

文章编号: 1000-7032(2025)10-1896-11

准二维手性卤化物钙钛矿的非线性光学性质

张 祯¹, 胡德忠¹, 任冰燕¹, 何 倩¹, 沈保法¹, 张凯旋¹, 赵伟杰^{1,2*}

(1. 东南大学 物理学院, 移动通信与安全前沿科学中心, 江苏 南京 211189;

2. 紫金山实验室, 江苏 南京 211111)

摘要: 手性卤化物钙钛矿材料兼具卤化物钙钛矿半导体的优异光电性质和手性分子的手性特性, 因此其在手性光电子学、自旋电子学和量子光学等领域具有极大的基础科研价值和器件应用潜力。目前, 针对手性二维与准二维卤化物钙钛矿材料的手性和非线性光学性质研究仍显不足。本研究采用不同化学计量比的前驱体溶液, 通过溶液旋涂法制备了二维与准二维手性钙钛矿半导体薄膜 $(R/S-3BrMBA)_2(Cs_{0.5}MA_{0.5})_{<n>-1}Pb_{<n>}I_{3<n>+1}$ ($<n>=1, 2, 3$), 并利用光学光谱揭示了其具有优异的手性光学性质。首次观测到准二维手性有机-无机杂化钙钛矿具有二次谐波产生特性, 同时发现其具有显著的激发波长依赖性, 即出现了激子能级共振现象。本文研究结果为手性卤化物钙钛矿的非线性光学及其器件应用研究提供了新思路。

关键词: 手性钙钛矿; 非线性光学; 二次谐波产生; 圆二色性

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250144

CSTR: 32170.14.CJL.20250144

Nonlinear Optical Properties of Quasi-two-dimensional Chiral Halide Perovskites

ZHANG Zhen¹, HU Dezhong¹, REN Bingyan¹, HE Qian¹, SHEN Baofa¹,ZHANG Kaixuan¹, ZHAO Weijie^{1,2*}(1. *Frontiers Science Center for Mobile Information Communication and Security, School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China;*2. *Purple Mountain Laboratories, Nanjing 211111, China*)* *Corresponding Authors, E-mail: zhaowj@seu.edu.cn*

Abstract: Chiral halide perovskites have exceptional optoelectronic properties of halide perovskites and chiral properties of chiral molecule, therefore they show great potential in chiral-optoelectronic, spintronic and quantum photonic applications. However, the chiral and nonlinear optical properties of chiral two-dimensional (2D) and quasi-2D halide perovskites are still not well-understood. In this study, we prepared precursor solutions with varying stoichiometric ratios to fabricate 2D and quasi-2D chiral perovskite thin films of $(R/S-3BrMBA)_2(Cs_{0.5}MA_{0.5})_{<n>-1}Pb_{<n>}I_{3<n>+1}$ ($<n>=1, 2, 3$) via the solution spin-coating method. Chirality was successfully transferred from chiral organic cations to perovskite sublattices. We further revealed the second harmonic generation (SHG) of quasi-2D chiral halide perovskites for the first time to the best of our knowledge. We found that the SHG efficiency has a significant dependence on excitation wavelength and shows a remarkable exciton resonance phenomenon. Our findings provide new insights in nonlinear optical properties and potential application of chiral halide perovskites.

Key words: chiral halide perovskites; nonlinear optics; second harmonic generation; circular dichroism

收稿日期: 2025-05-08; 修订日期: 2025-05-17

基金项目: 江苏省基础研究计划自然科学基金——前沿引领技术基础研究专项(BK20222007)

Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province, Major Project (BK20222007)

1 引言

有机-无机杂化卤化物钙钛矿由于具有长载流子迁移率、可调带隙和高光吸收系数等突出的光电性质,已被广泛应用于制备高性能光伏器件、发光二极管、激光器和光电探测器等光电器件^[1]。同时,有机-无机卤化物钙钛矿具有自旋-轨道耦合^[2]、Rashba带分裂^[3]、长自旋寿命^[4]、磁光效应^[5]等特性,使其在自旋光电子学和量子光学等领域具有极大的应用价值。

在有机-无机卤化物钙钛矿中,二维与准二维 Ruddlesden-Popper (RP) 钙钛矿表现出更优异的环境稳定性和激子效应等性质,可用于探索激子物理及其新型光电信息器件^[6-10]。二维与准二维 RP 型钙钛矿的化学通式为 $(A')_2(A)_{n-1}M_nX_{3n+1}$, 其具有独特的层状结构,其中 $[PbX_6]^{2-}$ 八面体层被大尺寸的间隔阳离子 A' 周期性隔开,形成天然的量子阱结构。这种量子阱结构特征导致材料表现出显著的量子限域效应和增强的激子效应,其激子束缚能可达数百毫电子伏特,远高于传统三维卤化物钙钛矿。同时,由于层间介电屏蔽作用减弱,该体系在室温下仍能保持稳定的激子态,并展现出维度依赖的激子特性^[11-13]。更为重要的是,研究表明,通过将手性有机阳离子引入准二维 RP 钙钛矿中,能够制备出手性钙钛矿,并使其具有手性光学活性以及增强的自旋光电性质^[14]。

手性钙钛矿通过将手性有机配体作为间隔阳离子引入到铅卤八面体层间,诱导八面体骨架发生显著结构畸变,从而将手性有效地传递到整个准二维钙钛矿体系中^[15]。该材料通常在室温无外场的条件下表现出明显的圆二色性(CD)和圆偏振光致发光(CPL)信号。同时,手性准二维钙钛矿具有自发的非中心对称晶体结构,即出现反转对称性破缺,因此这不仅导致其出现强旋光性^[16],还赋予其优异的非线性光学响应,例如二次谐波产生(SHG)现象^[17]。

本文采用溶液旋涂法制备了二维与准二维手性钙钛矿多晶薄膜 $(R/S-3BrMBA)_2(C_{80.5}MA_{0.5})_{<n>-1}Pb_{<n>I_{3<n>+1}}$ ($<n>=1, 2, 3$) 与 $(C_{80.5}MA_{0.5})PbI_3$ (MC-PI), 其中 $R/S-3BrMBA$ 为手性有机阳离子 $R/S-1$ (3-溴苯基)乙胺。通过精准控制前驱体溶液的化学计量比($<n>$),本文实现了不同维度材料

的成功制备: $<n>=1$ 样品为二维结构 $(R/S-3BrMBA)_2PbI_4$, 而 $<n>\geq 2$ 样品为小 n 相与大 n 相的混合体系。我们通过晶体结构表征手段揭示了手性配体成功诱导无机骨架产生显著的结构畸变,以及利用圆二色性(CD)谱证实了所制备的样品具有本征的手性光学活性。其次,我们通过 SHG 光谱测试发现:(1)样品的 SHG 信号强度与入射光功率平方呈线性关系,证实其为本征二阶非线性光学现象;(2)激子能级共振效应使二阶非线性极化率提升数十倍;(3)SHG 信号表现出明显的维度奇偶依赖性,即 $<n>=1, 3$ 样品呈现显著偏振依赖性,而 $<n>=2$ 样品则不具备偏振依赖性。本文研究结果展示了手性钙钛矿中手性配体与维度调控对其非线性光学性能的协同优化机制,为设计高性能的非线性光学器件(如手性激光器、光学开关等)提供了重要的实验和理论依据。

