

文章编号: 1005-5630(2021)01-0049-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2021.01.008

CsPbBr₃ 纳米片的三光子非线性吸收性质研究

张腾飞, 张德保, 张雨虹, 游冠军

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 为了研究不同层数纳米片在近红外二区的非线性光学吸收性质的变化, 采用配体辅助再沉淀方法制备了不同层数(3~5层)的 CsPbBr₃ 纳米片。以中心波长为 1030 nm、脉宽为 6 ps、重复频率为 25 kHz 的激光作为激发光源, 利用 Z-扫描技术研究了 CsPbBr₃ 纳米片的非线性三光子吸收光学性质。研究表明: CsPbBr₃ 纳米片的非线性三光子吸收截面随层数减小而增大, 量子限域效应增强, 三层纳米片的三光子吸收截面高达 $4.1 \times 10^{-71} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$ 。CsPbBr₃ 纳米片在近红外二区具有优良的非线性光学吸收性质, 可应用于多光子激发荧光成像领域。

关键词: CsPbBr₃; 二维纳米片; 非线性光学吸收

中图分类号: O 437 **文献标志码:** A

Study on the three-photon nonlinear optical absorption of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ nanoplatelets

ZHANG Tengfei, ZHANG Debao, ZHANG Yuhong, YOU Guanjuan

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: CsPbBr₃ nanoplatelets (NPLs) with different thickness (3-5 monolayers) were synthesized by ligand-assisted reprecipitation at room temperature to study the nonlinear optical absorption properties in the near-infrared-II window. The nonlinear three-photon absorption properties of CsPbBr₃ NPLs were investigated by Z-scan technique using a laser with central wavelength of 1030 nm, pulse width of 6 ps and repetition of 25 kHz. The experimental results show that the nonlinear three-photon absorption cross section of CsPbBr₃ NPLs is significantly increased due to the enhancement of quantum confinement effect with decreasing the thickness of NPLs. The three-photon absorption cross section of the 3 monolayers NPLs is $4.1 \times 10^{-71} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$. This study shows that CsPbBr₃ NPLs have excellent nonlinear multiphoton absorption properties in the near-infrared-II window, and can be applied in the field of multiphoton fluorescence imaging.

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFF0200306、2017YFF0106304); 上海高校青年东方学者岗位计划

作者简介: 张腾飞(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿材料的非线性光学性质。

E-mail: 1723135499@qq.com

通信作者: 游冠军(1979—), 男, 副教授, 研究方向为散射式近场光学显微镜技术, 超快与太赫兹光谱技术。

E-mail: youguanjuan@126.com

Keywords: CsPbBr₃; two-dimensional nanoplatelets; nonlinear optical absorption

引 言

具有优良非线性光学吸收特性的有机分子、无机晶体和胶体纳米晶体(简称纳晶)等材料在光限幅、荧光标记、生物成像和激光调制等领域具有重要的应用价值^[1]。对于半导体纳晶,当尺寸小于其激子玻尔半径时,量子限域效应对其线性和非线性光学性质有重要的影响。卤素钙钛矿纳晶,是近年来新兴的一种半导体纳米材料,具有发光光谱窄和量子产率高等优点^[2-5],研究显示卤素钙钛矿纳晶也具有优良的非线性光学吸收特性^[6-13]。

CsPbBr₃ 纳晶是一种典型的全无机卤素钙钛矿纳米材料,具有极高的荧光量子产率和较好的化学稳定性,其非线性光学特性也吸引了人们的关注。2015年, Wang 等^[7]研究了 CsPbBr₃ 纳晶的非线性光学吸收性质,在波长 800 nm 的飞秒脉冲激发下,尺寸为 9 nm 的 CsPbBr₃ 纳米立方体的双光子吸收截面为 1.2×10^5 GM,揭示了全无机钙钛矿纳晶材料在非线性光学领域的价值。2016年, Wei 等^[8]研究了 CsPbBr₃ 纳米立方体在 220 K 到 380 K 的温度范围内的双光子激发荧光,并在室温下测得其双光子吸收系数为 0.085 cm/GW。2017年, Chen 等^[9]研究了 CsPbBr₃ 纳米立方体的双光子吸收截面与尺寸的关系。2018年, Krishnakanth 等^[10]采用 Z-扫描方法研究了 CsPbBr₃ 纳米立方体和纳米棒的非线性光学性质,实验结果表明纳米立方体的双光子吸收系数大于纳米棒,部分原因归功于纳米立方体边缘较大的局域场增强。2018年, He 等^[11]比较了 CsPbBr₃ 二维纳米片与纳米立方体的多光子吸收性质,发现二维纳米片具有更大的多光子吸收系数。2019年, Pramanik 等^[12]通过改变 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I, 混合 Cl/Br 和 Br/I) 中的卤素元素化学计量,使得 CsPbX₃ 纳晶的双光子和三光子吸收截面增大几个数量级。2019年, Ketavath 等^[13]发现掺镍 CsPbBr₃ 纳米立方体内等离子体激元与激子之间具有强耦合,可有效增强其三阶光学非线性。

