

密度泛函理论协同调控优化 I 族碱金属掺杂 KH_2PO_4 晶体性能*

朱文彬¹⁾ 陈长城^{1)†} 王正君¹⁾ 云雄飞¹⁾ 韩昭¹⁾ 拓娅莉¹⁾
杜钰玺¹⁾ 高树理¹⁾ 陈文¹⁾ 关晓宁²⁾ 谢江舟³⁾ 刘刚²⁾ 芦鹏飞^{2)‡}

1) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

2) (北京邮电大学信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876)

3) (新南威尔士大学机械与制造工程学院, 新南威尔士州 2052, 澳大利亚)

(2026 年 1 月 19 日收到; 2026 年 3 月 15 日收到修改稿)

为提升磷酸二氢钾 (KDP, KH_2PO_4) 在高功率深紫外激光器的服役性能, 本工作基于密度泛函理论系统研究了 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂对 KDP 多物性协同调控. 构建 $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Li, Na, Rb, Cs}; x = 0.25, 0.50, 0.75$) 模型, 从几何结构、形成能、分子动力学及弹性本征值等方面评估结构与热力学稳定性, 并结合能带结构、态密度和频率依赖介电函数揭示掺杂对电子结构和光学响应的影响规律. 结果表明, 所有掺杂体系在工作温度范围内均保持四方骨架和力学稳定性, 带隙整体处于 5 eV 以上的宽带隙区间, 不同元素与掺杂浓度可在间接、准直接、直接带隙特征以及深紫外吸收边位置上实现可调; 其中 Cs 掺杂在特定组分下诱导明显的带隙类型转变并显著增强深紫外吸收和极化响应. 力学分析显示, 各体系整体保持中等刚度和合理延展性, Na, Rb, Cs 掺杂在部分组分兼具较高杨氏模量与较大 Pugh 比值, 有利于在保证结构可靠性兼顾缓解脆性. 上述结果为在保持 KDP 结构与力学稳定性的前提, 通过 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂实现带隙结构与深紫外光学性能的协同优化提供了理论依据, 为高功率深紫外非线性光学晶体的成分设计与工程应用提供了可参考设计思路.

关键词: 磷酸二氢钾, IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂, 密度泛函理论, 光学性质

DOI: 10.7498/aps.75.20260091

CSTR: 32037.14.aps.75.20260091

1 引言

磷酸二氢钾 (KDP, KH_2PO_4) 作为典型氢键型无机晶体, 是当前高功率激光频率转换和电光调制等领域中应用广泛的非线性光学晶体之一. 依托成熟的大尺寸晶体生长工艺、从近红外到深紫外的宽透过波段以及适中的电光系数, KDP 已在惯性约束聚变等大型激光装置中充当三倍频转换、Pockels

电光开关等关键元件. KDP 在深紫外波段的折射率水平、激光损伤阈值及体模量、剪切模量和各向异性等力学性能仍存在一定瓶颈, 在更高功率密度、更复杂服役工况下的长期稳定运行能力仍有待提升. 因此, 在保持 KDP 基体结构和工艺体系优势的前提, 通过成分调控实现光学与力学等多物性的协同优化, 具有重要的基础研究和工程应用价值. 近年来, 围绕 KDP 及其同构体系的掺杂改性研究持续深入, 尤其是通过阳离子取代调控晶格

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFB3608900)、国家自然科学基金 (批准号: 62305262) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2024JC-YBMS-021, 2025JC-YBMS-037) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenchangcheng@xauat.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: photon.bupt@gmail.com

结构和氢键网络, 从而影响带隙、折射率、激光损伤阈值及力学响应等关键物性. 本文主要在第一性原理计算框架讨论 I 族碱金属掺杂对 KDP 多物性的相对调控规律. 尽管 KDP 属于典型氢键型晶体, 氢键网络可能参与影响多种物性, 但本文未对氢键作用强度及其对物性的定量贡献进行专门计算与机理分解. 第一性原理与实验结合的工作表明, 不同金属阳离子在 K 位或 P 位附近形成的点缺陷与团簇缺陷, 会引起局域晶格显著弛豫, 在带隙内诱导缺陷能级, 并对深紫外吸收与激光损伤行为产生深刻影响. 例如, Ba 与 Si 共掺杂形成的 $\text{Ba}_\text{K}-\text{Si}_\text{P}$ 团簇被证实在带隙中引入两条深能级, 其相关光致激发过程中, 缺陷态间的电子和空穴转移具有接近零势垒的 Marcus 反转区特征, 可高效俘获载流子并在局部产生显著热沉积, 被认为是降低 KDP 激光损伤阈值的重要机理之一^[1]. Mg 掺杂方面的研究表明, Mg—O 键相比本征晶体显著伸长 (约 0.65—0.77 Å), 在导带底附近形成缺陷能级, 使带隙明显收窄, 并在 266—284 nm 区域出现强吸收峰, 同时伴随 2.9—3.67 eV 的大 Stokes 位移, 说明过量 Mg 掺杂易引起晶体光学均匀性下降和深紫外损伤阈值降低^[2]. 针对 Fe^{3+} 杂质, Fe_K^{2+} 与氢空位构成的 $\text{Fe}_\text{K}^{2+} + 2\text{V}_\text{H}^-$ 团簇被证明会在带隙中产生多条缺陷能级 (如约 2.4 eV 与 6.6 eV 位置), 并导致 278 nm 的附加吸收峰, 其引起的局域应变和电荷重排与激光多光子吸收过程密切相关^[3]. Ti 掺杂的研究显示, Ti_P 缺陷在顺电相和铁电相中均具有较低形成能, 可诱导 H—O 键最大超过 20% 的畸变, 在带隙内形成自旋极化缺陷态, 224 nm 吸收峰与实验测得的 Ti 相关吸收带高度吻合^[4]. 稀土掺杂方面, La 间隙缺陷的 +1 与 +3 价态被证明在热力学上更为稳定, 其引起的 H—O 键显著畸变会导致晶体硬度下降, 同时在带隙中出现有利于多光子跃迁的缺陷能级; 计算光谱在约 5.36 eV (231 nm) 处呈现明显吸收, 与实验中约 250 nm 的 La 相关吸收带相一致^[5]. 多金属掺杂对 KDP 光学与力学性能的综合影响也受到关注, 系统比较 Na, Cr, Co, Ni, Zn, Pb 等金属掺杂表明, Na 掺杂对能带与光谱影响较弱, 而 Cr, Zn, Pb 会引入强的深紫外吸收峰, Cr, Co, Ni, Pb 还显著改变弹性模量与剪切模量, 对晶体整体力学可靠性和抗损伤能力具有不利影响^[6]. 关于氧空位、氢空位与钾空位构成的多种团簇缺陷的研究显示, 缺陷会造成 PO_4 四面体周围 O—H

键的大幅弯曲和收缩^[7], 将带隙缩短至约 6.4—6.6 eV, 在 355 nm 激光作用下更易触发双光子吸收, 并在 6.4 eV 左右产生额外吸收峰, 同时削弱晶体的结构稳定性和激光损伤阈值. 掺杂与本征缺陷工程已经在缺陷形成能、局域结构畸变、能带结构调控及深紫外吸收机制等方面取得了较系统的认识, 为理解和优化 KDP 晶体的抗损伤性能奠定了重要基础.

