单层 PT 对称反铁磁体 $MnPSe_3$ 中可切换巨型体光电流和光自旋电流

刘亮、刘伟康、程斌、崔斌、胡继凡*

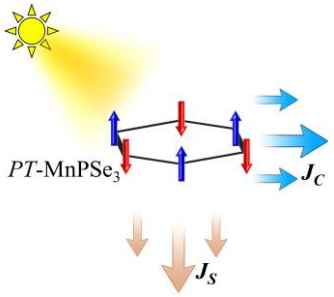
山东大学物理学院，晶体材料国家重点实验室，中国济南 250100。

* 通讯联系人：hujf@sdu.edu.cn

摘要

在二维平台中将光能转化为稳态电流和自旋流，对于未来的能量采集和自旋电子学至关重要。我们发现，在空气中稳定的二维反铁磁体（AFM）$MnPSe_3$, 单层中，可见光谱范围内能够实现巨大且可调控的体光伏效应（BPVEs），其非线性光电导为> 4000 $nm\cdot\mu A/V^2$，光自旋电导为> 2000$(nm\cdot\mu A/V^2\ \hbar/2e)$。只需旋转奈尔矢量，即可改变光电流的传播方向和自旋极化。我们揭示，*PT*对称性、镜面对称性和自旋轨道耦合是实现上述显著且可控的二维体光伏效应的关键。所有结果为理解二维反铁磁体中的体光伏效应提供了新见解，并表明层状 $MnPSe_3$ 是用于能源器件和光自旋电子学的卓越二维平台。

目录图



反铁磁性使 $MnPSe_3$ 原子级薄层中的二维太阳能电池实现高效运行。

体光伏效应（BPVEs）可将入射光转化为均匀晶体中的稳态电流，因其在能量采集、整流、自旋电子学、光谱分析等方面的潜力而引发了广泛关注。[1-9]人们认为，体光伏效应主要由显著的位移机制主导，[10-12]在该机制中，光电流源于光泵浦过程中，价电子和导带电子在非中心对称晶格中的持续位移。迄今为止，位移型体光伏效应已在铁电体、[3, 8, 10, 13]压电体[14-17]和拓扑外尔半金属中实现。[18] 另一方面，也可以通过注入机制产生体光伏效应；在该机制中，净光电流源于光激发载流子群速度的不平衡。[19-20] 近期，若干研究预测，在具有宇称-时间（*PT*）对称性的二维（2D）双层反铁磁体（AFM）CrI_3[7]和 $MnBi_2Te_4$,[9, 21] 中，可以观测到注入型体光伏效应。人们认为，*PT*-体光伏效应具有优势，因为这些体系中的注入电流通常比位移电流大几个数量级。更重要的是，在体光伏效应中引入磁性提供了多种调控途径，并为光自旋电子学应用开辟了广阔前景。然而，目前已报道的适用于*PT*-体光伏效应的二维材料寥寥无几。对于双层*PT*-反铁磁体的理论方案，其关键的*PT*对称性依赖于长程范德华（vdW）层间耦合，[7, 9, 21-24]而这些相互作用中较弱的范德华作用强度限制了光电流的大小。此外，范德华双层结构中普遍存在的层间滑移和扭转[25]可能破坏*PT*对称性，进而损害体光伏效应。另一方面，CrI_3 和 $MnBi_2Te_4$ 较差的磁稳定性和空气稳定性，难以充分满足实际应用的需求。[21-24]因此，亟需探索更优的平台来实现*PT*-体光伏效应。

$MnPSe_3$ 属于过渡金属硫代磷酸盐（MPX_3, ，其中 M=Mn、Fe、Co、Ni；X=S、Se）家族。这类层状磁性半导体具有适用于可见光的带隙。由于层间范德华相互作用极弱且空气稳定性出色，它们易于剥离成高质量的二维层。[26]因此，它们在光电响应和光化学方面表现卓越。[27-32]然而，关于二维 MPX_3, 中体光伏效应的研究仍明显不足，因为 MPX_3 具有中心对称晶格，不允许产生位移电流。[33-35]锰硫代磷酸盐则与众不同：由 Mn^{2+} 离子构成的反铁磁六角子晶格发生扩展，打破了反演对称性（*P*对称性），因此形成了*PT*极化

。[35-36]此外，$MnPSe_3$ 的反铁磁性可通过应变和磁场进行外部调控。[37]因此，值得探究*PT*-反铁磁 $MnPSe_3$ 是否能够呈现可调控且强大的*PT*-体光伏效应。

在本研究中，我们预测线偏振可见光照射可诱导单层 $MnPSe_3$ 产生*PT*体光伏效应。基于第一性原理计算，我们表明，$MnPSe_3$ 中的*PT*极化由层内反铁磁序和强自旋轨道耦合（SOC）稳定。令人惊讶的是，*PT*极化能够使 $(P_2Se_6)^{4-}$ 棱柱中局域光电流的相位完全对齐，从而产生巨大的体光伏效应：光电导超过 4000 nm·μA/V^2 ，光自旋电导超过 2000 (nm·μA/V^2 ħ /2e)，且其阶数为 2nd ，覆盖可见光谱。我们还揭示，二维双极性光伏效应与奈尔矢量通过镜面对称性紧密交织，为调控光电流和光自旋电流提供了丰富途径。通过旋转奈尔矢量，可以调节光电流的大小、切换其传播方向，并反转其自旋极化。因此，$MnPSe_3$ 是实现二维*PT*体光伏效应的理想平台，为高效能源和可控光自旋电子学应用带来机遇。

图1(a)展示了 $MnPSe_3$ 的晶格，该晶格由 $(P_2Se_6)^{4-}$ 棱柱和两个 Mn子晶格构成。我们的密度泛函理论计算表明，Mn^{2+} 离子具有局域磁矩 5μB，且最近邻磁矩反平行，这与先前的研究一致。图1(a)所示的 Mn子晶格反铁磁蜂窝状框架打破了*P*对称性，因为*P*操作会交换磁矩方向相反的两个 Mn子晶格。若在*P*操作之后再进行时间反演（*T*）操作，使所有磁矩反向，系统便与自身重合，即单层 $MnPSe_3$保留*PT*对称性。缺少*P*对称性表明，MnPSe3单层是一种极性晶体。这种极化显然并非源于非中心对称的晶体几何结构，而是源于电子间强相互作用所产生的反铁磁序，我们称之为*PT*极化。

