

基于卤化物钙钛矿的法布里-珀罗微腔中激子极化激元 (特邀)

朱卓亚^{1,2}, 张 帅^{1,2}, 杜文娜^{1,2*}, 张 青^{3*}, 刘新风^{1,2*}

- (1. 中国科学院纳米标准与检测重点实验室 中国科学院纳米科学卓越创新中心
国家纳米科学中心, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871)

摘 要: 当激子与腔光子间的相互作用强于激子和腔光子的衰减时, 激子能级与腔模之间产生强耦合, 形成的准粒子被称为激子极化激元。激子极化激元有效质量小, 同时具有较强的非线性, 在慢光和低功耗发光器件等方面具有巨大的应用前景。传统 III-V 族无机半导体材料激子束缚能较弱, 而有机的半导体材料非线性系数较小等问题限制着室温条件下激子极化激元的应用。卤化物钙钛矿材料具有高吸收系数、长扩散长度、高缺陷容忍度以及低非辐射复合率等一系列优异的光电性质, 并且具有高的激子束缚能和振子强度, 成为研究光与物质强相互作用的理想材料。文中从卤化物钙钛矿结构和法布里-珀罗 (Fabry-Pérot, F-P) 微腔类型两方面介绍了近年来卤化物钙钛矿与 F-P 微腔强耦合在激子极化激元方面的研究进展。首先回顾了极化激元的研究背景和卤化物钙钛矿的基本光电特性, 其次介绍了三维钙钛矿和二维层状钙钛矿各自的特点以及与 F-P 微腔强耦合的相关研究, 随后对钙钛矿的自构型和非自构型 F-P 微腔激子极化激元的调控与相关应用进行了讨论, 最后总结和展望了卤化物钙钛矿激子极化激元面临的挑战以及未来研究方向。

关键词: 激子极化激元; 钙钛矿; 微腔; 强耦合

中图分类号: O437 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20210619

Exciton-polaritons in Fabry-Pérot microcavity based on halide perovskites (Invited)

Zhu Zhuoya^{1,2}, Zhang Shuai^{1,2}, Du Wenna^{1,2*}, Zhang Qing^{3*}, Liu Xinfeng^{1,2*}

- (1. National Center for Nanoscience and Technology, Center for Excellence in Nanoscience of Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Department of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: When the interaction between excitons and cavity photons is stronger than the decay of excitons and cavity photons, a strong coupling occurs between exciton energy level and cavity mode, thereby generating the

收稿日期: 2021-08-27; 修订日期: 2021-09-26

基金项目: 科技部重点研发项目 (2017YFA0205004); 国家自然科学基金 (22073022, 11874130, 12074086, 22173025); 中国科学院先导 B 项目 (XDB36000000); 中国科学院仪器项目 (Y950291); 中国科学院洁净能源创新研究院合作基金 (202016); 低维量子物理国家重点实验室开放研究基金 (KF201902)

作者简介: 朱卓亚, 男, 硕士生, 主要从事光和半导体材料相互作用方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 刘新风, 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 主要从事微纳尺度光与物质相互作用和光谱性质方面的研究。

通讯作者: 杜文娜, 女, 副研究员, 博士, 主要从事半导体纳米材料的制备合成、非线性光学和纳米光子学方面的研究。

张青, 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事低维半导体材料、光谱物理与微纳光子功能器件方面的研究。

quasi-particles called exciton-polaritons. The small effective mass and strong nonlinearity of exciton-polariton make it great potential in the applications of slow light and low-power-consumption light emission devices. However, weak exciton binding energy of traditional III-V inorganic semiconductor materials and weak nonlinearity of organic semiconductor materials limit their application of exciton-polaritons at room temperature. In contrast, halide perovskites have a series of excellent photoelectric properties such as high absorption coefficient, long diffusion length, high defect tolerance, and low rates of nonradiative recombination. Furthermore, with large exciton binding energy and oscillator strength, halide perovskites become an ideal material for studying strong interaction between light and matter. The research progress on exciton-polaritons based on the strong coupling between halide perovskite and Fabry-Pérot (F-P) microcavities was introduced from two aspects: the structure kinds of halide perovskites and the type of F-P microcavities. Firstly, the research background of polaritons and the basic photoelectric properties of halide perovskites were reviewed. Secondly, the respective characteristics of three-dimensional perovskites and two-dimensional layered perovskites and related research on strong coupling with F-P microcavities were introduced. Afterwards, the regulation and application of self-organized and non-self-organized F-P microcavities to perovskite exciton-polaritons were discussed. Finally, the challenges and future research directions of halide perovskite exciton-polaritons were summarized and prospected.

Key words: exciton-polariton; perovskite; microcavity; strong coupling

0 引言

数据量的爆炸使人们对集成电路与数据传输的要求不断提升,而随着晶体管制程一步步缩小,摩尔效应已逐渐趋近瓶颈,人们亟需在光的领域寻求突破。而深入研究光与物质相互作用的基本原理和特性,为制备功能丰富的光电器件以期突破传统集成电路的限制提供了可能。

早在 1951 年,黄昆先生就提出了晶格振动与辐射场的组合体系,描述了光子如何与横声学声子产生共振,并给出了声子极化激元的色散关系^[1]。随后 Hopfield 于 1958 年借助量子电动力学从理论上描述了半导体中激子的光学性质,指出光与物质相互作用较强时,光子与激子间存在强烈的耦合,首次从理论上预言了耦合之后产生的激子极化激元传播模式的存在^[2]。微腔作为一种调控光与物质相互作用的结构,能大幅提升特定波长的腔光子的寿命,使其与腔内物质反复作用,从而达到放大光与物质作用强度的目的。1992 年,Weisbuch 等人从原子与腔的相互作用出发,将半导体视作原子系统并首次将 GaAs/GaAlAs 量子阱与 F-P 微腔结合起来,观察到了激子与光子耦合后的拉比振荡^[3]。此后,微腔与半导体材料结合的巨大潜力愈发引起人们的研究热情。

腔中的能量与单位时间耗散的能量之比称为腔

的品质因子 Q ,高 Q 值体现了腔光子的长寿命和低耗散。相比在真空中,当物质处在腔内时,其自发辐射跃迁也会受到腔模的调控。当物质的跃迁频率与腔共振频率相等且原子取向与光场匹配时,光子态密度增加,物质的自发辐射速率得到增强。

当激子与腔光子间的相互作用强于激子和腔光子的衰减时,就会产生强耦合,腔光子很好地被限制在腔内,与激子相互作用产生一种全新的混合态——激子极化激元。激子极化激元是一种准粒子,具有与激子/光子截然不同的色散关系^[4](图 1 中,虚线分别为光子和激子的色散曲线,实线分别为强耦合后能量发生劈裂产生的极化激元上下能支),其克尔非线性比标准的非线性光学介质高四个数量级,有效质量比普通激子有效质量低三个数量级^[5]。激子极化激元促进了慢光、低阈值极化激元激光等应用的实现^[6];此外,其量子流体特性为玻色-爱因斯坦凝聚^[4]、超流^[7]、量子涡旋^[8]等特殊现象的发生提供了可能。