现有掺杂研究多集中于 Mg, Fe, Ti, La 以及部分过渡金属和稀土元素, 围绕单一掺杂种类或有限掺杂比例展开, 主要关注光学或铁电性质等单一物性指标, 对于结构稳定性、电子结构、光学响应与力学性能之间的内在耦合关系往往仅作定性讨论. 作为典型的电荷补偿方式之一, IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属对 K 位的取代在调节晶格常数、改变氢键网络强度以及调控能带宽度方面具有天然优势, 但现有工作大多局限于个别元素或单一掺杂浓度, 关于“结构稳定性-电子结构-光学性质-力学性质”之间多物性协同演化规律尚缺乏成体系的定量刻画. 这在一定程度上制约了 KDP 类晶体成分设计和性能优化策略的进一步深化.

基于此, 本工作以 KDP 晶体为基体, 构建系列 IA 族碱金属掺杂的 $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($M = \text{Li, Na, Rb, Cs}$) 模型, 采用密度泛函理论的第一性原理方法, 系统分析不同掺杂元素及浓度对晶体结构稳定性、电子能带与态密度、光学响应谱以及弹性常数和各向异性等力学行为的影响, 旨在从统一视角揭示 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂对 KDP 多物性的协同调控规律. 在此基础上, 讨论掺杂成分与关键物性参数 (如带隙宽度、折射率、深紫外吸收特征、剪切模量与脆性/韧性判据等) 之间的对应关系, 识别在光学性能提升与力学可靠性之间具有较优折中特性的代表构型, 为 KDP 及相关氢键型非线性光学晶体的成分设计与性能优化提供可借鉴的理论依据.

2 计算方法

2.1 密度泛函理论计算方法

本工作在密度泛函理论框架下采用平面波赝势方法对 $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($M = \text{Li, Na, Rb, Cs}$) 体系进行第一性原理计算. 计算使用 VASP 6.4.2 程序, 基于 PAW 赝势与 GGA-PBE 交换相关泛函.

平面波截断能为 500 eV, 电子自洽与结构优化收敛标准分别为 1×10^{-5} eV 与 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. k 点采样采用 Monkhorst-Pack 网格, 结构优化、电子结构与光学性质计算分别使用 $3 \times 3 \times 3$, $5 \times 5 \times 5$ 和 $8 \times 8 \times 8$; 光学计算开启 LOPTICS, 并取 NEDOS = 2000. 为保证不同掺杂构型之间结果的可比性, 所有体系均在同一设置完成几何优化与后续性质计算, 并参考相关文献的常用设置选取计算参数[8-12].

在获得平衡晶体结构的基础上, 首先计算能带结构与态密度, 分析 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂对价带顶、导带底位置及带隙宽度的影响, 并结合分波态密度考察 M-O, K-O 以及 P-O 键合特征的变化[13]. 随后在独立粒子近似下求取频率依赖的复介电函数, 得到折射率、消光系数、吸收系数和反射率等光学响应函数, 重点比较不同掺杂元素与掺杂浓度对深紫外吸收边位置、吸收强度以及折射率谱的影响规律[14]. 具体的介电函数计算公式、光学常数之间的换算关系以及数值实现细节在支撑信息. 掺杂模型采用 KDP 四方常规晶胞作为母体结构, 该晶胞包含 4 个化学式单元, 总原子数为 32, 对应组成为 $\text{K}_4\text{P}_4\text{H}_8\text{O}_{16}$. 掺杂通过在 K 位点进行等价替位构建 $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($M = \text{Li, Na, Rb, Cs}$) 模型, 掺杂浓度 $x = 25\%, 50\%, 75\%$ 分别对应替换 1, 2, 3 个 K 原子, 得到 $\text{M}_1\text{K}_3\text{P}_4\text{H}_8\text{O}_{16}$, $\text{M}_2\text{K}_2\text{P}_4\text{H}_8\text{O}_{16}$, $\text{M}_3\text{K}_1\text{P}_4\text{H}_8\text{O}_{16}$. 本文采用有序替位模型用于比较不同掺杂比例下的结构与物性变化趋势; 高浓度掺杂情形应理解为理想化替位固溶序列下的趋势探索, 未涉及相分离、相变及缺陷热力学等复杂过程.

2.2 弹性常数与力学性质计算方法

为考察 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂对 KDP 力学稳定性与各向异性的影响, 基于有限应变法计算各体系的二阶弹性常数张量 C_{ij} . 在完全优化的平衡结构施加一组幅度足够小的对称应变, 利用第一性原理计算相应的应力张量, 通过线性应力-应变关系拟合得到 Voigt 记号下的独立弹性常数, 从而在微小应变范围内表征体系的力学响应[15]. 所得弹性常数矩阵经本征值分析与晶体对称性的稳定性判据检验, 用以判断各掺杂构型的力学稳定性.

在单晶弹性常数的基础上, 采用 Voigt-Reuss-Hill 平均方案将各向异性的单晶弹性常数等效为多晶体的体弹模量 B_H 、剪切模量 G_H 、杨氏模量 E_H 、泊松比 ν_H , 并利用 Pugh 比值 B_H/G_H 对材料

的脆性与延展性进行判据分析[16,17]. 同时, 通过计算方向相关的杨氏模量和剪切模量, 绘制三维等值面与典型晶向截面图, 直观比较不同掺杂体系的弹性各向异性强弱及其与局域键合环境之间的关系. 弹性常数的有限应变计算流程、多晶等效模量的具体表达式以及方向相关模量的计算方法均在支撑信息.

3 结果与讨论

3.1 结构与稳定性分析

3.1.1 晶体结构优化

为系统评估 IA 族碱金属掺杂对 KDP 晶体结构的影响, 对 12 种不同掺杂比例的 $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($M = \text{Li, Na, Rb, Cs}; x = 0.25, 0.5, 0.75$) 体系进行几何优化, 其晶格常数与晶胞体积列于表 1. 优化结果显示, 所有体系的晶格角均稳定在 $\alpha = \beta = \gamma \approx 90^\circ$. 结合表 1 所列的晶格常数 a, b, c 及晶胞体积 V 可知, 各体系均可稳定收敛并整体保持 KDP 类骨架结构. 由于有序替位可能引入一定各向异性畸变, 部分体系 a 与 b 不再严格相等[18-20].

