碲卤化铋范德华晶体中光学非线性的极化增强与畴驱动的二次谐波对比

Kevin W. C. Kwock[1,2]*、Tenzin Norden[1,]*、Thomas P. Darlington[3], Kaiyuan Yao[3], Kai Du[4], Ana-Marija Nedić[5], Thaís V. Trevisan[5], Ekaterina Dolgopolova[1], Peter P. Orth[5], Rohit P. Prasankumar[1,6], P. James Schuck[2], Sang-Wook Cheong[4]†、Wilton J. M. Kort-Kamp[7, †]、Prashant Padmanabhan[1, †]

隶属机构：

[1]综合纳米技术中心，洛斯阿拉莫斯国家实验室；美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯，邮编 87545

[2]电气工程系，哥伦比亚大学；美国纽约州纽约市，邮编 10027

[3]系　　哥伦比亚大学机械工程系，纽约州纽约市 10027，美国

[4]罗格斯新兴材料中心和罗格斯大学物理与天文学系，皮斯卡塔韦，新泽西州 08854，美国

[5]爱荷华州立大学物理系；艾姆斯，爱荷华州 50011，美国

[6]Intellectual Ventures，贝尔维尤，华盛顿州 98005，美国

[7]理论　部，洛斯阿拉莫斯国家实验室；洛斯阿拉莫斯，新墨西哥州 87545，美国　A

* 作者贡献相同

† 通讯作者：sangc@physics.rutgers.edu、kortkamp@lanl.gov、prashpad@lanl.gov

摘要：极性范德华（vdW）半导体 BiTeX 系列为探索极性晶体结构与非线性光学现象之间的相互作用提供了独特平台。在此，我们利用二次谐波产生（SHG）偏振测量，展示了 BiTeBr 和 BiTeI 中巨大的各向异性光学非线性；这些非线性源于永久偶极矩对晶体非线性极化率的贡献。此外，我们通过二次谐波显微镜观察到，BiTeI 呈现出独特的二次谐波空间纹理，其中包含谐波强度降低的线状区域。这些特征标示出同相与反相极性畴之间的边界；压电响应力显微镜证实了这一点。它们可归因于无序驱动的反演对称性恢复及其伴随的光学干涉效应。我们的研究揭示了偏振分辨二次谐波显微镜在阐明极性范德华材料中结构、对称性与非线性光学响应之间复杂关系方面的能力，并凸显了 BiTeX 作为畴工程化纳米尺度非线性光子学材料平台的潜力。

非线性光学（NLO）过程是众多应用不可或缺的组成部分，包括可调谐相干光源[1], 量子传感器件[2–4]和光通信硬件[5,6]。此类应用通常依赖于反演对称性破缺的材料，这类材料能够通过晶体的二阶非线性极化率[7,8]实现三波光子混频现象。过去十年间，增强此类非线性光学过程的需求推动了人们寻找具有强本征非线性的材料；极性材料（如外尔半金属 TaAs[9], ）因能够支持巨大的二阶响应而重新受到关注。与此同时，器件微型化的趋势日益显著，促使人们需要缩小非线性光子系统的基准长度尺度。这推动了对新型材料类别的探索，尤其是能够在纳米尺度支持稳健非线性光学响应的范德华（vdW）晶体[10–14]。

这两个研究前沿的交汇处，孕育着一类前景广阔的新型本征极性范德华材料。 一个著名例子是三元碲卤化铋（BiTeX，X = I、Br 或 Cl）半导体家族，它们具有丰富的新兴特性，包括拉什巴自旋劈裂[15,16], 、复杂的费米面[17–19]以及拓扑相变[20,21]。BiTeX晶体由夹在碲层和卤化物层之间的铋原子三角网络构成（图1a）。这种结构排布具有$P3m1$ 空间群特征，从体相到单层极限均持续打破反演对称性[21,22]。此外，强烈的Bi-Te共价耦合形成了一个（BiTe）$^{+}$ 层复合结构，并与电负性卤化物层通过离子键结合，使晶体沿c轴方向具有较大的永久偶极矩[23]。这些特性共同使BiTeX成为研究极性晶体结构如何影响范德华体系非线性光学响应性质的独特平台。

在此，我们采用二次谐波产生（SHG）偏振测量，明确且定量地揭示：与a轴和b轴对应的二阶非线性极化率张量分量相比，BiTeX的极性晶体结构显著增强了其依赖于c轴的二阶非线性极化率张量分量。我们借助二阶极化率的量子理论对此进行阐释；该理论指出，材料的非线性极化率还存在一项源于永久偶极矩的额外贡献，而当驱动电场偏振沿晶体的极性轴排列时，这项贡献达到最大。共聚焦二次谐波产生显微术还揭示，BiTeI的ab面二次谐波响应呈现复杂的丝状网络，与通过压电响应力显微镜（PFM）观察到的极性畴结构完全相关。这种SHG纹理源于畴边界处谐波强度的大幅抑制；我们认为，这是结构无序以及相邻同相畴与反相畴之间相消干涉共同作用的结果。这些发现确立了极性晶体结构与BiTeX非线性光学性质之间的直接联系，并凸显了这一材料家族在稳健的畴工程纳米光子学应用方面的巨大潜力。

