单层Janus拓扑半导体带来的巨大室温非线性

Jiaojian Shi[1,2,†], Haowei Xu[3,†], Christian Heide[4,5], Changan HuangFu[6], Chenyi Xia[1,2], Felipe de Quesada[1,2], Hongzhi Shen[8], Tianyi Zhang[9], Leo Yu[10], Amalya Johnson[1], Fang Liu[5,11], Enzheng Shi[8], Liying Jiao[6], Tony Heinz[5,10], Shambhu Ghimire[5], Ju Li[3,12], Jing Kong[9], Yunfan Guo[7*], Aaron M. Lindenberg[1,2,5*]

[1]美国加利福尼亚州斯坦福大学材料科学与工程系，斯坦福，94305

[2]美国加利福尼亚州门洛帕克，SLAC国家加速器实验室斯坦福材料与能源科学研究所，94025

[3]美国马萨诸塞州剑桥，麻省理工学院核科学与工程系，02139

[4]斯坦福大学应用物理系，美国加利福尼亚州斯坦福，94305

[5]斯坦福PULSE研究所，SLAC国家加速器实验室，美国加利福尼亚州门洛帕克，94025

[6]教育部有机光电子学与分子工程重点实验室，化学系，清华大学，中国北京，100083

[7]浙江省激发态材料重点实验室，硅材料国家重点实验室，化学系，浙江大学，中国杭州，310058

[8]工程学院，西湖大学，中国杭州，310024

[9]电气工程与计算机科学系，麻省理工学院，美国马萨诸塞州剑桥，02139

[10]E. L. Ginzton实验室，斯坦福大学，斯坦福，加利福尼亚州 94305，美国

[11]化学系，斯坦福大学，斯坦福，加利福尼亚州 94305，美国

[12]材料科学与工程系，麻省理工学院，剑桥，马萨诸塞州 02139，美国

*通讯作者　ng 作者。电子邮箱：yunfanguo@zju.edu.cn（Y. G.）；aaronl@stanford.edu（A. L　　.)

†这些作者对本研究的贡献相同。

摘要：非线性光学材料具有广泛的应用，从太赫兹和中红外探测到能量采集。近年来，非线性光学响应与贝里曲率、量子度规张量等拓扑性质之间的关联引起了广泛关注。在此，我们报道了一种新兴的非中心对称二维拓扑材料——1*T*’相 Janus过渡金属二硫属化物——表现出巨大的室温非线性效应。该材料通过先进的原子层取代法合成。高次谐波产生、太赫兹发射光谱和二次谐波产生测量一致表明，1*T*’ MoSSe 的太赫兹频段非线性效应增强了数个数量级（例如，在第18阶谐波产生中比 2H MoS_2 高 > 50 倍；太赫兹发射比 2 H MoS_2 高 > 20 倍）。研究阐明，如此巨大的非线性光学响应源于拓扑能带混合，以及 Janus 结构导致的强反演对称性破缺。本研究为设计具有强非线性效应的材料确立了通用方案，并为拓扑材料在光电子学中的应用拓展至单层极限奠定了基础。这种二维拓扑材料也构成了一个独特平台，可用于探究反常高次谐波产生的起源，并有望作为可扩展阿秒光源的构建单元。

非线性光学的进步推动了众多应用的发展，例如基于高次谐波产生（HHG）的阿秒光源，以及用于高温下高灵敏度太赫兹（THz）探测的光探测器[1–4]。从本质上讲，材料的非线性光学性质与其磁结构[5,6], 、晶体对称性[7,8]，和电子能带拓扑密切相关。特别是，非平庸能带拓扑会带来奇异的电子动力学和增强的光学响应[9–13]。典型例子包括各种拓扑材料中的反常高次谐波产生[14–16]。迄今为止，对拓扑材料中增强光学响应的观测主要局限于三维系统[12–17]。设计具有强光学响应的二维（2D）平台，有利于纳米尺度光电应用，并具备易于控制和扩展的优势；但目前这类平台仍主要局限于石墨烯[18] 和2H相过渡金属二硫属化物（TMDs）等拓扑平庸材料[19]。畸变八面体（1*T*’）相的单层Janus过渡金属二硫属化物（JTMDs）是很有前景的拓扑非平庸候选材料[3]。与1T’相本征过渡金属二硫族化物[20–22]类似，1T’相JTMDs是

具有非平庸拓扑的材料，在太赫兹范围内具有反转带隙（数十meV）。通常，拓扑保护能带结构和较小的电子带隙会导致更大的贝里联络、更高的电子带间跃迁速率，从而产生更强的光学响应。此外，通过将单层1*T'*相过渡金属二硫族化物中的顶层硫族原子（例如硫）替换为另一种硫族元素（例如硒），形成的Janus 结构会产生很强的反演不对称性和电极化[23,24]，从而进一步增强非线性光学响应。

在这项工作中，我们报告了通过室温原子层取代法（RT-ALS）在环境条件下合成的单层 1*T'* JTMD 中太赫兹频率下巨大非线性效应的实验观测[25]，。研究发现，尽管电磁相互作用仅发生在一片单层 1*T'* MoSSe 薄片中（横向尺寸为 ~ 10-20 μm），中红外高次谐波产生、太赫兹发射和红外二次谐波产生的效率都异常高。进一步与拓扑平庸过渡金属硫族化合物进行比较，并结合理论分析表明，这种巨大太赫兹频段非线性的关键在于强烈的反演对称性破缺和拓扑能带混合。我们的结果表明，1*T'*JTMD 是一类前景广阔的材料，有望借助原子级薄材料开启太赫兹/红外传感的新时代。我们的研究还加深了对强非线性光学响应基本机制的理解；这些机制可能产生深远影响，例如应用于室温太赫兹探测和清洁能源采集。

1***T'*** MoSSe 的多模态非线性表征

多模态表征方法的示意图见图 1a。我们采用三种不同技术研究了单层 1*T'* MoSSe 的太赫兹频段非线性效应，即高次谐波产生（HHG）[26,27], 太赫兹发射光谱（TES）和二次谐波产生（SHG）。这些技术可测量不同阶数（至 阶）和