传统 III-V 族半导体材料中的激子具有较强的非线性和较长的寿命,但由于激子束缚能(5~25 meV)较小,其激子极化激元无法在室温下稳定存在;而有机半导体材料具有较高的激子束缚能(通常为数百 meV)和较大的振子强度,其激子极化激元凝聚的临界温度更高,但有机半导体材料较弱的非线性和结构

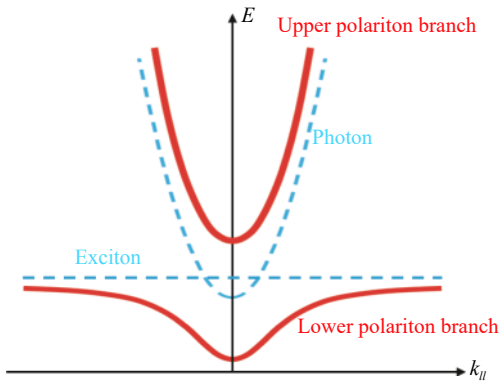


图 1 激子极化激元的色散关系

Fig.1 Dispersion relationship of exciton-polaritons

不均匀性限制了激子极化激元的空间范围和寿命^[9]。卤化物钙钛矿具有高吸收系数、长扩散长度、高缺陷容忍度以及低的非辐射复合率等优异的光电性质^[6]，并且具有高于室温热动能 ($k_B T$, 约 26 meV) 的激子束

缚能,因此这一类材料成为了理想的光与物质强相互作用的研究平台。

1 卤化物钙钛矿的类别与特性

1.1 三维卤化物钙钛矿

三维卤化物钙钛矿的化学式可以表示为 ABX_3 , 其中 A 是体积较小的一价有机或无机阳离子, 当 A^+ 离子是 $CH_3NH_3^+$ 、 $C_6H_5C_2H_4NH_3^+$ 等有机阳离子时, 组成的钙钛矿称为有机-无机杂化钙钛矿。当 A^+ 离子是 Cs^+ 、 Rb^+ 等无机金属阳离子时, 称为全无机钙钛矿。B 是金属阳离子 (如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 等), X 是卤族阴离子 (Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等)。其结构如图 2(a) 所示^[10], 由一个金属阳离子 B^{2+} 、六个卤族阴离子 X^- 组成的八面体配位 $[BX_6]^{4-}$ 和填充在八面体之间空位处的一价 A^+ 离子组合而成。

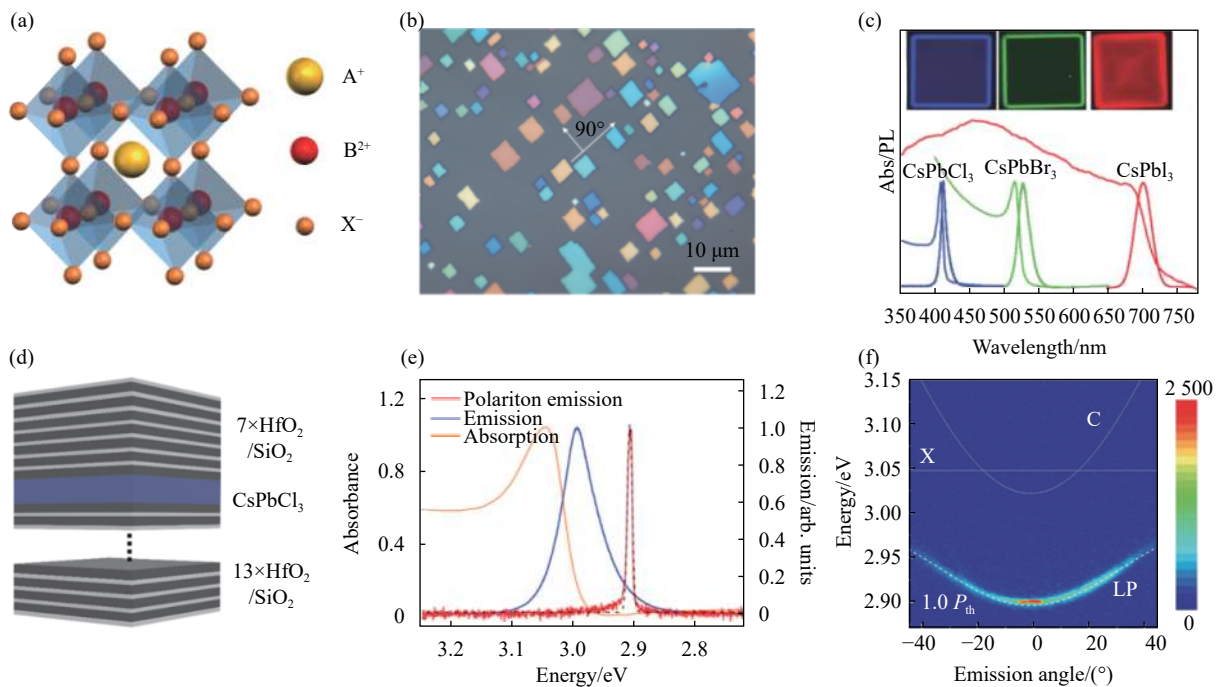


图 2 三维卤化物钙钛矿的基本光学性质及在微腔中的激子极化激元

Fig.2 Fundamental optical properties of three-dimensional halide perovskites and exciton-polaritons in microcavity

常见近红外发光半导体 GaAs、CdTe、InP 的激子束缚能分别为 4.2 meV、10.5 meV 和 4.8 meV^[11], 而室温下的热动能为 26 meV, 远大于上述半导体的激子束缚能, 在室温下激子容易热解成自由电子与空穴。因此, 这些半导体在室温下的发光主要来源是自由电子与空穴的复合, 荧光寿命较长 (~100 ns)^[12-15], 自发辐

射速率较低。三维卤化物钙钛矿材料则具备更大的激子束缚能, 室温下的荧光多为激子辐射复合, 荧光寿命仅有数 ns。2014 年 Zhang 等人^[11] 通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 的方法制备了高质量的 $CH_3NH_3PbI_{3-a}X_a$ 微米片, 其中 X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- , 测得激子束缚能为 (45 ± 11) meV, 实现了阈值为 $37 \mu J/cm^2$ 的

