

文章编号: 1000-7032(2022)08-1207-10

基于声化学法合成的 CsPbBr₃ 钙钛矿微晶双光子发光特性

杨 敏, 岳 鹏, 廉岚淇, 刘绍鼎*

(太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部与山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 全无机金属卤化物钙钛矿材料的非线性光学效应对构建新型微纳光子器件具有重要意义。本文重点研究了微米尺度 CsPbBr₃ 钙钛矿单晶颗粒的双光子发射特性, 实验中基于声化学合成法制备了不同尺寸的 CsPbBr₃ 微晶颗粒, 通过对激发光能量密度、波长、偏振的调整, 研究了其对双光子发光特性的影响。实验结果表明在室温下 CsPbBr₃ 微晶即具有较强的双光子发光。波长相关的光致发光光谱表明, 同一吸收带隙下, 其发光峰位相对于单光子发射变化不大, 且随着激发波长的增大双光子发射强度逐渐降低。此外, CsPbBr₃ 微晶颗粒双光子发射具有偏振依赖性行为, 偏振角度在 0°~360° 范围内呈现四重对称性。上述 CsPbBr₃ 微晶的双光子发光特性使其有望用于非线性集成器件。

关键词: CsPbBr₃ 钙钛矿微晶; 光致发光; 双光子发光; 非线性效应

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220113

Two-photon Luminescence of CsPbBr₃ Perovskite Microcrystals Fabricated with Sonochemistry Synthesis Method

YANG Min, YUE Peng, LIAN Lan-qi, LIU Shao-ding*

(Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligence Control System, Ministry of Education, Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: liushaoding@tyut.edu.cn

Abstract: The nonlinear optical effect of all-inorganic metal halide perovskite materials is important for the design of novel micro- and nano-photonics devices. In this paper, the two-photon luminescence of micro-scale CsPbBr₃ perovskite single crystal particles is investigated. In the experiment, CsPbBr₃ microcrystals with different sizes were prepared based on the sonochemistry synthesis method, and the variations of the two-photon luminescence were studied by adjusting the energy density, wavelength and polarization of the pump laser beam. The experimental results demonstrate that the CsPbBr₃ microcrystals possess strong two-photon luminescence at room temperature. The wavelength-dependent two-photon luminescence spectrum shows that under the same absorption band gap, the luminescence peak position does not change much compared with the single-photon emission, and the two-photon emission intensity gradually decreases with the increase of excitation wavelength. In addition, the two-photon emission of CsPbBr₃ microcrystals reveals polarization-dependent behavior and the polarization angle presents quadruple symmetry in the range of 0°–360°. The two-photon luminescence responses of the CsPbBr₃ microcrystals make them promising for nonlinear integrated devices.

Key words: CsPbBr₃ perovskite microcrystals; photoluminescence; two-photon luminescence; nonlinear effect

收稿日期: 2022-03-29; 修订日期: 2022-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(11874276, 11574228); 山西省重点研发计划(201903D121131)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11874276, 11574228); Key Research and Development Program of Shanxi Province(201903D121131)

1 引 言

近年来,金属卤化物钙钛矿因其优异的光电性能而备受关注,在发光二极管^[1-3]、太阳能电池^[4]、激光器^[5-6]、光电探测器^[7-10]等光电子学领域得到了广泛应用。其中基于CsPbX₃(X=Cl,Br,I)的全无机钙钛矿材料具有窄发射带宽^[11-12]、高载流子迁移率和扩散长度^[13]、带隙可调谐^[2,7,9,14]及大光学吸收面积^[6]等特性,这些特性均受到钙钛矿晶体尺寸及晶格取向的影响。越来越多的研究人员专注于CsPbX₃单晶的制备和调谐,通过调整所制备结构粒径、成分和形状,或通过引入不同的卤化物阴离子来改变光学带隙,可实现对其光强^[15-16]、频率^[2,5,9,14,17]、偏振^[18-20]等光学特性的调制。

与线性吸收和发射相比,多光子激发是一种非线性过程,具有穿透深度大、瑞利散射少、对样品的光损伤小等优势。近年来,基于CsPbX₃全无机钙钛矿材料的多光子过程也引起了人们的广泛关注,已有不少文献报道了基于CsPbX₃钙钛矿薄膜及微纳米结构的多光子吸收及发射特性。钙钛矿CsPbBr₃纳米晶体单晶薄膜表现出很强的非线性吸收和发射特性,可实现双光子吸收的低阈值、光稳定和波长可调谐的受激发射和绿色光谱范围内的三光子泵浦受激发射,为全无机钙钛矿材料应用于非线性光学器件提供了新的平台^[21]。而且,层状CsPbBr₃纳米晶体薄膜具有在宽光谱(0.8~2.2 μm)范围内较强的线性吸收,以及约1 μm波长范围内的非线性可饱和吸收、大调制深度等特性,使CsPbBr₃纳米晶体薄膜成为激光束调制的高效非线性光学材料的候选^[22]。而不同形貌尺寸的钙钛矿CsPbBr₃纳米晶体结构(纳米晶体、纳米线、三角形纳米棒、二维纳米板、立方纳米晶体等)也表现出高效的双光子吸收和较大的光学增益,通过与微管谐振腔耦合或自组装单晶微阵列可以实现低阈值双光子泵浦激光,为纳米级光电子器件提供了稳定的材料平台^[6,14,17,23]。但其双光子吸收效应因结构差异也有所不同,例如CsPbBr₃三角形纳米棒可在很宽的激发波长范围内(700~1 400 nm)实现高效的多光子激射^[14],CsPbBr₃二维纳米板比立方纳米晶体可以更有效地放大其多光子吸收特性^[23]。随着单晶CsPbBr₃尺寸的增大,厘米尺度、毫米尺度的CsPbBr₃单晶也表现出高效的双光子泵浦发射、大光学增益和