表 1 优化后的晶格常数与晶胞体积
Table 1. Optimized lattice parameters and unit-cell volume.

材料	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{K}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.53189	7.46396	7.05675	396.71
$\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.31094	7.2385	7.14427	378.08
$\text{K}_{0.25}\text{Li}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.60008	7.62398	7.24437	419.76
$\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.48305	7.52587	7.0375	396.33
$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	6.82491	7.04001	7.45632	358.26
$\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.6599	7.70148	7.31794	431.70
$\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.5993	7.63218	7.18698	416.84
$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.36678	7.38082	6.8354	371.66
$\text{K}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.65977	7.70428	7.44379	439.29
$\text{K}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.62934	7.67572	7.31465	428.35
$\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.28053	7.31361	6.70451	356.99
$\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	7.75339	7.81676	7.5618	458.29

IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 元素的掺杂对晶胞尺寸具有显著调控作用, 体系的晶胞体积随 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 离子半径的增大而增大, 即 Li 掺杂体系体积最小, 进一步依次为 Na, Rb, Cs 掺杂体系, 符合预期的离子尺寸效应. Cs 掺杂体系的体积最高可达 $458.29 \text{ \AA}^3$, 而 Li 掺杂体系的体积普遍处于 $380\text{--}420 \text{ \AA}^3$ 范围内, 这说明掺杂离子在 K 位

取代后能够有效调节晶体的疏密程度.

对于每一种 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 元素而言, 其 50% 掺杂体系均表现出显著低于 25% 与 75% 掺杂的晶胞体积. 这种“中间浓度最小”的体积非线性行为是固溶体系中的典型结构特征^[21]. 由表 1 可见, Li, Na, Rb, Cs 四种掺杂体系在 $x = 0.50$ 时晶胞体积均显著低于 $x = 0.25$, 分别减小约 4.70%, 9.61%, 10.84% 与 16.66%. 体积缩小来源具有各向异性特征: Li, Na 体系主要由 a 与 b 方向收缩主导而 c 略增, Rb, Cs 体系则 a , b , c 同时收缩且 c 轴贡献更显著. 其物理起源可以归因为以下两个方面: 首先, 在 50% 掺杂时, K 位由 K^+ 与 M^+ 以近似 1:1 的比例共同占据, 局域无序程度达到最大. 此时 K—O 与 M—O 配位环境的局域弛豫方向相互竞争, 使整体晶格更倾向于形成统计意义上更紧凑的构型, 从而导致体积出现明显收缩. 其次, 不同阳离子引起的局域应力在中等掺杂浓度下得到最大程度的相互抵消, 使体系更容易趋向晶体能量的局部最小状态, 这种结构弛豫的协同效应进一步增强了体积的非线性压缩^[22]. 因此, 尽管掺杂比例通

常与体积膨胀呈正相关, 但在 KDP 固溶体系中, 50% 掺杂浓度由于具有最强的混合阳离子效应和应力抵消作用, 形成了体积最小的中间构型.

IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂不仅能够沿离子半径方向调节晶胞规模, 还表现出典型的固溶体中间构型收缩行为. 所有体系在优化后均保持良好的结构完整性, 说明 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂能够有效且稳定地调控 KDP 的晶体结构.

3.1.2 动态稳定性分析

为评估 I 族碱金属掺杂 KDP 体系在室温下的动力学稳定性, 对 $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$; $x = 0.25, 0.5, 0.75$) 开展第一性原理分子动力学 (AIMD) 模拟. 模拟采用 NVT 系综, 总步数 10000 步、时间步长 1 fs, 对应约 5 ps 的演化时长^[23-25]. 在正文选取 $x = 0.5$ 作为代表浓度展示典型结果, 其余掺杂浓度 ($x = 0.25, 0.75$) 的能量演化曲线与结构细节见补充材料 (online).

如图 1 所示, $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$, $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$, $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$ 与 $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$ 体系在整个 0—

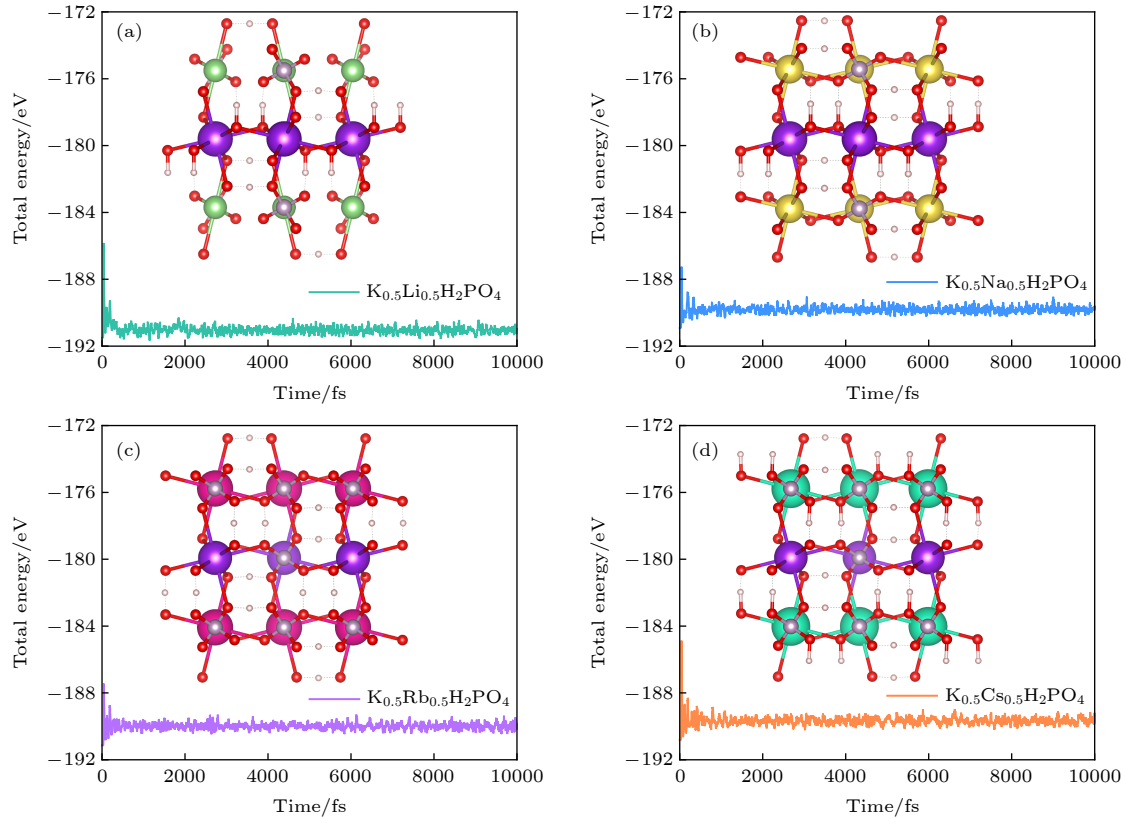


图 1 $K_{0.5}M_{0.5}H_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$) 在 NVT-AIMD (300 K, $\Delta t = 1$ fs, 10000 步) 下的总能量-时间曲线及优化后结构示意图 (a) $M = Li$; (b) $M = Na$; (c) $M = Rb$; (d) $M = Cs$

