

文章编号: 1000-5641(2018)02-0101-08

## 二维过渡金属硫化物中 Rashba 自旋轨道耦合效应的电场调控研究

姚群芳, 蔡佳, 龚士静

(华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

**摘要:** 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对 6 种二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M=Mo, W$ ;  $X=S, Se, Te$ ) 中的 Rashba 自旋轨道耦合效应进行了系统研究. 对 6 种  $MX_2$  材料施加垂直方向电场, 发现阴离子  $X$  对于电场诱导的 Rashba 自旋轨道耦合效应起主要作用:  $X$  原子序数越大, 电场诱导的 Rashba 劈裂也越大; 阳离子  $M$  被阴离子  $X$  覆盖, 对电场诱导的 Rashba 自旋劈裂影响较弱. 因此, 6 种  $MX_2$  单层的 Rashba 自旋劈裂大小依次为:  $WTe_2 > MoTe_2 > WSe_2 > MoSe_2 > WS_2 > MoS_2$ . 施加电场后, 从布里渊区中心  $\Gamma$  点到布里渊区边界  $K/K'$  点, 自旋方向二维平面内转向垂直方向, 并且随着电场的增加, 面内自旋成分逐渐增加.

**关键词:** 二维过渡金属硫化物; Rashba 自旋轨道耦合; 第一性原理计算

**中图分类号:** O411.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.2018.02.010

## Electrical manipulation of Rashba spin-orbit coupling in the two-dimensional transition metal dichalcogenide

YAO Qun-fang, CAI Jia, GONG Shi-jing

(Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education,  
East China Normal University, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** Using the first-principles density functional theory calculations, we investigate the Rashba spin-orbit coupling of the transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers  $MX_2$  ( $M=Mo, W$ ;  $X=S, Se, Te$ ) induced by the external electric field. It is found that the anions  $X$  play an important role on the Rashba spin-orbit coupling effect. With the increase of the atomic number of  $X$ , Rashba spin-orbit splitting around the  $\Gamma$  point increases more distinctively, and the external electric field can hardly influence the cations because of the coverage by the anions. Thus the strength of the Rashba spin-orbit coupling follows the sequence:  $WTe_2 > MoTe_2 > WSe_2 > MoSe_2 > WS_2 > MoS_2$ . Furthermore, the distribution of the spin polarization along the high symmetry line  $\Gamma-K/K'$  turns from the vertical direction to the two-dimensional plane under the external electric fields, and the in-plane spin polarization distribution rises with the increase of the external electric field.

收稿日期: 2017-02-21

基金项目: 上海市自然科学基金(14ZR1412700); 国家自然科学基金(61774059)

第一作者: 姚群芳, 女, 硕士研究生, 研究方向为自旋电子学. E-mail: qfyao1175@163.com.

通信作者: 龚士静, 女, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为自旋电子学. E-mail: sjgong@ee.ecnu.edu.cn.

**Key words:** two-dimensional transition metal dichalcogenide; Rashba spin-orbit coupling; first-principles calculation

## 0 引言

自旋轨道耦合效应是固体材料中的一种相对论效应,主要有结构反演不对称破缺引起的 Rashba 自旋轨道耦合、体材料反演不对称破缺引起的 Dresselhaus 自旋轨道耦合,以及杂质引起的自旋轨道耦合等 3 种<sup>[1]</sup>. Rashba 自旋轨道耦合效应可以通过电场进行调控并有望应用于全电学自旋电子器件<sup>[2]</sup>,因而引起了科研工作者极大的研究兴趣. 1990 年 Datta 和 Das 提出了利用自旋承载信息的自旋场效应晶体管模型,该模型基于 Rashba 自旋轨道耦合效应来对器件进行全电场调控<sup>[2]</sup>. 但实现自旋场效应晶体管面临着诸多挑战,如低自旋注入效率、自旋弛豫的控制以及自旋进动的控制等<sup>[3]</sup>. 最近有研究结果表明,一种利用 Rashba 自旋轨道耦合效应的全电学半导体自旋电子器件在实验上得到了实现<sup>[4]</sup>.

