

## 二维 Janus LuClI 的铁谷特性研究

朱靖欣, 郭三栋

(西安邮电大学 电子工程学院, 西安 710121)

**摘要:** 铁谷材料由于其固有的铁磁性质, 可以产生自发谷极化, 从而实现谷自由度的操纵. 不同的谷极化状态为铁谷材料在信息传递领域的应用提供了可能性. 在本文的工作中, 采用了可靠的第一性原理计算方法, 证明了 Janus 单层 LuClI 的动力学、力学和热力学稳定性. 发现 Janus 单层 LuClI 是一种有潜力的铁谷材料, 它有着 50.927 meV 的谷劈裂. 当 Lu 原子磁矩方向(平面外)发生颠倒时, 可以实现谷极化翻转. 还计算了 Janus 单层 LuClI 在布里渊区中的 Berry 曲率分布, 主要集中在  $-K$  和  $K$  谷, 可以实现反常谷霍尔效应. 当电子关联强度比较小时, Janus 单层 LuClI 的易磁化轴将指向面内, 从而失去自发谷极化. 尽管如此, 利用应变调控可以使磁化方向从面内转向面外, 从而产生谷极化. 此外, Janus 单层 LuClI 同时具有面内和面外压电响应, 计算得到的面内压电应变系数  $d_{11}$  大于大部分已有二维材料的计算值, 而面外压电系数  $d_{31}$  非常小. 这为通过压电效应调控谷载流子提供了可能性.

**关键词:** 铁谷材料; 压电; 第一性原理计算

中图分类号: O472

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.026005

## The study of ferrovalley properties for two-dimensional Janus LuClI

ZHU Jing-Xin, GUO San-Dong

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

**Abstract:** Due to its inherent ferromagnetic properties, ferrovalley materials can generate spontaneous valley polarization, thus realizing the manipulation of valley degrees of freedom. The different valley polarization states provide the possibility for the application of ferrovalley materials in the field of information transmission. In this work, the dynamic, mechanical and thermal stabilities of Janus monolayer LuClI are proved by using reliable first-principles calculations. Janus monolayer LuClI is found to be a promising ferrovalley material with a valley splitting of 50.927 meV. When the direction of magnetic moment of Lu atom (out-of-plane) is reversed, the valley polarization can be reversed. The Berry curvature distributions of Janus monolayer LuClI in Brillouin zone are also calculated, and they are mainly concentrated in the  $-K$  and  $K$  valleys, which indicates that the anomalous valley Hall effect can be realized in LuClI monolayer. When the strength of electronic correlation is small, the easy magnetization axis of Janus monolayer LuClI will become in-plane, thus losing the spontaneous valley polarization. Nevertheless, the direction of magnetization can be shifted from in-plane to out-of-plane by using strain regulation, which can result in valley polarization. In addition, Janus monolayer LuClI has both in-plane and out-of-plane piezoelectric responses. The calculated in-plane piezoelectric strain coefficient  $d_{11}$  is larger than that of most existing two-dimensional materials, while the out-of-plane piezoelectric coefficient  $d_{31}$  is very small. This provides possibility to regulate valley carriers by piezoelectric effect.

**Key words:** Ferrovalley materials; Piezoelectric; First-principles calculations

收稿日期: 2023-07-04

基金项目: 西安邮电大学研究生创新基金(CXJJZL2022015)

作者简介: 朱靖欣, 女, 河南焦作人, 硕士研究生, 主要从事半导体材料方向研究. E-mail: 2836894098@qq.com

通信作者: 郭三栋. E-mail: sandongyuwang@163.com

# 1 引言

固体材料的能带结构中存在着一些局域的能量极值点,人们称之为能谷,能谷在动量空间中相距甚远,谷电子之间必须借助声子或者杂质散射才能够进行跃迁,这就使得能谷具有了鲁棒性,也使得能够将能谷视为一种除了电荷和自旋之外的新的自由度<sup>[1]</sup>.并且由于谷自由度同样具有二进制逻辑状态,使谷材料在信息传递、运输与操控等领域有着巨大的潜力<sup>[2]</sup>.

2004年,单层石墨烯被成功剥离出来<sup>[3]</sup>.研究者们发现,在缺少空间反演对称性的石墨烯中,导带或价带中能谷处的能量虽然简并,但在动量空间中已经不等价了.但是由于石墨烯同时受到时间反演对称性和空间反演对称性的保护,在实验上很难区分能谷.后来,研究者们发现以MoS<sub>2</sub>单层为代表的过渡金属二硫族化合物,由于较重的过渡金属原子的存在,自旋轨道耦合效应明显,在能谷处产生方向相反自旋劈裂,自旋自由度和谷自由度耦合在一起.过渡金属二硫族化合物具有与石墨烯相似的六角晶格结构,它的空间反演对称性天生破缺,在实验上可以观察到谷霍尔效应和谷锁定的光学选择定则<sup>[4]</sup>.为了实现能谷极化,可以采用光学泵浦<sup>[5-7]</sup>、外加磁场<sup>[8-11]</sup>、磁衬底<sup>[12,13]</sup>或磁性原子掺杂<sup>[14-16]</sup>等方法.2016年,有研究者提出了铁谷材料和反常谷霍尔效应的概念,铁谷材料是一种时间反演对称性和空间反演对称性同时破缺的材料,它在居里温度以下可以实现自发能谷极化<sup>[17]</sup>.除此之外,铁谷材料的谷极化可以通过外场来调制.

目前已经发现的铁谷材料有FeClBr<sup>[18]</sup>,FeX<sub>2</sub>(X = Cl, Br和I)<sup>[19,20]</sup>,VClBr<sup>[21]</sup>,LaBrI<sup>[22]</sup>和GdX<sub>2</sub>(X = F, Cl, Br)<sup>[23,24]</sup>等等,但是它们在实验和实际应用中都有着一定的局限性,因此亟需探索和发现新的有着更好谷极化特性的铁谷材料.最近,Hu、Wu和Liu等人预测了过渡金属二卤族化物LuX<sub>2</sub>(X = Cl, Br, I)是一种本征大谷极化材料,由于LuX<sub>2</sub>具有自旋轨道耦合和本征铁磁性,导致它产生了55~148 meV的巨大谷极化<sup>[25]</sup>.这些发现为谷电子学实验和后续应用提供了一个有前途的铁谷材料体系.在本工作中,我们构建了Janus结构LuClI,它与2H-MoSSe有着相同的晶体结构<sup>[26]</sup>,空间反演对称性和镜像对称性天生破缺.我们主要研究了Janus单层LuClI的

谷特性和压电特性.

