

结构相变引起单层 RuSe₂ 载流子迁移率的提高*

陆康俊 王一帆 夏谦† 张贵涛 陈乾‡

(东南大学物理学院, 量子材料与信息器件教育部重点实验室, 南京 211189)

(2024 年 4 月 23 日收到; 2024 年 5 月 25 日收到修改稿)

过渡金属二硫族化合物 (TMDs) 是二维材料家族中的重要成员, 具有丰富多样的晶体结构和物理特性, 是近年来在科学研究和器件应用领域关注度较高的材料之一. 本文通过第一性原理计算研究了单层 RuSe₂ 的结构和相变, 在确定其基态为二聚相 (T' 相) 的同时, 发现该材料存在能量相近的三聚相 (T''' 相). 分别从动力学和热力学角度预测了该晶相结构的稳定性. 结合相变势垒的计算和分子动力学模拟, 预测在室温下对 T' 相结构施加较小的应力就可以实现晶格从 T' 相到 T''' 相的转变. 相变后的能带结构以及载流子迁移率都发生了明显的改变, 其带隙由 1.11 eV 的间接带隙转变为 0.71 eV 的直接带隙, 载流子迁移率有了大幅的提升, 空穴迁移率达到了 $3.22 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 本文对比研究了 RuSe₂ 单层中可能共存的两种畸变相, 分析了不同晶相的电子结构和迁移率, 为实验上研究二维 RuSe₂ 材料及其在未来器件中的应用提供了理论依据.

关键词: 二硒化钨, 结构相变, 载流子迁移率, 第一性原理计算**PACS:** 63.20.dk, 71.15.Pd, 61.82.Fk, 61.46.-w**DOI:** 10.7498/aps.73.20240557

1 引言

二维材料以其独特的晶体结构、高载流子迁移率、高热导率和高机械强度等优良特性在光电、热电、柔性等微型器件领域受到了广泛关注^[1-3]. 作为二维材料家族的重要分支, 过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 不仅和石墨烯一样能达到稳定的原子层厚度, 而且展现出了包括导体、半导体和金属在内的一系列丰富的电子性质, 因此被当作研究多种低维奇异物理现象的理想平台^[4-9]. 例如, 在 ZrSe₂ 中, 用少量的 Ti 替代 Zr 可以有效调控 ZrSe₂ 的带隙, 实现半导体到金属的转变^[10]; 将石墨烯和 MoSe₂ 结合形成的异质结可以通过氧掺杂调控肖特基势垒, 有助于设计和制造高性能纳米场效应晶体管^[11]; 此外, 以

能谷自由度为信息载体的能谷电子学受到了人们的极大关注, 最近也报道了通过异质结可以有效操控 TMDs 的谷极化^[12]. TMDs 性质的多样性不仅得益于其家族的相对庞大, 同时也来自于其晶体结构的多样性^[13]. 单层 TMDs 最常见的结构是三棱柱相 (H 相) 和八面体相 (T 相). 研究表明, 除了这两种高对称相, 单层 TMDs 还存在其他畸变相, 例如: 金属原子二聚化对应的 T' 相, 该相在 V, Mo, W, Ta 等的二硫族化合物中被发现, 并且实验上已经可以制备^[14-18]; 通过偏振拉曼光谱确定的 ReS₂ 与 ReSe₂ 的四聚化 T''' 相^[19,20]; 理论计算预测了 MoS₂ 含有非中心对称结构, 即 Mo 原子发生三聚化的 T''' 相, 在后来的实验中也得到证实^[21,22]. 畸变相往往具有与对称相不同的物理性质, 而且在某些性质上表现得更为优异^[23-25]. 例如, MoTe₂ 在畸变结构下, 载流子迁移率远高于对称结构, 可达

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1503103)、国家自然科学基金 (批准号: 22033002) 和江苏省研究生科研创新计划 (批准号: KYCX23_0223) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianxia@seu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qc119@seu.edu.cn

4000 cm²·V⁻¹·s⁻¹ [26]. 此外, 即使同为畸变相, 微小的结构差别常常会带来性质上的较大差异 [27-30]. 研究发现, Cr 的二硫族化合物单层在不同畸变相中, 会因两 Cr 原子间的距离差异而展现出截然不同的磁学性质 [31]. 由于不同畸变相间的结构差异往往很小, 目前的实验表征手段还很难判断样品中是否同时存在着多种具有微小差异的畸变相, 因此从理论上探究不同畸变相的结构稳定性和物理性质是有意义的. 同时我们注意到, 最近的文献报道了压力可以诱导二维材料的相变 [32], 而不同的畸变相差距非常微小, 两者之间相变的可能性也值得探究.

