

# 第一主族元素 (Li,Na,K) 和第二主族元素 (Be,Mg,Ca) 掺杂二维六方氮化硼单层的第一性原理计算研究\*

刘越颖 周铁戈<sup>†</sup> 路远 左旭

(南开大学信息学院, 天津 300071)

(2011年5月11日收到; 2012年6月27日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了第一、第二主族元素取代六方 BN 单层中的 B 的几何结构、磁性性质和电子结构. 研究发现, 掺杂的 BN 单层出现明显的自旋极化特性. 对 Li, Na, K 而言, 掺杂后超胞的总磁矩为  $2 \mu\text{B}$ , 对 Mg, Ca 而言, 超胞的总磁矩为  $1 \mu\text{B}$ , 磁矩主要局域在与杂质原子最近邻的 N 原子上. 而对于 Be, 超胞的总磁矩为  $0.705 \mu\text{B}$ , 磁矩分散在所有的 N 原子上. 对于 6 种掺杂情况, 给出了相应的自旋密度图. 掺杂体系产生明显的杂质能级, 给出了总态密度和局域投影态密度等结果, 分析了杂质能级的产生. 发现 Mg 和 Ca 掺杂体系的态密度具有明显的半金属特性.

**关键词:** 第一性原理计算, 密度泛函理论, 六方 BN 单层

**PACS:** 63.20.dk, 68.65.-k, 85.75.-d

## 1 引言

石墨烯<sup>[1-3]</sup>和碳纳米管(CNTs)<sup>[4,5]</sup>等纳米材料受到了研究者的广泛关注, 其中石墨烯属于二维结构, 而纳米管属于一维结构, 在自旋电子学<sup>[6,7]</sup>中具有重要的应用价值. 目前对于低维体系的研究主要集中于通过掺杂或者吸附来改变它们的电子结构, 以期应用于自旋电子器件. 而掺杂或者吸附的主要对象为主族元素或者过渡金属元素. 与石墨烯和碳纳米管对应, 六方氮化硼单层(h-BN single layer)和氮化硼纳米管(BNNT)等纳米材料<sup>[8-13]</sup>也是具有奇特性质和受到广泛关注的低维材料. 研究者已经发现 BN 纳米管里面可能存在自旋极化现象, 这在自旋电子学的应用中具有重要的意义. 不同于石墨烯和碳纳米管, 六方 BN 单层和 BN 纳米管在室温下为半导体或绝缘体, 具有高温抗氧化等独特物理性质. 这使得它们在某些应用领域优于

石墨烯和碳纳米管.

2007年, Azevedo等<sup>[14]</sup>采用第一性原理计算方法对六方 BN 单层中的 B 原子空位、N 原子空位、C 原子取代 B 和 C 原子取代 N 原子等情况进行了研究. 他们采用数值原子轨道展开价电子波函数, 给出了不同缺陷的稳定性和形成能等结果. 2009年, Azevedo等<sup>[15]</sup>在之前的基础上, 采用第一性原理计算方法研究了六方 BN 单层存在 B 取代 N, N 取代 B, C 取代 B, C 取代 N, N 空位和 B 空位等缺陷时的情况, 并给出了电子结构和磁性性质等结果, 解释了有缺陷的 BN 单层的表面态的形成原因, 并且指出能隙和功函数与不同缺陷的电子结构直接相关. 2008年, Yan等<sup>[16]</sup>通过第一性原理计算证实了碱金属掺杂的 BNNTs 能够产生放射电流, 电流比 CNTs 高两个数量级. 费米能级上的无节点波函数与低的功函数的结合构成碱金属掺杂 BNNTs 的主要优势. 由于碱金属掺杂 BNNTs 具有很大的放射电流以及稳定的化学结构, 它成为

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CB606405)、国家自然科学基金(批准号:10974099)和中央高校基本科研业务费专项(编号:65012031)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhoutg@nankai.edu.cn

非常好的电子放射器. 碱金属和碱土金属原子掺杂 BNNT 在量子计算方面同样成为目前的热点问题<sup>[17]</sup>.

在磁性性质方面, Si 和 Xue<sup>[18]</sup> 以及 Yang 等<sup>[19]</sup> 重点对掺杂 BN 单层的磁性进行了研究, 给出了态密度和磁矩等结果. 但是目前对于掺杂氮化硼的研究不够深入与系统, 例如不能给出掺杂体系的磁矩和杂质能级等系统结果, 也没有对局域磁矩和杂质能级的产生进行深入系统的分析. 我们采用第一性原理计算方法系统地研究了第一和第二主族元素 (即碱金属和碱土金属元素) 取代 BN 单层中 B 原子时的几何结构、磁性性质和电子结构. 研究中得到了相关磁性和电子结构的系统结果, 并深入分析了局域磁矩和杂质能级的来源, 尤其是在 Mg 和 Ca 掺杂体系中发现了半金属特性的存在, 这在自旋电子器件应用中具有实际意义.

## 2 模型和研究方法

六方 BN 单层的原胞含有 1 个 B 原子和 1 个 N 原子. 计算中采用  $7 \times 7$  的超胞, 降低相邻取代原子之间的电子态重叠, 从而避免相邻超胞掺杂的相互影响. 未掺杂的 BN 超胞包含 98 个原子, B 原子和 N 原子分别为 49 个. 掺杂时, 用杂质原子替换一个 B 原子. 未掺杂的六方 BN 单层及掺杂后的六方 BN 的结构如图 1 所示, 其中图 1 (a) 是未掺杂的六方 BN 单层, 具有 98 个原子, 构成一个  $7 \times 7$  的超胞; 图 1 (b) 是具有 B 缺陷的 BN 单层; 图 1 (c) 是杂

质原子取代 BN 单层中的 B 原子后的结构; 图 1 (d) 是掺杂后的 BN 单层的侧视图 (优化后), 反映出了掺杂后几何结构的变化.