BiTeI 和 ***BiTeBr*** 的 ***ab*** 面二次谐波产生响应对比

在我们的研究中，采用改良布里奇曼法生长的 BiTeBr 和 BiTeI 块体晶体（见方法）经机械剥离后转移至 SiO_2/Si 衬底上。随后，在正入射条件下，用聚焦的飞秒基频脉冲（中心波长 800 nm，~150 飞秒脉冲宽度）照射类体相薄片，并采用偏振分辨单通道探测分析背向反射的二次谐波产生强度（图 1b）。图 1c 中的红色图案显示了 BiTeI ab面产生的二次谐波产生响应；基频场的线偏振方向连续旋转了 360°，测得的二次谐波偏振则始终与基频

偏振平行（即采用共旋转方案，模拟样品在输入/输出偏振固定时的旋转）。可以看到清晰的六重图案，这与 $3m$ 点群所对应的二次谐波产生强度预期偏振依赖性相符，其表达式为

$$I_{ab}^{\mathrm{BiTeX}}(\theta) = |d_{22}^{\mathrm{BiTeX}}|^2 \cos^2 3\theta, \quad (1)$$

其中，θ 是基频偏振与$X = [0, -1, 0]$ 方向之间的夹角，而d_{ij} 是在克莱因曼对称性下的二阶极化率张量分量（见补充信息第一节和第二节）。BiTeBr 的二次谐波产生响应呈现类似的六瓣偏振依赖性（图 1c 中的蓝色图样）。然而，其响应明显更强，几乎是 BiTeI 的五倍，也几乎是典型非线性光子晶体 (111) GaAs 响应的两倍（图 1c 中的绿色图样）。

为了准确比较 BiTeI 和 BiTeBr 相关d_{ij} 的大小，必须使用布隆伯根–珀尚修正，对各材料测得的二次谐波产生强度进行适当缩放，以补偿我们实验所用反射几何相关的菲涅耳效应[24]。考虑这些因素（见补充信息第三节），并已知 $I_{(111)}^{\mathrm{GaAs}}(\theta) = (2/3)|d_{,\,4}^{\mathrm{GaAs}}|^2 \cos^2 3\theta$ 以及文献报道的 GaAs 数值为 $d_{14}^{\mathrm{GaAs}} \approx 380$ pm/V[25]，，我们得到$d_{22}^{\mathrm{BiTeI}} \approx 94.1$ pm/V 和 $d_{22}^{\mathrm{BiTeBr}} \approx 401$ pm/V。后者超过了近期报道的新兴范德华晶体 NbOCl 的体非线性的两倍[2][11]。此外，鉴于 BiTeX 系列的带隙较窄，随着波长进一步进入红外波段，共振增强可能使 d_{22}^{BiTeX} 的数值更高。事实上，在较长波长的基频激发下，我们观察到 BiTeI 和 BiTeBr 的二次谐波产生强度均显著增加（见补充图 S2）。

BiTeI 中依赖于 c 轴的非线性极化率增强

如式 (1) 所示，正入射时，BiTeX 的 ab 面二次谐波产生响应仅取决于 d_{22}^{BiTeX}；该张量分量仅涉及偏振完全位于 ab 面内的入射光场分量之间的混合。不过，$3m$ 点群允许其他非零的 $\mathbf{d}^{\mathrm{BiTeX}}$ 分量，即 $d_{,\,5}^{\mathrm{BiTeX}}$, $d_{3,}^{\mathrm{BiTeX}}$ 和 d_{33}^{BiTeX}，这些分量涉及入射光场在面外方向（即极性 c 轴）上的偏振投影之间的混合。因此，改变基频脉冲的入射角，可使这些分量对总二次谐波产生响应作出贡献。事实上，我们观察到，随着入射角增大，BiTeBr 二次谐波产生图样的各向异性显著变化（见补充图 S3）。此外，随着入射角增大，最大 p 偏振的二次谐波产生强度相对于最大 s 偏振响应有所增强（见补充图 S3）。这表明其他非零非线性极化率张量元对二次谐波产生输出有相当大的贡献。尽管如此，菲涅耳效应的影响使得难以通过这类依赖于入射角的测量定量比较这些张量元的大小，因此需要采用另一种方法进行准确评估。

由于范德华键合，BiTeX晶体优先沿易于解理的方向断裂，从而轻易暴露出洁净的 ab 面；据我们的经验，这是通过机械剥离 BiTeBr 所能制备出的唯一平滑晶面。然而，我们发现，对大型 BiTeI晶体进行剥离时，也会产生一些面积虽小、但光学上平坦且包含 c 轴的表面（图 2a）。这使我们能够直接探测偏振方向与晶体

