

应变梯度调控单层 MoSSe 的 Rashba 效应及其输运性质

陈佩瑶¹⁾赵书磊¹⁾刘浩宽¹⁾易水生¹⁾谭宇航¹⁾陈许敏^{1)†}霍德璇²⁾

1) (杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018)

2) (杭州电子科技大学材料与环境工程院, 杭州 310018)

摘要

二维过渡金属硫族化合物具有 Rashba 效应和优异的电荷输运性质, 在新一代电子与自旋电子器件中极具应用潜力. 调控 Rashba 效应及电荷输运性质是核心因素. 本文基于第一性原理计算, 研究单层 Janus MoSSe 的 Ripple 与 Wrinkle 两种褶皱模型, 研究应变梯度对 Rashba 效应与电子输运性质的调控. 应变梯度诱导了单层 MoSSe 的电荷重新分布, 内建电场重构, 单层 MoSSe 的 Rashba 系数 a_R 从本征的 $74.8 \text{ meV}\cdot\text{\AA}$ 提升至 $208.1 \text{ meV}\cdot\text{\AA}$. 应变梯度还能调控单层 Janus MoSSe 的热电输运性质. p 型电导率与热导率随振幅增大而下降, 塞贝克系数则有所增强; n 型电子热导率在振幅为 0.8 \AA 时达到最优值 $0.58\times 10^7 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 约为本征值的 1.2 倍, 塞贝克系数在振幅为 1.0 \AA 时由本征的 $2.51\times 10^3 \mu\text{V}/\text{K}$ 提升至 $7.14\times 10^3 \mu\text{V}/\text{K}$, 增幅约 2.8 倍, 功率因子相应提升至本征的 2.2 倍. 本工作为低功耗自旋电子器件及其热管理技术的发展提供了重要理论依据.

关键词: Rashba 效应, 应变梯度, 过渡金属硫族化合物, 输运性质, 第一性原理计算

PACS: 71.20.-b, 73.22.-f, 75.70.Tj, 73.90.+f

基金:国家自然科学基金 (批准号: 11874011) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: 41790@hdu.edu.cn

第一作者. E-mail: 1219115277@qq.com

1 引言

二维过渡金属硫族化合物 (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) 不仅具有较高的稳定性、较大的自旋轨道耦合 (Spin-Orbital Coupling, SOC) 和可调控的宽带隙等特征^[1], 还具备与石墨烯一样的柔韧性和优异机械性能. 因此, TMDs 在半导体物理^[2]、电子^[3]、自旋电子学^[4]和谷电子学^[5]等多个领域展现出巨大的潜力. 具有对称性破缺的二维 TMDs 存在 Rashba 效应. 自旋-动量锁定机制的 Rashba 效应可以研究许多物理现象, 包括自旋干涉^{[6],[7]}、自旋-电荷转换^{[8]-[11]}、磁光效应^{[12],[13]}和自旋轨道转矩^[14]等. 基于 Rashba 自旋轨道耦合效应所设计的自旋场效应晶体管促进了自旋电子器件的半导体化, 有望把逻辑、存储和通信等功能融合在一块芯片上^[15], 为二维过渡金属硫族化合物在自旋电子学领域的研究与应用开辟新方向.

在自旋电子学领域, 如何实现对 Rashba 效应的有效调控是国内外的研究热点. 根据 Rashba 参数 $\alpha_R = \alpha' \hbar^2 E_z / 4m^2 c^2$ 可知, 调控 Rashba 效应的核心因素是内禀电场. 现有的调控手段包括外加电场^{[16]-[19]}、双轴应变^{[20]-[21]}、层间相互作用^{[22]-[24]}、电荷注入^{[25],[26]}、外加磁场^{[17],[27],[28]}和邻近效应^{[29],[30]}等方法. 对 MoSeTe 和 MoSse 材料施加正电场, 电荷会重新分布, 正负电荷中心距离增大, 内禀电场增强, 其 Rashba 效应随正电场线性增加^[16]. 4%压缩双轴应变提升了 MoSTe/WSTe 异质结 Rashba 效应^[20]. 对双层 WSSe 施加垂直应变, 改变层间距离, 调节内禀电场, 从而调节层分裂和层依赖的 Rashba 效应^[22]. 在单层 Janus TMD 中进行电荷掺杂, Rashba 效应随着电子掺杂浓度的增加而增强^[25]. 此外, 利用外磁场改变 MnO(111)衬底的磁序, 也能间接调控 Janus 单层 WSSe 的 Rashba 效应^[24]. 石墨烯与单层 TMD 薄膜通过层间电子-空穴对称自旋轨道耦合-邻近效应, 石墨烯

产生了较大的 Rashba 效应^[29]。二维 TMDs 固有的柔性也使其能够承载复杂的非均匀的应变梯度^[30]。褶皱结构在实验上具有可制备性；Lee 等人通过在柔性基底上构建 h-BN/WS₂ 异质结，利用外加应变诱导出可逆褶皱^[31]；Dong 等人通过牺牲层剥离和热收缩屈曲，制备了振幅可控的周期性皱褶结构^[32]；Cui 等人在自支撑膜中利用界面粘附差异诱导出褶皱形貌^[33]。对异质结构采用三点机械弯曲夹具进行弯曲操作，*n* 型和 *u* 型弯曲状态下 LaAlO₃ 薄膜中的挠曲电极化方向相反^[34]，证实了极化的物理响应对弯曲方向的依赖性。相较于外加电场、双轴应变等传统调控手段易受介电击穿限制或需要持续能耗的局限性，褶皱结构具有独特优势。褶皱形成的应变梯度场自持且稳定，无需持续能量输入即可维持调控效果，有利于构建非易失、低功耗器件。通过设计振幅、波长、褶皱形态，能够实现比双轴应变更丰富的调控自由度。该方法充分利用了材料的本征柔韧性，无需依赖刚性衬底或外部激励，为低功耗、可穿戴自旋电子器件提供了结构与功能一体化的可行方案。

应变梯度不仅可以调控 Rashba 效应，还能调控电子性质和输运性质。在电子性质方面，应变梯度在带隙调控中发挥关键作用。硅纳米膜通过形成褶皱结构产生应变梯度可减小带隙^[35]；单层 GaSe 中，应变梯度也能调节其带隙，展现出在纳米应变梯度工程和柔性电子领域的应用潜力^[36]。在输运性质方面，硅纳米立方体施加应变梯度后热导率呈明显各向异性，沿应变梯度方向略有降低，垂直方向显著降低^[37]；另外，应变梯度能使硅纳米带的热导率大幅降低，揭示应变梯度对热传输的调控机制^[38]。应变梯度通过挠曲光伏效应显著影响 BiFeO₃ 薄膜中不同相的局部光电导，光照下导致 R 相光电导率增强而 T'相光电导率抑制^[39]。目前利用应变梯度调控单层 MoSSe 的 Rashba 效应和输运性质的相关研究有限。

本文采用第一性原理计算方法, 通过构建 Ripple 和 Wrinkle 型褶皱引入应变梯度, 研究 Janus MoSSe 的 Rashba 效应、电子性质和输运性质的调控. 在 $5\times 5\times 1$ 的本征 MoSSe 超胞结构中, 分别施加不同的正负振幅形成两种褶皱模型, 计算其能带结构, 分析电荷转移、内禀电场、Rashba 系数的变化规律, 探究 Rashba 效应的新型调控方法. 计算热导率、电导率、塞贝克系数、功率因子等数据, 分析应变梯度对载流子输运行为的影响规律. 本研究将有助于探索 Rashba 效应的新型调控方法, 推动二维过渡金属硫族化合物的电子性质与输运性质的研究.

2 计算方法

本文使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 进行完全相对论的第一性原理计算, 所有计算均使用第一性原理软件包 VASP (Vienna ab-initio simulation package) [40]. 电子间的交换关联效应采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA) 交换关联泛函进行描述. 能量收敛标准为 10^{-6} eV, 直到每个原子上的受力标准小于 10^{-3} eV/Å. 在结构优化和自洽场计算中, 将能量截止值设置为 500eV, 布里渊区的 k 点采样用以 Γ 点为中心的 $4\times 4\times 1$ Monkhorst-Pack k 点网格 [41]. MoSSe 单层的面外 z 方向上增加 20 Å 的真空层, 以避免周期性相邻层之间的相互作用. 在褶皱结构的几何优化过程中, 仅固定金属 Mo 原子的坐标, 允许 S 和 Se 原子充分弛豫.