本文预测了二维 RuSe₂ 的一种 T''' 相结构, 这是一种不同于目前实验上获得的二维六方 H 相和 T' 相 RuSe₂ [33] 的结构, 和已报道的理论预测的 T' 相 [34] 结构也不一样. 借助第一性原理计算, 通过对比 4 种不同结构的能量, 并结合声子谱和分子动力学模拟结果预测了 T''' 相结构在室温下的稳定性. T''' 相与 T' 相结构的差别导致了材料性质的差异, T' 相的 RuSe₂ 单层具有间接带隙, 而 T''' 相则为直接带隙半导体. 此外, 计算了 T''' 相单层 RuSe₂ 的载流子迁移率, 发现 T''' 相的迁移率远高于 T' 相. 最后, 发现通过施加 zigzag 方向的单轴应力, 可以显著降低 T' 与 T''' 相之间的转变势垒, 在室温下实现两个畸变相之间的转变.

2 计算方法

本文使用了第一性原理计算软件包 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [35,36] 完成了基于密度泛函理论的计算模拟工作, 赝势采用的是投影缀加波 PAW (projector augmented wave) 近似 [37]. 计算采用了广义梯度近似 GGA (generalized gradient approximation) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联泛函 [35-38], 波函数的截断能取为 550 eV. 本文涉及的几种晶相结构都采用矩形晶格进行建模计算, 如图 1 所示. 通过 Monkhorst-Pack 方法 [39] 对矩形晶胞的第一布里渊区进行采样, 以 Γ 为中心取 $19 \times 19 \times 1$ 的 K 点网格进行晶体结构和电子结构优化. 每个原子上的力收敛阈值为 10^{-3} eV/Å, 电子步收敛精度设置为 10^{-6} eV. 为了考虑电子之间的强关联效应, 采用 DFT+ U 的方法进行修正. 采用线性响应法对 Ru 原子的有效

U 值 (U_{eff}) 进行测试 [40], 获得 $U_{\text{eff}} = 4.36$ eV. 为了验证结构的稳定性, 通过密度泛函摄动理论 DFPT (density functional perturbation theory) 方法, 利用 PHONOPY 程序包计算声子色散谱 [41]. 本文还使用了基于第一性原理的分子动力学模拟 AIMD (*ab initio* molecular dynamics) 来验证材料的热力学稳定性, 计算基于正则系综 NVT (canonical ensemble, particles N , volume V , temperature T) 并采用 Nosé-Hoover 方法进行 [42]. 载流子迁移率是通过基于有效质量近似的形变势理论计算的, 对于二维系统, 其计算公式如下 [43]:

$$\mu_a = \frac{e\hbar^3 \left(\frac{5C_{11} + 3C_{22}}{8} \right)}{k_B T (m_a)^{3/2} (m_b)^{1/2} \frac{9E_{1a}^2 + 7E_{1a}E_{1b} + 4E_{1b}^2}{20}},$$

$$\mu_b = \frac{e\hbar^3 \left(\frac{3C_{11} + 5C_{22}}{8} \right)}{k_B T (m_a)^{1/2} (m_b)^{3/2} \frac{4E_{1a}^2 + 7E_{1a}E_{1b} + 9E_{1b}^2}{20}},$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, m_a 和 m_b 是图 1 中 zigzag 和 armchair 方向上的载流子有效质量, E_{1a} 和 E_{1b} 是两个正交方向的形变势, C_{11} 和 C_{22} 为弹性模量.

3 结果与讨论

图 1(a) 展示了 4 种二维 RuSe₂ 的晶体结构, 为了便于比较, 这里统一采用了大小为 T 相单胞 $\sqrt{3} \times 3$ 倍的矩形超胞. 超胞在 zigzag 方向上的长度 (L) 与相对能量 (relative energy, RE) 的关系表明 T' 相结构的能量最低, H 相的能量最高, 而 T 相与 T''' 相则介于两者之间. 对 T 相结构进行分子动力学模拟发现, 50 K 下的结构会自动弛豫到非对称 T' 相, 且其声子谱也存在较大的虚频 (见补充材料图 S1(a)(online) 和 S1(b)(online)), 结果与先前理论研究结果一致 [34]. 这和实验上发现 T 相并不稳定, 高温退火后结构就会被破坏的现象也是一致的 [33,34,44]. 但对于 T''' 相结构, 其自由能比 T 相低 165 meV/f.u., 且获得的声子谱和分子动力学模拟结果都预测了它的稳定性, 因此很有可能在实际中存在.

为比较 T' 相和 T''' 相结构的细微区别, 图 1(b) 和图 1(c) 分别给出了 RuSe₂ 的这两种结构的俯视图和侧视图. 它们均可以被视为扭曲的 T 相, 关键的结构差异是相邻的 Ru 原子之间的距离. T' 相属