极性轴完全平行的光场在正入射几何下的频率混合。在相同实验条件下测得的这一“含 c 面”和 ab 面的响应（图 2b）显示，前者呈现双瓣极化图样，与后者典型的六瓣结构形成鲜明对比。值得注意的是，含 c 面的二次谐波产生强度峰值比 ab 面高 ~50 倍。这可以从含 c 面的二次谐波产生响应的解析形式来解释，具体如下（见补充信息，第 I 节）

$$I(\theta) \propto |d_{33}\cos^3\theta + (2d_{15} + d_{31})\sin^2\theta\cos\theta + d_{22}\sin^3\theta\sin 3\gamma|^2, \quad (2)$$

其中，θ 是入射基频场的偏振方向与c轴（现位于面内）之间的夹角，而γ 是b轴与样品面外方向之间的夹角（示意图见补充图 S1）。

由公式 (2)可知，若d_{22}^{BiTeI} 项占主导（即$d_{22}^{\mathrm{BiTeI}} \gg d_{15}^{\mathrm{BiTeI}}, d_{31}^{\mathrm{BiTeI}}, d_{33}^{\mathrm{BiTeI}}$），则对于$0 < \gamma < 90°$，可能会在含$c$的平面观察到所见的双瓣二次谐波产生响应。然而，这种可能性很容易排除，因为含c平面的响应最大值应与含ab平面的响应最大值几乎相当（当$\gamma = 30°$时），或小于后者（当$\gamma \neq 30°$时），这与图 2b所示结果相悖。相比之下，若d_{33}^{BiTeI} 项占主导（即$d_{33}^{\mathrm{BiTeI}} \gg d_{22}^{\mathrm{BiTeI}}, d_{15}^{\mathrm{BiTeI}}, d_{31}^{\mathrm{BiTeI}}$），含$c$平面也会呈现双瓣二次谐波产生图样（图 2c第一幅图），同时对正入射下含ab平面的二次谐波产生响应没有影响（由公式 (1)可知）。这一解释与图 2b所示两种图样在最大强度和整体形状上的差异一致。此外，考虑公式 (2)的第二项时，中等大小的 Q2$d_{,\,5}^{\mathrm{BiTeI}} + d_{3,\,\mathrm{BiTeI}}$R 主要会使这种双瓣图样变宽（图 2c右上图），而非提高其最大强度。相反，较大的 Q2$d_{,\,5}^{\mathrm{BiTeI}} + d_{3,\,\mathrm{BiTeI}}$R 会使四瓣图样逐渐显现（图 2c下方各图）。因此，我们可将含c平面的二次谐波产生响应峰值所对应的有效非线性归因于$d_{\mathrm{eff},\,c}^{\mathrm{BiTeI}} \approx d_{33}^{\mathrm{BiTeI}}$。此外，鉴于含$c$平面的最大二次谐波产生强度相较于含$ab$平面有巨幅增强，我们估算 S$d_{33}^{\mathrm{BiTeI}}$S ≈ 665 pm/V，约为 S$d_{22}^{\mathrm{BiTeI}}$S 的七倍。再者，鉴于 BiTeBr 的永久偶极矩大于 BiTeI [23]，$d_{33}^{\mathrm{BiTeBr}} > d_{33}^{\mathrm{BiTeI}}$，我们预期 d_{33}^{TaAs}，且其大小与极性外尔半金属 TaAs 巨大二次谐波响应所对应的二阶极化率张量分量相当[9]。然而，最重要的是，这项分析提供了直接的实验证据，表明永久偶极矩显著增强了 BiTeX 固有的二阶光学非线性，而这种非线性独特地与晶体的极性轴（即c轴）相关。

非线性极化率极化增强的量子理论

为阐明永久偶极矩对 BiTeX 二阶极化率的作用，我们考虑该材料的一片有限尺寸薄片。在这种情况下，电子带隙可由离散能级很好地描述（图 3a）。与光场相互作用时，处于状态 $|g$ 的电子可通过光子吸收发生虚跃迁至更高能态（例如在 ω、和 ω_2 as 图 3a 所示），并在衰变时发射出 ω_3 处的谐波。对于二阶非线性光学过程，涉及三个光子；和频产生（对二次谐波产生的推广，其中入射光子可以具有不同能量）由图 3b 所示的六个费曼图描述。最简单的是 (i) 和 (ii)，它们描述了如下过程：吸收单个光子，使电子从 $|g$ 激发至一个虚

状态 $|l$，吸收第二个光子，使电子从 $|l$ 激发至 $|e$，随后电子从 $|e$ 衰变至 $|g$，并发射能量更高的光子。对于多光子吸收，每次虚跃迁不一定需要满足能量守恒；只有整个过程的总能量必须守恒。图示 (iii)–(vi) 即属此类，它们涉及光子吸收/发射过程的排列组合。

