



二硫化铼的原位高压偏振拉曼光谱

张茂笛 焦陈寅 文婷 李靓 裴胜海 王曾晖 夏娟

In-situ high pressure polarized Raman spectroscopy of rhenium disulfide

Zhang Mao-Di Jiao Chen-Yin Wen Ting Li Jing Pei Sheng-Hai Wang Zeng-Hui Xia Juan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 140702 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220053

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220053>

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

黑磷各向异性拉曼光谱表征及电学特性

Anisotropic Raman characterization and electrical properties of black phosphorus

物理学报. 2021, 70(3): 037801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201271>

不同堆垛结构二硫化铼/石墨烯异质结的光电化学特性

Photochemical properties of rhenium disulfide/graphene heterojunctions with different stacking structures

物理学报. 2021, 70(9): 098203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201904>

拉曼光谱研究退火氧化镍中二阶磁振子散射增强

Enhancement of two-magnon scattering in annealed nickel oxide studied by Raman spectroscopy

物理学报. 2021, 70(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210454>

高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

GeSe₂中强各向异性偏振相关的非线性光学响应

Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe₂

物理学报. 2020, 69(18): 184212 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200443>

BaF₂高压相变行为的第一性原理研究

First-principles study of phase transition of BaF₂ under high pressure

物理学报. 2022, 71(1): 017102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211163>

二硫化铼的原位高压偏振拉曼光谱*

张茂笛 焦陈寅 文婷 李靛 裴胜海 王曾晖† 夏娟‡

(电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 610054)

(2022年1月9日收到; 2022年3月17日收到修改稿)

高压调控是一种能够对材料的结构、电学、光学等物理特性实现高效、连续且可逆变化的实验手段; 拉曼光谱则是一种能够对材料的晶相等结构信息实现精准、快速、无损分析的研究方法. 本文结合了金刚石对顶砧高压技术和原位偏振拉曼光谱技术, 对二硫化铼 (ReS_2) 晶体的拉曼振动模式随压强的演变过程进行了深入研究. 实验发现 ReS_2 的常压相 ($1T'$) 在 3.04 GPa 的压强下转变为一个扭曲 $1T'$ 相, 继而在 14.24 GPa 压强下发生了 Re_4 原子簇的层内形变, 并且在 22.08 和 25.76 GPa 分别发生了不同方向的层间无序叠加向有序叠加的转变. 这一系列独特的实验现象充分展现了该二维材料的层内各向异性, 并证实 ReS_2 晶体的各向异性随压强的增加而变得愈发显著. 本文研究表明压强在调节材料性能方面的关键作用, 揭示了 ReS_2 晶体在制备各向异性光学器件和光电器件等方面的潜力.

关键词: 高压调控, 二硫化铼, 拉曼光谱, 各向异性, 相变**PACS:** 07.35.+k, 74.25.nd, 42.25.Ja, 87.15.Zg**DOI:** 10.7498/aps.71.20220053

1 引言

具有层状结构的二维过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs), 因具有十分丰富的结构、电学和光学特性, 近年来掀起了广泛的研究热潮^[1-6]. 在 TMDs 晶体中, 过渡金属原子 ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) 位于两层 X 原子 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 之间, 形成计量比为 MX_2 的层状结构. TMDs 因不同的原子成键方式而具有丰富的晶体结构, 常见的 3 种结构分别为六方 ($2H$) 相、三斜 ($1T$) 相和菱方 ($3R$) 相. 近年来, TMDs 的新成员 ReX_2 ($X = \text{Se}, \text{S}$), 因与 WX_2 , MoX_2 等其他材料具有不同的晶体结构和电子性质而备受关注^[7-12], 代表性的材料体系为二硒化铼 (ReSe_2)^[13] 和二硫化铼 (ReS_2)^[7]. 这类 ReX_2 材料中存在一种特殊的扭曲 $1T$ 结构,

被称为 $1T'$ 相, 与 TMDs 中常见的高度对称的 $1T$ 或 $2H$ 结构不同, 这些 $1T'$ 对称性的晶体结构通常具有额外的平面内金属键或电荷密度波态.

本文研究的二维材料体系为 ReS_2 晶体, 该体系具有独特的结构特性和优异的光电性能, 使得其在下一代电子和光电材料的应用中极具前景^[14,15]. 特别地, 不同于大多数 TMDs 能带结构随厚度的变化而发生改变的属性^[16,17], ReS_2 晶体表现出对层数不敏感的电学、光学和振动特性, 例如 ReS_2 从块体到单分子层均为直接带隙半导体, 并且随着层数的增加, 其光致发光 (photoluminescence, PL) 强度增加而拉曼强度保持不变^[7]. 此外, ReS_2 低对称性的 $1T'$ 三斜晶体结构带来了显著的电学、光学和热学的层内各向异性^[18,19], 使得其在设计原子级厚度的调制器、偏光器和热电器件等方面展现出极其显著的优势.

* 国家自然科学基金 (批准号: 62150052, 62004026)、国家重点研发计划 (批准号: 2019YFE0120300) 和四川省科技厅 (批准号: 2021YJ0517, 21CXTD0088) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zenghui.wang@uestc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: juanxia@uestc.edu.cn

在 ReS_2 晶体各向异性的相关研究中, 拉曼光谱是一种广泛使用的表征手段^[8-10]. 例如, 利用偏振拉曼光谱技术已成功实现对 ReS_2 的各向异性特征及其晶体取向的研究^[8], 相关超低波数拉曼光谱结果也证实了 ReS_2 显著的各向异性使其面内剪切振动模式发生劈裂^[9]. 前期研究表明, ReS_2 晶体表现出的这种层数不敏感性来源于其微弱的层间耦合作用^[7], 这也使得我们很难利用层数来调控其物理特性. 因此, 探索其他手段来有效调控 ReS_2 材料的层间耦合作用及相关物理特性就显得十分重要.