回音壁模式 (whispering gallery mode, WGM) 激射。2016 年他们又通过气相范德瓦尔斯外延法制备了全无机的 CsPbX₃ 钙钛矿微晶^[16], 其光学显微照片见图 2(b)。相比于有机-无机杂化钙钛矿, CsPbX₃ 具有更好的稳定性、相对更大的激子束缚能和更高的辐射效率。通过改变卤族元素 X 的种类, 使得 Pb 与 X 之间的键能发生变化, 从而在较宽的可见光范围内调整发光带隙 (见图 2(c), 不同卤素阴离子的 CsPbX₃ 纳米片的吸收与荧光光谱)。他们测得 CsPbCl₃ 的和 CsPbBr₃ 的激子束缚能分别为 72 meV 和 38 meV, 并实现了阈值为 2.2 μJ/cm² 的正方形 WGM 腔激射。对三维卤化铅钙钛矿激子束缚能的探索为后续研究者们研究钙钛矿与微腔的强耦合指明了方向。

Su 等人^[17] 将 CVD 生长的 CsPbCl₃ 转移到 HfO₂/SiO₂ 交替组成的分布式布拉格反射镜 (distributed Bragg reflector, DBR) 中间, 形成了 373 nm 厚的 F-P 微腔, (图 2(d)), 并在室温下首次观察到了激子极化激元的凝聚。CsPbCl₃ 的光致发光峰位在 2.99 eV, 半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 为 80 meV, 当嵌入微腔后, CsPbCl₃ 微腔的基态发射峰位移至 2.9 eV, 半高宽收窄至 9.7 meV (见图 2(e), CsPbCl₃ 钙钛矿纳米片的室温光致发光和吸收光谱, 橙色曲线为吸收光谱, 蓝色曲线为光致发光光谱, 红色曲线为嵌入微腔中的 CsPbCl₃ 纳米片的基态发射光谱), 微腔的品质因子

Q 约为 300, 失谐度为 -25 meV。通过拟合得到了 265 meV 的拉比劈裂能, 证明了激子与光子的强耦合。用 375 nm、100 fs 的脉冲光激发, 当泵浦功率密度增加到 12 μJ/cm² 时, 激子极化激元发生凝聚 (图 2(f), 阈值时的角分辨光致发光光谱, $k_{\parallel}=0$ 附近的基态表现出远强于其他角度的发射)。这项工作展示了全无机钙钛矿在室温下激子极化激元的玻色-爱因斯坦凝聚, 为钙钛矿室温激子极化激元的应用铺平了道路。

1.2 二维层状钙钛矿

图 3(a) 示出当三维有机-无机杂化钙钛矿中的有机阳离子体积较大时, 八面体之间的空位不足以容纳阳离子, 三维钙钛矿被有机阳离子分裂成层状^[18-19], 形成类量子阱的结构。量子阱结构带来的限域效应使得激子的输运限制在层状的平面内, 从而产生了相较于三维钙钛矿更强的激子束缚能和更大的振子强度。二维层状钙钛矿可通过改变层厚、笼阳离子、间隔阳离子等方式来调控带隙^[20]。此外, 机械剥离的二维层状钙钛矿具有原子级平坦度, 更容易与微腔相结合。

早在 20 世纪末就有研究者将旋涂的二维层状钙钛矿多晶与分布式反馈 (distributed feedback, DFB) 腔结合实现了强耦合 (见图 3(b), 二维层状钙钛矿与 DFB 微腔的耦合)^[21]。随后也有二维层状钙钛矿多晶在介质镜和银镜形成的 F-P 腔中产生强耦合^[22], 以及与卟啉分子^[23]、ZnO^[24] 等结合在 F-P 腔中发生强耦合

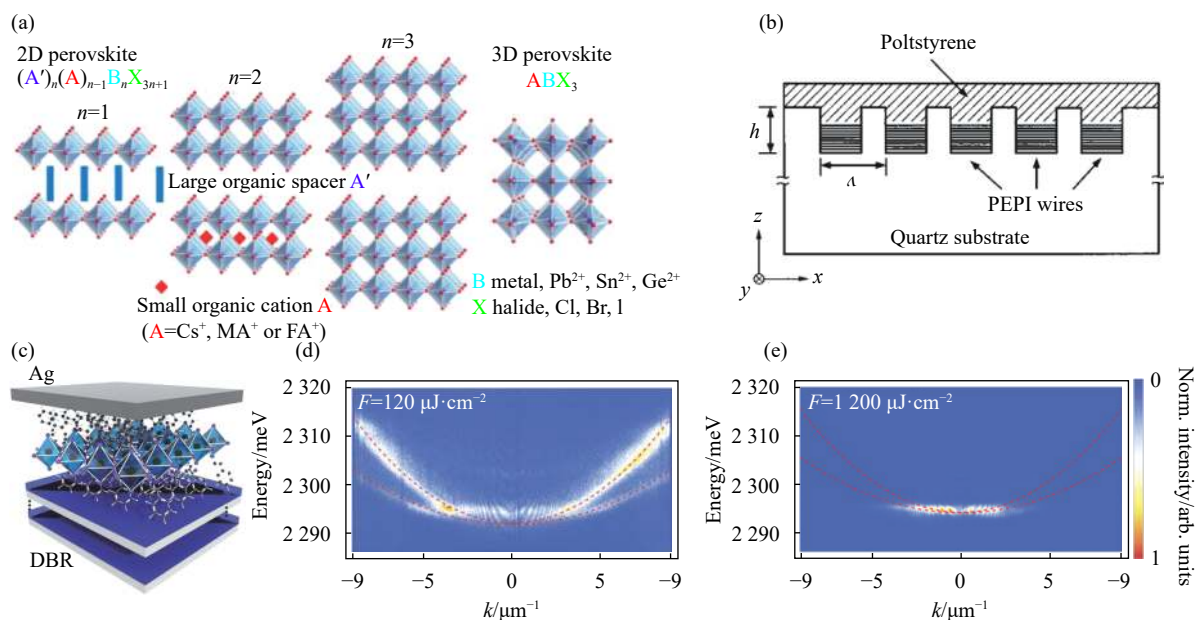


图 3 二维卤化物钙钛矿的结构特征及在微腔中的激子极化激元

Fig.3 Structure properties of two-dimensional halide perovskites and exciton-polaritons in microcavity

