doi：10.13413/j.cnki.jdxblxb.2023271

几种元素掺杂二维 $MgCl_2$ 单层的第一性原理计算

门彩瑞[1]，邵 立[1]，何渊淘[2]，李 艳[1]，耶红刚[3]
（1. 郑州航空工业管理学院 材料学院，郑州 450015；
2. 郑州航空工业管理学院 智能工程学院，郑州 450015；
3. 西安交通大学 物理学院，西安 710049）

摘要：采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法对 H，F，Al，K，Zn 掺杂二维 $MgCl_2$ 单层材料的几何结构和电子性质进行研究. 结果表明：几种掺杂体系的晶体结构均有不同程度变化；由于 H，Al，Zn 的 *s* 态电子影响，这 3 种元素掺杂的 $MgCl_2$ 在禁带中明显出现杂质能级，F 和 K 掺杂体系的杂质能级出现在价带顶，与本征 $MgCl_2$ 材料的 5.996 eV 带隙相比，H，F，Al，K，Zn 掺杂体系的禁带宽度分别减小至 5.665，5.903，4.409，5.802，5.199 eV；5 种掺杂体系杂质原子周围的电荷均重新分布；电荷转移情况与差分电荷密度结果一致；与本征 $MgCl_2$ 的功函数 8.250 eV 相比，H，F，Al，K，Zn 掺杂体系的功函数分别减小至 7.629，7.990，3.597，7.685，7.784 eV.

关键词：密度泛函理论；禁带；掺杂；功函数
中图分类号：TB303 **文献标志码**：A **文章编号**：1671-5489(2024)02-0437-07

First-Principles Calculations of Several Elements Doping Two-Dimensional $MgCl_2$ Monolayer

MEN Cairui[1], SHAO Li[1], HE Yuantao[2], LI Yan[1], YE Honggang[3]
(1. *School of Materials, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou* 450015, *China*;
2. *School of Intelligent Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou* 450015, *China*;
3. *School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China*)

Abstract: The first-principles pseudopotential plane wave method based on density functional theory was used to investigate the geometric structures and electronic properties of H, F, Zn, K, Al doped two-dimensional (2D) $MgCl_2$ monolayer materials. The results show that the crystal structures of these doped systems distort in different degrees. Due to the influence of *s*-state electrons of H, Al and Zn, the impurity levels of doped $MgCl_2$ appear in the forbidden bands, while the impurity levels of F and K doped systems appear in the valence bands. Compared with the 5.996 eV band gap of intrinsic $MgCl_2$ material, the band gap widths of H, F, Al, K and Zn doped systems decrease to 5.665, 5.903, 4.409, 5.802, 5.199 eV, respectively. The charges around the impurity atoms of five doped systems are redistributed. The charge transfers are consistent with the charge density difference results. Compared with the intrinsic work function 8.250 eV of $MgCl_2$, the work functions of H, F, Al, K and

收稿日期：2023-06-28.

第一作者简介：门彩瑞(1998—)，男，汉族，硕士研究生，从事第一性原理计算的研究，E-mail：2832641587@qq.com. **通信作者简介**：邵 立(1979—)，男，汉族，博士，副教授，从事二维材料的理论研究，E-mail：shaoli094@zua.edu.cn.

基金项目：河南省高等学校重点科研项目计划基础研究专项基金(批准号：23ZX018)、河南省高等学校重点科研项目(批准号：22A140030)和河南省科技攻关项目(批准号：232102230012).

Zn doped systems decrease to 7.629,7.990,3.597,7.685,7.784 eV, respectively.
Keywords: density functional theory; forbidden band; doping; work function

$MgCl_2$ 为第Ⅱ族和第Ⅶ族元素形成的离子晶体，呈无色片状，属六方晶系，具有 $P\bar{3}m1$ 空间群和层状结构[1-2]，溶于水、乙醇、甲醇和吡啶，微溶于丙酮，可形成六水合物. $MgCl_2$ 主要用于固化剂、营养强化剂或小麦粉处理剂等. 在烯烃的 Zegler-Natta 聚合反应中，$MgCl_2$ 常用于活性卤化钛中心的载体[3-4]. $MgCl_2$ 因其在光电子器件中潜在的应用前景而受到人们广泛关注. $MgCl_2$ 在紫外区域具有较高的光吸收系数. $MgCl_2$ 具有较小的解离能，易于剥离成单层或多层二维材料[5-6].

