用于制造高 Q 平面极化激元腔的钙钛矿机械扫描探针光刻

N. Glebov，[1,a)] M. Masharin，[1,a)] B. Borodin，[2] P. Alekseev，[2] F. Benimetskiy，[3] S. Makarov，[1,4] 和 A. Samusev*[1,5]
1)*ITMO*大学，物理与工程学院，俄罗斯圣彼得堡 *197101*
2)约飞物理技术研究所，俄罗斯圣彼得堡 *194021*
3)谢菲尔德大学物理与天文学系，英国谢菲尔德 *S3 7RH*
4)哈尔滨工程大学青岛创新发展中心，中国山东青岛 *266000*
5)多特蒙德工业大学实验物理 *2*，德国多特蒙德 *44227*

（*电子邮箱：anton.samusev@gmail.com）

（日期：2023年4月6日）

arXiv:2301.01016v2 [physics.optics] 4 Apr 2023

激子-极化激元是具有激子与光子混合特性的独特准粒子，为实现超快强非线性系统以及基于玻色-爱因斯坦极化激元凝聚的无反转激光器开辟了道路。然而，极化激元系统的实际应用仍受到工作温度以及激子材料和光子腔制造技术成本高昂的限制。二维钙钛矿是实现强光-物质耦合的极具前景的平台之一，因为它们支持具有高振子强度的室温激子态；同时，由于材料折射率高，还可用于制造场局域性强的平面光子腔。在本研究中，我们展示了一种成本适宜、可用于研究的机械扫描探针光刻方法，用于实现基于二维钙钛矿（PEA）$_2$PbI$_4$ 的室温激子-极化激元系统，其拉比劈裂超过200毫电子伏。通过精确控制光刻参数，我们可以广泛调节激子-极化激元色散，尤其是改变极化激元模式与自由空间之间的辐射耦合。我们的研究结果提供了一种用途广泛的方法，可用于制造平面高品质钙钛矿基光子腔，使其支持强光-物质耦合区，从而开发片上全光有源非线性极化激元器件。

光子学既研究光信号运行的基础与应用，也致力于设计前景广阔的节能型光学计算器件。要实现此类由光控制光的器件，需要具备强光学非线性的系统。光学系统中，光子腔模与激子共振强耦合并形成激子极化激元，其非线性响应比弱耦合系统高出 3–4 个数量级。[1] 这类系统通过将激子振子强度高的激子材料嵌入光子腔中实现；该光子腔支持具有强场增强和长辐射寿命的模式。[2] 因此，寻找激子材料，以及设计适于集成且可采用高效制造方法制备的光子腔，是当今极化激元学的重要课题。

砷化镓量子阱（QW）嵌入垂直布拉格腔中，是激子-极化激元系统研究最广泛、应用最多的材料平台之一。[3] 由于激子束缚能较低，这类极化激元系统只能在低温下运行。[4,5] 采用氧化锌[6] 或氮化镓[7]，等宽带隙半导体量子阱可以克服温度限制，但仍需采用耗时且昂贵的制备方法，例如外延生长技术。单层过渡金属二硫属化物已成为室温极化激元系统的潜力材料，[8,9] 但其潜在应用仍受技术可扩展性的限制。目前，卤化物钙钛矿是极具前景的平台，适用于激子-极化激元系统。它们易于制备且成本低廉，同时具有优异的激子性质，因此可用于实现室温激子-极化激元系统。[10] 此外，二维钙钛矿具有极高的激子束缚能，范围可达 190 –400 毫电子伏[11] ，并表现出极强的激子响应。[12]实验已证明，二维钙钛矿的拉比劈裂在室温下超过 200 毫电子伏，达到钙钛矿材料中的纪录高值[13] ，因此是极化激元系统的潜力材料之一。

极化激元系统中最常用的光子谐振腔是垂直布拉格腔，因为它具备所有必要特性，例如低光学损耗、可调控的寿命以及强场增强。[14] 钙钛矿材料以及二维钙钛矿中的激子-极化激元已在布拉格谐振腔中得到展示。[13,15,16] 然而，这类结构体积庞大，即垂直尺寸较大，而且需要复杂且昂贵的制造方法，严重阻碍了其实际应用。[17] 与此同时，与片上设计兼容的平面光子腔，例如超表面或光子晶体板（PCS），能够展现相当的特性，近年来已应用于采用各种材料的激子-极化激元系统。[9,18,19] 此外，超表面中出现的高Q对称性保护连续域束缚态（BIC）在与激子共振强耦合时，[20] 甚至能够实现极化激元玻色–爱因斯坦凝聚。[21] 尽管基于钙钛矿的平面光子腔更适合未来应用，但高效、低成本的腔体制备技术仍然缺乏。

此前，已有多种钙钛矿纳米结构加工

a)这些作者的贡献相同

方法得到验证，但它们都存在缺点和局限性。聚焦离子束光刻和电子束光刻过程中可能会导致材料降解[22,23]。激光直写避免了这一问题，但其横向分辨率有限，无法达到 200 纳米以下。[24] 纳米压印方法既能保持离子束（或电子束）光刻的分辨率，又不会导致材料降解，但压模几何形状在制作完成后便无法更改。[19,25] 从这个角度来看，机械扫描探针光刻（m-SPL）[26] （图 1a）是钙钛矿平面激子-极化激元系统中最灵活、最便捷的纳米结构加工技术之一，因为机械切削钙钛矿不会导致材料降解，原子力显微镜（AFM）探针的横向尺寸可小于 10 纳米，而且 m-SPL 的高精度压电台能够动态调节所得结构的各种参数。

在本研究中，我们展示了一种通用且适用于科研用途的二维钙钛矿薄膜纳米结构化技术，可用于实现基于PCS、在室温下工作的激子极化激元平面腔，并能精确控制极化激元色散。通过改变PCS的周期和调制，我们能够改变激子-极化激元色散及其辐射寿命。所开发的钙钛矿机械扫描探针光刻方法为实现具有按需定制光学性质、适用于非线性与有源极化激元学的平面极化激元腔开辟了道路。

首先，通过溶剂工程方法[27]制备二维钙钛矿薄膜 $(PEA)_2PbI_4$，以制备样品。合成溶液的制备方法是将 149.4 mg PEAI和138.3 mg PbI_2 溶解于1 ml二甲基甲酰胺中。在制备薄膜之前，我们依次用肥皂水、丙酮和异丙醇清洗 12×12 mm SiO_2 衬底。为了使衬底表面具有亲水性，将其置于氧等离子体清洗机中处理10分钟。在干燥氮气气氛下的手套箱中，采用旋涂法制备$(PEA)_2PbI_4$薄膜。将制备好的钙钛矿溶液滴加到衬底上，静置加速2秒后，以4000 rpm的速度旋转60秒。所得薄膜在70

◦ 持续10分钟。使用原子力显微镜（AFM）研究合成薄膜的形貌，测得薄膜厚度为130纳米，表面粗糙度为15纳米（见补充信息（SI）中的图S1）。

进行机械扫描探针光刻（m-SPL）时，我们使用 AIST-NT SMART SPM 原子力显微镜，以及配备单晶金刚石探针尖端的悬臂梁（TipsNano DRP-IN）。其共振频率为500–1000 kHz，法向弹簧常数为350 N/m（详情见补充信息），针尖曲率半径为25–35纳米。光刻前，使用原子力显微镜在半接触模式下表征薄膜形貌。原子力显微镜的压电台使我们能够以纳米级精度控制金刚石针尖悬臂梁的位置。因此，在制备一维光子晶体板（1D PCS）时，我们可以精确控制周期、高度调制和沟槽宽度（见图1a）。