的相关报道。但由于高质量二维层状钙钛矿单晶的生长较为困难,且腔的质量不高,直到近几年二维层状钙钛矿激子极化激元的相关研究才取得大幅进展。

2018 年, Fieramosca 等人^[25]报道了在二维层状钙钛矿单晶薄片形成的自构型 F-P 腔中观察到激子极化激元,并首次观察到与面外激子相关的极化激元。他们对阳离子分别为正丁胺、苯乙胺、正辛胺的二维钙钛矿进行研究,证实了二维层状钙钛矿存在平面外振荡偶极子,即光可以在单晶的两个光滑端面之间振荡或者沿着薄片的平面传播。随着有机阳离子体积的增大,无机层之间的层厚增加,平面外振荡偶极子的强度减弱。他们的研究揭示了有机阳离子的大小对激子和激子极化激元的各向异性的影响。在之后的一项工作中^[26],他们将 $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4((\text{PEA})_2\text{PbI}_4)$ 置于由 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 交替组成的 DBR 之间构成 F-P 腔,在室温下,增加泵浦功率时观察到两个极化激元下能支 (lower polariton branch, LPB) 的蓝移,具有更多激子成分的 LPB 1 分支表现出更大的蓝移,从而证明了 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 无机层具有与 GaAs 量子阱相当的面内激子相互作用。他们的研究指出,二维层状钙钛矿能在室温下维持较强的激子极化激元非线性,且易于制备,为实现室温下的激子极化激元器件奠定了基础。在 2020 年,他们在 4 K 的低温下首次实现了二维层状钙钛矿的激子极化激元凝聚^[27]。在 DBR 上采用反溶剂气相辅助结晶法生长 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶,在其上蒸镀了 80 nm 厚的银膜以形成 $Q>1000$ 的 F-P 腔,如图 3(c) 所示。在 50 fs、2.64 eV 的脉冲激光泵浦下,当泵浦功率密度达到 $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,双激子态发生激射,峰值在 2.295 eV,如图 3(d) 所示。继续增加泵浦功率密度到 $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,观察到发射强度大幅增加、半高宽变窄,发射集中在较低的能量处,而且微米片上的激光具有强的空间相干性,从而判断出此时发生激子极化激元凝聚。当泵浦功率达到 $1200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,全部发射都集中在极化激元下能支的底部,如图 3(e) 所示。

2 不同微腔对钙钛矿中激子极化激元的调控

2.1 卤化物钙钛矿的自构型 F-P 腔

在 F-P 腔中,光在与其传播方向垂直的两个端面间来回振荡,腔模 $\Delta\lambda$ 满足以下条件:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2L\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)}$$

式中: n 为折射率; L 为腔长; $\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)$ 为群折射率。

自构型腔由钙钛矿材料本身相对的端面作为反射镜形成,目前已经有纳米线、三角锥、四边形、六边形、八边形、微球等形状的钙钛矿微腔的研究报道。然而, WGM 模式的钙钛矿微腔还未实现激子与光子的强耦合,目前在自构型钙钛矿微腔中实现强耦合主要发生在自构型 F-P 腔中。

纳米线 (Nanowire, NW) 在两个维度上空间受限,具有许多与体材料截然不同的新奇特性。沿着钙钛矿纳米线长度方向的端面可以自然形成 F-P 腔,这样的腔往往具有较小的模式体积,并且具有波导的性质,更容易观察到光子与激子的强耦合。Zhu 等人^[28]于 2015 年首次通过低温溶液法生长了高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(\text{MAPbI}_3)$ 纳米线,室温下的 MAPbI_3 纳米线单晶在功率密度为 $220 \text{ nJ}/\text{cm}^2$ 的脉冲激光泵浦下产生激射,出射的激光表现出显著的线偏振。随后 Zhou 等人^[29]通过 CVD 生长了三角形截面的 CsPbX_3 纳米棒。他们发现 CVD 生长温度对晶型有着显著影响:立方相纳米片在高生长温度下形成,而单斜相纳米棒在低生长温度下形成。通过调整卤素阴离子可得到几乎覆盖整个可见光谱区域的室温下光泵浦激光。Park 等人^[30]发现无法用 F-P 腔模式计算得到的腔长来解释所制备的 CsPbBr_3 纳米线激光不均匀的模式间距,通过改变探测角度排除了横模叠加的因素后,他们将其归因于在脉冲激光泵浦的过程中存在光子与激子的强耦合。

为了探索钙钛矿纳米线中可能影响激子极化激元的产生和激射的条件,需要对纳米线本身(材料、尺寸和形貌)和激光泵浦的条件进行进一步研究。Zhang 等人^[31]于 2018 年报道了甲胺铅溴 (MAPbBr_3) 钙钛矿纳米线的激射与纳米线尺寸和泵浦功率的相关性,图 4(a) 给出了实验的示意图。在较小直径的纳米线中,由于光子模式体积较小,振子强度和拉比劈裂能较大(见图 4(b),尺寸为 $0.27 \mu\text{m} \times 5.8 \mu\text{m}$ 的 MAPbBr_3 纳米线的激子极化激元色散曲线)。他们研究了不同尺寸纳米线的振子强度和拉比劈裂能,当光子模式体

积减小到 $3.6 \mu\text{m}^3$ 以下时,观察到光子与激子耦合强度急剧增加(见图 4(c),拉比劈裂能与不同长度纳米线的有效模式体积的关系,有效模式体积更小的纳米线中的腔极化激元表现出更大的拉比劈裂能),群速度显著降低。而随着泵浦功率的增加,载流子屏蔽效应导致振子强度减弱,使得激子与光子的耦合强度减弱。随后 Du 等人^[32]在 CVD 合成的 CsPbBr₃ 纳米线中实现了沿长度方向的 F-P 腔模与激子的强耦合,

图 4(d) 给出了具有高度平整表面的 CsPbBr₃ 纳米线的 SEM 照片。通过对空间分辨光致发光光谱的分析(见图 4(e),从 CsPbBr₃ 纳米线的波导端收集的发射光谱),得到了高达 656 meV 的真空拉比劈裂能(见图 4(f),沿纳米线长度方向的激子极化激元色散曲线),并且通过比较激射光谱和波导输出光谱,证实了室温下 CsPbBr₃ 纳米线中低阈值 ($8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 激子极化激元的激射行为。

