

淺談鈣鈦礦材料雷射發光特性之操控

Controlling Lasing Action of Organometal Halide Perovskites

高宗聖、陳方中、盧廷昌

Tsung-Sheng Kao, Fang-Chung Chen, Tien-Chang Lu

溶液製程鈣鈦礦材料近年來被應用於太陽能電池上展現出極為優異的光電轉換效率，而且研究進展非常迅速，其優異的特性來自於其特殊的晶體構造與載子對光子的強力作用。此外，在近期的研究中也發現溶液製程鈣鈦礦材料可應用於發光元件。由於此材料可以溶液製程的方式製作，其成本低廉，又可應用於各種基板上，極有潛力可以發展出新一代的光電元件。

Solution-processed organic-inorganic perovskites are fascinating for their remarkable photo-conversion efficiency and great potentials in the cost-effective and large-scale manufacturing of flexible optoelectronics devices. In this work, we discuss the manipulation of perovskite nanocrystal sizes and the feasible tunability of the lasing performance. Also, a promising post-processing method to promote the lasing performance of organometal halide perovskites is proposed and demonstrated. With the adding Ag and PMMA thin films, the threshold excitation power for lasing action in perovskites can be greatly reduced due to the strong exciton-plasmon coupling between the Ag and perovskite films. The advantages exhibited by the hybrid perovskite configuration would be very promising in making practical light-emitting and lasing devices.

一、前言

自 2009 年，日本東京大學 Akihiro Kojima 教授研究團隊首先利用有機－無機金屬鹵化物鈣鈦礦 (organic-inorganic metal-halide perovskite) 薄膜應用於可撓式太陽能電池元件後，對於該材料的相關研究就如同雨後春筍般地急劇興起⁽¹⁻⁵⁾。其在光伏材料中的研究發展里程碑可如圖 1 所示，目前利用該材料製作的太陽能電池，其光能轉換效率已有超過 20% 的顯著成果⁽⁶⁾。同時，此項材料不但具有微米級的電子－電洞傳輸距離，在近期的研究中也

發現鈣鈦礦薄膜具有超過 70% 的量子轉換效率及低閾值的光致發光特性。在金屬鹵化物鈣鈦礦結構中，以不同鹵化物 (halides) 比例混製而成的鈣鈦礦薄膜，可在特定的波段發光，其主要發光波長範圍包括了可見光及近紅外光波段，這樣的特性使得鈣鈦礦薄膜材料也可以被應用在高效節能的發光二極體 (light-emitting diodes, LED) 及積體芯片中的光源。在材料特性研究方面，近期相關的大量研究文獻主要集中致力於探討鈣鈦礦薄膜中激子 (exciton) 性質、耦合生命週期、光學吸收強度、載子遷移等等，希望可結合已建立起的理論模型，揭示材料中

電子-聲子相互作用過程，對鈣鈦礦薄膜的特定材料性質及其光電反應過程做一完整且深入的剖析。

然而，鈣鈦礦薄膜的組成結構相當複雜。在我們過去的研究成果中可以發現在不同環境溫度下，鈣鈦礦薄膜中晶(相)態轉變與其相對應的雷射發光特性之間的關係及其晶體形成的物理機制亦會有所不同⁽⁷⁾。以金屬鉛碘化物的鈣鈦礦薄膜在不同環境溫度變化下所量測而得的光致發光頻譜結果為例，光致發光頻譜在特徵環境溫度 T_c 為 120 K 時具有最大的峰值強度，中心雷射發光波長約為 784 nm。當環境溫度高於或低於該特徵溫度時，相對應的光致發光頻譜皆有中心波長藍移的現象，從而在 120 K 到 160 K 之間得到一明顯變化的相轉變能帶範圍。在隨著溫度增加的過程中，鈣鈦礦薄膜中的晶格結構由斜方晶相 (orthorhombic phase) 轉變為四方晶格 (tetragonal phase) 結構。而當將環境溫度降低至 4 K 時，光致發光頻譜上會出現另一個激子峰值，其波長位置處於 740 nm。此時在 784 nm 的激子峰值則會完全消失。

二、鈣鈦礦薄膜的結構形態及光學特性表徵

圖 2(a) 和 2(b) 分別為金屬鹵化物鈣鈦礦薄膜的掃描式電子顯微鏡圖 (scanning electron microscope, SEM) 及穿透式電子顯微鏡圖 (transmission electron microscope, TEM)。如圖所示，製備而成的樣品會形成大量尺寸大小不一且隨機分佈的鈣鈦礦晶體。圖 2(c) 則為該鈣鈦礦薄膜在環境溫度為 120 K 時，隨不同雷射作用功率變化的發光光學強度及相對應峰值寬度。由結果可知當作用功率達閾值 $6.5 \mu W$ (約 $250 \mu J/cm^2$) 後，峰值寬度將小於 4 nm。這兩項結果特徵皆清楚地顯示了典型的雷射發光特性。由於，在鈣鈦礦薄膜中沒有特別設計的雷射共振腔體，所以得到的光學回饋機制應是由多晶的晶格界面和/或相態變化所造成的隨機散射來形成，這些晶格界面與相態變化面可能是由不同的結晶尺寸與共同存在的相態隨機分佈在鈣鈦礦薄膜中⁽⁸⁾。