在诸多外界调控方法中, 高压技术是一种高效、清洁、连续且可逆的调控材料结构、电学、光学等物理特性的手段. 特别地, 金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 高压技术能够对二维材料独特的叠层结构进行层间距离的高效压缩, 以及层间范德瓦耳斯作用的大幅调控, 从而实现对二维材料性能的敏感调制. 目前, 高压技术已成功诱导了 WTe_2 从 T_d 相到 T' 相的相变^[20]、 TiSe_2 电荷密度波的改变^[21]、 MoSe_2 从半导体到金属的能带转变^[22]、 WSe_2 - MoSe_2 异质结的层间距离的大幅压缩^[23]、以及 T' - MoTe_2 的超导特性^[24]. 此外, ReS_2 晶体的高压响应也有些研究, 如高压 X 射线衍射实验发现, ReS_2 晶体的三斜晶相在 11.3 GPa 时发生了相变^[25]; 通过计算发现, ReS_2 在高压下经历从扭曲的 $3R$ 相过渡到扭曲的 $1T'$ 相, 最后转变为金属相的过程^[26].

截至目前, 尚未有将原位偏振拉曼光谱与金刚石对顶砧高压技术结合起来研究 ReS_2 晶体各向异性的高压响应行为. 本文研究了高压 (0—30 GPa) 对 ReS_2 晶体结构和光学性质的有效调控, 并通过改变入射激光的偏振方向, 研究了 ReS_2 晶体高压下的结构及各向异性. 具体而言, 在压强为 3.04 GPa 左右时发现了 ReS_2 晶体从 $1T'$ 对称性到扭曲的 $1T'$ 对称性的结构相变; 当压强继续增加至 14.24 GPa 左右时, ReS_2 晶体的 Re_4 单元发生层内变形; 随着压强增加至 22.08 和 25.76 GPa 左右, ReS_2 晶体在面内各向异性选择下发生不同方向层间无序叠加向有序叠加的转变; 当压强达到 30 GPa 以上, ReS_2 开始向非晶态转变.

2 实验装置

本文研究的样品是将 ReS_2 晶体通过机械剥离

得到的薄片, 然后使用钨针将其转移至 DAC 的砧面上, 从而进行原位高压偏振拉曼光谱测量 (图 1(a) 和图 1(b)).

具体而言, 首先在两个金刚石砧面之间放置一片 T-301 钢垫片, 然后合上对顶砧并通过稍微拧紧 DAC 的 4 个加压螺丝, 使得垫片中心预压出一个砧面大小且厚度约为 50 μm 的凹陷; 随后利用直径为 150 μm 的螺丝钻在预压好的垫片中心钻一个圆通孔 (直径为 150 μm), 从而与金刚石砧面形成样品微腔; 进一步将剥离后的 ReS_2 薄层样品及红宝石颗粒 (3—5 μm , 用于压强标定) 转移至样品腔中 (图 1(b)), 最后在装有样品和红宝石的微腔中滴满硅油 (传压介质), 以此为样品提供准静水压环境, 封装后的 DAC 如图 1(c) 所示.

将样品封装在 DAC 中后, 进一步将 DAC 组装在共聚焦拉曼光谱系统 (WITec-alpha300R) 上, 从而对样品进行原位高压偏振拉曼光谱测量. 本文所用的实验装置为背散射收集模式 (如图 1(a) 所示), 激发光沿着原子面的法线方向入射, 经光与物质相互作用后收集其背散射信号, 激发光波长为 532 nm, 选择合适的入射激光功率以避免给样品造成加热, 单谱数据采集时间为 60 s. 本实验选择的入射激光的偏振方向分别与实验台坐标轴 x 平行和垂直, 如图 1(b) 中绿色双箭头所示.

3 结果与讨论

ReS_2 晶体结构的俯视图和侧视图如图 1(d) 和图 1(e) 所示, 层状 ReS_2 晶体为 $1T'$ 菱形链结构, 其单元胞呈三斜对称性, 空间群为 $P\bar{1}$ ^[18]. 位于第 7 副族的铼 (Re) 原子拥有丰富的价电子, 这使得其在与硫 (S) 原子组合成金属-硫共价键的同时, 形成 Re—Re 金属键. ReS_2 单层中, 每个 Re 原子与相邻的 6 个 S 原子形成强共价键, 与理想的八面体配位相比, ReS_2 中的 Re 原子从周围 S_6 八面体的中心转移, 由于佩尔斯 (Peierls) 畸变, 4 个相邻的 Re 原子以金属键的形式组合成菱形的 Re_4 单元^[27,28]. 周期性的 Re_4 单元结合在一起形成一条条锯齿状 (Zigzag 型) 的 Re 链, 通常沿着晶体 b 轴的方向 (见图 1(d)). 多层 ReS_2 在层间范德瓦耳斯 (van der Waals) 力的作用下, 以特殊的角度 (通常具有最低的能量) 进行堆叠从而形成体相 ReS_2 晶体.

