



钙钛矿微纳激光器及片上集成

李行[†], 李伟[†], 陈建军^{*}

北京师范大学物理学系, 应用光学北京市重点实验室, 北京 100875

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: jjchern@bnu.edu.cn

2022-04-30 收稿, 2022-07-20 修回, 2022-07-22 接受, 2022-07-25 网络版发表

北京市自然科学基金(Z180015)、国家重点研发计划(2018YFA0704401)和国家自然科学基金(61922002, 91850103, 11674014)资助

摘要 片上微纳激光光源在光计算、光通信、激光显示、光学传感、光学存储等领域中应用潜力巨大, 引起了国内外研究者广泛的研究兴趣。钙钛矿材料作为一种直接带隙半导体, 具有优异的特性, 如量子产率高、非辐射复合速率低、制造成本低、带隙宽度可调谐、溶液可处理等。因此, 它们在发光二极管、光电探测器和微纳激光器等领域得到了广泛的应用。本文首先介绍了单晶和多晶钙钛矿材料的合成方法, 以及钙钛矿微纳结构的加工工艺, 利用这些工艺可以制备钙钛矿纳米线、微盘、光栅等多种微纳结构。然后, 从面外发射激光和面内发射激光两个方面阐述了钙钛矿微纳激光器的发展, 并介绍了钙钛矿微纳激光器的片上集成方案。在上述对应的部分, 还对这些研究工作进行了详细的分析讨论。最后, 展望了钙钛矿材料及微纳激光器的发展趋势。

关键词 钙钛矿, 材料合成, 微纳结构制备, 微纳激光器, 片上集成

自激光器问世以来^[1,2], 激光技术已广泛应用于生物成像、光通信、集成光学等各个领域^[3-6]。随着光子技术和微纳加工技术的迅速发展, 光电子器件趋向于小型化和集成化^[7]。集成化光子芯片可以解决目前电子芯片功耗大、运算速度慢等瓶颈问题。微纳激光器是光子芯片的重要组成部分, 它是产生光信号的关键器件。激光器主要包括3个重要部分: 泵浦源、谐振腔和增益材料。钙钛矿是一种直接带隙半导体材料, 具有高量子产率、低非辐射复合速率、低制造成本、可调谐带隙宽度、可溶液处理等优良特性, 作为一种重要的增益材料广泛应用于微纳激光器中^[8-10]。钙钛矿的化学式为 ABX_3 , 为立方体或八面体结构^[11]。A位可为甲铵($CH_3NH_3^+$)、甲脒($CH(NH_2)_2^+$)、铯(Cs^+)等, B位可为铅(Pb^{2+})、锡(Sn^{2+})等, X位可为氯(Cl^-)、溴(Br^-)、碘(I^-)等。钙钛矿具有较高的激子结合能和较低的缺陷态密度, 因此具有较高的光致发光量子产率^[12]。通过改变不

同阳离子(A和B)和阴离子(X)的组合, 可以调谐钙钛矿的带隙宽度, 实现不同波长的荧光发射^[13]。为了得到高质量的钙钛矿材料, 国内外研究者开发了多种制备方法。

国内外研究者基于高增益的钙钛矿材料开发微纳加工工艺, 制备了各种各样的微纳结构作为微纳激光器的谐振腔。常见的微纳结构包括钙钛矿纳米线^[8,9,14]、纳米片^[15]、薄膜^[16-18]、微球^[19]、微环^[20]、微盘^[21]、光栅^[22]、阵列^[23,24]等。在脉冲或连续激光的泵浦下, 人们利用这些微纳结构获得了钙钛矿微纳激光器, 包括法布里-珀罗(Fabry-Perot, F-P)微纳激光器^[8,14,15]、分布布拉格(distributed Bragg reflector, DBR)微纳激光器^[16,17]、分布反馈(distributed feedback, DFB)微纳激光器^[18]、回音壁(whispering gallery mode, WGM)微纳激光器^[19,20]、表面等离激元微纳激光器^[9]、涡旋微纳激光器^[22]和阵列微纳激光器^[23,24]等。其

引用格式: 李行, 李伟, 陈建军. 钙钛矿微纳激光器及片上集成. 科学通报, 2022, 67: 3928-3940

Li H, Li W, Chen J J. Perovskite micro-nano lasers and on-chip integration (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 3928-3940, doi: [10.1360/TB-2022-0505](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0505)

中, DBR、DFB、涡旋、阵列等微纳激光器属于面外发射激光器, 即激光的发射方向朝向自由空间。F-P、WGM、表面等离子激元等微纳激光器属于面内发射激光器, 即激光的发射方向在芯片内, 易于与芯片内其他光子器件耦合。近年来, 钙钛矿微纳激光器尽管取得了很大的进展, 但仍然具有阈值高、线宽大、稳定性偏差等缺点, 并且实现电泵浦的微纳激光器及片上集成仍然是一个很大的挑战。本文介绍了钙钛矿材料的合成方法、基于钙钛矿材料的微纳加工工艺、钙钛矿微纳激光器以及片上集成, 并对钙钛矿材料及微纳激光器的发展趋势进行了展望。

1 钙钛矿的材料制备

目前, 国内外报道的钙钛矿材料制备方法主要有旋涂法^[25,26]、降温结晶法^[27,28]、逆温结晶法^[29,30]、反溶剂结晶法^[31,32]、空间限制法^[33,34]和气相外延生长法^[35,36]等。其中, 旋涂法是在溶液中化学合成钙钛矿前驱体溶液再进行旋涂后析出多晶钙钛矿薄膜。降温结晶法、逆温结晶法、反溶剂结晶法、空间限制法都是在溶剂中化学合成钙钛矿前驱体溶液再析出单晶钙钛矿材料。气相外延生长法是在真空环境中反应生长单晶钙钛矿材料。单晶钙钛矿材料比多晶钙钛矿材料在空气中具有更好的稳定性。由于不同类型钙钛矿在溶剂中的溶解度不同, 因此选择合适的溶剂显得尤为重要。一般来说, MAPbBr₃、MAPbI₃和MAPbCl₃钙钛矿的常用溶剂分别为N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)、 γ -丁内酯(1,4-butyrolactone, GBL)和二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO), 所配制的钙钛矿溶液被称为前驱体溶液。下面简单地介绍这几种制备方法并进行分析讨论。

1.1 旋涂法

旋涂法是在溶剂中先合成钙钛矿前驱体溶液, 然后将前驱体溶液滴加在旋转的基底上, 在此过程中还需要滴加甲苯等反溶剂, 最后进行退火, 溶剂快速蒸发, 从而析出多晶钙钛矿薄膜^[25,26]。例如, Chen等人^[25]将甲基碘化铵(methylammonium iodide, MAI)和碘化铅(PbI₂)溶解于DMF和DMSO的混合溶剂中, 得到了MAPbI₃钙钛矿前驱体溶液。接着, 他们将前驱体溶液滴加在转速为2000 r/min的基底上, 旋转5 s后, 再把同样的前驱体溶液滴加在转速为4000 r/min的同一基底上。该基底再旋转20 s, 并在第10 s时将甲苯作为反溶剂

滴加在基底上。最后, 将基底加热至100°C退火10 min, 得到了MAPbI₃多晶钙钛矿薄膜。

1.2 降温结晶法

降温结晶法是指前驱体溶液中钙钛矿的溶解度随着温度的降低而减小(即低温析出、高温溶解), 从而析出单晶钙钛矿材料^[27,28]。MAPbX₃钙钛矿在氢卤酸水溶液中的溶解度随温度的降低而减小, 因此利用这种现象可以降温析出单晶钙钛矿^[27,28]。例如, Stoumpos等人^[27]将一氧化铅(PbO)粉末溶于氢碘酸(HI)和次磷酸(H₃PO₂)的混合水溶液中, 并加热至沸腾, 用磁力搅拌均匀。然后, 向溶液中添加甲基氯化铵(methylammonium chloride, MACl)固体, 通过磁力搅拌得到MAPbI₃钙钛矿前驱体溶液。接着, 停止搅拌, 将溶液冷却至室温, 析出MAPbI₃钙钛矿晶体。此外, 他们通过改变MACl固体的添加量, 得到了二维碘化铅钙钛矿的同源系列(BA)₂-(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}(n=4, 3, 2, 1)。