我们计算了第一主族元素 (Li, Na, K) 和第二主族元素 (Be, Mg, Ca) 掺杂时的情况. 为了进行对比, 同时计算了未掺杂 BN 单层和具有 B 缺陷时的情况. 计算时采用 (Vienna *ab-initio* simulation package, VASP)<sup>[20–22]</sup>, 采用平面波展开价电子波函数, 采用 (projector augmented wave, PAW) 方法<sup>[23–25]</sup> 描述离子实与价电子的相互作用, 由于所计算体系较大, 为了提高计算速度并给出可靠结果, 对于 B 和 N 采用 VASP 软件包提供的 soft potential, 经过收敛测试, 平面波截断动能设定为 350 eV. 采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE)<sup>[26]</sup> 的广义梯度近似 (GGA) 描述交换关联能. 在几何结构的优化中, 采用  $3 \times 3 \times 1$  的  $k$  点网格, 原子间作用力小于  $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$  停止晶格弛豫, 采用  $5 \times 5 \times 1$  的  $k$  点的优化结果与  $3 \times 3 \times 1$  的几乎完全一致. 在磁性和电子结构的计算中采用  $5 \times 5 \times 1$  的  $k$  点, 保证将总能量收敛到 0.01 eV.

## 3 结果和分析

### 3.1 几何结构和成键能

金属元素掺杂 BN 单层在优化之后的相关晶格参数和成键能如表 1 所示. 表中  $h_N$  是与掺杂原子最近邻的 N 原子距 BN 平面的距离, 反映了掺杂

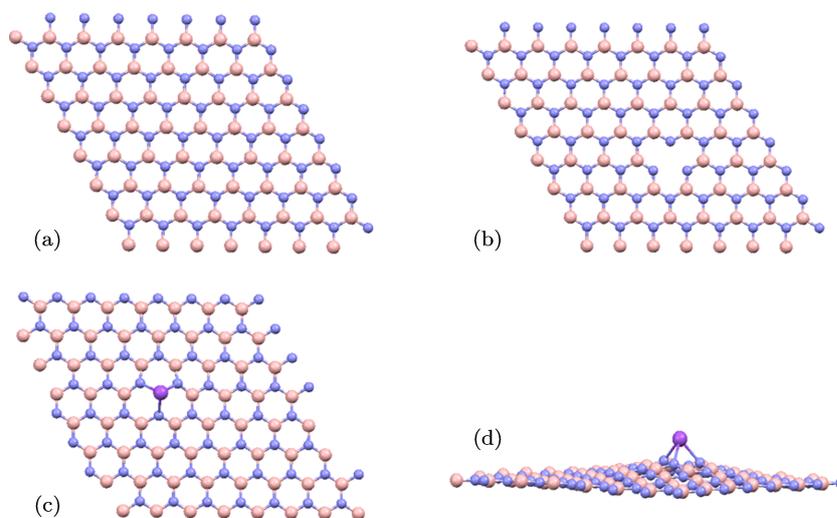


图 1 体系的几何结构模型 (a) 未掺杂; (b) 具有 B 缺陷; (c) 金属原子取代 BN 单层中的 B; (d) 掺杂后的侧视图 (优化后)

后 BN 单层的形变程度,  $d_{MN}$  为掺杂原子与最近邻的 N 原子的键长.  $E_b$  是成键能, 首先计算出具有 B 缺陷的 BN 单层和独立的杂质原子的总能, 并求和, 然后计算出优化后的体系的总能, 两者之差为成键能.

计算结果表明, 除 Be 掺杂 BN 之外, Li, Na, K, Mg 和 Ca 掺杂 BN 后,  $h_N$  接近 1 Å, 体现出较大的几何形变. 而对于 Be 掺杂的情况, 由于 Be 与 B 的原子半径相近, 所以其成键能很大,  $h_N$  很小, 相对于未掺杂的 BN, 其几何结构几乎没有变化. 此外, 在后面的结果可以看出 Be 掺杂 BN 单层的磁性性质和电子结构都具有特殊性. 表 1 中数据表明, 键长  $d_{MN}$  随着金属元素原子半径的增加而增大, 因此, 在同周期的元素中, Li, Na, K 掺杂后的键长分别大于 Be, Mg, Ca 掺杂后的键长. 在同主族的元素中, 原子序号越大的元素掺杂后的键长越长.

对于不同掺杂体系成键能的计算表明, 二价金属掺杂后的  $E_b$  近似为一价金属的两倍. 对于同一主族的掺杂元素,  $E_b$  的变化主要依赖于  $d_{MN}$  的变化,  $E_b$  随掺杂元素原子序数的增加而减小, 因为  $d_{MN}$  越小, 原子之间的作用越强, 成键能会越大. 但同时  $E_b$  也会受到  $h_N$  影响, 因为  $h_N$  越大, 掺杂后 BN 单层的形变越大, 体系因此就要多付出一定的能量, 导致计算出的成键能变小. 因此, 由于 Mg 掺杂 BN 的形变最大, 导致了计算出的成键能小于同主族元素 Ca 掺杂的情况.

