

高压下 NbOCl₂ 光载流子超快动力学

张蕊,^{1,2} 钟鸿飞,¹ 汪心瑶,¹ 何岳岚,¹ 蒋绍龙,^{3*} 苏付海^{1*}

1: 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031, 中国

2: 中国科学技术大学, 合肥 230026, 中国

3: 粤港澳大湾区(广东)量子科学中心, 深圳 518045, 中国

摘要:

近期, 半导体材料 NbOCl₂ 作为一种具有弱层间耦合和强非线性光学响应的室温铁电体, 因其在超紧凑片上光子器件中的潜在应用而备受关注。本研究采用金刚石对顶砧(DAC)高压装置, 结合飞秒光泵浦-光探测(fs-OPOP)光谱、稳态二次谐波产生(SHG)以及时间分辨二次谐波产生(TR-SHG)光谱等原位测试手段, 系统研究了 NbOCl₂ 在高压下的光生载流子动力学、铁电极化行为以及电子结构的演化规律。实验结果显示, 随着压力升高, SHG 强度显著减弱, 且在约 2 GPa 附近出现压力依赖关系的转折点, 表明材料可能发生从铁电到反铁电的相变。基于吸收光谱提取的光学带隙随压力的变化进一步表明, 电子结构的演变与 SHG 信号的改变密切相关。通过高压 fs-OPOP 光谱, 我们在亚皮秒时间尺度上观测到激子形成过程, 并在皮秒尺度上发现表面缺陷参与的快速带间复合行为, 且两者弛豫时间均随压力增加而延长。进一步的高压 TR-SHG 实验表明, 高于带隙激发可诱导铁电极化调制, 其动力学过程的压力依赖特性支持光生载流子通过电荷屏蔽机制调控铁电极化的物理图像。本工作为在高压条件下研究铁电材料的非平衡态动力学行为及实现铁电极化的超快调控提供了重要实验依据。

关键词: NbOCl₂, 高压, 光载流子动力学, 二次谐波产生

通讯作者: fhsu@issp.ac.cn

jiangshaolong@quantumsc.cn

国家自然科学基金(批准号: 12174398, 12574466, 12304223)

National Natural Science Foundation of China (Grant Nos: 12174398, 12574466, 12304223)

1、引言

在众多功能材料中，铁电材料因其可在无外场下产生稳定自发极化，且极化方向能通过电场可控反转，在光电子技术、信息存储与神经形态计算等领域具有重要价值^[1-6]。理解其中极化与晶格畸变之间的强耦合，是实现下一代铁电应用的关键；而如何在皮秒量级的超快时间尺度上调控这类耦合，更是该领域的核心目标之一。理解其亚皮秒至纳秒时间尺度的光载流子超快动力学是高速光电调控器件设计的前提，尤其对器件运行带宽、响应速度等性能参数具有重要参考价值和指导意义。随着器件微型化和集成需求的不断增长，近些年低维铁电材料受到了广泛关注^[7-10]。氧化铌二卤化物 NbOX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 作为一类新型二维范德华铁电半导体材料，因同时具备高自发极化 ($>20 \mu\text{C cm}^{-2}$) 和高于室温的居里温度，展现出突出的物理特性与应用潜力^[11]。 NbOCl_2 是该系列化合物的典型代表，其晶体属于单斜晶系，空间群为 $C2$ ，并沿 a 轴方向呈现范德华层状堆叠。如图 1(a) 所示，结构分析表明，其变形八面体配位中存在两种不同类型的 Nb 位移：一种沿 c 轴方向，导致 Nb - Nb 间距出现非对称性，从而引发 Peierls 畸变，并对其电子结构产生显著调控；另一种沿 b 轴方向，造成 Nb - O 键长不等，进而打破结构的中心对称性，诱导产生自发极化^[12,13]。这种本征的结构非对称性使得 NbOCl_2 表现出明显的面内各向异性二阶非线性光学响应，使其成为非线性光学材料体系中一个值得关注的新成员。值得注意的是，即使在块体形态下， NbOCl_2 仍表现出极弱的层间电子耦合，并展现出类单层的激子行为。此外，其不同层中对称破缺导致的电极化方向一致排列，使得材料的非线性光学响应可随层数叠加而显著增强。这些特性共同促使 NbOCl_2 成为构建经典与量子光学系统中超紧凑片上光子器件的理想候选材料^[14-18]。基于金刚石对顶砧 (DAC) 静水压技术，可原位连续调谐材料晶格和电子结构，并可通过改变晶格对称性，调控材料的非线性光学响应。例如，通过高压下二次谐波探测实验，Ye 等人揭示了 NbOCl_2 压力诱导的铁电-反铁电之间的可逆相变，以及这一相变对其非线性光学响应的可调控性^[16]。Fu 等在 NbOI_2 实现了材料极化的压力调谐，并在 2.5 GPa 压力下实现了二次谐波产生强度的三倍提升^[19]。另外，在半导体材料中，压力可以引起带隙大小和类型的显著变化，从而影响超快光载流子动力学以及电子和晶格自由度之间的耦合^[20-22]。最近， NbOX_2 半导体材料体系的光载流子动力学开始受到关