2 实验

2.1 材料制备

本文通过溶液旋涂法制备了二维与准二维手性钙钛矿 $(R/S-3BrMBA)_2(C_{80.5}MA_{0.5})_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 薄膜样品。

(1)制备用于前驱体溶液的铵盐 $(R/S-3BrMBA)I$: 在通风橱内,准备 2 个 100 mL 烧杯、离心管和试剂瓶,烧杯用丙酮清洗,然后在 50 °C 条件下蒸干,备用。向离心管中加入 5 mL 乙醇,并置入冰水中搅拌 5 min,再放入 1.43 mL 3Br-MBA 搅拌 2~3 min,再按照 10:1 的比例加入 1.31 mL 氢碘酸(HI)和 0.13 mL 次磷酸(H_3PO_2),再次置入冰水中,加入磁转子搅拌,直至管中的液体变为无色透明。将离心管里的液体倒入到备好的烧杯中,60 °C 加热 2 h,至粘稠。倒入 100 mL 乙醚萃取后,倒出一半上清液,用双层滤纸过滤,60 °C 下加热蒸发,再次过滤倒回烧杯;重新加入 2~3 mL 乙醇溶解搅拌,再加入 100 mL 乙醚,重结晶,倒掉一部分上清液;继续加入乙醚直到悬浊液沉积下来,再次过滤,加入乙醚二次清洗过滤,加热至 60 °C 蒸发,真空干燥并静置一晚,得到铵盐 $(R/S-3BrMBA)I$ 。

(2)进行衬底清洗:准备 10 mm×30 mm×1 mm 和 15 mm×15 mm×1 mm 的石英衬底若干,放置于适配烧杯的玻璃清洗架上,先后用丙酮、异丙醇、无水乙醇超声清洗 20 min,用氮气枪吹干表面残留液体,再置于等离子体清洗机中清洗 5 min。

(3)进行前驱体溶液制备:(I) $(R/S-3BrMBA)_2PbI_4$ 薄膜:将 PbI_2 (115.25 mg, 0.25 mmol) 和 $(R/S-3BrMBA)I$ (163.49 mg, 0.5 mmol) 溶解在二

甲亚砷中制备前驱体溶液。(II) $\langle n \rangle = 2$ (R-/S-3BrMBA)₂(Cs_{0.5}MA_{0.5})PbI₇ 薄膜: 将 PbI₂ 粉末 (230.5 mg, 0.5 mmol)、CH₃NH₃I (20 mg, 0.125 mmol)、CsI (32.48 mg, 0.125 mmol) 和 (R-/S-3BrMBA)I (163.49 mg, 0.5 mmol) 溶解在二甲亚砷中。(III) $\langle n \rangle = 3$ (R-/S-3BrMBA)₂(Cs_{0.5}MA_{0.5})₂Pb₃I₁₀ 薄膜: 将 PbI₂ 粉末 (345.75 mg, 0.75 mmol)、CH₃NH₃I (39.74 mg, 0.25 mmol)、CsI (65 mg, 0.25 mmol) 和 (R-/S-3BrMBA)I (163.49 mg, 0.5 mmol) 溶解在二甲亚砷中。(IV) (Cs_{0.5}MA_{0.5})PbI₃: 将 PbI₂ 粉末 (115.25 mg, 0.25 mmol)、CH₃NH₃I (20 mg, 0.125 mmol)、CsI (32.48 mg, 0.125 mmol) 溶解于二甲亚砷。

(4) 将制备的前驱体溶液旋涂到石英衬底上: 将 60 μ L 的前驱体溶液以 6 000 r/min 在清洗后的石英衬底上进行 60 s 的旋涂, 并在开始 20 s 后将 120 μ L 的氯苯滴在衬底上。

(5) 对薄膜样品进行退火: 将旋涂后的样品置于恒温 80 $^{\circ}$ C 加热台上静置退火 30 min, 然后关闭加热台, 缓慢恢复到室温以帮助样品结晶。

2.2 样品制备与测试所需仪器

分析天平(北京梅特勒-托利多公司, 型号 ME240E), 磁力搅拌器(北京大龙兴创实验仪器, 型号 MS-H280), 旋涂仪(伊米威尔科技公司, 型号 E24-S-PP), 精密鼓风烘箱(上海一恒科学仪器有限公司, 型号 BPG-9040A)。

XRD 衍射仪(日本理学公司, Smart Lab 3KW) 紫外可见分光光度计(日本日立公司, 型号 UV-3600 Plus)。拉曼光谱仪(HORIBA Jobin Yvon 公司, 型号 HR800), 荧光光谱仪(HORIBA Jobin Yvon 公司, 型号 HJY-FL3-211-TCSPC), 单光子计数器(德国 PICOQUANT 公司, 型号 PicoHarp 300), 圆偏振荧光光谱仪(日本分光公司, 型号 JASCO CPL-300)。

3 结果与讨论

3.1 手性钙钛矿的化学组成与晶体结构

本文选取 R/S-3BrMBA 作为手性有机配体(结构如图 1(a)所示)。已有研究表明, 相较于常用的 R/S-MBA 和 R/S-4BrMBA 等配体, R/S-3BrMBA 配体能够诱导钙钛矿晶体形成更显著的晶格

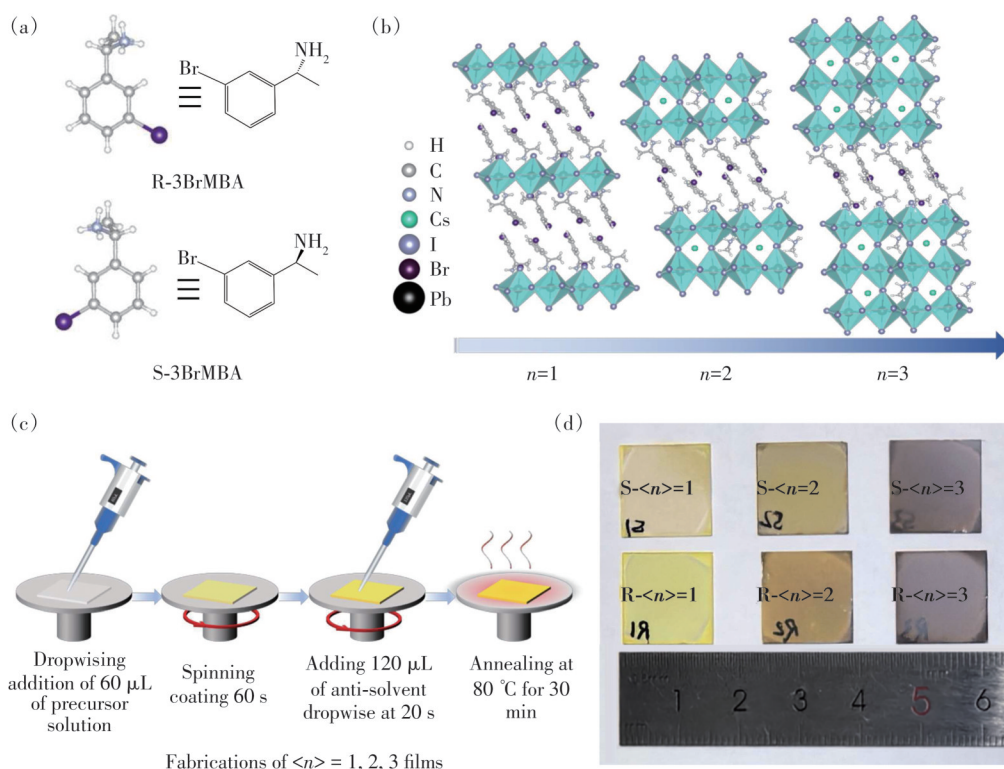


图 1 手性钙钛矿薄膜的化学结构和制备方法。(a)手性有机对映体(R/S)-3BrMBA的化学结构;(b)S/R- $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 手性钙钛矿的晶体结构示意图,(c)薄膜样品的制备方法示意图和(d)不同样品的光学图像

