

# 高熵碳酸盐 $\text{MgMnFeCuCO}_3$ 电子结构与光学性质的第一性原理研究

李进前 时军<sup>†</sup> 史忠祥 王晶

(大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028)

(2025 年 12 月 25 日收到; 2026 年 1 月 19 日收到修改稿)

高熵陶瓷凭借其独特的组分可调性和优异的理化性能在光电领域展现出巨大潜力; 然而, 目前关于高熵碳酸盐体系的理论研究相对滞后. 鉴于此, 本文采用第一性原理计算方法, 系统研究高熵碳酸盐  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  的电子结构、成键特征及光学性质, 为其光电应用提供理论依据. 计算结果表明, 该体系结构稳定, 其内部存在较强的 C—O 共价键与离子型金属-氧键. 电子结构分析表明, 该体系为反铁磁性半导体, 理论禁带宽度为 3.32 eV; Fe-3d 和 Cu-3d 轨道因晶体场及 Jahn-Teller 畸变而解除简并, 在禁带中引入显著的杂质能级. 在光学性质方面, 该体系的静态介电常数为 4.158, 在可见光波段呈现显著的强吸收峰, 并表现出明显的反常色散现象. 研究表明, 过渡金属杂质能级的引入有效地调控了能带结构, 赋予了该高熵碳酸盐优异的可见光响应能力.

**关键词:** 高熵碳酸盐, 第一性原理, 电子结构, 光学性质**DOI:** 10.7498/aps.75.20251758**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251758

## 1 引言

高熵材料 (HEMs) 在材料科学领域取得了革命性的发展. 这类新型固溶体材料因其相较于传统材料的优越性能而获得了研究人员的极大关注<sup>[1]</sup>. Rost 等<sup>[2]</sup> 在 2015 年引入了第一种熵稳定氧化物陶瓷 ( $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ ), 它具有单相岩盐结构, 从而开启了高熵氧化物陶瓷 (HEOCs) 的研究. 随后, 一系列其他结构类型的 HEOCs 相继被开发出来, 例如萤石型结构<sup>[3]</sup>、钙钛矿型结构<sup>[4]</sup>、尖晶石型结构<sup>[5]</sup>、烧绿石型结构<sup>[6]</sup> 以及其他结构高熵结构<sup>[7]</sup>. HEOCs 不仅继承了高熵合金的许多优良特性, 还具备了陶瓷本身的高硬度、高熔点和耐腐蚀性. 它们在热、力、光、电、储能与催化等多个领域具有广阔的应用前景.

高熵陶瓷因其在成分和结构上的独特性, 展现出显著的宽光谱响应特性, 这主要归因于其组分的

可调性<sup>[8-11]</sup>. 此外, 高熵效应能够稳定非平衡相, 从而实现传统陶瓷难以获得的非晶态光学材料. 晶格畸变诱导的缺陷工程为光子-电子耦合提供了新的途径. 鉴于高熵陶瓷在其他功能领域展现出的优异性能, 研究者们开始关注其在光学领域的潜在应用<sup>[12-15]</sup>. 高熵陶瓷内部的缺陷及氧空位对其带隙具有显著影响, 这一特性已被部分研究人员用于探索其在光学上的应用. 国内外学者已开展了一系列探索性研究. 2017 年, Sarkar 等<sup>[16]</sup> 采用喷雾热解法, 成功地制备了多组分等原子比稀土氧化物. 研究发现, 该材料形成了单一的萤石型结构, 其结构稳定性主要归因于体系中  $\text{Ce}^{4+}$  的存在. 该材料具有能够吸收整个可见光谱的窄带隙 (1.95—2.14 eV), 带隙的降低与多价态 Pr 的存在密切相关. 2019 年, Zhang 等<sup>[17]</sup> 通过无容器凝固技术成功制备了新型高熵氧化物玻璃, 其透光范围为 354—7280 nm, 涵盖了从可见光到红外区域. 其光学能带隙约为 3.18 eV. 2023 年, Yu 等<sup>[18]</sup> 通过化学脱合金等方法

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: shijun@djtu.edu.cn

制备了一种纳米多孔尖晶石型高熵氧化物. 该氧化物在 250—2500 nm 光谱范围内均表现出优异的吸光性能, 其吸收率均超过 93%. 高太阳能吸收率归因于较窄的带隙以及多级多孔结构.

虽然实验探索很多, 但理论和计算机模拟研究相对滞后, 这限制了新材料的设计和应用<sup>[19]</sup>. 目前对于  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  高熵碳酸盐光电性质的理论计算尚未见报道, 本文基于第一性原理计算的方法, 对  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  的电子结构和光学性质进行理论计算和研究, 旨在为其在光电领域的应用提供理论参考.

## 2 理论模型与计算方法

本文对碳酸盐模型的理论计算均是利用 CASTEP 软件包完成的<sup>[20]</sup>. 基于密度泛函理论, 采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 泛函, 利用平面波超软赝势方法处理核电子与价电子. 平面波截断能为 650 eV,  $K$  空间网格点采用 Monkhorst-Pack 方案, 数值取为  $2 \times 2 \times 1$ , 自洽收敛精度为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom, 交换-关联势计算在傅里叶变换网格 ( $72 \times 60 \times 120$ ) 上进行积分. 由于 GGA 交换关联泛函低估含过渡金属元素的模型的带隙, 采用 LDA+ $U$  方案来修正其 3d 的电子库仑作用项. 经过查阅文献和前期测试, 本文对涉及过渡元素原子的 Hubbard  $U$  值分别设置为  $U_{\text{Mn-3d}} = 3$  eV,  $U_{\text{Fe-3d}} = 3$  eV,  $U_{\text{Cu-3d}} = 3$  eV<sup>[21,22]</sup>.