$MgCl_2$ 单层是由 Cl—Mg—Cl 3 个原子层形成的三明治结构，且 Cl—Mg 键具有较强的共价性[7-9]. Mahida 等[4]研究表明，当三维层状 $MgCl_2$ 缩减为单层时，其表现出间接到直接的带隙转变，单层 $MgCl_2$ 是一种有望应用于光电纳米器件(深紫外发射器和探测器、电绝缘体及原子级涂层)的材料；Lu 等[10]利用第一性原理研究了 $MgCl_2$ 单层的结构和电子性质，结果表明，$MgCl_2$ 的带隙为 6.08 eV；Lima 等[11]利用第一性原理的 DMol3 模块研究了非金属(NM)和过渡金属(TM)原子对 $MgCl_2$ 单层膜掺杂的影响，结果表明，在氯原子位置 NM(H,B,C,N,O,F)和 TM(V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni)原子的替代掺杂导致单层膜的电子态和磁矩发生变化，NM 和 TM 原子功能化的 $MgCl_2$ 单层有望成为电子器件和自旋电子器件的应用平台.

由于利用金属和非金属原子替位掺杂对 $MgCl_2$ 单层结构和电子性质影响的研究较少，因此本文用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算研究 H,F,Al,K,Zn 原子掺杂对 $MgCl_2$ 单层材料晶体结构和电子性质的影响.

1 计算方法和模型

本文所有计算均在基于密度泛函理论框架的 VASP(Vienna ab-initio simulation package)软件包[12-13]中进行，使用平面波赝势方法模拟电子-离子实相互作用. 在广义梯度近似(GGA)下，通过 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函[14]处理电子间的交换和关联相互作用. 采用 Monkhorst-Pack[15]方案在 Brillouin 区积分中划分和加入高对称 k 点. 用于结构优化和性质计算的 k 点均设置为5×5×2. 参与计算的价态电子组态为：Mg($3s^2$)，Cl($3s^23s^5$)，H($1s^1$)，F($2s^22p^5$)，Zn($3d^{10}4s^2$)，K($4s^1$)，Al($3s^23p^1$). 结构优化时将平面波的截断能量设置为 500 eV，自洽计算收敛精度设置为每个原子 1×10^{-6} eV. 当作用在每个原子上的力小于 0.1 eV/nm 时，结构弛豫结束. 为防止相邻周期层间的相互作用，在单层 $MgCl_2$ 的 c 轴方向上使用约 2 nm 的真空层.

二维 $MgCl_2$ 单层材料几何结构的俯视图和侧视图如图 1 所示，其中红色代表 Mg 原子，绿色代表 Cl 原子，Cl(1～6)为与 Mg1 原子邻近的原子，Mg(1～3)为与 Cl1 原子邻近的原子，掺杂时将 $MgCl_2$ 单层结构中的 Cl1 原子替换为 H 或 F 原子，Mg1 原子替换为 Al,K 或 Zn 原子.

由图 1 可见：每个 Cl 原子周围均有 3 个 Mg 原子与其成键，每个 Mg 原子与不同层的 6 个 Cl 原子成键；Mg—Cl 键长为 0.252 3 nm，Cl—Mg—Cl 键角为 92.400°，层高 d=0.139 6 nm.

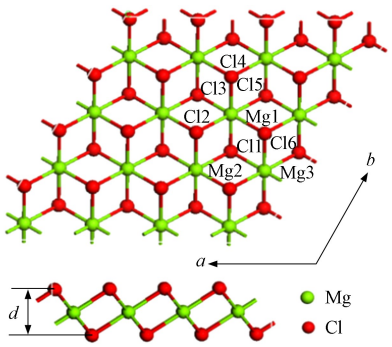


图 1 二维 $MgCl_2$ 单层的俯视图和侧视图

Fig. 1 Top and side views of 2D $MgCl_2$ monolayer

2 结果与讨论

本征单层 $MgCl_2$ 几何优化后，其晶格常数为$a=b$=0.364 1 nm. 该结果与文献[10-11]计算单层 $MgCl_2$ 晶格常数($a=b$=0.367 0 nm 和 $a=b$=0.361 0 nm)的理论值相近.