在加工过程中，悬臂梁被推向表面，其作用力由原子力显微镜反馈系统控制。

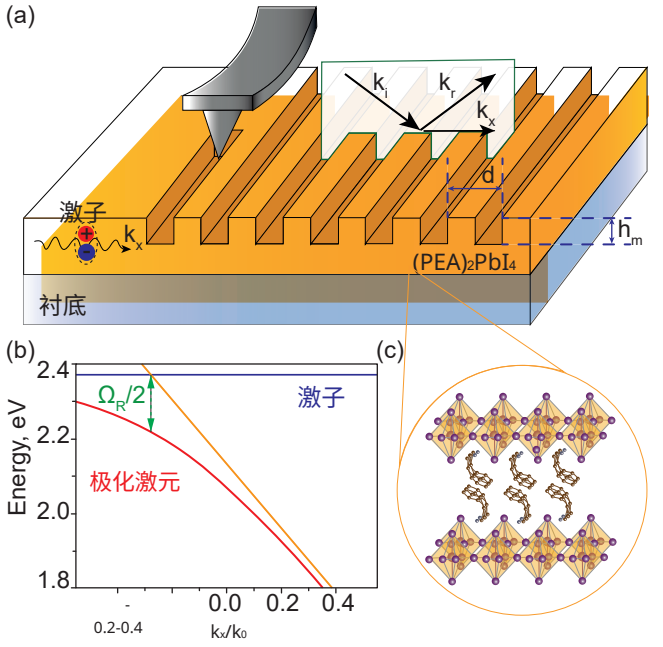


图 1. (a) 薄层 $(PEA)_2PbI_4$ 薄膜的机械扫描探针光刻示意图。原子力显微镜悬臂梁上的单晶金刚石探针尖端对薄膜施加恒定压力，并沿着高度精确的轨迹移动，以形成光子晶体板（PCS）的周期性结构。插图示意了入射波矢（$\boldsymbol{k}_i$）和反射波矢（$\boldsymbol{k}_r$），以及它们的面内分量（$\boldsymbol{k}_x$）。(b) 下极化激元支的计算色散（红线），它源于未耦合激子共振（蓝线）与未耦合光子腔模（橙线）之间的强耦合。(c) 二维钙钛矿 $(PEA)_2PbI_4$原子结构示意图。

悬臂梁沿指定方向移动一次，在钙钛矿薄膜中形成沟槽。在沟槽形成过程中，材料一部分受到压缩，另一部分被挤出至沟槽两侧。然而，大部分材料被探针尖端推至沟槽末端。每条沟槽的末端处，探针会抬离薄膜表面。切割晶粒留在所加工结构的边缘，不会影响整个光子晶体结构的光学性质。

高度调制取决于施加的悬臂梁作用力，该作用力由悬臂梁相对于初始位置的偏移量及其刚度决定。实验估计，在 $(PEA)_2PbI_4$ 钙钛矿薄膜上实现 $15-50$ 纳米的调制所需的作用力范围为 $5-30\ \mu$N。由于探针尖端呈锥形，最小沟槽宽度取决于调制高度 h_m。当调制为 $15-50$ 纳米时，沟槽半高处的宽度为 $80-130$ 纳米（更多详情见补充信息）。光刻过程中悬臂梁的速度受限于 $3\ \mu$ m/s，因为速度更高时，探针会开始带出钙钛矿晶粒。研究发现，二维钙钛矿薄膜光刻的最佳速度约为 $1\ \mu$ m/s。

通过压电台选择原子力显微镜探针的运动轨迹，这种方法能够实现几乎任意的结构。特别是，通过以纳米级精度编程悬臂梁的运动坐标，可以改变光子晶体结构的周期。

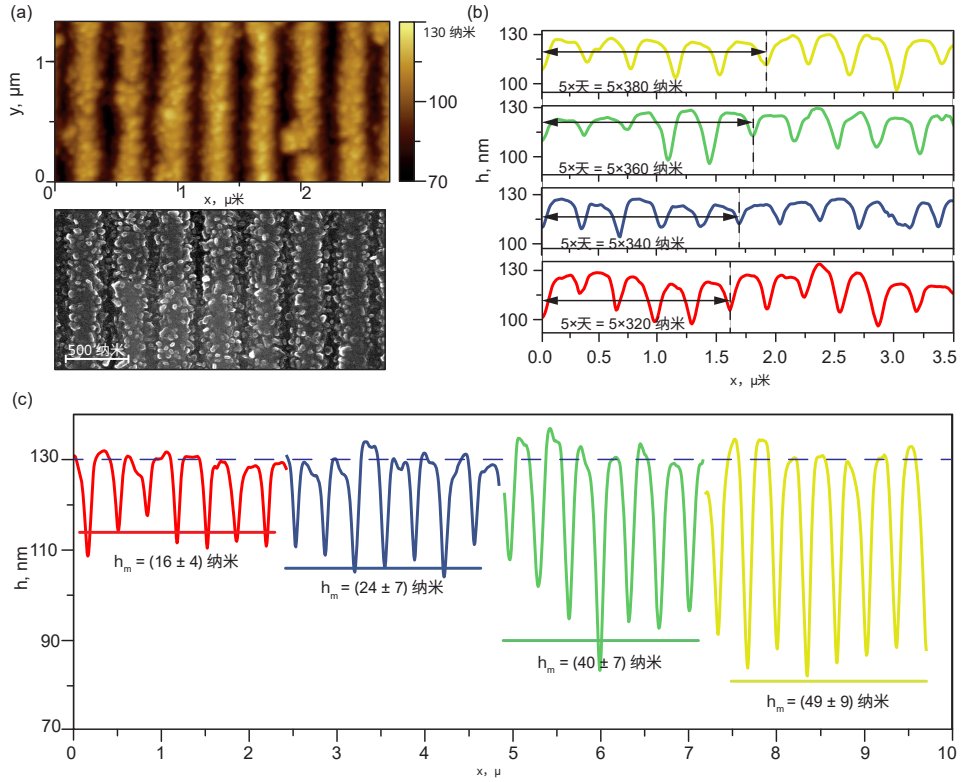


图 2. (a) 采用 360 纳米周期制备的典型钙钛矿光子晶体板的原子力显微镜和（扫描电子显微镜）图像。伪彩色显示光子晶体板的形貌。(b) 从制备结构的原子力显微镜测量结果中提取的平均轮廓，周期在$d = 320 - 380$纳米范围内变化，调制约为$h_m = 20$纳米。(c) 从具有不同调制的制备结构中提取的平均轮廓，调制在$h_m = 16 - 49$纳米范围内变化，周期等于$d = 340$纳米，“±”表示结构中每条沟槽相对于整个结构平均调制值的标准差。

机械扫描探针光刻最重要的优势之一，是该方法有望用于在同一二维钙钛矿薄膜上制作光子晶体板、耦合波导或其他平面光子器件设计，并将它们整合为一个片上光子系统。

制备的光子晶体板横向尺寸为 15x30 μm^2。图2a展示了使用原子力显微镜和扫描电子显微镜（SEM）研究的结构典型形貌。通过改变悬臂位移坐标，我们制备了周期为d = 320、340、360、380 纳米，调制深度约为$h_m = 20$ 纳米的光子晶体板（图2b）。通过将推压力调整至 9-24 μN 范围内，我们还制备了调制深度分别为h_m = 16、24、40、49 纳米、周期为d = 340 纳米的结构（图2c）。预计这些结构具有不同的共振光谱位置，且与自由空间的耦合也不同；我们将在下文进一步研究这些差异。

为了研究所制备光子晶体板的泄漏光学模式，我们基于后焦平面（BFP）装置进行了角分辨光谱测量。使用4f系统将物镜（Mitutoyo NIR ×50，数值孔径为0.55）的后焦平面成像到狭缝光谱仪上，该光谱仪与液氮冷却成像CCD相机（Princeton Instruments SP2500+PyLoN）耦合（详情见补充信息）。使用卤素灯照射样品并测量反射光谱。入射面同时包含样品法线方向和光子晶体结构的周期方向（见图1a）。在射入成像光谱仪的狭缝之前，样品反射的光会通过一片线偏振片，其取向经过调整，以便研究TE模式。该装置还用于测量角分辨光致发光光谱：采用飞秒激光器（Pharos，Light Conversion），并耦合宽带光学参量放大器（Orpheus-F，Light Conversion），以波长480 nm、重复频率100 kHz作为非共振激发光源。所有测量均在300 K室温下进行。