良好的光稳定性,证明了大尺寸CsPbBr₃单晶在非线性光学器件中的前景^[7,13,19-20,24-25]。CsPbBr₃单晶在室温下表现出显著偏振依赖的双光子和三光子吸收特性^[19,24],可制备平面光电探测器^[7,20]、可见光-红外双模态光电探测器^[13]等光电子器件。但其尺寸较大,不利于复杂多功能光电器件的设计,因而需要减小CsPbBr₃单晶的尺寸。Zhao等研究了亚微米级CsPbBr₃晶体的等离子体激光,实现了室温下稳定的单模和多模激光,揭示了等离子体激光器三维小型化的可行性^[26]。尽管上述文献已对不同形貌CsPbBr₃钙钛矿结构的多光子非线性响应进行了研究,但针对微米尺度CsPbBr₃钙钛矿单晶颗粒的双光子发射特性研究不多。考虑到目前采用声化学方法制备的微米级CsPbBr₃颗粒具有很好的单晶特性^[27],有望用于增强多光子发射,因而利用光谱技术研究微米级CsPbBr₃单晶颗粒的双光子发光特性,可推动微米级CsPbBr₃单晶在生物传感、光电探测器等领域的应用,推动光学非线性集成器件的发展。

本文研究了微米级CsPbBr₃单晶的双光子发射特性。实验中采用声化学合成法制备了不同尺寸微米级CsPbBr₃单晶,通过稳态发射、波长、能量密度、偏振角度相关的光致发光光谱对其双光子发射特性进行详细表征。结果表明,室温下CsPbBr₃微晶在飞秒脉冲激光的激发下可以有效地实现双光子发光,且同一双光子吸收带隙下发光峰位与线性光谱基本一致;随着激发波长的增大双光子发射强度逐渐降低;CsPbBr₃微晶颗粒双光子发射具有偏振依赖性行为,偏振角度在0°~360°范围内呈现四重对称性。这些研究结果对非线性集成器件的设计具有一定的参考价值。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中CsPbBr₃微晶根据Cho等报道的声化学方法合成^[27]。将CsBr和PbBr₂以75 mmol/L浓度分散在装有1 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液的小瓶中,室温下以40 kHz频率在浴式超声波清洗器中对其进行超声处理,2~3 min后溶液变成橙色,此时,不同尺寸结构的单晶CsPbBr₃在溶液中结晶并分散。

2.2 样品表征

实验中采用扫描电子显微镜对所制备材料的形貌进行了表征,其中通过在氧化铟锡(ITO)导

电玻璃基板上滴加约 10 μL 上述 CsPbBr₃ 微晶溶液并在室温下干燥,使用蔡司 Gemini SEM 300 进行扫描成像,选用电压为 5 kV。对于 X 射线衍射测量,使用带有 CuK α 辐照源的 LabX XRD-6100 高精度 X 射线衍射系统检测了 2θ 角从 $10^\circ \sim 70^\circ$ 的 X 射线衍射(XRD)图谱。

作为光致发光分析的激发源,研究中采用了钛宝石飞秒脉冲激光器(680~1 080 nm, Chameleon Ultra II),脉冲宽度 140 fs,重复频率为 80 MHz。激光通过 50 \times 物镜(NA=0.8)聚焦形成约 3 μm 的激光光斑,产生的光致发光信号用相同的物镜收集并发送到光谱仪。所有光学测量均是在室温下进行的。

3 结果与讨论

3.1 CsPbBr₃微晶结构

图 1(a)展示了 ITO 玻璃上 CsPbBr₃ 微晶的光学显微图像。从图中可见,微晶颗粒分布较为分

散,且尺寸大小不同,其中边长大多在 1~100 μm 范围内。图 1(b)显示了图 1(a)样品所对应的荧光显微图像,可以看到每个微晶颗粒都发光均匀,具有较强的荧光发射。样品颜色不同是由样品自身的厚度和其沉积在基底上的状态共同决定的。在进行后续实验测量时,我们选取尺寸规则、分布均匀的单个颗粒进行测试以减小对测量结果的影响。为了更清楚地表征微晶颗粒形貌,图 1(c)展示了 ITO 玻璃上 CsPbBr₃ 微晶的扫描电子显微镜(SEM)图像,插图是单个微晶的放大图,可以观察到大部分微晶的表面呈方形且平整光滑。所合成 CsPbBr₃ 单晶的尺寸和形状主要与 DMF 溶液中 CsBr 和 PbBr₂ 的混合浓度和超声过程中的功率有关^[27]。DMF 溶液中 CsBr 和 PbBr₂ 以相同浓度混合超声处理才可以获得单晶 CsPbBr₃;增大超声过程中的功率会加快单晶 CsPbBr₃ 的形成且获得较小的尺寸。采用这种方法所制备单晶 CsPbBr₃ 样品一般具有长方体形状,粒径范围在亚微米(0.57