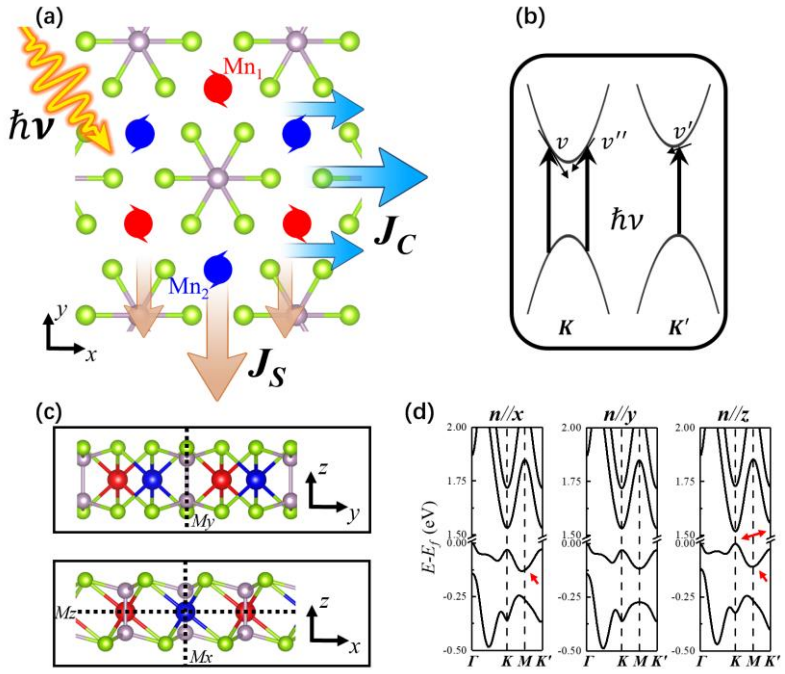


图 1. $MnPSe_3$的晶格、磁性、电子和光伏结构。(a)俯视图

单层 $MnPSe_3$ 的晶格，以及光照诱导的光电流和光自旋电流。灰色和绿色球分别表示 P 原子和硒原子。蓝色和红色球表示磁矩方向相反的锰原子。(b) *PT*-反铁磁体中典型的双谷结构。粗箭头表示光诱导跃迁过程，小箭头表示光激发空穴的群速度。(c) $MnPSe_3$ 单层中的镜面反射。虚线表示镜面。(d) $MnPSe_3$ 的能带结构，其中奈尔矢量分别沿*x*、*y*和*z*方向。

值得注意的是，本研究发现的*PT*极化与此前关于双层 CrI_3 [7] 和 $MnBi_2Te_4$的报道不同。[9, 21]在这些体系中，*PT*极化取决于双层结构的堆垛顺序，以及跨越范德华间隙的长程层间反铁磁耦合。相比之下，$MnPSe_3$ 中的*PT*极化由强短程层内反铁磁交换耦合诱导。此外，基于牢固共价键的层内晶体结构，也比基于长程范德华相互作用的层间结构更加稳定。因此，预计单层 $MnPSe_3$ 具有更稳健的*PT*极化、更强的非线性光电耦合以及更好的稳定性。

图 1(b) 展示了由*PT*极化驱动的注入型体光伏效应的基本过程。*K*

和K'表示具有相反动量的双谷即，$K' = -K$，二者通过P-和T操作相互关联。由于P和T对称性均已破缺，这两种对称性不再能保证K谷与K'谷之间的简并。另一方面，谷极化也受镜面对称性支配，因为某些镜面操作会交换双谷。鉴于只需旋转奈尔矢量即可轻易切换镜面对称性，不难看出，具有适当镜面对称性的PT反铁磁体拥有可控的谷极化，并呈现出可调控光电响应所需的独特电子结构。

图 1(c) 展示了 $MnPSe_3$ 中两种可能的镜面操作。第一种称为 M_y，是关于镜面 M_y 的反射；该镜面垂直于基面并穿过 (P_2Se_6) 棱柱。M_y 交换两个 Mn子晶格，并翻转沿 x/z 方向的磁矩。因此，奈尔矢量沿 x/z 方向的 $MnPSe_3$ 保持 M_y 对称性。第二种镜面操作称为 M_xM_z，是关于一个垂直于原子平面的镜面和另一个垂直于原子平面的镜面进行两次反射的组合。在 M_xM_z 操作下，Mn子晶格不会交换，沿 y 方向的磁矩也在 M_xM_z 下保持不变。因此，对于奈尔矢量沿 y 方向的 $MnPSe_3$，M_xM_z 对称性得以保持。更重要的是，由于 M_xM_z 操作会交换双谷，而 M_y 操作不会，因此在 M_xM_z 对称情况下，$MnPSe_3$ 中的谷极化受到禁止；而在 M_y 对称情况下则允许出现。因此，只需旋转磁化方向，即可轻松获得所需的镜面对称性，并切换 $MnPSe_3$ 中的谷极化。

图 1(d) 展示了相对论性密度泛函理论预测的 $MnPSe_3$ 能带结构，其中奈尔矢量分别沿x、y和z方向。在所有情况下，能隙都出现在布里渊区（BZ）角点K或K'处，表明谷结构主导低能光电子响应。对于磁矩沿z轴的 $MnPSe_3$，K谷与K'谷之间的差异十分明显。K和K'处的能隙分别为Δ_K = 1.5196 eV 和$\Delta_{K'}$ = 1.5838 eV，对应的谷极化能为 64.2 meV，这是一个较大的数值，与此前的研究结果一致。[36] 当奈尔矢量沿x轴时，能隙分别为Δ_K = 1.5632 eV 和$\Delta_{K'}$ = 1.5635 eV，因此谷极化能缩小至 0.3 meV。谷极化显著减弱的原因在于，它与自旋轨道耦合的效率成正比

（SOC）；磁化沿*x*轴的体系在布里渊区角点态中表现出可忽略不计的 SOC。在二维体系中，布里渊区角点附近布洛赫电子的轨道磁矩主要由*z*分量决定，因此，沿 z 方向的自旋表现出最强的 SOC 和谷极化。对于*y*方向的磁化，谷极化受M_xM_y对称性禁止，且 $\Delta_K = \Delta_{K'} = 1.5634$ eV。