注。例如, Zhang 等通过瞬态吸收光谱研究了 NbOCl_2 的激发态动力学, 揭示了与激子态相关的激发态吸收、带边吸收及基态漂白现象^[23]。Huang 等通过泵浦-探测相干声子光谱技术, 在 NbOCl_2 中识别出 3.1 THz 的横向光学声子模式, 并发现该模式与带隙以上的电子激发态存在耦合效应^[24]。Handa 等通过飞秒激光激发, 在 NbOCl_2 薄片获得了基于光学整流效应的宽带太赫兹波发射^[18]。Wang 等采用超快透射电子衍射及偏转测量技术, 观测到 NbOCl_2 晶体在紫外激发下的极化动力学过程及其极化强度的超快光调控^[25]。然而, 目前高压下 NbOCl_2 光生载流子动力学尚无相关报道, 有待进一步阐明。

本研究采用金刚石对顶砧 (DAC) 高压装置技术进行压力调谐, 并结合结合飞秒光泵浦-光探测 (fs-OPOP) 光谱、稳态二次谐波产生 (SHG) 以及时间分辨二次谐波产生 (TR-SHG) 光谱等原位测试手段, 研究了 NbOCl_2 在高压下的光生载流子动力学、铁电极化行为以及电子结构的演化。基于 SHG 信号随压力的变化趋势, 我们甄别出铁电-反铁电相变特征, 并结合光学带隙的压力行为, 揭示了电子结构转变与 SHG 之间的关联。高压 fs-OPOP 测量结果表明, 材料在亚皮秒时间尺度形成激子, 并在皮秒尺度发生表面缺陷参与的载流子复合过程, 且二者弛豫时间均随压力增大而延长。进一步的高压 TR-SHG 实验观测到超带隙光激发可诱导铁电极化的超快调制, 其动力学的压力效应变化符合电荷屏蔽压制铁电极化机制。本工作为理解高压下铁电材料的非平衡态载流子动力学及实现铁电极化的超快光控提供了关键实验依据。

2、实验方法

本实验采用南京牧科纳米科技有限公司提供的高质量 NbOCl_2 样品, 该样品通过化学气相传输的方法制备。所有测试样品均通过机械剥离自块体单晶获得, 以确保表面平整且保持新鲜状态。高压环境由金刚石对顶砧装置实现, 静水压力通过硅油作为传压介质施加, 并采用红宝石荧光法对各压力点进行校准。实验中将两份厚度相近的薄层样品分别封装于 DAC 中进行不同光谱测试: 一份用于二次谐波强度测量, 另一份用于吸收光谱与时间分辨反射率超快光谱的联合表征。其中, 样品长度、宽度和厚度分别为 111 μm 、63 μm 和 5 μm 左右。

在高压 fs-OPOP 和 TR-SHG 光谱实验中, 系统以飞秒激光放大器作为光源,

输出功率为 3.9 W，中心波长 800 nm，脉冲宽度 35 fs，重复频率 1000 Hz。激光经分束器按 5:5 比例分为两束：一束作为泵浦光，先通过光学参量放大器转换为 550 nm 波长，再经斩波器以 330 Hz 频率调制，用于周期性激发样品；另一束作为探测光，经过由电动位移台控制的延迟线，精确调节其与泵浦光之间的时间延迟。两束光通过 10 倍物镜共线聚焦至 DAC 内的样品表面。为保障探测区域的光激发均匀性，泵浦光束在进入物镜前采用长焦距透镜预聚焦，使样品表面泵浦光斑与探测光斑直径分别约为 50 μm 和 10 μm 。反射的探测光由雪崩二极管探测器接收，经锁相放大器提取信号。其中，利用 800 nm 和 400 nm 带通滤波片分别实现 fs-OPOP 中的反射信号和 TR-SHG 中的 SHG 信号探测。在高压稳态 SHG 测量中，采用光学参量放大器输出的 1400 nm 飞秒激光脉冲（脉宽 <100 fs）作为基频光，经 10 倍物镜聚焦至样品表面，反射的 SHG 信号（700 nm）由光纤光谱仪（NOVA2S-EX）收集并记录强度。高压宽带吸收光谱测量使用超连续脉冲激光器（Electro-vis-400, Leukos）作为光源，输出高重频（3 MHz）纳秒脉冲。光束经 10 倍物镜聚焦至样品表面，透射信号经物镜准直与透镜聚焦后，由光纤光谱仪探测。通过对比 DAC 内样品区域与非样品区域的透射光谱，计算得到相对透射率。本工作所有实验均在室温条件下完成。

3、实验结果与讨论

由于 NbOCl_2 具有显著的二阶非线性光学响应，且其二次谐波（SHG）强度对材料的宏观铁电极化、畴结构及晶格对称性变化极为敏感^[26,27]。本研究首先通过监测 SHG 强度随压力的演变，来表征样品在高压下的结构相变行为。图 1(b) 展示了高压 SHG 反射模式测试的光路示意图：实验中采用 1400 nm 波长的飞秒激光作为基频光激发样品，通过检测其产生的 700 nm 二次谐波信号，获取 SHG 强度随压力的变化规律。图 1(c) 插图中呈现了 DAC 中样品显微照片，样品呈矩形形状。在进行高压实验之前，我们首先测量样品 SHG 偏振依赖性，进而确保基频光偏振与样品 b 轴平行，探测偏振平行于 b 轴方向的 SHG 信号，从而确保获得最大 SHG 强度。如图 1(c) 所示，我们系统测量了 NbOCl_2 在不同压力下的 SHG 强度谱。结果显示，随着压力升高，SHG 峰值强度逐渐减弱。为进一步量化变化趋势，将各压力下的 SHG 强度以初始压力点信号为基准进行归一化处理，结果如图 1(d) 所示。归一化曲线表明，在 0–2 GPa 区间，SHG 强度显著下降；

