

外尔半金属 TaAs 中太赫兹电场诱导的二次谐波产生

彭湃^{1,2}, 李治林¹, 汪信波^{1*}¹中国科学院物理研究所, 北京 100190;²清华大学物理系, 北京 100084

摘要 使用强场太赫兹泵浦二次谐波产生探测、研究外尔半金属 TaAs 中的三阶非线性响应过程。当泵浦太赫兹电场沿着 TaAs (112) 晶面的不同晶向时, 强场太赫兹诱导的光学二次谐波信号展现出了不同的响应, 这可以用泵浦太赫兹电场引入的三阶非线性极化来定量地解释, 其中较大的 zzz 分量可能起着重要的作用。

关键词 非线性光学; 强场太赫兹; 二次谐波产生; 外尔半金属

中图分类号 O436 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL230830

1 引言

强场太赫兹脉冲有着更强的瞬态电场和磁场, 并且光子能量低、没有热效应, 因此, 利用强场太赫兹脉冲研究材料在太赫兹波段的非线性响应成为了可能^[1-3]。2002 年, Hebling 研究小组^[4]首次提出了利用倾斜波前技术在铌酸锂 (LiNbO₃) 晶体中产生强场太赫兹的方案。随着理论和实验科学研究的不断推进, 铌酸锂晶体的最高能量转换效率已经突破 1%^[5-7], 聚焦后的太赫兹电场强度可以达到 MV/cm 量级。上述方法是实验室产生强场太赫兹脉冲的重要手段之一^[8], 为研究非线性太赫兹光谱学打开了全新的视角。

第一类外尔半金属 TaAs 属于 4mm 点群, 不具有中心反演对称性, 在 [001] 方向上存在一个特殊的极化轴。其非线性光学响应与外尔点处发散的贝里曲率相关, 是绝大多数新奇非线性光学响应的来源^[9-15]。实验表明, 以 TaAs 为代表的过渡金属磷族化合物的外尔半金属在室温下的二阶非线性极化率比传统非线性晶体如 ZnTe 高一个量级^[14]。最近的理论研究工作进一步指出, 对于中心对称的晶体, 外加电流或电压会破坏其中心反演对称性, 从而产生二次谐波响应, 特别是当探测光的光子能量与费米能级接近时, 外尔点处存在发散的贝里曲率, 极大地增大了二次谐波产生效率^[16-18]。一般情况下, 外尔半金属的费米能级对应的波长位于中红外、远红外甚至太赫兹波段, 因此, 从实验上探测这种电流或电压诱导的共振二次谐波存在较大难度。同时, 相关研究表明, 对于非中心对称的材

料, 除了其本身的二次谐波产生响应外, 还存在上述电流或者电压诱导的二次谐波产生。事实上, 已有研究人员利用飞秒激光在 TaAs 中产生了瞬态的位移光电流, 进而在皮秒时间尺度上改变了材料的时间和空间反演对称性, 这种瞬态对称性的改变可以利用二次谐波效应来探测^[19]。类似地, 利用强电场的太赫兹也可以实现对材料对称性乃至拓扑性质的调控^[1-3, 20-21]。

笔者首先利用波前倾斜技术产生强场太赫兹源, 接着对其进行表征并通过静态二次谐波探测确定了第一类外尔半金属材料 TaAs (112) 面的两个特殊晶向, 随后研究了 TaAs 在强场太赫兹激发下的二次谐波产生响应。结果显示: TaAs 中太赫兹诱导的二次谐波产生 (TFISHG) 信号幅值正比于泵浦太赫兹的时域电场信号幅值, 但其峰值比静态的二次谐波信号小两个数量级; 当泵浦太赫兹的电场沿着晶面内的两个特殊方向时, TFISHG 信号表现出了不同的响应, 这与理论上得到的 TaAs 中 TFISHG 信号随入射光偏振、检偏角度的变化吻合得很好。最后, 笔者讨论了 TFISHG 信号的来源, 以及三阶极化率与拓扑性质之间可能存在的联系。

2 基本原理

通常, 固体材料内库仑相互作用的电场强度大约在 10^{10} V/m 量级。将材料对光电场的响应进行泰勒展开, 即

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (1)$$

式中: 下标 i, j, k, l, \dots 代表轮换所有的空间坐标

收稿日期: 2023-05-15; 修回日期: 2023-07-11; 录用日期: 2023-07-12; 网络首发日期: 2023-07-28

基金项目: 国家自然科学基金 (11974414)

通信作者: *xinbowang@iphy.ac.cn

$x, y, z; \chi^{(n)}$ 为极化率张量; \mathbf{E} 为电场强度。极化率张量 $\chi^{(n)}$ 由晶体的对称性决定。根据材料的对称性, 可以将极化率张量进行简化。在中心反演对称的晶体中, 偶数阶极化率张量为零, 因此不存在体态的偶数阶非线性响应; 在非中心反演对称的晶体中, 例如属于 4mm 点群的 TaAs, 其 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 均不为零, 但其独立的张量元个数可以被简化^[22]。在电场强度不高的情况下, 高阶非线性光学效应比较微弱, 可以忽略, 只需要考虑二阶非线性光学效应, 如二次谐波产生和光整流等。所谓二次谐波效应就是材料吸收两个频率为 ω 的光子后释放出一个频率为 2ω 的光子。该过程可以描述为

$$\mathbf{P}_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \mathbf{E}_j(\omega) \mathbf{E}_k(\omega). \quad (2)$$

二次谐波产生的信号强度正比于 2ω 振荡电极化模的平方, 即 $I(2\omega) \propto |\mathbf{P}(2\omega)|^2$ 。

在实验中, 利用强场的太赫兹脉冲泵浦 TaAs 的 (112) 晶面, 同时使用 800 nm 飞秒激光探测材料中产生的二次谐波信号。由于太赫兹的电磁场与 TaAs 的晶格、自旋等自由度几乎没有耦合, 并且太赫兹脉冲的持续时间 (≈ 1 ps) 远大于探测光的脉冲宽度 (35 fs), 因此太赫兹泵浦的作用可以等效为静电场^[23-25]。对应的晶体内的极化响应强度为

$$\mathbf{P}'_i(2\omega) = [\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) + \chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega; \Omega, \omega, \omega) \mathbf{E}_l^{\text{THz}}(\Omega)] \mathbf{E}_j(\omega) \mathbf{E}_k(\omega), \quad (3)$$

式中: Ω 为太赫兹脉冲的频率。对应的二次谐波产生信号的强度为 $I'(2\omega) \propto |\mathbf{P}'(2\omega)|^2$ 。简单起见, 可以将 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 看作标量, 代入式 (3) 并展开后可以发现存在

