

纳米等离子体辅助增强钙钛矿材料的激射特性

袁方, 吴朝新

(西安交通大学电信学院 陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 近年来, 有机无机铅卤钙钛矿材料在光电子应用领域引起广泛关注。本文通过两步法制备出平整致密的甲基胺铅卤钙钛矿薄膜。该薄膜在纳秒激光泵浦下观察到光致激发自发辐射放大现象。为了进一步降低其激射阈值, 在该增益体系中引入了金纳米立方体。嵌入了金属纳米立方体后, 甲基胺铅卤钙钛矿薄膜的阈值降低了 1.3 倍, 且受激发射强度明显提高。分析表明, 钙钛矿材料的受激发射增强主要源自于金纳米立方体的局域表面等离子体效应。**关键词:** 有机无机杂化钙钛矿材料; 自发辐射放大; 金纳米立方体; 局域表面等离子体共振
中图分类号: O539

Enhancement of Nanoplasmon-assisted Halide Perovskite-based Lasing

YUAN Fang, WU Zhaoxin

(Key Laboratory of Photonics Technology for Information, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Recently, organo-lead halide perovskite materials have attracted extensive attention in optoelectronic applications. Here, the smooth and uniform methylammonium lead triiodide perovskite film was obtained by two steps. Pumped by nanosecond pulse laser, the amplified spontaneous emission (ASE) for the the optically pumped methylammonium lead triiodide film was achieved. To further reduce the lasing threshold of the perovskite semiconductor materials, Au nanocubes was introduced into this gain system. Threshold reduction and emission enhancement were reported for the the optically pumped methylammonium lead triiodide layer based on Au nanocubes. The lasing threshold decreased 1.3 times by embedding Au nanocubes. The ASE emission enhancement was mainly attributed to the localized surface plasmon resonance effect of Au nanocubes.

Key words: organic-inorganic hybrid halide perovskites; amplified spontaneous emission; Au nanocubes; localized surface plasmon resonance

0 引言

近年来, 杂化钙钛矿材料在太阳能电池研究领域异军突起, 不断刷新其光电转换效率, 成为炙手可热的“明星材料”^[1-7]。此类杂化钙钛矿材料一般的化学通式为 ABX_3 , 其中 A 为一价有机阳离子 $CH_3NH_3^+$ 及 $HN=CH(NH_3)^+$ 等, B 为二价金属离子 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 等, X 为 I^- , Br^- 或 Cl^- 等卤素离子。作为太阳能电池的光吸收层, 杂化钙钛矿材料由于宽光谱吸收、载流子注入平衡以及较长扩散距离等优势, 使得基于此类材料的电池性能不断提高, 目前最先进的钙钛矿太阳能电池效率已超过 22%^[8-13]。有趣的是, 除了优异的光伏特性, 杂化钙钛矿材料还具有较高的荧光量子产率及高增益特性, 使得其在发光二极管 (light-emitting diodes:

基金项目: 教育部博士点基金博导类(20130201110065)

作者简介: 袁方 (1989-), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 钙钛矿材料激射特性

通信联系人: 吴朝新, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 钙钛矿太阳能电池及发光二极管. E-mail: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn

LED) 及低成本芯片相干光源等领域显示出诱人的前景^[14-17]。

对于目前得到广泛关注的甲基胺铅碘钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 考虑到其双极注入平衡及高增益特性, 有望成为电泵浦激光器的突破口^[15]。截至目前, 基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的光致自发辐射放大及激射现象已在多种样品形貌下得到证明, 例如多晶薄膜^[15, 18, 19]、微腔^[17, 20]、纳米线^[21, 22]及分布式反馈腔等^[23]。尽管前途光明, 但基于钙钛矿材料的电泵浦激光仍面临诸多阻碍。我们知道, 电泵浦激光发射更容易在低光泵浦阈值的材料体系下产生, 因为其对应较低的阈值电流密度^[24]。因此, 为实现电泵浦激光发射, 降低增益材料的光泵浦阈值是十分必要的。