1.3 逆温结晶法

逆温结晶法是指前驱体溶液中钙钛矿的溶解度随着温度的升高而减小(即低温溶解、高温析出), 从而析出单晶钙钛矿材料^[29,30]。这种结晶方法与常见的降温结晶法(高温溶解、低温析出)过程刚好相反。例如, Saidaminov等人^[29]发现, MAPbBr₃(或MAPbI₃)钙钛矿在DMF溶剂(或GBL溶剂)中的溶解度随着温度的升高而减小。他们利用这种反溶解的现象在常温时先合成MAPbBr₃(或MAPbI₃)钙钛矿前驱体溶液, 然后通过加热溶液快速析出单晶钙钛矿(图1(a))。同时, 该结晶过程是可逆的, 当温度降至室温时钙钛矿晶体又能溶解在溶液中。此外, 将钙钛矿晶体取出并置于前驱体溶液中, 晶体可进一步生长。并且, 改变结晶容器的几何形状能够控制晶体的形状, 如毫米级圆底试管可以长出毫米级半球形晶体, 由此他们合成了多个具有不同形状的MAPbBr₃(或MAPbI₃)钙钛矿晶体。

1.4 反溶剂结晶法

反溶剂结晶法是指前驱体溶液中钙钛矿在不同溶剂中的溶解度不同, 通过低溶解度溶剂带走高溶解度溶剂, 使得溶液饱和, 从而实现结晶(图1(b))^[31,32]。例如, Shi等人^[31]发现, 醇类不能作为反溶剂, 因为有机盐在醇类的溶解度高, 可能会破坏晶体生长。同时, 他们发现二氯甲烷(dichloromethane, DCM)能作为反溶剂, 因

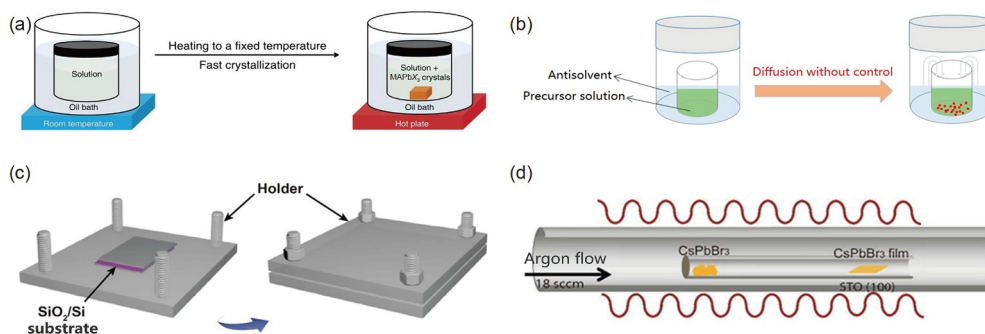


图1 (网络版彩色)钙钛矿材料合成方法。(a) 逆温结晶法^[29]；(b) 反溶剂结晶法^[32]；(c) 空间限制法^[33]；(d) 气相外延生长法^[35]
 Figure 1 (Color online) Synthesis methods of perovskite materials. (a) Inversion crystallization methods^[29]；(b) antisolvent crystallization methods^[32]；(c) space limited methods^[33]；(d) gas phase epitaxial growth methods^[35]

为有机盐和铅化物(PbX_2)在DCM中的溶解度极低。而且, MAPbBr_3 钙钛矿的溶剂DMF能与DCM融合。因此, 他们使用DMF充当溶剂、DCM充当反溶剂以实现溶液饱和结晶。他们先将甲基溴化铵(methylammonium bromide, MABr)和溴化铅(PbBr_2)溶于DMF中制成钙钛矿前驱体溶液, 再由DCM缓慢挥发并扩散到前驱体溶液中。通过DCM与DMF的融合, 使得前驱体溶液逐渐饱和并析出 MAPbBr_3 钙钛矿晶体。

1.5 空间限制法

空间限制法是在一个受限的空间内充满钙钛矿前驱体溶液, 通过控制空间和温度等生长参数, 溶剂挥发后析出厚度可调的单晶钙钛矿薄膜^[33,34]。例如, 郝建华课题组^[33]发现, 通过调节空间大小, 能够生长单晶钙钛矿薄膜。首先, 他们通过气相沉积方法用十八烷基三氯硅烷(octadecyltrichlorosilane, OTS)处理两块清洁过的 SiO_2/Si 基底, 以实现具有较低表面能的疏水表面。接着, 他们制备了 FAPbBr_3 (MAPbI_3 、 CsPbBr_3 和 MAPbCl_3)钙钛矿前驱体溶液, 又把两块 SiO_2/Si 基底叠加在一起, 形成狭窄的空间。然后, 他们在基底边缘放置一滴前驱体溶液, 该溶液通过毛细管作用逐渐吸收到间隙中(图1(c))。最后, 他们将基底置于定制支架的中心, 盖上支架盖, 加热后得到了 FAPbBr_3 (MAPbI_3 、 CsPbBr_3 和 MAPbCl_3)单晶钙钛矿薄膜。他们不但获得了厚度为几百纳米、边长为几百微米的单晶薄膜, 还能用一种湿转移方法将单晶钙钛矿薄膜完美地转移到其他基底上。

1.6 气相外延生长法

气相外延生长法是在真空环境中通过高温将固体材料变成气相状态, 然后使用流动的氩气或氮气等气

体将气相材料运输至晶格与之匹配的低温基底上, 使它沿着基底的结晶轴方向生长, 进而生成单晶钙钛矿材料^[35,36]。例如, Chen等人^[35]通过使用传统氧化物钙钛矿 SrTiO_3 作为基底, 进行了 CsPbBr_3 卤化物钙钛矿的异质外延生长(图1(d))。他们在自制的“管中管”化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)装置中加入了氩气, 并且控制了气体的流速和压力。通过“管中管”的设置使内管的密封端朝向气体流动方向, 有助于在管内保持稳定的层流, 以控制钙钛矿的生长。他们认为, 实验的关键在于提高反应温度以增强吸附原子的扩散并加速外延微晶的成核。最后, 在 320°C 时生长出了 CsPbBr_3 纳米片, 在 450°C 时生长出了 CsPbBr_3 单晶薄膜。

在这些钙钛矿材料的制备方法中, 旋涂法制备时间短, 操作简单, 但是旋涂的转速和时间需要精确控制, 反溶剂的滴加时间会影响钙钛矿薄膜的质量, 并且该方法得到的是多晶钙钛矿材料。降温结晶法可以使用同一种溶剂制备不同的钙钛矿材料, 成本较低, 但是需要缓慢降温来实现晶体的生长, 合成时间长(几天)^[28]。逆温结晶法不需要长时间加热, 最快能在几分钟内生成钙钛矿晶体, 但是生成的晶体会再次溶于溶剂, 晶体表面可能不够光滑。反溶剂结晶法能够制备高质量的钙钛矿晶体, 但是至少需要两种溶解度差异较大的溶剂, 并且合成时间长(几天)^[32], 通过加热可以减少合成时间。空间限制法能够制备厚度可控(几百纳米到几十微米)的钙钛矿薄膜, 但是制备时间较长(几十小时)^[33]。这些方法是在溶液中进行的, 具有低成本、低反应温度等优点。气相外延生长法能够通过控制温度得到形貌不同的钙钛矿材料, 但是生长温度高, 需要真空环境, 需要钙钛矿材料与基底晶格匹配, 不过生长的晶体具有缺陷少、质量高等优点, 对于微纳激光器的

