

二维 WTe_2 晶格对称性的光学研究*何宽鱼¹⁾ 邱天宇¹⁾ 奚啸翔^{1)2)†}

1) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2022 年 4 月 24 日收到; 2022 年 5 月 14 日收到修改稿)

二维 WTe_2 由于特殊的晶格对称性而衍生出量子自旋霍尔效应、非线性霍尔效应等奇异性质. 确定其晶体结构的细节, 是理解这些性质的重要出发点. 本文利用温度、偏振依赖的拉曼光谱与光学二次谐波产生, 详细研究了一至三层 WTe_2 的晶格对称性. 实验发现, 单层样品具有可观的二次谐波产生信号, 表明其晶格中心对称性破缺, 且偏振依赖符合 C_s 点群, 与此前普遍认为的中心对称的 $1T'$ 结构不同. 双层样品具有更为显著的二次谐波产生信号, 且信号强度的温度依赖与铁电相变一致, 表明层间堆叠产生了更强的中心对称性破缺, 提供了该体系中存在层间滑移铁电的证据. 三层样品的二次谐波产生信号约为单层样品的五倍, 但比双层样品弱一个数量级, 表明层间堆叠导致其具有较弱的中心对称性破缺. 仅单层与双层样品中出现了多个显著的二阶拉曼散射峰, 其温度依赖反映出电子结构对层间耦合高度敏感. 这些结果将有助于完善对原子级厚度 WTe_2 物理性质的理解.

关键词: 二碲化钨, 拉曼散射, 光学二次谐波产生, 铁电**PACS:** 63.22.-m, 78.30.-j, 42.65.-k, 77.80.-e**DOI:** 10.7498/aps.71.20220804

1 引言

过渡金属硫族化合物是一类具有丰富物理性质的层状材料, 随着二维材料的发展而成为近年来的研究热点^[1]. 该族材料呈现多样化的晶体结构和电子性质, 其中单斜结构的 $1T'$ 相和正交结构的 T_d 相具有类似的层内结构, 因较低的对称性而衍生出一系列奇异的性质. T_d 相二碲化钨 ($T_d\text{-WTe}_2$, 以下称为 WTe_2) 由于具有巨大的非饱和磁阻^[2]、高压诱导的超导相^[3,4], 以及作为第二类外尔半金属^[5], 引起了人们的广泛兴趣. 非平庸拓扑能带结合晶格中心对称性破缺, 带来了贝里曲率偶极子^[6], 从而产生非线性霍尔效应^[7,8], 并且可被电场调控^[9,10]. 随着维度的降低, WTe_2 从金属性的块体演变为绝

缘性的单层^[11,12]. 实验发现该单层绝缘相具有导电边缘态^[11,13,14], 验证了单层 WTe_2 中存在量子自旋霍尔效应的理论预言^[15,16]. 研究者通过构建单层 WTe_2 场效应器件, 注入少量载流子, 实现了二维超导^[17,18]. 双层 WTe_2 仅在低温下具有弱绝缘性, 而三层 WTe_2 具有金属性, 但它们都被证明在接近室温时仍表现出垂直于 ab 面的电极化, 并可通过电场实现极化翻转, 因此是罕见的二维铁电金属材料^[19,20]. 理论研究表明, 与传统铁电材料中极化来源于原子位移不同, 该体系中铁电极化主要由净层间垂直电荷转移产生, 因此可通过层间滑移改变电荷转移, 实现极化翻转^[10,20–22].

由于 WTe_2 的上述特性与其晶体结构密切相关, 关于其晶格性质的研究就显得尤其重要. 光学手段, 尤其是拉曼散射光谱与光学二次谐波产生

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774151) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2018YFA0307000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xxi@nju.edu.cn

(second harmonic generation, SHG) 作为无损、快捷的表征方法, 分别可用于探测声子和揭示晶格对称性的细节. 拉曼光谱已被广泛应用于 WTe_2 的研究. 结合偏振角度依赖的拉曼测量与密度泛函理论计算, 人们确立了块体 WTe_2 单晶具有 $Pmn2_1$ 空间群, 观测到了由低对称性导致的各向异性偏振响应 [23–25]. 将此各向异性拉曼响应与透射电子显微镜确立的晶向对应起来, 使得拉曼光谱具备了判断 WTe_2 晶向的能力 [26]. 当样品减薄至原子级厚度时, 层间耦合对化学键的影响得以突显, 声子特征频率也相应发生变化. 实验上建立的 WTe_2 拉曼声子随样品层数的定量关系, 提供了一种简便、精确判断样品厚度的方法 [26–30]. 此外, SHG 已被用于探测少层 WTe_2 中电场导致的中心对称性的变化 [10].

目前关于 WTe_2 铁电相的实验研究仍较少 [10,19]. 传统铁电相变往往可用变温拉曼与 SHG 方法进行表征, 而 WTe_2 中的滑移铁电相变能否通过这些方法进行探测, 文献中尚未有报道. 已有的关于 WTe_2 的变温拉曼测量仅局限于块体样品 [23], 或未能开展详细研究反映出少层样品中的铁电相变 [27,31]. 此外, 关于单层 WTe_2 的晶体结构, 文献中仍存在争议. 尽管大多数工作认为单层 WTe_2 具有中心对称的 $1T'$ 结构 [11,16,19,20], 单层样品中观察到的圆偏振光伏效应却意味着中心对称性破缺 [9], 而这一推测尚未通过其他实验手段得以验证. 由于该体系中晶体结构与电子能带结构等一系列性质的密切关联, 澄清这一问题就显得尤为重要. 例如, 这可能意味着单层 WTe_2 是具有非常规特性 [32] 的非中心对称超导体.

针对上述问题, 本文对单层、双层和三层 WTe_2 开展了系统的温度、偏振依赖拉曼散射与 SHG 测量. 实验结果揭示了单层与双层样品中的二阶拉曼散射峰和双层样品中显著的 SHG 信号, 且双层样品中的这两项特征均随升温而明显削弱, 提供了铁电相变的证据. 实验发现单层样品中存在可观的 SHG 信号, 证明了中心对称性破缺. 我们将根据其偏振角度依赖讨论可能的点群.

2 实验方法

WTe_2 单晶购自深圳六碳科技有限公司. 使用机械剥离法将 WTe_2 样品解理于聚二甲基硅氧烷胶膜 (GelPak PDMS) 上, 在光学显微镜下根据对

比度识别薄层样品, 通过干法转移技术 [33] 将目标样品转移至蓝宝石衬底上, 并用机械剥离获得的十几纳米厚的六方氮化硼将其封盖住 [34]. 由于薄层 WTe_2 在空气中易于变质 [35], 整个样品制备过程在充满高纯氮气的手套箱中完成. 样品的厚度根据拉曼模的层数依赖确定 (详见下文).