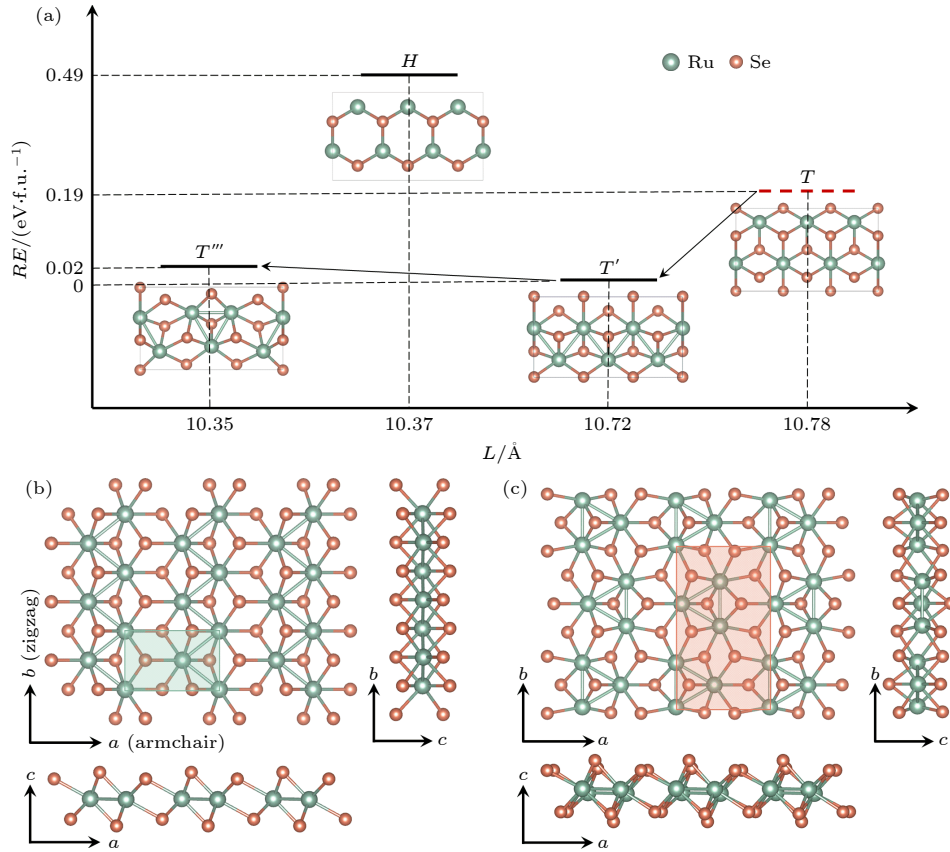


图 1 (a) 单层 RuSe_2 4 种结构的相对能量, 以图中矩形超胞的长度作为横坐标进行排列, 绿球代表 Ru 原子, 红球代表 Se 原子; (b) RuSe_2 的 T' 相晶体结构; (c) RuSe_2 的 T''' 相晶体结构

Fig. 1. (a) The relative energies of four structures of monolayer RuSe_2 , arranged along the lengths of rectangular supercells, green spheres represent Ru atoms, while red spheres represent Se atoms; (b) crystal structure of RuSe_2 in the T' phase; (c) crystal structure of RuSe_2 in the T''' phase.

于 $P21/m$ 空间群, 其中的 2 个 Ru 原子和 4 个 Se 原子的 Wyckoff 位置都为 2e, 晶格在 b 方向形成之字链结构, 并在 a 轴方向出现了明显的二聚化, 其最小重复单元是由两个 Ru 原子相靠近构成的 2×1 晶胞 (相对于 T 相而言), 如图 1(b) 中的绿色矩形框所示. T''' 相是 T' 相在 b 轴方向进一步发生周期性团聚形成的, 三个相邻的 Ru 原子靠近形成正三角形结构, 元胞大小约为 T' 相的 3 倍. T''' 同样属于 $P21/m$ 空间群, 和 T' 相不同的是, 其中有 4 个 Ru 原子和 8 个 Se 原子的 Wyckoff 位置为 4f, 2 个 Ru 原子和 4 个 Se 原子的 Wyckoff 位置为 2e, 如图 1(c) 中的红色矩形框所示, 详细的原子位置信息见补充材料表 S1(online).

T''' 相单层 RuSe_2 结构的弹性模量计算为 $C_{11} = 97.80 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $C_{22} = 99.31 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $C_{12} = C_{21} = 23.66 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $C_{66} = 33.21 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. 这些数据满足稳定性标准 ($C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21} > 0$, $C_{66} > 0$)^[45], 确保了这些材料的力学稳定性. 晶体结构的 AIMD

模拟结果如图 2(a) 所示, 在 300 K 下对体系进行了 10 ps 的动力学模拟后, 晶体结构没有明显的变形, 预示了这一三聚相畸变结构具有很好的热力学稳定性. 此外, 还计算了该晶相的声子谱, 如图 2(b) 所示, 仅在 T 点附近具有很小的虚频, 这类虚频一般认为是因计算采用有限晶胞造成的, 可以通过进一步扩胞来消除^[46], 因此也说明了这一 T''' 相 RuSe_2 单层结构的动力学稳定性. 同时也对 T' 相 RuSe_2 单层结构进行了 AIMD 模拟和声子谱的计算 (见补充材料图 S2(online)), 结果和之前已报道的结果一致^[34], 预示了该结构在热力学和动力学上具有稳定性.