作为降低增益材料的光泵浦阈值的有效手段, 基底上引入金属纳米颗粒的方式被广泛应用于有机增益材料体系^[25-29]。本文在基底与钙钛矿层之间引入适当密度的金纳米立方体(Au NCs), 有效的降低了钙钛矿材料的光泵浦阈值, 并且提高了其斜率效率, 为实现基于钙钛矿材料的电泵浦激光器铺平了道路。

1 实验部分

1.1 样品的制备

本文采用改进的表面活性剂导向的晶种法制备 Au NCs 的悬浊液^[30]。使用前需要将过多的表面活性剂清洗干净以便于旋涂。首先, 将 Au NCs 悬浊液装入离心管中, 6000 r/min 下离心 10 min 后, 去除上清液, 将下层浊液转入去离子水再次离心, 重复三次, 直到得到洁净的 Au NCs 悬浊液。接着, 将普通玻璃基底用超纯去离子水及有机溶剂多次清洗, 使用前在紫外-臭氧氛围内处理 5 分钟。吸取 0.5 mL 上述洁净的 Au NCs 悬浊液, 旋涂在玻璃基底上(2000 r/min, 30 s), 100 °C 下退火 20 min 得到分布有 Au NCs 的基底, 记为基底 1; 另一个基底以相同条件旋涂去离子水作为对比, 退火处理后代用, 记为基底 2。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜由“两步法”制备: 首先称量 369.6 mg 的碘化铅粉末(PbI_2 , Sigma-Aldrich, 99.999%)放入血清瓶中, 转移到充满氮气的手套箱中, 加入 1 mL 的 N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 放置在磁力搅拌器上, 60 °C 下搅拌 12 h 待用。在上述基底 1 与基底 2 上旋涂(6000 r/min, 60 s)碘化铅层, 100 °C 下退火 10 min, 生成的碘化铅薄膜厚度约为 90 nm。将上述覆盖有碘化铅层的两个基底浸泡在 10 mg/mL 的甲胺碘溶液中(溶液为异丙醇), 1 min 后取出, 用异丙醇清洗掉残留的甲胺碘后, 120 °C 下退火 20 min, 即得到棕褐色钙钛矿薄膜, 分别记为:

样品 A: Glass/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /air

样品 B: Glass/Au NCs/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /air

1.2 样品表征

样品的薄膜厚度由椭偏仪(SE MF-1000, Korea)测得。Au NCs 的颗粒大小由高分辨率透射电镜(TEM, JEM-2100F)测得。钙钛矿薄膜的表面由扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250, FEI)以及原子力显微镜(AFM, NT-MDT, Russia)表征, 用以 SEM 测试的样品的基底为导电的氧化铟锡(ITO)玻璃基底。样品的吸收光谱与光致发光光谱由紫外-可见分光光度计 UV-Vis spectrophotometer (HITACHI U-3010, Japan)以及荧光光谱仪 Fluorescence Spectrometer

(Fluoromax-4 spectrofluorometer)测得。纳秒激光脉冲由倍频 Nd:YAG 激光器(Surelite I, Continuum Corp., USA)提供。面发射光谱由光纤光谱仪(Ocean Optics SpectraSuite, USB2000)收集。实验中所有测试过程均在常温大气环境下进行。

2 结果与讨论

2.1 金纳米立方体的表征及器件结构

图 1(a)所示为 Au NCs 的透射电镜图。从图中可以看出, 单个粒子边长约为 45 nm, 并且具有相对平滑的表面。图 1(b)为洁净的 Au NCs 悬浊液的吸收光谱图。可以看出, Au NCs 在短波段有较强的吸收强度, 具有比较明显的共振吸收峰, 峰位约为 536 nm。图 1(c)为样品 A 的结构示意图, Au NCs 随机散布在玻璃基底上, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜将其完全覆盖。图 1(d)为基底 1 上 Au NCs 分布情况的三维 AFM 图($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$)。Au NCs 随机分布在玻璃基底上, 几乎没有团聚现象, 单个粒子的直径约为 45 nm, 与透射电镜图所示粒径大小一致。

