

电场、应力和电荷态对 Ti_2CO_2 电子性质调控的理论研究

王昌英¹, 路宇畅², 任翠兰², 王刚¹, 怀平^{2,3}

(1. 常州工学院 理学院, 常州 213032; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800; 3. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘要: MXene 是一类具备丰富物理化学性质的新型二维过渡金属碳化物, 在储能、催化、复合材料、发光材料等领域都表现出潜在的应用前景。元素掺杂、结构缺陷、表面功能化、外加电场、外加应力等方法为调节二维材料性能的有效手段。作为厚度最小和最轻的含钛 MXene 材料, Ti_2CO_2 具有间接半导体特性, 本工作研究外加电场、外加应力和电荷态等条件对 Ti_2CO_2 电学性能的调控。结果表明: 无缺陷 Ti_2CO_2 原胞的带隙随着外加电场的增强而变小。在 Ti_2CO_2 体系中, 碳空位较易形成。研究发现拉伸应力可以改变含碳空位体系的导电能力, 费米能级附近的能带随着拉伸应力的增大而逐渐平滑。研究还发现电荷态会改变含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的能带结构, 随着电荷态的增加, 体系费米能级的位置逐渐降低, 且电荷态为 +2 时, 含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞表现出半导体特性, 带隙类型转变为直接带隙, 带隙值为 0.489 eV。

关键词: 第一性原理; Ti_2CO_2 ; 电场; 应力; 电荷态; 电子性质

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Theoretical Studies on the Modulation of the Electronic Property of Ti_2CO_2 by Electric Field, Strain and Charge States

WANG Chang-Ying¹, LU Yu-Chang², REN Cui-Lan², WANG Gang¹, HUAI Ping^{2,3}

(1. School of Sciences, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213032, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, 3. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: As a new two-dimensional transition metal carbides, MXene has various potential applications, such as energy storage, catalyst, composite material, and luminescent materials for their excellent physical and chemical properties. The element doping, geometrical defect, surficial functionalization, external electric field, and external strain can be used as effective methods for modulation of their properties. Ti_2CO_2 , the thinnest Ti-based MXene, exhibits semiconducting character. The effects of electric field on the band structure of perfect primitive Ti_2CO_2 were explored in this work. The results revealed that the band gap of perfect primitive Ti_2CO_2 decreased with the increasing electric field. Carbon (C) vacancy in Ti_2CO_2 MXene was easily produced during the preparation process. Further investigation showed that the tensile strain could be used to regulate the conductivity of this system as the bands around the Fermi energy become smoother with increasing tensile strain. The investigation of charged C vacancy doped $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 indicated that its Fermi energy decreased with the increase of charge state. When it was +2 charged, the C vacancy

收稿日期: 2019-06-06; 收到修改稿日期: 2019-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(11847064, 11605273); 上海市自然科学基金(16ZR1443100)

National Natural Science Foundation of China (11847064, 11605273); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (16ZR1443100)

作者简介: 王昌英(1988-), 女, 讲师. E-mail: wcy58462006@126.com

WANG Chang-Ying (1988-), female, lecturer. E-mail: wcy58462006@126.com

通讯作者: 任翠兰, 研究员. E-mail: rencuilan@sinap.ac.cn; 怀平, 研究员. E-mail: huaiping@sinap.ac.cn

REN Cui-Lan, professor. E-mail: rencuilan@sinap.ac.cn; HUAI Ping, professor. E-mail: huaiping@sinap.ac.cn

doped $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 exhibited semiconducting character and owned a direct band gap of 0.489 eV.

Key words: first-principles; Ti_2CO_2 ; electric field; strain; charge state; electronic property

二维材料因电子、力学和光学等独特的性质,越来越受到基础科学研究以及工程应用等领域的关注^[1-3]。过渡金属碳化物(MXenes, 化学式: $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$)是一类具有三明治夹层结构的新型二维材料,其主要通过 HF 选择性刻蚀三维层状 MAX 相材料的 A 层原子制备而成。MAX 相($\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, $n=1-3$)是指三元层状过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物,其中 M 为过渡金属, X 为碳或氮, A 为第三主族、第四主族的元素^[4],或少数副族元素^[5]。Naguib 等^[6]于 2011 年通过氟化氢刻蚀 MAX 相材料首次获得了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, 从此打开了 MXene 材料研究及应用的大门。MXene 材料中的 T 元素表示官能团,因制备过程的不同,官能团主要有 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 NH_3 和 NH_4^+ 等多种类型。

过渡态金属与碳原子之间容易形成共价键-离子键-金属键类型的混合价键,该混合价键具有更多的自由度,这使得 MXene 材料的物理化学性能更加丰富,且具有更强的可调控性。MXene 材料在储能^[7-8]、催化^[9-10]、复合材料^[11]、发光材料^[12-13]和电子^[14-16]等领域表现出众多应用潜景。在核能领域, MXene 大的比表面积、丰富的活性位点及良好的抗辐照及热导性能,有望用于放射性元素及重离子去除(环境治理)^[17]。自 MXene 材料发现以来,众多实验研究人员试图合成更多新型 MXene 材料,众多理论工作者在探索 MXene 材料的应用方面也在不懈努力。到目前,成功合成的 MXene 材料已多达数十种,如 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 、 Ti_4N_3 、 Zr_3C_2 、 Hf_3C_2 、 V_2C 、 Nb_2C 、 Mo_2C 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 和 $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{C}_2$ 等^[6,18-25]。多数已合成的 MXene 材料呈现本征的金属性,而 Ti_2CO_2 、 Sc_2CF_2 和 Sc_2CO_2 等呈现半导体性质^[26]。通过官能团、外加电场、应力等条件可以对半导体性 MXene 材料的电子性质进行有效调控,这对于拓展 MXene 材料的应用研究具有重要意义。含钛 MXene 材料因最早面世且表现出丰富的物理化学性能,与其相关的研究更加丰富且深入。