而在 2–12 GPa 范围内，其下降速率明显减缓。具体而言，在 3 GPa 以下，SHG 强度急剧下降，表明发生了铁电（FE）向反铁电（AFE）的结构相变，对应晶体结构由非中心对称的 C2 相向中心对称的 C2/c 相转变^[28,29]。其中，Nb 原子沿 b 轴方向的位移在压力诱导的铁电转变过程中扮演关键角色。在 0–9.67 GPa 范围内，SHG 信号持续减弱但未完全消失，表明样品处于铁电与反铁电相共存的混合态，结构呈现 C2 与 C2/c 相之间的渐变特征。当压力超过 9.67 GPa 时，SHG 信号基本消失，表明样品完全转变为反铁电相，晶体结构统一为具有中心对称性的 C2/c 相。

需要指出的是，本实验观测到的 SHG 压力演化趋势与 Ye 等人先前报道的结果存在差异。Ye 等人发现，在压力低于约 3 GPa 时，SHG 强度基本不变；在 3–5.7 GPa 范围内持续下降；超过 5.7 GPa 后信号消失^[16]。该差异可能源于以下因素：其一，传压介质不同。本实验采用硅油作为传压介质，而 Ye 等人使用氖气，不同的静水压条件可能影响相变压力点。其二，SHG 探测波长不同。Ye 等实验中使用的 532 nm 波长 SHG 光子能量始终高于带隙，其强度在相变前受带隙变化影响较小；而本实验采用的 700 nm 波长 SHG 光子能量与 NbOCl₂ 带隙相近，压力引起的带隙压缩可能导致 SHG 信号被吸收增强，从而显著影响强度变化趋势。其三，样品质量（缺陷密度、层数均匀性）、激光脉宽等因素变化可能导致一定程度上的实验结果差异。此外，压力对可能的激子共振效应的影响也会改变 SHG 信号的压力依赖性^[30]。

录用稿件，
非最终出版稿

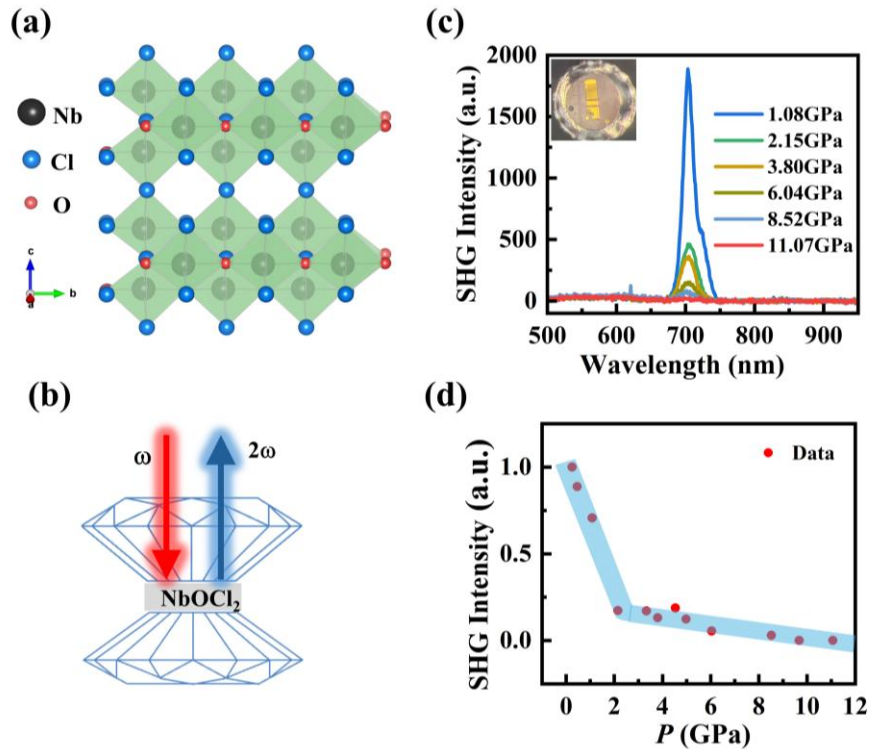


图 1 (a)NbOCl₂三层结构的侧视图。其中，黑色、蓝色和红色球体分别代表 Nb、Cl 和 O 原子。NbOCl₂结晶于 C₂ 空间群，其 Nb 原子链呈现出一维 Peierls 畸变特征 (b) 金刚石对顶砧 (DAC) 装置中二次谐波 (SHG) 产生过程的示意图 (c) 不同静水压力下测得的 700 nm 二次谐波 (SHG) 原始强度，其中插图展示 DAC 中样品显微照片 (d) 700 nm 各压力点 SHG 强度归一化后的变化曲线