现有的研究表明,通过改变量子点的尺寸、维度、卤素元素的化学计量和掺杂等可以调控 CsPbX₃ 纳米晶体的非线性光学吸收性质。本文采用配体辅助再沉淀方法^[14]制备了厚度为 3~5 层的 CsPbBr₃ 纳米片,采用 Z-扫描方法^[15-16]研究了不同层数纳米片的非线性光学吸收性质。研究发现,可以通过改变厚度来调控 CsPbBr₃ 纳米片的三光子吸收截面。

1 材料制备

配体辅助再沉淀合成方法是通过在前驱体和配体的混合溶液中加入反溶剂而形成纳米晶体^[14]。反溶剂引发钙钛矿前驱体聚集形成纳米晶体,而铯离子和铅离子配体的比例决定了其生长维度和尺寸^[17-19]。本文正是通过调节油酸铯(Cs-OA)和 PbBr₂ 前驱液的比例,合成了不同层数的 CsPbBr₃ 纳米片。

所用试剂: 碳酸铯(Cs₂CO₃, 99.99%), 溴化铅(PbBr₂, 99%), 油酸(Oleic Acid, >85%), 油胺(Oleylamine, >50%), 甲苯(Toluene, ≥99.5%), 丙酮(Acetone, ≥99.5%), 无水己烷(Hexane, >96%)。

CsPbBr₃ 纳米片的合成过程如下:

(1)称量 0.1 mmol 的碳酸铯粉末,加入 10 mL 油酸,在 80 °C 下搅拌形成浓度为 0.01 mol/L 的 Cs-OA 前驱溶液。称量 0.1 mmol 的 PbBr₂ 粉末,加入 100 μL 油酸、100 μL 油胺、10 mL 甲苯,在 80 °C 下连续搅拌,直到粉末完全溶解,形成 0.01 mol/L 的 PbBr₂ 前驱溶液。然后按照表 1 所示的比例合成不同层数的 CsPbBr₃ 纳米片。

表 1 合成不同层数 CsPbBr₃ 纳米片的前驱液和丙酮用量

Tab. 1 The amounts of precursors and acetone for the synthesis of CsPbBr₃ nanoplatelets with different thickness

纳米片层数	油酸铯前驱液/μL	PbBr ₂ 前驱液/mL	丙酮/mL
3	150	1.5	2
4	150	1.2	2
5	200	1.0	2

(2) 室温下, 将含有 PbBr₂、油胺、油酸的甲苯前驱溶液剧烈搅拌, 并注入 Cs-OA 前驱液。3 s 后, 迅速注入丙酮引发 CsPbBr₃ 纳米片的形成。继续搅拌 1 min 后, 根据不同的层数设置离心时间(3 层纳米片以 4 000 r/min 离心 6 min, 4 层和 5 层纳米片以 4 000 r/min 离心 4 min), 将浑浊液离心。离心后, 将试管中的上方清液倒掉, 取出沉淀物并将其分散于 2 mL 己烷中。合成 5 层纳米片时, 在注入 Cs-OA 前驱液前, 先向 PbBr₂ 前驱液中加入 0.2 mL 丙酮。制备的 3 层、4 层和 5 层 CsPbBr₃ 纳米片胶体溶液及其在 365 nm 紫外灯照射下的荧光效果如图 1 所示。