1 Ti_2CO_2 的基本物性研究

Ti_2CT_x 是厚度最小的含钛 MXene 材料,于 2012 年通过氟化氢刻蚀 MAX 相材料 Ti_2AlC 制备而成^[18]。一般制备方法可以得到含 O^{2-} 、 OH^- 和 F^- 官

能团的 Ti_2CT_x 。近期,中国科学院宁波材料技术与工程研究所黄庆研究员团队首次在 ZnCl_2 熔融盐中制备成功全氯基 Ti_2CT_x MXene 材料^[27]。表面基团的类型及吸附位置会改变 Ti_2CT_x 的结构稳定性、电子结构和化学稳定性^[28]。以电学性能为例, Ti_2C 、 Ti_2CF_2 、 Ti_2CCl_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 的基态表现出金属特性^[27,29],而 Ti_2CO_2 表现出半导体特性^[26]。在力学性能上,由于 MXene 中较强的 Ti-C 键, Ti_2C 材料的面内劲度常数为 $142 \text{ N/m}^{[30]}$ 。而 Ti_2CF_2 和 Ti_2CO_2 的体弹模量分别为 159 和 $238 \text{ N/m}^{[29]}$ 。 Ti_2C 材料还是潜在的二维柔性材料,其断裂应变可达 17% ,而 Ti_2CO_2 在氧官能团的作用下,其断裂应变超过 20% ^[31]。

元素掺杂、表面功能化程度、缺陷、纳米带、外加电场和应力等在调控二维材料性能方面都起着非常重要的作用^[32-37]。以纳米带的宽度及晶体取向为例,其可以用来调控 Ti_2CO_2 纳米带的能隙^[38],研究表明锯齿形纳米带的能隙很小,甚至接近于零,而非对称的扶手椅形的能隙随纳米带宽度增加反而减小。目前关于 Ti_2CO_2 的理论研究多集中于无缺陷情况,而实验上制备得到的 Ti_2C 纳米材料不可避免地含有空位等晶体缺陷^[35]。在之前的工作中,本课题组系统地研究了碳空位、氧空位和钛空位对 Ti_2CO_2 稳定性及电子性质的影响^[39]。相对于氧空位和钛空位, Ti_2CO_2 中碳空位的形成能非常低。而且碳空位的存在使得 Ti_2CO_2 的能带结构从半导体性向金属性转变。

综上所述,表面氧功能化的 Ti_2CO_2 MXene 材料是结构稳定的间接带隙半导体材料。外部条件如缺陷、电场和应力等均可使其电学性能发生改变。到目前为止, Ti_2CO_2 电学性质随外部条件的响应依旧没有系统的研究。基于之前的工作,本课题组研究了电场对无缺陷 Ti_2CO_2 原胞能带结构的影响,并进一步研究了应力和电荷态对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响。研究发现电场会使无缺陷 Ti_2CO_2 的带隙变小,应力会改变含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞在费米能级附近的能带结构,而电荷态会改变含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞费米能级的位置,进而改变其能带结构。

2 计算方法

本研究的所有计算都是基于密度泛函理论,通过 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)软件

包实现的^[40]。价-核电子之间的相互作用通过投影-缀加平面波势来处理^[41]。交换关联能通过广义梯度的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函来处理^[42]。波函数使用平面波基组展开法, 截断能取为 520 eV。在所有计算中, 布里渊区 k 点都采用 Γ 中心取样法。

在所有研究体系的计算中, 为了尽可能减小 Ti_2CO_2 纳米片与其周期性重复结构之间的相互作用, 真空层的取值都大于 2.5 nm。 Ti_2CO_2 原胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞分别包含 5 和 20 个原子, 在基本的性质计算中, k 点取值分别为 $42 \times 42 \times 1$ 和 $18 \times 18 \times 1$ 。在计算过程中, 系统总能量和 Hellmann-Feynman 力的收敛标准分别设置为 10^{-6} eV 和 0.1 eV/nm。

3 结果与讨论

如图 1 所示, Ti_2CO_2 MXene 材料可以通过氟化氢将相应的 MAX 相材料(Ti_2AlC)中 Al 层腐蚀掉获得。 Ti_2CO_2 是厚度最小的含钛 MXene 材料, 其中心为碳原子层, 碳原子层两侧为钛原子层, 最外侧为氧官能团。根据本课题组之前的研究结果, 氧官能团吸附在 Ti_2C 两侧无碳原子的空心位置时, Ti_2CO_2 是最稳定的^[39]。 Ti_2CO_2 的原子结构如图 1(c)中示意图所示, 其中图 1(c)上是 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的侧视图, 图 1(c)下是 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的俯视图。基于此种结构模型和现有计算方法, 优化得到 Ti_2CO_2 原胞的晶格常数是 0.3034 nm, 这和已有文献[43]结果一致。