Rashba 自旋轨道耦合效应最早在半导体异质结 AlGaAs/GaAs、InAs/GaSb 中观测到<sup>[5-6]</sup>. 随着研究的深入,研究人员利用角分辨率光电子能谱测量到 Au(111)<sup>[7]</sup>、Bi(111)<sup>[8]</sup>、Gd(0001)<sup>[9]</sup>等重金属表面的 Rashba 自旋轨道耦合的强度. 更进一步地,人们设法在金属表面掺杂,并从 Bi-Ag(111)<sup>[10]</sup>、Bi-Si(111)<sup>[11]</sup>等体系中获得了更大的 Rashba 自旋轨道耦合强度. 然而,在实际应用中,具有 Rashba 自旋轨道耦合效应的半导体材料更符合工业上的应用<sup>[12]</sup>. 近年,在极性半导体材料 BiTeI 中发现了 Rashba 自旋轨道耦合效应<sup>[13-14]</sup>,该自旋劈裂源于层间结构. 然而,体材料 BiTeI 层间的离子键作用阻碍了稳定薄膜的形成,这恰恰是集成电路中亟需的. 因而人们期待在稳定的薄膜中发现强的 Rashba 自旋轨道耦合效应.

2004 年物理学家 Geim 和 Novoselov 等人从石墨中剥离出石墨烯<sup>[15]</sup>,即只有单层碳原子的二维结构晶体. 石墨烯优异的性能,如极强的柔韧性、超强透光性、高热导电率、高电子迁移率等<sup>[15]</sup>,吸引了大批研究人员的研究. 在持续不断的研究热潮下,科研工作者在石墨烯的研究领域相继取得了可喜的研究成果<sup>[16]</sup>,并促使了其他二维材料的发现,如氮化硼<sup>[17]</sup>、硅烯<sup>[18]</sup>和单层过渡金属硫化物<sup>[19-21]</sup>等. 尤其是单层过渡金属硫化物由于在纳米电子学、光电子学、谷电子学及自旋电子学等领域中广阔的应用前景<sup>[22-24]</sup>,引起了广泛的关注. 人们致力于研究单层过渡金属硫化物在  $K/K'$  点附近的物理性质,并揭示了其在谷电子学中特殊的应用<sup>[25-26]</sup>,而较少研究  $\Gamma$  点处的能带结构. 最近研究表明,极性的二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; X \neq \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 不仅在  $K/K'$  处有谷自旋劈裂,由于镜面对称破缺,在  $\Gamma$  点处价带顶的能带也产生劈裂,表现出较大的 Rashba 自旋轨道耦合效应<sup>[27]</sup>. 在非极性的二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 中,由于镜面对称,在  $\Gamma$  点处自旋简并. 然而,  $MX_2$  在外加电场的调控下静电势产生镜面对称破缺,使得在  $\Gamma$  点处自旋劈裂. Rashba 自旋轨道耦合效应与谷自旋劈裂效应在半导体自旋电子学与谷电子学中将会有特殊的应用前景,值得进行深入而系统的研究.

本文采用第一性原理计算方法,系统研究了电场对二维过渡金属硫化物中 Rashba 自旋轨道耦合效应的调控作用,并揭示了非极性二维过渡金属硫化物  $MX_2$  中电场对 Rashba 自旋轨道耦合调控的规律.

## 1 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算模拟软件包 Vienna Ab-initio Simulation

Package (VASP)进行理论计算<sup>[28]</sup>, 研究自旋轨道耦合效应<sup>[29-30]</sup>. 交换关联能采用广义梯度近似 Generalized Gradient Approximation (GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法<sup>[31]</sup>. 我们对  $K$  点、截断能、真空层的选取进行了总能的收敛性测试. 自洽计算中的截断能为 500 eV,  $z$  方向的真空层厚度为 20 Å. 基于 Monkhorst-Pack 方法, 在晶体结构弛豫时, 布里渊区的  $K$  格点为  $15 \times 15 \times 1$ , 在静态自洽计算中的  $K$  格点为  $20 \times 20 \times 1$ . 在晶体结构的弛豫过程中, 当原子间的 Hellmann-Feynman 力小于  $1 \text{ meV}/\text{\AA}$  时, 结构优化停止. 在施加电场时, 考虑了偶极修正, 即在真空中加入一个外偶极层<sup>[32]</sup>.