我们通过密度矩阵算符，在量子微扰理论框架下考察图 3b 所示的六种过程（见补充信息第 VI 节），由此将二阶非线性极化率表示为 $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3) = \mathbf{P}_t^{(2)}(\omega_3) + \mathbf{P}_p^{(2)}(\omega_3)$。这里，$\mathbf{P}_t^{(2)}$对应于所有反演对称性破缺材料中跃迁偶极矩对总二阶极化率的典型贡献[8]；对于永久偶极矩为零的系统，这是唯一相关的贡献。在准共振发射条件（$\hbar\omega_3 = E_e - E_g$）下，并假设不存在共振吸收，对于二次谐波产生的情形，第二项 $\mathbf{P}_p^{(2)}$, 可在晶体光轴参考系中推导为

$$\vec{\mathbf{P}}_p^{(2)}(2\omega) \cong \frac{N}{\hbar^2}\left[\hat{\rho}_{gg}^{(0)} - \hat{\rho}_{ee}^{(0)}\right]\vec{\boldsymbol{\mu}}^{ge}\frac{\left[\vec{\boldsymbol{\mu}}^{eg}\cdot\vec{\mathbf{E}}(\omega)\right]\left[\vec{\boldsymbol{\mathcal{D}}}\cdot\vec{\mathbf{E}}(\omega)\right]}{\left[\omega_{eg} - 2\omega - i\gamma_{eg}\right]\left[\omega_{eg} - \omega - i\gamma_{eg}\right]}. \tag{3}$$

这里，N 是单位体积内的薄片数，$\rho\mathrm{d}_{nm}^{(0)}$ 是平衡态下密度矩阵算符的矩阵元，μ_i^{nm} 是电偶极矩算符的第 i 个笛卡尔分量的矩阵元，γ_{nm} 是从 $|n$ 态跃迁至 $|m$ 态的弛豫速率，$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$，其中 E_n 是态 $|n$ 的能量；我们定义 $\boldsymbol{\mathcal{D}} = \boldsymbol{\mu}^{ee} - \boldsymbol{\mu}^{gg}$ 为 $|e$ 态与 $|g$ 态的永久电偶极矩之差。

式 (3) 清楚地表明，非零的永久偶极矩 $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ 会为传统的二阶非线性极化率带来新的贡献。重要的是，如果 $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ 远大于跃迁偶极矩（强极性 BiTeX 即是如此），那么在适当条件下，$\mathbf{P}_p^{(2)}$ 可以成为 $\mathbf{P}^{(2)}$ 中的主导项。具体而言，当 $\boldsymbol{\mathcal{D}} \parallel \mathbf{E}$ 时，永久偶极矩会使二阶极化率得到最大增强。相反，当 $\boldsymbol{\mathcal{D}} \perp \vec{\mathbf{E}}$ 时，其贡献则完全消失。这与我们的观测结果一致：在正入射下，BiTeI 中含 c 平面的二次谐波产生显著增强；此时驱动脉冲的电场可以与晶体的 c 轴（即永久偶极矩）完全平行。

通过共聚焦 *SHG* 显微镜揭示 *SHG* 纹理

现在，我们转而探索 BiTeI 非线性光学响应的微观结构。图 4a 展示了 ab 面的同偏振 SHG 图，其中可以看到强 SHG 区域被谐波强度较低的丝状网络隔开。为进一步深入了解，我们使用压电力显微镜（PFM）表征晶体的极性畴结构。图 4b 展示了 SHG 图像中的一个放大区域（图 4a 中的黄色方框），显示该区域与通过 PFM 拍摄的同一区域中的畴特征完全对应（图 4c）。这里，黑白区域分别对应具有不同表面终止（即 Te 或碘）和反平行永久偶极矩矢量（即同相畴和反相畴）的畴[26]。值得注意的是，这两种畴的谐波强度相近，SHG 图像对比度源于其边界处信号强度降低。考察相邻畴及其边界处的 SHG 极坐标图

发现这三个区域的偏振图样（分别对应图 4b 中的红、绿、蓝点）在形状或方向上均没有明显变化（图 4d）。对 BiTeBr 进行的类似测量未发现其二次谐波产生响应存在显著的纹理特征，这与其单畴特征一致[27]。这也可能解释了为何 BiTeBr 的 *ab* 面 SHG 响应大于 BiTeI（图 1c）。