Ti_2CO_2 材料中, 钛原子与碳原子之间容易形成共价键-离子键-金属键类型的混合价键, Bader 电荷分析表明, 在 Ti_2CO_2 中, 钛原子是失电子的, 失电

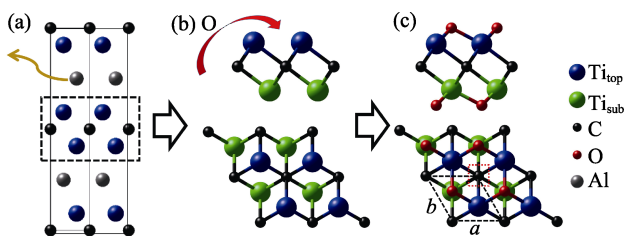


图 1 (a) MAX 相 Ti_2AlC 结构图, (b) $2 \times 2 \times 1$ Ti_2C 超胞的侧视图(上)和俯视图(下), (c) $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的侧视图(上)和俯视图(下)

Fig. 1 (a) Geometrical structure of Ti_2AlC MAX phase, (b) side view (upper panel) and top view (lower panel) of $2 \times 2 \times 1$ Ti_2C supercell, and (c) side view (upper panel) and top view (lower panel) of $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 supercell

The blue, green, black, red and silver ball represent the upper layer Ti, sublayer Ti, carbon, oxygen, and aluminum atoms, respectively. The unit cell of Ti_2CO_2 is marked by the dashed black line in (c) and the carbon vacancy is marked by the dashed red line

子数 1.712, 碳原子和氧原子是得电子的, 得电子数分别是 1.405 和 1.010。

无缺陷的 Ti_2CO_2 呈现间接半导体特性, 如图 2(a) 所示, 其带隙为 0.305 eV。该值和之前的文献报道一致^[39,44]。本课题组首先研究了外加电场对无缺陷 Ti_2CO_2 能带结构的影响。图 2(a~f)给出了外加电场从 0 eV/nm 增加到 50 eV/nm 时 Ti_2CO_2 能带结构的变化。从图中可以看出, 随着外加电场的增加, Ti_2CO_2 的带隙类型保持不变, 一直呈现间接带隙半导体性质, 但带隙值逐渐变小。电场在 0, 10, 20, 30, 40 和 50 eV/nm 时的间接带隙值分别为 0.305, 0.295, 0.272, 0.239, 0.200 和 0.161 eV。因此 Ti_2CO_2 作为电子材料使用时, 可以通过外加电场的方法来调控其带隙值。

对二维 MXene 材料的电子结构调控中, 应力调控及缺陷态是另外两种常见手段。Chakraborty 等^[30]的研究表明, Ti_2CO_2 材料在拉伸应力条件下的双轴临界应变为 23%, 远高于相应条件下 Ti_2C 材料的临界应变(8%)。Guo 等^[31]的研究也表明氧功能团将 Ti_2C 的双轴临界应变从 9.5%提高到 20%。Guo 等认为在拉伸情况下, Ti_2C 中表面 Ti 原子层的瓦解是 Ti_2C 失效的主要原因, 而氧功能团可以减缓 Ti_2C 中 Ti 原子层的瓦解, 从而改善其力学性质, 使其材料韧性增加。然而, 二者在弹性应变阶段的应力-应变曲线是相似的, 这使得他们的杨氏模量非常接近。 Ti_2CO_2 MXene 中, 相比于钛空位和氧空位, 碳空位(如图 1(c)所示)的形成能非常低, 以 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞为例, 其中的碳空位形成能为 0.385 eV, 远低于其它两种成分的空位形成能, 因此在此类二维材料中, 碳空位较易形成^[39]。已有的实验研究也表明, Ti_2C 纳米材料不可避免地含有空位等晶体缺陷^[18]。在本工作中, 我们对含碳空位的 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的电学性能进行了研究。含碳空位的 Ti_2CO_2 超胞能带结构(图 3(a)所示), 和无缺陷的 Ti_2CO_2 超胞能带结构(图 2(a))相比, 超胞的能带结构因碳空位的存在从间接半导体性转变为金属性。

Yu 等^[45]研究了双轴和单轴拉伸对 Ti_2CO_2 原胞能带结构的影响, 在拉伸应力下, 导带底能级的变化使双轴应变为 4%时, Ti_2CO_2 原胞由间接半导体变为直接半导体, 单轴应变为 6%时, Ti_2CO_2 由间接半导体变为直接半导体。本课题研究了双轴拉伸对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞电子结构的影响。体系的拉伸应变范围从 0 到 7%, 该范围应变属于材料的弹性形变。不同应力条件下含碳空位的 Ti_2CO_2 超胞能带结构如图 3(b~h)所示。可以看出, 拉伸应力的施