此外，布里渊区内部区域能带结构的对称特征也明显取决于磁化方向。对于奈尔矢量沿*x*和*z*方向的 $MnPSe_3$，*M* 点附近价带的不对称性如图 1(d) 中红色箭头所示。*x*和*z*磁化情形下能带不对称性的程度相近，这表明 M 点附近轨道磁矩的*x*和*z*分量相当，因此这些状态中的自旋轨道耦合效率也相近。

体光伏效应是一种 2nd 阶光电响应，光电流j^{μ}_{C} 在唯象上可表示为：$j_C^{\mu} = Re\sum_{\alpha\beta}\sigma_C^{\mu:\alpha\beta}(0;\omega,-\omega)E^{\alpha}(\omega)E^{\beta}(-\omega)$，其中$\mu$、 α和β 可以分别表示*x*/*y*/*z*方向。ω 表示光子的频率。$\sigma_C^{\mu:\alpha\beta}$ 是体光伏效应光电导的三阶张量，$E^{\alpha/\beta}$ 表示入射光电场的α/β 分量。对于具有*P*对称性的系统，*P*操作会使左侧的 j_C^{μ} 反向，但保持右侧不变，因而体光伏效应为零。因此，在 MnPSe3 中产生*PT*极化并打破*P*对称性的反铁磁性，是产生非零体光伏效应的关键。另一方面，尽管$\sigma_C^{\mu:\alpha\beta}$ 总会因光生载流子的弛豫动力学缺乏时间反演互易性而打破*T*对称性，但*T*对称性被打破的具体方式决定了*PT*极化的大小和方向，因此也与*PT*体光伏效应密切相关。[19]

下文中，我们重点关注由沿*x*轴线偏振光产生的体光伏效应，且只有 $\sigma_C^{x:xx}$ 和 $\sigma_C^{y:xx}$ 的实部与之相关。通过对称性分析，可以得到其他方向上的体光伏效应。从微观角度看，体光伏效应可通过非线性响应理论进行评估，其主导贡献可表示为：[7, 20, 38]

$$\sigma_C^{\mu:\alpha\beta}(0;\omega,-\omega)=\frac{2e^3}{S\omega^2}\sum_{k\in BZ}\sum_{lmn,\Omega=\pm\omega}f_{ln}\frac{v^{\mu}_{k,mn}v^{\alpha}_{k,nl}v^{\beta}_{k,lm}}{\left(E_{k,mn}-i\hbar/\tau\right)\left(E_{k,lm}-\hbar\Omega\right)} \qquad (1)$$

here *k* 表示不可约布里渊区中的 k 点，*l*、*m*、*n* 表示能带指标，$v_{k,}{}^{\mu}{}_{lm}$ 是速度算符的矩阵

元素，$E_{k,ml} = E_{k,m} - E_{k,l}$ 表示能带能量之差，$f_{ln} = f_l - f_n$ 表示l^{th} 能带与n^{th} 能带的占据数之差。ω 是入射光的频率大小。τ 是带内过程的弛豫时间。原则上，弛豫时间 τ 可能取决于动量、能带指标和光频率，因为存在杂质散射、电子-声子耦合、多体相互作用等因素。然而，先前的若干研究表明，在体光伏效应的计算中采用平均的恒定弛豫时间近似仍然是合理的。[39-40] 因此，本研究采用恒定弛豫时间近似，并默认取 $\hbar/\tau = 1\ meV$，即默认取 $\tau \approx 0.6$ ps。由于 $MnPSe_3$ 具有优异的化学稳定性，预计其为洁净晶体，因此这一设定相当保守。S是 $MnPSe_3$ 晶胞的面积。由于二维单层的厚度定义不明确，我们不对光电导进行体积平均，而是按面积平均。因此，式 1 中计算得到的 σ_C 与三维系统中常规定义的 2nd 阶光电导 σ_C^{3D} 之间的关系为 $\sigma_C = L\sigma_C^{3D}$，其中 L 是二维单层的有效厚度。式 1 中 σ_C 的单位为 $nm \cdot \mu A/V^2$。

图2展示了体光伏效应的非线性光电导。对于奈尔矢量沿z轴的 $MnPSe_3$ [图 2(a)]，$\sigma_C^{x:xx}$ 在光子能量为 1.6 eV 至 3.6 eV 的可见光谱范围内出现了多个峰。$\sigma_C^{x:xx}$ 的第一个峰出现在 1.83 eV，略高于~1.5 eV 的能隙。峰值为−187 ($nm \cdot \mu A/V^2$)，与此前报道的双层反铁磁系统中最高体光伏效应电导相当。[7, 9] $\sigma_C^{x:xx}$ 的最强峰位于 2.98 eV，幅值为 4152 ($nm \cdot \mu A/V^2$)，比此前提出的结果大~10倍。另一方面，$\sigma_C^{y:xx}$ 在所有光子能量下均为零，这与M_y对称性一致，因为$\sigma_C^{y:xx}$ 与$v_y \times v_x \times v_x$ 成正比，而后者在M_y反射下为奇函数。因此，在这种情况下，线偏振光诱导的光电流仅沿x轴传播。

请注意，由于 $MnPSe_3$，中体光伏效应的注入机制，光电导的大小与弛豫时间的数值成正比。[7, 20] 体光伏效应对弛豫时间的明确依赖关系见补充信息中的图 S1。由于所采用的弛豫时间常数 0.6 ps 较为保守，对体光伏效应的估算也应是保守的。

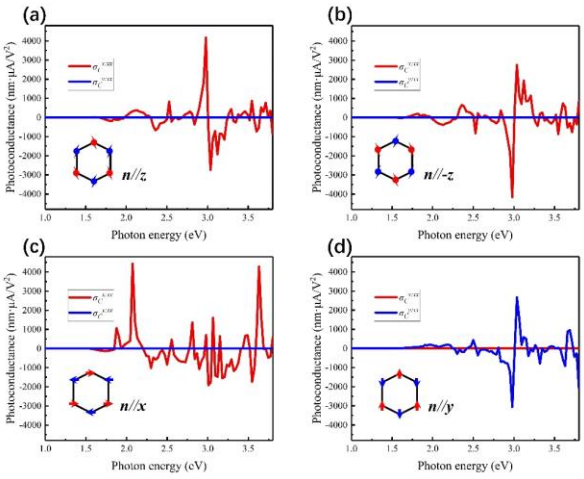


图2. $MnPSe_3$ 在奈尔矢量分别沿(a) *z*方向、(b) -*z*方向、(c) *x*方向和(d) *y*方向时的光电导 $\sigma_C^{x:xx}$ 和$\sigma_C^{y:xx}$ 。每个图左下部分的六边形表示由Mn^{2+} 离子构成的磁性晶格，六边形上的箭头表示局域磁矩的取向。奈尔矢量的方向标注在六边形旁边。