本文计算了 6 种二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 体系在电场作用下的电子能带结构及布里渊区  $\Gamma$  点处价带顶的自旋分布. 随着电场的加大, 分别分析了这 6 种材料在  $\Gamma$  点附近的 Rashba 自旋轨道耦合效应, 并做了详细的比较研究.

## 2 计算模型

过渡金属硫化物 (Transition-Metal Dichalcogenides, TMDs) 的块体材料与石墨类似, 层与层之间由微弱的范德瓦尔斯力相互作用结合在一起. 经过物理剥离或化学制取的方法<sup>[33-34]</sup>, 可以获得单层的 TMDs 结构, 即二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), 其晶体结构如图 1(a)、图 1(b)所示, 该二维单层结构从侧面看为  $X$ - $M$ - $X$  夹层的三明治模型, 而从俯视图中可以看到类似石墨烯表面的六角蜂窝状结构. 由于反演对称性的破缺, 单层  $MX_2$  空间群为  $P\bar{6}m2(D_{3h}^1)$ , 其第一布里渊区如图 1(c)所示, 图中标出了主要的高对称点 ( $\Gamma, K, K', M$ ), 由于单层  $MX_2$  的空间反演对称性破缺,  $K$  和  $K'$  是不等价的. 图 1(d)为单层  $MX_2$  在无外加电场作用时  $\Gamma$  点附近价带顶处的能带结构示意图, 可以看出能带处于简并的状态. 图 1(e)为单层  $MX_2$  在较大电场下  $\Gamma$  点附近价带顶处的能带结构示意图, 表现出较大的 Rashba 自旋劈裂现象. 典型的 Rashba 自旋轨道耦合效应可以用哈密顿量  $H_R = \lambda(\nabla V \times p) \cdot \sigma = \alpha_R(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x)$  来表示, 其中  $\nabla V$  表示电势梯度,  $p$  表示电子的动量,  $\sigma$  表示泡利算符 ( $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ ). 线性 Rashba 劈裂能量色散关系可以表示为  $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(|k| \pm k_R)^2 + E_R$ , 而 Rashba 自旋轨道耦合参数  $\alpha_R$  可以通过公式  $\alpha_R = \frac{2E_R}{k_R}$  得到, 其中  $E_R$  表示 Rashba 能量,  $k_R$  表示动量偏移, 如图 1(e)所示.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 外加电场下单层 $\text{WTe}_2$ 的电子自旋结构

由于二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 体系中 6 种材料的电子结构相似性, 本文以单层  $\text{WTe}_2$  为例, 详细分析该结构在不同情况下的电子能带结构图. 图 2(a)和图 2(b)分别为单层  $\text{WTe}_2$  在不含和含有自旋轨道耦合修正项时沿着高对称点  $\Gamma - M - K - \Gamma - K'$  的电子能带结构图. 从理论计算结果可以看到, 单层  $\text{WTe}_2$  为导带底和价带顶在  $K/K'$  点处的直接带隙半导体, 在计算中添加了自旋轨道耦合修正项后, 由于空间反演对称破缺, 原本简并的能带在高对称点  $K$  和  $K'$  处发生了劈裂, 橙色和蓝色表示在价带顶处劈裂的能带. 另外, 由于单层  $\text{WTe}_2$  存在镜面对称  $(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$ , 使得垂直于表面的势梯度总和为 0, 因此在  $\Gamma$  点附近并未出现 Rashba 自旋劈裂现象. 然而, 当在垂直于二维结构表面的  $z$  方向上施加一个较大的外电场  $E_{\text{ext}} = 0.8 \text{ V}/\text{\AA}$  时, 单层  $\text{WTe}_2$  的能带结构在  $\Gamma$  点附近出现了明显的 Rashba 自旋劈裂现象, 如图 2(c)所示. 由于外电场的作用导致了二维结构中垂直于表面的静电势梯度发生变化, 从而破坏了单层  $\text{WTe}_2$  的电子能带结构在  $\Gamma$  点