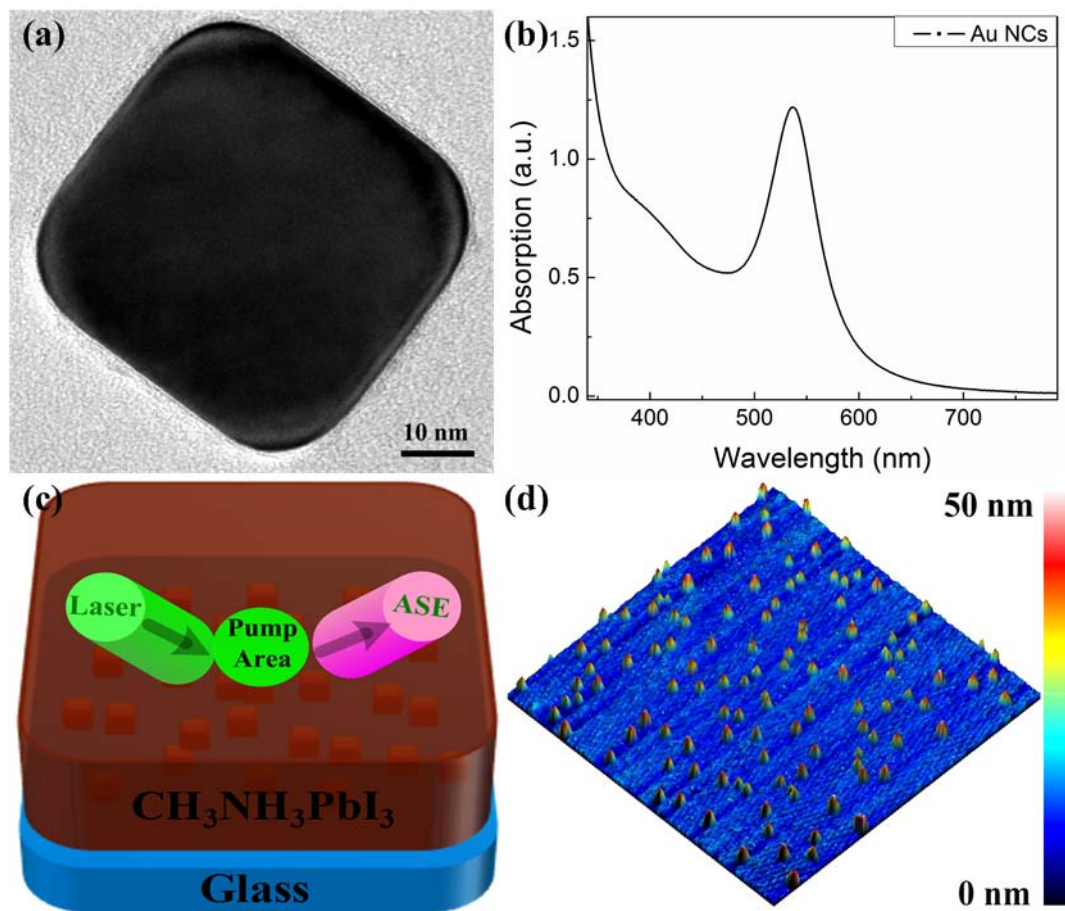


图 1 (a) 金纳米立方体的透射电镜图。(b) 金纳米立方体悬浊液的吸收图谱。(c) 样品结构示意图。(d) 基底 1 上 Au NCs 分布情况的三维 AFM 图($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$)

Fig. 1 (a) The TEM image of Au NCs. (b) The absorption spectrum from aqueous suspension of Au NCs. (c) Schematic configuration of the sample. (d) The 3D AFM image of Au NCs on Substrate 1, the area of the 3D AFM is $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

2.2 钙钛矿薄膜的表征

图2所示为使用上述两步法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜的扫描电镜图以及三维AFM图。如图1(a)所示,样品A为全覆盖的致密平整薄膜,粒径大小较为均匀,约为 $300\pm 50\text{ nm}$ 。从图1(b)的三维AFM图可以看出,样品A的表面粗糙度(RMS)约为 29.7 nm ,薄膜厚度约为 300 nm 。另外,从图(c, d)可以看出,作为对比的样品B的薄膜形貌与样品A类似,粗糙度几乎一致。由此可见, Au NCs 的引入没有影响 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的成膜特性。

