

# 能谷与非线性光学

吴施伟<sup>1,2,†</sup>

(1 复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室 微纳光子结构教育部重点实验室 上海 200433)

(2 南京大学人工微结构科学与技术协同创新中心 南京 210093)

2016-06-21 收到

† email: swwu@fudan.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20160804

## Valley and nonlinear optics

WU Shi-Wei<sup>1,2,†</sup>

(1 State Key Laboratory of Surface Physics, Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structures (MOE), and Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

**摘要** 能谷自由度是近年来随着新型二维量子材料的研究而兴起的新焦点,而非线性光学则是现代光学学科中的重要分支。这两个看似没有任何交集的领域由于都对物质材料的中心反演对称破缺极度敏感而密切相关。文章将以过渡金属二硫属化物的单层和少层为代表,介绍能谷自由度与非线性光学中最基本的二次谐波过程之间的关系。由此得出,非线性光学可以成为研究能谷物理的重要技术和手段。同时,过渡金属二硫属化物等能谷材料也大大丰富了非线性光学的研究对象,预期二维材料和器件可以成为非线性光学研究的新机遇和新热点。

**关键词** 能谷, 过渡金属二硫属化物, 非线性光学, 二次谐波产生

**Abstract** With the emergence of atomically thin two-dimensional quantum materials in recent years, the valley degree of freedom has become a new research focus. Meanwhile, nonlinear optics is an important and indispensable branch in modern optics. These two seemingly unrelated topics are now intimately correlated by the fact that both are sensitive to the broken inversion symmetry of various materials. In this paper I will introduce the relationship between the valley degree of freedom and the most basic nonlinear optical process, namely second harmonic generation, by focusing on the monolayer and few layers of transition metal dichalcogenides. It will be shown that nonlinear optics is a powerful technique to study valley physics. In turn, valley hosting materials such as transition metal dichalcogenides enrich the subject of nonlinear optics. It is anticipated that two-dimensional materials and devices will emerge as a new frontier of nonlinear optics.

**Keywords** valley, transition metal dichalcogenide, nonlinear optics, second harmonic generation

## 1 引言

能谷(valley),顾名思义,是指固体材料能带结构中的极值点。这样的极值点几乎在每个固体材料都存在,稀松平常。然而,随着国际上以石

墨烯为代表的原子晶体二维材料研究的兴起,它被描述为电子的除电荷、自旋等自由度之外的一个新的内禀自由度<sup>[1]</sup>。以单层石墨烯晶格展开,六方蜂窝状的二维晶体中存在着A和B两套子晶格。相应地,在倒空间的能带结构中第一布里渊

区边界  $K$  和  $K'$  也存在着两个极值点。对石墨烯而言, 这两套子晶格都是由相同的碳原子组成, 第一布里渊区边界  $K$  和  $K'$  处都是由满足线性色散关系的狄拉克锥组成, 难以区分。但是, 如果 A 和 B 两套子晶格不再由相同的原子组成, 或者原本中心反演对称的晶格对称性被打破的话, 第一布里渊区边界  $K$  和  $K'$  处不仅线性色散关系被打破, 能隙被打开, 而且它们两者不再等价。在物理上, 这样的不等价性可以通过倒空间局部的贝瑞曲率(Berry curvature)或轨道磁矩来描述。如果其中一个用 0 来代表, 另一个用 1 来代表, 那么两个能带中的极值点就可以成为电子新的内禀自由度, 即能谷。