Fig.1 Chemical structure and synthesis of chiral perovskite films. (a)Chemical structure of chiral organic enantiomer (R/S)-3BrMBA. (b)Crystal structure, (c)synthesis method and (d)optical image of S/R- $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ chiral perovskites films

畸变和不对称性^[18]。本文制备了 $(\text{R/S-3BrMBA})_2-(\text{Cs}_{0.5}\text{MA}_{0.5})_{<n>-1}\text{Pb}_{<n>}\text{I}_{3<n>+1}$ ($<n>=1, 2, 3$), 以及参照样品 $(\text{Cs}_{0.5}\text{MA}_{0.5})\text{PbI}_3$ (MCPI) 非手性钙钛矿薄膜, 其中, $<n>=1$ 的手性钙钛矿薄膜样品对应二维相钙钛矿 $(\text{R/S-3BrMBA})_2\text{PbI}_4$, 而 $<n>=2, 3$ 的薄膜样品为准二维体系。如图 1(b) 所示, 纯相的二维和准二维手性钙钛矿材料具有典型的量子阱结构特征, 包括: (1) 无机骨架由顶点共享的 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体构成, Cs^+ 和 MA^+ 随机分布于无机八面体层间以平衡电荷; (2) 手性配体通过 NH_3^+ 与 I^- 的氢键作用形成有机间隔层。值得注意的是, 随着 n 值增大, 无机层的厚度从单层 ($n=1$) 渐增至无穷层 ($n=\infty$, 三维相), 而有机层的占比则逐渐降低。实验制备的 $<n>=1, 2, 3$ 的手性钙钛矿薄膜中各相比例随着 $<n>$ 值梯度变化, 这种维度调控机制为精准设计手性钙钛矿材料的激子特性及其光电性质提供了新自由度。

本研究通过 X 射线衍射 (XRD) 系统地表征了手性钙钛矿薄膜的晶体结构特征。如图 2(a)

和补充文件图 S1 所示, $\text{S/R-}<n>=1, 2, 3$ 薄膜与 MCPI 样品的 X 射线衍射谱均呈现尖锐的衍射峰, 这表明其具有良好的结晶性。对于 $\text{S/R-}<n>=1$ 二维手性钙钛矿薄膜而言, 其衍射峰的位置与已报道的单晶样品的数据完全吻合, 证明其具有纯二维相的晶体结构。然而, 对于 $<n>=2, 3$ 薄膜样品, 其 XRD 谱同时包含三维相 (14° 和 28.5°) 和二维相 (4.85° 和 9.75°) 的特征峰, 因此表明其为统计学意义上的准二维相。值得注意的是, $<n>=2$ 的薄膜的二维相衍射峰信号强度高于 $<n>=3$ 的样品, 而后者表现出更强的三维相信号。据此推测, 前驱体溶液的化学计量比不同, 会导致准二维混合相钙钛矿中的二维相与三维相的比例也不同。此外, 手性对映体 (R/S-3BrMBA) 薄膜呈现强度相当的衍射峰 (比如, 对于 $<n>=1, 4.85^\circ$ 和 9.75°), 这一现象可以通过布拉格衍射定律解释^[19]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

d 为晶面间距; n 为正整数, 称为反射级数; θ 为入

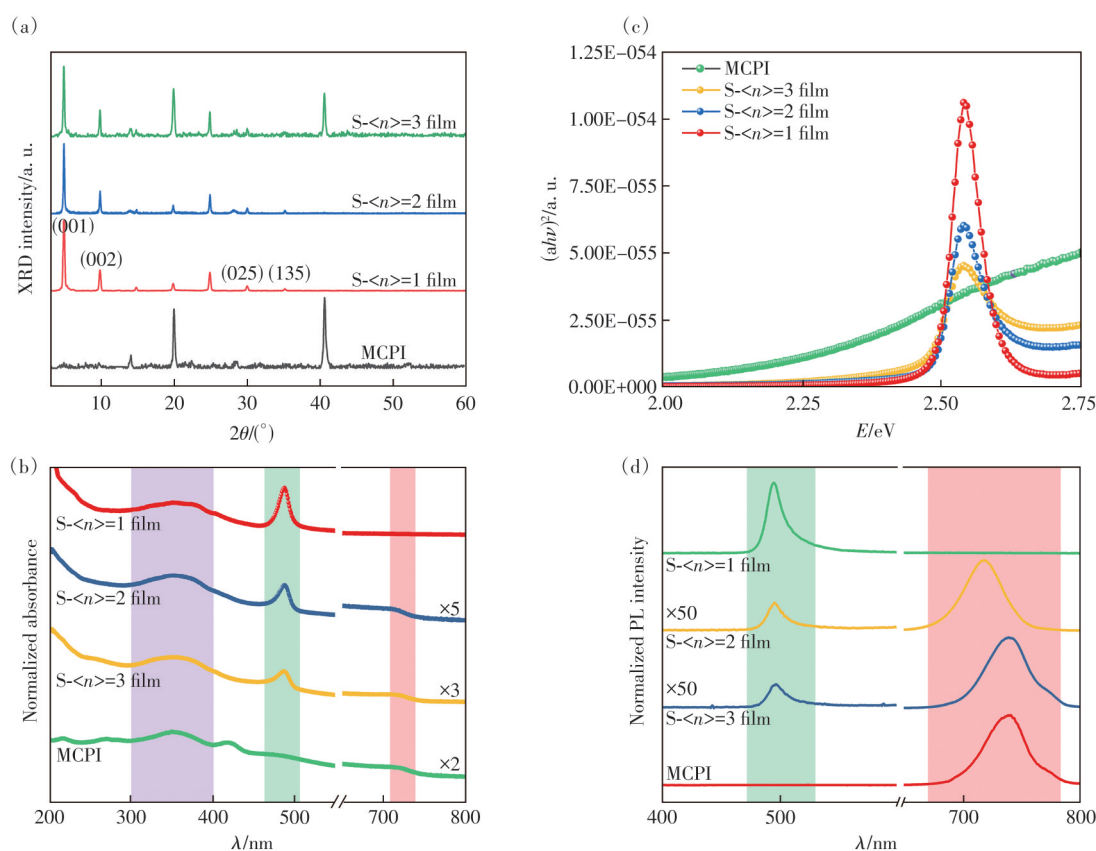


图2 手性钙钛矿薄膜的晶体结构和光学特性。(a) S- $<n>=1, 2, 3$ 和 MCPI 样品的 X 射线衍射谱; (b) S- 和 MCPI 样品的归一化吸收谱; (c) 通过 Tauc 方程计算获得 S- 和 MCPI 样品的光学带隙; (d) S- 和 MCPI 样品的归一化 PL 谱