在過去的研究中，可發現鈣鈦礦薄膜的光學特

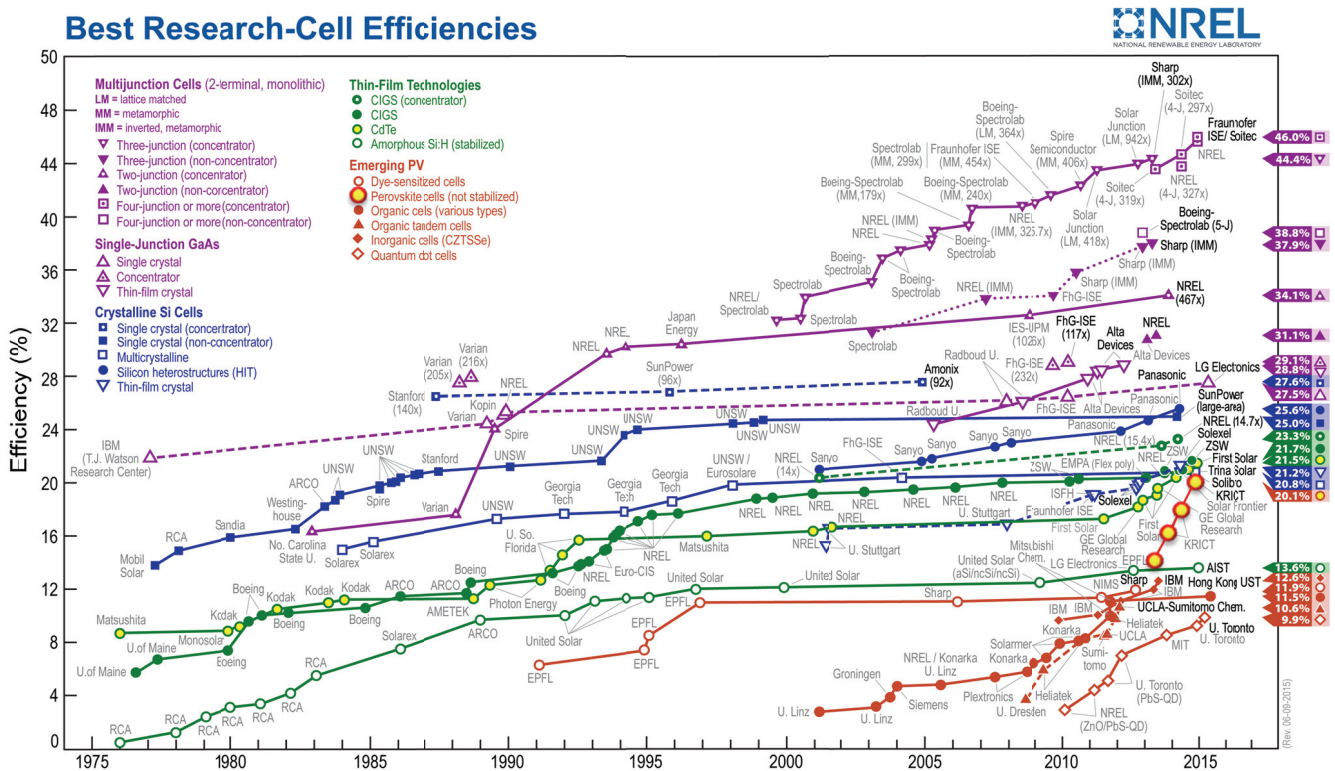


圖 1. 最佳太陽能電池效率發展里程碑。資料來源：National Renewable Energy Laboratory (NREL, <http://www.nrel.gov>, 2016 年)⁽⁶⁾。

性會因製備過程或後製作結構的不同而改變，例如，低溫溶液成長、化學氣相沉積或兩階段氣相合成法製備而成的鈣鈦礦薄膜⁽⁹⁻¹²⁾，即會形成不同的奈米微結構如奈米線或奈米片 (nanoplate) 等等高晶體化結構。後處理方式則包括如將鈣鈦礦材料置入介電質與金薄膜之間或是採用原子分層沉積法 (atomic layered deposition, ALD) 在球狀二氧化矽諧振器鍍上鈣鈦礦層薄膜等等。這些製作方法雖可以使鈣鈦礦材料存在於一良好的光學共振腔結構中，但其雷射閾值可從幾百 nJ/cm^2 至幾百 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 不等⁽¹³⁻¹⁶⁾。

