材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024012601

金膜上 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格增强双光子发射特性研究

温永祥，虞　应，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，太原 030024）

摘　要： 钙钛矿微纳结构双光子荧光在高分辨成像、光电转换等领域应用广泛，其中增强双光子荧光发射强度是提高器件性能的关键。与电介质基底相比，置于贵金属薄膜上的微纳结构由于等离激元的激发作用，能够有效增强线性及非线性光学响应。基于此，提出了在金膜上自组装 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格结构，与玻璃基底上样品相比，金膜上超晶格结构内部形成了更强的局域场增强。实验结果表明，其线性光致发光强度提高了约 100%，而双光子发光强度得到了约 16 倍的显著提升。进一步通过改变泵浦光偏振方向可见，这种超晶格的双光子发射具有偏振依赖性，偏振角度在 0°～360°范围内呈现四重对称性。研究结果表明，金膜上 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格是一种有效增强双光子发射的体系，这为构建高性能微纳非线性光子器件提供了新的可能性和优化思路。

关键词： $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格；自组装；表面等离激元；双光子发射；光致发光

中图分类号： TB383.1　**文章编号：** 1001－5868(2024)03－0442－07

Enhanced Two-photon Fluorescence of $CsPbBr_3$ Nanocrystal Superlattice on Gold Films

WEN Yongxiang, YU Ying, LIU Shaoding

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

Abstract: Two-photon fluorescence emitted by micro/nanostructured perovskites has been widely applied in high-resolution imaging and photoelectric conversion. However, significantly enhancing the two-photon fluorescence emission intensity is essential for improving the performance of associated devices. Unlike dielectric substrates, the development of micro/nanostructures on precious metal films is effective for achieving enhanced linear and nonlinear optical responses owing to plasmon excitation. The results of this study showed that the optical response of superlattice structures grown on a gold film was stronger than that of samples grown on a glass substrate. Furthermore, experimental results showed that the linear photoluminescence intensity increased by approximately 100% and the two-photon luminescence intensity increased significantly by approximately 16 times. Furthermore, we confirmed a distinct polarization dependence of the two-photon emission of this superlattice by changing the polarization of the pump light, and that the polarization angle exhibited quadruple symmetry within the range of 0°～360°. These results indicated that growing a $CsPbBr_3$ nanocrystalline superlattice on a gold film is an effective strategy to achieve enhanced two-photon emission intensities. This study provides new possibilities and optimization ideas for constructing high-performance micro/nano-nonlinear photonic devices.

Key words: $CsPbBr_3$ nanocrystal superlattice; self-assembled; surface plasmons; two-photon fluorescence; photoluminescence

收稿日期：2024－01－26.

* **通信作者：**刘绍鼎

0　引言

双光子发射是通过同时吸收两个低能量长波长光子后发射出一个高能量短波长光子的过程[1-2]。其凭借穿透深度高、空间分辨率好、背景噪声小等优点[3-5]被广泛应用于细胞和体内成像、化学/生物检测、光动力治疗、可控药物释放、光催化、光电转换等领域[6-10]。双光子荧光显微镜便是其中最具代表的研究成果，目前，双光子成像技术已经成为了生命科学、医学和材料科学研究中最好的无损伤检测方法之一[11-12]。

近年来，无机钙钛矿的微纳结构由于其优良的光电响应引起了研究者的广泛关注[13-15]，已被应用于光伏器件、低阈值激光器、光电探测器等领域[16-18]。由于全无机钙钛矿纳米晶体（$CsPbX_3$ QDs，X=Cl，Br，I）的结构和成分具有多样性和灵活可调性[19]，其在多光子显微镜、光调制器、太赫兹产生等[20-21]非线性光学响应增强方面展现出广阔的应用前景。其中，在钙钛矿纳米晶体溶液、低维多晶薄膜和三维单晶中观察到增强的双光子吸收、双光子发射等效应[22-24]。与传统的半导体材料如 WS_2 和 ZnO 相比，钙钛矿薄膜及二维薄片的双光子吸收系数处于同一数量级，表明无机钙钛矿微纳结构是一种优良的双光子发射体系[25-27]。除此之外，基于自组装方案制备的三维紧密有序排列的 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格表现出了较高的相纯度与晶体质量，其凭借着高度的结构相干性，相对于普通纳米晶团簇薄膜，在 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格中实现了更强的双光子吸收和双光子发射[28-30]。与此同时，大量文献报道了当微纳结构放置于贵金属薄膜上时，由于等离激元的激发作用导致微纳结构中形成的局域场增强[31]，可以使三次谐波、多光子发射等发射强度获得一个数量级以上的提升[32-34]。但是受 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格自组装实验条件限制，仅在玻璃基片上可以自组装形成高质量的超晶格，导致其难以应用在光子器件中，超晶格如何在其他基底（如贵金属薄膜）上的自组装是一个急需解决的问题。为了设计出更高性能的双光子荧光器件，并扩大 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的应用场景，本文提出金膜增强 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格双光子荧光发射强度的方案，并通过调整电子束蒸镀、Plasma 表面处理、控制蒸发速率等实验条件成功在金膜上制备出了 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格结构。