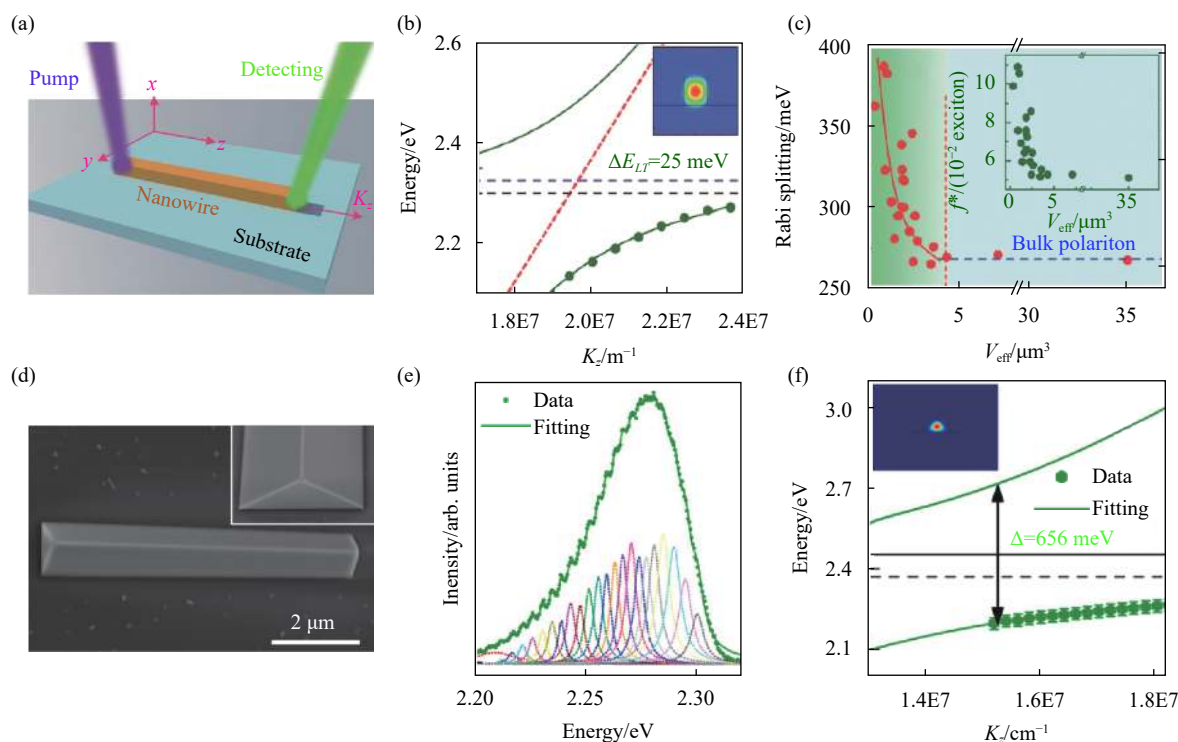


图 4 自构型 F-P 微腔中的激子-光子耦合强度的调控

Fig.4 Regulation of exciton-photon coupling intensity in self-organized F-P microcavities

开展激子极化激元在低维钙钛矿中传输和介电特性方面的研究对激子极化激元器件的实现有着重要意义。Shang 等人^[33]借助空间分辨光致发光的手段研究了 CVD 生长的 CsPbBr₃ 纳米线中激子极化激元对光吸收和慢光效应的增幅作用(见图 5(a),沿着 CsPbBr₃ 纳米线光传输的示意图)。他们的工作证明了室温下钙钛矿纳米线中粒子以激子极化激元的形式传播,并表现出显著的空间色散。随着光子能量的增加或者纳米线维度的降低,光子-激子耦合强度增加,激子极化激元中激子的成分显著提升(见图 5(b),对于不同尺寸的纳米线,LPB 中激子的成分与 ΔE 的关系),从而提高了激子极化激元的有效质量(见图 5(c),

对于不同尺寸的纳米线,LPB 有效质量与 ΔE 的关系)。有效质量更大的激子极化激元显著提高了钙钛矿纳米线对光的吸收,更适用于调控光子和增强光与物质相互作用。

连续光 (continuous-wave, CW) 泵浦钙钛矿激光是迈向电泵浦钙钛矿激光的必经之路。Zhu 等人^[34]通过溶液法制备了单晶 CsPbBr₃ 纳米线,并实现了 77 K 下连续光泵浦极化激元激射,其阈值为 $6 \text{ kW}/\text{cm}^2$ 。Shang 等人^[35]于 2020 年研究了反溶剂法生长的 CsPbBr₃ 纳米带在连续光泵浦下的极化激元激射。如图 5(d) 所示,他们选用蓝宝石衬底作为导热材料,在 78 K 下实现了阈值为 $2.6 \text{ kW}/\text{cm}^2$ 的连续光泵浦激光(见

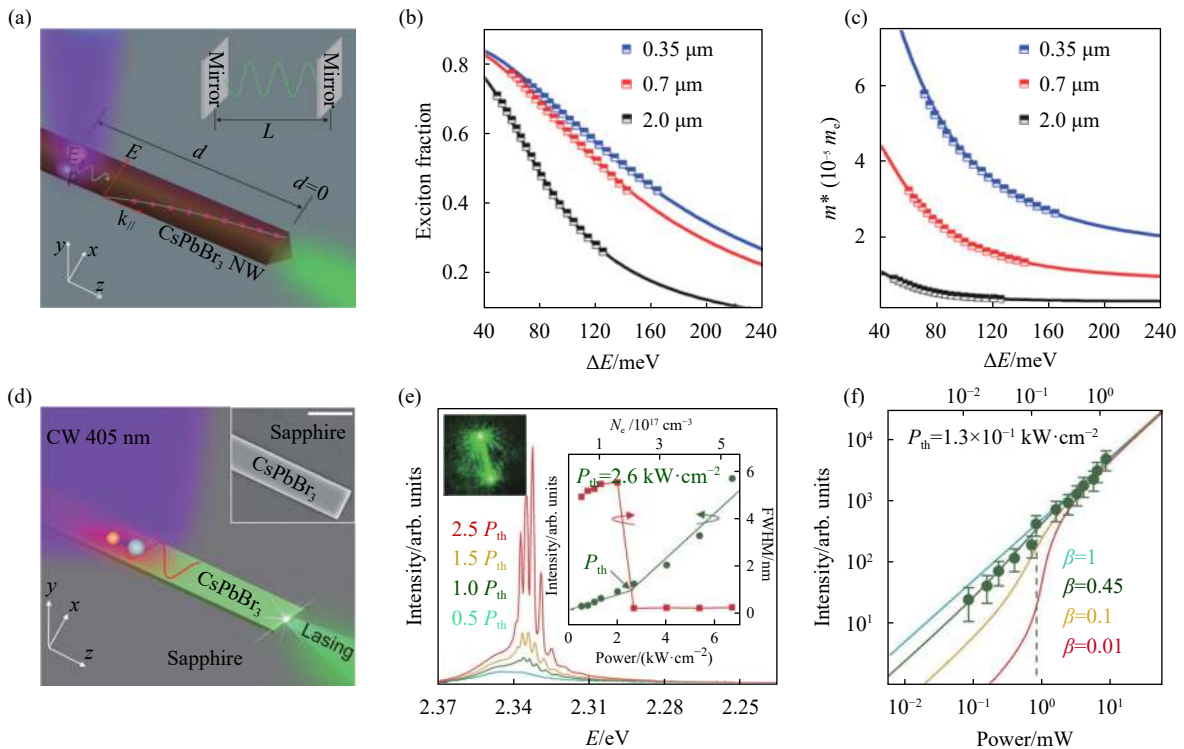


图 5 自构型 F-P 微腔中激子极化激元的传输和激射行为研究

Fig.5 Propagation and lasing behavior of exciton-polaritons in self-organized F-P microcavities

图 5(e), 随着泵浦功率增加, 从自发辐射到激光的转变), 并指出利用高热导率、低反射率的衬底和薄的增益材料是减小光热效应、实现连续光泵浦激光的关键。将温度降至 7.8 K 时, 他们实现了 130 W/cm^2 的低阈值连续光泵浦 (见图 5(f), 在不同的拟合因子 β 下, 对数-对数坐标下积分强度与功率密度在 7.8 K 时的关系, β 为辐射到特定光学模式中自发辐射的占比)。表面平整的带状纳米线激光器将更适合与其他光电器件集成, 他们的工作为实现片上高性能低阈值激光器集成的大规模应用奠定了基础。