本征 $MgCl_2$ 单层的 Raman 光谱如图 2 所示. 由图 2 可见，在约 230 cm^{-1} 处出现一个 Raman 峰. 二维 $MgCl_2$ 单层的能带结构和态密度如图 3 所示. 由图 3 可见，本征 $MgCl_2$ 单层的能带结构中导带底和价带顶均位于 Γ 点，形成直接带隙半导体，且带隙值为 5.99 eV，与理论计算结果(5.959 eV[10] 和 6.08 eV[11])相近. 由态密度(DOS)可见，价带顶主要是由 Mg 原子的 $2p$ 轨道贡献，导带底主要是 Mg 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道及 Cl 原子的 $2p$ 轨道杂化而成. 本征 $MgCl_2$ 单层的扫描隧道显微镜(STM)照片如图 4 所示. 由图 4 可见，$MgCl_2$ 显示出由顶部 Cl 原子贡献的对称三角形图案.

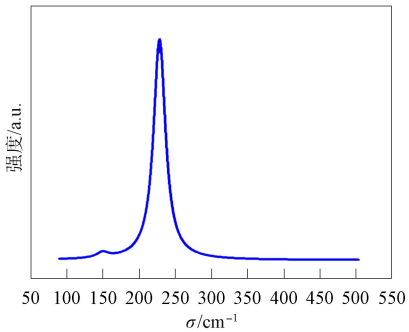


图 2　二维 $MgCl_2$ 单层的 Raman 光谱

Fig. 2　Raman spectroscopy of 2D $MgCl_2$ monolayer

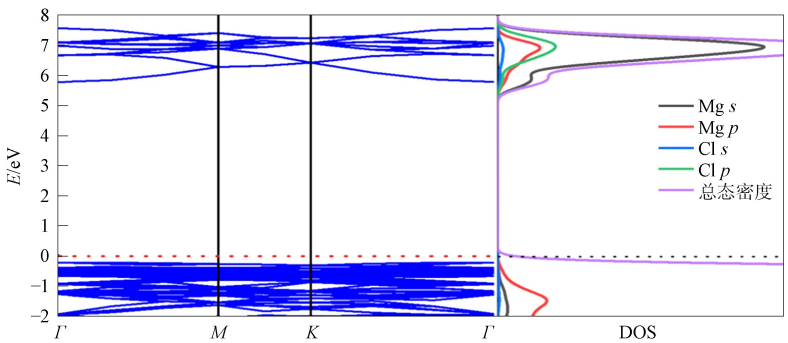


图 3　二维 $MgCl_2$ 单层的能带结构和态密度

Fig. 3　Band structure and density of states of 2D $MgCl_2$ monolayer

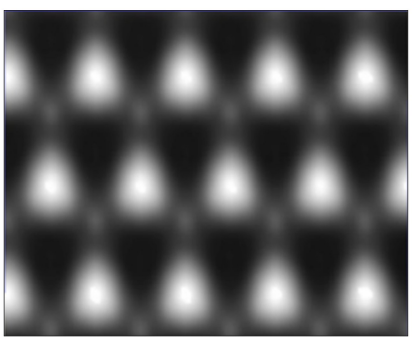


图 4　本征 $MgCl_2$ 的 STM 照片

Fig. 4　STM image of intrinsic $MgCl_2$

构建一个包含 48 个原子的 4×4×1 超晶胞，分别用 Zn，K，Al 原子替换 $MgCl_2$ 体系中的 Mg1 原子，H 和 F 原子替换 $MgCl_2$ 体系中的 Cl1 原子(Mg1 和 Cl1 等原子标号见图 1). 结构优化后 H 和 Al 掺杂 $MgCl_2$ 结构的示意图如图 5 所示，5 种掺杂体系的主要参数列于表 1，其中键长和键角为平均值. 由表 1 可见，当 H 和 F 掺杂时，Mg2—X—Mg3（X 为掺杂原子）明显大于 Cl—Mg—Cl 键角，X—Mg 键长(掺杂原子与临近 Mg 原子的平均键长)均小于 Mg—Cl 键长. 当掺杂 Al 和 K 时，Cl—X—Cl 键角变化较小，X—Cl 键长略增大. 当掺杂 Zn 时，键角变化较小且键长略减小.