进一步研究了上述几种不同晶相的电子结构, 从计算得到的能带结构来看, H 相的单层 RuSe_2 展现出金属性质, 如补充材料图 S3(online), 而 T' 相和 T''' 相结构则都是半导体, 并且两种结构都没有磁性. 首先对比了单层 RuSe_2 两种不同相使用 PBE 泛函在 $U_{\text{eff}} = 0.00 \text{ eV}$, $U_{\text{eff}} = 4.36 \text{ eV}$ 以及使

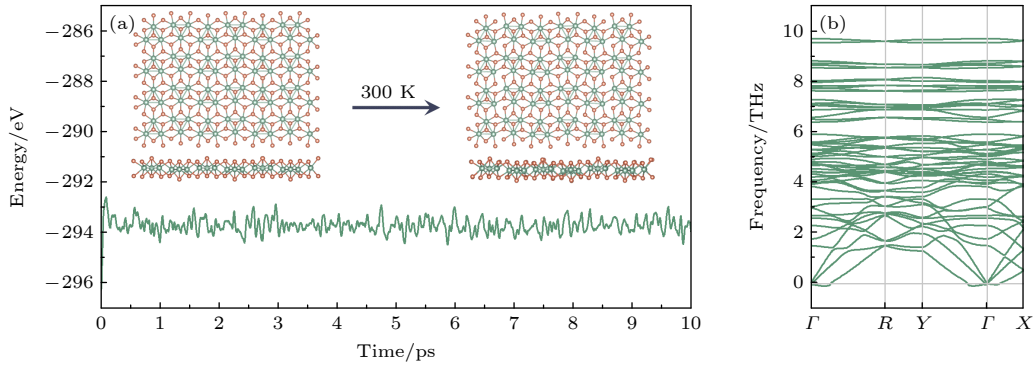


图 2 (a) AIMD 模拟 300 K 时 T''' 相单层 RuSe₂ 总能量随时间的变化, 插图为始末状态的晶体结构图; (b) T''' 相单层 RuSe₂ 的声子谱

Fig. 2. (a) Variation of the total energy of monolayer RuSe₂ in the T''' phase during AIMD simulation at 300 K. The crystal structures of the initial and final states shown in the inset; (b) phonon spectrum of monolayer RuSe₂ in the T''' phase.

用 HSE 杂化泛函计算的能带结构图, 如补充材料图 S4(online) 和图 S5(online) 所示, 可以看到, 对于不考虑 (U_{eff}) 的情况, 两种相的带隙都远小于 HSE 的结果, 对于 $U_{\text{eff}} = 4.36$ eV 的情况, 带隙相比于 $U_{\text{eff}} = 0$ eV 明显增大, 并且能带的色散分布和 HSE 的结果更为匹配, 因此基于计算效率和计算精度的综合考虑, 后面的计算都使用 $U_{\text{eff}} = 4.36$ eV 的结果. 图 3(a) 和图 3(b) 分别为单层 RuSe₂ 在两种不同相的轨道分辨能带投影图. 从图中可以看出, T' 相为间接带隙半导体, 带隙为 1.11 eV; 而 T''' 相则为直接带隙半导体, 带隙为 0.71 eV. 对于这两种结构, 费米面附近都是由 Ru 原子的 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 贡献的, 而费米面以上主要是由 Ru 原子的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道贡献的. 进一步分析能带的轨道成分可以发现, Ru-d 轨道主要还是按八面体晶体场的能级分裂规律进行排布的, 分成了能量较高的 e_g 和较低的 t_{2g} 两组. 八面体的示意图和计算所选取的笛卡尔坐标系如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 由于两种晶相下的 Ru-Se 八面体都发生了或多或少的形变, 导致 e_g 和 t_{2g} 轨道进一步分裂. 对于 T' 相结构, 由于八面体中靠近 xy 平面的四根键并非严格的垂直于 z 轴, 所以 d_{yz} 和 d_{xz} 的能量被提升, 和 d_{xy} 轨道的能量不再简并, 如图 3(e) 所示. 而靠近 z 轴方向上的两 Ru-Se 键本身也略微偏离了 z 轴, 因此 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的简并也被打开了. 对于 T''' 相结构, 三聚化的结构使其元胞扩大为 T' 相的 3 倍, 而且胞内的 Ru-Se 八面体发生了更大程度的扭曲变形, 再加上元胞扩大造成的能带折叠, 导致各轨道能级出现了明显的展宽 (如图 3(e) 所示). 这种展宽使得 T''' 相的电子结构发生了较大变化, 带隙减

小了约 30%, 并由间接带隙转变成了直接带隙.

载流子迁移率 (μ) 是半导体材料的一个重要特性, 它表征了电子或空穴的移动速度 [36]. 从图 3 可以看到, T' 相和 T''' 相的能带结构有着显著的区别, 这很可能会使单层 RuSe₂ 在两种相下的迁移率有很大的差别. 为此, 我们基于形变势理论计算了两者的电子和空穴在 armchair 和 zigzag 方向上的迁移率, 结果如表 1 所列. 无论是 T' 相还是 T''' 相, 空穴的迁移率都远高于电子, 达到 10 倍以上. 而且, 单层 RuSe₂ 还体现了较为显著的载流子迁移率的各向异性, 在 zigzag 方向上的迁移率要高于 armchair 方向. 对比两种相, 可以发现 T''' 相的迁移率相较于 T' 相有大幅提高, 在 zigzag 和 armchair 方向分别为 $3.22 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.18 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 和磷烯材料的空穴迁移率很接近 [43,47,48]. 分析其原因可以发现, 载流子迁移率的提高主要是因为该体系相变后带边处电子和空穴有效质量 (m^*) 的减小造成的, 而弹性模量 (C_{11}, C_{22}) 和形变势 (E_1) 的变化则并不显著. 价带顶附近的空穴有效质量降低了一半以上, 再加上迁移率是和有效质量的二次方呈反比的, 因此相变后的空穴迁移率有了大幅的提升.