2.2 卤化物钙钛矿与非自构型 F-P 腔的耦合

非自构型 F-P 腔指作为增益介质的钙钛矿与外部的反射镜构成的组合结构。与自构型 F-P 腔相比, 外加 DBR 或者金属反射镜的非自构型 F-P 腔能实现更高的品质因子 Q , 光损耗较低, 更容易实现腔模与钙钛矿激子的强耦合。并且由于外部反射镜的封装, 使得腔内的钙钛矿具备更高的稳定性, 更有利于钙钛矿激子极化激元的相关研究。

将钙钛矿与 F-P 腔进行耦合时, 钙钛矿的激子能级与微腔的腔模并不总是完全重叠的, 通常用失谐度 Δ 来描述腔模能量与激子能量的差值, 即 $\Delta = E_{\text{cav}} - E_{\text{ex}}$ 。

Zhang 等人^[9] 通过改变 DBR 中间 CsPbBr₃ 的厚度来控制高品质 F-P 腔的模式, 从而调控失谐度 Δ 。如图 6(a), (b) 所示, 腔内的极化激元凝聚的稳态/亚稳态可通过改变失谐度或泵浦功率来调制, 最终极化激元的状态由二维空间限制下极化激元-激子池的散射和量子化极化激元模式之间的散射决定。较大负失谐 ($\Delta = -118 \text{ meV}$) 条件下, 激子极化激元中的光子权重更高, 此时激子极化激元通过热弛豫达到凝聚的效率很低, 更倾向于发生激子极化激元之间的散射, 并最终在 LPB 有限动量位置形成亚稳态凝聚。而当激子极化激元中激子的权重更大 ($\Delta = -36 \text{ meV}$) 时, LPB 底部的凝聚可通过热弛豫实现。该结果揭示了可以通过腔结构或泵浦功率密度的调制来实现控制定向传播的极化激元凝聚, 从而实现与非线性极化激元集成器件相关的应用。

借助非自构型微腔带来的特性, Su 等人^[36] 观察到室温下钙钛矿微米线中程相干的激子极化激元凝聚。他们将 CVD 生长的 CsPbBr₃ 微米线转移到沉积了 65 nm 的 SiO₂ 作为隔离层的 DBR 衬底上, 并在钙钛矿微米线上旋涂一层 50 nm 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以保护钙钛矿, 所制备的 F-P 腔 Q 值高达

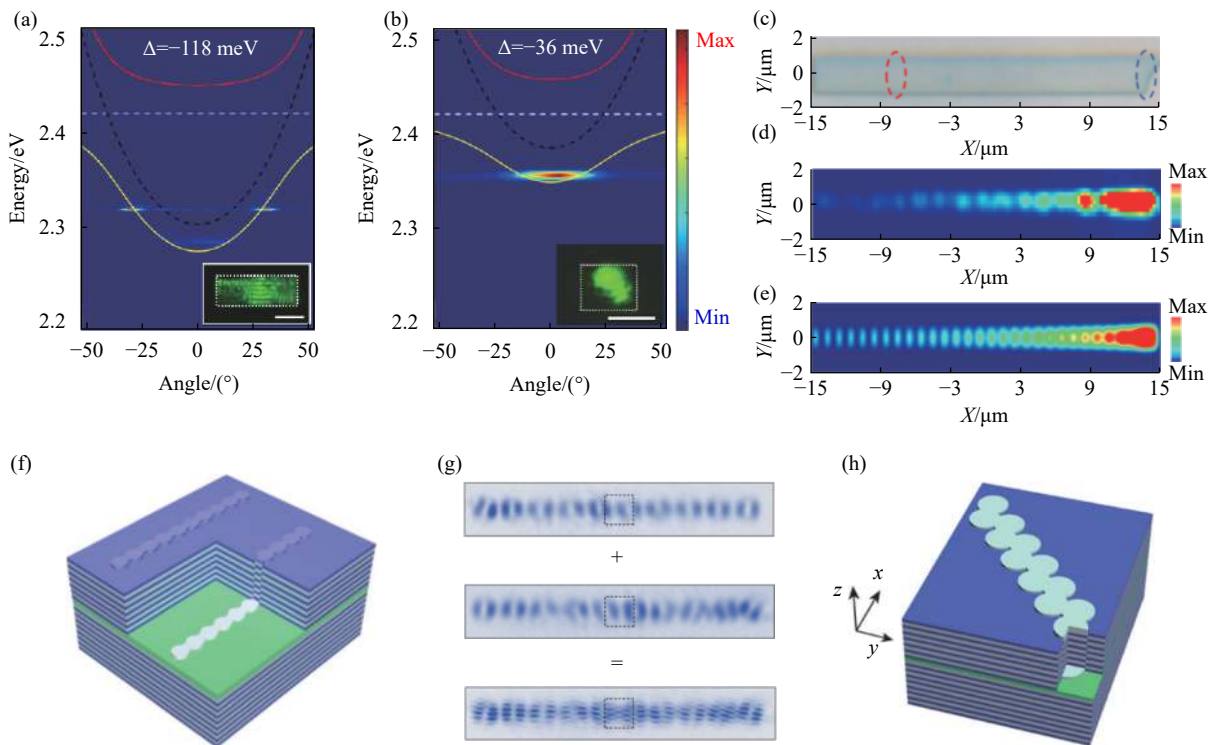


图 6 非自构型 F-P 微腔中激子极化激元凝聚和调控

Fig.6 Condensation and regulation of excitation-polaritons in non-self-organized F-P microcavities

1150。经实验发现,在脉冲光泵浦下,当泵浦功率密度达到阈值 $0.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,观察到发射强度急剧增大,而发射线宽迅速减小。当泵浦功率密度超过阈值时,CsPbBr₃ 微米线实空间的发射呈现出清晰的干涉条纹(见图 6(c),微米线微腔中微米线的泵浦位置(红色虚线圈)和探测位置(蓝色虚线圈)示意图;图 6(d)、(e)分别为极化激元凝聚阈值以上的微米线微腔实空间图像的测量和模拟结果),此时在 CsPbBr₃ 微米线中出现了长程相干的激子极化激元凝聚以及凝聚体的传播行为,其传播群速度为 $10 \mu\text{m}/\text{ps}$,大于 GaAs 微腔中极化激元传播群速度。

随着微纳加工技术的进步,人们可以通过构建光子晶格的周期性势场俘获激子极化激元凝聚态,用于实现超冷原子的可控模拟。Su 等人^[37]在 DBR 与 CsPbBr₃ 集成的微腔基础上,用 PMMA 涂覆在 CsPbBr₃ 上并用电子束光刻的手段制备了一维微柱阵列晶格(图 6(f)),当泵浦光垂直入射时,观察到激子极化激元很好地被限制在晶格内,并且由于限域效应表现出离散的能级,通过测量单个微柱基态极化激元的发光,得出 s 轨道对应的基态为 2.232 eV ,p 轨道对应的第一激发态为 2.273 eV ,并且观察到了一维钙钛矿人工