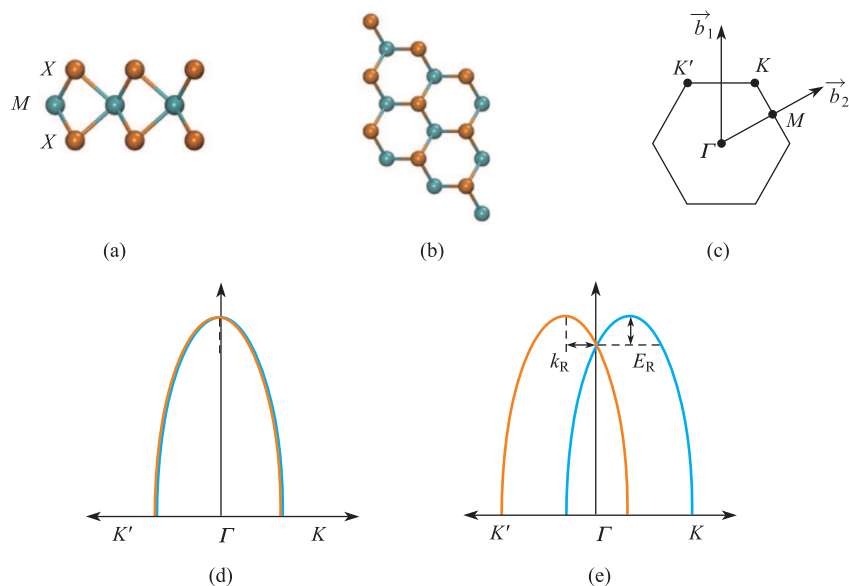


图1 (a)、(b)二维 $MX_2$ 结构的侧视图和俯视图, 其中蓝色球表示过渡金属元素 $M$ (Mo, W), 橙色球表示硫族元素 $X$ (S, Se, Te); (c)二维 $MX_2$ 的第一布里渊区示意图, 其中 $\vec{b}_1$ 和 $\vec{b}_2$ 为倒格子基矢; (d)自旋简并的能带示意图; (e) Rashba自旋劈裂能带示意图

Fig. 1 (a) Side view and (b) top view of the  $MX_2$  monolayer structure, with the blue and the orange ball representing transition metals and chalcogenides, respectively; (c) The first Brillouin zone of the  $MX_2$  monolayer with the reciprocal lattice vector  $\vec{b}_1$  and  $\vec{b}_2$ ;

Schematic band structure for (d) spin degeneracy and (e) Rashba splitting

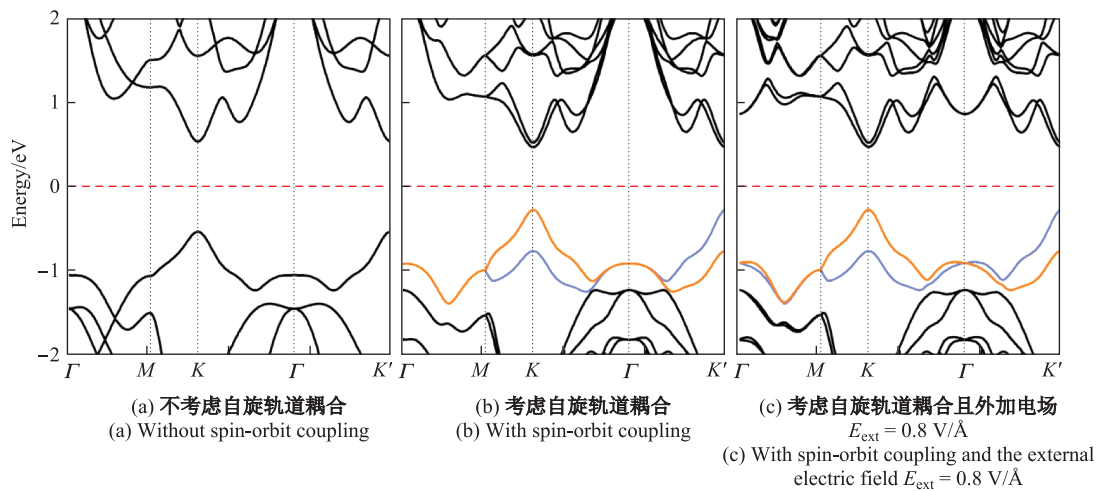


图2 单层 $WTe_2$ 能带结构图

Fig. 2 Band structures of the  $WTe_2$  monolayer

附近的自旋简并态. 因此可以看出, 外电场可以有效地调控二维  $MX_2$  中的 Rashba 自旋轨道耦合效应.