随后，我们将奈尔矢量反转至 $-z$ 方向，图 2(b) 中显示的 $\sigma_C^{x:xx}$ 便与前述情况相反，这表明光电流的传播方向受奈尔矢量取向锁定。这与我们此前关于*T*对称性的讨论一致，即光电流的传播与*PT*极化有关，而后者进一步受磁化控制。这一行为表明，可以通过体光伏效应读取存储在 $MnPSe_3$ 奈尔矢量中的非易失性信息，为二维光自旋电子存储器提供了一条有望实现的途径。

图 2(c) 展示了奈尔矢量沿 *x* 轴时 $MnPSe_3$ 的光电导。再次由于 M_y 对称性，$\sigma_C^{y:xx}$ 在任何位置都为零。$\sigma_C^{x:xx}$ 的第一个峰值现在出现在约 1.73 eV 处，数值为 −100 (nm·μA/V²)；图 1(c) 中 $\sigma_C^{x:xx}$ 的最高峰值为 4436 (nm·μA/V²)，位于 2.02 eV 处。与之前讨论的 $\pm z$ 情形相比，低能光子诱导的光电流在此处较小。这可以用图 1(d) 所示的谷结构来解释。由于 *x* 磁化体系中的谷极化小得多，因此由谷极化主导的低能光电导应当较弱。此外，图 2(c) 中的几个高峰，其大小与 $\pm z$ 磁化情形相当，这表明高能

光电导不受谷相关光电过程的影响。

图 2(d)展示了奈尔矢量沿y轴的情况。$\sigma_C^{x:xx}$ 在所有光子能量下均为零，因此线偏振光产生的光电流仅沿y轴流动。光电流传播方向的这种垂直切换是由镜面对称性从M_y 切换为M_xM_z引起的，而这一变化源于奈尔矢量从x/z轴旋转至y轴。$\sigma_C^{x:xx}$ 在M_y 镜面操作下为奇，因此不允许沿x轴产生光电流。对于$\sigma_C^{y:xx}$，其在 1.97 eV 处达到第一个峰值，数值为 241 (nm·μA/V^2)；最高峰值为−3059 (nm·μA/V^2)，对应的光子能量为 2.98 eV。

此外，$MnPSe_3$ 的二维体光伏效应也会产生纯自旋流。我们通过将矢势投影到自旋通道来检测自旋分辨光电流，并计算与自旋流相关的非线性光自旋电导张量 $\sigma_{Sz}^{\mu:\alpha\beta}$（更多详情见补充信息）。在大多数情况下，光电流中的自旋极化由z分量主导，因此我们重点关注z极化的光自旋电导，其结果如图 3 所示。

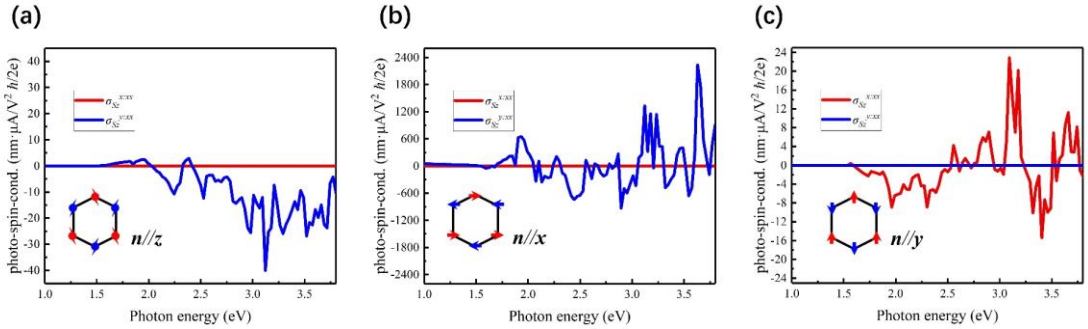


图 3。奈尔矢量分别沿（a）z方向、（b）x方向和（c）y方向时，MnPSe3 的光自旋电导 $\sigma_{Sz}^{x:xx}$ 和 $\sigma_{Sz}^{y:xx}$ 。

图 3(a) 显示了奈尔矢量沿z轴时系统中的光自旋电导。首先，$\sigma_{Sz}^{x:xx}$ 在所有能量下均为零。$\sigma_{Sz}^{y:xx}$ 在约 1.99 eV 处出现第一个峰值 6 (nm·μA/V^2 ħ/2e)。最高峰值为 -40 (nm·μA/V^2 ħ/2e)，出现在光子能量为 3.12 eV 时。当奈尔矢量旋转至x轴时，$\sigma_{Sz}^{x:xx}$ 仍为零，但 $\sigma_{Sz}^{y:xx}$ 显著增大[图 3(b)]。$\sigma_{Sz}^{y:xx}$ 在 1.61 eV 处的第一个峰值为 -48 (nm·μA/V^2 ħ/2e)。图 3(b) 中最强的$\sigma_{Sz}^{y:xx}$ 峰值为

2237 (nm·μA/V² ħ/2e)，出现在 3.6 eV 处。对于奈尔矢量沿y轴的 $MnPSe_3$，$\sigma_{Sz}^{x:xx}$ 呈现有限的数值，而$\sigma_{Sz}^{y:xx}$ 则为零[图 3(c)]。此外，$\sigma_{Sz}^{x:xx}$ 在 1.75 eV 处出现第一个峰值，数值为 -2 (nm·μA/V² ħ/2e)；最大的$\sigma_{Sz}^{x:xx}$ 出现在 3.09 eV 处，数值为 23 (nm·μA/V² ħ/2e)。