太赫兹电场时的二次谐波信号主要包括三个分量: (i) 正比于 $(\chi^{(2)})^2$ 的背底信号; (ii) 正比于太赫兹电场强度的 $\chi^{(2)} \chi^{(3)} \mathbf{E}^{\text{THz}}$ 项; (iii) 正比于太赫兹电场强度平方的 $(\chi^{(3)} \mathbf{E}^{\text{THz}})^2$ 项。其中第一个分量是 TaAs 未受外电流或电场激发就存在的静态二次谐波响应, 后两项为太赫兹电场诱导的 TFISHG 信号, 即

$$\Delta I^{\text{TFISHG}}(2\omega) = I'(2\omega) - I(2\omega) \propto [2\chi^{(2)} \chi^{(3)} \mathbf{E}^{\text{THz}} + (\chi^{(3)} \mathbf{E}^{\text{THz}})^2] I_\omega^2. \quad (4)$$

在中心反演对称材料中, 由于 $\chi^{(2)}$ 为零, ΔI^{TFISHG} 信号将正比于太赫兹电场强度的平方 $(\mathbf{E}^{\text{THz}})^2$ 。在非中心反演对称材料中, $\chi^{(2)}$ 不为零, 此时 ΔI^{TFISHG} 信号取决于 $\chi^{(2)}/(\chi^{(3)} \mathbf{E}^{\text{THz}})$ 。当二阶非线性极化率较大或者太赫兹电场强度较弱时, 式 (4) 中的第一项占主导, 即 ΔI^{TFISHG} 信号将正比于太赫兹电场。

3 实验结果和讨论

3.1 强场太赫兹的产生

实验中采用的是钛-蓝宝石飞秒激光放大器, 其输出激光的中心波长为 800 nm, 脉冲宽度为 35 fs, 重复频率为 1 kHz, 单脉冲能量为 7 mJ。如图 1 所示, 激光脉冲经分束片后分为两束, 其中: 95% 的激光利用倾斜波前技术在 MgO:LiNbO₃ 晶体 (MgO 的掺杂浓度为 5%) 中产生太赫兹脉冲辐射, 出射的太赫兹脉冲经过 3 个离轴抛物面镜后聚焦在样品上; 另外一束较弱的激光衰减后用于太赫兹时域波形的电光采样和二次谐波信号的探测。为了减小太赫兹脉冲在铌酸锂晶体和空气界面的菲涅耳反射, 在晶体的太赫兹出

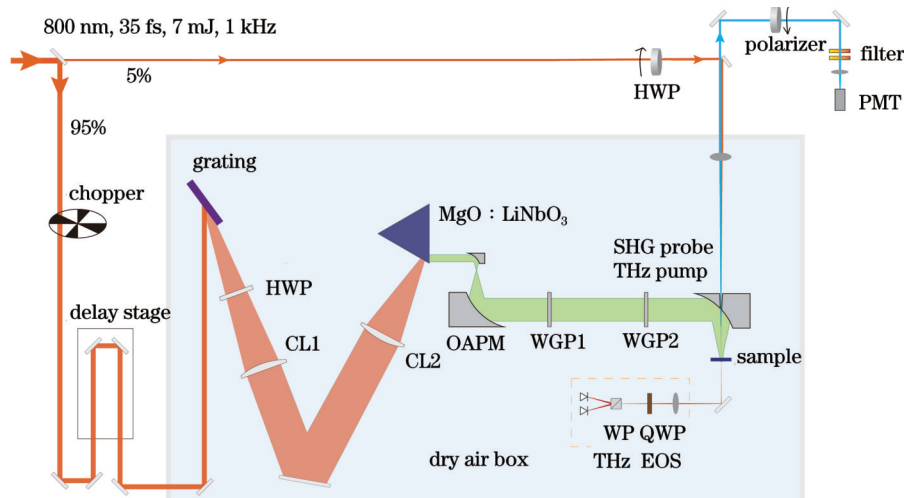


图 1 实验光路示意图, 利用倾斜波前技术产生强场太赫兹, 在样品处进行电光采样和二次谐波探测 (grating: 反射式衍射光栅, 1800 line/mm; HWP: 半波片; QWP: 四分之一波片; CL: 平凸柱面透镜; MgO:LiNbO₃: 氧化镁掺杂铌酸锂晶体; OAPM: 离轴抛物面镜; WGP: 太赫兹线栅偏振片; PMT: 光电倍增管; WP: 沃拉斯顿棱镜; EOS: 电光采样)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup, using wavefront tilt technology to generate strong electric field terahertz, and carrying electro-optic sampling and second harmonic generation detection at the sample position (grating: reflective diffraction grating, 1800 line/mm; HWP: half-wave plate; QWP: quarter-wave plate; CL: plano-convex cylindrical lens; MgO:LiNbO₃: magnesium oxide doped lithium niobate crystal; OAPM: off-axis parabolic mirror; WGP: terahertz wire grid polarizer; PMT: photomultiplier tube; WP: Wollaston prism; EOS: electro-optic sampling)

射面粘贴一层 50 μm 厚的 Kapton 胶带。采用倾斜波前技术产生的太赫兹脉冲的偏振方向为竖直方向,在第二和第三块离轴抛物面镜之间放置两块太赫兹线栅偏振片 WGP1 和 WGP2,以便调整聚焦到样品上的太赫兹脉冲的电场强度和偏振方向。例如:固定 WGP2,转动 WGP1,可以在太赫兹偏振不变的情况下连续调节太赫兹脉冲的电场强度;固定 WGP1,转动 WGP2,可以改变太赫兹泵浦的偏振,但是会损失部分电场强度。

由式(4)可以看出 TFISHG 信号与太赫兹电场强度的大小密切相关,因此实验中采用电光采样以及测量太赫兹单脉冲能量、太赫兹光斑尺寸等不同方法来获得样品处太赫兹电场强度的大小^[26]。为防止太赫兹电场在探测晶体中出现饱和,通过线栅偏振片将太赫兹电场强度衰减至初始值的 3.6%,同时在光路中插入 4 个高阻硅片,再使用厚度 $L=0.5$ mm 的 GaP 晶体在样品处进行电光采样。图 2 显示了衰减后太赫兹的时域波形以及对应的频谱,太赫兹的中心频率在 0.8 THz 附近。在太赫兹电场峰值处,电光采样信号 $\Delta I/I = 3.64\%$,对应的太赫兹电场强度可以通过公式 $\arcsin(\Delta I/I) = 2\pi n_0^3 r_{41} t_{\text{GaP}} t_{\text{Si}}^4 E_{\text{THz}} L / \lambda_0$ 计算得到^[27]。其中探测晶体 GaP 在太赫兹波段的折射率 $n_0 = 3.32$,电光系数 $r_{41} = 0.88$ pm/V, GaP 探测晶体的菲涅耳透射系数 $t_{\text{GaP}} = 2/(1 + n_0) = 0.46$,高阻硅片的透射系数 $t_{\text{Si}} = 0.7$,采样光波长 $\lambda_0 = 800$ nm。由此可以得到太赫兹峰值电场强度为 970 kV/cm。