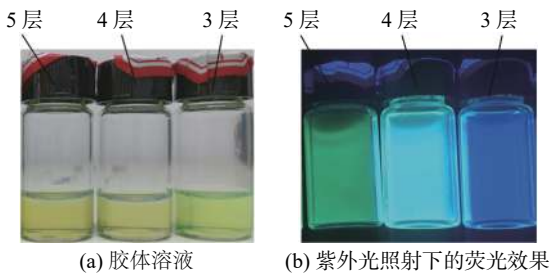


图 1 不同层数 CsPbBr₃ 纳米片胶体溶液及其荧光效果
Fig. 1 CsPbBr₃ nanoplatform colloids with different thickness

2 Z-扫描实验系统

Z-扫描测量系统如图 2 所示, 超快光纤激光器(FemtoYLTM, 安扬激光)输出的激光(中心波长为 1 030 nm, 脉宽为 6 ps, 重复频率为 25 kHz)被分束镜 1 分为两束光, 反射光作为参考光, 透射光束通过透镜 1(焦距 f 为 100 mm)聚焦到待测样品上。光束通过样品后经分束镜 2 分为两路: 反射光束无光阑的阻挡, 信号全部被探测器

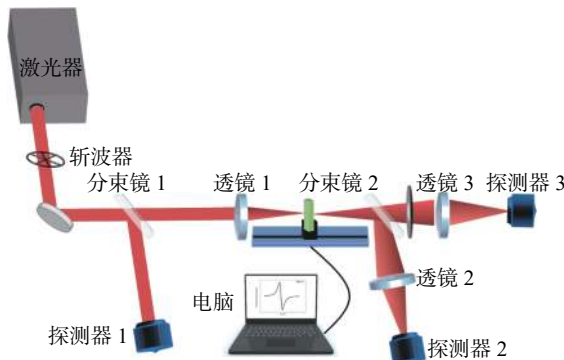


图 2 Z-扫描实验系统

Fig. 2 Z-scan experimental system

收集到, 称之为开孔信号, 用于测量非线性光学吸收系数; 透射光束经过一个小孔光阑, 只有部分信号可以通过光阑被探测器收集到, 称之为闭孔信号, 用于测量非线性折射率。样品安置在一个计算机控制的电动平移台上, 测量时可沿光束传播方向在焦点前后移动。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱和荧光光谱

图 3 表示不同层数 CsPbBr₃ 纳米片的吸收光谱和荧光光谱。由图可以看出, 3 层、4 层和 5 层 CsPbBr₃ 纳米片的吸收边都有清晰的激子吸收峰, 分别位于 435 nm(2.85 eV), 442 nm(2.80 eV), 和 455 nm(2.73 eV)。这是由于纳米片的厚度分别约为 2.0 nm、2.5 nm 和 3.0 nm^[14], 皆小于 CsPbBr₃ 的激子玻尔半径(约为 7 nm)^[2], 因此纳米片中存在较强的量子限域效应, 具有较大的激子束缚能。而较大尺寸 CsPbBr₃ 纳米立方晶体的激子吸收峰一般不明显, 吸收边位于 510 nm 附近^[2]。随着纳米片层数的减少, 量子限域效应更强, 禁带宽度 E_g 变大, 激子束缚能更大, 因此如图 3 所示激子吸收峰更加清晰, 而且发生蓝移。在紫外光源的激发下, 纳米片胶体溶液产生明亮的荧光发射(见图 1(b)), 荧光光谱如图 3 所示, 3 层、4 层和 5 层样品的荧光峰波长分别为 453 nm、468 nm 和 482 nm, 相对吸收峰均有 20 nm 左右的斯托克斯位移。

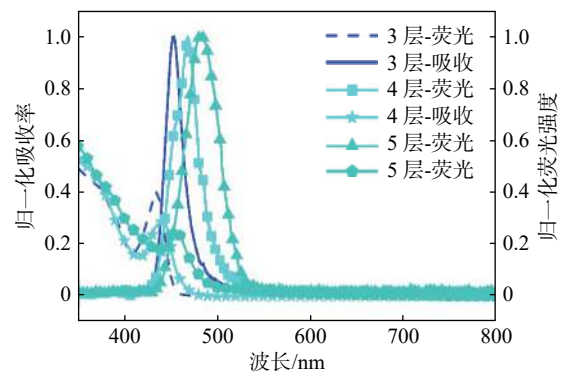


图 3 不同层数 CsPbBr₃ 纳米片的吸收光谱和荧光光谱

Fig. 3 Absorption and photoluminescence spectra of CsPbBr₃ nanoplatform colloids for varying nanoplatform thickness

