

二维材料堆叠工程的二次谐波产生：表征与调控

夏芳芳¹, 黄文娟², 翟天佑¹

(1. 华中科技大学 材料成形与模具技术全国重点实验室, 材料科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 武汉工程大学光电信息与能源工程学院, 光学信息与模式识别湖北省重点实验室, 武汉 430205)

摘要: 层间堆叠方式在二维材料的晶体对称性与层间库仑相互作用中起着关键作用。通过对堆叠结构的精准调控, 可以诱导出丰富的有序态, 并赋予材料新颖的光学、电子和磁学性质, 从而推动二维材料在非线性光学领域的研究与应用。二维材料具有显著的二阶非线性极化率、原子级厚度以及良好的相位匹配条件, 为非线性光学研究提供了理想平台。二次谐波产生(Second harmonic generation, SHG)作为一种重要的非线性光学效应, 能够灵敏地反映二维材料的层间堆叠信息, 是表征堆叠结构的有力工具。本文对基于 SHG 技术的二维材料堆叠工程研究进展进行了系统综述。以“堆叠工程”为核心, 系统整合了 SHG 技术在堆叠结构表征与性能调控中的双重应用, 重点剖析了同质/异质堆叠、扭转角等关键参数对 SHG 性能的调控机制。文章详细讨论了利用 SHG 表征二维材料层数、堆叠顺序和层间转角的多种技术途径, 并深入分析了同质堆叠与异质堆叠对 SHG 响应的调控机制, 包括对称性破缺、层间耦合增强等关键物理效应。最后, 本文对材料体系拓展与跨维度堆叠结构在微纳器件中的应用前景进行了展望。通过充分发挥堆叠工程的潜力, 有望在二维材料中发现更多前所未有的光学与电子特性, 为下一代微纳器件的发展提供新的思路与方向, 推动基础研究与工业应用的双重进步。

关键词: 二维材料; 堆叠工程; 二次谐波产生; 同质与异质堆叠; 综述

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Second-harmonic Generation in Stacking-engineered 2D Materials: Characterization and Modulation

XIA Fangfang¹, HUANG Wenjuan², ZHAI Tianyou¹

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Key Laboratory of Optical Information and Pattern Recognition, School of Optical Information and Energy Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: The interlayer stacking configurations play a pivotal role in defining the crystal symmetry and Coulomb interactions of two-dimensional (2D) materials, thereby enabling novel ordered states as well as emergent optical, electronic, and magnetic properties through strategic stacking engineering. These 2D material structures, characterized by remarkable second-order susceptibility, atomic-scale thinness, and ideal phase matching, herald new research frameworks in the realm of nonlinear optics. Second harmonic generation (SHG), an essential nonlinear optical phenomenon, offers precise characterization of the interlayer stacking parameters inherent in 2D materials. This paper presents a comprehensive review of SHG technology as applied to the stacking engineering of 2D materials. Centered on “stacking engineering”, this paper systematically integrates the dual applications of SHG technology in the characterization and

收稿日期: 2025-12-19; 收到修改稿日期: 2026-01-22; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

作者简介: 夏芳芳(1986-), 女, 助理研究员. E-mail: xiafangfang@hust.edu.cn

XIA Fangfang (1986-), female, research associate. E-mail: xiafangfang@hust.edu.cn

通信作者: 翟天佑, 教授. E-mail: zhaity@hust.edu.cn

ZHAI Tianyou, professor. E-mail: zhaity@hust.edu.cn

performance modulation of stacked structures, with a focus on analyzing the regulatory mechanisms of key parameters such as homo/hetero-stacking and twist angles on SHG performance. Through detailed analysis, it highlights the various approaches by which SHG can be used to ascertain the number of layers, stacking order, as well as angular orientations in stacked 2D materials. Furthermore, the paper explores the mechanisms by which both homogeneous and heterogeneous stacking configurations modulate SHG performance, discussing in depth the modulation and enhancement effects induced by stacking engineering. Finally, this review provides a forward-looking perspective on the transformative potential of material diversification as well as cross-dimensional stacking in micro- and nano-device applications. By harnessing the potential of stacking engineering, researchers aim to uncover unprecedented optical and electronic characteristics in 2D materials, ultimately driving the evolution of nano-scale devices and technologies within both scientific research and industrial production domains, fostering significant advancements and novel developments.

Key words: 2D materials; stacking engineering; second harmonic generation; homogeneous and heterogeneous stacking; review

在二维层状材料中, 层间堆叠方式决定晶体对称性, 进而调控库仑相互作用, 这种相互作用在介导磁性、超导特性及其他物理性质方面至关重要。通过堆叠工程调控, 涌现出许多新的铁磁、强关联和拓扑有序状态, 并具有奇异的电学、光学和磁学性质。得益于弱的范德华层间键合, 这种高度灵活低能耗优势的堆叠工程已经改变了二维材料中量子性质的设计, 释放了其在电子学、自旋电子学、光子学和表面化学领域中微型高性能器件的应用潜力^[1-4]。同时, 二维材料的原子级厚度产生诸多独特的光物理现象, 因此, 对微纳尺度下材料的物性及其光学响应进行表征, 是研究二维材料光物理现象潜在机制的重要手段。相比传统体材料, SHG 光响应在二维材料中存在显著优势, 即不需要考虑相位匹配, 满足二维材料多元的测试场景和条件^[5-7]。而且, 部分二维层状材料因自身具有非中心对称结构, 可直接表现出二次谐波产生效应, 例如 3R 相 MoS₂^[8-10]、3R MoTe₂^[11]、CuInP₂S₆^[12]等。而对于一些中心对称的二维层状材料, 由于其光学极化率张量为零, 本不应出现 SHG 现象, 但通过调控层数、扭转角度等堆叠工程可将其结构从中心对称转变为非中心对称, 从而观测到 SHG。同时, 借助 SHG 能够对堆叠顺序、堆叠层数以及相互之间的扭转角度进行精确表征^[13-14]。

本文以“堆叠工程”为核心线索, 系统整合了 SHG 技术在堆叠结构表征与性能调控中的双重应用, 重点剖析了同质/异质堆叠、扭转角等关键参数对 SHG 性能的调控机制。首先探讨 SHG 过程的基

本原理和二维层状材料的非线性理论; 其次简述二维材料的堆叠工艺, 并着重介绍 SHG 表征在二维材料堆叠结构中的应用以及二维材料堆叠工程对 SHG 特性的调控。二维材料堆叠技术在面积与角度控制方面取得突破, SHG 已成为解析其堆叠工程的核心表征手段, 未来可以与多物理场耦合及多技术进行联用, 同时相关材料体系正朝多元化拓展、跨维度堆叠结构不断增多, 在表征与功能应用上前景广阔。

1 基本概念

1.1 SHG 的基本原理

在传统或线性光学中, 非线性光学过程可通过将极化强度 $P(t)$ 展开为入射光电场 $E(t)$ 的幂级数来描述:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} : E(t)^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} : E(t)^3 + \dots, \quad (1)$$

其中 $\chi^{(1)}$ 是线性极化率, t 是时间, ϵ_0 是真空介电常数。式(1)中第一项与线性光学过程有关, 其余项与非线性光学过程有关。当 $E(t)$ 很小时, 非线性部分很小, 可以忽略不计, 导致 $P(t)$ 和 $E(t)$ 之间的关系是线性的。通常, 非线性光学过程需要强的入射光, 其中电场 $E(t)$ 应与原子间电场相当, $\chi^{(2)} E(t)^2$ 和 $\chi^{(3)} E(t)^3$ 分别称为二阶和三阶非线性极化, $n > 4$ 的项称为高阶非线性极化。如果光场非常强或材料的非线性极化率足够大, 则式(1)中高阶($n > 2$)项变得明显, 从而产生非线性光学行为。其中 SHG 是二阶非线性极化中经典、基础且重要的技术, 亦是当前应用最

为广泛的技术之一, 如图 1 所示, 其过程是光与介质相互作用时两个相干光子(同频率、相位)湮灭产生一个倍频光子, 即频率为 ω 的两个光子与介质相互作用产生一个频率为 2ω 的光子。SHG 对晶体对称性和电子结构敏感, 在中心对称介质中, 极化强度 $\mathbf{P}$ 是电场 $\mathbf{E}$ 的奇函数, 即 $\mathbf{P}(-\mathbf{E}) = -\mathbf{P}(\mathbf{E})$ 。为满足这一关系, 所有偶阶非线性光学极化率均为零, 意味着 SHG 等偶阶非线性光学过程在具有中心对称性的介质中不会发生。中心对称性可在材料表面被破坏, 或通过施加外电场实现对称破缺, 由此产生的二次谐波响应分别被称为表面二次谐波和电场诱导二次谐波。SHG 信号的强度由二阶非线性极化率张量 $\chi^{(2)}$ 决定, 非中心对称材料的 $\chi^{(2)}$ 可能不为零, 在这些材料中, 对称性的破坏使晶格中偶极子产生净非零贡献^[1]。对于具有不同堆叠序的层状材料, 对称性差异直接导致 $\chi^{(2)}$ 张量结构的变化。以三角晶系的 AB 或 AA 堆叠为例, 通常对应 D_{3h} 点群, 该对称性对张量施加较强限制, 仅保留少量非零独立分量, 如 d_{33} 、 d_{31} 、 d_{16} , 而禁止 d_{14} 、 d_{25} 与面外电场耦合相关的分量, 使 SHG 响应呈现强烈的面内偏振依赖。当堆叠序发生畸变或引入层间转角时, 体系对称性可能降低至 C_{3v} 。由于失去了 D_{3h} 中的水平镜面, C_{3v} 对 $\chi^{(2)}$ 的约束减弱, 允许 d_{14} 、 d_{16} 、 d_{31} 和 d_{33} 等分量存在。这一变化增强了面外电场对极化的贡献, 导致 SHG 偏振依赖关系显著改变, 并可能出现明显的面外 SHG 信号。

相位匹配条件是影响 SHG 过程的另一关键因素。对于大尺寸块体晶体, 由于入射光与二次谐波的传播速度存在差异, 且晶体本征尺寸大于相干长度, 产生的二次谐波会发生强烈干涉, 进而影响观测到的二次谐波强度。因此, 相位匹配条件在块体晶体的 SHG 过程中不可忽视, 且直接决定二次谐波的强度。而对于二维材料, 其本征尺寸通常小于数十纳米, 远小于相干长度, 相位匹配条件对二次谐波观测结果的影响可忽略不计。因此, 本文讨论的二维层状材料因其原子级厚度特性, 可无需考虑相位匹配条件。