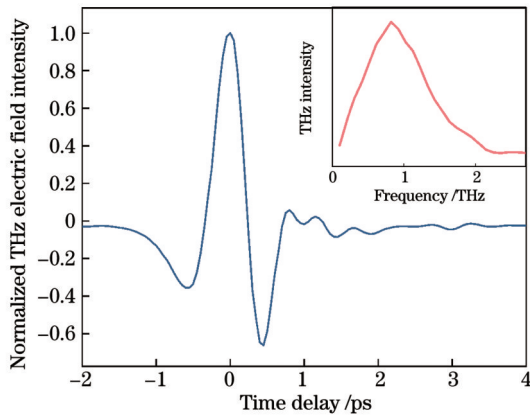


图 2 铌酸锂晶体产生的强场太赫兹脉冲的时域波形和频谱(插图)

Fig. 2 Strong THz profiles generated by LiNbO₃ crystal in time-domain and frequency-domain (inset)

在大气环境中,利用太赫兹功率计(Ophir 3A-P-THz)测得样品处的最大太赫兹功率为 6.4 mW(WGP1 和 WGP2 均为竖直方向),即太赫兹单脉冲能量 $W_{\text{THz}} = 6.4$ μJ 。在第三块离轴抛物面镜的焦点处,使用基于非制冷微测辐射热计的太赫兹相机(Swiss Terahertz, S2X)对太赫兹光斑进行成像。如图 3 所示,沿着水平和竖直方向的半峰全宽直径分别为 $a =$

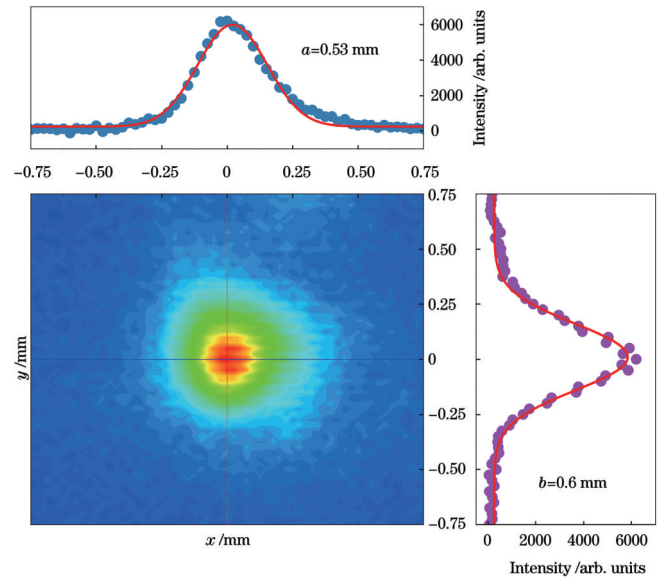


图 3 样品处聚焦太赫兹光斑成像以及经光斑中心沿水平和竖直方向上的太赫兹空间轮廓和高斯拟合结果

Fig. 3 Image of the focused THz spot at sample position and the experimental and Gaussian fitting results of pixel-cutting along the horizontal and vertical directions through the center of the THz spot

530 μm 和 $b = 600$ μm 。对太赫兹电场强度的平方进行积分可以得到太赫兹的单脉冲能量^[25],即 $0.3622\pi ab\epsilon_0 c \int E_{\text{THz}}^2(t) dt = 6.4$ μJ ,其中 c 、 ϵ_0 分别为真空中的光速和介电常数,由此可以得到太赫兹的峰值电场强度为 1.25 MV/cm。此外,强场太赫兹的峰值电场强度还可以通过其单脉冲能量、脉冲宽度 τ 和太赫兹光斑面积 A 来估算,公式为 $E_{\text{THz}} = \sqrt{2\eta_0 W_{\text{THz}} / (\tau A)}$,其中 η_0 为真空阻抗。如图 2 所示,近似取太赫兹脉冲宽度 $\tau = 1$ ps,取太赫兹光斑面积 $A = \pi ab = 0.25$ mm^2 ,可以得到太赫兹电场强度为 1.39 MV/cm。事实上,电光采样信号、太赫兹聚焦光斑直径、太赫兹能量、脉冲宽度等参数的测量都存在一定误差,因此,取电光采样得到的值(即 970 kV/cm)为本实验中太赫兹的峰值电场强度。在太赫兹泵浦二次谐波探测实验中,太赫兹光路处于干燥的空气气氛中,相对湿度控制在 5% 以下。

3.2 二次谐波产生探测

如图 1 所示,二次谐波探测采用的是反射式构型。探测光的偏振通过安装在电动转台上的半波片控制,探测光由平凸透镜聚焦后几乎正入射在单晶 TaAs 样品晶面上,入射光功率为 200 μW ,样品处的光斑直径约为 150 μm (小于太赫兹光斑直径)。样品反射光的检偏方向由安装在电动转台上的线偏振片控制,反射光经过多个滤波片后入射到光电倍增管。将光电倍增管探测到的信号接入锁相放大器,用激光器基频进行解调,可以得到样品的静态二次谐波信号(此时挡住太

赫兹泵浦光)。在太赫兹泵浦二次谐波探测实验中,对产生太赫兹的激光束进行斩波(斩波频率为激光器基频的一半,即 500 Hz),并使用锁相放大器对光电倍增管收集的信号进行斩波频率解调,就可得到 TFISHG 信号。