3.2 荧光寿命

利用时间相关单光子计数方法测量了 CsPbBr₃ 纳米片胶体溶液的荧光寿命。激光脉冲激发的时间分辨荧光曲线如图 4 所示。取荧光强度从峰值衰减到 1/e 处所经历的时间为荧光寿命，e 为自然常数，其值约为 2.72。3 层、4 层和 5 层纳米片的荧光寿命 $\tau_{1/e}$ 分别为 1.88 ns、2.02 ns、和 2.22 ns，与文献 [14] 中报导的 CsPbBr₃ 纳米片荧光寿命基本相符。随着 CsPbBr₃ 纳米片厚度的减小，荧光寿命稍微变短，这是因为随着较薄纳米片的比表面积增大，表面缺陷引起的激子非辐射复合会随之增加。

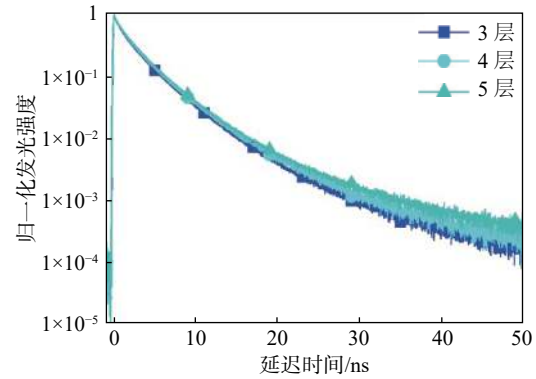


图 4 不同层数 CsPbBr₃ 纳米片胶体溶液的时间分辨荧光曲线

Fig. 4 Time-resolved photoluminescence of CsPbBr₃ NPL colloids for varying thickness

3.3 Z-扫描测量

首先以 1 mm 厚度的 <110> ZnTe 晶体为样品，验证了测量系统的准确性。在激光波长为 1 030 nm、脉宽为 6 ps 时，我们测得 ZnTe 晶体的双光子吸收系数为 3.7 cm/GW，与 Gu 等 [20] 报道的结果相符。对于 CsPbBr₃ 纳米片样品，将

高浓度的胶体溶液滴涂到石英基底上，溶剂蒸发后形成厚度约为 1 μm 的纳米片薄膜。

不同层数 CsPbBr₃ 纳米片的开孔 Z-扫描测量曲线如图 5 所示。靠近焦点时，样品的透过率明显下降，归一化的透过率曲线以焦点为中心呈谷状，说明 CsPbBr₃ 纳米片具有反饱和和吸收性