因此，可通过旋转奈尔矢量来调控光自旋电流，这可以用镜面对称性的切换来解释。光自旋电导与传统光电导的关系由方程 $\sigma_{Sz}=s_z\times\sigma_C$ 给出，且 s_z 关于 M_y- 和 M_xM_z-反射均为奇函数。因此，自旋电流（具有 s_z 极化）的允许传播方向始终与电荷电流正交；也就是说，这里发现的自旋电流是纯自旋电流，不伴随电荷的净移动，这正是低功耗自旋电子学所需要的。此外，值得注意的是，奈尔矢量沿 x 轴的情况下，光自旋电导比另外两种情况高出数个数量级，这表明随着奈尔矢量从 y/z 轴旋转至 x 轴，光子到自旋的转换机制由位移主导机制切换为注入主导机制。通过分析光自旋电导对弛豫时间的依赖关系，进一步支持了这一机制变化（更多详情见补充信息中的图 S2）。这种注入型自旋电流十分引人关注，也有别于以往的报道，[41-42] 而显著增强的注入型自旋电流或可为通过光照实现稳健的自旋流产生开辟新途径。

为进一步研究 $MnPSe_3$，中体光伏效应的结构，我们在图 4 中绘制了光电导在布里渊区（BZ）中的分布。光子能量为 2.98 eV，对应于图 2 中体光伏效应最强的位置。对体光伏效应贡献最大的态在布里渊区中形成了数个蝴蝶状区域，其贡献和位置受奈尔矢量的取向控制，从而调制体光伏效应。图4(a)展示了$\sigma_C^{x:xx}$的布里渊区分布。布里渊区右侧的态在x方向具有正的晶体矩，对$\sigma_C^{x:xx}$（蓝色）有正贡献；而布里渊区左侧的态则与净$\sigma_C^{x:xx}$（红色）呈负相关。图4(a)最上方的插图展示了奈尔矢量沿+z方向时的情形。对体光伏效应贡献最大的态位于布里渊区右侧。单个布洛赫态的贡献高达4×10^6 (nm·μA/V²)，比净值$\sigma_C^{x:xx}$大三个数量级，这表明净体光伏效应是许多相互抵消的贡献所产生的剩余效应。因此，如果能够光学激发具有特定晶体

动量的态，有望获得超大的体光伏效应。当奈尔矢量旋转至+x方向时，[图4(a)右上方], 可以清楚地看到布里渊区左右两侧的贡献。当奈尔矢量沿+y方向时，[图4(a)右下方],贡献区域移至布里渊区上方，并彼此呈反对称分布，这与此时$\sigma_C^{x:xx}$为零相符。图4(a)最下方的插图展示了奈尔矢量沿−z方向时的情形。贡献主要来自布里渊区左侧，且为负值，与最上方插图所示情形恰好相反。将奈尔矢量进一步旋转至−x方向和−y方向后，可以看到体光伏效应贡献的布里渊区分布分别与+x方向和+y情形相反。

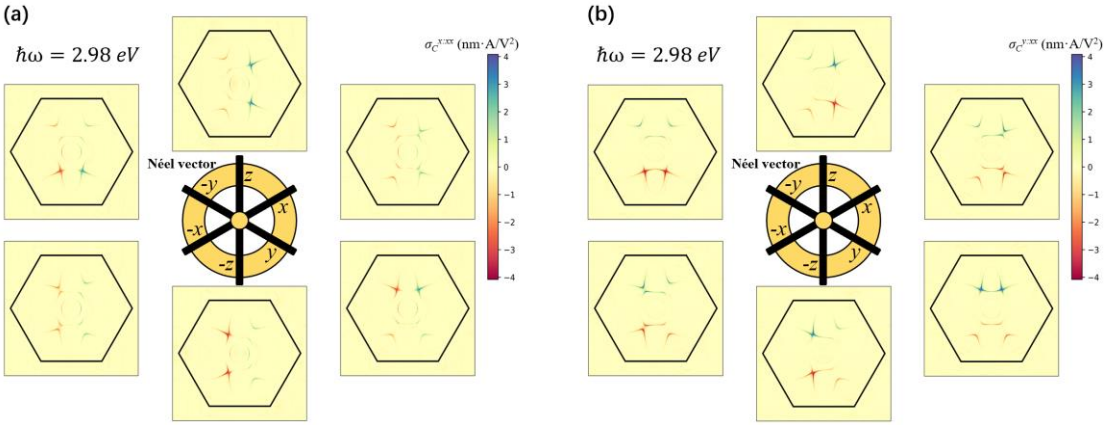


图 4. $MnPSe_3$ 中奈尔矢量方向依赖的布里渊区光电导分布。(a) $\sigma_C^{x:xx}$ 的布里渊区分布。(b) $\sigma_C^{y:xx}$ 的布里渊区分布。入射光沿x轴线偏振，光子能量为 2.98 eV。上方、右上方、右下方、下方、左下方和左上方的分布分别对应奈尔矢量沿 +z、+x、+y、−z、−x和 −y方向的情况。六边形表示不可约布里渊区。为便于展示，此处将 τ 设为 0.1 ps。

图4(b)显示了$\sigma_C^{y:xx}$在布里渊区中的分布。它们的位置与图4(a)所示的$\sigma_C^{x:xx}$ 分布相同，但各部分的贡献符号不同。布里渊区上半部对应沿y方向晶体矩为正的布洛赫态，该区域中的贡献以蓝色表示，对净$\sigma_C^{y:xx}$作正向贡献。布里渊区下半部的贡献以红色表示，对净$\sigma_C^{y:xx}$作负向贡献。对于奈尔矢量沿±z方向和±x方向的情况，布里渊区中的贡献呈反对称分布，因此

体光伏效应为零。只有当奈尔矢量沿±*y*方向时，上半部和下半部布里渊区的贡献才不呈反对称分布，此时允许出现非零体光伏效应。这些结果均与此前关于对称性的讨论一致，也与图 2 所示的积分结果相符。

为进一步理解局域坐标系中的*PT*-体光伏效应，并弄清*PT*-极化如何与光电子的动力学相互作用，我们检测了投影到跃迁通道上的实空间分辨光电导（更多详情见补充信息）。如图 5(a) 所示，这些跃迁通道是原子之间的空间。下文重点讨论奈尔矢量沿*z*轴的情形。