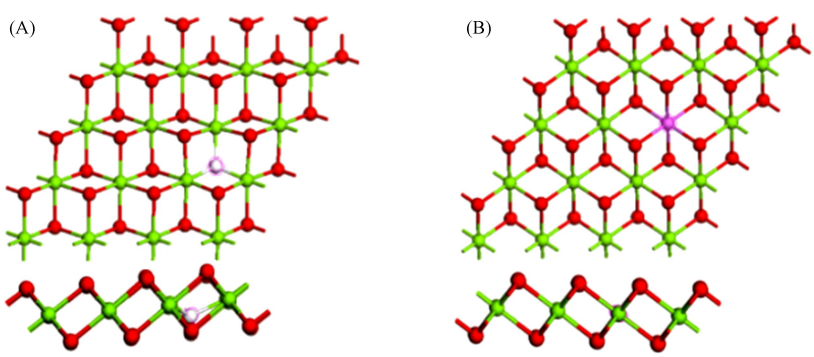


图 5　H(A)和 Al(B)掺杂 $MgCl_2$ 结构的俯视图和侧视图

Fig. 5　Top and side views of structure of H (A) and Al (B) doped $MgCl_2$

表1 掺杂 $MgCl_2$ 体系的主要参数

Table 1 Main parameters of doped $MgCl_2$ systems

掺杂原子		H	F	Al	K	Zn
键长/nm	X—Mg	0.208 6	0.210 4	—	—	—
	X—Cl	—	—	0.256 9	0.286 3	0.249 2
层高/nm	d	0.147 5	0.141 3	0.141 8	0.154 8	0.139 6
键角/(°)	Mg2—X—Mg3	109.623	109.217	—	—	—
	Cl2—X—Cl3	—	—	87.510	85.392	87.820
	Cl3—X—Cl5	—	—	92.630	94.808	92.250
	Cl5—X—Cl6	—	—	87.525	85.279	87.840
	Cl6—X—Cl1	—	—	92.335	94.519	92.089
Q/e		−0.59	−0.69	0.53	1.19	0.63
功函数/eV		7.629	7.990	3.597	7.685	7.784

注："—"表示杂质原子得到电子.

H,F,Al,K,Zn 5种掺杂 $MgCl_2$ 体系的能带结构如图6所示，其中红色虚线表示Fermi能级. 由图6可见：H,Al和Zn的掺杂体系在禁带区域明显引入一条杂质能级，F和K掺杂引入的杂质能级出现在价带，与原有的价带混合在一起[16-18]；与本征 $MgCl_2$ 材料的5.996 eV带隙相比，H,F,Al,K和Zn掺杂体系的禁带宽度分别减小至5.665,5.903,4.409,5.802,5.199 eV. 掺杂后体系仍为直接带隙.