Figure 1.(a) Side view of the trilayer structure of NbOCl₂. The black, blue, and red spheres represent Nb, Cl, and O atoms, respectively. NbOCl₂ crystallizes in the space group C₂, and its Nb atomic chains exhibit one-dimensional Peierls distortion characteristics. (b) Schematic diagram of second-harmonic generation (SHG) in a diamond anvil cell (DAC) setup. (c) Raw SHG intensity measured under different hydrostatic pressures. (d) Normalized variation curve of SHG intensity at each pressure point (e) Normalized SHG intensity profile at 400 nm under various pressures (f) Polar plots of SHG intensity measured parallel to the polarization axis (b-axis) at 0 GPa and 1.61 GPa

为进一步探究 NbOCl₂在高压下的带隙演化行为，我们测量了其光学吸收谱随压力的变化关系。如图 2 (a)所示，吸收谱随压力升高呈现明显的移动趋势。在

0.14 GPa 至 4.45 GPa 范围内, 吸收边整体向长波方向红移, 表明材料在可见光至近红外波段的吸收逐渐增强, 反映出压力诱导的带隙压缩效应。当压力升至 4.5 GPa 至 14 GPa 区间时, 吸收边位置趋于稳定, 谱线形状未见显著变化。压力超过 15 GPa 后, 吸收边再次发生明显红移, 暗示在更高压力下材料可能经历新的电子结构重构或晶格调整。基于吸收谱数据, 我们进一步提取了不同压力下的光学带隙, 结果如图 2 (b)所示。可见随着压力增大, 带隙呈持续减小趋势。尤其在 2 GPa 以下, 带隙的显著减小与二次谐波产生 (SHG) 的压力依赖性高度一致, 表明 SHG 强度变化不仅源于晶格对称性改变, 也与电子能带结构的演化密切相关。尽管在压力超过 9.67 GPa 时 SHG 信号完全消失, 意味着样品已完全进入反铁电相, 晶体结构也转变为具有中心对称性的 C2/c 相, 但值得注意的是, 在约 4.5 GPa 之后, 带隙值未再显著下降, 而在 5–15 GPa 范围内保持相对稳定。这一现象可能与 NbOCl₂层间相互作用极弱有关^[13], 导致其带隙对压力变化不敏感。当压力超过 15 GPa 后, 带隙进一步减小, 预示材料在更高压力下可发生半导体-金属转变过程^[29]。

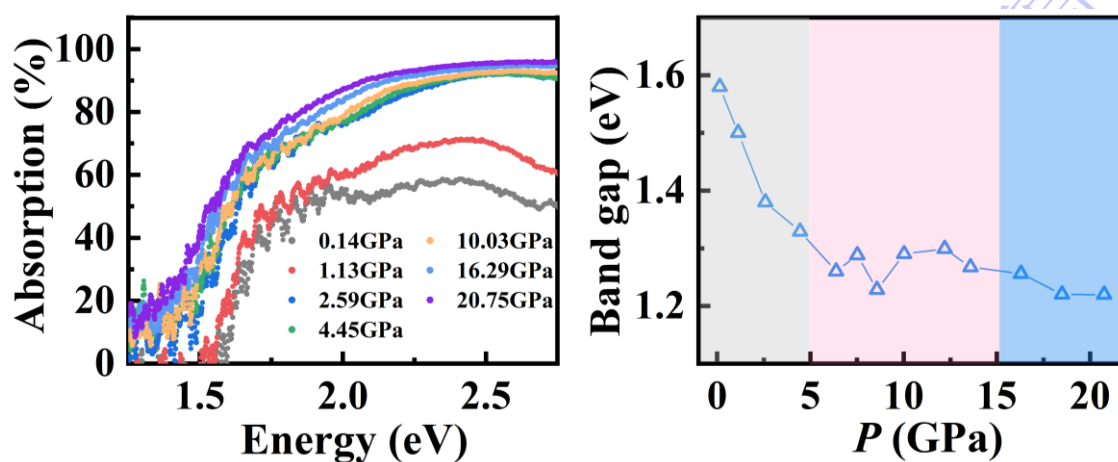


图 2 展示了 NbOCl₂ 在不同静水压力下的吸收特性及其带隙演化规律。(a) 不同压力条件下测得的吸收谱 (b) 为根据(a)中吸收谱进一步分析提取的不同压力下的光学带隙

Figure 2. Absorption characteristics and bandgap evolution of NbOCl₂ under various hydrostatic pressures. (a) Absorption spectra measured at different pressures. (b)

Corresponding optical bandgap values extracted from further analysis of the spectra in

(a)