本文研究并对比了分别置于玻璃和金膜基底上 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的双光子发射特性。时域有限差分法（FDTD）计算结果表明：金膜上的超晶格表现出了更强的近场强度，进而可用以实现双光子荧光发射的增强。对两种基底上单个超晶格的稳态发射、能量密度、偏振角度相关的光致发光光谱进行了测试。室温下 $CsPbBr_3$ 超晶格在飞秒脉冲激光的激发下可以有效地实现双光子发光，并且金膜上的超晶格双光子发光强度比玻璃基底提升高达 16.15 倍，其光致发光强度也提高了约 100%。同时超晶格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；金膜上的 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格是一种有效增强双光子发射的体系，为研发高性能微纳尺度非线性光子器件提供了新的可能和技术方案。

1　实验

1.1　样品制备

采用热注入法[35]制备了均匀性较好的 $CsPbBr_3$ 纳米晶体，经过分离提纯得到分散于甲苯中的稳定胶体后，采用自组装法[28]制备了尺寸范围在 1～10 μm 的纳米晶超晶格。文中所使用药品规格如表 1 所示，所有药品均可直接使用，无需进一步纯化。

具体实验步骤为：首先，将 $CsCO_3$（0.814 g），ODE（40 mL），OA（2.5 mL）混合在三颈烧瓶中，在 120 ℃真空干燥 1 h，继而在 N_2 保护下 150 ℃反应 30 min 合成 Cs-oleate 前体。再将 ODE（5 mL）和 $PbBr_2$（0.069 g）装入 25 mL 三颈烧瓶中 120 ℃真空干燥 1 h，随后将干燥的 OLA（0.5 mL）和 OA（0.5 mL）在 N_2 环境下注入。直到 $PbBr_2$ 完全溶解后，将温度升高至 160 ℃后，快速注入 Cs-oleate（0.4 mL），几秒钟后通过冰水浴冷却得到 $CsPbBr_3$ 纳米晶。在 9 560 r/min 转速下采用甲苯溶剂反复离心后，得到浓度约为 0.23 μmol/L 的稳定胶体。实验中所使用的金膜采用电子束蒸镀方法制备，其厚度约为 40 nm 在制备超晶格前用 Plasma 处理金膜表面约 20 s。取用 1 cm×1 cm 的洁净玻璃片与金膜放置于密闭的培养皿中，滴加 40 μL 上述浓度的 $CsPbBr_3$ 纳米晶胶体静置过夜，随着甲苯溶剂的缓慢蒸发，在玻璃基底及金膜上可自组装形成 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格。

1.2 样品表征

采用 UV-2600 分光光度计测量了 $CsPbBr_3$ 纳米晶胶体在 350～800 nm 范围内的吸收光谱。同时通过 Oecan view 光谱仪测试纳米晶胶体的发射光谱，并基于 450 nm 处吸光值进行浓度标定，如图 1(f)所示。此外，通过金相显微镜观察 $CsPbBr_3$ 超晶格，发现在玻璃基底或金膜上，超晶格的形貌均表现出较好的一致性，尺寸主要分布在 1～10 μm 范围内，如图 1(a)、(b)所示。为更深入地探究 $CsPbBr_3$ 超晶格的结构排列，采用蔡司 Gemini SEM 300 扫描电子显微镜对其进行了形态表征(图 1(d)、(e)展示了高分辨率下的 $CsPbBr_3$ 纳米晶有序堆叠)。

光致发光测量光路如图 1(g)所示，其中激发源采用了钛蓝宝石飞秒脉冲激光器(Chameleon Ultra Ⅱ)，脉冲宽度为 100 fs，重复频率为 80 MHz，波长在 680～1 080 nm 范围内可调谐，400 nm 激光由倍频 BBO 晶体产生。激光经过 50 倍物镜聚焦为 3 μm 左右的光斑，光致发光信号经相同的光路被光谱仪(Spectra HRS-300)收集。为了研究样品对不同偏振状态的响应，实验中还使用了与半波片配合的线偏振片调节入射光偏振状态。此外，连续可变的衰减盘用于调节入射光的强度。

