

掺杂效应对二钙氮化物电子特性的调控

苗亚萍^{1*}, 郭萌生¹, 肖淑莉¹, 吴帆¹, 樊威^{1,2*}

1. 西安工程大学纺织科学与工程学院, 西安 710048

2. 西安工程大学功能型纺织材料及制品教育部重点实验室, 西安 710048

* 联系人, E-mail: miaoyaping@xpu.edu.cn; fanwei@xpu.edu.cn

2024-09-24 收稿, 2024-12-17 修回, 2024-12-17 接受, 2024-12-18 网络版发表

国家自然科学基金(52202111)、西安市科技局农业技术攻关一般项目(NYGG0115)和大学生创新创业训练计划创业训练项目(S202310709120)资助

摘要 具有层状结构的二维二钙氮化物(Ca_2N)因其优异的电子性能而在下一代微电子领域中备受关注. 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了掺杂效应对二维 Ca_2N 结构及电子特性的调控规律, 为设计和构建高性能微电子器件提供了一种新的方法. 研究发现纯二维 Ca_2N 声子谱未出现虚频, 表明了其热力学稳定性, 掺杂后体系声子谱仍未出现虚频, 但掺杂原子附近的键发生畸变, 改变了表面结构, 进而显著影响了功函数和电子态. 特别是当B替换N后, Ca与B键长最长, 次近邻的Ca-N键长显著减小, 当B或C掺杂时, 电荷分布变化较大, 不仅有效改变了 Ca_2N 的电子态和磁性, 还使其表现出半金属的特点, 然而F和O掺杂对体系电子态影响较小.

关键词 Ca_2N , 第一性原理计算, 掺杂效应, 电子态, 电荷分布

二维材料作为由单原子层或几个原子组成的一类晶体材料, 具有优越的光学、电学和力学等诸多特性^[1,2]. 随着科学技术的不断创新和发展, 二维纳米材料的制备及应用也不再受传统技术的限制, 新的研究角度和思路井喷式出现, 越来越多的二维纳米材料被开发出来^[3-5], 其中, 是否存在具有二维电子结构的电极成为一个热点研究方向^[6,7]. 2013年, 日本科学家理论预测了可能存在的层状电子化合物, 其负电“离子”完全由电子取代, 这些电子质量很小且不会待在某个固定位置, 而是到处游离, 偶尔与其他电子交换位置, 其行为表现更像电子气体^[8]. 正是这种电子气的存在, 使得电子化合物具有高电子迁移率和快速电子输运等独特的电学性能, 在电子器件应用方面具有很大的潜力^[9]. Tada等人^[10]通过高通量计算从34000种材料中筛选出3类氮化物: 氮化二钙(Ca_2N)、氮化二锶(Sr_2N)和

氮化二钡(Ba_2N), 及1类碳化物: 二碳化钇(Y_2C), 它们被作为典型的二维电子晶体. 加拿大达尔豪斯大学Dale和Johnson^[11]证实由于二维电子晶体的离子性质和层间强的库仑相互作用, 其剥离能比一般二维材料高得多, 相反, 滑动势垒却非常低. 但其易与空气和水发生化学反应, 只有在真空中才能稳定存在并保持其强导电性, 因此很难在实验室合成^[8]. Walsh和Scanlon^[12]理论研究证实二维层状 Ca_2N 晶体通过层内金属与金属、层间电子局域和层间电子非局域3种相互作用, 逐一接纳阳离子 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ 层. 二维 Ca_2N 费米能级附近的能带沿 ΓK 和 ΓM 路径表现为二次抛物线形色散关系^[13], 这种各向异性的能带结构使载流子主要限制在arm-chair方向移动, 导致其表现准一维特性. 过剩价电子层局域使 Ca_2N 具有较强的各向异性, 其介电常数介于短红外($\sim 3.3\ \mu\text{m}$)至近红外($\sim 880\ \mu\text{m}$)较为宽泛的范围^[8].

引用格式: 苗亚萍, 郭萌生, 肖淑莉, 等. 掺杂效应对二钙氮化物电子特性的调控. 科学通报, 2025, 70: 612–620

Miao Y, Guo M, Xiao S, et al. The doping effects of monolayer Ca_2N on electronic states: A first-principles calculation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 612–620, doi: 10.1360/TB-2024-0969

中国科学技术大学李振宇团队^[14]采用基于第一性原理的精密万尼尔差值法研究了单层Ca₂N中electron-phonon (e-ph)的相互作用,发现其电声子耦合矩阵元素确实小于其他二维材料,具有远高于传统金属的本征phonon-limited电子流动性(189 cm² V⁻¹ s⁻¹);基于动量不匹配机制,通过空穴掺杂,其电子流动性甚至可增加到3000 cm² V⁻¹ s⁻¹.