其原因主要是由於鈣鈦礦材料中的電子-光子交互作用過程相當複雜。它們不僅會受到不同製作方法獲得之材料性質而影響，也會因鈣鈦礦薄膜結構不規則的組成及其周圍的材料形成錯綜複雜的相互作用，進而得到不同的材料特性及光學表徵性質。金屬鹵化物鈣鈦礦結構基本上由有機的陽離子 (CH_3NH_3^+) 與無機的陰離子 (PbX_3^- , X 為氯、溴或碘原子) 所組成。其中，就鹵化物晶體結構而言，較重的無機陰離子為主要影響光電特性的關鍵因子^(17,18)，微調其在材料中的比例，可進而影響材料在光學性質上的表現，如光學吸收效率和發光波長等等。因此，我們利用在兩階段溶液製備鈣鈦礦薄膜材料的過程中，改變碘化鉛 (PbI_2) 的重量百分濃度製作出具有不同光學特性的鈣鈦礦薄膜，並演示鈣

鈦礦奈米晶體的激發子特性及具操縱性的雷射性能。

在製作鈣鈦礦薄膜過程中，我們調控碘化鉛溶液的重量百分比濃度在 10 wt% 至 40 wt% 的區間範圍內，用以製備具不同的光學特性的鈣鈦礦薄膜⁽¹⁹⁾。較低碘化鉛重量百分濃度所製備的樣品中含有許多空氣孔洞，具有不均勻的粗糙表面以及隨機分佈的晶界。這可能是由於沒有足夠的碘化鉛參與反應所致，當滲入 10 wt% 碘化鉛時，空氣空隙佔有面積約為總面積的 58%。這些空氣孔洞會隨碘化鉛溶液濃度的增加而逐漸減少，而形成緻密的薄膜，當滲入 40 wt% 的碘化鉛時，空氣空隙佔有面積即降為約總面積的 2%。為了解以不同碘化鉛溶液濃度製備的鈣鈦礦薄膜材料結構，我們進行了 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD) 分析。圖 3(a) 即為所量測的 X 光繞射結果與比較。在 XRD 繞射光譜中，可以清楚地觀察到當製備鈣鈦礦薄膜的碘化鉛溶液濃度超過 30 wt% 以上時，鈣鈦礦薄膜的 X 光繞射光譜主要的繞射峰值出現在 (001), (220) 和 (310) 這三個晶面，其散射角度 2θ 則約為 14.07° 、 28.42° 和 31.92° 。這三個主要峰值的出現表示具有由濃度較高碘化鉛溶液製備而得的之鈣鈦礦薄膜主要由四方晶相的鈣鈦礦材料所組成，參與反應的過程中，殘留的碘化鉛晶體則顯示在 (001) 晶面。這些結構特徵分析中，我們發現鈣鈦礦薄膜的構成可

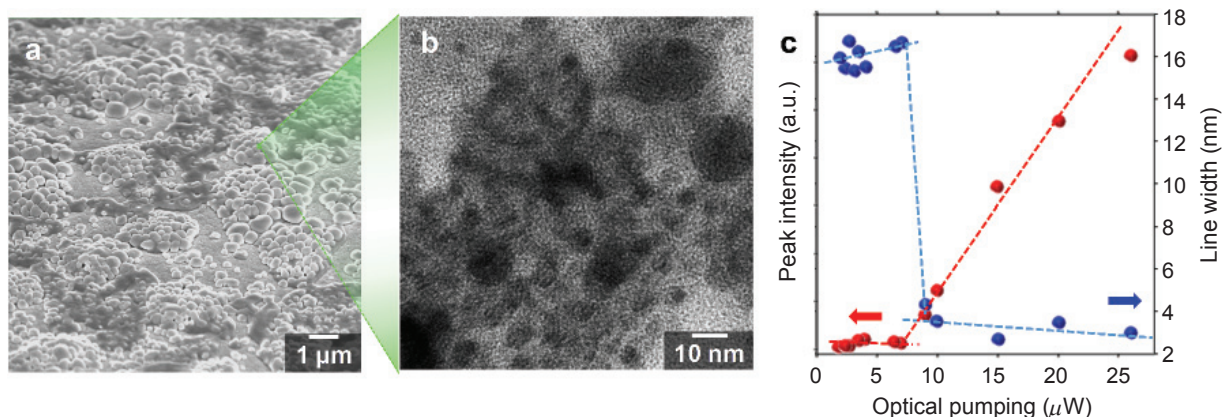


圖 2. 金屬鉛鹵化物鈣鈦礦 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 薄膜的結構形態及光學特性表徵。(a) 為表面形貌的 SEM 電子顯微鏡圖。鈣鈦礦晶體聚集成島狀結構，形成多晶晶粒邊界和隨機分佈在樣品表面上的空穴。(b) 為鈣鈦礦晶體結構的 TEM 橫截面電子顯微鏡圖。(c) 表示在不同入射雷射光功率下的發光特性表徵結果。雷射發光閾值約為 $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。