拉曼散射光谱和 SHG 测量均在同一套共聚焦显微光路中进行. 入射光通过 40 倍物镜垂直入射于样品, 散射或反射信号通过同一物镜被收集. 若未特别说明, 拉曼测量使用 532 nm 激光作为光源, 入射功率 0.1–0.6 mW, 散射信号通过体光栅拉曼滤光片过滤后使用光栅光谱仪和电荷耦合器件探测器进行采集. SHG 测量使用钛宝石激光振荡器作为光源, 其波长、脉冲宽度和重复频率分别为 810 nm, 70 fs 和 80 MHz, 平均入射功率为 2 mW. 来自样品的光信号经过中心波长为 405 nm 的带通滤波片后由光电倍增管进行探测. SHG 扫描成像由双轴扫描振镜系统扫描光斑位置而实现. 拉曼与 SHG 实验使用相同的方式进行偏振角度依赖测量, 平行与垂直偏振条件分别表示入射与出射光路中的线偏振方向保持平行或垂直. 在入射光路中的线偏振片之后引入半波片, 旋转其角度, 可控制入射偏振方向与样品固定晶向之间的夹角. 样品始终处于真空腔体中, 控温由低温恒温器实现.

3 实验结果与讨论

图 1(a) 显示了目前大多数文献默认的 WTe_2 晶体结构 [20]. 单层 WTe_2 被认为是 $1T'$ 相, 同时具有面内的镜像对称性 (对称轴 M_a) 和以 a 轴为螺旋轴的二重旋转对称性 (C_{2a}), 两者结合导致了中心对称性 ($I = M_a C_{2a}$), 对应的点群为 C_{2h} . 双层和三层 WTe_2 被认为按照块体中正交结构的方式由单层 $1T'$ 结构堆叠而成, 不具有 C_{2a} 旋转对称性, 因此中心对称性破缺, 对应的点群为 C_s . 由于上述两种点群的差别仅源于层间堆叠, 预计单层、双层和三层样品在本实验所采取的背散射条件下体现出类似的 ab 面内拉曼响应. 事实上, C_{2h} 与 C_s 点群具有完全相同的拉曼张量 [36]. 如图 1(b) 所示, 1–4 层样品确实具有相似的拉曼响应, 体现为几乎相同数量的拉曼声子. 以双层样品为例, 所有拉曼峰在低温下变得更为尖锐, 声子的数目更容易辨别, 在图 1(b) 中用 P0–P9 进行标记. 其中三个对厚

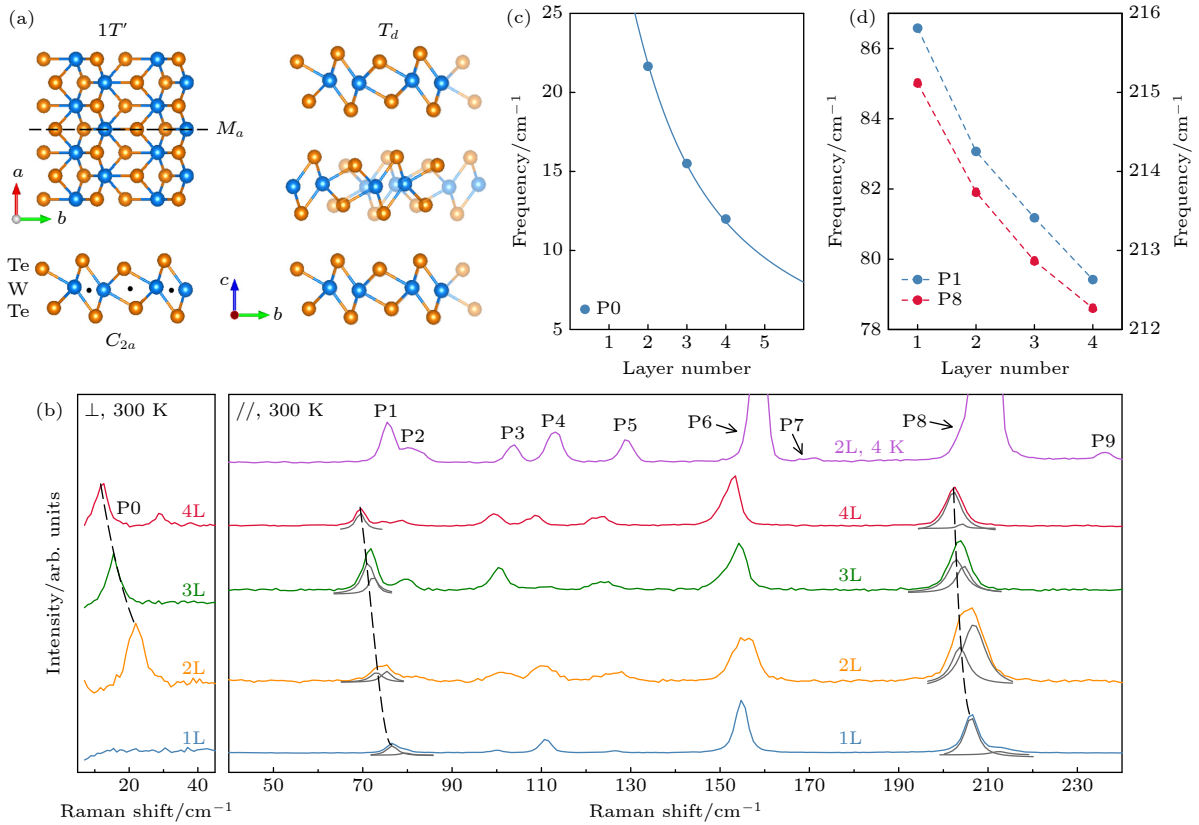


图 1 (a) 单层 (左图) 和三层 (右图) WTe_2 的晶体结构. 单层中的黑点表示 C_{2a} 螺旋轴. 右图对比了将三层 WTe_2 进行 C_{2a} 操作之后的结构 (阴影部分), 在第二层中无法与原结构重合, 因此双层与三层 WTe_2 均不具有中心对称性; (b) 不同厚度 WTe_2 的 300 K 拉曼光谱. 50 cm^{-1} 以下和以上的光谱分别在垂直 (\perp) 和平行 (\parallel) 偏振条件下获得. P0—P9 为拉曼声子; (c), (d) P0, P1 和 P8 峰位的厚度依赖, 由拟合图 (b) 中数据获得; (c) 中实线为根据 $\sqrt{1 - \cos(\pi/N)}$ 拟合的结果, N 为层数

Fig. 1. (a) Crystal structures of monolayer (left) and trilayer (right) WTe_2 . The black dots in the monolayer structure indicate C_{2a} screw rotation axes. The trilayer structure does not overlap with its counterpart after C_{2a} operation (shaded) in the second layer, meaning that bilayer and trilayer WTe_2 do not possess inversion symmetry. (b) Raman spectra of WTe_2 with thickness ranging from 1 to 4 layers, collected at 300 K. The spectral ranges below and above 50 cm^{-1} are measured in the cross (\perp) and parallel (\parallel) polarization configurations, respectively. P0—P9 denote the observed Raman modes. (c), (d) Thickness dependence of the peak frequencies for P0, P1, and P8, obtained by fitting analysis of the data in Figure (b). The solid line in Figure (c) is a fit to $\sqrt{1 - \cos(\pi/N)}$, where N is the layer number.

