

引用格式: DU Peng, MU Yi-ning, REN Hang, et al. Transient Luminescence Characteristics of Random Laser Emission Based on Electron Beam Pumping Perovskite Nanocrystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(4):0404001
杜鹏,母一宁,任航,等.电子束泵浦钙钛矿纳米晶随机激光的瞬态发光特性[J].光子学报,2020,49(4):0404001

电子束泵浦钙钛矿纳米晶随机激光的瞬态发光特性

杜鹏¹,母一宁¹,任航¹,樊海波¹,朱焱¹,李彦正¹,
IDELFONSO Monroy²

(1 长春理工大学 理学院,长春 130022)

(2 埃因霍温理工大学 集成光子研究所,荷兰 埃因霍温 5600 MB)

摘要:为了满足瞬态光学系统对瞬时显像技术的要求,提出了一种基于钙钛矿纳米晶随机激光的瞬时发光方法。从CsPbBr₃纳米晶薄膜的制备与表征出发,分析了该类有源薄膜的制备方法与手段,结合应用需要,设计了以微通道板为核心的电子束泵浦结构,并通过实验验证了CsPbBr₃纳米晶薄膜在电子束泵浦下的激光效果,分析了其激光原理与物理现象。最后通过瞬时光泵浦的方法验证了CsPbBr₃纳米晶薄膜的瞬时优势。该新型显像薄膜的瞬时探测系统中,不但具有较好的瞬态特性与时间分辨率,而且还可以利用电子束泵浦诱发激光来形成第二级的光放大,进而提升器件的整体探测能力。

关键词:钙钛矿纳米晶;随机激光;电子束泵浦;瞬态成像;微通道板

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20204904.0404001

Transient Luminescence Characteristics of Random Laser Emission Based on Electron Beam Pumping Perovskite Nanocrystals

DU Peng¹, MU Yi-ning¹, REN Hang¹, FAN Hai-bo¹,
ZHU Yan¹, LI Yan-zheng¹, IDELFONSO Monroy²

(1 College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(2 Institute for Photonic Integration, Eindhoven University of Technology, Eindhoven 5600 MB, Netherlands)

Abstract: In order to meet the requirement of instantaneous imaging technology for transient optical system, a method of instantaneous luminescence based on perovskite nanometer crystal random maser is proposed in this paper. Based on the preparation and characterization of CsPbBr₃ nanometer crystal films, the preparation methods and means of similar active films are analyzed. Combined with the application needs, this paper designed the electron beam pumping structure with microchannel plate as the core, and verified the maser effect of CsPbBr₃ nanometer crystal film under electron beam pumping through experiments, and analyzed its maser principle and physical phenomenon. Finally, the instantaneous advantage of CsPbBr₃ nanometer crystal thin film is verified by instantaneous optical pumping. In the instantaneous detection system of the new developed film, not only has good transient characteristics and time resolution, but also can use the electron beam pumping to induce laser to form the second stage of light amplification, thus improving the overall detection ability of the device.

Key words: Perovskite nanocrystals; Random blaster; Electron beam pumping; Transient imaging;

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61905026, 11874091),吉林省科学技术开发项目(Nos. 20180519019JH, 20180804009HJ, 20190701024GH),吉林省产业创新专项基金项目(Nos. 2018C040-3, 2019C043-6),中国科学院天文光学技术重点实验室建设(No. CAS-KLAOTKF201803),长春理工大学学科技创新基金项目(No. XJJLG-2017-01)

第一作者:杜鹏(1997—),男,博士研究生,主要研究方向为光通信与光电器件. Email: dupeng1997@hotmail.com

导师(通讯作者):母一宁(1985—),男,副教授,博士生导师,主要研究方向为空间光通信与光电子器件. Email: muyining1985@hotmail.com