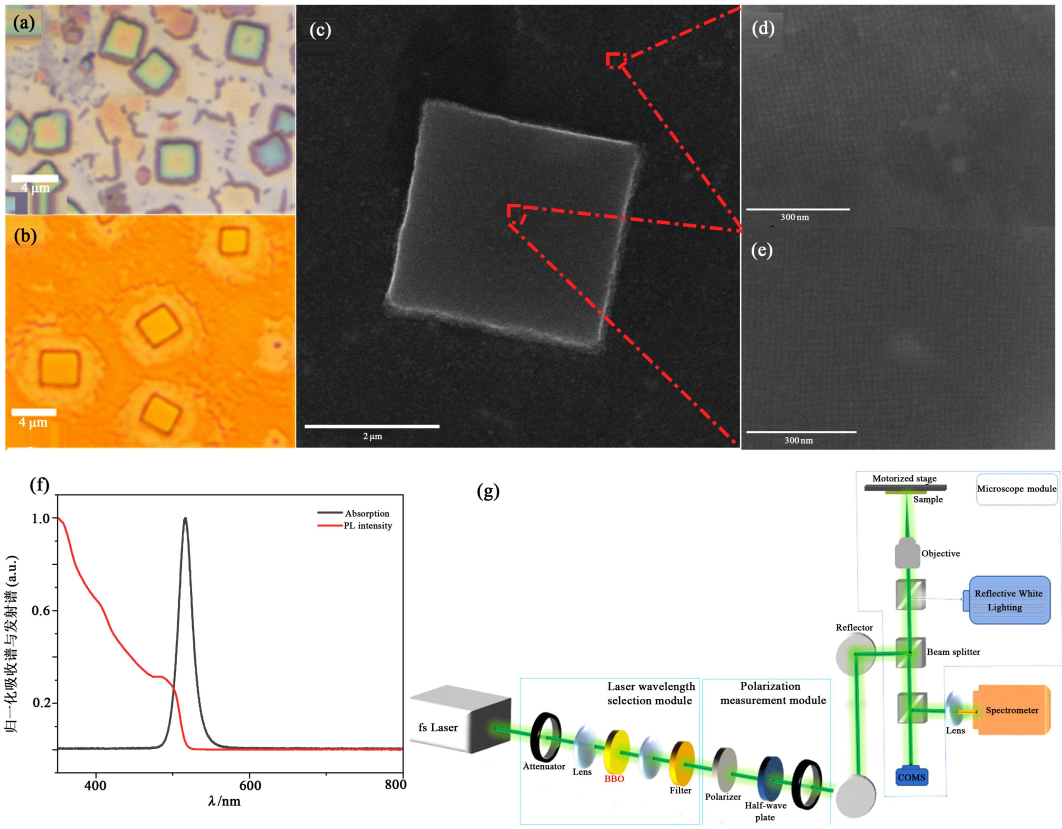


图 1 实验及表征。(a)玻璃基底上的 $CsPbBr_3$ 超晶格的光学显微图像；(b)金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格的光学显微图像；(c)金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格 SEM 图像；(d)(e)高分辨率的 SEM 图像；(f)$CsPbBr_3$ 纳米晶胶体的归一化吸收谱与发射谱；(g)显微光致发光测量光路示意图。