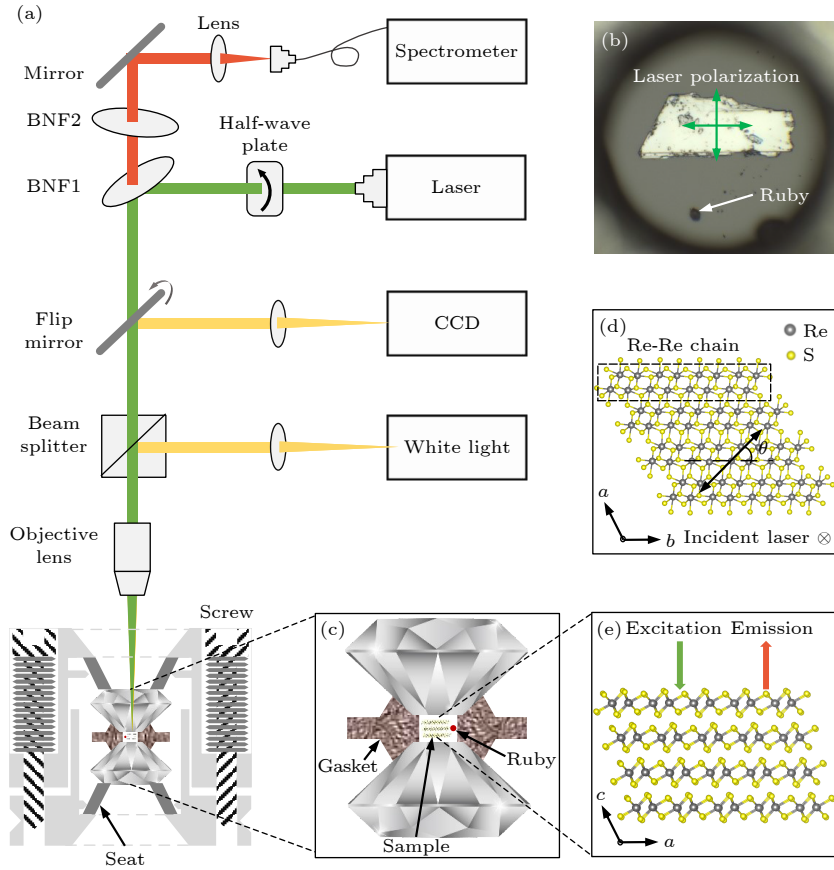


图 1 (a) 原位高压偏振拉曼光谱系统测试图; (b) ReS_2 薄片的光学照片, 绿色箭头为入射激光的两个正交偏振方向; (c) 封装样品后的金刚石对顶砧示意图; (d) ReS_2 晶体结构俯视图, 黑色矩形示意为结构中的铼链, θ 为入射激光偏振方向与 ReS_2 晶体 b 轴的夹角, \otimes 为激光与原子面垂直的入射方向; (e) ReS_2 晶体结构侧视图

Fig. 1. (a) Schematic illustration of the *in-situ* high pressure polarized Raman measurement system; (b) optical image of the ReS_2 flake being measured (The green arrows indicate the polarization directions of the incident laser); (c) illustration of a diamond anvil cell (DAC) loaded with the ReS_2 sample; (d) top view of the ReS_2 crystal structure (The black rectangle indicates the Re-Re chain. θ is defined as the angle between the polarization of the incident laser and the b -axis of ReS_2 . \otimes represents the incident direction of the laser (into the page)); (e) side view of the ReS_2 crystal structure.

$\text{ReS}_2(C_i, P\bar{1})$ 晶体结构独特的低对称性, 使得其具有独特的拉曼响应. 具体而言, 具有三斜晶系的二维 ReS_2 晶体中有 18 个具有拉曼活性的振动模式, 并且都为有原子面外振动参与的 A_g 模式. 根据 $1T'$ 对称性, A_g 模式的拉曼张量矩阵为 $\mathbf{R} = \begin{pmatrix} u & v \\ v & w \end{pmatrix}$ ^[14], 此拉曼矩阵的张量元素由 3 个参数决定. 由经典拉曼模型可知, 该 A_g 振动模式的强度为 $I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \hat{e}_s|^2$, 其中 \hat{e}_i 和 \hat{e}_s 分别为入射光和散射光的单位偏振矢量. 这里定义 θ 为 ReS_2 晶体 b 轴与入射激光偏振方向的夹角 (见图 1(d)).

在入射激光偏振与散射激光偏振相对平行的配置下, $\hat{e}_i = \hat{e}_s = (\cos\theta, \sin\theta)$, 此时 ReS_2 中 A_g 振动模式的拉曼强度与角度 θ 的依赖关系可以写成

$$I_{//}(\theta) \propto (u \cos^2\theta + 2v \cos\theta \sin\theta + w \sin^2\theta)^2. \quad (1)$$

在入射激光偏振与散射激光偏振相对垂直的配置下, 入射光和散射光的单位偏振矢量分别为 $\hat{e}_i = (\cos\theta, \sin\theta)$, $\hat{e}_s = (-\sin\theta, \cos\theta)$, 则 A_g 振动模式的拉曼强度与角度 θ 的依赖关系为

$$I_{\perp}(\theta) \propto \left\{ (w - u) \left[\frac{1}{2} \sin(2\theta) - v \cos(2\theta) \right] \right\}^2. \quad (2)$$

为了在 DAC 中得到最优化的拉曼信号, 本实验采用“平行+垂直”的全收集模式, 因此 A_g 振动模式的拉曼总强度 $I_T(\theta)$ 是散射光偏振分别与入射光偏振平行和垂直配置的拉曼强度之和, 即

$$I_T(\theta) \propto u^2 \cos^2\theta + w^2 \sin^2\theta + v^2 + v(u+w) \sin(2\theta). \quad (3)$$

由此可以看出, 在全收集的情况下, $I_T(\theta)$ 总是携带关于二维拉曼张量的两个 ($\theta = 0^\circ$) 或三个 ($\theta \neq 0^\circ$) 非零值且通常不为零的参数的信息^[29], 且 $I_T(\theta)$ 的表达式中始终带有一个与 θ 无关的 v^2 (通常

不为零), 因此在 θ 等于任意值的情况下, $I_T(\theta)$ 始终不为零. A_g 振动模式的拉曼强度会随 θ 的不同而发生改变, 并且不同振动模式的张量元素 (u, v, w) 的值不同, 从而在不同的 θ 处出现极大和极小值.