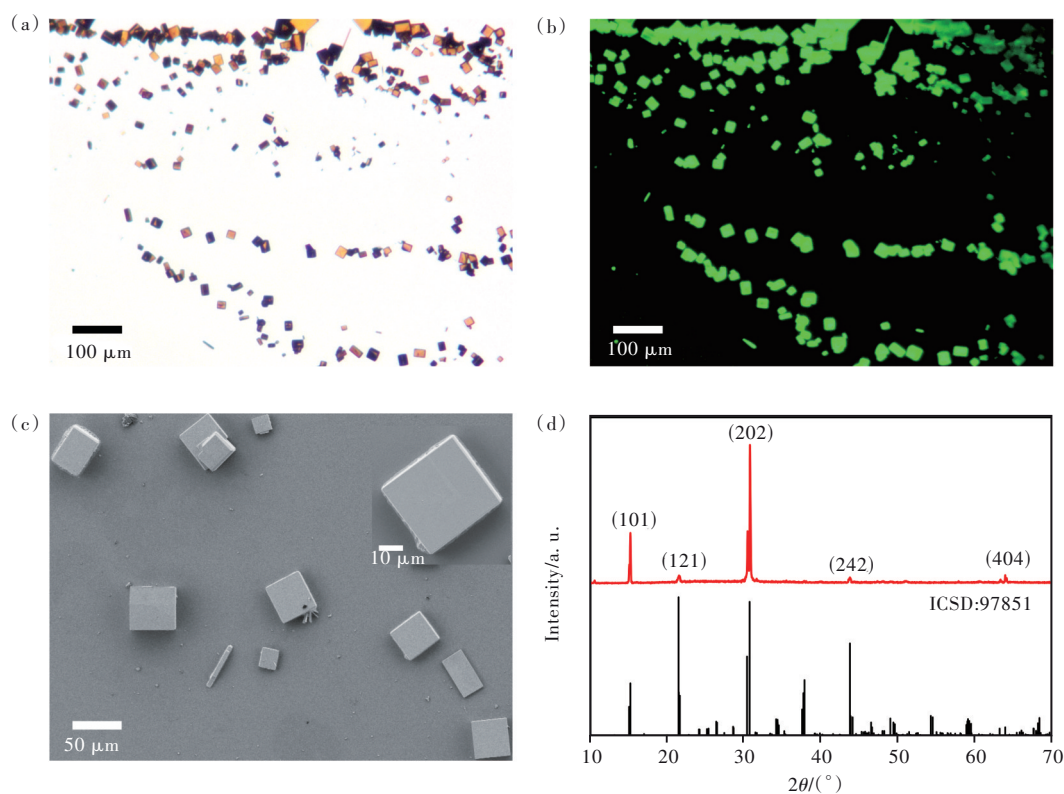


图 1 CsPbBr₃ 微晶结构表征。(a)ITO 玻璃上的 CsPbBr₃ 微晶光学显微图像;(b)对应的 CsPbBr₃ 微晶荧光图像;(c)CsPbBr₃ 微晶 SEM 图像,插图为单个颗粒 SEM 图像;(d)CsPbBr₃ 微晶的 X 射线衍射图谱(红色曲线)和 CsPbBr₃ 晶体标准图谱(ICSD:97851,黑色曲线)。

Fig.1 Characterization of CsPbBr₃ microcrystal structure. (a) Optical microscope image of CsPbBr₃ microcrystal on ITO glass. (b) Fluorescence image of CsPbBr₃ microcrystal. (c) SEM image of CsPbBr₃ microcrystal, the inset is the SEM image of a single crystal. (d) X-ray diffraction pattern of the CsPbBr₃ microcrystals together with reflections of orthorhombic CsPbBr₃ (ICSD number 97851).

μm)至微米之间,其高度和边长之比在 0.5~0.9 之间,且顶角曲率约为 $0.08 \mu\text{m}$ ^[26]。实验中可以通过离心清洗的方式获得具有不同尺寸范围的 CsPbBr₃ 微晶颗粒。图 1(d)显示了所制备 CsPbBr₃ 微晶样品的 XRD 图谱,这一结果与文献所报道的 CsPbBr₃ 微晶结构能够很好地符合^[28]。其中所制备微晶晶体结构具有斜方晶系特征, 15.22° 和 30.70° 对应的 (101) 和 (202) 晶格平面相关的衍射峰特别明显,这表明所制备微晶顶面对应 (101) 晶面,侧面对应于 (100) 和 (010) 晶面^[20]。

3.2 双光子发光特性

根据上节所述,所制备的钙钛矿 CsPbBr₃ 单晶属于斜方晶系,具有非中心对称的晶体结构,且在室温下具有很好的稳定性,因而容易表现出具有较强的双光子吸收等非线性特性^[29-30]。钙钛矿 CsPbBr₃ 单晶材料的双光子激发主要发生在 0.5~1 倍的带隙能量范围内的光子能量中^[31],在被该范围内光子能量的光激发后,电子立即在价带中产生,从而在导带中留下空穴,并在带隙下方形成激子,实现光电转换^[32-33];对其施加外部偏置电压会导致处于较高能量状态的导带的电子与价带中的空穴重新结合并发射荧光光子实现电光转换^[29];对其施加压力会诱导 CsPbBr₃ 晶格结构发生膨胀或收缩变化实现带隙红移^[34-35]。对钙钛矿 CsPbBr₃ 单晶施加光电力等因素均会改变其自身的双光子发光特性,因而研究不同激光束激发下 CsPbBr₃ 微

晶的双光子发射特性是很有必要的。

基于上述样品,在实验室所搭建的显微荧光光谱平台上测试了单个 CsPbBr₃ 微晶的光致发光特性,并研究了光致发光光谱随激发强度的变化关系。几个具有不同尺寸的 CsPbBr₃ 微晶吸收光谱和其在不同波长激发下的光致发光光谱如图 2 所示。其中由图 2(a) 吸收光谱可见,不同尺寸 CsPbBr₃ 微晶的吸收边缘均位于 540 nm 左右,这一波长稍大于 CsPbBr₃ 纳米晶体 (525 nm)^[21],但低于 CsPbBr₃ 单晶材料 (560 nm)^[7,20]。此外,也可观察到微晶颗粒在近红外波长范围内吸收很弱。因而在后续实验中我们选择了在该范围内的三种不同尺寸 CsPbBr₃ 微晶进行测量 (8, 11, 12.5 μm)。根据文献报道结果可知,钙钛矿 CsPbBr₃ 单晶的单光子和双光子激发均可以在较宽的波长范围内发生,从单光子到双光子过程的转变发生在 550~650 nm 附近;从双光子过程到三光子过程的跃迁接近 1 000~1 050 nm^[36]。因此,我们任意选取了 400 nm 和 800 nm 作为单光子和双光子激发波长来描述 CsPbBr₃ 单晶的单光子和双光子吸收过程。图 2(b) 展示了三种尺寸 CsPbBr₃ 微晶在 400 nm 和 800 nm 激发下的光致发光光谱。可以观察到,不同尺寸 CsPbBr₃ 单晶的光致发光光谱比较相似。在 400 nm 和 800 nm 波长激发下,虽然不同样品的发光强度存在一定差异,但其发光峰位在同一激发波长下保持一致,发光峰位不随 CsPbBr₃ 微晶尺