收稿日期:2019-11-16; **录用日期:**2020-01-08

<http://www.photon.ac.cn>

Micro channel plate

OCIS Codes: 040.5160; 250.5590; 250.0040; 110.3080

0 引言

近些年来,具有高瞬态响应的电光显像技术依然是微光与夜视领域的研究热点^[1-3].荧光显像技术作为光电探测器件的核心,其材料自身所带来的余辉效应将直接影响显像的时间分辨率^[4].因此探究一种具有更高的量子效率、更低的阈值和更好的瞬态光学特性^[5-6]的荧光材料是目前瞬时成像领域亟待解决的问题.文献[7]通过对CsI(Tl)晶体掺杂Eu²⁺离子,使其余辉时间缩减到3 ms,与未经掺杂的CsI(Tl)晶体相比提高了约3.5倍,许多重要高速成像器件的性能可由此得到改善;文献[8]探究了LFS-3晶体的瞬态响应,其发光强度衰减至峰值强度的1%耗时不超过250 ns,这种特性使其在皮秒器件领域有着广泛的应用;文献[9]通过对Lu₂SiO₅:Ce³⁺晶体掺杂Li⁺离子,提高了其瞬态特性和光输出特性,使其余辉时间缩减至42 ns,从而被广泛的用于核医学成像的辐射检测之中.虽然上述研究成果通过在量子效率与时间分辨率之间的优化设计与技术权衡可以满足瞬时显像在不同场合的具体应用需求,但如何进一步整体提升显像技术的瞬态特性仍然是亟待解决的关键问题.

本文提出了采用全无机钙钛矿纳米晶薄膜作为荧光显像层,其不仅具有余辉寿命低,瞬态频响特性好等优点,而且利用电子束在强电场作用下轰击荧光层还可以实现随机激射,在电光显像过程中引入第二次的激射增益,整体提升了瞬时成像能力.

1 钙钛矿纳米晶制备与表征

本文制作的是CsPbBr₃纳米晶,采用一锅法^[10-11]在充满惰性气体气体保护的手套箱中制备合成CsPbBr₃纳米晶,制备流程如图1所示.其制作过程为:在氩气的保护下,将碳酸铯、十八(碳)烯、油酸混合并控制在150℃,电磁搅拌1小时后反应获得油酸铯前驱物;将溴化铅·十八(碳)烯在120℃烘干后,加入油酸、顺式油基伯胺、油酸铯前驱物,并在氮气保护下快速反应,经过冰水浴降温后即制得未纯化的CsPbBr₃纳米晶溶液;在CsPbBr₃纳米晶溶液中加入甲苯,通过高速离心机离心后,将沉淀溶解于浓度为10 mg/mL正己烷为溶剂,即可得到纯化的CsPbBr₃纳米晶溶液.