我们测量了每个制备所得光子晶体板的角分辨反射光谱和光致发光光谱，如图3所示。测量结果显示，在约2.37 电子伏特的激子共振以下的光谱区域中存在明显的泄漏模。所有研究的样品均呈现出模式色散弯曲的特征：在高频区域渐近趋近于激子能级，展现出强光-物质耦合状态的迹象。[19]

为验证强光-物质耦合区，我们通过以下步骤从实验数据中提取模式：首先，从每个k_x/k_0，对应的实验色散中减去非束缚激子的光致发光信号，然后用峰值洛伦兹函数拟合所得模式

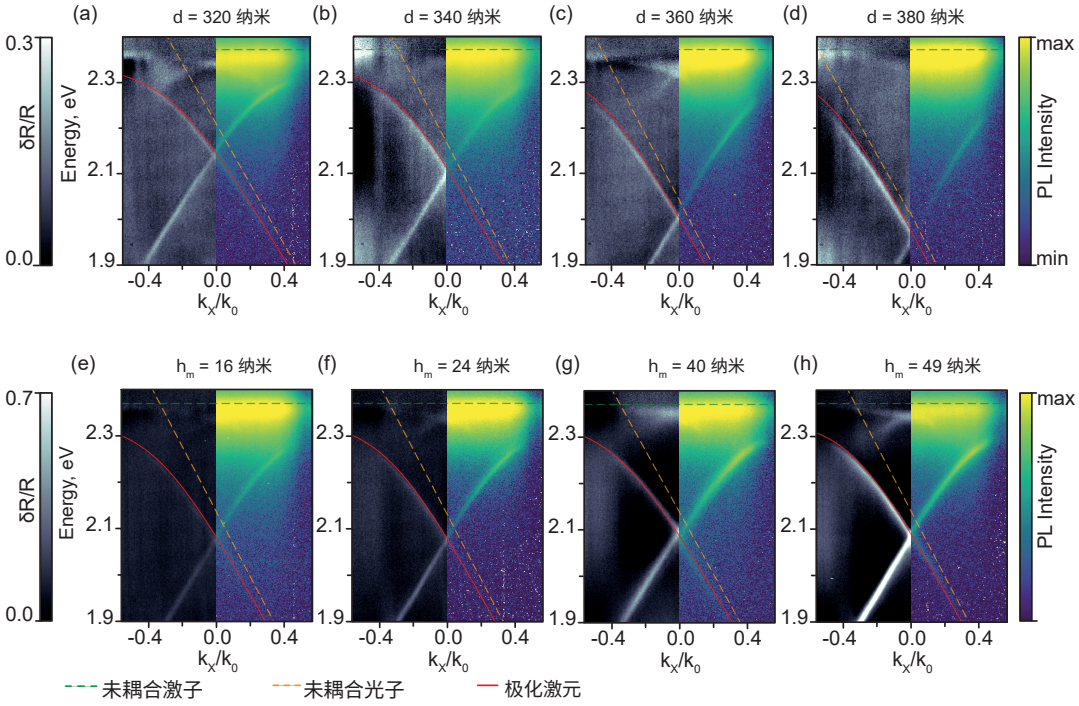


图3. (a-d) 基于 $(PEA)_2PbI_4$ 、周期分别为d = 320，340，360，380 纳米且调制量为$h_m \approx 20$ 纳米的所研究光子晶体结构的角分辨反射（左）和光致发光（右）光谱。(e-h) 制备的光子晶体板在周期为d = 340 纳米、调制量分别为$h_m \approx 16$，24，40，49 纳米时的相同光谱图。黄色虚线表示估算得到的未耦合光子腔模色散。绿色虚线表示未耦合激子共振。红色实线表示通过双耦合振子模型拟合的极化激元模式。

数据。结合每个面内波矢k_x/k_0, 对应的光谱峰位置，我们得到提取出的模式色散。由于激子共振上方的上极化激元支（UPB）因强非辐射吸收而不存在，确认强光-物质耦合区的唯一方法是使用下极化激元支（LPB）拟合提取出的模式，该下极化激元支由双耦合振子模型估算为[28]:

$$E_{LP} = \frac{\widetilde{E}_x + \widetilde{E}_c(k)}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\left(\widetilde{E}_x - \widetilde{E}_c(k)\right)^2 + 4g^2}, \qquad (1)$$

其中，$E_x = E_x - i\gamma_x$ 是复能量，用于表征未耦合激子共振的光谱位置和线宽；$E_c(k) = E_c(k) - i\gamma_c$ 是未耦合腔光子模的复色散；g - 是光与物质的耦合系数。拉比劈裂 Ω_R 对应于 UPB 与下极化激元支之间的最小能量间距；然而，由于 UPB 不存在，我们只能根据所述模型估算这一数值:

$$\Omega_R = \sqrt{4g^2 - (\gamma_c - \gamma_x)^2}; \qquad (2)$$

未耦合光子腔模的能量与波数k_x/k呈线性关系，因为在不考虑激子共振的情况下，认为所研究的光谱范围内折射率的变化可以忽略。

因此，我们基于傅里叶模态法的计算结果估算未耦合光子腔色散$E_c(k_x) = k \times k_x + b$（详情见补充信息）。在下极化激元支的拟合中，耦合系数g以及非束缚光子 γ_c 和激子 γ_x的半宽作为优化参数。各样品拟合得到的光致发光色散实部E{v23>显示为图3中的红色曲线。

对未耦合的腔光子 γ_c 和激子 γ_x 进行拟合得到的估计值分别不超过 23 毫电子伏和 18 毫电子伏。各光子晶体板的拉比分裂值 Ω_R 如图4e和图4f所示，所有光子晶体结构调制的拉比分裂值均超过 230 毫电子伏。所得数值均满足强光物质耦合区判据（$g > |\gamma_C - \gamma_X|/2$; $\Omega_R > |\gamma_C + \gamma_X|/2$）[30]，且在所有研究的样品中均留有余量。

一维光子晶体板的泄漏模色散由折叠至第一布里渊区的波导模决定，其边界为$k_x^{BZ} = \pm\pi/d$，其中d 为光子晶体结构周期。对于厚度选定的平面波导，随着光子晶体结构周期变化，折叠后未耦合泄漏模的光谱位置随之成比例移动，极化激元支也因此发生相应移动。[31] 事实上，图3(a-d)中可以看出极化激元模光谱位置的差异。为揭示极化激元模式的光谱位置与周期之间的关系，我们提取了正入射$k_x/k_0 = 0$ 时的反射光谱（图4a）。模的频率

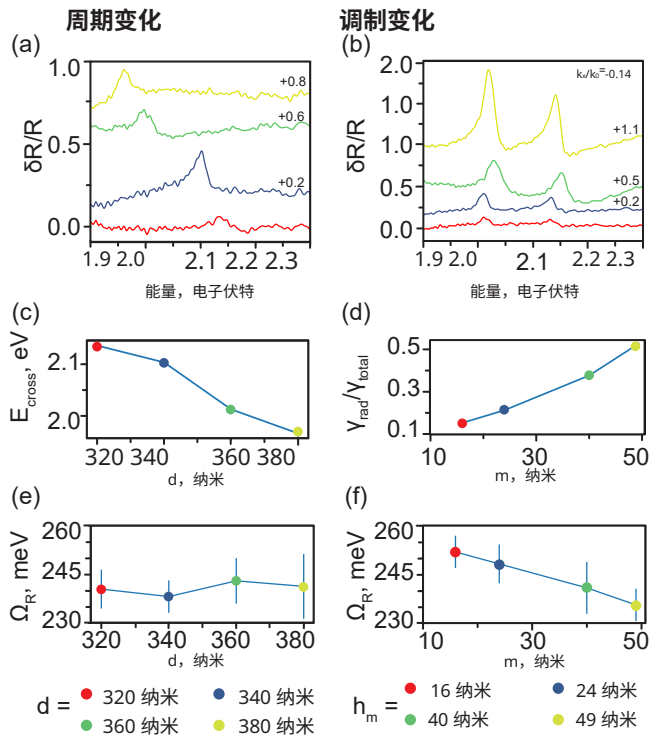


图4。（a）在$k_x/k_0 = 0$处相应光子晶体结构的反射光谱。为便于观察，光谱沿纵轴以任意值平移。（b）所制备光子晶体板在$k_x/k_0 = 0.14$处的差分反射光谱。为便于观察，光谱沿纵轴以指定值平移。（c）反向传播的极化激元模式交叉点（在Γ点）的光谱位置E_{cross}随光子晶体板周期d的变化。（d）辐射损耗与总损耗之比$\gamma_{rad}/\gamma_{total}$随光子晶体结构调制$h_m$的变化。在图（c）和（d）中，误差棒不超过标记的大小。（e）、（f）拉比劈裂Ω_R分别随光子晶体板周期d和调制h_m的变化，带有误差棒（详见补充信息）。