通过第一性原理的计算结果, 分析单层  $WTe_2$  在价带顶的自旋分布情况, 结果如图 3 所示. 图 3(a)–图 3(c) 分别为在外加电场  $E_{\text{ext}}=0 \text{ V/\AA}$ ,  $0.1 \text{ V/\AA}$ ,  $0.8 \text{ V/\AA}$  时的自旋分布图, 其中红色箭头表示面内的自旋极化分布, 蓝色和黄色区域分别表示面外的自旋极化分布. 从图 3(b) 可以看到, 施加电场后, 从布里渊区中心  $\Gamma$  点到布里渊区边界  $K$  点, 自旋极化方向从面内转向垂直, 并且随着电场的增大,  $\Gamma$  点附近的面内自旋分布逐渐增多.

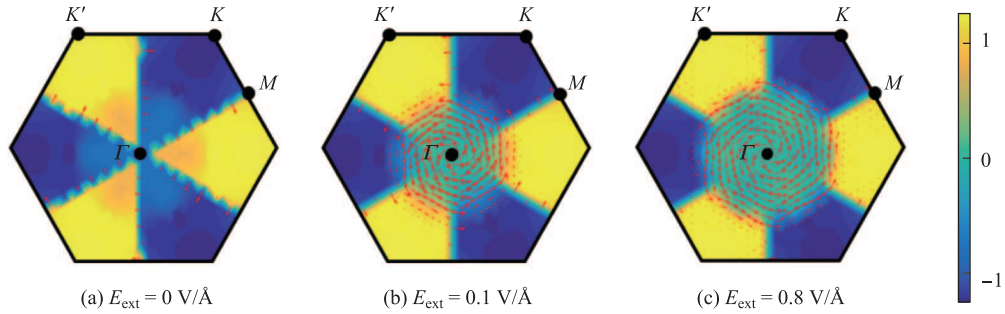


图3 (a)–(c) 外加电场  $E_{\text{ext}}=0 \text{ V/\AA}$ ,  $0.1 \text{ V/\AA}$ ,  $0.8 \text{ V/\AA}$  时, 单层  $WTe_2$  价带顶能带中的自旋分布图

Fig. 3 (a)–(c) Distribution of the spin polarization of the  $WTe_2$  monolayer in the highest valence band under the external electric fields  $E_{\text{ext}}=0 \text{ V/\AA}$ ,  $0.1 \text{ V/\AA}$ ,  $0.8 \text{ V/\AA}$ , respectively

### 3.2 外加电场下单层 $MX_2$ 的 Rashba 自旋劈裂

为了更好地研究二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 6 种材料中外加电场对 Rashba 自旋轨道耦合效应的影响, 我们计算了这 6 种材料在不同外加电场下的电子能带结构. 由计算结果可知, 二维结构的  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$  和  $\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$  和  $\text{WTe}_2$  等在  $\Gamma$  点附近价带顶的能带结构具有很大的相似性, 因此, 在图 4 中只列出了单层  $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{WTe}_2$  分别在外加电场  $E_{\text{ext}} = 0 \text{ V/\AA}$ ,  $0.2 \text{ V/\AA}$ ,  $0.4 \text{ V/\AA}$ ,  $0.8 \text{ V/\AA}$  时,  $\Gamma$  点附近价带顶的能带结构图. 从横向结果可以看出, 随着电场的增大,  $\Gamma$  点价带顶附近的 Rashba 自旋劈裂逐渐增大; 从纵向结果可以看出, 在相同的过渡金属元素  $M$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) 中, 随着  $X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 的原子序数增大,  $MX_2$  在  $\Gamma$  点的劈裂程度随电场增大愈加明显, 这充分说明了阴离子  $X$  对于电场调控起到重要作用.