拉曼张量矩阵中非零张量元素 (u, v, w) 的值由散射体系的对称性决定, 因此对 ReS_2 进行了常压下的偏振拉曼散射测量 (图 2), 进一步探究 ReS_2 晶格的对称性及其各向异性. 此时定义 α 为入射激光偏振方向相对于实验台坐标轴 x 的夹角, 图 2 中的两个光谱分别对应入射激光的偏振方向与实验台坐标轴 x 平行和垂直的构型 (即 α 分别等于 0° 和 90°), 同时将样品解理过程中形成的最长一侧直边 (一般对应于晶轴方向) 对准实验台坐标轴. 实验结果表明, 在两个拉曼光谱的 $130\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内都观察到了 18 个具有拉曼活性的振动模式, 然后按照频率从高到低的顺序将这些振动模式在图 2 中逐一进行标记, 并将这 18 个峰的性质和频率列于表 1. 从图 2 可以看出, 两种构型下的拉曼光谱均展现出了 18 个拉曼振动模式, 并且所有振动模式的强度都随激发光偏振方向的变化而发生了变化, 其中低频的 1, 3, 5 拉曼振动模式表现出较为显著的偏振依赖性, 这与前面对不同 A_g 振动模式的拉曼强度 ((3) 式) 的推导结果完全一致. 以上实验和理论研究都证实了 ReS_2 晶体的低对称性以及较强的面内各向异性.

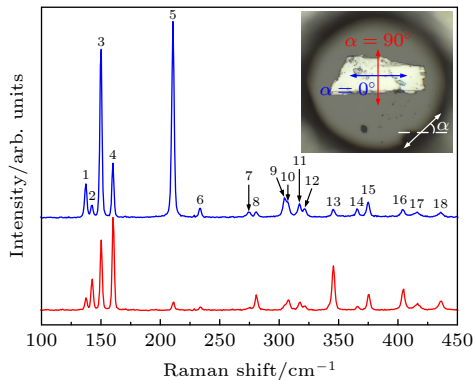


图 2 两种正交入射激光偏振方向下 ReS_2 的拉曼光谱, 入射激光波长为 532 nm ; α 为入射激光偏振方向 (白色箭头) 相对于实验台坐标轴 x (白色虚线) 的夹角, 蓝色为 $\alpha = 0^\circ$, 红色为 $\alpha = 90^\circ$

Fig. 2. Raman spectra of an ReS_2 flake with the incident laser polarized parallel (top, $\alpha = 0^\circ$) and perpendicular (bottom, $\alpha = 90^\circ$) to the x -axis of the experimental system. The wavelength of excitation laser is 532 nm . α is defined as the angle of the incident laser polarization direction (white arrow) with respect to the x -axis (white dotted line).

表 1 ReS_2 晶体的 18 个拉曼振动模式的属性
Table 1. Assignment of 18 Raman active modes in ReS_2 crystal.

Serial number	Symmetry	Raman frequency/ cm^{-1}
1	A_g -like	137.5
2	A_g -like	142.6
3	E_g -like	150.2
4	E_g -like	160.4
5	E_g -like	211.0
6	E_g -like	233.8
7	C_p	274.6
8	C_p	280.9
9	E_g -like	305.0
10	E_g -like	307.8
11	C_p	317.4
12	C_p	321.7
13	C_p	345.6
14	C_p	365.9
15	C_p	375.4
16	C_p	404.5
17	A_g -like	426.4
18	A_g -like	436.1

根据群论的对称性分析, ReS_2 在常压下观察到的 18 个拉曼振动模式都属于 A_g 振动模式^[30], 其中具有较大的面外振动权重的拉曼模归属为 A_g -like, 具有较大面内振动权重的拉曼模归属为 E_g -like, 把面内和面外振动权重相当的振动模式归属为 C_p 耦合模式^[7], 如表 1 所列. 具体而言, ReS_2 晶体中共有 4 个 A_g -like 振动模式, 其中两个频率较低的 A_g -like 拉曼模 (137.5 和 142.6 cm^{-1}) 主要涉及 Re 原子的面外振动, 另外两个高频的 A_g -like 拉曼模 (426.4 和 436.1 cm^{-1}) 主要涉及 S 原子的面外振动. 频率位于 $150.2, 160.4, 211.0$ 和 233.8 cm^{-1} 的 E_g -like 振动模式主要为 Re 原子的面内振动, 而另外两个 E_g -like 拉曼模, 频率分别为 305.0 和 307.8 cm^{-1} , 主要是 S 原子的面内振动. 位于 274.6 和 280.9 cm^{-1} 的 C_p 振动主要为 Re 原子和 S 原子的面内振动和面外振动共同参与的模式, 而 300 cm^{-1} 以上的 C_p 振动则主要为 S 原子的面内和面外振动组成的模式^[30].

进一步, 选择两种正交方向的入射激光偏振方向, 对 ReS_2 晶体进行原位高压偏振拉曼研究, 表征 ReS_2 晶体在压强作用下的晶体和电子结构的演变.

图 3(a) 和图 3(b) 分别为入射激光偏振方向与实验台坐标轴 x 平行 ($\alpha = 0^\circ$) 和垂直 ($\alpha = 90^\circ$) 时, ReS_2 晶体的原位高压拉曼光谱, 光谱中位于 150 及 500 cm^{-1} 左右的馒头峰为传压介质硅油的拉曼信号 (图 3 中*区域). 为了描述方便, 下文将 18 个振动模式中的 A_g -like 和 E_g -like 简写为 A_g 和 E_g , 并用数字 1—18 分别来表示 18 个振动模式的序号. 随后利用洛伦兹 (Lorentz) 非线性方程对图 3 光谱中的拉曼峰进行拟合, 从而得到了所有振动模式的频率随压强的演变规律及变化曲线, 如图 4 所示.

图 4 给出了 ReS_2 晶体的 21 个拉曼振动模式 (包括常压下的 18 个以及高压下出现的拉曼振动模式) 的频率随压强的变化趋势, 很明显可以看出, 大部分振动模式均在压强诱导下发生了显著的变化, 仅有少数振动模式对施加的压强不敏感, 使得其频率随压强变化较小, 这些振动模式都具有明显的面内振动的属性 (E_g 模式). 通过分析图中振动模式的频率随压强的演变趋势, 可以得到 ReS_2 晶体在 0—29.76 GPa 高压下的完整相变信息.