通过法诺共振函数拟合得到（详情见补充信息），正如预期，随着光子晶体结构周期增加，模频率呈单调下降趋势（图4c）。

拉比劈裂的数值 Ω_R 取决于耦合系数以及未耦合激子和腔光子模式的线宽（式 2）。由于耦合系数 g 取决于腔模局域化和振子强度[28,35]，，因此不应随光子晶体板周期或其他几何参数发生显著变化。对所有实验数据进行拟合所得的结果证实了这一点。另一方面，未耦合激子的线宽 γ_X 是材料本身的属性，因此不应取决于光子晶体结构设计；我们通过分析数据也证实了这一点。因此，调节拉比劈裂的唯一方法是改变泄漏模损耗中的辐射部分 γ_C，而这由光子晶体结构调制决定。因此，随着光子晶体板周期的变化，我们既不预期也未观察到估算所得拉比劈裂 Ω_R 数值出现明显变化（图 4e）。

调制变化h_m ，周期保持恒定后，实验测得的极化激元模的差分反射对比度会发生变化，如图 3e-h 和图 4b 所示。调制越强，泄漏模与自由空间的耦合越强，换言之，该模式的辐射损耗越大。为揭示这种依赖关系，我们通过拟合法诺共振的振幅和不对称参数（详情见补充信息），估算不同调制h_m下k_x/k_0 = 0.14 处的比值 $\gamma_{rad}/\gamma_{total}$，并将结果展示于图 4d。需要注意的是，每种光子晶体板的非辐射损耗应近乎恒定，因为它们主要由材料缺陷态和激子吸收决定。因此，随着光子晶体结构调制增强，总光学损耗 γ_C 也会增加，从而导致拉比劈裂值适度降低（图 4f）。因此，在机械扫描探针光刻过程中对悬臂梁施加不同的力，便能够调控平面激子极化激元光子晶体结构泄漏模的模式对比度和拉比劈裂值。

总之，本研究展示了利用机械扫描探针光刻制备基于二维钙钛矿的平面室温激子-极化激元系统的方法。制备的光子晶体板支持寿命较长的极化激元模式，品质因数最高可达 100。得益于机械扫描探针光刻方法的灵活性，结构调制可实现几十纳米精度的调节。光子晶体板的周期可精确控制到纳米级。沟槽宽度为几十纳米。由此，我们实现了对基于 $(PEA)_2PbI_4$ 的平面光子腔中激子-极化激元态色散、光学辐射损耗和拉比劈裂的全面控制。值得注意的是，所展示的方法也可用于其他卤化物钙钛矿，以及其他平面光子腔（包括超表面和光子晶体结构）的制备。本研究展示了一种成本适合研究用途且耗时较短的制备方法，可用于制造具有高光学质量的、基于二维钙钛矿薄膜的平面激子-极化激元系统；这对于实现钙钛矿超表面中的非平衡激子-极化激元凝聚，以及光学非线性和有源片上极化激元器件而言，需求迫切。

补充信息

有关钙钛矿薄膜表面形貌、机械扫描探针光刻所用探针尖端的几何和机械特性、实验装置的描述、实验数据处理信息、极化激元模式的拟合以及提取参数误差的更多详情，请参阅补充信息。

致谢

作者感谢 Rumon Miah 对样品进行扫描电子显微镜表征。本工作的实验部分由俄罗斯科学基金会（资助编号：21-12-00218）和科学和高等教育部

（俄罗斯联邦）（项目编号：075-15-2021-589）资助。A.S. 感谢德国研究联合会（资助项目：SFB TRR142/项目 A6）、Mercur基金会（资助编号：Pe-2019–0022）以及多特蒙德工业大学的核心经费支持。