在正入射情况下,同时旋转入射光和出射光的偏振等效于旋转样品。在实验中,首先通过静态二次谐波产生来确定样品的晶轴^[14]。实验中样品固定,同时旋转始终保持平行的入射光偏振和检偏偏振,测量平行构型的二次谐波产生信号;同时旋转始终保持垂直的入射光偏振和检偏偏振,测量垂直构型下的二次谐波产生,如图 4 所示。将入射线偏光的电场从实验坐标系转化至晶体坐标系后,由式(2)得到 TaAs 在两种测量构型下的晶体坐标系中以 2ω 振荡的电极化强度表达式,再将电极化强度表达式转化回实验室坐标系下,最后由 $I(2\omega) \propto |\mathbf{P}(2\omega)|^2$ 得到两种构型(平行构型和垂直构型)下二次谐波信号的解析表达式为

$$I_{\text{Para}} \propto I_0^2 \left| \sqrt{3} [\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_2 \cos(2\theta)] \sin(\theta) \right|^2, \quad (5)$$

$$I_{\text{Perp}} \propto I_0^2 \left| \sqrt{3} [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \cos(2\theta)] \cos(\theta) \right|^2, \quad (6)$$

其中

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = -2\chi_{xx} + 5\chi_{xxx} + \chi_{zzz} \\ \mathbf{a}_2 = 2\chi_{xx} + \chi_{xxx} - \chi_{zzz} \\ \mathbf{a}_3 = 10\chi_{xx} + 5\chi_{xxx} + \chi_{zzz} \end{cases}, \quad (7)$$

式中: χ_{zzz} 、 χ_{xxx} 、 χ_{xx} 是 TaAs 晶体中仅存在的三个独立的二阶张量元; θ 为入射光偏振相对 TaAs (112) 面 $[1, -1, 0]$ 方向的夹角; I_0 为入射探测光的强度, $I_0 = |\mathbf{E}(\omega)|^2$ 。

如图 4 所示, TaAs 的静态 SHG 信号可以用式

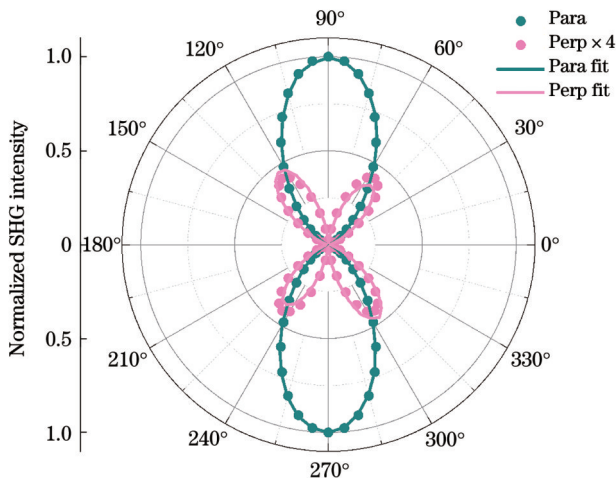


图 4 在正入射下, TaAs(112)面静态 SHG 信号强度与偏振角度的依赖关系

Fig. 4 SHG intensity of TaAs (112) surface as a function of polarization angle under normal incidence

(5)、(6)很好地拟合,拟合结果与文献[13-14, 19]报道的一致,这也证实了二次谐波探测系统的准确性。根据拟合结果可以确定样品的两个特殊晶向,即 TaAs (112)面的 $[1, -1, 0]$ 方向和 $[1, 1, -1]$ 方向。TaAs 在 $[1, 1, -1]$ 方向存在很强的极化投影,因此,在平行构型中,当入射光偏振和二次谐波检偏偏振都沿着该方向时,可以观测到晶体有极强的二次谐波信号^[14]。

3.3 太赫兹电场诱导的二次谐波信号产生

图 5 显示了典型的 TFISHG 信号的时域波形,与图 2 中泵浦太赫兹的时域波形相似,会出现负值。由式(4)可以看出,对于非中心对称的 TaAs, TFISHG 信号主要包含 $\chi^{(2)}\chi^{(3)}\mathbf{E}^{\text{THz}}$ 和 $(\chi^{(3)}\mathbf{E}^{\text{THz}})^2$ 两部分贡献。由于 TaAs 的二阶极化张量 $\chi^{(2)}$ 很大,因此 $\chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}\mathbf{E}^{\text{THz}}$ 成立,即 $\chi^{(2)}\chi^{(3)}\mathbf{E}^{\text{THz}}$ 部分的贡献占主导作用。因此, TFISHG 信号强度近似正比于泵浦太赫兹电场强度。为了进一步验证这一关系,通过线栅偏振片对改变泵浦太赫兹的电场强度,测量 TFISHG 信号峰值强度与太赫兹电场强度的依赖关系。如图 5 插图所示,在本实验所能达到的太赫兹电场强度范围内, TFISHG 信号峰值强度一直随太赫兹电场强度的增加而线性增大。

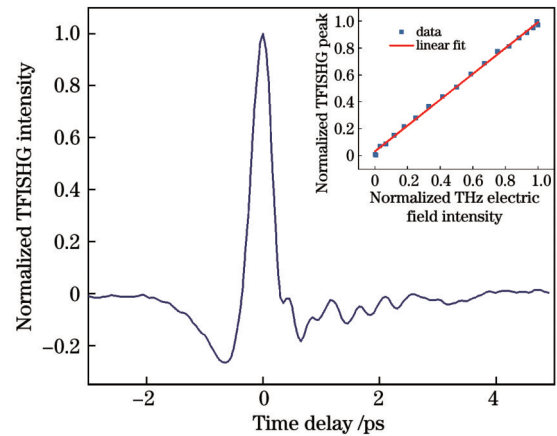


图 5 TFISHG 信号的时域波形(插图为 TFISHG 信号峰值强度与太赫兹电场强度的依赖关系,实线为线性拟合结果)

Fig. 5 Temporal profile of TFISHG signal (inset: TFISHG peak intensity as a function of THz electric field intensity along with a linear fit)

为进一步研究强场太赫兹泵浦对二次谐波信号的调控,将泵浦太赫兹的电场偏振固定在晶体(112)面正交的两个特殊晶轴方向: $[1, -1, 0]$ 或 $[1, 1, -1]$ 。为了使太赫兹电场在这两个方向上的强度相同,将太赫兹偏振片 WGP1 固定在 45° 。当太赫兹偏振片 WGP2 旋转至 0° 时,太赫兹电场沿 $[1, -1, 0]$ 方向;当太赫兹偏振片 WGP2 转至 90° 时,太赫兹电场沿 $[1, 1, -1]$ 方向。在这两种情况下,太赫兹的电场强度减小一半至 485 kV/cm, 此时分别

测量平行和垂直构型下 TFISHG 信号峰值强度和
无泵浦的静态 SHG 信号与探测光偏振的依赖关系。
实验结果如图 6 所示, TFISHG 信号强度比静态
SHG 信号小两个数量级。这是由于 TaAs 具有很大的
二阶极化张量 $\chi^{(2)}$ 和相对小的三阶极化张量 $\chi^{(3)}$,
会产生很强的静态 SHG 信号, 还会使 TFISHG 信号