从上述结果可以看到, T''' 相的电子结构相较于 T' 相发生了较大的变化, 载流子迁移率更是有了大幅的提高, 为此本文进一步研究单层 RuSe₂ 的 T''' 相的形成性问题. 图 4(a) 为计算得到的两种相的能量随 zigzag 方向晶格长度的变化. 可以看到, 当晶格由 T' 相的最低能量位置 ($L = 10.72$ Å) 压缩到 10.40 Å 时, T''' 相的能量开始低于 T' 相. 但此时计算得到的两种结构发生转变的 NEB 势垒

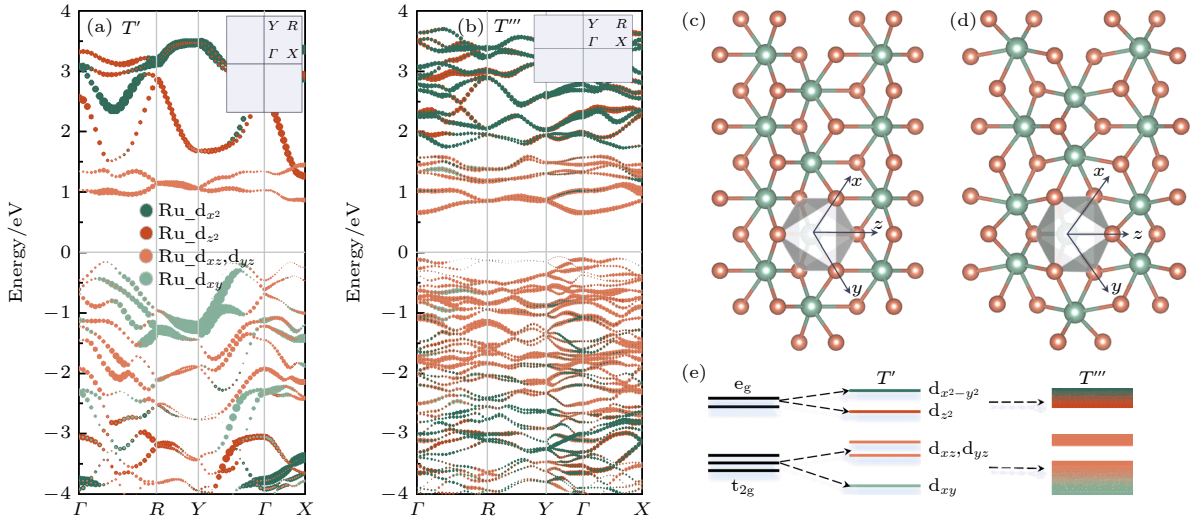


图 3 (a) 单层 RuSe₂ 在 T' 相的能带结构; (b) 单层 RuSe₂ 在 T''' 相的能带结构; (c) T' 相中的 Ru-Se 八面体结构; (d) T''' 相中的 Ru-Se 八面体结构; (e) Ru-Se 八面体的 Ru-d 轨道在不同晶相结构中的分裂情况示意图

Fig. 3. (a) Band structure of monolayer RuSe₂ in the T' phase; (b) band structure of monolayer RuSe₂ in the T''' phase; (c) octahedral structure of Ru-Se in the T' phase; (d) octahedral structure of Ru-Se in the T''' phase; (e) schematic illustration of the splitting of Ru-d orbitals in the Ru-Se octahedron in different crystal phases.

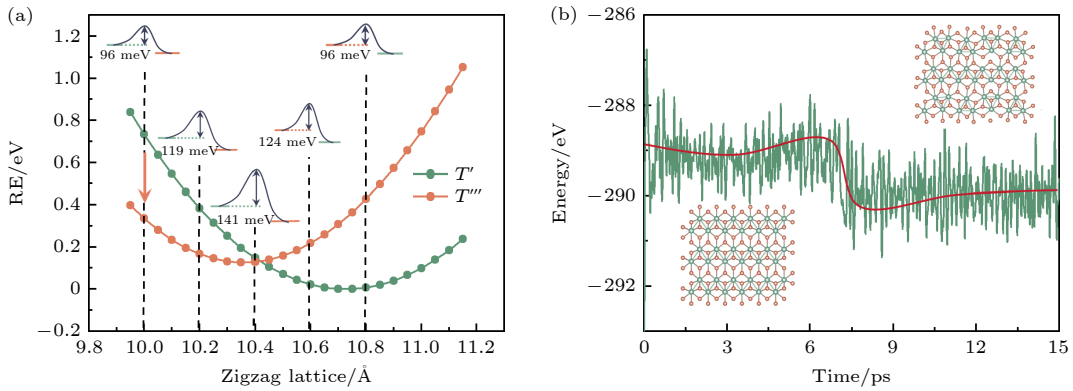


图 4 (a) 单层 RuSe₂ 在 T' 与 T''' 相下能量随 zigzag 方向晶格长度变化的关系曲线, 插图或部分位置处发生相变的 NEB 势垒图; (b) 300 K 下, T' 相在 zigzag 方向施加 6.5% 压缩应变时的分子动力学模拟, 其中的插图分别是 0 和 15 ps 的结构图