本文接下来将从以下几个部分展开论述:在下一部分中,将给出计算细节和计算方法;接下来,将介绍Janus单层LuClI的第一性原理计算结果,具体包括:结构与稳定性、电子结构和谷极化、谷霍尔效应、电子关联效应对其物理性质的影响以及压电特性;最后,对本文的研究内容进行总结.

# 2 计算细节

采用投影缀加平面波方法和密度泛函理论<sup>[27,28]</sup>在VASP(Vienna *ab initio* simulation package)<sup>[29-31]</sup>中进行第一性原理计算.交换关联泛函采用Perdew-Burke-Ernzerhof的广义梯度近似(PBE-GGA)<sup>[32]</sup>.截断能设置为500 eV,总能量收敛标准为 $10^{-8}$  eV.力的收敛标准设置为小于0.0001 eV Å<sup>-1</sup>每原子.真空层设置为大于18 Å以避免相邻两层之间的相互作用.18×18×1的Monkhorst-Pack k点网格用于对布里渊区进行采样以计算电子结构和弹性性质,7×13×1的Monkhorst-Pack k点网格用于计算压电特性.由于Lu原子最外层的5d轨道是局域的,因此采用Dudarev等人提出的旋转不变方法,考虑了Hubbard修正参数<sup>[33]</sup> $U_{eff}$ ,其中 $U_{eff}$ 设置为3 eV<sup>[25]</sup>.能带结构计算时考虑了自旋轨道耦合作用.弹性刚度张量 $C_{ij}$ 用应变-应力关系计算,压电应力张量 $e_{ij}$ 用密度泛函微扰理论<sup>[34]</sup>确定.二维弹性系数 $C_{ij}^{2D}$ 和压电应力系数 $e_{ij}^{2D}$ 被重新归一化为 $C_{ij}^{2D} = L_z C_{ij}^{3D}$ 和 $e_{ij}^{2D} = L_z e_{ij}^{3D}$ ,其中 $L_z$ 是沿z方向的晶胞长度.在5×5×1的超胞中,采用有限位移法的Phonopy代码<sup>[35]</sup>得到了单层LuClI的声子色散谱.温度控制在300 K的条件下,对一个4×4×1超胞进行了8 ps的从头算分子动力学模拟,时间步长为1 fs. Janus单层LuClI的Berry曲率是基于VASPBERRY代码<sup>[36]</sup>的Fukui方法<sup>[37]</sup>,由计算得到的波函数直接计算得到.

# 3 结果与讨论

## 3.1 结构与稳定性

Janus单层LuClI的晶体结构和标注出高对称点的布里渊区绘制在了图1中.从图1(a)和(b)中可以清楚地看到,Janus单层LuClI由Cl-Lu-I三层组成,可以通过用Cl原子替换LuI<sub>2</sub>单层中

两个 I 层中的一个来构建. 由于垂直镜像对称性破缺, LuClI 单层的空间群为  $P3m1$  (编号 156),

与 MoSSe 具有相同的对称性.

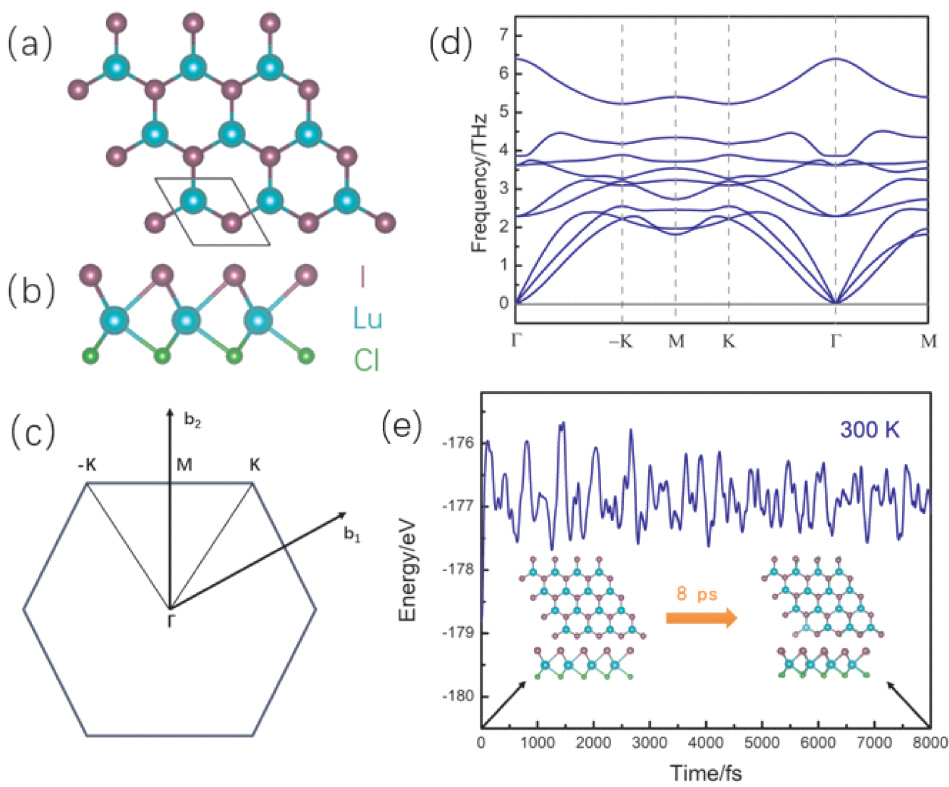


图 1 Janus 单层 LuClI 晶体结构的 (a) 俯视图和 (b) 侧视图, 黑色框标记的是菱形原胞 (c) 标注出高对称点的布里渊区 (d) Janus 单层 LuClI 的声子色散谱 (e) 300 K 下 8 ps 从头算分子动力学模拟的总能量演化. 插图显示了 Janus 单层 LuClI 晶体的初始和最终结构

Fig. 1 (a) Top view and (b) side view of the crystal structure of Janus monolayer LuClI, and the rhombus primitive cell is marked by the black frame. (c) The Brillouin zone with high - symmetry points labeled. (d) Phonon dispersion spectrum of Janus monolayer LuClI. (e) Evolution of the total energy from the 8 ps *ab initio* molecular dynamics simulation at 300 K. The insets show the initial and final configurations of Janus monolayer LuClI crystal.