3 结果与讨论

3.1 单层 MoSSe 的本征电子性质与褶皱结构建模

单层 Janus MoSSe 材料的 1H 相已被证实具有热力学稳定性 [42]. 因此本文采用 1H 相的 MoSSe 原胞进行优化, 得到的晶格常数为 3.24Å, 与参考文献 [25] 的结果相符. 随后构建 $10\times 10\times 1$ 的超胞以清晰展示褶皱结构, 如图 1 (a) 所示, 但实

际计算仅选取其中由黑色边框标出的 $5 \times 5 \times 1$ 区域，每个这样的 $5 \times 5 \times 1$ 超胞内仅包含半个余弦周期. 通过引入如下位移公式构建单层 MoSSe 褶皱结构：

$$u_z(x, y) = A_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_a}\right) + A_2 \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda_b}\right)$$

式中， x 和 y 表示每个原子的坐标. 振幅 A_1 和 A_2 分别对应于沿晶格矢量 \vec{a} 和 \vec{b} 方向的褶皱幅度，以埃为单位，其绝对值直接决定了褶皱结构的幅度. λ_a 和 λ_b 则为褶皱波长，本研究中统一设定为 $\lambda_a, \lambda_b = 16.23 \times 2 \text{ \AA}$ ，是 $5 \times 5 \times 1$ 超胞的晶格矢量的 2 倍. 由于 MoSSe 的晶格为六方晶系，晶格矢量 \vec{a} 和 \vec{b} 方向上的扩胞倍数一致. 仅 A_1 存在时，对应的结构被定义为 **Ripple** 褶皱，如图 1 (b) 所示. 当 A_1 与 A_2 同时存在时，则被定义为 **Wrinkle** 褶皱，如图 1 (c) 所示. 其中， A_1/A_2 的正、负值分别对应向 S 原子层或 Se 原子层弯曲，S 原子层或 Se 原子层相应地位于内侧. 本征单层 Janus MoSSe 属于 C_{3v} 点群^[20]，其面外反演对称性破缺是本征 Rashba 效应的基础. 引入褶皱结构后，应变梯度诱导的非均匀形变破坏了原有的三重旋转轴，使体系对称性进一步丧失，为 Rashba 效应的有效调控提供了物理基础.

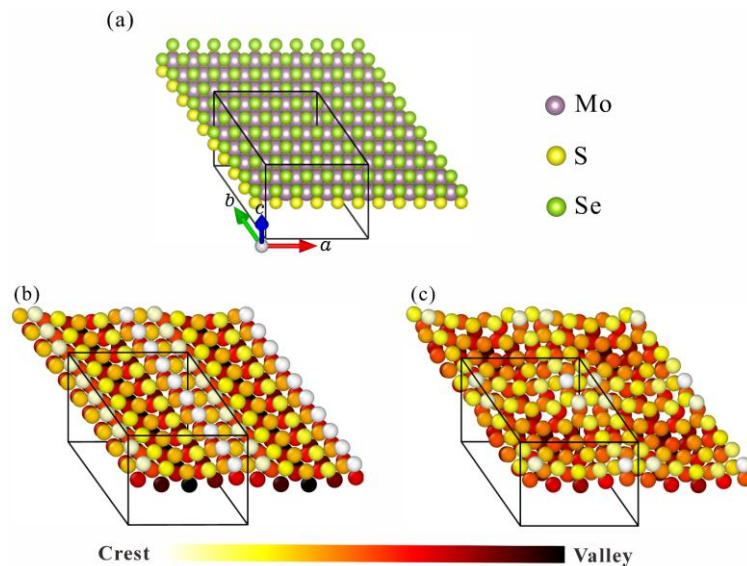


图 1 单层 MoSSe 的本征和褶皱结构示意图 (a) 本征结构；(b) Ripple 褶皱构型；(c)

Wrinkle 褶皱构型，渐变颜色表示不同程度的褶皱幅度.

Fig.1. Schematic diagrams of monolayer MoSSe structures: (a) pristine; (b) Ripple

configuration; (c) Wrinkle configuration. The color gradient represents the wrinkle amplitude.

单层 $5 \times 5 \times 1$ 的 MoSSe 能带如图 2 (a)、2 (b) 所示, 图中展示了有、无自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 两种情况的结果. MoSSe 在不考虑 SOC 的情况下带隙为 1.57eV , K 与 K' 存在直接带隙, Γ 处的能带保持自旋简并, 如图 2 (a) 所示. 在 SOC 的作用下, MoSSe 能带出现分离, K 与 K' 处的直接带隙减小为 1.48eV , Γ 点处的能带出现自旋向上和自旋向下的劈裂, 如图 2 (b) 所示. 计算结果与已报道文献中 $1 \times 1 \times 1$ 的 MoSSe 能带相符^[25]. Janus MoSSe 虽然具有面外对称性破缺, 但由于时间反演对称性的保护, Γ 处的能带保持简并. 在 SOC 效应的作用下, 原本自旋简并的能带出现 Rashba 分裂, 并且 Γ 点价带顶处的分裂大小远大于导带底. 图 2 (c) 原胞自旋纹理图显示, 在 Γ 点周围其内层的自旋箭头是顺时针方向, 而外层的自旋箭头是逆时针方向. 且大多数自旋箭头是面内自旋, 这说明存在较强的面内 Rashba 效应. 为了确定每个原子的不同轨道对能带的贡献, 计算了每个原子的投影能带结构, 如图 2 (d)、2 (e)、2 (f) 所示. 结果表明, 价带顶主要由 Mo 原子在 K (K') 点的 $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 轨道贡献. 而 Γ 点的价带顶处由不同的原子轨道组成, Mo 原子的 d_{z^2} 轨道对 Γ 点的贡献较大, S 原子的 p_z 轨道对 Γ 点的贡献大于 Se 原子的 p_z 轨道.

录用稿件,

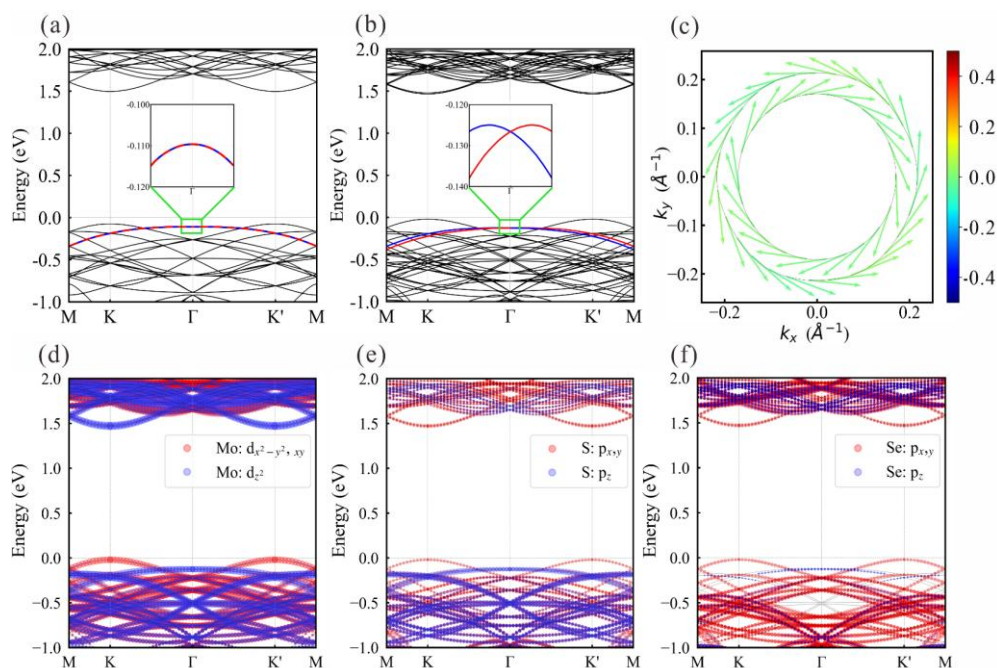


图2 本征单层 MoSSe 的电子结构. (a) 不考虑 SOC 的能带; (b) 考虑 SOC 的能带; (c) Rashba 自旋纹理; (d) Mo 原子的轨道投影能带; (e) S 原子的轨道投影能带; (f) Se 原子的轨道投影能带.

Fig.2. Electronic structure of pristine monolayer MoSSe. (a) Band structure without SOC; (b) Band structure with SOC; (c) Rashba spin texture; (d) Orbital-projected band structures of Moatom; (e) Orbital-projected band structures of S atom; (f)Orbital-projected band structures of Se atom.

3.2 应变梯度调控单层 MoSSe 的 Rashba 效应和电子性质

本文计算了单层 MoSSe 在 Ripple 与 Wrinkle 两种褶皱构型中的能带结构(见附录 A1). MoSSe 的能带结构形状在两种褶皱构型中得到了很好的保留, 且 Γ 点处仍观察到明显的 Rashba 劈裂. 为清晰展示该劈裂在 Γ 点价带顶附近的细节, 图 3 (a) 与 (b) 分别给出了对应区域的放大图. 在图 3 (a) 的 Ripple 褶皱中, 当振幅从 -1.4 \AA 增加至 1.4 \AA 时, Rashba 劈裂表现出明显的方向依赖性, 在负振幅区间变化较为平缓, 而在正振幅区间则随振幅增大显著增强, 并于 1.4 \AA 处达到最大值. 相比之下, 图 3(b) Wrinkle 褶皱引起的 Rashba 劈裂程度则显著不同, 无论正负, 劈裂均随振幅增大而最终减小.