对于具有层状结构的Ca₂N来说,作为一种新型2D电极材料,其传导电子被限制在Ca层之间,表现出电极材料独有的拓扑特性,具有与金属铝相当的导电性,其表面积也达到现有电子晶体中最高值,可被用于开发高透明性导电薄膜和研制高级电池等^[12].此外,Ca₂N中自由电子层的存在使其具有优异的电子性能,如低功函数、长电子平均自由程和高电子迁移率^[15].目前,Druffel等人^[12]采取液体剥离的方式,通过化学反应生成大量的纳米薄片悬浮在溶液中得到稳定的Ca₂N,该二维电子化合物纳米片具有比金属铝更好的导电性、相当高的透明度(厚度为10 nm时的光透过率达97%)以及较大的比表面积.但针对其电学特性的影响及变化规律的研究尚不充分.掺杂可有效地调控薄层二维材料的电子能带结构和提高集成化,进而精确控制和优化材料的各种性能^[13,16,17].比如,Ren等人^[18]将Ce原子掺入二硫化钨(WS₂)晶格的W位点,电子态发生变化,单层WS₂的晶体场可有效地分裂Ce掺杂剂电子带轨道,分裂的电子带结合单层的空穴形成Ce-WS₂光学明亮的激子.Zhou等人^[19]通过Se掺杂硫化铬(Cr₂S₃)纳米片诱导形成Cr空位并增强其金属特性,从而导致Se-Cr₂S₃的高电导率和磁性调制.Hu等人^[20]掺入石墨烯晶格或吸附在石墨烯表面上的掺杂剂会给石墨烯提供电子或从石墨烯中提取电子,表现出优异的机械柔韧性和可调功函数.因此,掺杂是调控材料电子结构的有效手段,不同的掺杂元素可能会导致不同的电子态变化,而且不同元素的原子半径也影响晶格的应力和键长变化.本文通过第一性原理计算研究了纯Ca₂N的电学特性及掺杂对其电学特性的调控规律,其中,掺杂元素选取来自不同元素族的典型非金属元素硼、碳、氧、氟(B、C、O、F),它们与二维Ca₂N中N原子相比,电负性和原子半径的差异较小,容易实现掺杂.通过对比不同掺杂元素的影响,从而找到最佳掺杂组合以优化电子特性.掺杂不仅可调控体系的能带结构,还可影响体系的磁性.基于此,详细解释了掺杂调控单层Ca₂N电子态的变化规律.

1 模型与计算方法

1.1 理论模型

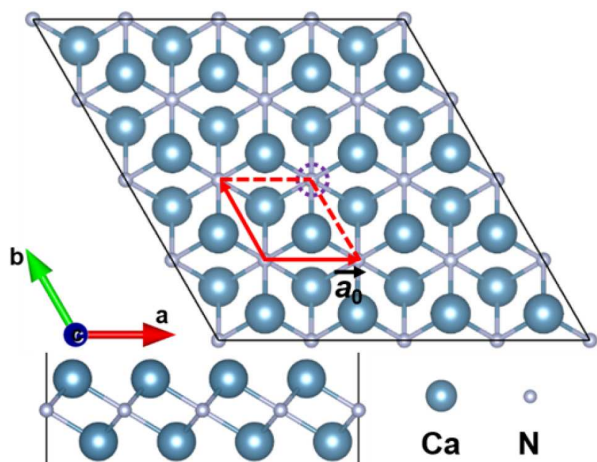
Ca₂N的空间群属于 $R\bar{3}m$,片层沿着 c 轴方向堆垛,层与层之间通过范德瓦耳斯力相互作用,层间弱分子作用力使单层Ca₂N像石墨烯一样易于从体相中剥离出来. Ca₂N原胞的晶格常数 $a_0=3.56$ Å^[21], Ca-Ca的垂直距离为2.51 Å. 建立4×4单层超晶胞结构(图1),包括俯视图(上)和侧视图(下),共32个Ca原子、16个N原子,红色四边形区域代表纯Ca₂N的原胞, $\mathbf{a}_0$ 为原胞的基矢.如图1中圆形虚线框所示,单层Ca₂N中的一个N原子被一个非金属原子X (X=B/C/O/F)替换,由于N原子的对称性,仅选取一个掺杂位点.另外,掺杂原子与N原子半径相差不大,因此仅引起了局部的晶格畸变.

1.2 计算方法

利用从头算模拟软件包VASP进行第一性原理计算^[22],平面波基组的截断能设置为500 eV,通过由投影缀加平面波(projected augmented wave, PAW)方法产生的赝势描述离子实和价电子之间的相互作用^[23].对于交换关联泛函,采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的缀加泛函Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)进行描述^[24-27].首先对计算模型充分弛豫,结构弛豫时力的收敛参数值小于0.01 eV/Å,总能量收敛值小于 1.0×10^{-5} eV,最大迭代次数为100次^[25,26].倒空间网格按Monkhorst-Pack方法以 Γ 点为中心自动产生 k 点,几何弛豫和静态计算时采用的布里渊区 k 网格分别为 $7\times 7\times 1$ 和 $9\times 9\times 1$ ^[25].为了避免相邻层间的相互作用,计算模型在 z 轴方向选取厚度为18 Å的真空层.采用Blöchl修饰的四面体方法,展宽为0.1 eV.考虑纯Ca₂N体系的自旋极化,发现其并没有自旋效应.在计算能带结构和色散关系时,选取布里渊区中的3个高对称点 Γ 、M、K,形成闭合的路径:K- Γ -M-K^[25,27].为了考虑体系中的范德瓦耳斯相互作用,使用Grimme的半经验DFT-D3方法来进行修正^[28],原子的赝势价电子结构为Ca:3p⁶4s², N:2s²2p³, B:2s²2p¹, C:2s²2p², O:2s²2p⁴, F:2s²2p⁵.

2 结果与讨论

表1列出了计算优化后未掺杂的单层Ca₂N晶格常数、键长、层间高度和电荷转移量.单层Ca₂N的晶格常数为3.615 Å,纯Ca₂N的键长 $d_{\text{Ca-N}}$ 为2.438 Å, Ca与N

图1 纯Ca₂N的结构模型Figure 1 The structure of pristine Ca₂N表1 纯Ca₂N优化后的基本性质Table 1 The basic properties of the pristine Ca₂N

	a_0 (Å)	$d_{\text{Ca-N}}$ (Å)	$H_{\text{Ca-N}}$ (Å)	$\Delta\rho$ (e)
本文结果	3.615	2.438	1.265	1.064
其他理论	3.548, 3.64 ^[29,30]	2.3 ^[29,30]	1.23 ^[29,30]	0.71 ^[29,30]
实验值	3.6, 3.627 ^[6,8]	2.44 ^[6,8]	1.29 ^[6,8]	

之间的高度 $h_{\text{Ca-N}}$ 为1.265 Å, 由Ca转移到N的电荷转移量 $\Delta\rho$ 为1.064 e. 本文计算结果与文献中的计算结果和实验测量结果均吻合, 证明计算方法可靠精确.