计算了 Janus 单层 LuClI 分别为铁磁体和反铁磁体时的能量, 分别为  $-22.37\text{eV}$  和  $-22.34\text{eV}$ , 铁磁体时的能量更低, 因此, Janus 单层 LuClI 的基态是铁磁态. 通过考虑自旋轨道耦合相互作用, LuClI 单层的磁各向异性性能定义为磁化方向分别采取平面内和平面外时的能量之差, 其值为  $51\text{ }\mu\text{eV}$  每 Lu 原子, 平面外的磁化稳定能低于平面内, 因此, Janus 单层 LuClI 的易磁化轴沿平面外方向.

Janus 单层 LuClI 的声子色散谱如图 1 (d) 所示, 从图中可以看到声子谱没有虚频, 证明了其动力学稳定性. 为了证明单层 LuClI 的机械稳定性, 计算了其弹性系数. 基于  $P3m1$  空间群, 使用 Voigt 表示法, 弹性张量可以简化为

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Janus 单层 LuClI 的独立  $C_{11}$  和  $C_{12}$  分别计算为  $45.471\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  和  $13.622\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . 这些弹性系数满足机械稳定性的 Born 标准<sup>[38]</sup>:  $C_{11} > 0$  和  $C_{11} - C_{12} > 0$ , 证明了其机械稳定性.

在 300 K 温度下对 Janus 单层 LuClI 进行了 8 ps 的从头算分子动力学模拟, 结果如图 1 (e) 所示. 从图中可以发现, 在整个模拟过程中, 总能量波动不大, 晶体结构也没有明显的破坏, 表明 Janus 单层 LuClI 在室温下具有较强的热稳定性.

3.2 电子结构和谷极化

Janus 单层 LuClI 的能带结构如图 2 所示. 计算结果表明, 单层 LuClI 是一种间接带隙半导体, 它的价带最大值和导带最小值分别由向上和向下的自旋提供, 并且分别位于  $\pm K$  和 M 高对称点. 这说明 Janus 单层 LuClI 是一种双极磁性半导体. 从图 2 (a) 中可以看到, 在不考虑自旋轨道耦合

时，价带中的  $-K$  和  $K$  的高对称点处有一对简并的能量极值。图 2(b) 和 (c) 考虑自旋轨道耦合作用之后，可以很明显地看到能带的简并被打破了。这说明 Janus 单层  $\text{LuClI}$  是一种本征铁谷材料，有着高达  $50.927\text{ meV}$  的谷劈裂，这与  $\text{VClBr}$  ( $70\text{ meV}$ )<sup>[39]</sup>、 $\text{LaBrI}$  ( $59\text{ meV}$ )<sup>[40]</sup> 和  $\text{VSi}_2\text{P}_4$  ( $49.4\text{ meV}$ )<sup>[41]</sup> 的谷劈裂值相似。固有磁交换场和强自

旋轨道耦合的综合作用导致其产生自发谷极化。在图 2(b) 中， $K$  谷处的能量高于  $-K$  谷。在图 2(c) 中，随着  $\text{Lu}$  原子的磁矩从  $+z$  方向变为  $-z$  方向，谷极化发生反转， $-K$  谷处的能量高于  $K$  谷，这意味着操纵磁化方向是调整 Janus 单层  $\text{LuClI}$  能谷特性的有效方法。

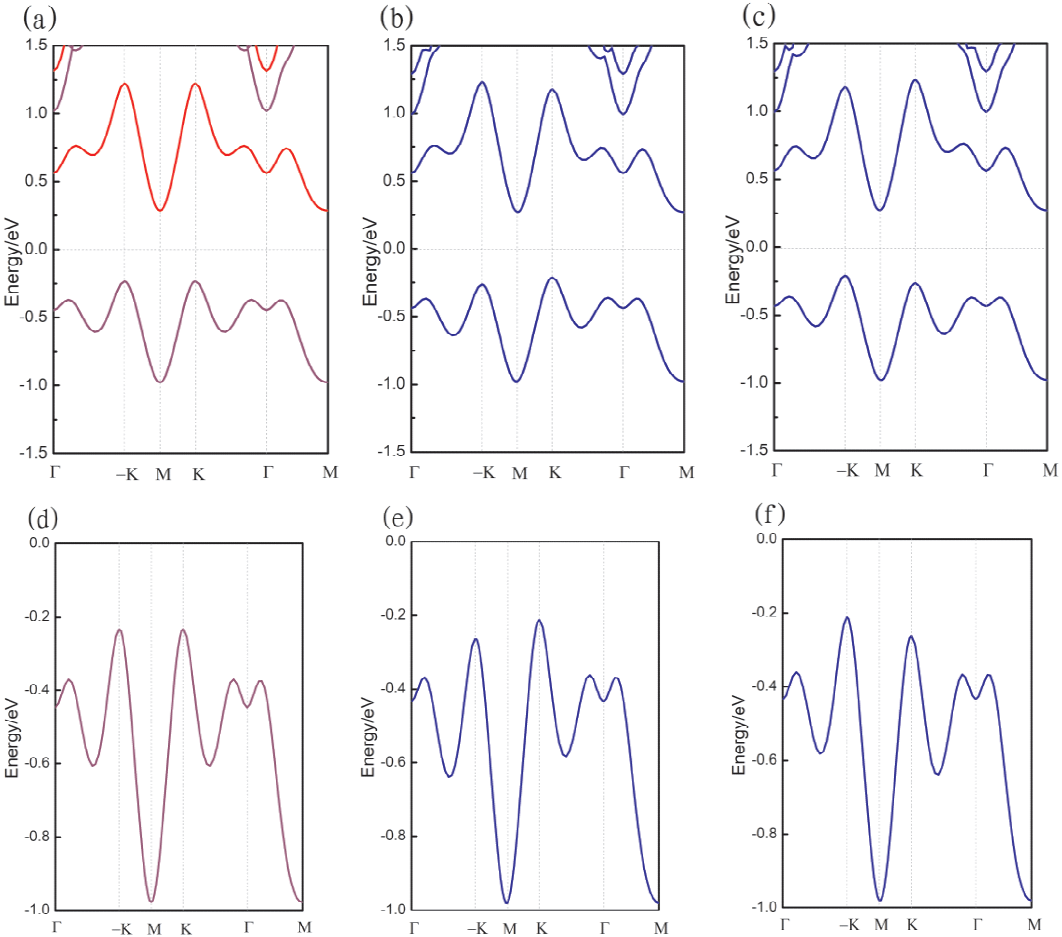


图2 Janus 单层  $\text{LuClI}$  的能带结构(a)不考虑自旋轨道耦合效应；(b)和(c)考虑自旋轨道耦合， $\text{Lu}$  原子的磁矩分别沿着  $+z$  方向和  $-z$  方向(平面外)。自旋向上和自旋向下分别用紫色和红色显示。(d) – (f)是(a) – (c)在费米能级附近价带的放大图

Fig. 2 The band structures of Janus monolayer  $\text{LuClI}$ . (a) Spin – orbital coupling is not considered. (b) and (c) Spin – orbital coupling is considered, but the magnetic moment of  $\text{Lu}$  atom along the positive and negative  $z$  directions (out – of – plane), respectively. Spin – up and spin – down are shown in purple and red, respectively. (d) – (f) Enlarged views of the valence bands near the Fermi level for (a) – (c).