中的 $\chi^{(2)}\chi^{(3)}\mathbf{E}^{\text{THz}}$ 项起主导作用。此外, 当太赫兹电
场沿着两个不同的晶向激发时, TFISHG 信号展
现出了不同的响应。特别是当太赫兹沿着 $[1, 1, -1]$
方向时, 平行构型下 TFISHG 信号的对称性与静态
SHG 类似, 此时 TFISHG 信号强度比其他条件下的
强度更大。

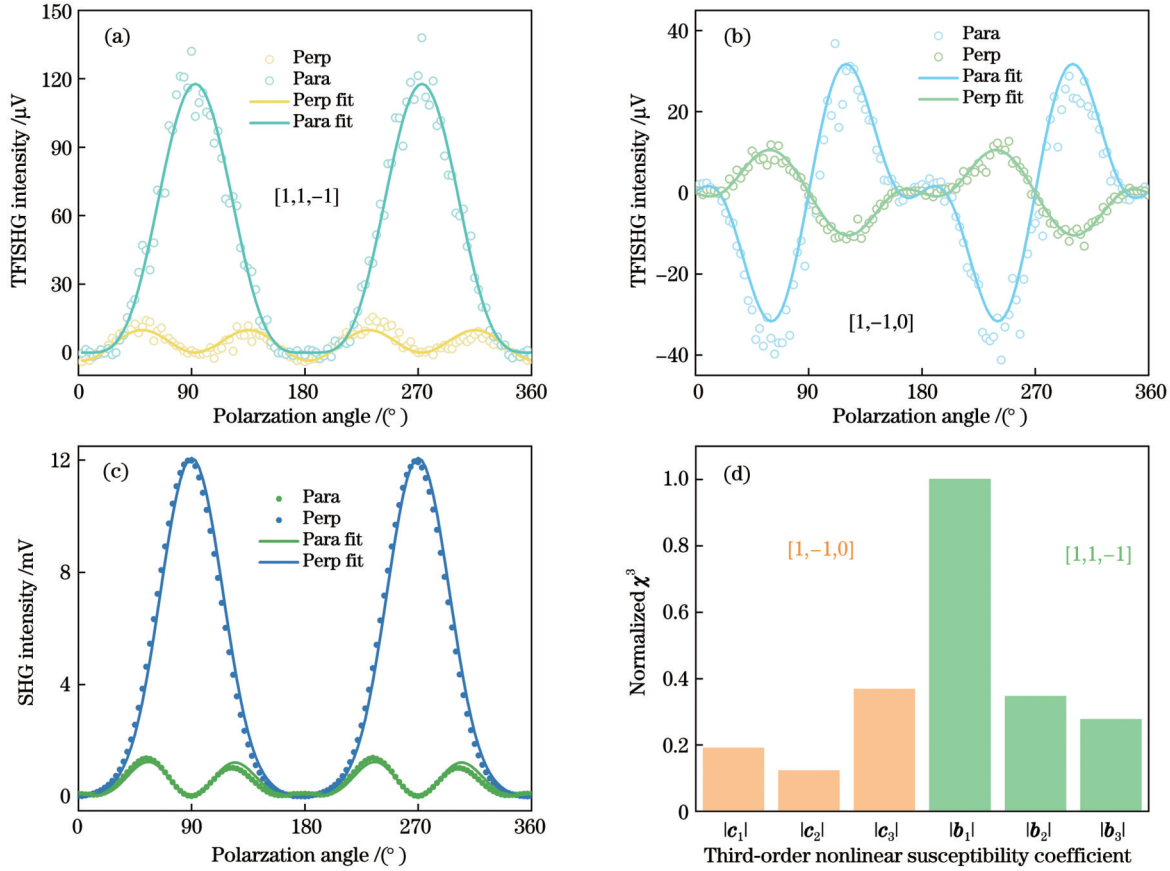


图 6 室温下, 不同测量构型下 TaAs (112) 面 TFISHG 信号的实验结果。当强太赫兹电场沿样品 $[1, 1, -1]$ 方向 (a) 和 $[1, -1, 0]$ 方向 (b) 泵浦, 并且入射偏振和检偏角度在相互平行或垂直构型下时, TFISHG 信号强度随偏振角度的变化。空心圆圈和实线分别为实验数据和式 (8)~(13) 的拟合结果。(c) 在相同实验条件下, 挡住太赫兹泵浦光时, 测得的静态 SHG 信号强度随偏振角度的变化。实心圆圈和实线分别为实验数据和式 (5)~(7) 的拟合结果。(d) 拟合得到的三阶非线性极化系数幅值的相对大小, 绿色和橙色数据分别为 (a) 和 (b) 的拟合结果

Fig. 6 Experimental results of TFISHG signals of the TaAs (112) surface under different measurement configurations at room temperature. TFISHG signal as a function of polarization angle when the intensity terahertz electric field is along the $[1, 1, -1]$ direction (a) and $[1, -1, 0]$ direction (b) of the sample where the incident polarization is either parallel or perpendicular to detection polarization. Hollow circles and solid lines represent the experimental data and the fitting results using formula (8)–(13), respectively. (c) SHG intensity as a function of polarization angle measured under the same experimental condition except the THz pump beam is blocked. Solid circles and solid lines represent the experimental data and the fitting results using formula (5)–(7), respectively. (d) The relative amplitude of the fitted third-order nonlinear susceptibility coefficient. Green and orange data are fitting results of (a) and (b), respectively

为了定量分析 TFISHG 信号, 引入三阶极化张量
 $\chi^{(3)}$ 计算太赫兹泵浦后的极化响应。先将太赫兹电场
和探测光电场偏振方向从实验坐标系变换至晶体坐标
系, 利用式 (3) 并结合 TaAs 点群对称性, 得到泵浦太

赫兹电场存在时总的电极化强度, 最后转换回实验坐
标系, 推导出太赫兹沿 $[1, 1, -1]$ 方向泵浦时入射和检
偏方向在平行和垂直两种构型下的总的二次谐波信号
强度为

$$I'_{\text{para}} \propto I_0 \left| \frac{1}{2} \left[-\mathbf{b}_1 \sin(\theta) + \mathbf{b}_2 \sin(3\theta) \right] \mathbf{E}^{\text{THz}} + \sqrt{3} \left[\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_2 \cos(2\theta) \right] \sin(\theta) \right|^2, \quad (8)$$

$$I'_{\text{Perp}} \propto I_0 \left| \cos(\theta) [\mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_2 \cos(2\theta)] \mathbf{E}^{\text{THz}} + \sqrt{3} [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \cos(2\theta)] \cos(\theta) \right|^2, \quad (9)$$