图2(a)为未掺杂单层Ca₂N的声子谱, 在各高对称点均未出现虚频, 进一步证明了其热力学稳定性. 图2(b)为纯Ca₂N的能带结构和态密度(density of states, DOS), 在费米能级处有能带穿过, 表现金属特性, 其能带结构被分为两个主要区域, 与文献结果^[13]一致. 根据纯Ca₂N分波态密度(partial density of states, PDOS)的特点(图2(c)), 第一个区域能量约为-4~-2 eV, 主要源于N原子的p态和Ca原子的部分s态、p态, 三者发生较强杂化. 第二个区域从-0.5~2.5 eV, 主要为Ca原子的s态、p态和部分N原子的p态. 另外, 费米能级附近主要由N原子的p态和Ca原子的s态贡献, 而Ca原子的p态所占比重较小^[25-27]. 从纯Ca₂N的电荷分布图(图2(d))也能看出Ca与N原子之间的杂化相互作用.

采用4×4超晶胞结构(图1)进行掺杂, 当一个非金属原子X (X=B/C/F/O)替换N原子时, 优化后X与周围Ca原子成键. 图3为掺杂不同元素后的后声子谱, 在各高对称点均未见虚频, 证明掺杂后的单层Ca₂N在热力学

上仍具有稳定性.

尽管掺杂后体系在热力学上稳定, 但掺杂仍引起局部的晶格畸变. 图4统计分析了掺杂引起的键长畸变, 其中插图键长的分布云图. 图4(a)为一个B原子替换中心的N原子, Ca-B键伸长至2.559 Å, 相比于未掺杂的Ca-N键增加了4.9%, 掺杂原子最近邻的Ca-N键从2.438 Å伸长到2.469 Å, 伸长了1.27%, 次近邻的Ca-N键从2.438 Å减小到2.433 Å, 缩短了0.2%, 几乎没有变化, 但是次次近邻的Ca-N键从2.438 Å减小到2.384 Å, 缩短了2.2%. 如图4(b)所示, 如果一个C原子掺杂到Ca₂N中, Ca-C键为2.479 Å, 增加了1.7%, 最近邻的Ca-N键从2.438 Å伸长到2.457 Å, 伸长了0.8%, 次近邻的Ca-N键从2.438 Å减小到2.435 Å, 几乎没有变化, 但次次近邻的Ca-N键从2.438 Å减小到2.405 Å, 缩短了1.36%. 如图4(c)所示, F掺杂引起的键畸变变化主要是Ca-F键为2.603 Å及最近邻的Ca-N键为2.411 Å, 缩短了1.1%, 次近邻的Ca-N键从2.438 Å伸长了2.443 Å, 几乎没有变化, 然而次次近邻的Ca-N键从2.438 Å增加到2.479 Å, 伸长了1.7%. 同理, 如图4(d)所示, O掺杂引起的键畸变变化主要是Ca-O键为2.470 Å, 次近邻的Ca-N键几乎没有变化, 然而次次近邻的Ca-N键从2.438 Å增加到2.467 Å, 伸长了1.12%.

掺杂可导致体系表面的结构变化, 进而影响功函数, 因此, 进一步分析了体系掺杂前后功函数的变化, 如图5所示. 未掺杂时单层Ca₂N的功函数为2.895 eV, B和C元素掺杂后其功函数减小, 其中B掺杂后功函数为2.20 eV, 减小了24%, C掺杂后功函数为2.25 eV, 减小了22%; F和O掺杂后功函数也减小, 但仅减小了2.3%和1.45%. 主要原因是掺杂原子与周围原子键长增加, 相互之间结合能减弱, 使得体系功函数减小, 电子更容易从金属中逸出, 但是F和O由于电负性较强, 它们对电子的吸引力较强, 与周围原子形成的化学键较强, 体系功函数减少较小.

为了更直观地呈现掺杂原子X和周围原子之间的相互作用, 通过Bader标准计算, 分析了掺杂体系的差分电荷密度^[25-27], 定量分析了Ca原子与掺杂原子X之间的电荷转移量 $\Delta\rho$, 其定义为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{total}} - \rho_{\text{Ca}_2\text{N-N}} - \rho_{\text{NM}}, \quad (1)$$

其中, ρ_{total} 为掺杂体系的总电荷, $\rho_{\text{Ca}_2\text{N-N}}$ 表示Ca₂N中含有一个N空位时的总电荷, ρ_{NM} 表示X原子携带的电荷. 图6为X原子掺杂后体系的差分电荷密度, 蓝绿色表示