首先, 在相对较低压强范围内 (0—3.04 GPa), 在 $\alpha = 0^\circ$ 和 $\alpha = 90^\circ$ 两种实验配置下, A_g -2, C_p -7, C_p -8, C_p -11 和 C_p -14 等 5 个振动模式的拉曼强度均随压强的增加而减弱, 并且这个过程伴随着频率的增大, 这 5 个峰在 3.04 GPa 附近消失; 同时, 在该压强附近, 一个频率为 135.2 cm^{-1} 的新 A_g 振动模式出现. 这 5 个拉曼峰的消失和一个新拉曼峰的出现 (对应于图 3 中的深蓝色虚线和图 4 中的深蓝色数据线), 给出了 ReS_2 晶体的第一个相变过程: 在 3.04 GPa 左右, ReS_2 晶体完成了从 $1T'$ 相过渡为扭曲 $1T'$ 相 (高压相) 的晶体结构转变, 该现象与已报道的 ReS_2 晶体高压衍射结果是相符的 [31—34]. 高压下层间距离缩短, 从而导致层间 S 与 S 的排斥力增加, 为了使得整个体系达到能量最低的状态, 高压诱导的扭曲 $1T'$ 相各层之间的夹角比 $1T'$ - ReS_2 的层间夹角更扭曲.

当压强继续增加至 14.2 GPa 左右, C_p -15 振动模式开始发生劈裂, 以及一个频率为 290.9 cm^{-1} 的新 C_p 振动模式出现, 这给出了 ReS_2 晶体的第二个相变过程 (对应于图 3 中的绿色虚线和图 4 中

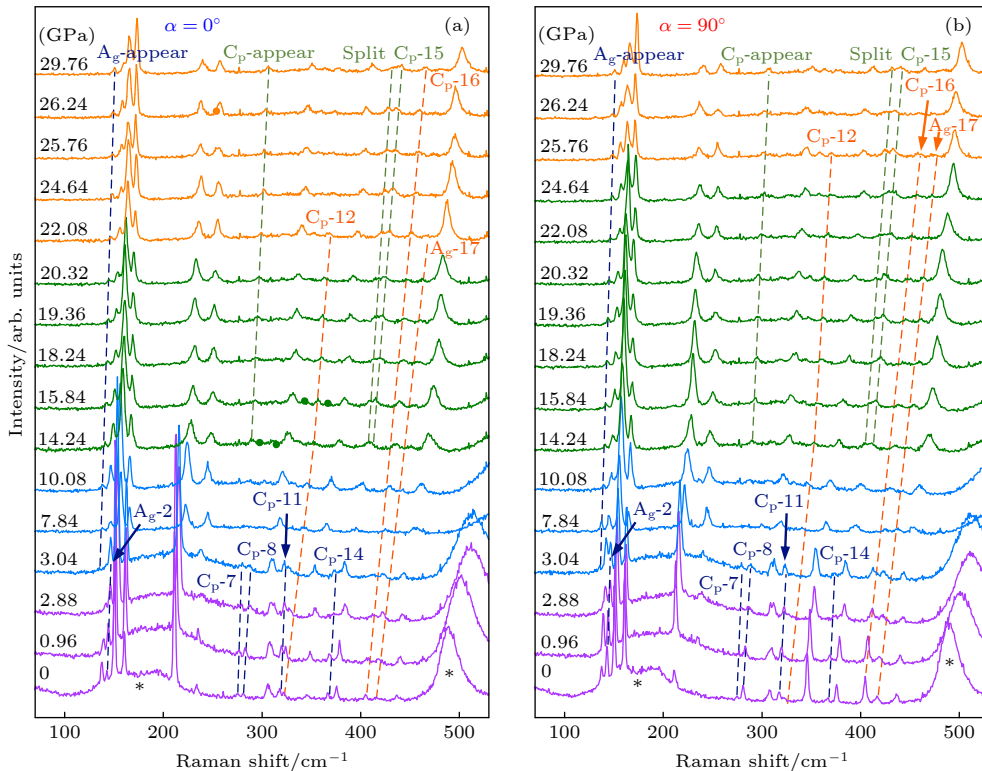


图 3 ReS_2 晶体的原位高压拉曼光谱 (0—30 GPa) (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 90^\circ$. *区域为硅油的拉曼信号; 深蓝色、绿色和橙色虚线分别代表第一个相变点、第二个相变点以及第三个相变点时特征拉曼振动模式的变化趋势

Fig. 3. *In-situ* high pressure Raman measurements of ReS_2 crystal (0—30 GPa): (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 90^\circ$. The bump labeled with * is the Raman signal from silicone oil. The dark blue, green, and orange dotted lines represent the evolution of the key Raman modes revealing the first, second, and third phase transitions, respectively.

的绿色数据线). 具体而言, 因 C_p 振动模式为 Re 原子和 S 原子的面内振动和面外振动的耦合模式, 此处的相变可能与较高压强下 S 原子围绕 Re 原子链旋转以及 Re_4 单元发生层内扭曲变形有关 [33,35].

随着压强进一步升高至 22.08 GPa 左右, 可以发现在 $\alpha = 0^\circ$ 的实验配置下 C_p -12 和 A_g -17 拉曼峰消失 (以拟合得到的误差系数在该压强处急剧增加为判据), 这给出了 ReS_2 晶体的第三个相变过程. C_p -12 和 A_g -17 振动模式均与 S 原子的面外振动有关, 前期研究表明, 由于 ReS_2 的层间耦合较弱, 将两个单层 ReS_2 堆叠在一起不会造成结构总能量的显著变化, 因此常压下的 ReS_2 是随机叠加的, 而高压下的 ReS_2 层间耦合更强, 使其堆叠结构更有序, 因此, 在 22.08 GPa 下 ReS_2 晶体发生层间无序叠加向有序叠加的转变, 引起 S 原子层间力常数发生变化, S 原子的面外振动受到更强的束缚 [33,35], 最终导致 C_p -12 和 A_g -17 振动模式的消

失. 事实上, Liu 等 [36] 也证实了层间堆叠结构的变化确实会影响 S 原子的面外振动.