[1]N. Bélanger, A. Villeneuve, and J. Aitchison, “自聚焦铝镓砷波导中的类孤子脉冲”，JOSA B 14, 3003–3012 (1997年). [2]A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy,《微腔》，第21卷（牛津大学出版社，2017年）。[3]C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, “半导体量子微腔中耦合激子-光子模式分裂的观测”，Physical Review Letters 69, 3314 (1992). [4]D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaître, and J. Bloch, “采用单个微柱砷化镓-砷化镓铝半导体腔的极化激元激光器”，Physical Review Letters 100, 047401 (2008年). [5]J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. Marchetti, M. Szyma´nska, R. André, J. Staehli, et al., “激子极化激元的玻色–爱因斯坦凝聚”，Nature 443, 409–414 (2006). [6]L. K. van Vugt, S. Rühle, P. Ravindran, H. C. Gerritsen, L. Kuipers, and D. Vanmaekelbergh, “限制在氧化锌纳米线腔中的激子极化激元”，Physical Review Letters 97, 147401 (2006). [7]F. Semond, I. Sellers, F. Natali, D. Byrne, M. Leroux, J. Massies, N. Ollier, J. Leymarie, P. Disseix, and A. Vasson, “在硅上生长的简单结构氮化镓微腔中实现室温强光-物质耦合”，《应用物理快报》87, 021102 (2005). [8]P. Stepanov, A. Vashisht, M. Klaas, N. Lundt, S. Tongay, M. Blei, S. Höfling, T. Volz, A. Minguzzi, J. Renard, et al., “强光-物质耦合区中二硒化钼单层的激子-激子相互作用超越类氢图像”，Physical Review Letters 126, 167401 (2021年). [9]V. Kravtsov, E. Khestanova, F. A. Benimetskiy, T. Ivanova, A. K. Samusev, I. S. Sinev, D. Pidgayko, A. M. Mozharov, I. S. Mukhin, M. S. Lozhkin, et al., “单层半导体与光学连续谱束缚态耦合产生的非线性极化激元”，《光：科学与应用》9, 1–8 (2020). [10]R. Su, A. Fieramosca, Q. Zhang, H. S. Nguyen, E. Deleporte, Z. Chen, D. Sanvitto, T. C. Liew, and Q. Xiong, “用于室温激子极化激元学的钙钛矿半导体”，Nature Materials 20, 1315–1324 (2021年). [11]M. C. Gélvez-Rueda, M. B. Fridriksson, R. K. Dubey, W. F. Jager, W. Van der Stam, and F. C. Grozema, “通过连接共轭有机发色团克服二维钙钛矿纳米片中的激子束缚能”，Nature Communications 11, 1901 (2020). [12] Y.-Q. Zhao, Q.-R. Ma, B. Liu, Z.-L. Yu, J. Yang, and M.-Q. Cai, “二维钙钛矿 (pea) 2 pbi 4 中与层数相关的输运和光电性质”，《纳米尺度》10, 8677–8688 (2018年). [13]J. Wang, R. Su, J. Xing, D. Bao, C. Diederichs, S. Liu, T. C. Liew, Z. Chen, and Q. Xiong, “二维有机-无机钙钛矿中室温相干耦合的激子极化激元”，《ACS纳米》12, 8382–8389 (2018年). [14]R. Butté, E. Feltin, J. Dorsaz, G. Christmann, J.-F. Carlin, N. Grandjean, and M. Ilegems, “高反射率氮化物基分布式布拉格反射器的生长及其在微腔中的应用进展”，《日本应用物理学杂志》44, 7207 (2005). [15]R. Su, S. Ghosh, J. Wang, S. Liu, C. Diederichs, T. C. Liew, and Q. Xiong, “室温下钙钛矿晶格中激子极化激元凝聚的观测”，《自然·物理》16, 301–306 (2020). [16]J. Wu, S. Ghosh, R. Su, A. Fieramosca, T. C. Liew, and Q. Xiong, “钙钛矿微腔中激子极化激元的非线性参量散射”，Nano Letters 21, 3120–3126 (2021年). [17]C. Sturm, H. Hilmer, R. Schmidt-Grund, C. Czekalla, J. Sellmann, J. Lenzner, M. Lorenz, and M. Grundmann, “氧化锌基谐振器中的强激子-光子耦合”，Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 27, 1726–1730 (2009). [18] C. Whittaker, T. Isoniemi, S. Lovett, P. Walker, S. Kolodny, V. Kozin, I. Iorsh, I. Farrer, D. Ritchie, M. Skolnick, et al., “砷化镓基平板波导光子晶体中的激子极化激元”，《应用物理快报》119, 181101 2021( ). [19]M. A. Masharin, V. A. Shahnazaryan, F. A. Benimetskiy, D. N. Krizhanovskii, I. A. Shelykh, I. V. Iorsh, S. V. Makarov 和 A. K. Samu- sev，《铅卤钙钛矿中极化子增强的极化激元非线性》，Nano Letters（2022年）。[20]K. Koshelev、S. Lepeshov、M. Liu、A. Bogdanov 和 Y. Kivshar，《由连续谱束缚态支配的高Q共振非对称超表面》，Physical Review Letters 121，193903（2018年）。[21]V. Ardizzone、F. Riminucci、S. Zanotti、A. Gianfrate、M. Efthy miou- Tsironi、D. Suàrez-Forero、F. Todisco、M. De Giorgi、D. Trypogeorgos、G. Gigli 等，《由连续谱束缚态产生的极化激元玻色–爱因斯坦凝聚体》，Nature 605，447–452（2022年）。[22]M. S. Alias、I. Dursun、D. Shi、M. I. Saidaminov、E. M. Diallo、D. Pri- ante、T. K. Ng、O. M. Bakr 和 B. S. Ooi，《有机铅三卤化物钙钛矿的聚焦离子束图案化，用于亚波长光栅纳米光子学应用》，Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena 33，051207（2015年）。[23]N. Lamers、Z. Zhang 和 J. Wallentin，《基于非极性溶剂、与钙钛矿兼容的单纳米线器件电子束光刻工艺》，ACS Applied Nano Materials 5，3177–3182（2022年）。[24]A. Y. Zhizhchenko、A. B. Cherepakhin、M. A. Masharin、A. P. Pushkarev、S. A. Kulinich、A. A. Kuchmizhak 和 S. V. Makarov，《纳米图案化卤化物钙钛矿纳米线的定向激光》，Nano Letters 21，10019–10025（2021年）。[25]M. A. Masharin、V. A. Shahnazaryan、I. V. Iorsh、S. V. Makarov、A. K. Samusev 和 I. A. Shelykh，《MAPbBr3钙钛矿中室温极化子介导的极化激元非线性》，ACS Photonics（2022年）。[26]R. Garcia、A. W. Knoll 和 E. Riedo，《先进扫描探针光刻》，Nature Nanotechnology 9，577–587（2014年）。[27]N. J. Jeon、J. H. Noh、Y. C. Kim、W. S. Yang、S. Ryu 和 S. I. Seok，《高性能无机–有机杂化钙钛矿太阳能电池的溶剂工程》，Nature Materials 13，897–903（2014年）。[28]J. Hopfield，《晶体复介电常数中激子贡献的理论》，Physical Review 112，1555（1958年）。[29]L. Li，《交叉表面浮雕光栅傅里叶模态法的新公式》，JOSA A 14，2758–2767（1997年）。[30]C. Schneider、M. M. Glazov、T. Korn、S. Höfling 和 B. Urbaszek，《强光-物质耦合区间的二维半导体》，Nature Communications 9，1–9（2018年）。[31]D. Gerace 和 L. C. Andreani，《一维光子晶体薄板的带隙图与本征衍射损耗》，Physical Review E 69，056603（2004年）。[32]A. E. Miroshnichenko、S. Flach 和 Y. S. Kivshar，《纳米尺度结构中的法诺共振》，Reviews of Modern Physics 82，2257（2010年）。[33]U. Fano，《组态相互作用对强度和相移的影响》，Physical Review 124，1866（1961年）。[34]S. Fan、W. Suh 和 J. D. Joannopoulos，《光学谐振腔中法诺共振的时域耦合模理论》，JOSA A 20，569–572（2003年）。[35]S. Gambino、M. Mazzeo、A. Genco、O. Di Stefano、S. Savasta、S. Patane、D. Ballarini、F. Mangione、G. Lerario、D. Sanvitto 等，《探索超强耦合区间的光-物质相互作用现象》，ACS Photonics 1，1042–1048（2014年）。[36]M. A. Masharin、A. K. Samusev、A. A. Bogdanov、I. V. Iorsh、H. V. Demir 和 S. V. Makarov，《钙钛矿超表面中由室温例外点驱动的极化激元激射》，Adv. Funct. Mater. n/a，2215007（2023年）。[37]J. Ciers、J. G. Roch、J.-F. Carlin、G. Jacopin、R. Butté 和 N. Grand- jean，《III族氮化物薄板波导中的传播极化激元》，Physical Review Applied 7，034019（2017年）。[38]L. Zhang、R. Gogna、W. Burg、E. Tutuc 和 H. Deng，《单层半导体中的光子晶体激子-极化激元》，Nature Communications 9，1–8（2018年）。[39]R. Schmidt-Grund、B. Rheinländer、C. Czekalla、G. Benndorf、H. Hochmuth、M. Lorenz 和 M. Grundmann，《平面氧化锌谐振腔结构中室温下的激子–极化激元形成》，Applied Physics B 93，331–337（2008年）。[40]S. Makarov、A. Furasova、E. Tiguntseva、A. Hemmetter、A. Berestennikov、A. Pushkarev、A. Zakhidov 和 Y. Kivshar，《卤化物钙钛矿共振纳米光子学》，Advanced Optical Materials 7，1800784（2019年）。

[41]J. A. Steele、H. Yuan、C. Y. Tan、M. Keshavarz、C. Steuwe、M. B. Roeffaers 和 J. Hofkens，《甲脒碘化铅中 δ到 α相变的激光直写》，《ACS纳米》**11**，8072–8083（2017年）。[42]N. Yi、S. Wang、Z. Duan、K. Wang、Q. Song 和 S. Xiao，《利用电子束辐照优化卤化铅钙钛矿器件性能》，《Advanced Materials》**29**，1701636（2017年）。[43]M. S. Alias、Y. Yang、T. K. Ng、I. Dursun、D. Shi、M. I. Saidaminov、D. Pri- ante、O. M. Bakr 和 B. S. Ooi，《利用化学气体辅助聚焦离子束增强杂化钙钛矿的刻蚀效果、修复表面损伤并实现亚微米图案化，以应用于亚波长光栅光子学》，《The Journal of Physical Chemistry Letters》**7**，137–142（2016年）。[44]E. L. Ivchenko，半导体纳米结构的光学光谱学（Alpha Science Int'l Ltd.，2005年）。

S1. 原始二维钙钛矿薄膜的表面形貌

图 S5a 显示了原始准二维钙钛矿 $(PEA)_2PbI_4$ 薄膜的表面形貌图。该形貌通过原子力显微镜 (AFM) 获得。机械扫描探针光刻对样品进行结构化时，要求其粗糙度低于光子晶体板的预期调制深度。粗糙度会影响光学模式的非均匀展宽，导致辐射寿命缩短。根据获得的数据，我们估算了高度分布，如图 S5b 所示。该分布半高处的宽度决定了样品的粗糙度。制备样品的粗糙度不超过 15 纳米。