度依赖最为明显的声子用虚线标出, 它们的频率通过拟合分析后归纳在图 1(c) 和图 1(d) 中. 低波数的呼吸模^[26] (P0) 对应于以整个单层为结构单元, 沿着 c 方向的呼吸式振动, 因此对层数最为敏感, 且不存在于单层样品中. 其层数依赖可通过 $\sqrt{1 - \cos(\pi/N)}$ 定量描述 (N 为层数), 拟合结果见图 1(c) 中实线. 这些结果与文献中一致^[26–30], 在本文中被用作判断层数的方法. 值得注意的是, 理论预言 WTe_2 中所有的一阶拉曼声子均处于 250 cm^{-1} 以下^[23–25,37], 因此与图 1(b) 中的实验结果相符.

我们对 1—4 层样品进行了温度依赖的拉曼光谱测量. 由于 3 层和 4 层样品的结果相似, 图 2 中仅展示了 1—3 层样品的数据, 而 4 层样品的数据参见补充材料图 S1. 图 2(a)—(c) 为温度依赖的拉

曼散射二维强度图, 拉曼峰显示为亮绿、亮黄或深红色. 三个样品中 250 cm^{-1} 以下的声子均在 4—300 K 之间发生缓慢的渐变. 拟合分析表明, 随着升温, 这些峰的峰位单调红移, 峰宽单调增加, 可能源于声子非谐效应, 晶格热膨胀导致的频移^[38], 以及薄膜和基底热膨胀系数失配所造成的频率变化^[39]; 而峰强变化不显著. 有意思的是, 单层和双层样品在 300—450 cm^{-1} 之间存在多个显著的峰, 这些峰在三层、四层和块体样品中则非常微弱 (见补充材料图 S2). 图 2(d)—(f) 显示了与图 2(a)—(c) 对应的拉曼谱, 更清晰地印证了这一发现. 其中最强的三个峰用 P10, P11 和 P12 标出. 在单层样品中, 这三个峰随着温度升高而逐渐红移, 与 250 cm^{-1} 以下声子的行为相似; 峰强在 4—300 K 之间发生

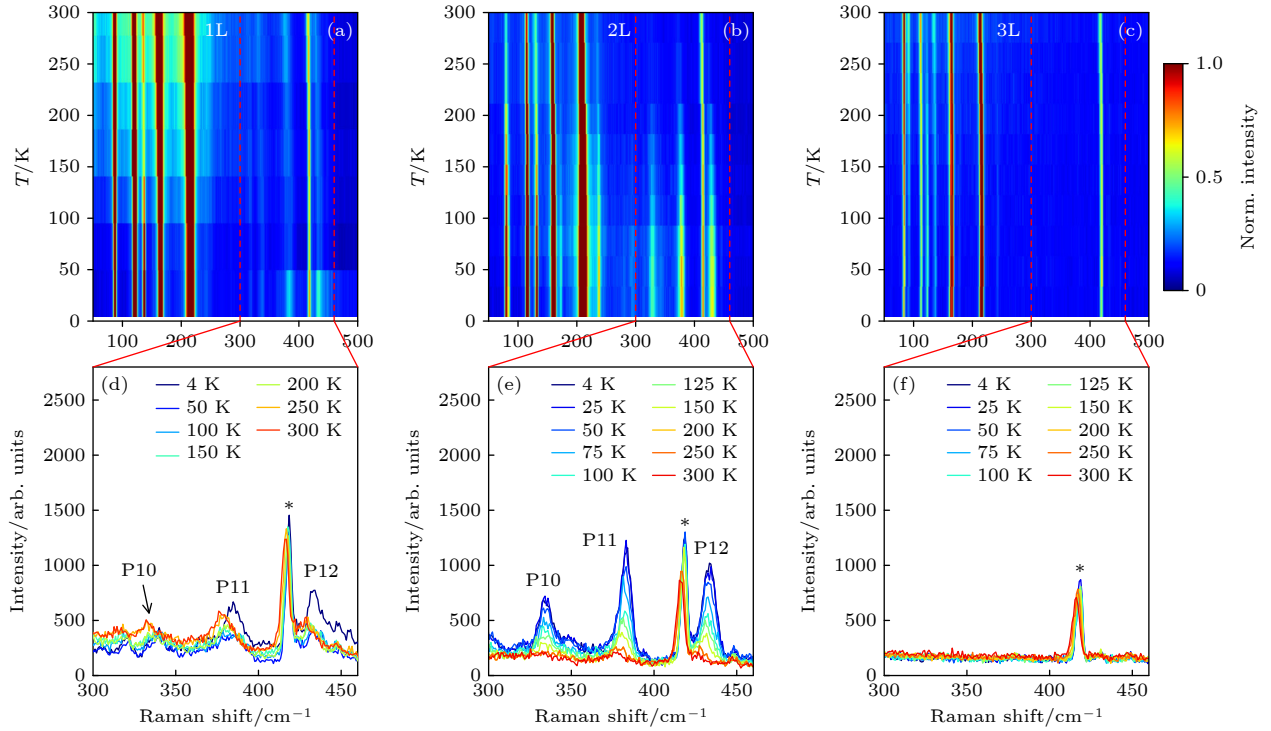


图 2 (a)–(c) 1–3 层 (1L–3L) WTe_2 在平行偏振条件下的温度依赖拉曼散射强度图; (d)–(f) 分别为图 (a)–(c) 中 300–460 cm^{-1} 范围内在若干温度点的拉曼谱. 星号 (*) 标注的峰来自于蓝宝石衬底

Fig. 2. (a)–(c) Temperature dependent Raman scattering intensity maps for monolayer, bilayer, and trilayer (1L–3L) WTe_2 , measured in the parallel polarization configuration. (d)–(f) The corresponding spectra between 300 and 460 cm^{-1} at selected temperatures. The peaks marked by the asterisks are from the sapphire substrate.