Fig.2 Crystal structure and optical properties of chiral perovskite films. (a) X-ray diffraction patterns of S- $<n>=1, 2, 3$ and MCPI films. (b) Normalized absorption spectra. (c) Calculated optical bandgap of S- and MCPI samples by using the Tauc equation. (d) Normalized PL spectra of S- and MCPI samples

射角,即当光程差为波长 λ 的整数倍时,相干散射波就能互相加强从而产生衍射。也就是说,当右手性(R)和左手性(S)样品的衍射角相同时,相应的晶面间距和晶格参数也相同,这表明尽管阳离子配体(R/S)的手性构型相反,但由相同化学结构的配体构建的手性钙钛矿具有相同的晶体结构。这证实了手性对长程有序的晶体结构无显著影响。这些XRD表征结果与文献报道一致,即(*rac*-3BrMBA)₂PbI₄具有中心对称空间群 $P2_1/c$,而(R-/S-MBA)₂PbI₄则结晶于非中心对称空间群 $P2_1$,其(001)和(110)晶面的结构畸变是诱导手性的关键因素^[18]。

3.2 手性钙钛矿的光学性质

手性钙钛矿薄膜样品的吸收谱如图2(b)所示,其中,S- $\langle n \rangle=1$ 样品在488 nm处呈现尖锐的激子吸收峰,这与典型的二维激子特征相符;而三维相(Cs_{0.5}MA_{0.5})PbI₃在730 nm处出现明显的带边吸收。与此同时, $\langle n \rangle=2,3$ 薄膜样品的吸收光谱则表现出两种信号叠加的特征;并且随着 $\langle n \rangle$ 值增大,488 nm激子吸收峰信号强度逐渐减弱,半高宽增加,同时位于730 nm附近的吸收边红移。这一现象可以通过量子限域理论解释。一般来说,材料的维度(三维、二维、一维或零维)决定了其能级离散化的程度^[20-21]。在二维和准二维钙钛矿材料中,载流子在垂直方向上受量子阱限制,随着层数 n 的增加,量子限域效应逐渐减弱,导致激子束缚能降低和能级离散化程度减少。也就是说,当 $n=1$ (钙钛矿无机亚晶格为单层结构)时,量子限域效应最为显著,具体表现为激子吸收峰尖锐,其PL峰的峰宽窄化;随着 n 值增大,量子限域效应减弱,吸收边缘红移,PL峰变宽^[22-23]。本研究发现,当化学计量数 $\langle n \rangle$ 值增大时,薄膜中大 n 相占比提升,小 n 相占比降低,使得统计意义上的平均层数 n 增加,材料的整体量子限域效应减弱,从而引发激子峰展宽现象。值得注意的是,量子限域效应与激子态密度呈正相关性,这解释了随着 $\langle n \rangle$ 值增加激子吸收峰信号逐渐减弱的现象。此外,材料中的激子态密度能够直接调控光与物质相互作用的强度,以及有可能增强其非线性光学效应(例如SHG信号与激子峰的共振耦合效应)^[24]。基于化学计量数 $\langle n \rangle$ 与无机层平均层数 n 之间的关系以及量子限域效应,我们提出手性钙钛矿的非线性光学特性可以通过化学计量数 $\langle n \rangle$

进行精准调控。这一规律可以通过Tauc方程计算得到的光学带隙演变趋势得到验证^[25-26]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g), \quad (2)$$

其中, α 为吸光度, h 为普朗克常数, ν 为入射光子频率, B 为比例常数, E_g 代表半导体的光学带隙。样品的激子吸收峰的峰值位于2.54 eV, $\langle n \rangle=1,2,3$ 的吸收边延伸至2.475 eV。图2(c)和补充文件图S3(a)显示了用Tauc-Plot方法拟合的曲线图, $\langle n \rangle=1,2,3$ 样品的带隙分别为2.50 eV、2.49 eV和2.47 eV;即随着 $\langle n \rangle$ 值增大,样品的光学带隙逐渐减小。不同样品的光致发光光谱如图2(d)所示,其中纯二维相($n=1$)样品在495 nm处表现出尖锐的激子发光峰;而三维相钙钛矿MCPI样品的PL峰则位于730 nm,这与其窄带隙特性一致。而 $\langle n \rangle=2$ 和 $\langle n \rangle=3$ 钙钛矿薄膜样品呈现出双发射峰的特征,双发射峰分别位于($\langle n \rangle=2$:496 nm, 718 nm)与($\langle n \rangle=3$:497 nm, 740 nm),这一结果表明所制备的样品具有混合相结构,这与XRD和吸收光谱的实验结果相互印证。

手性钙钛矿样品的光致发光激发光谱(PLE,补充文件图S2(a)、(b))进一步证实了量子限域效应对其光学性质的有效调制,即二维相样品在485 nm处呈现出激发特征峰,其峰位与吸收谱的激子峰基本吻合,这表明在二维量子阱结构中,激子效应主导着其光物理性质。而三维相样品的PLE谱在650 nm处表现出较宽的激发带(半峰宽32 nm),与其较小的激子结合能相对应。 $\langle n \rangle=2$ 和 $\langle n \rangle=3$ 手性钙钛矿样品在485 nm(二维相)、650 nm(三维相)及二者之间出现多个激发特征峰,再次验证了其混合相。随着 $\langle n \rangle$ 值从1增加到3,二维相激发峰(485 nm)的相对强度逐渐减小,而三维相激发峰(650 nm)的贡献比例增加,这与XRD中无机层厚度增加导致量子限域效应减弱的趋势一致^[27-28]。

3.3 手性钙钛矿的手性光学特征

本文通过CD谱研究了手性钙钛矿薄膜样品的手性光学活性,使用波长为300~700 nm的左旋(LCP)和右旋(RCP)圆偏振光照射手性薄膜,精准测量对两种偏振光的吸收差异($\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$)。如图3和补充文件图S4所示,R/S- $\langle n \rangle=1,2,3$ 薄膜样品的CD谱信号位于300~500 nm之间,而左手性和右手性薄膜的CD光谱在相同位置出现了相同的光谱峰,且符号相反,这清晰地表明S-