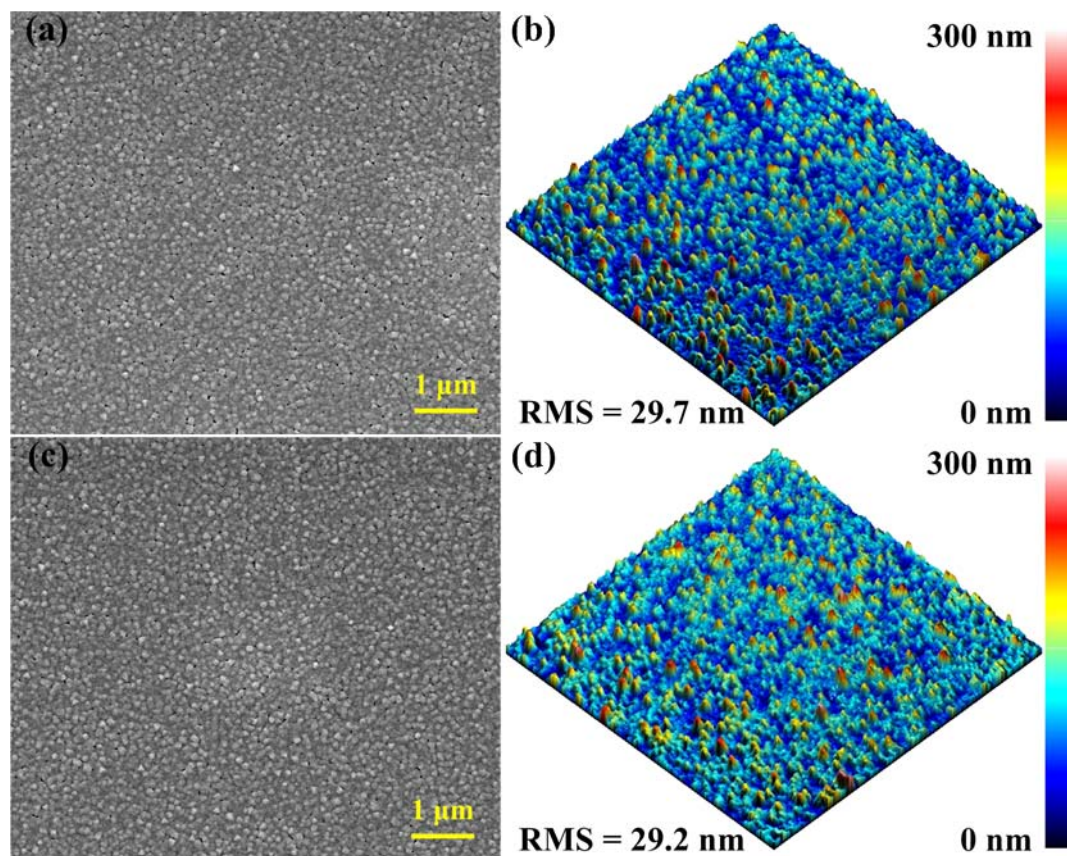


图2 样品A(a, b)与样品B(c, d)的扫描电镜图(a, c)及三维AFM图(b, d)。其中三维AFM图测试范围为 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 2 (a, c) Top view SEM images of Sample A (a) and Sample B (c). (b, d) The 3D AFM images of Sample A (b) and Sample B (d), the area of the 3D AFM is $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$

两个样品的紫外-可见吸收光谱如图3(a)所示,两个样品均有明显的吸收带边,并且长波段吸收几乎完全重合。样品B短波段吸收强度略高于样品A,主要是因为样品B中引入的 Au NCs 的共振吸收造成的。从两个样品的光致发光光谱图3(b)可以看出,样品B引入 Au NCs 后,薄膜的光致发光强度有明显的降低,主要是因为金属纳米粒子与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿发光层直接接触,引起严重的荧光猝灭效应。