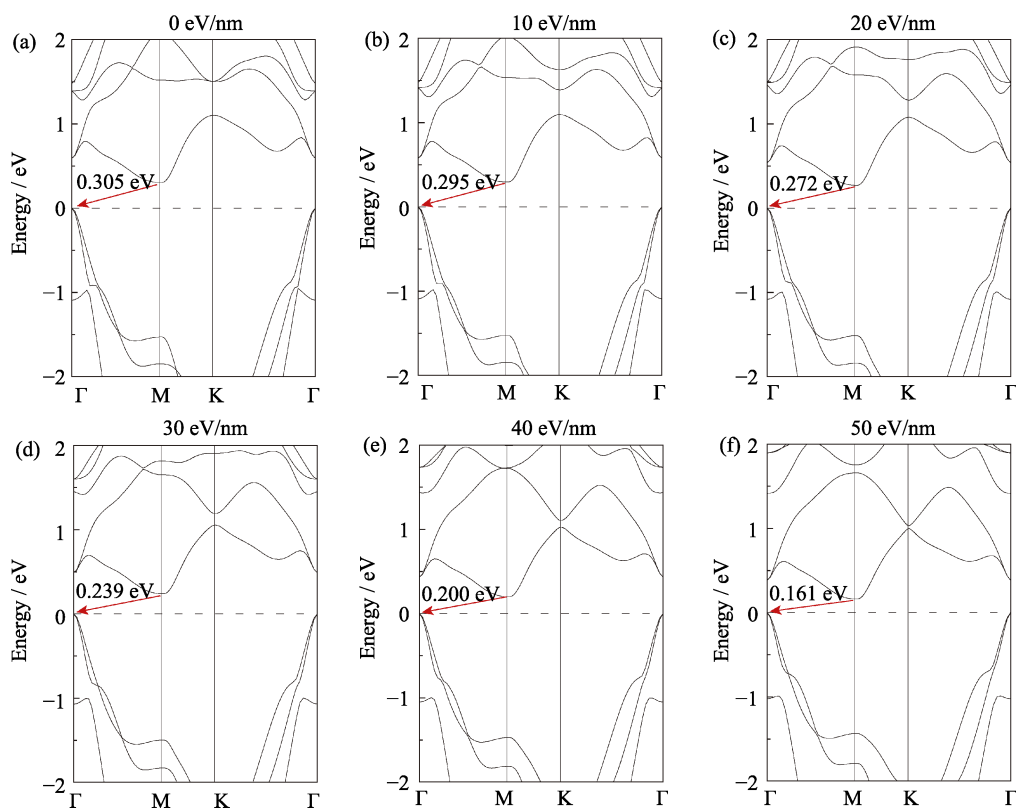


图 2 外界电场对 Ti_2CO_2 原胞能带结构的影响, 虚线表示体系费米能级的位置
 Fig. 2 Band structures of perfect Ti_2CO_2 under each perpendicular external electric field.
 The horizontal dashed lines are the Fermi level