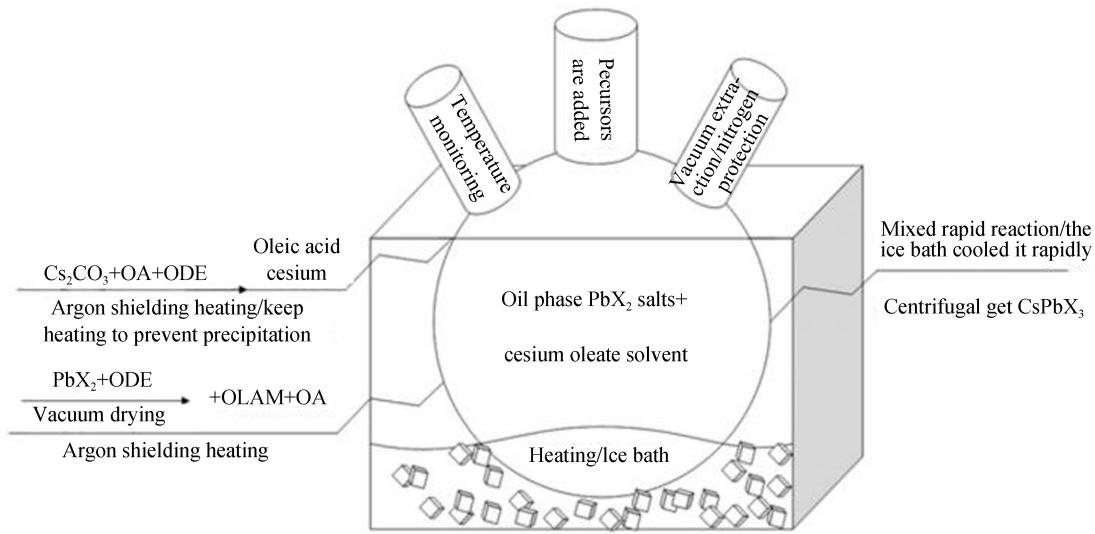


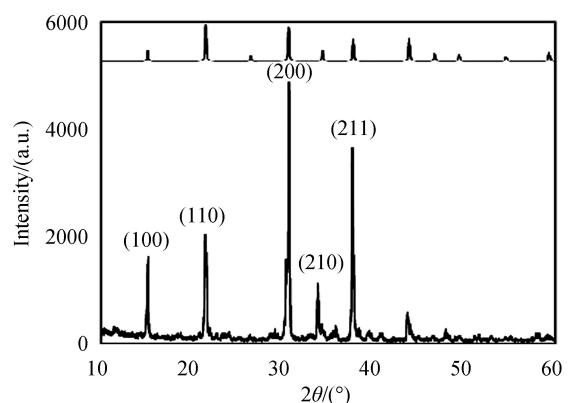
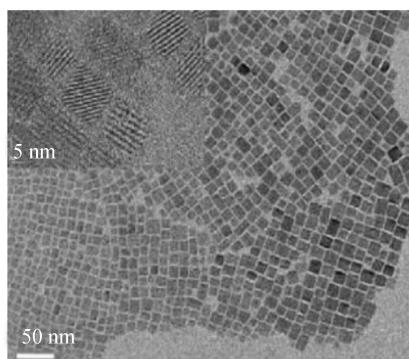
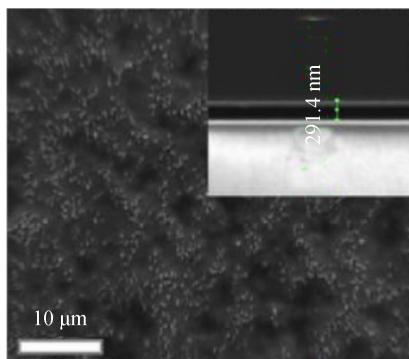
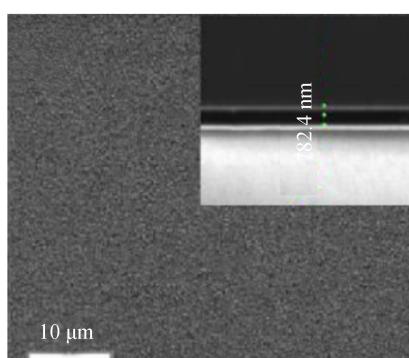
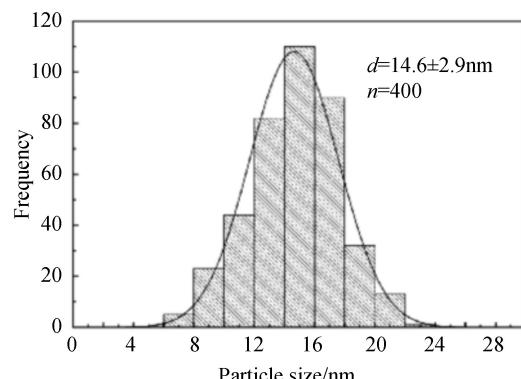
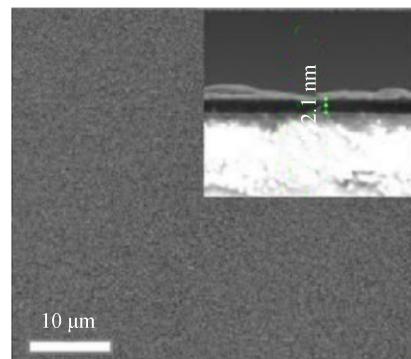
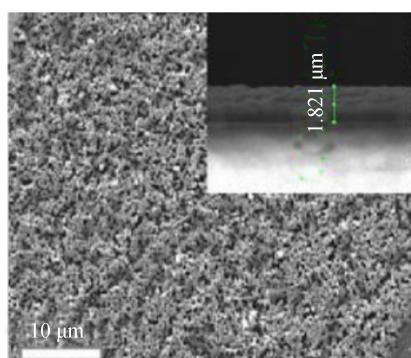
图1 钙钛矿纳米晶材料的热注入合成