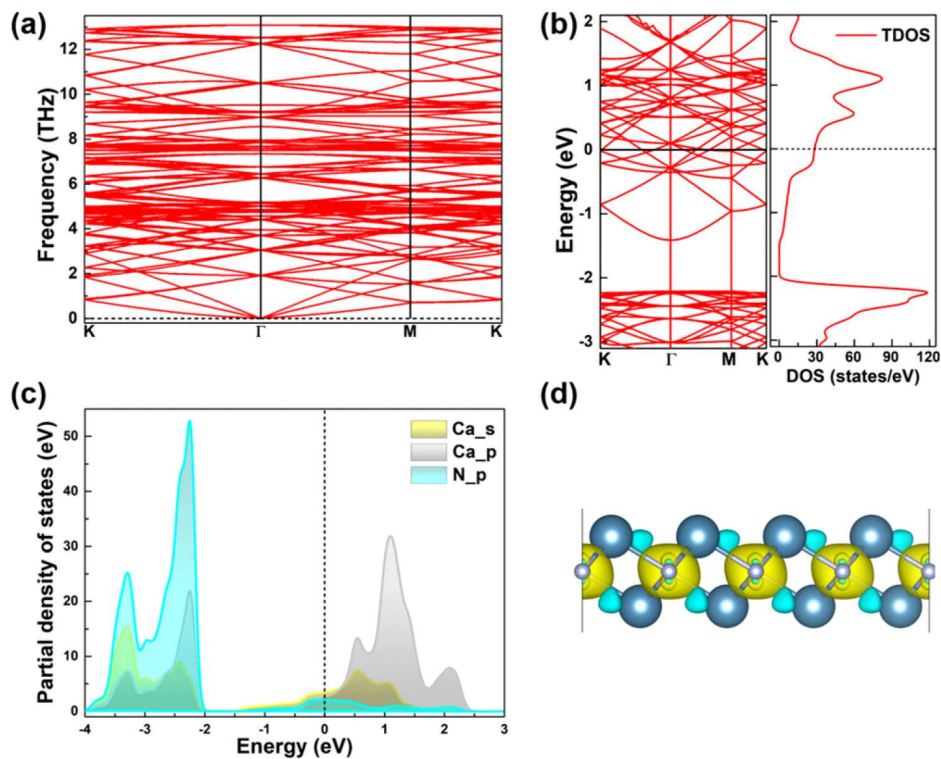


图 2 纯 Ca_2N 的色散关系(a)、能带结构和态密度(b)、分波态密度(c)和电荷分布(d)

Figure 2 The electronic properties of the pristine Ca_2N . (a) Phonon dispersion; (b) band structure and density of states (DOS); (c) partial density of states (PDOS); (d) charge density

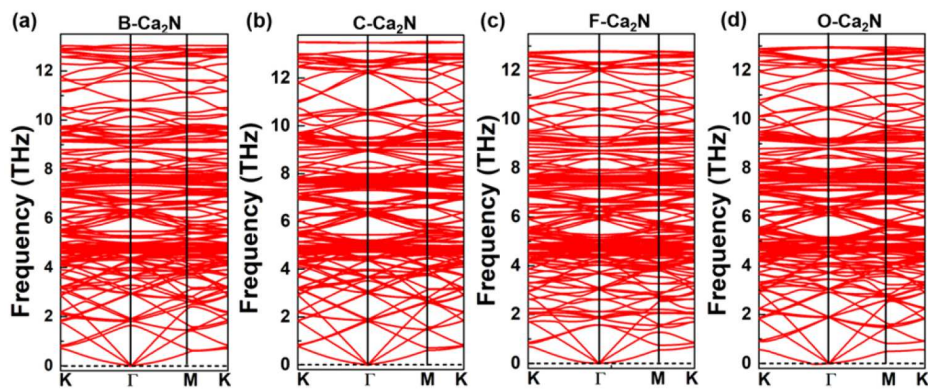


图 3 (a) B掺杂、(b) C掺杂、(c) F掺杂、(d) O掺杂 Ca_2N 的色散关系

Figure 3 Phonon dispersion of doped Ca_2N . (a) B-doped; (b) C-doped; (c) F-doped; (d) O-doped

电荷损失, 黄色表示电荷聚集^[25-27]. 所有X原子周围均有电荷聚集, 而最近邻Ca原子周围的电荷减少, 说明Ca原子的部分电荷转移到非金属X周围. 电荷聚集越多, 说明X与Ca原子的成键作用越强, 其中, 掺杂原子B/C/F/O得到的电荷量分别是2.586 e、4.739 e、1.1367 e、1.6974 e, 由此可见, C原子的引入对体系电荷转移影响最大. C原子通常能通过形成强共价键, 与周围原子发

生较强的相互作用, 使得其能够向体系转移电子, 从而改变整个体系的电子密度. 相比于其他元素, C原子能够更加有效地与邻近的原子进行电子交换从而改变费米能级附近的电子态密度, 这种影响比其他元素(如O、F等)更为显著.