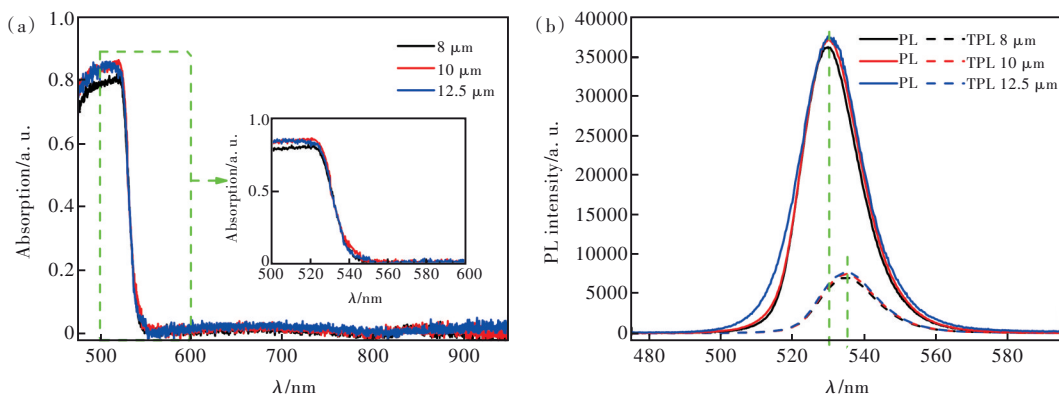


图 2 CsPbBr₃ 微晶的吸收光谱和光致发光光谱。(a) 边长分别为 8, 10, 12.5 μm CsPbBr₃ 微晶的吸收光谱 (黑色、红色、蓝色曲线), 插图为 500~600 nm 范围的放大图像; (b) 400 nm/800 nm 激发波长下对应尺寸 CsPbBr₃ 微晶的光致发光光谱 (实线/虚线), 绿色虚线标示了发光峰位。

Fig.2 Absorption and photoluminescence spectrum of CsPbBr₃ microcrystal. (a) Absorption spectrum (black, red, and blue curves) of CsPbBr₃ microcrystal with side lengths of 8, 10, 12.5 μm , respectively, the inset shows the enlarged image at wavelengths of 500~600 nm; (b) Photoluminescence spectra of CsPbBr₃ microcrystals of corresponding sizes at excitation wavelengths of 400 nm/800 nm (solid line/dashed line), the green dashed line marks the photoluminescence peak position.

寸的不同而发生变化,表明合成的 CsPbBr₃微晶质量比较均匀。400 nm 激发下的稳态光致发光光谱中心波长在 530 nm 左右,谱线宽度约为 22 nm; 800 nm 激发下的稳态光致发光光谱中心波长在 535 nm 附近,谱线宽度约为 19 nm。这些稳态光致发光光谱展宽较为均匀,较窄的谱线宽度归因于单晶中的直接电子-空穴辐射复合^[20]。此外,800 nm 激发光谱峰值略向长波波段偏移,这主要归因于重吸收效应^[25]和光激发的类型^[36]。800 nm 激发下具有更长的光学穿透深度而增强重吸收效应;且其光激发属于泵浦到导带的类型,此时激子和自由载流子共存,且激子的贡献相对于自由载流子更强,从而导致发光光谱峰值略向长波波段偏移。

图 3(a)、(b)分别展示了边长约为 12.5 μm 的 CsPbBr₃微晶在波长为 400 nm 和 800 nm 飞秒激光激发情况下的光致发光光谱。可以观察到,在 400 nm 和 800 nm 激发波长下 CsPbBr₃微晶的发光强度随着激光脉冲能量的增加而增大。图 3(c)、(d)分别展示了 400 nm 和 800 nm 激发下的发光强度随能量密度之间的关系。二者在激发能量密度对数与发光强度对数关系中均呈线性关系,其中两者拟合斜率分别为 1.06 ± 0.05 和 2.05 ± 0.09 。发光强度对激发能量密度的一次和二次依赖关系表明,当激发波长为 400 nm 和 800 nm 时,分别对应单光子和双光子吸收和发射过程,其中图 3(c)、(d)插图分别展示了单/双光子吸收过程示意图。当 400 nm