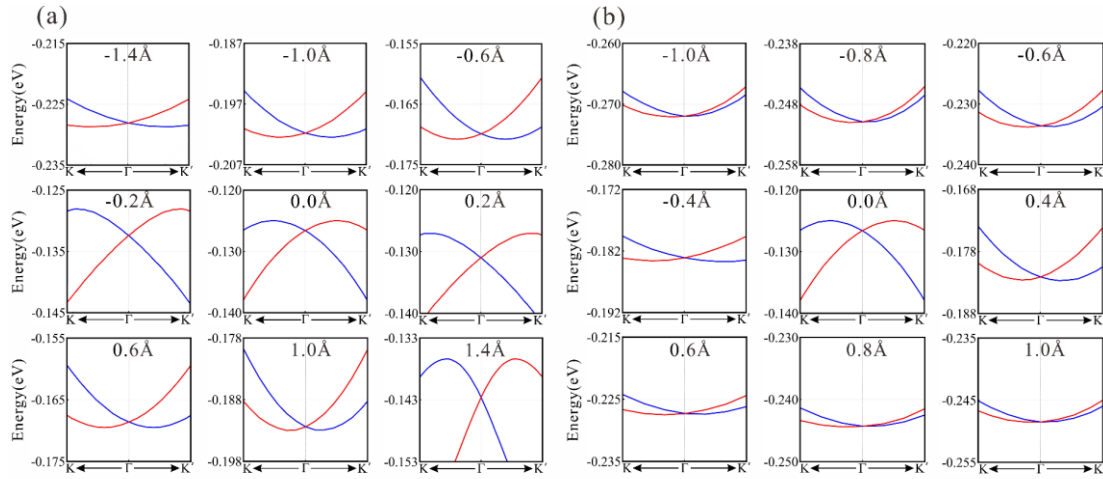


图 3 褶皱结构 MoSSe 的 Rashba 自旋劈裂。(a) Ripple 构型；(b) Wrinkle 构型。

Fig. 3. Rashba spin splitting in wrinkled MoSSe structures. (a) Ripple configuration; (b) Wrinkle configuration.

Rashba 系数的计算公式为： $\alpha_R = 2E_R/k_R$ ，其中 α_R 为 Rashba 系数， E_R 为 Rashba 能量， k_R 为 Γ 点周围的动量偏移。对图 3 的能带结构进行分析计算，得到的 Rashba 系数如图 4 (a) 所示。 $A_1 = 0.0\text{\AA}$ ，单层 MoSSe 的 Rashba 系数为 $74.8\text{ meV}\cdot\text{\AA}$ ，与参考文献^[16]相符。对于 Ripple 褶皱，在负振幅区，Rashba 系数缓慢增加，并最终维持在 $105.3\text{ meV}\cdot\text{\AA}$ 左右；而在正振幅区，其 Rashba 系数随振幅增大呈现单调增强趋势，在 $0.0\sim 0.6\text{ \AA}$ 的低振幅区间增长平缓，而当超过 1.0 \AA 后则大幅上升，并于 1.4 \AA 时达到最大值 $208.1\text{ meV}\cdot\text{\AA}$ 。相比之下，Wrinkle 型褶皱的 Rashba 系数演化则呈现非单调的特性。在 $0\sim\pm 0.4\text{ \AA}$ 范围内，Rashba 系数上升；当振幅超过 0.4 \AA 后，Rashba 系数又转而下降。这种转变可能源于 Wrinkle 褶皱在高应变梯度下引发的强烈晶格畸变，该畸变开始破坏价带顶的能带结构，从而削弱了 Rashba 效应。因此，应变梯度是调控 Rashba 系数的一种有效手段。褶皱结构不仅可调控 Rashba 系数大小，同时也能调控带隙，如图 4(b) 所示。在 Ripple 与 Wrinkle 两种褶皱中，带隙均随振幅增大而单调减小。对于 Ripple 褶皱，在振幅低于 $\pm 0.6\text{ \AA}$ 的区间内，带隙由 1.48 eV 缓慢下降至约 1.27 eV ；而当振幅超过

$\pm 0.6 \text{ \AA}$ 后，带隙下降速率显著加快，至 $\pm 1.4 \text{ \AA}$ 时带隙降至约 0.40 eV 。相比之下，Wrinkle 褶皱幅度超过 $\pm 0.4 \text{ \AA}$ 后，带隙出现急剧下降，在 $\pm 1.0 \text{ \AA}$ 时已降至约 0.27 eV 。这一差异源于 Wrinkle 结构中原子沿晶格矢量 \vec{a} 和 \vec{b} 两个方向均发生位移，导致更多原子偏离其平衡位置，从而引起更强烈的晶格畸变与电荷重排，因而具备更强的带隙调控能力。因此，通过施加应变梯度可调控单层 MoSSe 中 Rashba 效应与能带带隙。

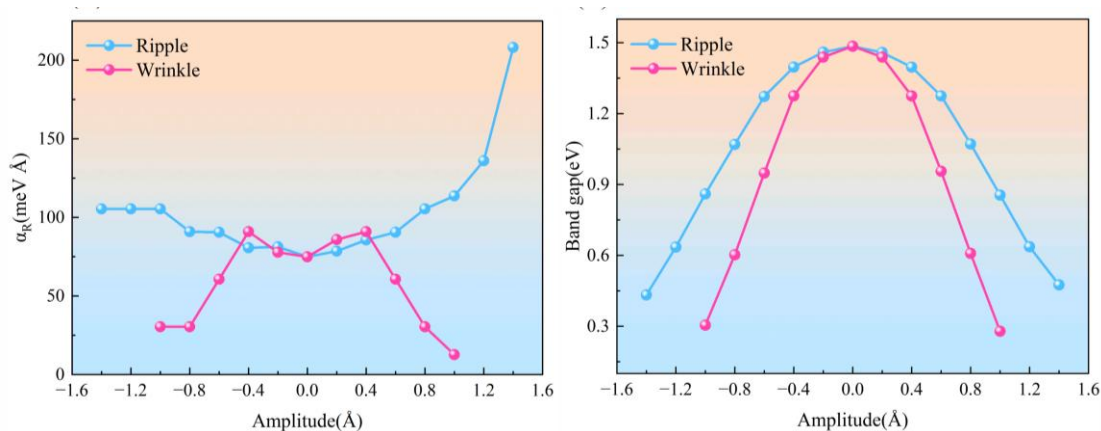


图 4 振幅调控两种褶皱的 Rashba 系数和带隙. (a) Rashba 系数 α_R ; (b) 带隙.

Fig. 4. Rashba coefficient and band gap regulated by amplitude in two types of corrugations. (a) Rashba coefficient, α_R ; (b) band gap.

随着褶皱振幅增加， Γ 高对称点附近靠近费米能级的 Rashba 劈裂能带原子轨道的贡献发生显著变化，如图 5 所示。Mo 原子与 Se 原子的面内轨道 ($d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 $p_{x,y}$) 贡献逐渐增强，而 Se 原子的面外轨道 p_z 贡献则逐渐减弱。当振幅增至 1.0 \AA 和 1.2 \AA 时，S 原子的 p_z 轨道贡献完全消失。在 1.2 \AA 和 1.4 \AA 时，低能带向上移动，此时 Γ 点附近靠近费米能级的 Rashba 劈裂能带主要由 $p_{x,y}$ 轨道贡献，同时伴有少量 p_z 轨道贡献。原子轨道贡献成分的改变与 Rashba 能带劈裂的变化相关联。

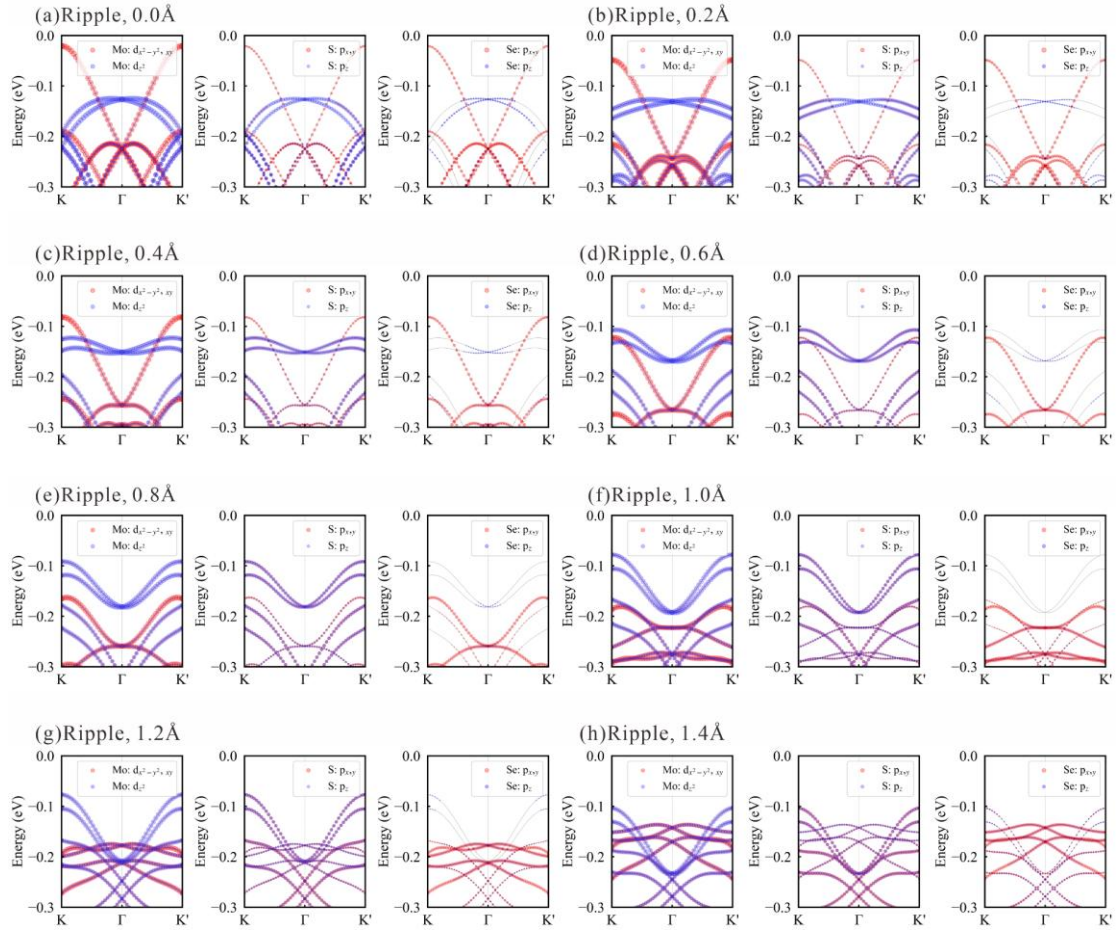


图 5. 不同振幅下 Ripple 褶皱结构的原子轨道投影能带. (a) 0.0 Å; (b) 0.2 Å; (c) 0.4 Å; (d) 0.6 Å; (e) 0.8 Å; (f) 1.0 Å; (g) 1.2 Å; (h) 1.4 Å.