当体系中N原子被杂质原子替换后, 电子态密度的变化如图7所示. 当掺入B和C原子时, 体系电子态发生

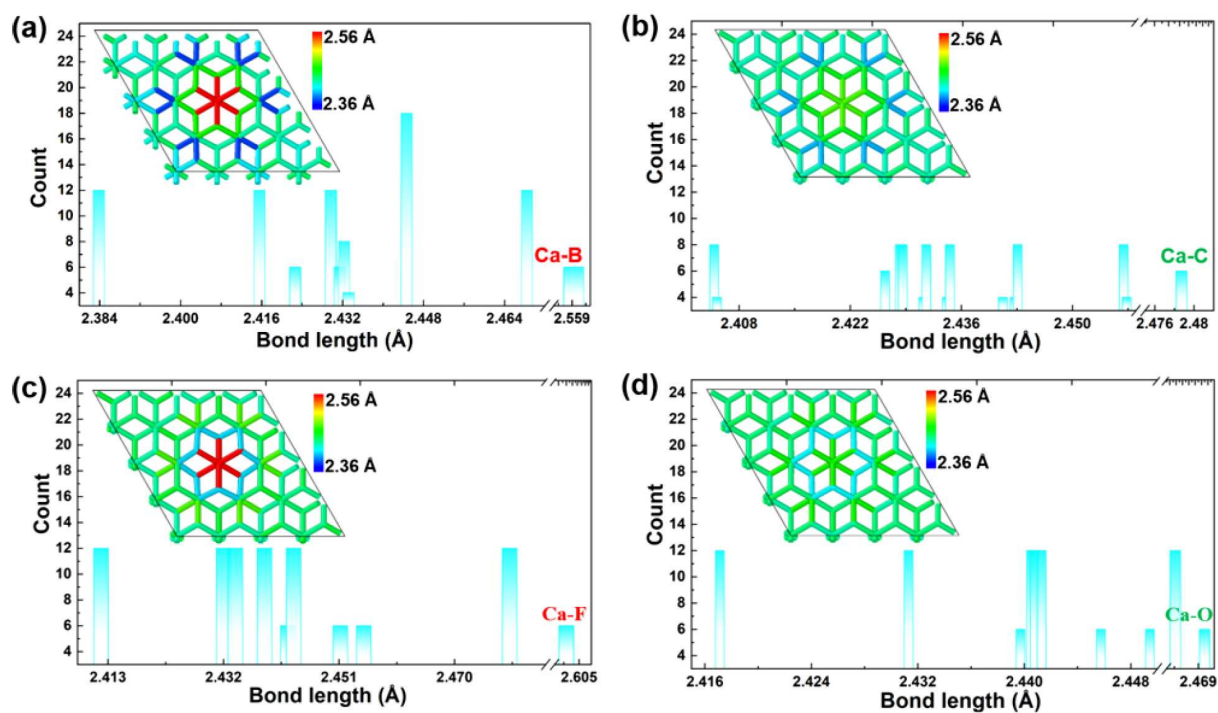


图 4 (a) B掺杂、(b) C掺杂、(c) F掺杂、(d) O掺杂 Ca_2N 的键长布局分布

Figure 4 The bond distribution of doped Ca_2N . (a) B-doped; (b) C-doped; (c) F-doped; (d) O-doped

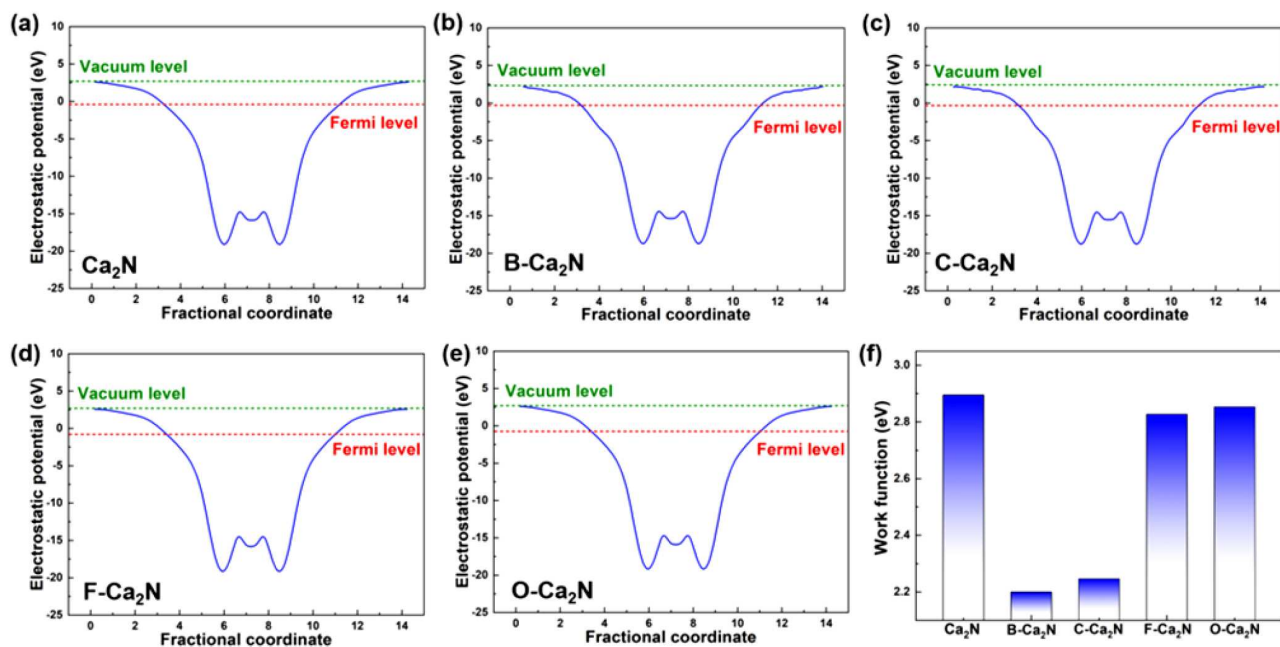


图 5 掺杂前后体系功函数变化

Figure 5 The work function of undoped and doped Ca_2N

劈裂, 自旋向上和自旋向下的态密度不再对称, 表现出磁性. 如图7(a)所示, B原子掺杂后, 区域能量约为-4~

-2 eV, 几乎没有变化, 但在区域能量-1.5~-0.5 eV之间诱导深杂质能级, 主要是由于B原子p轨道参与贡献. 另

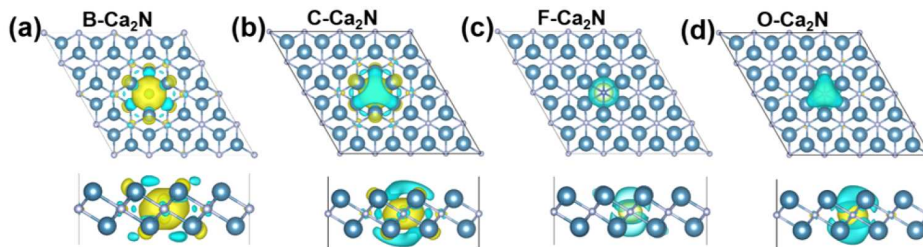


图 6 (a) B掺杂、(b) C掺杂、(c) F掺杂、(d) O掺杂体系后的差分电荷密度

Figure 6 The difference charge density of doped Ca_2N . (a) B-doped; (b) C-doped; (c) F-doped; (d) O-doped