与 $\alpha = 0^\circ$ 的实验配置不同的是, 在 $\alpha = 90^\circ$ 的实验配置下, ReS_2 晶体的第 3 个相变过程在 25.76 GPa 左右才通过 C_p -12 和 A_g -17 峰的消失而被观察到 (见图 3(b) 中的橙色虚线和图 4 中的橙色数据线). 除了 C_p -12 和 A_g -17 拉曼峰消失之外, 还发现了 C_p -16 峰的异常消失行为. 通过分析 C_p -12, A_g -17 和 C_p -16 振动模式的属性以及常压下的偏振拉曼光谱 (图 2), 发现 C_p -12 和 A_g -17 振动模式的强度几乎不受入射激光偏振方向的影响, 然而, C_p -16 振动模式的强度则受入射激光偏振方向的影响较大: 在 $\alpha = 90^\circ$ 时, 该模式随 A_g -17 一同在 25.76 GPa 左右消失, 但在 $\alpha = 0^\circ$ 时, C_p -16 一直到 30 GPa 都可以观测到 (见图 3(a) 中的橙色虚线和图 4 中的橙色数据线). 由此我们猜测, C_p -12 振动模式中 S 原子的面外振动分量和权重较大, 与 A_g 振动模

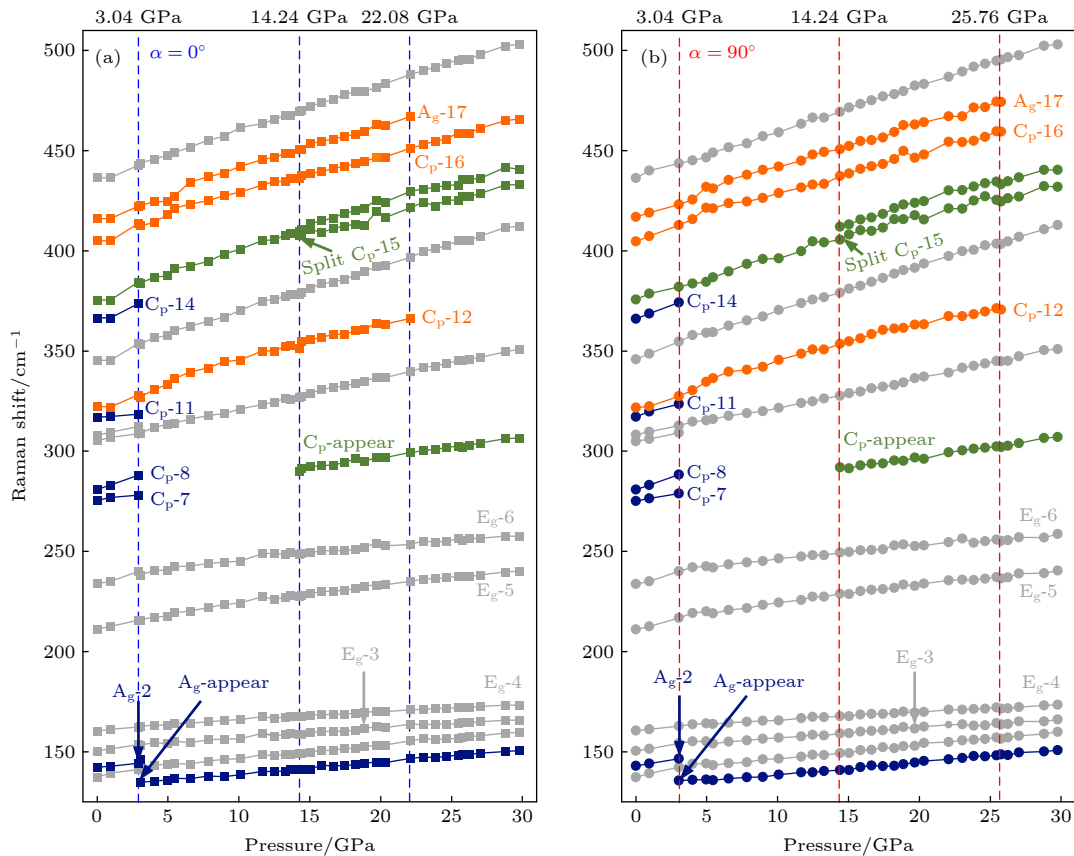


图 4 ReS_2 晶体的部分拉曼振动模式频率随压强的变化 (0—30 GPa) (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 90^\circ$. 深蓝色, 绿色和橙色数据线分别代表第一个相变点, 第二个相变点以及第三个相变点时特征拉曼振动模式的变化趋势; 灰色数据线表示文中不进行重点讨论的拉曼振动模式

Fig. 4. Pressure dependence of Raman mode frequencies for the ReS_2 sample (0–30 GPa): (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 90^\circ$. The dark blue, green, and orange data lines represent the variation trend of featured Raman modes at the first, second, and third phase transitions, respectively. The gray data lines represent Raman modes that can be observed throughout the entire pressure range.

式接近. 然而 C_p -16 振动模式中 S 原子的面内振动分量和权重较大, 与 E_g 振动模式接近, 从而体现出拉曼峰强度的偏振选择性, 这是由其面内各向异性决定的.