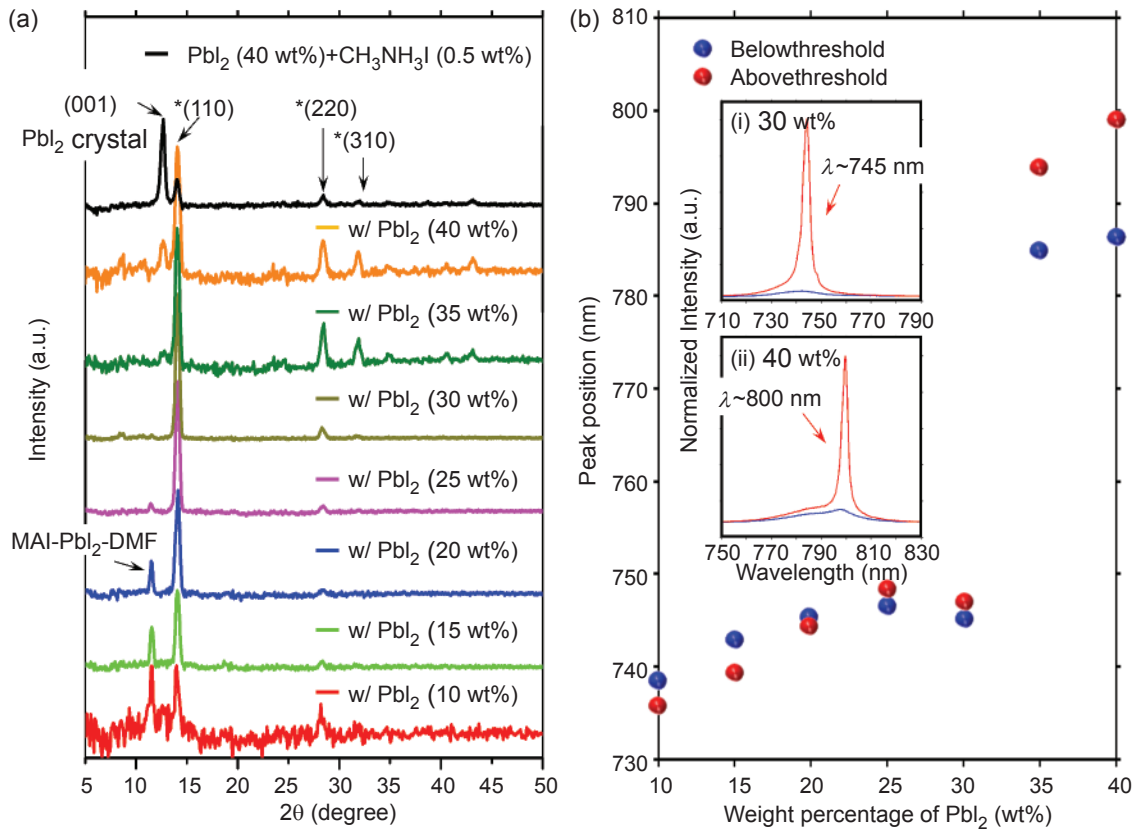


圖 3. (a) 不同碘化鉛重量百分濃度之鈣鈦礦薄膜的 X-光繞射譜。圖中顯示，含 30 wt% 碘化鉛之鈣鈦礦薄膜其結構純度最高。(b) 不同碘化鉛重量百分濃度製成之鈣鈦礦薄膜的光致發光頻譜峰值。當碘化鉛重量百分濃度超過 30 wt%，鈣鈦礦薄膜材料的組成有所變化。從子圖 (i) 與 (ii) 可看出以 30 wt% 與 40 wt% 碘化鉛製成之鈣鈦礦薄膜的發光特性有所差異，雷射發光波長從 745 nm 跳至 800 nm。

以通過改變反應過程中的溶液濃度而產生不同的結果，且將碘化鉛溶液控制在 30 wt% 時，可以得到最高結構純度的鈣鈦礦薄膜材料。同時，我們也發現，改變甲基碘化胺和碘化鉛溶液的比例可影響沉澱過程中之鈣鈦礦奈米晶體的生長。因而，調配濃度比例可進一步影響鈣鈦礦薄膜的光學性質和發光性能。圖 3(b) 為在環境溫度為 77 K 時，不同碘化鉛重量百分濃度之鈣鈦礦薄膜的光激發發光頻譜峰值。從結果來看，當碘化鉛重量百分濃度超過 30 wt%，鈣鈦礦薄膜的組成將有所變化。雷射發光波長從 745 nm 轉至 800 nm，而光譜線寬由 3 nm 增加成 16 nm。光致發光頻譜峰值位置的差異可能是由於鈣鈦礦晶相不同所致，因此顯示鈣鈦礦材料性質和相對應的光學性質可透過不同的碘化鉛溶液濃