不同光谱范围（太赫兹至红外）的非线性系数。作为对比，我们还在相同测量条件下研究了单层 2H MoSSe、1*T'* MoS_2，和 2H MoS_2 的响应。这些综合信息明确表明，1*T'* MoSSe 具有巨大的太赫兹频段非线性效应。如图 1b 和 1c 所示，MoSSe 和 MoS_2 的 1*T'* 相具有畸变八面体结构，金属 d 轨道与硫族元素 p 轨道之间存在能带反转[20]。相比之下，2H 相具有三棱柱结构，且在拓扑上平庸。本研究中，Janus 1*T'* MoSSe 和 2H MoSSe（图 1d）均通过室温原子层取代法，由其面外对称对应物 1*T'* MoS_2 和 2H MoS_2 转化而来。利用远程等离子体产生的高活性氢自由基去除顶层硫原子。同时，在同一低压系统中通入硒蒸气，取代缺失的硫，从而得到处于 1*T'* 相和 2H 相的非对称 Janus MoSSe。为确认材料转化的可靠性，我们进行了拉曼散射测量，因为这种测量对晶格结构十分敏感（图 1e）。对于 Janus 2H MoSSe，A_{1g} 模式（~288 cm^{-1}）和 E_{2g}模式（~355 cm^{-1}）的位置与文献结果一致[2]；对于 1*T'* 相，Janus 1*T'* MoSSe 的多个 A' 模式位于 ~226.2 cm^{-1}、 ~298.4 cm^{-1}、 ~429.8 cm^{-1} ，与理论计算结果吻合良好，表明材料取代成功。

拓扑能带和结构不对称性增强的高次谐波产生效率

我们首先展示了从单片 1*T'* MoSSe 单层薄片中实现的高效高次谐波产生。用于高次谐波产生的激发源是中红外（MIR）脉冲，其面内线偏振，波长为 5 μm，重复频率为 1 kHz，峰值场强为 ~ 20 MV/cm（装置示意图见补充图 1）。在 1*T'* MoSSe 中采集的高次谐波产生图像（图 2a）包含至少高达

18th 阶响应，受限于我们的检测方案。块体过渡金属二硫属化物中不存在偶次高次谐波产生[27]，这是单层体系空间对称性破缺的直接结果。我们改变入射中红外偏振，并观察到在相对于某一晶轴的特定角度下，高次谐波产生强度几乎完全抵消，这表明高次谐波产生信号源自单片薄片，而非对许多取向随机的薄片取平均（见图 S4）。这与激光光斑尺寸（$1/e^2$ 尺寸）~ 100 μm 以及稀疏的薄片间距（见图 S4）相符。在相同条件下，我们进一步将单片薄片 1*T'* MoSSe 的高次谐波产生强度与毫米尺度的 2H MoS_2 进行比较。尽管受照射薄片的面积通常比激光光斑小 ~ 10 倍，1*T'* MoSSe 的高次谐波产生强度仍比覆盖率为 100% 的毫米级薄片 2H MoS_2 高出一个数量级以上（图 2b-d）[28]。通过与其他参考样品（2H MoSSe 和 1*T'* MoS_2）比较，进一步证实了 1*T'* MoSSe 强烈的太赫兹非线性。图 2e 展示了 2H MoSSe 的高次谐波产生光谱，其偶次谐波远弱于 1*T'* MoSSe。与此同时，1*T'* MoS_2的高次谐波产生也呈拓扑非平庸[20],，其奇次谐波相对较强，但由于反演对称性，不存在偶次谐波（图 2f）。

尽管对高次谐波产生效率进行定量表征并非易事，我们发现，在18th 阶处，1*T'* MoSSe 的高次谐波产生效率比具有代表性的块体固体 ZnO 高出 2–3 个数量级——在相似的入射中红外场下，我们的数据与 ZnO 数据具有相近的截止阶数和信噪比[26]。与此同时，理论研究表明，用于实验的 500 μm 厚 ZnO[26] 中，实际对高次谐波产生有贡献的有效厚度为 100–200 nm[29],，远厚于具有 ~10 μm 横向尺寸的单层 1*T'* MoSSe（< 1 nm）。详细分析见补充说明2。与其他文献[15,26,27,30–32] 中的高次谐波产生效率进行的进一步半定量比较汇总于表1，显示 1*T'* MoSSe 相较于大多数

块体固态或薄膜样品具有明显优势。按有效厚度归一化后，其效率与液体和气体样品中的高次谐波产生效率[30,31]相当，差异不超过一个数量级，尽管所需激发通量低约两个数量级。

增强的太赫兹发射与二次谐波产生效率 **y**

TES和二次谐波产生测量中的显著增强进一步验证了1*T'* MoSSe中的巨大非线性效应。图3a展示了在800纳米激光激发下（详情见补充图2）对四种化学气相沉积生长的样品进行的TES测量（1*T'* MoSSe、1*T'* MoS_2, *2*H MoSSe和2H MoS_2）；其中，1*T'* MoSSe的太赫兹发射效率明显更高。在相同激发通量下，我们未在1*T'* MoS_2 中观测到可检测的信号，这与其中心对称结构相符，因为这种结构会禁止二阶非线性响应。2H MoS_2 中的微弱TES信号被认为源于效率低下的表面光电流[33,34]。1*T'* MoSSe中增强的TES与理论相符：1*T'* TMD在太赫兹频率下表现出巨大的非线性效应[3]。对太赫兹发射的偏振分析（图 3b）表明，发射辐射主要沿实验室坐标系的x方向偏振，并含有较弱的y方向分量（坐标轴定义见图 3b）。根据我们的实验配置，x方向发射同时来自面内和面外光响应，而y方向发射仅源于面内光响应。因此，我们的观测表明TES信号主要源自面内，但不能排除面外贡献；这与理论预测一致，即包括光电流和光学整流效应等在内的面内光响应，比面外分量更显著[3]。在激发通量固定时，太赫兹峰值电场随泵浦偏振的变化呈正弦调制，周期约为π（图3c），这反映了光响应具有二阶张量特性，且其对电场为二阶响应

电场。详细分析见补充图 5-10。在低能量通量下，TES信号与激发通量呈线性关系（图 3d）；当能量通量超过60 μJ/cm^{2}时，信号趋于饱和。其他TES测量中也观察到了类似的饱和行为[33]。