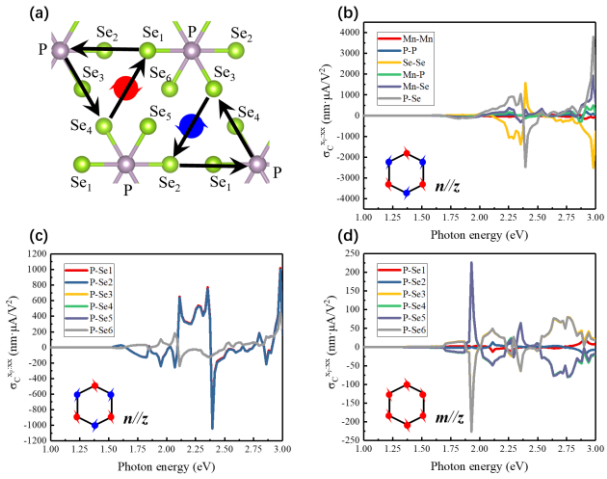


图 5。投影到实空间的体光电导。(a) $MnPSe_3$中的原子位置和可能的跃迁通道。箭头表示$(P_2Se_6)^{4-}$中的几种典型跃迁通道。(b) AFM $MnPSe_3$ 中的$\sigma_C^{x:xx}$ 投影到六种类型的跃迁通道。(c) AFM $MnPSe_3$ 中的$\sigma_C^{x:xx}$ 投影到六种类型的 P-Se 跃迁通道。(d) FM $MnPSe_3$ 中的$\sigma_C^{x:xx}$ 投影到六种类型的 P-Se 跃迁通道。

我们首先根据跃迁通道将光电导$\sigma_C^{x:xx}$ 分为六种类型，包括 Mn-Mn、P-P、Se-Se、Mn-P、Mn-Se 和 P-Se。光电流由发生在上述任一跃迁通道中的电子-空穴组合产生。这六种类型的总和恰好等于图 2(a) 所示的净体光伏效应。

图 5(b) 展示了六种类型的贡献。与图 2(a) 所示的总 $\sigma_C^{x:xx}$ 相比，显然，P-Se 跃迁通道始终主导体光伏效应，其最高值为 3795 (nm·μA/V²)；而 Se-Se 跃迁通道的贡献与之相当，但为负值，最大绝对值为 -2323 (nm·μA/V²)。Mn-Se 跃迁通道是第三大贡献者，其

最高峰值为 1772 (nm·μA/V^2)。其他跃迁通道对体光伏效应的贡献可以忽略不计。因此，$MnPSe_3$ 中的体光伏效应主要由扩展为 $(P_2Se_6)^{4-}$ 棱柱的子晶格中的跃迁过程产生。

图5(c)显示了$\sigma_C^{x;xx}$ 进一步投影到六种 P-Se 跃迁通道上，包括 P-Se_1, P-Se_2, P-Se_3, P-Se_4, P-Se_5, P-Se_6跃迁通道。这六种 P-Se 类型的总和与图 5(b)中灰线所示的 P-Se 跃迁通道贡献相同。P-Se_1 和 P-Se_2 跃迁通道的实空间取向接近x轴[见图 5(a)], ，其贡献几乎重合，表明这两个跃迁通道中的光电过程具有理想的相位对齐。这些通道构成了 $(P_2Se_6)^{4-}$ 棱柱子晶格中光电流的主要部分，其峰值最高，为~1000 (nm·μA/V^2)。这种理想的相位对齐令人惊讶，因为在反铁磁 $MnPSe_3$中，这两个跃迁通道并非对称对应关系。其他四种 P-Se 跃迁通道的贡献较为适中，其最强峰值为 441 (nm·μA/V^2)。由于M_y-镜面对称性，它们彼此重合。

图5(d)展示了在磁矩沿z轴平行排列的 $MnPSe_3$ 中，投影到六个 P-Se 跃迁通道上的 $\sigma_C^{x;xx}$ ，如图5(c)] 所示[；也就是说，这是铁磁（FM）情形。尽管铁磁 $MnPSe_3$ 的 P 对称性使总体光伏效应为零，但局域贡献通常并不为零。在这种情形下，来自 P-Se_1 和 P-Se_2 跃迁通道的贡献受到严重抑制，最高峰值仅为 21 (nm·μA/V^2)，比图5(c)所示的反铁磁情形小 100 倍。另一方面，其他四个 P-Se 跃迁通道的贡献峰值为 227 (nm·μA/V^2)，与反铁磁情形相当，尤其是在低声子能量范围内（<2 eV）。因此，从局域光电响应的角度看，Mn子晶格中反铁磁序具有双重作用：使光电流的相位对齐，并提高沿PT极化方向（本例中的x方向）的光子-电流转换效率。

总之，我们发现二维单层 $MnPSe_3$ 有望实现大幅且可控的PT-体光伏效应。可见光谱范围内，2nd 序光电导和光自旋电导分别超过 4000（nm·μA/V^2）和 2000（nm·μA/V^2 ħ/2e）。通过旋转奈尔矢量，可以切换光电流的传播方向和自旋极化方向。这些切换由镜面对称性实现，而镜面对称性取决于磁化。Mn^{2+}

子晶格的层内反铁磁序在二维体光伏效应中发挥着重要作用，因为它们可以稳定*PT*-极化，并使（P_2Se_6）$^{4-}$子晶格中的光电流实现相位对齐。此外，我们还表明，$MnPSe_3$ 中的*PT*-体光伏效应由布里渊区中的一小部分布洛赫态主导，其位置和贡献受到奈尔矢量的直接调控。所有这些结果加深了我们对二维反铁磁体中*PT*-体光伏效应的认识，并表明二维单层 $MnPSe_3$ 是实现非凡*PT*-体光伏效应的理想平台，值得进一步探索其在能源和自旋电子学领域的应用。

计算方法。 基于相对论密度泛函理论（DFT），使用 Vienna 原子模拟软件包（VASP）[43] 计算 $MnPSe_3$ 基态的几何优化和电子结构。采用投影缀加平面波基组（PAW），平面波截断能设为 400 eV。通过 Perdew-Burke-Ernzerh（PBE）形式的广义梯度近似（GGA）描述电子间的交换关联效应。[44] 设置 20 Å 的真空层，以隔离非周期性方向上的各层，消除相邻薄层之间非物理的相互作用。使用以 Γ为中心的 10×10×1 k 点网格，按照 Monkhorst-Pack 方案对布里渊区进行采样。[45] 几何弛豫持续进行，直至最大作用力小于 0.001 eV/Å。电子结构自洽迭代计算的能量收敛标准为 10^{-6} eV/原子。

由于 GGA泛函通常会低估过渡金属化合物中 d电子之间的强相互作用（在我们的研究中，标准 GGA 得出的 $MnPSe_3$,金属基态与实验结果不符），我们采用了 GGA + U_{eff} 方法，并为 Mn 的 d电子设定 U_{eff} = 3.0 eV。该 U_{eff} 值可得出正确的磁性基态，与先前关于 $MnPS_3$.[32] 的研究一致。