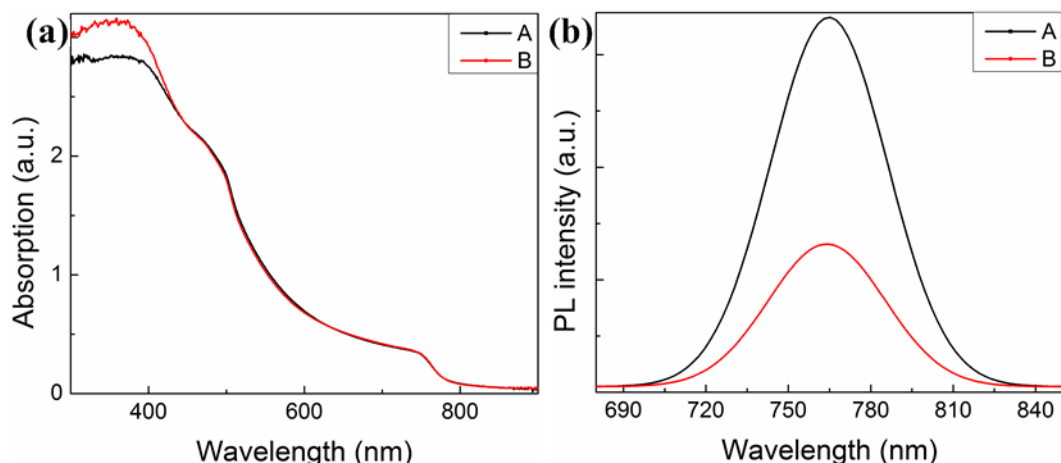


图3 (a) 样品 A 与样品 B 的吸收光谱图。(b) 样品 A 与样品 B 的光致发光光谱图

Fig. 3 (a) The absorption spectra of Sample A and Sample B. (b) The PL spectra of Sample A and Sample B

2.3 纳秒激光泵浦结果

如图 1(c)所示, 泵浦光由倍频 Nd:YAG 激光器提供, 532nm 的脉冲激光(5ns, 10 Hz)通过小孔光阑及凸透镜会聚成直径约为 3mm 的圆形光斑, 斜入射在样片表面, 面发射光谱通过光纤光谱仪直接收集。图 4 为测得的不同泵浦能量下的面发射光谱数据、输入输出强度曲线以及半高全宽(FWHM)的变化。在低泵浦能量下, 两个样品的面发射光谱呈现为谱线很宽的自发辐射光谱, 样品 A 的 PL 峰位约为 767 nm, 样品 B 的 PL 峰位约为 766 nm, 相应半高全宽约为 50 nm。随着外界泵浦能量的提高, 在自发辐射光谱上出现窄化的光谱, 样品 A 的 ASE 峰位约 786.5 nm, 样品 B 的 PL 峰位约为 786 nm, 相比于荧光峰位红移约 20 nm, 光谱的半高全宽降为 6.8 nm, 并且从能量输入输出曲线可以看出明显的阈值能量拐点, 是明显的自发辐射放大行为。CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜中能够产生 ASE 的原因是自发辐射的光子进入增益层后, 受激辐射而得到光放大。由于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿材料具有较强的自吸收, 使得 ASE 峰位出现在增益与吸收平衡的位置, 相对于 PL 峰位有明显的红移^[15]。可以明显看出, 样品 A 的光泵阈值约为 $27 \pm 5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 引入 Au NCs 的样品 B 的光泵阈值降低为 $12 \pm 2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。对于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜, 其荧光寿命约为几十到几百个微秒, 而其高泵浦能量下的辐射衰减寿命在皮秒量级或者飞秒量级, 在以飞秒激光脉冲激励时, 现有的研究表明其阈值约为几个到几十个 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 能与现有的有机或者无机激射材料相媲美^[15, 18, 21]。