$\text{MgCO}_3$  晶体属于三方晶系, 空间群为  $R\bar{3}C$ , 晶格常数:  $a = b = 4.6359$  Å,  $c = 14.9269$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . 其中,  $\text{Mg}^{2+}$  与六个等价的  $\text{O}^{2-}$

原子成键, 形成角共享的  $\text{MgO}_6$  八面体. 这些角共享八面体的倾斜角度为  $59^\circ$ . 所有  $\text{Mg}-\text{O}$  键长均为 2.0970 Å.  $\text{C}^{4+}$  以三角平面几何结构与三个等价的  $\text{O}^{2-}$  原子成键, 所有  $\text{C}-\text{O}$  键长均为 1.2888 Å.  $\text{O}^{2-}$  以三角平面几何结构与两个等价的  $\text{Mg}^{2+}$  和一个  $\text{C}^{4+}$  原子成键, 其结构式  $\text{C}_6\text{O}_{18}\text{Mg}_6$ . 为满足高熵四元等价取代的要求, 本文通过对原胞进行向量变换以及超胞的方式得到了图 1(a) 所示结构, 其分子式为  $\text{C}_{24}\text{O}_{72}\text{Mg}_6\text{Mn}_6\text{Fe}_6\text{Cu}_6$ , 图中向上绿色箭头表示自旋向上, 向下绿色箭头表示自旋向下, 其中 Mn 原子初始磁矩为 5, Fe 原子初始磁矩为 4, Cu 原子初始磁矩为 1. 图 1(b) 可以得到理论模型与实验结果的 XRD 图谱相吻合.

## 3 结果与讨论

### 3.1 布居分析

为了深入地了解  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  体系的电荷分布特征与成键本质, 结合表 1 对原子的 Mulliken 布居数进行了考察. 计算结果表明, 在化合物形成过程中存在显著的电荷转移行为: 氧原子作为电子受体, 通过填充 p 轨道积累负电荷; 而 Mg, Mn, Cu, Fe 及 C 原子则主要通过贡献 s 或 d 轨道电子, 失去部分电子显正电性. 值得注意的是, Mn 原子表现出最高的正电荷量, 意味着其价电子离域程度最高, 呈现出最强的离子性特征. 此外, 结合表 1 中自旋态的分析可知, Mn, Fe 和 Cu 等原子自旋向上和自旋向下的磁矩是完全相等, 表明该体系呈反铁磁性基态.

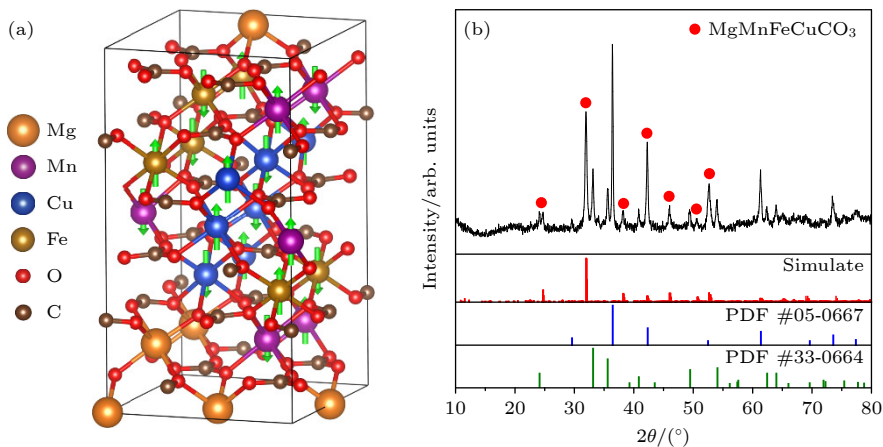


图 1  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  高熵碳酸盐的理论模型和 XRD 图谱

Fig. 1. Theoretical model and XRD patterns of  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  high-entropy carbonate.

表 1 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的 Mulliken 原子布居数  
Table 1. Mulliken atomic population of MgMnFeCuCO<sub>3</sub>.

Species	s	p	d	Total	Charge/ <i>e</i>	Spin/( $\hbar/2$ )
Mg	2.266—2.276	6.349—6.394	—	8.626—8.661	1.339—1.374	-0.002—0.002
Mn	2.000	6.000	5.184—5.193	13.183—13.193	1.808—1.817	-4.747—4.747
Cu	0.334—0.348	0.171—0.248	9.550—9.570	10.069—10.151	0.849—0.931	-0.402—0.402
Fe	0.301—0.305	0.232—0.301	6.151—6.169	6.704—6.756	1.244—1.296	-3.900—3.904
O	1.786—1.816	4.776—4.970	—	6.591—6.76	-0.761—-0.591	-0.099—0.099
C	0.842—0.862	2.394—2.411	—	3.244—3.265	0.735—0.756	-0.010—0.010

进一步通过表 2 的键布居数分析成键性质可知, C—O 键不仅键长最短, 且布居数接近 1, 具有较强的共价键性质, 这有力证实了碳酸根内部存在强烈的共价相互作用. 相比之下, 金属-氧 (M—O) 键主要由离子键主导, 共价成分相对微弱; 特别是 O—Mn 键的布居数呈现负值, 表明存在反键轨道的占据. 此外, O—O 键亦表现为负布居数, 对应着反键状态同时具有最长的键长, 揭示了氧原子之间存在的静电排斥作用.