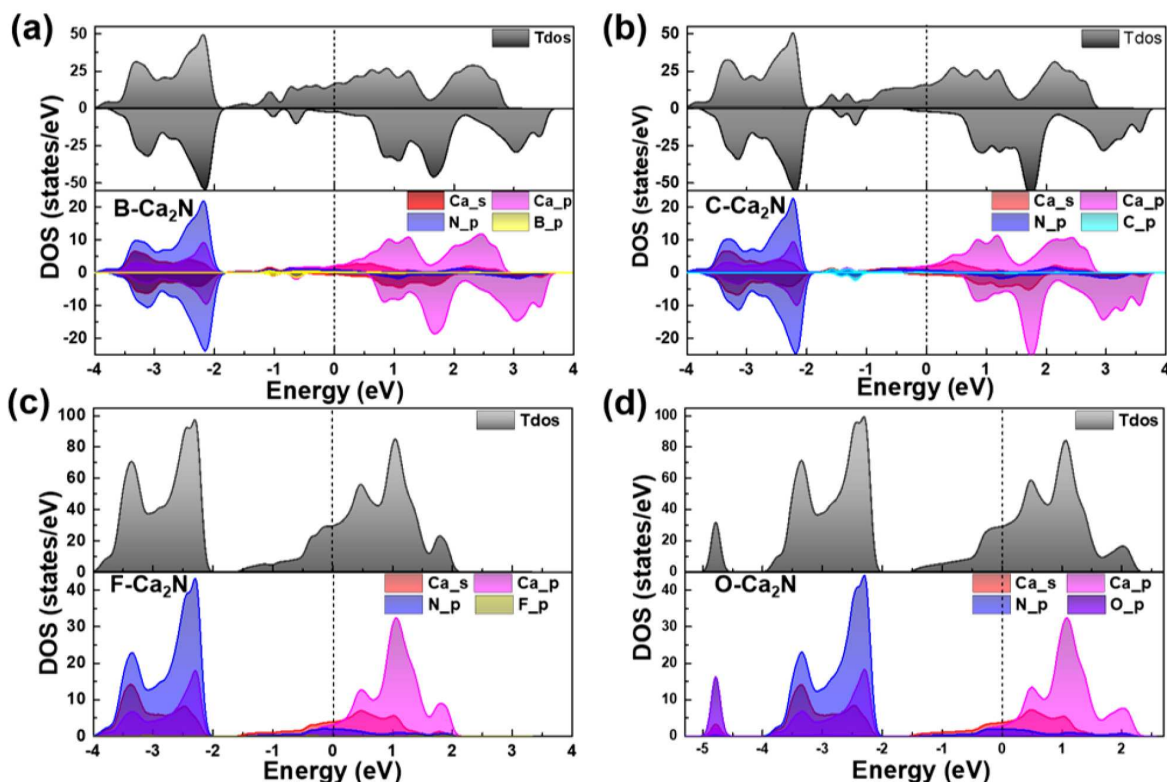


图 7 Ca_2N 掺杂后的电子态密度. (a) B- Ca_2N ; (b) C- Ca_2N ; (c) F- Ca_2N ; (d) O- Ca_2N

Figure 7 The density of states of doped Ca_2N . (a) B-doped; (b) C-doped; (c) F-doped; (d) O-doped

外, 在费米能级附近, 自旋向上表现为金属特性, 而自旋向下则表现出半导体特性, 意味着B的掺入可有效改变体系的电学特性. 如图7(b)所示, C原子掺杂后, 体系电子态也发生劈裂, 表现出磁性, 主要是影响区域能量为 $-2\sim-1$ eV之间, 诱导深杂质能级, 且使体系表现出半金属特性. 如图7(c)所示, F原子掺杂后体系仍保持金属特性, 在区域能量为 $-2\sim-1.4$ eV之间出现带隙, 大小为0.59 eV, 说明F原子对其影响较小. 图7(d)为O原子掺杂体系, 与F掺杂比较相似, 在区域能量为 $-2\sim-1.4$ eV之间出现带隙, 大小为0.56 eV, 体系表现为金属特性, 但是

在区域能量为 $-5\sim-4.5$ eV之间, O原子的p态轨道产生了较大的影响.

掺杂原子B和C的引入使体系 Ca_2N 产生磁性, 其对体系的磁矩贡献分别为1.5%和0.7%. 如图8(a)所示, B掺杂后, 体系的自旋电荷密度分布比较分散, B原子周围存在部分电荷, 周围Ca原子也均有部分电荷聚集, 虽然体系磁矩由B原子和Ca原子共同参与, 但是B与周围原子自旋方向相反^[25~27]. 图8(b)为C掺杂体系的自旋电荷密度, 与F掺杂比较相似, 但是C原子与周围原子自旋态相同. B和C的引入产生磁性与