表 1 实验药品表

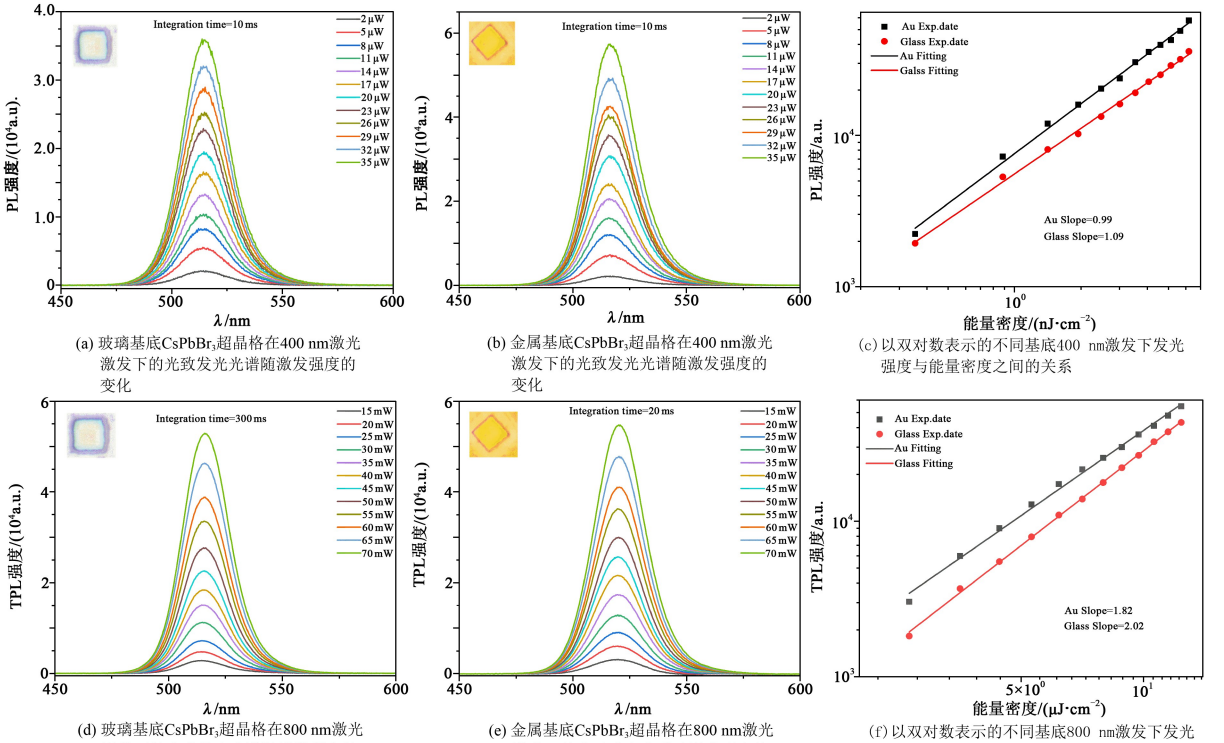
试剂	规格	生产厂家
十八烯(ODE)	90%-1 L	Sigma
油酸(OA)	90%-1 L	Sigma
油胺(OAM)	80%～90%-500 mL	Sigma
甲苯	≥99.5%-500 mL	国药
乙酸乙酯	≥99.5%-500 mL	国药
溴化铅($PbBr_2$)	99.999%-5 g	Sigma
碳酸铯($CsCO_3$)	99.9%-5 g	Sigma

2 结果与讨论

2.1 金膜上 $CsPbBr_3$ 超晶格的双光子荧光

图 1(d)展示的 $CsPbBr_3$ 纳米晶有序紧密堆叠，表明实验成功制备了结构良好的 $CsPbBr_3$ 超晶格。采用图 1(g)中所示显微光致发光光路进行光学测量，在飞秒激光激发下，超晶格呈现出明亮的荧光。为了证实 $CsPbBr_3$ 超晶格的荧光是由双光子诱导

产生的，对玻璃基底与金膜上的超晶格在不同功率激发下发光强度进行了测量。图 2(a)、(b)展示了尺寸约为 5 μm 的被测 $CsPbBr_3$ 超晶格光学显微照片，同时展示了 400 nm 激发波长时，泵浦功率为 2～35 μW 玻璃基底与金膜上的超晶格发光图谱，其中激发功率和发射强度在双对数尺度下拟合得到的线性斜率分别为 1.09 和 0.99 的图像。图 2(d)、(e)为 800 nm 激发波长下，泵浦功率为 15～70 mW 所对应的玻璃基底与金膜上的超晶格发光图谱，其中激发功率和发射强度在双对数尺度下拟合得到的线性斜率分别为 2.02 与 1.82。以上结果说明：当激发波长为 400 nm 时，玻璃基底与金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格激发功率和发射强度在双对数尺度下线性拟合得到的斜率接近 1，表现出典型的单光子诱导的光致发光特征；当激发波长为 800 nm 时，玻璃基底上的 $CsPbBr_3$ 超晶格激发功率和发射强度在双对数尺度下线性拟合得到的斜率接近 2，显示出双光子发射强度与激发功率之间的二次依赖性，属于典型的双光子荧光现象。值得注意的是，金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格激发功率和发射强度在双对数尺度下线性拟合得到的斜率为 1.82，略低于典型的双光子荧光现象。这是由于在相同激发功率下，金膜在界面内的自由电荷震荡导致界面处的近场增强，使得金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格发生了非线性激励饱和现象[37]，导致金膜超晶格小于二次功率的依赖性，但其发光仍然具有双光子荧光的特征。上述部分表明玻璃基底与金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格均有效地实现了双光子发光。