晶格中极化激元凝聚的长程空间相干性(见图 6(g),室温下一维钙钛矿晶格凝聚区长程空间相干性的构建)。这项工作展示了晶格设计在激子极化激元调控方面的巨大潜力。他们在后续的工作中还对电子束光刻的 PMMA 环形势阱^[38]以及基于 Su-Schrieffer-Heeger(SSH)模型的激子极化激元拓扑绝缘体^[39]进行了报道。前者利用各向异性有效质量引起的对称性破缺,实现了两个相反的自旋轨道模式的耦合,从而形成了实空间中锁相的花瓣状模式,在动量空间中形成多个离散的激子极化激元凝聚态;而后者利用卤化物钙钛矿微腔的各向异性和强光子自旋轨道耦合,演示了室温下微腔中锯齿链状(见图 6(h),通过将 PMMA 间隔层图案化形成的钙钛矿之字形晶格的示意图)的相位通过对线偏振的改变实现从非平凡拓扑相到平凡拓扑相的切换,并且证明了室温下脉冲光泵浦使激子极化激元凝聚成拓扑极化激元边缘态的可行性。

与纯光子相比,激子极化激元具有高出几个数量级的非线性系数,这种非线性最早在 GaAs/InGaAs 量子阱的极化激元参量振荡中观测到^[40-41]。参量振荡是一种非线性过程,能够相干地产生信号光和闲频光,从而构成宽带可调谐源和混频器的基础。大部分

基于极化激元的器件受限于传统半导体较弱的激子束缚能,需要低温条件,而 F-P 腔与钙钛矿的耦合恰好能解决这个难题。最近, Wu 等人^[42]首次观察到室温下 F-P 腔中的 CsPbBr₃ 多个极化激元分支的参量散射。他们分析了在高于激子极化激元凝聚阈值泵浦下相关的角分辨发射光谱,由于 CsPbBr₃ 单晶的各向异性,极化激元下能支在面内波矢 $k=0$ 处出现沿晶轴方向的线性极化分裂,产生 LPB 1 和 LPB 2 两个能支。在阈值 P_{th} 为 0.35 μW 的脉冲光泵浦下,极化激元在 LPB 1 的最低能量处发生凝聚,并开始散射到 LPB 2 上。当泵浦功率增加,散射源的极化激元密度增大,其非线性极化激元相互作用也变得更强烈。在 $1.6P_{th}$ 的脉冲泵浦下,闲频光与信号光的强度达到很好的平衡,这也意味着从瑞利散射区过渡到了非线性参量散射区。

3 总结与展望

卤化物钙钛矿因其优异的光电性质、较低的制备成本等优势,已经成为激子极化激元领域不可或缺的材料之一,但想要从实验室走向市场,仍面临着一些挑战。

铅的毒性使含铅钙钛矿在制备、应用、回收等方面受到极大的限制。因此,在保留卤化铅钙钛矿优异性质的基础上对无铅钙钛矿的制备和性能进行探索具有重要意义,目前已有 IVA 族元素锡和锗、VA 族元素铋和铊以及双元素结合(铋与银结合)取代卤化物钙钛矿中铅的相关工作^[43],然而相关研究尚不充分,阳离子改变的潜在机制、低维无铅钙钛矿结构与性质的关系仍不清楚,需要进一步在合成路线、原位光谱测量等方面进行优化和探索。

卤化物钙钛矿的环境稳定性较差,尤其容易遇水潮解。尽管理论上人们认为二维层状钙钛矿中有机阳离子的疏水性会有助于本身结构与性质的环境稳定性^[44],实际上,暴露于环境中的二维层状钙钛矿依然容易变性。制备非自构型 F-P 微腔所采用的封装技术(电子束蒸发 DBR、蒸镀金属反射镜、旋涂 PMMA 等)对保护钙钛矿的性质稳定有巨大的帮助,在不影响钙钛矿本身光电性能的情况下对其进行封装值得进一步探索。

在可控生长方面也亟待研究者的努力,虽然旋

涂法能在各种表面上方便地获得大面积的多晶钙钛矿,然而多晶钙钛矿薄膜的本征表面缺陷和晶界限制了它的光电性能^[6]。目前已有在蓝宝石衬底 M 面上 CVD 生长同方向排列的 CsPbX₃ 纳米线^[45]、通过液相法在 DBR 之间原位生长 MAPbBr₃ 单晶薄膜并改变压力以调控腔模^[46]以及通过液相法合成毫米级二维层状 (PEA)₂PbBr₄ 单晶并观察到自构型微腔的激子极化激元^[47]等相关工作报道,但是距离大规模应用还有很长的路要走。

除了材料本身,以卤化物钙钛矿为光学平台的室温激子极化激元的相关研究与应用也不断激起人们的兴趣。得益于钙钛矿的大激子束缚能和振子强度,室温下极化激元器件的设计与制备成为可能。目前已经证明了钙钛矿激子态、腔模、布拉格反射镜模式之间的强耦合^[48]、激子极化激元随机激光的定向出射^[49]、非基态的 Rydberg 激子极化激元^[50]以及亚波长钙钛矿二维晶格构成的共振超表面之上极化激元的色散^[51]等。实现光子与卤化物钙钛矿激子强耦合的方式逐渐丰富,对激子极化激元特性的理解与应用也日臻完善,激子与腔模强耦合的领域正扩展到全新的层面。

参考文献:

- [1] Huang K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals [J]. *Nature*, 1951, 167(4254): 779-780.
- [2] Hopfield J J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1958, 1(11): 427-428.
- [3] Weisbuch C, Nishioka M, Ishikawa A, et al. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 69(23): 3314-3317.
- [4] Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, et al. Bose-einstein condensation of exciton polaritons [J]. *Nature*, 2006, 443(7110): 409-414.
- [5] Balili R, Hartwell V, Snoke D, et al. Bose-einstein condensation of microcavity polaritons in a trap [J]. *Science*, 2007, 316(5827): 1007-1010.
- [6] Zhang S, Zhong Y G, Yang F, et al. Cavity engineering of two-dimensional perovskites and inherent light-matter interaction [J]. *Photonics Research*, 2020, 8(11): A72-A90.
- [7] Lerario G, Fieramosca A, Barachati F, et al. Room-temperature