Fig. 1. Total energy-time curves and optimized structural schematics of $K_{0.5}M_{0.5}H_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$) under NVT-AIMD (300 K, $\Delta t = 1$ fs, 10000 steps): (a) $M = Li$; (b) $M = Na$; (c) $M = Rb$; (d) $M = Cs$.

10000 fs 模拟过程中, 总能量仅表现为有限的热涨落, 未出现持续性漂移或突变, 表明这些掺杂体系在室温条件下具有良好的动力学稳定性^[26]. 同时, 图中给出的优化后结构示意图表明晶体框架保持完整, 未观察到明显的结构坍塌或长程无序重排.

3.1.3 力学稳定性分析

为系统评估 IA 族碱金属掺杂对 KDP 晶体力学稳定性的影响, 对 12 种掺杂体系 $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs; x = 0.25, 0.50, 0.75$) 进行二阶弹性常数 C_{ij} 的计算. 通过对 C_{ij} 矩阵求取本征值, 可在小应变条件下判断体系是否满足力学稳定性要求^[27–29]; 其中最小本征值 $\lambda_{\min} > 0$ 表明弹性常数矩阵为正定, 体系处于力学稳定状态.

各结构的 $\lambda_{\min}$ 在表 2 列出. 从结果可以看出, 所有 Li, Na, Rb 和 Cs 掺杂体系均具有正的 $\lambda_{\min}$, 说明 12 种结构全部满足力学稳定性条件, 不存在弹性矩阵非正定的情况. 该结论与前述分子动力学研究得到的热稳定性结果保持一致, 表明 I 族掺杂不会破坏 KDP 基体的结构完整性.

表 2 各掺杂体系的最小本征值 $\lambda_{\min}$
Table 2. Minimum eigenvalue ($\lambda_{\min}$) of each doped system.

材料	$\lambda_{\min}/\text{GPa}$
$K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$	8.02
$K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$	5.79
$K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$	3.44
$K_{0.75}Na_{0.25}H_2PO_4$	5.6
$K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$	9.13
$K_{0.25}Na_{0.75}H_2PO_4$	4.39
$K_{0.75}Rb_{0.25}H_2PO_4$	6.6
$K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$	3.95
$K_{0.25}Rb_{0.75}H_2PO_4$	5.84
$K_{0.75}Cs_{0.25}H_2PO_4$	5.81
$K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$	2.86
$K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$	4.43

在不同掺杂元素中, Li 掺杂体系整体表现出相对较高的最小本征值 ($\lambda_{\min} = 3.44\text{--}8.02$ GPa), 尤其是低掺杂浓度下 ($x = 0.25$) 稳定性最强, 反映其较强的局域键合作用能够增强晶体对微小应变扰动的抵抗能力. 相比之下, Na, Rb 与 Cs 掺杂体系的 $\lambda_{\min}$ 值分布在 2.86—9.13 GPa 范围内, 随掺杂浓度变化呈现一定的波动, 但均远大于零. Rb

与 Cs 体系中部分结构的 $\lambda_{\min}$ 略低, 可能与较大离子半径引起的晶格膨胀与局域松弛相关^[30], 但仍处于稳定区间.

综上分析, 4 类 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂体系在全掺杂浓度范围内均满足 $\lambda_{\min} > 0$ 的力学稳定性要求, 说明掺杂不会引发晶格失稳.

3.2 电子能带结构分析

为揭示 I 族碱金属掺杂对 KDP 电子结构的调控规律, 计算了 $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs; x = 0.25, 0.50, 0.75$) 的能带结构. 各掺杂体系的带隙大小及类型汇总见表 3. 12 种掺杂体系均保持清晰分离的价带顶 (VBM) 与导带底 (CBM), 未出现能带交叠或穿越费米能级的现象, 表明 I 族阳离子替位掺杂不会改变 KDP 作为宽带隙材料的本征电子结构框架; 带隙主要体现为小幅度可调 (约 5.29—5.48 eV), 对应的是带边的精细调制而非电子结构本质改变.

表 3 各掺杂体系的带隙大小及类型
Table 3. Bandgap values and types for each doped system.

材料	带隙大小/eV	带隙类型
$K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$	5.2903	间接带隙
$K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$	5.4023	间接带隙
$K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$	5.3479	间接带隙
$K_{0.75}Na_{0.25}H_2PO_4$	5.3104	间接带隙
$K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$	5.4507	间接带隙
$K_{0.25}Na_{0.75}H_2PO_4$	5.3760	间接带隙
$K_{0.75}Rb_{0.25}H_2PO_4$	5.3776	间接带隙
$K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$	5.4769	间接带隙
$K_{0.25}Rb_{0.75}H_2PO_4$	5.3252	间接带隙
$K_{0.75}Cs_{0.25}H_2PO_4$	5.3349	直接带隙
$K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$	5.4178	间接带隙
$K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$	5.3246	直接带隙

为保证不同掺杂元素之间的可比性, 图 2 给出代表浓度 $x = 0.50$ 下 $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$, $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$, $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$ 与 $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$ 这 4 种掺杂体系的能带对比. 可以看出, 在 $x = 0.50$ 时 4 种体系的 VBM 与 CBM 均位于不同高对称点, 整体呈现间接带隙特征, 说明中等掺杂比例元素替换主要通过局域势场与结构弛豫对带边进行调节.

在带隙类型方面, Li/Na 掺杂在研究浓度范围内保持本征间接带隙特征; Rb 掺杂体系虽未形成

严格意义上的直接带隙,但在部分组分中VBM与CBM在布里渊区中的位置间距明显缩短,呈现“准直接带隙”的倾向^[31–33].相比之下,Cs掺杂的带隙类型调制更为显著,图3显示, $K_{0.75}Cs_{0.25}H_2PO_4$ 与 $K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$ 的VBM与CBM出现在同一高对称点,表现为直接带隙,而 $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$ 仍保持间接带隙.由于直接带隙更有利于光学跃迁过程^[34–38],Cs在特定掺杂比例可诱导间接到直接带隙的转变,为后续深紫外光学响应增强提供电子结

构依据.