能谷概念早期在研究石墨烯的过程中被提出。但是, 由于单层石墨烯是由碳的  $sp^2$  轨道杂化组成的平面结构, 中心反演对称性难以被打破, 故而单层石墨烯中的能谷自由度不存在。但是, 科学研究发现, 自然界中存在着好多类似石墨烯的六方晶格层状材料, 如氮化硼、过渡金属二硫属化物、硒化镓等。不同于石墨烯, 这些材料中的 A 和 B 子晶格分别由不同原子构成, 空间的中心反演对称性内禀破缺, 能谷自由度存在。同时, 科学家还发现, 可以通过外场调控或人工生长的方法来构筑能谷自由度。例如, AB 堆叠的双层石墨烯材料可以通过场效应方式施加垂直于二维平面的电场, 从而打破石墨烯晶格的中心反演对称性<sup>[2, 3]</sup>。能谷自由度不仅可以构造出来, 石墨烯中的零能隙也可以随之打开并操控。再比如, 科学家可以通过分子束外延的方式生长硅烯和锗烯等材料<sup>[4, 5]</sup>, 在这些人造材料中, 硅和锗也可以像石墨烯中的碳原子一样位于六方晶格的格点上。但是, 不同于石墨烯, 硅烯和锗烯中的 A, B 晶格原子可以分别向两边延展, 组成非平面结构。这样, 硅烯和锗烯中也不存在中心反演对称性, 能谷自由度也可以构筑出来。

因此, 能谷自由度的构筑依赖于材料体系的中心反演对称破缺。恰恰在非线性光学中, 二次谐波过程也同样对空间的中心反演对称破缺极端敏感<sup>[6]</sup>。作为一个最简单的二阶非线性过程, 二

次谐波过程能把入射激发光的频率加倍, 产生波长减半、光子能量加倍的光信号。二次谐波信号的电场强度一般正比于入射光电场强度的平方, 数学上可表示为

$$\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E},$$

其中  $\mathbf{P}$  是二次谐波信号的极化强度矢量,  $\mathbf{E}$  是入射激发光的电场强度矢量,  $\chi$  是二阶非线性极化率张量, 上标(2)代表二阶非线性过程。这一过程在空间反演操作下, 由于  $\mathbf{P}$  和  $\mathbf{E}$  都要反号,  $\chi$  也必须反号以满足表达式。如果一个材料体系存在中心反演对称性, 在空间反演操作下,  $\chi$  又同时要求等于自身。最终的结果是  $\chi$  必须为零。反之在中心反演对称破缺的情况下,  $\chi$  可以不为零, 体系容许二次谐波过程发生。正因为二次谐波过程和能谷自由度一样对中心反演对称破缺极端敏感, 非线性二次谐波过程可以很好地用来研究新型二维材料中的能谷自由度。事实上, 这些能谷材料中的非线性二次谐波信号也都非常显著。本文将着重介绍如何利用非线性二次谐波过程理解这些新型原子晶体二维材料中的能谷物理。同时, 鉴于过渡金属二硫属化物在能谷材料中的代表性和笔者本人有限的学识, 这里就以过渡金属二硫属化物的非线性光学进行展开。

## 2 过渡金属二硫属化物体系

在现有已知的能谷材料中, 首当其冲的是过渡金属二硫属化物体系(transition metal dichalcogenides), 包含  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$  和  $WSe_2$  等。这些过渡金属二硫属化物的单层都是由 S/Se 和 Mo/W 原子组成三明治结构(图 1)。从俯视图看, S/Se 和 Mo/W 分别位于类石墨烯六方蜂窝晶格的 A 和 B 子晶格上。因此, 能谷自由度要求的中心反演对称性破缺内禀存在。不仅如此, 这一体系的单层材料明显区别于其具有间接带隙的层状体材料, 它能转变为具有直接带隙的半导体, 能隙在近红外和可见光波段<sup>[7, 8]</sup>。同时, 由于过渡金属原子 Mo/W 引入的自旋轨道耦合作用直接把能带结构在  $K$  和  $K'$  点的价带和导带自旋劈裂(价带的劈

裂可达到 160 meV 或 450 meV，导带处的劈裂约小 1—2 个数量级)。再结合体系的时间反演对称性，不同能谷  $K$  和  $K'$  处的自旋呈反对称结构，形成自旋和能谷自由度的锁定<sup>[9]</sup>。相比于其他的能谷材料，过渡金属二硫属化物的这些特性使其更