度改變，製備具不同材料特性的鈣鈦礦薄膜，進而達成雷射發光特性的操控。

我們也以 30 wt% 與 40 wt% 碘化鉛製備的鈣鈦礦薄膜切片進行穿透式電子顯微鏡影像量測，發現鈣鈦礦晶體成長方向為 (110) 晶面，由影像的結果也可估計在以碘化鉛溶液濃度 30 wt% 製成的奈米晶體大小為 6–10 nm，以 40 wt% 碘化鉛溶液濃度製成的鈣鈦礦薄膜之奈米晶體的大小則約為 21–25 nm，由此可估計算出鈣鈦礦薄膜的填充密度分別為 $2.26 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 與 $6.45 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 。由於奈米結構的幾何形狀將顯著影響光學特性，這些結構配置可能為我們提供詳細的信息，以進一步了解鈣鈦礦薄膜的激子特性。

由於在製作鈣鈦礦薄膜樣品時並沒有給予特定

雷射共振腔，探討金屬鹵化物鈣鈦礦的雷射性能將會非常有趣。圖 4(a) 為環境溫度為 77 K 時，以 30 wt% 碘化鉛濃度製成之鈣鈦礦薄膜在不同雷射激發功率下的光致發光頻譜，其雷射中心波長為 745 nm，閾值條件為 $230 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。其中的子圖為 L-L (light-in and light-out) 曲線，藍色實點為實驗數據，虛線則為以速率方程式(rate equation)擬合的曲線。其結果顯示隨著激發功率的提高，鈣鈦礦薄膜的發光強度變快速增加，當激發功率達到雷射閾值條件 $230 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 時，光致發光頻譜的峰值線寬急劇下降。另外，從子圖可看出，當激發功率超過閾值條件後，發光強度與激發功率以對數座標作圖呈現 S 型曲線。即可說明鈣鈦礦薄膜在無共振腔的條件下可產生雷射行為。

經由一系列的光致發光頻譜測量，探討受激態動力學和隨機雷射 (random laser) 行為，其結果顯示在這個鉛鹵化物鈣鈦礦材料中具有高激子束縛能和快速輻射複合特性。我們歸因此高效率的受激輻射主要源於微米尺度中不規則的表面形態及內部共同存在不同晶相之晶界所產生的多重隨機散射所致。相較於傳統雷射所產生的同調光源，鈣鈦礦薄膜可微為隨機分佈之共振腔體，產生隨機雷射的機制，因此鈣鈦礦薄膜雷射應用於可攜式元件和全像雷射投影 (speckle-free image) 等等。

三、後製備方式增益鈣鈦礦薄膜的雷射出光特性

此外，周圍環境中水氣所造成的嚴重水解現象及產生材料的劣化，使得有機-無機金屬鹵化物鈣鈦礦材料在實際應用中，面臨一個關鍵且極具挑戰的問題。因此，除了探討鈣鈦礦薄膜的結構性質與相對應的雷射發光特性外，我們也利用聚酸甲酯 (polymethylmethacrylate, PMMA) 覆蓋預先製備好的鈣鈦礦薄膜上，以防止樣品因水解而損害鈣鈦礦材料。並在此樣品上蒸鍍上一層銀薄膜，利用表面電漿效應使其鈣鈦礦薄膜的雷射閾值顯著下降，該結構的示意圖如圖 5(a) 所示⁽²⁰⁾。當鈣鈦礦薄膜製備完成後，直接將聚酸甲酯薄膜及銀膜分別利用旋轉塗佈與電子束蒸鍍的方式製作到鈣鈦礦薄膜上。鈣鈦礦薄膜的平均厚度約為 250 nm。聚酸甲酯薄膜厚度約為 20 nm，可以用作為保護層，以防止在周圍環境中的水氣與鈣鈦礦進行反應，增益材料的穩定性。而銀薄膜厚度則約為 40 nm，利用其產生的侷域表面電漿共振，與隨機分佈的鈣鈦礦奈米晶體間交互作用，進而降低雷射發光的閾值特性。