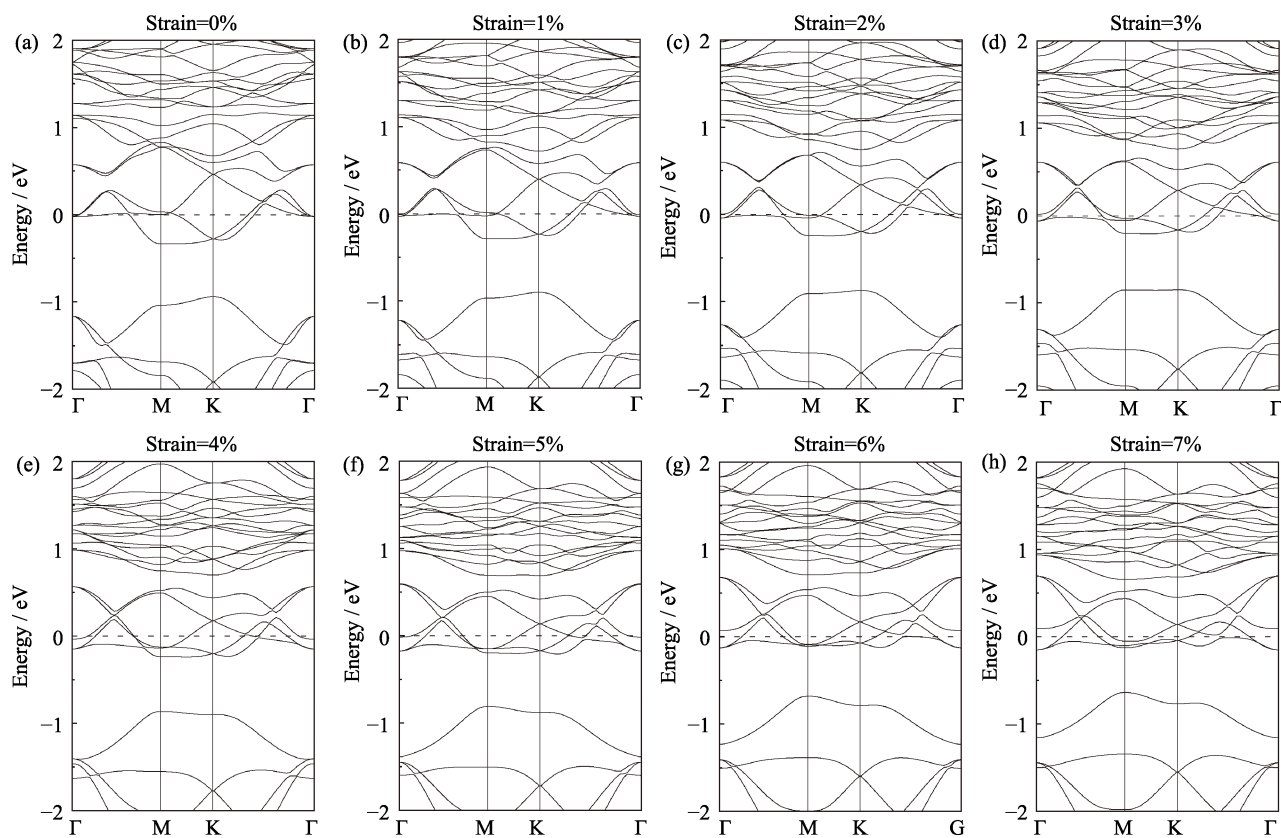


图 3 双轴应变(0~7%)对含碳空位 $2\times 2\times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响, 虚线表示体系费米能级的位置
 Fig. 3 Band structures of $2\times 2\times 1$ Ti_2CO_2 supercells with a carbon vacancy under various biaxial tension strains from 0 to 7%. The horizontal dashed lines are the Fermi level

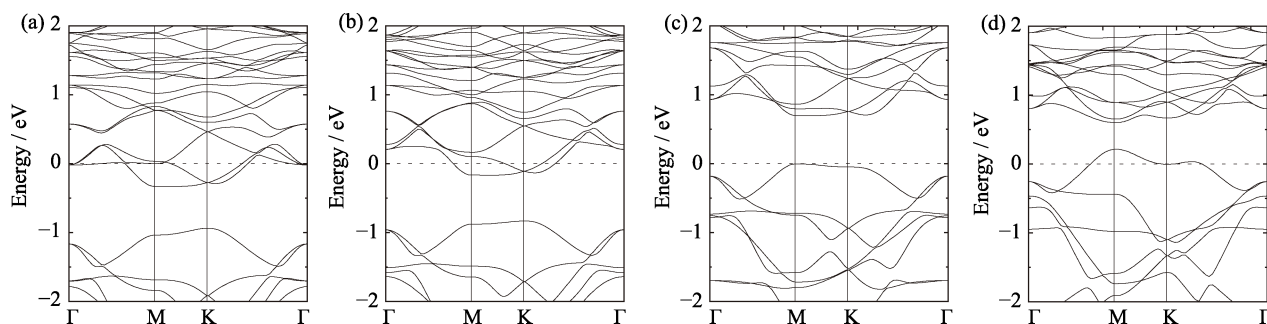


图 4 电荷态对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响, 虚线表示体系费米能级的位置
 Fig. 4 Effects of (a) 0, (b) +1, (c) +2, and (d) +3 charge states on the band structures of $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 supercells with a carbon vacancy. The horizontal dashed lines are the Fermi level

加没有改变体系的金属性, 但费米能级附近的能带随着拉伸应力的增大而逐渐平滑。随着电子向费米能级位置聚集, 费米能级附近电子态密度呈现出增大的趋势(见图 S1), 含碳空位体系的导电性能进一步加强, 即外加拉伸应力会在一定程度上改变此体系的导电能力。在实际应用中, 单轴拉伸更易实现, 且表现出更高的临界应变值^[31]。基于此, 针对单轴应变(0~7%)对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞电子性质的影响进行了进一步的研究, 所得结论与双轴拉伸一致, 单轴拉伸(0~7%)对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构影响的结果见图 S2。

在研究了拉伸应力对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响后, 本课题组进一步研究了电荷态对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响, 结果如图 4 所示。图 4(a~d)分别为研究体系在 0 电荷态, +1 电荷态, +2 电荷态和 +3 电荷态时的能带结构。从图中可以看出, 随着体系电荷态的增加, 体系费米能级的位置逐渐降低。体系在 0 电荷态, +1 电荷态和 +3 电荷态时为金属性, 而在电荷态为 +2 时表现出半导体特性, 且带隙类型为直接带隙, 带隙最小值出现在 M 点, 为 0.489 eV。从图中可以看出, 可以通过调整研究体系的电荷态来调控含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 的能带结构。接下来, 对含单碳空位 $3 \times 3 \times 1$ 和 $4 \times 4 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的能带结构进行分析, 结果表明: 在不同碳空位浓度的 Ti_2CO_2 超胞中, 随着体系总净电荷的增加, 均会发生金属到半导体再到金属的转变(见图 S3)。

4 结论

氧官能团的吸附使得无缺陷二维 Ti_2CO_2 MXene 材料表现出间接半导体特性。本工作研究了电场对完美 Ti_2CO_2 原胞能带结构的影响, 并进一步研究了拉伸应力和电荷态对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2

超胞能带结构的影响。研究发现随着外加电场的增加, 无缺陷的 Ti_2CO_2 材料的带隙类型保持不变, 但带隙值变小。因此在 Ti_2CO_2 作为电子材料使用时, 可以通过外加电场的方法来调控其带隙值。在 Ti_2CO_2 体系中, 碳空位较易形成^[39]。在对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞的研究中, 发现其费米能级附近的能带随着拉伸应力的增大而逐渐平滑, 因此可以通过施加拉伸应力来改变含碳空位体系的导电能力。不同电荷态体系的研究表明, 随着电荷态的增加, 含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 的费米能级逐渐降低, 且当体系为 +2 电荷态时, 其表现出半导体特性, 带隙类型转变为直接带隙, 带隙值为 0.489 eV。