Fig 5. Atom-projected band structures of the Ripple configuration at different amplitudes. (a) 0.0 Å; (b) 0.2 Å; (c) 0.4 Å; (d) 0.6 Å; (e) 0.8 Å; (f) 1.0 Å; (g) 1.2 Å; (h) 1.4 Å.

为了分析价电子转移情况, 本文计算了 Bader 电荷, 得到结果如图 6 (a) 所示. 三种原子的价电子数始终遵循 $S > Se > Mo$ 的顺序. 随着褶皱幅度增大, Mo 原子作为电子给体持续失去电子, 呈现单调递减趋势, 并且 Wrinkle 结构中 Mo 原子的电荷流失比 Ripple 结构中更为迅速. Se 原子在两种褶皱中均在 0.4 Å 范围内完成主要的电荷积累, 此后继续增大振幅, 其价电子数增长趋于平缓, 最终在约 6.4 个电子附近波动. S 原子的行为则呈现非单调性, 且 Ripple 与 Wrinkle 褶皱下的变化趋势明显不同, 其中 Wrinkle 褶皱下 S 原子的价电子数先减少后增加. 通过电荷密度差分 $\Delta\rho = \rho_{wrinkled} - \rho_{flat}$ 分析, 褶皱结构诱导电荷空间重新分布,

如图 6 (b) ~ (e) 所示. 分析表明, 当结构向 Se 面弯曲时, 曲率最大处内侧 Se 原子层呈现电子流失, 而外侧 S 原子层则出现电子积累; 当弯曲方向转向 S 面时, 该电荷分布模式发生对称性反转, 内侧 S 层电子流失, 外侧 Se 层电子积累. 这种定向的电荷转移直接改变了体系内部的电荷不对称分布, 从而重构了垂直方向的内建电场. 内建电场的改变进一步影响自旋轨道耦合作用, 为 Rashba 效应的显著调控提供了物理机制.

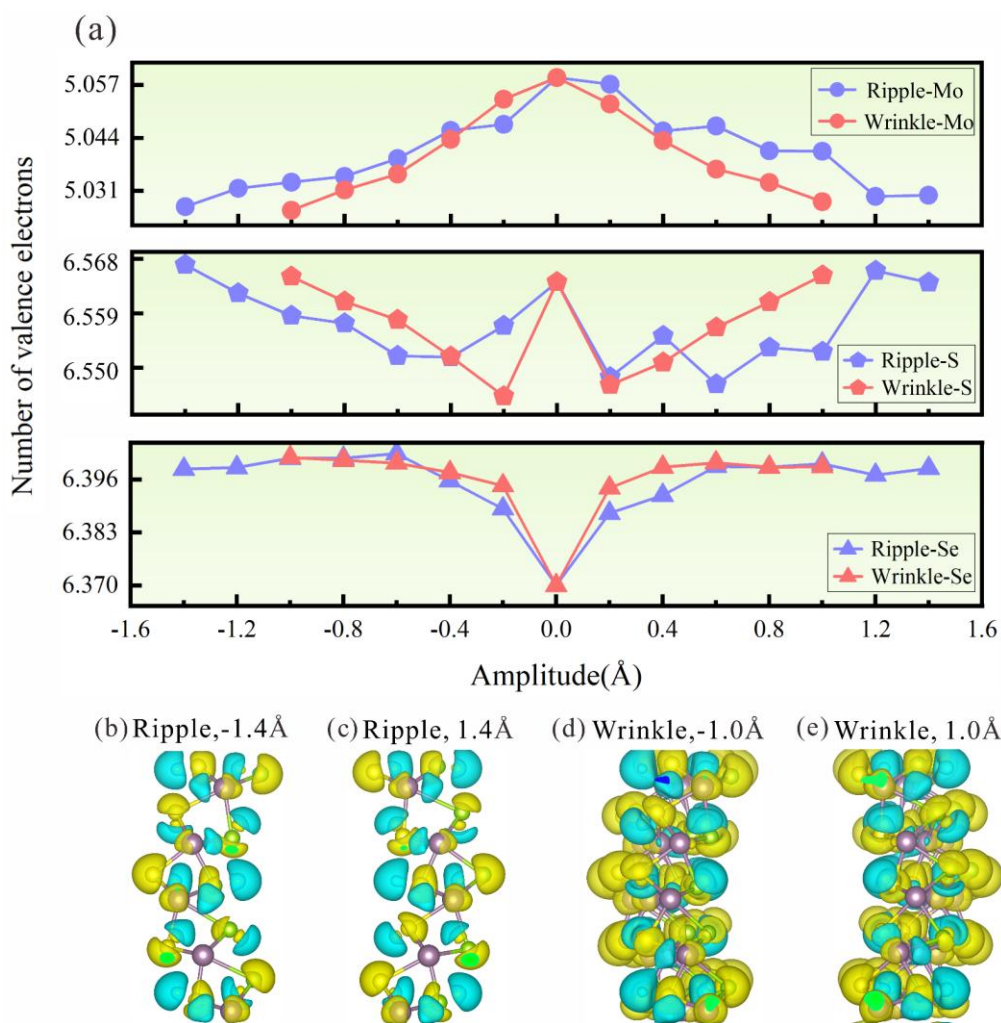


图 6. 振幅诱导电荷重分布. (a) Ripple 与 Wrinkle 构型中 Mo、S、Se 原子的价电子转移量; (b) Ripple, -1.4 Å; (c) Ripple, 1.4 Å; (d) Wrinkle, -1.0 Å; (e) Wrinkle, 1.0 Å;

Fig. 6. Charge redistribution induced by amplitude. (a) Valence electron transfer for Mo, S, and Se atoms in both configurations; (b) Ripple, -1.4 Å; (c) Ripple, 1.4 Å; (d) Wrinkle, -1.0 Å; (e) Wrinkle, 1.0 Å.

3.3 应变梯度调控单层 MoSSe 的输运性质

本文进一步研究了褶皱结构对电子电导率、电子热导率、塞贝克系数及功率因子的调控作用，结果如图 7 所示。根据同类材料的理论计算结果^[43]，将弛豫时间统一设置为 48 fs。图 7 (a) 展示了 300 K 下电子电导率随化学势的变化规律，化学势的正负号反映主导载流子类型：正值对应 n 型，负值对应 p 型。本征结构在化学势为 -1.54 eV 时具有最大的 p 型电导率，为 $2.77 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ；而 n 型电导率峰值出现在 1.97 eV 处，为 $0.83 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。随着振幅增大，p 型电导率峰值显著下降；n 型电导率则先降至 $0.57 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，后回升至 $0.83 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。图 7 (b) 给出了不同振幅下电子热导率随化学势的变化。本征结构的 p 型电子热导率峰值为 $1.62 \times 10^7 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，随振幅增加逐渐降至 $0.41 \times 10^7 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。而 n 型电子热导率的绝对值先下降后上升再下降：本征峰值为 $0.47 \times 10^7 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，当振幅为 0.8 Å 时达到最大峰值 $0.58 \times 10^7 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。图 7 (c) 展示了不同振幅下的塞贝克系数变化趋势。在相同振幅下，n 型塞贝克系数峰值普遍高于 p 型。应变梯度对 n 型塞贝克系数的影响更为明显：在化学势为 -0.51 eV 处，本征结构的塞贝克系数为 $2.51 \times 10^3 \mu\text{V}/\text{K}$ ，并随振幅增大而逐渐减小。相比之下，p 型塞贝克系数则是随振幅增加而升高的，本征结构在 -1.14 eV 处为 $0.06 \times 10^3 \mu\text{V}/\text{K}$ ，当振幅增至 1.4 Å 时，峰值达到最大 $0.33 \times 10^3 \mu\text{V}/\text{K}$ 。功率因子变化如图 7 (d) 所示。当振幅从 0 Å 增至 0.6 Å 时，p 型功率因子急剧下降，由 -1.89 eV 处的 $4.94 \times 10^{-11} \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 降至 -1.69 eV 处的 $1.40 \times 10^{-11} \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。继续增大振幅至 1.0 Å 时，功率因子回升至 $2.36 \times 10^{-11} \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，之后再次下降。n 型功率因子其初始峰值为 $3.22 \times 10^{-11} \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，随振幅增加至 1.0 Å 时，峰值急剧增加到 $7.14 \times 10^{-11} \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，随后又下降至 $3.45 \times 10^{-11} \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。负振幅的 Ripple 褶皱以及

Wrinkle 褶皱相关输运性质的调控见补充材料图 A5~A7.