根据图 3 可知， $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  轨道主导  $-K$  和  $K$  能谷，这是产生谷极化的关键。自旋轨道耦合引起的谷极化主要是由于原子内相互作用  $\hat{H}_{soc}^0$  (相同自旋态之间的相互作用)。对于平面外磁化， $\hat{H}_{soc}^0$  可以表示为：<sup>[17, 42, 43]</sup>

$$\hat{H}_{soc}^0 = \alpha \hat{L}_z$$

(2)

式中  $\hat{L}_z$  为沿  $z$  方向的轨道角矩， $\alpha$  为耦合强度。 $K$  和  $-K$  谷处产生的能量可表示为：

$$E^\tau = \langle \Phi^\tau | \hat{H}_{soc}^0 | \Phi^\tau \rangle$$

(3)

式中， $|\Phi^\tau\rangle$  表示  $K$  和  $-K$  谷的轨道基，上标  $\tau$  表示谷指数( $\tau = \pm 1$ )。如果  $K$  和  $-K$  谷主要来自  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  轨道，则  $K$  和  $-K$  点的谷劈裂  $|\Delta E_v|$  可写成：

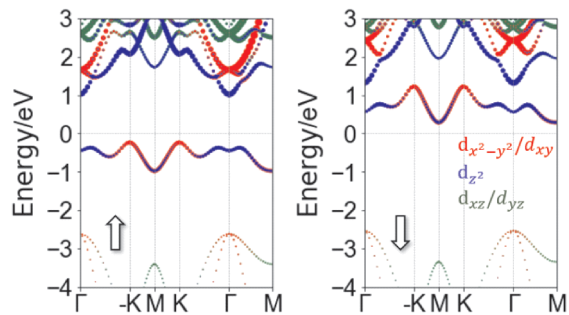


图 3 利用 GGA + U (U = 3 eV) 得到 Lu - d 轨道特征能带, 包括自旋向上和自旋向下方向

Fig. 3 The Lu - d - orbital characters of energy bands by using GGA + U (U = 3 eV), including spin - up and spin - down directions.

$$|\Delta E_V| = E^K - E^{-K} = 4\alpha \tag{4}$$

如果 K 和 -K 谷由  $d_{z^2}$  轨道主导, 则谷劈裂  $|\Delta E_V|$  表示为:

$$|\Delta E_V| = E^K - E^{-K} = 0 \tag{5}$$

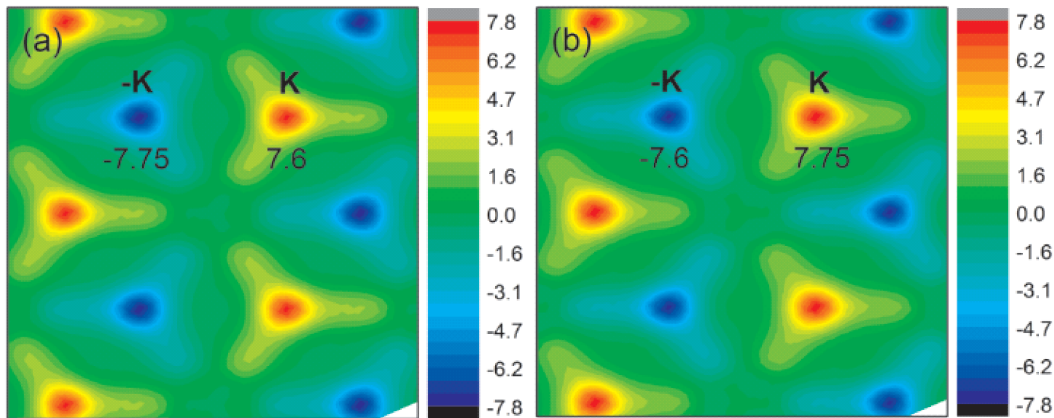


图 4 考虑自旋轨道耦合时, 二维布里渊区中 Janus 单层 LuClI 的 Berry 曲率分布, Lu 原子的磁矩分别沿着 (a) +z 方向和 (b) -z 方向 (平面外)

Fig. 4 With spin - orbital coupling, Berry curvature distribution of Janus monolayer LuClI in the 2D Brillouin zone, for the magnetic moment of Lu atom along the (a) positive and (b) negative z directions (out - of - plane), respectively.

Berry 曲率在动量空间中可以等效为赝磁场, 将使处于其中的布洛赫电子获得反常速度  $v$ , 其大小与 Berry 曲率成正比<sup>[44]</sup>. 适当的空穴掺杂可以使费米能级落在 -K 和 K 谷之间, 这导致只有一个谷有掺杂的空穴. 当施加平面内电场时, 空穴载流子将朝着材料的一边聚集, 产生反常谷霍尔效应. 如图 5 所示, 当 K 谷中掺杂空穴时, 在面内电场存在的情况下, 正 Berry 曲率将驱动自旋向上的空穴在样品右侧聚集. 当磁化反向时, -K 谷中掺杂了空穴, 由于 -K 谷的负 Berry 曲率, 自旋向下的空穴将向样品的左侧移动. 这种效应在实验中可以通过测量霍尔电压来验证.

对于  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  主导的 -K/K 谷, 一般磁化方向下,  $\Delta E_V = 4\alpha \cos\theta$ <sup>[43]</sup> ( $\theta = 0/90^\circ$ , 表示面外/面内方向). 当磁晶方向指向面内时, LuClI 的谷劈裂为零.

