

文章编号: 1000-7032(2021)02-0195-06

CsPbBr₃ 光波导中激子局域场和复合速率的增强

刘春旭, 张继森, 陈泳屹, 宋悦*, 赵海峰,
骆永石, 张立功, 张振中, 王立军*

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 将银膜和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及高增益的钙钛矿 CsPbBr₃ 集成一个平面光波导 通过对体系的物理机理和光学特性研究 探索等离子体结构新应用的可能。实验结果表明 随着体系结构的改变 特别是对 PMMA 厚度的调制 发现局域在银膜和钙钛矿 CsPbBr₃ 界面电磁场增强 使得 CsPbBr₃ 激子的发光和辐射速率 ($\Gamma = \tau^{-1}$) 增强。我们用双指数衰减和描述系综衰减的延展模型分别进行了讨论 发现二者有较大的差别。采用双指数衰减拟合寿命没考虑系综的局域效应和银/CsPbBr₃ 界面上传播表面等离激元 (SPPs) 引起的局域场增强 所以在自由空间拟合得到的平均荧光寿命 τ_{avg} 在 30 ~ 25 ns 范围 与先前报道结果接近。而用系综衰减的延展模型得到 τ_{avg} 在 12 ~ 9 ns 范围 荧光寿命显著变小即辐射速率增强。上述研究对开发表面等离激元发光显示器件和光物理基础研究提供了依据。

关键词: 钙钛矿 CsPbBr₃; 表面等离子体; 光波导; 局域场增强

中图分类号: O482.31; TP394.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200375

Localized Field and Recombination Rate Enhancement of Excitons in CsPbBr₃ Optical Waveguide

LIU Chun-xu, ZHANG Ji-sen, CHEN Yong-yi, SONG Yue*, ZHAO Hai-feng,
LUO Yong-shi, ZHANG Li-gong, ZHANG Zhen-zhong, WANG Li-jun*

(State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Authors, E-mail: songyue@ciomp.ac.cn; ljwang2013ys@163.com

Abstract: In this paper, Ag, PMMA and perovskite CsPbBr₃ films have been integrated into a plane waveguides to explore the optical physical mechanism and new application of plasmon structure. It is shown that the localized field on the Ag/perovskite CsPbBr₃ interface has been increased giving rise to PL and radiative ratio ($\Gamma = \tau^{-1}$) enhancement of CsPbBr₃ excitons as varying system structures, especially modifying the thickness of PMMA. Decay curves have been fitted by both two exponential and ensemble stretched functions, respectively. It is found that there is big fitting discrepancy. Without considering the localized field enhancement on the Ag/CsPbBr₃ interface, the fit results (τ_{avg} , 30 ~ 25 ns) by two exponential form are similar to the results in free space reported previously. The PL lifetime shortening (τ_{avg} , 12 ~ 9 ns), or radiative rate increasing have been found by the latter fitting. The above-mentioned investigations can provide the basis for optical physical fundamental research and design and developing of surface plasmon polaritons (SPPs) luminescence-display devices.

收稿日期: 2020-12-07; 修订日期: 2021-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (Y8G73JM 61077025, 10904140, 10774142, 60308008) 资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (Y8G73JM 61077025, 10904140, 10774142, 60308008)

Key words: perovskite CsPbBr₃; surface plasmon; optical waveguide; enhancement of localized field