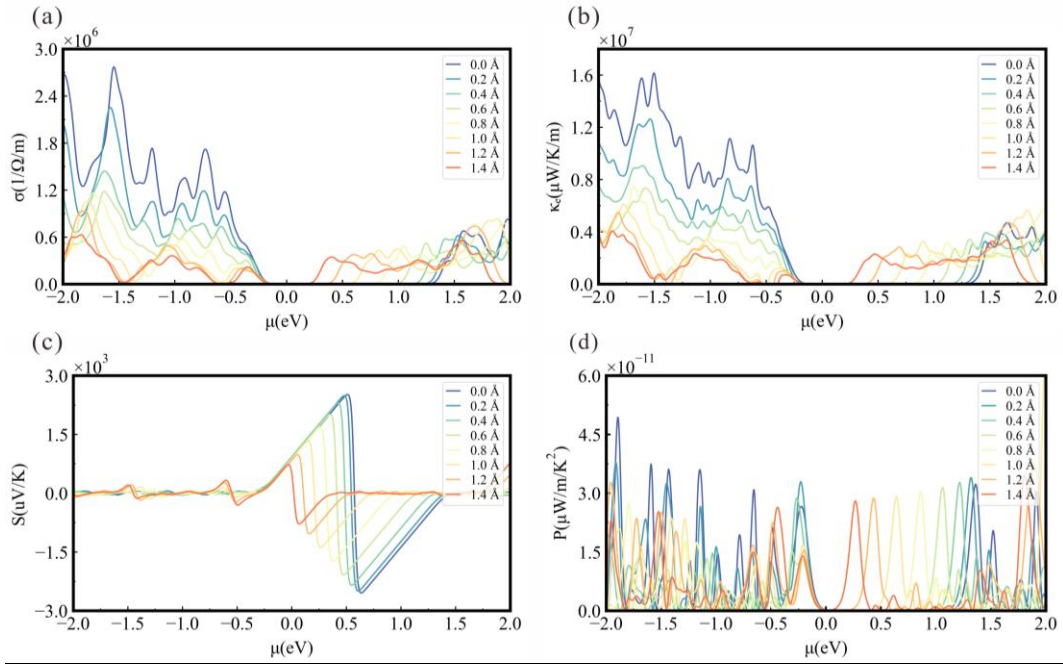


图 7. Ripple 褶皱的正振幅对 MoSSe 输运性质的调控. (a) 电子电导率; (b) 电子热导率; (c) 塞贝克系数; (d) 功率因子.

Fig.7 The regulation of transport properties in MoSSe by the positive amplitude of Ripple configuration. (a) The ratio of electronic conductivity to relaxation time; (b) The ratio of electronic thermal conductivity to relaxation time; (c) Seebeck coefficient; (d) Power factor.

4 讨论

基于以上计算, 证实褶皱结构可有效调控单层 MoSSe 的 Rashba 效应, 且 Ripple 与 Wrinkle 两种构型调控行为显著不同. Ripple 褶皱对 Rashba 系数呈持续正调控, 随振幅增大单调增强; 而 Wrinkle 褶皱则表现为非单调调控, 较小振幅增强 Rashba 效应, 超过一定程度后转为抑制. 为了深入理解其调控机制, 我们基于 Rashba 系数表达式 $\alpha_r = \alpha' \hbar^2 E_z / 4m^2 c^2$ 进行分析. 该式明确展示了 Rashba 效应强度与垂直内建电场 E_z 成正比. 本研究中引入的褶皱本质上是一种应变梯度工程, 应变梯度可打破局域中心对称性, 诱导出面外极化场. 图 6 的 Bader 电荷与电荷密度差分分析显示, 褶皱导致 S 层与 Se 层间发生电荷转移, 改变了正负

电荷中心的重叠度，等效重构了 E_z 。 E_z 通过自旋轨道耦合转化为有效磁场，影响自旋劈裂。因此， α_R 随振幅的变化，本质上是应变梯度通过电荷重排调控 E_z 的体现。输运性质的差异化调控源于应变梯度对能带结构的非均匀、各向异性调制。应变梯度并非均匀应变，而是导致能带在 k 空间发生复杂变化，其对价带顶（主导 p 型输运）和导带底（主导 n 型输运）的调制作用不同。价带顶主要由 Mo 原子的 $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$ 轨道贡献，而导带底附近的态则涉及不同轨道组合。褶皱引起的晶格畸变与电荷重排，对这些轨道的重叠积分和杂化方式影响各异，导致空穴和电子的有效质量随振幅变化趋势不同。因此， p 型电导率与热导率随振幅增大单调下降，塞贝克系数略有增强； n 型输运系数则呈非单调特征，热导率在 0.8 \AA 达峰，塞贝克系数与功率因子在 1.0 \AA 达最优。 n 型载流子的适度振幅可优化导带底结构，过大振幅则引入缺陷散射导致性能下降。振幅对不同载流子类型的电导、热导及塞贝克系数具有差异性调控效果。

5 结论

本文通过第一性原理计算，系统研究了单层 $MoSSe$ 材料在应变梯度下的Rashba效应与输运性质调控规律。平坦的 $MoSSe$ 由于面外对称性破缺，自旋向上和自旋向下的能带不简并，具有本征的Rashba效应。通过构建Ripple型和Wrinkle型褶皱引入应变梯度，成功实现了对Rashba效应强度和电子输运行为的有效调控，两类褶皱结构均可通过应变梯度诱导明显的电荷重新分布，从而有效调控材料内电场的重新建立。其中，Ripple褶皱产生的单轴应变梯度可实现Rashba系数的持续增强，而Wrinkle褶皱由于其双轴方向的应变梯度协同效应，展现出先增强后抑制的非单调调控特性。上述电子结构与内建电场的重塑，必然会影响载流子的输运行为。褶皱振幅对 p 型与 n 型载流子呈现差异化调控。 p 型

电导率与热导率随振幅增大单调下降；n型输运系数呈非单调特征，热导率在 0.8 Å 达最优，塞贝克系数与功率因子在 1.0 Å 分别提升至本征的约 2.8 倍与 2.2 倍. 本工作通过褶皱结构设计引入应变梯度从而实现 Rashba 自旋轨道耦合效应与热电性质的协同调控，在低功耗自旋电子器件和高效热电转换材料等领域提供了理论依据.