表 1 不同掺杂情况下 BN 单层晶格的相关参数和成键能

掺杂类型	$h_N/\text{Å}$	$d_{MN}/\text{Å}$	$E_b/\text{eV}$
第一主族元素掺杂的 BN 单层			
Li	0.973908	1.950	5.52
Na	0.976068	2.304	4.39
K	0.860274	2.679	4.30
第二主族元素掺杂的 BN 单层			
Be	0.096102	1.536	10.57
Mg	1.208970	1.935	6.61
Ca	1.103076	2.207	8.56

### 3.2 磁性性质

表 2 给出了第一、第二主族金属元素掺杂 BN 单层后超胞的总磁矩以及掺杂原子和最近邻 N 原子上的局域磁矩. 为了进行对比, 同时给出的还有

未掺杂的 BN 和具有 B 缺陷的 BN 的情况. 表中,  $M$  表示超胞的总磁矩,  $M_N$  表示与杂质原子最近邻的 N 原子的局域磁矩,  $M_{\text{metal}}$  表示杂质原子的局域磁矩. 可以看出第一主族金属 Li, Na, K 掺杂后的 BN 单层总磁矩为 2  $\mu\text{B}$ , 这是因为杂质原子为 +1 价, 导致体系缺少两个电子. 第二主族金属 Mg 和 Ca 掺杂的 BN 单层总磁矩为 1  $\mu\text{B}$ , 此时杂质原子为 +2 价, 体系缺少一个电子. 与其他金属元素掺杂 BN 单层不同, Be 掺杂后的总磁矩为 0.705  $\mu\text{B}$ , 不是整数. 此外, 具有 B 缺陷的 BN 单层总磁矩为 2.85  $\mu\text{B}$ , 而文献 [15, 18] 采用数值原子轨道方法给出的结果为 3  $\mu\text{B}$ , 文献 [19] 采用 FLAPW 方法给出的结果为 0.87  $\mu\text{B}$ . 我们的结果与文献 [15,18] 相一致, 0.15  $\mu\text{B}$  误差是由于我们采用平面波展开价电子波函数, 而不是采用数值原子轨道方法. 因而我们的研究结果更支持 BN 具有 B 空位时总磁矩接近 3  $\mu\text{B}$  的结论.

从表 2 中的结果可以看出, 对于局域磁矩, 除 Be 掺杂的情况外, 体系的磁矩主要局域在与杂质原子最近邻的 N 原子上. 例如 K 掺杂的情况, 与 K 最近邻的 N 原子上的局域磁矩为 0.516  $\mu\text{B}$ . 而对于 Be 掺杂的情况, 与 Be 最近邻的 N 原子上的局域磁矩仅为 0.077  $\mu\text{B}$ , 数值很小, 这是因为磁矩分散在超胞的所有 N 原子上, 这从后面的自旋密度图中可以看出. 作为杂质的金属原子上基本没有磁矩, 即使磁矩比较明显的 Li 和 Ca 掺杂后也仅为 0.013  $\mu\text{B}$  和 0.015  $\mu\text{B}$ .

表 2 磁矩随不同掺杂元素的变化

BN 类型	$M/\mu\text{B}$	$M_N/\mu\text{B}$	$M_{\text{metal}}/\mu\text{B}$
未掺杂的 BN 单层和具有 B 缺陷的 BN 单层			
BN	0.000	0.000	—
B 缺陷	2.850	0.645	—
第一主族元素掺杂的 BN 单层			
Li	2.000	0.484	0.013
Na	2.000	0.508	-0.003
K	2.000	0.516	0.001
第二主族元素掺杂的 BN 单层			
Be	0.705	0.077	-0.006
Mg	1.000	0.194	0.003
Ca	1.000	0.212	0.015

未掺杂的 BN 单层、带有 B 空位的 BN 单层和

金属元素掺杂的六种 BN 单层的自旋密度分布如图 2 所示. 其中图 2(a) 为未掺杂的 BN 单层自旋密度, 可以看出未掺杂的 BN 自旋密度为 0. 图 2(b) 为具有 B 缺陷的 BN 单层的自旋密度, 磁矩主要集中在缺陷周围的 N 原子上, 与文献 [15,18] 给出的结果一致; 图 2(c)—(h) 分别为 Li, Na, K, Be, Mg 和 Ca 掺杂 BN 单层的自旋密度. 从图 2(f) 可以看到 Be 掺杂的 BN 磁矩分布在整个 BN 单层的 N 上. 除 Be 掺杂之外的金属掺杂和 B 缺陷的 BN 单层, 电子自旋主要集中在与杂质原子最近邻的 N 原子上, 而 B 原子和金属原子上自旋密度很小.

对于杂质原子最近邻的 N 原子上的自旋密度主要有两种形状, 除 Be 以外的元素掺杂时, 自旋密度形状与  $p_x$ - $p_y$  杂化轨道形状相似, 而 Be 掺杂时自旋密度与  $p_z$  轨道形状相似. 前者表明 N 上的磁

矩主要来自于  $p_x$  和  $p_y$  轨道的杂化, 而后者的磁矩来自于  $p_z$  轨道. 这是因为 Be 取代 BN 单层中的 B 时, 几何结构改变很小, 电子结构相对于未掺杂 BN 没有明显变化, 只是因为缺少一个电子而产生一个空穴, 空穴分布在 N 原子  $p_z$  轨道上.

### 3.3 电子结构

为了进一步在电子结构上解释图 2 中的电子自旋密度分布并了解掺杂后 BN 单层的电子结构, 我们计算了体系的总态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS).