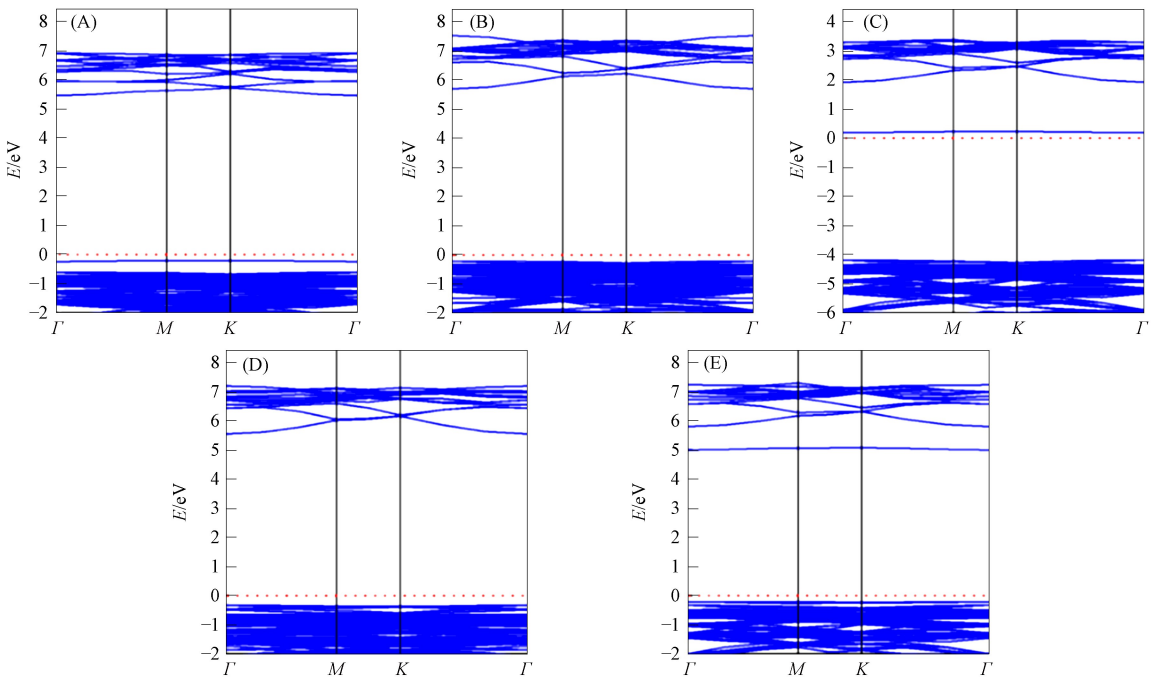


图6 H(A),F(B),Al(C),K(D)和Zn(E)掺杂 $MgCl_2$ 的能带结构

Fig. 6 Band structures of H (A),F (B),Al (C),K (D)and Zn (E) doped $MgCl_2$

5种元素掺杂二维 $MgCl_2$ 体系的分波态密度(PDOS)如图7所示. 由图7(A)可见，H掺杂使 $MgCl_2$ 的价带顶处产生了新的态密度峰[19-21]，主要由H的 s 态电子构成，与能带结构图中Fermi能级附近的杂质能级对应. 图7(C)为Al掺杂 $MgCl_2$ 的分波态密度图，由图7(C)可见，在Fermi能级附近，引入的态密度峰主要由Cl原子的 $2p$ 和Al原子的 s 态电子杂化而成，并与能带结构图对应. 其他3种元素掺杂体系的态密度结果与H和Al元素掺杂体系的结果类似.

当等值面值为 $\pm 50e/nm^3$ 时，5种元素掺杂二维 $MgCl_2$ 体系的差分电荷密度如图8所示，其中黄(蓝)色区域表示原子电荷增加(损失). Mg1原子或Cl1原子被其他原子替代后，掺杂原子周围的电荷分布均发生改变. 由于电负性不同，因此电子得失的情况不同.