在明确 NbOCl₂的铁电-反铁电相变及其带隙随压力的演化规律后，我们进一步利用高压飞秒泵浦-探测反射光谱技术，研究压力对晶格和电子结构变化所引起的光生载流子动力学的调控作用。实验光路如图 3 (a) 所示，我们分别采用 550 nm（光子能量大于带隙）和 800 nm 波长的飞秒激光脉冲作为泵浦光和探测光，以泵浦光激发 NbOCl₂产生非平衡态光生载流子，同步的探测光则用于监测反射率的瞬态变化。图 3 (b) 展示了不同压力下差分反射率 $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ 随泵浦-探测延迟时间的变化曲线，其中 R 和 R₀ 分别表示有无泵浦激发时的反射率。在所有压力条件下， $\Delta R/R_0$ 信号均呈现初始快速下降，随后在测量时间窗口内展现出叠加于持续背景之上的双指数衰减行为。通过双指数函数对衰减过程进行拟合（红色实线为拟合结果），我们提取出表征载流子弛豫过程的快、慢两个时间常数，常压条件下分别约为 0.5 ps 和 5 ps。为量化压力对弛豫动力学的调控作用，图 3 (c) 进一步将快、慢时间常数表示为压力的函数。结果显示，随着压力升高，两个弛豫时间均显著增长，表明压力不仅调控晶格结构，也有效调制了光生载流子的弛豫与复合通道。由于泵浦光子能量（2.25 eV）高于常压 NbOCl₂的带隙，超快激发首先注入具有多余动能的电子-空穴对，随后在数十飞秒内通过载流子-载流子散射形成准费米-狄拉克分布。这些热载流子随后通过声子散射机制迅速冷却至能带边缘。考虑到 NbOCl₂具有较大的激子束缚能，部分电子-空穴对可进一步形成束缚激子。整个热载流子冷却与激子形成过程极为迅速，通常在亚皮秒至皮秒量级完成^[31,32]，并主导了初始阶段的时间分辨反射率信号。我们认为，实验中观测到的 $\Delta R/R_0$ 信号主要来源于激子相关的态填充效应：泵浦光激发的激子布居占据相应能态，抑制探测光吸收，从而引起反射率变化。激子参与该过程的依据有两点：其一，理论研究表明 NbOCl₂在室温下具有显著的激子效应和较大的激子结合能^[33,34]；其二，其激子跃迁能量约为 1.60 eV^[32]，与本实验探测光子能量接近。基于以上讨论，构成 $\Delta R/R_0$ 瞬态信号的快过程应该归属于激子形成过程。事实上，二维半导体中的激子形成通常发生于亚皮秒尺度^[32]，与本工作提取的快时间常数相符。慢弛豫过程则可能源于表面缺陷辅助的激子湮灭或电子-空穴带间复合，而未能恢复平衡的长寿命信号则归因于晶格热效应。压力对光

生载流子弛豫通道的调控与电子结构的演变密切相关。首先，高压下 NbOCl_2 带隙变窄，增大了泵浦光子能量与带隙之间的差值，导致光生载流子具有更高的初始动能与电子温度，从而延长热载流子冷却与激子形成时间，表现为快时间常数的增大。其次，高压可能增强热声子瓶颈效应^[32]，促进热声子积累，进一步延缓载流子能量弛豫。尽管带隙减小通常应缩短带间复合时间，但实验观测到的慢时间常数随压力增长的趋势无法仅由带隙压缩解释。我们推测高压可能增强了俄歇复合等多体相互作用，从而延缓了带间复合过程。此外，表面缺陷态在高压下的演变也可能影响复合动力学。值得注意的是，当压力超过 15 GPa 后，慢时间常数出现下降，与带隙进一步减小的趋势相对应。综上，慢弛豫时间随压力的演化是带隙变窄、多体效应增强及缺陷态变化等多种因素竞争作用的结果，其微观机制仍需进一步的理论研究予以阐明。

为进一步理解铁电序和载流子弛豫动力学的关联，我们采用光泵浦-二次谐波探测方法研究高压下 NbOCl_2 光载流子动力学效应。如图 3 (d) 所示，实验上依然利用 550 nm 波长的飞秒激光对样品进行高于带隙激发，而探测光利用 800 nm 波长基频光，通过改变泵浦-探测相对时间延迟，结合 400 nm 带通滤波片对二次谐波进行采样，进而获得时间分辨二次谐波信号， $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 。其中 ΔI_{SHG} 表示泵浦引起的 SHG 强度变化，而 I_{SHG} 为无光激发时的平衡态 SHG 信号。实验中的基频光和 SHG 探测的偏振配置与前述高压下 SHG 测量一致。图 3(e) 中呈现了不同压力下归一化时间分辨二次谐波信号。在 6 GPa 以上更高压力下随着反铁电结构的形成，我们很难获得 TR-SHG 信号。在零压下， $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 信号呈现出瞬时下降、继而双指数衰减弛豫特征，且在测量时间窗口内未恢复至平衡态。由于 SHG 强度的光致变化与极化强度变化满足 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}} \sim 2\Delta P/P$ 的关系（其中 ΔP 为极化变化量， P 为固有极化强度）^[17]， $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 曲线直接反映了铁电极化在光激发下瞬态压制及恢复过程。进而，SHG 动力学和反射率动力学的相似性意味着 SHG 的超快调制与光载流子的产生和弛豫密切相关。在 NbOCl_2 中，光学吸收主要源于价带中阴离子 p 轨道杂化态与导带中 Nb-4d 轨道杂化态之间的电子跃迁^[11]。高于带隙激发会将电子从 Cl 位激发至 Nb 位，从而减少 Nb 中心的局部正电荷。这种电荷屏蔽效应可产生退极化场，进而导致铁电极化快速被抑制^[35]。

值得注意的是，不同于 $\Delta R/R_0$ ，在高压下 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 曲线的符合单指数弛豫