未掺杂的 BN 单层、具有 B 缺陷的 BN 和六种金属元素掺杂的 BN 单层的总态密度如图 3 所示. 图 3(a) 为未掺杂的 BN 单层的总态密度, 在费米能

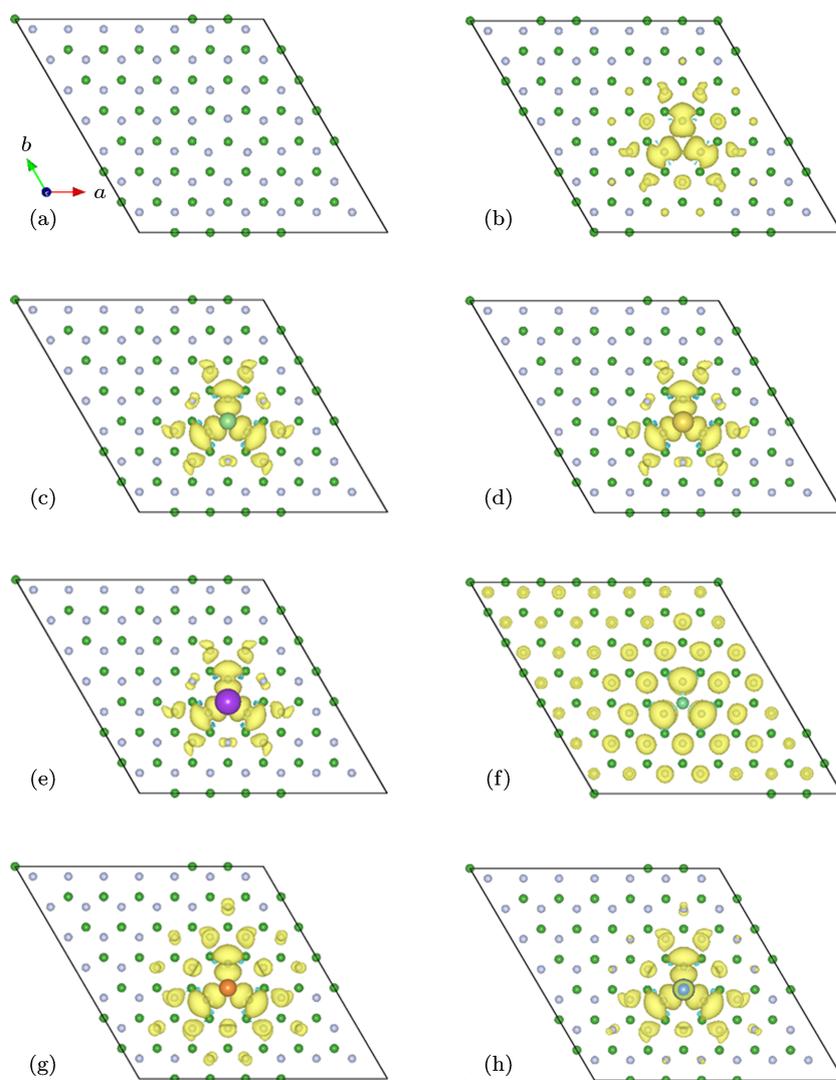


图 2 自旋密度图 (a) 未掺杂; (b) 具有 B 缺陷; (c) Li 掺杂; (d) Na 掺杂; (e) K 掺杂; (f) Be 掺杂; (g) Mg 掺杂; (h) Ca 掺杂