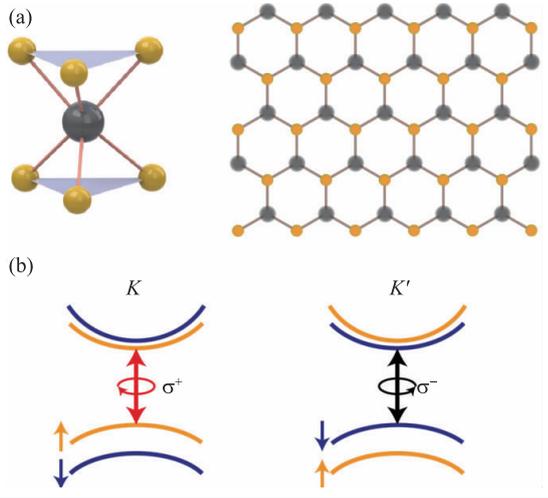


图1 (a)过渡金属二硫属化物的晶胞结构和单层材料俯视图(灰色的球代表 Mo 或 W 过渡金属原子, 黄色的球代表 S 或 Se 硫族原子); (b)过渡金属二硫属化物中的能谷结构示意图(能谷位于第一布里渊区的边界  $K$  和  $K'$  上, 它们分别对左旋光  $\sigma^+$  和右旋光  $\sigma^-$  响应)

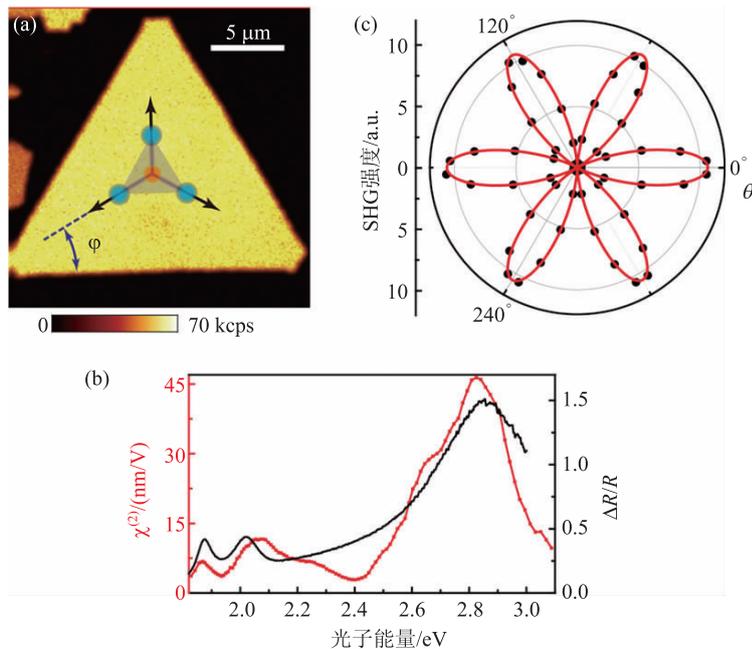


图2 单层二硫化钼的二次谐波成像(a)、激发光谱(b)和偏振图案(c)(图中  $\chi^{(2)}$  为二阶极化率,  $\Delta R/R$  为相对反射率)