非单调变化, 且在最低温与最高温始终能被观察到. 双层样品的温度依赖则更明显体现于峰强的变化: 三个峰在 4 K 时清晰可见, 随着升温均显著削弱, 300 K 时仅 P11 隐约可见. 在三层样品中, 300–450 cm^{-1} 范围内仅清晰观察到来自于蓝宝石衬底的拉曼峰, 位于 420 cm^{-1} (以 * 标注). 它因声子非谐效应而体现出微弱的峰位、峰强变化. 该衬底峰在双层样品中比在单层和三层样品中具有更明显的强度变化, 而其中单层与双层样品位于同一衬底上的邻近区域 (见图 4(a)), 因此可排除衬底性质的差别, 从而推断此衬底峰反映出双层样品在可见光波段的吸收率具有更显著的温度依赖.

为了确定 P10–P12 确实来自于样品, 我们对这些样品进行了偏振角度依赖的拉曼光谱测量. 以双层样品为例, 图 3(a) 和图 3(b) 显示了 4 K 时拉曼散射强度随偏振角度变化的二维图, 分别使用平行与垂直偏振条件获得. 所有拉曼峰均呈现各向异性拉曼响应, 与文献结果一致 [23–25]. 两种偏振条件给出完全不同的互补结果. 对每个峰进行拟合, 将峰强关于偏振角度作图, 在图 3(c) 中定量刻画它们之间的关系. 图中显示 P1–P12 可分为两组, 在

平行偏振条件下 P2 和 P3 具有四重对称性, 而其余峰则具有二重对称性. 以下基于 C_s 点群对这些结果进行分析. 该点群下 A' 和 A'' 对称性声子的拉曼张量为 [36]:

$$\vec{R}_{A'} = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}, \quad \vec{R}_{A''} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

一阶拉曼散射强度 $I \propto |\hat{e}_s \cdot \vec{R} \hat{e}_i|^2$, 其中 \hat{e}_i 和 \hat{e}_s 分别为沿入射与散射光偏振方向的单位矢量. 由此可得

$$I_{A'}^{\parallel} \propto [b + (a - b) \cos^2 \theta]^2, \quad (2)$$

$$I_{A'}^{\perp} \propto (a - b)^2 \sin^2 (2\theta) / 4, \quad (3)$$

$$I_{A''}^{\parallel} \propto e^2 \sin^2 (2\theta), \quad (4)$$

$$I_{A''}^{\perp} \propto e^2 \cos^2 (2\theta), \quad (5)$$

其中入射光的偏振角 θ 包含了一个任意的相位角. 根据这一模型的拟合结果在图 3(c) 中用实线表示. 因此可判断 P2 与 P3 为 A'' 模, 而其余为 A' 模. 其中 P10–P12 的偏振角度依赖与其余 A' 模完全一致, 因此可确定它们是样品的本征拉曼模.

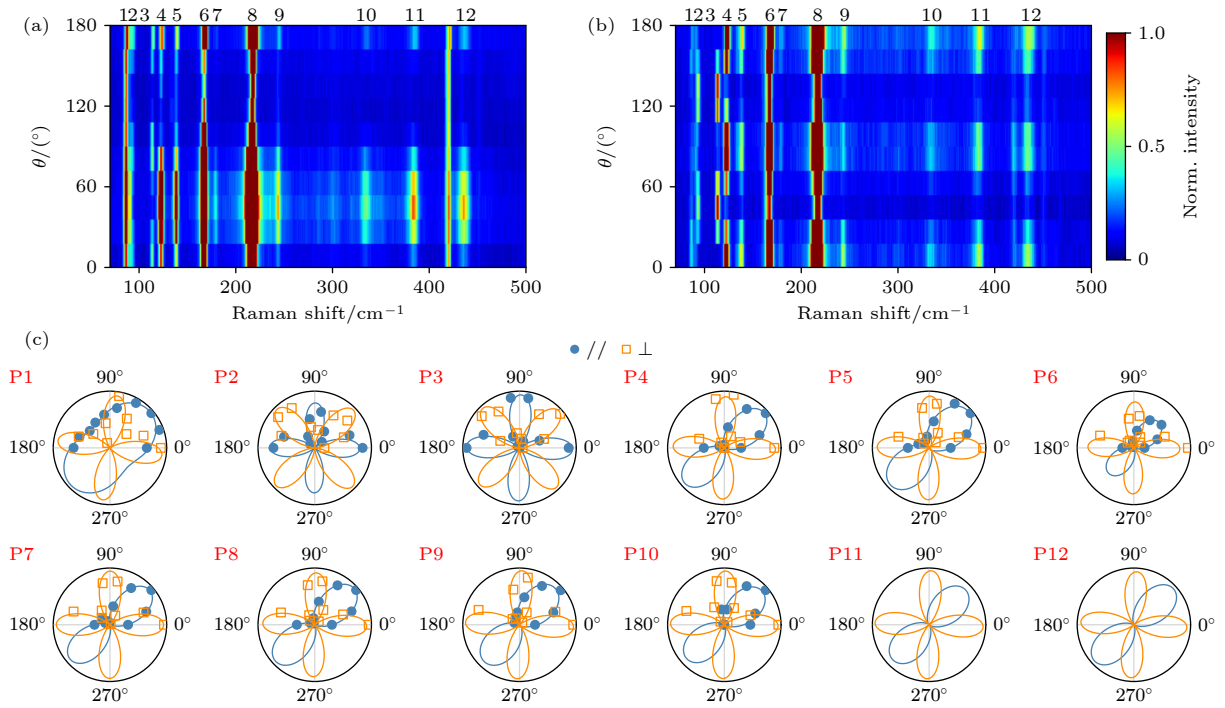


图 3 (a), (b) 双层 WTe_2 样品在 4 K 的偏振角度依赖拉曼散射强度图, 分别在平行与垂直偏振条件下测得; (c) 各个拉曼峰的峰强随偏振角度的依赖. 实心与空心符号为实验数据, 实线为根据文中模型拟合的结果

Fig. 3. (a), (b) Polarization angle dependent Raman scattering intensity maps for bilayer WTe_2 , measured in the parallel and cross polarization configurations, respectively, at 4 K. (c) Polarization angle dependent intensity for each Raman mode. The filled and empty symbols are experimental data, and the solid lines are fits as described in the text.