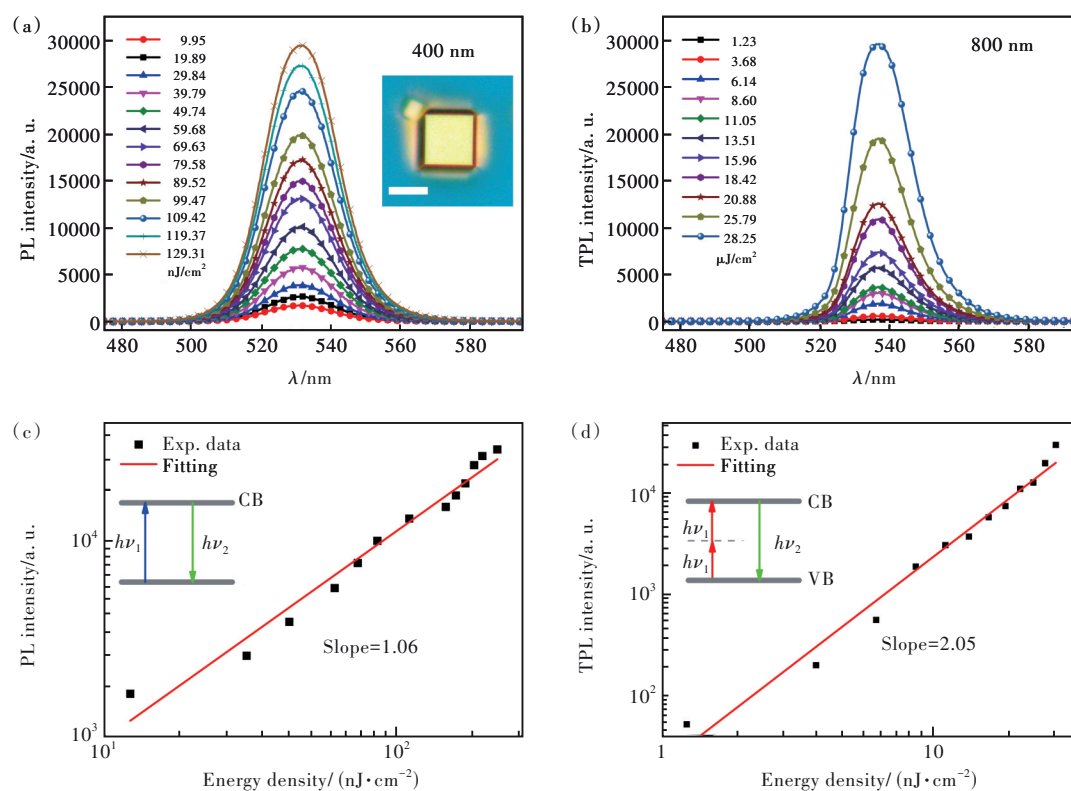


图 3 ITO 玻璃上的 CsPbBr₃微晶。(a)在 400 nm 激光激发下的光致发光光谱随激发强度的变化关系,插图为单个颗粒光学显微图像,标尺为 10 μm;(b)800 nm 激光激发下双光子发光光谱随激发强度的变化关系;(c)以双对数表示的 400 nm 激发下发光强度与能量密度之间的关系,插图是单光子吸收过程示意图;(d)以双对数表示的 800 nm 激发下发光强度与能量密度之间的关系,插图是双光子吸收过程示意图。

Fig.3 CsPbBr₃ microcrystal on ITO glass. (a)Relationship between two-photon emission spectra and excitation intensity under 400 nm laser excitation, the inset is the optical microscopic image of a single crystal, scale bar is 10 μm. (b)Relationship between two-photon emission spectra and excitation intensity under 800 nm laser excitation. (c)Relationship between excitation intensity and energy density under 400 nm laser beam excitation expressed in double logarithm, the inset is a schematic of the one-photon absorption process. (d)Relationship between excitation intensity and energy density under 800 nm laser beam excitation expressed in double logarithm, the inset is a schematic of the two-photon absorption process.

波长激光束激发时, CsPbBr₃ 微晶吸收一个光子后, 其价带中电子获得能量从基态受激跃迁到激发态, 然后以辐射跃迁的方式返回 CsPbBr₃ 微晶的价带顶部。与单光子吸收过程不同, 双光子吸收存在一个中间虚拟态。当 800 nm 波长激光束激发时, CsPbBr₃ 微晶同时吸收两个光子通过中间虚拟态从基态受激跃迁到激发态, 之后通过辐射跃迁方式回到基态并发射光子。

为了研究激发波长对光致发光的影响, 实验中在固定激发脉冲能量密度为 $1.23 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 情况下, 通过调整激发波长测试了单个 CsPbBr₃ 微晶颗粒的双光子发光特性。图 4(a) 展示了波长 680~1 000 nm 范围内不同激发强度下 CsPbBr₃ 微晶的发光强度和能量密度的关系; 图 4(b) 给出了对应各激发波长情况下, 在对数坐标系下的线性拟合结果。可以观察到, 在该激发波长范围内其

斜率均在 2 附近, 这种二次依赖关系结果表明, 680~1 000 nm 的激发波长均属于双光子发光的激发波长范围, 这一结果与 Saouma 等报道的 CsPbBr₃ 单晶双光子发射结果一致^[24]。因而, 选取 700~900 nm 波长激发 CsPbBr₃ 微晶研究其双光子发光强度与激发波长的关系。图 4(c) 插图显示了边长约为 11 μm 的被测微晶光学显微照片, 主图展示了波长从 700~900 nm 变化时的光致发光光谱。图 4(d) 展示了从图 4(c) 导出的光谱积分强度计数和发光峰值的波长依赖关系。可以观察到, 在该激发波长范围内, CsPbBr₃ 微晶的发光强度随着激发波长的增加而逐渐降低, 且其发光峰值基本保持一致。虽然发射光谱形状不随波长而变化, 但峰值强度很大程度上取决于激发波长。即在同一吸收带隙下, CsPbBr₃ 微晶的发光峰位保持不变, 强度随着激发波长的增大而降低。这是由于