对于基于公式1及相关表达式的体光伏效应计算，我们通过使用 WANNIER90 将相对论性密度泛函理论得到的布洛赫态投影到由万尼尔轨道张成的希尔伯特空间中，构建有效实空间紧束缚哈密顿量，[46-47] 然后通过求解本征方程，对一般 k 点处的动量空间哈密顿量进行插值。万尼尔轨道基组包括 Mn离子的 3d 和 4s 轨道、P离子的 3s 和 3p 轨道，以及 Se离子的 4s 和 4p 轨道。结果发现，有效紧束缚哈密顿量能够重现

相对论性密度泛函理论预测的电子态；在相关能量窗口内，有效模型与密度泛函理论的能带结构处处一致（更多详情见补充信息中的图 S3），这表明基组变换具有较高效率。公式1中用于布里渊区积分的 k点网格为 800×800×1。为检验 k点网格采样的收敛性，采用更密的 k点网格 1600×1600×1，并发现差异为 < 5%。

注释

作者声明不存在任何相互竞争的经济利益。

致谢

本研究得到山东省自然科学基金（项目编号：ZR2022QA019）和国家自然科学基金（项目编号：12074221、52171181、52002222、51472150、2021-869、11904204）资助。

可获取补充信息：从势中提取体光伏效应表达式；自旋和实空间投影的体光伏效应表达式。

参考文献

(1) Kraut, W.; von Baltz, R. 铁电体中的反常体光伏效应：二次响应理论。《物理评论*B*》**1979年，** *19*, 1548-1554. (2) von Baltz, R.; Kraut, W. 纯晶体中的体光伏效应理论。《物理评论*B*》**1981年，** *23*, 5590-5596. (3) Choi, T.; Lee, S.; Choi, Y. J.; Kiryukhin, V.; Cheong, S.-W. Bifeo$_3$中的可切换铁电二极管和光伏效应。《科学》**2009年，** *324*, 63-66. (4) Yang, S. Y.; Seidel, J.; Byrnes, S. J.; Shafer, P.; Yang, C. H.; Rossell, M. D.; Yu, P.; Chu, Y. H.; Scott, J. F.; Ager, J. W., 3rd, et al. 铁电光伏器件产生的高于带隙电压。《自然·纳米技术》**2010年，** *5*, 143-147. (5) Daranciang, D.; Highland, M. J.; Wen, H.; Young, S. M.; Brandt, N. C.; Hwang, H. Y.; Vattilana, M.; Nicoul, M.; Quirin, F.; Goodfellow, J., et al. 铁电纳米层中的超快光伏响应。《物理评论快报》**2012年，** *108*, 087601. (6) Spanier, J. E.; Fridkin, V. M.; Rappe, A. M.; Akbashev, A. R.; Polemi, A.; Qi, Y.; Gu, Z.; Young, S. M.; Hawley, C. J.; Imbrenda, D. 铁电绝缘体中的功率转换效率超越肖克利–奎伊瑟极限。《自然·光子学》**2016年，** *10*, 611-616. (7) Zhang, Y.; Holder, T.; Ishizuka, H.; de Juan, F.; Nagaosa, N.; Felser, C.; Yan, B. 二维磁体 CrI_3 中可切换的磁性体光伏效应。《自然·通讯》**2019年，** *10*, 3783.

(8) Li, Y.; Fu, J.; Mao, X.; Chen, C.; Liu, H.; Gong, M.; Zeng, H. 二维铁电 CuInP2S6 中增强的体光伏效应。《自然·通讯》2021年，12，5896。(9) Xu, H.; Wang, H.; Zhou, J.; Li, J. 非中心对称晶体中的纯自旋光电流：体自旋光伏效应。《自然·通讯》2021年，12，4330。(10) Paillard, C.; Bai, X.; Infante, I. C.; Guennou, M.; Geneste, G.; Alexe, M.; Kreisel, J.; Dkhil, B. 铁电体光伏：现状与展望。《先进材料》2016年，28，5153-5168。(11) Sipe, J. E.; Shkrebtii, A. I. 半导体中的二阶光学响应。《物理评论B》2000年，61，5337。(12) Fridkin, V. M. 非中心对称晶体中的体光伏效应。《晶体学报告》2001年，46，654-658。(13) Lee, D.; Baek, S. H.; Kim, T. H.; Yoon, J. G.; Folkman, C. M.; Eom, C. B.; Noh, T. W. 铁电体/金属界面载流子注入的极性控制，实现电控可切换二极管和光伏效应。《物理评论B》2011年，84。(14) Yang, M.-M.; Kim Dong, J.; Alexe, M. 挠曲电光伏效应。《科学》2018年，360，904-907。(15) Mu, X.; Pan, Y.; Zhou, J. 二维铁电材料中的纯体轨道和自旋光电流。《npj计算材料》2021年，7。(16) Xu, H.; Wang, H.; Zhou, J.; Guo, Y.; Kong, J.; Li, J. 拓扑 Janus 过渡金属二硫属化物中的巨大可切换光电流。《npj计算材料》2021年，7。(17) Guo, Y.; Zhou, J.; Xie, H.; Chen, Y.; Wang, Q. 筛选具有高压电性和位移电流的过渡金属基极性五边形单层。《npj计算材料》2022年，8。(18) Wang, Q.; Zheng, J.; He, Y.; Cao, J.; Liu, X.; Wang, M.; Ma, J.; Lai, J.; Lu, H.; Jia, S., et al. 层状 II 型 Weyl 半金属 WTe2 上强健的边缘光电流响应。《自然·通讯》2019年，10，5736。(19) Holder, T.; Kaplan, D.; Yan, B. 时间反演对称性破缺对光与物质相互作用的影响：贝里曲率、量子度规与非绝热运动。《物理评论研究》2020年，2。(20) Watanabe, H.; Yanase, Y. 宇称破缺磁体中的手性光电流及拓扑反铁磁体中的增强响应。《物理评论X》2021年，11。(21) Wang, H.; Qian, X. Pт 对称磁性拓扑量子材料中的电控和磁控可切换非线性光电流。《npj计算材料》2020年，6。(22) Huang, B.; Clark, G.; Navarro-Moratalla, E.; Klein, D. R.; Cheng, R.; Seyler, K. L.; Zhong, D.; Schmidgall, E.; McGuire, M. A.; Cobden, D. H., et al. 范德华晶体中的层依赖铁磁性直至单层极限。《自然》2017年，546，270-273。(23) Gong, Y.; Guo, J.; Li, J.; Zhu, K.; Liao, M.; Liu, X.; Zhang, Q.; Gu, L.; Tang, L.; Feng, X., et al. 本征磁性拓扑绝缘体的实验实现。《中国物理快报》2019年，36。