1 引 言

当固体中的自由电子气在正离子的背景下相对运动时,正如光波可以量化为光子、晶格振动可量化为声子一样,这种自由电子气的集体振荡可以被视为一个元激发,被量化为准粒子,即等离子激元(Plasmon)^[1-7]。表面等离子激元(Surface plasmons, SPs)有两种不同的类型:沿平面介质-金属界面传播的,被称为表面等离子极化激元(Surface plasmon polaritons, SPPs);而那些定位在金属纳米颗粒上的,通常称为局域表面等离子体激元(Localized surface plasmons, LSPs)。SPPs和LSPs的物理起源相同,都表现出定位于金属表面的具有特性的电磁场,并可显著增强激发场^[8-11]。SPs携带的信息或能量可以被局域化或在纳米级金属结构之间传输,而不受光的衍射限制,并提供了一种有前途的控制并操纵光在纳米尺度的传播和色散的方法。在SPPs和金属界面,当激发光的频率与金属-介电体界面上相对于正电核的电子集体振荡的固有频率相匹配时,就会激发表面等离子体共振。光子与SPPs的相互作用显著增强的光学近场(Near-field)导致局部电场强度和等离子体模对环境响应的灵敏度大大增强。金属薄膜和介质之间的界面能以导带电子的相干纵向电荷振荡的形式维持SPPs,从而导致一个限制在垂直于表面的一维的表面波。近年来,基于表面等离子激元SPP结构和器件的奇特性质,其在光电子学、表面增强Raman光谱学(SERS)、数据存储太阳能电池及化学和生物传感等基础研究和应用领域引起了研究人员广泛的兴趣和关注^[12-13]。然而,金属的本征吸收从根本上限制了这些等离子体系统的应用。例如,表面等离子体共振对外部扰动的敏感性。由于SPPs在金属-介质界面被束缚和传播,这样的界面本身就构成了平板波导。由于金属中的欧姆损耗,这种等离子体波导中的损耗相当高。将金属结构与光学增益介质集成是解决这一问题的一种通用方案。本文就是把银和被普遍关注的光学增益介质CsPbBr₃集成光波导,研究其相互作用中的光物理过程,为探索新的应用打基础。我们选择银是因为它比较稳定,与光有超强的相互作用。全无机钙钛矿铯卤化铅(CsPbX₃)

量子点因其高PL量子效率(PLQY≈90%)、窄发射峰(增强色纯度)、低陷阱密度和低闪烁并且稳定性高而备受关注,但处于光波导中的CsPbBr₃的光物理性质研究少有报道。

2 材料与实验

本文实验所用化学试剂没有经过进一步提纯,直接使用。采用旋涂法(Spin-coating),在玻璃衬底上以500~7000 r/min旋涂100~200 nm的Ag层和100~300 nm PMMA层。然后在100 °C下退火20 min。所用Ag纳米颗粒旋涂溶液合成:将硝酸银、水合肼和PVP(聚乙烯吡咯烷酮)分别配成水溶液^[14]。将硝酸银溶液在搅拌状态下滴加至PVP和水合肼的混合溶液中直至反应终止。反应生成的Ag颗粒经超离心作用实现固液分离。滤饼用水和丙酮分别洗涤6次,于40 °C干燥12 h。所得粉末用超声波分散在水中。固定水合肼对AgNO₃过量5倍以保证AgNO₃还原完全,用增加PVP/AgNO₃量比的方法考察PVP添加量对Ag颗粒大小、分布及团聚性能的影响。PVP促进Ag⁺还原的结果造成反应初期形成大量小晶核。观察加入PVP和未加入PVP的两个AgNO₃的AgNO₃-水合肼反应体系,发现有PVP保护的反应在滴定反应初期,溶液的颜色为粉红色,随着反应的进行,颜色逐渐向红紫色、黑色转变,最后为土灰色。而不含PVP的体系,反应过程自始至终均为土灰色。对上述不同颜色的银粒子进行TEM观察,发现粉红色Ag颗粒粒径约为10 nm,红紫色约为20 nm,黑色约为50 nm,而土灰色则大于70 nm。

以7000 r/min转速旋涂CsPbBr₃层,通过调节旋涂液浓度等因素使CsPbBr₃层厚度尽可能薄(大约几个nm)。所用旋涂液采用超饱和再结晶方法在室温下合成^[15]。

CsPbBr₃的典型合成中,PbBr₂(0.0734 g)和CsBr(0.0426 g)溶解于5 mL二甲基甲酰胺(DMF)中;接着加入表面配合物油酸(OA)(0.5 mL)和油胺(OAm)(0.25 mL),作为稳定前驱体溶液;然后,在严格搅拌下将前驱体溶液5.75 mL快速加入甲苯(57.5 mL)中。采用场发射扫描电子显微镜(SEM)(Hitachi S-4800)进行形貌表征;

UV-Vis 吸收光谱利用 UV-Vis-NIR 扫描光谱仪 (Shimadzu, UV-3101PC) 测量; 发射光谱 (PL) 通过 Hitachi F-7000 荧光光谱仪进行测量, 装备 150 W 氙灯作为激发光源; 荧光衰减测量和分析都在时间相关单光子计数光谱仪上进行。所有实验均在室温下进行。