- superfluidity in a polariton condensate [J]. *Nature Physics*, 2017, 13(9): 837-842.
- [8] Dominici L, Dagvadorj G, Fellows J M, et al. Vortex and half-vortex dynamics in a nonlinear spinor quantum fluid [J]. *Sci Adv*, 2015, 1(11): e1500807.
- [9] Zhang S, Chen J, Shi J, et al. Trapped exciton-polariton condensate by spatial confinement in a perovskite microcavity [J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(2): 327-337.
- [10] 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 Lett*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [11] Zhang Q, Ha S T, Liu X, et al. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(10): 5995-6001.
- [12] Weiner J S, Yu P Y. Free carrier lifetime in semi-insulating GaAs from time-resolved band-to-band photoluminescence [J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(10): 3889-3891.
- [13] Zhao X H, DiNezza M J, Liu S, et al. Determination of CdTe bulk carrier lifetime and interface recombination velocity of CdTe/MgCdTe double heterostructures grown by molecular beam epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(25): 252101.
- [14] Rosenwaks Y, Shapira Y, Huppert D. Metal reactivity effects on the surface recombination velocity at InP interfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(24): 2552-2554.
- [15] Ahrenkiel R K. Measurement of minority-carrier lifetime by time-resolved photoluminescence [J]. *Solid-State Electronics*, 1992, 35(3): 239-250.
- [16] 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.
- [17] Su R, Diederichs C, Wang J, et al. Room-temperature polariton lasing in all-inorganic perovskite nanoplatelets [J]. *Nano Lett*, 2017, 17(6): 3982-3988.
- [18] Hu J, Yan L, You W. Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites: A new platform for optoelectronic applications [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(48): e1802041.
- [19] Mao L, Stoumpos C C, Kanatzidis M G. Two-dimensional hybrid halide perovskites: Principles and promises [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(3): 1171-1190.
- [20] Saparov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [21] Fujita T, Sato Y, Kuitani T, et al. Tunable polariton absorption of distributed feedback microcavities at room temperature [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(19): 12428.
- [22] Brehier A, Parashkov R, Lauret J S, et al. Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(17): 171110.
- [23] Wenus J, Parashkov R, Ceccarelli S, et al. Hybrid organic-inorganic exciton-polaritons in a strongly coupled microcavity [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(23): 235212.
- [24] Lanty G, Zhang S, Lauret J S, et al. Hybrid cavity polaritons in a ZnO-perovskite microcavity [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(19): 195449.
- [25] Fieramosca A, De Marco L, Passoni M, et al. Tunable out-of-plane excitons in 2D single-crystal perovskites [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(10): 4179-4185.
- [26] Fieramosca A, Polimeno L, Ardizzone V, et al. Two-dimensional hybrid perovskites sustaining strong polariton interactions at room temperature [J]. *Sci Adv*, 2019, 5(5): eaav9967.
- [27] Polimeno L, Fieramosca A, Lerario G, et al. Observation of two thresholds leading to polariton condensation in 2D hybrid perovskites [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(16): 2000176.
- [28] Zhu H, Fu Y, Meng F, et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(6): 636-642.
- [29] Zhou H, Yuan S, Wang X, et al. Vapor growth and tunable lasing of band gap engineered cesium lead halide perovskite micro/nanorods with triangular cross section [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1189-1195.
- [30] Park K, Lee J W, Kim J D, et al. Light-matter interactions in cesium lead halide perovskite nanowire lasers [J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(18): 3703-3710.
- [31] Zhang S, Shang Q Y, Du W N, et al. Strong exciton-photon coupling in hybrid inorganic-organic perovskite micro/nanowires [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(2): 1701032.
- [32] Du W N, Zhang S, Shi J, et al. Strong exciton-photon coupling and lasing behavior in all-inorganic CsPbBr₃ micro/nanowire Fabry-Pérot cavity [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(5): 2051-2059.
- [33] Shang Q, Li C, Zhang S, et al. Enhanced optical absorption and slowed light of reduced-dimensional CsPbBr₃ nanowire crystal by exciton-polariton [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(2): 1023-1032.
- [34] Evans T J S, Schlaus A, Fu Y, et al. Continuous-wave lasing in cesium lead bromide perovskite nanowires [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 6(2): 1700982.

- [35] Shang Q, Li M, Zhao L, et al. Role of the exciton-polariton in a continuous-wave optically pumped cspbbr3 perovskite laser [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(9): 6636-6643.
- [36] Su R, Wang J, Zhao J, et al. Room temperature long-range coherent exciton polariton condensate flow in lead halide perovskites [J]. *Sci Adv*, 2018, 4(10): eaau0244.
- [37] Su R, Ghosh S, Wang J, et al. Observation of exciton polariton condensation in a perovskite lattice at room temperature [J]. *Nature Physics*, 2020, 16(3): 301-306.
- [38] Wang J, Xu H, Su R, et al. Spontaneously coherent orbital coupling of counterrotating exciton polaritons in annular perovskite microcavities [J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 45.
- [39] Su R, Ghosh S, Liew T C H, et al. Optical switching of topological phase in a perovskite polariton lattice [J]. *Sci Adv*, 2021, 7(21): eabf8049.
- [40] Baumberg J J, Savvidis P G, Stevenson R M, et al. Parametric oscillation in a vertical microcavity: A polariton condensate or micro-optical parametric oscillation [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(24): 16247-16250.
- [41] Savvidis P G, Baumberg J J, Stevenson R M, et al. Angle-resonant stimulated polariton amplifier [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(7): 1547-1550.
- [42] Wu J, Ghosh S, Su R, et al. Nonlinear parametric scattering of exciton polaritons in perovskite microcavities [J]. *Nano Lett*, 2021, 21(7): 3120-3126.
- [43] Fan Q, Biesold-McGee G V, Ma J, et al. Lead-free halide perovskite nanocrystals: Crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(3): 1030-1046.
- [44] Li X, Hoffman J M, Kanatzidis M G. The 2D halide perovskite rulebook: How the spacer influences everything from the structure to optoelectronic device efficiency [J]. *Chem Rev*, 2021, 121(4): 2230-2291.
- [45] Wang X, Shoaib M, Wang X, et al. High-quality in-plane aligned cspb3 perovskite nanowire lasers with composition-dependent strong exciton-photon coupling [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 6170-6178.
- [46] Tian C, Guo T, Zhao S Q, et al. Low-threshold room-temperature continuous-wave optical lasing of single-crystalline perovskite in a distributed reflector microcavity [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(62): 35984-35989.
- [47] Zhang X, Shi H, Dai H, et al. Exciton-polariton properties in planar microcavity of millimeter-sized two-dimensional perovskite sheet [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(4): 5081-5089.
- [48] Wang J, Su R, Xing J, et al. Room temperature coherently coupled exciton-polaritons in two-dimensional organic-inorganic perovskite [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8382-8389.
- [49] Bouteyre P, Son Nguyen H, Lauret J S, et al. Directing random lasing emission using cavity exciton-polaritons [J]. *Opt Express*, 2020, 28(26): 39739-39749.
- [50] Bao W, Liu X, Xue F, et al. Observation of rydberg exciton polaritons and their condensate in a perovskite cavity [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2019, 116(41): 20274-20279.
- [51] Dang N H M, Gerace D, Drouard E, et al. Tailoring dispersion of room-temperature exciton-polaritons with perovskite-based subwavelength metasurfaces [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(3): 2113-2119.