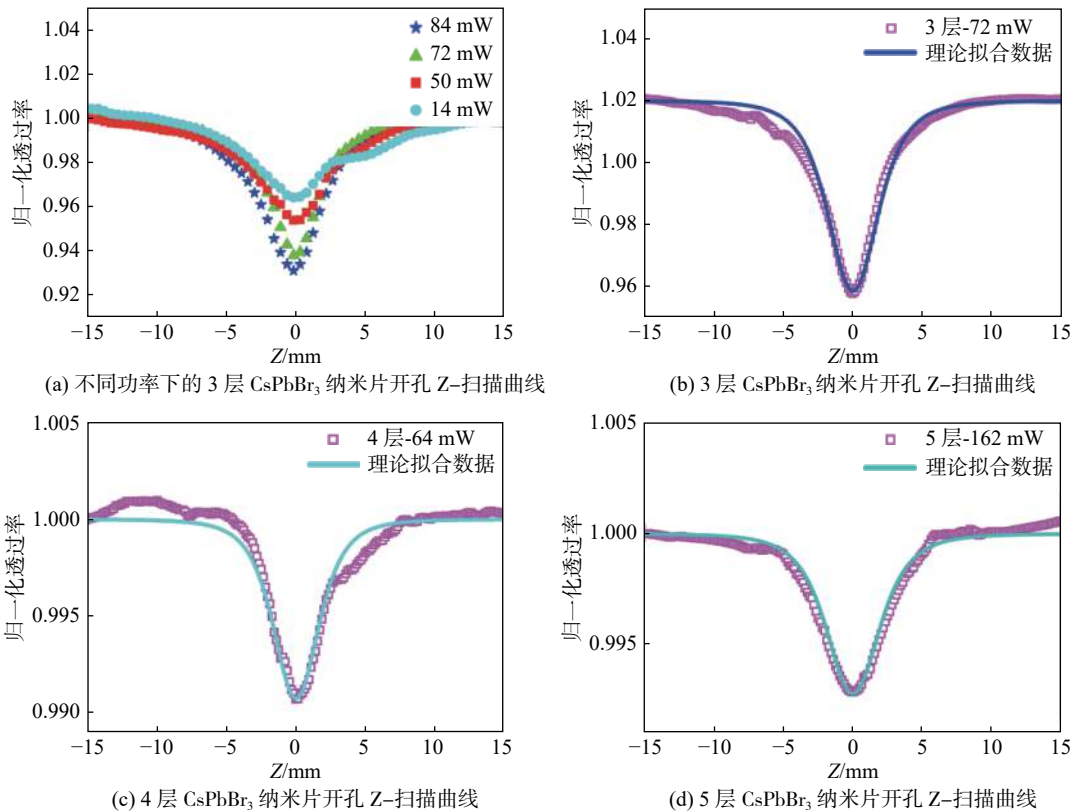


图 5 不同层数 CsPbBr₃ 纳米片薄膜的开孔 Z-扫描测量曲线及拟合曲线

Fig. 5 Open-aperture Z-scan experimental curves and theoretically fitted curves of NPL thin films for varying NPL thickness

质, 非线性吸收系数为正值。由于激发光子能量 ($h\nu \approx 1.20$ eV) 满足 $E_g/3 < h\nu < E_g/2$, 因此这里的非线性光学吸收主要为三光子吸收^[21]。

对于三光子吸收过程, 光束通过非线性光学介质时的强度衰减可以表示为^[22]

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha_3 I^3(z) \quad (1)$$

式中: I 为光强; z 为光束通过的距离; α_3 为三光子吸收系数。

$$I(z, \lambda) = \frac{I_0(\lambda)}{\sqrt{1 + 2\alpha_3(\lambda)I_0^2(\lambda)z}} \quad (2)$$

式中: λ 为激光波长; I_0 为焦点处光强。三光子吸收拟合式^[23] 为

$$T_{OA} = \frac{1}{\left[1 + 2\alpha_3 L_{\text{eff}} \left(\frac{I_0}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

式中 L_{eff} 为样品有效长度, 并且 $L_{\text{eff}} = (1 - 2e^{-2\alpha L}) / (2\alpha)$ (其中 α 是线性吸收系数, L 为膜层厚度)。通过拟合得出 3 层、4 层和 5 层薄膜的三光子吸收系数 α_3 分别为 $44.84 \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ 、 $7.20 \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ 和 $2.90 \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ 。

参照文献 [11] 中的方法, 单个纳米片的三光子吸收截面 σ_3 (单位: $\text{cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$) 可以通过

下式计算:

$$\sigma_3(\lambda) = \sigma'_3(\lambda) \times ((h\nu))^2 \quad (4)$$

$$\sigma'_3(\lambda) = \alpha_3(\lambda) / (N_A d_0) \quad (5)$$

式中: N_A 是阿伏伽德罗常量; d_0 是摩尔浓度 (单位: mol/cm^3)。经计算得出 3 层、4 层和 5 层纳米片的三光子吸收截面分别为 $4.10 \times 10^{-71} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$ 、 $6.95 \times 10^{-72} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$ 和 $2.91 \times 10^{-72} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$ 。实验测量的误差范围在 30% 左右, 误差的主要来源为薄膜密度、厚度的不均匀性和拟合误差。