(a) 玻璃基底$CsPbBr_3$超晶格在400 nm激光激发下的光致发光光谱随激发强度的变化　(b) 金属基底$CsPbBr_3$超晶格在400 nm激光激发下的光致发光光谱随激发强度的变化　(c) 以双对数表示的不同基底400 nm激发下发光强度与能量密度之间的关系

(d) 玻璃基底$CsPbBr_3$超晶格在800 nm激光激发下的光致发光光谱随激发强度的变化　(e) 金属基底$CsPbBr_3$超晶格在800 nm激光激发下的光致发光光谱随激发强度的变化　(f) 以双对数表示的不同基底800 nm激发下发光强度与能量密度之间的关系

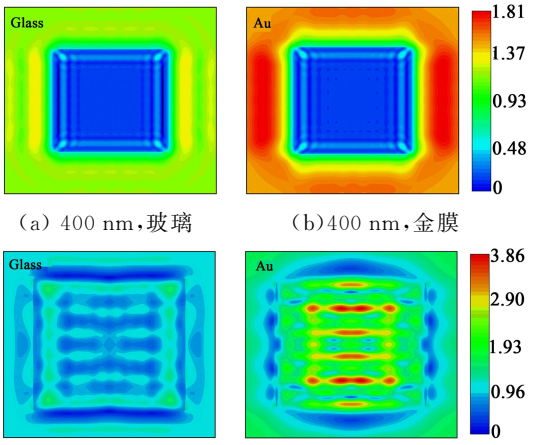
图 2　不同基底 $CsPbBr_3$ 超晶格在 400 和 800 nm 激光激发下 PL 光谱随激发强度和能量密度的变化关系

2.2　基于 FDTD 的 $CsPbBr_3$ 超晶格近场分析

为了理论上验证金膜上制备 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格增强双光子发光的方案，采用 FDTD 对单个 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格在金膜以及玻璃基底上受到 400 nm/800 nm 波长激发时的电场场强分布进行了计算。其中 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的介电常数参考文献[36]中的数据，模拟尺寸为 3 μm×3 μm，高度为 1 μm。为了模拟开放空间，实验围绕结构的六个方向均设置为理想匹配层吸收边界，并将计算网格尺寸设置为 10 nm。最终得到了如图 3 所示 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的截面电场强度分布图。

如图 3(a)、(b)所示，当激发波长为 400 nm 时，金膜上超晶格与玻璃基底截面电场强度分布几乎相近，并无明显近场增强，预计光致发光强度不会明显增强。如图 3(c)、(d)所示，当激发波长为 800 nm 时，金膜上的超晶格的截面电场强度分布明显强于玻璃

基底上的超晶格，预计金膜上的 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的双光子发光强度将会有极大的增强。



(a) 400 nm，玻璃　(b)400 nm，金膜

(c) 800 nm，玻璃　(d) 800 nm，金膜

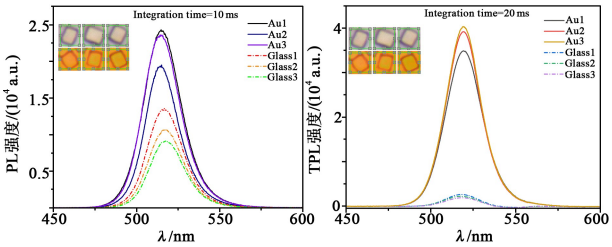
图 3　入射波长为 400 nm 或 800 nm 时不同基底 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的 XY 截面电场分布

2.3　金膜增强 $CsPbBr_3$ 超晶格的双光子发光与光致发光

为了研究金膜与 $CsPbBr_3$ 超晶格复合体系的双光子发射增强效果，使用图 1(g)所示的显微光致发光光路进行测量，实验方案如下：(1)在 800 nm 激发波长下，激发功率为 30 mW，选取玻璃基底与金膜上尺寸为 5 μm 的超晶格各三个，每个超晶格取三个位置，每个位置进行三次测量，取平均值得到每个超晶格的实际发光强度，并进行对比；(2)在 400 nm 激发波长下，激发功率为 10 μW，以同样的方式进行测量。

图 4(a)展示了激发波长为 400 nm 时玻璃基底与金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格的光致发光图谱，插图为被测的玻璃基底以及金膜上 $CsPbBr_3$ 超晶格光学显微照片。以峰值 520 nm 处强度进行计量，金膜上的超晶格光致发光强度相较于玻璃基底上的超晶格平均增强约 100%。通过观察近场场强分布发现，400 nm 激发光对复合体系的近场增强作用较小，对于 $CsPbBr_3$ 超晶格光致发光的增强，可以理解为金膜对单光子荧光的反射作用使得光谱仪在一定时间内收集到的光子更多，主要体现在收集效率的提高。$CsPbBr_3$ 超晶格的光致发光强度的成倍提高，也将有助于提升光伏器件、高亮度 LED、低阈值泵浦激光器的性能。