方便采用光学手段进行研究和探测<sup>[10]</sup>。这也直接造就了能谷自由度的实验验证首次在这一体系上由国际上三个科研团队几乎同时独立实现<sup>[11–13]</sup>。随着研究的深入, 科学家还发现过渡金属二硫属化物中的荧光光谱基本上是由激子效应主导。激子是半导体在光激发下产生的电子和空穴对, 就像氢原子中的电子和质子对一样, 它们由于库伦相互作用而束缚在一起形成准粒子。在单原子层厚的二维体系中, 库伦相互作用受到的屏蔽要比三维体材料弱得多, 激子束缚能可以变得很大。从现有的研究报道<sup>[14–19]</sup>来看, 单层过渡金属二硫属化物中的激子束缚能在 300—750 meV 之间, 远远大于常规半导体材料的激子束缚能(一般在 1—10 meV 量级)。与此同时, 过渡金属二硫属化物中的不同自由度如电荷、自旋和能谷等都可以在激子态上体现, 分别形成带电激子<sup>[20, 21]</sup>、单态或三态激子<sup>[22]</sup>、能谷选择激子<sup>[11–13]</sup>等等。这些不同自由度的展现大大丰富了过渡金属二硫属化物中激子物理的内涵。

正因为单层过渡金属二硫属化物的中心反演对称破缺和激子共振效应, 它的二次谐波非线性

效应非常显著<sup>[23–25]</sup>。图 2(a)显示的是通过化学气相沉积的单层二硫化钼的二次谐波显微成像图。激发波长是 900 nm, 其光子的倍频能量正好与二硫化钼中的激子态共振。如果我们改变激发波长的话, 我们就可以得到二次谐波的激发谱, 如图 2(b)所示, 其中的第一个对应的是二硫化钼中 A 激子的 1 s 态, 更高能量的峰对应的则是它的 2 s, 2p 等态和 B 激子序列以及连续能带结构等。同时, 我们也可以看出, 单层二硫化钼中的二阶非线性系数  $\chi^{(2)}$  在  $\sim 10$  nm/V 量级, 远远大于其层状体材料的  $10^{-5}$  nm/V。做更为直观的比较, 常用的非线性晶体  $\alpha$  相石英的二阶非线性系数为  $8 \times 10^{-4}$  nm/V。因此, 单层二硫化钼成为了一种新

型的超薄非线性晶体。

由于单层二硫化钼具有三度旋转对称性且属于 $D_{3h}$ 点群，线性偏振激发和探测下的二次谐波信号具有各向异性，呈现六度对称图案(图2(c))。这样的六度对称图案直接反映的是单层二硫化钼的三度旋转对称性，因为二次谐波信号的相位信息在实验测量光强度的过程中不幸损失了。尽管如此，二次谐波的偏振图可以直接指明二硫化钼的晶格取向。图2(c)中二次谐波信号强度最大的方向指向二硫化钼晶格的镜面对称方向，即扶手形(arm chair)方向。利用这一信息，我们可以看到通过化学气相沉积的单层二硫化钼的边界都是沿晶体的锯齿形(zigzag)方向(图2(a))。

正因为非线性二次谐波过程对单层二硫化钼的晶格取向敏感，它可以用来表征通过化学气相沉积制备的多晶二硫化钼单层的内部晶畴<sup>[26, 27]</sup>。图3(a)和(b)显示的分别是二硫化钼单层的白光显微照和二次谐波显微图。从图中可以看到，在白光显微镜下，多晶二硫化钼单层像一个整体，无法分辨出内部晶畴。但在非线性二次谐波显微下，每个晶畴的二次谐波信号强度都不一样。不仅如此，连接晶畴之间的晶界也可以清晰分辨。尤其当二次谐波的基频光和倍频光的偏振方向和相邻晶畴的晶格取向在特定角度下，晶界两边的二次谐波信号会因为其相位的差异，在晶界处形成相消干涉，从而在显微图上显示为暗线。更为有意思的是，这些晶界(暗线)在转弯的时候，夹角总是呈120度，直接反映了二硫化钼晶格的三度旋转对称性。利用这一原位无损的非线性光学显微技术，二硫化钼单层的外延生长机制以及隐藏的晶界形成机理也可以被揭示出来，为下一步实现大面积的二硫化钼单晶单层的制备提供理论指导<sup>[27]</sup>。