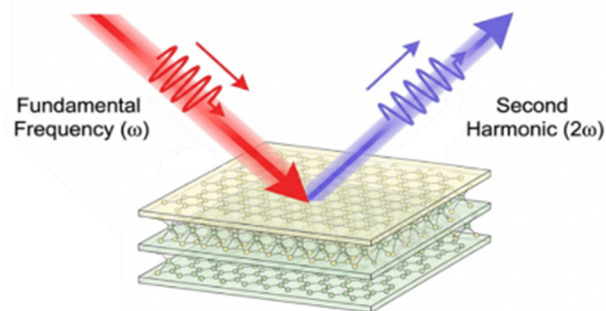


图 1 堆叠二维材料中 SHG 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of second harmonic generation in stacked 2D materials

1.2 二维材料堆叠工程

从堆叠工程角度出发, 二维材料实现功能异质结构的核心堆叠策略可分为人工堆叠与 CVD 生长堆叠两大类(图 2)。人工堆叠包括机械转移与精准对准, 其操作步骤通常为先通过机械剥离或 CVD 制备高质量 2D 材料, 再借助含载体直接制备、范德华拾取、楔形转移、基底刻蚀等转移工艺将材料转移至目标基底, 完成层间对准, 配合旋转台实现精准角度调控, 最后经载体去除与清洁提升界面质量, 可灵活实现 2D-0D/1D/3D 混合维度堆叠。人工堆叠工艺不受晶格匹配限制, 材料组合的自由度高, 不仅能够实现任意 2D 材料及混合维度结构的构建, 还能对层间扭转角度进行精准调控, 满足扭转电子学领域对层间扭转角度的需求, 且界面质量能够通过后续清洁工艺进一步优化。然而人工堆叠依赖人工操作或高精度二维材料制造系统。CVD 生长堆叠采用原位合成策略, 通过调控前驱体种类、温度、气体氛围等参数, 可制备垂直堆叠结构。该方法无需转移过程, 界面天然洁净, 能够实现米级大面积制备, 但其材料组合受生长兼容性制约。CVD 生长堆叠工艺无需转移环节, 界面无聚合物或溶液残留, 层间耦合强度高, 且可实现晶圆级大面积均匀堆叠, 同时, CVD 生长堆叠材料受生长条件限制, 需要匹配不同材料的前驱体与温度窗口, 在扭转角度精度调控效率和材料选择自由度方面不及人工堆叠。

综上, 人工堆叠和 CVD 生长堆叠二者在技术特性与应用场景上形成互补, CVD 生长为人工堆叠提供大面积、均匀性好的二维材料, 如晶圆级 TMDs^[15]、米级石墨烯^[16]等, 解决人工堆叠依赖机械剥离的尺寸局限; 同时, 人工堆叠将 CVD 制备的不同组分材料灵活组合, 突破 CVD 单一材料生长的限制, 共同推动二维材料堆叠工程的全面发展^[17]。

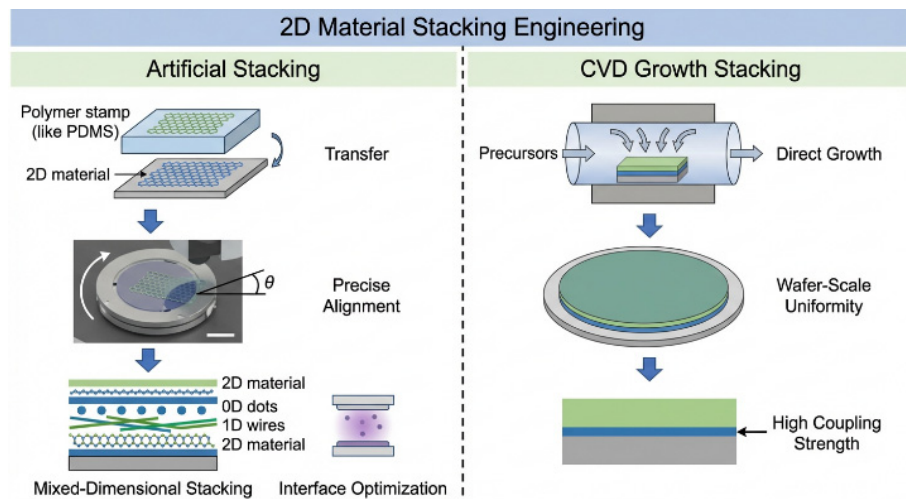


图2 二维材料堆叠工程示意图
Fig. 2 Schematic diagram of 2D material stacking engineering

2 SHG 表征二维材料堆叠结构

2.1 堆叠层数

二维材料晶体对称性与晶体层数密切相关, SHG 用于层数表征的核心原理在于材料的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 非零, 而 $\chi^{(2)} \neq 0$ 的前提是材料不具有中心对称结构, 且直接决定 SHG 信号的有无, 非中心对称结构的二维材料可产生 SHG 信号, 中心对称结构则无 SHG 活性。如过渡金属硫族化合物 MX_2 、 h -BN 的单层和奇数层为非中心对称结构, 具有 SHG 活性; 偶数层和体相材料因层间对称抵消, 呈现中心对称结构, SHG 信号显著减弱或消失, SHG 信号强度形成奇偶振荡的特征。在非中心对称的奇数层材料中, SHG 强度还受层间耦合、光吸收及波传播效应影响, 不同材料体系(如 MX_2 、GaSe)会呈现不同的强度-层数关系, 如呈线性衰减、二次方增长等。

不同二维材料因晶体结构差异, SHG 的层数响应规律不同, 以下为三类代表性结构^[18]。

以 2H 相 MoS_2 为代表的过渡金属硫族化合物(MX_2 , 如 MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2)是 SHG 进行层数表征的典型体系, 其核心特征为奇偶振荡的 SHG 活性以及 SHG 强度随层数衰减, 对于单层 MoS_2 , 由于其非中心对称结构, SHG 信号最强; 双层 2H 相 MoS_2 的结构如图 3(a)所示, 为中心对称结构, SHG 信号几乎消失; 对于 3 层/5 层等奇数层又为非中心对称, 但因层间信号部分抵消以及 SHG 光子被材料吸收, 信号强度随层数增加而逐渐降低; 4 层/6 层的偶数层为中心对称, SHG 信号极其微弱或不可检测。此情形下, 通过是否观测到 SHG 信号, 可初步判断 MX_2 (MoS_2 、 WS_2)、BN 等材料为奇数层(含单层)或

偶数层, 快速筛选材料层数的奇偶性。而如图 3(b), 对于 3R 相, SHG 强度通常随层数呈二次方增长; 1-5 层 2H 相 MoS_2 的 SHG 强度随层数增加呈明显下降趋势, 且偶数层信号几乎为零; WS_2 的 SHG 强度同样呈现奇数层有信号、偶数层无信号的奇偶振荡, 1 层 WS_2 的 SHG 强度最高(图 3(c)~(e))。适用于 $N < 6$ 的少层 MX_2 , 层数超过 6 层后, 奇数层间的信号差异减小, 识别精度下降^[19]。

h -BN 与 MX_2 同属 D_{6h} 对称体系, 但因带隙更大($\sim 6 \text{ eV}$), SHG 信号受吸收影响极小, 其层数表征特征为奇偶振荡, 同时强度对层数的依赖较 MX_2 略弱。对于 1L/3L 呈非中心对称结构, SHG 信号稳定; 2L/4L 为中心对称结构, SHG 信号消失; 与 MoS_2 相比, h -BN 的 SHG 光子能量(3.1 eV)远低于其带隙, 无明显光吸收, 因此奇数层的 SHG 强度差异小, 仅需通过有无信号区分奇偶层, 无需依赖强度定量。1-5L h -BN 的 SHG 强度无显著衰减, 仅偶数层信号消失(图 3(e)), SHG 信号稳定性高, 可作为参照标准验证其他材料的 SHG 表征准确性^[20, 23]。

以 GaSe 为代表的 III-VI 族二维半导体, 随层数不同其晶体结构存在 β -GaSe、 ϵ -GaSe(图 3(f))^[21, 22], SHG 表征呈现强度-层数幂次依赖的独特规律, 可揭露层间堆叠相变, 单层 GaSe 为中心对称的 β 相, 无 SHG 信号; 2 层及以上多层 GaSe 主要为非中心对称的 ϵ 相(D_{3h} 对称性), 随层数增加, SHG 强度呈现分段幂次关系: 当层数 $N < 5$ 时, SHG 强度与 N^3 成正比, 因薄层中 ϵ 相稳定性弱, 部分层转化为中心对称的 β 相, 有效非对称层数随 N^3 增长; 当层数 $N \geq 5$ 时, SHG 强度与 N 的二次方成正比, 此时

ϵ 相堆叠稳定, 层间无明显相变, 符合理想非对称层的 SHG 强度-层数关系(图 3(g, h))。GaSe 的 SHG 分段幂次关系, 直接证明了原子级薄层中晶体相的不稳定性, 少层($N < 5$)时层间堆叠易从非对称 ϵ 相转化

为中心对称 β 相, 而厚层($N \geq 5$)时堆叠结构趋于稳定, 这一现象无法通过拉曼、光致发光等线性光学技术直接观测, 体现出 SHG 信号对堆叠相的有效表征^[21, 22]。