3.3 谷霍尔效应

谷霍尔效应可以用 Berry 曲率来描述. 由于空间反演对称性和时间反演对称性同时破缺, Janus 单层 LuClI 在 -K 和 K 谷将产生谷对比特征. 在考虑自旋轨道耦合的情况下, Lu 原子的磁矩分别沿着 +z 方向和 -z 方向, Janus 单层 LuClI 的 Berry 曲率在二维布里渊区中的分布如图 4 所示. 从图 4(a)中可以看到 -K 和 K 谷处的 Berry 曲率绝对值不相等, 且符号相反. 在图 4(b)中, 当 Lu 的磁矩方向从 +z 变为 -z 时, -K 和 K 谷处的符号没有变但数值翻转.

3.4 电子关联效应

假设易磁化轴始终指向面外方向, 考虑电子关联效应对 Janus 单层 LuClI 谷特性的影响. 在图 6(a)中, 绘制了反铁磁态和铁磁态之间的能量差  $\Delta E$  随着  $U$  值从 0 ~ 5 eV 变化时的变化规律. 从中可以得出结论:  $U$  值在 0 ~ 5 eV 变化时, 铁磁态的能量始终低于反铁磁态. 在图 7 中给出了考虑了自旋轨道耦合后, 对 Janus 单层 LuClI 施加不同电子关联强度  $U$  (0 ~ 5 eV) 对能带结构产生的影响. 在图 6(b)和(c)中, 分别绘制了能带隙、在价带 -K 和 K 谷处的谷劈裂随着  $U$  值的变化规律. 结合图 7 可以得到: 随着电子关联效应的不断

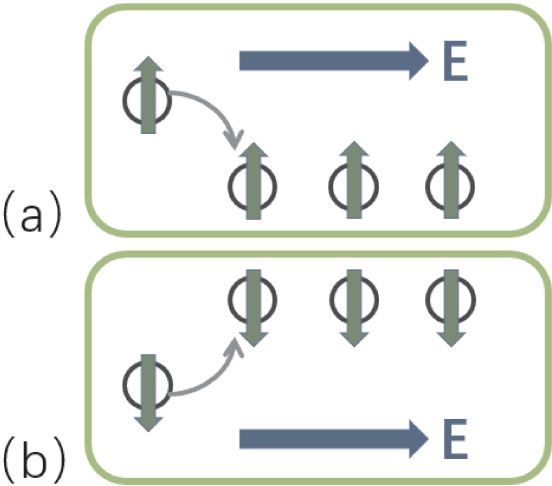


图5 平面内电场  $E$  作用下(a)K 和(b)-K 谷处空穴掺杂 Janus 单层  $\text{LuCl}_2$  的反常谷霍尔效应示意图. 箭头表示自旋向上或自旋向下的状态

Fig. 5 Schematic anomalous valley Hall effect for the hole-doped Janus monolayer  $\text{LuCl}_2$  at the (a) K and (b)  $-\text{K}$  valleys under an in-plane electric field  $E$ . The arrows stand for the spin-up or spin-down states.

增强, Janus 单层  $\text{LuCl}_2$  始终是间接带隙半导体, 并且随着  $U$  值的增加, 能带隙单调递增而谷劈裂单调递减. 这与在单层  $\text{LuI}_2$  中计算得到的规律一致<sup>[25]</sup>.

除此之外, 还计算了磁各向异性性能随电子关联强度  $U$  值变化, 绘制在图 6(d) 中. 发现在  $U$  小于约 2.5 eV 时, 易磁化轴方向由面外转变为面内, 此时的 Janus 单层  $\text{LuCl}_2$  不具有自发谷极化. 以电子关联强度  $U$  等于 2 eV 为例, 此时的能带结构如图 8 所示, 在导带或价带的 K 和  $-\text{K}$  能谷处并未产生谷劈裂. 之前就有研究者通过对单层  $\text{GdCl}_2$  施加应变来改变材料性质, 使它具有了铁谷特性<sup>[45]</sup>. 基于此, 对 Janus 单层  $\text{LuCl}_2$  施加一个 5 % 的压缩应变, 计算它的易磁化轴是否变为面外方向. 经过计算得到, 当施加 5 % 的压缩应变时, 面外方向的磁化稳定能比面内方向小了 57  $\mu\text{eV}$ , 易磁化轴重新指向面外. 并且计算得到它的磁基态依然是铁磁态的, 因此, 在 5 % 应变下有可能