图 3e 展示了用 800纳米脉冲激发的四种化学气相沉积生长的样品的二次谐波产生测量结果（详见补充图 3）。对每个样品中的多个不同薄片进行了二次谐波产生测量，以估算平均强度和薄片间偏差。2H MoS_2,1*T'* MoSSe 和 2H MoSSe 显示出较高的二次谐波产生效率，而在 1*T'*MoS_2 中未检测到二次谐波产生信号。与单层 2H MoS_2 相比，1*T'* MoSSe 和 2H MoSSe 的二次谐波产生效率分别提高了 4 倍和 3 倍；此前已有大量报道指出单层 2H MoS_2 具有较高的二次谐波产生效率[19,35–37]。这凸显了 Janus结构中增强的反演对称性破缺的重要性，它提升了偶数阶非线性效应。在角分辨二次谐波产生测量中，Janus型样品的二次谐波产生效率进一步增强（图 3f）；该测量对面外偶极尤其敏感[23]。在此实验中，800纳米基频光束的入射角偏离法向入射，因此倾斜的入射光束会产生垂直电场，并与面外偶极有效相互作用。为排除其他几何因素，测量由面内偶极子产生、具有相同收集效率的 s偏振二次谐波产生 I_s，并将其用于归一化非正入射时包含面外偶极贡献的 p偏振二次谐波产生 I_p。对于 1*T'* MoSSe 和 2H MoSSe，I_p/I_s 随入射角对称增大，而 2H MoS_2 的角度依赖变化小得多。这证实了 Janus型样品中存在面外偶极。

巨大太赫兹频率非线性的理论起源

上述实验结果表明，1*T'* MoSSe 的光学非线性可比 2H MoSSe 强数个数量级（例如，对于 18^{th} 阶高次谐波产生，其强度高出 > 50 倍；对于太赫兹发射光谱，其强度高出 > 20 倍）

。为理解这一效应，我们考察 1T' MoSSe 中强太赫兹频率非线性响应背后的微观机制。1T' MoSSe 的能带结构如图 4a 所示。1T' MoSSe 的能带反转发生在 Γ-点附近。由于自旋轨道相互作用，±Λ-点处出现能带重新打开（如图 4a 中所示）。当费米能级位于带隙内时，带间跃迁偶极矩（贝里联络） $r_{mn}(\boldsymbol{k}) \equiv m\boldsymbol{k}|r|n\boldsymbol{k}$ 在光学过程中起着关键作用[38]，，因为它决定了电子与电场之间偶极相互作用的强度。这里，r是位置算符，而 $|m\boldsymbol{k}$ 是能带 m 、波矢为 $\boldsymbol{k}$ 处的电子波函数。在图 4b-c 中，我们绘出了 2H 和 1T' MoSSe 的 $|r_{vc}(\boldsymbol{k})|$ ，其中 v (c) 分别表示最高价带（最低导带）。对于 2H MoSSe，$|r_{vc}(\boldsymbol{k})|$ 的最大值在带边附近（±K 点）约为 ~ 2 Å；而对于 1T' MoSSe，$|r_{vc}(\boldsymbol{k})|$ 在带边附近（±Λ 点）可达 ~ 50 Å。因此，1T' MoSSe 中的电子具有更强的偶极相互作用，在光照下带间跃迁也更快。这归因于拓扑增强——拓扑 1T' MoSSe 中的能带反转会导致波函数杂化，从而增大带边附近价带与导带之间的波函数重叠，进而加快带间跃迁[3,39,40]。图 4d-f 展示了计算得到的 2H 和 1T' MoSSe 的一阶、二阶和三阶非线性极化率。对于 $\omega \lesssim 0.5$ eV，1T' MoSSe 的响应显著强于 2H MoSSe。对于 $\omega \gtrsim 1$ eV，1T' 和 2H MoSSe 的响应相近，这与不同波长下的实验高次谐波产生、太赫兹发射光谱和二次谐波产生测量结果一致。在图 4d-f 的插图中，我们绘出了 $\omega = 1$ eV 处光学极化率中按 $\boldsymbol{k}$ 分辨的贡献 $I^{(i)}(\boldsymbol{k})$（详见方法部分）。值得注意的是，1T' MoSSe 的 $I^{(i)}(\boldsymbol{k})$ 最大值位于 ±Λ 点附近，比 2H MoSSe 中的对应值大数个数量级。这表明，靠近 ±Λ 点的 $\boldsymbol{k}$-点，

这些受拓扑增强影响的贡献，即使在 $\omega = 1$ eV 时也对总极化率有重要贡献。需要注意的是，$1T'$ MoSSe 的带隙约为 10 meV，因此，$\pm\Lambda$ 点附近电子的带间跃迁与能量为 $\omega = 1$ eV 的光子严重失谐。然而，$\pm\Lambda$ 点附近的贡献仍然超过其他$\boldsymbol{k}$点处的贡献，尽管这些位置可能发生共振带间跃迁。这再次表明，$\pm\Lambda$ 点附近的拓扑增强和较大的带间跃迁偶极矩至关重要。拓扑增强会在较大的 ω 处逐渐减弱。因此，在 $\omega \gtrsim 1$ eV 时，2H MoSSe 的光学响应可能更强。

上述实验和理论结果均证实了 $1T'$ JTMD 的巨大非线性效应，这支持了理论预测的 $1T'$ JTMD 太赫兹频率光电流响应极强[3]，并预示着 $1T'$ JTMD 可用作高效太赫兹探测器[10]。我们的计算表明，$1T'$ JTMD 太赫兹探测器的本征光响应度和噪声等效功率可优于许多目前基于肖特基二极管或硅场效应晶体管的室温太赫兹传感器[41,42]，，但仍不及性能最佳的热释电探测器和辐射热测量计[41] （图4g，另见补充说明1和补充图11）。我们预计，堆叠多个单层 $1T'$ JTMD 并采用场增强结构[43] 可进一步提高光响应度[44]，从而便于将该探测器用于太赫兹传感。

总之，我们展示了单层 $1T'$ MoSSe 中巨大的非线性响应；它是一种典型的 Janus 拓扑半导体。通过比较不同晶相（2H 与 $1T'$）和对称性类型（Janus 与非 Janus）的实验，我们发现，$1T'$ MoSSe 的高次谐波产生效率和二阶太赫兹发射效率提高了数个数量级，红外二次谐波产生则提高了数倍。理论计算支持的结果表明，这些显著提升源于 Janus 型结构增强的结构不对称性

以及 1*T'* 晶相中的拓扑能带混合。1*T'* JTMDs 的高次谐波产生效率提升和高度灵活的制备能力[25] 为阿秒物理领域的众多应用铺平了道路，例如单层极限下的片上阿秒光子学[45,46] 和光波电子学[47,48] 。与此同时，本研究观察到的巨大太赫兹频段非线性效应有望实现太赫兹探测[49,50] ，其光响应度可达亚 A/W 级，噪声等效功率低至 pW/√Hz 级。

Table 1 | High-harmonic generation efficiency comparison of different materials.