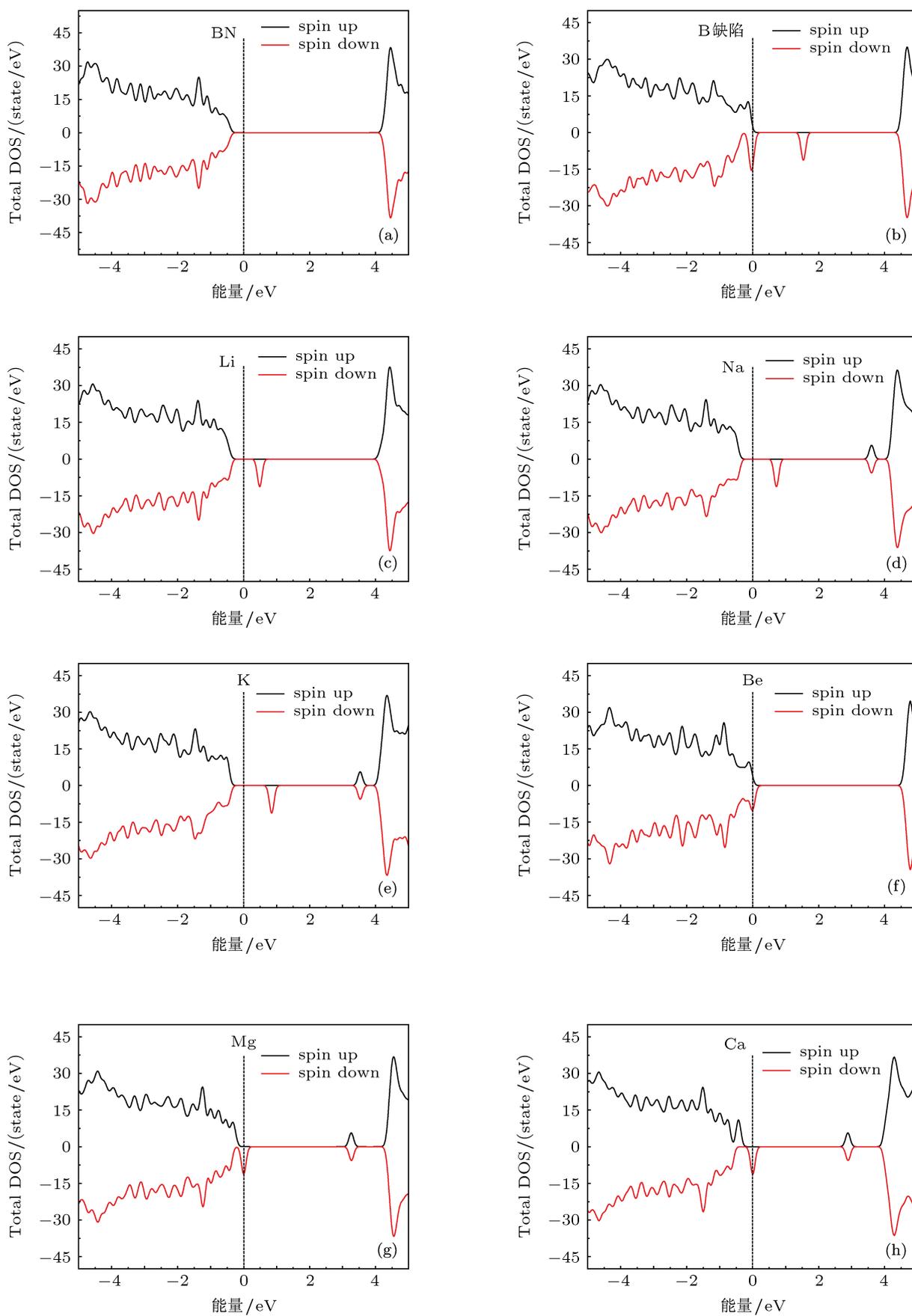


图3 总自旋极化态密度 (a) 未掺杂; (b) 具有 B 缺陷; (c) Li 掺杂; (d) Na 掺杂; (e) K 掺杂; (f) Be 掺杂; (g) Mg 掺杂; (h) Ca 掺杂. 虚线 (0 eV) 表示费米能级

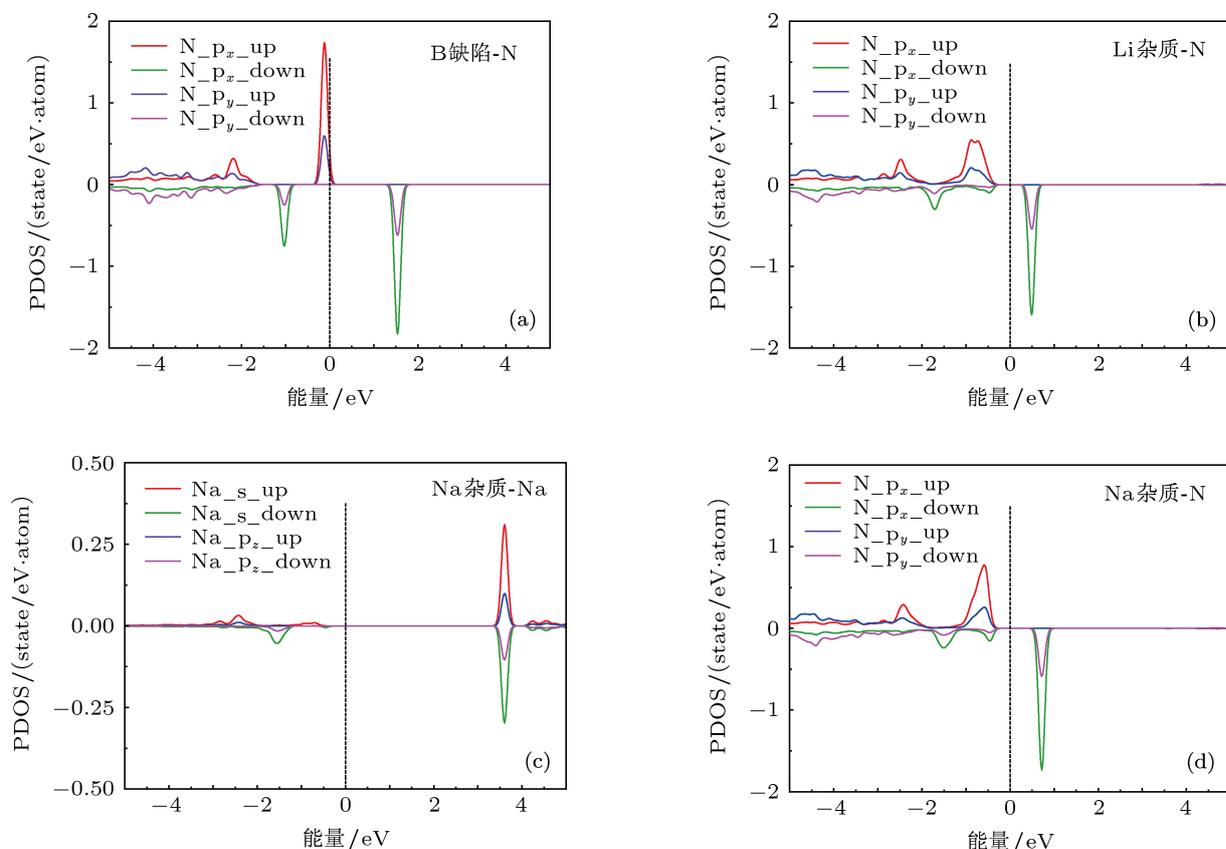
级处没有电子填充,属于绝缘体,而且DOS完全对称,没有磁性.当缺少一个B原子或B原子被金属元素取代时,DOS不对称,具有磁性.图3(b)为缺少一个B原子的BN单层的总态密度,与文献[15,18]给出的结果相一致,其费米能级处有电子填充,具有金属性.图3(c)—(e)分别是Li,Na和K掺杂的BN单层的总态密度图,其费米能级处没有态密度,维持了绝缘体的特性.图3(f)是Be掺杂的BN单层的总态密度,在费米能级处有电子填充,具有金属性.图3(g),(h)分别为Mg和Ca掺杂时的总态密度,可以看出体系是半金属,在费米能级处,自旋向上没有态密度,而自旋向下有态密度.