制备具有重要的意义。尽管这些钙钛矿材料在空气中具有较好的稳定性,但还是容易与氧气、水以及其他溶剂发生反应,这使得它们在制备和器件长时间稳定工作中遇到了很大的挑战。因此,研究人员做了很多努力来提高钙钛矿材料的稳定性。例如, Lee等人^[37]使用具有不同容忍因子的其他阳离子($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ 、 FA^+)取代甲胺阳离子(CH_3NH_3^+ 、 MA^+),通过旋涂法制备了 FAPbI_3 钙钛矿太阳能电池。并且,他们用旋涂法制备了含甲胺阳离子的 MAPbI_3 钙钛矿太阳能电池作为对比。他们将太阳能电池在空气中放置8 d后,每隔5 s测量一次电流和电压,共测量10次。他们发现, FAPbI_3 电池的光电流密度显得十分稳定(几乎没有变化),而作为对比的 MAPbI_3 电池的光电流密度发生了退化(退化了约8%)。该现象表明,取代后的 FAPbI_3 的光稳定性优于未取代的 MAPbI_3 。Kulbak等人^[38]使用无机阳离子(Cs^+)取代钙钛矿结构中的有机官能团(CH_3NH_3^+),通过旋涂法制备了无机 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池。并且,他们用旋涂法制备了含甲胺阳离子的 MAPbBr_3 钙钛矿太阳能电池作为对比。他们将太阳能电池光照5 h后,测量电流和电压。他们发现, CsPbBr_3 电池的光电流密度衰减了约13%,而作为对比的 MAPbBr_3 电池的光电流密度衰减了约55%。该现象表明, CsPbBr_3 的光稳定性优于 MAPbBr_3 。另外,钙钛矿材料中的铅元素存在毒性,亦限制了钙钛矿材料的应用,因此开发无铅钙钛矿材料变得很有必要。目前,锡(Sn)、锑(Sb)、铋(Bi)等材料已经被用来代替铅,科学家制备了无铅钙钛矿材料,从而极大地促进了它们在许多领域中的应用。

2 钙钛矿的微纳结构加工

国内外研究者针对钙钛矿材料开发了多种微纳加工工艺,包括空间限制合成生长法^[39,40]、纳米压印法^[41,42]、聚焦离子束刻蚀法^[43,44]、电子束曝光及反应离子束刻蚀法^[21,22]等。下面简单介绍这些微纳加工工艺并进行分析讨论。

2.1 空间限制合成生长法

空间限制合成生长法是在钙钛矿材料合成过程中通过控制生长参数(如温度、浓度、时间、压力等)来产生不同形状和不同尺寸的钙钛矿结构。例如,张昭宇课题组^[39]通过控制温度,用逆温结晶法合成了具有准圆形和准立方体形的 MAPbBr_3 钙钛矿晶体,随着温度的升高,钙钛矿晶体从准圆形趋于准立方形。胡劲松课

题组^[40]通过控制两个基底间的间隙,用空间限制法合成了具有不同厚度的 MAPbBr_3 (MAPbI_3 和 MAPbCl_3)钙钛矿薄膜,钙钛矿薄膜的厚度与施加的压力成非线性反比(图2(a))。

2.2 纳米压印法

纳米压印法是用微纳加工工艺制备具有纳米结构的模板,再用模板对制备的钙钛矿材料进行压印。例如, Li等人^[41]用旋涂法制备了 MAPbI_3 多晶钙钛矿薄膜,再用光刻制备了纳米压印模板。他们用该模板压印钙钛矿薄膜,通过控制温度和压力得到了一维光栅微结构(图2(b))。李明珠课题组^[42]用旋涂法制备了 MAPbI_3 多晶钙钛矿薄膜,再用去除表面金属膜的商用光盘DVD压印旋涂的 Al_2O_3 薄膜,得到了纳米压印模板,然后用该模板直接压印钙钛矿薄膜并退火,得到了莫尔光栅微结构。

2.3 聚焦离子束刻蚀法

聚焦离子束刻蚀法是在真空腔中将高速的离子束聚焦于钙钛矿材料表面,直接在材料上刻蚀图案。例如,龚旗煌课题组^[43]采用空间限制法制备了 MAPbBr_3 钙钛矿薄膜,然后用聚焦离子束刻蚀钙钛矿薄膜,得到了环形光栅微结构(图2(c))。Alias等人^[44]采用反溶剂结晶法制备了 MAPbBr_3 钙钛矿晶体,然后将含 XeF_2 和 I_2 的卤化物前驱气体喷射到钙钛矿表面上并用聚焦离子束刻蚀,得到了一维光栅微结构。

2.4 电子束曝光及反应离子束刻蚀法

电子束曝光及反应离子束刻蚀法是在钙钛矿材料上旋涂电子束抗蚀剂,再用电子束曝光做出模板,最后用反应离子束刻蚀形成图案。例如,肖淑敏课题组^[22]用旋涂法制备了 MAPbBr_3 多晶钙钛矿薄膜,再用电子束曝光和反应离子束刻蚀钙钛矿,最后制备了钙钛矿圆形布拉格光栅和阿基米德螺旋光栅微结构(图2(d))。Cegielski等人^[21]用旋涂法制备了 MAPbI_3 钙钛矿薄膜,再用电子束曝光和反应离子束刻蚀钙钛矿,最后制备了钙钛矿圆盘微结构。

在这些钙钛矿结构制备方法中,空间限制合成生长法具有操作方便、成本较低的优点,但是难以精确控制钙钛矿的形状和大小。纳米压印法适用于批量化生产,不会损伤钙钛矿材料,精度较高且结构可控,但灵活性较差。聚焦离子束刻蚀法操作流程少,能够精确

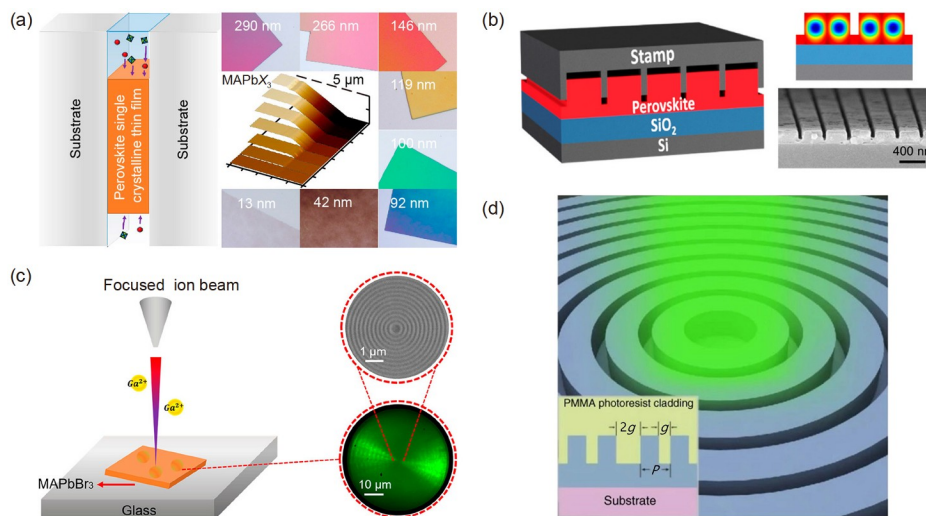


图2 (网络版彩色)钙钛矿微纳结构加工方法. (a) 空间限制合成生长法^[40]; (b) 纳米压印法^[41]; (c) 聚焦离子束刻蚀法^[43]; (d) 电子束曝光及反应离子束刻蚀法^[22]

Figure 2 (Color online) Fabrication methods of perovskite micro-nano structures. (a) Space limited synthesis growth methods^[40]; (b) nano imprinting methods^[41]; (c) focused ion beam etching methods^[43]; (d) electron beam exposure and reactive ion beam etching methods^[22]

控制钙钛矿的图案,但成本高,而且对钙钛矿材料有一定的损伤.电子束曝光及反应离子束刻蚀法成本较高、流程很多、操作最为复杂,但精度很高并且能够制备复杂的图案.