Material	Phase	Thickness[i] (nm)	Pump field[ii] (V/Å)	Excitation λ (nm)	17th order rate (unit)[iii]	18th order rate (unit)[iv]	Reference
1*T'* MoSSe	Solid	~1	0.2	5000	~ 100 (1)	~20 (0.2)	This work
ZnO	Solid	~10^2	0.2	3250	< 0.1 (10^{-3})	0 (0)	Ref [26]
Bi_2Se_3	Solid	~1-10	0.25	5000	< 0.01 (10^{-4})	< 0.002 ($2*10^{-5}$)	Ref [32]
MoS_2	Solid	~1	0.4	5000	< 1 (10^{-2})	< 0.1 (10^{-3})	Ref [27]
CH_3OH	Liquid	~10^2-10^3	1.5	4000	1 - 100 (10^{-2} - 1)	0	Ref [31]
Xe	Gas	~10^3-10^7	2.5	1850	0.1 - 1000 (10^{-3} - 10)	0	Ref [30,33]

Note: i) Effective thickness is estimated and adopted here. ii) The selected field strength of the excitation field. iii)-iv) The HHG efficiency is estimated and presented by emitted photon numbers / effective thickness / pump field. The numbers in the () are normalized to the 17th order for 1*T'* MoSSe. Note the linear normalization to the pump field underestimates the difference between 1*T'* MoSSe and other samples since HHG is a nonlinear process and incident field strength in 1*T'* MoSSe is relatively low.

图 **1** | 1***T'*** MoSSe 中巨大的太赫兹频段非线性效应。a，1*T'* MoSSe 中太赫兹发射光谱（TES）、中红外高次谐波产生（HHG）和近红外二次谐波产生（SHG）的示意图。b，1*T'* MoSSe、1*T'* MoS_2, 2H MoSSe 和 2H MoS_2 的晶格结构。c，1*T'* 相（左）与 2H 相中拓扑能带反转的示意图。色彩图表示不同电子轨道贡献的波函数，1*T'* 相呈现价带与导带之间的杂化。d，1*T'* MoSSe（上）和 2H MoSSe（下）的光学图像。e，1*T'* MoSSe 的实验与理论拉曼光谱，以及 2H MoSSe 的实验拉曼光谱。

图 **2** | 1***T'*** MoSSe 中极高效的中红外高次谐波产生（HHG）。a，电荷耦合器件相机拍摄的 1*T'* MoSSe 高次谐波产生图像。高次谐波延伸至 ~ 5 eV，其范围主要受探测光学元件（如铝镜和光栅）的截止限制。b，蓝色曲线所示的 1*T'* MoSSe 高次谐波谱，比红色虚线所示的宏观单层 2H MoS_2产生的高次谐波强一个数量级以上。插图显示了 1*T'* MoSSe 的高次谐波产生强度随中红外入射偏振角的变化。在某些偏振角下，若干阶谐波相消，表明该信号产生于单片薄片。c-d，1*T'* MoSSe 与 2H 之间高次谐波产生强度的定量比较

MoS_2。尽管 1T' MoSSe 样品的覆盖范围比晶圆级 2H MoS_2, 低 ~ 10 倍，其高次谐波产生信号仍增强了一个数量级以上；在 1T' MoSSe 中观测到的谐波阶数高达 18 阶甚至更高，而宏观单层 2H MoS_2中最多只能观测到 15^{th} 阶。e，在相同条件下测得的 2H MoSSe 高次谐波谱。f，1T' MoS_2 的高次谐波谱。与 1T' MoSSe 相比，2H MoSSe 和 1T' MoS_2 的偶数阶谐波较弱，无法检测。

图 **3 | 1*T'*** MoSSe、**1*T'*** MoS_2**,** **2**H MoSSe 和 2H MoS_2 的太赫兹发射光谱与二次谐波产生。a，左图为太赫兹发射装置示意图。与另外三种单层过渡金属硫族化合物相比，1T' MoSSe 的太赫兹发射信号显著增强。b，左图为太赫兹发射偏振分析示意图，显示发射信号包含主要的面内分量，以及可能存在的面外贡献。c，太赫兹峰值电场随激发偏振的变化。a.u.，任意单位。d，太赫兹发射的标度关系显示，在低能量通量下与入射功率呈线性关系，在较高能量通量下则趋于饱和。e，左图为法向入射 800 纳米激发下二次谐波产生的示意图。右图显示了每个样品中五片不同薄片的二次谐波产生强度统计，表明与 1T' MoS_2 和 2H MoS_2相比，1T' MoSSe 和 2H MoSSe 的二次谐波产生增强。f，左图为角分辨二次谐波产生装置示意图，用于测量面外偶极。利用电动位移台沿垂直于入射光束方向扫描物镜后焦面上的光束位置，从而相应地调节入射角。右图显示了 1T' MoSSe、2H MoSSe 和 2H MoS_2 中 p 偏振与 s 偏振（I_p和 I_s）的角度依赖二次谐波产生强度比。在 1T' MoSSe 和 2H MoSSe 中，非正入射角下 I_p/I_s 比值增大，表明存在面外偶极。在 2H MoS_2，中，随着入射角变化几乎未观察到变化。

图 **4** | 2H 和 **1*T'*** MoSSe 非线性光学响应的理论计算。a，1T' MoSSe 的能带结构。能量以价带顶为基准。1T' MoSSe 的带边位于 Λ 点，在 a 中标出。b-c，第一布里渊区内 (b) 2H 和 (c) 1T' MoSSe 的带间跃迁偶极矩 $|r_{vc}(\boldsymbol{k})|$ 的大小。色图单位为 Å。d-f，1T' 和 2H MoSSe 的一阶、二阶和三阶光学响应随入射光频率 ω 的变化。(d-f) 的插图显示了在 $\omega = 1$ eV 处，对总响应函数的 $\boldsymbol{k}$ 分辨贡献（任意单位），分别对应 (左) 2H 和 (右) 1T' MoSSe。(b-c) 和 (d-f) 的插图中的红色（蓝色）箭头表示 $\pm K$ ($\pm\Lambda$) 点，它们分别是 2H（1T'）MoSSe 的带边。在 (d-f) 的插图中，放大了 1T' MoSSe 中 $\pm\Lambda$ 点附近的布里渊区，以便更清晰地观察。g，1T' JTMD 太赫兹探测器的噪声等效功率（左 y 轴）和光响应度（右 y 轴）随光频率 ω 的变化。