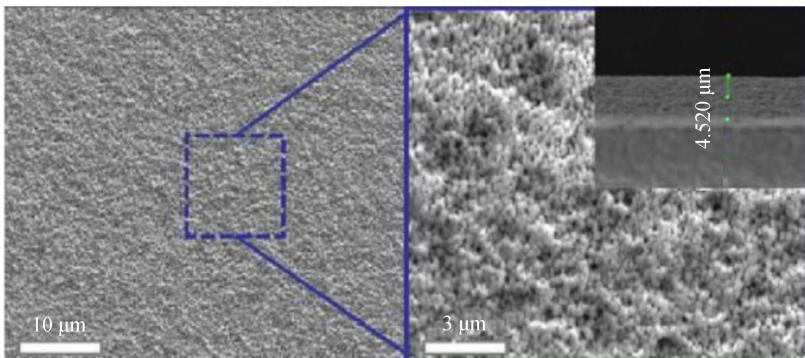
Fig.1 Thermal injection synthesis of perovskite nanocrystals

将制作的CsPbBr₃纳米晶旋涂到ITO导电玻璃上即可制成荧光屏.旋涂过程为:ITO导电玻璃衬底经丙酮超声清洗,由无水乙醇和去离子水清洗15 min,由氮气枪吹干,放在干燥箱80℃下烘干30 min.通过专用注射器将得到的CsPbBr₃纳米晶旋涂液滴在导电玻璃基材上,在滴涂前旋涂速度保持900转/秒5~10 s,滴涂10~20 s后旋涂速度保持3500转/秒,即可得到均匀半透明的CsPbBr₃纳米晶薄膜.用微电子分析天

平测定注射液滴的量, 读数精度为 0.01 mg。实验表明, 在一定条件下, 旋涂速度越高, 胶凝时间越长, 纳米晶膜厚度越薄^[12]。 CsPbBr_3 纳米晶的 X 射线衍射图如图 2 所示。特征峰为 15.1° 、 21.5° 、 30.4° 、 34.2° 、 37.6° , 分别对应于晶体结构 $\{001\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{002\}$ 、 $\{210\}$ 、 $\{211\}$, 与 JCPDS 数据库 (No. 01-072-7929) 得到的标准衍射图样一致, 属于立方晶体结构。

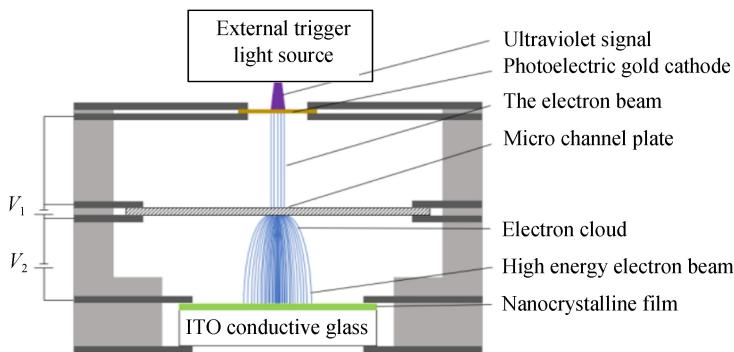
所采用的 CsPbBr_3 纳米晶形貌表征如图 3(a) 所示。纳米晶体的尺寸分布如图 3(b) 所示, 纳米晶体的平均尺寸约为 15 nm。图 3(c)~(g) 分别为不同旋涂厚度的 CsPbBr_3 纳米晶薄膜的扫描电镜图像。

图 2 CsPbBr_3 纳米晶的 X 射线衍射图Fig.2 X-ray diffraction patterns of CsPbBr_3 nanocrystals(a) TEM characterization of CsPbBr_3 nanocrystals(c) SEM characterization of CsPbBr_3 Perovskite thin films with thickness of 300 nm(e) SEM characterization of CsPbBr_3 Perovskite thin films with thickness of 800 nm(b) The size distribution of CsPbBr_3 nanocrystals(d) SEM characterization of CsPbBr_3 Perovskite thin films with thickness of 450 nm(f) SEM characterization of CsPbBr_3 Perovskite thin films with thickness of 1800 nm