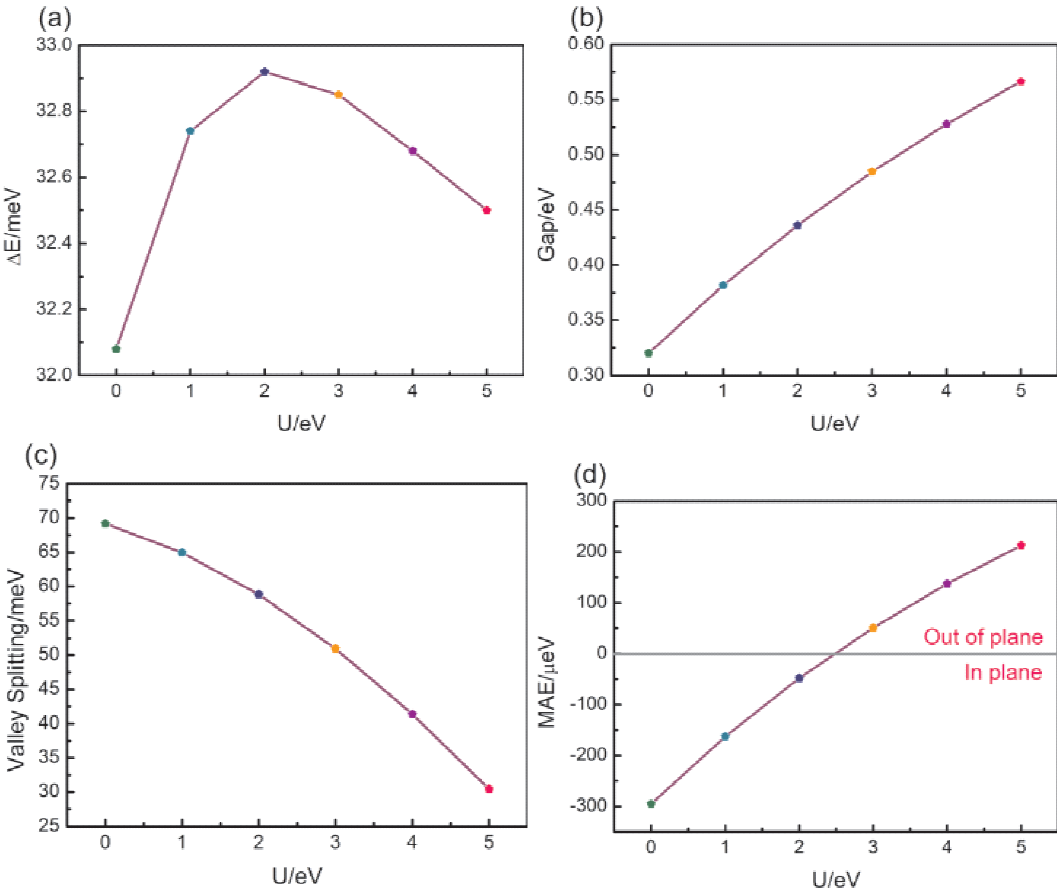


图6 Janus 单层  $\text{LuCl}_2$ (a) 反铁磁态和铁磁态之间的能量差  $\Delta E$ , (b) 能带隙, (c) 谷劈裂和(d) 磁各向异性性能随  $U$  值变化的函数

Fig. 6 (a) The energy difference  $\Delta E$  between the antiferromagnetic and ferromagnetic states, (b) energy band gap, (c) valley splitting and (d) magnetic anisotropy energy as a function of  $U$  values for Janus monolayer  $\text{LuCl}_2$ .



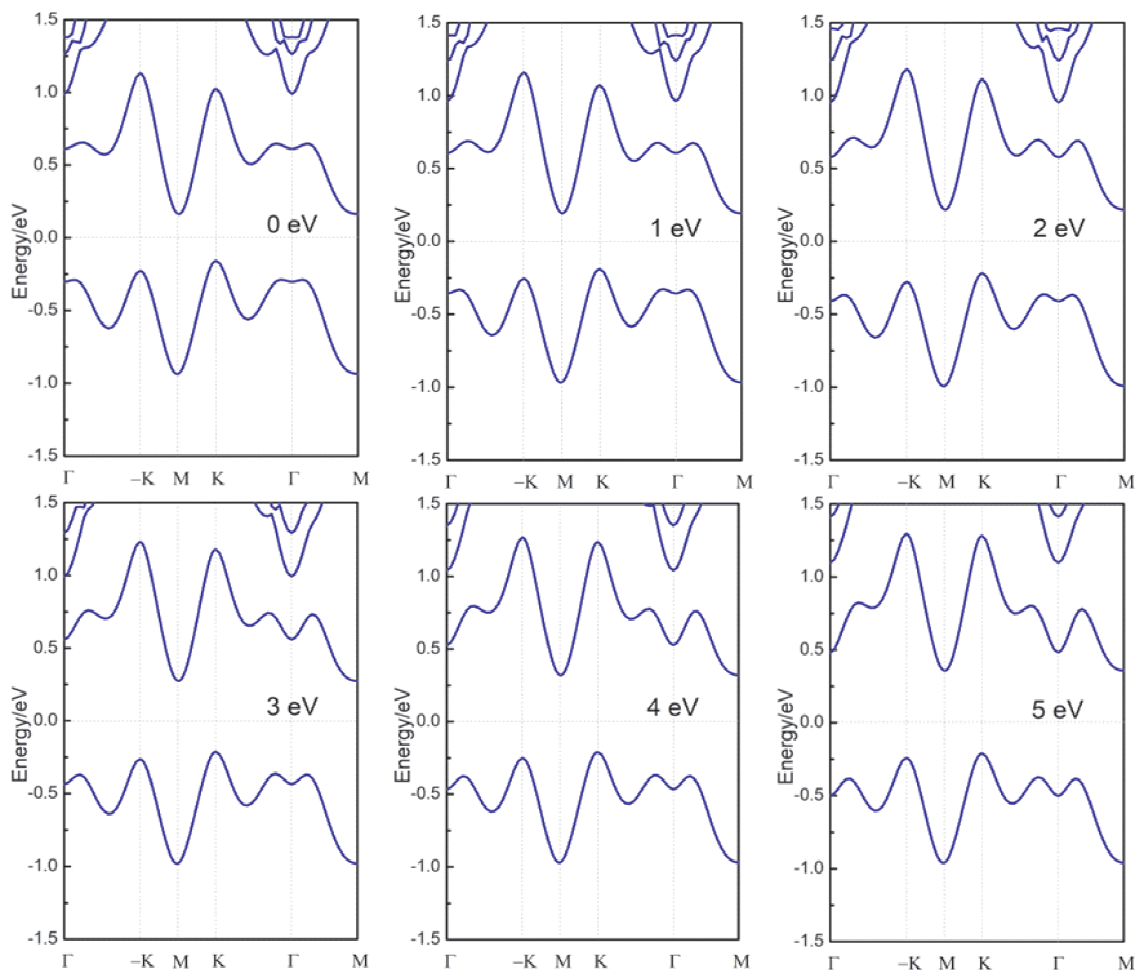


图 7  $U$  值从 0 到 5 eV 变化时 Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 的能带结构

Fig. 7 The band structures of Janus monolayer LuCl<sub>2</sub> when the value of  $U$  varies from 0 to 5 eV.

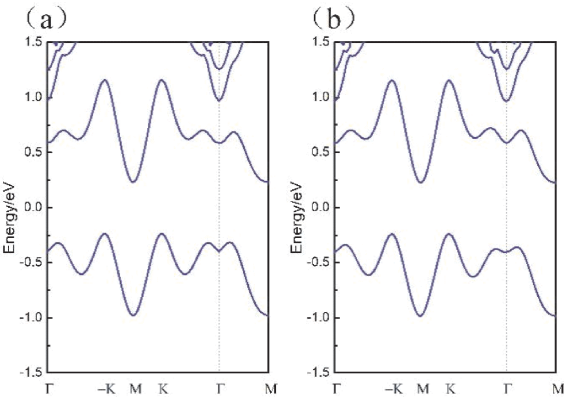


图 8 易磁化轴分别沿着平面内(a) $x$ 和(b) $y$ 方向时的能带结构图( $U=2$  eV)

Fig. 8 Band structures of easy magnetization axis along the in-plane (a)  $x$  and (b)  $y$  directions respectively ( $U=2$  eV).

改变材料的谷特性, 使之成为铁谷材料.