其中,

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = 3[5\chi_{xxxx} + \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx} + \chi_{yyxx} + 3\chi_{yyzz} + 3\chi_{yyzy} + 2\chi_{yyzy} + 3\chi_{zyyy} + 2(\chi_{zyzy} + \chi_{zyyy}) + \chi_{zzzz}] \\ \mathbf{b}_2 = -7\chi_{xxxx} + 5\chi_{xyxy} + 5\chi_{xyyx} + 5\chi_{yyxx} - \chi_{yyzz} - \chi_{yyzy} + 2\chi_{yyzy} - \chi_{zyyy} + 2(\chi_{zyzy} + \chi_{zyyy}) + \chi_{zzzz} \\ \mathbf{b}_3 = \chi_{xxxx} + \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx} - 11\chi_{yyxx} + \chi_{yyzz} + \chi_{yyzy} - 2\chi_{yyzy} - 5\chi_{zyyy} - 2(\chi_{zyzy} + \chi_{zyyy}) - \chi_{zzzz} \end{cases} \quad (10)$$

太赫兹沿 $[1, -1, 0]$ 方向泵浦时总的二次谐波信号强度为

$$I'_{\text{Para}} \propto I_0 \left| \frac{4}{3} [-\mathbf{c}_1 \cos(3\theta) + \mathbf{c}_2 \cos(\theta)] \mathbf{E}^{\text{THz}} + \sqrt{3} [\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_2 \cos(2\theta)] \sin(\theta) \right|^2, \quad (11)$$

$$I'_{\text{Perp}} \propto I_0 \left| \frac{4}{3} [\mathbf{c}_1 \sin(3\theta) - \mathbf{c}_3 \sin(\theta)] \mathbf{E}^{\text{THz}} + \sqrt{3} [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \cos(2\theta)] \cos(\theta) \right|^2, \quad (12)$$

其中,

$$\begin{cases} \mathbf{c}_1 = 3\chi_{xxxx} - 5\chi_{xyxy} - 5\chi_{xyyx} - 5\chi_{yyxx} + 2(\chi_{yyzz} + \chi_{yyzy} + \chi_{zyyy}) \\ \mathbf{c}_2 = 15\chi_{xxxx} + 7\chi_{xyxy} + 7\chi_{xyyx} + 7\chi_{yyxx} + 2(\chi_{yyzz} + \chi_{yyzy} + \chi_{zyyy}) \\ \mathbf{c}_3 = 5\chi_{xxxx} - 3\chi_{xyxy} - 3\chi_{xyyx} + 13\chi_{yyxx} + 6\chi_{yyzz} - 2(\chi_{yyzy} + \chi_{zyyy}) \end{cases} \quad (13)$$

理论上,三阶张量 $\chi^{(3)}$ 有 $3^4 = 81$ 个张量元,在 4mm 点群对称性的要求下仍然存在 11 个独立的复张量元,两种测量构型下的理论结果给出了 11 个复变量的 4 个等式关系。由于张量元包含相位信息(对应不同量子跃迁的相干性),TFISHG 信号 $\Delta I^{\text{TFISHG}}(2\omega) = I'(2\omega) - I(2\omega)$ 不一定完全正比于 \mathbf{E}^{THz} ,这也是图 5 中 TFISHG 信号的时域波形与图 3(a) 中泵浦太赫兹时域波形不完全重合的主要原因。利用式(8)~(13)对 TFISHG 信号和静态 SHG 信号同时进行拟合,拟合结果如图 6(a)~(c) 所示,拟合结果与实验结果吻合得很好。图 6(d) 显示的是拟合所得三阶非线性极化系数的模值 $|\mathbf{b}_1|$ 、 $|\mathbf{b}_2|$ 、 $|\mathbf{b}_3|$ 和 $|\mathbf{c}_1|$ 、 $|\mathbf{c}_2|$ 、 $|\mathbf{c}_3|$ 。可以发现,前者明显大于后者。

为了进一步分析 TFISHG 信号的起源,给出了泵浦太赫兹电场沿不同晶向时简化的 $\chi_{ijk}^{(2)} + \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{E}_l^{\text{THz}}$ 张量,如式(14)、(15)所示。当泵浦太赫兹电场沿 $[1, -1, 0]$ 方向时,太赫兹电场只在原本为零的某些张量元处引入三阶 $\chi_{ijkl} \mathbf{E}_l^{\text{THz}}$ 的调制;但当泵浦太

赫兹电场沿 $[1, 1, -1]$ 方向时,太赫兹电场还会对原来不为零的张量引入三阶 $\chi_{ijkl} \mathbf{E}_l^{\text{THz}}$ 调制。特别是 χ_{zzz} 项,它是二阶极化张量中最大的分量,是平行探测构型下静态 SHG 信号的主要来源。在泵浦太赫兹电场作用下,该项可转化为 $\chi_{zzz} + \chi_{zzzz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}}$,从而使得泵浦太赫兹沿 $[1, 1, -1]$ 方向的 TFISHG 信号更强,并且其对称性与静态 SHG 信号相似。此外,拟合得到的模值 $|\mathbf{b}_1|$ 、 $|\mathbf{b}_2|$ 、 $|\mathbf{b}_3|$ 比 $|\mathbf{c}_1|$ 、 $|\mathbf{c}_2|$ 、 $|\mathbf{c}_3|$ 更大。通过对比式(10)和式(13)可以发现 \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 中均包含了 χ_{zzzz} 张量元,这进一步说明三阶极化张量元 χ_{zzzz} 较大。与二阶极化张量元 χ_{zzz} 类似^[14], χ_{zzzz} 可能也与外尔点附近发散的贝利曲率有关。只有当泵浦太赫兹电场沿 $[1, 1, -1]$ 方向时,才会有 z 方向上的电场分量 $\mathbf{E}_z^{\text{THz}}$,才能在平行探测构型中测到较强的 TFISHG 信号。另外,由于 TaAs 在 $[1, 1, -1]$ 方向存在极化轴,当泵浦太赫兹电场沿着极化轴时,会进一步增加或减弱材料的极化,进而对二次谐波信号产生调制。