非线性二次谐波过程不仅可以辨别单层过渡金属二硫属化物的晶格、晶畴和晶界，而且还可以选择性探测其能谷 $K$ 或 $K'$ <sup>[28]</sup>。通常，单层过渡金属二硫属化物中的能谷选

择性可通过圆偏振的荧光退偏度来证实，不同能谷 $K$ 和 $K'$ 分别对左旋光和右旋光响应。但由于在荧光光谱中，能谷电子和空穴在光照激发后需要一定时间弛豫后才发射光子。而这一弛豫过程往往会受到声子等作用产生能谷间的散射，从而影响圆偏振的荧光退偏度。事实上，为避免能谷间的散射和提高圆偏振退偏度，这样的实验往往需要在低温环境下进行。不同于线性的荧光测量，非线性二次谐波过程是一个瞬态相干过程，它可以不受光激发载流子的弛豫影响。在旋光激发下，二次谐波过程也能和单光子跃迁过程一样对能谷有选择性(图4)。有差别的是：能谷 $K$ 需要右旋基频光激发，产生左旋倍频光；而能谷 $K'$ 则在左旋基频光激发下产生右旋倍频光。基频光和倍频光的旋光偏振态是相反的，且旋度可以达到100%。二次谐波的旋光选择性也正好反映了这一非线性过程中的角动量守恒和二硫化钼晶格的三度旋转对称性。

单层过渡金属二硫属化物中的非线性二次谐波信号依赖于晶格结构的中心反演对称破缺。在自然界中，这些单层组合起来形成少层或体材料

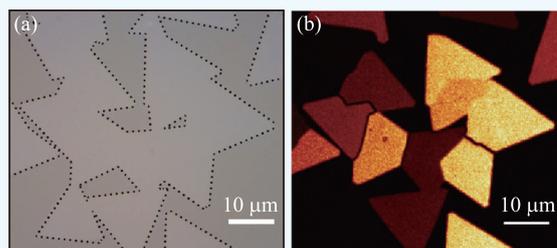


图3 多晶单层二硫化钼的白光显微图(a)和二次谐波成像(b)(图片引自文献[27])

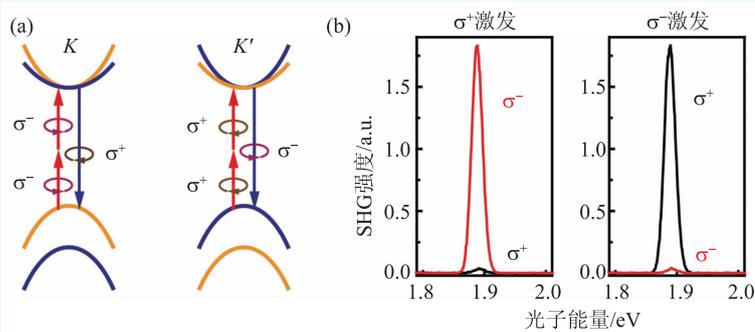


图4 (a)单层过渡金属二硫属化物上二次谐波过程的旋光和能谷选择定则；(b)单层WSe<sub>2</sub>上的实验数据。二次谐波的激发波长为1320 nm

的时候,晶格对称性则取决于堆叠方式。二硫化钼的常见堆叠方式是伯纳尔(Bernal)堆叠,相邻两层之间相互反转了180度,并以双层为一个堆叠周期,形成2H结构。因此,在二硫化钼的双层或偶数层中可以找到中心反演对称点。与此相适应的是,双层或偶数层的二硫化钼没有二次谐波信号。图5显示了通过单晶解理的少层二硫化钼样品。确实,二次谐波信号在奇数层和偶数层样品上呈现明暗振荡。正因为双层二硫化钼存在中心反演对称性,能谷自由度也湮灭了。然而,如果在双层二硫化钼上施加一个垂直于二维面内的电场,中心反演对称性可以被打破,从而实现能谷自由度的电操控<sup>[29]</sup>。不仅如此,最新的实验结果还发现,电操控的双层二硫化钼也可以实现能谷霍尔效应<sup>[30]</sup>。