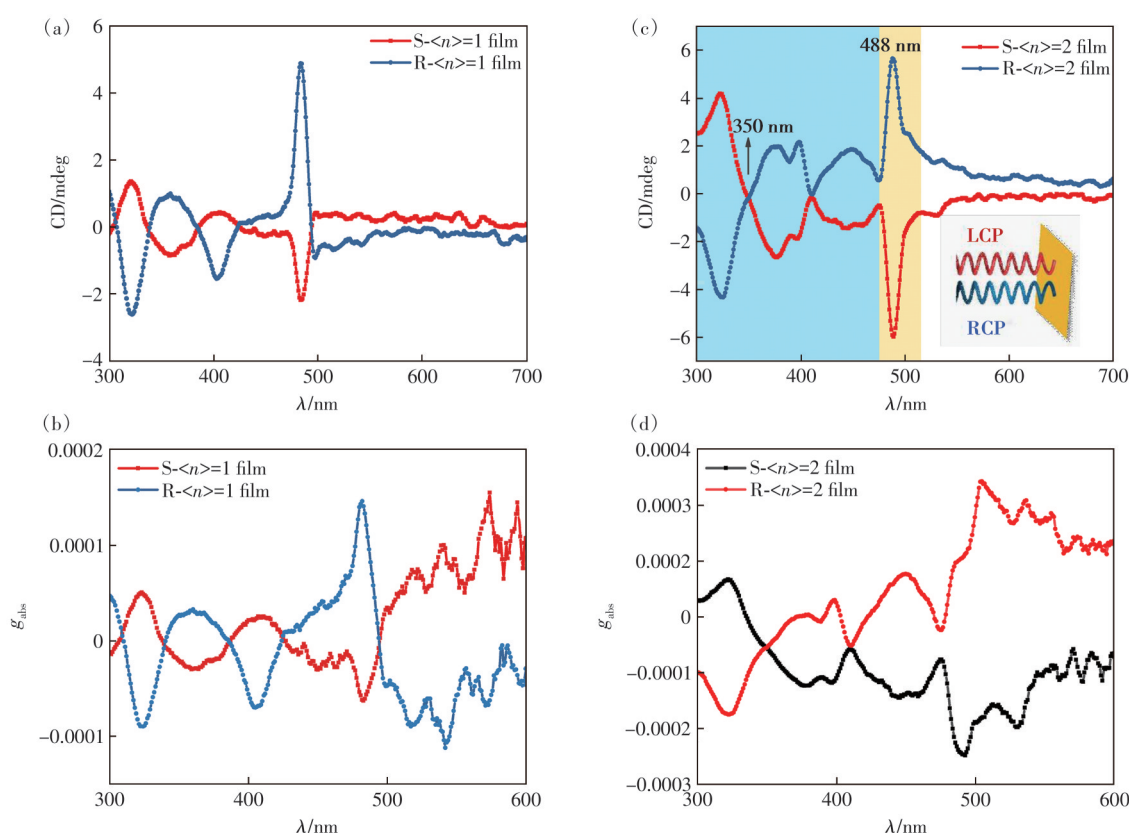


图3 手性钙钛矿薄膜的手性光学活性: S/R- $\langle n \rangle = 1, 2$ 薄膜的 CD 谱((a)、(c))和 g_{ums} 因子((b)、(d))

Fig.3 Chiral optical properties of chiral perovskites: CD spectra ((a), (c)) and g_{ums} ((b), (d)) of S/R- $\langle n \rangle = 1, 2$ films

和 R-构型的材料展现出相反的手性光学性质。当手性有机阳离子与无机钙钛矿骨架结合时,会发生手性转移并诱导整个体系产生手性光学活性。 $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 手性钙钛矿薄膜的 CD 谱的特征峰分别位于 485 nm、488.5 nm 和 493 nm,这与 CPL 吸收边红移的趋势一致(补充文件图 S5)。此外,不同样品都在 300~470 nm 范围内出现了多个符号反转的 CD 峰,例如 $\langle n \rangle = 2$ 样品在 350 nm 处出现信号翻转,这表明手性配体通过轨道耦合(例如 Pb-I 反键轨道杂化)导致电子态的能级分裂,这种现象被称为科顿效应^[29-30],其定量表征采用不对称系数 g_{abs} ^[31-32]:

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta A(\text{mdeg})}{32980 \times A}, \quad (3)$$

其中, ΔA 表示圆二色性信号,即左旋圆偏振光的吸光度 A_L 与右旋圆偏振光的吸光度 A_R 之差($\Delta A = A_L - A_R$), A 是非偏正光的总吸光度。如图 3(b) 和 3(d) 所示,随着 $\langle n \rangle$ 值增加,样品的不对称系数 g_{abs} 依次增加,分别为 1.5×10^{-4} , 3×10^{-4} 和 4×10^{-4} 。造成这一现象的原因可能是无机层厚度的增加导致手性转移效率提高或者晶格畸变随样品维度增加而逐渐减少,其具体机制尚需进一步研究。

如图 2(d) 和补充文件图 S5 所示,手性钙钛矿

薄膜样品具有圆偏振荧光(CPL)信号,其中, $\langle n \rangle = 1, 2$ 的 CPL 信号位于 490~520 nm 之间,对应于二维相激子发光,其不对称系数 g_{lum} 分别为 0.048 和 0.032,这些结果明确证实了手性配体诱导的激子自旋极化效应。然而, $\langle n \rangle = 3$ 样品的 CPL 信号微弱,在 730 nm 波长附近没有检测到大 n 相(三维相)的 CPL 响应。这可能是由于 $\langle n \rangle = 2, 3$ 样品中的“漏斗效应”^[33-34]将二维激子能量转移到了三维相,但是在激子能量转移或者传输过程中激子自旋发生翻转。上述结果表明,手性配体和维度工程的协同效应可以有效调节手性钙钛矿的圆偏振发光特性,这为设计新型手性光电器件提供了重要依据。

3.4 手性钙钛矿的非线性光学性质

在手性钙钛矿中,手性的引入诱导了其晶格结构具有非中心反演对称性,因此表现出优异的非线性光学特性^[35-36]。我们利用 800~1 000 nm 的飞秒激光激发对 R/S- $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 薄膜样品进行了 SHG 光谱分析。如图 4 和补充文件图 S6 所示,所有样品在 400~500 nm 波长范围内都观察到了明显的窄峰信号,其半高宽(FWHM)小于 2.8 nm。为验证这些窄峰的来源,我们进一步研究了入射激发光功率与窄