图 9 中绘制了  $U$  等于 2 eV 时, 5 % 压缩应变下的能带结构. 分析计算数据可以得到, 此时价带 K 谷处的能量比 -K 谷处高, 谷劈裂计算为

4.528 meV, 能带隙计算为 0.356 eV. 由此可以得出结论, 当  $U$  小于 2.5 eV 左右时, 易磁化轴变为平面内方向, Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 不再具有能谷特性, 要想重新获得能谷特性, 可以对它施加应变, 就可以使它的易磁化轴方向变为面外方向, 在价带的 K 和 -K 谷处产生谷劈裂, 成为铁谷材料.

3.5 压电特性

最近我们提出通过压电效应产生电场调控铁谷材料的载流子, 从而实现反常谷霍尔效应<sup>[45]</sup>. 因此, 我们研究了 LuCl<sub>2</sub> 的压电特性. Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 缺乏反演对称性, 因此它是压电材料. 在施加单轴面内应变时, 对于 LuI<sub>2</sub> 单层仅存在面内压电极化, 而对于 Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 同时允许面内和垂直压电极化存在, 这与 Janus 单层 MoSSe 相同. 当受到双轴面内应变时, 面内压电极化将消失, 而面外压电极化仍然存在.

与单层 MoSSe 类似<sup>[46]</sup>, Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 具有  $P3m1$  的空间群对称性, 仅考虑面内应变和应

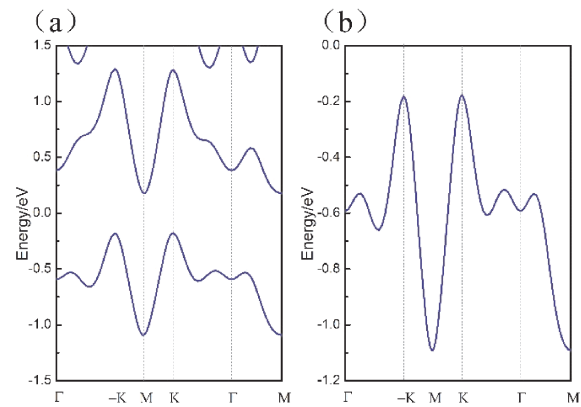


图9 (a)5 %压缩应变下的能带结构, (b)费米能级附近的价带放大图( $U = 2\text{eV}$ ), Lu 原子的磁矩方向沿着 + z 方向(平面外)

Figure 9 (a) Band structure at 5 % compression strain, (b) enlarged view of valence band near Fermi level ( $U = 2\text{eV}$ ), the magnetic moment of Lu atom along the positive z direction (out - of - plane).

力, 采用 Voigt 表示法, 单层 LuCl<sub>2</sub> 的压电应力和应变张量可简化为:<sup>[47]</sup>

$$e = \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & -e_{11} \\ e_{31} & e_{31} & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$d = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 \\ 0 & 0 & -2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

当施加单轴面内应变时, 会产生面内和面外压电极化( $e_{11}/d_{11} \neq 0, e_{31}/d_{31} \neq 0$ ). 当施加双轴面内应变时, 面内压电极化将消失( $e_{11}/d_{11} = 0$ ), 而面外压电极化仍然存在( $e_{31}/d_{31} \neq 0$ ). 由公式  $e_{ik} = d_{ij}C_{jk}$  可以推导出两个独立的  $d_{11}$  和  $d_{31}$ :

$$d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}}, d_{31} = \frac{e_{31}}{C_{11} + C_{12}} \quad (8)$$

通过构建正交超胞, 使用密度泛函微扰理论的方法, 单层 LuCl<sub>2</sub> 的压电应力系数  $e_{11}$  计算为  $-1.574 \times 10^{-10}$  C/m, 其中离子部分为  $-2.059 \times 10^{-10}$  C/m, 电子部分为  $0.485 \times 10^{-10}$  C/m, 相应的压电应变系数  $d_{11}$  为  $-4.941$  pm/V.  $e_{31}$  计算为  $-0.049 \times 10^{-10}$  C/m, 其中离子部分为  $0.148 \times 10^{-10}$  C/m, 电子部分为  $-0.197 \times 10^{-10}$  C/m, 相应的压电应变系数  $d_{31}$  为  $-0.083$  pm/V. 它的面内压电应变系数  $|d_{11}|$  值比 MoS<sub>2</sub> ( $3.73$  pm/V)、MoSe<sub>2</sub> ( $4.72$  pm/V)、WS<sub>2</sub> ( $2.19$  pm/V)、WSe<sub>2</sub> ( $2.79$  pm/V)、WTe<sub>2</sub> ( $4.60$  pm/V)<sup>[48]</sup> 的值大或者

与他们的值相当, 然而它的面外压电响应很微弱. 这为通过压电效应调控谷载流子提供了可能性.

### 4 结 论

总的来说, 通过第一性原理计算研究了 Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 的铁谷特性和压电性质. 计算结果表明 Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 是动力学、热力学和力学稳定的. Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 具有沿着平面外方向的易磁化轴, 从而具有本征的自发谷极化, 可以实现反常谷霍尔效应. 我们也考虑了电子关联对谷特性的影响, 计算结果显示当电子关联强度小于大概  $2.5$  eV 时, 易磁化轴的方向将变为面内, 失去自发谷极化. 尽管如此, 可以通过应变工程实现磁化方向从面内到面外的转变, 从而诱导自发谷极化. Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 同时具有面内和面外压电响应, 计算得到的压电应变系数  $d_{11}$  为  $-4.941$  pm/V, 大于大部分已有二维材料的面内压电系数, 这为通过压电效应调控谷载流子提供了可能性. 综上, Janus 单层 LuCl<sub>2</sub> 是一种潜在的二维铁谷和压电材料.

### 参考文献:

[1] Zhao P, Dai Y, Wang H, *et al.* Intrinsic valley polarization and anomalous valley hall effect in single - layer 2H - FeCl<sub>2</sub> [J]. *ChemPhysMater*, 2022, 1: 56.

[2] Tao L L, Tsymbal E Y. Two - dimensional spin - valley locking spin valve [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 100: 161110.

[3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666.

[4] Xiao D, Liu G B, Feng W X, *et al.* Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other group - VI dichalcogenides [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 196802.

[5] Wang Y L, Cong C X, Shang J Z, *et al.* Unveiling exceptionally robust valley contrast in AA - and AB - stacked bilayer WS<sub>2</sub> [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2019, 4: 396.

[6] Manca M, Glazov M M, Robert C, *et al.* Enabling valley selective exciton scattering in monolayer WSe<sub>2</sub> through upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 1.