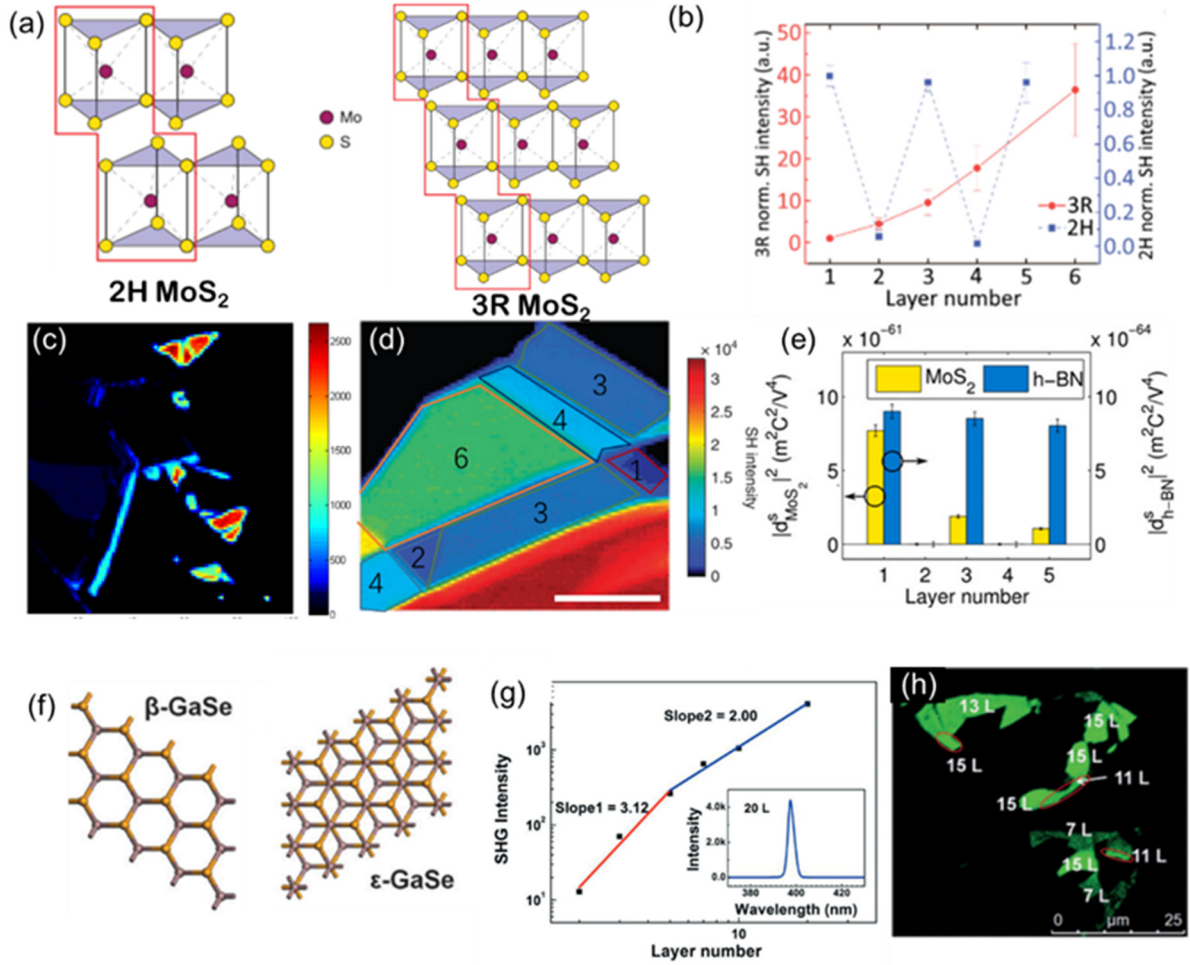


图 3 SHG 表征堆叠层数
Fig. 3 SHG Characterization of Stacking Layers

(a) Schematic crystal structures of 2H-MoS₂ and 3R-MoS₂; (b) Relationship between second-harmonic (SH) intensity and layer number for 2H-MoS₂ and 3R-MoS₂. The SH intensity of 3R-MoS₂ follows an approximate quadratic dependence, whereas that of 2H-MoS₂ oscillates with changing layer number^[19]; (c) SHG image of 2H-MoS₂, where pronounced signal intensity is observed only in odd-numbered layers such as monolayer, trilayer, and five-layer samples; (d) Comparison of SHG intensity variations for 2H-MoS₂ with different thicknesses^[20]; (e) Comparison of SHG signal intensity between h-BN and 2H-MoS₂^[20]; (f) Schematic crystal structures of β -GaSe and ϵ -GaSe^[21-22]; (g) Relationship between second-harmonic intensity and layer number for β -GaSe and ϵ -GaSe^[22]; (h) SHG signal distribution of GaSe nanosheets with different thicknesses^[22]

2.2 堆叠次序

对于二维堆叠结构, 不同的堆叠次序直接决定材料空间群, 层间原子对齐方式可能致使层间耦合强度和电荷密度对称性的改变, 能够影响二阶非线性系数与色散特性, 因此, SHG 可通过信号强度、旋转对称性、色散特性及角度依赖规律, 精准表征二维材料的堆叠次序。

SHG 的信号强度与堆叠对称性直接关联, 非中心对称堆叠由于破坏中心对称性, 存在多个非零二阶非线性系数, SHG 信号显著增强。中心对称堆叠结构的二阶非线性系数 d 张量近乎为零, SHG 信号

微弱, 可直接通过强度筛选堆叠类型^[19-20, 24-25]; 类似地, 对于 ABA 三层 Bernal 堆叠的石墨烯, 为非中心对称(D_{3h})点群, 展现强 SHG 信号; 菱形堆叠的 ABC 三层为中心对称结构, SHG 信号消失; 同时通过 SHG 显微成像, ABA 堆叠区域因强 SHG 呈亮区, ABC 堆叠区域因无 SHG 信号而呈暗区, 不同堆叠区域界限清晰(如图 4(a, b))^[26]。对于六方氮化硼 h-BN, 如图 4(c, d)所示, 其 AB 堆叠($\theta=0^\circ$)为非中心对称, SHG 信号强约为单层 h-BN 的 4 倍, 而 AA'堆叠为中心对称结构, SHG 信号极弱^[25]。综上, SHG 信号强度与堆叠对称性呈直接对应关系,

可作为快速区分堆叠类型、可视化不同堆叠区域的有效手段。

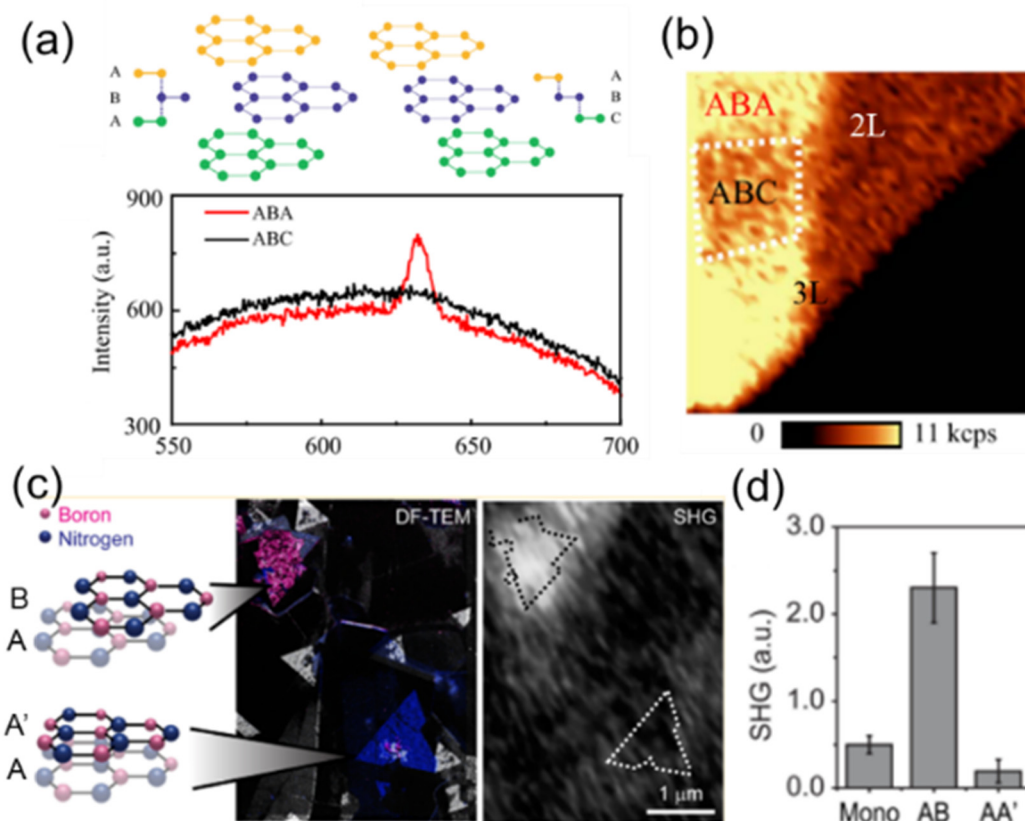


图 4 SHG 信号强度与堆叠次序的关联

Fig. 4 Correlation between SHG signal intensity and stacking order

(a) Different stacking structures of graphene and their corresponding SHG signal intensities^[26]; (b) SHG microscopy images of ABA-stacked and ABC-stacked graphene^[26]; (c) Various stacking configurations of h-BN along with the corresponding dark-field TEM and SHG microscopy images^[25]; (d) SHG signal intensities of h-BN with different stacking configurations^[25]

旋转对称性随堆叠次序呈现特征差异, 二阶非线性系数的数量、数值大小及色散关系与堆叠次序一一对应, 非零非线性系数的数量由堆叠结构的对称性决定, 是区分堆叠类型的核心微观指标; 此外, 角度分辨 SHG 模式依赖方位角 φ 、偏振角 α 、入射角 θ , 也随堆叠次序呈现显著差异, 尤其在斜入射条件下可区分相似堆叠。以不同堆叠次序的 MoS₂ 同质双层为例, 如图 5(a, b)所示, AA、AA'_Mo-60 为 3R 类堆叠, 其对称性破缺更显著, 存在非零非线性系数, 其中 AA 堆叠为 D_{3h} 点群含 d_{16} 、 d_{21} 、 d_{22} 3 个非零系数, 满足 $d_{16}=d_{21}=-d_{22}$; AA'_Mo-60 堆叠, 其是在 AA 堆叠的基础上顶层相对底层旋转 180°, 两层硫原子呈反向对齐的基础上, 将底层围绕层内 Mo 原子旋转 60°, 最终形成的双层原子排列结构, 该堆叠为 C_{3v} 点群, 因面外对称性破缺, 含 8 个非零系数: $d_{15}=d_{24}$ 、 $d_{16}=d_{21}=-d_{22}$ 、 $d_{31}=d_{32}$ 、 d_{33} (图 5(c, d))。

另外, 堆叠次序通过调控 S 原子排列与层间耦合, 决定 d 张量的数量与色散, 进而 SHG 可以对不同堆叠次序下的层间耦合产生响应。此外, 角分辨 SHG 模式在斜入射下可区分不同堆叠次序, 对于 AA'_Mo-60 堆叠(C_{3v} 群), 正入射时与 AA 堆叠表现相似, 为 6 重对称, 斜入射时 $I_{\parallel}$ 分量转为 3 重对称, $I_{\perp}$ 分量仍保持 6 重对称(如图 5(e, f)), 由此可区分 D_{3h} 与 C_{3v} 群堆叠, 为堆叠工程调控非线性光学响应及探测范德华结构对称性提供依据^[24]。

SHG 可通过强度、旋转对称、斜入射响应以及色散峰值完整表征堆叠次序, 实现大面积、非接触式堆叠态识别, 且适用于 TMDs、MXenes、异质结构等多种二维材料体系。同时, 斜入射是区分相似对称堆叠(如 D_{3h} 与 C_{3v})的关键, 结合光子能量调控可进一步提升表征精度。