3.3 电子态密度分析

为深入理解I族碱金属掺杂对KDP电子结构的调控机制,对掺杂体系的总态密度(TDOS)与分波态密度(PDOS)进行分析,重点关注价带顶(VBM)与导带底(CBM)的轨道组分,不同掺杂离子/掺杂比例对带边态分布的影响^[39].正文以两张代表性图进行机制说明:图4给出统一代表浓度

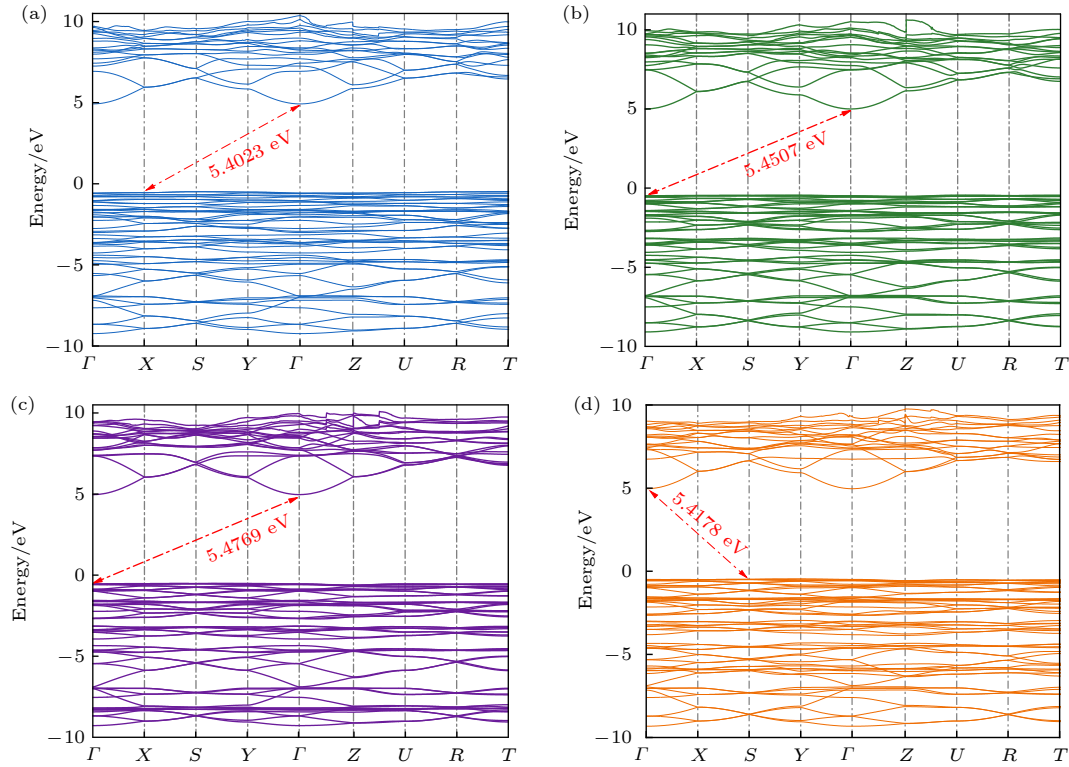


图2 代表浓度 $x = 0.5$ 下I族碱金属掺杂体系 $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$) 的能带结构对比 (a) $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$; (b) $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$; (c) $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$; (d) $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$

Fig. 2. Band structure comparison of the alkali-metal (Group I) doped $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$) systems at the representative concentration of $x = 0.5$: (a) $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$; (b) $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$; (c) $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$; (d) $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$.

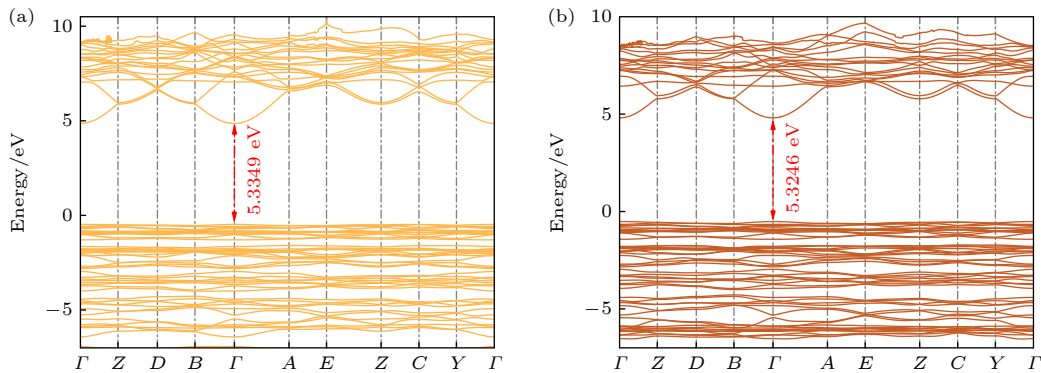


图3 Cs掺杂体系在 $x = 0.25$ 与 0.75 时的能带结构 (a) $K_{0.75}Cs_{0.25}H_2PO_4$; (b) $K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$

Fig. 3. Band structures of the Cs-doped systems at $x = 0.25$ and 0.75 : (a) $K_{0.75}Cs_{0.25}H_2PO_4$; (b) $K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$.

$x = 0.50$ 四种掺杂离子 (Li/Na/Rb/Cs) 的 TDOS-PDOS 对比, 用于建立“元素效应”的共同规律; 图 5 给出 Cs 掺杂在 $x = 0.25, 0.50, 0.75$ 的 TDOS-PDOS 对比, 解释其带隙类型转变的轨道来源。

如图 4 所示, 在 $x = 0.50$ 的 4 种掺杂体系中, VBM 始终主要由 O-2p 与 P-3p 轨道贡献, CBM 则主要由 P-3s/P-3p 并伴随少量 O-2p 态构成, 表明带边电子态仍由 KDP 的 O-P 框架主导, 掺杂并未引入新的带边缺陷态。对于轻元素 Li 与 Na, 掺杂离子的 Li-2s, Na-3s/2p 态主要分布在价带深部能区, 对 VBM/CBM 的直接贡献有限, 因而其掺