此外, 实验中首次观察到一个有趣的现象: 在不同入射激光偏振方向配置下, 反映 ReS_2 晶体相变的拉曼峰 (C_p -12 和 A_g -17) 消失在不同的压强点. 这可能与极高压下 ReS_2 晶体的层内各向异性变得更加显著有关. 前期研究表明, 在一定的压强范围内 (16—25 GPa), ReS_2 晶体随外界压强的增加发生了一定程度的体积膨胀, 在这种情况下, 外界压强的作用不再是压缩 ReS_2 晶体的层间距和共价键, 而是主要驱使 ReS_2 晶体在面内不同方向发生层间滑移, 从而产生层间无序叠加向有序叠加的转变. 由于 ReS_2 晶体在 Re 链方向和垂直于 Re 链方向的弹性模量不同, 导致其在受到同等外界压强的作用下产生的滑移位移不同^[37,38]. 因此, 层间无序叠加向有序叠加的转变过程在面内各方向的难易程度不同, 从而导致完成有序叠加所需的压强也不同, 因此可以认为 ReS_2 晶体高压下的第三个相变发生在 22.08—25.76 GPa 的压强范围. 本实验证明了 ReS_2 晶体在高压下的各向异性变得更加显著, 并且可以利用原位高压偏振拉曼, 更清楚地分析出面内不同方向的晶体结构在高压下的演变规律.

从图 4 不难发现, Re 原子振动引起的低频面内振动模式 (E_g -3, E_g -4, E_g -5 和 E_g -6) 对所施加压强的敏感性较 A_g 和 C_p 模式低, 这与前期对高压下二维材料拉曼振动演变的研究一致^[20,23]. 此外, 这些低频面内振动模式与压强的依赖关系在整个压强范围内基本呈线性, 表明在整个高压相变过程中 Re 原子的振动行为基本相同. 当施加的压强超过 30 GPa 之后, ReS_2 晶体开始发生非晶化转变, 在拉曼光谱中表现为大多数拉曼峰都随着压强增加而变宽变弱, 这与前期高压下二维材料的非晶化现象相符合^[39,40].

4 结 论

本文通过实验和理论系统研究了二维 ReS_2 晶体的 18 个具有拉曼活性的振动模式, 通过理论推导对这 18 个振动模式进行了属性归类和原子振动行为分析, 并研究了 ReS_2 晶体不同的振动模式对入射激光偏振方向的依赖性, 从而证实了 ReS_2 晶

体结构的低对称性以及较强的面内各向异性. 进一步利用原位高压偏振拉曼光谱手段, 表征了高压 (0—30 GPa) 有效调控下 ReS_2 的晶体结构和光学特性的演变过程, 并发现其 3 个相变压强点: 3.04 GPa, 对应从 $1T'$ 相到扭曲 $1T'$ 相的晶体结构转变; 14.24 GPa, 对应 Re_4 单元发生层内变形; 22.08 和 25.76 GPa, 对应面内各向异性选择下不同方向层间无序叠加向有序叠加的转变. 特别地, 本文发现在不同入射激光偏振方向下, 反映 ReS_2 晶体相变的拉曼峰在不同压强点消失的现象, 得到了面内不同方向的晶体结构在高压下的演变规律, 进一步证明了高压下 ReS_2 晶体的各向异性变得更加显著. 本文将为这类二维半导体材料特性的调控和优化, 以及后续各向异性的研究和应用提供新的思路.

5 展 望

基于本文的实验结果, 我们提出以下待后续研究的问题. 首先, 具有低对称性 $1T'$ 相的 ReS_2 晶体的拉曼振动模式中, 组成 C_p 耦合模式的原子面内和面外振动的权重需要进一步通过实验和理论进行分析和确定, 由此可以准确分析不同的 C_p 耦合模式具有的不同入射激光偏振依赖特性. 此外, 高压下 ReS_2 晶体的面内各向异性增强这一现象需要进一步的实验和理论进行验证, 从而提取出面内 Re—Re 键和 Re—S 键力常数与压强的依赖关系. 再者, 极高压诱导下 ReS_2 晶体发生的相变压强点移位的现象也需要通过更加细致的高压偏振实验和理论分析, 从而得到晶体中的不同方向发生层间无序叠加向有序叠加转变的先后顺序, 以及更加清晰的物理过程和物理图像.

参 考 文 献

- [1] Xia J, Wang J, Chao D L, Chen Z, Liu Z, Kuo J L, Yan J X, Shen Z X 2017 *Nanoscale* **9** 7533
- [2] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [3] Liu Y T, He W Y, Liu J W, Sao Q M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127303 (in Chinese) [刘雨亭, 贺文宇, 刘军伟, 邵启明 2021 物理学报 **70** 127303]
- [4] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [5] Zeng H L, Cui X D 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2629
- [6] Li Y F, Zhou Z, Zhang S B, Chen Z F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16739