图 4(b)展示了激发波长为 800 nm 时玻璃基底与金膜上的 $CsPbBr_3$ 超晶格的双光子荧光图谱。以峰值 520 nm 处强度为参考，金膜上的超晶格双光子强度相较于玻璃基底上的超晶格平均增强了 16.15 倍。测量结果与计算结果基本一致，金膜与 $CsPbBr_3$ 超晶格复合体系使得双光子发射强度提升了一个数量级。其巨大的双光子发光增强是因为金膜在 800 nm 激发光激励时发生了强烈的自由电荷震荡，导致 $CsPbBr_3$ 超晶格界面处的近场实现增强[33]，从而使金膜和 $CsPbBr_3$ 超晶格的复合体系表现出了极强的双光子发光。Ban 等[30]的研究指出，$CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格的双光子吸收系数为 0.644 cm/MW，与传统半导体 ZnO[25] 和 WS_2[26] 的双光子吸收系数 0.11 和 0.52 cm/MW 相比，$CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格具有较强的双光子吸收性能。而金膜上 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格在吸收相同能量时，双光子发射强度是玻璃基底上超晶格的数十倍，这表明金膜上 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格增强双光子荧光体系在光开关、光功率器件及双光子荧光显微镜方面较传统半导体有更加良好的应用前景。



(a) 400 nm，光致发光图谱　(b) 800 nm，双光子荧光图谱

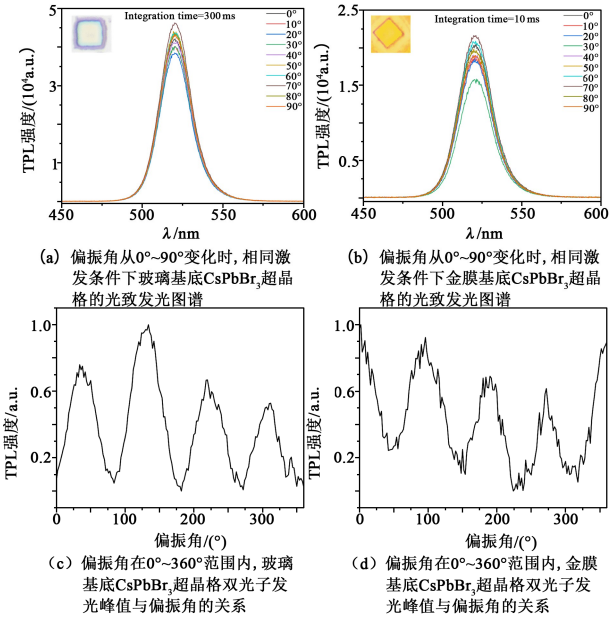
图 4　光致发光与双光子发光的增强

2.4　$CsPbBr_3$ 超晶格对激发光偏振的响应

为了探究金膜上 $CsPbBr_3$ 超晶格对激发偏振的依赖性，使用图 1(g)中的显微光路收集了在不同偏振状态下的双光子发光图谱。实验中激发光的波长为 800 nm，激发功率保持在 30 MW，通过半波片配合线偏振器来改变偏振角度，采用全自动偏振调节系统：开始测试后，偏振角度每旋转 2°就向光谱仪发射一个脉冲，进行一次光谱收集。

图 5(a)、(b)分别展示了玻璃基底与金膜基底上的 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格在不同偏振角度对应的光谱图，可以看到双光子发光峰位不会随偏振状态变化而变化。图 5(c)、(d)分别展示了玻璃基底与金膜基底上的 $CsPbBr_3$ 超晶格双光子发光峰值对偏振状态的依赖，不同基底上的超晶格均展示出了较强的偏振各向异性，在 0°～45°逐渐增强，45°～90°逐渐减弱，发光强度呈现出 90°周期性变化，在 0°～360°范围内呈现出四重对称性。这与单晶材料类似，可以用于控制激光噪声、调制各种电磁场，以