(g) SEM characterization of CsPbBr_3 Perovskite thin films with thickness of 4500 nm图 3 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶薄膜的表征Fig.3 Structural properties of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals films

2 基于电子束泵浦的钙钛矿纳米晶激射实验

微通道板是一种具有亚纳秒频响特性和高增益特性的连续双节点真空电子倍增器,广泛应用于距离门控成像和瞬态光学领域^[1-14].本文采用355 nm紫外激光光源作为外触发调制,驱动光电金阴极产生光电子,光电子利用微通道板实现功率倍增,产生高能电子束.最后,利用强电场驱动光束轰击 CsPbBr_3 薄膜.具体装置如图4所示.

图 4 电子束泵浦结构图
Fig.4 Structure diagram of electron beam pumping

其工作原理为:1)外部触发光源发射波长为355 nm的紫外光信号辐射到光电金阴极;2)光电金阴极将光信号转换为电子束;3)电子束通过微通道板产生具有高增益和低功率输出的电子云;4)电子云在随后的高电压下被加速,形成高能电子束;5)高能电子束轰击 CsPbBr_3 纳米晶薄膜的表面.ITO导电玻璃作为 CsPbBr_3 纳米晶薄膜的衬底, CsPbBr_3 纳米晶薄膜作为整个电子光学系统的阳极.

通过改变微通道板上下表面的电压 V_1 即可有效控制电子增益,通过控制微通道板与阳极之间的电压 V_2 即可直接控制电子动能.因此,通过调节 V_1 和 V_2 ,可以直接量化调节钙钛矿纳米晶薄膜上最终电子束的泵浦能量.

图5为电子在不同加速电场下, CsPbBr_3 纳米晶的发光情况,从图中可以看出随着加速电压的增大,钙钛矿纳米晶薄膜的发光强度也随之增大.

图6为薄膜厚度为300 nm时, CsPbBr_3 纳米晶膜的激射阈值和半峰全宽(Full Width At Half Maxima,

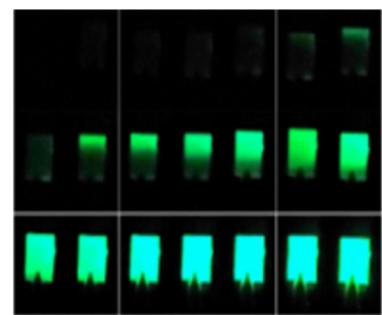


图 5 钙钛矿纳米晶在不同电压下的电子束泵浦激射效果

Fig.5 Electron beam pumping effect of perovskite nanocrystals at different voltages

FWHM)变化。当 V_2 (图 4)为 500 V 时, 纳米晶膜的下表面开始发光。当加速电压增加到 3 kV 时, 输出功率大幅增加, 辐射谱峰变窄, FWHM 变小。图 7 为 120 nm、300 nm、450 nm、800 nm、1 800 nm、4 500 nm 厚 CsPbBr_3 纳米晶薄膜在不同加速电压的电子束泵浦下的发光强度。图中可以看出随着 CsPbBr_3 纳米晶薄膜厚度减小, 其输出功率不断提高, 并在 300 nm 厚处达到峰值, 而 CsPbBr_3 纳米晶厚度减小为 120 nm 时, 其输出功率大幅减小。这是由于本文纳米晶薄膜制备采用的是匀胶机旋涂法, 为了获得超薄薄膜要提高旋涂速度, 而旋涂速度越高, 会导致纳米晶薄膜厚度越不均匀, 进而导致大部分电子轰击在阳极电阻最小处, 即 CsPbBr_3 纳米晶膜最薄处, 增益介质过少使得 CsPbBr_3 纳米晶发光强度减小。

