N铅卤钙钛矿晶格的非线性太赫兹控制

Maximilian Frenzel[1, *], Marie Cherasse[1, 2, *], Joanna M. Urban[1], Feifan Wang[3, ‡], Bo Xiang[3], Leona Nest[1], Lucas Huber[3, §], Luca Perfetti[2], Martin Wolf[1], Tobias Kampfrath[1,4], X.-Y. Zhu[3], Sebastian F. Maehrlein[1, †]

[1] 马克斯·普朗克学会弗里茨·哈伯研究所，物理化学系，柏林，德国 [2] LSI，CEA/DRF/IRAMIS，法国国家科学研究中心，巴黎综合理工学院，巴黎理工学院，帕莱索，法国 [3] 哥伦比亚大学，化学系，纽约市，美国 [4] 柏林自由大学，柏林，德国

* 作者贡献相同
‡ 现地址：材料系，苏黎世联邦理工学院，8093 苏黎世，瑞士 § 现地址：Sensirion AG，施泰法，瑞士
† 通讯作者。电子邮箱：maehrlein@fhi.mpg.de

摘要

铅卤化物钙钛矿（LHPs）已成为新一代太阳能电池和光电子器件中表现优异的一类半导体。通过化学组成或形貌对晶格结构进行精细调控，从而定制材料的物理性质，已经在这些材料中得到探索。然而，与目前应用于氧化物钙钛矿的动态对应机制——声子驱动的超快材料调控——尚未建立。在此，我们利用强太赫兹电场，通过非线性激发混合型 $CH_3NH_3PbBr_3$ 和全无机 $CsPbBr_3$ 钙钛矿中的相干八面体扭转模，实现直接的晶格调控。研究发现，这些频率为 0.9–1.3 THz 的拉曼活性声子控制着低温正交相中的超快太赫兹诱导克尔效应，因而主导声子调制的极化率，并可能对超越弗勒里希极化子的动态电荷载流子屏蔽产生影响。我们的工作为选择性调控铅卤钙钛矿中支配相变和动态无序的振动自由度开辟了道路。

引言

过去十年间，铅卤化物钙钛矿（LHPs）成为高效太阳能电池、发光二极管及其他光电子器件的理想半导体材料（1-3）。铅卤钙钛矿器件要实现高效率，关键前提是具备较长的电荷载流子扩散长度和寿命（4, 5），这通常归因于其特殊的缺陷物理（6, 7）和/或动态电荷载流子屏蔽（8, 9）。后者依赖于精细的电子-声子耦合，而这种耦合由卤化铅骨架的静态结构及其动力学所主导（10, 11）。然而，高极化率且具有非谐性的铅卤钙钛矿晶格中载流子-晶格相互作用的确切机制仍存在争议（12, 13）。物理性质对结构畸变的敏感性，是钙钛矿这一庞大家族的共同特征。特别是在氧化物钙钛矿中，对特定晶格模的调控可实现超快材料调控和非线性声子学（14, 15）。成功案例包括钙钛矿或类似石榴石结构中的光诱导超导性（16）、磁化翻转（17）、隐蔽的准平衡自旋态的调控（18）、铁电性（19, 20）以及绝缘体-金属转变（21）。

铅卤钙钛矿的晶体结构具有一个较大的 A位阳离子，周围环绕着 PbX_6 八面体；这些八面体由铅（Pb）和卤化物（X）离子构成，形成 ABX_3 晶体结构（见图 1A）。

电子能带结构主要由金属和卤化物的种类决定，但也对 Pb-X-Pb 键角高度敏感，而该键角可通过 A 阳离子的空间位阻加以控制（22）。改变 Pb-X-Pb 键角等同于使 PbX_6 八面体倾斜；这一变化可作为立方相 → 四方相 → 正交相变的序参量（23, 24）。八面体倾斜也是影响铅卤钙钛矿结构稳定性（25）、动态无序（26, 27）和潜在铁电性（26, 27）的重要因素。近期一项研究通过共振激发~1 太赫兹八面体扭转模（Pb-I-Pb 弯曲），揭示了室温下 $CH_3NH_3PbI_3$ 带隙的调制（28）。另一项研究发现，在 80 K 下进行非共振脉冲拉曼激发也会产生类似的扭转模动态带隙调制（29）。这些扭转模也被认为有助于形成极化子态（30）。所有这些发现表明，除传统弗勒里希极化子图像中的极性纵光学声子外，载流子与拉曼活性非极性声子的耦合也发挥着引人关注的作用（11, 31）。此外，由于谐振近似在这些软晶格中的适用性有限（13），弗勒里希极化子图像用于铅卤钙钛矿也受到质疑（9, 26）。

因此，铅卤钙钛矿中的动态屏蔽图像并不完整，其微观机制仍存在争议（32, 33）。此外，实验上很难识别和表征极化子行为（31, 33-37）。铅卤钙钛矿中的光学克尔效应（OKE）（38, 39）未能揭示晶格响应，反而可以用瞬时电子极化（源于超极化率）加以解释（40）。此外，先前的强场太赫兹激发无法直接探测驱动振动模（28, 31），对声子的相干控制也始终未能实现。在此，我们转而利用太赫兹诱导克尔效应（TKE）（41, 42），研究电子基态中的晶格调制的极化动力学。我们采用强太赫兹电场（图 1B），其频谱宽泛地覆盖了大多数无机笼状振动模（图1C），并可对太赫兹极化率进行非线性探测。快速变化的单周期太赫兹场在宏观上模拟了电子-空穴分离后局域电场在亚皮秒时间尺度上的变化（43, 44），从而揭示出孤立的晶格响应。

实验

通常，极化率描述物质在电场作用下形成电偶极矩的倾向，例如半导体中可移动载流子产生的局域电场。在电场 $\boldsymbol{E}$作用下，微观偶极矩可表示为 $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{E}) = \boldsymbol{\mu}_0 + \alpha\boldsymbol{E}$，其中 μ_0 是静态偶极矩， α 是极化率张量。在铅卤钙钛矿 α 中，极化率源自三种贡献：瞬时电子响应（α_{e}）、晶格畸变（α_{lat}）和分子 A 阳离子重取向（α_{mol}）。对于相应集体坐标 Q （电荷分布、分子取向或晶格振动模）的微小扰动，泰勒展开可得

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{E}, Q) = \boldsymbol{\mu}_0 + \frac{\partial \boldsymbol{\mu_0}}{\partial Q} Q + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q\boldsymbol{E}, \quad (1)$$

其中分别为两个部分的离子电荷 Z^* 和拉曼 Rh 张量。从宏观上看，这两项分别导致极性模式 Q_{IR}和非极性模式 Q_{R}的晶格极化 $Z^* Q_{\mathrm{IR}}$ 以及声子调制的磁化率 $\chi_{\mathrm{eq}}^{(1)} + (\partial\chi_{\mathrm{eq}}^{(1)}/\partial Q_{\mathrm{R}})Q_{\mathrm{R}}$ 。后者将 $\partial\alpha/\partial Q$ 与瞬态介电函数及材料折射率的变化联系起来。因此，通过观察泵浦脉冲诱导、并由弱探测脉冲感知的宏观瞬态双折射，可以研究微观极化率(41, 45)。驱动力 $F = -\partial W_{\mathrm{int}}/\partial Q$会诱导集体极化动力学，其中 $W_{\mathrm{int}} = -\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}, Q) \cdot \boldsymbol{E}$是宏观极化 $\boldsymbol{P} = \sum_i \boldsymbol{p}_i$ 与电场 $\boldsymbol{E}$ （来自局域电荷

derivatives corresponding to the mode effect.

载流子，或通过电偶极近似下的光-物质耦合）。因此，两次 E_{THz} 相互作用会在 TKE 中导致由太赫兹极化率诱导的瞬态双折射 (42)；弱探测脉冲 E_{pr} 通过有效的 3rd 阶非线性过程对其进行线性探测，该过程正比于 $\chi^{(3)}E_{\mathrm{THz}}E_{\mathrm{THz}}E_{\mathrm{pr}}$ （见方法部分）(41, 46)。

为诱导极化动力学，我们使用中心频率为 1.0 THz（> 1.5 THz 光谱宽度，见图 1C）的强太赫兹单周期脉冲。该脉冲通过 $LiNbO_3$ 中的光学整流产生，峰值电场超过 1.5 MV/cm，持续时间短于 1 皮秒（47）。我们通过平衡探测方案，以同步的 20 fs 脉冲（中心波长为 800 nm）进行频闪采样，探测由此产生的瞬态双折射，即各向异性四波混频信号，见图 1A。因此，我们实际上测量的是与透射探测场进行外差探测的 3rd 阶非线性信号场。探测脉冲为线偏振，其偏振方向与垂直偏振的太赫兹脉冲成 45° 角。作为代表性的铅卤钙钛矿，我们研究了杂化有机-无机 $CH_3NH_3PbBr_3$ （$MAPbBr_3$）和全无机 $CsPbBr_3$。这些自支撑单晶样品（厚度为 200–500 μm）通过反溶剂扩散法溶液生长（48，49）（见方法）。此外，我们还在 500 μm 的 BK7基底上旋涂了多晶薄膜（厚度为 ~ 400 nm）；这类薄膜具有重要的技术应用价值，因为目前大多数先进的铅卤钙钛矿太阳能电池都以类似方式制备（50）。

结果

图2A展示了室温下$MAPbBr_3$ 单晶中的太赫兹诱导瞬态双折射。该信号（蓝线）起初遵循 E_{THz}^2 （灰色区域，通过电光采样测得），但随后在时间延迟 t >500 fs时转变为近似单指数衰减。t = 0 处的瞬态双折射峰值显然随太赫兹场振幅呈二次标度关系，这一点由图2B中的泵浦通量依赖性证实。由于不同通量下指数衰减动力学仍保持不变（图S2），我们可以推断出整个信号源于克尔型起源，并由此得出其具有很强的太赫兹极化率。此外，峰值振幅（图2C）和指数尾部（图S3）随探测光偏振方向与晶轴之间方位角变化的依赖性，完全遵循 $\chi^{(3)}$ 张量预期的四重旋转对称性以及 $\chi_{ijkl}^{(3)}E_j^{\mathrm{THz}}E_k^{\mathrm{THz}}E_l^{\mathrm{pr}}$的TKE依赖性。我们通过非线性太赫兹折射率 n_2 对$MAPbBr_3$ 的太赫兹极化率进行了定量，其数值约为 2×10^{-14} cm^2/W（详见补充信息），与光学区域中的数值（51）处于同一量级，并且约为金刚石 n_2 的80倍；金刚石被认为是适用于太赫兹非线性光学的材料（53）。

$MAPbBr_3$ 中偏离指数尾部的小幅振荡（图2A），在$CsPbBr_3$ 中变得更加明显，且在定性上有所不同，呈现出起伏不平、非平凡的形状（图2D）。$MAPbBr_3$ 与$CsPbBr_3$之间的显著差异令人想起二维光学克尔效应的结果（40）：研究发现，$CsPbBr_3$ 的振荡信号主要源于各向异性光传播，因为$CsPbBr_3$ 在室温下属于正交晶系，因而具有双折射性。通量（图2E）和方位角依赖性（图2F）与信号的纯3rd阶非线性相符。然而，对图2C、F中的方位角依赖性进行拟合（黑线）后发现，两种材料的非对角 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 与对角 $\chi_{iiii}^{(3)}$ 张量分量之比不同：$MAPbBr_3$ 为1.6，$CsPbBr_3$为1.0。近期研究将静态拉曼光谱类似的偏振依赖性归因于 $MAPbBr_3$ 中极性MA^+ 阳离子的旋转自由度所带来的额外各向同性无序（54）。

图 3A、B 展示了 $MAPbBr_3$ 单晶和多晶薄膜中 TKE 随温度变化的对比。在室温下（顶部的两条曲线），可以明显看出，薄膜的 TKE 信号没有单晶中观察到的指数衰减，这初步表明尾部源于色散效应，而非此前解释的内在分子弛豫动力学（55）。正如图 1C 所示，强烈而复杂的太赫兹色散是宽带高场太赫兹泵浦-探测光谱中的普遍现象，但常常被忽视。与光学克尔效应（40）类似，因此 $MAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$ 在室温下的 TKE 特征可能主要由色散和各向异性光传播主导。因此，我们认为室温下 TKE 响应的主要贡献来自瞬时电子极化率（超极化率），其可能掩盖潜在的晶格贡献。下文的建模将进一步支持这一解释。

从这里开始，我们主要关注$MAPbBr_3$, 的TKE，尤其是在低温下；此时声子寿命延长，应有助于观测到相干晶格响应（54，56）。对于单晶（图3A），180 K下的TKE动力学与室温下不同，这可能反映了结构相从立方相转变为四方相。180K时，在短延迟时间（< 2 ps）出现振荡信号，这表明存在一种相干声子；该声子在室温立方相中受到过阻尼（54）。在80 K下，当$MAPbBr_3$处于正交相时，单晶中的相干振荡显著增强。80 K下的薄膜样品中也可见较弱但清晰的振荡（图3A，最下方曲线）。我们通过扣除非相干背景，提取了80 K下单晶和薄膜样品的振荡部分（图3C）；所用方法是将平方太赫兹场与双指数函数进行卷积。图3D中的相应傅里叶变换显示，两个样品的振荡频率相同，均为1.15 ± 0.05 THz。这明确排除了各向异性传播效应是这些振荡起因的可能性（40）：400 nm厚的薄膜过薄，泵浦光与探测光之间不会产生显著走离（后文模拟将对此进行说明），而两个样品的厚度不同，也排除了法布里-珀罗共振效应。因此，我们可以明确将该信号归因于太赫兹极化率的晶格调制，其主要由$MAPbBr_3$中的单个1.15 THz声子贡献。接下来，我们将通过太赫兹-太赫兹-可见光四波混频模拟，探究$MAPbBr_3$中TKE的起源。

