in inverted polymer light-emitting diodes via surface plasmon resonance induced electrode quenching control[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14): 11001-11006.
- [22] CHEN P, XIONG Z Y, WU X Y, et al. Nearly 100% Efficiency enhancement of CH₃ NH₃ PbBr₃ perovskite lightemitting diodes by utilizing plasmonic Au nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(17): 3961-3969.
- [23] NING S Y, WU Z X, DONG H, et al. Enhancement of lasing in organic gain media assisted by the metallic nanoparticles-metallic film plasmonic hybrid structure[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(24): 5717-5724.
- [24] WU X Y, LIU L L, DENG Z C, et al. Efficiency improvement in polymer light- emitting diodes by "far-field" effect of gold nanoparticles[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2015, 32(6): 686-692.
- [25] WUXY, LIULL, YUTC, et al. Gold nanoparticles modified ITO anode for enhanced PLEDs brightness and efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(42): 7020-7025.
- [26] WU X Y, ZHUANG Y Q, FENG Z T, *et al*. Simultaneous red-green-blue electroluminescent enhancement directed by surface plasmonic "far-field" of facile gold nanospheres[J]. *Nano Research*, 2018, **11**(1): 151-162.
- [27] KINKHABWALA A, YU Z F, FAN S H, et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna[J]. Nature Photonics, 2009, 3(1): 654-657.
- [28] LIU L, XIE Z, MA Y. Uniform composition film of hydrophilic colloidal gold nanoparticles and hydrophobic carbazole functionalized fluorene trimers for enhanced fluorescence and stability[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(22): 2741-2746.
- [29] XIONG Zi-yang, WU Xiao-yan, GAO Chun-hong, et al. Highly efficient PeLEDs using gold nanoparticles modified PEDOT: PSS as the hole injection layer[J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(32): 3774-3782.
 熊自阳,吴小龑,高春红,等. 基于金纳米粒子修饰空穴注入层的高效率钙钛矿发光二极管[J]. 科学通报,2017, 62 (32): 3774-3782.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 11602243, 11504300), the NSAF of China (No. U1630125), Natural Science Foundation Project of CQ CSTC (No. cstc2015jcyjA50002)

引用格式: WU Xiao-yan, LIU Guo-dong, LI Yang-long, et al. Enhancing Organic-inorganic Hybrid Perovskite Amplified Spontaneous Emission Based on the Gold Nanoparticles[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(9): 0916001

吴小龑,刘国栋,李阳龙,等.基于金纳米粒子增强有机-无机杂化钙钛矿放大自发辐射[J].光子学报,2018,47(9):0916001