Fig. 4. (a) The energy of monolayer RuSe₂ in the T' and T''' phases variation with the lattice along the zigzag direction. The insets are the NEB barriers showing phase transitions at certain positions; (b) AIMD of the T' phase under 6.5% compressive strain along the zigzag direction at 300 K, with insets showing crystal structures at 0 and 15 ps.

表 1 计算得到的单层 RuSe₂ 在 armchair 和 zigzag 方向上的载流子有效质量 m^* (m_0), m_0 为单个电子的质量; 弹性模量 C ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$); 形变势 E_1 (eV) 和迁移率 μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Table 1. Calculated effective mass of carriers m^* (m_0), here the m_0 represents the mass of a single electron; elastic modulus C ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$); deformation potential E_1 (eV); and mobility μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) of monolayer RuSe₂ in the armchair and zigzag directions.

Phase/Carrier	m_{arm}^*	m_{zig}^*	C_{11}	C_{22}	$E_{1\text{arm}}$	$E_{1\text{zig}}$	μ_{arm}	μ_{zig}
	m_0							
T'/e	37.59	9.64	95.73	92.01	0.74	-2.87	2.44	3.53
T'/h	3.21	1.22			1.46	-0.71	224.42	823.25
T'''/e	3.48	1.16	97.80	99.31	-1.46	-2.98	70.53	150.57
T'''/h	1.10	0.60			1.78	0.50	1182.65	3219.20

相对较高, 达到 141 meV/f.u.. 两相的能量差随着晶格的压缩会不断增加, 而转变势垒则不断减小.

因此, 我们猜测, 在一定的温度下, 压缩应变可能使得单层 RuSe₂ 越过转变势垒, 由 T' 相转变到 T''' .

我们在室温 (300 K) 下对多个位置的结构进行了 AIMD 模拟, 发现在图 4(a) 所示的 $L = 10.00 \text{ \AA}$ 位置处 (压缩应变约为 6.5%), 单层 RuSe_2 有可能从 T' 相自发转变为 T'''' 相, 对应的转变势垒为 96 meV. AIMD 模拟的结果如图 4(b) 所示, 经过 6 ps 之后, 总能量有一个明显的跃变降低, 结构在此时发生了相变, 由初始的 T' 相转变到了 T'''' 相. 由此可见, 单层 RuSe_2 在实际情况下很有可能会因为局部的应力作用而发生结构相变, 出现两相共存的现象. 如果能在实验上实现对这类材料施加均匀应力, 则能引起材料发生整体的结构相变, 从而实现对其性能的调控.

4 总 结

通过第一性原理计算, 对单层 RuSe_2 的不同晶相结构进行了深入研究, 发现除了报道的 H 相、 T 相和 T' 相之外, 还存在着 T'''' 相的稳定态. 通过能量比较以及机械稳定性、热力学稳定性和动力学稳定性的分析, 预测了 T'''' 相结构实际存在的可能性. 对单层 RuSe_2 的电子结构进行了分析, 发现 T'''' 相的能带相较于 T' 相发生了较大的变化, 由间接带隙半导体转变为了直接带隙半导体, 且载流子迁移率有了大幅的提升. 特别是 T'''' 相的空穴迁移率达到了 $3.22 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 远高于 T' 相, 和磷烯材料的空穴迁移率相接近. 此外, 研究发现当在 zigzag 方向发生应变时, T' 相向 T'''' 相的转变势垒将不断减小, 在 300 K 时进行的 AIMD 模拟预测了单层 RuSe_2 在应力作用下会出现 T' 相向 T'''' 相转变的现象. 本工作不仅拓展了二维 RuSe_2 的研究和应用范围, 也为分析其他二维 TMDs 材料的结构相变和多相共存等现象提供了理论参考.

参考文献

- [1] Pinilla S, Coelho J, Li K, Liu J, Nicolosi V 2022 *Nat. Rev. Mater.* **7** 717
- [2] Wan S J, Li X, Chen Y, Liu N N, Du Y, Dou S X, Jiang L, Cheng Q F 2021 *Science* **374** 96
- [3] Jiang Y C, He A P, Zhao R, Chen Y, Liu G Z, Lu H, Zhang J L, Zhang Q, Wang Z, Zhao C, Long M S, Hu W D, Wang L, Qi Y P, Gao J, Wu Q Y, Ge X T, Ning J Q, Wee A T S, Qiu C W 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 217401
- [4] Zhu B R, Xiao K, Yang S Y, Watanabe K, Taniguchi T, Cui X D 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 036901
- [5] Liu X G, Pyatakova A P, Ren W 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247601
- [6] Liu X E, Yang Y L, Hu T, Zhao G D, Chen C, Ren W 2019