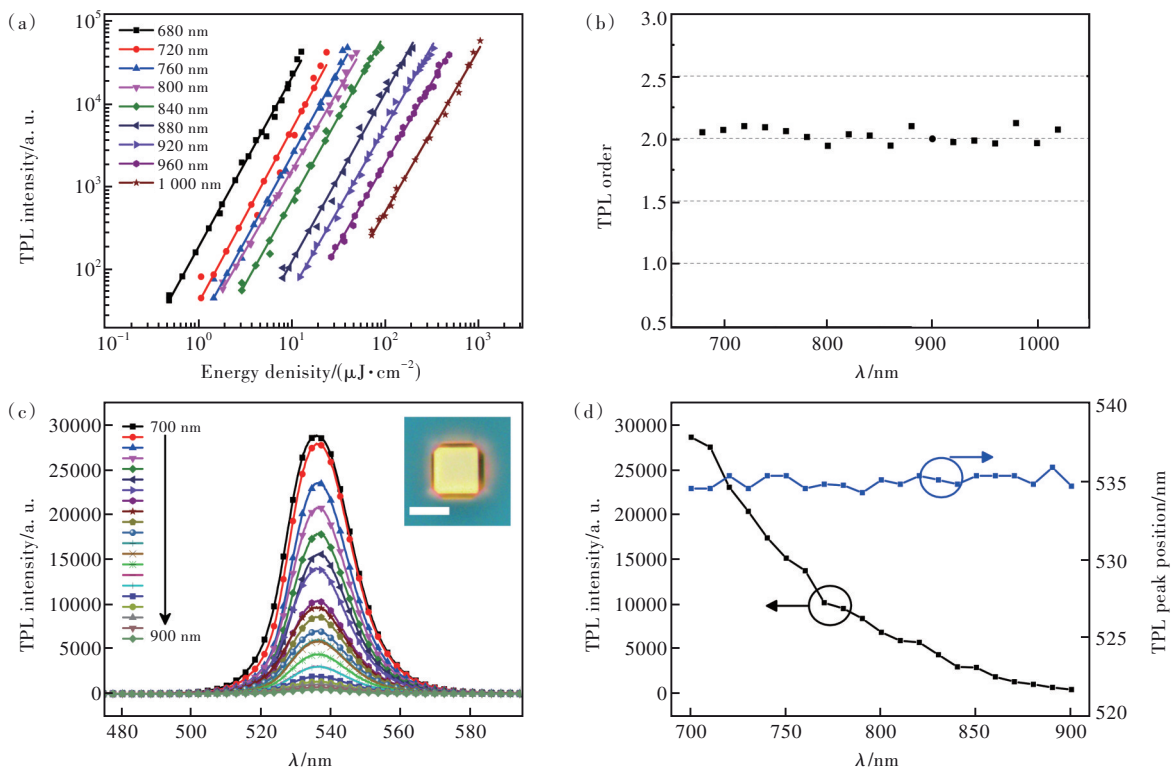


图 4 CsPbBr₃ 微晶不同波长激发情况下的双光子发光特性。(a) 激发波长 680~1 000 nm 发光强度随激发强度的变化关系, 波长变化步长 20 nm; (b) 双对数坐标系下激发强度和发光强度关系的拟合斜率; (c) 激发波长 700~900 nm 的光致发光光谱, 波长变化步长 10 nm, 插图为被测 CsPbBr₃ 微晶光学显微图像, 标尺为 10 μm ; (d) 双光子发光强度(黑色曲线)及峰位(蓝色曲线)随激发波长的变化关系。

Fig.4 Two-photon luminescence properties of CsPbBr₃ microcrystals excited at different wavelengths. (a) Luminous intensity changes with the excitation intensity excited at wavelengths of 680–1 000 nm, wavelength change step of 20 nm. (b) Fitted slope of the relationship between excitation intensity and luminescence intensity in a double logarithmic coordinate system. (c) Photoluminescence spectrum excited at wavelengths of 700–900 nm, wavelength change step of 10 nm. The inset is an optical micrograph of CsPbBr₃ microcrystal. Scale bar is 10 μm . (d) Relationship of two-photon emission intensity(black curve) and peak position(blue curve) with the excitation wavelength.

700~900 nm 对应于双光子吸收激发波长范围(图4(b)所示),在该激发波长范围内,CsPbBr₃微晶线性吸收很弱(图2所示),激发时产生的激子相对于自由载流子更多。当激发脉冲能量密度一致时,随着激发波长的增加,光子能量逐渐减少,因而发光峰强度也逐渐降低^[24]。根据文献报道结果可知,不同形貌钙钛矿CsPbBr₃单晶的双光子吸收系数均不相同^[21,37-44]。在相同的激发条件下,不同CsPbBr₃单晶具有不同的双光子吸收系数,且同一CsPbBr₃单晶的双光子吸收系数会随着激发波长的增大而增大^[39],即CsPbBr₃单晶的非线性吸收会随着激发波长的增加相应增加。由此可知,在固定激光脉冲能量密度的前提下,随着激发波长的增大,CsPbBr₃单晶的发光强度受其非线性吸收的增加而逐渐降低,为CsPbBr₃单晶用于生物成像等领域提供了可能。

为了研究CsPbBr₃微晶对激发光的偏振响应特性,实验中进一步测试了偏振相关的光致发光光谱,并研究了发光强度随偏振角 θ 的变化关系。实验中设定激发波长为800 nm,激光脉冲能量密度为 $1.23 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$,通过调整激发光束的偏振角测量了线偏振光激发单个CsPbBr₃微晶的双光子发光特性。图5(a)给出了线偏振光实验测量过程中偏振角 θ 的示意图,半波片放置在光源和样品之间。图5(b)展示了800 nm激发下随偏振角 θ 变化的双光子发光光谱,插图展示了被测CsPbBr₃微晶的光学显微图像,其边长约为 $8 \mu\text{m}$ 。随着偏振角度 θ 的变化,CsPbBr₃微晶的发光强度在 $0^\circ \sim 45^\circ$ 逐渐减弱,在 $45^\circ \sim 90^\circ$ 逐渐增强,发光强度呈现出 90° 周期性变化。图5(c)是提取的归一化发光强度与偏振角之间的关系,红色曲线是基于双光子吸收选择规则的拟合曲线^[45-46]。由于CsPbBr₃晶体结构具有非中心对称的特性^[7,20],因此其物理响应具有较强的各向异性。基于此,在本文实验中所制备的CsPbBr₃微晶中,其双光子发光强度依赖于激发光的偏振角度,展现出类余弦曲线变化趋势,说明CsPbBr₃微晶具有较强的偏振各向异性^[19,24]。当线偏振光的偏振角在 0° 或 180° 、 90° 或 270° 时,CsPbBr₃微晶双光子荧光强度存在差异,这是由双光子激发过程中光子迁移率的不同而造成的。根据双光子吸收跃迁选择规则^[19,24],CsPbBr₃单晶在双光子激发时其光

子的迁移率会随着偏振角度的改变而发生变化,因而CsPbBr₃微晶的发光强度不同。此外,研究中也尝试采用左旋和右旋圆偏振激光激发CsPbBr₃单晶,二者双光子发光强度没有明显差异。