杂质体系产生明显的杂质能级,而且杂质能级的位置随着掺杂元素的不同而不同.B缺陷的BN单层的杂质能级在0.05和1.55 eV.Li掺杂后的BN单层杂质能级在0.50 eV.Na掺杂的BN单层杂质能级在0.75和3.55 eV,K掺杂的BN与Na掺杂的情况类似,杂质能级也在0.75和3.55 eV.Be掺杂的BN单层杂质能级在0.05 eV.Mg掺杂后的BN单层杂质能级在0和3.25 eV.Ca掺杂后的BN单

层杂质能级在0和2.85 eV.

对分波态密度的进一步计算,可以得到杂质能级产生的原因.由于所研究体系主要涉及s电子和p电子,因此对杂质能级的分析仅考虑s轨道和p轨道的贡献.图4给出了具有B缺陷的BN单层和不同金属掺杂的BN单层的分波态密度.图4(a)是B缺陷的BN单层中N原子的PDOS,图4(b)是Li掺杂BN时与Li原最近邻的N原子的PDOS;图4(c),(d)分别是Na掺杂BN时Na原子和最近邻的N原子的PDOS;图4(e),(f)分别是K掺杂BN时K原子和最近邻的N原子的PDOS;图4(g),(h)分别是Be掺杂BN时Be原子和最近邻的N原子的PDOS;图4(i),(j)分别是Mg掺杂BN时Mg原子和最近邻的N原子的PDOS;图4(k),(l)分别是Ca掺杂BN时Ca原子和最近邻的N原子的PDOS.

以Mg掺杂的情况为例进行分析.从总态密度可以看出,Mg掺杂后的BN单层的杂质能级分别处于0和3.25 eV(图3(g)).从分波态密度可知(图4(i)和(j)),能量在0 eV附近时,对于Mg原