补充材料

论文相关补充材料详见: <http://doi.org/10.15541/jim20190278>

参考文献:

- [1] FIORI G, BONACCORSO F, IANNACCONE G, *et al.* Electronics based on two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**: 768–779.
- [2] XIA F, WANG H, XIAO D, *et al.* Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, 2014, **8**: 899–907.
- [3] AKINWANDE D, PETRONE N, HONE J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*, 2014, **5**: 5678.
- [4] BARSOUM M W. The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: a new class of solids. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**: 201–281.
- [5] LI M, LI Y B, LUO K, *et al.* Synthesis of novel MAX Phase Ti_3ZnC_2 via A-site-element-substitution approach. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**: 60–64.
- [6] NAGUIB, M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23**: 4248–4253.
- [7] ZHAO Y, ZHAO J. Functional group-dependent anchoring effect of titanium carbide-based MXenes for lithium-sulfur batteries: a computational study. *Applied Surface Science*, 2017, **412**: 591–598.
- [8] SIM E S, YI G S, JE M, *et al.* Understanding the anchoring behavior of titanium carbide-based MXenes depending on the functional

- group in LiS batteries: a density functional theory study. *Journal of Power Sources*, 2017, **342**: 64–69.
- [9] ZHANG X, LEI J, WU D, *et al.* A Ti-anchored Ti_2CO_2 monolayer (MXene) as a single-atom catalyst for CO oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**: 4871–4876.
- [10] ZHANG X, ZHANG Z, LI J, *et al.* Ti_2CO_2 MXene: a highly active and selective photocatalyst for CO_2 reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**: 12899–12903.
- [11] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, *et al.* Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance. *Advanced Materials*, 2015, **27**: 339–345.
- [12] XU Q, DING L, WEN Y, *et al.* High photoluminescence quantum yield of 18.7% by using nitrogen-doped Ti_3C_2 MXene quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**: 6360–6369.
- [13] ZHANG L, SU W, SHU H, *et al.* Tuning the photoluminescence of large $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene flakes. *Ceramics International*, 2019, **45(9)**: 11468–11474.
- [14] ZHA X H, ZHOU J, ZHOU Y, *et al.* Promising electron mobility and high thermal conductivity in Sc_2CT_2 (T=F, OH) MXenes. *Nanoscale*, 2016, **8**: 6110–6117.
- [15] ZHA X H, REN J C, FENG L, *et al.* Bipolar magnetic semiconductors among intermediate states during the conversion from $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ to Sc_2CO_2 MXene. *Nanoscale*, 2018, **10**: 8763–8771.
- [16] ZHOU J, ZHA X H, YILDIZHAN M, *et al.* Two-dimensional hydroxyl-functionalized and carbon-deficient scandium carbide, ScC_xOH , a direct band gap semiconductor. *ACS Nano*, 2019, **13**: 1195–1203.
- [17] FAN M, WANG L, ZHANG Y, *et al.* Research progress of MXene materials in radioactive element and heavy metal ion sequestration. *Scientia Sinica Chimica*, 2019, **49**: 27.
- [18] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6**: 1322–1331.
- [19] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene). *Nanoscale*, 2016, **8**: 11385–11391.
- [20] ZHOU J, ZHA X, CHEN F Y, *et al.* A two-dimensional zirconium carbide by selective etching of Al_3C_3 from nanolaminated $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**: 5008–5013.
- [21] ZHOU J, ZHA X, ZHOU X, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of two-dimensional hafnium carbide. *ACS Nano*, 2017, **11(4)**: 3841–3850.
- [22] NAGUIB M, HALIM J, LU J, *et al.* New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**: 15966–15969.
- [23] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, *et al.* Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene). *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**: 3118–3127.
- [24] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, *et al.* Synthesis and characterization of two-dimensional Nb_4C_3 (MXene). *Chemical Communications*, 2014, **50**: 9517–9520.
- [25] LIU G Q, JIANG X J, ZHOU J, *et al.* Synthesis and theoretical study of conductive $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**: 775–780.
- [26] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, *et al.* Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23(17)**: 2185–2192.
- [27] LI M, LU J, LUO K, *et al.* Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**: 4730–4737.
- [28] ZHANG H, YANG G, ZUO X, *et al.* Computational studies on the structural, electronic and optical properties of graphene-like MXenes (M_2CT_2 , M = Ti, Zr, Hf; T = O, F, OH) and their potential applications as visible-light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**: 12913–12920.
- [29] UĞUR Y, AYBERK Ö, NIHANİ K P, *et al.* Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures: a first-principles investigation. *Nanotechnology*, 2016, **27**: 335702.
- [30] CHAKRABORTY P, DAS T, NAFDAY D, *et al.* Manipulating the mechanical properties of Ti_2C MXene: effect of substitutional doping. *Physical Review B*, 2017, **95**: 184106.
- [31] GUO Z, ZHOU J, SI C, *et al.* Flexible two-dimensional $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ ($n=1, 2$ and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**: 15348–15354.
- [32] MAPASHA R E, MOLEPO M P, ANDREW R C, *et al.* Defect charge states in Si doped hexagonal boron-nitride monolayer. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, **28**: 055501.
- [33] SALEHI S, SAFFARZADEH A. Atomic defect states in monolayers of MoS_2 and WS_2 . *Surface Science*, 2016, **651**: 215–221.
- [34] FENG L, ZHA X H, LUO K, *et al.* Structures and mechanical and electronic properties of the Ti_2CO_2 MXene incorporated with neighboring elements (Sc, V, B and N). *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46**: 2460–2466.
- [35] LI J, DU Y, HUO C, *et al.* Thermal stability of two-dimensional Ti_2C nanosheets. *Ceramics International*, 2015, **41**: 2631–2635.
- [36] ZHOU Y, ZHAI G, YAN T, *et al.* Effects of different surface functionalization and doping on the electronic transport properties of $\text{M}_2\text{CT}_x\text{-M}_2\text{CO}_2$ heterojunction devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**: 14908–14917.
- [37] ZHANG Y, ZHA X H, LUO K, *et al.* Tuning the electrical conductivity of Ti_2CO_2 MXene by varying the layer thickness and applying strains. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**: 6802–6811.
- [38] ZHOU Y, LUO K, ZHA X, *et al.* Electronic and transport properties of Ti_2CO_2 MXene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**: 17143–17152.
- [39] WANG C Y, H H, GUO Y L. Stabilities and electronic properties of vacancy-doped Ti_2CO_2 . *Computational Materials Science*, 2019, **159**: 127–135.
- [40] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**: 11169–11186.
- [41] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50**: 17953–17979.
- [42] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**: 3865–3868.
- [43] BANDYOPADHYAY A, GHOSH D, PATI S K. Effects of point defects on the magnetoelectronic structures of MXenes from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**: 4012–4019.
- [44] XIE Y, KENT P R C. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $\text{Ti}_{n+1}\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}$) monolayers. *Physical Review B*, 2013, **87**: 235441.
- [45] YU X F, CHENG J B, LIU Z B, *et al.* The band gap modulation of monolayer Ti_2CO_2 by strain. *RSC Advances*, 2015, **5**: 30438–30444.