之前已报道的 CsPbBr₃ 纳米片或纳米立方体的三光子吸收截面通常使用飞秒激光测得^[11-12, 21], 如表 2 所示, 大多在 $10^{-74} \sim 10^{-76} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$ 量级之间。本文使用皮秒激光脉冲测量的 CsPbBr₃ 纳米片三光子吸收截面, 比表 2 中飞秒激光测得的结果大约 2~4 个数量级。此前 Saouma 等^[24] 用皮秒激光测得的 CsPbBr₃ 纳晶双光子吸收系数比飞秒激光测量结果大 2 个数量级; Nikesh 等^[25] 研究了 ZnS 纳米颗粒的非线性光学吸收, 利用皮秒激光测得的双光子吸收截面也比飞秒激光测量结果增大两个数量级; 此外, 甘平等^[26] 采用数值计算方法研究发现, 激光脉宽对 Z-扫描测得的三阶非线性折射系数和吸收系数影响很大, 与飞秒激光相比, 皮秒激光测得的非线性吸收系数增大 2~3 个数量级。因此, 本文测量的三光子吸收截面比之前报道的偏大,

表 2 文献中报道的 CsPbX₃ 纳米立方体和纳米片的三光子吸收截面

Tab. 2 Summary of the three-photon absorption cross sections of CsPbX₃ nanocubes and nanoplatelets

样品	荧光峰值波长/nm	激光参数	三光子吸收截面/($\text{cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$)	参考文献
CsPbBr ₃ 纳米立方体	500	1 200 nm, 100 fs	1.17×10^{-76}	[11]
CsPbBr ₃ 纳米片	462	1 200 nm, 100 fs	4.42×10^{-76}	[11]
CsPbCl ₃ 纳米立方体	410	1 064 nm, 100 fs	1.2×10^{-76}	[12]
CsPbBr ₃ 纳米立方体	539	1 200 nm, 100 fs	3.1×10^{-75}	[12]
CsPbI ₃ 纳米立方体	717	1 500 nm, 100 fs	1.1×10^{-73}	[12]
CsPbBr ₃ 纳米立方体	520	1 100 nm, 100 fs	4.5×10^{-74}	[21]
CsPbBr ₃ 纳米片3层	453	1 030 nm, 6 ps	4.1×10^{-71}	本文
CsPbBr ₃ 纳米片4层	468	1 030 nm, 6 ps	6.95×10^{-72}	本文
CsPbBr ₃ 纳米片5层	482	1 030 nm, 6 ps	2.91×10^{-72}	本文

我们认为主要是由于激光脉宽的影响。此外, 激光波长对非线性光学吸收测量结果也有一定的影响。He 等^[11] 在 1200~1540 nm 波长范围测量了 CsPbBr₃ 纳米立方体和纳米片的多光子吸收, 结果显示, 当三光子能量之和($3h\nu$)大于带隙宽度时, 三光子吸收截面随激发波长变短而明显增大, 这可能与导带电子态密度的变化有关。本文采用的激发波长为 1030 nm, 三光子能量之和约为 3.6 eV(对应波长为 344 nm), 远大于 3~5 层 CsPbBr₃ 纳米片的带隙宽度, 三光子吸收效应更加显著, 因此测得的三光子吸收截面应大于长波长(例如 1300 nm)的测量结果。

对于较大尺寸的 CsPbBr₃ 纳米立方体, 多光子吸收截面随着尺寸的增大而变大^[27], 这是由于量子限域效应较弱, 而纳晶价带和导带态密度随着尺寸显著增大^[28], 因此非线性吸收跃迁强度随着变大。当 CsPbBr₃ 纳米晶体尺寸小于激子玻尔半径时, 尤其对于层数较少的 CsPbBr₃ 纳米片, 量子限域效应的影响占主导地位。因此, 随着 CsPbBr₃ 纳米片层数减小, 量子限域效应增强, 三光子吸收跃迁增强。此外, 与 CsPbBr₃ 纳米立方体相比, 由于纳米片较强的方向限域性, 其三光子吸收效应更强^[11]。

4 结 论

本文采用配体辅助再沉淀的方法合成了不同层数的 CsPbBr₃ 纳米片, 通过测量吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命和 Z-扫描研究了纳米片层数对线性和非线性光学性质的影响。研究表明, 在皮秒激光激发下, CsPbBr₃ 纳米片具有很大的三光子吸收截面, 而且可以通过量子限域效应来优化其非线性光学吸收性能, 因此全无机卤素钙钛矿纳米片材料可应用于光限幅、生物多光子激发成像、上转换激光等领域。