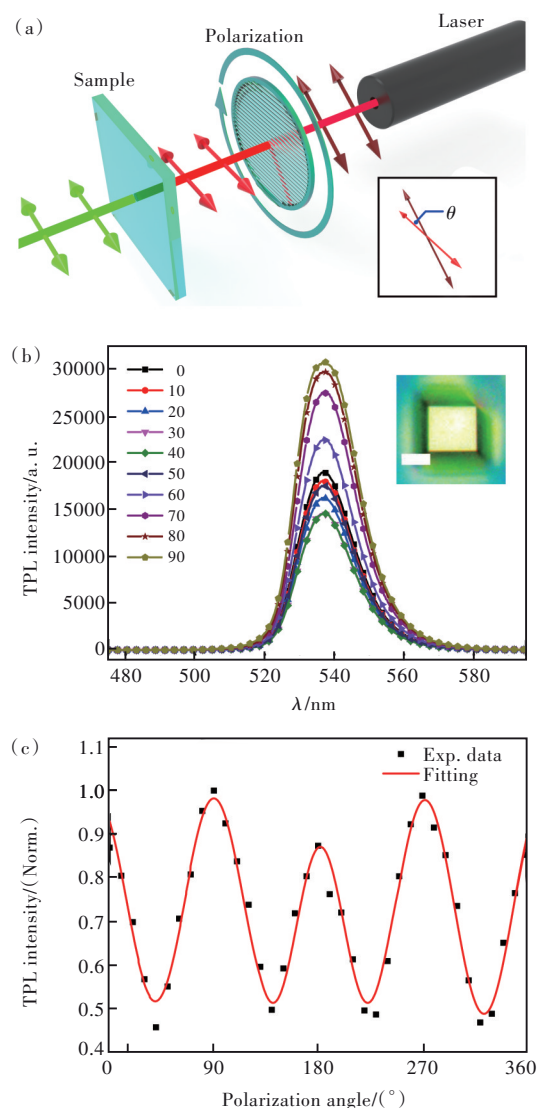


图5 CsPbBr₃微晶800 nm线偏振光激发下偏振依赖性实验结果。(a)测量光致发光偏振示意图;(b)偏振角 $0^\circ \sim 90^\circ$ 双光子发射光谱,插图是CsPbBr₃微晶光学显微图像,标尺为 $5 \mu\text{m}$;(c)归一化发光强度与偏振角的关系。

Fig.5 Polarization dependence experimental results of CsPbBr₃ microcrystal under 800 nm linearly polarized light excitation. (a) A schematic of the photoluminescence polarization. (b) Two-photon emission spectra with polarization angles of $0^\circ \sim 90^\circ$, the inset is the optical micrograph image of CsPbBr₃ microcrystal, scale bar is $5 \mu\text{m}$. (c) The relationship between the normalized luminescence intensity and the polarization angle.

4 结 论

综上所述, CsPbBr₃作为一种室温下具有较好非线性吸收的发光材料, 其微晶颗粒展现出较强的双光子发射特性。波长相关的光致发光光谱表明, 同一双光子吸收带隙下, 其发光峰位相对于单光子发射变化不大, 且随着激发波长的增大双光子发射强度逐渐降低。此外, CsPbBr₃微晶颗粒双光子发射具

有偏振依赖性行为, 偏振角度在 0°~360°范围内呈现四重对称性。上述 CsPbBr₃微晶展现出较强的非线性光学响应, 有望用于设计在生物成像、偏振光电传感器等领域的非线性集成器件中。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220113>.

参 考 文 献:

- [1] SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, *et al.* Quantum dot—induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics [J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92-95.
- [2] XING J, YAN F, ZHAO Y W, *et al.* High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6623-6630.
- [3] 刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 117-133.
LIU W Y, CHEN F, KONG S Q, *et al.* Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2): 117-133. (in Chinese)
- [4] 刘鲲鹏, 刘德焯, 刘凤敏. 全无机钙钛矿太阳能电池湿度稳定性和光热稳定性研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 486-503.
LIU K P, LIU D Y, LIU F M. Research progress in humidity stability and light-thermal stability of all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 486-503. (in Chinese)
- [5] YAKUNIN S, PROTESESCU L, KRIEG F, *et al.* Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6(1): 8056-1-8.
- [6] XU Y Q, CHEN Q, ZHANG C F, *et al.* Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(11): 3761-3768.
- [7] DING J X, DU S J, ZUO Z Y, *et al.* High detectivity and rapid response in perovskite CsPbBr₃ single-crystal photodetector [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(9): 4917-4923.
- [8] CLINCKEMALIE L, VALLI D, ROEFFAERS M B J, *et al.* Challenges and opportunities for CsPbBr₃ perovskites in low- and high-energy radiation detection [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(4): 1290-1314.
- [9] FANG Y J, DONG Q F, SHAO Y C, *et al.* Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination [J]. *Nat. Photonics*, 2015, 9(10): 679-686.
- [10] 杨洁, 皮明雨, 张丁可, 等. 低维钙钛矿光电探测器研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 755-773.
YANG J, PI M Y, ZHANG D K, *et al.* Recent progress on low-dimensional perovskite photodetectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 755-773. (in Chinese)
- [11] QUAN L N, QUINTERO-BERMEDEZ R, VOZNYI O, *et al.* Highly emissive green perovskite nanocrystals in a solid state crystalline matrix [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(21): 1605945.
- [12] ZHANG Q, SU R, LIU X F, *et al.* High-quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(34): 6238-6245.
- [13] SONG J Z, CUI Q Z, LI J H, *et al.* Ultralarge all-inorganic perovskite bulk single crystal for high-performance visible-infrared dual-modal photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(12): 1700157-1-8.
- [14] FU Y P, ZHU H M, STOUPOUS C C, *et al.* Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7963-7972.
- [15] ZHANG C X, WANG S, LI X M, *et al.* Core/shell perovskite nanocrystals: synthesis of highly efficient and environmentally stable FAPbBr₃/CsPbBr₃ for LED applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(31): 1910582-1-8.
- [16] CHEN JS, ŽÍDEK K, CHÁBERA P, *et al.* Size- and wavelength- dependent two-photon absorption cross-section of CsPbBr₃