之前提到, WTe_2 中的一阶拉曼声子仅出现在 250 cm^{-1} 以下, 因此 P10—P12 的来源值得探讨. 更多声子的出现一般意味着晶格对称性的降低, 然而这无法解释我们的实验结果. 第一性原理计算与实验均表明 WTe_2 的一阶拉曼声子处于 250 cm^{-1} 以下 [23–25,37], 这由该材料中 W 和 Te 的原子质量与化学键所决定. 由于图 1(b) 中 250 cm^{-1} 以下声子的频率从四层到单层样品并未发生大幅变化, 可排除单层与双层样品中发生了剧烈的晶格畸变和化学键变化. 因此 P10—P12 不可能来源于显著的晶格对称性降低. 这些峰在以 SiO_2/Si 为衬底的样品中 (补充材料图 S2) 也被探测到, 展现相应的反斯托克斯峰 (补充材料图 S3), 且具有如前所述的偏振依赖, 因此可排除实验误差, 确定其来源为拉曼散射. 考虑到 P10—P12 的峰位均处于两倍于一阶声子频率的范围, 且拟合分析得到的峰宽显著大于 (约 2 倍) 250 cm^{-1} 以下的一阶声子, P10—P12 可能来自于二阶拉曼散射. 它们呈现的 A' 对称性表明二阶散射涉及两个 A' 一阶声子. 至于为何仅在单层与双层样品中明确观察到这些二阶散射峰, 我们认为可能与单层和双层样品的电子结构显著

区别于三层以上样品有关, 促使了二阶共振拉曼仅发生于单层与双层样品中. 这些峰采用 633 nm 激发波长则无法被清楚地探测到 (补充材料图 S4), 印证了单层与双层样品在 532 nm 激发波长发生了二阶共振拉曼散射. 单层和双层样品能带结构的变化体现为它们导电性的削弱, 即单层变为绝缘体, 双层在低温下具有弱绝缘性, 已有实验证据作为支持 [12,19].

单层和双层样品与三层及更厚样品的区别, 除了源于层间耦合效应之外, 也可能来自于层内晶体结构的差异, 只是这种差异可能非常微弱, 以至于在一阶拉曼散射无法进行探测. SHG 作为一种对晶格中心对称性极其敏感的探测手段, 更有利于对微小的晶格畸变进行表征. 我们对不同厚度的样品开展了系统的 SHG 测量. 图 4(a) 为样品的光学照片, 其中单层、双层和三层区域均以数字标出, 虚线为不同厚度区域之间的界限. 图 4(b) 和图 4(c) 为 4 K 时在垂直偏振条件下以两个不同入射偏振角度进行 SHG 扫描成像的结果, 扫描范围为图 4(a) 方框中的区域. 两组结果截然不同, 尤其在图 4(c) 中已无法区分单层样品与衬底, 表明 SHG 具有显

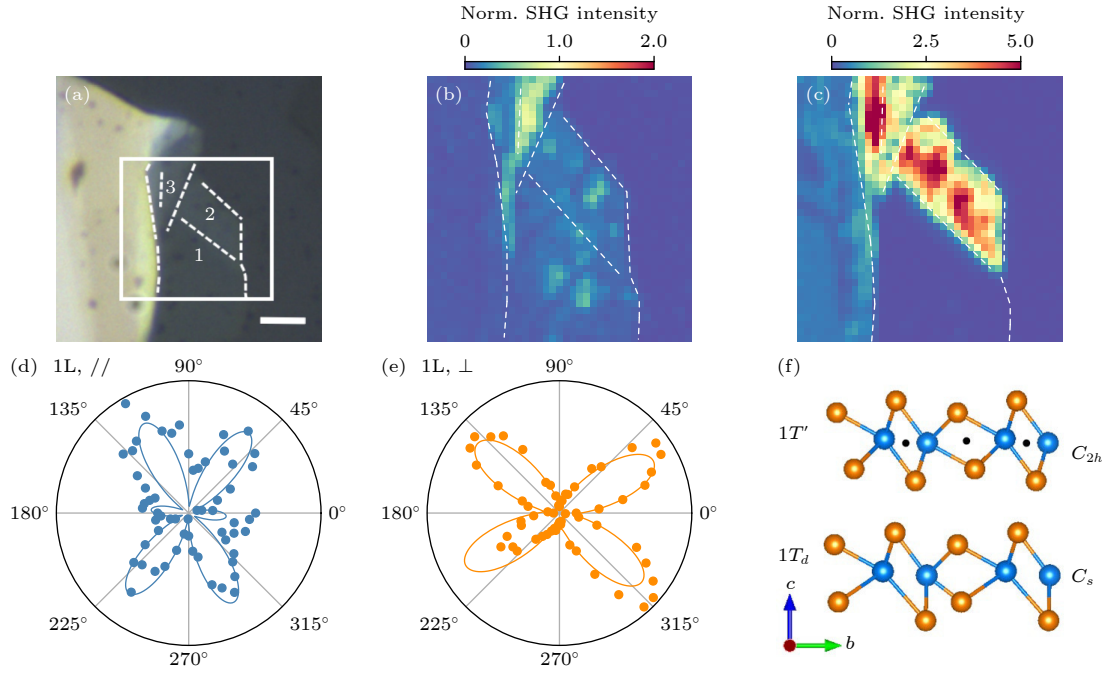


图 4 (a) 机械剥离获得的 WTe_2 样品的光学照片. 数字和虚线分别代表样品的层数和不同厚度区域之间的分界线. 比例尺: $5 \mu\text{m}$; (b), (c) 对图 (a) 中方框区域进行 SHG 扫描的成像图, 均在垂直偏振条件下获得, 入射光偏振方向分别对应于图 (e) 中的 30° 和 90° ; (d), (e) 单层 WTe_2 的偏振角度依赖 SHG, 分别在平行 (//) 和垂直 (\perp) 偏振条件下获得. 实线为根据正文中模型拟合的结果. 所有数据在 4 K 获得; (f) 上图为单层 WTe_2 在文献中普遍认为所具有的中心对称的 $1T'$ 结构, 下图为单层 WTe_2 中心对称性破缺的一种可能结构^[9], 称作 $1T_d$

Fig. 4. (a) Optical image of mechanically exfoliated WTe_2 , with layer numbers marked for the thin regions. The dashed lines represent the boundaries between regions of different thickness. Scale bar: $5 \mu\text{m}$. (b)–(c) SHG intensity maps for the region marked by the square in (a), obtained in the cross polarization configuration, with the incident polarization angle set to 30° and 90° in (e), respectively. (d)–(e) Polarization angle dependent SHG for monolayer WTe_2 , measured in the parallel (//) and cross (\perp) polarization configurations, respectively. The solid lines are fits as discussed in the text. All data were obtained at 4 K. (f) The upper part is a schematic of the commonly adopted $1T'$ structure for monolayer WTe_2 (same as in Fig. 1(a)), which is centrosymmetric. The lower part shows a possible structure with broken inversion symmetry^[9], referred to as $1T_d$.

著的各向异性.