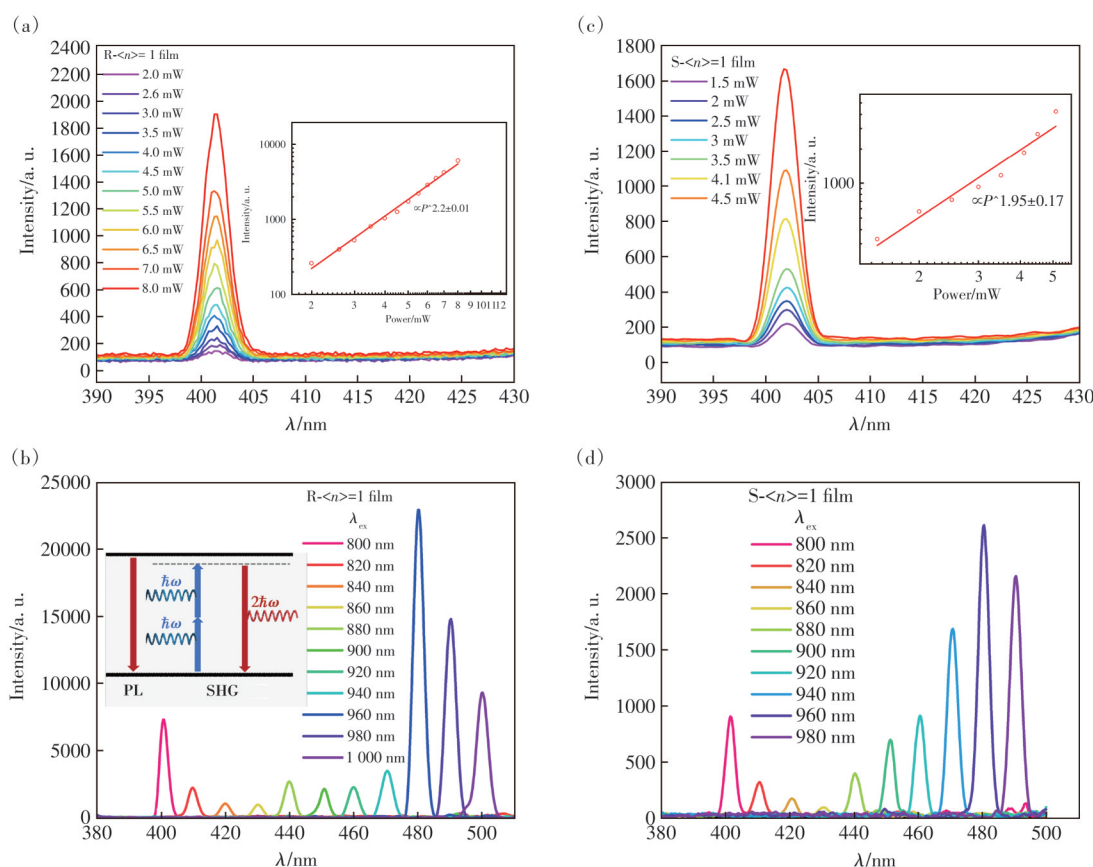


图4 手性钙钛矿样品的二次谐波产生特性:S/R- $\langle n \rangle = 1$ 薄膜SHG的激发强度依赖性((a)、(c))和激发波长依赖性((b)、(d))
Fig.4 Nonlinear optical properties of chiral perovskites: ((a), (c)) excitation intensity dependence and ((b), (d)) excitation wavelength dependence of SHG of S/R- $\langle n \rangle = 1$ films

峰信号强度的关系。基于电偶极子理论,SHG信号强度与入射光功率之间满足以下定量关系^[37]:

$$I_{\text{SHG}} = |E(2\omega)|^2 \propto |P(\omega)|^2, \quad (4)$$

其中, $E(2\omega)$ 表示基频光电场矢量。通过理论推导表明,SHG响应强度与入射光功率的平方成正比。我们对实验数据进行拟合后发现,手性钙钛矿薄膜的SHG信号强度与激光功率的指数接近理论值2。这一结果证实了观测到的窄峰信号为样品本征的二阶SHG响应。本研究发现, $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 手性钙钛矿样品都存在SHG信号;而对于非手性的MCPI材料则无法观测到SHG信号。

如图4(b)、(d)和补充文件图S7所示,在保持恒定激发功率的条件下,我们采用波长可调谐的飞秒激光系统对手性钙钛矿薄膜样品进行了波长依赖性测试。具体而言,采用波长800~1 000 nm的激光激发薄膜样品。实验结果显示, $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 的薄膜样品的SHG信号强度在488 nm附近出现显著增强。 $S-\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 与 $R-\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 手性钙钛矿薄膜的积分强度最大和最小的比值分别达到

了17.5,27.6,21.2和9.7,18.3,5.5。通过对比样品的吸收光谱显示, $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 的薄膜样品的SHG信号的共振增强现象源于材料的激子共振增强效应,SHG信号随激发波长的增强与488 nm处激子吸收峰相对应。如图4(b)插图所示,SHG信号的产生需要基态吸收两个频率为 ω 的光子,跃迁到虚态或者实态,然后发射一个频率为 2ω 的光子;当发射光子的能量接近激子能级时,因为激子态是实态,这就使其非线性极化率大幅提高,因此提升了SHG信号产生的效率^[24]。值得注意的是,在非线性光学过程中,SHG的最佳相位匹配需要满足基频光与倍频光的动量守恒条件($\Delta k = 0$)以实现最大转换效率^[38]。基于前人研究的CsPbBr₃等卤化物钙钛矿材料,其双光子发射强度随激发波长增大而降低^[39],从而导致双光子共振峰位与SHG最佳相位匹配对应的激发波长相对于单光子吸收峰呈现蓝移,这种现象在具有强量子限域效应的二维与准二维钙钛矿体系中尤为明显。对于本文研究的准二维手性钙钛矿薄膜样品,虽然980 nm激发(对应490 nm SHG)在能量上

更接近单光子吸收峰(488 nm), 但 960 nm 激发(对应 480 nm SHG)表现出更强的 SHG 信号, 可以通过以下机制解释^[38-39]: (1) 960 nm 激发下更强的双光子发射强度使 480 nm 处双光子共振增强更显著; (2) 480 nm 波长更接近优化后的相位匹配点($\Delta k \approx 0$)。这种多重因素的协同作用使得 480 nm 处的双光子共振与相位匹配条件同时达到最优, 从而显著提升了二次谐波的转换效率。此外, 随着 $\langle n \rangle$ 值的增加, 手性钙钛矿样品在 480~490 nm 波长处的 SHG 信号相对于其他峰值信号的相对强度也逐渐减弱, 这取决于非手性的三维相组分随着 $\langle n \rangle$ 值的增大而增加。

我们通过比较不同 $\langle n \rangle$ 值的手性钙钛矿薄膜的 SHG 信号强度可以发现, $\langle n \rangle = 1$ 样品信号比 $\langle n \rangle = 2, 3$ 的强(补充文件图 S8), 这表明准二维混合相样品的宏观反对称性破缺的程度低于纯二维相样品。同时, 相对于 $\langle n \rangle = 2$ 的样品, $\langle n \rangle = 1, 3$ 手性钙钛矿样品的 SHG 信号更强; 这表明当准二维样品中的无机八面体层数为偶数时, 样品中手性传输诱导的晶格畸变率更低。这种现象与二维半导体

中 SHG 信号强度存在奇偶层依赖性相类似^[40], 我们进一步推断, 在 $\langle n \rangle = 2$ 或者 3 的薄膜样品中, 统计学意义上的 $n=2$ 或者 3 相的手性钙钛矿成分依然分别占据主导地位, 而纯三维相的成分较少。然而, 由于所谓的“能量漏斗效应”^[33-34], 光激发的小 n 相高能量激子/载流子能够转移到低能量的三维相带边, 因此准二维手性钙钛矿的荧光光谱在低能量处较强(图 2(d))。