Supporting information:

电场、应力和电荷态对 Ti_2CO_2 电子性质调控的理论研究

王昌英¹, 路宇畅², 任翠兰², 王刚¹, 怀平^{2,3}

(1. 常州工学院 理学院, 常州 213032; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800; 3. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210)

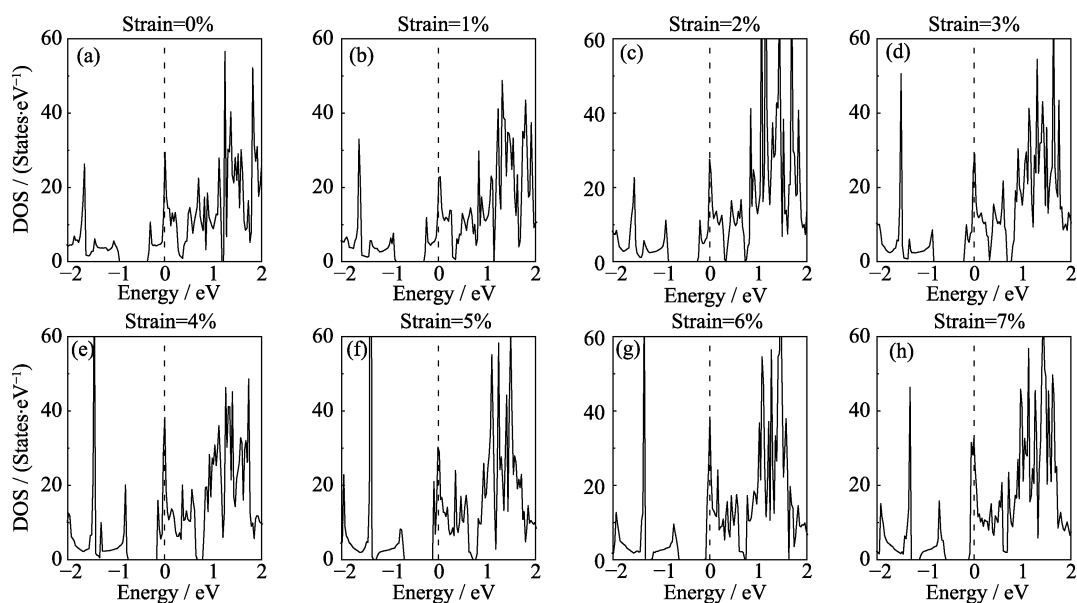


图 S1 双轴应变(0~7%)对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞态密度的影响, 虚线表示体系费米能级的位置
Fig. S1 Total density of states for $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 supercells with a carbon vacancy under various biaxial tension strains from 0 to 7%. The horizontal dashed lines are the Fermi level