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{rxr} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{rxr} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \theta \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{rxr} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{rxr} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \chi_{zrx} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{zrx} \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{zzz} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \xrightarrow{[1, -1, 0]} \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{rxrx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ \chi_{rxry} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{rxrz} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{ryry} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{ryyx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{rxr} \\ 0 \\ \chi_{yyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \chi_{ryyx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ \chi_{xyxy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \theta \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{xxxy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{xxxx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ \chi_{rxr} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{rxr} \\ \chi_{yyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \chi_{zrx} \\ 0 \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{zrx} \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{zzz} \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (14)$$

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{xxr} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{xxr} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \theta \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{xxr} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{xxr} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \chi_{xxr} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{xxr} \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{zzz} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \xrightarrow{[1, 1, -1]} \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{xxrx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ \chi_{xxry} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{xxrz} + \chi_{yyzz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{xyry} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{xyrx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{xxr} + \chi_{yyz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \\ 0 \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \chi_{xyyx} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ \chi_{xyyy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \theta \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{xyy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{xxr} \mathbf{E}_x^{\text{THz}} \\ \chi_{xxr} + \chi_{yyz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{xxr} + \chi_{yyz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \chi_{xxr} + \chi_{zyyz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \\ 0 \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{xxr} + \chi_{zyyz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{zyzy} \mathbf{E}_y^{\text{THz}} \\ \chi_{zzz} + \chi_{zzz} \mathbf{E}_z^{\text{THz}} \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

最后,讨论飞秒激光和强场太赫兹脉冲激发对 TaAs 对称性调控的差异。文献[19]中使用 800 nm 飞秒激光激发 TaAs(112)面,当泵浦光的偏振沿着[1, 1, -1]方向时,SHG 信号强度在皮秒尺度上会有近一半的减小。这是由于激发光子能量约为 1.55 eV,电子的带间跃迁使得电子云在实空间发生位移,产生的位移电流在皮秒时间尺度上改变了材料的对称性,导致 TaAs 的二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 发生变化,进而导致 SHG 信号强度瞬间减小。在本实验中,激发的太赫兹脉冲的光子能量仅约为 4 meV,不会产生上述的位移电流,太赫兹电场近似为静电场。由式(3)可以看出,太赫兹电场的存在只是在材料的极化响应中引入了三阶分量,即 $\chi^{(2)}\chi^{(3)}\mathbf{E}^{\text{THz}}$ 项,而二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 并未发生明显改变。一般而言,三阶非线性系数要远小于二阶非线性系数,因此本实验中探测的 TFISHG 信号强度比静态 SHG 信号强度小了近两个数量级。在实验中,当太赫兹电场沿着[1, 1, -1]方向时也可以观测到特殊的 TFISHG 响应,这可能是由材料本征的拓扑性质决定的。

4 结 论

采用倾斜波前技术在铌酸锂晶体中产生了峰值电场强度为 970 kV/cm 的太赫兹脉冲,研究了 TaAs 在强场太赫兹激发下的二次谐波响应。结果显示:TFISHG 信号幅值正比于泵浦太赫兹的时域电场信号幅值,但其峰值比静态 SHG 信号小了两个数量级。当泵浦太赫兹的电场沿着两个特殊晶向时,TFISHG 表现出了不同的响应,这可以用泵浦太赫兹电场引入的三阶非线性极化来定量地解释。实验结果表明强场太赫兹电场可以在超快时间尺度上改变拓扑材料的对称性,为进一步调控材料中与对称性相关的拓扑性质提供了可能性。

致谢 本工作得到了综合极端条件实验装置的支持。

参 考 文 献

- Mankowsky R, Först M, Cavalleri A. Non-equilibrium control of complex solids by nonlinear phononics[J]. Reports on Progress in Physics, 2016, 79(6): 064503.
- Först M, Manzoni C, Kaiser S, et al. Nonlinear phononics as an ultrafast route to lattice control[J]. Nature Physics, 2011, 7(11): 854-856.
- Kampfrath T, Tanaka K, Nelson K A. Resonant and nonresonant control over matter and light by intense terahertz transients[J]. Nature Photonics, 2013, 7(9): 680-690.
- Hebling J, Almási G, Kozma I Z, et al. Velocity matching by pulse front tilting for large-area THz-pulse generation[J]. Optics Express, 2002, 10(21): 1161-1166.
- Zhang B L, Ma Z Z, Ma J L, et al. 1.4-mJ high energy terahertz radiation from lithium niobates[J]. Laser & Photonics Reviews, 2021, 15(3): 2000295.
- Guirmand L, Nkeck J E, Ropagnol X, et al. Near-optimal intense and powerful terahertz source by optical rectification in lithium niobate crystal[J]. Photonics Research, 2022, 10(2): 340-346.
- Wu X J, Kong D Y, Hao S B, et al. Generation of 13.9-mJ terahertz radiation from lithium niobate materials[J]. Advanced Materials, 2023, 35(23): e2208947.
- 吴晓君, 任泽君, 孔德胤, 等. 铌酸锂强场太赫兹光源及其应用[J]. 中国激光, 2022, 49(19): 1914001.
- Wu X J, Ren Z J, Kong D Y, et al. Lithium niobate strong-field terahertz source and its applications[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(19): 1914001.
- Ma Q, Xu S Y, Chan C K, et al. Direct optical detection of Weyl fermion chirality in a topological semimetal[J]. Nature Physics, 2017, 13(9): 842-847.
- Ma J C, Gu Q Q, Liu Y N, et al. Nonlinear photoresponse of type -II Weyl semimetals[J]. Nature Materials, 2019, 18(5): 476-481.
- Gao Y, Kaushik S, Philip E J, et al. Chiral terahertz wave emission from the Weyl semimetal TaAs[J]. Nature Communications, 2020, 11: 720.
- Sirica N, ITobey R, Zhao L X, et al. Tracking ultrafast photocurrents in the Weyl semimetal TaAs using THz emission spectroscopy[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(19): 197401.
- Patankar S, Wu L A, Lu B Z, et al. Resonance-enhanced optical nonlinearity in the Weyl semimetal TaAs[J]. Physical Review B, 2018, 98(16): 165113.
- Wu L, Patankar S, Morimoto T, et al. Giant anisotropic nonlinear optical response in transition metal monophosphide Weyl semimetals[J]. Nature Physics, 2017, 13(4): 350-355.
- 钟粤华, 韩玉柱, 赖志鸿, 等. 拓扑半金属二碲化铂太赫兹探测器[J]. 光学学报, 2022, 42(15): 1504001.
- Zhong Y H, Han Y Z, Lai Z H, et al. Topological semi-metal platinum telluride terahertz detector[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(15): 1504001.
- Takasan K, Morimoto T, Orenstein J, et al. Current-induced second harmonic generation in inversion-symmetric Dirac and Weyl semimetals[J]. Physical Review B, 2021, 104(16): L161202.
- Gao Y, Zhang F R. Current-induced second harmonic generation of Dirac or Weyl semimetals in a strong magnetic field[J]. Physical