表 2 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的 Mulliken 键布居数  
Table 2. Mulliken bond population of MgMnFeCuCO<sub>3</sub>.

Bond	Population <sub>min(max)</sub>	Length <sub>min(max)</sub> /Å
C—O	0.86(0.9)	1.256(1.321)
O—O	-0.2(-0.01)	2.193(2.999)
O—Mg	0.16(0.22)	2.086(2.128)
O—Mn	-0.03(-0.02)	2.122(2.172)
O—Cu	0.11(0.2)	2.104(2.155)
O—Fe	0.17(0.23)	2.086(2.149)

为了深入地揭示 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 体系内各元素间的成键本质及电子转移机制, 本文计算了该体系的差分电荷密度, 如图 2 所示, 黄色等值面代表电子富集区域, 蓝色等值面代表电子缺失的区域. 从空间分布来看, 电子积聚主要集中在 O 原子周围, 而 C 原子以及金属位点的 Cu 和 Fe 原子周围则表现出了电子缺失. 这种电荷密度的空间重分布表明, 电子发生了从金属及 C 原子向 O 原子的定向转移. 基于上述分析, C 和 O 原子间高密度的电子云聚集促进了共享电子对的形成, 揭示了二者之间存在共价键的作用. 此外, 鉴于 O 原子相对于金属原子具备更高的电负性, 其诱导的强电荷极化效应促使金属 d 轨道与 O 的 p 轨道发生显著的轨道杂化作用, 进而形成了以离子键为主导的 M—O 键. 这一结论与前文所述的 Mulliken 布居分析结果高度吻合.

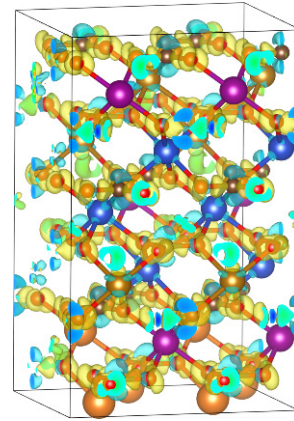


图 2 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的差分电荷密度图  
Fig. 2. Charge density difference of MgMnFeCuCO<sub>3</sub>.

### 3.2 电子结构分析

图 3(a) 为 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的能带结构. 由图可知, 自旋向上和自旋向下能带结构是完全对称的, 故该体系具有反铁磁性. 导带底和价带顶都位于高对称点  $\Gamma$  点上, 其禁带宽度为 3.32 eV, 略高于于实验值 2.11 eV<sup>[23]</sup>, 这是因为实验得到粉体内含有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 杂相, 引起了的禁带宽度值变小. 此外, 在禁带区域内出现了杂质能级, 结合态密度分析可知, 处于导带底附近的未占据态是源自 Fe-3d 轨道的贡献, 而价带顶部位置的未占据态则是由 Cu-3d 轨道的贡献形成. 这表明 Fe-3d 轨道能级和 Cu-3d 轨道能级在晶体场作用下发生分裂杂质能级. 另外, 在 1.5—3.5 eV 的能量区间内, Fe 的 3d 呈现出尖锐且显著的局域化特征峰, 表明 Fe 的 3d 电子具有较强的强关联效应和局域性.

### 3.3 态密度分析

为研究四元碳酸盐的电子性质, 对 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 进行态密度分析, 如图 4 所示. 由总态密度图可知, 自旋向上和自旋向下的态密度分布呈现出高度的对称性. 这种对称分布表明该体系在基态下

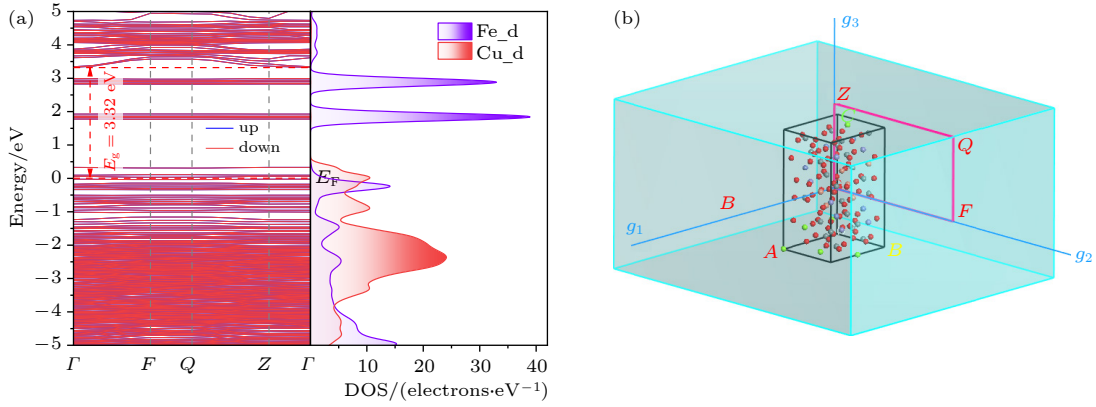


图 3 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的 (a) 能带结构, Fe, Cu 分态密度图和 (b) 布里渊区

Fig. 3. (a) Band structure and partial density of states of Fe and Cu, and (b) the Brillouin zone of MgMnFeCuCO<sub>3</sub>.