致谢：J.S.、C.X.、F.Q.、A.L.感谢美国能源部基础能源科学办公室材料科学与工程部在合

（项目编号 52272164）。J.K. 和 T.Z. 感谢美国能源部（DOE）科学办公室基础能源科学部通过资

作者贡献：J.S.、H.X.、Y.G. 和 A.L. 设计了本研究；Y.G. 完成了 Janus 材料合成和拉曼

补充信息：作者声明不存在利益冲突。所有数据均可在稿件或补充材料中获取。所有材料可向

利益冲突声明：

作者声明不存在任何利益冲突。

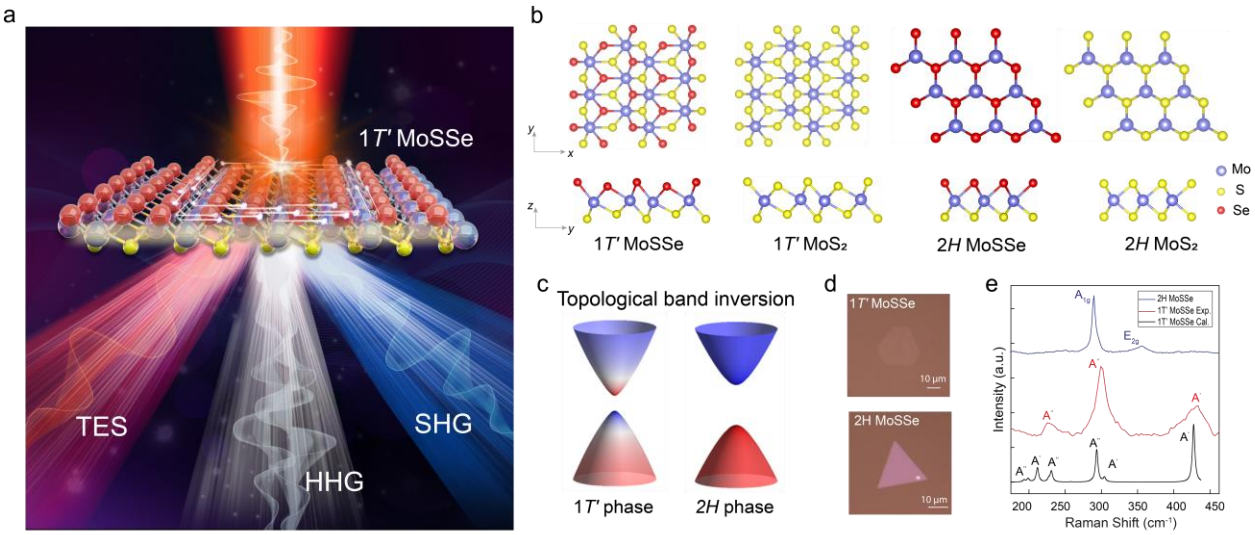


图 **1| 1*T'*** MoSSe 中巨大的太赫兹频段非线性效应。a，1*T'* MoSSe 中太赫兹发射光谱（TES）、中红外高次谐波产生（HHG）和近红外二次谐波产生（SHG）的示意图。b，1*T'* MoSSe、1*T'* MoS_2, 2H MoSSe 和 2H MoS_2 的晶格结构。c，1*T'* 相（左）与 2H 相中拓扑能带反转的示意图。色图表示不同电子轨道对波函数的贡献；1*T'* 相中价带与导带发生杂化。d，1*T'* MoSSe（上）和 2H MoSSe （下）的光学图像。e，1*T'* MoSSe 的实验与理论拉曼光谱，以及 2H MoSSe 的实验拉曼光谱。