3 结果与讨论

我们构成两种组态, 见图 1^[9]。在图 1(a) 中极薄的 CsPbBr₃ 膜旋涂在玻璃衬底上(样品 S0)。为了同时能够激发 CsPbBr₃ 激子和 Ag 膜中的表面等离子 SP 模, 我们选择 $\lambda_{ex} = 365$ nm 进行激发, 发射强度为 I_0 。在图 1(b) 中, Ag 膜旋涂在玻璃衬底上, 然后再分别涂不同厚度的 PMMA 和同样厚度的 CsPbBr₃ (大约几个 nm) 膜。这里采用 PMMA 作隔离层是因为它在可见光区光学性能比较稳定且基本无吸收, 折射率随波长的增加而降低。这样就得到了样品 S1 (Ag ~ 200 nm, PMMA ~ 120 nm)、S2 (Ag ~ 200 nm, PMMA ~ 140 nm)、S3 (Ag ~ 200 nm, PMMA ~ 210 nm)。在 $\lambda_{ex} = 365$ nm 激发下, 发射强度为 I_i ($i = 1, 2, 3$)。由金属和二维半导体组成的结构中, 如果设计合理, 金属/二维半导体材料界面附近的强等离子体电场可以提高二维半导体的 PL。图 2 给出了在 $\lambda_{ex} = 365$ nm 激发下 4 个样品在完全相同的激发和检测条件下的光致发光 PL 谱线。从图中可以看出, 尽管增强没达到量级水平, 但增强的趋势明显。样品的增强因子 $\alpha_i(\lambda) = I_i(\lambda) / I_0(\lambda)$ 按波长分布, 由图 3 给出。SPPs 是一种表面电荷密度波, 能在金属-介电界面激发并表现出局域场的高度限域。采

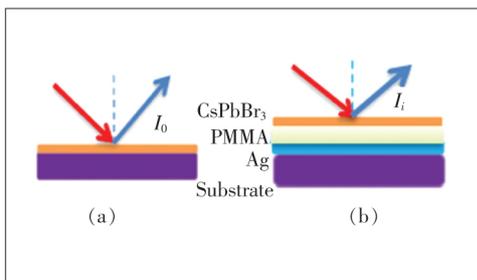


图 1 两种配置的示意图。(a) 参考系统; (b) 具有完全相同激发和检测环境的荧光增强系统。

Fig. 1 Schematic of two configurations. (a) Reference system. (b) Enhancement luminescence system with an identical excitation-detection system.

用 SPPs 技术可实现亚波长限域, 从而使每个光子产生强的局域电场, 这一特性使其与光活性介质的有效耦合成为可能。CsPbBr₃ 膜中的激子在吸收光子后处于激发态, 这种激发态激子在弛豫过

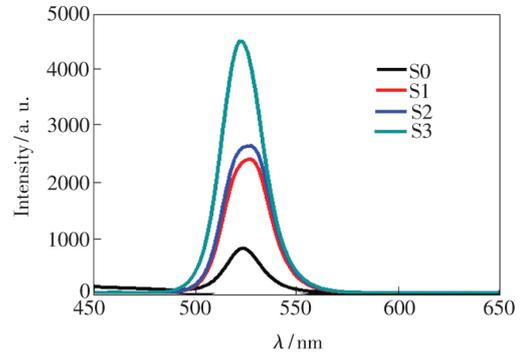


图 2 在 365 nm 激发下, 样品 S0、S1、S2 和 S3 的室温发光。

Fig. 2 Photoluminescence of samples S0, S1, S2 and S3 presented under excitation 365 nm at room temperature.

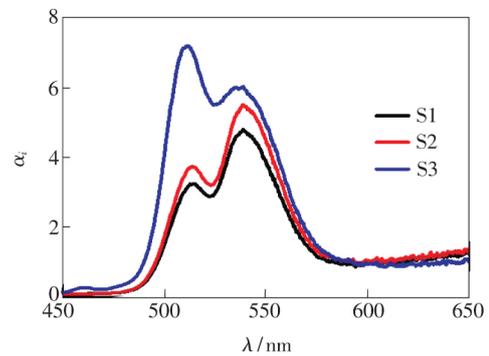


图 3 样品 S1、S2 和 S3 的增强因子 $\alpha_i(\lambda) = I_i(\lambda) / I_0(\lambda)$ 按波长的分布。

Fig. 3 Enhancement factors $\alpha_i(\lambda) = I_i(\lambda) / I_0(\lambda)$ of sample S1, S2 and S3 distribute by wavelengths.