处于反铁磁顺磁状态, 原胞内的净磁矩相互抵消, 未表现出宏观铁磁性. 进一步分析 PDOS 可以发现, 在-6—0 eV 的价带区域主要由氧的 2p 轨道电子和过渡金属 (Fe, Cu, Mn) 的 3d 轨道电子贡献. 其中, O-2p 态与金属 3d 态在该能量区间内存在显著的重叠, 表明过渡金属阳离子与碳酸根中的氧原子之间存在强烈的 p-d 轨道杂化效应, 这种较强的共价键成分有助于维持晶体结构的稳定性. 价带顶的电子态主要由 Cu 的 3d 轨道、Fe 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道贡献, 其中 O 的 2p 轨道

和 Cu 的 3d 轨道贡献更为显著. 而导带底的电子态则主要由 Mg 的 2s 轨道、Mn 的 3d 轨道和 C 的 2p 轨道组成, 且 Mn 的 3d 轨道和 C 的 2p 轨道在其中起主导作用. 禁带内的电子态分析表明, Cu-3d 轨道在价带顶上方形成了浅能级, 而 Fe-3d 轨道则在 1.5—2.5 eV 处形成尖锐且孤立的局域化共振峰, 表现出典型的深能级行为. 这表明 Cu 和 Fe 的引入对材料本征能带结构产生了强烈的调控作用.

鉴于 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的禁带区域内出现了明显的杂质能级, 本文基于密度泛函理论 (DFT) 框架下的 Kohn-Sham 轨道, 对 6 号 Fe 原子及 6 号 Cu 原子的 3d 轨道进行了深入分析. 图 5(a) 详细展示了体系中 6 号 Fe 原子的局部配位环境、3d 轨道分波态密度及其对应的特征轨道空间分布. 从几何构型上看, Fe 原子处于发生了一定程度畸变的 FeO<sub>6</sub> 八面体晶体场中, Fe—O 键长分布于 2.100—2.150 Å 之间. 这种键长的不均一性导致理想八面体对称性 ( $O_h$ ) 破缺, 进而引起 Fe-3d 轨道的能级简并度进一步解除 [24,25]. 受晶体场分裂效应以及结构畸变诱导的轨道重组影响, 电子占据态发生了显著变化: 在费米面下方, 自旋向下最高占据态对应的轨道为  $d_{xx-yy}$ , 而价带顶附近则主要由 Fe 的  $d_{zz}$  轨道占据. 遵循 3d 电子的填充规则, Fe 的 3d 轨道中自旋向下通道已填满 (5 个轨道), 而自旋向上通道仅填充了 1 个电子, 其余 4 个未占据轨道则位于费米面上方. 结合态密度图在费米面上方 1.57—2.20 eV 范围内, 出现了电子态, 主要对应自旋向上的  $d_{xx-yy}$  或者  $d_{xy}$ ; 随着能量升高, 在 2.54—3.24 eV 范围, 则呈现出  $d_{xz}$  或者  $d_{yz}$  的轨道特征. 正是这些

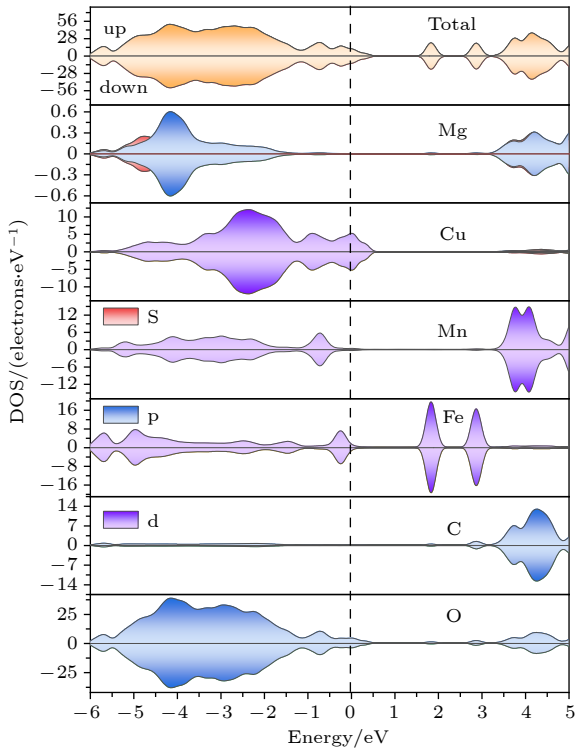


图 4 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的总态密度图及分态密度图

Fig. 4. Total and partial density of states (DOS) of MgMnFeCuCO<sub>3</sub>.