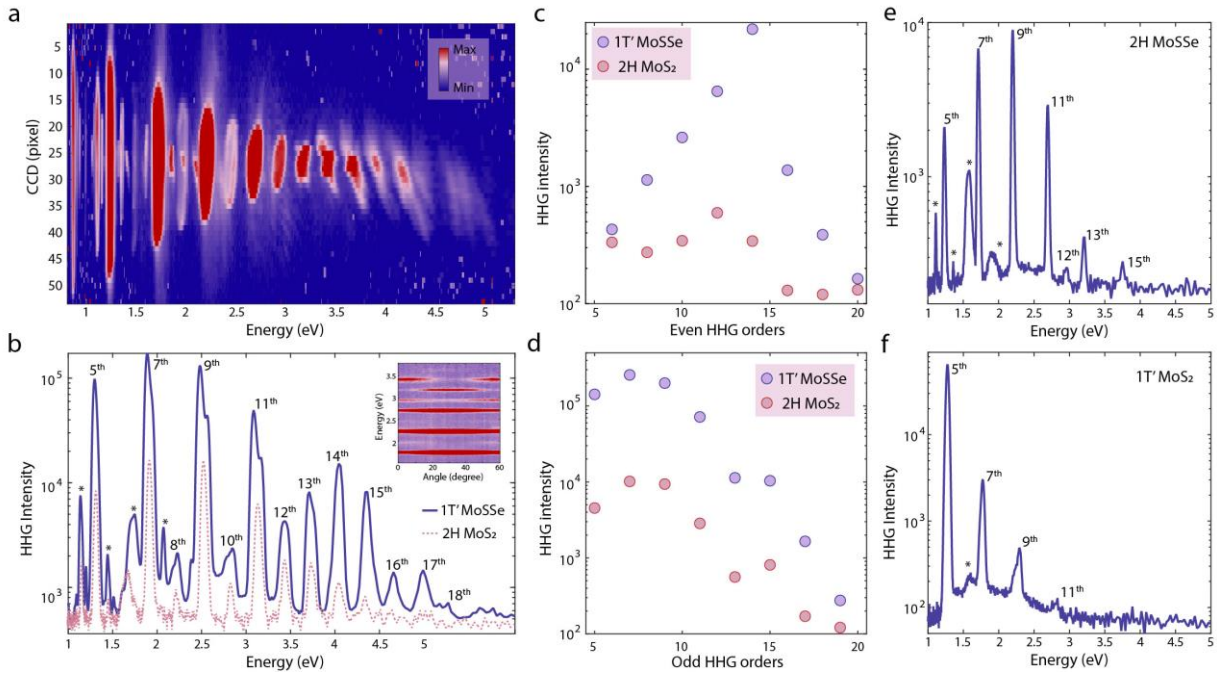


图 2| 1*T'* MoSSe 中极高效率的中红外高次谐波产生（HHG）。a，由电荷耦合器件相机拍摄的 1*T'* MoSSe 高次谐波产生图像。高次谐波延伸至 ~ 5 eV，主要受探测光学元件（如铝镜和光栅）的截止限制。b，蓝色曲线所示的 1*T'* MoSSe 高次谐波产生光谱，强度比宏观单层 2H MoS_2（红色虚线）产生的高次谐波高出一个数量级以上。插图显示了 1*T'* MoSSe 的高次谐波产生强度随中红外入射偏振角的变化。某些偏振角下若干阶次的信号相消，表明该信号由单片薄片产生。c-d，1*T'* MoSSe 与 2H MoS_2 的高次谐波产生强度定量比较。尽管 1*T'* MoSSe 样品的覆盖面积比晶圆级 2H MoS_2, 低 ~ 10 倍，其高次谐波产生信号仍增强了一个数量级以上；在 1*T'* MoSSe 中观测到高达 18 阶及更高阶的谐波，而宏观单层 2H MoS_2 中仅观测到最高 15^{th} 阶。e，在相同条件下测得的 2H MoSSe 高次谐波产生光谱。f，1*T'* MoS_2 的高次谐波产生光谱。与 1*T'* MoSSe 相比，2H MoSSe 和 1*T'* MoS_2 的偶数阶谐波较弱，无法检测。

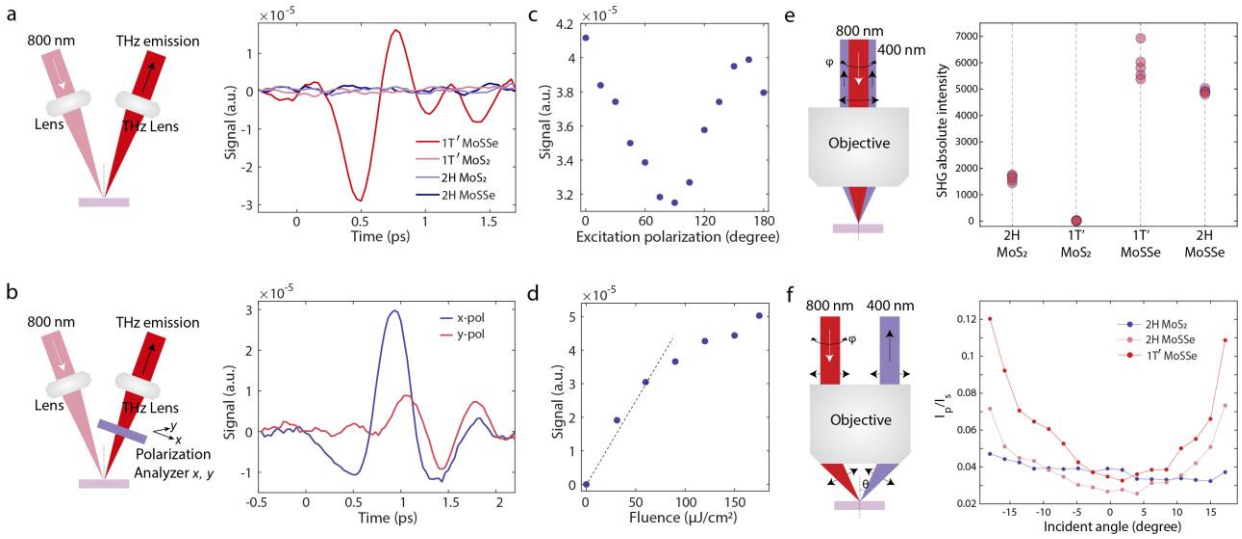


图 **3| 1*T'*** MoSSe、**1*T'*** MoS_2**,** 2H MoSSe 和 2H MoS_2 的太赫兹发射光谱与二次谐波产生。a，左图为太赫兹发射装置示意图。与另外三种单层过渡金属硫族化合物相比，1*T'* MoSSe 的太赫兹发射信号显著增强。b，左图为太赫兹发射偏振分析示意图，显示发射信号包含主要的面内分量，并可能有面外贡献。c，太赫兹峰值电场随激发偏振的变化。a.u.，任意单位。d，太赫兹发射的标度关系显示，在低能量通量下与入射功率呈线性关系，在较高能量通量下则趋于饱和。e，左图为法向入射的 800 纳米激发下二次谐波产生的示意图。右图显示每个样品中五个不同薄片的二次谐波产生强度统计，表明与 1*T'* MoS_2 和 2H MoS_2相比，1*T'* MoSSe 和 2H MoSSe 的二次谐波产生信号增强。f，左图为角分辨二次谐波产生装置示意图，用于测量面外偶极。通过电动位移台使物镜后焦面上的光束位置沿垂直于入射光束方向扫描，从而调节入射角。右图显示 1*T'* MoSSe、2H MoSSe 和 2H MoS_2 中 p 偏振与 s 偏振的二次谐波产生强度比（I_p和 I_s）随角度的变化。在 1*T'* MoSSe 和 2H MoSSe 中，非正入射时 I_p/I_s 比值增大，表明存在面外偶极。在 2H MoS_2，中，随着入射角变化，几乎没有变化。