建模

对于色散和双折射材料，克尔信号无法分解为独立探测光束所观测到的有效双折射变化（46）。相反，克尔效应诱导的非线性极化 $P^{(3)}$ 需要在完整的四波混频（FWM）框架下进行描述。为区分三种极化率贡献（瞬时电子、分子和晶格），并将色散声子共振处的各向异性光传播纳入考量，我们通过以下方式模拟 3rd 阶非线性极化：

$$P_i^{(3)}(t,z) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' \, \tilde{R}_{ijkl} R(t,t',t'',t''') E_j^{\mathrm{THz}}(t',z) E_k^{\mathrm{THz}}(t'',z) E_l^{\mathrm{pr}}(t''',z), \quad (2)$$

where R is the time domain $\chi^{(3)}$ response function (46) and E^{THz} are the pump

分别为泵浦光和探测光电场，与图 2C 中方位角拟合所得张量分量的比值一致，时间无关的 $\tilde{R}_{ijkl}$ 张量构成了不同晶体相各自的$\chi^{(3)}$ 对称性。对于瞬时电子极化率（超极化率），我们假设其时间形式为狄拉克δ函数$R_{\mathrm{e}}(t,t',t'',t''') = R_{\mathrm{e},0}\delta(t-t')\delta(t'-t'')\delta(t''-t''')$。对于晶格响应，我们用洛伦兹振子描述受驱动声子响应

$R_{\mathrm{ph}}(t,t',t'',t''') = R_{\mathrm{ph},0}\delta(t'-t'')\delta(t''-t''')e^{-\Gamma(t-t')}$ 正弦 $\left[\sqrt{(\omega_{\mathrm{ph}}^2-\Gamma^2)}(t-t')\right]$ (3)

其中 $\omega_{\mathrm{ph}}/2\pi$ 是声子的频率，1/2Γ 是其寿命（46）。拉曼活性声子的驱动力为 $E_j^{\mathrm{THz}}E_k^{\mathrm{THz}}$，其中包含差频项和和频项（57，58）。后者是光学克尔效应所独有的区别。对于 E^{THz}，我们可以直接使用实验测得的太赫兹电场，其振幅和相位由电光采样解析测得。在确定复折射率（图 1C）并外推静态双折射后（见方法和补充信息），我们根据公式（2）计算并传播所有涉及的场，包括由 $P_i^{(3)}(t,z)$发射的信号场 $E_i^s(t,z)$，随后采用完整的探测方案（包括平衡探测）获得泵浦-探测信号（详见方法）。

图 4A 展示了 500 μm 厚 $MAPbBr_3$ 单晶在室温下模拟得到的 TKE 信号（灰色）与实验数据（蓝色）的对比。结果揭示，即使只有瞬时电子响应 R_{e}，走离、色散和吸收效应也会产生长长的指数尾部。这证实室温下 TKE 信号由电子极化率主导。这与此前对厚 $MAPbBr_3$, 单晶中 TKE 测量结果的一种解释相矛盾，该解释完全忽略了传播效应（55）。在 80 K 下，$MAPbBr_3$ 为正交晶系。因此，我们需要考虑额外的静态双折射。瞬时超极化率与静态双折射和色散共同作用，可导致出现振荡特征（40）。然而，我们的建模发现，这些特征持续时间太短（见图 S14），无法解释我们在 80 K 下的实验观测。因此，我们需要同时考虑超极化率 R_{e} 和晶格调制极化率 R_{ph} 响应（拟合参数：$\omega_{\mathrm{ph}}/2\pi$ = 1.14 THz，$\Gamma = (2\cdot 1.7\mathrm{ps})^{-1}$, $R_{\mathrm{e},0}/R_{\mathrm{ph},0}$ = 2.4），以描述低温下时域和频域中的 TKE 信号（图 4B、C）。与 80 K 下的光学克尔效应（40）不同，TKE 中的振荡因此源于相干声子模；由此，我们终于观测到亚皮秒电场瞬态引发的超快晶格响应。

假设 400 nm 薄膜仅具有瞬时超极化率的模拟结果，与室温下的实验 TKE 符合良好（见图 4D）。正如预期，模拟结果没有厚单晶中明显的尾部，从而进一步证实尾部是由光传播效应造成的。同样，在 80 K 下，为了描述图 4E、F 中薄膜的实验信号，我们需要同时纳入瞬时电子贡献和声子贡献（$\omega_{\mathrm{ph}}/2\pi$ = 1.14 THz，$\Gamma = (2\cdot 1.7\mathrm{ps})^{-1}$，$R_{\mathrm{e},0}/R_{\mathrm{ph},0}$ =24）。在这里，单纯的瞬时电子贡献与静态双折射并不会产生振荡特征（见图 S14A、C）。这直接证明，图 3C、D 中观测到的振荡源于相干声子。因此，通过比较单晶与薄膜，并进行严格的四波混频模拟，我们证明观测到了相干的、由晶格驱动的动态极化响应。

解读

除了潜在的转动无序外，我们的严谨建模显示，未观察到能够明确归因于超快阳离子重取向的 TKE 信号，其形式为类液体指数衰减（41, 42）。相反，我们发现，室温下 $MAPbBr_3$ 的 TKE 尾部很可能被瞬时超极化率 R_{e} 与色散光传播共同掩盖。这也可能是因为太赫兹泵浦光谱与约 100 GHz 频段的阳离子转动共振相距甚远（59）。尽管如此，阳离子种类仍会影响无机晶格的静态和动态性质，凸显了有机与无机

子晶格之间的相互作用对铅卤钙钛矿平衡结构的重要性（56）。例如，这一影响表现为 $MAPbBr_6$ 中只有一种占主导地位的 $PbBr_3$ 笼状模式，而 $CsPbBr_3$ 中则有两种占主导地位的模式（见图 S1）；这与静态拉曼光谱的结果一致（54）。阳离子影响这些性质的各种模板机制（60）包括其空间位阻尺寸（22）、孤对电子效应（27, 61）或氢键（62）。

对于 $MAPbBr_3$,，我们发现，亚皮秒电场脉冲激发的拉曼活性晶格动力学主要由一个声子模式主导。观测到的 1.15 THz 声子与可见光波段的静态拉曼光谱相符；在该光谱中，这一模式也表现出最高的散射振幅（54, 63）。因此，我们将其归因于 Pb-Br-Pb键角的动态变化，对应于 $PbBr_6$ 八面体的扭转（扭转模）（64）。基于对 $MAPbI_3$ 的理论研究（65），我们将其归属于 A_g 对称性；这与实验观测相符：将单晶旋转 45° 后，该模式仍然存在（见图 S7），并且我们在多晶薄膜中也观测到了相同的模式（图 3C、D）。我们认为，在室温下，该模式也会强烈调制太赫兹介电响应，尽管从宽拉曼光谱推断，其振荡可能处于过阻尼状态（54, 56）。为区分这一扭转模是否只主导 $MAPbBr_3$,中的超快晶格响应，还是对其他铅卤钙钛矿也具有普遍意义，我们分析了 $CsPbBr_3$, 的 TKE 响应，并在 80 K 下观测到两个模式，频率分别为 0.9 和 1.3 THz（见图 S1）；它们对应于静态拉曼光谱中观测到的两个八面体扭转模式（54）。因此，我们得出结论：铅卤钙钛矿中的瞬态太赫兹极化率 $(\partial\chi_{\mathrm{eq}}^{(1)}/\partial Q)$ Q 通常由八面体扭转模式主导。

现在我们来考察相干声子的激发机制。图 5A 显示，80K 下 1.15 THz 的振荡幅度随太赫兹电场振幅的平方变化，这表明其属于具有拉曼型驱动力的非线性激发。这与克尔效应同样是一种拉曼型探测机制相一致。通常，拉曼活性太赫兹激发机制有四种类型：通过离子拉曼散射（IRS）或受激拉曼散射进行差频或和频激发，分别对应非线性离子（=声子）或非线性电子（= 光子）路径（58）。事实上，所观测模式的 A_g对称性允许发生 IRS：共振驱动的红外活性声子通过非谐耦合与拉曼活性模耦合（14, 58）。然而，声子路径需要声子非谐性，而光子路径则需要电子太赫兹极化率。图 5B 中的和频（SF）和差频（DF）光子力谱表明，这两种光子机制驱动 1.15 THz 模式的概率相当（虚线）。对于图 5C 中的声子路径，DF 激发需要主要驱动一个带宽为 ≳ 1 THz 的红外活性声子；即使在 80 K 下，该声子也存在于我们的激发范围内（66）。另一方面，也存在频率约为拉曼活性模 $\Omega_{IR} = \Omega_R/2$ 的红外活性模式，从而使声子和频离子拉曼散射（SF-IRS）成为可能（58）。因此，四种非线性激发路径均不可忽略，但观测到的强电子太赫兹极化率，加上较低太赫兹频率具有更长的穿透深度，更支持和频非线性光子机制。我们将通过进一步研究确定确切的激发路径，例如采用二维TKE（67）或更窄带的太赫兹激发（68）。

讨论

与具体的激发路径无关，且不同于光学拉曼或瞬态吸收研究，我们通过纯粹的太赫兹极化率（电子或离子）明确观测到八面体扭转模具有强电子-声子耦合。这解释了该振动模对 $MAPbI_3$ 电子带隙的主导影响，这一影响此前已由 Kim等人观测到（28）。扭转模的半周期为 ~0.5 ps，足够短，因此能够参与

在估算的极化子形成时间内发生电子-声子耦合（69），即使在室温下的过阻尼情形中也是如此。我们可以如下理解非极性模对载流子的屏蔽作用。如式（1）所示，太赫兹极化率包含两种晶格贡献：来自极性晶格模 P_{IR}（ω） $\propto Z^{*}Q_{\mathrm{IR}}$（$\omega$） $\propto Z^{*}E_{\mathrm{THz}}$（$\omega$），以及来自以太赫兹速度（亚皮秒时间尺度）运动的非共振电子云：

$$P_e(\omega) = \epsilon_0[\,\chi_e^{(1)}(\omega) + \frac{\partial\chi_e^{(1)}}{\partial Q_{\mathrm{R}}}(\omega,\Omega)\,Q_{\mathrm{R}}(\Omega)\,]E_{\mathrm{THz}}(\omega), \qquad (4)$$

其中晶格……Q_{R} is modulated in the presence of a Raman-active pho

因此，受激拉曼活性模会在太赫兹频率下产生瞬态介电响应 $\epsilon(\omega) = \epsilon_{eq}(\omega) + \Delta\epsilon(\omega,\Omega)$ ω 并且 $\Delta\epsilon = \frac{\partial\chi_e}{\partial Q_{\mathrm{R}}}$ Q_{R}，这构成了由涨落晶格引起的额外高阶屏蔽贡献。在宏观非相干情况下， $\Delta\epsilon$ 会相互抵消。在与电子-空穴分离和局域化相关的时间和长度尺度上（< 1 nm 和 < 1ps）（43, 44），集体八面体倾斜会产生（70）额外的太赫兹极化率，这可能会补充传统的载流子屏蔽 Fröhlich 图景。我们推测，局域的非零扭转角 Q_{R} 可能因动态无序而已然存在（见下文讨论），也可能由瞬态局域电荷场 E_{loc}^2非线性激发；该电场很容易超过 1 MV/cm（9）（类似于上述激发路径）。后一种情形与 $MAPbBr_3$异常大的光学 $\chi^{(3)}$相符，此前该特性被归因于局域限域效应（51）。因此，观测到的 1.15 THz 模是一个很有可能促成超越极性 Fröhlich 图景的强电子-声子耦合的候选者。

驱动的扭转模与氧化物钙钛矿中的软模相似，在后者中，相邻氧八面体的倾斜角是相变的序参量（71）。最近，研究人员也采用 TKE，在量子顺磁体 $SrTiO_3$ 中驱动并探测超快场诱导铁电性（19）。在 Eu 和 Sr 掺杂的 La_2CuO_4，中，人们发现，驱动氧八面体倾斜可诱发超导性特征，且这些特征在临界温度以上持续数皮秒（16）。与氧化物钙钛矿中的这些观察结果一致，研究发现，PbX_6 八面体的倾斜角（扭转模）可作为铅卤钙钛矿（LHPs）中的相变序参量（23, 24），在双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 中也有类似发现（72）。尤其是对于 $MAPbBr_3$，，最近研究表明，1.1 THz 峰的拉曼散射强度可用于表征正交-四方相变（63）；其在拉曼散射（56）和中子散射（73）中的光谱演变，也表明这是软模相变。然而，此前对铅卤钙钛矿晶格性质的调控主要采用静态和化学方式，例如通过 A 位阳离子的空间位阻尺寸来调节八面体倾斜角（22）。本文展示的相干晶格控制能够动态调节结构，从而通过超快声子驱动来调控铅卤钙钛矿的光电性质，例如用于工作时钟频率从 GHz 到 THz 的集成光子器件（74）。

此外，使八面体倾斜具有相干性应会直接影响动态无序（75）；动态无序被认为是决定铅卤钙钛矿光电性质的关键因素之一（12, 54, 76）。动态无序意味着，有效晶体结构（例如 300 K 时的立方相）仅存在于空间和时间平均意义上。具体而言，在 Goldschmidt 容忍因子小于 1 的铅卤钙钛矿中，例如 $MAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$，，无序主要源于与八面体倾斜相关的晶格不稳定性（61, 75, 77）；这一点已分别通过 $CsPbBr_3$ 中的 X射线总散射（78）、$MAPbI_3$ 中的非弹性X射线散射（70）以及 $MAPbBr_3$，、$CsPbBr_3$ 和 $MAPbI_3$ 中的拉曼光谱（54, 77）得到证实。由此产生的涨落晶格势和极性纳米畴，被认为是以优选电流通道形式实现动态电荷载流子屏蔽的潜在机制

（79, 80）以及形成铁电极化子的潜在机制（26, 81）。所有这些现象都可能通过八面体运动的太赫兹控制得到调控，或在特定时间尺度内被抑制。

总之，我们发现，八面体倾斜运动既是相变的序参量（23, 24），又对动态无序有显著贡献（54, 77）；在与局域电子-空穴分离及极化子形成相关的亚皮秒时间尺度上，它与快速变化的电场之间存在强非线性耦合。因此，我们的结果表明，TO 八面体扭转模会促成铅卤钙钛矿中的强电子-声子耦合和动态载流子屏蔽；正如铁电极化子图像所提出的，这可能与局域、瞬态的相不稳定性内在相关（26, 81）。