SHG 图像对比度可能有几种来源；在畴壁附近，可能存在：(1) 永久偶极矩矢量重新取向；(2) 其大小发生变化；(3) 晶体的结构排列发生变化；或 (4) 光学干涉效应。第一种可能性必然会导致永久偶极矩矢量在从平行于 c 轴转为反平行于该轴（或反之）的过程中，在 ab 平面上产生非零投影。这可能会增强相邻畴之间依赖于 a 和/或 b 轴的非线性磁化率张量元；鉴于式 (3) 所表示的非线性极化率贡献，这将使畴边界处的二次谐波产生信号增强，而非出现观测到的抑制。关于第二种和第三种可能性，碲和碘的离子尺寸相近，可能导致畴壁附近形成碲-碘无序相。阴离子位点的随机占据会恢复沿 c 轴的镜面对称性，从而形成中心对称的 $P3om1$ 空间群。这也可能是 BiTeX 在非极性形式下的结构相[22]，，因此意味着畴壁周围的无序区域中永久偶极矩矢量的大小也会随之减小。因此，同相畴和反相畴之间 Te/I 无序程度的增加（图 4e）可能导致该区域出现观测到的二次谐波产生强度抑制。最后，就第四种可能性而言，由同相畴和反相畴产生的二次谐波场之间的 π 相移应会因相消干涉[28]而导致畴边界处的二次谐波强度下降。因此，我们推测，无序诱导的反演对称性恢复和干涉效应共同促成了极性畴驱动的 SHG 图像对比度。

结论

我们对碲卤化铋层状晶体二次谐波响应的研究，标志着我们对极性晶体结构与这一新型材料家族非线性光学性质之间相互作用的认识取得了重要进展。其本征极性矩所产生的增强型二阶非线性，与这些范德华体系固有的弱层间键合和结构可调性独特兼容，为稳健的非线性纳米光子学提供了新的材料平台。展望未来，对其非线性光学响应进行纳米尺度表征，有望前所未有地揭示极性畴壁的微观结构与对称性；这些区域还可能蕴含独特的电子态，从而影响其非线性极化率。这些能力不仅为直接可视化层状极性半导体中的对称性破缺现象提供了途径，也为通过畴工程设计非线性光学功能奠定了基础[29]。特别是，鉴于其窄带隙，这些体系在中红外波段的应用前景尤为广阔；在该波段，超薄且可垂直集成的频率转换载体仍是纳米光子技术发展中的关键挑战。

参考文献

1. Manzoni, C. & Cerullo, G. 超快光学参量放大器的设计准则。《光学杂志》**18**, 103501 (2016)。2. Lawrie, B. J., Lett, P. D., Marino, A. M. & Pooser, R. C. 使用压缩光进行量子传感。*ACS Photonics* **6**, 1307–1318 (2019)。3. Moreau, P.-A., Toninelli, E., Gregory, T. & Padgett, M. J. 使用光的量子态进行成像。《自然综述：物理》 **1**, 367–380 (2019)。4. Kutas, M. 等 使用极端光进行量子传感。《先进量子技术》 **5**, 2100164 (2022)。5. Schneider, T. 电信中的非线性光学。（施普林格，柏林海德堡，2010）。6. Agrawal, G. P. 非线性光纤光学：其历史与最新进展 [特邀]。《美国光学学会杂志 *B*》 **28**, A1 (2011)。7. Boyd, R. W. 非线性光学。（学术出版社，伯灵顿，马萨诸塞州，2008）。8. Shen, Y. R. 非线性光学原理。（Wiley-Interscience，霍博肯，新泽西州，2003）。9. Wu, L. 等 过渡金属单磷族化合物外尔半金属中的巨大各向异性非线性光学响应。*Nat. Phys.* **13**, 350–355 (2017)。10. Trovatello, C. 等 单层过渡金属二硫族化合物实现的光学参量放大。《自然·光子学》 **15**, 6–10 (2021)。11. Guo, Q. 等 使用范德华$NbOCl_2$晶体的超薄量子光源。*Natu*

re

613，53–59（2023）。12. Yao, K. 等 单层和异质双层二维半导体的连续波和频产生与成像。*ACS Nano* **14**，708–714（2020）。

13. Norden, T. 等 单层范德华晶体中的扭转非线性光学。*ACSNano* **19**，30919–30929（2025）。14. Autere, A. 等 二维层状材料的非线性光学。*Adv. Mater.* **30**，1705963（2018）。15. Ishizaka, K. 等 体相 BiTeI 中巨拉什巴型自旋劈裂。*Nat. Mater.* **10**，521– 526（2011）。16. Ideue, T. 等 极性半导体中的体整流效应。*Nat. Phys.* **13**，578–583（2017）。17. Landolt, G. 等 非中心对称 BiTeI 中表面和体拉什巴自旋劈裂的解耦。*Phys. Rev. Lett.* **109**，116403（2012）。18. Ye, L.、Checkelsky, J. G.、Kagawa, F. & Tokura, Y. BiTeI 中费米面拓扑变化的输运特征。*Phys. Rev. B* **91**，201104（2015）。19. Ideue, T. 等 三维拉什巴半导体 BiTeI 中费米面拓扑的热电探针。*Phys. Rev. B* **92**，115144（2015）。20. Qi, Y. 等 铋碲卤化物 BiTeI 中由压力诱导的拓扑量子相变和超导性。*Adv. Mater.* **29**，1605965（2017）。21. Ohmura, A. 等 极性半导体 BiTeBr 中压力诱导的拓扑相变。*Phys. Rev. B* **95**，125203（2017）。22. Du, K. 等 伊辛畴的基布尔–祖雷克机制。*Nat. Phys.* **19**，1495–1501（2023）。23. Ma, Y.、Dai, Y.、Wei, W.、Li, X. & Huang, B. BiTeX（X= Br 和 I）单层中电极性的出现及巨拉什巴自旋劈裂。*Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**，17603（2014）。