我們並透過數值模擬佐證「鈣鈦礦/聚酸甲酯/銀」複合結構的雷射性能，並針對聚酸甲酯的厚度對雷射性能的影響進行分析。圖 5(b) 和 5(c) 分

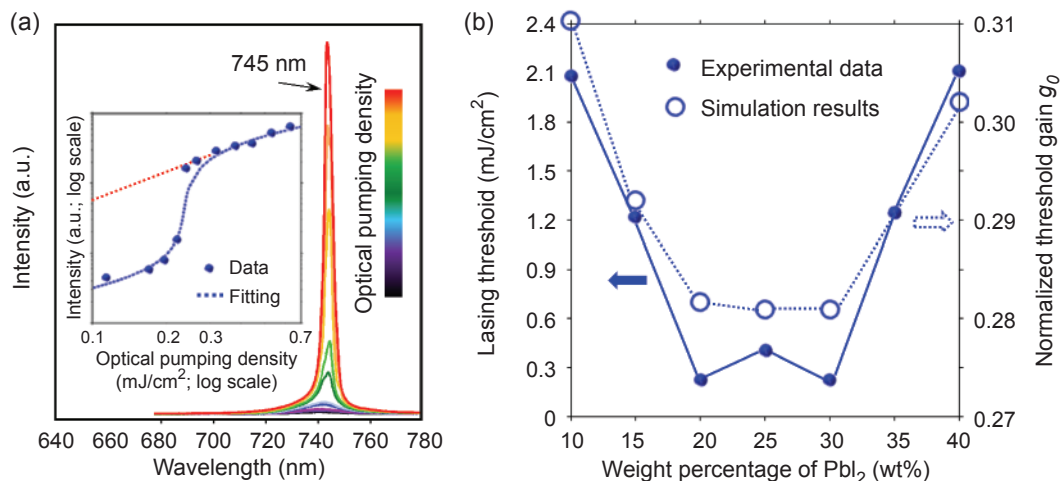


圖 4. (a) 以 30 wt% 碘化鉛濃度製成之鈣鈦礦薄膜在不同雷射激發功率下的光致發光頻譜。子圖為 L-L 曲線。(b) 不同碘化鉛重量百分濃度製成之鈣鈦礦薄膜的雷射閾值條件。

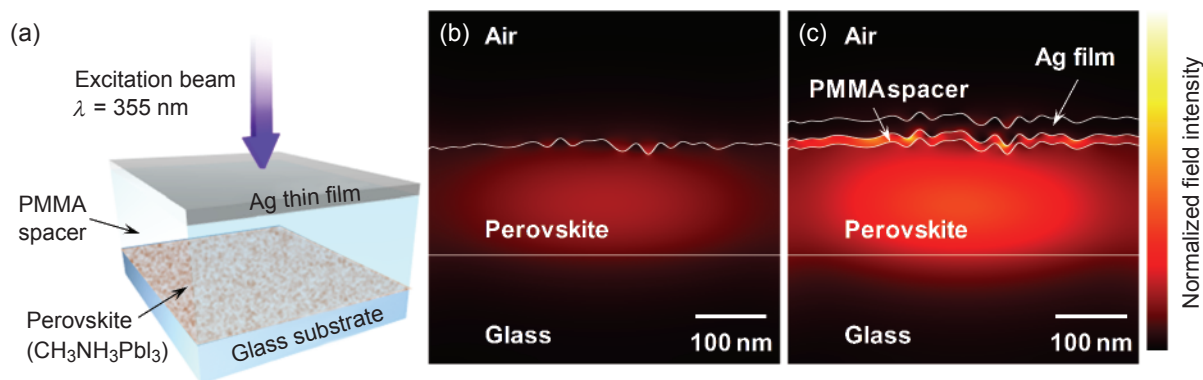


圖 5. (a) 鈣鈦礦覆蓋聚酸甲酯薄膜及銀薄膜示意圖。其中，鈣鈦礦薄膜的厚度約在 100–300 nm，作為保護層的聚酸甲酯薄膜厚度約為 20 nm，銀薄膜厚度則約為 40 nm。(b) 在玻璃基板上的鈣鈦礦薄膜和 (c) 為「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」結構中之光場強度模擬比較圖。光場強度因同時覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜而有所提昇。

別為鈣鈦礦薄膜於玻璃基板及鈣鈦礦材料覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜結構之模擬結果比較圖。我們採用有限元素商用軟體進行模擬，數值模型假設鈣鈦礦薄膜厚度為 250 nm，聚酸甲酯膜層厚度為 20 nm，而銀薄膜的厚度則為 40 nm。由鈣鈦礦薄膜的電子顯微鏡影像圖得知，鈣鈦礦薄膜的表面並非均勻平整，而是具有高低起伏的落差。因此，我們假設鈣鈦礦薄膜的表面起伏具有隨機分佈的特性，其最大高低差為 40 nm。從圖 5(b) 可清楚看出，「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」結構具有最明顯的光場強度分佈，「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」結構能將光增強後限制在鈣鈦礦中提高光與物質的交互作用。模擬計算得出「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」相較於單純鍍製於玻璃基板上的鈣鈦礦薄膜，局部增強因子提高約 19.3 倍。如此顯著的光場增強效果，主要來自銀薄膜表面隨機分佈之高低起伏，局部的尖銳表面可產生侷域化表面電漿效應所致。激發光的能量被自由電子帶走並束縛在尖銳的奈米結構附近，形成侷域表面電漿態。同時此侷域表面電漿態會誘導自由載子，使鈣鈦礦薄膜中的奈米結構抓住自由載子而形成高載子注入現象，引起自發性放射達到居量反轉而轉變成為受激放射。在侷域表面電漿效應中，自由電子在空間振動伴隨最大振幅與能量，起伏的尖銳表面附近呈現強烈振盪電場與鈣鈦礦薄膜光場進而產生交互作用與能量移轉，如圖 5(c) 中高

能量侷域的黃色區域所示。在樣的情況下，極強電場將引致在侷域的表面電漿效應，只要給予適當的作用距離，其電場強度可提高的幅度遠比入射激發光來大上幾個數量級，因此，引入表面電漿效應，改善鈣鈦礦薄膜的雷射發光特性有極大幫助。