结论

通过研究混合型和全无机铅卤钙钛矿中的 3rd 阶非线性极化动力学，我们揭示室温下的 TKE 响应主要源于强太赫兹超极化率，由此产生量级为 10^{-14} cm^2/W 的非线性太赫兹折射率。类比以往的 OKE 研究（40），我们通过色散、吸收、走离和各向异性效应（46）解释并模拟了延迟 TKE 动力学的出现。这些效应对于当今的太赫兹泵浦-探测实验至关重要，例如 TKE 或太赫兹磁光克尔效应研究（82, 83）。在低温下，若声子寿命足够长，我们便能以非线性方式驱动并观测到 ~1 THz 八面体扭转模的相干晶格响应。这些声子与太赫兹极化率的耦合最强，这意味着它们极易受到百飞秒时间尺度上的瞬态局域场影响，而这一时间尺度与电子-声子耦合和载流子局域化相关。我们发现，这种超快非极性晶格响应由非谐声子-声子耦合和/或强非线性电子太赫兹极化率介导。作为结构相变灵敏序参量的同一八面体扭转模（63, 73），很可能也是铅卤钙钛矿中显著本征动态无序的根源（54, 75）。因此，我们的研究结果表明，铅卤钙钛矿独特的缺陷容忍度（39, 84）和较长载流子扩散长度（4, 5）背后的微观机制，也可能依赖于伴随极化子效应的小幅相不稳定性。

我们的研究展示了通过非线性太赫兹激发对扭转模进行相干控制的可能性。由于八面体扭转模是对金属-卤素-金属键角进行位阻工程的动态对应形式，我们的研究为在明确调制的晶格势中研究电荷载流子、控制动态晶格无序，或在宏观尺度上切换极性纳米畴以实现瞬态铁电性，铺平了道路。

材料与方法

样品生长 单晶

样品根据我们此前发表的方法（40）合成。对于 $MAPbBr_3$, ，将等摩尔比的 MABr（Dyesol，98%）和 $PbBr_2$ （Aldrich，≥98%）溶解于二甲基甲酰胺（DMF，Aldrich，无水，99.8%）中，配制成前驱体溶液（0.45 M）。过滤后，使用二氯甲烷（Aldrich，≥99.5%）和硝基甲烷（Aldrich，≥96%）的混合物作为反溶剂，使晶体生长（48）。$CsPbBr_3$ 晶体生长采用了类似的方法（49）。将等摩尔比的 CsBr（Aldrich，99.999%）和 $PbBr_2$ 溶解于二甲基亚砜（EMD Millipore Co.，无水，≥99.8%）中，配制成前驱体溶液（0.38 M）。向溶液中滴加甲醇，直至出现黄色沉淀，且在 50 °C 下搅拌数小时后仍不再溶解。过滤黄色上清液，用于反溶剂生长。采用甲醇进行缓慢蒸气扩散。所有固体反应物均在 150 °C 的真空烘箱中干燥过夜，所有溶剂均未经进一步纯化直接使用。

薄膜。旋涂前，先用丙酮、甲醇和异丙醇冲洗基底，并在氧等离子体下处理 10 分钟。新制备的基底在短时间内转移至旋涂机。对于 $MAPbBr_3$, ，采用一步涂布法，使用含有等摩尔比 MABr 和 $PbBr_2$ 的 DMSO（Aldrich，≥99.9%）前驱体溶液（2 M）。以 2000 rpm 旋涂 45 秒形成薄膜，并在 110 °C 下退火 10 分钟。对于 $CsPbBr_3$, ，采用两步法。首先，以 2000 rpm 将 1 M $PbBr_2$/DMF 前驱体溶液旋涂 45 秒，并在 80 °C 下干燥 30 分钟，制得 $PbBr_2$ 层。随后，将 $PbBr_2$ 薄膜浸入 70 mM CsBr/甲醇溶液中 20 分钟。用异丙醇冲洗后，将薄膜在 250 °C 下退火 5 分钟，以形成均匀的钙钛矿相。

太赫兹诱导克尔效应：中心频率为 1.0 THz 的太赫兹脉冲

中心频率和场强分别超过 1.5 MV/cm 的太赫兹脉冲（图 1B、C），通过倾斜脉冲前沿技术在 $LiNbO_3$ 中进行光学整流产生（47）。为此，使用放大的钛蓝宝石激光系统发出的激光脉冲驱动 $LiNbO_3$（中心波长 800 nm，脉冲持续时间 35 fs 半峰全宽，脉冲能量 5 mJ，重复频率 1 kHz）。探测脉冲来自同步的钛蓝宝石振荡器（中心波长 800 nm，重复频率 80 MHz），并与太赫兹脉冲共线对准，且相对于太赫兹脉冲进行时间延迟。探测光偏振方向与垂直偏振的太赫兹脉冲成 45 度角。太赫兹脉冲在样品中诱导双折射变化（TKE）（41）。这种双折射使探测场中平行于和垂直于太赫兹脉冲偏振方向的偏振分量之间产生相位差。通过半波片和四分之一波片（HWP 和 QWP），再经沃拉斯顿棱镜将相互垂直偏振的探测光束分量在空间上分开，从而检测相位差。两个光束的强度由平衡探测配置中的两个光电二极管检测。

四波混频模拟 第3rd 阶非线性极化

离子 $P^{(3)}(t,z)$ 使用通用四波混频方程（方程（2））并根据参考文献（46）进行模拟。为计算 $P^{(3)}(t,z)$，将所有三个参与的光场 E_j^{THz}、E_k^{THz} 和 E_l^{pr} 在时空网格上通过晶体传播。在样品内部任意位置 z 处的三个场按以下方式计算：

$$E_i(t,z) = \int_{-\infty}^{\infty} t_i(\omega)A_i(\omega)e^{-i(\omega t - k_i(\omega)z)}(1-R_i(\omega,z))d\omega\,, \qquad (5)$$

with

$$R_i(\omega, z) = r_i\left(1 + e^{2izk_i(\omega)}\right)\frac{e^{2i(d-z)k_i(\omega)}}{1 - r_i^2(\omega)e^{2idk_i(\omega)}}, \qquad (6)$$

其中， $A_i(\omega)$ 分别为 i 的光谱振幅和相位，r_i 为菲涅耳透射与反射系数。作为输入泵浦场 E^{THz} ，我们采用通过 $LiNbO_3$ 中的光学整流产生的完整实验太赫兹电场，该电场通过在石英中进行电光采样测得（85）。对于探测场 E^{pr} ，我们假设其为傅里叶变换极限高斯光谱，中心波长为 800 nm，脉冲持续时间为 20 fs；该光谱由光谱仪和商用 SPIDER 实验测得。对于非双折射和双折射模拟，我们使用 $MAPbBr_3$ 的太赫兹折射率，该折射率根据 Sendner 等人（10）的实验工作，基于其介电函数计算得出（图 S11）。在光学区域，采用通过二维光学克尔效应（46）测得的 $CsPbBr_3$ 的精确各向异性折射率。对于双折射铅卤钙钛矿模拟，采用 $CsPbBr_3$ 的静态双折射，并将其插值至太赫兹区域（图 S12）。对于各向同性立方钙钛矿，静态双折射设为零。在所示模拟结果中，时间网格的有限元尺寸为 $\Delta t' = 16.6$ fs，单晶模拟的空间网格有限元尺寸为 $\Delta z = 10$ μm，薄膜模拟的空间网格有限元尺寸为 $\Delta z = 0.1$ μm。这些数值是出于计算效率考虑而选定的，并未对模拟结果产生定性影响。泵浦-探测延迟的有限元尺寸设为 $\Delta t = 16.6$ fs。

我们假设非线性极化 $P^{(3)}$ 根据非齐次波动方程，在每个切片 z处发射电场 $E^{(4)}$

$$[\nabla^2 + k_i^2(\omega)]E_i^{(4)}(\omega, t, z) = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}P_i^{(3)}(\omega, t, z), \qquad (7)$$

随后，探测光场 E^{pr} 和发射场 $E^{(4)}$ 经过半波片、四分之一波片和沃拉斯顿棱镜传播后，被投影到两个正交偏振分量上。这些光学器件的综合作用由两个分离的偏振分量通道对应的琼斯矩阵 J_1 和 J_2 描述。平衡探测方案通过使 $E^{(4)}$ 与 E^{pr}发生干涉，从而实现观测。在平衡条件下，探测到的非平衡信号为

$$S \propto \int Re\left[\left(J_1E^{pr}\right)\cdot\left(J_1E^{(4)*}\right) - \left(J_2E^{pr}\right)\cdot\left(J_2E^{(4)*}\right)\right]d\omega. \quad (8)$$

我们的模拟……该计算的详细说明见文献（46）。

为模拟系统的响应，我们假设响应函数 $R_{\mathrm{e}}(t, t', t'', t''')$描述瞬时电子响应，响应函数 $R_{\mathrm{ph}}(t, t', t'', t''')$描述声子响应。 R_{e} 和 R_{lat} 的表达式见正文。在频域中， $R(\omega) = \chi^{(3)}(\omega)$。对于沿 (101) 晶面法向入射的情况，正交晶系空间群 Pnma 允许来自 $\chi^{(3)}_{xxxx}$、$\chi^{(3)}_{yyyy}$、$\chi^{(3)}_{xxyy} = \chi^{3}_{xyyx} = \chi^{(3)}_{xyxy}$ 和 $\chi^{(3)}_{yyxx} = \chi^{(3)}_{yxxy} = \chi^{(3)}_{yxyx}$ 的克尔信号（40）。而立方空间群 Pm3m 则允许 $\chi^{(3)}_{xxxx} = \chi^{(3)}_{yyyy}$ 和 $\chi^{(3)}_{xxyy} = \chi^{(3)}_{xyyx} = \chi^{(3)}_{xyxy} = \chi^{(3)}_{yyxx} = \chi^{(3)}_{yxxy} = \chi^{(3)}_{yxyx}$。Pnma 空间群适用于正交相的 $CsPbBr_3$，这也是本研究所考虑的所有温度下的情况。Pm3m 空间群适用于室温立方相的 $MAPbBr_3$。假设所有允许的张量分量具有相同的大小。

图 S13 展示了不同厚度下仅考虑电子响应且不考虑光学各向异性的模拟结果。该情况适用于室温下处于立方相的 $MAPbBr_3$ 单晶。图 S14 展示了不同厚度下仅考虑电子响应且考虑光学各向异性的模拟结果。该情况适用于处于低温正交相的 $MAPbBr_3$，以及在本研究所考虑的所有温度下均为正交相的 $CsPbBr_3$，。光学各向异性对 TKE 的影响非常

取决于晶体的方位角。图 S14 展示了两种不同方位角下的结果：晶轴与探测光偏振之间的夹角分别为 0° 和 45°。

图 S14 显示，由传播效应和静态双折射导致的振荡特征，无法解释在低温 $MAPbBr_3$ 单晶和薄膜中观察到的振荡。为模拟这一振荡信号，我们必须同时考虑电子和声子对 $R = R_{\mathrm{e}} + R_{\mathrm{ph}}$ 的贡献，以及静态双折射。所选模拟参数见正文，并依据图 S8 中实验数据的洛伦兹拟合确定。在 0 - 10 太赫兹范围内对相应响应的光谱振幅进行积分后，R 的瞬时贡献是 $R_{\mathrm{e},0}/R_{\mathrm{ph}\,0,}$声子贡献的倍。

参考文献

1. A. Al-Ashouri 等人，通过增强空穴提取实现效率为 > 29% 的单片钙钛矿/硅叠层太阳能电池。《科学》370，1300-+ （2020年）。 2. M. Lu 等人，金属卤化物钙钛矿发光器件：面向下一代显示器的前景技术。《先进功能材料》29（2019年）。 3. Y. Wang、L. Song、Y. Chen、W. Huang，基于低维卤化物钙钛矿的新一代光电探测器。《ACS光子学》7，10-28（2019年）。 4. S. D. Stranks 等人，有机金属三卤化物钙钛矿吸收层中的电子-空穴扩散长度超过1微米。《科学》342，341-344（2013年）。 5. M. B. Johnston、L. M. Herz，用于光伏的杂化钙钛矿：电荷载流子复合、扩散与辐射效率。《Acc Chem Res》49，146-154（2016年）。 6. W. J. Yin、T. T. Shi、Y. F. Yan，CH3NH3PbI3 钙钛矿太阳能电池吸收层中异常的缺陷物理。《应用物理快报》104（2014年）。 7. W. B. Chu、Q. J. Zheng、O. V. Prezhdo、J. Zhao、W. A. Saidi，卤化物钙钛矿中的低频晶格声子解释了其对电子-空穴复合的高缺陷容忍度。《科学进展》6（2020年）。 8. P. P. Joshi、S. F. Maehrlein、X. Zhu，铅卤化物钙钛矿中热载流子的动态屏蔽与慢冷却。Adv Mater 31，e1803054（2019年）。 9. K. Miyata、X. Y. Zhu，铁电大极化子。《自然·材料》17，379-381（2018年）。 10. M. Sendner 等人，甲基铵铅卤化物钙钛矿中的光学声子及其对电荷输运的影响。《材料视野》3，613-620（2016年）。 11. A. D. Wright 等人，杂化铅卤化物钙钛矿中的电子-声子耦合。《自然通讯》7（2016年）。 12. M. J. Schilcher 等人，极化子与卤化物钙钛矿中动态无序的重要性。ACS Energy Letters 6，2162-2173（2021年）。 13. K. T. Munson、J. R. Swartzfager、J. B. Asbury，晶格非谐性：基于三维钙钛矿的光电子学的一把双刃剑。ACS Energy Letters 4，1888-1897（2019年）。 14. M. Först 等人，非线性声子学：实现晶格调控的超快途径。《自然·物理》7，854-856（2011年）。 15. A. S. Disa、T. F. Nova、A. Cavalleri，利用光工程化晶体结构。《自然·物理》17，1087-1092（2021年）。 16. D. Fausti 等人，条纹有序铜酸盐中的光诱导超导性。《科学》331，189-191（2011年）。 17. A. Stupakiewicz 等人，超快声子磁化翻转。《自然·物理》17，489-492（2021年）。 18. S. F. Maehrlein 等人，通过超快晶格激发解析亚铁磁绝缘体中的自旋-声子平衡。《科学进展》4（2018年）。 19. X. Li 等人，量子顺电体 SrTiO3 中太赫兹场诱导的铁电性。《科学》364，1079-+ （2019年）。 20. T. F. Nova、A. S. Disa、M. Fechner、A. Cavalleri，光学应变 SrTiO3 中的亚稳态铁电性。《科学》364，1075-+ （2019年）。