[7] Jiang C Y, Xu W G, Rasmita A, *et al.* Microsecond dark - exciton valley polarization memory in two - dimensional heterostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9: 1.



- [8] MacNeill D, Heikes C, Mak K F, *et al.* Breaking of valley degeneracy by magnetic field in monolayer MoSe<sub>2</sub> [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114: 037401.
- [9] Stier A V, McCreary K M, Jonker B T, *et al.* Exciton diamagnetic shifts and valley Zeeman effects in monolayer WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> to 65 Tesla [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 1.
- [10] Nagler P, Ballottin M V, Mitioglu A A, *et al.* Giant magnetic splitting inducing near-unity valley polarization in van der Waals heterostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 1.
- [11] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, *et al.* Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe<sub>2</sub> [J]. *Nat. Phys.*, 2015, 11: 148.
- [12] Hu H, Tong W Y, Shen Y H, *et al.* Electrical control of the valley degree of freedom in 2D ferroelectric/antiferromagnetic heterostructures [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8: 8098.
- [13] Zhou W Z, Yang Z X, Li A, *et al.* Spin and valley splittings in Janus monolayer WSSe on a MnO(111) surface: Large effective Zeeman field and opening of a helical gap [J]. *Phys. Rev. B*, 2020, 101: 045113.
- [14] Cheng Y C, Zhang Q Y, Schwingenschlög U. Valley polarization in magnetically doped single-layer transitionmetal dichalcogenides [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 89: 155429.
- [15] Zhao X W, Qiu B, Hu G C, *et al.* Transition-metal doping/adsorption induced valley polarization in Janus WSSe: first-principles calculations [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 490: 172.
- [16] Peng R, Ma Y D, Zhang S, *et al.* Valley polarization in Janus single-layer MoSSe via magnetic doping [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9: 3612.
- [17] Tong W Y, Gong S J, Wan X, *et al.* Concepts of ferrovalley material and anomalous valley Hall effect [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13612.
- [18] Li R, Jiang J W, Mi W B, *et al.* Room temperature spontaneous valley polarization in two-dimensional FeClBr monolayer [J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 14807.
- [19] Zhao P, Dai Y, Wang H, *et al.* Intrinsic valley polarization and anomalous valley hall effect in single-layer 2H-FeCl<sub>2</sub> [J]. *ChemPhysMater*, 2022, 1: 56.
- [20] Kong X R, Li L Y, Liang L B, *et al.* The magnetic, electronic, and light-induced topological properties in two-dimensional hexagonal FeX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) monolayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116: 192404.
- [21] Zhao Y F, Shen Y H, Hu H, *et al.* Combined piezoelectricity and ferrovalley properties in Janus monolayer VClBr [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 103: 115124.
- [22] Jiang P, Kang L L, Li Y L, *et al.* Prediction of the two-dimensional Janus ferrovalley material LaBrI [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104: 035430.
- [23] Ding F, Ji S L, Li S S, *et al.* Prediction of intrinsic valley polarization in single-layer GdX<sub>2</sub> (X = Br, Cl) from a first-principles study [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2021, 258: 2100356.
- [24] Sheng K, Yuan H K, Wang Z Y. Monolayer gadolinium halides, GdX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br): intrinsic ferrovalley materials with spontaneous spin and valley polarizations [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24: 3865.
- [25] Hu C S, Wu Y J, Liu Y S, *et al.* Single-layer intrinsic 2H-phase LuX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) with large valley polarization and anomalous valley Hall effect [J]. *Chinese Phys. B*, 2023, 32: 037306.
- [26] Li F P, Wei W, Wang H, *et al.* Intrinsic electric field-induced properties in Janus MoSSe van der Waals structures [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10: 559.
- [27] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136: B864.
- [28] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133.
- [29] Kresse G. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 193: 222.
- [30] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Comput. Mater. Sci.*, 1996, 15: 15.
- [31] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59: 1758.
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [33] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, *et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 57: 1505.
- [34] Wu X, Vanderbilt D, Hamann D R. Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 035105.
- [35] Togo A, Oba F, Tanaka I. First-principles calculation

- tions of the ferroelastic transition between rutile – type and  $\text{CaCl}_2$  – type  $\text{SiO}_2$  at high pressures [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 78: 134106.
- [36] Kim H J, Li C, Feng J, *et al.* Competing magnetic orderings and tunable topological states in two – dimensional hexagonal organometallic lattices [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93: 041404.
- [37] Fukui T, Hatsugai Y, Suzuki H. Chern numbers in discretized Brillouin zone: efficient method of computing ( spin ) Hall conductances [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2005, 74: 1674.
- [38] Cadelano E, Colombo L. Effect of hydrogen coverage on the Young’s modulus of graphene [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 245434.
- [39] Zhao Y F, Shen Y H, Hu H, *et al.* Combined piezoelectricity and ferrovalley properties in Janus monolayer  $\text{VClBr}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 103: 115124.
- [40] Jiang P, Kang L L, Li Y L, *et al.* Prediction of the two – dimensional Janus ferrovalley material  $\text{LaBrI}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104: 035430.
- [41] Feng X Y, Xu X L, He Z L, *et al.* Valley – related multiple Hall effect in monolayer  $\text{VSi}_2\text{P}_4$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104: 075421.
- [42] Zhao P, Dai Y, Wang H, *et al.* Intrinsic valley polarization and anomalous valley hall effect in single – layer  $2\text{H} - \text{FeCl}_2$  [J]. *Chem. Phys. Mater.*, 2022, 1: 56.
- [43] Li R, Jiang J W, Mi W B, *et al.* Room temperature spontaneous valley polarization in two – dimensional  $\text{FeClBr}$  monolayer [J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 14807.
- [44] Xiao D, Chang M C, Niu Q. Berry phase effects on electronic properties [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 1959.
- [45] Guo S D, Zhu J X, Mu W Q, *et al.* Possible way to achieve anomalous valley Hall effect by piezoelectric effect in a  $\text{GdCl}_2$  monolayer [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104: 224428.
- [46] Dong L, Lou J, Shenoy V B. Large in – plane and vertical piezoelectricity in Janus transition metal dichalcogenides [J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 8242.
- [47] Blonsky M N, Zhuang H L, Singh A K, *et al.* *Ab initio* prediction of piezoelectricity in two – dimensional materials [J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 9885.
- [48] Duerloo K A N, Ong M T, Reed E J. Intrinsic piezoelectricity in two – dimensional materials [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3: 2871.