- [7] Wang L, Shih E M, Ghiotto A, Xian L, Rhodes D A, Tan C, Claassen M, Kennes D M, Bai Y S, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Zhu X Y, Hone J, Rubio A, Pasupathy A N, Dean C R 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [8] de la Barrera S C, Sinko M R, Gopalan D P, Sivadas N, Seyler K L, Watanabe K, Taniguchi T, Tsen A W, Xu X, Xiao D, Hunt B M 2018 *Nat. Commun.* **9** 1427
- [9] Liu Y, Duan X D, Shin H J, Park S, Huang Y, Duan X F 2021 *Nature* **591** 43
- [10] Wang S, ur Rehman Z, Liu Z F, Li T R, Li Y L, Wu Y B, Zhu H G, Cui S T, Liu Y, Zhang G B 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 077102
- [11] Hao G Q, Zhang R, Zhang W J, Chen N, Ye X J, Li H B 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 240 (in Chinese) [郝国强, 张瑞, 张文静, 陈娜, 叶晓军, 李红波 2022 物理学报 **71** 240]
- [12] Deng L M, Si J S, Wu X C, Zhang W B 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 147101 (in Chinese) [邓霖涓, 司君山, 吴绪才, 张卫兵 2022 物理学报 **71** 147101]
- [13] Zhao W, Pan J, Fang Y, Che X, Wang D, Bu K, Huang F 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 15942
- [14] Duerloo K A, Li Y, Reed E J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4214
- [15] Duvjir G, Choi B K, Ly T T, Lam N H, Chun S H, Jang K, Soon A, Chang Y J, Kim J 2019 *Nanoscale* **11** 20096
- [16] Sun Y F, Wang Y X, Sun D, Carvalho B R, Read C G, Lee C H, Lin Z, Fujisawa K, Robinson J A, Crespi V H, Terrones M, Schaak R E 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 2830
- [17] Liu Z Q, Li N, Su C, Zhao H Y, Xu L L, Yin Z Y, Li J, Du Y P 2018 *Nano Energy* **50** 176
- [18] Kar I, Dolui K, Harnagea L, Kushnirenko Y, Shipunov G, Plumb N C, Shi M, Büchner B, Thirupathiah S 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 1150
- [19] 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
- [20] Niehues I, Deilmann T, Kutrowska-Girzycka J, Taghizadeh A, Bryja L, Wurstbauer U, Bratschitsch R, Jadczyk J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 205432
- [21] Fang Y, Hu X, Zhao W, Pan J, Wang D, Bu K, Mao Y, Chu S, Liu P, Zhai T, Huang F 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 790
- [22] Lipatov A, Chaudhary P, Guan Z, Lu H, Li G, Crégut O, Dorkenoo K D, Proksch R, Cherifi-Hertel S, Shao D F, Tsymbal E Y, Íñiguez J, Sinitskii A, Gruverman A 2022 *npj 2D Mater. Appl.* **6** 18
- [23] Liu L, Chen S S, Lin Z Z, Zhang X 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 7893
- [24] Gao G, Jiao Y, Ma F, Jiao Y, Waclawik E, Du A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 13124
- [25] Fu Q, Han J, Wang X, Xu P, Yao T, Zhong J, Zhong W, Liu S, Gao T, Zhang Z, Xu L, Song B 2021 *Adv. Mater.* **33** e1907818
- [26] Keum D H, Cho S, Kim J H, Choe D H, Sung H J, Kan M, Kang H, Hwang J Y, Kim S W, Yang H, Chang K J, Lee Y H 2015 *Nat. Phys.* **11** 482
- [27] Lai Z C, He Q Y, Ha Tran T, Repaka D V M, Zhou D D, Sun Y, Xi S B, Li Y X, Chaturvedi A, Tan C L, Chen B, Nam G H, Li B, Ling C Y, Zhai W, Shi Z Y, Hu D Y, Sharma V, Hu Z N, Chen Y, Zhang Z C, Yu Y F, Wang X R, Ramanujan R V, Ma Y M, Hippalgaonkar K, Zhang H 2021 *Nat. Mater.* **20** 1113
- [28] Song M S, Shi Q, Kan D X, Wei S R, Xu F M, Huo W T,