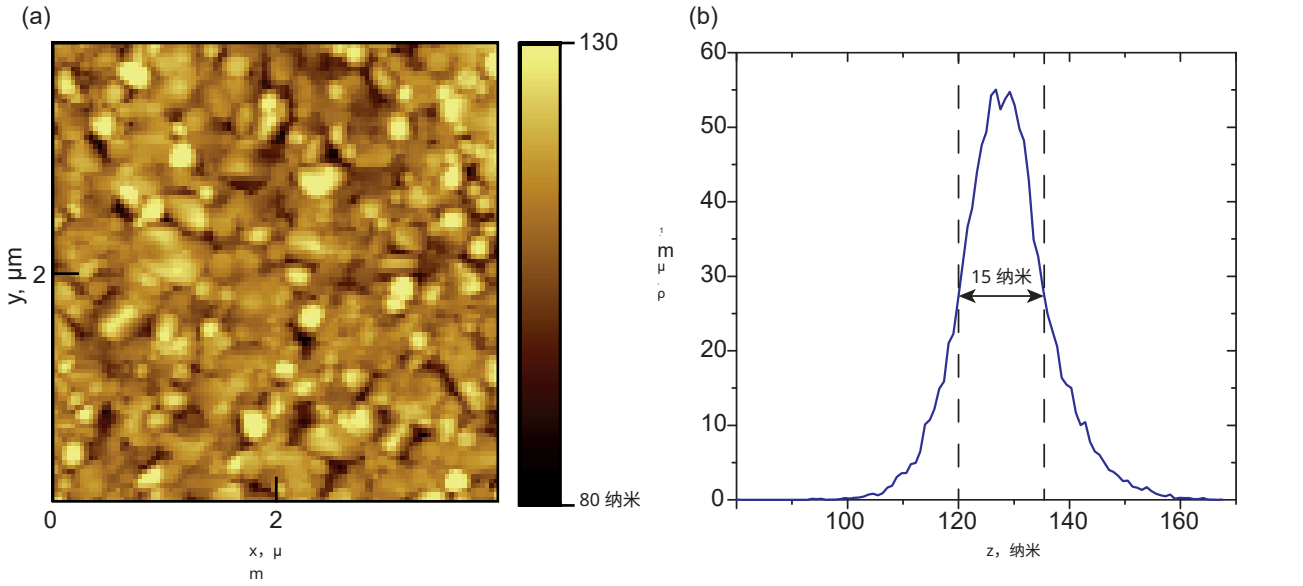


图 S5. (a) 非结构化样品 (PEA){v1}PbI{v2} 的 AFM 图像 (b) 样品的高度分布，用于确定表面粗糙度 s.

S2. 机械扫描探针光刻用探针尖端

在机械扫描探针光刻过程中，我们使用 SMART 原子力显微镜，以及带有单晶金刚石探针尖端的悬臂梁（TipsNano DRP-IN）。探针尖端的共振频率为 500–1000 kHz，弹簧常数为 100–600 N/m，法向弹簧常数为 350 N/m。实验中使用的原子力显微镜探针的法向弹簧常数通过 Sader 方法[7] 计算得出。该方法利用以下参数确定原子力显微镜悬臂梁的弹簧常数：共振频率、悬臂梁在空气中的品质因数以及其几何尺寸。弹簧常数的计算公式为：

$$k = 0.1906\rho_{air}Lb^2Q\Gamma_i\omega_{vac}^2 \tag{S3}$$

其中，ω_{vac} 为空气中悬臂梁的共振频率，b，L 分别为悬臂梁的宽度和长度，Q 为品质因数，ρ_{air} 为空气密度，Γ_i 为所谓“流体动力学函数”[7] 的虚部。该流体动力学函数$\Gamma(\omega)$仅取决于雷诺数 $Re = \rho_{air}\omega b^2/(4\eta)$，其中 η 为周围环境的黏度，且与悬臂梁的厚度和密度无关。我们对每根悬臂梁的Q，L，b和 ω等参数进行了实验测量。周围环境相关的物理常数取自文献：$\rho_{air} = 1.85$千克m^{-3}和 $\eta = 1.86 \times 10^{-5}$千克$m^{-1}s^{-1}$。图 S6 示意了所用探针尖端的几何形状。探针尖端呈圆锥形，其曲率半径小于 35 纳米，锥角为 45 度。探针尖端高度为（500 ± 100）纳米。因此，已知所用探针的几何形状后，便可根据调制深度明确确定空腔的最小尺寸。

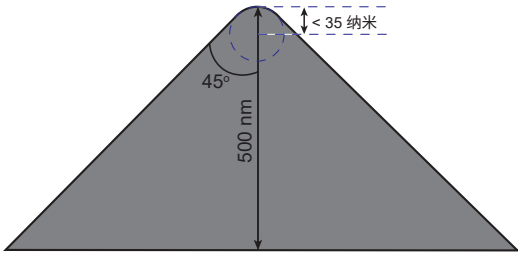


图 S6. 用于机械扫描探针光刻的单晶金刚石探针尖端几何结构示意图。

S3. 推压力

在机械扫描探针光刻过程中，我们设定了钙钛矿薄膜上的推压力。推压力可估算为[?]：

$$F = k\Delta Z \tag{S4}$$

其中k 为悬臂梁刚度， ΔZ 为表征悬臂梁弯曲程度的数值，该弯曲由悬臂梁相对于样品沿表面法线方向的位移引起。为制造具有所需调制的光子晶体结构，推压力按以下方式选取。我们从每种后续结构的最小压力开始，逐步增大推压力，直至巨大的推压力将钙钛矿晶粒完全刻蚀。我们使用上述探针进行机械扫描探针光刻，并基于准二维钙钛矿 $(PEA)_2PbI_4$ ，估算了获得调制范围为 15–50 纳米的光子晶体结构所需的推压力。

S4. 室温下的角分辨光谱

为对光子晶体薄板（光子晶体结构）进行光学表征，我们使用图 S7 所示的光学装置测量了角分辨光致发光和反射光谱。样品置于带有真空泵和光学窗口的腔室中。真空泵将空气抽至约 10^{-5} bar 的压力，以避免氧气导致钙钛矿样品降解。所有测量均在室温下进行。（参见正文中的“光学实验”部分）

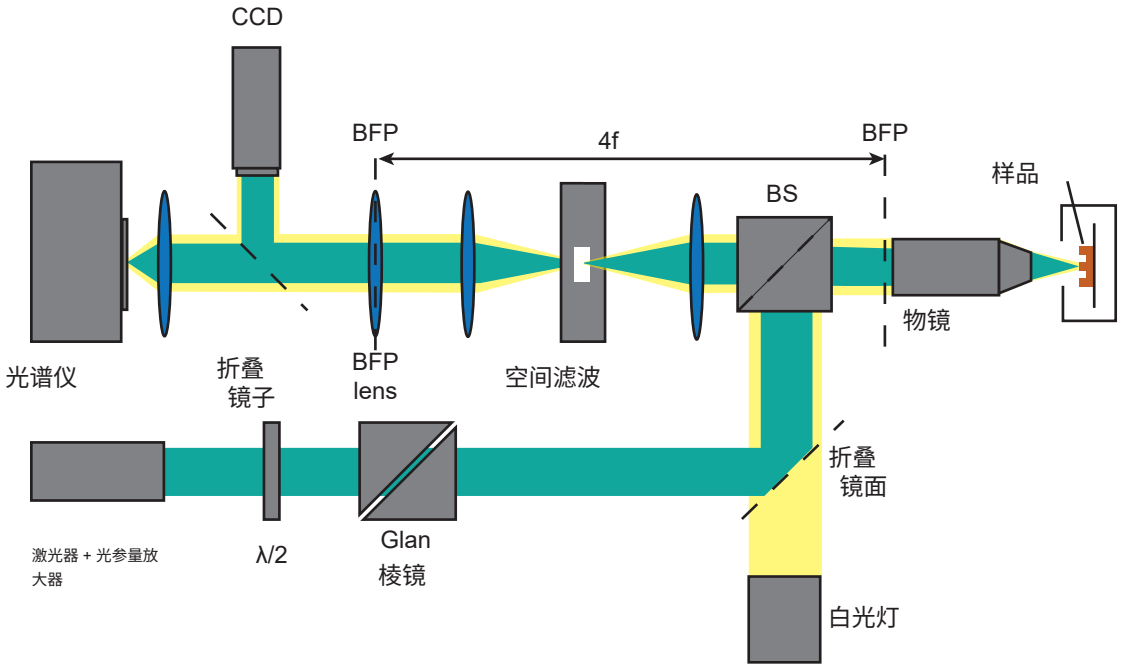


图 S7. 角分辨反射率和光致发光光谱测量实验装置示意图。

S5. 实验数据的光谱处理

为了提高角分辨反射光谱的对比度，我们进行了图 S8 所示的数据处理。第一步是对每个波数 k_x/k_0 处的反射光谱进行归一化，所用归一化值为该波数 k_x/k_0 对应能量范围内光谱的平均值（图 S8b）。第二步是在每个波数 k_x/k_0 处拟合一条线性函数，作为光谱的背景。随后，将每个波数 k_x/k_0 处的光谱归一化至对应的线性函数，得到最终数据（图 S8c）。