21. M. Rini 等人，磁阻锰氧化物中由中红外振动激发诱导的绝缘体-金属转变。Springer Ser Chem Ph 88，588-+ （2007年）。 22. M. R. Filip、G. E. Eperon、H. J. Snaith、F. Giustino，通过位阻工程调控金属卤化物钙钛矿的光学带隙。《自然通讯》5，5757（2014年）。 23. P. S. Whitfield 等人，杂化钙钛矿甲基铵碘化铅的结构、相变与三临界行为。《科学报告》6，35685（2016年）。 24. H. Mashiyama、Y. Kawamura、E. Magome、Y. Kubota，CH3NH3PbX3 中立方相-四方相转变的位移特征。《韩国物理学会志》42，S1026-S1029（2003年）。 25. W. Xiang、S. Liu、W. Tress，无机金属卤化物钙钛矿稳定性综述：稳定太阳能电池面临的挑战与机遇。《能源与环境科学》14，2090-2113（2021年）。 26. F. Wang 等人，固体中的溶剂化电子 —— 铅卤化物钙钛矿中的铁电大极化子。《美国化学会志》143，5-16（2021年）。 27. Y. Fu、S. Jin、X. Y. Zhu，金属卤化物钙钛矿中 ns² 电子对的立体化学表现。《自然评论·化学》5，838-852（2021年）。 28. H. Kim 等人，直接观测甲基铵铅卤化物钙钛矿中特定模的声子-带隙耦合。《自然通讯》8，687（2017年）。 29. P. Guo 等人，直接观测杂化碘化铅钙钛矿中由光学声子诱导的带隙振荡。《先进功能材料》30（2020年）。 30. M. Park 等人，甲基铵碘化铅钙钛矿中朝向极化子的激发态振动动力学。《自然通讯》9，2525（2018年）。 31. Y. Lan 等人，杂化金属卤化物钙钛矿中的超快电荷与晶格相关运动。《科学进展》5（2019年）。 32. D. Meggiolaro、F. Ambrosio、E. Mosconi、A. Mahata、F. De Angelis，金属卤化物钙钛矿中的极化子。Advanced Energy Materials 10（2019年）。 33. D. Ghosh、E. Welch、A. J. Neukirch、A. Zakhidov、S. Tretiak，卤化物钙钛矿中的极化子：观点。J Phys Chem Lett 11，3271-3286（2020年）。 34. L. R. V. Buizza 、 L. M. Herz，用于光伏和发光器件的金属卤化物半导体中的极化子与电荷局域化。Adv Mater 33，e2007057（2021年）。 35. O. Cannelli 等人，定量研究无机铅卤化物钙钛矿纳米晶中的光诱导极化子畸变。《美国化学会志》143，9048-9059（2021年）。 36. M. Puppin 等人，在钙钛矿半导体 CsPbBr3 的光电子能谱能带映射中发现大极化子的证据。《物理评论快报》124，206402（2020年）。 37. H. Seiler 等人，直接观测铅卤化物钙钛矿纳米晶中激子-极化子形成期间的超快晶格畸变。arXiv（2022年）。 38. H. M. Zhu 等人，晶态液体中的屏蔽保护杂化钙钛矿中的高能载流子。《科学》353，1409-1413（2016年）。 39. K. Miyata 等人，铅卤化物钙钛矿中的大极化子。《科学进展》3（2017年）。 40. S. F. Maehrlein 等人，利用二维光学克尔效应解码铅卤化物钙钛矿中的超快极化响应。Proc Natl Acad Sci U S A118（2021年）。 41. M. C. Hoffmann、N. C. Brandt、H. Y. Hwang、K.-L. Yeh、K. A. Nelson，太赫兹克尔效应。《应用物理快报》95（2009年）。 42. M. Sajadi、M. Wolf、T. Kampfrath，太赫兹电场力矩作用于永久分子偶极矩诱导的液体瞬态双折射。《自然通讯》8，14963（2017年）。 43. F. Ambrosio、J. Wiktor、F. De Angelis、A. Pasquarello，金属卤化物钙钛矿中低电子-空穴复合速率的起源。《能源与环境科学》11，101-105（2018年）。 44. F. Ambrosio、D. Meggiolaro、E. Mosconi、F. De Angelis，铅卤化物钙钛矿中的电荷局域化、稳定化与跳跃：极化子稳定化与阳离子无序之间的竞争。ACS Energy Letters 4，2013-2020（2019年）。 45. R. Righini，液体和固体中的超快光学克尔效应。《科学》262（1993年）。 46. L. Huber、S. F. Maehrlein、F. Wang、Y. Liu、X. Y. Zhu，各向异性色散介质中的超快克尔效应。J Chem Phys 154，094202（2021年）。

47. H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, K. Tanaka，通过铌酸锂中的光学整流产生振幅超过 1 MV/cm 的单周期太赫兹脉冲。《应用物理快报》98, (2011年)。 48. D. Shi et al.，有机铅三卤化物钙钛矿单晶具有低陷阱态密度和长载流子扩散距离。《科学》347, 519-522 (2015年)。 49. Y. Rakita et al.，低温溶液生长的 CsPbBr3 单晶及其表征。《晶体生长与设计》 16, 5717-5725 (2016年)。 50. X. D. Wang, W. G. Li, J. F. Liao, D. B. Kuang，卤化物钙钛矿单晶薄膜的最新进展：制备方法与光电应用。《Solar RRL》3, (2019年)。 51. C. Kriso et al., CH(3)NH(3)PbBr(3) 单晶中的非线性折射。《光学快报》45, 2431-2434 (2020年)。 52. M. Sajadi, M. Wolf, T. Kampfrath，常见窗口材料和衬底材料中的太赫兹场诱导光学双折射。《光学快报》23, 28985-28992 (2015年)。 53. M. Shalaby, C. Vicario, C. P. Hauri，金刚石中的极端非线性太赫兹电光效应，实现超快脉冲切换。《APL光子学》2, (2017年)。 54. O. Yaffe et al.，铅卤化物钙钛矿晶体中的局域极性涨落。《物理评论快报》118, 136001 (2017年)。 55. A. A. Melnikov, V. E. Anikeeva, O. I. Semenova, S. V. Chekalin，甲胺铅溴钙钛矿晶体中的太赫兹克尔效应。Physical Review B 105, (2022年)。 56. Y. Guo et al.，杂化铅卤化物钙钛矿 CH3NH3PbBr3 中有机阳离子与无机骨架的相互作用及非公度性。Physical Review Materials 1, (2017年)。 57. S. Maehrlein, A. Paarmann, M. Wolf, T. Kampfrath，太赫兹和频激发拉曼活性声子。《物理评论快报》119, 127402 (2017年)。 58. D. M. Juraschek, S. F. Maehrlein，和频离子拉曼散射。Physical Review B 97, (2018年)。 59. L. M. Herz，晶格动力学如何调节金属卤化物钙钛矿的电子性质。J Phys Chem Lett 9, 6853-6863 (2018年)。 60. D. B. Mitzi，有机–无机钙钛矿中的模板法与结构工程。《化学学会志：道尔顿汇刊》, 1-12 (2001年)。 61. L. Gao et al.，金属阳离子的孤对电子会增强卤化物钙钛矿中的八面体倾斜不稳定性。《材料进展》2, 4610-4616 (2021年)。 62. P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita，氢键及其他非共价相互作用在决定 CH3NH3PbI3 杂化有机–无机卤化物钙钛矿太阳能电池半导体中八面体倾斜方面的重要性。《科学报告》9, 50 (2019年)。 63. F. Wang, L. Huber, S. F. Maehrlein, X. Y. Zhu，铅卤化物钙钛矿中的光学各向异性与相变。J Phys Chem Lett 12, 5016-5022 (2021年)。 64. A. M. Leguy et al.，甲胺铅卤化物钙钛矿振动光谱中的动态无序、声子寿命及模式归属。《物理化学与化学物理》18, 27051-27066 (2016年)。 65. M. A. Pérez-Osorio et al.，基于第一性原理和高分辨率低温拉曼测量的有机–无机卤化物钙钛矿 CH3NH3PbI3 拉曼光谱。《物理化学杂志C辑》122, 21703-21717 (2018年)。 66. D. Zhao et al.，利用太赫兹时域光谱研究卤化物钙钛矿 CH3NH3PbBr3 中的低频光学声子模式和载流子迁移率。《应用物理快报》111, (2017年)。 67. C. L. Johnson, B. E. Knighton, J. A. Johnson，通过二维光谱区分非线性太赫兹激发路径。《物理评论快报》122, 073901 (2019年)。 68. Z. Zhang et al.，单层杂化钙钛矿中增强晶格动力学的发现。共同投稿，(2022年)。 69. S. A. Bretschneider et al.，量化碘化铅钙钛矿中的极化子形成与电荷载流子冷却。Adv Mater, e1707312 (2018年)。

70. A. N. Beecher et al.，甲基铵碘化铅钙钛矿中室温以上动态对称性破缺的直接观测。ACS Energy Letters 1, 880-887 (2016年)。 71. T. Kohmoto, M. Masui, M. Abe, T. Moriyasu, K. Tanaka，通过相干声子光谱观测钙钛矿介电材料中软声子模的超快动力学。Physical Review B 83, (2011年)。 72. A. Cohen et al.，卤化物钙钛矿中非谐性的不同表现。Adv Mater 34, e2107932 (2022年)。 73. I. P. Swainson et al.，从软谐性声子到 CH3NH3PbBr3 中的快速弛豫动力学。Physical Review B92, (2015年)。 74. A. Ferrando, J. P. Martinez Pastor, I. Suarez，迈向金属卤化物钙钛矿非线性光子学。J Phys Chem Lett 9, 5612-5623 (2018年)。 75. R. X. Yang, J. M. Skelton, E. L. da Silva, J. M. Frost, A. Walsh，对 24 种立方无机卤化物钙钛矿中的动态结构不稳定性进行评估。J Chem Phys 152, 024703 (2020年)。 76. K. T. Munson, E. R. Kennehan, G. S. Doucette, J. B. Asbury, 动态无序主导卤化物钙钛矿中的离域、输运与复合。Chem 4, 2826-2843 (2018年)。 77. R. Sharma et al.，通过拉曼散射阐明四方相 CH3NH3PbI3 中非谐性的原子尺度起源。Physical Review Materials 4, (2020年)。 78. F. Bertolotti et al.，卤化铅铯钙钛矿纳米晶中的相干纳米孪晶与动态无序。ACS Nano 11, 3819-3831 (2017年)。 79. J. M. Frost et al.，高性能杂化卤化物钙钛矿太阳能电池的原子尺度起源。Nano Lett 14, 2584-2590 (2014年)。 80. A. Pecchia, D. Gentilini, D. Rossi, M. Auf der Maur, A. Di Carlo，铁电纳米畴在钙钛矿太阳能电池输运性质中的作用。Nano Lett 16, 988-992 (2016年)。 81. F. Wang et al.，非谐半导体中极化子形成的声子特征。Proc Natl Acad Sci U S A 119, e2122436119 (2022年)。 82. M. Basini et al.，太赫兹电场驱动 SrTiO3 中的动态多铁性。arXiv, (2022年)。 83. M. Basini et al.，太赫兹离子克尔效应。arXiv, (2022年)。 84. M. Cherasse et al.，杂化钙钛矿中的电子动力学揭示有机阳离子对局域电荷屏蔽的作用。Nano Lett 22, 2065-2069 (2022年)。 85. V. Balos, M. Wolf, S. Kovalev, M. Sajadi，石英中的光学整流与电光采样。ArXiv, (2022年)。

图

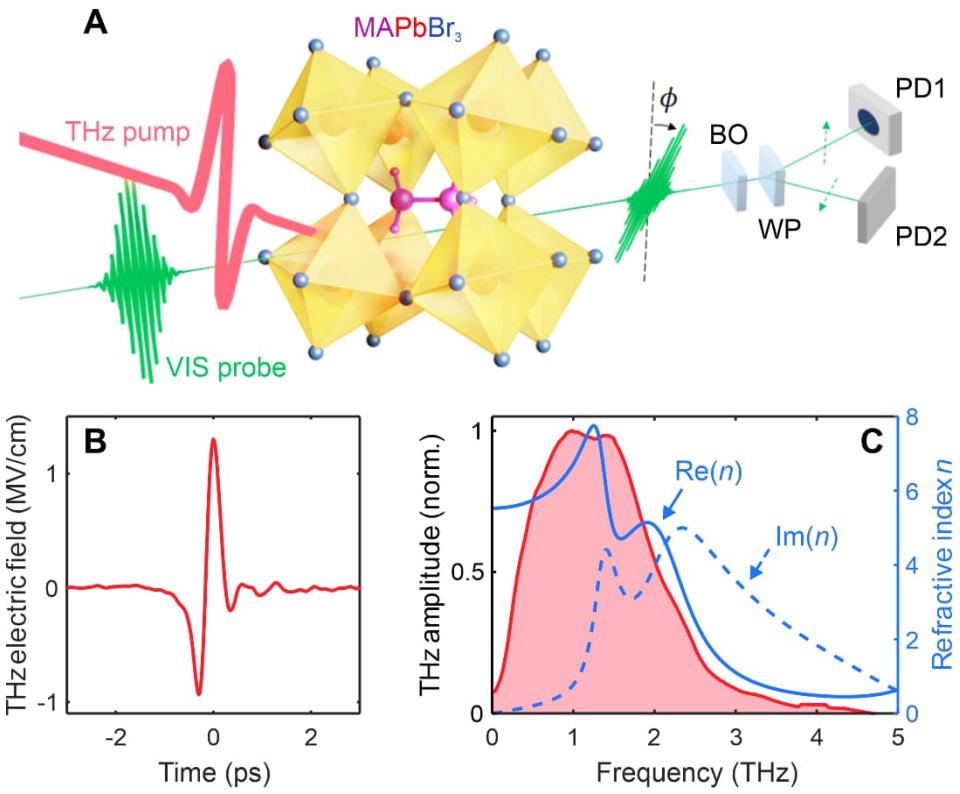

图 **1** | 铅卤化物钙钛矿非线性晶格控制所用的太赫兹场。A. 实验泵浦-探测配置示意图。强太赫兹电场会引起瞬态双折射变化，进而改变探测脉冲的偏振。该偏振变化通过平衡探测方案读出，该方案由平衡光学元件（BO）、沃拉斯顿棱镜（WP）和两个光电二极管（PD1、PD2）组成。B. 采用电光采样测得的泵浦太赫兹电场。C. 由式（10）得到的 $MAPbBr_3$ 复折射率（蓝色曲线），以及 B 中太赫兹场的傅里叶变换（红色区域）。