杂效应更多体现为对带边态密度的轻微重分布, 而非改变带边主导轨道。Rb 作为较重元素, 其 Rb-5s/4p 在价带中深部及导带中部的贡献更为明显, 能够增强局域势场扰动并促使带边态在能量与强度上发生更可观的调整, 这与能带中观察到的“准直接”倾向相一致^[40-44]。

图 5 揭示了 Cs 掺杂比例对 DOS 的关键影响。Cs-6s 与 Cs-5p 轨道主要分布在价带中能区 (约 -6—-3 eV) 及导带中部, 对带边态的间接调制强于 Li/Na/Rb。特别是在 $x = 0.25$ 与 0.75 的 Cs 掺杂组分中, VBM 附近的 O-2p 与 P-3p 态强度出现明显

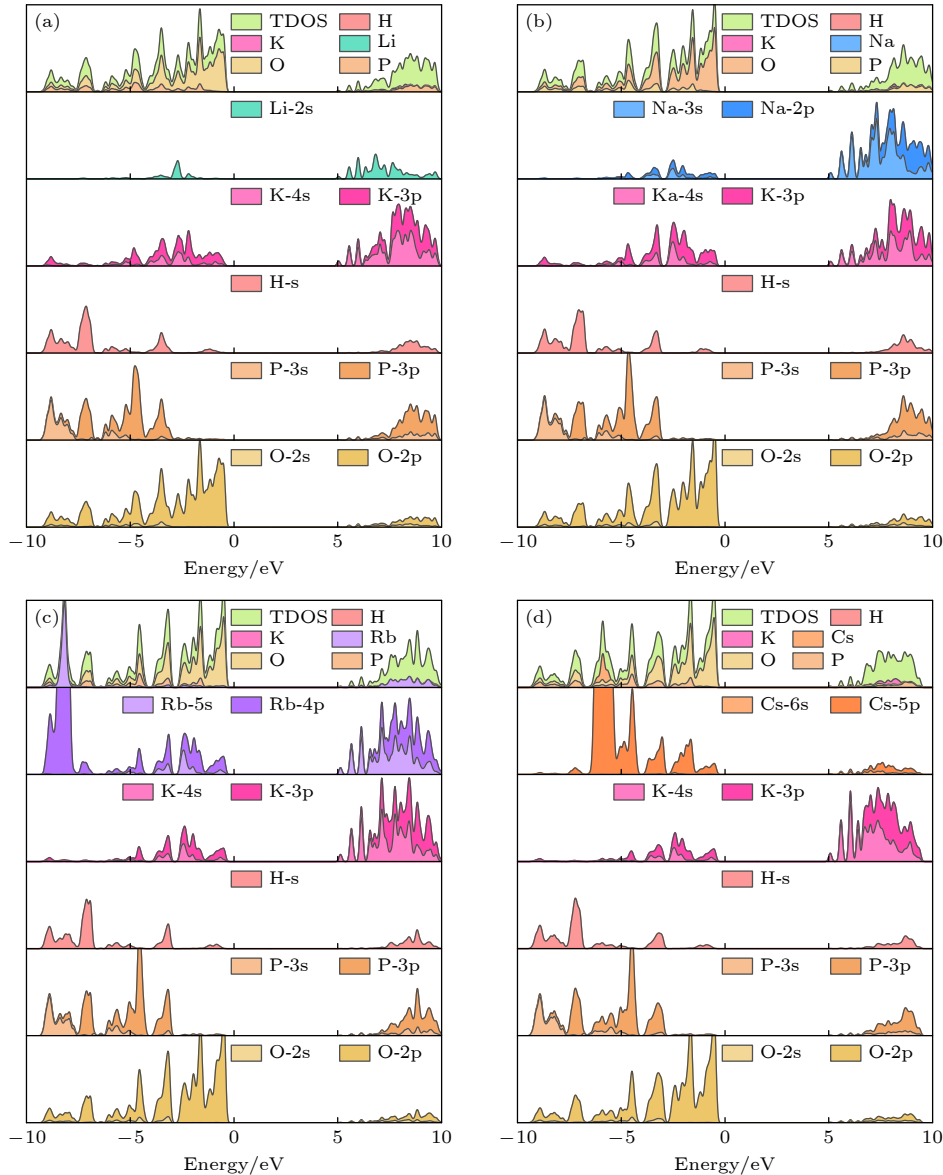


图 4 代表浓度 $x = 0.50$ 下 I 族碱金属掺杂体系 $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$) 的总态密度 (TDOS) 与分波态密度 (PDOS) 对比 (a) $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$; (b) $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$; (c) $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$; (d) $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$

Fig. 4. Comparison of the total density of states (TDOS) and projected density of states (PDOS) for the alkali-metal (Group I) doped $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$) systems at the representative concentration of $x = 0.50$: (a) $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$; (b) $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$; (c) $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$; (d) $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$.

增强, 而 CBM 附近 O-2p 的参与程度相对降低, 反映出 Cs 诱导的晶格畸变可显著重排 O-P 框架在带边的态分布, 从而为其在特定比例下出现直接带隙提供轨道层面的解释^[45-48]. 尽管 Cs-6s 在导带中部具有明显峰值, 但其并未成为 CBM 的主导成分, 说明 Cs 的调控机制主要来源于结构畸变诱导的 O-P 框架带边态重排, 而非 Cs 相关轨道对价带顶/导带底 (VBM/CBM) 的直接主导^[49].

综上, I 族掺杂体系的带边轨道组成总体保持稳定: VBM 由 O-2p/P-3p 主导、CBM 由 P-3s/P-3p 主导; 轻元素 (Li/Na) 主要表现为深能级分布、带边影响有限, 而重元素 (Rb/Cs) 可通过更强

的局域扰动与结构畸变显著调制带边态分布, 其中 Cs 在特定掺杂比例下的带边重排最为显著, 为后续光学响应差异提供了关键电子结构依据.

3.4 光学性质分析

为比较 I 族碱金属掺杂对 KDP 光学响应的元素效应, 统一选取代表浓度 $x = 0.50$, 对 $\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$ 的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 与反射率 $R(\omega)$ 进行对比分析^[50-52]. 为压缩正文篇幅并保持物理量之间的对应关系, $\alpha(\omega)$ 与 $k(\omega)$ 合并展示于图 6, $n(\omega)$ 与 $R(\omega)$ 合并展示于图 7.