- Chen K Y 2023 *Appl. Surf. Sci.* **612** 155761
- [29] Tanimura H, Okamoto N L, Homma T, Sato Y, Ishii A, Takamura H, Ichitsubo T 2022 *Phys. Rev. B* **105** 245402
- [30] Kiem D, Jeong M Y, Yoon H, Han M J 2022 *Nanoscale* **14** 10009
- [31] Chen K, Deng J, Kan D, Yan Y, Shi Q, Huo W, Song M, Yang S, Liu J Z 2022 *Phys. Rev. B* **105** 024414
- [32] Zhang M G, Chen L F, Feng L, Tuo H H, Zhang Y, Wei Q, Li P F 2023 *Chin. Phys. B* **32** 086101
- [33] Zhao Y, Cong H, Li P, Wu D, Chen S, Luo W 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 7013
- [34] Ersan F, Cahangirov S, Gökoglu G, Rubio A, Aktürk E 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155415
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [37] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [38] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [39] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [40] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [41] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [42] Bucher D, Pierce L C T, McCammon J A, Markwick P R L 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 890
- [43] Lang H F, Zhang S Q, Liu Z R 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235306
- [44] Abdullahi Y Z, Ahmad S 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 16316
- [45] Zhang S H, Zhou J, Wang Q, Chen X S, Kawazoe Y, Jena P 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112** 2372
- [46] Zhang G T, Lu K J, Wang Y F, Wang H W, Chen Q 2022 *Phys. Rev. B* **105** 235303
- [47] Wang Y T, Tang X H, Zhou Q H, Chen X Y, Chen Q, Xu Y H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 165428
- [48] Zhou Q H, Chen Q, Tong Y L, Wang J L 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 11437

Structural phase transition induced enhancement of carrier mobility of monolayer RuSe₂*

Lu Kang-Jun Wang Yi-Fan Xia Qian[†] Zhang Gui-Tao Chen Qian[‡]

(Key Laboratory of Quantum Materials and Devices of Ministry of Education, School of Physics,
Southeast University, Nanjing 211189, China)

(Received 23 April 2024; revised manuscript received 25 May 2024)

Abstract

Transition metal dichalcogenides (TMDs) is an important member of two-dimensional material family, which has various crystal structures and physical properties, thus providing a broad platform for scientific research and device applications. The diversity of TMD's properties arises not only from their relatively large family but also from the variety of their crystal structure phases. The most common structure of TMD is the trigonal prismatic phase (H phase) and the octahedral phase (T phase). Studies have shown that, in addition to these two high-symmetry phases, TMD has other distorted phases. Distorted phase often exhibits different physical properties from symmetric phases and can perform better in certain systems. Because the structural differences between different distorted phases are sometimes very small, it is experimentally challenging to observe multiple distorted phases coexisting. Therefore, it is meaningful to theoretically investigate the structural stability and physical properties of different distorted phases. In this study, we investigate the structure and phase transition of monolayer RuSe₂ through first-principles calculation. While confirming that its ground state is a the dimerized phase (T' phase), we find the presence of another energetically competitive trimerized phase (T''' phase). By comparing the energy values of four different structures and combining the results of phonon spectra and molecular dynamics simulations, we predict the stability of the T''' phase at room temperature. Because the H phase and T phase of two-dimensional RuSe₂ have already been observed experimentally, and considering the fact that T''' phase has much lower energy than the H and T phases, it is highly likely that the T''' phase exists in experiment. Combining the calculations of the phase transition barrier and the molecular dynamics simulations, we anticipate that applying a slight stress to the T' phase structure at room temperature can induce a lattice transition from T' phase to T''' phase, resulting in significant changes in the band structure and carrier mobility, with the bandgap changing from an indirect bandgap of 1.11 eV to a direct bandgap of 0.71 eV, and the carrier mobility in the armchair direction increasing from $0.82 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ to $3.22 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, an approximately threefold enhancement. In this work, two possible coexisting distorted phases in monolayer RuSe₂ are compared with each other and studied, and their electronic structures and carrier mobilities are analyzed, thereby facilitating experimental research on two-dimensional RuSe₂ materials and their applications in future electronic devices.

Keywords: RuSe₂, phase transition, carrier mobility, first-principles calculation

PACS: 63.20.dk, 71.15.Pd, 61.82.Fk, 61.46.-w

DOI: [10.7498/aps.73.20240557](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240557)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1503103), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22033002), and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China (Grant No. KYCX23_0223).

[†] Corresponding author. E-mail: qianxia@seu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: qc119@seu.edu.cn

结构相变引起单层RuSe₂载流子迁移率的提高

陆康俊 王一帆 夏谦 张贵涛 陈乾

Structural phase transition induced enhancement of carrier mobility of monolayer RuSe₂

Lu Kang-Jun Wang Yi-Fan Xia Qian Zhang Gui-Tao Chen Qian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 146302 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240557

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240557>

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CrI₃电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of CrI₃ monolayer

物理学报. 2022, 71(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>

二维XO₂ (X = Ni, Pd, Pt)弹性、电子结构和热导率

Elastic constants, electronic structures and thermal conductivity of monolayer XO₂ (X = Ni, Pd, Pt)

物理学报. 2021, 70(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211015>

第一性原理研究单层Ge₂X₄S₂ (X = P, As)的热电性能

First-principles study of thermoelectric performance of monolayer Ge₂X₄S₂ (X = P, As)

物理学报. 2023, 72(7): 077201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222244>

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

二维VOBr₂单层的结构畸变及其磁性和铁电性

Structural, magnetic and ferroelectric properties of VOBr₂ monolayer: A first-principles study

物理学报. 2022, 71(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211516>

扶手椅型C₃B纳米带: 结构稳定性、电子特性及调控效应

Structural stability, electronic properties, and physical modulation effects of armchair-edged C₃B nanoribbons

物理学报. 2023, 72(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222434>