当H和F原子掺杂时，H和F得到电子，H—Mg(F—Mg)键中心区域失去电子. 当Al掺杂时，

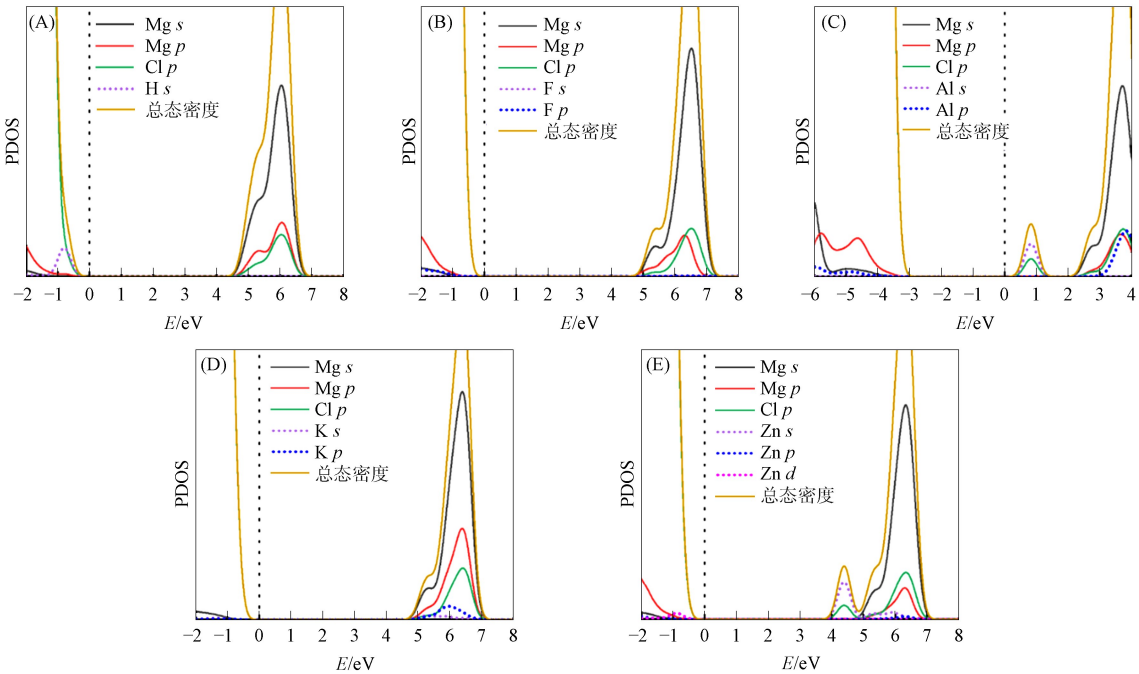


图 7　H(A)，F(B)，Al(C)，K(D)，Zn(E)掺杂 $MgCl_2$ 的 PDOS

Fig. 7　PDOS of H (A), F (B), Al (C), K (D) and Zn (E) doped $MgCl_2$

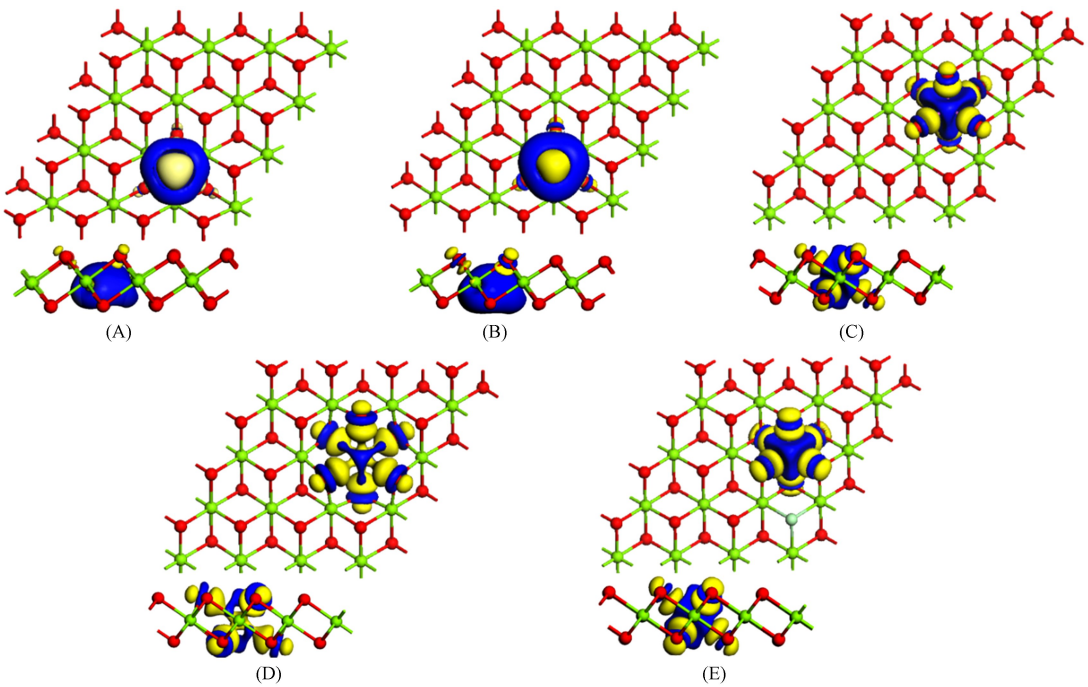


图 8　H(A)，F(B)，Al(C)，K(D)和 Zn(E)掺杂 $MgCl_2$ 差分电荷密度的俯视图和侧视图

Fig. 8　Top and side views of charge density difference of H (A), F (B), Al (C), K (D) and Zn (E) doped $MgCl_2$

Al 失去电子，邻近的 6 个 Cl 原子和 Al—Cl 键中心区域得到电子. K 和 Zn 掺杂与 Al 掺杂的结果类似.