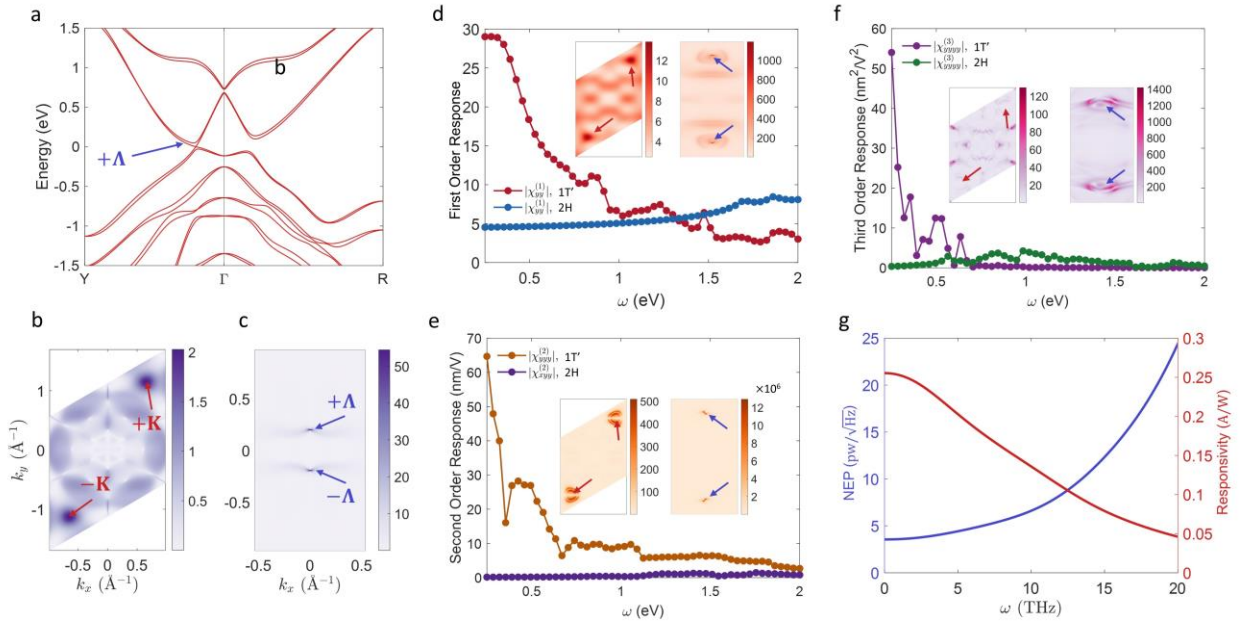


图 **4|** 2H 和 1***T'*** MoSSe 非线性光学响应的理论计算。a，1T' MoSSe 的能带结构。能量以价带顶为基准。1T' MoSSe 的带边位于 Λ 点，该点在 a 中标出。b-c，第一布里渊区内 2H（b）和 1T' MoSSe（c）的带间跃迁偶极矩 $|r_{vc}(\boldsymbol{k})|$的大小。色图单位为 Å。d-f，1T' 和 2H MoSSe 的一阶、二阶和三阶光学响应随入射光频率 ω的变化。d-f 的插图显示了在 $\omega = 1$ eV 时对总响应函数的 $\boldsymbol{k}$ 分辨贡献（任意单位），分别对应（左）2H 和（右）1T' MoSSe。b-c 及 d-f 插图中的红色（蓝色）箭头表示 $\pm K$ ($\pm\Lambda$)点，它们分别是 2H（1T'）MoSSe 的带边。d-f 的插图中，放大了 1T' MoSSe 的 $\pm\Lambda$ 点周围的布里渊区，以便更清楚地显示。g，1T' JTMD 太赫兹探测器的噪声等效功率（左 y 轴）和光响应度（右 y 轴）随光频率 ω的变化。

参考文献

1. Choi, T. 等. $BiFeO_3$中的可切换铁电二极管和光伏效应。《科学》324, 63-66 (2009年). 2. G Grinberg, I. 等. 用于可见光吸收型铁电与光伏材料的钙钛矿氧化物。《自然》503, 509–512 (2013年). 3. Xu, H. 等. 拓扑Janus过渡金属二硫属化物中的巨大可切换光电流。npj计算材料 7, 31 (2021年). 4. Wang, H. & Qian, X. 时间反演不变铁性材料中铁性驱动的非线性光电流切换。《科学进展》5, 8 (2019年). 5. Sun, Z. 等. 反铁磁双层 CrI_3中的巨大非互易二次谐波产生。《自然》572, 497–501 (2019年). 6. Wang, H. & Qian, X. PT-对称磁性拓扑量子材料中电场和磁场可切换的非线性光电流。npj计算材料 6, 1–8 (2020年). 7. Orenstein, J. 等 . 通过非线性光学响应研究量子材料的拓扑与对称性。《凝聚态物理年度评论》12, 247–272 (2021年). 8. Xu, H., Wang, H., Zhou, J. & Li, J. 非中心对称晶体中的纯自旋光电流：体自旋光伏效应。《自然·通讯》12, 4330 (2021年). 9. Morimoto, T. & Nagaosa, N. 固体中非线性光学效应的拓扑性质。《科学进展》 2, 5 (2016 年). 10. Zhang, Y. & Fu, L. 无需磁场、基于非线性霍尔效应的太赫兹探测。美国国家科学院院刊 118, e2100736118 (2021年). 11. Wu, L. 等. 过渡金属单磷族化物外尔半金属中的巨大各向异性非线性光学响应。《自然·物理》13, 350–355 (2017年).

12. Osterhoudt, G. B. 等. I型外尔半金属中的巨大中红外体光伏效应。Nat. Mater. 18, 471–475 (2019年). 13. Ma, J. 等. II型外尔半金属的非线性光响应。Nat. Mater. 18, 476–481 (2019年). 14. Schmid, C. 等. 拓扑绝缘体中可调的非整数次高次谐波产生。《自然》593, 385–390 (2021年). 15. Heide, C. 等. 利用高次谐波产生探测拓扑相变。《自然·光子学》16, 620–624 (2022年). 16. Bai, Y. 等. 拓扑表面态产生的高次谐波。《自然·物理》17, 311– 315 (2021年). 17. Okamura, Y. 等. 磁性外尔半金属 $Co_3Sn_2S_2$中的巨大磁光响应。《自然·通讯》11, 4619 (2020年). 18. Hafez, H. 等. 热狄拉克费米子在石墨烯中实现极高效的太赫兹高次谐波产生。《自然》561, 507-511 (2018年). 19. Yin, X. 等. MoS_2 原子单层的边缘非线性光学。《科学》344, 488-490 (2014年). 20. Qian, X., Liu, J., Fu, L. & Li, J. 二维过渡金属硫族化合物中的量子自旋霍尔效应。《科学》346, 1344–1347 (2014年). 21. Keum, D. H. 等. 少层单斜 $MoTe_2$中的带隙打开。《自然·物理》11, 482– 486 (2015年). 22. Tang, S. 等. 单层1T'-WTe_2中的量子自旋霍尔态。《自然·物理》13, 683–687 (2017年). 23. Lu, A.-Y. 等. 过渡金属二硫属化物的Janus单层。《自然·纳米技术》12, 744–749 (2017年).