录用稿件，非最终出版稿

附录 A

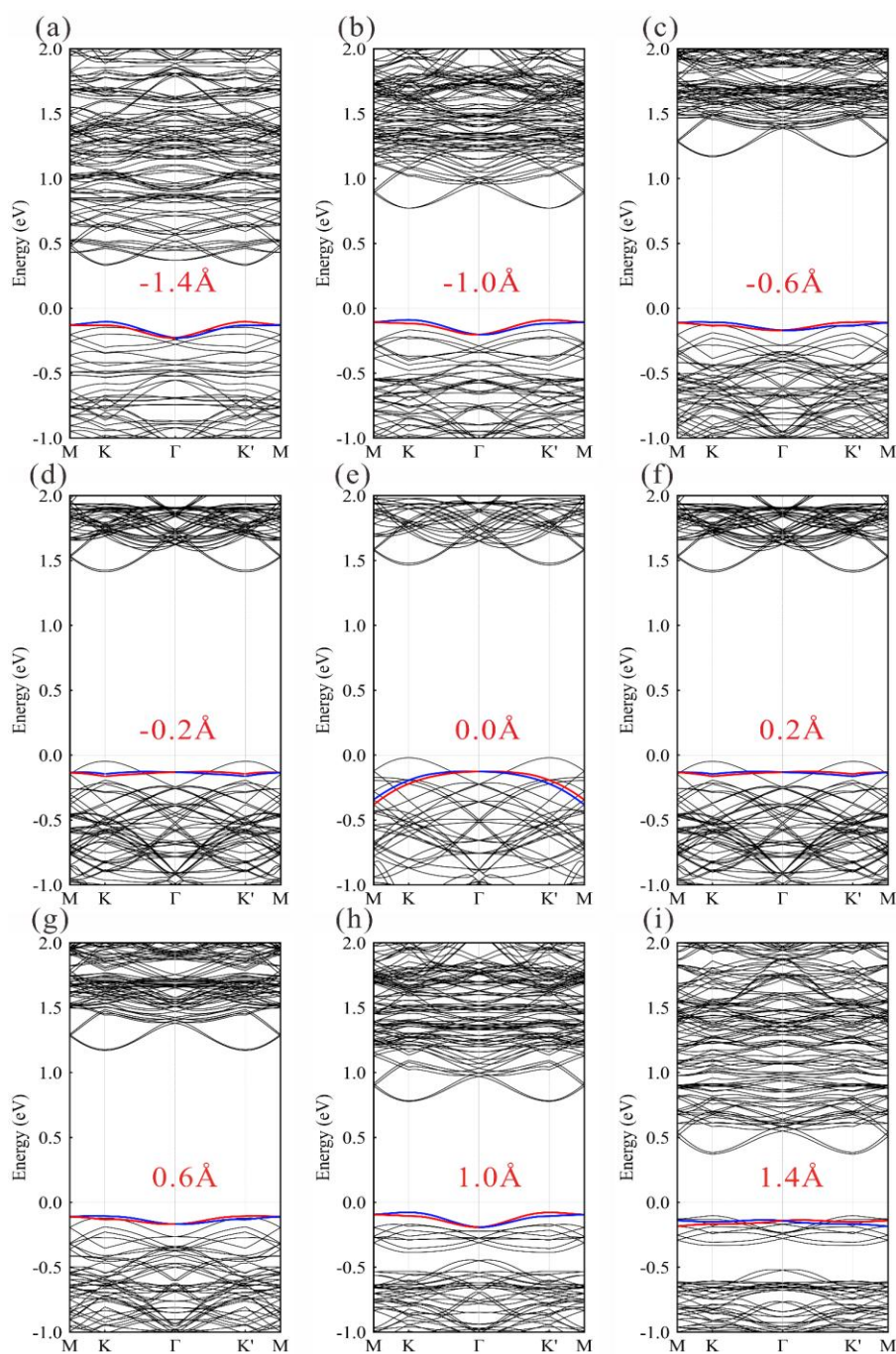


图 A1 Ripple 构型的能带结构. (a) -1.4 \AA ; (b) -1.0 \AA ; (c) -0.6 \AA ; (d) -0.2 \AA ; (e) 0.0 \AA ; (f) 0.2 \AA ; (g) 0.6 \AA ; (h) 1.0 \AA ; (i) 1.4 \AA ;

FIG.A1. Band structures of the Ripple configuration. (a) -1.4 \AA ; (b) -1.0 \AA ; (c) -0.6 \AA ; (d) -0.2 \AA ; (e) 0.0 \AA ; (f) 0.2 \AA ; (g) 0.6 \AA ; (h) 1.0 \AA ; (i) 1.4 \AA .

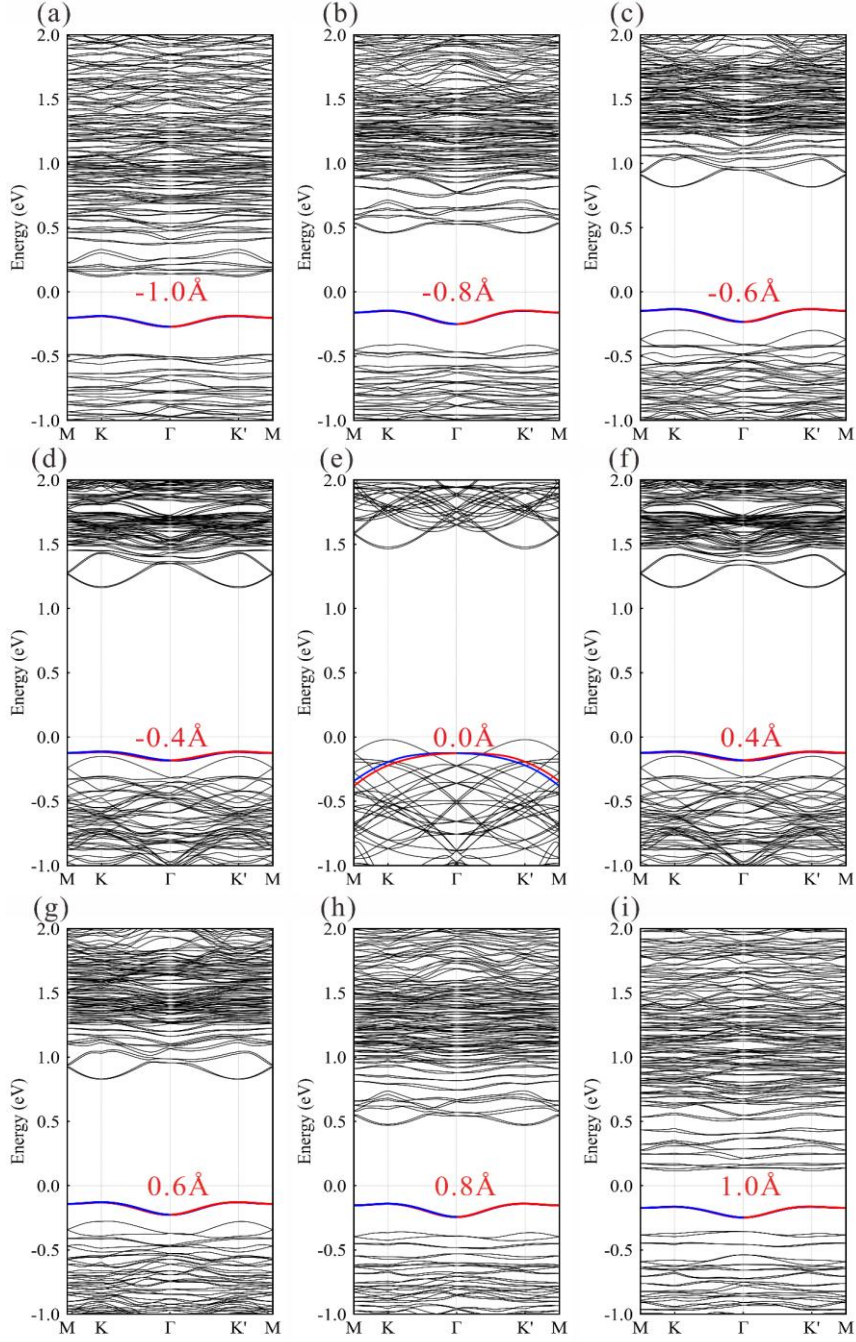


图 A2 Wrinkle 构型的能带结构. (a) -1.0 \AA ; (b) -0.8 \AA ; (c) -0.6 \AA ; (d) -0.4 \AA ; (e) 0.0 \AA ; (f) 0.4 \AA ; (g) 0.6 \AA ; (h) 0.8 \AA ; (i) 1.0 \AA ;

FIG.A2. Band structures of the Wrinkle configuration. (a) -1.0 \AA ; (b) -0.8 \AA ; (c) -0.6 \AA ; (d) -0.4 \AA ; (e) 0.0 \AA ; (f) 0.4 \AA ; (g) 0.6 \AA ; (h) 0.8 \AA ; (i) 1.0 \AA .

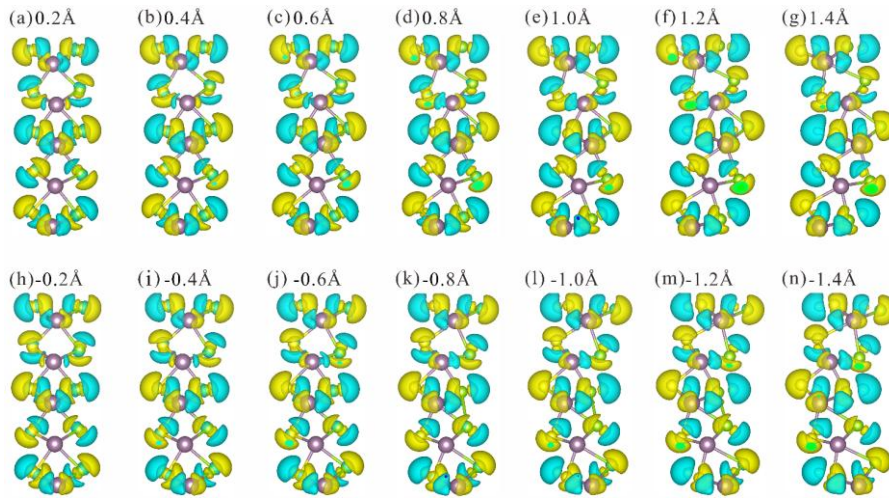


图 A3 Ripple 褶皱的电荷差分图. (a) 0.2 Å; (b) 0.4 Å; (c) 0.6 Å; (d) 0.8 Å; (e) 1.0 Å; (f) 1.2 Å; (g) 1.4 Å; (h) -0.2 Å; (i) -0.4 Å; (j) -0.6 Å; (k) -0.8 Å; (l) -1.0 Å; (m) -1.2 Å; (n) -1.4 Å.

FIG.A3. Charge difference diagrams of Ripple configuration. (a) 0.2 Å; (b) 0.4 Å; (c) 0.6 Å; (d) 0.8 Å; (e) 1.0 Å; (f) 1.2 Å; (g) 1.4 Å; (h) -0.2 Å; (i) -0.4 Å; (j) -0.6 Å; (k) -0.8 Å; (l) -1.0 Å; (m) -1.2 Å; (n) -1.4 Å.