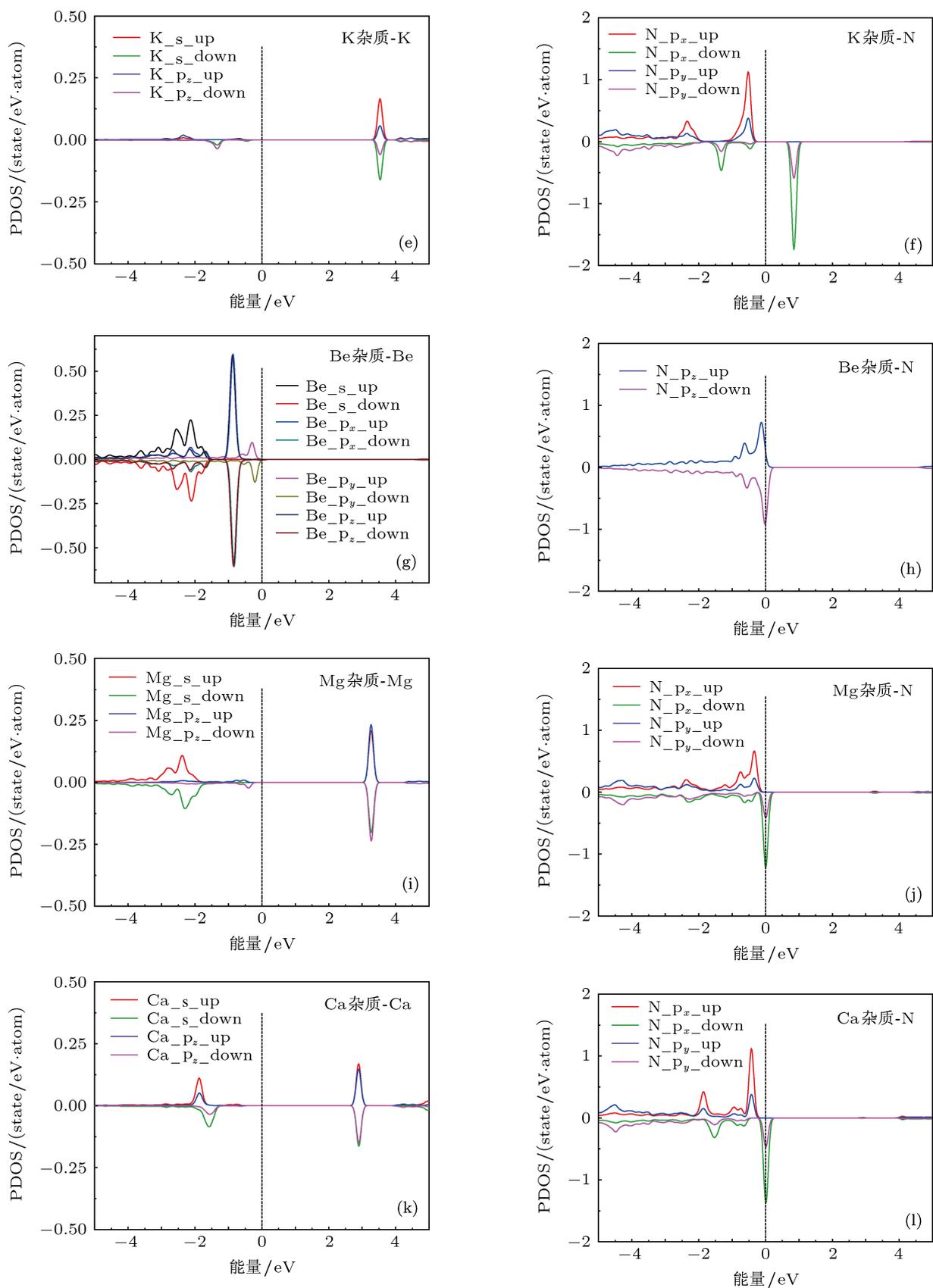


图4 分波态密度 (a) B 缺陷, N 原子; (b) Li 掺杂, N 原子; (c) Na 掺杂, Na 原子; (d) Na 掺杂, N 原子; (e) K 掺杂, K 原子; (f) K 掺杂, N 原子; (g) Be 掺杂, Be 原子; (h) Be 掺杂, N 原子; (i) Mg 掺杂, Mg 原子; (j) Mg 掺杂, N 原子; (k) Ca 掺杂, Ca 原子; (l) Ca 掺杂, N 原子

子, 所有轨道的态密度均小于  $-0.05$  state/eV·atom; 而 N 原子  $p_x$  轨道的态密度达到  $-1.22$  state/eV·atom, 在  $p_y$  轨道达到  $0.41$  state/eV·atom, 这说明  $0$  eV 处的电子态密度主要来自于 N 原子, 而 N 的态密度主要来自 N 原子的  $p_x$  和  $p_y$  轨道. 因此, 在  $0$  eV, 掺杂后 BN 单层态密度主要来源于 N 的  $p_x$  和  $p_y$  轨道杂化. 能量在  $3.25$  eV 附近时, Mg 的 s 轨道和  $p_z$  轨道态密度的峰值约为  $0.2$  state/eV·atom, 而  $p_x$  和  $p_y$  轨道的态密度为  $0$ , 说明 Mg 在  $3.25$  eV 的态密度由 s 轨道和  $p_z$  轨道杂化产生. 而 N 原子, 在  $3.25$  eV 处的态密度很小. 因此在  $3.25$  eV, 掺杂后 BN 单层的态密度主要来源于 Mg 的 s 和  $p_z$  轨道杂化.

为了进一步研究杂质能级的来源, 可以绘制杂质能级处的电荷密度图, 图 5 给出了 Mg 掺杂的 BN 单层在两个杂质能级处的电荷密度图. 图 5(a) 为  $3.25$  eV 处的电荷密度图, 杂质金属元素的电荷密度大于周围 N 原子的电荷密度. 形状呈现半球形, 在  $z$  轴方向上有突起, 进一步形象地说明在  $3.25$  eV 处的杂质能级由 Mg 原子的 s 轨道和  $p_z$  轨道杂化产生. 5(b) 为  $0$  eV 处的电荷密度图, 可以看出杂质原子上基本没有电荷分布, 电荷主要集中在周围的 N 原子上. 形状类似于  $p_x$ - $p_y$  轨道杂化, 这与前面给出的分波态密度完全一致.

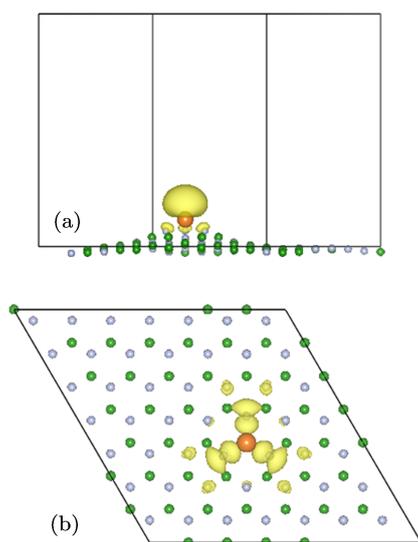


图 5 Mg 掺杂的 BN 单层在两个杂质能级处的电荷密度图 (a)  $3.0$ — $3.5$  eV 能量范围; (b)  $-0.2$ — $0.2$  eV 能量范围

与 Mg 掺杂 BN 单层的分析方法相类似, 我们得到了 Li, Na, K, Be 和 Ca 掺杂 BN 单层以及 B 缺陷的 BN 单层的杂质能级的产生原因. 在能量较低

的杂质能级处 ( $0$  eV 附近), Be 掺杂的 BN 单层在杂质能级处的态密度来自于 N 的  $p_z$  轨道, 而 N 的  $p_x$ ,  $p_y$  和 s 轨道对态密度贡献很小. 金属原子 Be 对态密度几乎没有贡献. 除 Be 以外的第一、第二主族金属元素 (Li, Na, K, Mg 和 Ca) 掺杂 BN 单层时, 态密度主要来源于 N 原子的  $p_x$  和  $p_y$  轨道, N 的  $p_z$  和 s 轨道对态密度贡献较小. 同样, 掺杂的金属原子对态密度没有贡献. 其中, Na 与 K, Mg 与 Ca 的分波态密度分布非常相似, 因此掺杂后的 BN 单层在此杂质能级处具有相似的结构. 对于具有 B 缺陷的 BN 单层而言, 较低能量的杂质能级处态密度来自于 N 的  $p_x$ ,  $p_y$  和  $p_z$ , N 的 s 对态密度的贡献很小.