原子晶体二维材料的美妙之一是它的超薄性。它们可以像纸张一样叠或折在一起形成人工微纳结构<sup>[31]</sup>。这样的人工折叠方式可以创造自然界不存在的堆叠结构乃至全新的材料,从而操控其物性。比如,单层二硫化钼可以通过类似“折纸”的方式制备成折叠双层<sup>[32]</sup>,这取决于折线方向和折线位置,折叠双层的结构对称性和层间耦合强度可以操控。如图6所示,沿单层二硫化钼晶格的锯齿形方向折叠,可以形成类2H结构;而沿着扶手形方向折叠,则可以形成类3R结构。这些结构对称性的差别可进一步通过二次谐波成像来区分。相应地,通过折叠形成的类3R结构双层中的能谷自由度,不再像自然界中的2H双层一样由于中心反演对称性而湮灭。再比如,两种不同的过渡金属二硫属化物可以堆叠成异质双层结构<sup>[33]</sup>,组成异质双层中层间激子的电子和空穴可以分居在上下两层,但仍受库伦作用束缚。最新的研究结果表明,这类层间激子不仅寿命较层内激子明显延长,而且仍可通过旋光选择操控其能谷自由度<sup>[34]</sup>。非线性光学在研究异质双层结构上的未来应用也值得期待。

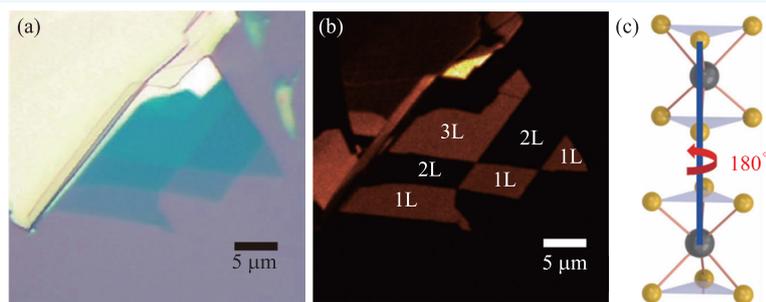


图5 少层二硫化钼的白光显微图(a)和二次谐波成像(b);(c)2H二硫化钼的原子结构示意图

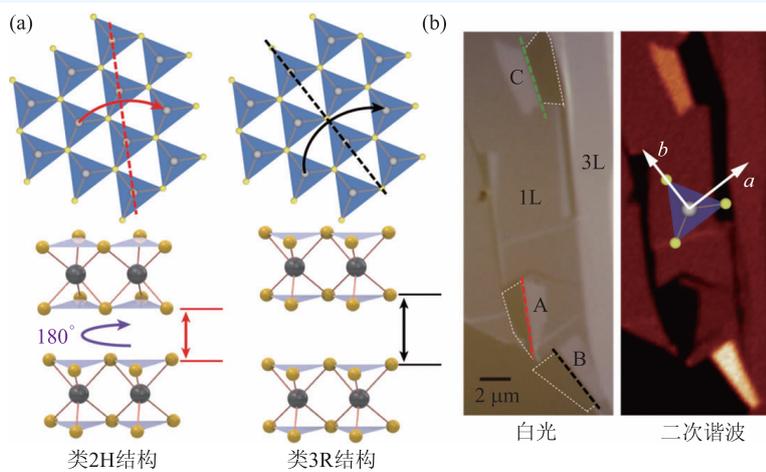


图6 (a)单层二硫化钼的“折纸”方式构筑人工折叠双层二硫化钼;(b)折叠双层二硫化钼的白光显微图和二次谐波成像图(图片引自文献[32])