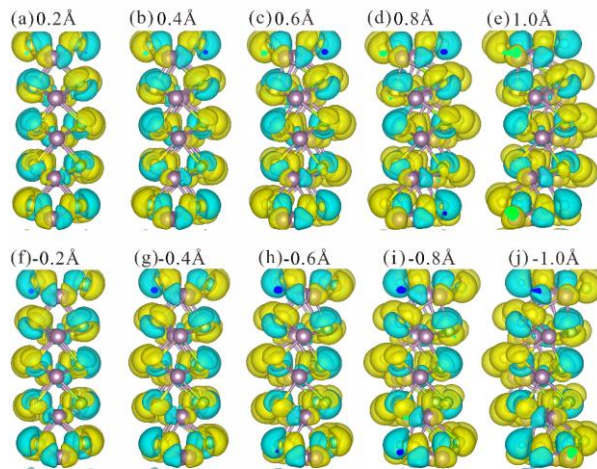


图 A4 Wrinkle 褶皱的电荷差分图. (a) 0.2 Å; (b) 0.4 Å; (c) 0.6 Å; (d) 0.8 Å; (e) 1.0 Å; (f) -1.2 Å; (g) -0.4 Å; (h) -0.6 Å; (i) -0.8 Å; (j) -1.0 Å;

FIG.A4. Charge difference diagrams of Wrinkle configuration. (a) 0.2 Å; (b) 0.4 Å; (c) 0.6 Å; (d) 0.8 Å; (e) 1.0 Å; (f) -0.2 Å; (g) -0.4 Å; (h) -0.6 Å; (i) -0.8 Å; (j) -1.0 Å.

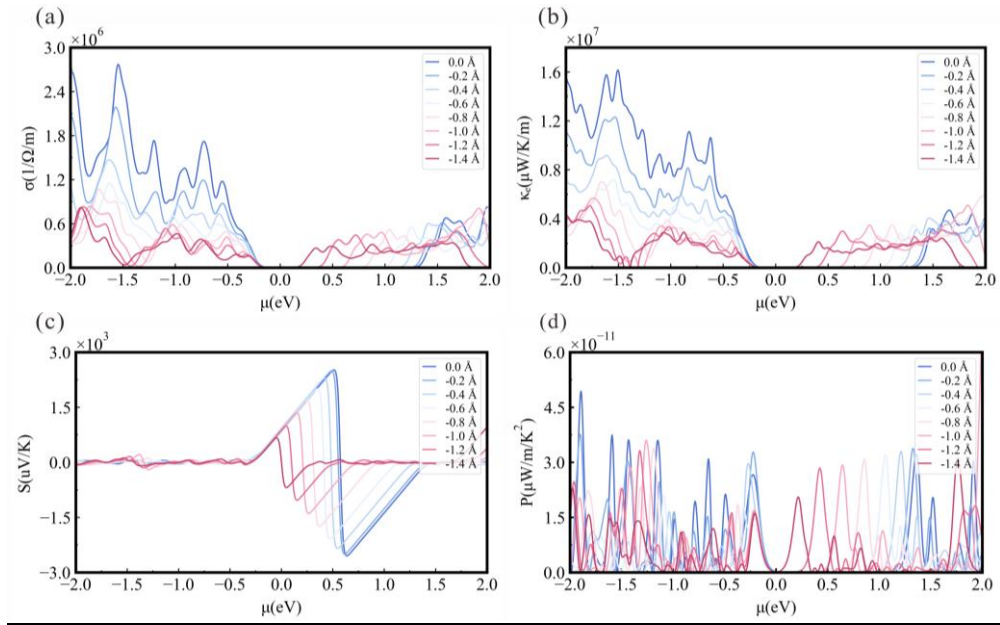


图 A5 Ripple 褶皱的负振幅对 MoSSe 输运性质的调控. (a) 电子电导率; (b) 电子热导率; (c) 塞贝克系数; (d) 功率因子.

Fig. A5 Tuning of the transport properties in MoSSe by negative amplitude in Ripple configuration.

(a) The ratio of electronic conductivity to relaxation time; (b) The ratio of electronic thermal conductivity to relaxation time; (c) Seebeck coefficient; (d) Power factor.

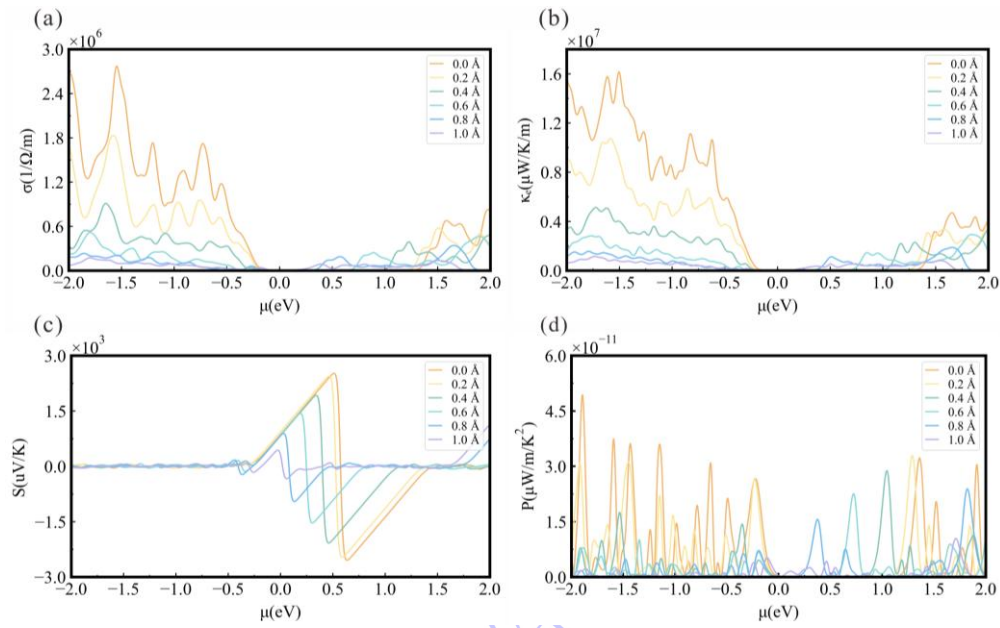


图 A6. Wrinkle 褶皱的正振幅对 MoSSe 输运性质的调控. (a) 电子电导率; (b) 电子热导率; (c) 塞贝克系数; (d) 功率因子.

Fig. A6 Tuning of the transport properties in MoSSe by positive amplitude in Wrinkle configuration.

(a) The ratio of electronic conductivity to relaxation time; (b) The ratio of electronic thermal conductivity to relaxation time; (c) Seebeck coefficient; (d) Power factor.

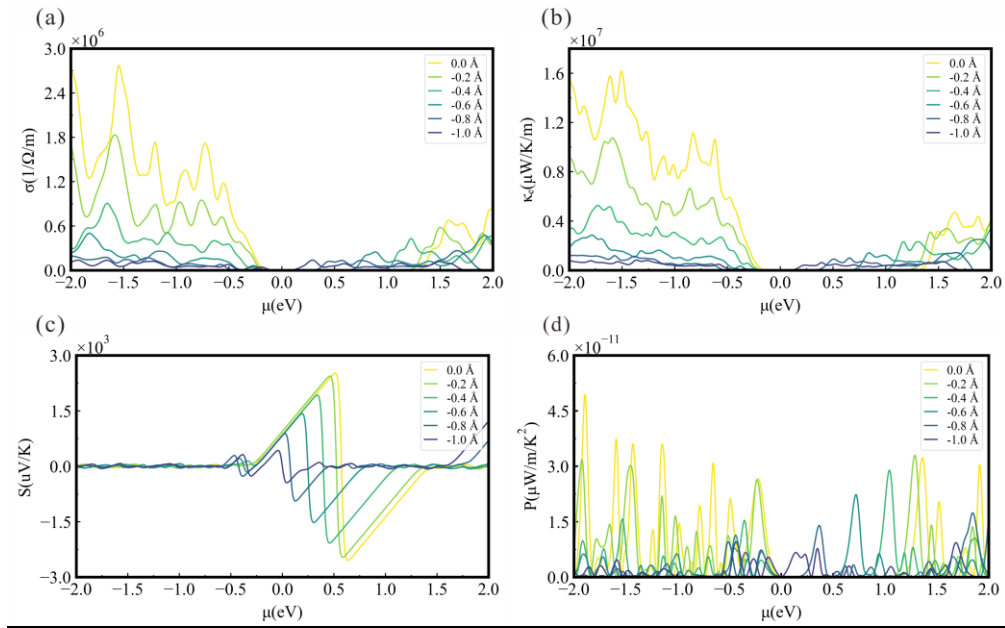


图 A7 Wrinkle 褶皱的负振幅对 MoSSe 运输性质的调控. (a) 电子电导率; (b) 电子热导率; (c) 塞贝克系数; (d) 功率因子.

Fig. A7 Tuning of the transport properties in MoSSe by negative amplitude in Wrinkle configuration. (a) The ratio of electronic conductivity to relaxation time; (b) The ratio of electronic thermal conductivity to relaxation time; (c) Seebeck coefficient; (d) Power factor.