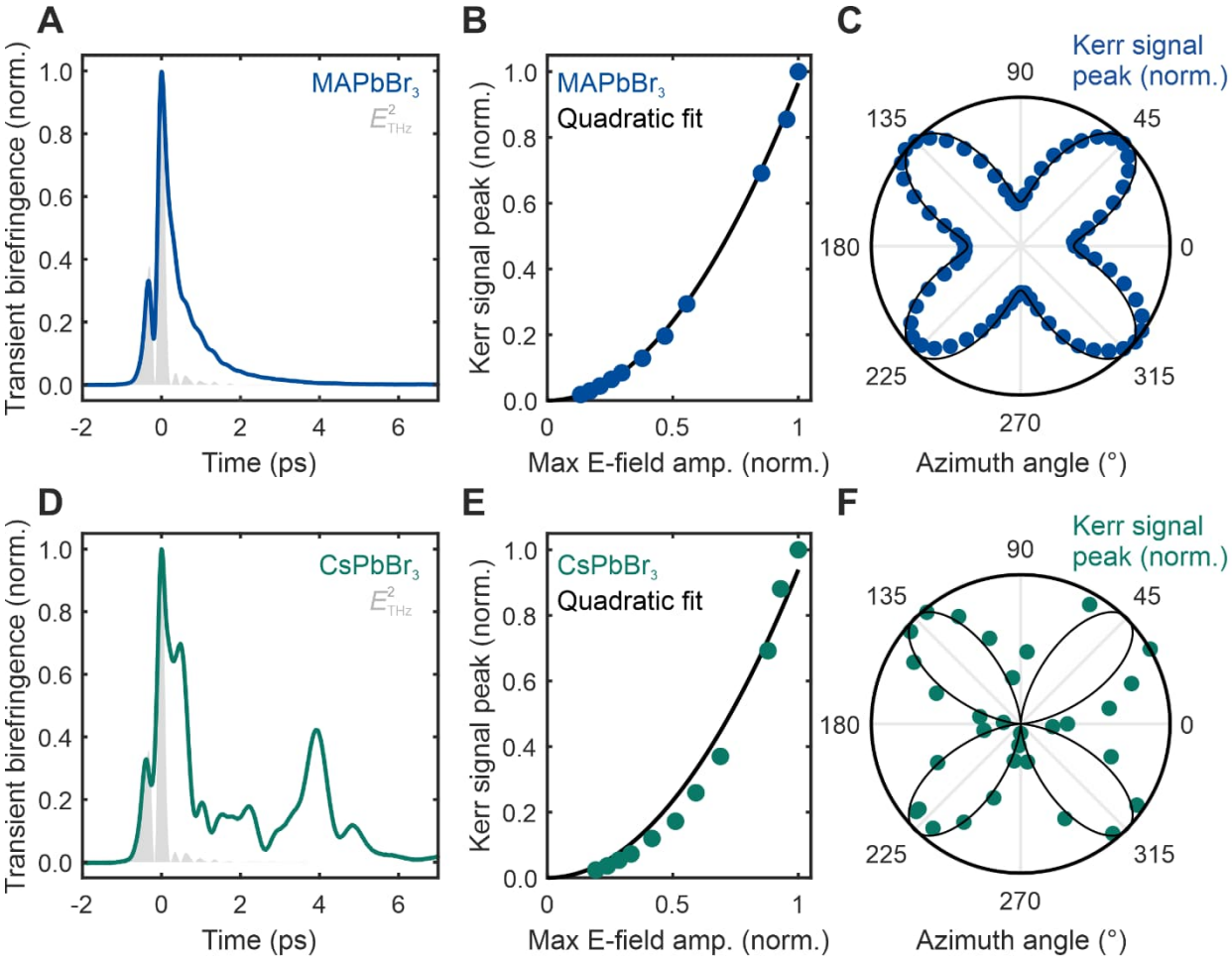

图 2 | 室温下 $MAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$ 中的太赫兹诱导双折射。A. $MAPbBr_3$ 和 D. $CsPbBr_3$单晶的室温 TKE。B. 和 E.，瞬态双折射峰值振幅对太赫兹能量通量的依赖关系，采用二次拟合（黑线），表明信号具有克尔效应特性。C. 和 F.，主 TKE 峰对方位角（探测光束偏振与晶体晶面之间的夹角）的依赖关系，并根据立方相和正交相中预期的 $\chi^{(3)}$ 张量几何构型进行拟合（黑线）。

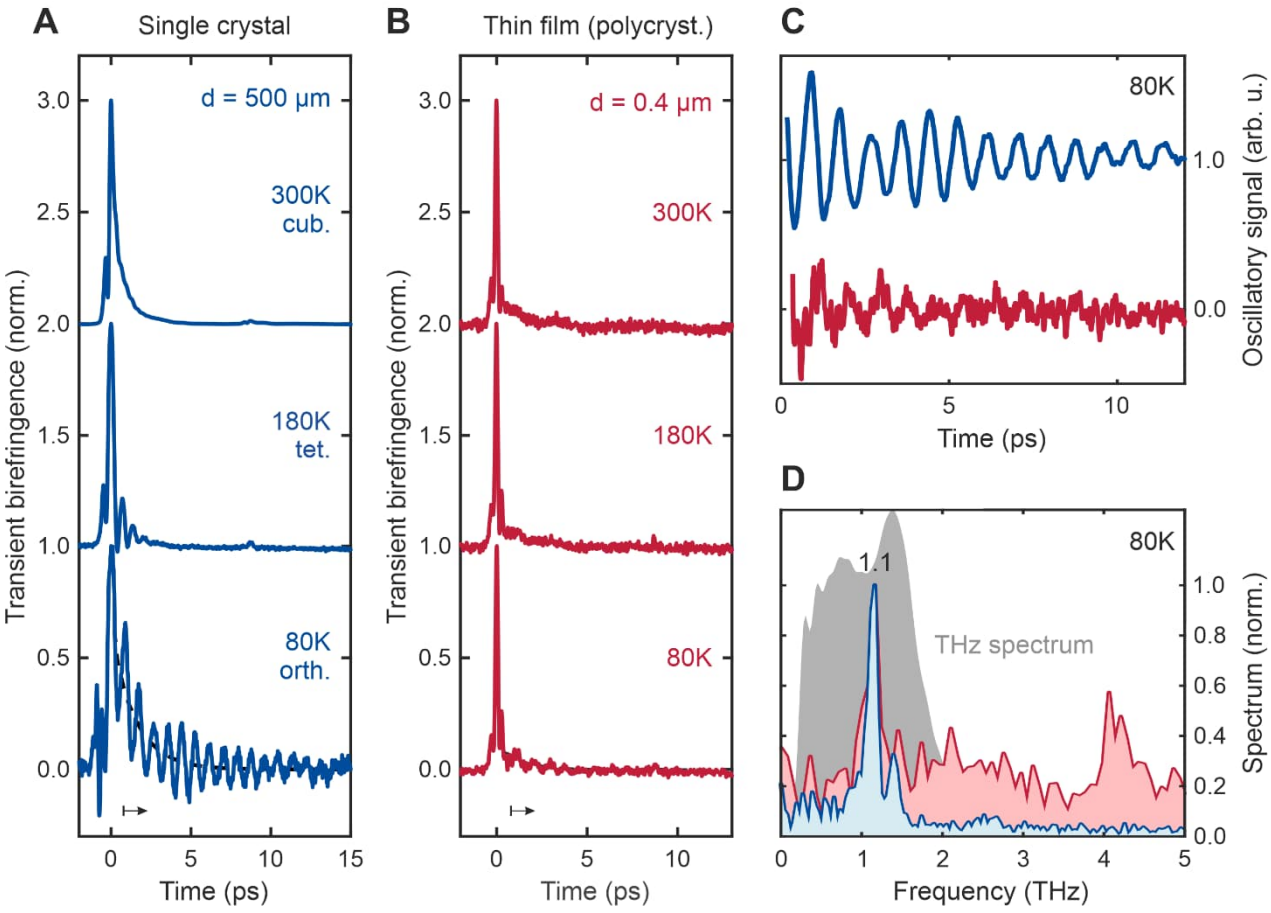

图 **3** | 单晶与薄膜 $MAPbBr_3$ 的 TKE 温度依赖性。A. 单晶的温度依赖 TKE；B. 薄膜样品的温度依赖 TKE。C. 从 A、B 中减去指数尾部（虚线）并从主峰之后开始（底部黑色箭头）提取的 80 K 振荡信号分量。D. C 中信号对应的傅里叶变换（蓝色和红色）以及入射太赫兹泵浦光谱（灰色区域）。

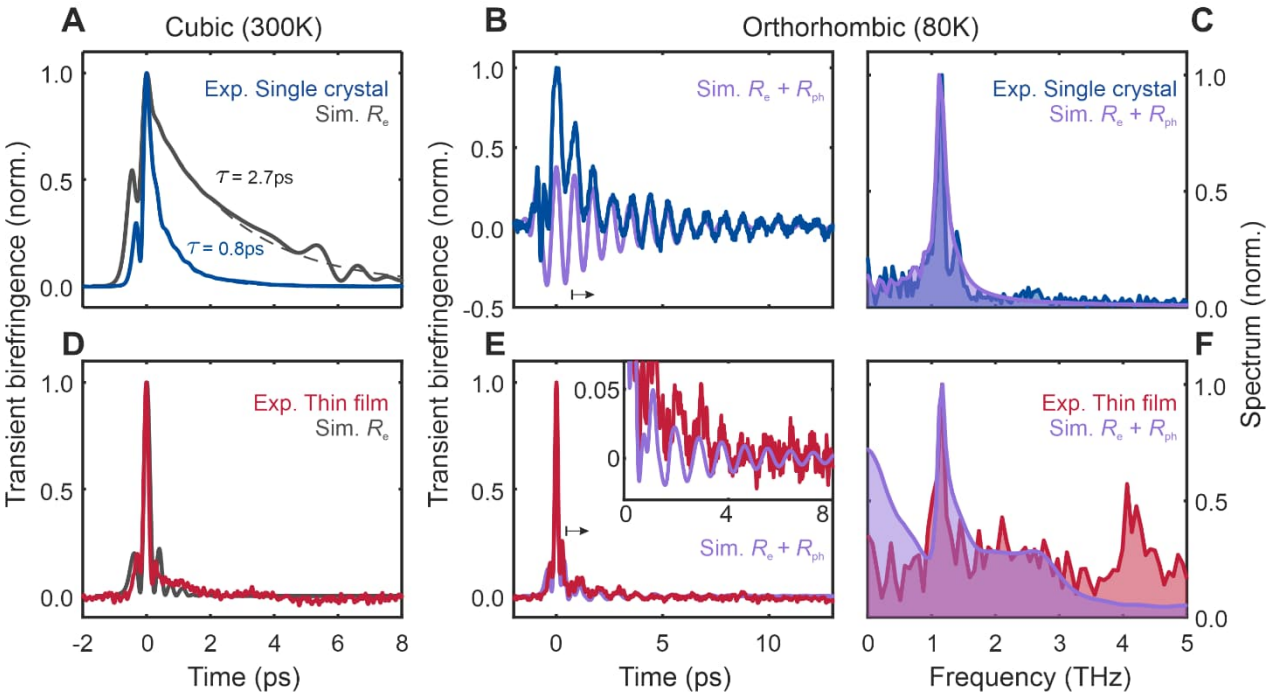

图 **4** | $MAPbBr_3$ 中四波混频模拟与实验结果对比。各向同性立方相（300 K）：假设仅存在瞬时电子响应 $R_e(t)$（灰线），模拟 A. 单晶（厚度 500 μm）和 D. 薄膜（厚度 400 nm）的 TKE 信号。各向异性正交相（80 K）：B. 单晶和 E. 薄膜的 TKE 信号与模型系统模拟结果对比；模型系统包含静态双折射、瞬时电子响应 $R_e(t)$ 和洛伦兹振子 $R_{ph}(t)$）声子响应（紫线）。C.、F. 分别为 B.、E. 中实验数据（蓝色和红色）与模拟结果（紫色）的傅里叶变换，并以 1.15 THz 处的声子振幅归一化。