24. Li, R., Cheng, Y. 和 Huang, W. Janus二维过渡金属硫族化合物的最新进展：从理论到实验。Small 14, 1802091 (2018年)。25. Guo, Y. 等人通过原子层取代设计人工二维景观。美国国家科学院院刊 118, e2106124118 (2021年)。26. Ghimire, S. 等人在块体晶体中观察到高次谐波产生。《自然·物理》7, 138–141 (2011)。27. Liu, H. 等人从原子级薄半导体中产生高次谐波。《自然·物理》13,

262–265 (2017年)。

28. Liu, F. 等人将二维范德华晶体拆解为宏观单层，并重新组装成人工晶格。《科学》367, 903–906 (2020年)。

29. Ghimire, S. 等. 晶体中的高阶谐波产生与传播. 物理评论A 85, 043836 (2012年).

30. Li, J. 等. 基于气体和固体中高次谐波产生的阿秒科学. 《自然·通讯》11, 2748 (2020年).

31. Luu, T. T. 等. 液体中的极紫外高次谐波产生. 《自然·通讯》9, 3723 (2018年).

32. Shiner, A. D. 等. 高次谐波产生效率的波长标度关系. Phys. Rev. Lett. 103, 073902 (2009年). 33. Ma, E. 等. 通过太赫兹发射，在亚纳米长度和飞秒时间尺度上记录界面电流. 《科学进展》 5, 2 (2019 年). 34. Fan, Z. 等 . 单层极限下 $MoSe_2$ 的太赫兹表面发射 . ACS应用材料与界面 12, 48161–48169 (2020年).

35. Kumar, N. 等. 单层 MoS_2的二次谐波显微术. 物理评论B 87, 161403 (2013年). 36. Janisch, C. 等. 二硫化钨单层中的超常二次谐波产生. 《科学报告》4, 5530 (2015年). 37. Li, Y. 等. 利用光学二次谐波产生探测少层 MoS_2 和六方氮化硼的对称性. 《纳米快报》13, 3329–3333 (2013年). 38. de Juan, F., Grushin, A. G., Morimoto, T. & Moore, J. E. 外尔半金属中的量子化圆形光伏效应. 《自然·通讯》8, 15995 (2017年). 39. Xu, H., Zhou, J., Wang, H. & Li, J. 墨西哥帽型拓扑半导体从中红外到太赫兹应用的巨大光子响应. J. Phys. Chem. Lett. 11, 6119-6126 (2020 年). 40. Tan, L. Z. & Rappe, A. M. 拓扑绝缘体中体光伏效应的增强. Phys. Rev. Lett. 116, 237402 (2016年).. 41. L Lewis, R. A. 太赫兹探测器综述. J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 433001 (2019年). 42. Sizov, F. & Rogalski, A. 太赫兹探测器. Prog. Quantum. Electron. 34, 278–347 (2010年). 43. Chen, H.-T. 等. 有源太赫兹超材料器件. 《自然》444, 597–600 (2006年). 44. Zhao, Y.-F. 等. 调控量子反常霍尔绝缘体中的陈数. 《自然》588, 419–423 (2020年). 45. Liu, H. 等. 全介质超表面增强的高次谐波产生. 《自然·物理》14, 1006–1010 (2018年). 46. Vampa, G. 等. 建立气体和固体高次谐波之间的联系. 《自然》522, 462–464 (2015年). 47. Reimann, J. 等. 拓扑表面能带中光波驱动狄拉克电流的亚周期观测. 《自然》562, 396–400 (2018年).

48. Higuchi, T., Heide, C., Ullmann, K., Weber, H. B. 和 Hommelhoff, P. 石墨烯中的光场驱动电流。《自然》550, 224–228（2017年）。49. Cai, X. 等。利用石墨烯中的光热电效应实现灵敏的室温太赫兹探测。Nat. Nanotechnol. 9, 814–819（2014年）。50. Vicarelli, L. 等。用作室温太赫兹探测器的石墨烯场效应晶体管。Nat. Mater. 11, 865–871（2012年）。51. Cordova, A., Blanchard, P., Lancelot, C., Frémy, G. 和 Lamonier, C. 探究用于由合成气直接合成甲硫醇的钼负载型催化剂中活性相的性质。ACS Catal. 5, 2966–2981（2015年）。52. Liu, L. 等。相选择性合成 1*T'* MoS_2 单层及异相双层。Nat. Mater. 17, 1108–1114（2018年）。53. Hohenberg, P. 和 Kohn, W. 非均匀电子气。Phys. Rev. 136, B864–B871（1964年）。54. Kohn, W. 和 Sham, L. J. 包含交换和关联效应的自洽方程。Phys. Rev. 140, A1133–A1138（1965年）。55. Kresse, G. 和 Furthmüller, J. 金属的第一性原理总能量计算效率，以及

采用平面波基组的半导体。Comput. Mater. Sci. 6, 15–50（1996年）。

56. Kresse, G. & Furthmüller, J. 基于平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案。物理评论B 54, 11169–11186（1996年）。57. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. 广义梯度近似的简明形式。Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868（1996年）。58. Blöchl, P. E. 投影缀加波方法。物理评论B 50, 17953–17979（1994）。59. Mostofi, A. A. 等。wannier90 的更新版本：用于获得最大局域化 Wannier 函数的工具。Comput. Phys. Commun. 185, 2309–2310（2014年）。

60. Sipe, J. E. & Shkrebtii, A. I. 半导体中的二阶光学响应。物理评论B 61, 5337–5352（2000年）。

61. Taghizadeh, A., Hipolito, F. & Pedersen, T. G. 晶体在长度规范和速度规范下的线性与非线性光学响应：基组截断的影响。物理评论B 96, 195413 (2017年)。

62. Hutchings, D. C., Sheik-Bahae, M., Hagan, D. J. & Van Stryland, E. W. 非线性光学中的克拉默斯-克勒尼希关系。光学与量子电子学 24, 1–30 (1992年)。