24. Bloembergen, N. & Pershan, P. S. 非线性介质边界处的光波。《物理评论》 **128**, 606–622 (1962).

25. Bergfeld, S. & Daum, W. GaAs 中的二次谐波产生：实验与 $\chi_{xyz}^{(2)}$ 的理论预测对比。*Phys. Rev. Lett.* **90**, 036801 (2003).

26. Butler, C. J. 等 对 Rashba半导体 BiTeI 中极化诱导的表面能带弯曲进行映射。《自然·通讯》 **5**, 4066 (2014).

27. Fiedler, S. 等 巨Rashba半导体 BiTe X (X = Cl , Br, I) 中依赖终止面的表面性质。*Phys. Rev. B* **92**, 235430 (2015).

28. Kaneshiro, J., Uesu, Y. & Fukui, T. 使用二次谐波显微镜观察反转畴结构的可见性：干涉与非干涉情形的比较。《美国光学学会杂志 *B*》 **27**, 888 (2010).

29. Weiss, T. F. & Peruzzo, A. 面向量子技术的非线性畴工程。

《应用物理评论》 **12**, 011318（2025）。

方法

晶体生长。 采用改良布里奇曼法制备了高质量单晶 BiTeX 材料。将化学计量比铋粒、碲粉、溴或碘以及少量过量的碘密封在抽真空石英管中。随后以 20~30°C/h 的升温速率，将密封的安瓿在 700°C 下退火 24 小时。炉子冷却后，将安瓿翻转并倒置放入立式炉中，随后在 700°C 下加热 12 小时。然后以不同的冷却速率，在较小的温度梯度下将安瓿冷却至 400°C。晶体的后退火过程中，将晶体放入抽真空石英管中，并加热至 500°C。

二次谐波偏振测量。 在新鲜解理的 *ab* 面取向 BiTeX 薄片上，以及新鲜解理的单晶上（针对含 *c* 的晶面实验），进行了偏振分辨二次谐波产生测量。采用可调谐脉冲激光器（Coherent钛宝石振荡器，发射脉宽为 150 fs、重复频率为 80 MHz 的脉冲）作为激发光源。激发光束经 20X 复消色差物镜（Mitutoyo）聚焦至样品，产生的二次谐波产生信号通过格兰-激光偏振器（安装在电动位移台上），并经过一系列二次谐波波长带通滤光片滤波，随后聚焦至

光电倍增管（Hamamatsu R943-02）。使用消色差半波片（安装在电动位移台上）控制激发光束的偏振。

压电力显微镜（***PFM***）与非线性光学成像。 使用原子力显微镜（Brooker Dimension），在室温下以导电的Pt/Ir镀层接触模式探针对新鲜解理的*ab*面取向BiTeX薄片进行压电力显微镜扫描。扫描时，以75 kHz的频率向探针施加约1 V的交流电压。

非线性光学显微镜。使用定制倒置显微镜（基于Nikon Eclipse Ti–S倒置显微镜），对新鲜解理的*ab*面取向BiTeX薄片进行非线性光学扫描显微成像。可调谐脉冲激光器（Coherent钛宝石振荡器，发射脉宽为150 fs、重复频率为80 MHz的脉冲）作为激发光源。激发光束经高数值孔径（NA= 0.95）的100倍复消色差物镜聚焦。样品安装在三维（XYZ）纳米扫描压电台（PI P- 545.xR8S Plano）上，用于样品扫描式二次谐波产生共聚焦成像。二次谐波发射由同一物镜收集，经相应的短通光学滤光片滤光后，再导向单光子雪崩二极管（Micro Photon Device，PDM系列）。

致谢
K.W.C.K.、T.N.、W.J.M.K.-K. 和 P.P. 感谢洛斯阿拉莫斯国家实验室（LANL）实验室指导的研究与开发计划（20220273ER 和 20240037DR）提供的支持。K.W.C.K. 还感谢美国能源部国家核安全管理局（NNSA）实验室驻留研究生奖学金计划（编号 DE- NA0003960）、美国国家科学基金会（NSF）奖项 DMR-1747426，以及由美国能源部科学办公室基础能源科学办公室资助的能源前沿研究中心“可编程量子材料”项目（奖项编号 DESC0019443）提供的支持。本研究部分工作在综合纳米技术中心完成；该中心是由美国能源部科学办公室运营的科学办公室用户设施。洛斯阿拉莫斯国家实验室秉持平权行动和机会均等原则，由 Triad National Security, LLC 根据合同 89233218CNA000001 为美国能源部国家核安全管理局管理。