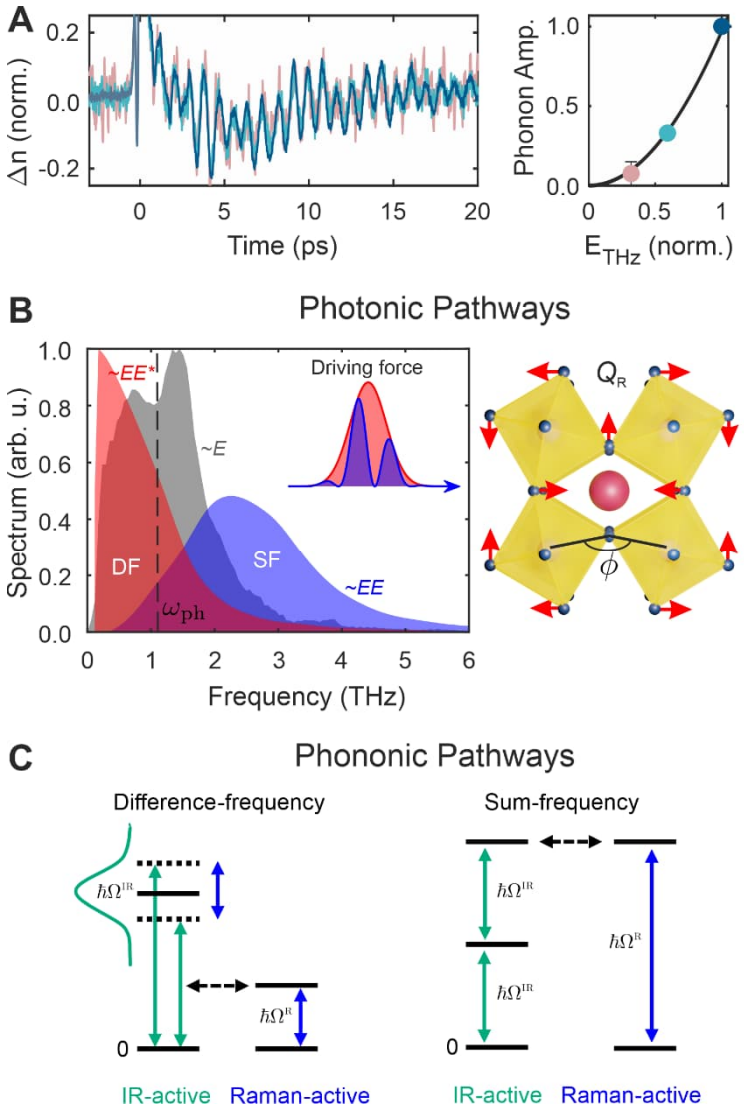

图 5 | 1.15 THz 拉曼活性扭转模的非线性激发路径。A. 80 K 下不同太赫兹场强对应的时域相干声子振荡（归一化至 t = 0 TKE 主峰）（左图）及通过傅里叶变换得到的相应相干声子振幅（右图）；两者均揭示了 E_{THz}^2 标度律，从而证明存在非线性激发。B. 通过太赫兹电子极化率介导的 ω_{ph} = 1.15 THz 模（虚线）的可能非线性光子激发路径。非线性耦合的 E_{THz} 光谱（灰色区域）产生差频 $E_{\mathrm{THz}}E_{\mathrm{THz}}^*$ (DF，红色区域)和和频 $E_{\mathrm{THz}}E_{\mathrm{THz}}$ (SF，蓝色区域)驱动力。右侧示意图展示了八面体扭转模。C. 可能的声子路径：直接驱动的红外活性声子 Q_{IR}通过非谐 $Q_{\mathrm{R}}Q_{\mathrm{IR}}^2$ 耦合与拉曼活性模Q_R 发生非线性耦合。

致谢 我们感谢 A. Paarma

nn、M. S. Spencer、M. Chergui、A. Mattoni 和 H. Seiler 富有成效的讨论。

经费：S.F.M. 感谢德国研究联合会（DFG，德国研究基金会，编号 469405347）为其埃米·诺特研究组提供经费。S.F.M. 和 L.P. 分别感谢德国研究联合会（DFG，德国研究基金会，编号 490867834）和法国国家研究署（ANR，编号 ANR-21-CE30-0059）对 2D-HYPE 项目的支持。XYZ 感谢美国海军研究办公室通过拨款编号 N00014-18-1-2080 提供的范内瓦·布什教职奖学金支持。M.C. 获得了德国学术交流中心奖学金 57507869 的资助。

作者贡献：S.F.M. 提出了实验构想；M.F.、M.C. 和 S.F.M. 设计了研究方案；M.F.、M.C. 和 L.N. 进行了实验；F.W. 和 B.X. 制备了样品；M.F. 和 M.C. 分析了数据；J.U.、L.H. 和 S.F.M. 贡献了理论和分析工具。L.H. 开发了四波混频模型，M.F. 进行了四波混频模拟。M.F.、X.-Y.Z. 和 S.F.M. 撰写了论文。所有作者均阅读、讨论并评论了论文。M.F. 和 M.C. 对本项工作贡献相同。

利益冲突：作者声明不存在利益冲突。

数据和材料可用性：论文发表后，所有数据和模拟代码将上传至公共存储库。

补充材料

补充信息

1.1 $CsPbBr_3$ TKE 温度依赖性

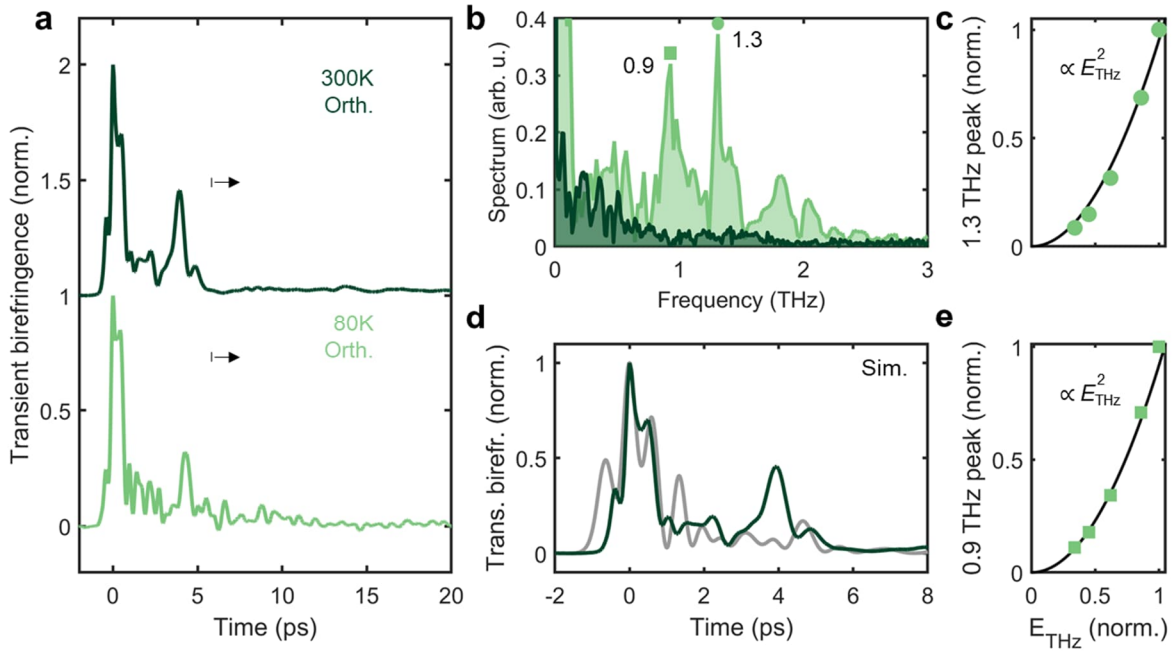

图 S1 | $CsPbBr_3$ 中 TKE 的温度演变。a. 室温和 80 K 下 $CsPbBr_3$ 的 TKE。与 $MAPbBr_3$，不同，后者在温度降低时结构相会发生变化（从立方相到四方相，再到正交相），而 $CsPbBr_3$ 在降温过程中始终保持正交相。这一点也反映在 TKE 的整体形状上。不过，在 80 K 下的较长时间尺度上可以观察到额外的振荡。b. 对箭头所示时刻之后的振荡进行傅里叶变换，发现两个主要频率分量，分别为 0.9 和 1.3 THz。这些频率与 $CsPbBr_3$ 静态拉曼光谱中两个占主导地位的声子模式十分吻合（54）。c、e. 太赫兹通量依赖性表明，两个振荡振幅（对应 0.9 和 1.3 THz）均随太赫兹电场呈二次方关系变化。d. 将仅考虑电子响应的各向异性材料模拟结果（厚度为 100 μm，晶轴与探测光偏振之间的方位角为 22.5°）与室温下 $CsPbBr_3$ 的 TKE 进行比较。这表明，$CsPbBr_3$ 的复杂 TKE 信号可通过瞬时电子极化响应与各向异性光传播共同解释。

1.2 估算 $MAPbBr_3$ 的太赫兹非线性折射率

图 S5 对比了 $MAPbBr_3$ 与金刚石中的 TKE。测得的 TKE 信号强度 $S(d) = \Delta I/I_0$，其中 I_0 是光电二极管测得的探测光总强度，ΔI 是强度差；在金刚石中，该信号与 $\Delta n\omega_{\mathrm{pr}}d/c_0$ 成正比，其中 d 是样品厚度，ω_{pr} 是探测频率。

这种简单关系成立，是因为金刚石中不存在显著的太赫兹色散。然而，由于存在显著的太赫兹吸收和色散，如图 S4b 所示，这种关系在 $MAPbBr_3$ 中并不成立。对于 $MAPbBr_3$，$S(d)$ 或可近似为 $\frac{\Delta n\omega_{\mathrm{pr}}}{c}f(d)$，其中

$$f(d) = \int_0^d dz \int_0^\infty d\omega E_{\mathrm{THz}}^2(\omega)\exp(-\alpha(\omega)z) \,/\, \int_0^\infty d\omega E_{\mathrm{THz}}^2(\omega). \quad \textbf{S1}$$

这里，$E_{\mathrm{THz}}(\omega)$ 是太赫兹泵浦光谱，α 是根据图 S11 中的复折射率数据提取的 $MAPbBr_3$ 吸收。

因此，我们可以估算 MAPbBr 的 n_2：

$$n_2^{\mathrm{MA}} = \frac{S_{\mathrm{MA}}(d_{\mathrm{MA}})d_{\mathrm{D}}}{S_{\mathrm{D}}(d_{\mathrm{D}})f(d_{\mathrm{MA}})}n_2^{\mathrm{D}}. \quad \textbf{S2}$$

在 1 太赫兹泵浦光和 800 nm 光学探测条件下，金刚石的 3×10^{-16} 已测得为 3×10^{-16} cm^2/W ical 探测（52）。基于 MA $S_D = 9.4$, $f(d_{MA} = 500\ \mu m) = 47\mu m$，因此我们估算 n_2^{MA} 为 2×10^{-14} cm^2/W，约为 1 太赫兹泵浦光和 800 nm 光学探测条件下 n_2^{D} 的 80 倍。

作为比较，此前已使用 Z扫描技术在近红外光谱区域测量了 n_2^{MA} （51）。他们发现，在 1000 nm 波长下，$n_2^{\mathrm{MA}} = 9$的量级相似，为$5 \times 10^{-14}cm^2/W$。

补充图

实验图

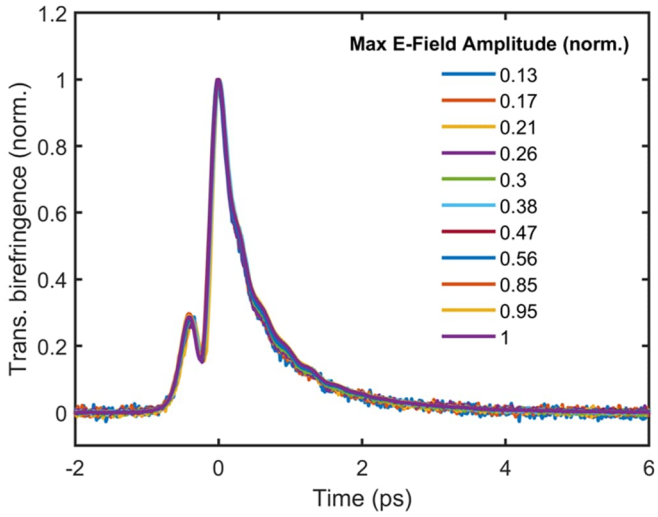

图 S2 |$MAPbBr_3$TKE 随太赫兹能量通量的时间变化。$MAPbBr_3$ 在室温下、不同太赫兹能量通量对应的归一化实验 TKE，表明其时间演化不受太赫兹场强影响。正文图 2 已表明，$t = 0$ ps 峰值与太赫兹场振幅的平方成正比。

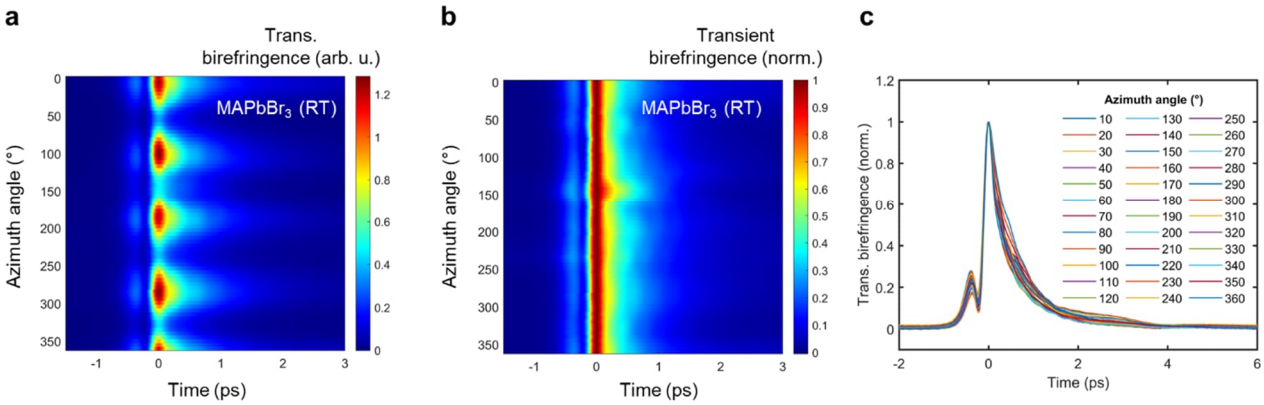

图 S3 | $MAPbBr_3$ 室温下 TKE 的方位角依赖性。a. TKE 信号显示测得的信号具有四重旋转对称性。b, c. 对 TKE 信号进行归一化，以表明尾部的时间常数与方位角无关。这与图 S13 中各向同性材料的模拟结果一致：指数尾部源于强吸收、色散和泵浦-探测走离，这些因素均不受晶体方位角影响。请注意，本图中的方位角并未相对于晶轴进行校准。