(24) Otrokov, M. M.; Klimovskikh, II; Bentmann, H.; Estyunin, D.; Zeugner, A.; Aliev, Z. S.; Gass, S.; Wolter, A. U. B.; Koroleva, A. V.; Shikin, A. M., 等. 反铁磁拓扑绝缘体的预测与观测。《自然》2019年, 576, 416-422. (25) Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. 魔角石墨烯超晶格中的非常规超导性。《自然》2018年, 556, 43-50. (26) Susner, M. A.; Chyasnavichyus, M.; McGuire, M. A.; Ganesh, P.; Maksymovych, P. 金属硫代磷酸盐和硒代磷酸盐：多功能范德华层状材料。《先进材料》2017年, 29. (27) Huang, H.; Shang, M.; Zou, Y.; Song, W.; Zhang, Y. 三硫族化铁磷超薄纳米片：可见光照射下光电化学活性增强。《纳米尺度》2019年, 11, 21188-21195. (28) Lee, J.-U.; Lee, S.; Ryoo, J. H.; Kang, S.; Kim, T. Y.; Kim, P.; Park, C.-H.; Park, J.-G.; Cheong, H. 原子级薄 $FePS_3$ 中的伊辛型磁有序。《纳米快报》2016年, 16, 7433-7438. (29) Ramos, M.; Carrascoso, F.; Frisenda, R.; Gant, P.; Mañas-Valero, S.; Esteras, D. L.; Baldoví, J. J.; Coronado, E.; Castellanos-Gomez, A.; Calvo, M. R. $FePS_3$ 空气稳定器件的超宽光谱光响应。《npj二维材料与应用》2021年, 5. (30) Zhu, W.; Gan, W.; Muhammad, Z.; Wang, C.; Wu, C.; Liu, H.; Liu, D.; Zhang, K.; He, Q.; Jiang, H., 等. 剥离超薄 $FePS_3$ 层作为析氧反应的潜在电催化剂。《化学通讯（剑桥）》2018年, 54, 4481-4484. (31) Kumar, R.; Jenjeti, R. N.; Austeria, M. P.; Sampath, S. 块体和少层 $MnPS_3$：场效应晶体管和紫外光探测器的新候选材料。《材料化学杂志C》2019年, 7, 324-329. (32) Long, G.; Henck, H.; Gibertini, M.; Dumcenco, D.; Wang, Z.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Giannini, E.; Morpurgo, A. F. 原子级薄 $MnPS_3$ 晶体中磁性的持续存在。《纳米快报》 2020 年 , 20, 2452-2459. (33) Wildes, A. R.; Simonet, V.; Ressouche, E.; McIntyre, G. J.; Avdeev, M.; Suard, E.; Kimber, S. A. J.; Lançon, D.; Pepe, G.; Moubaraki, B., 等. 准二维反铁磁体 $NiPS_3$ 的磁结构。《物理评论B》2015年, 92. (34) Lançon, D.; Walker, H. C.; Ressouche, E.; Ouladdiaf, B.; Rule, K. C.; McIntyre, G. J.; Hicks, T. J.; Rønnow, H. M.; Wildes, A. R. 准二维反铁磁体 $FePS_3$ 的磁结构和磁振子动力学。《物理评论B》2016年, 94. (35) Kim, T. Y.; Park, C. H. 过渡金属三硫代磷酸盐的磁各向异性与磁有序。《纳米快报》2021年, 21, 10114-10121. (36) Li, X.; Cao, T.; Niu, Q.; Shi, J.; Feng, J. 将谷自由度与反铁磁有序耦合。《美国国家科学院院刊》2013年, 110, 3738-3742. (37) Ni, Z.; Haglund, A. V.; Wang, H.; Xu, B.; Bernhard, C.; Mandrus, D. G.; Qian, X.; Mele, E. J.; Kane, C. L.; Wu, L. 利用应变控制的伊辛有序成像单层反铁磁体 $MnPSe_3$ 中的奈尔矢量翻转。《自然·纳米技术》2021年, 16, 782-787。

(38) Ibañez-Azpiroz, J.; Tsirkin, S. S.; Souza, I. 通过 Wannier 插值进行位移光电流的第一性原理计算。《物理评论*B*》**2018年,** *97*, 245143. (39) Xu, H.; Wang, H.; Li, J. 声子修饰下的非线性非互易光电流。《物理评论*B*》**2022年,** *106*. (40) Dai, Z.; Schankler, A. M.; Gao, L.; Tan, L. Z.; Rappe, A. M. 第一性原理计算中的声子辅助弹道电流。《物理评论快报》**2021年,** *126*, 177403. (41) Fei, R.; Song, W.; Pusey-Nazzaro, L.; Yang, L. PT 对称性诱导的反铁磁绝缘体自旋圆光伏效应。《物理评论快报》**2021年,** *127*. (42) Xiao, R.-C.; Shao, D.-F.; Li, Y.-H.; Jiang, H. 二维共线反铁磁体中的自旋光伏效应。*npj*量子材料**2021年,** *6*. (43) Kresse, G.; Joubert, D. 从超软赝势到投影缀加波方法。《物理评论*B*》**1999年,** *59*. (44) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. 简明的广义梯度近似。《物理评论快报》**1996年,** *77*, 3865. (45) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. 用于布里渊区积分的特殊点。《物理评论*B*》**1976年,** *13*, 5188-5192. (46) Mostofi, A. A.; Yates, J. R.; Pizzi, G.; Lee, Y.-S.; Souza, I.; Vanderbilt, D.; Marzari, N. Wannier90 的更新版本：用于获得最大局域化Wannier函数的工具。《计算物理通信》**2014年,** *185*, 2309-2310. (47) Pizzi, G.; Vitale, V.; Arita, R.; Blugel, S.; Freimuth, F.; Geranton, G.; Gibertini, M.; Gresch, D.; Johnson, C.; Koretsune, T., 等. Wannier90 作为社区代码：新功能与应用。《物理学杂志：凝聚态物质：物理学会期刊》**2020年,** *32*, 165902.