参考文献:

- [1] HU Z P, LIU Z Z, BIAN Y, et al. Robust cesium lead halide perovskite microcubes for frequency upconversion lasing[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(22): 1700419.
- [2] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692 – 3696.
- [3] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162 – 7167.
- [4] CHUNG I, LEE B, HE J Q, et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Nature*, 2012, 485(7399): 486 – 489.
- [5] QUAN L N, RAND B P, FRIEND R H, et al. Perovskites for next-generation optical sources[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 7444 – 7477.
- [6] WEI T C, MOKKAPATI S, LI T Y, et al. Nonlinear absorption applications of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(18): 1707175.
- [7] 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 Letters*, 2016, 16(1): 448 – 453.
- [8] 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]. *Optics Letters*, 2016, 41(16): 3821 – 3824.
- [9] CHEN J S, ŽÍDEK K, CHÁBERA P, et al. Size- and wavelength-dependent two-photon absorption cross-section of CsPbBr₃ perovskite quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(10): 2316 – 2321.
- [10] KRISHNAKANTH K N, SETH S, SAMANTA A, et al. Broadband femtosecond nonlinear optical properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(3): 603 – 606.
- [11] HE T C, LI J Z, QIU X, et al. Highly enhanced normalized-volume multiphoton absorption in CsPbBr₃ 2D nanoplates[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(21): 1800843.
- [12] PRAMANIK A, GATES K, GAO Y, et al. Several orders-of-magnitude enhancement of multiphoton absorption property for CsPbX₃ perovskite quantum dots by manipulating halide stoichiometry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(8): 5150 – 5156.
- [13] KETAVATH R, KATTURI N 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]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(18): 5577 – 5584.
- [14] BOHN B J, TONG Y, GRAMLICH M, et al. Boosting tunable blue luminescence of halide perovskite nanoplatelets through postsynthetic surface trap repair[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5231 – 5238.
- [15] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, VAN STRYLAND E W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements[J]. *Optics Letters*, 1989, 14(17): 955 – 957.
- [16] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 760 – 769.
- [17] HUANG H, LI Y X, TONG Y, et al. Spontaneous crystallization of perovskite nanocrystals in nonpolar organic solvents: a versatile approach for their shape-controlled synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(46): 16558 – 16562.
- [18] CAI B, LI X M, GU Y, et al. Quantum confinement effect of two-dimensional all-inorganic halide perovskites[J]. *Science China Materials*, 2017, 60(9): 811 – 818.
- [19] WANG Y, LI X M, SONG J Z, et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7101 – 7108.
- [20] GU B, FAN Y X, CHEN J, et al. Z-scan theory of two-photon absorption saturation and experimental evidence[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(8): 083101.
- [21] CHEN W Q, BHAUMIK S, VELDHUIS S A, et al. Giant five-photon absorption from multidimensional core-shell halide perovskite colloidal nanocrystals[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15198.
- [22] HE G S, TAN L S, ZHENG Q D, et al. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(4): 1245 – 1330.
- [23] KRISHNAKANTH K N, SETH S, SAMANTA A, et al. Broadband ultrafast nonlinear optical studies revealing exciting multi-photon absorption coefficients in phase pure zero-dimensional Cs₄PbBr₆ perovskite films[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 945 – 954.
- [24] SAOUMA F O, STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G, et al. Multiphoton absorption order of CsPbBr₃ as determined by wavelength-dependent nonlinear optical spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(19): 4912 – 4917.
- [25] NIKESH V V, DHARMADHIKARI A K, ONO H, et al. Optical nonlinearity of monodispersed, capped ZnS quantum particles[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(23): 4602 – 4604.
- [26] 甘平, 卿胜兰, 鲜晓东. Z-扫描参量对薄膜材料三阶非线性光学特性的影响 [J]. *光子学报*, 2011, 40(9): 1333 – 1337.
- [27] NAGAMINE G, ROCHA J D, BONATO L G, et al. Two-photon absorption and two-photon-induced gain in perovskite quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(12): 3478 – 3484.
- [28] SICHERT J A, TONG Y, MUTZ N, et al. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6521 – 6527.

(编辑: 刘铁英)