S6. 极化激元色散的拟合

为从角分辨光致发光光谱中提取极化激元模式，我们首先从每个波数 k_x/k_0 处测得的光谱中减去未耦合激子共振信号，并使用洛伦兹峰函数拟合数据。结合所有波数 k_x/k_0处峰的位置，我们便可得到极化激元色散。可以利用拟合的束缚振子[28], 模型估算腔光子与激子共振之间的耦合强度；该模型考虑了非束缚激子 $E_x = E_x - i\gamma_x$ 的光谱位置和线宽，以及非束缚腔~的光子模式参数$E_c(k) = E_c(k) - i\gamma_c$。极化激元态定义如下：

$$E_{LP} = \frac{\widetilde{E}_x + \widetilde{E}_c(k)}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\left(\widetilde{E}_x - \widetilde{E}_c(k)\right)^2 + 4g^2} \tag{S5}$$

其中g –为光-物质耦合强度。要将此模型用于参数拟合，必须估算未耦合激发共振和光子的参数。激子能级E_x 是根据非结构化样品的反射光谱确定的。对于具有不同周期或调制的结构，未耦合光子参数$E_c(k_x) = k \times k_x + b$采用不同方法确定。对于周期变化型光子晶体薄片，非束缚光子k 的斜率系数由模态傅里叶方法计算得到的极化激元色散确定[29]（见图 S9a）。斜率系数通过以下方式估算：

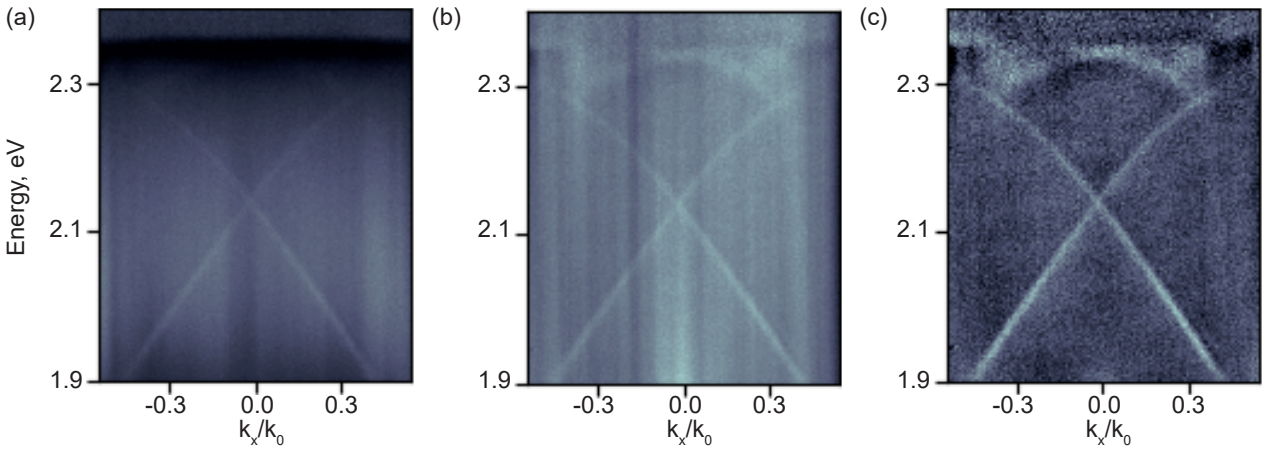


图 S8. (a) 未经光谱处理的基于 PCS 的薄膜 $(PEA)_2PbI_4$ 的角分辨反射光谱。(b) 以各角度下的波长平均值归一化的角分辨反射光谱。(c) 使用 (b) 中的平均值，并将归一化数据归一化至去趋势处理所得直线后的角分辨反射光谱。

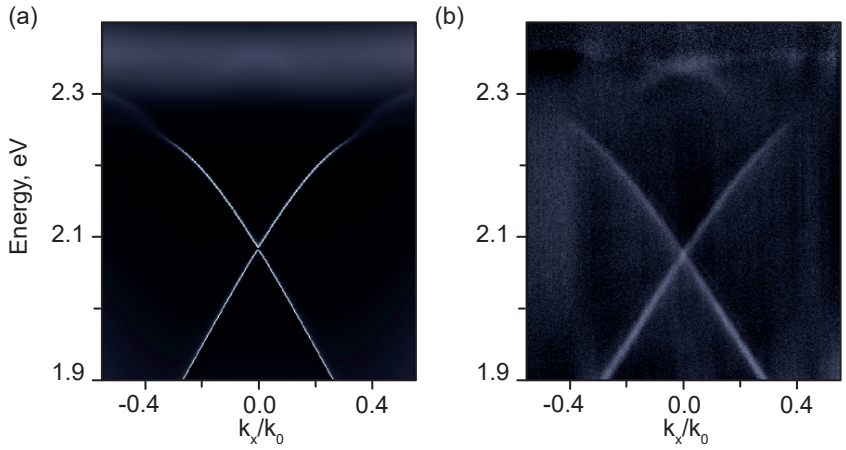


图 S9. (a) 通过傅里叶模态法计算的结构化 $(PEA)_2PbI_4$ 样品的角分辨反射光谱。(b) 实验测得的结构化 $(PEA)_2PbI_4$ 的角分辨反射光谱。

将极化激元色散外推至较大的k_x。自由参数b 通过最小二乘法拟合实验极化激元色散数据估算。对于调制发生变化的光子晶体结构，非束缚光子的参数k,b 由模态傅里叶方法估算。随后，将这些参数作为两个耦合振子模型中的拟合参数。之后，对所有结构的参数取平均并固定。

S7. 使用法诺轮廓拟合极化激元模式

A. 光学腔中的法诺共振

利用与 2 个端口相关联的单模光学谐振腔理论模型，可以得到强度反射系数：[34]

$$R = \frac{r^2(\omega-\omega_0)^2 + t^2(1/\tau)^2 \pm 2rt(\omega-\omega_0)(1/\tau)}{(\omega-\omega_0)^2 + (1/\tau)^2} \tag{S6}$$

其中， ω_0 和 τ 分别是共振的中心频率和寿命。r 和t 是散射矩阵的实参数，其中$r^2 + t^2 = 1$。符号 $\pm$ 表示共振模式相对于镜面的宇称。在除 r 或 t 为零的系统之外，反射率系数的光谱轮廓均呈现法诺线型。

我们将公式（S6）化简为用于拟合实验数据的形式。系统的总损耗为$\gamma_{total}=1/\tau$。利用公式（S6），我们得到：

$$R=\frac{r^2\left(\frac{\omega-\omega_0}{\gamma_{total}}\pm\frac{\sqrt{1-r^2}}{r}\right)^2}{\left(\frac{\omega-\omega_0}{\gamma_{total}}\right)^2+1} \tag{S7}$$

让我们改变参数 $r^2=A$、$\frac{\omega-\omega_0}{\gamma_{总}}=\varepsilon$、$\pm\frac{\sqrt{1-r^2}}{r}=q$ 以及 $B=Aq^2$。由此，我们得到了用于拟合反射光学模式的公式（S7）。

B. 拟合含损耗的Fano函数

使用带有振幅系数的Fano函数拟合反射中的激子-极化激元模式参数，如图S10[33]所示：

$$f_F(\varepsilon)=B\frac{(\frac{\varepsilon}{q}+1)^2}{\varepsilon^2+1} \tag{S8}$$