3 钙钛矿片上微纳激光器

钙钛矿材料由于具有很多优良的特性,被广泛应用在微纳激光器领域.国内外研究者制备各种各样的微纳结构实现了多种类型的钙钛矿微纳激光器^[14-24].2014年,Xing等人^[45]采用溶液法合成了钙钛矿($\text{CH}_3\text{-NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$)薄膜,第一次报道了钙钛矿薄膜中放大的自发辐射(amplified spontaneous emission, ASE)现象,这是实现微纳激光器的首要条件.根据钙钛矿微纳激光器的激光出射方向,主要可以分为面外发射激光器和面内发射激光器两种.

面外发射激光器的激光发射方向朝向自由空间,主要有DBR微纳激光器^[16,17]、DFB微纳激光器^[18]、涡旋微纳激光器^[22]、阵列微纳激光器^[23,24]等.例如,2017年,孙汉东课题组^[16]将钙钛矿(CsPbBr_3)薄膜填充在两个DBR中间,实现了钙钛矿DBR微纳激光器(图3(a)).他们在400 nm、1 kHz、100 fs的脉冲激光泵浦下,获得了低阈值($9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)和定向输出(约 3.6°)的激光,而且可以实现红、绿、蓝3种颜色的激光发射(图3(b)).2019年,Pourdavoud等人^[18]制备了钙钛矿(CsPbBr_3)光栅结

构(图3(c)),该结构在355 nm、1 kHz、0.3 ns的脉冲激光泵浦下,实现了低阈值($7.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)和窄线宽(0.14 nm)的单模激光发射(图3(d)).DBR、DFB、阵列、涡旋等微纳激光器的尺寸较大(横向尺寸通常为毫米级),并且激光发射方向都是朝向自由空间,难以在芯片上将激光耦合到邻近的光波导等器件中.因此,面外发射激光器不利于实现片上集成.

与面外发射激光器不同,面内发射激光器的激光发射方向在芯片内,并且结构尺寸小.面内发射激光器主要有F-P微纳激光器^[14,15,46,47]、WGM微纳激光器^[19-21,48]和表面等离激元微纳激光器^[9]等.例如,2015年,Zhu等人^[46]制备了钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$)纳米线,在室温下实现了波长可调谐的F-P微纳激光器.他们用402 nm、250 kHz、150 fs的脉冲激光泵浦纳米线,获得了低阈值($220 \text{ nJ}/\text{cm}^2$)、高品质因子(3600)的激光发射.同年,Xing等人^[47]通过CVD法制备了单晶钙钛矿纳米线,在室温下实现了可见和近红外F-P微纳激光器(图4(a)).他们用800 nm、1 kHz、50 fs的脉冲激光泵浦 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线,测试得到纳米线的激光发射阈值为 $11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,品质因子为405.2019年,Zhizhchenko等人^[48]用飞秒激光脉冲打印的方法制备了钙钛矿($\text{MAPbBr}_3\text{I}_3$)微盘,获得了WGM微纳激光器.他们在532 nm、1.5 kHz、0.56 ns的脉冲激光泵浦下获得了单模激光发射.他们通过调节钙钛矿微盘的半径,实现了

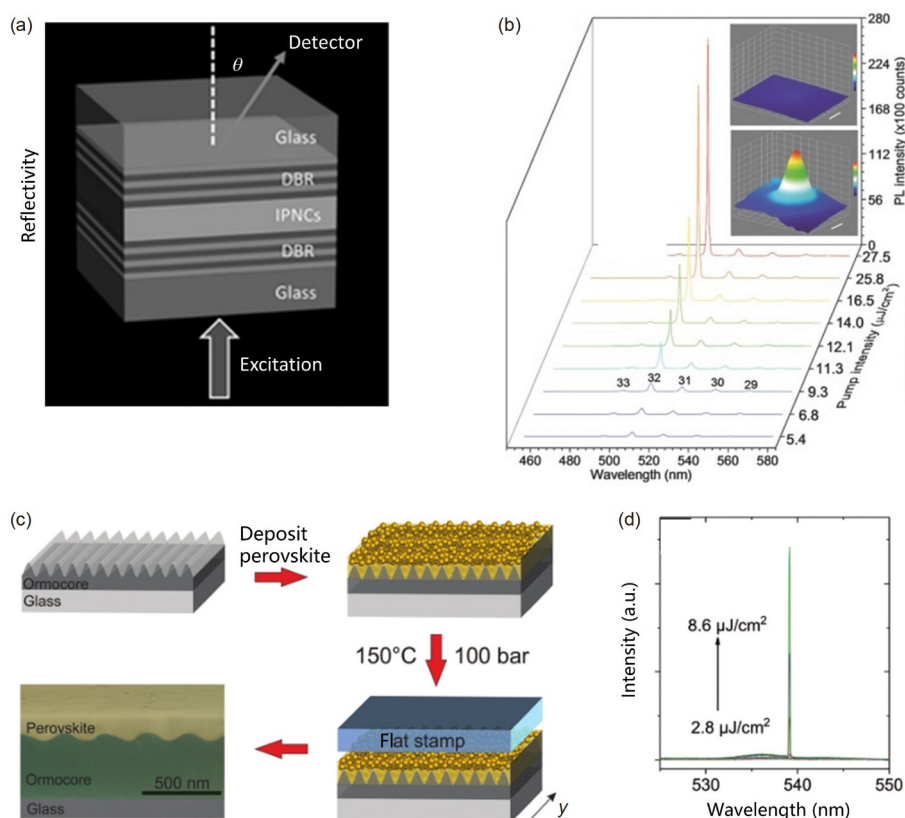


图3 (网络版彩色)面外发射钙钛矿微纳激光器. DBR微纳激光器^[16]: (a) 结构示意图; (b) 不同泵浦强度下的发射光谱. DFB微纳激光器^[18]: (c) 结构制备示意图; (d) 不同泵浦强度下的发射光谱

Figure 3 (Color online) Perovskite micro-nano lasers with out-plane emission. DBR micro-nano laser^[16]: (a) Schematic diagram of a structure; (b) emission spectra at different pump intensities. DFB micro-nano laser^[18]: (c) Schematic diagram of structure fabrication; (d) emission spectra at different pump intensities

不同波长的激光输出(图4(b)). 近年来, 人们对钙钛矿F-P、WGM微纳激光器的研究获得了相当大的进展, 但是此类激光器仍然受到光学衍射极限的限制, 即器件尺寸难以进一步减小.

表面等离激元是金属表面自由电子集体振荡产生的电磁波模式, 它具有亚波长束缚和很大的场增强特点. 基于表面等离激元的激光器可以突破衍射极限, 近些年引起了人们广泛的研究兴趣, 有望集成在光子芯片中并提高集成密度. 例如, 2018年, 刘新风课题组与张青课题组^[9]合作, 通过CVD方法合成了钙钛矿(CsPbBr_3)纳米线, 并将纳米线转移到具有 SiO_2 间隔层的银(Ag)膜上(图4(c)), 在室温下使用800 nm、100 fs、1 kHz的脉冲激光泵浦实现了等离激元激光发射(图4(d)). 该器件的激光泵浦阈值随着纳米线长度的减小而减小, 随着纳米线的长度从10.7 μm 减小到2.8 μm , 泵浦阈值从57 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 减小到6.5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. 钙钛矿表面等离激元微纳激光器的尺寸可以突破衍射极限的限制, 实现亚波

长尺寸等离激元激光器, 易于实现片上集成.