图 4(d) 和图 4(e) 分别为单层区域在平行与垂直偏振条件下测得的偏振角度依赖, 验证了单层样品存在可观的 SHG 信号, 且具有明确的各向异性. 根据本部分第一段中的介绍, 目前文献中普遍认为单层 WTe_2 属于 C_{2h} 点群, 因此具有中心对称性. 此处单层样品中观察到的 SHG 信号直接否定了这一观点. 事实上, 此前基于单层 WTe_2 样品探测到的圆偏振光伏效应^[9], 已经给出了中心对称性破缺的证据, 且该工作提出单层 WTe_2 具有如图 4(f) 所示的所谓 $1T_d$ 结构, 而不是中心对称的 $1T'$ 结构. 基于 $1T_d$ 结构所对应的点群 C_s 的二阶非线性张量^[40]:

$$\vec{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

可计算 SHG 的偏振角度依赖 $I_{\text{SHG}} \propto |\hat{e}_{2\omega} \cdot \vec{d} \hat{e}_{\omega}^2|^2$,

其中 \hat{e}_{ω} 和 $\hat{e}_{2\omega}$ 分别为沿着基频入射光和 SHG 出射光的偏振方向的单位矢量. 由此可得

$$I_{\text{SHG}}^{\parallel} \propto |d_{11} \cos^3 \theta + (d_{12} + 2d_{26}) \sin^2 \theta \cos \theta|^2, \quad (7)$$

$$I_{\text{SHG}}^{\perp} \propto |d_{12} \sin^3 \theta + (d_{11} - 2d_{26}) \sin \theta \cos^2 \theta|^2, \quad (8)$$

其中入射光的偏振角包含了一个任意的相位角. 利用以上两式, 以一套参数同时拟合单层样品的数据, 结果显示为图 4(d) 和图 4(e) 中的实线. 较好的吻合度印证了单层 WTe_2 确实具有 C_s 对称性.

随着样品厚度的增加, 层间堆叠的方式对晶格对称性产生更为重要的影响. 如图 1(a) 所示, 双层与三层 WTe_2 如果按照块体中的正交结构堆叠, 则不具有中心对称性, 因此在 WTe_2 中不论样品多厚都预计可探测到 SHG 信号. 图 5(a)–(d) 显示了 1–3 层与块体样品的偏振角度依赖 SHG, 验证了这一点, 且数据可用 1–3 层 WTe_2 的 C_s 点群和块体的 C_{2v} 点群所对应的二阶非线性张量进行拟合.

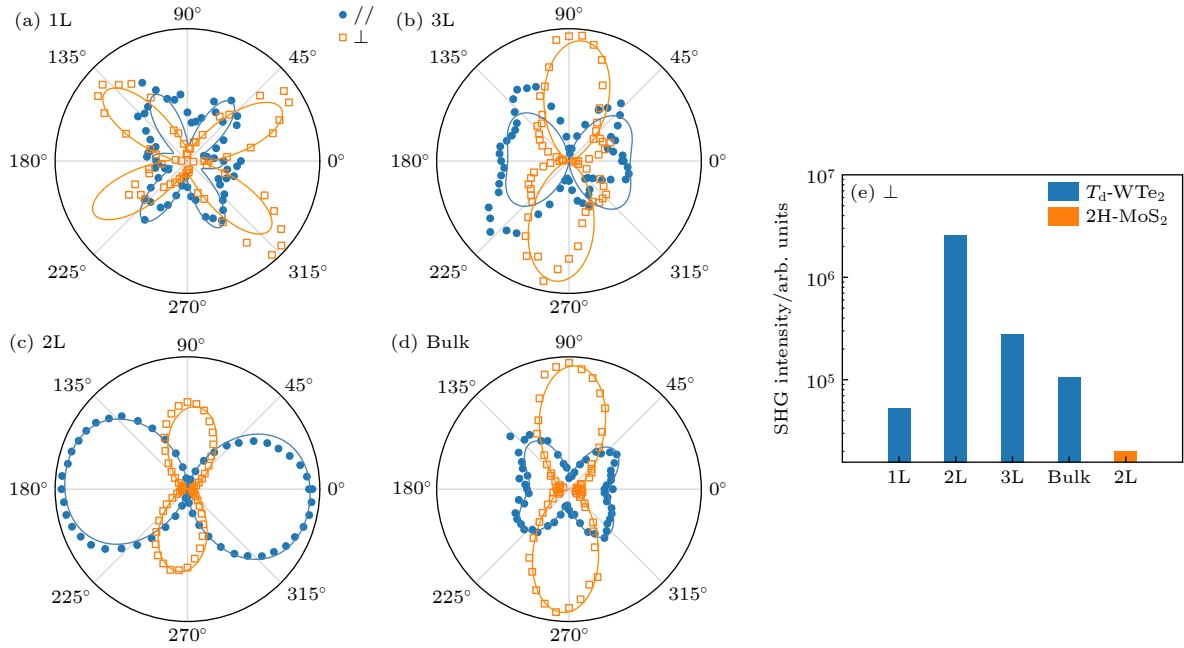


图 5 (a)–(d) 不同厚度 WTe_2 在 4 K 的偏振角度依赖 SHG. 实心与空心符号对应的数据分别在平行 (//) 与垂直 (\perp) 偏振条件下测得, 实线为根据正文中的模型拟合的结果; (e) 由图 (a)–(d) 中垂直偏振下的数据在 0° – 360° 范围内积分得到的 SHG 强度的厚度依赖 (双层 2H-MoS_2 的原始数据未给出)

Fig. 5. (a)–(d) Polarization angle dependent SHG at 4 K for WTe_2 samples of various thickness. The filled and empty symbols represent data collected in the parallel (//) and cross (\perp) polarization configurations, respectively. The solid lines are fits as described in the text. (e) Thickness dependence of the SHG, obtained by integrating the cross polarization data in Figure (a)–(d) from 0° to 360° . The raw data for bilayer 2H-MoS_2 are not shown.

将不同厚度样品的垂直偏振 SHG 强度在 0 – 360° 范围内积分, 得到图 5(e). 双层样品的 SHG 比其余厚度的样品高了至少 1 个数量级, 而三层样品的 SHG 比单层样品高了约 5 倍, 证明层间堆叠确实导致了更强的中心对称性破缺, 且与 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 偶数层样品 SHG 显著高于奇数层样品类似^[40]. 这和 2H 相过渡金属硫族化合物截然不同^[41]. 例如, 单层 MoS_2 不具有中心对称性, 在相同实验条件下测得其 SHG 积分强度约为双层 WTe_2 的 10 倍. 双层 MoS_2 因层间堆叠而恢复了中心对称性, 理论上 SHG 应完全消失, 而实验中由于其在激光波长处存在有限吸收率, 两层中诱导的 SHG 极化无法完全抵消^[41], 导致产生了较弱的 SHG 信号, 结果显示于图 5(e) 中. 单层 WTe_2 的 SHG 强度比双层 MoS_2 强了数倍, 印证了其中存在较弱的中心对称性破缺.