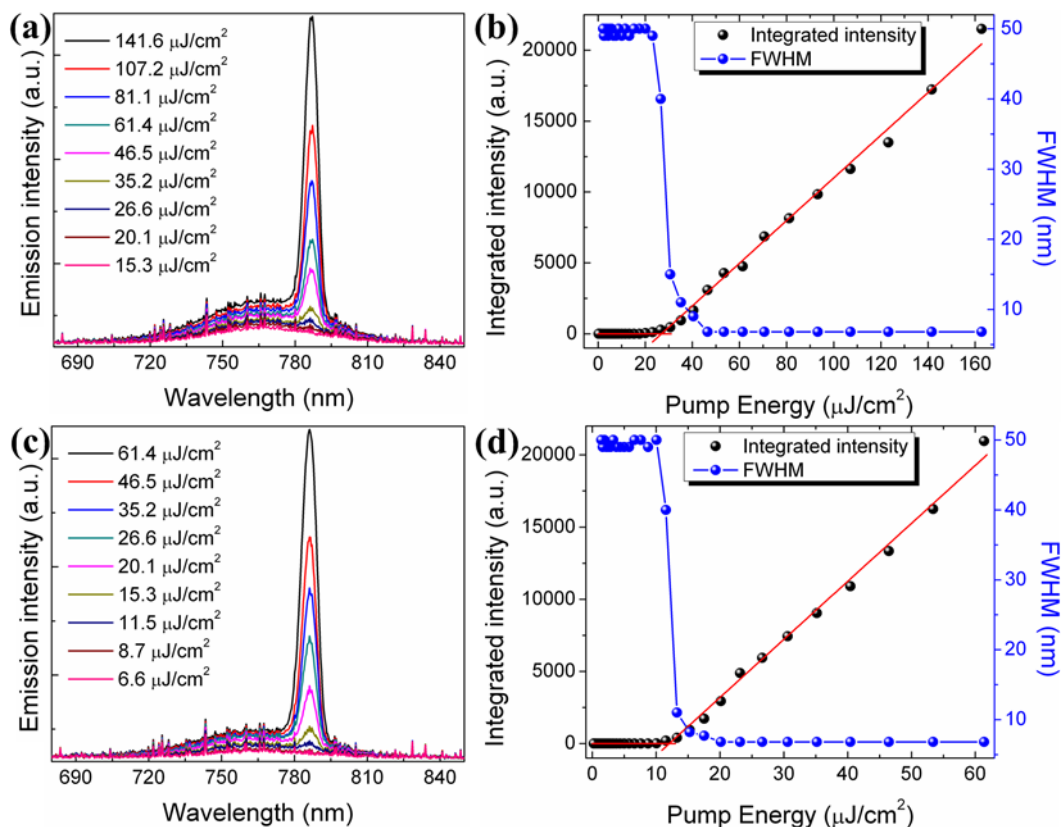


图 4 样品 A (a, b)与样品 B (c, d)不同能量密度下的光谱演变图(a, c)及输入输出曲线图(b, d)

Fig. 4 (a, c) Face emission spectra of of Sample A (a) and Sample B (c) at different pump energy. (b, d) The integrated emission intensity and the FWHM of the face emission spectra as a function of pump energy of Sample A (b) and Sample B (d)

图 5 为两个样品不同泵浦能量下的输入输出强度曲线对比图，可以看出，引入 Au NCs 后，样品 B 的阈值由原来的 $27 \pm 5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 降低为 $12 \pm 2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，降低了 1.3 倍。另外，在光放大区域，样品 A 的斜率效率略高于样品 B，可见引入 Au NCs 后，提高了光的利用率，进而提高了其斜率效率。

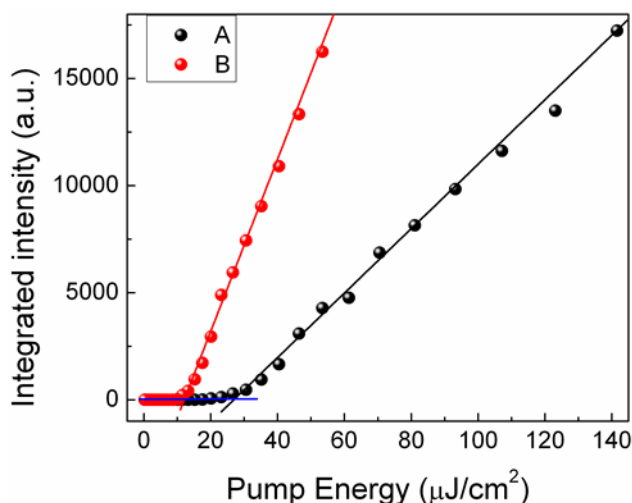


图 5 样品 A 与样品 B 不同能量密度下的输入输出曲线图

Fig. 5 The integrated emission intensity of the face emission spectra as a function of pump energy of Sample A and Sample B