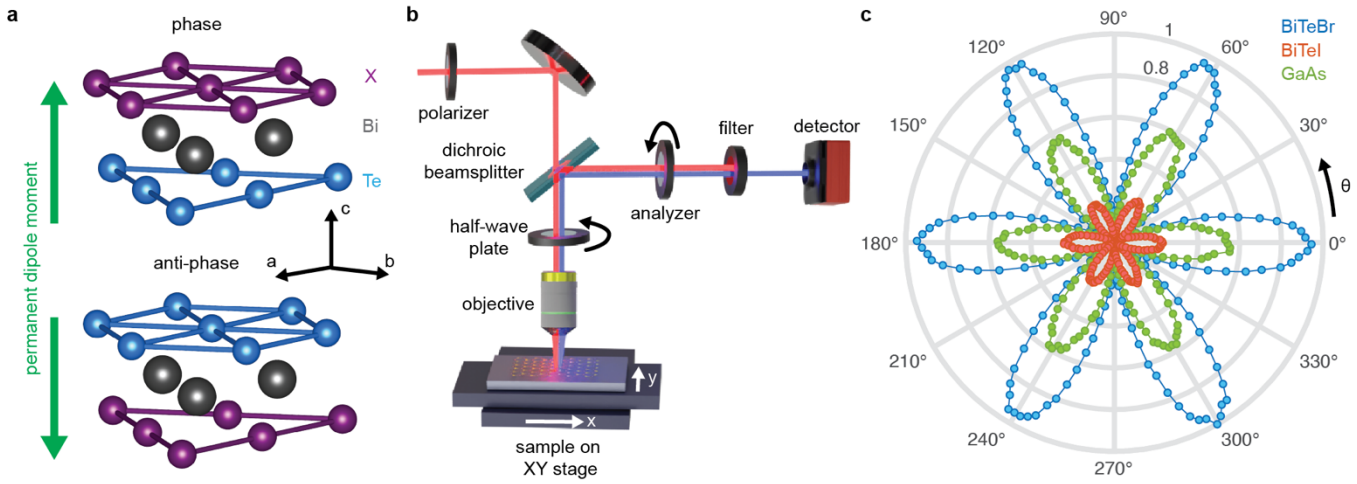

图 1. 晶体结构、二次谐波产生实验以及 *ab*-面内 BiTeX 的二次谐波产生响应。a，BiTeX 相结构畴（上）和反相结构畴（下）的晶体结构，绿色箭头表示其净极化方向；**b**，二次谐波显微/成像系统示意图；**c**，在相同的正入射条件下，采用共旋转方案并使用 800纳米基频脉冲测得的 BiTeBr（蓝色图案）、BiTeI（红色图案）和 (111) GaAs（绿色图案）的二次谐波偏振测量结果。