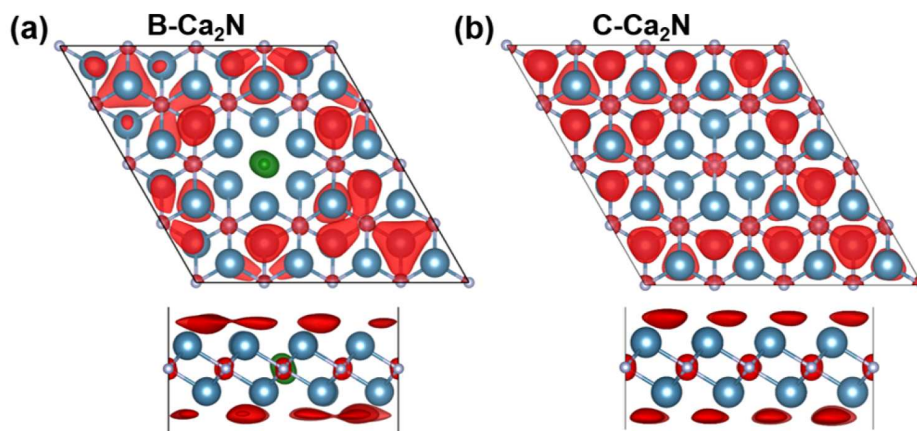


图 8 Ca_2N 掺杂后的自旋电荷密度. (a) B- Ca_2N ; (b) C- Ca_2N

Figure 8 The spin charge density of doped Ca_2N . (a) B-doped; (b) C-doped

它们未成对电子的存在以及其对局部电子结构的影响有关, 掺杂后形成的局部缺陷或局域态可有助于电子自旋的极化. B原子具有3个外层电子, 在大多数情况下, B原子作为掺杂元素引入时, 它的3价电子会在晶格中形成局部的“空穴”, 这些“空穴”能够与相邻的电子相互作用, 形成局部的磁矩, 从而引发磁性. C原子具有4个外层电子, 通常形成4个共价键, 在形成 sp^2 或 sp^3 杂化轨道时, 碳原子会留下未配对的电子, 这些未配对电子会导致局部磁性. 相比之下, 氮、氧等具有较高的电负性(氮为3.04, 氧为3.44, 氟为3.98), 它们倾向于吸引电子而非释放电子, 导致电子浓度的改变较小, 与体系中的其他元素形成稳定的化学键而不会产生局部的未配对电子状态, 因此不容易诱发磁性.

3 结论

本文通过第一性原理计算研究了 Ca_2N 的电学特性以及掺杂效应对其电学特性的调控规律: 探讨了掺杂元素(B/C/O/F)对 Ca_2N 几何和电子结构因素的影响, 包括原子间距、键长以及电荷转移等; 发现所有掺杂原子替换N后, 最近邻和次近邻的Ca-N键长都受到了影响, 特别是当B元素替换N后, Ca与B键长最长, 次近邻的Ca-N键长显著减小. B和C掺杂对体系电荷分布影响较大, 不仅有效改变了体系电子态和磁性, 而且使体系表现出半金属的特点. F和O掺杂对体系电子态改变影响较小, 体系保持金属特性不变. 因此, 掺杂元素为功能化反应性强的单层电极 Ca_2N 提供了指导, 从而增加了其广泛的实际应用.

参考文献

- 1 Lin Y C, Torsi R, Younas R, et al. Recent advances in 2D material theory, synthesis, properties, and applications. *ACS Nano*, 2023, 17: 9694–9747
- 2 Zhao B, Fu J, Zhou C, et al. Emerging porous two-dimensional materials: Current status, existing challenges, and applications. *Small*, 2023, 19: 2301917
- 3 Batool S, Idrees M, Han S, et al. Electrical contacts with 2D materials: Current developments and future prospects. *Small*, 2023, 19: 2206550
- 4 Ranjan P, Li Z, Ansari A, et al. 2D materials for potable water application: Basic nanoarchitectonics and recent progresses. *Small*, 2024, 20: 2407160
- 5 Dai M, Zhang X, Wang Q J. 2D materials for photothermoelectric detectors: Mechanisms, materials, and devices. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2312872
- 6 Druffel D L, Kuntz K L, Woomer A H, et al. Experimental demonstration of an electride as a 2D material. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16089–16094
- 7 Inoshita T, Jeong S, Hamada N, et al. Exploration for two-dimensional electrides via database screening and *ab initio* calculation. *Phys Rev X*, 2014, 4: 031023
- 8 Lee K, Kim S W, Toda Y, et al. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer. *Nature*, 2013, 494: 336–340