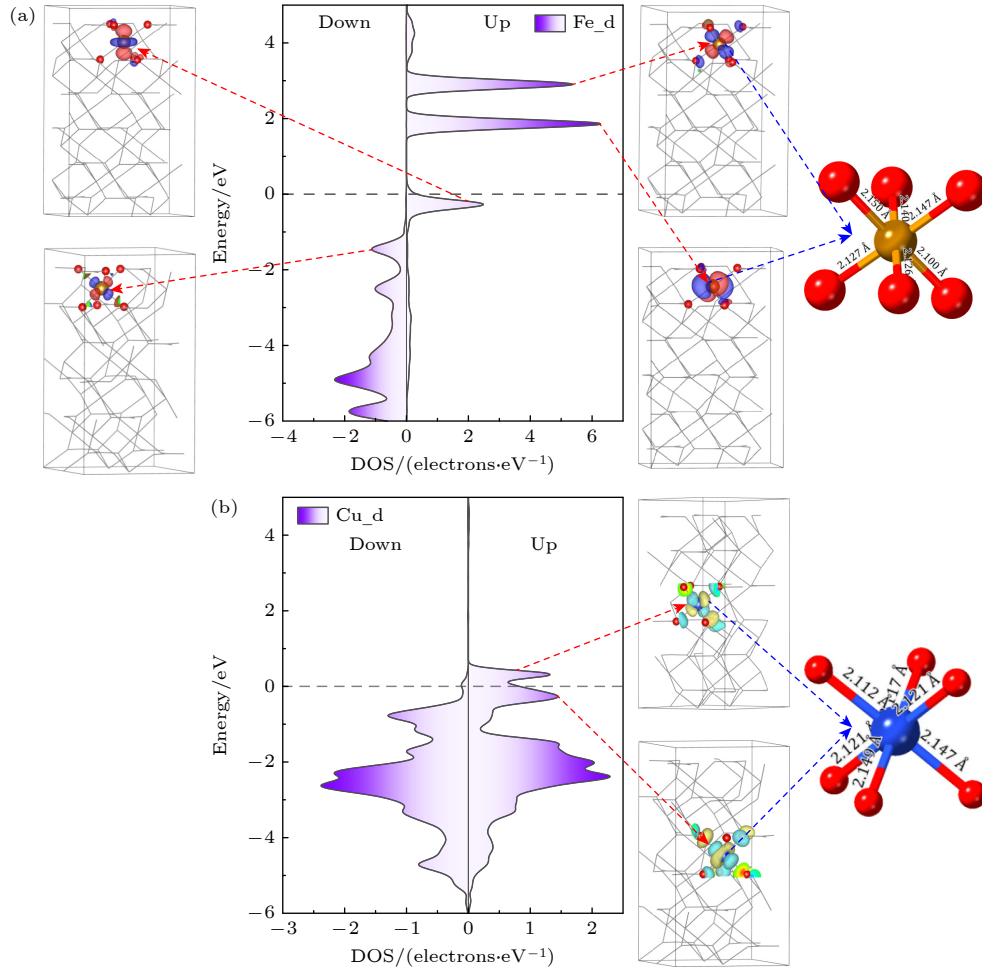

 图 5 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 的 3d 轨道分态密度以及轨道图 (a) 6 号 Fe 原子; (b) 6 号 Cu 原子

 Fig. 5. The 3d-orbital PDOS and corresponding orbital diagrams of MgMnFeCuCO<sub>3</sub>: (a) Fe atom 6; (b) Cu atom 6.

未被占据的局域化轨道, 在禁带中构成了上述观察到的杂质能级. 图 5(b) 给出了 6 号 Cu 原子的局部配位环境、3d 轨道分态密度及相应的特征轨道空间分布. 从晶体几何结构分析, 6 号 Cu 原子处于显著畸变的八面体配位场中. 其 Cu—O 键长分布在 2.112—2.147 Å 之间. 这种键长的各向异性表明体系受强烈的 Jahn-Teller 畸变效应影响, 从而导致了 3d 轨道能级发生进一步分裂并解除简并. 电子结构分析显示, 体系中的 Cu 呈 +2 价态, 拥有 3d<sup>9</sup> 电子构型. 遵循 Hund 规则与 Pauli 不相容原理, 其 10 个 3d 自旋轨道中有 9 个被电子占据. 具体而言, 在费米面下方最高占据轨道对应自旋向上的 d<sub>zz</sub> 轨道, 而费米面的价带顶上方位置出现了 Cu 的 d<sub>xx-yy</sub> 轨道. 这一推断与 PDOS 及轨道空间分布图高度吻合: 在费米能级附近的 -0.34—-0.321 eV 区间, 轨道图清晰地呈现出 d<sub>zz</sub> 特征; 在费米能级上方的 0.35—0.36 eV 的能量范围内, 特

征轨道则表现出典型的 d<sub>xx-yy</sub> 形状.

### 3.4 光学性质分析

为了确定 MgMnFeCuCO<sub>3</sub> 在光学上的应用潜力, 本文对其光学性质进行了研究, 重点研究了复介电函数、吸收系数、反射率、折射率以及能量损失光谱. 其中, (1) 式为复介电函数公式, (2) 式为复折射率公式<sup>[26]</sup>:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega), \quad (2)$$

$$[n(\omega) + ik(\omega)]^2 = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (3)$$

这里,  $\varepsilon(\omega)$ ,  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  分别表示复介电函数、介电函数实部和介电函数虚部.  $\omega$  表示入射光的频率.  $N(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  分别为复折射率、折射系数和消光系数.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{\text{CV}}(K)|^2 \times \delta [E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega]. \quad (4)$$

根据 Kramers-Kronig 色散关系,  $\varepsilon_1(\omega)$  可表示为<sup>[27]</sup>

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|eM_{\text{CV}}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}. \quad (5)$$

复介电函数虚部直接受布里渊区和材料对入射光线的吸收率的影响, 介电函数的实部代表光的偏振. 结合 (3) 式复折射率和复介电函数的关系<sup>[28]</sup> 以及 Kramers-Kronig 色散关系, 光学性质中的折射率  $n(\omega)$ 、消光系数  $k(\omega)$ 、反射率  $R(\omega)$ 、吸收系数  $\alpha(\omega)$  和能量损失函数  $L(\omega)$  均可由  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  推导得出, 具体公式如下:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) - 1)}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) + 1)} \right|^2, \quad (8)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (9)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (10)$$