函数，拟合获得的时间常数汇总于图 3 (f)。其时间常数在亚皮秒量级，对压力依赖性较小。高压下 $\Delta R/R_0$ 和 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 动力学的差异主要来源于两个原因。其一，与时间分辨反射率相比，时间分辨 SHG 对光生载流子浓度变化灵敏度相对较低。因而，随高压下信号减弱， $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 很难如 $\Delta R/R_0$ 一样反映出弛豫比重较小的皮秒时间尺度慢过程。其二， $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 弛豫动力学相对较弱的压力依赖性可能暗示高压下介电屏蔽效应减弱，加速了光诱导铁电调制的恢复过程。

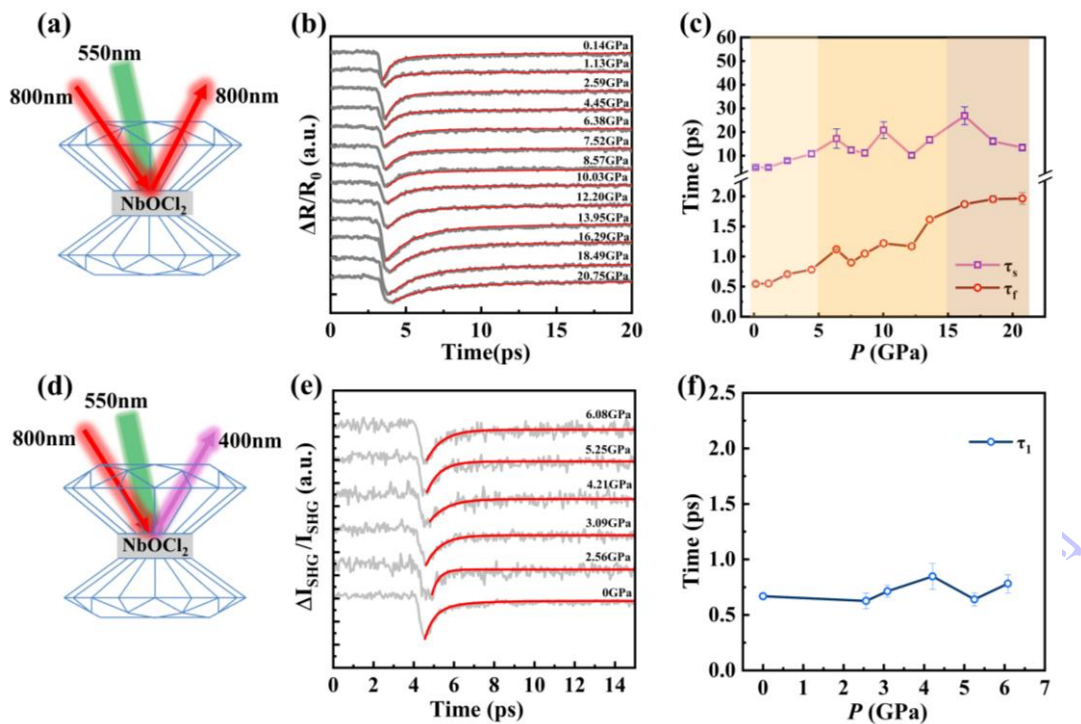


图 3 通过高压下 fs-OPOP 反射光谱和 TR-SHG 探测压力依赖的光载流子动力学。(a) 高压 fs-OPOP 反射光谱装置示意图 (b)不同压力下测的差分反射率 $\Delta R/R_0$ 随泵浦-探测延迟时间的变化曲线，其中红色曲线为双指数拟合曲线 (c) 通过对(b)中衰减曲线进行双指数拟合所提取的快时间常数 τ_f 与慢时间常数 τ_s 随压力的变化趋势 (d) 高压 TR-SHG 探测光谱装置示意图 (e) $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ 在不同压力下测到的瞬变信号经归一化处理得到的瞬变曲线，其中红色曲线为拟合曲线，0GPa 时为双指数拟合，其余压力点为单指数拟合 (f) 对(e)数据进行单指数拟合所提取的快时间常数 τ_1 随压力的变化

Figure 3: Pressure-dependent photocarrier dynamics studied via high-pressure femtosecond optical-pump - optical-probe (fs-OPOP) reflection spectroscopy and

Time-resolved Second-harmonic Generation (TR-SHG) (a) Schematic of the high-pressure fs-OPOP reflection spectroscopy setup (b) Differential reflectivity ($\Delta R/R_0$) as a function of pump-probe delay time measured at different pressures; the red curves represent biexponential fitting results (c) Pressure dependence of the fast (τ_f) and slow (τ_s) time constants extracted from biexponential fitting of the decay curves in (b) (d) Schematic of the high-pressure TR-SHG spectroscopy setup (e) Normalized transient curves of $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ measured at different pressures; the red curves are fitting results (biexponential fit at 0 GPa, monoexponential fits at other pressures) (f) Pressure evolution of the fast time constant τ_1 obtained from monoexponential fitting of the data in (e).