更进一步地, 我们对第一性原理的计算结果进行详细分析. 根据图 1(e) 及公式  $\alpha_R = \frac{2E_R}{k_R}$ , 得到二维过渡金属硫化物  $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 6 种材料的 Rashba 自旋轨道耦合参数  $\alpha_R$ , 数值分析结果如图 5 所示, 其中, 蓝色三角形、红色五角星和紫色圆形曲线分别表示  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$  和  $\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$  和  $\text{WTe}_2$  的 Rashba 自旋轨道耦合参数  $\alpha_R$  随着电场变化的情况, 其中空心图形表示  $\text{MoX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), 实心图形表示  $\text{WX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). 可以看出, 随着电场的增大, Rashba 自旋轨道耦合参数  $\alpha_R$  呈线性增加. 6 种材料的 Rashba 自旋劈裂大小依次为:  $\text{WTe}_2 > \text{MoTe}_2 > \text{WSe}_2 > \text{MoSe}_2 > \text{WS}_2 > \text{MoS}_2$ . 这说明相同电场作用下, 阴离子  $X$  对电控 Rashba 自旋轨道耦合起主要作用, 阴离子原子序数越大; Rashba 自旋轨道耦合越大. 当阴离子给定时, 例如阴离子为  $\text{Te}$  时, 阳离子  $M$  的原子序数大

小决定电控 Rashba 自旋轨道耦合, 即  $\text{WTe}_2 > \text{MoTe}_2$ .

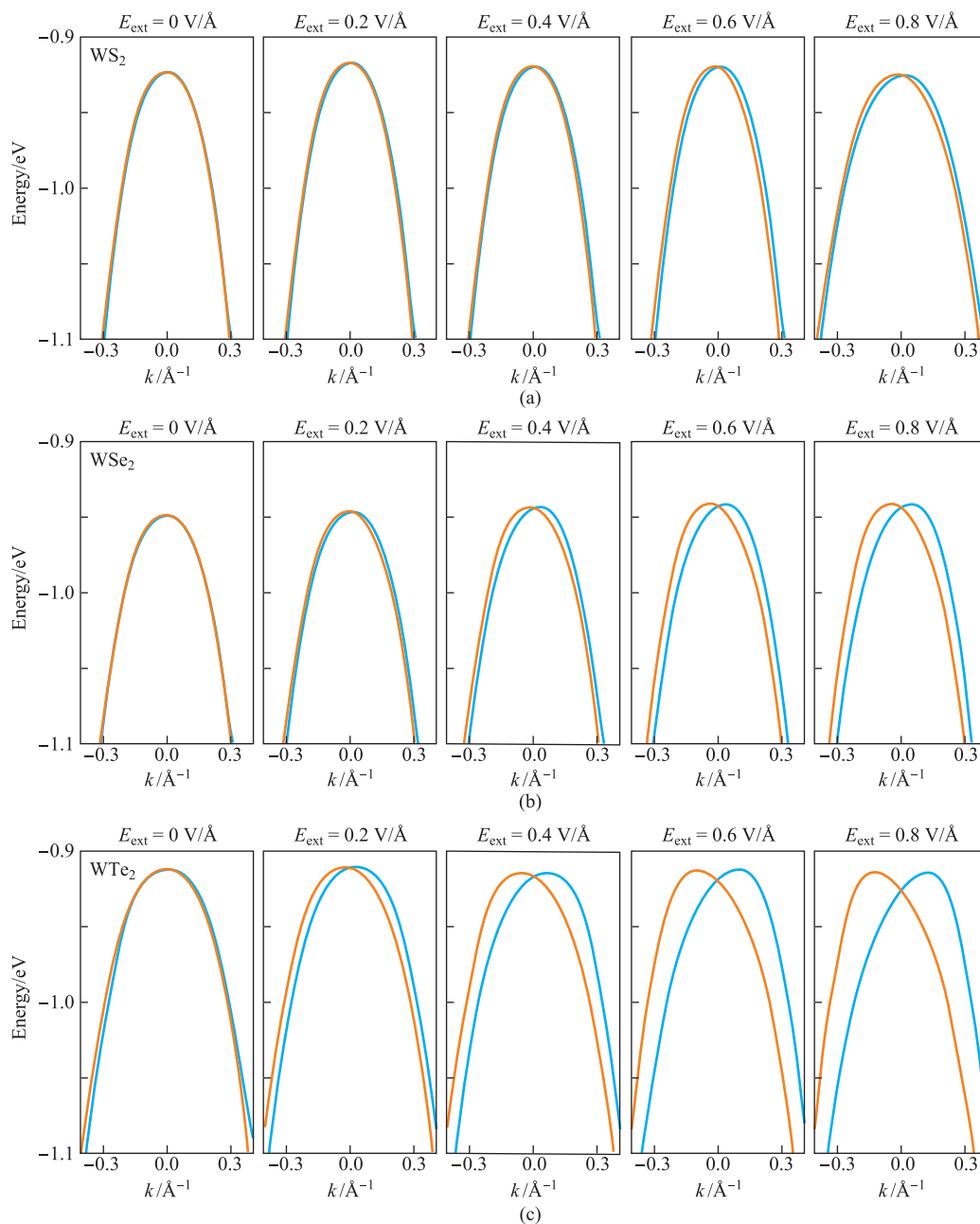
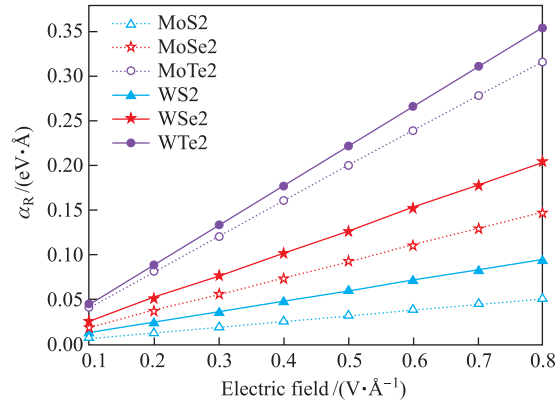