2.4 FDTD 模拟及结果分析

由图 1(b)可以知道, 532 nm 的泵浦激光与金纳米立方体的共振吸收峰重合, 当泵浦光照射在样品 A 上时, 一方面, Au NCs 对泵浦光的散射, 使得泄露的泵浦光重注入钙钛矿增一层, 大大提高了泵浦光的利用效率, 降低了光泵浦阈值; 另一方面, 当荧光分子与金属粒子表面距离合适时, 532 nm 的激发光可以诱导产生金纳米立方体的局域表面等离子体共振 (LSPR), 导致荧光分子附近局域电场的增强, 增大了体系的辐射衰减速率, 减小了荧光寿命, 使荧光量子产率增大, 能够进一步降低阈值及提高斜率效率。此外, 对于金纳米立方体, 其锐利的边界与顶点能够更好地增强附近局域电场^[29]。

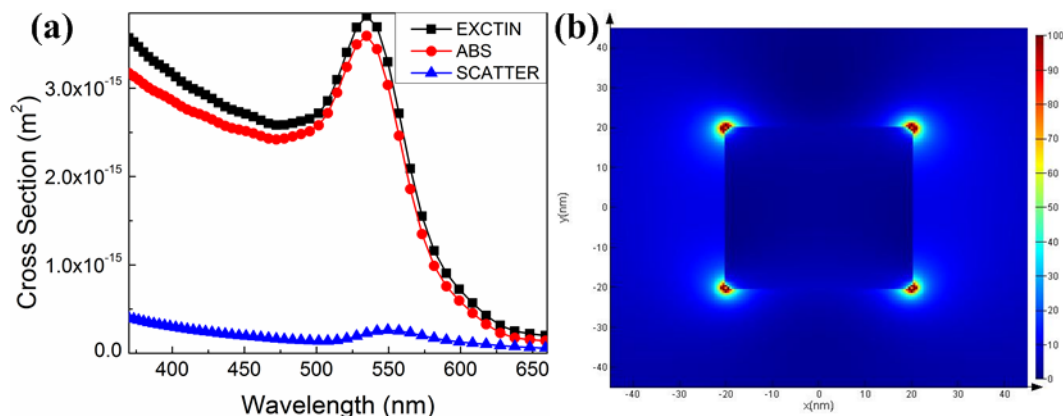


图 6 (a) Au NCs 不同波长下的散射截面与吸收截面模拟结果。(b) 入射光波长为 532 nm 下的 Au NCs 周围的电场分布情况

Fig. 6 (a) The calculation of the scattering cross section and extinction cross section for the 45 nm Au NCs at different wavelengths. (b) The electric-field distribution of the 45 nm Au NCs surrounding by the gain medium, which were calculated under the excitation wavelength (532 nm)

为验证这一点, 我们用时域有限差分方法(FDTD)对 Au NCs 周围的电场分布情况进行了模拟。图 6(a)为 Au NCs 不同波长下的散射截面与吸收截面模拟结果。可以看出, Au NCs 的散射截面远远小于吸收截面, 由此可知上述两个 Au NCs 辅助增强钙钛矿层受激辐射的原因, 局域表面等离子体共振导致的增强效果占据主导地位。图 6(b)为入射光波长为 532 nm 下的 Au NCs 周围的电场分布情况。可以看出, 当 532 nm 的泵浦光照射在 Au NCs 上时, 其周围电场强度明显提高, 特别是立方体的四个顶点, 更是得到近百倍的提高。FDTD 模拟结果进一步证实 Au NCs 辅助增强钙钛矿层受激辐射的主要原因是, 激发光诱导产生 Au NCs 的局域表面等离子体共振效应导致荧光分子附近局域电场的增强, 从而增大了体系的辐射衰减速率, 降低了钙钛矿层光泵阈值。