- [7] Tongay S, Sahin H, Ko C, Luce A, Fan W, Liu K, Zhou J, Huang Y S, Ho C H, Yan J Y, Ogletree D F, Aloni S, Ji J, Li S S, Li J B, Peeters F M, Wu J Q 2014 *Nat. Commun.* **5** 3252
- [8] Chenet D A, Aslan O B, Huang P Y, Fan C, van der Zande A M, Heinz T F, Hone J C 2015 *Nano Lett.* **15** 5667
- [9] Lorchat E, Froehlicher G, Berciaud S 2016 *ACS Nano* **10** 2752
- [10] Liu E F, Fu Y J, Wang Y J, Feng Y Q, Liu H M, Wan X G, Zhou W, Wang B G, Shao L B, Ho C H, Huang Y S, Cao Z Y, Wang L G, Li A D, Zeng J W, Song F Q, Wang X R, Shi Y, Yuan H T, Hwang H Y, Cui Y, Miao F, Xing D Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6991
- [11] Zhong H X, Gao S Y, Shi J J, Yang L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 115438
- [12] Xu X, Zhang Y, Yan Q, Liu J J, Wang J, Xu X L, Hua D X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 098203 (in Chinese) [徐翔, 张莹, 闫庆, 刘晶晶, 王骏, 徐新龙, 华灯鑫 2021 物理学报 **70** 098203]
- [13] He J Q, Zhang L, He D W, Wang Y S, He Z Y, Zhao H 2018 *Opt. Express* **26** 21501
- [14] Hart L, Dale S, Hoye S, Webb J L, Wolverson D 2016 *Nano Lett.* **16** 1381
- [15] Shim J, Oh A, Kang D H, Oh S, Jang S K, Jeon J, Jeon M H, Kim M, Choi C, Lee J, Lee S, Yeom G Y, Song Y J, Park J H 2016 *Adv. Mater.* **28** 6985
- [16] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews T S, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 5576
- [17] Jin W C, Yeh P C, Zaki N, Zhang D T, Sadowski J T, Al-Mahboob A, van der Zande A M, Chenet D A, Dadap J I, Herman I P, Sutter P, Hone J, Osgood Jr R M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 106801
- [18] Rahman M, Davey K, Qiao S Z 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606129
- [19] Ho C H, Huang Y S, Tiong K K 2001 *J. Alloy. Compd.* **317** 222
- [20] Xia J, Li D F, Zhou J D, Yu P, Lin J H, Kuo J L, Li H B, Liu Z, Yan J X, Shen Z X 2017 *Small* **13** 1701887
- [21] Calandra M, Mauri F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 196406
- [22] Zhao Z, Zhang H J, Yuan H T, Wang S B, Lin Y, Zeng Q S, Xu G, Liu Z X, Solanki G K, Patel K D, Cui Y, Hwang H Y, Mao W L 2015 *Nat. Commun.* **6** 7312
- [23] Xia J, Yan J X, Wang Z H, He Y M, Gong Y J, Chen W Q, Sum T C, Liu Z, Ajayan P M, Shen Z X 2021 *Nat. Phys.* **17** 92
- [24] Alidoust M, Halterman K, Zyuzin A A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155124
- [25] Hou D B, Ma Y Z, Du J G, Yan J Y, Ji C, Zhu H Y 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 1571
- [26] Zhou D W, Zhou Y H, Pu C Y, Chen X L, Lu P C, Wang X F, An C, Zhou Y, Miao F, Ho C H, Sun J, Yang Z R, Xing D Y 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 19
- [27] Kertesz M, Hoffmann R 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 3453
- [28] Murray H H, Kelty S P, Chianelli R R, Day C S 1994 *Inorg. Chem.* **33** 4418
- [29] Wolverson D, Crampin S, Kazemi A S, Ilie A, Bending S J 2014 *ACS Nano* **8** 11154
- [30] Feng Y Q, Zhou W, Wang Y J, Zhou J, Liu E F, Fu Y J, Ni Z H, Wu X L, Yuan H T, Miao F, Wang B G, Wan X G, Xing D Y 2015 *Phys. Rev. B* **92** 054110
- [31] Wang P, Wang Y G, Qu J Y, Zhu Q, Yang W G, Zhu J L, Wang L P, Zhang W W, He D W, Zhao Y S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235202
- [32] Sheremetyeva N, Tristant D, Yoshimura A, Gray J, Liang L B, Meunier V 2019 *Phys. Rev. B* **100** 214101
- [33] Saha P, Ghosh B, Mazumder A, Glazyrin K, Mukherjee G D 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 085904
- [34] Ibáñez-Insa J, Wózniać T, Oliva R, Popescu C, Hernández S, López-Vidrier J 2021 *Minerals* **11** 207
- [35] Yan Y L, Jin C L, Wang J, Qin T R, Li F F, Wang K, Han Y H, Gao C X 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3648
- [36] Liu K H, Zhang L M, Cao T, Jin C H, Qiu D A, Zhou Q, Zettl A, Yang P D, Louie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [37] Zhao Q Y, Guo Y H, Zhou Y X, Xu X, Ren Z Y, Bai J T, Xu X L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 23744
- [38] Feng Y Q, Sun H Y, Sun J H, Shen Y, You Y 2019 *Mater. Today Commun.* **21** 100684
- [39] Chi Z H, Chen X L, Yen F, Peng F, Zhou Y H, Zhu J L, Zhang Y J, Liu X D, Lin C L, Chu S Q, Li Y C, Zhao J G, Kagayama T, Ma Y M, Yang Z R 2014 *Phys. Rev. Lett.* **120** 037002
- [40] Mao H K, Chen B, Chen J H, Li K, Lin J F, Yang W G, Zheng H Y 2016 *Matter Radiat. Extrem.* **1** 59

In-situ high pressure polarized Raman spectroscopy of rhenium disulfide*

Zhang Mao-Di Jiao Chen-Yin Wen Ting Li Jing

Pei Sheng-Hai Wang Zeng-Hui[†] Xia Juan[‡]

(*Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 9 January 2022; revised manuscript received 17 March 2022)

Abstract

Pressure engineering is known as an efficient, continuous and reversible technique capable of tuning material structure, as well as its electrical, optical, and other physical properties. Raman spectroscopy is used to perform efficient and non-destructive analysis of material structure, and is compatible with the application of external tuning fields. In this work, we combine *in-situ* pressure engineering and polarized Raman spectroscopy to study the pressure-induced evolution of 18 Raman-active modes in ReS₂ crystal. We find that the ReS₂ undergoes a structural transformation from 1T' to a distorted-1T' phase at 3.04 GPa, followed by an intralayer deformation of Re₄ clusters occurring at 14.24 GPa. Interlayer transitions from disordered to ordered stacking in different in-plane directions are observed at 22.08 GPa and 25.76 GPa when the laser is polarized in different directions, which reflects the pressure-enhanced in-plane anisotropy, i.e. the anisotropy of ReS₂ crystal becomes more prominent under high pressure. Our findings demonstrate the effectiveness of pressure in tuning material properties, and shed light on potential applications of ReS₂ crystals in anisotropic optical and optoelectronic devices.

Keywords: pressure engineering, rhenium disulfide, Raman spectroscopy, anisotropy, phase transition

PACS: 07.35.+k, 74.25.nd, 42.25.Ja, 87.15.Zg

DOI: [10.7498/aps.71.20220053](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220053)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62150052, 62004026), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFE0120300), and the Science and Technology Department of Sichuan Province, China (Grant Nos. 2021YJ0517, 21CXTD0088).

[†] Corresponding author. E-mail: zenghui.wang@uestc.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: juanxia@uestc.edu.cn