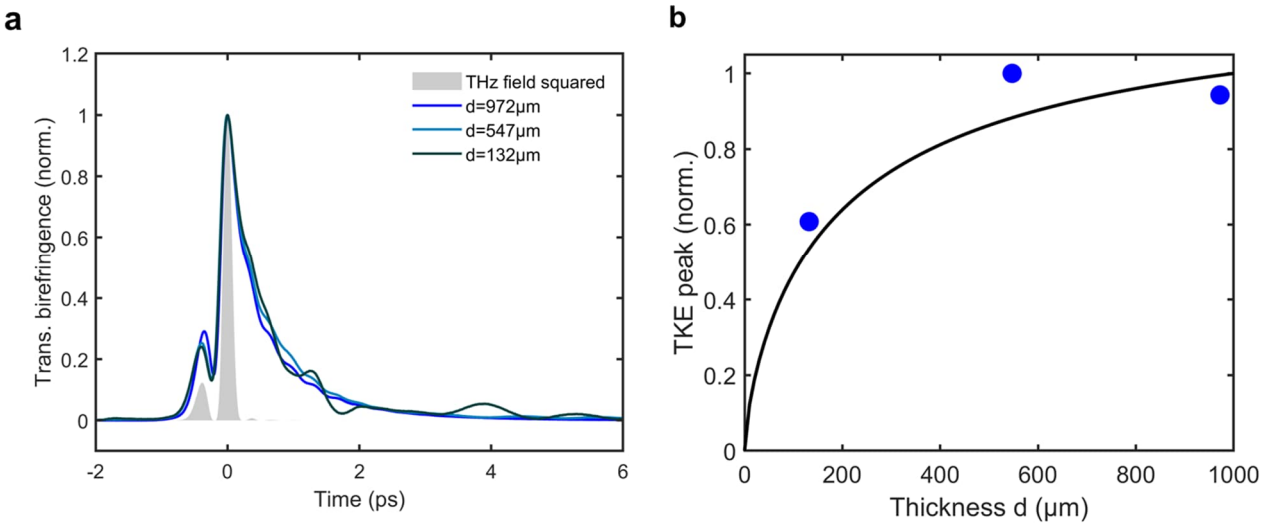

图 S4 | $MAPbBr_3$ 的 TKE 对样品厚度的依赖关系。a. 室温下 $MAPbBr_3$ 的实验 TKE 厚度依赖关系（归一化）。结果与图 S13 中的模拟高度一致。b. 显示了测得的 TKE 峰值信号随样品厚度的变化。黑线表示根据公式 $S(d) = \int_0^d dz \int_0^\infty d\omega E_{\mathrm{THz}}^2(\omega)\exp(-\alpha(\omega)z) / \int_0^{1000} dz \int_0^\infty d\omega E_{\mathrm{THz}}^2(\omega)\exp(-\alpha(\omega)z)$ 计算并考虑强太赫兹吸收和色散后得到的预期信号依赖关系，其中 $E_{THz}(\omega)$ 为太赫兹泵浦光谱， α 为根据图 S11 中的复折射率数据提取的 $MAPbBr_3$ 吸收。

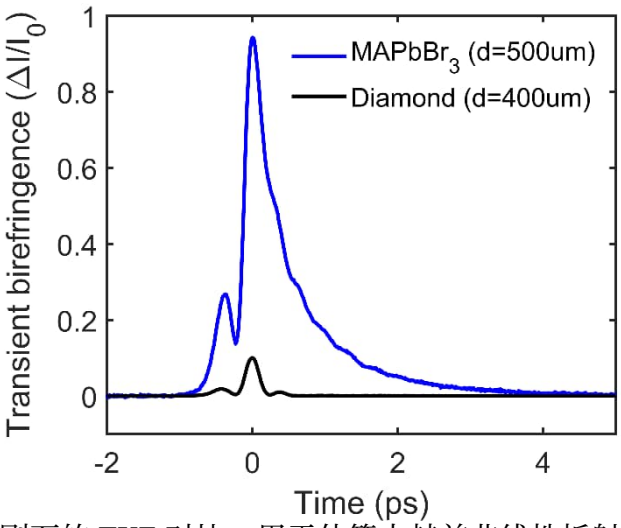

图 S5 | $MAPbBr_3$ 与金刚石的 TKE 对比，用于估算太赫兹非线性折射率 n_2。已有研究表明，金刚石具有很强的太赫兹诱导的克尔非线性，是太赫兹范围内一种良好的非线性材料（51）。在 1 THz 泵浦光和 800 nm 光学探测条件下，金刚石的 n_2 测得为 3×10^{-16} cm^2/W（52）。对于厚度为 500 μm 的 $MAPbBr_3$ 单晶，其 TKE 峰值信号约为厚度为 400 μm 的金刚石的 10 倍。

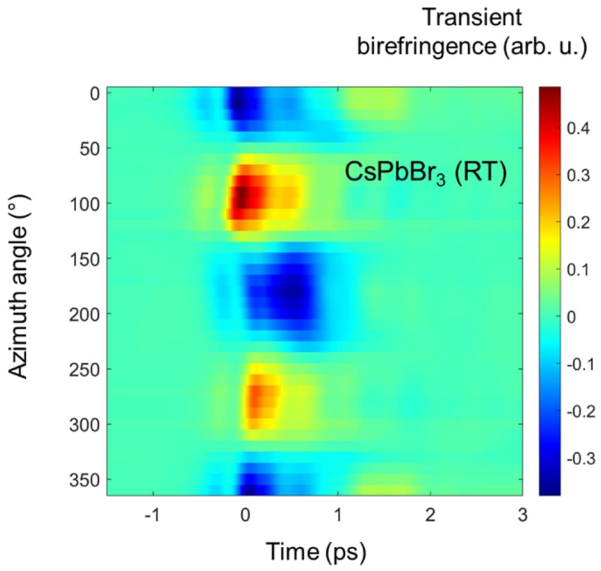

图 S6 | $CsPbBr_3$ 在室温下 TKE 随方位角的变化。尽管主峰呈现四重对称性，但其随方位角变化的时间演化比 $MAPbBr_3$ 更为复杂。由于 $CsPbBr_3$ 在室温下处于正交相，这种额外的复杂性可能是由额外的静态双折射及其导致的各向异性光传播所致，如图 S14 所示。请注意，此图中的方位角未相对于晶轴进行校准。

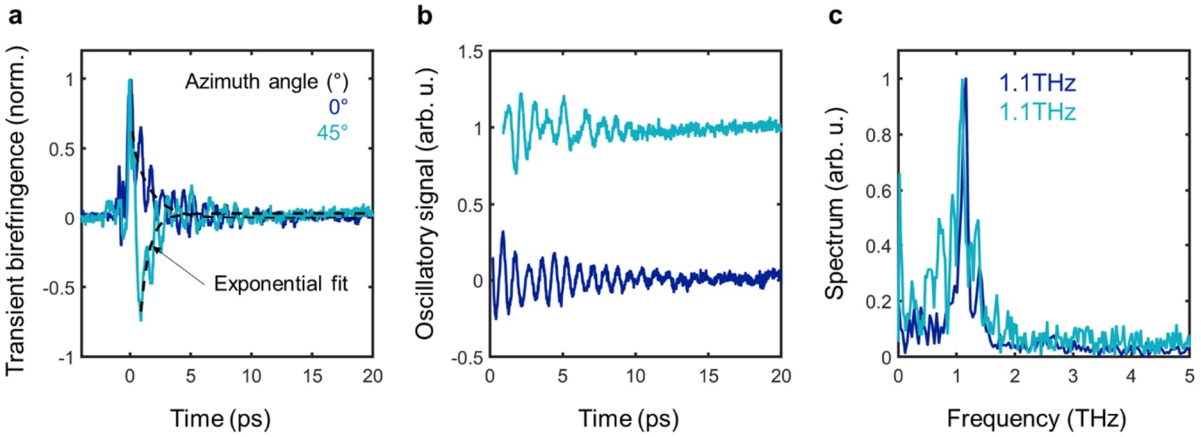

图 S7 |$MAPbBr_3$ 在 80 K、45°方位角下的 TKE。a. $MAPbBr_3$ 在 80 K、0°和约 45°方位角下的 TKE。$MAPbBr_3$ 在 80 K 时为正交晶系，这或许可以解释两种取向下整体信号形状的差异。然而，在两种 TKE 中我们都可以看到强烈的振荡信号。b. 通过从 0°和 45°下的 TKE 中减去尾部的拟合结果（a 中的点线），我们提取出振荡信号。c. 对 b 中的振荡信号进行傅里叶变换，结果显示，在 0°和 45°方位角下，同一个 1.1 THz 模式主导了振荡响应。

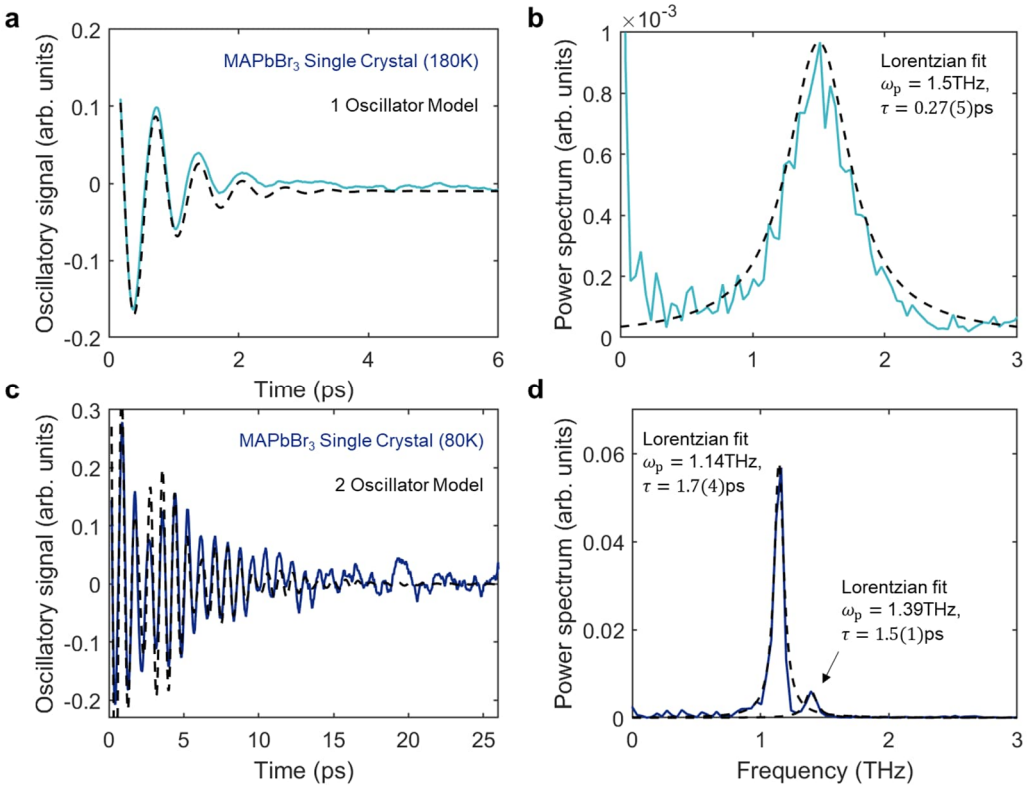

图 S8 |$MAPbBr_3$ 在 180K 和 80 K 下光谱峰的洛伦兹拟合。a、c. 分别为图 3A 中从 $MAPbBr_3$ 在 180K 和 80 K 下的 TKE 信号中提取的振荡信号。通过从主要 TKE 信号中减去尾部的指数拟合，提取出这些信号。b. 180K 下振荡信号的傅里叶变换模平方在 1.5 THz 处显示出一个宽峰，我们用洛伦兹函数对其进行拟合。洛伦兹函数振幅的半峰全宽为$\Delta\nu_{\mathrm{FWHM}}$ =0.58 THz。这对应于声子寿命 $\tau = 1/(2\pi\Delta\nu_{\mathrm{FWHM}})$ = 0.27 ps。d. 80 K 下振荡信号的傅里叶变换模平方在 1.14 THz 和 1.39 THz 处显示出两个峰。通过洛伦兹拟合，我们分别得到这两个峰对应的声子寿命为 1.7(4) ps 和 1.5(1) ps。

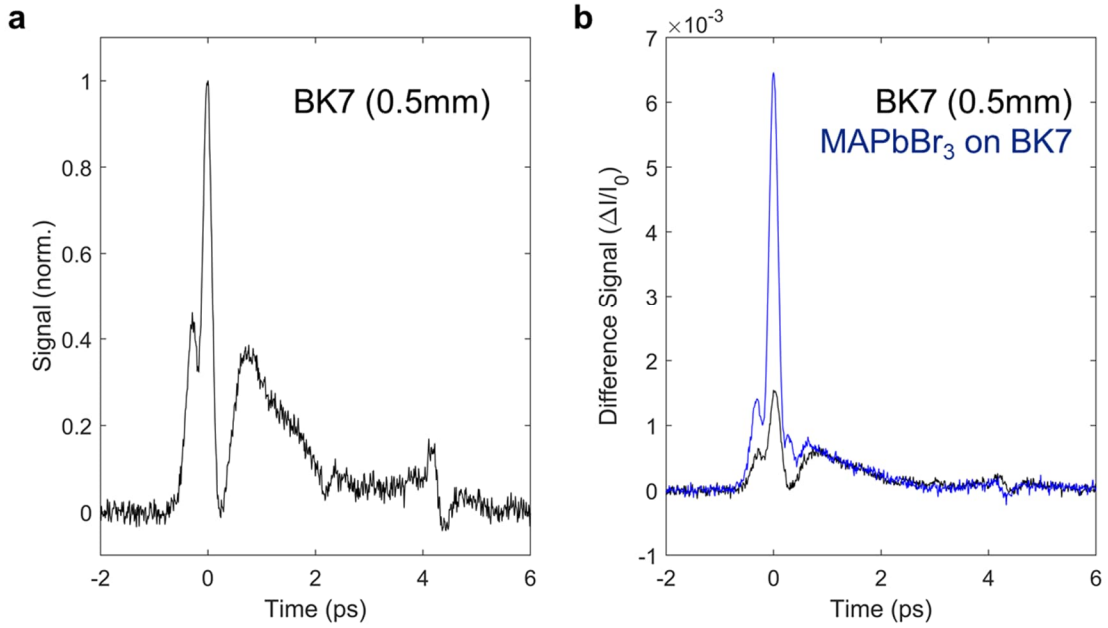

图 S9 |室温下 BK7 的 TKE。a. 厚度为 0.5 mm 的 BK7基底的 TKE。b. 显示了室温下，厚度为 0.5 mm 的 BK7基底上 $MAPbBr_3$ 薄膜的 TKE 相对于 BK7 的 TKE。