及激光脉冲信号的光学限制、稳定等非线性应用。



(a) 偏振角从0°~90°变化时，相同激发条件下玻璃基底$CsPbBr_3$超晶格的光致发光图谱

(b) 偏振角从0°~90°变化时，相同激发条件下金膜基底$CsPbBr_3$超晶格的光致发光图谱

(c) 偏振角在0°~360°范围内，玻璃基底$CsPbBr_3$超晶格双光子发光峰值与偏振角的关系

(d) 偏振角在0°~360°范围内，金膜基底$CsPbBr_3$超晶格双光子发光峰值与偏振角的关系

图 5　偏振状态对双光子发光的影响

3　结论

综上所述，本文提出了一种金膜上自组装 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格以增强双光子荧光发射的方法。实验结果显示，金膜上制备的 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格结构相较于与玻璃基底对照样品，其结构内部实现了显著的局域场增强，致使其线性光致发光强度提高了约 100%，更为重要的是，双光子发光强度得到了约 16 倍的提升。进一步改变泵浦光偏振发现，该超晶格结构的双光子发射具有偏振依赖的特性，偏振角度在 0°～360°范围内呈现四重对称性。不仅验证了金膜上 $CsPbBr_3$ 纳米晶超晶格结构对于有效增强双光子荧光发射的独特优势，而且为研发和设计高性能微纳尺度非线性光子器件提供了新的理论依据与技术路径。

参考文献：

[1] Xu C, Zipfel W, Shear J B, et al. Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy[J]. Proc. of the National Academy of Sciences, 1996, 93(20): 10763-10768.

[2] Makarov N S, Drobizhev M, Rebane A. Two-photon absorption standards in the 550 ～ 1 600 nm excitation wavelength range[J]. Optics Express, 2008, 16(6): 4029-4047.

[3] Denk W, Strickler J H, Webb W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy[J]. Science, 1990, 248(4951): 73-76.

[4] Strickler J H, Webb W W. Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy[J]. Proc. SPIE, 1991, 1398: 107-118.

[5] Ericson M B, Simonsson C, Guldbrand S, et al. Two-photon laser-scanning fluorescence microscopy applied for studies of human skin[J]. J. of Biophotonics, 2008, 1(4): 320-330.

[6] 张　宁，侯国忠，邓岩岩，等. 罗丹明 B 的飞秒双光子荧光显微成像研究[J]. 半导体光电，2022，43(5)：1005-1010.
Zhang Ning, Hou Guozhong, Deng Yanyan, et al. Research on femtosecond two-photon fluorescence microscopy of Rhodamine B[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2022, 43(5): 1005-1010.

[7] Andreana M, Le T, Drexler W, et al. Ultrashort pulse Kagome hollow-core photonic crystal fiber delivery for nonlinear optical imaging[J]. Opt. Letters, 2019, 44(7): 1588-1591.

[8] Xu L, Zhang J, Yin L, et al. Recent progress in efficient organic two-photon dyes for fluorescence imaging and photodynamic therapy[J]. J. of Materials Chemistry C, 2020, 8(19): 6342-6349.

[9] Zhao T, Yu K, Li L, et al. Gold nanorod enhanced two-photon excitation fluorescence of photosensitizers for two-photon imaging and photodynamic therapy[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2700-2708.

[10] Zhou H, Zhou F, Tang S, et al. Two-photon absorption dyes with thiophene as π electron bridge: synthesis, photophysical properties and optical data storage[J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(1): 633-641.

[11] Diaspro A, Chirico G, Collini M. Two-photon fluorescence excitation and related techniques in biological microscopy[J]. Q. Rev. Biophys., 2005, 38(2): 97-166.

[12] Oheim M, Michael D J, Geisbauer M, et al. Principles of two-photon excitation fluorescence microscopy and other nonlinear imaging approaches[J]. Adv. Drug Delivery Reviews, 2006, 58(7): 788-808.

[13] Yang J N, Chen T, Ge J, et al. High color purity and efficient green light-emitting diode using perovskite nanocrystals with the size overly exceeding bohr exciton diameter[J]. J. of the American Chemical Society, 2021, 143(47): 19928-19937.

[14] Lubin G, Yaniv G, Kazes M, et al. Resolving the controversy in biexciton binding energy of cesium lead halide perovskite nanocrystals through heralded single-particle spectroscopy[J]. ACS Nano, 2021, 15(12): 19581-19587.

[15] Braunger S, Mundt L E, Wolff C M, et al. $Cs_xFA_{1-x}Pb_{(I_{1-y}Br_y)3}$ perovskite compositions: The appearance of wrinkled morphology and its impact on solar cell performance[J]. J. Phys. Chem. C, 2018, 122(30): 17123-17135.

[16] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J].

Nature, 2013, 501(7467): 395-398.

[17] Zhu H, Fu Y, Meng F, et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors[J]. Nature Materials, 2015, 14(6): 636-642.