如图 5 和补充文件图 S9 所示, 我们研究了 R/S- $\langle n \rangle = 1, 2, 3$ 手性钙钛矿的 SHG 信号的偏振依赖性。实验结果显示, $\langle n \rangle = 1, 3$ 的二维、准二维样品偏振依赖 SHG 强度在极坐标系中呈现出 8 字型的偶极子轮廓, 偏振依赖性 SHG 的信号强度可以用函数 $I = I_0 \cos \theta$ 进行拟合, 其中 θ 表示入射光偏振态与晶体轴之间的角度, I 和 I_0 分别为检测到的 SHG 强度和最大 SHG 强度^[38]。S- $\langle n \rangle = 1, 3$ 和 R- $\langle n \rangle = 1, 3$ 样品的二次谐波产生(SHG)信号最大值分别出现在 $10^\circ/110^\circ$ 与 $0^\circ/180^\circ$ 以及 $70^\circ/240^\circ$ 与 $50^\circ/230^\circ$ 的偏振角方向。这一角度分布对应于手性钙钛矿晶体的光学主轴方向, 充分证实了材料具有显著的各向

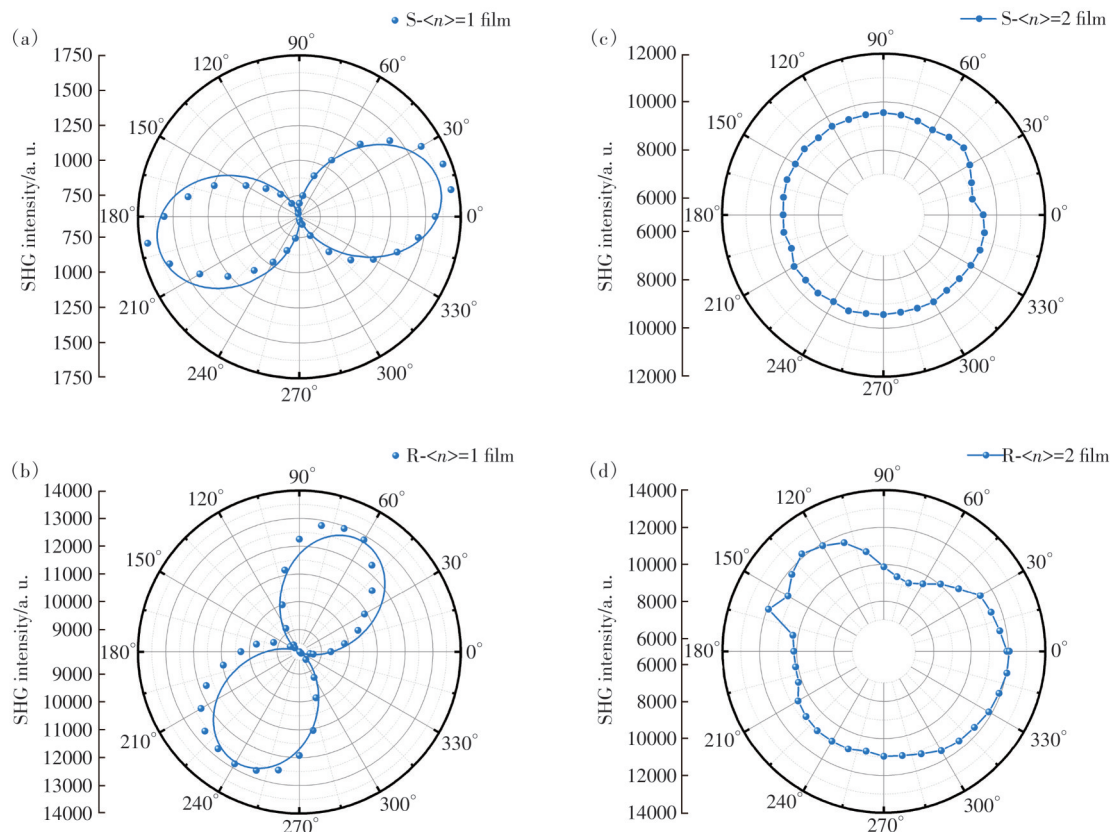


图 5 手性钙钛矿薄膜的 SHG 偏振依赖性: ((a)、(c)) S- $\langle n \rangle = 1, 2$ 和 ((b)、(d)) R- $\langle n \rangle = 1, 2$ 薄膜的偏振依赖性

Fig.5 SHG polarization dependence of chiral perovskites: polarization dependence of ((a), (c)) S- $\langle n \rangle = 1, 2$ and ((b), (d)) R- $\langle n \rangle = 1, 2$ thin films

异性 SHG 响应特性。为定量表征该现象,本文引入极化度,定义为^[8]:

$$\rho = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}), \quad (5)$$

根据公式计算分析可得,对于薄膜样品,二次谐波产生(SHG)的偏振依赖性表现出显著的维度效应。纯二维相($\langle n \rangle = 1$)呈现完美的 8 字型偶极子分布和较高的极化度($\rho = 22\% \sim 34\%$),反映了其完整的非中心对称性;准二维混合相($\langle n \rangle = 3$)由于不同 n 值相的共存导致 SHG 响应减弱($\rho = 18\% \sim 24\%$),但仍保持明显各向异性;然而, $\langle n \rangle = 2$ 的准二维样品不具备偏振依赖特性,这进一步验证了该样品中 $n=2$ 相的光学效应占据主导地位,样品体系中 $n=1$ 和 $n=3, 5$ 等 SHG 活性强的相含量较低,同时存在随机取向平均化,从而抑制了样品的二阶非线性光学响应。

4 结 论

本文系统地研究了手性钙钛矿(R/S-3BrM-

BA)₂(Cs_{0.5}MA_{0.5})_{<n>-1}Pb_{<n>}I_{3<n>+1} ($\langle n \rangle = 1, 2, 3$) 薄膜样品的手性和非线性光学性质。我们发现二维和准二维手性钙钛矿中均具有良好的手性光学活性。更为重要的是,手性的引入使得手性钙钛矿的晶格结构出现中心反演对称性破缺,因此具有优异的二次谐波产生特性,并表现出激子能级共振效应。同时,本文揭示了由于维度和手性的协同调控作用而产生的 SHG 反常奇偶层依赖性,即 $\langle n \rangle$ 为奇数的手性钙钛矿样品具有更强的晶格畸变度和 SHG 响应率。本文的这些发现不仅阐明了手性配体和维度工程能够有效调控卤化物钙钛矿材料的手性和非线性光学性质,而且为设计和发展新型手性激光器、非线性光学开关等量子信息器件提供了重要的理论和实验依据。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250144>