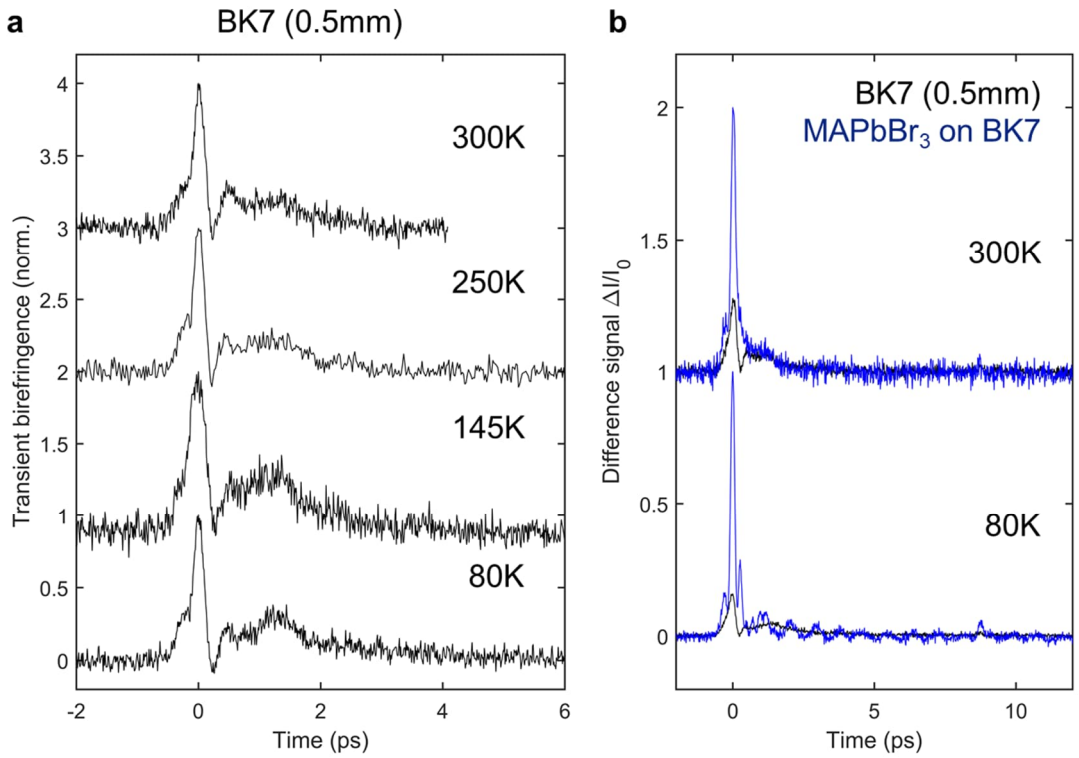

图 S**10** |不同温度下 BK7 的 TKE。a. 厚度为 0.5 mm 的 BK7基底的 TKE 温度依赖性。b. 显示了室温和 80 K 下，BK7基底上 $MAPbBr_3$ 薄膜的相对强度和形状。

模拟图

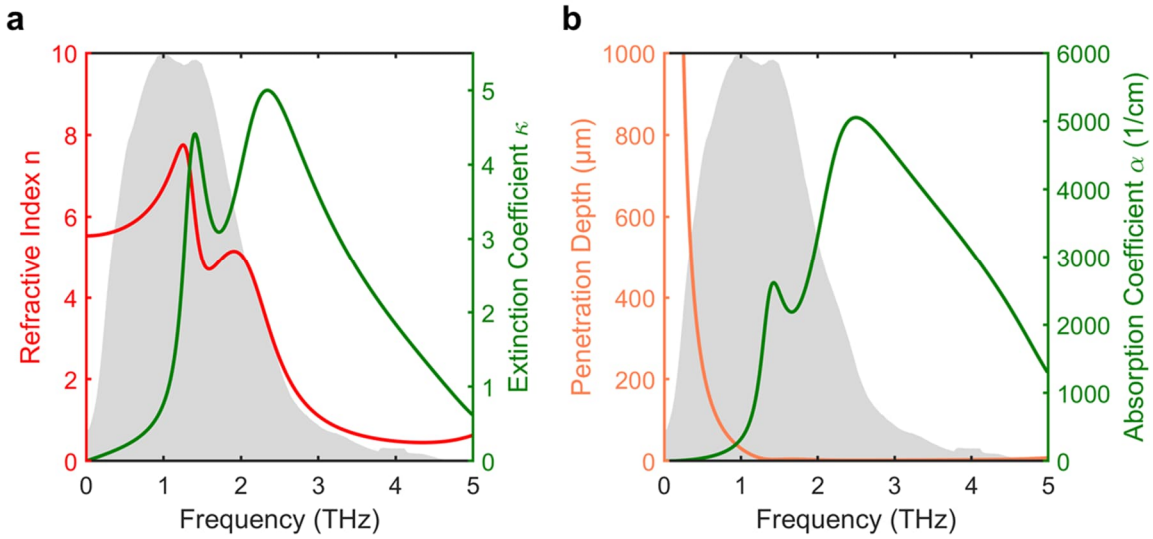

图 **S11** | $MAPbBr_3$ 在太赫兹区域的色散。a. 使用 Sendner 等人 (10) 提供的介电函数计算的 $MAPbBr_3$ 折射率 n 和消光系数 κ。b. 吸收系数根据关系式 $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$计算。穿透深度等于 $1/\alpha$。

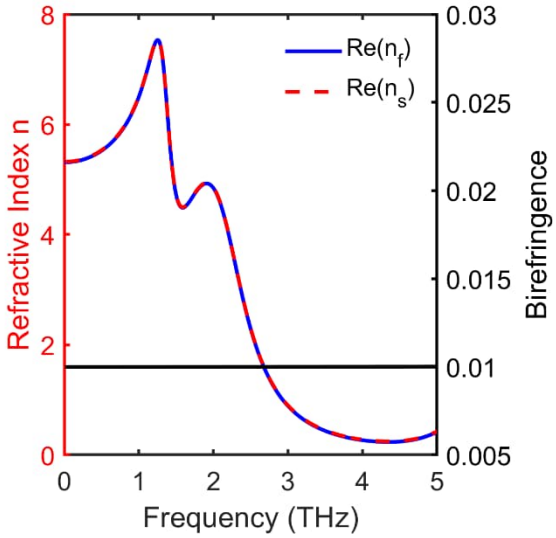

图 **S12** |用于低温正交相模拟的 $MAPbBr_3$ 外推静态双折射。在光学区域，$CsPbBr_3$ 的折射率采用通过二维光学克尔效应测得的数值（46）。随后将 $CsPbBr_3$ 的静态双折射外推至太赫兹区域。 n_f 和 n_s 分别对应沿晶体快轴和晶体慢轴的折射率，静态双折射定义为 n_f 与 n_s 之差。

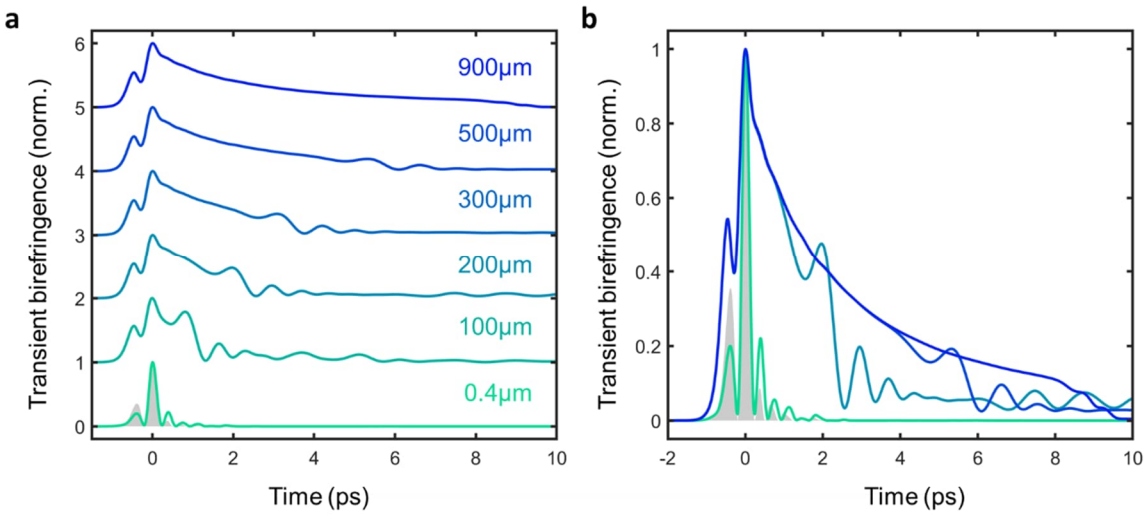

图 S13 | 立方相 $MAPbBr_3$ 的四波混频模拟：假设仅存在瞬时电子超极化率响应，展示不同厚度下的情况。a. 展示不同厚度下归一化的 TKE 信号。对于厚度大于 100 μm 的样品，可以看到指数尾部，其衰减时间常数基本不受厚度影响。b. 将不同厚度下归一化的 TKE 信号叠加绘制。除指数尾部外，还存在小幅调制，其起始时间取决于厚度。起始时间可粗略估算为 t_1 时间（$t_1 = (n_{g,\,f}(\omega_{THz}) - n_{g,\,f}(\omega_{pr}))d/c_0$），其中 d 为样品厚度，n_g 为群速度折射率（40）。

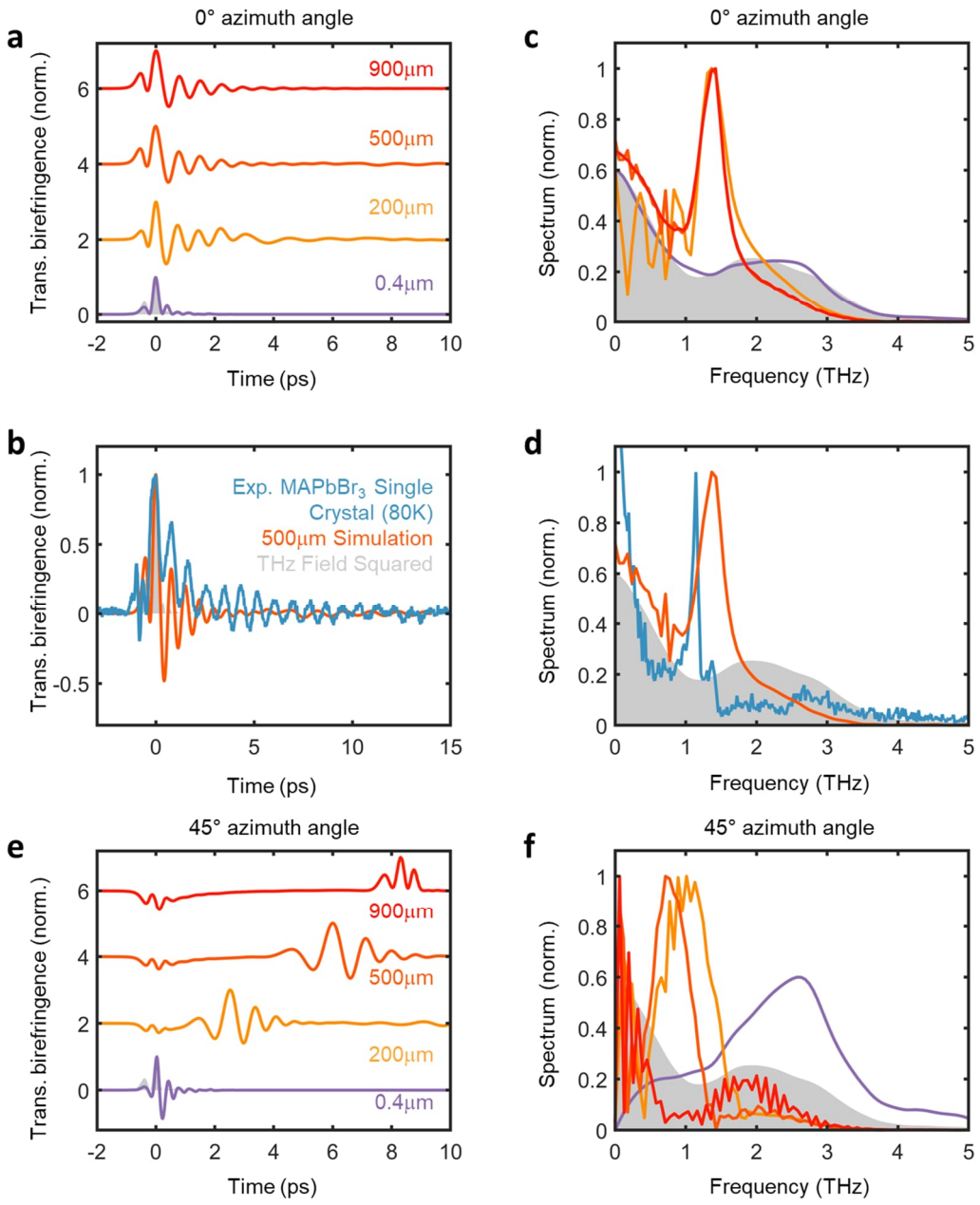

图 S14 ｜正交晶系 $CsPbBr_3$ 的四波混频模拟，仅考虑瞬时电子超极化率响应。与图 S13 中的各向同性模拟不同，模型晶体的方位角会影响时间分辨 TKE 形状。a-d. 展示了晶体相对于探测脉冲偏振的方位角为 0° 时，不同厚度下的结果。在此角度下，探测光经历的双折射最大。方位角为 0° 且厚度大于 200 μm 时，我们可以看到 (a-d) 中出现了约 1.4 THz 的短暂振荡信号。这些振荡源于静态双折射，但持续时间太短，无法解释我们在 80 K 下的实验观测，如 (b, d) 所示。厚度为 0.4 μm 时，这些由静态双折射引起的振荡消失。e-f. 展示了方位角为 45° 时，不同厚度下的结果。在此角度下，泵浦光经历的双折射最大。峰值 t = 0 ps 与随后出现的振荡特征相比小得几乎可以忽略，这是由 R的输入张量对称性所致。这些较小的振荡特征对应内部反射，类似于图 S13 中尾部上方的小幅调制。这些振荡特征的起始时间可通过 t_1 time 粗略估算。