结合 (5) 式可知, 当入射光子能量趋于 0 eV 时, 可获得体系的静态介电常数, 静态介电常数的数值越大, 体现出材料在电荷束缚、极化行为和光能转换效率方面具有更优异的表现<sup>[29]</sup>. 由图 6 可知,  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  的静态介电常数为 4.158. 由 (4) 式可知, 介电函数虚部的首个吸收峰主要源于费米能级附近的占据态与非占据态之间的电子跃迁<sup>[26,30]</sup>. 这一过程反映了材料在费米能级附近的电子态密度分布, 深刻影响其光学性质. 观察图 6 可知,  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  体系第一个吸收峰位于 3.67 eV, 电子结构分析证实, 该吸收主要源自价带顶 O-2p 轨道电子向导带底的 Mg-2s 和 C-2p 轨道跃迁. 随着能量升高, 在 10.65 和 21.09 eV 附近出现的强吸收带, 则归因于内层价带电子向导带高能级的激发.

图 7 给出了  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  在 300—900 nm

波长范围内的光学性质, 涵盖了吸收/反射光谱、复折射率以及能量损失函数. 图 7(a) 中的光学吸

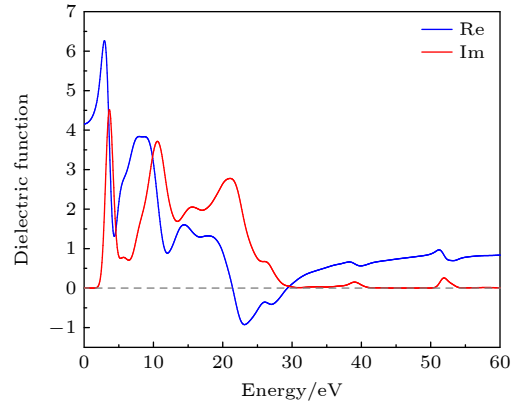


图 6  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  的复介电函数实部和虚部

Fig. 6. Real and imaginary parts of the complex dielectric function of  $\text{MgMnFeCuCO}_3$ .

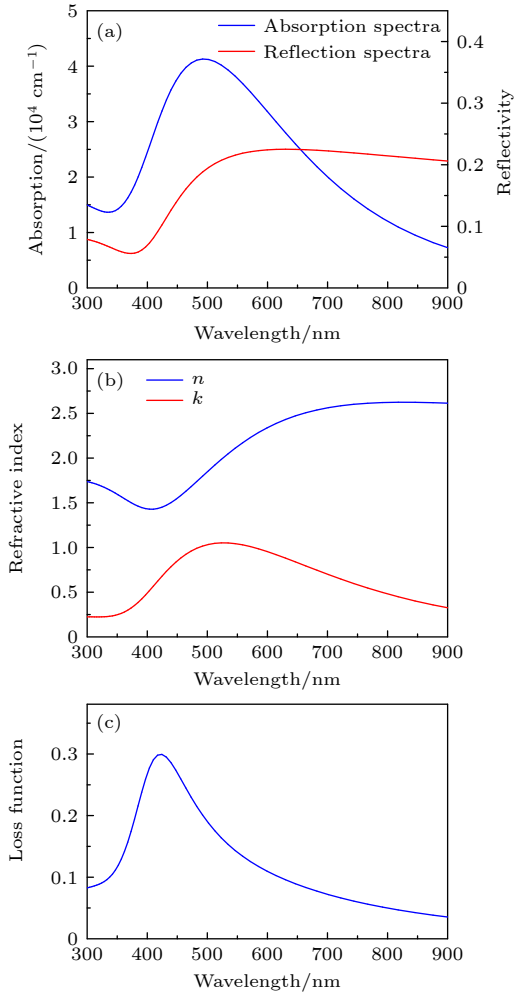


图 7  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  的光学性质 (a) 吸收/反射光谱; (b) 复折射率; (c) 能量损失函数

Fig. 7. Optical properties of  $\text{MgMnFeCuCO}_3$ : (a) Absorption and reflection spectra; (b) complex refractive index; (c) energy loss function.

收(蓝线)与反射光谱(红线)揭示了材料优异的可见光响应能力:吸收系数自 350 nm 起急剧攀升,在 490 nm 处达到约  $4.12 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  的峰值. 这一显著特征归因于材料内部强烈的带间电子跃迁,特别是对蓝绿光波段的高效吸收;而随着波长向近红外延伸,吸收强度逐渐衰减. 反观反射光谱(红线),其在 300—400 nm 的紫外-蓝光波段始终维持较低水平,与强吸收特性形成互补. 图 7(b) 中的复折射率进一步解析了材料的光学响应机制. 消光系数  $k$ (红线)的变化趋势与吸收光谱高度一致,呈现先升后降的抛物线行为并在大约 520 nm 处达到极值,证实了可见光波段的强吸收特征,大于 600 nm 区域的衰减则意味着光损耗降低;值得注意的是,折射率  $n$ (实部)在短波长区域表现为随波长增加而下降的趋势;然而在吸收峰(约 520 nm)附近, $n$  值随波长增加而急剧攀升,表现出明显的反常色散现象. 进入长波长区域( $>700 \text{ nm}$ )后,折射率趋于饱和并稳定在较高水平( $n \approx 2.6$ ). 图 7(c) 通过能量损失函数阐释了光与物质相互作用中的电子激发行为<sup>[31]</sup>. 该函数呈现独特的单峰特征,大约在 420 nm 处达到极大值,标志着材料内部自由电子气在此波长下发生了强烈的集体振荡,导致入射能量被最大程度地耗散. 随后,随着波长向长波方向偏移( $>500 \text{ nm}$ ),能量损失函数呈指数级衰减并趋近于零,表明电子集体激发模式被有效抑制,介电屏蔽效应增强,从而使材料在长波及近红外区域表现出低损耗且稳定的介电响应特性.