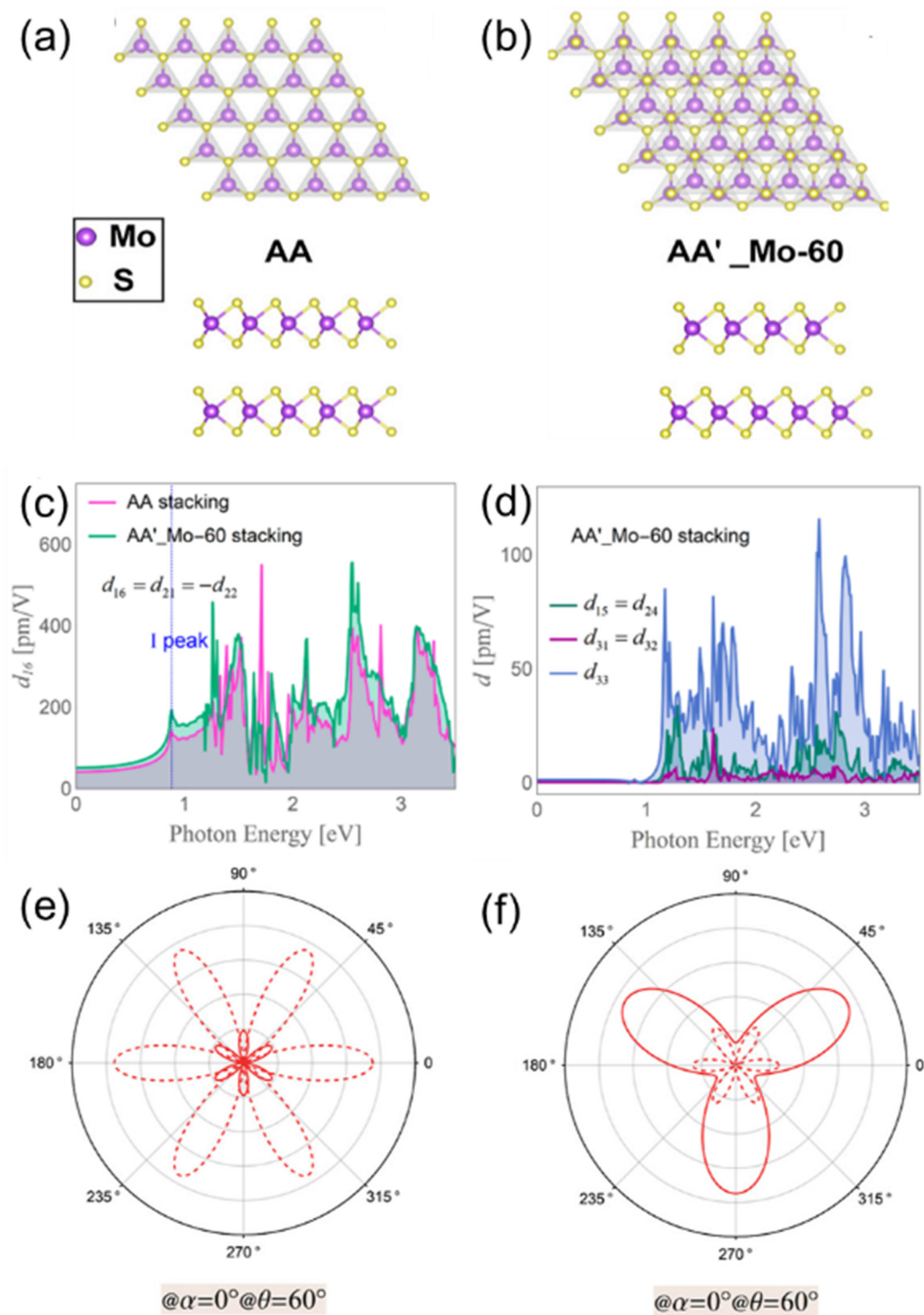


图 5 不同堆叠次序的 MoS₂ 同质双层的二阶非线性系数及角分辨 SHG 图案

Fig. 5 Second-order nonlinear coefficients and angle-resolved SHG patterns of MoS₂ homobilayers with different stacking orders (a, b) Top and side views of the atomic structures of two typical stacking sequences in MoS₂ homobilayers; (c) The d_{16} , d_{21} and d_{22} coefficients of AA-stacked and AA'-Mo-60-stacked MoS₂ homobilayers; (d) The d_{15} , d_{24} , d_{31} , d_{32} and d_{33} coefficients of AA'-Mo-60-stacked MoS₂ homobilayers; (e, f) Angle-resolved SHG patterns of AA-stacked and AA'-Mo-60 stacked MoS₂ homobilayers under a pump polarization angle of 0° and an incident angle of 60°^[24]

2.3 堆叠角度

二维材料的层间扭转角度通过改变原子排列对称性、层间耦合强度及电子态分布，对晶体结构与稳定性、电子能带与带隙、激子行为、非线性光学

响应、电输运特性等性能产生显著调控作用，SHG 对二维材料堆叠角度的表征覆盖对称性识别、角度定量测量、层间耦合关联、结构均匀性验证、界面特性探测等，通过特定的 SHG 信号特征如偏振图

案、强度变化、色散关系等实现对堆叠角度的精准分析^[27-33]。

人工堆叠 TMDs 双层的 SHG 强度随扭转角变化的核心物理机制是两个单层 TMDs 产生的 SH 场的相干叠加。由于单层 TMDs 无中心对称(如 D_{3h} 点群), 可独立产生 SH 场; 当两层人工堆叠形成扭转结构时, SH 场的相位差由扭转角 θ 决定, 进而发生相长或相消干涉, 总 SH 强度遵循公式^[34]

$$I_s(\theta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos 3\theta \quad (2)$$

其中, I_s 为堆叠双层的 SHG 强度, I_1 、 I_2 分别为单层膜的 SHG 强度, θ 为扭转角, $\theta = \varphi_1 - \varphi_2$, φ_1 、 φ_2 分别为入射激光偏振方向与单层扶手椅方向的夹角。该干涉效应不受组成材料影响, 适用于同质和异质堆叠。SHG 场的相干叠加既可以是相长干涉($\theta = 0^\circ$), 也可以是相消干涉($\theta = 60^\circ$), 从而导致双层膜重叠区域内的 SHG 强度增强或减弱。

此外, 层间扭转角与 SHG 偏振图案对称性存在定性关联, SHG 偏振图案的对称性特征(如瓣的数量、方向偏移)可直观反应扭转角, 且该关联具有材料普适性。无论同质还是异质堆叠, 扭转双层的 SHG 偏振图案均保持六重旋转对称性(材料本征的三角晶格对称性), 但图案中瓣的位置随扭转角 θ 偏移, 双层瓣的方向始终介于两单层瓣的最近垂直平分线之间, 且偏移程度与 θ 成固定比例(因相位差与 3θ 相关)。例如, 单层 MoS_2 SHG 瓣沿扶手椅方向分布, 当与另一单层形成 $\theta = 25^\circ$ 堆叠时, 双层瓣的方向恰好位于两单层瓣之间, 可通过瓣的偏移量反推 θ 。当 $\theta = 60^\circ$ (如 h-BN 的 AA' 堆叠、TMDs 的反平行堆叠), 结构恢复中心对称, SHG 偏振信号完全消失, 可直接通过无信号判断该特征扭转角; 当平行堆叠时, $\theta = 0^\circ$, 偏振瓣的方向与单层完全一致, 相长干涉致使强度显著增强, 可通过瓣方向重合以及强度峰值确认 $\theta = 0^\circ$ 。

利用 SHG 技术还可以实现堆叠二维材料的扭转角度的精确测绘, Psilodimitrakopoulos 等^[29]提出偏振分辨 SHG 像素级映射方法, 通过引入有效扶手椅取向($\theta_{\text{eff}} = (\theta_1 + \theta_2)/2$)概念, 根据单层区域 θ_1 与重叠区 θ_{eff} 反推扭转角, 分辨率达 0.33° ; 如图 6 所示, 针对感兴趣点 1(POI1), 在激发光线偏振角 $\varphi \in [1^\circ, 360^\circ]$ 范围测得的偏振分辨 SHG 极坐标图。蓝色极坐标图, 其对应扶手椅型取向 $\theta_1 = 37.8^\circ$; 而在重叠区域(POI3)测得的有效扶手椅取向角为 $\theta_{\text{eff}} = 30.4^\circ$ (图 6(a-f)); 图 6(f)为图 6(a)中感兴趣区域的重叠部分提供的扭转角成像结果。该数值与在非重

叠区域(图 6(b)中的 POI2)实验测得的 $\theta_2 = 23.1^\circ$ (图 6(d))高度吻合。该角度对应产生二次谐波干涉的第二个单层的扶手椅型取向。此外, 图 6(g, h)分别为感兴趣区域内扶手椅取向成像图以及两个 WS_2 单层重叠区域的扭转角空间分布。以上过程表明 SHG 技术可突破仅能测量非重叠区域取向的局限, 实现重叠区域扭转角的像素级测绘。此外, 堆叠结构扭转角会改变层间对称性与高能激子能级, 电子态因离域于硫族原子(如硒原子)而对层间扭转角高度敏感, 使 SHG 光谱呈现差异化特征, 如图 6(i)所示, 如不在 $21^\circ \sim 45^\circ$ 范围之间时, 如 1° 、 59° 层间反演对称性恢复且不满足激子干涉条件, SHG 遵循 $E_{\text{cm}} = 2E_{\text{ex}}$ 线性关系; 当扭转角处于 $21^\circ \sim 45^\circ$ 时, 满足激子能级干涉条件, SHG 出现反交叉与特征性信号低谷, 通过扭转角引发的激子共振偏移与量子干涉, 使 $\chi^{(2)}$ 反向提升, 如 21° 扭转的 WSe_2 在 1.73 eV 激发下, $\chi^{(2)}$ 高于 1° 扭转样品, 调制幅度近 2 个数量级, 据此可反推扭转角; 其测绘精度可覆盖 $0^\circ \sim 60^\circ$ 全范围, 且能精准区分小角度, 还可推广至堆叠 MoSe_2 的扭转角测量^[27]。

另外, SHG 技术还应用于多层同组分 TMDCs 的扭转角测绘。在三层 WS_2 的折叠结构中, SHG 通过多种信号分析方法实现折叠角的精准测量: 利用 SHG 增强因子, 即折叠后层间耦合作用改变, 导致 SHG 信号强度相较于单层显著增强, 且增强倍数与折叠角存在对应关系; 通过分析 SHG 信号的最大-最小相位差, 相位差的变化反映折叠角引起的层间相位匹配状态差异; 基于线性二向色性即不同偏振方向入射光的 SHG 信号差异, 推导折叠角大小。这些方法不仅实现了折叠角的测绘, 还为研究多层 TMDCs 中应变、层间耦合与光学性质的关联提供了结构参数^[35]。

对于其他具有非中心对称特性的二维材料(如 InSe 、 BP 等)形成的异质结构, SHG 同样具备扭转角测绘潜力。以 InSe 为例, 其不同堆积序(γ 相、 ϵ 相、 β 相、 δ 相)均具有非中心对称性, 当形成多层或异质结构时, 扭转角变化会改变层间堆积方式与对称性, 进而影响 SHG 信号。通过检测 SHG 信号的强度、偏振特性及光谱特征, 可区分不同堆积序下的扭转角差异, 例如某一特定扭转角可能对应 SHG 信号的特征峰值, 据此可实现对 InSe 异质结构扭转角的测绘, 同时为分辨晶体堆积序提供补充信息, 助力这类高载流子迁移率材料在光电子器件中的应用^[36]。