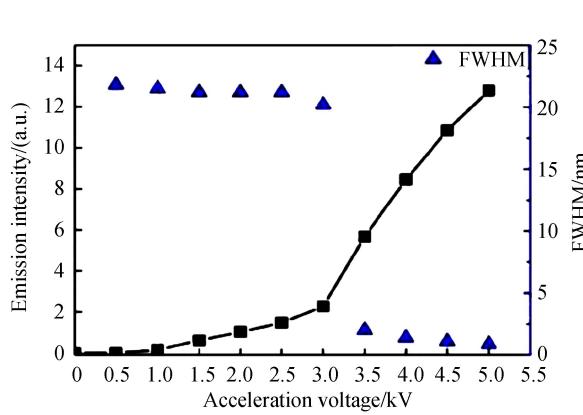


图 6 300 nm CsPbBr_3 纳米晶薄膜的激光阈值和 FWHM 变化特性

Fig.6 Variation characteristics of laser threshold and FWHM of 300 nm CsPbBr_3 nanocrystals film

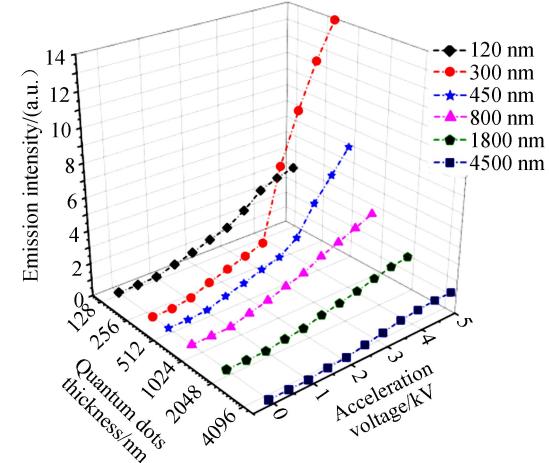


图 7 电子束泵浦不同膜厚的 CsPbBr_3 纳米晶的激射特性

Fig.7 Laser properties of CsPbBr_3 nanocrystals with different film thickness pumped by electron beam

为了验证钙钛矿纳米晶的瞬态特性, 采用通过高速脉冲激光器对钙钛矿纳米晶实现光致发光, 来测量其余辉时间。光源为 IPG 公司生产的 ULPN-355-M 紫外高速脉冲光激光器, 其发射的 355 nm 的紫外激光脉宽为 1.2 ns, 脉冲能量为 10 μJ 。采用同样 300 nm 厚度制备的 CsPbBr_3 纳米晶薄膜与 CdTe 量子点^[15-16]薄膜, 照射 4.8 ns 的紫外脉冲激光后, 利用 Tachytronics 公司研制的 COMET II 瞬态光谱仪测量两种纳米晶薄膜的荧光寿命, 如图 8 所示。从图中可以看出钙钛矿纳米晶薄膜的余晖时间在 20 ns, CdTe 纳米晶薄膜的余晖时间在 40 ns。这显示出钙钛矿纳米晶具有良好的瞬态发光特性。 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶与 CdTe 量子点发光属于激子复合发光, 因此其余晖时间主要受其材料的激子寿命所影响, 文献[17]测量得到 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶的激子寿命为 44 ps, 文献[18]测量得到 CdTe 量子点的激子寿命为 146 ps, CdTe 量子点较长的激子寿命决定了 CdTe 量子点薄膜拥有较长的余晖时间。