### 3 结束语

由本文作为例子介绍的过渡金属二硫属化物的物理行为,我们可以看到凝聚态物理中的能谷自由度和非线性光学中的二次谐波过程,通过它们各自对中心反演对称破缺的要求紧密地联系在一起。因此,非线性光学可以成为研究能谷物理的重要技术和手段。在当前的能谷物理研究中,一个挑战是相干操控和探测能谷自由度。相比于线性光学,非线性光学的相干性是其天然的优势。同时,预计将来非线性光学

的手段能扩展到其他能谷材料,甚至于其他类似的凝聚态物理问题。另一方面,过渡金属二硫属化物等能谷材料也大大丰富了非线性光学的研究对象。尤其因为过渡金属二硫属化物中的激子共振效应,单层过渡金属二硫属化物也成为了一种重要的非线性光学材料。如结合考虑以石墨烯、二硫化钼等为代表的原子晶体二维材料的电操控和磁操控的便捷性,相信二维材料和器件可以成为非线性光学研究的新机遇和新热点。

**致谢** 笔者对课题组成员程静欣和江涛等为本文提供第一手的实验数据和图片表示衷心的感谢。

### 参考文献

- [1] Xiao D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99:236809
- [2] Shimazaki Y *et al.* Nature Physics, 2015, 11:1032
- [3] Sui M *et al.* Nature Physics, 2015, 11:1027
- [4] Vogt P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108:155501
- [5] Feng B *et al.* Nano Lett., 2012, 12:3507
- [6] Shen Y R. The principles of nonlinear optics. John Wiley & Sons, Inc. 2003
- [7] Splendiani A *et al.* Nano Lett., 2010, 10:1271
- [8] Mak K F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105:136805
- [9] Xiao D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108:196802
- [10] Yao W *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77:235406
- [11] Zeng H *et al.* Nature Nanotechnology, 2012, 7:490
- [12] Mak K F *et al.* Nature Nanotechnology, 2012, 7:494
- [13] Cao T *et al.* Nature Communications, 2012, 3:887
- [14] Ye Z *et al.* Nature, 2014, 513:214
- [15] Wang G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 114:097403
- [16] Chernikov A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 113:076802
- [17] He K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 113:026803
- [18] Ugeda M M *et al.* Nature Materials, 2014, 13:1091
- [19] Zhu B *et al.* Scientific Reports, 2015, 5:9218
- [20] Ross J S *et al.* Nature Communications, 2013, 4:1474
- [21] Mak K F *et al.* Nature Materials, 2013, 12:207
- [22] Zhang X X *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 115:257403
- [23] Kumar N *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87:161403R
- [24] Malard L M *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87:207401R
- [25] Zeng H *et al.* Scientific Reports, 2013, 3:1608
- [26] Yin X *et al.* Science, 2014, 344:488
- [27] Cheng J X *et al.* Advanced Materials, 2015, 27:4069
- [28] Seyler K L *et al.* Nature Nanotechnology, 2015, 10:407
- [29] Wu S *et al.* Nature Physics, 2013, 9:149
- [30] Lee J *et al.* Nature Nanotechnology, 2016, 11:421
- [31] Geim A K, Grigorieva I V. Nature, 2013, 499:419
- [32] Jiang T *et al.* Nature Nanotechnology, 2014, 9:825
- [33] Rivera P *et al.* Nature Communications, 2015, 6:6242
- [34] Rivera P *et al.* Science, 2016, 351:688



## 微弱信号检测

### 半个世纪的骄傲

Model 7210  
多通道锁相放大器

全球唯一  
通道之最



Model 197光学斩波器



生产商: 阿美特克商贸(上海)有限公司北京分公司  
电话: 010-85262111-10 传真: 010-85262141-10  
Email: info@ametec.cn  
网址: www.signalrecovery.com.cn

中国代理商: 北京三冠阳光科技发展有限公司  
电话: 010-65202180/81 传真: 010-65202182  
Email: sales@sunnytek.net  
网址: www.sunnytek.net