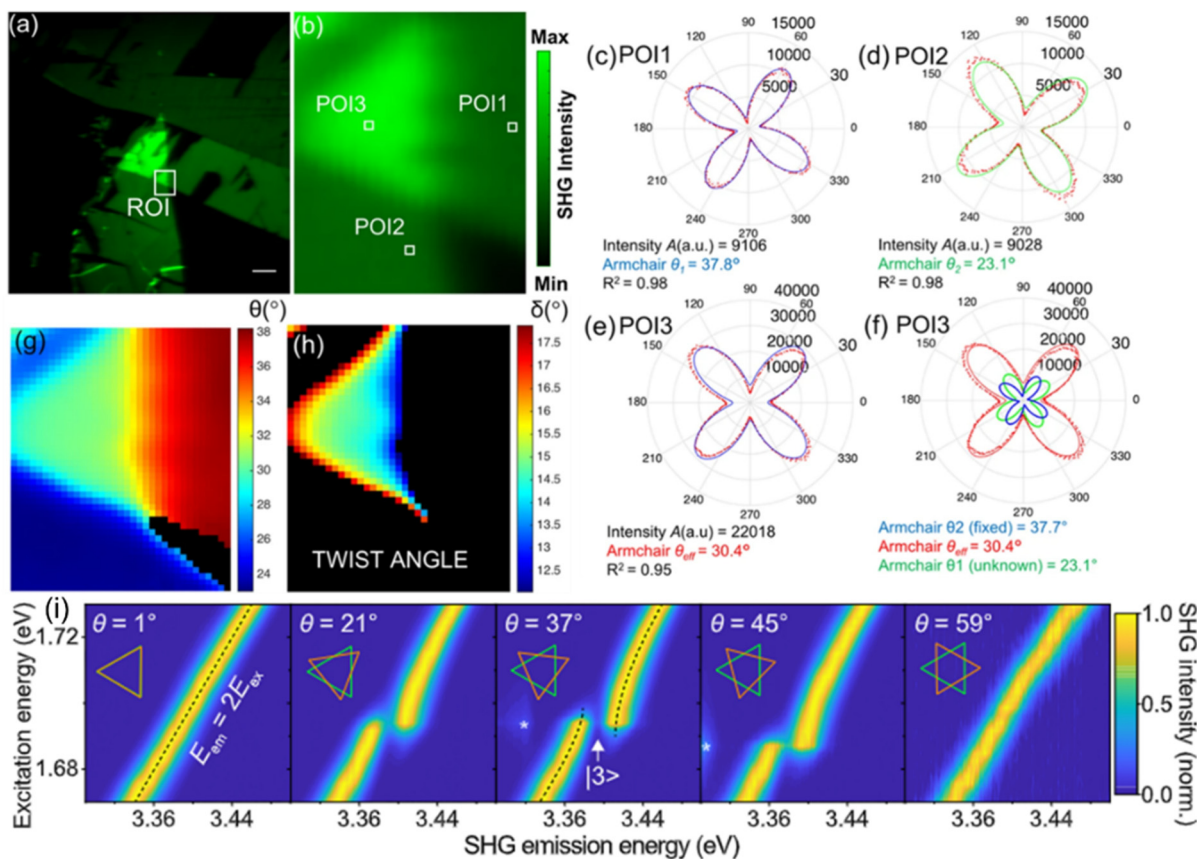


图 6 SHG 表征层间扭转角

图 6 SHG characterization of interlayer twist angles

(a, b) Total second-harmonic (SH) signal (without an analyzer) of two overlapping WS₂ monolayers in the region of interest (ROI), and a magnified view of the total SH intensity within the selected ROI. Three points of interest (POIs) are marked in the image; (c-f) Polar plots of the SH intensities at the three POIs; (g, h) Armchair orientation imaging within the ROI and the spatial distribution map of the twist angle in the overlapping region of the two WS₂ monolayers^[29]; (i) Variation of the SHG signal of bilayer WSe₂ as a function of twist angle (θ), where the vertical axis represents the excitation laser's central photon energy E_{ex} , and the horizontal axis represents the emitted SHG photon energy E_{em} ; The color scale indicates normalized SHG intensity^[27]

3 堆叠工程调控二维材料 SHG 性能

堆叠工程是调控二维材料 SHG 性能的核心手段，二维材料的堆叠方式如同质/异质堆叠，通过调控晶体对称性、层间耦合与场增强效应，显著影响 SHG 性能，其中同质堆叠的 SHG 响应依赖层序对称性与堆叠角度，异质堆叠则通过界面耦合、禁带匹配、等离子体增强等实现 SHG 增强与调控。

3.1 同质堆叠二维材料的 SHG 性能

同质堆叠指由相同二维材料层叠形成的结构，其 SHG 性能调控核心在于堆叠顺序设计与扭转角度调控，突破仅奇数层有 SHG 的局限，实现全层厚响应与强度动态可调。

在堆叠顺序调控方面，传统 2H 相 TMDs(如 MoS₂、WS₂)采用 AB 堆叠，偶数层因上下层原子对称抵消呈中心对称，SHG 被禁止；而 3R 相 TMDs 通过 AA 堆叠(相邻层晶体取向一致)，全层厚保持非中心对称结构，SHG 信号从单层到体材料均显著存在。例如，3R 相 WS₂ 的 SHG 强度随层数呈二次

增长(拟合曲线斜率 ≈ 2)，且无层厚依赖的截止效应，解决了 2H 相 TMDs 厚层 SHG 消失的瓶颈，为厚膜非线性器件应用提供可能^[10, 20, 37-38]。

在扭转角度调控方面，扭转同质双层 2DLMs 可形成莫尔超晶格，扭转角度通过改变层间对称性与电子耦合，动态调控 SHG 强度^[39-43]。例如，MoS₂ 双层扭转角度为 2°、30°、54° 时，SHG 强度呈现周期性变化，这是因为不同扭转角度下，两层 MoS₂ 的 SHG 场相干叠加效应不同：30° 扭转时层间对称匹配度低，SHG 强度最小；54° 时相干增强，SHG 强度最大^[34]。类似地，WSe₂ 同质双层扭转至“魔角”附近时，同质堆叠的扭转角形成周期性莫尔电势，将激子局限于势能极小点，形成莫尔激子，其量子化能级使 SHG 光谱出现特征峰，峰间距与莫尔电势深度正相关，SHG 效率进一步提升，实现 SHG 从静态响应到动态可调的跨越^[44-45]。如堆叠双层石墨烯摩尔超晶格(如 $t(1+1)\text{LG}$)中的范霍夫奇点共振能够通过调控二次谐波极化率张量分量，当激光照射到

扭曲石墨烯上时, 电子的运动会受到强烈调制, 形成新的电子态, 促进面内光-物质相互作用, 进一步增强了 SHG 信号, 在特定扭曲角度下共振增强效应达到最强时, SHG 信号显著增强, $t(m+n)LG(m+n>2)$ 进一步叠加层间平移, 对称性更低, 面内光-物质相互作用进一步增强, SHG 强度较 $t(1+1)LG$ 提升超 100 倍(图 7(a, b))、近单层 MoS_2 的 10 倍^[43]。类似地, 多层 AB 堆叠界面的 h -BN 垂直超晶格通过调控每层厚度和扭转角, 使各界面产生的 SHG 在空间上同相位叠加, SHG 强度随界面数量 N 近似呈 N^2 增长(4 层结构的 SHG 强度比单层高 1 个数量级以

上); 此外, 莫尔晶格的周期可与 SHG 波长相比拟, 形成莫尔光子晶体效应, 即光场被局域在莫尔单元内, 增强泵浦光与材料的相互作用长度, 进一步提升 SHG 转换效率(图 7(c-f))^[32]。莫尔超晶格通过对称性调控以及激子/载流子调控, 增强 SHG 共振响应, 还可以通过结构设计实现 SHG 相干叠加, 全面提升异质结 SHG 的强度、可调性与集成度。同时, 混合堆叠、层间错位等堆叠缺陷会导致局部对称性破缺, 使 SHG 信号呈现空间不均匀性, 可用于堆叠质量无损检测。

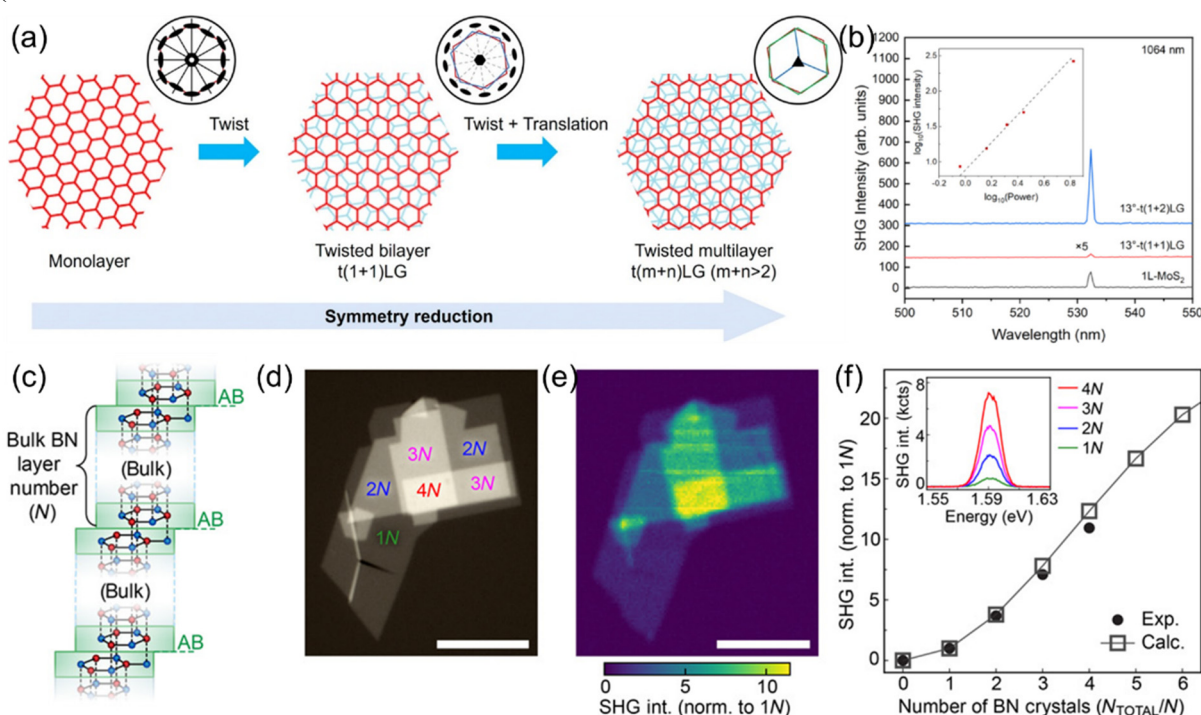


图 7 同质堆叠二维材料的 SHG 性能

Fig. 7 SHG performance of homostacked 2D materials

(a) Schematic illustration of the stacking procedure for a $t(m+n)$ layered-graphene (LG) structure; (b) SHG responses under 1064 nm excitation for mono-layer MoS_2 (black curve), 13° - $t(1+1)LG$ (red curve), and 13° - $t(1+2)LG$ (blue curve). The inset shows the log-log plot of SHG intensity versus incident laser power for the 13° - $t(1+2)LG$, where t denotes the twist angle, m and n represent the layer numbers of the two stacked graphene parts, and LG refers to layered graphene^[43]; (c) Schematic stacking structure of an N -layer bulk BN crystal arranged with oriented domains separated by AB interfaces; (d) Optical image and (e) confocal SHG image of the device, which contains regions with thicknesses from 1N to 4N layers ($N=25$); (f) Dependence of SHG intensity on the number of oriented bulk BN crystal blocks in the stack. The inset shows the SHG intensities for regions of different thicknesses^[32]