其中，B为振幅系数，q为唯象形状参数，$\varepsilon=(E-E_c)/\gamma_{tot}$。$E_c$ 为共振能量，γ_{tot} 为自电离态的宽度。在极限 $|q|\to\infty$ 下，线型由通过具有洛伦兹线型的离散态的跃迁决定，因为向连续态的跃迁非常弱[32]。总损耗可表示为辐射损耗和非辐射损耗之和 $\gamma_{tot}=\gamma_{rad}+\gamma_{nrad}$，因此洛伦兹线型可表示为[44]：

$$f_L=\frac{\gamma_{rad}^2}{(E-E_c)^2+(\gamma_{rad}+\gamma_{nrad})^2} \tag{S9}$$

参数B、q、E_c，γ_{tot} 是在$\boldsymbol{k}_x/\boldsymbol{k}_0=0.14$处对实验反射光谱进行Fano函数拟合时估算得到的。我们利用法诺共振趋近洛伦兹线型的极限来表示辐射损耗与总损耗之比。

$$f_F\underset{|q|\gg\varepsilon}{=}f_L \tag{S10}$$

$$f_F\underset{|q|\gg\varepsilon}{=}\frac{B}{\varepsilon^2+1}=B\frac{(\gamma_{rad}+\gamma_{nrad})^2}{(E-E_c)^2+(\gamma_{rad}+\gamma_{nrad})^2}=f_L \tag{S11}$$

因此，可以将拟合参数与辐射损耗和总损耗之比联系起来：

$$\frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad}+\gamma_{nrad}}=\sqrt{B} \tag{S12}$$

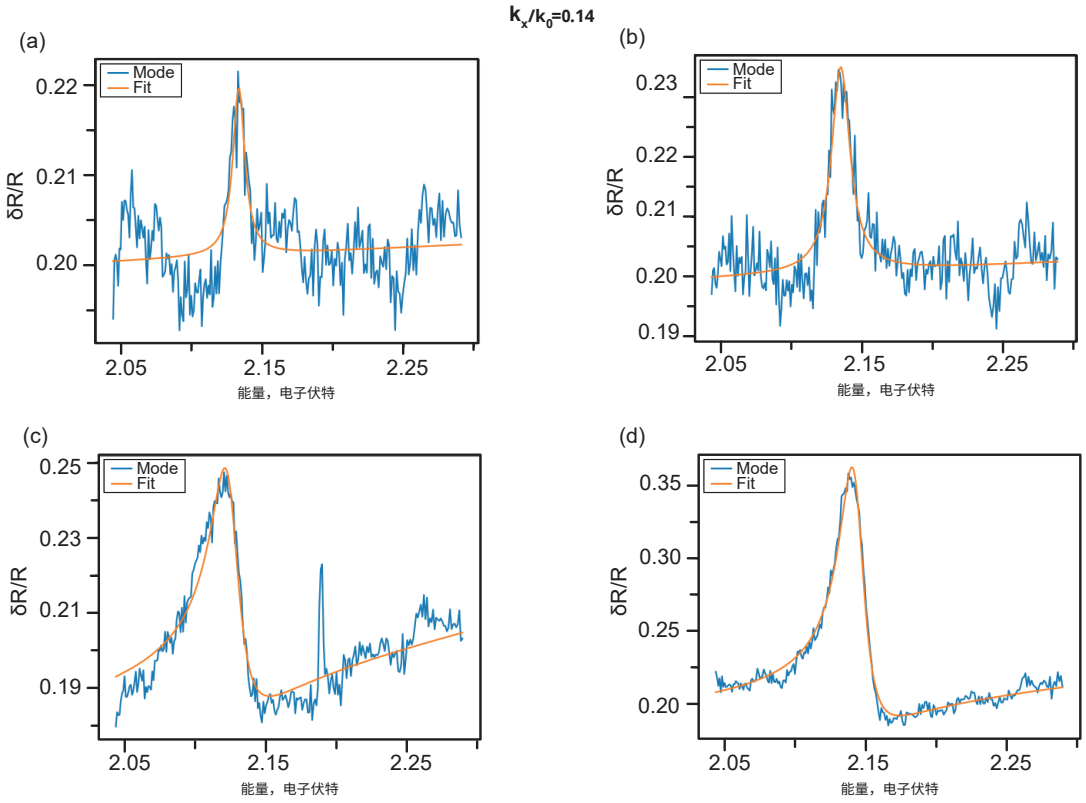


图 S10. (a)-(d) 分别为周期为 24、40、49 纳米的光子晶体结构在固定角度$k_x/k_0 = 0.14$ 下，具有调制$h_m = 16$,的角分辨反射光谱的Fano函数拟合

S8. $(PEA)_2PbI_4$ 和 $MAPbBr_3$的机械扫描探针光刻

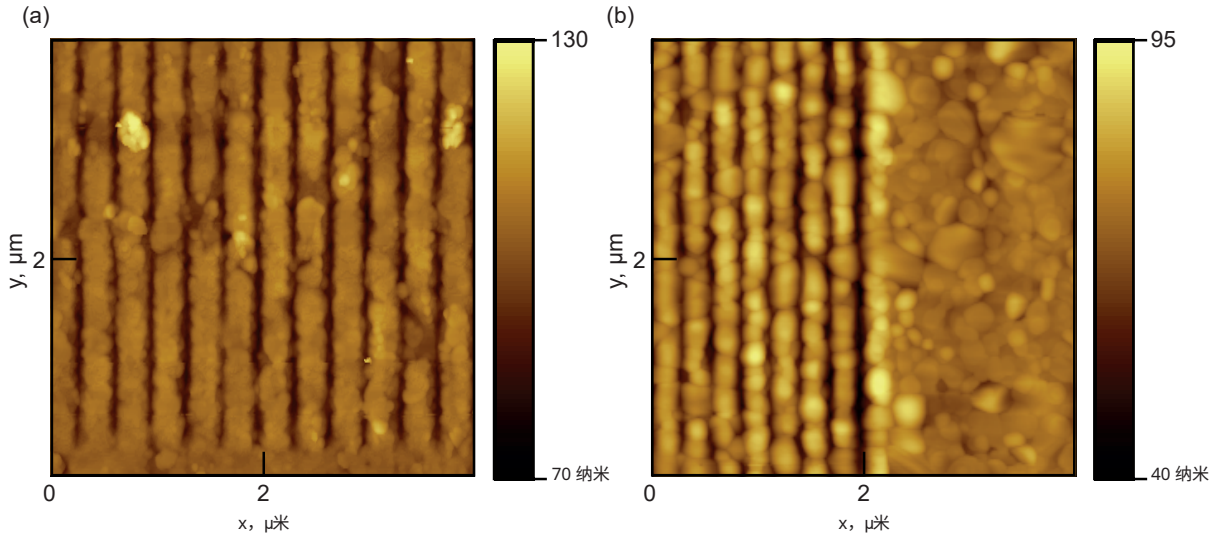


图 S11. (a) 制备的 $(PEA)_2PbI_4$ 光子晶体结构的原子力显微镜图像，其周期为 340 纳米，调制为 49 纳米。(b) 基于卤化物钙钛矿 $MAPbBr_3$ 制备的光子晶体结构的原子力显微镜图像，其周期为 280 纳米，调制为 45 纳米。

机械扫描探针光刻同样是对其他钙钛矿（包括三维钙钛矿）进行结构化处理的优秀方法。例如，对$MAPbBr_3$钙钛矿薄膜进行了结构化处理（见图S11b）。

S9. 提取量的误差

表S1. 误差表　　估算的拉比分裂值、交点能量以及辐射损耗与总损耗之比及其误差　　s.

	周期				调制			
	320 纳米	340 纳米	360 纳米	380 纳米	16 纳米	24 纳米	40 纳米	49 纳米
Ω_{Rabi}, 毫电子伏	240	238	243	241	252	248	240	235
均方根误差, meV	6	5	7	10	5	6	10	5
$E_{交叉}$ eV	2.14	2.10	2.01	1.97				
均方根误差, eV	3×10^{-6}	1×10^{-6}	0×10^{-7}	2×10^{-6}				
$\gamma_{rad}/\gamma_{total}$					0.14	0.19	0.24	0.40
均方根误差					1.7×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}