需要指出的是, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜中引入过少的 Au NCs 后, 阈值几乎不改变; 而引入过多的 Au NCs 后, 光泵阈值明显增高, 主要是因为过多的金属纳米粒子与增益介质接触后, 导致严重的荧光猝灭效应。因此, 只有引入适当密度的 Au NCs 才能增强钙钛矿材料的受激发射特性。

3 结论

本文采用两步法制备出平滑致密的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜, 并且在纳秒激光泵浦下观察到其受激辐射放大现象, 激射阈值约为 $27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 降低为 $12 \pm 2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。在基底与钙钛矿之

间引入 Au NCs 后, 激光阈值降为 $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 降低了 1.3 倍且其效率明显增强。Au NCs 周围的局域等离子体共振效应是钙钛矿材料受激辐射增强的主要原因。该工作对于实现基于新型钙钛矿材料的半导体激光器具有重要意义。

[参考文献] (References)

- [1] 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.
- [2] Sum TC, Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8):2518-2534.
- [3] Jung HS, Park NG. Perovskite solar cells: From materials to devices [J]. *Small*, 2015, 11(1):10-25.
- [4] Stranks SD, Snaith HJ. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5):391-402.
- [5] Veldhuis SA, Boix PP, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28:6804-6834.
- [6] Sutherland BR, Sargent EH. Perovskite photonic sources [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5):295-302.
- [7] Colella S, Mazzeo M, Rizzo A, et al. The bright side of perovskites [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(21):4322-4334.
- [8] Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196):542-546.
- [9] Yang WS, Noh JH, Jeon NJ, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240):1234-1237.
- [10] Xing G, Mathews N, Sun S, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Science*, 2013, 342(6156):344-347.
- [11] Stranks SD, Eperon GE, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156):341-344.
- [12] Zhao Y, Nardes AM, Zhu K. Solid-state mesostructured perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells: Charge transport, recombination, and diffusion length [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(3):490-494.
- [13] NREL, 2016, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, accessed: April 2016.
- [14] 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.
- [15] Xing GC, Mathews N, Lim SS, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5):476-480.
- [16] Sutherland BR, Hoogland S, Adachi MM, et al. Conformal organohalide perovskites enable lasing on spherical resonators [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10):10947-10952.
- [17] Zhang Q, Ha ST, Liu XF, et al. Room-temperature near-infrared high-q perovskite whispering-gallery planar nano lasers [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10):5995-6001.
- [18] Yuan F, Wu Z, Dong H, et al. Electric field-modulated amplified spontaneous emission in organo-lead halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(26):261106.
- [19] Suarez I, Juarez-Perez EJ, Bisquert J, et al. Polymer/perovskite amplifying waveguides for active hybrid silicon photonics [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(40):6157-6162.
- [20] Liao Q, Hu K, Zhang H, et al. Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22):3405-3410.
- [21] Zhu H, Fu Y, Meng F, et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6):636-642.
- [22] Xing J, Liu XF, 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.
- [23] Saliba M, Wood SM, Patel JB, et al. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(5):923-929.
- [24] Chenais S, Forget S. Recent advances in solid-state organic lasers [J]. *Polymer International*, 2012, 61(3):390-406.
- [25] Sisco PN, Murphy CJ. Surface-coverage dependence of surface-enhanced raman scattering from gold nanocubes on self-assembled monolayers of analyte [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(16):3973-3978.
- [26] Zhai T, Zhang X, Pang Z, et al. Random laser based on waveguided plasmonic gain channels [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10):4295-4298.
- [27] Meng X, Kildishev AV, Fujita K, et al. Wavelength-tunable spasing in the visible [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9):4106-4112.
- [28] Ning S, Wu Z, Dong H, et al. Tunable lasing on silver island films by coupling to the localized surface plasmon [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(3):629.

235

- [29] Ning S, Wu Z, Dong H, et al. Enhanced lasing assisted by the ag-encapsulated au plasmonic nanorods [J]. Optics Letters, 2015, 40(6):990-993.
- [30] Sau TK, Murphy CJ. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(28):8648-8649.