3.2 异质堆叠二维材料的 SHG 性能

异质堆叠指不同二维材料层叠形成的结构, 其 SHG 性能核心优势在于界面电荷转移或晶格失配应变打破单一材料的中心对称, 同时, 异质界面可引入激子共振、增强局域光场, 提升 SHG 转换效率以及跨材料的对称性协同等诱导原本禁止的 SHG 信号, 同时结合异质材料优势优化 SHG 性能^[46-49]。

异质堆叠通过层间电荷转移打破中心对称性, 激活 SHG 性能, 以单层石墨烯与 2H 堆叠的双层 MoS_2 的二维堆叠结构为例^[50], 单独的双层

$MoS_2(2LM)$ 属于中心对称 D_{3d} 点群, 二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}=0$, 无 SHG 信号; 单独的单层石墨烯(1LG)因 π 电子对称性, 也无电偶极允许的 SHG 信号。但二者通过范德华堆叠形成异质结后, 因 1LG 的功函数(~ 4.5 eV)低于 2LM(~ 5.1 eV), 电子从 1LG 向 2LM 转移, 导致双层 MoS_2 内部电荷分布失衡, 转移电子集中在底层 MoS_2 的硫原子附近, 顶层 MoS_2 电荷分布几乎不变(如图 8(c)), 直接打破 2LM 的中心对称性, 使其转变为非中心对称 C_{3v} 点群, 进而产生有效二阶超极化率, 激活 SHG 性能, 诱导出连续且均

匀的 SHG 信号。如图 8(a, b) 的光学成像以及 SHG 成像图显示, 仅异质结区域有明显信号, 单一材料区域无响应, 直接证明异质堆叠的对称性破缺诱导作用^[50], ReS₂/石墨烯异质结^[51]也通过类似电荷转移机制, 使低对称性 ReS₂ 的 SHG 响应进一步增强(图

8d, f)。该异质堆叠激活中心对称材料 SHG 的机制具有普适性, 只要异质结中存在层间电荷转移引发的对称性打破, 即可产生 SHG 信号, 进而实现 SHG 的性能调制。

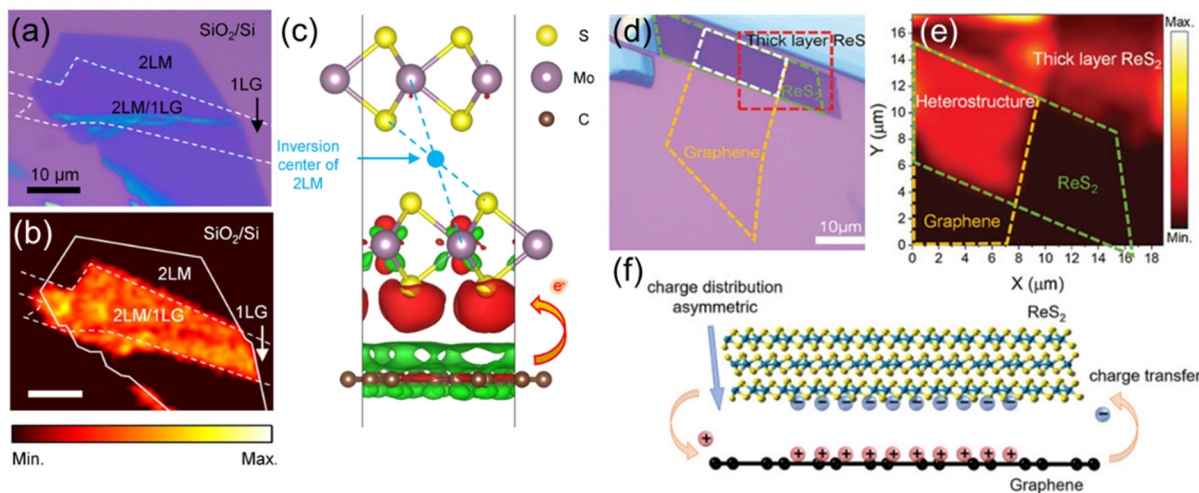


图 8 异质堆叠二维材料的 SHG 性能

Fig. 8 SHG performance of heterostacked 2D materials

(a) Optical microscope image of a 2LM/1LG van der Waals heterostructure formed by transferring bilayer MoS₂ (2LM) onto monolayer graphene (1LG), and (b) the corresponding spatial SHG mapping acquired under 532 nm excitation; (c) Side-view isosurface map of the charge-density difference induced in the 2LM/1LG van der Waals heterostructure, with an isovalue of $1 \times 10^{-4} \text{ e}/\text{\AA}^3$, Red regions indicate electron accumulation, while green regions indicate electron depletion^[50]; (d) Optical microscope image of a trilayer ReS₂/graphene heterostructure and (e) its corresponding SHG image; (f) Schematic illustration of charge transfer between trilayer ReS₂ and graphene^[51]

此外, 异质界面因功函数差异形成内置电场, 诱导界面电子极化, 产生额外 $\chi^{(2)}$ 贡献, 如 WSe₂/WS₂ 异质结界面 SHG 贡献占总信号的 20%~30%^[52]。GaSe-InSe 异质结^[30]通过组合不同对称性的材料, 打破整体中心对称, 利用两种 IIIA-VIA 化合物的非中心对称结构协同, 通过层间耦合优化 SHG 强度的层厚依赖性, 使厚层异质结仍保持高效 SHG。这种借助异质堆叠产生应变的协同作用, 实现扭转角全范围的显著 SHG。MoTe₂-WSe₂异质结^[53]通过层间耦合改变晶体对称性, 产生新增非零非线性系数 $d_{15}=d_{24}$ 、 $d_{31}=d_{32}$ 、 d_{33} , 突破了单层材料的非线性响应局限, 为 SHG 提供了更多响应通道; 同时, MoTe₂/WSe₂异质结的 SHG 模式对称性随入射条件(正入射/斜入射)呈现可控的演变, 如斜入射(30°、45°)下激活新增系数后, 模式对称性发生分化, 这种差异化演变可通过调整入射角度实现 SHG 模式的按需切换, 满足不同偏振探测、方向识别需求。

非中心对称材料的异质堆叠可以进一步调控 SHG 对称性与强度, 不同 2DLMs 的晶格常数差异会产生界面应变, 进一步调控 SHG 对称性。例如, MoS₂/CrOCl 异质结中^[9], MoS₂为三重旋转对称(D_{3h} 点群), CrOCl 为二重旋转对称, 晶格结构的固有差

异导致晶格常数不匹配。这种不匹配使 MoS₂/CrOCl 异质结形成条纹状莫尔超晶格, 直接引发 MoS₂晶格的单轴应变, 应变改变了 MoS₂的晶格排列, 使 $\chi^{(2)}$ 张量分量重新分布, 其 SHG 极化图案呈现不对称分布, 实现 SHG 对称性的二次调控。

在异质堆叠中, 莫尔超晶格形成周期性势场即莫尔势^[41, 54-57], 其强度可与激子结合能比拟, 显著调控激子态, 进而通过激子共振增强显著提升 SHG 信号: WSe₂/WS₂异质结, 莫尔势 250 meV 远大于激子动能 8 meV, 莫尔势将激子局域在势阱中形成“莫尔激子平带”, 平带中高激子态密度使 SHG 在激子共振波长处显著增强^[54]; 异质堆叠超晶格因层间元素差异如 MoS₂/MoSe₂ 的 S-Se 差异、MoS₂/WS₂ 的 Mo-W 差异等, 形成非对称电荷分布, 进而产生面外偶极子和内建电场, 进而产生面外 SHG 响应, 可用于二维材料垂直极化的超快、非接触式表征。

SHG 对堆叠角度和堆叠相高度敏感, 强度取决于堆叠后材料的中心对称性。如 CVD 生长的 MoS₂ 双层, 0°时为 3R 相, 两层非线性偶极平行, SHG 强度为单层的 3 倍; 当堆叠角度为 60°的 2H 相堆叠时, 偶极抵消, SHG 信号完全消失。WS₂-MoS₂横向异质结, 堆叠后保持六重对称, SHG 信号在异质结

界面无明显衰减,可用于制备复杂对称结构的 NLO 器件。同时,一些特殊堆叠结构,如 5°扭转角的螺旋 WS₂多层打破传统 2H 相层数依赖规律,SHG 强度随层数增加而增强,拓展至百层量级。各类不同堆叠二维材料的 SHG 性能对比见表 1。

表 1 堆叠二维材料的 SHG 性能
Table 1 SHG performance of stacked 2D materials

Stacking types	Material	SHG Performance		Fabrica- tion	Thickness	Ref.
		$\chi^{(2)}/(\times 10^{-12},$ m/V)	Emission wave- length/nm			
Intrinsic stacking	MoS ₂	5.5	400	CVD	1L	[47]
	MoTe ₂	5	500	Exfolia- tion	Few Layers	[58- 59]
	WS ₂	17	400	CVD	1L	[47]
	h-BN	200	405	Exfolia- tion	1L、Few Layers	[20]
	WSe ₂	0.4-6	400	CVD	Few Layers	[60- 61]
Homogeneous stacking	MoS ₂ /MoS ₂	280	405	CVD	2L	[34]
	h-BN(AB/AC)	4	405	CVD	2L	[20]
Heterogeneous stacking	WS ₂ -MoS ₂	95	625-750	Exfolia- tion	2L	[47]
	WSe ₂ /MoSe ₂	4.5	400	Exfolia- tion	2L	[49]
Twisted stacking	Twisted bilayer MoS ₂ ($\theta=95.3^\circ$)	140	400	CVD	2L	[34]
	Twisted bilayer MoS ₂ ($\theta=1.2^\circ/58.2^\circ$)	190	400	CVD	2L	[34]
	Twisted MoS ₂ /WSe ₂ ($\theta=29.82^\circ$)	130	282-387	Exfolia- tion	2L	[62]
	Twisted MoS ₂ /WSe ₂ ($\theta=0.79^\circ$)	700	282-387	Exfolia- tion	2L	[62]
	Twisted MoS ₂ /WS ₂ ($\theta=60^\circ$)	11.5	400	CVD	2L	[47]