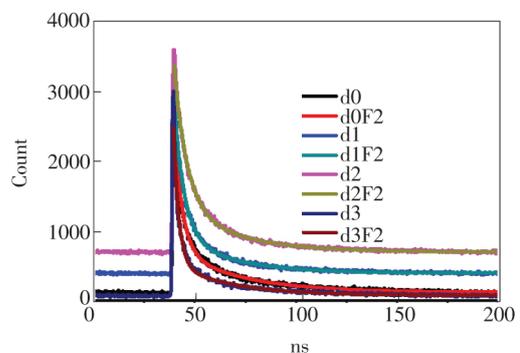


图 4 d0、d1、d2 和 d3 为荧光衰减实验曲线, d0F2、d1F2、d2F2 和 d3F2 为利用公式 (1) 拟合得到的曲线。

Fig. 4 Luminescence decay curves d0, d1, d2 and d3 as well fitting data curves d0F2, d1F2, d2F2 and d3F2 by Eq. (1).

程中主要有辐射和无辐射两个通道,这里主要关注辐射通道。激子的衰减曲线由图 4 给出。通常采用双指数衰减模型描述这种跃迁的衰减:

$$Y = Y_0 + a \exp(-x/\tau_1) + (1-a) \exp(-x/\tau_2), \quad (1)$$

Y 为荧光光强, a 为权重, τ_1 和 τ_2 为荧光寿命的快、慢成分。对 4 个衰减曲线的拟合结果见表 1。其中平均寿命为^[16]:

$$\tau_{\text{avg}} = (a\tau_1^2 + (1-a)\tau_2^2) / (a\tau_1 + (1-a)\tau_2), \quad (2)$$

PL 衰减曲线可描述在局域状态下的激子系综动力学,所观察到的 PL 强度是衰减载流子浓度的探针。当激子系综从自由到限域态时,衰减速率有一个分布, CsPbBr₃ 纳米晶激子系综以一种延展(Stretched) 指数的形式衰减^[17]:

$$I = A \exp(- (t/\tau_{\text{en}})^\beta) + \gamma_0, \quad (3)$$

表 1 实验数据和拟合参数

Tab. 1 Experiment data and fitting parameters

Sample	τ_1 /ns	τ_2 /ns	a	τ_{avg}	τ_{en} /ns	β	τ_{avg}	χ^2
S0	3.98	32.10	0.278 6	30.82	6.23	0.52	11.59	0.007 4
S1	4.98	28.27	0.386 3	25.94	6.47	0.63	9.18	0.007 6
S2	6.34	29.27	0.392 4	26.43	8.38	0.67	11.06	0.008 9
S3	2.67	28.52	0.305 2	27.50	4.37	0.48	9.09	0.012 0