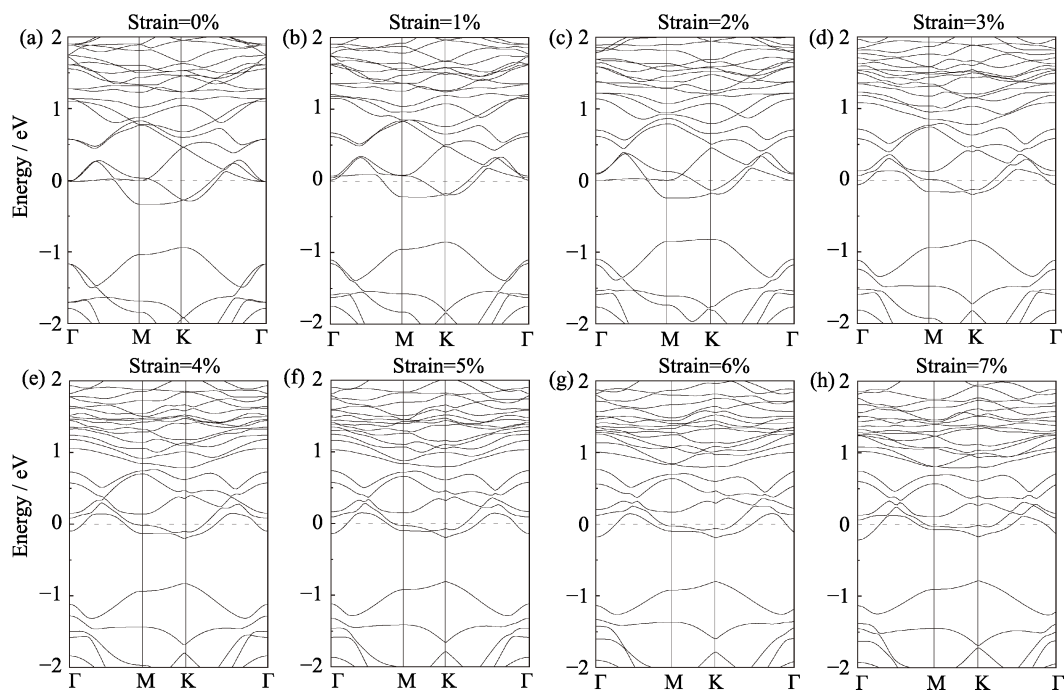


图 S2 单轴应变(0~7%)对含碳空位 $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响, 虚线表示体系费米能级的位置
Fig. S2 Band structures of $2 \times 2 \times 1$ Ti_2CO_2 supercells with a carbon vacancy under various uniaxial tension strains from 0 to 7%. The horizontal dashed lines are the Fermi level

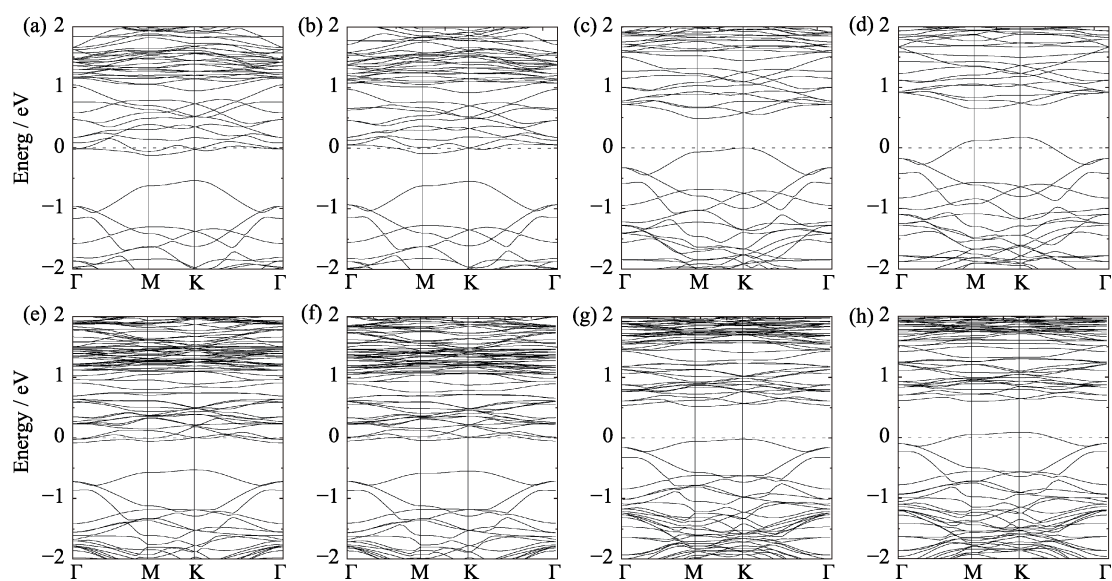


图 S3 电荷态对含碳空位 $3 \times 3 \times 1$ Ti_2CO_2 超胞能带结构的影响, 虚线表示体系费米能级的位置。

Fig. S3 Effects of (a) 0, (b) +1, (c) +2 and (d) +3 charge states on the band structures of $3 \times 3 \times 1$ Ti_2CO_2 supercells with a carbon vacancy. And the effects of (e) 0, (f) +1, (g) +2 and (h) +3 charge states on the band structures of $4 \times 4 \times 1$ Ti_2CO_2 supercells with a carbon vacancy. The horizontal dashed lines are the Fermi level