- 9 Tang H, Wan B, Gao B, et al. Metal-to-semiconductor transition and electronic dimensionality reduction of Ca_2N electride under pressure. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800666
- 10 Tada T, Takemoto S, Matsuishi S, et al. High-throughput *ab initio* screening for two-dimensional electride materials. *Inorg Chem*, 2014, 53: 10347–10358
- 11 Dale S G, Johnson E R. The ionic versus metallic nature of 2D electrides: A density-functional description. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 27343–27352
- 12 Druffel D L, Woomer A H, Kuntz K L, et al. Electrons on the surface of 2D materials: From layered electrides to 2D electrenes. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 11196–11213
- 13 Barry M C, Yan Z, Yoon M, et al. Phonon transport properties of two-dimensional electride Ca_2N —A first-principles study. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 131902
- 14 Zhao S, Li Z, Yang J. Obtaining two-dimensional electron gas in free space without resorting to electron doping: An electride based design. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13313–13318
- 15 Das S, Pandey D, Thomas J, et al. The role of graphene and other 2D materials in solar photovoltaics. *Adv Mater*, 2018, 31: 1802722
- 16 Zhao M, Xia Y, Mei L. Defect effects and electronic structure regulation in low-dimensional materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 1998–2009 [赵明文, 夏曰源, 梅良模. 低维材料中的缺陷效应与电子态调控. 科学通报, 2021, 66: 1998–2009]
- 17 Luan L, Bai K, Ma Z, et al. Barrier height control of the Mg-MoS_2 heterojunction doped with group VIA elements (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 705–712 [栾丽君, 白凯阳, 马喆凡, 等. 第VIA主族元素掺杂 Mg-MoS_2 异质结势垒高度调控. 科学通报, 2023, 68: 705–712]
- 18 Ren C, Peng J, Chen H, et al. Understanding dopant–host interactions on electronic structures and optical properties in Ce-doped WS_2 monolayers. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2301533
- 19 Zhou X, Liu C, Song L, et al. Promoting the optoelectronic and ferromagnetic properties of Cr_2S_3 nanosheets via Se doping. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 65: 276811
- 20 Hu Z, Zhao Y, Zou W, et al. Doping of graphene films: Open the way to applications in electronics and optoelectronics. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2203179
- 21 Oh J S, Kang C J, Kim Y J, et al. Evidence for anionic excess electrons in a quasi-two-dimensional Ca_2N electride by angle-resolved photoemission spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2496–2499
- 22 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 23 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 24 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 25 Miao Y P. Theoretical study on the tunable electronic states and magnetism properties of monolayer MoS_2 by doping/vacancies/strain (in Chinese). Doctor Dissertation. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2018 [苗亚萍. 单层 MoS_2 电子态及磁性的掺杂/空位/应变调控效应的理论研究. 博士学位论文. 西安: 西安交通大学, 2018]
- 26 Ge L B. First-principles study on electronic structure regulation of graphene-based and graphene-like two-dimensional materials (in Chinese). Doctor Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2023 [葛良兵. 石墨烯基及类石墨烯二维材料电子结构调控的第一性原理研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2023]
- 27 Dong Z L. First-principles studies on multiferroicity of two-dimensional hexagonal metal nitride (in Chinese). Doctor Dissertation. Changchun: Jilin University, 2023 [董兆林. 二维六角结构金属氮化物多铁性质的第一性原理计算研究. 博士学位论文. 长春: 吉林大学, 2023]
- 28 Hourahine B, Aradi B, Blum V, et al. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *J Chem Phys*, 2020, 152: 124101
- 29 Inoshita T, Tsukada M, Saito S, et al. Probing a divergent van Hove singularity of graphene with a Ca_2N support: A layered electride as a solid-state dopant. *Phys Rev B*, 2017, 96: 245303
- 30 Zhang L, Yu W, Ou J Y, et al. Midinfrared one-dimensional photonic crystal constructed from two-dimensional electride material. *Phys Rev B*, 2018, 98: 75434

Summary for “掺杂效应对二钙氮化物电子特性的调控”

The doping effects of monolayer Ca_2N on electronic states: A first-principles calculation

Yaping Miao^{1*}, Mengsheng Guo¹, Shuli Xiao¹, Fan Wu¹ & Wei Fan^{1,2*}¹ School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China² Key Laboratory of Functional Textile Materials and Products, Ministry of Education, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China* Corresponding authors, E-mail: miaoyaping@xpu.edu.cn; fanwei@xpu.edu.cn

Given the importance of two-dimensional (2D) materials in the development of microelectronic devices, condensed matter physics and chemistry concepts, the existence of electrodes with two-dimensional electronic structures has become a hot research direction. Two-dimensional calcium nitride (Ca_2N) with a layered structure is a new type of 2D electrode materials, the conduction electrons are confined between Ca layers, and the 2D confined electrons behave as anions, showing the unique topological characteristics of electrode materials, which has potential applications in high-performance electronic devices and chemical synthesis. The space group of Ca_2N belongs to $R\bar{3}m$, and the layers are stacked along the direction of the c axis. The interaction between the layers is through the van der Waals force, and the weak molecular force between the layers makes the single layer Ca_2N easy to be stripped from the body phase like graphene. But the influence of its electrical properties and its changing rules are not sufficiently studied. Doping can effectively regulate the electronic band structure and improve the integration of thin-layer two-dimensional materials, so as to accurately control and optimize various properties of materials. What's more, doping not only regulates the band structure of the system, but also affects the magnetic properties of the system. It provides a novel approach for designing and constructing high-performance microelectronic devices. Therefore, the electrical properties of pure Ca_2N and the regulation of doping on its electrical properties are studied by first principles calculation based on density functional theory. Calculations were conducted using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). The energy cutoff for the plane wave basis set was set to 500 eV, and the interactions between ionic cores and valence electrons were described using the projector augmented wave (PAW) method. For the exchange-correlation functional, the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional was employed. The effects of doping elements (B/C/O/F) on Ca_2N geometry and electronic structures, including atomic spacing, bond length and charge transfer, were investigated. The study reveals that the phonon spectrum of pristine two-dimensional Ca_2N shows no imaginary frequencies, indicating its thermodynamic stability. Similarly, after doping, the phonon spectra still exhibit no imaginary frequencies; however, bond distortions occur near the dopant atoms, altering the surface structure and significantly affecting the work function and electronic states. It is found that the Ca-N bond length of the nearest and second nearest neighbors is affected after all doping atoms replace N. Specifically, when B (boron) replaces N (nitrogen), the bond length between Ca and B is the longest, while the next-nearest Ca-N bond length significantly decreases. When B and C (carbon) are doped, there is a notable change in the charge distribution, which not only effectively alters the electronic states and magnetism of Ca_2N but also imparts semi-metallic characteristics. In contrast, F (fluorine) and O (oxygen) doping have a relatively minor impact on the electronic states of the system. Therefore, the appropriate selection of doping elements provides a guide for the functional chemically reactive monolayer Ca_2N electrode, so as to achieve a wide range of practical applications.

 Ca_2N , first principles calculations, doping effects, electronic states, charge distributiondoi: [10.1360/TB-2024-0969](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0969)