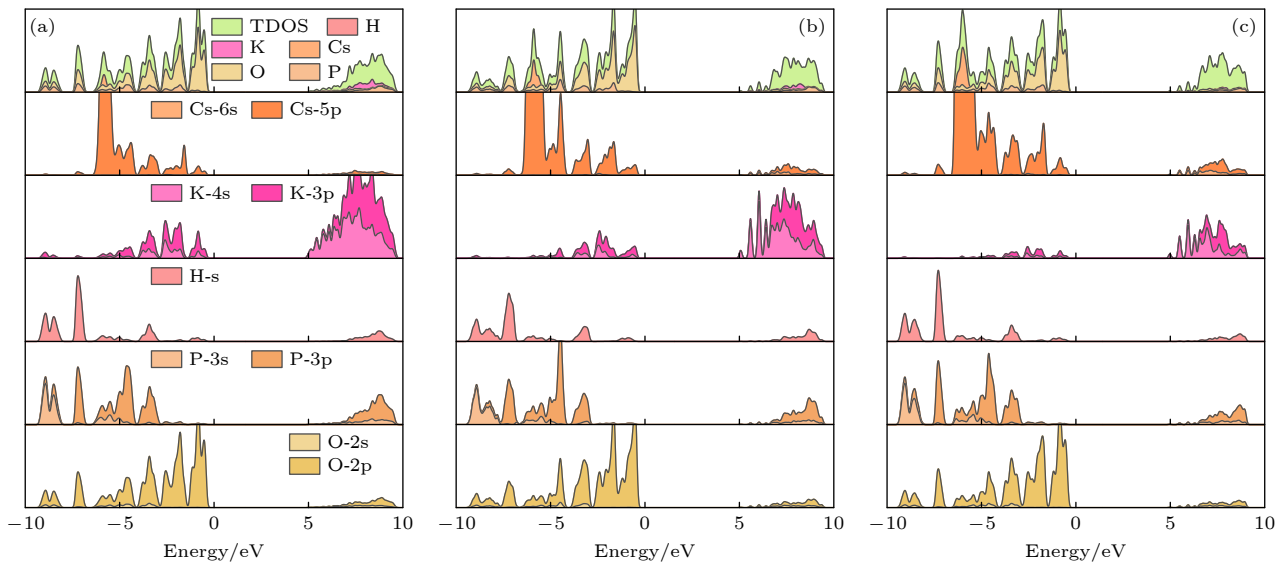


图 5 Cs 掺杂体系 $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 在不同掺杂比例下的 TDOS 与 PDOS (a) $\text{K}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$; (b) $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$; (c) $\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$
Fig. 5. TDOS and PDOS of the Cs-doped $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ system at different doping levels: (a) $\text{K}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$; (b) $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$; (c) $\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$.

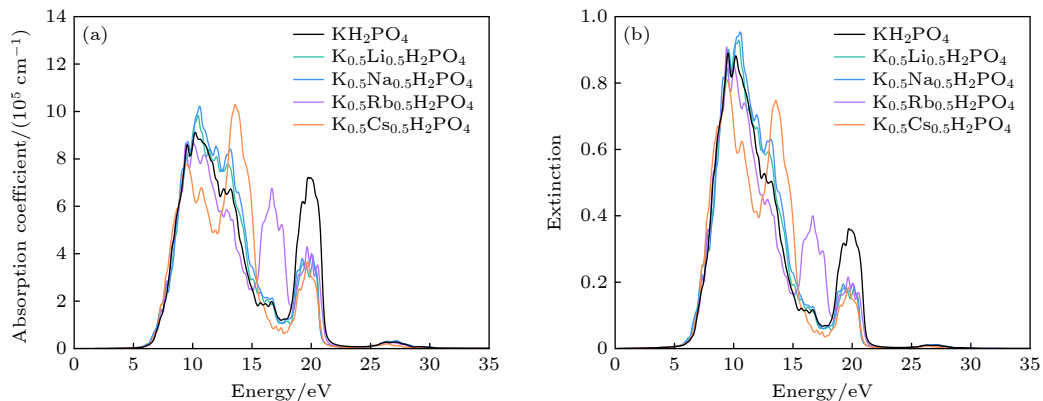


图 6 代表浓度 $x = 0.50$ 下 I 族碱金属掺杂体系的光学吸收与消光响应 (a) 吸收系数 $\alpha(\omega)$; (b) 消光系数 $k(\omega)$. 对比体系为 $\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$

Fig. 6. Optical absorption and extinction responses of the Group I alkali-metal doped systems at the representative concentration of $x = 0.50$: (a) Absorption coefficient $\alpha(\omega)$; (b) extinction coefficient $k(\omega)$. The compared systems are $\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, and $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$.

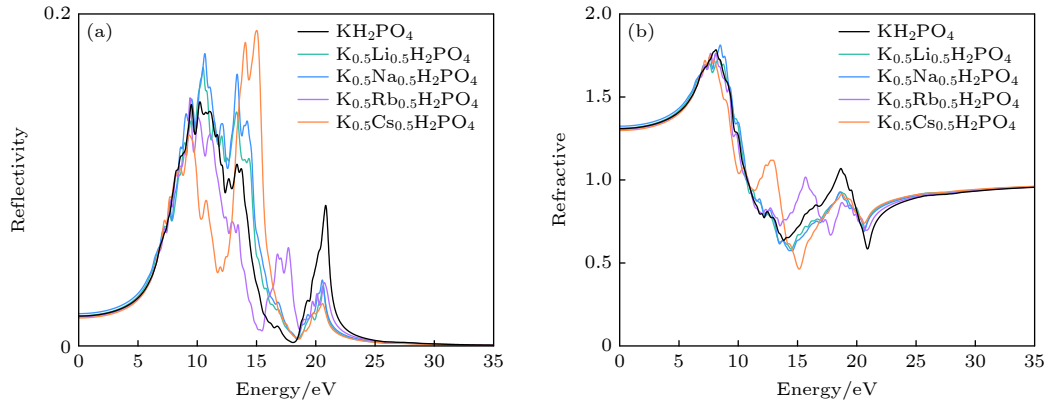


图 7 代表浓度 $x = 0.50$ 下 I 族碱金属掺杂体系的折射与反射特性 (a) 反射率 $R(\omega)$; (b) 折射率 $n(\omega)$; 对比体系为 $\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$

Fig. 7. Refractive and reflective characteristics of the Group I alkali-metal doped systems at the representative concentration of $x = 0.50$: (a) Reflectivity $R(\omega)$; (b) refractive index $n(\omega)$. The compared systems are $\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$, and $\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$.

3.4.1 吸收系数与消光系数

如图 6 所示, 4 种掺杂体系在低能区整体吸收较弱, 而在深紫外能区出现明显吸收边与特征峰, 表明该能区的电子跃迁主导了材料的光吸收响应. 与此同时, 消光系数 $k(\omega)$ 在相同能区呈现同步增强/峰化趋势, 与 $\alpha(\omega)$ 的变化保持一致性, 说明掺杂对光学衰减的调制本质上来源于同一组跃迁过程. 就元素效应而言, 重元素掺杂 (Rb/Cs) 相较于轻元素 (Li/Na) 在深紫外能区更易表现出更强的吸收/消光响应, 提示其对深紫外高能跃迁强度及相关介电响应的调制更为显著. 考虑到激光损伤阈值与特定工作波长处的光吸收过程密切相关, 本文所得线性光学谱可为评估掺杂对工作波段吸收背景的影响提供参考.