图 6 显示了 1–3 层样品的 SHG 积分强度随温度的变化. 其中单层与三层样品的温度依赖不明显, 而双层样品的温度依赖十分显著. 由于 SHG 是对晶格中心对称性破缺的直接反映, 而铁电相变伴随着中心对称性破缺, 双层样品 SHG 随温度升

高而明显降低, 可认为是对铁电相变的直接表征. 此前的研究估计双层 WTe_2 的铁电相变温度高于 350 K ^[19]. 图 6 中双层样品 SHG 强度的温度变化趋势与此结论相符. 三层 WTe_2 也被证明具有铁电相变^[19], 然而由于其 SHG 信号较弱, 未能在

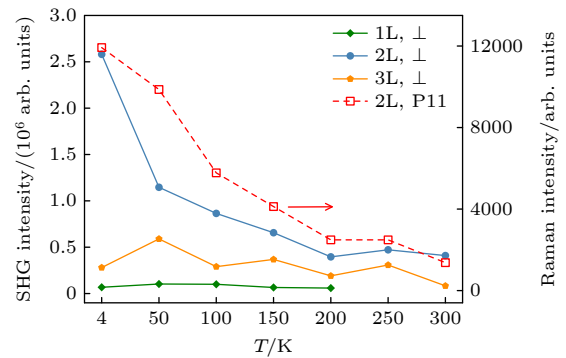


图 6 实心符号为 1–3 层样品的 SHG 在垂直偏振下的温度依赖, 对应于左侧 y 轴. 空心符号为图 2(b) 中双层样品 P11 拉曼峰积分强度的温度依赖, 对应于右侧 y 轴

Fig. 6. Left axis: temperature dependent SHG intensity for monolayer, bilayer, and trilayer WTe_2 in the cross polarization configuration, shown as filled circles. Right axis: temperature dependent integrated intensity for the P11 peak in the Raman spectra in Fig. 2(b) for bilayer WTe_2 , shown as empty squares.

温度依赖数据中明确体现此相变. 将图 2 中双层样品拉曼峰 P11 的峰强置于图 6 中, 与该厚度的 SHG 温度依赖作对比, 发现两者均随温度升高而明显降低. 这意味着 P11(以及与它相似的 P10 和 P12) 也与铁电相变存在关联. 由于该体系中的铁电相来源于层间电荷转移导致的电极化^[21,22], 且层间相对滑移可导致铁电极化的翻转^[10], 可推测双层 WTe_2 中随着升温, 层间堆叠使得结构更趋向于中心对称, 导致铁电极化削弱, 而微观上则来源于层间滑移导致的层间电荷转移的减少. 这将使得电子能带结构产生变化, 进而影响吸收率与二阶共振拉曼, 使得 P10—P12 拉曼峰与铁电相变关联起来.

4 结 论

综上所述, 本文对单层、双层和三层 WTe_2 开展了温度与偏振角度依赖的拉曼光谱和 SHG 研究. 实验发现单层样品具有可观的 SHG 信号, 意味着其晶格中心对称性破缺; SHG 的偏振角度依赖可用 C_s 点群定量描述. 双层样品在低温下具有比单层样品高出近 50 倍的 SHG 强度, 表明层间堆叠导致了比单层中更显著的中心对称性破缺; 其强度随升温而明显降低, 是铁电相变的直接反映. 三层样品的 SHG 强度约为双层样品的 1/10, 表明其中心对称性破缺显著弱于后者. 仅单层与双层样品在 $300\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现多个显著的拉曼峰, 其特征与二阶拉曼散射相符, 且双层样品峰强与双层样品 SHG 具有类似的温度依赖, 表明随着维度降低至二维极限, 或随着铁电相变伴随的层间滑移, 层间电荷转移的变化对单层与双层 WTe_2 的电子结构产生了显著影响, 与已报道的仅在此厚度出现的绝缘或弱绝缘性相符. 这些研究结果为确定原子级厚度 WTe_2 的晶体结构提供了重要信息, 并对完善该材料的理论与计算、理解其物理性质具有重要意义.

参考文献

- [1] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [2] Ali M N, Xiong J, Flynn S, Tao J, Gibson Q D, Schoop L M, Liang T, Haldolaarachchige N, Hirschberger M, Ong N P, Cava R J 2014 *Nature* **514** 205
- [3] Kang D, Zhou Y, Yi W, Yang C, Guo J, Shi Y, Zhang S, Wang Z, Zhang C, Jiang S, Li A, Yang K, Wu Q, Zhang G, Sun L, Zhao Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 7804
- [4] Pan X C, Chen X, Liu H, Feng Y, Wei Z, Zhou Y, Chi Z, Pi L, Yen F, Song F, Wan X, Yang Z, Wang B, Wang G, Zhang Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 7805
- [5] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, Wu Q, Troyer M, Dai X, Bernevig B A 2015 *Nature* **527** 495
- [6] Sodemann I, Fu L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 216806
- [7] Kang K, Li T, Sohn E, Shan J, Mak K F 2019 *Nat. Mater.* **18** 324
- [8] Ma Q, Xu S Y, Shen H, MacNeill D, Fatemi V, Chang T R, Valdivia A M M, Wu S, Du Z, Hsu C H, Fang S, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Kaxiras E, Lu H Z, Lin H, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2019 *Nature* **565** 337
- [9] Xu S Y, Ma Q, Shen H, Fatemi V, Wu S, Chang T R, Chang G, Valdivia A M M, Chan C K, Gibson Q D, Zhou J, Liu Z, Watanabe K, Taniguchi T, Lin H, Cava R J, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2018 *Nat. Phys.* **14** 900
- [10] Xiao J, Wang Y, Wang H, Pemmaraju C D, Wang S, Muscher P, Sie E J, Nyby C M, Devereaux T P, Qian X, Zhang X, Lindenberg A M 2020 *Nat. Phys.* **16** 1028
- [11] Fei Z, Palomaki T, Wu S, Zhao W, Cai X, Sun B, Nguyen P, Finney J, Xu X, Cobden D H 2017 *Nat. Phys.* **13** 677
- [12] Jing R, Shao Y, Fei Z, Lo C F B, Vitalone R A, Ruta F L, Staunton J, Zheng W J C, McLeod A S, Sun Z, Jiang B Y, Chen X, Fogler M M, Millis A J, Liu M, Cobden D H, Xu X, Basov D N 2021 *Nat. Commun.* **12** 5594
- [13] Shi Y, Kahn J, Niu B, Fei Z, Sun B, Cai X, Francisco B A, Wu D, Shen Z X, Xu X, Cobden D H, Cui Y T 2019 *Sci. Adv.* **5** eaat8799
- [14] Wu S, Fatemi V, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Jarillo-Herrero P 2018 *Science* **359** 76
- [15] Qian X, Liu J, Fu L, Li J 2014 *Science* **346** 1344
- [16] Tang S, Zhang C, Wong D, Pedramrazi Z, Tsai H Z, Jia C, Moritz B, Claassen M, Ryu H, Kahn S, Jiang J, Yan H, Hashimoto M, Lu D, Moore R G, Hwang C C, Hwang C, Hussain Z, Chen Y, Ugeda M M, Liu Z, Xie X, Devereaux T P, Crommie M F, Mo S K, Shen Z X 2017 *Nat. Phys.* **13** 683
- [17] Sajadi E, Palomaki T, Fei Z, Zhao W, Bement P, Olsen C, Luescher S, Xu X, Folk J A, Cobden D H 2018 *Science* **362** 922
- [18] Fatemi V, Wu S, Cao Y, Brethauer L, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Jarillo-Herrero P 2018 *Science* **362** 926
- [19] Fei Z, Zhao W, Palomaki T A, Sun B, Miller M K, Zhao Z, Yan J, Xu X, Cobden D H 2018 *Nature* **560** 336
- [20] Wang H, Qian X 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 119
- [21] Yang Q, Wu M, Li J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7160
- [22] Zhong T T, Wu M H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217707 (in Chinese) [钟婷婷, 吴梦昊 2020 物理学报 **69** 217707]
- [23] Kong W D, Wu S F, Richard P, Lian C-S, Wang J T, Yang C L, Shi Y G, Ding H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 081906
- [24] Ma X, Guo P, Yi C, Yu Q, Zhang A, Ji J, Tian Y, Jin F, Wang Y, Liu K, Xia T, Shi Y, Zhang Q 2016 *Phys. Rev. B* **94** 214105
- [25] Song Q, Pan X, Wang H, Zhang K, Tan Q, Li P, Wan Y, Wang Y, Xu X, Lin M, Wan X, Song F, Dai L 2016 *Sci. Rep.* **6** 29254
- [26] Kim M, Han S, Kim J H, Lee J U, Lee Z, Cheong H 2016 *2D Mater.* **3** 034004
- [27] Jana M K, Singh A, Late D J, Rajamathi C R, Biswas K, Felser C, Waghmare U V, Rao C N R 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 285401
- [28] Kim Y, Jhon Y I, Park J, Kim J H, Lee S, Jhon Y M 2016 *Nanoscale* **8** 2309