- perovskite quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(10): 2316-2321.
- [17] WANG X X, ZHOU H, YUAN S P, *et al.* Cesium lead halide perovskite triangular nanorods as high-gain medium and effective cavities for multiphoton-pumped lasing [J]. *Nano Res.*, 2017, 10(10): 3385-3395.
- [18] WANG D, WU D, DONG D, *et al.* Polarized emission from CsPbX₃ perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11565-11570.
- [19] CLARK D J, STOUUMPOS C C, SAOUMA F O, *et al.* Polarization-selective three-photon absorption and subsequent photoluminescence in CsPbBr₃ single crystal at room temperature [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(19): 195202-1-8.
- [20] WANG K Y, JING L, YAO Q, *et al.* Highly in-plane polarization-sensitive photodetection in CsPbBr₃ single crystal [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(7): 1904-1910.
- [21] WANG Y, LI X M, ZHAO X, *et al.* Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(1): 448-453.
- [22] ZHOU Y, HU Z P, LI Y, *et al.* CsPbBr₃ nanocrystal saturable absorber for mode-locking ytterbium fiber laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(26): 261108-1-4.
- [23] HE T C, LI J Z, QIU X, *et al.* Highly enhanced normalized-volume multiphoton absorption in CsPbBr₃ 2D nanoplates [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(21): 1800843-1-7.
- [24] SAOUMA F O, STOUUMPOS C C, KANATZIDIS M G, *et al.* Multiphoton absorption order of CsPbBr₃ as determined by wavelength-dependent nonlinear optical spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(19): 4912-4917.
- [25] ZHAO C Y, TIAN W M, LIU J X, *et al.* Stable two-photon pumped amplified spontaneous emission from millimeter-sized CsPbBr₃ single crystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(10): 2357-2362.
- [26] CHO S, YANG Y, SOLJAČIĆ M, *et al.* Submicrometer perovskite plasmonic lasers at room temperature [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(35): eabf3362-1-12.
- [27] CHO S, YUN S H. Structure and optical properties of perovskite-embedded dual-phase microcrystals synthesized by sonochemistry [J]. *Commun. Chem.*, 2020, 3(1): 15-1-7.
- [28] ABIEDH K, DHANABALAN B, KUTKAN S, *et al.* Surface-dependent properties and tunable photodetection of CsPbBr₃ microcrystals grown on functional substrates [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(3): 2101807-1-9.
- [29] BU H, HE C L, XU Y Q, *et al.* Emerging new-generation detecting and sensing of metal halide perovskites [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2022, 8(5): 2101204.
- [30] PENG Z X, YANG D D, YIN B Z, *et al.* Self-assembled ultrafine CsPbBr₃ perovskite nanowires for polarized light detection [J]. *Sci. China Mater.*, 2021, 64(9): 2261-2271.
- [31] ZHOU F, RAN X, FAN D Y, *et al.* Perovskites: multiphoton absorption and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(23): 2100292.
- [32] LUO D Y, SU R, ZHANG W, *et al.* Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5(1): 44-60.
- [33] ZHANG F, MI Z, HAO W Z, *et al.* Tunable engineering of photo- and electro-induced carrier dynamics in perovskite photoelectronic devices [J]. *Sci. China Mater.*, 2022, 65(4): 855-875.
- [34] JIAO Y N, YI S H, WANG H W, *et al.* Strain engineering of metal halide perovskites on coupling anisotropic behaviors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(4): 2006243-1-22.
- [35] XIAO G J, CAO Y, QI G Y, *et al.* Pressure effects on structure and optical properties in cesium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(29): 10087-10094.
- [36] KHMELEVSKAIA D, MARKINA D, TONKAEV P, *et al.* Excitonic versus free-carrier contributions to the nonlinearly excited photoluminescence in CsPbBr₃ perovskites [J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(1): 179-189.
- [37] HE Y H, SU R, HUANG Y Y, *et al.* High-order shift current induced terahertz emission from inorganic cesium bromine lead perovskite engendered by two-photon absorption [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(40): 1904694-1-9.
- [38] LIU S J, CHEN G X, HUANG Y Y, *et al.* Tunable fluorescence and optical nonlinearities of all inorganic colloidal cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 724: 889-896.
- [39] KRISHNAKANTH K N, SETH S, SAMANTA A, *et al.* Broadband femtosecond nonlinear optical properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(3): 603-606.
- [40] KETAVATH R, KATTURIN K, GHUGAL S G, *et al.* Deciphering the ultrafast nonlinear optical properties and dynamics

- of pristine and Ni-doped CsPbBr₃ colloidal two-dimensional nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(18): 5577-5584.
- [41] ZHANG J, JIANG T, ZHENG X, *et al.* Thickness-dependent nonlinear optical properties of CsPbBr₃ perovskite nanosheets [J]. *Opt. Lett.*, 2017, 42(17): 3371-3374.
- [42] LI R X, WEI Z P, ZHAO H X, *et al.* Linear and nonlinear optical characteristics of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ quantum dots modified by hydrophobic zeolites [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(48): 22766-22774.
- [43] WEI K, XU Z J, CHEN R Z, *et al.* Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(16): 3821-3824.
- [44] HAN Q J, WU W Z, LIU W L, *et al.* Two-photon absorption and upconversion luminescence of colloidal CsPbX₃ quantum dots [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 75: 880-886.
- [45] BADER T R, GOLD A. Polarization dependence of two-photon absorption in solids [J]. *Phys. Rev.*, 1968, 171(3): 997-1003.
- [46] INOUE M, TOYOZAWA Y. Two-photon absorption and energy band structure [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, 20(3): 363-374.



杨敏(1996-),女,山西运城人,硕士研究生,2018年于东北农业大学获得学士学位,主要从事微纳非线性光学的研究。

E-mail: 1452869237@qq.com



刘绍鼎(1982-),男,湖北襄阳人,博士,教授,博士生导师,2009年于武汉大学获得博士学位,主要从事微纳非线性光学、表面等离子激元光子学、微纳光子器件方面的研究。

E-mail: liushaoding@tyut.edu.cn