综上,相较于同质堆叠,异质堆叠可通过材料组合实现 SHG 性能的宽范围调控,如强度增强、偏振模式多样化、能量可调等。相较于单层层内激子,层间激子寿命更长,且 SHG 信号对界面质量、扭转角变化高度敏感,可用于异质结构界面表征与缺陷检测。两类堆叠结构的 SHG 性能均体现出对对称性的高度敏感性,SHG 技术凭借无损检测、高分辨率、大面积测绘等优势,已成为堆叠序分辨、扭转角测绘、缺陷检测的核心手段,为二维材料在光电子器件、非线性光学成像等领域的应用提供了结构表征与性能调控的双重支撑。

4 结论与展望

4.1 大面积和任意角度堆叠二维材料

当前二维材料堆叠技术在尺寸拓展与角度控制精度上取得显著突破,为堆叠结构的器件化应用奠定基础^[1, 17, 63-64]。在大面积堆叠领域,CVD 转移、干法粘连等技术成功突破传统机械剥离法的尺寸限制,已能制备厘米级 2D-2D 同质/异质堆叠结构^[15, 65],如大面积 MoS₂/WS₂异质结^[15],这类结构为后续 SHG 相关器件的规模化应用提供了尺寸支撑。在角度控制方面,借助光学辅助定位手段,扭转角调控精度达到 0.1°,可稳定构建莫尔超晶格,如 1.1°魔角石墨烯^[66]、特定角度扭转的过渡金属硫族化合物双层^[27, 29, 34],为研究扭转角依赖的 SHG 特性提供

了精准的结构调控工具。

4.2 二维材料堆叠工程 SHG 表征机制及多维解析

SHG 表征已经通过物理机制明确了堆叠结构特征与 SHG 信号响应之间的关联, 成为解析二维材料堆叠学的核心手段。在微观机制方面, 已明确堆叠引发的晶体对称性破缺是决定 SHG 信号有无的关键因素, 同时, 层间耦合强度与扭转角通过调控 SH 场的相长或相消干涉, 直接影响 SHG 信号强度。在堆叠学解析方面, SHG 表征实现了对堆叠结构的多维度精准分析。通过奇偶振荡特征可快速区分少层材料层数的奇偶性; 利用信号强度与旋转对称性能精准识别堆叠次序; 借助相干干涉公式与偏振图案偏移定量计算扭转角, 如 WS₂ 双层重叠区域的扭转角测绘^[29], 为堆叠结构的精确表征提供了可靠方法。同时, SHG 表征在机制研究上仍存在一定的局限, 如在多层异质堆叠、混合相堆叠等复杂堆叠体系中, 层间电荷转移、应变耦合等多因素叠加, SHG 响应的物理机制尚未完全厘清; 晶格失配引发的应变与界面电荷转移对 $\chi^{(2)}$ 的贡献比例无法精确区分, 难以准确建立多因素与 SHG 信号的定量关联; 此外, 光学损耗会削弱 SHG 干涉效应, 当二维材料或衬底因微弱吸收而有损耗时, 无法实现完美相长或相消干涉, 导致结构因子极值无法达到理论值, 降低表征精度; 同时, 入射光非理想性会抵消干涉信号, 如聚焦光的小光斑含多方向波矢、短脉冲光(如 < 50 fs)含多频率成分, 均会部分抵消基频光与倍频光的干涉效应, 尤其厚介质膜下抵消更显著, 难以精准关联堆叠结构参数与 SHG 信号^[67]。未来可以通过协同外加电场、磁场以及多光谱联用等多物理场耦合机制解析以及多技术联用维度深入研究复杂堆叠体系的 SHG 机制, 为二维堆叠工程的 SHG 研究提供理论与实验支撑^[68]。

4.3 二维材料堆叠结构的多元化材料体系及结构

当前二维堆叠工程 SHG 的材料体系已从传统过渡金属硫族化合物向多元化方向拓展。如 GaSe、InSe 等层状 III-VI 族半导体因多晶相特性, SHG 表征呈现非奇偶振荡规律, 可用于层间相变探测; 多层堆叠的 *h*-BN 因宽禁带实现 SHG 信号高稳定性, 成为 SHG 表征的理想参照标准^[20]; Weyl 半金属等拓扑材料与 CrI₃、Cr₂Ge₂Te₆ 等磁性二维材料则凭借特殊电子态或磁序, 产生非互易 SHG, 为磁光调控应用提供了新的材料选择^[23, 69]。除了二维-二维堆叠结构, 还有 2D-0D、2D-1D、2D-3D 等跨维度的堆叠结构, 不同堆叠材料独特的 SHG 特性为应用场景的拓宽奠定了坚实基础, 如单层 MoS₂-TiO₂ 纳米线

堆叠实现了 MoS₂ 的光学 SHG 强烈的各向异性增强^[70]、CVD 生长的 WS₂ 扭曲螺旋结构的非线性极化率随厚度增加而累积, 突破了 TMDs 的对称性限制, 为研究特定厚度结构上原子尺度的光-物质相互作用提供了基础平台, 进一步拓展了 TMDs 的非线性光学应用^[71]。在表征应用上, SHG 提供了一种快速无损的表征手段, 用于二维材料堆叠质量检测以及器件界面缺陷识别, 保障堆叠结构与器件的质量; 在功能应用上, 基于过渡金属硫族化合物如 MoS₂、WS₂ 以及 GaSe 等 2D 材料的 SHG 效应, 实现片上可见光、近红外波段窄带光源, 适配微型激光显示、量子信息处理等场景。同时, 近期报道的 Weyl 半导体 Te 纳米片无论厚度如何均保持反演对称性破缺, 具有大二阶极化率的同时具有超宽带强 SHG 响应, 解决了中红外波段原子层状非线性材料稀缺的问题, 能够在 CMOS 兼容平台上实现片上中红外/近红外光源集成或作为片上非线性核心元件, 实现光信号在近红外-中红外波段的高效频率转换; 利用过渡金属硫族化合物、黑磷等材料的 SHG 与饱和吸收协同效应, 可实现微型脉冲激光器的被动调 Q, WS₂ 饱和吸收体结合 SHG 反馈, 实现超短脉冲输出, 适配微型超快激光器件。总之, SHG 在微型化光源、微型化频率转换器以及中红外探测等方向均具有潜在应用前景^[72-73]。基于磁性 CrI₃ 的非互易 SHG, 可设计磁控偏振调制器, 响应速度达纳秒级, 为光电子器件的发展提供了新的方向; 铁电材料由于本身对空间反演对称性破缺的要求, 具有 SHG 的天然优势, 为新的超薄、高效非线性光学器件提供了可能。

综上, 二维材料堆叠技术在大面积同质/异质结构与角度控制上取得突破, 为器件化应用奠基; SHG 能关联堆叠结构与 SHG 信号、实现多维度精准分析, 已成为解析二维材料堆叠工程的核心表征手段, 但在复杂堆叠体系机制、多因素定量关联及光学损耗与入射光非理想性影响下存在局限, 未来需多物理场耦合与多技术联用突破; 同时, 二维堆叠工程 SHG 的材料体系向多元化拓展, 如 III-VI 族半导体、拓扑材料、磁性二维材料等, 且跨维度堆叠结构增多, 在表征与功能应用上前景广阔。

参考文献

- [1] FOX C, MAO Y, ZHANG X, *et al.* Stacking order engineering of two-dimensional materials and device applications. *Chemical Reviews*, 2024, **124**(4): 1862.
- [2] DOGADOV O, TROVATELLO C, YAO B, *et al.* Parametric nonlinear optics with layered materials and related heterostructures. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, **16**(9):

2100726.