- Review B, 2021, 103(4): L041301.
- [18] Fregoso B M. Bulk photovoltaic effects in the presence of a static electric field[J]. *Physical Review B*, 2019, 100(6): 064301.
- [19] Sirica N, Orth P P, Scheurer M S, et al. Photocurrent-driven transient symmetry breaking in the Weyl semimetal TaAs[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(1): 62-66.
- [20] Shimano R, Tsuji N. Higgs mode in superconductors[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2020, 11: 103-124.
- [21] Salén P, Basini M, Bonetti S, et al. Matter manipulation with extreme terahertz light: progress in the enabling THz technology [J]. *Physics Reports*, 2019, 836/837: 1-74.
- [22] Boyd R W, Gaeta A L, Giese E. *Nonlinear optics*[M]//Drake G W F. *Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics*. Springer handbooks. Cham: Springer, 2023: 1097-1110.
- [23] Chen F, Goodfellow J, Liu S, et al. Ultrafast terahertz gating of the polarization and giant nonlinear optical response in BiFeO₃ thin films[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(41): 6371-6375.
- [24] Ovchinnikov A V, Chefonov O V, Mishina E D, et al. Second harmonic generation in the bulk of silicon induced by an electric field of a high power terahertz pulse[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 9753.
- [25] Bodrov S B, Sergeev Y A, Korytin A I, et al. Terahertz-field-induced second optical harmonic generation from Si(111) surface[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(3): 035306.
- [26] Sajadi M, Wolf M, Kampfrath T. Terahertz-field-induced optical birefringence in common window and substrate materials[J]. *Optics Express*, 2015, 23(22): 28985-28992.
- [27] Chen Q, Tani M, Jiang Z P, et al. Electro-optic transceivers for terahertz-wave applications[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2001, 18(6): 823-831.

Terahertz-Field-Induced Second Harmonic Generation in Weyl Semimetal TaAs

Peng Pai^{1,2}, Li Zhilin¹, Wang Xinbo^{1*}

¹*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

²*Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract

Objective In recent years, significant attention has been paid to the nonlinear response of Weyl semimetals, in which either the inversion or time-reversal symmetry is broken. For example, it was confirmed that the second-order optical responses in the type-I Weyl semimetal TaAs, including the shift and injection current and second-harmonic generation (SHG), relate to the topological effects of Weyl semimetals. Remarkably, Dirac or Weyl semimetals have been proposed to support divergently large current-induced SHG when the Fermi level is located near the Dirac/Weyl points. Such current-induced SHG components have been demonstrated in TaAs using an optically pumped shift current. Compared to the optical pump, the terahertz (THz) pump is advantageous because extremely strong THz fields such as 1–80 MV/cm can be applied without a significant heating effect. In this study, we used the intense THz generated by the tilted wavefront method as the pump beam and the SHG probe to explore the TaAs third-order nonlinear response.

Methods A Ti sapphire femtosecond laser amplifier generates 35 fs pulses with a central wavelength of 800 nm, repetition rate of 1 kHz, and single-pulse energy of 7 mJ. 95% laser energy was employed to generate THz radiation from a MgO-doped LiNbO₃ crystal (doping concentration of MgO is 5%) using tilted wavefront technique. The THz radiation generated with 0.8 THz center frequency (pump beam) was focused on the sample surface using three off-axis parabolic mirrors. A pair of wire-grid polarizers was used to attenuate the THz field and change polarization. The remaining weak laser pulse (probe beam) was used to generate SHG from the sample. The probe pulses were focused on the sample surface through a hole in the last off-axis parabolic mirror at near-normal incidence. Polarization of the probe pulses was rotated using a half-wave plate. The SHG signal generated at approximately 400 nm was delivered through several bandpass filters and detected using a photomultiplier tube. The SHG polarization was filtered using a wideband wire-grid polarizer mounted on a motorized stage. High-quality single crystals TaAs were grown via a chemical vapor transport method using iodine as the agent.

Results and Discussions The maximum pulse energy of THz radiation at the sample position was 6.4 μJ, measured by a commercial thermopile detector (Ophir, 3A-P-THz). The size of the focused THz spot was measured using an uncooled microbolometer THz camera (Swiss Terahertz, S2x). Assuming a Gaussian beam profile, a focus diameter of 530 and 600 μm at the sample position was obtained (Fig. 3). The THz electric field intensity was estimated to be 970 kV/cm at the peak from electro-optic sampling measurements. First, we determined the orientation of the high-symmetry axes on the (112) surface of the TaAs crystal using the static SHG pattern (Fig. 4). With the arrival of the pump pulse, the time-resolved THz field-induced SHG (TFISHG) signal followed the temporal profile of the pump THz pulse. The peak value of the TFISHG signal increases linearly with an increase in the THz electric field intensity (Fig. 5), which is probably owing to the existence of a large TaAs second-order susceptibility tensor. The TFISHG pattern was collected when the strong-field THz radiation was selectively pumped along the two in-plane [1, -1, 0] and [1, 1, -1] axes of the (112) face. The TFISHG signal was two orders of magnitude smaller than the static SHG signal, albeit exhibited a clear dependence on the THz electric field direction (Fig. 6). These results can be explained quantitatively by third-order nonlinear

polarization introduced by the pump THz electric field. We analyzed the mathematical forms of the third-order susceptibility tensor and discussed the possibility of an exotic topological origin for certain components of this tensor. Finally, we briefly commented on the difference in the transient SHG signals induced by femtosecond laser and strong-electric-field THz pulses.

Conclusions In summary, we report the measurements of the third-order nonlinear optical response in Weyl semimetal TaAs crystals driven by an intensity THz beam with a peak electric field intensity of 970 kV/cm. The TFISHG signal exhibited different polarization dependencies when the pumps THz electric field was along the two special axes of the TaAs (112) surface. The TFISHG signal can be quantitatively explained by third-order nonlinear polarization introduced by the THz electric field, where the topological nontrivial $zzzz$ component may play a crucial role. Our results suggest that strong electric field terahertz can be applied to alter the symmetry of topological material on ultrafast time scale, thus providing the possibility to further control the topological properties that are associated with symmetry.

Key words nonlinear optics; intense electric field terahertz; second harmonic generation; Weyl semimetal