录用稿件, 非最终出版稿

参考文献

- [1] Zhang D H, Zhou W Z, Li A L, Ouyang F P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 096301 (in Chinese) [张德贺, 周文哲, 李奥林, 欧阳方平 2021 物理学报 **70** 096301]
- [2] Wang X, Yasuda K, Zhang Y, Liu S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Fu L, Jarillo-Herrero P 2022 *Nat. Nanotechnol* **17** 367
- [3] Wu M, Xiao Y, Zeng Y, Zhou Y, Zeng X, Zhang L, Liao W 2021 *InfoMat* **3** 362
- [4] Wang K, Zhang B, Yan C, Du L, Wang S 2024 *Nat. Commun.* **15** 9036
- [5] Liu Y, Gao Y, Zhang S, He J, Yu J, Liu Z 2019 *Nano Res.* **12** 2695
- [6] Bergsten T, Kobayashi T, Sekine Y, Nitta J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 196803
- [7] Sasaki A, Nonaka S, Kunihashi Y, Kohda M, Bauernfeind T, Dollinger T, Richter K, Nitta J 2014 *Nat. Nanotechnol* **9** 703
- [8] Wang D, He M D, Liu L, Tang L M 2026 *Nanotechnology* **37** 065201
- [9] Chai Y K, He R, Wang D, He M D, Luo N, Zeng J, Chen K Q, Tang L M 2025 *Phys. Status Solidi-R* **19** 2500078
- [10] Zhao Y C, Li J J, Wang Z, Zhou T L, Li M H, Shi W X, Hu F X, Sun J R, Li G, Chen Y Z, Shen B G 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 100703
- [11] Chen W, Zeng L, Zhu W 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 017201
- [12] Michiardi M, Boschini F, Kung H H, Na M X, Dufresne S K Y, Currie A, Levy G, Zhdanovich S, Mills A K, Jones D J, Mi J L, Iversen B B, Hofmann Ph, Damascelli A 2022 *Nat. Commun.* **13** 3096
- [13] Gao Y S, Li Y Z, Liu W Z, Yan C X, Wang O B, Xin W, Xu H Y, Liu Y C U 2025 *Chin. Phys. B* **34** 097102
- [14] Smaili I, Laref S, Garcia J H, Schwingenschlögl U, Roche S, Manchon A 2021 *Phys. Rev. B* **104** 104415
- [15] Schliemann J, Egues J C, Loss D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 146801
- [16] Hu T, Jia F, Zhao G, Wu J, Stroppa A, Ren W 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235404
- [17] Hanakata P Z, Rodin A, Park H S, Campbell D K, Castro Neto A 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235312
- [18] Yao Q F, Cai J, Tong W Y, Gong S J, Wang J Q, Wan X, Duan C G, Chu J 2017 *Phys. Rev. B* **95** 165401
- [19] Zhao Z Y, Wang H L, Li M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 097101(in Chinese) [赵正印, 王红玲, 李明 2016 物理学报 **65** 097101]
- [20] Patel S, Dey U, Adhikari N P, Taraphder A 2022 *Phys. Rev. B* **106** 035125
- [21] Zhu L, Zhang T, Chen G, Chen H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 30133
- [22] Zhou W, Chen J, Yang Z, Liu J, Ouyang F 2019 *Phys. Rev. B* **99** 075160
- [23] Yin J, Maity P, Xu L, El-Zohry A M, Li H, Bakr O M, Brédas J L, Mohammed O F 2018 *J Chem. Mater.* **30** 8538
- [24] Lin Z, Si C, Duan S, Wang C, Duan W 2019 *Phys. Rev. B* **100** 155408

- [25] Chen J, Wu K, Ma H, Hu W, Yang J 2020 *RSC Adv.* **10** 6388
- [26] Zhou W, Li A, Peng S, Ouyang F 2021 *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **134** 114934
- [27] Zhou W, Yang Z, Li A, Long M, Ouyang F 2020 *Phys. Rev. B* **101** 045113
- [28] Gmitra M, Matos-Abiague A, Draxl C, Fabian J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 036603
- [29] Yang B, Lohmann M, Barroso D, Liao I, Lin Z, Liu Y, Bartels L, Watanabe K, Taniguchi T, Shi J 2017 *Phys. Rev. B* **96** 041409
- [30] Hao W J, Wu Z G, Li X B, Pu Y X 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 185101
- [31] Lee J, Yun S J, Seo C, Cho K, Kim T S, An G H, Kang K, Lee H S, Kim J 2020 *Nano Lett.* **21** 43
- [32] Dong G, Li S, Li T, Wu H, Nan T, Wang X, Liu H, Cheng Y, Zhou Y, Qu W, Zhao Y, Peng B, Wang Z, Hu Z, Luo Z, Ren W, Pennycook S J, Li J, Sun J, Ye Z G, Jiang Z, Zhou Z, Ding X, Min T, Liu M 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004477
- [33] Cui Z, Deng Q, Zhou X, Wang Y, Wang J, Lu Q, Xiang B, Guo J, Chuang Y D, Lu Y 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 111903
- [34] Zhang F, Lv P, Zhang Y, Huang S, Wong C M, Yau H M, Chen X, Wen Z, Jiang X, Zeng C 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 257601
- [35] Katiyar A K, Kim B J, Lee G, Kim Y, Kim J S, Kim J M, Nam S, Lee J, Kim H, Ahn J H 2024 *Sci. Adv.* **10** eadg7200
- [36] Zhang J, Li G, Zhang B, Xiang L 2022 *Phys. Lett. A* **436** 128090
- [37] Lyu J, Qiao S, Yang L 2025 *Nano Lett.* **25** 2988
- [38] Yang L, Yue S, Tao Y, Qiao S, Li H, Dai Z, Song B, Chen Y, Du J, Li D 2024 *Nature.* **629** 1021
- [39] Yang M M, Iqbal A N, Peters J J, Sanchez A M, Alexe M 2019 *Nat. Commun.* **10** 2791
- [40] Kresse, Furthmuller 1996 *Phys. Rev. B Condens. Matter* **54** 11169
- [41] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [42] Jia L G, Liu M, Chen Y Y, Zhang Y, Wang Y L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127308 (in Chinese) [贾亮广, 刘猛, 陈瑶瑶, 张钰, 王业亮 2022 物理学报 **71** 127308]
- [43] Guo R, Bu X, Wang S, Zhao G 2019 *New J. Phys* **21** 113040

Tuning the Rashba effect and electronic transport in MoSSe via strain gradients*

CHEN Peiyao¹⁾ ZHAO shulei¹⁾ LIU haokuan¹⁾ YI Shuisheng¹⁾ TAN Yuhang¹⁾

CHEN Xumin^{1)†} HUO Dexuan²⁾

1) (*School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China*)

2) (*School of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China*)

Abstract

Transition-metal dichalcogenide monolayer MoSSe has been considered as an important two-dimensional semiconductor material for the study of fundamental physics in the field of charge-to-spin conversion, magneto-optical effect and spin-orbit torque for its strong Rashba spin-orbit coupling effect, tunable band gap and extremely flexibility for very large strain gradient, which make it one of the most suitable candidates for applications in spintronics, optoelectronic devices and quantum computing. Conventional methods for regulating the Rashba effect, such as external electric fields, biaxial strain, charge doping, and magnetic fields, often suffer from dielectric breakdown, continuous energy consumption, or limited tunability. In this work, the regulation of Rashba effect and electron transport properties of monolayer Janus MoSSe has been performed by constructing Ripple and Wrinkle structures for the application of strain gradient based on first-principles calculations. Pristine MoSSe exhibits an intrinsic Rashba effect due to its out-of-plane structural asymmetry together with its strong spin-orbit coupling. Our calculations show that the strain gradient induces significant charge redistribution between S and Se layers, thereby reconstructing the out-of-plane built-in electric field. As a result, the Rashba coefficient

α_R of monolayer MoSSe is enhanced from 74.8 meV·Å to 208.1 meV·Å in the Ripple configuration. Bader charge analysis reveals systematic charge redistribution: Mo atoms continuously lose electrons with increasing amplitude; Se atoms rapidly gain electrons at small amplitudes (<0.4 Å) and then saturate; S atoms exhibit non-monotonic behavior. Charge density difference maps further demonstrate that negative amplitude causes electron depletion on inner Se and accumulation on outer S, and vice versa for positive amplitude. This charge transfer modifies the asymmetric charge distribution, reconstructs the vertical built-in electric field, and thus effectively regulates the Rashba effect. Orbital-projected band structures show that with increasing amplitude, in-plane orbitals of Mo and Se ($d_{x^2-y^2}, d_{xy}, p_{x,y}$) gain contribution, while out-of-plane p_z of Se decreases, and p_z of S vanishes above 1.0 Å. This orbital redistribution alters hybridization and local symmetry, regulating the out-of-plane field and Rashba splitting. The strain gradient also reduces the band gap monotonically: from 1.48 eV to ~ 0.40 eV at ± 1.4 Å in Ripple, and to ~ 0.27 eV at ± 1.0 Å in Wrinkle, due to stronger lattice distortion in the latter. For p-type carriers, electrical and thermal conductivities decrease monotonically, while the Seebeck coefficient is moderately enhanced. For n-type carriers, electronic thermal conductivity peaks at 0.8 Å (≈ 1.2 times pristine), the Seebeck coefficient increases from 2.51×10^3 $\mu\text{V/K}$ to 7.14×10^3 $\mu\text{V/K}$ at 1.0 Å, leading to a power factor enhancement of about 2.2 times. Our work demonstrates that strain gradient engineering via wrinkled structures provides a powerful and energy-efficient pathway to simultaneously control Rashba spin-orbit coupling and thermoelectric performance of two-dimensional semiconductors, opening

new opportunities for low-power spintronic devices and integrated thermal management in flexible electronics.

Keywords: Rashba effect, strain gradient, Transition metal dichalcogenides, Electronic transport, First-principles calculation

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (GrantNos. 11874011).

† Corresponding author. E-mail: 41790@hdu.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