对于 H 掺杂的 $MgCl_2$ 体系，H 原子的 Mulliken 布居数值(Q)为−0.59(见表 1)，表示其从周围原子得到 0.59 个电子，与 H 掺杂 $MgCl_2$ 体系的差分电荷密度结果一致. 对于 Al 掺杂的 $MgCl_2$ 体系，Al 原子的 Mulliken 布居数值为 0.53，相比掺杂前孤立 Al 原子的 3 个价电子，失去了 0.53 个电子，与 Al 掺杂 $MgCl_2$ 体系的差分电荷密度结果一致. 其他 3 种元素掺杂体系的结果与 H 和 Al 的结果类似.

本征单层二维 $MgCl_2$ 的功函数为 8.250 eV，在单层二维 $MgCl_2$ 经 Al 掺杂后，其功函数降为 3.597 eV(表 1)，表明掺杂 Al 原子提高了 $MgCl_2$ 体系的载流子浓度和载流子迁移率，从而降低了本征 $MgCl_2$ 表面的电子亲和性，使电子更容易从 Al-$MgCl_2$ 表面逸出，进而提高了体系的化学反应活性[22]. 此外，H,F,K,Zn 掺杂体系的功函数分别降低至 7.629,7.990,7.685,7.784 eV. 因此掺杂体系均不同程度降低了本征 $MgCl_2$ 表面的电子亲和性[23-24].

综上所述，基于密度泛函理论的第一性原理计算，本文研究了 H,F,Al,K,Zn 5 种元素替位掺杂对二维 $MgCl_2$ 晶体结构和电子性质的影响. 结果表明：当用 H 和 F 替换 Cl1 原子以及 Al,K 和 Zn 替换 Mg1 原子时，原子掺杂可改变原子间的键长和键角；与本征二维 $MgCl_2$ 结构相比，5 种元素替位掺杂均使掺杂体系带隙减小，分别减小至 5.665,5.903,4.409,5.802,5.199 eV；在 Al 和 Zn 的 *s* 态电子影响下，Al 和 Zn 掺杂 $MgCl_2$ 的 Fermi 能级上移且在导带下方引入一条杂质能级. 由于 Al 掺杂体系远小于本征体系的带隙值 5.99 eV，因此 Al 掺杂体系具有良好的半导体性能.

参 考 文 献

[1] BASSI I W, POLATO F, CALCATERRA M, et al. A New Layer Structure of $MgCl_2$ with Hexagonal Close Packing of the Chlorine Atoms [J]. Zeitschrift für Kristallographie, 1982, 159(1/2/3/4): 297-302.

[2] SHCHERBININ S A, USTIUZHANINA S V, KORZNIKOVA E A, et al. First-Principles Investigation of Two-Dimensional Magnesium Chloride: Environmental Stability and Fundamental Properties [J]. Physica E, 2023, 151: 115715-1-115715-9.

[3] HARRISON N M, SAUNDERS V R. The Structural Properties of Beta-$MgCl_2$: An *ab initio* Study [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992, 4(15): 3873-3882.

[4] MAHIDA H R, PATEL A, SINGH D, et al. First-Principles Calculations to Investigate Electronic Structure and Optical Properties of 2D $MgCl_2$ Monolayer [J]. Superlattices and Microstructures, 2022, 162: 107132-1-107132-12.

[5] FAIRBROTHER D H, ROBERTS J G, RIZZI S, et al. Structure of Monolayer and Multilayer Magnesium Chloride Films Grown on Pd(111) [J]. Langmuir, 1997, 13(7): 2090-2096.

[6] FAIRBROTHER D H, ROBERTS J G, SOMORJAI G A. The Growth of Magnesium Chloride Monolayer and Multilayer Structures on Different Transition Metal (Pt,Pd,Rh) Single Crystals with Varied Orientations [J]. Surface Science, 1998, 399(1): 109-122.

[7] BHATTACHARYYA G, CHOUDHURI I, BHAURIYAL P, et al. Ferromagnetism in Magnesium Chloride Monolayer with an Unusually Large Spin-up Gap [J]. Nanoscale, 2018, 10: 22280-22292.