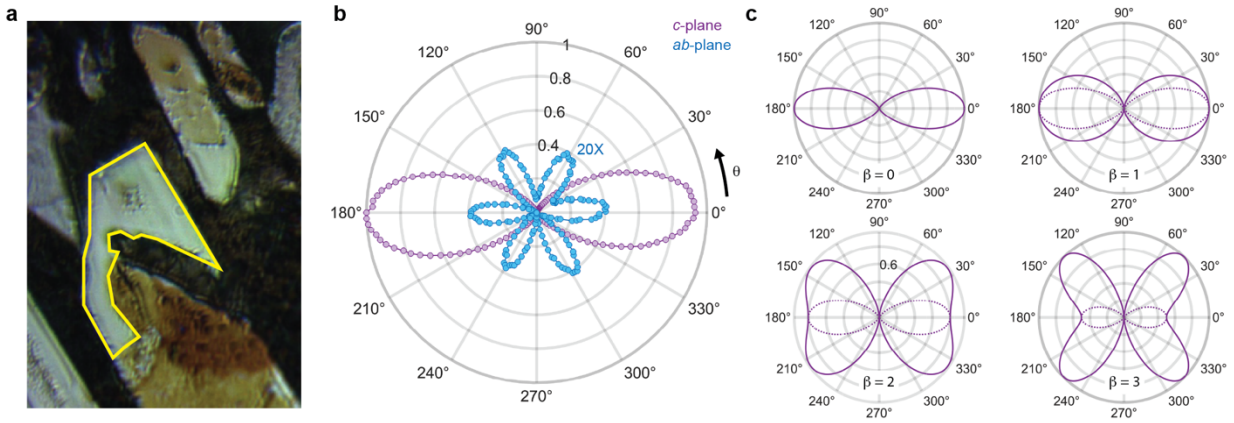

图 2 | BiTeI *c*面及其二次谐波产生响应。a，通过机械剥离 BiTeI 块体晶体，露出的微小 c 面（黄色轮廓）；**b**，在共旋转方案和相同正入射条件下，对含 c 轴的平面（二次谐波偏振测量图样为紫色）与 ab 面响应（蓝色图样，缩小 20 倍）进行比较；**c** 根据公式 (2)，针对 $\gamma = 0$，计算得到的 BiTeI c 轴面内方向在正入射共旋转方案下理论预期的偏振图样，展示了多种 $\beta = (2d_{15} + d_{31})/d_{33}$ 取值；右上角和底部面板中的虚线双叶图样与左上角面板相同，以便比较相对大小。

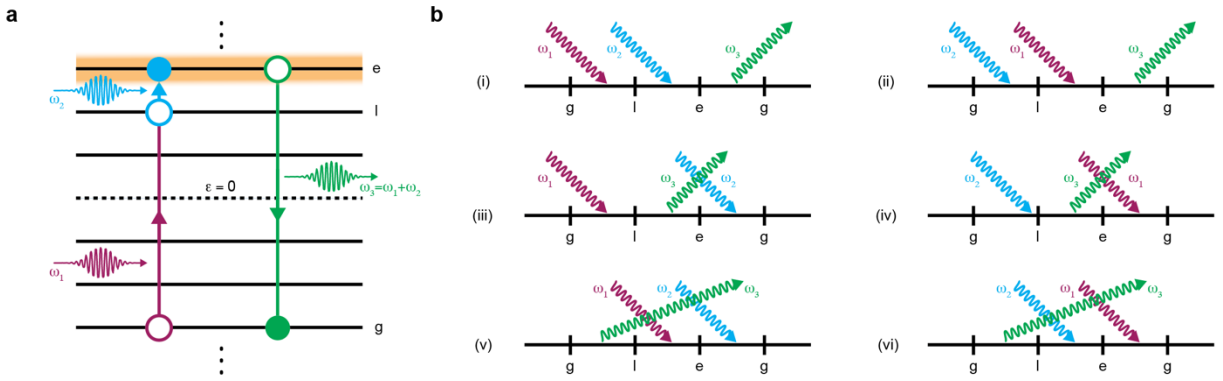

图 3 | 和频产生的模型系统和费曼图。a，展示和频产生的多能级模型，说明在吸收ω_1（青色）和ω_2（酒红色）处的光子后发生的虚光学跃迁，以及在ω_3（绿色）处发射谐波的过程，其中g、l和e指本征态；**b**，和频产生过程的费曼图，时间从左向右推进，过程（iii）–（vi）包含不守恒能量的中间步骤。在**a**中，本征态e周围的橙色光晕表示其具有非零的永久电偶极矩。

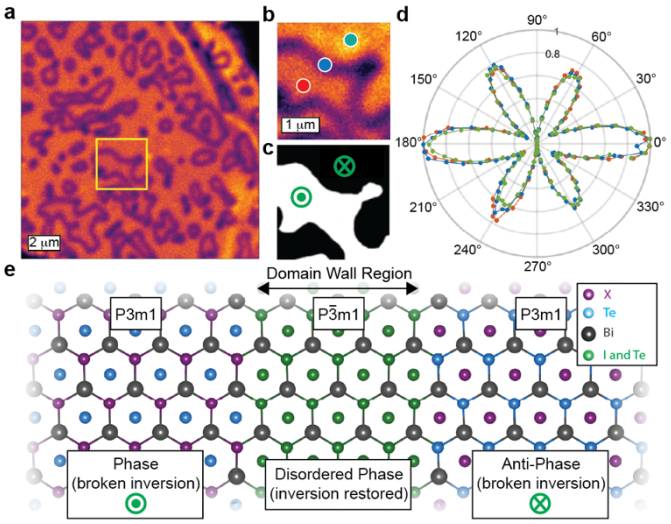

图 4 | 使用二次谐波显微镜成像的 BiTeI 极性畴。a，BiTeI 的 *ab* 面表面的 SHG 图像，显示出 SHG 强度减弱的丝状区域；**b**，**a** 中黄色轮廓所示区域的放大图像；**c,**，与 **b**中相同区域的压电力显微镜图像，其中绿色圆点表示面外永久偶极矩，绿色叉号表示指向面内的永久偶极矩；**d**，**b** 中红色、蓝色和绿色圆点标示的三个区域的归一化二次谐波偏振测量；**e**，BiTeX 的 *ab* 面表面示意图，显示相位区、无序区（畴壁）和反相区，并标注其空间群、结构反演对称性以及相位区和反相区中永久偶极矩的取向。