圖 6(a) 為環境溫度為 77 K 時，鈣鈦礦材料覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜在不同激發功率下的光致發光頻譜的量測結果，其中激發功率從 2 μW 增加至 40 μW 。當激發功率超過 10 μW 時，光譜峰值強度會急速增加。光譜峰值中心波長約為 753 nm，這個特徵波長主要是因為在低溫時鈣鈦礦薄膜處於斜方晶相所致。圖 6(b) 則為在不同激發功率下，不同結構設計的鈣鈦礦材料光致發光頻譜峰值強度與線寬的比較圖。圖中紅點代表為鈣鈦礦覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜的結構，綠點為鈣鈦礦直接覆蓋銀薄膜的結構，而藍點則代表為單純鈣鈦礦薄膜製備於玻璃基板上的結構。從此圖可知，鈣鈦礦薄膜材料樣品達到雷射閾值時，光致發光頻譜的線寬大致上將從 10 nm 降至 3 nm，如圖中的粉紅線所示。另外，從圖中的曲線可看出，鈣鈦礦材料覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜的雷射閾值約為 10 μW ，相較於純鈣鈦礦薄膜（藍線）及鈣鈦礦薄膜覆蓋銀膜（綠線）來的低很多。這說明了我們提出的「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」複合結構能有更好的雷射性能，閾值條件比較其它兩種結構小 1 至 2 個數量

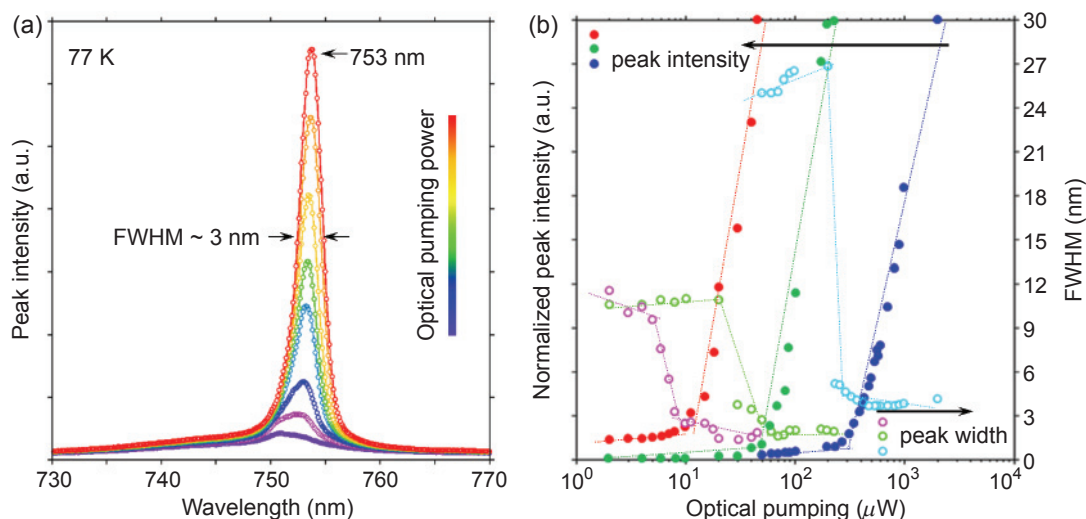


圖 6. (a) 在不同雷射激發功率下，鈣鈦礦材料覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜結構的光致發光頻譜結果，其中激發功率從 $2 \mu\text{W}$ 增加至 $40 \mu\text{W}$ ，而頻譜中心波長為 753 nm 。(b) 不同激發功率下，不同結構的鈣鈦礦薄膜光致發光頻譜峰值強度與線寬比較圖。圖中紅點為鈣鈦礦材料覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜結構、綠點為鈣鈦礦直接覆蓋銀膜及藍點為鈣鈦礦薄膜於玻璃基板之上之量測結果。

級，這可能是因為加入銀薄膜後有較佳的光場侷域所致。此外，夾在鈣鈦礦與銀膜中間的聚酸甲酯可調節激子－電漿子耦合 (exciton-plasmon coupling) 強度並防止銀膜因局部表面電漿引起的消光效應 (quenching effect)。

以後製備方式而言，目前有幾種提昇光電效率的方法已被開發，其中包含將金屬奈米粒子摻入鈣鈦礦所製成的高效率太陽能電池，其光電轉換效率的顯著提昇，主要歸因於金屬奈米粒子的表面電漿效應增加光吸收所致，金屬奈米結構 (核－殼奈米粒子等) 的表面電漿激發增益了近場電場強度，使得太陽能電池的有效吸收截面積增加，因此提昇光電轉換效率。另外，植入的金屬奈米粒子可視為具備有作為敏化劑 (sensitizer) 的功能，可改善光收集效率，誘發電子產生^(21, 22)，於是利用金屬奈米結構的表面電漿效應成為許多提高光電元件性能的方法之一。除太陽能電池的開發外，數個結合鈣鈦礦薄膜與電漿效應的應用也已經提出並有實驗佐證，如高響應鈣鈦礦石墨光感測器透過加入金奈米粒子加倍提高光響應速度^(23, 24)，鈣鈦礦雷射結合銀奈米線電漿波導，構成合鈣鈦礦／銀異質結構⁽²⁵⁾，藉由通過光子－電漿子耦合，這樣的整合元件可以