总结:

本研究综合运用高压飞秒光泵浦-光探测 (fs-OPOP) 光谱、高压稳态二次谐波产生 (SHG) 与高压时间分辨 SHG (TR-SHG) 等实验方法, 系统探究了 NbOCl_2 中光生载流子动力学及其与铁电极化和电子结构之间的关联。实验结果表明, 随着压力升高, SHG 强度逐渐减弱, 并在约 2 GPa 附近出现转折, 标志着铁电-反铁电相变的起始; 进一步加压至约 10 GPa 范围内, 体系呈现铁电相与反铁电相共存的状态。结合高压吸收光谱测得的带隙随压力压缩行为, 发现带隙的减小与 SHG 强度的衰减密切相关, 反映出电子结构演变对非线性光学响应的调控作用。通过高压 fs-OPOP 光谱, 我们在亚皮秒时间尺度观测到激子形成过程, 并在皮秒尺度捕捉到由表面缺陷参与的快速带间复合动力学, 两者弛豫时间均随压力增加而延长。其中, 快过程弛豫时间的压力依赖性可能与高压下带隙压缩导致的电子温度升高及热声子瓶颈效应增强有关。此外, 高压 TR-SHG 实验显示, 高于带隙光激发可诱导铁电极化的超快调制, 其弛豫行为在低压下与 fs-OPOP 光谱所揭示的光载流子动力学相一致, 表明光生载流子通过电荷屏蔽机制在压制铁电极化中起主导作用。本研究可为理解高压条件下铁电材料的非平衡态动力学及其超快铁电调控提供重要参考。

参考文献:

- [1] Li S, Wang Y, Yang M, Miao J, Lin K, Li Q, Chen X, Deng J, Xing X 2022 *Mater. Adv.* **3** 5735
- [2] Li J, Ge C, Du J, Wang C, Yang G, Jin K 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905764
- [3] Gu R, Juvé V, Laulhé C, Bouyanfif H, Vaudel G, Poirier A, Dkhil B, Hollander P, Paillard C, Weber M C, Sando D, Fusil S, Garcia V, Ruello P 2023 *Sci. Adv.* **9** eadi1160
- [4] Chanthbouala A, Garcia V, Cherifi R O, Bouzehouane K, Fusil S, Moya X, Xavier S, Yamada H, Deranlot C, Mathur N D, Bibes M, Barthélémy A, Grollier J 2012 *Nat. Mater.* **11** 860
- [5] Zhang J, Yang K, Yu J, Wan H, Zhang J, Fu H, Ding Z, Shi X, Meng S 2025 *Phys. Rev. B* **111** 104111
- [6] Zhang Y, Dai J, Zhong X, Zhang D, Zhong G, Li J 2021 *Adv. Sci.* **8** 2102488
- [7] Wu M, Jena P 2018 *WIRES COMPUT MOL SCI* **8** e1365
- [8] Wu M 2021 *ACS Nano* **15** 9229
- [9] Han H, Kim Y, Alexe M, Hesse D, Lee W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4599
- [10] Fang Y, Liu Y, Yang N, Wang G, He W, Zhou X, Xia S, Wang D, Fu J, Wang J, Ding Y, Yu T, Xu C, Zhen L, Lin J, Gou G, Li Y, Huang F 2024 *Adv. Mater.* **36** 2407249
- [11] Jia Y, Zhao M, Gou G, Zeng X C, Li J 2019 *Nanoscale Horiz.* **4** 1113
- [12] Hillebrecht H, Schmidt P J, Rotter H W, Thiele G, Zönnchen P, Bengel H, Cantow H J, Magonov S N, Whangbo M H 1997 *J. Alloys Compd.* **246** 70
- [13] Guo Q, Qi X Z, Zhang L, Gao M, Hu S, Zhou W, Zang W, Zhao X, Wang J, Yan B, Xu M, Wu Y K, Eda G, Xiao Z, Yang S A, Gou H, Feng Y P, Guo G C, Zhou W, Ren X F, Qiu C W, Pennycook S J, Wee A T S 2023 *Nature* **613** 53
- [14] Guo Q, Wu Y K, Zhang D, Zhang Q, Guo G C, Alu A, Ren X F, Qiu C W 2024 *Nat. Commun.* **15** 10461
- [15] Kallioniemi L, Lyu X, He R, Rasmita A, Duan R, Liu Z, Gao W 2025 *Nat. Photonics* **19** 142
- [16] Ye L, Zhou W, Huang D, Jiang X, Guo Q, Cao X, Yan S, Wang X, Jia D, Jiang D, Wang Y, Wu X, Zhang X, Li Y, Lei H, Gou H, Huang B 2023 *Nat. Commun.* **14** 5911
- [17] Li J, Nagaraj B, Liang H, Cao W, Lee Chi H, Ramesh R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1174
- [18] Handa T, Huang C Y, Li Y, Olsen N, Chica D G, Xu D D, Sturm F, McIver J W, Roy X, Zhu X 2025 *Nat. Mater.* **24** 1203
- [19] Fu T, Bu K, Sun X, Wang D, Feng X, Guo S, Sun Z, Fang Y, Hu Q, Ding Y, Zhai T, Huang F, Lü X 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 16828
- [20] Meng X, Pandey T, Jeong J, Fu S, Yang J, Chen K, Singh A, He F, Xu X, Zhou J, Hsieh W P, Singh A K, Lin J F, Wang Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 155901
- [21] Wu Y, Yin X, Hasaien J, Ding Y, Zhao J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 047801
- [22] Ni K, Du J, Yang J, Xu S, Cong X, Shu N, Zhang K, Wang A, Wang F, Ge L, Zhao J, Qu Y, Novoselov K S, Tan P, Su F, Zhu Y 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 027402
- [23] Zhang J, Chen Z, Zhu H, Li J, Chen Z, Xiao S, Wang Y, He J 2025 *J. Phys. Chem.*