[18] 罗 聪, 姚 方, 陈 昭, 等. 无机钙钛矿 $CsPbX_3$ 量子点发光材料及器件的研制[J]. 半导体光电, 2017, 38(6): 779-783, 787.
Luo Cong, Yao Fang, Chen Zhao, et al. Photoluminescence synthesis of inorganic perovskite quantum dots and fabrication of devices[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2017, 38(6): 779-783, 787.

[19] 王 振, 卢永生, 陈家雯, 等. 室温合成的钙钛矿量子点及其电致发光二极管[J]. 半导体光电, 2021, 42(1): 40-44.
Wang Zhen, Lu Yongsheng, Chen Jiawen, et al. Study on perovskite quantum dots synthesized at room temperature and perovskite QLED[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2021, 42(1): 40-44.

[20] Ferrando A, Martinez Pastor J P, Suarez I. Toward metal halide perovskite nonlinear photonics[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9(18): 5612-5623.

[21] Gu W, Nishikubo R, Saeki A. Coordination of NH_2-or COOH-appended Pt-Porphyrins with $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots to improve a cascade process of two-photon absorption and triplet-triplet annihilation[J]. J. Phys. Chem. C, 2020, 124(27): 14439-14445.

[22] Xu Y, Chen Q, Zhang C, et al. Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers[J]. J. of the American Chem. Society, 2016, 138(11): 3761-3768.

[23] Li X, Yan L, Si J, et al. Tunable nonlinear absorption effect and carrier dynamics of perovskite quantum dots[J]. Opt. Mater. Express, 2021, 11(2): 569-574.

[24] Liu D, Liu J, Zhang K, et al. Giant nonlinear optical response of lead-free all-inorganic $CsSnBr_3$ nanoplates[J]. J. Phys. Chem. C, 2021, 125(1): 803-811.

[25] Chelnokov E V, Bityurin N, Ozerov I, et al. Two-photon pumped random laser in nanocrystalline ZnO[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(17).

[26] Zhang S, Dong N, McEvoy N, et al. Direct observation of degenerate two-photon absorption and its saturation in WS_2 and MoS_2 monolayer and few-layer films[J]. ACS Nano, 2015, 9(7): 7142-7150.

[27] Izakura S, Gu W, Nishikubo R, et al. Photon upconversion through a cascade process of two-photon absorption in $CsPbBr_3$ and triplet-triplet annihilation in porphyrin/diphenylanthracene[J]. J. Phys. Chem. C, 2018, 122(26): 14425-14433.

[28] Rainò G, Becker M A, Bodnarchuk M I, et al. Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices[J]. Nature, 2018, 563(7733): 671-675.

[29] Xie Y, Fan J, Liu C, et al. Giant two-photon absorption in mixed halide perovskite $CH_3NH_3Pb_{0.75}Sn_{0.25}I_3$ thin films and application to photodetection at optical communication wavelengths[J]. Adv. Opt. Mater., 2018, 6(3): 1700819.

[30] Ban J, Yu Y, Yue P, et al. Two-photon absorption and photoluminescence of individual $CsPbBr_3$ nanocrystal superlattices[J]. J. Phys. Chem. C, 2022, 126(19): 8400-8407.

[31] Ravishankar A P, Vennberg F, Anand S. Strong optical coupling in metallo-dielectric hybrid metasurfaces[J]. Optics Express, 2022, 30(23): 42512-44523.

[32] Sabri L, Huang Q, Liu J N, et al. Design of anapole mode electromagnetic field enhancement structures for biosensing applications[J]. Optics Express, 2019, 27(5): 7196-7212.

[33] Xu L, Rahmani M, Zangeneh Kamali K, et al. Boosting third-harmonic generation by a mirror-enhanced anapole resonator[J]. Light: Science & Applications, 2018, 7(1): 44.

[34] Zeng J, Yuan M, Yuan W, et al. Enhanced second harmonic generation of MoS_2 layers on a thin gold film[J]. Nanoscale, 2015, 7(32): 13547-13553.

[35] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3692-3696.

[36] Mendoza-Carreño J, Molet P, Otero-Martínez C, et al. Nanoimprinted 2D-chiral perovskite nanocrystal metasurfaces for circularly polarized photoluminescence[J]. Adv. Mater., 2023, 35(15): 2210477.

[37] Gui R, Jin H, Wang Z, et al. Recent advances in optical properties and applications of colloidal quantum dots under two-photon excitation[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 338: 141-185.

作者简介:

温永祥(1999—),男,山西省吕梁市人,硕士研究生,主要研究方向为微纳非线性光学;

刘绍鼎(1982—),男,湖北省襄阳市人,教授,博导,主要从事微纳非线性光学、表面等离激元光子学、微纳光子器件方面的研究。