在能量较高的杂质能级处, 不同掺杂类型的 BN 单层 PDOS 分布大不相同. Li 和 Be 掺杂的 BN 单层没有较高能量处的杂质能级. Na, K, Mg 和 Ca 掺杂的 BN 单层态密度来源于金属原子的 s 和  $p_z$  轨道. 与  $0$  附近的杂质能级不同, Na 与 K 的 PDOS 曲线形状近似, 而 Na 的数值更大. 同样 Mg 和 Ca 的 PDOS 曲线形状相似, Mg 的数值大于 Ca. 对于 B 缺陷的 BN 单层, 态密度主要来自于 N 的  $p_x$  和  $p_y$  轨道.

## 4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了第一、第二主族元素取代六方 BN 单层中的 B 的几何结构、磁性性质和电子结构. 研究发现掺杂后的 BN 单层因缺少电子而出现明显的自旋极化特性. 对 Li, Na, K 而言, 掺杂后超胞的总磁矩为  $2 \mu\text{B}$ ; 对 Mg, Ca 而言, 超胞的总磁矩为  $1 \mu\text{B}$ , 对于 Be 而言, 超胞的总磁矩为  $0.705 \mu\text{B}$ . 此外, 通过对计算结果和自旋密度图的分析, 发现第一主族碱金属元素与除 Be 之外的第二主族金属元素掺杂的 BN 单层, 磁矩主要集中在与杂质原子最近邻的 N 原子上. 对于 Be 掺杂的情况, 磁矩分散在所有的 N 原子上. 对于电子结构的研究, 给出了掺杂后的 BN 的总态密度和分波态密度, 并分析了杂质能级的产生. 费米能级附近的杂质能级主要由杂质原子最近邻的 N 原子的  $p_x$  和  $p_y$  轨道杂化形成, 更高能量位置的能级主要由杂质原子的 s 轨道和  $p_z$  轨道形成. 研究还发现, Mg 和 Ca 掺杂的六方 BN 单层呈现半金属特性.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov M V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva IV, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [3] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [4] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [5] Zheng H, Wang S Q, Cheng H M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4852 (in Chinese) [郑宏, 王绍青, 成会明 2005 物理学报 **54** 4852]
- [6] Fert A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517
- [7] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [8] Chopra N G, Luyren R J, Cherry K, Crespi V H, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 1995 *Science* **269** 966
- [9] Loiseau A, Willaime F, Demoncey N, Hug G, Pascard H 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4737
- [10] Golberg D, Bando Y, Tang C C, Zhi C Y 2007 *Adv. Mater.* **19** 2413
- [11] He K H, Zheng G, Lü T, Chen G, Ji G F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2908 (in Chinese) [何开华, 郑广, 吕涛, 陈刚, 姬广富 2006 物理学报 **55** 2908]
- [12] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D, Zhang H Q, Liu M, Yuan L, Xü J J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1126 (in Chinese) [刘秀英, 王朝阳, 唐永建, 孙卫国, 吴卫东, 张厚琼, 刘淼, 袁磊, 徐嘉靖 2009 物理学报 **58** 1126]
- [13] Yang H S, Nie A M, Zhang J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1364 (in Chinese) [杨杭生, 聂安民, 张建英 2009 物理学报 **58** 1364]
- [14] Azevedo S, Kaschny J R, Castilho C M, Mota F B 2007 *Nanotechnology* **18** 495707
- [15] Azevedo S, Kaschny J R, Castilho C M, Mota F B 2009 *Eur. Phys. J. B* **67** 507
- [16] Yan B H, Park C, Ihm J, Zhou G, Duan W H, Park N 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 17012
- [17] Belonenko M B, Lebedev N G 2009 *Tech. Phys.* **54** 338
- [18] Si M S, Xue D S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 193409
- [19] Yang J H, Dongyoo K, Hong J S, Qian X H 2010 *Surf. Sci.* **604** 1603
- [20] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [21] Kresse G, Hafner J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1999 *Phys. Rev. B* **54** 1758
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

## First principles calculations of h-BN monolayer with group IA/IIA elements replacing B as impurities\*

Liu Yue-Ying Zhou Tie-Ge<sup>†</sup> Lu Yuan Zuo Xu

(College of Information Technical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 11 May 2011; revised manuscript received 27 June 2012)

### Abstract

Using the first principles calculations based on the density-functional theory, we study the geometric structures, magnetisms, and electronic structures of h-BN monolayer with group IA/IIA elements (Li, Na, K, B, Mg and Ca) replacing B as impurities. It is shown that the nonmagnetic substitutional impurities can induce spin polarization in nonmagnetic BN monolayer. For Li, Na and K impurities, the total magnetic moment of the supercell is 2  $\mu\text{B}$ ; for Mg and Ca, it is 1  $\mu\text{B}$ . The magnetic moments are mainly localized on the nearest neighbor N atoms. The magnetic moment of the supercell with Be impurity is 0.705  $\mu\text{B}$ , distributed over all N atoms. Spin polarized densities of states are presented, including total density of states and orbital-projected partial density of states. The origin of local magnetic moments and impurity energy level are explained. It is also found that the Mg and Ca doped systems are half metallic.

**Keywords:** first principles calculation, density-functional theory, hexagonal boron nitride monolayer

**PACS:** 63.20.dk, 68.65.-k, 85.75.-d

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB606405), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974099), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 65012031).

<sup>†</sup> E-mail: zhoutg@nankai.edu.cn