- [3] KHAN A R, ZHANG L, ISHFAQ K, *et al.* Optical harmonic generation in 2D materials. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(3)**: 2105259.
- [4] ZHANG J, ZHAO W, YU P, *et al.* Second harmonic generation in 2D layered materials. *2D Materials*, 2020, **7(4)**: 042002.
- [5] JIANG T, HUANG D, SONG R K, *et al.* Nonlinear optical microscopy in two-dimensional materials. *Optics and Precision Engineering*, 2022, **30(21)**: 26.
- [6] XIA F F, WANG F K, HU H L, *et al.* Application of second harmonic generation in characterization of 2D materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(10)**: 1022.
- [7] WANG Y, XIAO J, YANG S, *et al.* Second harmonic generation spectroscopy on two-dimensional materials. *Optical Materials Express*, 2019, **9(3)**: 1136.
- [8] QINGXIONG W, TIAN J, KE W. Optical Second Harmonic Generation in Thin-films of MoS₂. In *Proc.SPIE*, 2017: 1060549.
- [9] ZHENG X, WEI Y, ZHANG X, *et al.* Symmetry engineering induced in-plane polarization in MoS₂ through van der waals interlayer coupling. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(28)**: 2202658.
- [10] MALARD L M, ALENCAR T V, BARBOZA A P M, *et al.* Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals. *Physical Review B*, 2013, **87(20)**: 201401.
- [11] YANG D, HU X, ZHUANG M, *et al.* Inversion symmetry broken 2D 3R-MoTe₂. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(26)**: 1800785.
- [12] TANG B, ZHONG W, ZHANG H, *et al.* Second harmonic generation in van der waals ferroelectric CuInP₂S₆ nanoflakes under uniaxial strain. *Advanced Optical Materials*, 2025, **13(16)**: 2500164.
- [13] MA H, LIANG J, HONG H, *et al.* Rich information on 2D materials revealed by optical second harmonic generation. *Nanoscale*, 2020, **12(45)**: 22891.
- [14] ADESHINA M A, KIM H. Exploring the frontier: Nonlinear optics in low dimensional materials. *Nanophotonics*, 2025, **14(10)**: 1451.
- [15] LI J, YANG X, ZHANG Z, *et al.* Towards the scalable synthesis of two-dimensional heterostructures and superlattices beyond exfoliation and restacking. *Nature Materials*, 2024, **23(10)**: 1326.
- [16] LIN L, DENG B, SUN J, *et al.* Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene. *Chemical Reviews*, 2018, **118(18)**: 9281.
- [17] GUO H W, HU Z, LIU Z B, *et al.* Stacking of 2D materials. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(4)**: 2007810.
- [18] LI X L, HAN W P, WU J B, *et al.* Layer-number dependent optical properties of 2D materials and their application for thickness determination. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(19)**: 1604468.
- [19] ZHAO M, YE Z, SUZUKI R, *et al.* Atomically phase-matched second-harmonic generation in a 2D crystal. *Light: Science & Applications*, 2016, **5(8)**: e16131.
- [20] LI Y, RAO Y, MAK K F, *et al.* Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical second-harmonic generation. *Nano Letters*, 2013, **13(7)**: 3329.
- [21] ZENG H, LIU G B, DAI J, *et al.* Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports*, 2013, **3(1)**: 1608.
- [22] JIE W, CHEN X, LI D, *et al.* Layer-dependent nonlinear optical properties and stability of non-centrosymmetric modification in few-layer gase sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54(4)**: 1185.
- [23] SUN Z, YI Y, SONG T, *et al.* Giant nonreciprocal second-harmonic generation from antiferromagnetic bilayer CrI₃. *Nature*, 2019, **572(7770)**: 497.
- [24] HE C, ZHU L, HUANG Y, *et al.* Accurately controlling angle-resolved second harmonic generation by stacking orders from a MoS₂ homobilayer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, **126(25)**: 10584.
- [25] KIM C-J, BROWN L, GRAHAM M W, *et al.* Stacking order dependent second harmonic generation and topological defects in h-BN bilayers. *Nano Letters*, 2013, **13(11)**: 5660.
- [26] SHAN Y, LI Y, HUANG D, *et al.* Stacking symmetry governed second harmonic generation in graphene trilayers. *Science Advances*, 2018, **4(6)**: eaat0074.
- [27] LIN K-Q, FARIA JUNIOR P E, BAUER J M, *et al.* Twist-angle engineering of excitonic quantum interference and optical nonlinearities in stacked 2D semiconductors. *Nature Communications*, 2021, **12(1)**: 1553.
- [28] SHAO G, XUE X-X, LIU X, *et al.* Twist angle-dependent optical responses in controllably grown WS₂ vertical homojunctions. *Chemistry of Materials*, 2020, **32(22)**: 9721.
- [29] PSILODIMITRAKOPOULOS S, MOUCHLIADIS L, PARADISANOS I, *et al.* Twist angle mapping in layered WS₂ by polarization-resolved second harmonic generation. *Scientific Reports*, 2019, **9(1)**: 14285.
- [30] ZHENG W, XIANG L, DE QUESADA F A, *et al.* Thickness- and twist-angle-dependent interlayer excitons in metal monochalcogenide heterostructures. *ACS Nano*, 2022, **16(11)**: 18695.
- [31] LIU W, LUO S, QI X, *et al.* Inversion symmetry and exotic interlayer exciton behavior in twisted trilayer MoS₂ produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(3)**: 4724.
- [32] YAO K, FINNEY N R, ZHANG J, *et al.* Enhanced tunable second harmonic generation from twistable interfaces and vertical superlattices in boron nitride homostructures. *Science Advances*, 2021, **7(10)**: eabe8691.
- [33] MAH, YANG C, NI B, *et al.* Artificial stacking dependences of band structures and second-harmonic generations in bilayer hexagonal boron nitride. *ACS Nano*, 2025, **19(17)**: 16569.
- [34] HSU W-T, ZHAO Z-A, LI L-J, *et al.* Second harmonic generation from artificially stacked transition metal dichalcogenide twisted bilayers. *ACS Nano*, 2014, **8(3)**: 2951.
- [35] KHAN A R, LIU B, LÜ T, *et al.* Direct measurement of folding angle and strain vector in atomically thin WS₂ using second-harmonic generation. *ACS Nano*, 2020, **14(11)**: 15806.
- [36] SUN Z, ZHANG Y, QIAN J, *et al.* Compelling evidence for the ϵ -phase in crystal by oblique incident second harmonic generation. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10(19)**: 2201183.
- [37] ZENG Z, SUN X, ZHANG D, *et al.* Controlled vapor growth and nonlinear optical applications of large-area 3R phase WS₂ and WSe₂ atomic layers. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(11)**: 1806874.

- [38] MISHINA E, SHERSTYUK N, LAVROV S, *et al.* Observation of two polytypes of MoS₂ ultrathin layers studied by second harmonic generation microscopy and photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(13): 131901.
- [39] XU M, JI H, ZHANG M, *et al.* CVD synthesis of twisted bilayer WS₂ with tunable second harmonic generation. *Advanced Materials*, 2024, **36**(19): 2313638.
- [40] XU M, JI H, ZHENG L, *et al.* Reconfiguring nucleation for cvd growth of twisted bilayer MoS₂ with a wide range of twist angles. *Nature Communications*, 2024, **15**(1): 562.
- [41] YANG X, WANG X, FAIZAN M, *et al.* Second-harmonic generation in 2D moiré superlattices composed of bilayer transition metal dichalcogenides. *Nanoscale*, 2024, **16**(6): 2913.
- [42] YE K, LIU L, CHEN L, *et al.* Controllable growth of multilayered XSe₂ (X=W and Mo) for nonlinear optical and optoelectronic applications. *2D Materials*, 2022, **9**(1): 015012.
- [43] SONG G, HONG H, MA C, *et al.* Stacking engineering toward giant second harmonic generation in twisted graphene superstructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(1): 473.
- [44] WEN X, XU W, ZHAO W, *et al.* Plasmonic hot carriers-controlled second harmonic generation in WSe₂ bilayers. *Nano Letters*, 2018, **18**(3): 1686.
- [45] WU B, ZHENG H, LI S, *et al.* Enhanced homogeneity of moiré superlattices in double-bilayer WSe₂ homostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(41): 48475.
- [46] RAZA W, SHAHEEN A, AMIR KHAN N, *et al.* Advanced Strategies for the Synthesis and Modulation of 2D Layered Heterostructures for Energy Conversion and Storage Applications. *Progress in Materials Science*, 2024: 146101325.
- [47] BAI X, LI S, DAS S, *et al.* Single-step chemical vapour deposition of anti-pyramid MoS₂/WS₂ vertical heterostructures. *Nanoscale*, 2021, **13**(8): 4537.
- [48] HE C, ZHAO Q, HUANG Y, *et al.* Nonlinear optical response in graphene/WX₂ (X=S, Se, and Te) van der waals heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, **10**(9): 2090.
- [49] ZIMMERMANN J E, KIM Y D, HONE J C, *et al.* Directional ultrafast charge transfer in a WSe₂/MoSe₂ heterostructure selectively probed by time-resolved shg imaging microscopy. *Nanoscale Horizons*, 2020, **5**(12): 1603.
- [50] ZHANG M, HAN N, ZHANG J, *et al.* Emergent second-harmonic generation in van der waals heterostructure of bilayer MoS₂ and monolayer graphene. *Science Advances*, 2023, **9**(11): eadf4571.
- [51] WANG J, ZHANG M, HAN N, *et al.* Second harmonic generation in van der waals heterostructure of centrosymmetric ReS₂ and graphene. *Advanced Optical Materials*, 2023, **11**(10): 2202495.
- [52] YUAN Y, LIU P, WU H, *et al.* Probing the twist-controlled interlayer coupling in artificially stacked transition metal dichalcogenide bilayers by second-harmonic generation. *ACS Nano*, 2023, **17**(18): 17897.
- [53] HE C, WU R, QIM, *et al.* Dispersion property and evolution of second harmonic generation pattern in type-i and type-ii van der waals heterostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(23): 27334.
- [54] JIN C, REGAN E C, YAN A, *et al.* Observation of moiré excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices. *Nature*, 2019, **567**(7746): 76.
- [55] DU L, HUANG Z, ZHANG J, *et al.* Nonlinear physics of moiré superlattices. *Nature Materials*, 2024, **23**(9): 1179.
- [56] LIN Q, FANG H, KALABOUKHOV A, *et al.* Moiré-engineered light-matter interactions in MoS₂/WSe₂ heterobilayers at room temperature. *Nature Communications*, 2024, **15**(1): 8762.
- [57] YE K, YAN J, LI Q, *et al.* Symmetry breaking in twisted mixed-dimensional heterostructure interfaces for multifunctional polarization-sensitive photodetection. *ACS Nano*, 2025, **19**(1): 1340.
- [58] AUTERE A, JUSSILA H, DAI Y, *et al.* Nonlinear optics with 2D layered materials. *Advanced Materials*, 2018, **30**(24): 1705963.
- [59] BEAMS R, CANÇADO L G, KRYLYUK S, *et al.* Characterization of few-layer 1t' MoTe₂ by polarization-resolved second harmonic generation and raman scattering. *ACS Nano*, 2016, **10**(10): 9626.
- [60] SEYLER K L, SCHAIBLEY J R, GONG P, *et al.* Electrical control of second-harmonic generation in a WSe₂ monolayer transistor. *Nature Nanotechnology*, 2015, **10**(5): 407.
- [61] RIBEIRO-SOARES J, JANISCH C, LIU Z, *et al.* Second harmonic generation in WSe₂. *2D Materials*, 2015, **2**(4): 045015.
- [62] PARADISANOS I, RAVEN A M S, AMAND T, *et al.* Second harmonic generation control in twisted bilayers of transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 2022, **105**(11): 115420.
- [63] YASUDA K, WANG X, WATANABE K, *et al.* Stacking-engineered ferroelectricity in bilayer boron nitride. *Science*, 2021, **372**(6549): 1458.
- [64] HAN X, ZHAO X. Stackingtronics: Programmable interlayer sliding in 2D materials. *Nano Letters*, 2025, **25**(49): 16955.
- [65] LIAO M, WEI Z, DU L, *et al.* Precise control of the interlayer twist angle in large scale MoS₂ homostructures. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 2153.
- [66] LI Q, ZHANG H, WANG Y, *et al.* Evolution of the flat band and the role of lattice relaxations in twisted bilayer graphene. *Nature Materials*, 2024, **23**(8): 1070.
- [67] WANG W, SONG Y, SHAN Y, *et al.* Theory of the interference tunability of second harmonic generation for two-dimensional materials in layered structures. *Optics Express*, 2024, **32**(18): 31495.
- [68] JIANG T, LIU H, HUANG D, *et al.* Valley and band structure engineering of folded MoS₂ bilayers. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**(10): 825.
- [69] WU D, YE M, CHEN H, *et al.* Giant and controllable nonlinear magneto-optical effects in two-dimensional magnets. *npj Computational Materials*, 2024, **10**(1): 79.
- [70] LI D, WEI C, SONG J, *et al.* Anisotropic enhancement of second-harmonic generation in monolayer and bilayer MoS₂ by integrating with TiO₂ nanowires. *Nano Letters*, 2019, **19**(6): 4195.
- [71] FAN X, JIANG Y, ZHUANG X, *et al.* Broken symmetry induced strong nonlinear optical effects in spiral WS₂ nanosheets. *ACS Nano*, 2017, **11**(5): 4892.
- [72] LIANG D, QIN M, LIU Y, *et al.* Topologically enhanced giant broadband second-harmonic generation in weyl semiconductor tellurium. *Nature Communications*, 2025, **16**(1):

10393.

[73] YOU J W, BONGU S R, BAO Q, *et al.* Nonlinear opticalproperties and applications of 2D materials: Theoretical and experimental aspects. *Nanophotonics*, 2019, **8(1)**: 63-97.