参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] KEPENEKIAN M, EVEN J. Rashba and dresselhaus couplings in halide perovskites: accomplishments and opportunities for spintronics and spin-orbitronics [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(14): 3362-3370.
- [3] ZHAI Y X, BANIIYA S, ZHANG C, *et al.* Giant Rashba splitting in 2D organic-inorganic halide perovskites measured by transient spectroscopies [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(7): e1700704.
- [4] ODENTHAL P, TALMADGE W, GUNDLACH N, *et al.* Spin-polarized exciton quantum beating in hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *Nat. Phys.*, 2017, 13(9): 894-899.
- [5] ZHANG C, SUN D, SHENG C X, *et al.* Magnetic field effects in hybrid perovskite devices [J]. *Nat. Phys.*, 2015, 11(5): 427-434.
- [6] LENG K, ABDELWAHAB I, VERZHBITSKIY I, *et al.* Molecularly thin two-dimensional hybrid perovskites with tunable optoelectronic properties due to reversible surface relaxation [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(10): 908-914.
- [7] WANG J, SU R, XING J, *et al.* Room temperature coherently coupled exciton-polaritons in two-dimensional organic-inorganic perovskite [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8382-8389.
- [8] DOU L T, WONG A B, YU Y, *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Science*, 2015, 349(6255): 1518-1521.
- [9] GAO Y, SHI E Z, DENG S B, *et al.* Molecular engineering of organic-inorganic hybrid perovskites quantum wells [J]. *Nat. Chem.*, 2019, 11(12): 1151-1157.
- [10] 宋宏伟, 徐文. 钙钛矿发光-光电器件中的光谱调控 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 575-579.
SONG H W, XU W. Spectra control of perovskite luminescence and optoelectronic devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 575-579. (in Chinese)
- [11] 董威, 李静, 尹文旭, 等. 准二维钙钛矿生长控制: 结构依赖的激子与电荷行为 [J]. *发光学报*, 2024, 45(11): 1767-1781.
DONG W, LI J, YIN W X, *et al.* Growth control of quasi-two-dimensional perovskites: structure-dependent exciton and charge behavior [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1767-1781. (in English)

- [12] GRANCINI G, NAZEERUDDIN M K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2019, 4(1): 4-22.
- [13] 杜子孝, 杜海南, 胡智萍, 等. Ruddlesden-Popper 型准二维钙钛矿温度依赖发光光谱研究 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 569-578.
DU Z X, DU H N, HU Z P, *et al.* Temperature-dependent luminescence spectra of Ruddlesden-Popper quasi-2D perovskites [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 569-578. (in Chinese)
- [14] LONG G K, SABATINI R, SAIDAMINOV M I, *et al.* Chiral-perovskite optoelectronics [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5(6): 423-439.
- [15] 贺廷超, 崔妍妍, 罗泰, 等. 手性钙钛矿的光学活性及非线性光学研究进展 [J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2023, 53(8): 284205.
HE T C, CUI Y Y, LUO T, *et al.* Research progress in optical activities and nonlinear optics of chiral perovskites [J]. *Sci. Sinica: Phys. Mech. Astron.*, 2023, 53(8): 284205. (in Chinese)
- [16] SABATINI R P, LIAO C, BERNARDI S, *et al.* Solution-processed Faraday rotators using single crystal lead halide perovskites [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(7): 1902950.
- [17] WEI W J, JIANG X X, DONG L Y, *et al.* Regulating second-harmonic generation by van der Waals interactions in two-dimensional lead halide perovskite nanosheets [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(23): 9134-9139.
- [18] LIU S P, KEPENEKIAN M, BODNAR S, *et al.* Bright circularly polarized photoluminescence in chiral layered hybrid lead-halide perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(35): eadh5083.
- [19] MAO L L, STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. Two-dimensional hybrid halide perovskites: principles and promises [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(3): 1171-1190.
- [20] SMITH I C, HOKE E T, SOLIS-IBARRA D, *et al.* A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(42): 11232-11235.
- [21] TSAI H, NIE W Y, BLANCON J C, *et al.* High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [22] BLANCON J C, TSAI H, NIE W, *et al.* Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites [J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1288-1292.
- [23] PENG Y, LIU X T, LI L N, *et al.* Realization of Vis-NIR dual-modal circularly polarized light detection in chiral perovskite bulk crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(35): 14077-14082.
- [24] WANG G, MARIE X, GERBER I, *et al.* Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of WSe₂ monolayers by laser excitation at exciton resonances [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114(9): 097403.
- [25] PENG Y, WANG X, LI L N, *et al.* Moisture-resistant chiral perovskites for white-light circularly polarized photoluminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(1): 2201888.
- [26] 陈宗威. 无机半导体光催化微纳体系的飞秒瞬态吸收光谱研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
CHEN Z W. *Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of Inorganic Semiconductor Photocatalytic Nanosystems* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017. (in Chinese)
- [27] CHEN L C, TSENG Z L, LIN D W, *et al.* Improved performance of perovskite light-emitting diodes by quantum confinement effect in perovskite nanocrystals [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 459.
- [28] JAMISON J A, KRUEGER K M, YAVUZ C T, *et al.* Size-dependent sedimentation properties of nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 311-319.
- [29] JIANG S, KOTOV N A. Circular polarized light emission in chiral inorganic nanomaterials [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(34): 2108431.
- [30] WANG Y, SONG M S, ZHAO J Q, *et al.* Chiral perovskite heterostructure films of CsPbBr₃ quantum dots and 2D chiral perovskite with circularly polarized luminescence performance and energy transfer [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(33): 22334-22343.
- [31] AHN J, LEE E, TAN J W, *et al.* A new class of chiral semiconductors: chiral-organic-molecule-incorporating organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Mater. Horiz.*, 2017, 4(5): 851-856.
- [32] WANG H B, LI J Z, LU H L, *et al.* Chiral hybrid germanium(II) halide with strong nonlinear chiroptical properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(41): e202309600.

- [33] ODDO A M, GAO M, WEINBERG D, *et al.* Energy funneling in a noninteger two-dimensional perovskite [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(24): 11469-11476.
- [34] SUN T, HE J, LI Y, *et al.* Carrier funnel switch in quasi-two-dimensional perovskites [J]. *Nano Res.*, 2025, 18(1): p94907070.
- [35] BILLING D G, LEMMERER A. Bis[(*S*)- β -phenethylammonium] tribromoplumbate(II) [J]. *Acta Cryst.*, 2003, E59(6): m381-m383.
- [36] BILLING D G, LEMMERER A. Synthesis and crystal structures of inorganic-organic hybrids incorporating an aromatic amine with a chiral functional group [J]. *CrystEngComm*, 2006, 8(9): 686-695.
- [37] ZHOU X, CHENG J X, ZHOU Y B, *et al.* Strong second-harmonic generation in atomic layered GaSe [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(25): 7994-7997.
- [38] BOYD R W. *Nonlinear Optics* [M]. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2020: 1097-1110.
- [39] 杨敏, 岳鹏, 廉岚洪, 等. 基于声化学法合成的 CsPbBr₃ 钙钛矿微晶双光子发光特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1207-1216.
- YANG M, YUE P, LIAN L Q, *et al.* Two-photon luminescence of CsPbBr₃ perovskite microcrystals fabricated with sonochemistry synthesis method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1207-1216. (in Chinese)
- [40] MALARD L M, ALENCAR T V, BARBOZA A P M, *et al.* Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 87(20): 201401.



张祯(2000-),女,江苏盐城人,硕士研究生,2022年于中国矿业大学获得学士学位,主要从事二维与准二维手性钙钛矿材料光学性质的研究。

E-mail: 220222201@seu.edu.cn



赵伟杰(1982-),男,山东烟台人,博士,教授,博士生导师,2011年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事二维光电材料与器件的研究。

E-mail: zhaowj@seu.edu.cn