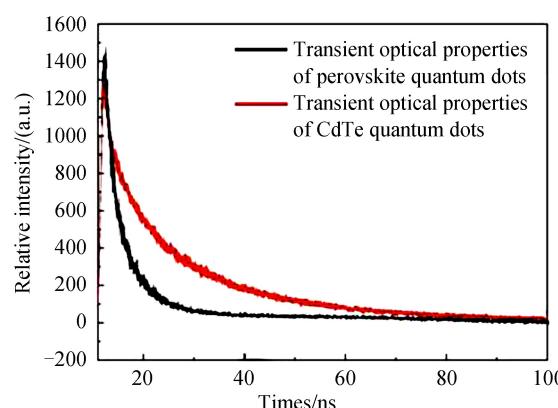


图 8 纳米晶薄膜的瞬态光学特性

Fig.8 The transient optics characteristics of nanocrystals film

3 钙钛矿纳米晶电子束泵浦的激射特性分析

全无机钙钛矿纳米晶的光泵浦激射机理如今已被研究的比较透彻^[19-20].文献[19]和[20]指出,光泵浦激光依靠激发光束实现粒子束反转产生荧光,荧光在纳米晶内随机散射.当散射足够强时,连续多次散射使光子有可能返回到原来的散射点或形成反馈环(环形腔),从而形成光的局部共振,产生随机激光.钙钛矿纳米晶的电子束泵浦与光泵浦机理比较相似.电子束通过将其动能传递给纳米晶薄膜使其产生荧光,而荧光在纳米晶薄膜内产生多重散射形成随机激光.同时,电子束在纳米晶薄膜内也会发生多重散射,进而进一步提高了光子的散射成度.如图9所示,连续多次的强散射进一步增加了增益介质内部形成环形腔的概率,降低了其激射阈值,进而提高了激射功率.由图7可以看出,电子束泵浦不同厚度的纳米晶薄膜的透射光谱特性不同.当量子薄膜厚度为300nm时,在ITO背面测量的光谱仪测得的激射效应最好,而随着膜厚度增加,透射光功率快速减小.这是由于当高能电子束穿过钙钛矿纳米晶时,电子由于发生散射,其本身所携带的动能随着入射的深度的增加将逐渐减少,这就导致入射表面形成的多重散射和环空腔远远大于纳米晶薄膜的底部.因此,电子在荧光层表面具有很强的动能,这使得随机散射更加明显,更容易产生随机激光.而随着薄膜厚度的增加,ITO导电玻璃的背部光辐射强度逐渐减小,激光阈值增大,随机激射减弱.此外,当薄膜厚度太厚时,光子又会被纳米晶吸收,同样造成光功率下降.

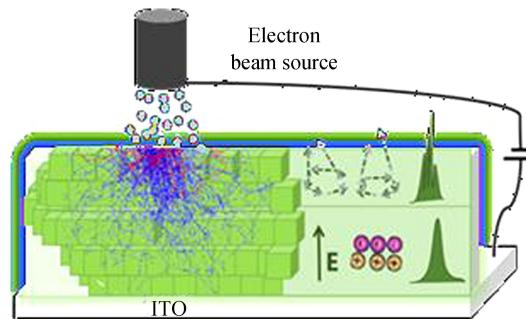


图9 电子束泵浦 CsPbBr_3 纳米晶的随机激光机制示意图

Fig.9 Schematic diagram of random lasing mechanism of electron beam pumped CsPbBr_3 nanocrystals

4 结论

本文阐述了钙钛矿纳米晶的制备方法,提出了适用于钙钛矿纳米晶的电子束泵浦结构,基于该结构在真空中通过实验对钙钛矿纳米晶的随机激射特性与瞬态发光特性进行了验证,并分析了钙钛矿纳米晶在电子束泵浦下的随机激射机理.发现钙钛矿纳米晶的余辉时间在纳秒量级,具有良好的瞬态特性,通过控制纳米晶膜层厚度,可以有效降低激射阈值,提高发光增益.

钙钛矿纳米晶薄膜为未来的微光探测提供了新的发展思路,传统光电探测通过借助电子倍增提供信号增益,但是其增益过程也伴随着噪声放大,影响显像质量.而经由电子束泵浦的钙钛矿纳米晶的随机激射为信号提供了激射增益,不会产生噪声放大.因此,未来通过提高钙钛矿纳米晶的激射增益,可以提高显像功率,并提高信噪比,将显著地提高光电探测性能.

参考文献

- [1] KIENBERGER R, GOULIELMAKIS E, UIBERACKER M, et al. Atomic transient recorder[J]. *Nature*, 2004, **427**(6977): 817-821.
- [2] DOMINGUE S R, BARTELS R A, CHICCO A J, et al. Transient absorption imaging of hemes with 2-color, independently tunable visible-wavelength ultrafast source[J]. *Biomedical Optics Express*, 2017, **8**(6): 2807-2821.
- [3] SCHNELL M, CARNEY P S, HILLENBRAND R. Transient vibration imaging with time-resolved synthetic holographic confocal microscopy[J]. *Optics Express*, 2018, **26**(20): 26688-26699.
- [4] QIN Jiang-qí, PASKO V P, CELESTIN S, et al. Effects of phosphor persistence on high-speed imaging of transient luminous events[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2015, **43**(8): 2738-2742.
- [5] ZHU Min, CHEN Jun, LV Jia-bing, et al. Structure optimization of p-i-n InP/InGaAs/InP detector[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(1): 0104004.