我们总结了钙钛矿激光器的性能参数, 如表1所示. 钙钛矿材料具有较宽的波长吸收范围, 当波长增加到某一值时, 钙钛矿材料的吸收系数急剧下降. 钙钛矿的该波长值依赖于卤化物的成分, 一般含氯钙钛矿的吸收波长范围较小(<404 nm), 含溴钙钛矿的吸收范围较大(<520 nm), 含碘钙钛矿的吸收范围最大(<750 nm)^[46]. 钙钛矿的发射峰依赖于钙钛矿的结构和卤化物的成分. 对于同种成分的钙钛矿, 可以通过改变钙钛矿的结构在较小范围内($\Delta\lambda < 26$ nm)调谐发射峰的位置^[57]. 通过改变卤化物的成分可以在整个可见光范围内调谐发射峰的位置^[16,46]. 钙钛矿激光发射峰的半高全宽一般小于1 nm, 主要由谐振腔的损耗和钙钛矿的增益决定. 对于同一钙钛矿激光器, 泵浦阈值与泵浦方式相关, 一般来讲, 在相同泵浦波长下, 飞秒脉冲激光、皮秒脉冲激光、纳秒脉冲激光的泵浦阈值依次增大. 这主要是由于在相同功率的脉冲激光泵浦下, 脉冲激光越窄, 瞬时

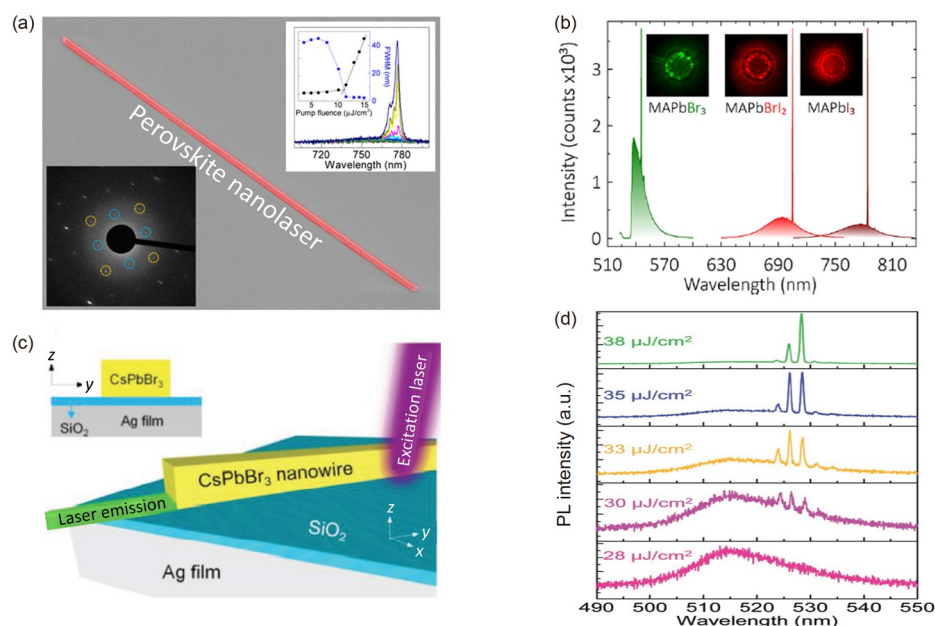


图 4 (网络版彩色)面内发射钙钛矿微纳激光器. (a) 纳米线激光器及在不同泵浦强度下的发射光谱^[47], (b) 微盘激光器及发射光谱^[48]. 表面等离子体微纳激光器^[9]. (c) 结构示意图; (d) 在不同泵浦强度下的发射光谱

Figure 4 (Color online) Perovskite micro-nano lasers with in-plane emission. (a) Nanowire laser and its emission spectra at different pump intensities^[47]; (b) microdisk lasers and emission spectra^[48]. Plasmonic micro-nano laser^[9]. (c) Schematic diagram of structures; (d) emission spectra at different pump intensities

表 1 钙钛矿激光器性能

Table 1 Performance of perovskite lasers

材料和结构	吸收波长(nm)	发射峰(nm)	泵浦方式	泵浦阈值	激光线宽(nm)
CsPbBr ₃ 量子点 ^[49]	<523	530	脉冲光(35 fs)	430 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<1
MAPb(Cl _{3-n} Br _n /Br _n I _{3-n})微盘 ^[23]	<521($n=3$)	510~650	脉冲光(100 fs)	16.2~21.3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.35
MAPbI ₃ 微片 ^[50]	<735	780	脉冲光(50 fs)	12 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.64
PEA ₂ A _{n-1} Pb _n Br _{3n+1} (A: MA/Cs)薄膜 ^[51]	<509	539	脉冲光(35 fs)	10.5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.33
CsPbX ₃ 薄膜 ^[16]	<720($X=\text{I}$)	470~640	脉冲光(100 fs)	9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.6
CsPbBr ₃ 光栅 ^[18]	<505	539	脉冲光(35 fs)	7.2 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.14
MAPbBr ₃ 纳米线 ^[52]	<520	554	脉冲光(100 fs)	5.9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<1
MAPbX ₃ 纳米线 ^[46]	<750($X=\text{I}$)	500~800	脉冲光(100 fs)	220 nJ/cm ²	0.22
FAPbBr ₃ 薄膜 ^[53]	<520	538	脉冲光(15 ns)	1.1 mJ/cm ²	0.4
CsPbBr ₃ 纳米晶体 ^[54]	<505	535	脉冲光(40 ns)	450 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.15~0.2
CsPbBr ₃ 微盘 ^[55]	<486	534	脉冲光(7 ns)	125 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<1
CsPbBr ₃ 量子点 ^[56]	<460	524	脉冲光(5 ns)	98 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.9
MAPbI ₃ 光栅 ^[57]	<535	770~796	脉冲光(1 ns)	0.32~2.11 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	1.4~2.1
CsPbBr ₃ 纳米条 ^[10]	<505	535	脉冲光(20 ps)	41.67 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.27
MAPbI ₃ 薄膜 ^[58]	<735	785	连续光	17 kW/cm ²	0.25
CsPbBr ₃ 纳米带 ^[59]	<505	530	连续光	2.6 kW/cm ²	0.3
MAPbI ₃ 薄膜 ^[41]	<735	807	连续光	13 W/cm ²	0.7
CsPbBr ₃ 量子点 ^[60]	<505	534	连续光	1.9 W/cm ²	1.4

功率越大.除了应用于集成光子回路中,钙钛矿激光器在激光显示、光学传感、超快计算、光学存储等领域也有着重要的应用.比如,2020年,赵永生课题组^[61]开发了一种浸润性辅助的丝网印刷技术,制备了大面积钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)微盘阵列,不同微盘之间具有几乎相同的激光发射模式、相似的激光发射强度和阈值,可作为显示面板的单个像素同时发射激光.2018年,肖淑敏课题组^[62]通过反溶剂结晶法合成了钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)微片,该结构在飞秒脉冲泵浦下表现出激射行为.放置在微片上的待检测纳米粒子可以将激光信号散射到远场,通过测量散射光的强度可以探测纳米尺度物体的相对大小.

4 钙钛矿激光器的片上集成

在集成光子回路中,除了需要低阈值、小尺寸、高稳定性的片上光源外,还需要用光波导将产生的激光耦合至其他光子器件中,形成完整的光子回路,实现对光信息的传输、处理和探测.因此,需要将钙钛矿微纳激光器与波导在片上进行集成.常见的集成方法主要有针尖操控、套刻、转移打印等.