- [29] Lee J, Ye F, Wang Z, Yang R, Hu J, Mao Z, Wei J, Feng P X L 2016 *Nanoscale* **8** 7854
- [30] Jiang Y C, Gao J, Wang L 2016 *Sci. Rep.* **6** 19624
- [31] Chen Y, Deng C, Wei Y, Liu J, Su Y, Xie S, Cai W, Peng G, Huang H, Dai M, Zheng X, Zhang X 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 063104
- [32] Yip S 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 15
- [33] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J, Steele G A 2014 *2D Mater.* **1** 011002
- [34] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 *Science* **342** 614
- [35] Ye F, Lee J, Hu J, Mao Z, Wei J, Feng P X L 2016 *Small* **12** 5802
- [36] Song Q, Wang H, Xu X, Pan X, Wang Y, Song F, Wan X, Dai L 2016 *RSC Adv.* **6** 103830
- [37] Yang W, Yuan Z Y, Luo Y Q, Yang Y, Zheng F W, Hu Z H, Wang X H, Liu Y A, Zhang P 2019 *Phys. Rev. B* **99** 235401
- [38] Lin Z, Liu W, Tian S, Zhu K, Huang Y, Yang Y 2021 *Sci. Rep.* **11** 7037
- [39] Yoon D, Son Y W, Cheong H 2011 *Nano Lett.* **11** 3227
- [40] Beams R, Cançado L G, Krylyuk S, Kalish I, Kalanyan B, Singh A K, Choudhary K, Bruma A, Vora P M, Tavazza F, Davydov A V, Stranick S J 2016 *ACS Nano* **10** 9626
- [41] Li Y, Rao Y, Mak K F, You Y, Wang S, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329

Optical study on crystal symmetry of two-dimensional WTe₂*

He Kuan-Yu¹⁾ Qiu Tian-Yu¹⁾ Xi Xiao-Xiang^{1)2)†}

¹⁾ (National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

²⁾ (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 24 April 2022; revised manuscript received 14 May 2022)

Abstract

Two-dimensional WTe₂ possesses a special crystal symmetry, leading to novel properties such as quantum spin Hall effect and nonlinear Hall effect. Determining the details of its crystal structure is essential for understanding these interesting properties. Here, we report an optical study on the crystal symmetry of monolayer, bilayer, and trilayer WTe₂, using temperature and polarization dependent Raman spectroscopy and optical second harmonic generation (SHG). We find that monolayer WTe₂ is noncentrosymmetric as indicated by its sizable SHG, in contrast to the commonly believed centrosymmetric 1T' structure. The polarization dependence of the SHG is consistent with the *C_s* point group. Bilayer WTe₂ exhibits SHG signal more than one order of magnitude higher than in the monolayer and trilayer samples, with its temperature dependence reflecting the ferroelectric phase transition, evidencing strong inversion symmetry breaking induced by layer stacking and interlayer-sliding ferroelectricity. We also observe prominent second-order resonant Raman scattering peaks only in monolayer and bilayer WTe₂, but not in thicker samples, and their temperature dependence indicates an electronic structure highly sensitive to interlayer coupling. These results will be useful for further exploring the properties of atomically thin WTe₂.

Keywords: tungsten ditelluride, Raman scattering, optical second harmonic generation, ferroelectricity

PACS: 63.22.-m, 78.30.-j, 42.65.-k, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.71.20220804

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774151) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFA0307000).

† Corresponding author. E-mail: xxi@nju.edu.cn

二维 WTe_2 晶格对称性的光学研究

何宽鱼 邱天宇 奚啸翔

Optical study on crystal symmetry of two-dimensional WTe_2

He Kuan-Yu Qiu Tian-Yu Xi Xiao-Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 176301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220804

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220804>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层二维量子自旋霍尔绝缘体 $1T'-\text{WTe}_2$ 研究进展

Research progress of two-dimensional quantum spin Hall insulator in monolayer $1T'-\text{WTe}_2$

物理学报. 2022, 71(12): 127308 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220100>

二维材料 WTe_2 用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe_2 -based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide

物理学报. 2018, 67(21): 217803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181337>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

基于开口环阵列结构的表面晶格共振产生及二次谐波增强

Conditions for surface lattice resonances and enhancement of second harmonic generation based on split-ring resonators

物理学报. 2021, 70(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201424>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>