## 4 结 论

本文基于第一性原理计算,系统地探究了高熵碳酸盐  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  的电子结构与光学性质. 研究表明,该材料表现为反铁磁性半导体特征,禁带宽度为 3.32 eV. 在成键特性上,过渡金属与氧原子之间存在显著的 p-d 轨道杂化,而碳酸根内部则以强共价键为主. 八面体结构畸变与 Jahn-Teller 效应诱导 Fe-3d 和 Cu-3d 轨道分别形成深、浅杂质能级,这些能级作为电子跃迁的中间态“阶梯”,显著地增强了材料在可见光波段的光吸收能力,使其吸收系数峰值达到  $4.12 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,并引发了反常色散现象. 本研究从理论上阐明了高熵体系中过渡金属轨道能级分裂对能带结构的调控机制,为设计高性能光电材料提供了新思路.

## 参考文献

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [2] Rost C M, Sachet E, Borman T, Moballeggh A, Dickey E C, Hou D, Jones J L, Curtarolo S, Maria J P 2015 *Nat. Commun.* **6** 8485
- [3] Gild J, Samiee M, Braun J L, Harrington T, Vega H, Hopkins P E, Vecchio K, Luo J 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3578
- [4] Jiang S C, Hu T, Gild J, Zhou N X, Nie J Y, Qin M D, Harrington T, Vecchio K, Luo J 2018 *Scr. Mater.* **142** 116
- [5] Dabrowa J, Stygar M, Mikula A, Knapik A, Mroczka K, Tejchman W, Danielewski M, Martin M 2018 *Mater. Lett.* **216** 32
- [6] Ren K, Wang Q K, Shao G, Zhao X F, Wang Y G 2020 *Scr. Mater.* **178** 382
- [7] Walczak K, Plewa A, Ghica C, Zajac W, Trenczek-Zajac A, Zajac M, Tobo J, Molenda J 2022 *Energy Storage Mater.* **47** 500
- [8] Jiao Y T, Dai J, Fan Z H, Cheng J Y, Zheng G P, Grema L, Zhong J W, Li H F, Wang D W 2024 *Mater. Today* **77** 92
- [9] Jung J S, Ha N, Yang W S 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 16410
- [10] Li Y, Pan D, Cao J, Fang W, Bao Y, Liu B 2025 *Extreme Mater.* **1** 42
- [11] Du G, Li C H, Li J M, Wu G C, Huang Z Y, Mao A Q, Ma M C, Guo Z Y, Chen Z 2025 *J. Mater. Res. Technol.* **35** 265
- [12] Salian A, Mandal S 2022 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **47** 142
- [13] Zhang J L, Liang J L, Li H, Yang Y, Huo D X, Liu C 2024 *J. Mater. Res. Technol.* **32** 1083
- [14] He C Y, Li Y, Zhou Z H, Liu B H, Gao X H 2024 *Adv. Mater.* **36** 2400920
- [15] Barbarossa S, Orrù R, Cao G, Balbo A, Zanotto F, Sani E 2023 *J. Alloys Compd.* **935** 167965
- [16] Sarkar A, Loho C, Velasco L, Thomas T, Bhattacharya S S, Hahn H, Djenadic R 2017 *Dalton Trans.* **46** 12167
- [17] Zhang J R, Zhang X Y, Li Y, Du Q, Liu X Y, Qi X W 2019 *Mater. Lett.* **244** 167
- [18] Yu H Y, Li Q Q, Hu Y X, Li K K, Reddy K M, Xie G Q, Liu X J, Qiu H J 2023 *Nano Lett.* **23** 10554
- [19] Li J, Fang Q H, Liaw P K 2021 *Adv. Eng. Mater.* **23** 2001044
- [20] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **220** 567
- [21] Wang Z D, Wang H J, Wang L R, Zhao H F, Kamboh M A, Hao L, Chen Q L, He K H, Wang Q B 2020 *Physica E* **115** 113702
- [22] Cheng J S, Wang P, Hua C, Yang Y T, Zhang Z Y 2018 *Materials* **11** 417
- [23] Ren J, Yang D, Shi J, Wang J 2024 *J. Chin. Ceram. Soc.* **52** 1987 (in Chinese) [任洁, 杨锋, 时军, 王晶 2024 硅酸盐学报 **52** 1987]
- [24] Olejnik A, Kopec W, Maskowicz D, Sawczak M 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 15848
- [25] Naveed-Ul-Haq M, Hussain S 2022 *Appl. Phys. A* **128** 30
- [26] Yan Y X, Wang F, Zhang J X, Li F S 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 269 (in Chinese) [闫宇星, 汪帆, 张珏璇, 李付绍 2021 无机材料学报 **36** 269]
- [27] Fang R C 2001 *Solid-State Spectroscopy* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学(合肥: 中国科学技术大学出版社)]
- [28] Huang K 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [黄昆 1988 凝固态物理学(北京: 高等教育出版社)]