针尖操控的方法是使用针尖推动微纳激光器或者波导,使两者靠近,实现耦合^[63].例如,2016年,宋清海课题组^[64]采用溶液法合成了钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)纳米线,该结构在800 nm、1 kHz、100 fs的脉冲激光泵浦下获得了激光发射,泵浦阈值为 $17.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.他们在显微镜下采用光纤探针移动钙钛矿纳米线的位置,使纳米线与锥形波导贴在一起.在锥形波导的末端同样收集到了激光,该激光可以进一步耦合到片上其他的光子器件中.使用这种针尖操控的方法,可以较好地控制微纳激光器移动至基片的任意位置.但由于该方法在显微镜下操作,而显微镜的放大倍数有限(1000倍),因此对准精度较低.转移过程中针尖也会直接接触样品,会对样品造成损伤.而且,针尖较细,不能使整个结构同时平行移动.

套刻技术是采用电子束曝光、反应离子束刻蚀等微纳加工工艺制备波导结构,在电子显微镜下用标记确定好波导位置之后,再次采用电子束曝光等工艺制备微纳激光器,实现激光器与波导的片上集成^[65].由于电子束曝光技术精度较高,可以达到5 nm,因此可以精确控制微纳激光器与波导的相对位置.例如,2018年,Cegielski等人^[21]采用套刻技术在单个基片上将钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)微盘激光器与氮化硅(Si_3N_4)波导集成在

一起(图5(a)).他们在室温下使用630 nm、250 kHz、120 fs的脉冲激光泵浦,当泵浦功率为 $4.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,从 Si_3N_4 波导边缘收集到了激光光谱(图5(b)).这证明钙钛矿微盘激光器实现了激光出射,并将激光成功耦合到 Si_3N_4 波导中.在PMMA薄膜的保护下,该器件在 N_2 环境中保存了3周,性能未见明显下降.使用套刻技术可以实现微纳激光器与波导的精确集成,但制备步骤比较复杂,成本较高,并且制备过程需要高温、溶液、刻蚀的环境,会对钙钛矿材料造成损伤,影响其增益性能.

转移打印是将待转移结构黏附在一个小型印章上,在光学显微镜下对准位置后按压在目标基片上.由于待转移结构与目标基片的黏附力较大,因此在揭开印章时,待转移结构会留在目标基片上,完成两种结构的片上集成^[66].例如,2021年,陈建军课题组^[10]采用转移打印的方法将钙钛矿微片激光器和PMMA波导在片上集成,并且降低了泵浦阈值(图5(c), (d)).他们首先采用电子束曝光技术制备PMMA波导,然后用裁切好的聚二甲基硅氧烷(PDMS)印章黏附钙钛矿微片,在显微镜下经过对准后按压在波导上,最后缓慢抬升移开印章,钙钛矿微片与PMMA波导集成在一起.在自由空间光泵浦和PMMA波导泵浦两种泵浦方式下,钙钛矿微片分别实现了激光发射.经过实验测试,相比于自由空间光泵浦方式,片上波导泵浦方式对泵浦光的吸收效率提高至56%,大幅度降低了激光发射阈值,并且获得了更窄的激光线宽.同时,他们用转移打印技术将两个钙钛矿激光器放在间距只有2 μm 的波导上,利用波导泵浦的方式分别泵浦了这两个激光器,避免了片上相邻器件之间的干扰(图5(e)).使用转移打印的方法不仅实现了钙钛矿微纳激光器与片上波导的集成,也没有对钙钛矿微纳激光器造成损伤,是一种比较有发展前景的微操控技术.但是,该技术的对准精度约为300 nm,并且只适用于少数几个器件的对准转移及集成.

5 总结与展望

钙钛矿材料具有低制造成本、容易加工、可调谐发射波长、低泵浦阈值等显著优点,已成为微纳激光器等领域最有潜力的增益材料之一.目前,钙钛矿微纳激光器已经实现了从紫外到红外的波长发射,并有望走向实际应用.本文介绍了钙钛矿材料的合成方法、微纳加工工艺、基于钙钛矿材料的微纳激光器及片上

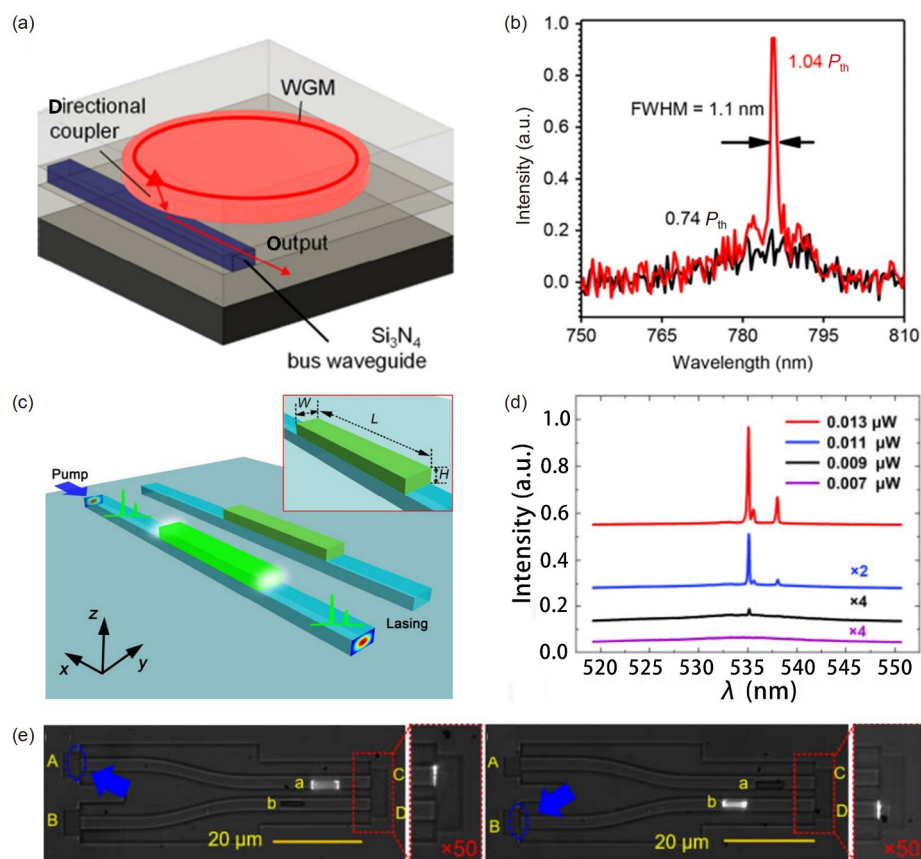


图 5 (网络版彩色)钙钛矿微纳激光器的片上集成方法. 套刻法^[21]: (a) 微纳激光器与波导的集成示意图; (b) 激光器在泵浦阈值上、下的发射光谱. 转移打印法^[10]: (c) 激光器与PMMA波导的集成示意图; (d) 激光器在不同泵浦强度下的发射光谱; (e) 激光器的片上选择性泵浦, 两个激光器距离为2 μm

Figure 5 (Color online) On-chip integration methods of perovskite micro-nano lasers. Overlay alignment methods^[21]: (a) Schematic diagram of integrating a micro-nano laser and a waveguide; (b) emission spectra of a laser above and below pump thresholds. Transfer printing methods^[10]: (c) Schematic diagram of integrating a laser and a PMMA waveguide; (d) emission spectra of a laser at different pump intensities; (e) on-chip selective pumping of lasers and the distance between two lasers is 2 μm

集成. 目前, 钙钛矿微纳激光器主要存在以下几个问题: 首先, 钙钛矿的稳定性较差, 长时间储存在空气环境中, 钙钛矿微纳激光器的性能会出现明显的下降. 通过发展新的化学合成方法, 比如改进钙钛矿材料的配体等, 可使合成的钙钛矿材料具有较高的稳定性. 对于制备完成的钙钛矿激光器, 可以采用密闭的封装方案, 比如包覆薄层材料或者将器件储存在真空、氮气中以隔离氧气和水汽. 其次, 钙钛矿材料中铅元素的毒性会对环境和人带来伤害, 发展含铅量少或者不含铅的钙钛矿

材料是一种解决方案. 最后, 为了实现光子芯片中钙钛矿微纳激光器与其他光电子器件的集成, 实现电泵浦激光发射和发展新的集成工艺迫在眉睫. 在电泵浦过程中, 较大的电流密度会使钙钛矿材料产生大量的焦耳热导致材料降解, 产生高密度的缺陷, 从而增加了非辐射俄歇复合, 抑制了激光发射^[67]. 另外, 电泵浦激光器中需要通过电荷传输层将能量传递给钙钛矿, 由于电荷注入不平衡, 会导致钙钛矿发光效率低^[68], 因此还需要研究人员付出很大的努力.