Lett. **16** 9529

- [24] Huang C Y, Chica D G, Cui Z H, Handa T, Thinel M, Olsen N, Liu Y, Ziebel M E, He G, Shao Y, Occhialini C A, Pellicciari J, Basov D N, Sfeir M, Pasupathy A, Bisogni V, Reichman D R, Roy X, Zhu X 2025 *Nat. Commun.* **16** 1896
- [25] Wang Y, Hossain M S, Li T, Xiong Y, Le C, Kuebler J, Raghavan N, Fernandez-Ballester L, Hong X, Sinitskii A, Centurion M 2025 *Nat. Commun.* **16** 8132
- [26] Nordlander J, De Luca G, Strkalj N, Fiebig M, Trassin M 2018 *Appl. Sci* **8** 570
- [27] De Luca G, Rossell M D, Schaab J, Viart N, Fiebig M, Trassin M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605145
- [28] Han L, Wu Y, Fang K, Sweeney S, Roesner U K, Parrish M, Patel K, Walter T, Piermattei J, Trimboli A, Lefler J, Timmers C D, Yu X Z, Jin V X, Zimmermann M T, Mathison A J, Urrutia R, Ostrowski M C, Leone G 2023 *Nat. Commun.* **14** 1
- [29] Hong M, Dai L, Hu H, Zhang X, Li C 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 112903
- [30] Mohebpour M A, Vishkayi S I, Vitale V, Seriani N, Tagani M B 2024 *Phys. Rev. B* **110** 035429
- [31] Ceballos F, Zhao H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604509
- [32] Steinleitner P, Merkl P, Nagler P, Mornhinweg J, Schüller C, Korn T, Chernikov A, Huber R 2017 *Nano Lett.* **17** 1455
- [33] Abdelwahab I, Tilmann B, Zhao X, Verzhbitskiy I, Berte R, Eda G, Wilson W L, Grinblat G, Menezes L de S, Loh K P, Maier S A 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2202833
- [34] Ding Y min, Yan L, Wu Y, Zhou L 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 7191
- [35] Brekhov K A, Grishunin K A, Afanas'ev D V, Semin S V, Sherstyuk N E, Mishina E D, Kimel A V 2018 *Phys. Solid State* **60** 31

录用稿件，非最终出版稿

Ultrafast Photocarrier Dynamics of NbOCl₂ Under Pressure

Rui Zhang,^{1,2} Hongfei Zhong,¹ Xinyao Wang¹, Yuelan He¹, Shaolong Jiang,^{3*}

and Fuhai Su^{1*}

¹Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

²University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

³Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area
(Guangdong), Shenzhen 518045, China

Abstract:

Recently, the semiconducting material NbOCl₂, a room-temperature ferroelectric with weak interlayer coupling and a strong nonlinear optical response, has attracted significant attention owing to its potential applications in ultra-compact on-chip photonic devices. In this study, we systematically investigate the photogenerated carrier dynamics, ferroelectric polarization behavior, and evolution of the electronic structure in NbOCl₂ under high pressure using a diamond anvil cell (DAC) combined with in-situ measurement techniques, including femtosecond optical pump–optical probe (fs-OPOP) spectroscopy, steady-state second harmonic generation (SHG), and time-resolved second harmonic generation (TR-SHG) spectroscopy. Our experimental results reveal that as pressure increases, the SHG intensity significantly decreases, with a turning point in its pressure dependence observed around 2 GPa, suggesting a ferroelectric-to-antiferroelectric phase transition. Upon further compression to approximately 10 GPa, the system exhibits a coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases. The pressure-induced evolution of the optical bandgap, derived from high-pressure absorption spectroscopy, further indicates a close correlation between changes in the electronic structure and the SHG signal. Using high-pressure fs-OPOP spectroscopy, we observe exciton formation on a sub-picosecond timescale

and rapid interband recombination involving surface defects on a picosecond timescale, with the relaxation times of both processes increasing with pressure. The bandgap narrowing under high pressure increases the energy difference between the pump photon energy and the bandgap, resulting in photogenerated carriers with higher initial kinetic energy and electron temperature, thereby prolonging hot carrier cooling and exciton formation, which is reflected in an increase in the fast time constant. The evolution of the slow relaxation time with pressure results from the competition among several factors, including bandgap narrowing, enhanced many-body effects, and changes in defect states. Furthermore, high-pressure TR-SHG experiments reveal that above-bandgap excitation induces modulation of the ferroelectric polarization. The relaxation behavior observed in these experiments is consistent with the photocarrier dynamics revealed by fs-OPOP spectroscopy under low-pressure conditions, supporting a physical picture in which photogenerated carriers regulate ferroelectric polarization via a charge screening mechanism. This work provides important experimental evidence for investigating the non-equilibrium dynamic behavior of ferroelectric materials and achieving ultrafast modulation of ferroelectric polarization under high-pressure conditions.

Key words: NbOCl_2 , high pressure, photocarrier dynamics, second harmonic wave generation

录用稿件，非最终出版稿