[8] LIMA I T, GARGANO R, GUERINI S, et al. A Theoretical Study of Adsorbed Non-metallic Atoms on Magnesium Chloride Monolayers [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(20): 7778-7783.

[9] ZHU J J, GANDI A N, GU M. Oxygen Doping Enhanced Lithiation in $MgCl_2$ for Battery Applications [J]. Physica Status Solidi (B), 2019, 256(11): 1900116-1-1900116-9.

[10] LU F, WANG W C, LUO X G, et al. A Class of Monolayer Metal Halogenides MX_2: Electronic Structures and Band Alignments [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(13): 132104-1-132104-5.

[11] LIMA I T, RAILSON V, GUERINI S, et al. A First-Principles Study of the Substitutional Doping of the $MgCl_2$ Monolayer for Spintronics Applications [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(21): 8833-8839.

[12] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.

[13] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient Iterative Schemes for *ab initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.

[14] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.

[15] TANG W, SANVILLE E, HENKELMAN G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(8): 084204-1-084204-7.

[16] BAGLOV A V, KHOROSHKO L S. Structural and Electronic Properties of $SmGaGe_2O_7$ Studied by First Principles Methods [J]. Inorganic Materials, 2023, 59(1): 1-7.

[17] NHA P H, NGUYEN C Q, NGUYEN C V. First-Principles Investigations of Structural and Electronic Properties of SnAs/SnAsCl Heterostructure [J]. Physica B: Condensed Matter, 2023, 671: 415392-1-415392-6.

[18] ZHANG N X, LI X D, RUAN S H, et al. First-Principles Study of Electronic Properties of Substitutionally Doped Monolayer SnP_3 [J]. Materials, 2022, 15(7): 2462-1-2462-10.

[19] 张天宇，赵瑞，李雪飞，等. 基于 Fe/Ni 共掺杂 CdS 的电子结构和光学性质 [J]. 吉林大学学报(理学版)，2020，58(6)：1467-1472.（ZHANG T Y, ZHAO R, LI X F, et al. Electronic Structures and Optical Properties Based on Fe/Ni Co-doped CdS [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2020, 58(6): 1467-1472.）

[20] 曹妙聪，徐强. 硅烯电极材料的第一性原理计算 [J]. 吉林大学学报(理学版)，2020，58(3)：688-691.（CAO M C, XU Q. First Principle Calculations of Silicene Electrode Materials [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2020, 58(3): 688-691.）

[21] 邵立，段向阳，李艳，等. β_{12} 硼烯纳米带的结构和电子性质 [J]. 吉林大学学报(理学版)，2019，57(5)：1240-1245.（SHAO L, DUAN X Y, LI Y, et al. Structure and Electronic Properties of β_{12}-Borophene Nanoribbons [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2019, 57(5): 1240-1245.）

[22] 安博，王六定，陈国栋，等. B/N/Si 掺杂的(9,0)型碳纳米管电子结构第一性原理研究 [J]. 功能材料，2009，40(2)：322-324.（AN B, WANG L D, CHEN G D, et al. A First-Principles Study on Electronic Structures of (9,0) Carbon Nanotubes Doped with B/N/Si [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(2): 322-324.）

[23] 孙仲明，尤少华，穆利勇，等. Ni 掺杂单层 $PtSe_2$ 检测变压器油中溶解气体 CH_4 和 C_2H_4 的 DFT 研究 [J]. 高压电器，2023，59(4)：141-148.（SUN Z M, YOU S H, MU L Y, et al. Research of DFT Detection of Dissolved Gas CH_4 and C_2H_4 in Transformer Oil by Ni-Doped Monolayer $PtSe_2$ [J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(4): 141-148.）

[24] 邵立，谭雪卿，李艳，等. 元素掺杂对二维 Ga_2O_2 电子性质的影响 [J]. 吉林大学学报(理学版)，2022，60(2)：445-449.（SHAO L, TAN X Q, LI Y, et al. Effect of Elements Doping on Electronic Properties of Two-Dimensional Ga_2O_2 [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2022, 60(2): 445-449.）

（责任编辑：王　健）