参考文献

- 1 Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 1960, 187: 493–494
- 2 Hall R N, Fenner G E, Kingsley J D, et al. Coherent light emission from GaAs junctions. *Phys Rev Lett*, 1962, 9: 366–368
- 3 Gather M C, Yun S H. Single-cell biological lasers. *Nat Photonics*, 2011, 5: 406–410

- 4 Leuthold J, Hoessbacher C, Muehlbrandt S, et al. Plasmonic communications: Light on a wire. *Opt Photonics News*, 2013, 24: 28–35
- 5 Miller D. Device requirements for optical interconnects to silicon chips. *Proc IEEE*, 2009, 97: 1166–1185
- 6 Kim T, McCall J G, Jung Y H, et al. Injectable, cellular-scale optoelectronics with applications for wireless optogenetics. *Science*, 2013, 340: 211–216
- 7 Wei Q, Li X J, Liang C, et al. Recent progress in metal halide perovskite micro- and nanolasers. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900080
- 8 Ren K, Wang J, Chen S, et al. Realization of perovskite-nanowire-based plasmonic lasers capable of mode modulation. *Laser Photonics Rev*, 2019, 13: 1800306
- 9 Wu Z, Chen J, Mi Y, et al. All-inorganic CsPbBr₃ nanowire based plasmonic lasers. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800674
- 10 Liu H, Yu H, Dai L, et al. Low-threshold and narrow-linewidth perovskite microlasers pumped by a localized waveguide source. *Nanophotonics*, 2021, 10: 3477–3485
- 11 Sutherland B R, Sargent E H. Perovskite photonic sources. *Nat Photonics*, 2016, 10: 295–302
- 12 Liu Z, Huang S, Du J, et al. Advances in inorganic and hybrid perovskites for miniaturized lasers. *Nanophotonics*, 2020, 9: 2251–2272
- 13 Fu Y, Zhu H, Stoumpos C C, et al. Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *ACS Nano*, 2016, 10: 7963–7972
- 14 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. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 1040–1048
- 15 Wang J, Yu H, Liu G, et al. Ultrafast lasing dynamics in a CsPbBr₃ perovskite microplate. *Adv Photonics Res*, 2021, 3: 2100182
- 16 Wang Y, Li X, Nalla V, et al. Solution-processed low threshold vertical cavity surface emitting lasers from all-inorganic perovskite nanocrystals. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1605088
- 17 Deschler F, Price M, Pathak S, et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1421–1426
- 18 Pourdavoud N, Haeger T, Mayer A, et al. Room-temperature stimulated emission and lasing in recrystallized cesium lead bromide perovskite thin films. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903717
- 19 Liu W W, Li X H, Song Y L, et al. Cooperative enhancement of two-photon-absorption-induced photoluminescence from a 2D perovskite-microsphere hybrid dielectric structure. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707550
- 20 Li S, Xia H, Zhang G, et al. Shape-designable and size-tunable organic–inorganic hybrid perovskite micro-ring resonator arrays. *Adv Mater Technol*, 2020, 5: 2000051
- 21 Cegielski P J, Giesecke A L, Neutzner S, et al. Monolithically integrated perovskite semiconductor lasers on silicon photonic chips by scalable top-down fabrication. *Nano Lett*, 2018, 18: 6915–6923
- 22 Sun W, Liu Y, Qu G, et al. Lead halide perovskite vortex microlasers. *Nat Commun*, 2020, 11: 4862
- 23 Wang K, Du Y, Liang J, et al. Wettability-guided screen printing of perovskite microlaser arrays for current-driven displays. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001999
- 24 Zhong Y, Liao K, Du W, et al. Large-scale thin CsPbBr₃ single-crystal film grown on sapphire via chemical vapor deposition: Toward laser array application. *ACS Nano*, 2020, 14: 15605–15615
- 25 Chen S, Xiao X, Chen B, et al. Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward? *Sci Adv*, 2021, 7: eabb2412
- 26 Bu T, Liu X, Li J, et al. Dynamic antisolvent engineering for spin coating of 10 × 10 cm² perovskite solar module approaching 18%. *Sol RRL*, 2019, 4: 1900263
- 27 Stoumpos C C, Cao D H, Clark D J, et al. Ruddlesden-popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors. *Chem Mater*, 2016, 28: 2852–2867
- 28 Lian Z, Yan Q, Gao T, et al. Perovskite CH₃NH₃PbI₃(Cl) single crystals: Rapid solution growth, unparalleled crystalline quality, and low trap density toward 10⁸ cm⁻³. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9409–9412
- 29 Saidaminov M I, Abdelhady A L, Murali B, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nat Commun*, 2015, 6: 75861
- 30 Maculan G, Sheikh A D, Abdelhady A L, et al. CH₃NH₃PbCl₃ single crystals: Inverse temperature crystallization and visible-blind UV-photodetector. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 3781–3786
- 31 Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 2015, 347: 519–522
- 32 Zhang L, Liu Y, Ye X, et al. Exploring anisotropy on oriented wafers of MAPbBr₃ crystals grown by controlled antisolvent diffusion. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 6652–6660
- 33 Ding R, Liu C K, Wu Z, et al. A general wet transferring approach for diffusion-facilitated space-confined grown perovskite single-crystalline