图4 (a)–(c) 单层 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{WTe}_2$ 分别在外加电场  $E_{\text{ext}}=0 \text{ V}/\text{\AA}$ ,  $0.2 \text{ V}/\text{\AA}$ ,  $0.4 \text{ V}/\text{\AA}$ ,  $0.8 \text{ V}/\text{\AA}$  时,  $\Gamma$ 点附近能带结构图

Fig. 4 (a)–(c) Band structure of the  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  and  $\text{WTe}_2$  monolayers under the external electric fields  $E_{\text{ext}}=0 \text{ V}/\text{\AA}$ ,  $0.2 \text{ V}/\text{\AA}$ ,  $0.4 \text{ V}/\text{\AA}$ ,  $0.8 \text{ V}/\text{\AA}$ , respectively

图5 Rashba 自旋轨道耦合参数 $\alpha_R$ 随电场的变化Fig. 5 Dependence of Rashba parameter  $\alpha_R$  on the external electric fields

#### 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了二维过渡金属硫化物 $MX_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )中的电控 Rashba 自旋轨道耦合效应. 研究表明: 在垂直外电场作用下,  $MX_2$  6 种材料中 Rashba 自旋劈裂随电场的增大而增大; 阴离子  $X$  对电场诱导的 Rashba 自旋轨道耦合效应起到重要作用, 随着  $X$  的原子序数增大, Rashba 劈裂随电场增大愈明显; 而阳离子  $M$  被阴离子覆盖, 影响较弱. 6 种单层 $MX_2$ 中, Rashba 自旋劈裂大小依次为:  $\text{WTe}_2 > \text{MoTe}_2 > \text{WSe}_2 > \text{MoSe}_2 > \text{WS}_2 > \text{MoS}_2$ , 且自旋轨道耦合强度随电场线性变化. 此外, 在价带顶能带中, 从布里渊区中心  $\Gamma$  点到布里渊区边界  $K/K'$  点, 自旋方向从平面内转向垂直方向.