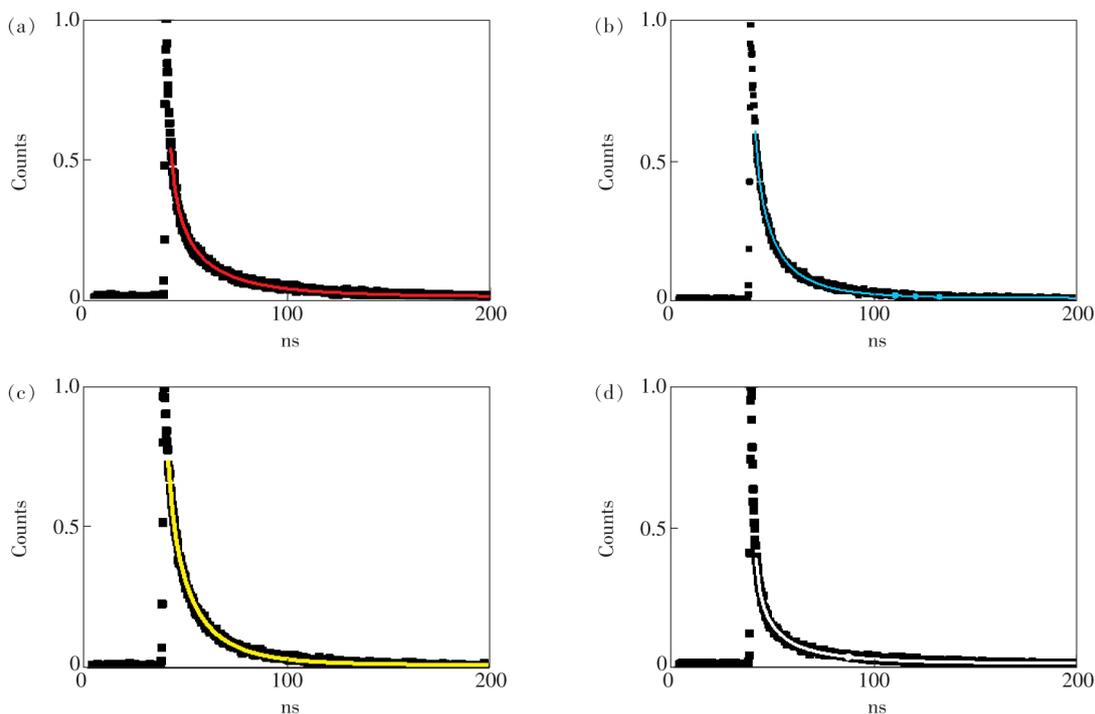


图 5 采用公式(3)对样品 S0(a)、样品 S1(b)、样品 S2(c)和样品 S3(d)衰减曲线的拟合。

Fig. 5 Decay curves fitted by Eq. (3) of S0(a), S1(b), S2(c) and S3(d), respectively.

τ_{en} 是相应的寿命, β 是与局域中心的维数有关的尺度参数。 $\beta = 1$ 表示单指数衰减, 而 $\beta < 1$ 表示局域态在能量空间中具有比洛伦兹形式更广的空间扩展。衰减时间 τ_{en} 和色散因子 β 是表征衰减的与波长有关的常数, β 与衰减曲率有关。在这种情况下, 需要用 $\Gamma(x)$ 函数对拟合寿命进行标定, 通过下列公式计算一个系综激子的平均有效

寿命^[18]:

$$\tau_{\text{avg}} = \tau_{\text{en}} \frac{1}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (4)$$

计算结果见表 1。显然, 考虑到 Ag 膜/CsPbBr₃ 界面 SPPs 的限域作用使局域场增强, 平均复合寿命变短即复合速率明显变强。文献 [19] 把自由空间中的指数形式和膜中的限域形式结合起来:

$$I(t) = A_{\text{free}} \exp(-t/\tau_{\text{free}}) + A_{\text{en}} \exp[-(t/\tau_{\text{en}})^\beta] + I_0, \quad (5)$$

这样拟合结果将更接近实验数据,但从光物理角度来看并未带来新的内容,却只带来了无法解释的不协调。波导结构中等离子体效应的利用不仅增强了局域场也优化了无辐射跃迁和辐射跃迁的衰减通道。其中电子转移是重要的无辐射去激发途径之一,它受到金属纳米材料与半导体之间的间距的强烈影响。一般来说,直接接触或适当的小间距($d \leq 30$ nm)有利于电子转移,使寿命迅速缩短。采用方程(3)拟合的实验结果证实了这一结论,金属作为被激发激子近场的强吸收体,而激子又在 SPPs 作用下向金属的无辐射能量转移是观察到寿命变短的原因。LSPs 和 SPPs 都是金属表面等离子体与物质的强相互作用,对于大的间隔距离 d ,由 CsPbBr₃ 激子直接发射光场与金属表面反射电场的相干叠加产生的效应,使得荧光发射增强。此外,还有一些较远距离的无辐射途径,如等离子体极化激元激发的无辐射途径,即使在受激半导体与金属纳米材料之间相当大的间距

内,这一过程仍可能发生。在金属/二维半导体杂化纳米结构中,可以设计成直接接触或被间隔层隔开。当二维半导体直接附着在金属 NPs 表面或被很薄的隔离层隔开时,电子转移通常会使得光致发光强度减小。

4 结 论

本文通过简单、低值的波导结构,研究了金属/半导体界面上传播 SPPs 对高增益半导体 CsPbBr₃ 的发光及其动力学过程的影响。界面上局域电磁场的增强导致半导体 CsPbBr₃ 发光的增强,也使辐射速率变大(寿命变短)。我们利用自由空间中的双指数衰减模型和局域在膜中的系统的延展指数衰减这两种模型分别讨论了发光动力学过程。发现两模型具有明显差别,后者体现了激子限域和界面上 SPPs 的作用。本文清楚地阐明,支配两种模型的物理机制不同,因而导致不同的结果。金属和高增益介质集成的光波导结构无疑是一个有广阔前景的平台,许多有意义的光物理问题研究可以在其上展开。

参 考 文 献:

- [1] MAIER S A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* [M]. New York: Springer, 2007.
- [2] PILLARIK M, HOMOLA J. Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits? [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(19): 16505-16517.
- [3] 刘春旭,张继森,陈泳屹,等. CsPbBr₃ 钙钛矿/Pt 杂化纳米结构中中等离激元-激子耦合引起的发光猝灭和辐射速率减小 [J]. *发光学报*, 2017, 38(12): 1597-1604.
LIU C X, ZHANG J S, CHEN Y Y *et al.*. Luminescence lifetime enhanced by exciton-plasmon couple in hybrid CsPbBr₃ perovskite/Pt nanostructure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(12): 1597-1604. (in Chinese)
- [4] 杨振岭,方伟,杨延强. 激发光的表面等离激元增强效应导致的双光子荧光增强 [J]. *发光学报*, 2013, 34(2): 240-244.
YANG Z L, FANG W, YANG Y Q. Two-photon-excited fluorescence enhancement caused by surface plasmon enhanced exciting light [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(2): 240-244. (in English)
- [5] 王浩冰,陶金,吕金光,等. 局域表面等离激元共振增强硅蓝光波段吸收特性研究 [J]. *中国光学*, 2020, 13(6): 1362-1384.
WANG H B, TAO J, LV J G *et al.*. Absorption enhancement of silicon via localized surface plasmon resonance in blue band [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(6): 1362-1384. (in English)
- [6] 陈泳屹,佟存柱,秦莉,等. 表面等离子体激元纳米激光器技术及应用研究进展 [J]. *中国光学*, 2012, 5(5): 453-463.
CHEN Y Y, TONG C Z, QIN L *et al.*. Progress in surface plasmon polariton nano-laser technologies and applications [J]. *Chin. Opt.*, 2012, 5(5): 453-463. (in Chinese)
- [7] 计吉焘,翟雨生,吴志鹏,等. 基于周期性光栅结构的表面等离激元探测 [J]. *光学精密工程*, 2020, 28(3): 526-534.
JI J T, ZHAI Y S, WU Z P *et al.*. Detection of surface plasmons based on periodic grating structure [J]. *Opt. Precision*

- Eng.*, 2020, 28(3): 526-534. (in Chinese)
- [8] BERGMAN D J, STOCKMAN M I. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90(2): 027402-4.
- [9] SULLIVAN K G, HALL D G. Enhancement and inhibition of electromagnetic radiation in plane-layered media. II. Enhanced fluorescence in optical waveguide sensors [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14(5): 1160-1166.
- [10] DE LEON I, BERINI P. Modeling surface plasmon-polariton gain in planar metallic structures [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(22): 20191-20202.
- [11] NORDLANDER P, LE F. Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system [J]. *Appl. Phys. B*, 2006, 84(1-2): 35-41.
- [12] LI X H, ZHU J M, WEI B Q. Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45(11): 3145-3187.
- [13] NOGINOV M A, ZHU G, BELGRAVE A M, *et al.*. Demonstration of a spaser-based nanolaser [J]. *Nature*, 2009, 460(7259): 1110-1112.
- [14] 张宗涛, 赵斌, 胡黎明, 等. 化学还原法制备纳米级 Ag 粉高分子保护机理研究 [J]. *化学学报*, 1996, 54(4): 379-384.
ZHANG Z T, ZHAO B, HU L M, *et al.*. Polymer protective mechanism of nanometer silver powder prepared by chemical reduction method [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1996, 54(4): 379-384. (in Chinese)
- [15] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.*. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [16] SUN S B, YUAN D, XU Y, *et al.*. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3648-3657.
- [17] LIMPENS R, GREGORKIEWICZ T. Spectroscopic investigations of dark Si nanocrystals in SiO₂ and their role in external quantum efficiency quenching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(7): 074304-7.
- [18] DEY A, RATHOD P, KABRA D. Role of localized states in photoluminescence dynamics of high optical gain CsPbBr₃ nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(11): 1800109.
- [19] AVRUTSKY I. Surface plasmons at nanoscale relief gratings between a metal and a dielectric medium with optical gain [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 70(15): 155416-6.



刘春旭(1973-),女,吉林公主岭人,博士,副研究员,2001年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事纳米材料的光物理的研究。

E-mail: cxliu@ciomp.ac.cn



王立军(1946-),男,吉林舒兰人,硕士,研究员,博士研究生导师,中国科学院院士,1982年于吉林大学获得硕士学位,主要从事激光技术等领域的的基础及应用的研究。

E-mail: ljwang2013ys@163.com



宋悦(1989-),女,吉林松原人,博士,2019年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事大功率半导体激光器的研究。

E-mail: songyue@ciomp.ac.cn