- optoelectronic thin films. *Nano Lett*, 2020, 20: 2747–2755
- 34 Fu X, Dong N, Lian G, et al. High-quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films obtained via a pressure-assisted space-confined solvent-engineering strategy for ultrasensitive photodetectors. *Nano Lett*, 2018, 18: 1213–1220
- 35 Chen J, Morrow D J, Fu Y, et al. Single-crystal thin films of cesium lead bromide perovskite epitaxially grown on metal oxide perovskite (SrTiO_3). *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13525–13532
- 36 Wang Y, Yang F, Li X, et al. Epitaxial growth of large-scale orthorhombic CsPbBr_3 perovskite thin films with anisotropic photoresponse property. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1904913
- 37 Lee J W, Seol D J, Cho A N, et al. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$. *Adv Mater*, 2014, 26: 4991–4998
- 38 Kulbak M, Gupta S, Kedem N, et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 167–172
- 39 Li B, Zhou T, Fang X, et al. Temperature dependent geometry in perovskite microcrystals for whispering gallery and Fabry-Pérot mode lasing. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 4102–4108
- 40 Chen Y X, Ge Q Q, Shi Y, et al. General space-confined on-substrate fabrication of thickness-adjustable hybrid perovskite single-crystalline thin films. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16196–16199
- 41 Li Z, Moon J, Gharajeh A, et al. Room-temperature continuous-wave operation of organometal halide perovskite lasers. *ACS Nano*, 2018, 12: 10968–10976
- 42 Song Q, Wang Y, Vogelbacher F, et al. Moiré perovskite photodetector toward high-sensitive digital polarization imaging. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 21007421
- 43 Liu G, Jia S, Wang J, et al. Toward microlasers with artificial structure based on single-crystal ultrathin perovskite films. *Nano Lett*, 2021, 21: 8650–8656
- 44 Alias M S, Yang Y, Ng T K, et al. Enhanced etching, surface damage recovery, and submicron patterning of hybrid perovskites using a chemically gas-assisted focused-ion beam for subwavelength grating photonic applications. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 137–142
- 45 Xing G, Mathews N, Lim S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat Mater*, 2014, 13: 476–480
- 46 Zhu H, Fu Y, Meng F, et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors. *Nat Mater*, 2015, 14: 636–642
- 47 Xing J, Liu X F, Zhang Q, et al. Vapor phase synthesis of organometal halide perovskite nanowires for tunable room-temperature nanolasers. *Nano Lett*, 2015, 15: 4571–4577
- 48 Zhizhchenko A, Syubaev S, Berestennikov A, et al. Single-mode lasing from imprinted halide-perovskite microdisks. *ACS Nano*, 2019, 13: 4140–4147
- 49 Liu Z, Hu Z, Shi T, et al. Stable and enhanced frequency up-converted lasing from CsPbBr_3 quantum dots embedded in silica sphere. *Opt Express*, 2019, 27: 9459–9466
- 50 Liu X, Niu L, Wu C, et al. Periodic organic–inorganic halide perovskite microplatelet arrays on silicon substrates for room-temperature lasing. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600137
- 51 Liu Z, Hu M, Du J, et al. Subwavelength-polarized quasi-two-dimensional perovskite single-mode nanolaser. *ACS Nano*, 2021, 15: 6900–6908
- 52 Wang K, Gu Z, Liu S, et al. High-density and uniform lead halide perovskite nanolaser array on silicon. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 2549–2555
- 53 Xu L, Meng Y, Xu C, et al. Room temperature two-photon-pumped random lasers in FAPbBr_3 /polyethylene oxide (PEO) composite perovskite thin film. *RSC Adv*, 2018, 8: 36910–36914
- 54 Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Erratum: Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites. *Nat Commun*, 2015, 6: 8515
- 55 Lin C H, Zeng Q, Lafalce E, et al. Large-area lasing and multicolor perovskite quantum dot patterns. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800474
- 56 Huang C Y, Zou C, Mao C, et al. CsPbBr_3 perovskite quantum dot vertical cavity lasers with low threshold and high stability. *ACS Photonics*, 2017, 4: 2281–2289
- 57 Saliba M, Wood S M, Patel J B, et al. Structured organic–inorganic perovskite toward a distributed feedback laser. *Adv Mater*, 2016, 28: 923–929
- 58 Jia Y, Kerner R A, Grede A J, et al. Continuous-wave lasing in an organic–inorganic lead halide perovskite semiconductor. *Nat Photonics*, 2017, 11: 784–788
- 59 Shang Q, Li M, Zhao L, et al. Role of the exciton-polariton in a continuous-wave optically pumped CsPbBr_3 perovskite laser. *Nano Lett*, 2020, 20: 6636–6643
- 60 Hsieh Y H, Hsu B W, Peng K N, et al. Perovskite quantum dot lasing in a gap-plasmon nanocavity with ultralow threshold. *ACS Nano*, 2020, 14: 11670–11676
- 61 Zhou Z, Zhao J, Du Y, et al. Organic printed core–shell heterostructure arrays: A universal approach to all-color laser display panels. *Angew Chem*

[Int Edit](#), 2020, 59: 11814–11818

- 62 Wang K Y, Li G, Wang S A, et al. Dark-field sensors based on organometallic halide perovskite microlasers. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801481
- 63 Bermúdez-Ureña E, Tutuncuoglu G, Cuerda J, et al. Plasmonic waveguide-integrated nanowire laser. *Nano Lett*, 2017, 17: 747–754
- 64 Gu Z, Sun W, Wang K, et al. Hybridizing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ microwires and tapered fibers for efficient light collection. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8015–8019
- 65 Rong K, Gan F, Shi K, et al. Configurable integration of on-chip quantum dot lasers and subwavelength plasmonic waveguides. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706546
- 66 Lee J, Karnadi I, Kim J T, et al. Printed nanolaser on silicon. *ACS Photonics*, 2017, 4: 2117–2123
- 67 Kim H, Roh K, Murphy J P, et al. Optically pumped lasing from hybrid perovskite light-emitting diodes. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 1901297
- 68 Zou C, Liu Y, Ginger D S, et al. Suppressing efficiency roll-off at high current densities for ultra-bright green perovskite light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2020, 14: 6076–6086

Summary for “钙钛矿微纳激光器及片上集成”

Perovskite micro-nano lasers and on-chip integration

Hang Li[†], Wei Li[†] & Jianjun Chen^{*}*Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*[†] Equally contributed to this work^{*} Corresponding author, E-mail: jjchern@bnu.edu.cn

With the rapid development of photonic technologies and micro-nano fabrication technologies, optoelectronic devices tend to be miniaturized and integrated. Photonic integrated circuits (PICs) can address the bottleneck problems of electronic chips, such as high-power consumption and slow computing speed. Micro-nano lasers are an important part in PICs, and they are the key device to generate optical signals. Perovskites are direct band gap semiconductor materials with high exciton binding energy and low defect densities. Therefore, they have high photoluminescence quantum yield and can be used as gain materials for micro-nano lasers. In addition, perovskite materials also have advantages of low non-radiation recombination rate, low manufacturing cost, tunable bandgap width, solution treatment, and so on. Because of these advantages, perovskite materials have been widely used in micro-nano lasers and other fields. At present, researchers have developed a variety of micro-nano fabrication methods to fabricate perovskite micro-nano structures. A variety of perovskite micro-nano lasers have been obtained by using perovskite micro-nano structures under the pump of pulses or continuous lasers. In PICs, it is necessary to use optical waveguides to couple laser sources to other photonic devices to form a complete photonic circuit.

This paper first summarizes the synthesis methods of perovskite materials, including spin coating methods, cooling crystallization methods, inversion crystallization methods, antisolvent crystallization methods, space limited methods, and gas phase epitaxial growth methods. Among these synthesis methods, spin coating methods are simple, but only polycrystalline perovskite materials can be prepared. Single crystal perovskites can be prepared by cooling crystallization methods, inversion crystallization methods, antisolvent crystallization methods, space limited methods, and gas phase epitaxial growth methods. Next, fabrication methods of perovskite micro-nano structures are introduced, including space limited synthetic growth methods, nano imprinting methods, focused ion beam etching methods, and electron beam exposure methods. Space limited synthetic growth methods and nano imprinting methods have no damage to perovskite materials. Electron beam exposure methods have small damage to perovskite materials, and focused ion beam etching methods cause great damage to perovskite materials. Then, perovskite micro-nano lasers, including out-plane emission lasers and in-plane emission lasers, are introduced. Out-plane emission lasers emit the laser towards the free space, and they are not favorite for on-chip integration. In-plane emission lasers emit the laser towards the in-plane space, and they are easy to be integrated with the waveguide. In addition, the combination of perovskites and metal structures is expected to reduce the size of the laser to subwavelength scales based on plasmonic effects. We also introduce the on-chip integration of perovskite micro-nano lasers, including tip manipulation methods, overlay alignment methods, and transfer printing methods. Tip manipulation and overlay alignment methods can damage perovskite materials. Transfer printing methods do not cause damage to perovskite materials. Finally, the development trends of perovskite materials and micro-nano lasers are discussed.

Although perovskite micro-nano lasers have made great progress, there are still some problems to be addressed. For example, lead in perovskite materials is toxic, so it is necessary to develop lead-free perovskite materials. Perovskite materials have poor stability, and their stability should be improved. Moreover, the realization of electrically pumped micro-nano lasers and on-chip integration is also a great challenge.

perovskite, material synthesis, micro-nano structure fabrication, micro-nano laser, on-chip integrationdoi: [10.1360/TB-2022-0505](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0505)