- [29] Song X F, Shai X X, Li J, Ma X R, Fu Y C, Zeng C H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 017101 (in Chinese) [宋谢飞, 晒旭霞, 李洁, 马新茹, 伏云昌, 曾春华 2022 物理学报 **71** 017101]
- [30] Shen T, Hu C, Dai H L, Yang W L, Liu H C, Wei X L 2015 *Mater. Sci.* **33** 169
- [31] Ye J F, Qing M Z, Xiao Q Q, Wang A S, He A N, Xie Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 227301 (in Chinese) [叶建峰, 秦铭哲, 肖清泉, 王傲霜, 何安娜, 谢泉 2021 物理学报 **70** 227301]

# First-principles investigation of the electronic structure and optical properties of high-entropy carbonate $\text{MgMnFeCuCO}_3$

LI Jinqian    SHI Jun<sup>†</sup>    SHI Zhongxiang    WANG Jing

(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

( Received 25 December 2025; revised manuscript received 19 January 2026 )

## Abstract

High-entropy ceramics have garnered extensive scientific interest in the realm of advanced optoelectronics, owing to their exceptional compositional tunability, broad spectral response, and inherent structural stability. Although rapid progress has been made in high-entropy oxides, systematic theoretical investigations into high-entropy carbonate systems remain significantly limited, thereby hindering a comprehensive understanding of their fundamental physical properties. To bridge this knowledge gap, this study systematically elucidates the electronic structure, chemical bonding characteristics, and optical responses of a novel high-entropy carbonate,  $\text{MgMnFeCuCO}_3$ . First-principles calculations were performed using the CASTEP module utilizing the generalized gradient approximation (GGA-PBE). To accurately describe the strong on-site Coulomb interactions inherent to the localized 3d electrons of the transition metals, the LDA+ $U$  method (with  $U = 3$  eV for Mn, Fe, and Cu) was adopted. Structural stability analysis substantiates that the complex  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  system is thermodynamically robust. Furthermore, Mulliken population and charge density difference analyses reveal the internal bonding network; this network is defined by C—O covalent interactions within the carbonate subunits and predominantly ionic metal-oxygen (M—O) bonds. Accordingly, significant charge transfer occurs from the metallic cations to the oxygen anions, facilitating intense p-d orbital hybridization, with manganese exhibiting the maximal degree of ionicity and valence electron delocalization. Electronic structure calculations demonstrate that  $\text{MgMnFeCuCO}_3$  is an antiferromagnetic semiconductor featuring a theoretical direct bandgap of 3.32 eV. Notably, the crystal field and Jahn-Teller distortion within the  $\text{FeO}_6$  and  $\text{CuO}_6$  octahedra play a critical role. These structural distortions lift the orbital degeneracy of the Fe-3d and Cu-3d states, thereby giving rise to discrete impurity levels within the bandgap. Specifically, Cu-3d states form shallow levels near the valence band maximum, whereas Fe-3d states appear as deep-level resonance states, localized deep-level resonance peaks. These intermediate states facilitate electron transitions, thereby significantly enhancing the material's visible-light absorption capacity. The compound exhibits a static dielectric constant of 4.158. The primary optical absorption is driven by transitions from the O-2p orbitals at the valence band maximum (VBM) to the Mg-2s and C-2p states at the conduction band minimum (CBM). This manifests as a prominent visible-spectrum peak, reaching a maximal absorption coefficient of  $4.12 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  at approximately 490 nm. Moreover, the material exhibits anomalous dispersion and a distinct peak in the energy loss function near 420 nm, indicative of plasmon resonance. Ultimately, this research elucidates the microscopic mechanisms by which the transition metal orbital splitting modulates the band structures in high-entropy systems. These findings provide valuable insights into their fundamental properties and may offer a basis for the rational design of high-entropy materials for tailored optoelectronic applications.

**Keywords:** high-entropy carbonate, first-principles, electronic structure, optical properties

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251758](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251758)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251758](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251758)

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [shijun@djtu.edu.cn](mailto:shijun@djtu.edu.cn)



高熵碳酸盐 $\text{MgMnFeCuCO}_3$ 电子结构与光学性质的第一性原理研究

李进前 时军 史忠祥 王晶

**First-principles investigation of the electronic structure and optical properties of high-entropy carbonate  $\text{MgMnFeCuCO}_3$**

LI Jinqian SHI Jun SHI Zhongxiang WANG Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 100703 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251758

CSTR: 32037.14.aps.75.20251758

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251758>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

二维单层 $\text{FeGa}_2\text{S}_4$ 电子结构及光学性质调控研究

Electronic structure and optical property regulation of two-dimensional monolayer  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$

物理学报. 2026, 75(1): 100703 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251180>

应力调控对单层 $\text{TiOCl}_2$ 电子结构及光学性质的影响

Effect of stress regulation on electronic structure and optical properties of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer

物理学报. 2022, 71(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212023>

电场对 $\text{GaN/g-C}_3\text{N}_4$ 异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of  $\text{GaN/g-C}_3\text{N}_4$  heterojunction

物理学报. 2022, 71(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212261>

基于第一性原理研究杂质补偿对硅光电性能的影响

First-principles study of effect of impurity compensation on optical properties of Si

物理学报. 2024, 73(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231814>

硫掺杂氧化锌纳米线电子性质和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of sulfur-doped zinc oxide nanowires

物理学报. 2025, 74(18): 186302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250495>

单层 $\text{CrI}_3$ 电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of  $\text{CrI}_3$  monolayer

物理学报. 2022, 71(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>