#### [参 考 文 献]

- [1] WINKLER R. Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems [M]. Berlin: Springer, 2003.
- [2] DATTA S, DAS B. Electronic analog of the electro-optic modulator [J]. Appl Phys Lett, 1990, 56(7): 665-667.
- [3] MANCHON A, KOO H C, NITTA J, et al. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling [J]. Nat Mater, 2015, 14(9): 871-882.
- [4] CHUANG P, HO S-C, SMITH L W, et al. All-electric all-semiconductor spin field-effect transistors [J]. Nat Nanotechnol, 2015, 10(1): 35-39.
- [5] NITTA J, AKAZAKI T, TAKAYANAGI H, et al. Gate control of spin-orbit interaction in an inverted  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  heterostructure [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(7): 1335-1338.
- [6] STEIN D, KLITZING K V, WEIMANN G. Electron spin resonance on  $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  hetero structures [J]. Phys Rev Lett, 1983, 51(2): 130-133.
- [7] LASHELL S, MCDUGALL B A, JENSEN E. Spin splitting of an  $\text{Au}(111)$  surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(16): 3419-3422.
- [8] KOROTEEV Y M, BIHLMAYER G, GAYONE J E, et al. Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces [J]. Phys Rev Lett, 2004, 93(4): 046403.
- [9] KRUPIN O, BIHLMAYER G, STARKE K, et al. Rashba effect at magnetic metal surfaces [J]. Phys Rev B, 2005, 71(20): 201403.
- [10] AST C R, HENK J, ERNST A, et al. Giant spin splitting through surface alloying [J]. Phys Rev Lett, 2007, 98(18): 186807.
- [11] SAKAMOTO K, KAKUTA H, SUGAWARA K, et al. Peculiar Rashba splitting originating from the two-dimensional symmetry of the surface [J]. Phys Rev Lett, 2009, 103(15): 156801.

- [12] GIERZ I, SUZUKI T, FRANTZESKAKIS E, et al. Silicon surface with giant spin splitting [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(4): 046803.
- [13] ISHIZAKA K, BAHRAMY M S, MURAKAWA H, et al. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI [J]. *Nat Mater*, 2011, 10(7): 521-526.
- [14] BAHRAMY M S, ARITA R, NAGAOSA N. Origin of giant bulk Rashba splitting: Application to BiTeI [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84(4): 041202.
- [15] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [16] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [17] PACIL D, MEYER J C, GIRIT Ç Ö et al. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(13): 133107.
- [18] VOGT P, DE PADOVA P, QUARESIMA C, et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(15): 155501.
- [19] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(11): 699-712.
- [20] KUC A, ZIBOUCHE N, HEINE T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $TS_2$  [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83(24): 245213.
- [21] CONLEY H J, WANG B, ZIEGLER J I, et al. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer  $MoS_2$  [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(8): 3626-3630.
- [22] MAK K F, SHAN J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides [J]. *Nat Photonics*, 2016, 10(4): 216-226.
- [23] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer  $MoS_2$  transistors [J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147-150.
- [24] EDA G, MAIER S A. Two-dimensional crystals: Managing light for optoelectronics [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5660-5665.
- [25] XIAO D, LIU G B, FENG W X, et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of  $MoS_2$  and other group-VI dichalcogenides [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(19): 196802.
- [26] ZENG H L, DAI J F, YAO W, et al. Valley polarization in  $MoS_2$  monolayers by optical pumping [J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 490-493.
- [27] CHENG Y C, ZHU Z Y, TAHIR M, et al. Spin-orbit-induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *Europhys Lett*, 2013, 102(5): 57001.
- [28] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmentedwave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [29] GONG S J, CAI J, YAO Q F, et al. Orbital control of Rashba spin orbit coupling in noble metal surfaces [J]. *J Appl Phys*, 2016, 119(12): 125310.
- [30] GONG S J, DUAN C G, ZHU Y, et al. Controlling Rashba spin splitting in Au (111) surface states through electric field [J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(3): 035403.
- [31] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [32] SANNA S, H LSCHER R, SCHMIDT W G. Temperature dependent  $LiNbO_3(0001)$ : Surface reconstruction and surface charge [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 301: 70-78.
- [33] VAN DER ZANDE A M, HUANG P Y, CHENET D A, et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide [J]. *Nat Mater*, 2013, 12(6): 554-561.
- [34] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin  $MoS_2$ : A new direct-gap semiconductor [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(13): 136805.

(责任编辑: 李 艺)