用來成功地擷取表面電漿形式的雷射模態，同時，輸出雷射模態可以有效地透過鈣鈦礦微共振腔的諧振模態進行調製。

四、結語

目前我們已成功地利用二階段溶液製程方式製作出鈣鈦礦薄膜，並以不同環境溫度產生的晶相變化或是不同的溶液濃度調配比例操控鈣鈦礦薄膜的雷射發光性質，鈣鈦礦奈米晶體的尺寸可以簡單地通過改變碘化鉛溶液的濃度進行調控，進而改變鈣鈦礦薄膜的發光波長，在對於鈣鈦礦樣品後製處理方面，也提出了「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」結構，以侷域化表面電漿效應增益鈣鈦礦薄膜的雷射閾值特性。鈣鈦礦薄膜上覆蓋聚酸甲酯薄膜與銀薄膜後，在低溫 77 K 操作時，可使鈣鈦礦薄膜的雷射閾值大幅降低 1 至 2 個數量級。且聚酸甲酯膜層的添加除可有效降低金屬消光效應外，也提供了可保護鈣鈦礦材料的功能，避免直接接觸大氣，降低鈣鈦礦材料水解現象，藉此可延長鈣鈦礦薄膜材料的生命週期。於室溫操作時，「鈣鈦礦／聚酸甲酯／銀」結構亦有增益的光致發光行為產生，相信進

一步的研究探討及在結構上的改進，將可使鈣鈦礦材料實際製成產品，廣泛地應用在日常生活中，如高功率照明、投影和成像系統。且因其溶液製程的特性因此，可預期溶液製程製作的鈣鈦礦雷射發展可撻式光源、醫療器材、光譜監控、多功能照明材料和其他的潛在應用。

參考文獻

1. Kojima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
2. M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature*, **501**, 395 (2013).
3. F. Hao, *et al.*, *Nature Photon.*, **8**, 489 (2014).
4. S. D. Stranks and H. J. Snaith, *Nature Nanotech.*, **10**, 391 (2015).
5. W. S. Yang, *et al.*, *Science*, **348**, 1234 (2015).
6. National Renewable Energy Laboratory (NREL) <http://www.nrel.gov> (2016)
7. T. S. Kao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 231108 (2014).
8. T. S. Kao, *et al.*, Optical and excitonic properties of solution-processed lead-halide perovskite nanocrystals, submitted to *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* (2016).
9. G. Xing, *et al.*, *Nature Mater.*, **13**, 476 (2014).
10. Q. Zhang, *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 5995 (2014).
11. H. Zhu, *et al.*, *Nature Mater.*, **14**, 636 (2015).
12. J. Xing, *et al.*, *Nano Lett.* **15** 4571 (2015).
13. A. Marchioro, *et al.*, *Nature Photon.*, **8**, 250 (2014).
14. S. Sun, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 399 (2014).
15. V. D'Innocenzo, *et al.*, *Nature Comm.*, **5**, 3586 (2014).
16. J. S. Manser and P. V. Kamat, *Nature Photon.*, **8**, 737 (2014).
17. S. T. A. G. Melissen, *et al.*, *Phys. Chem.*, **17**, 2199 (2015).
18. K. Tanaka, *et al.*, *Solid State Comm.*, **127**, 619 (2003).
19. T. S. Kao, *et al.*, *Nanoscale*, **8**, 18483 (2016).
20. T. S. Kao, *et al.*, *Opt. Exp.*, **24**, 20696 (2016).
21. W. Zhang, *et al.*, *Nano Lett.*, **13**, 4505 (2013).
22. E. S. Arinze, *et al.*, *ACS Photon.*, **3**, 158 (2016).
23. Z. Sun, L. Aigouy, Z. Chen, *Nanoscale*, **8**, 7377 (2016).
24. Gurudayal, *et al.*, *Nano Lett.*, **15**, 3833 (2015).
25. Y. J. Li, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2122 (2016).



高宗聖教授為英國南安普敦大學光電研究中心博士，現任交通大學光電工程學系助理教授。

Tsung-Sheng Kao received his Ph.D. from the Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, UK. He is currently an assistant professor with the Department of Photonics and the Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University.



陳方中先生為美國加州大學洛杉磯分校材料科學與工程博士，現任國立交通大學光電工程學系教授。

Dr. Fang-Chung Chen received his Ph.D. from University of California, Los Angeles, USA. He is currently a professor in the Department of Photonics, National Chiao Tung University.



盧廷昌先生為國立交通大學光電所博士，現任國立交通大學光電工程學系教授。

Tien-chang Lu received his Ph.D. from Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University. He is currently a professor in the Department of Photonics and the Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University.