朱敏,陈俊,吕加兵,等. p-i-n InP/InGaAs/InP 探测器结构优化[J]. 光子学报, 2016, **45**(1): 0104004.

- [6] TAO Yu, JIN Wei-qi, WANG Yao, et al. The MTF analysis of high performance proximity image intensifier[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **45**(6): 0604003.
陶禹, 金伟其, 王瑤, 等. 高性能近贴式像增强器的调制传递函数分析[J]. 光子学报, 2016, **45**(6):0604003.
- [7] THACKER S C, SINGH B, GAYSINSKIY V, et al. Low-afterglow CsI:Tl microcolumnar films for small animal high-speed microCT[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, **604**(1-2): 89-92.
- [8] AGEEVA N V, ZAGUMENNYI A I, ZAVARTSEV Y D, et al. Application of LFS-3 crystals as luminescent screens of picosecond image tubes[J]. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2015, **42**(12): 346-349.
- [9] WU Yun-tao, TIAN Meng-kun, PENG Jing, et al. On the role of Li⁺ codoping in simultaneous improvement of light yield, decay time, and afterglow of Lu₂SiO₅:Ce³⁺ scintillation detectors[J]. *Physica Status Solidi-rapid Research Letters*, 2019, **13**(2): 1800472.
- [10] HOU Juan, YAN Jin, ZHAO Qi , et al. A novel one-pot route for large-scale preparation of highly photoluminescent carbon quantum dots powders[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(20): 9558-9561.
- [11] ZHAO Wen-yi, CHEN Fen-er. One-pot synthesis and its practical application in pharmaceutical industry[J]. *Current Organic Synthesis*, 2012, **9**(6): 873-897.
- [12] PROTEDESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M, 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.
- [13] LIU De-xing, MU Yi-ning, SONG De, et al. Preparation and feasibility verification of waveguide gate film composite detector[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(10):1004001.
刘德兴, 母一宁, 宋德, 等. 波导栅极薄膜复合探测器件的制备及可行性验证[J]. 光子学报, 2018, **47**(10):1004001.
- [14] MU Yi-ning, DU Yue, LI Ye, et al. Complex waveguide anode Micro-channel Plate-Photomultiplier Tube(MCP-PMT) for space optical communication[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2016, **44**(11): 2812-2816.
母一宁, 杜月, 李野, 等. 空间光通信用复合波导阳极微通道光电倍增管[J]. 电子学报, 2016, **44**(11): 2812-2816.
- [15] HOSSU M, LIU Z, YAO M, et al. X-ray luminescence of CdTe quantum dots in LaF₃:Ce/CdTe nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(1): 013109.
- [16] TANG Z, KOTOV N A, GIERSIG M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires[J]. *Science*, 2002, **297**(5579): 237-240.
- [17] WU Kai-feng, LIANG Gui-jie, SHANG Qiong-yi, et al. Ultrafast interfacial electron and hole transfer from CsPbBr₃ perovskite quantum dots[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(40): 12792-12795.
- [18] HAN W I, LEE J H, YU J S, et al. Carrier dynamics and activation energy of CdTe quantum dots in a Cd_xZn_{1-x}Te quantum well[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(23): 231908.
- [19] TANG Xiao-sheng, HU Zhi-ping, CHEN Wei-wei, et al. Room temperature single-photon emission and lasing for all-inorganic colloidal perovskite quantum dots [J]. *Nano Energy*, 2016, **28**(10): 462-468.
- [20] EATON S W, LAI M, GIBSON N A, et al. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences The United States of America*, 2016, **113**(8): 1993-1998.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (Nos.61905026, 11874091), Jilin Province Science and Technology Development Plan Project (Nos.20180519019JH, 20180804009HJ, 20190701024GH), Jilin Province Industrial Innovation Special Fund Project (Nos.2018C040-3, 2019C043-6), Development of Key Laboratory of Astronomical Optics Technology, Chinese Academy of Sciences (No. CAS-KLAOTKF201803), Science and Technology Innovation Fund Project of Changchun University of Science and Technology (No.XJJLG-2017-01)