3.4.2 折射率与反射率

图 7 给出了 4 种掺杂体系的折射率 $n(\omega)$ 与反射率 $R(\omega)$ 随光子能量的变化. 总体上, $n(\omega)$ 的谱形反映了体系在不同能区的极化响应强弱, 而 $R(\omega)$ 的主要特征峰与介电函数在相应能区的增强相对应. 对比不同掺杂元素可见, Li/Na 掺杂对 $n(\omega)$, $R(\omega)$ 的调制相对温和, 而 Rb/Cs 更倾向于在深紫外能区引起更明显的响应差异, 体现出重元素掺杂对介电响应与光场耦合特性的更强调控能力.

3.5 力学性质

3.5.1 总体分析

依据表 4 所列的 Hill 体弹模量 B_H 、剪切模量

G_H 、杨氏模量 E_H 、泊松比 ν_H 以及 Pugh 比值 B_H/G_H , 可对 I 族碱金属掺杂 KDP 晶体的整体力学响应进行定量评估. 整体来看, 各掺杂体系的 B_H 分布在约 15—35 GPa 范围内, G_H 约为 6—17 GPa, E_H 约为 17—43 GPa, 表明 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂后晶体仍保持中等刚度水平, 但不同掺杂元素和浓度之间的力学性能差异较为显著.

表 4 I 族碱金属掺杂 KDP 晶体的 Hill 体弹模量 B_H 、剪切模量 G_H 、杨氏模量 E_H 、泊松比 ν_H 及 Pugh 比值 (G_H/B_H)

Table 4. Hill bulk modulus (B_H), shear modulus (G_H), Young's modulus (E_H), Poisson's ratio (ν_H), and Pugh's ratio (G_H/B_H) of Group I alkali-metal doped KDP crystals.

材料	B_H/GPa	G_H/GPa	E_H/GPa	ν_H	B_H/G_H
$\text{K}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	26.38	17.39	42.77	0.230	1.52
$\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	26.01	12.72	32.81	0.290	2.05
$\text{K}_{0.25}\text{Li}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	14.99	6.34	16.67	0.315	2.36
$\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	28.67	14.20	36.56	0.288	2.02
$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	33.79	15.88	41.20	0.297	2.13
$\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	25.61	11.91	30.94	0.299	2.15
$\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	28.41	15.29	38.88	0.272	1.86
$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	34.49	14.85	38.95	0.312	2.32
$\text{K}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	26.97	14.74	37.41	0.269	1.83
$\text{K}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$	27.83	13.66	35.21	0.289	2.04
$\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$	32.50	12.90	34.18	0.325	2.52
$\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$	26.88	12.68	32.87	0.296	2.12

从不同掺杂系列的对比来看, Li 掺杂体系的刚度随掺杂浓度增大呈明显降低趋势: $\text{K}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$ 具有最高的剪切模量和杨氏模量 ($G_H =$

17.39 GPa, $E_H = 42.77$ GPa), 而高掺杂的 $K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$ 则显著软化 (B_H 降至 14.99 GPa, G_H 仅为 6.34 GPa, E_H 为 16.67 GPa), 说明过量 Li 掺杂会明显削弱晶格的抗剪切和抗拉伸能力 [53,54]. 相比之下, Na 掺杂体系表现出一定的优化窗口, 其中 $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$ 的体弹模量和杨氏模量达到该系列最高值 ($B_H = 33.79$ GPa, $G_H = 15.88$ GPa, $E_H = 41.20$ GPa), 相对 $K_{0.75}Na_{0.25}H_2PO_4$ 和 $K_{0.25}Na_{0.75}H_2PO_4$ 具有更高的整体刚度, 表明适中的 Na 掺杂有利于增强晶体的结构刚性. Rb 与 Cs 掺杂体系的模量变化相对平缓, 其中 $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$ 的 B_H 达到 34.49 GPa, E_H 亦保持在较高水平 (38.95 GPa), 显示出较好的抗体积压缩和抗拉性能; Cs 掺杂体系的 B_H 和 E_H 整体处于中等偏高区间, 说明重碱金属掺杂在维持较高刚度的同时, 也为后续调控韧性提供了空间.

泊松比 ν_H 与 Pugh 比值 B_H/G_H 进一步反映了键合特征及脆韧性. 所有掺杂结构的 ν_H 集中在 0.23—0.33 之间, 其中 $K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$ 的 ν_H 最低 (0.230), 对应较强的抗剪切特征和更明显的脆性倾向; $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$ 的 ν_H 最高 (0.325), 表明其在外加载荷下具有更大的横向变形能力. B_H/G_H 介于 1.52—2.52 之间, 除 $K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$ 外, 其余掺杂体系的 Pugh 比值均大于经典临界值 1.75, 其中 $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$ 的 B_H/G_H 最大 (2.52), $K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$, $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$, $K_{0.25}Na_{0.75}H_2PO_4$, $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$, $K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$ 等体系也表现出较高的 B_H/G_H , 说明适当的 Na, Rb, Cs 掺杂以及中高掺杂的 Li 体系在一定程度上改善了材料的延展性特征. 相反, $K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$ 的 B_H/G_H 仅为 1.52, 结合较高的 G_H 与较低的 ν_H , 可推断其具有较强刚度但更偏脆性的力学响应 [55].

综合上述结果, IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂在总体维持了 KDP 基体的中等刚度水平, 通过调节掺杂元素与浓度, 实现了从高刚度偏脆到刚度与延展性较为平衡的多样化力学行为, 为后续从剪切模量、杨氏模量以及各向异性特征等方面实现力学性质的精细调控提供了基础.

3.5.2 杨氏模量及其各向异性

为进一步揭示 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂对晶体弹性各向异性的影响, 基于三维杨氏模量等值面及其在典型晶向截面的投影, 对各掺杂体

系的方向相关刚度进行定性分析. 图 8 彩色三维曲面反映不同空间方向上的杨氏模量大小, 等值面越偏离球形、凸起越明显, 说明各向异性越强 [56]; 上、下两幅极坐标截面图则给出了杨氏模量在两个代表性晶向平面内的角度分布, 可直观刻画面内刚度起伏情况. 结合表 4 中的平均杨氏模量 E_H , 可对不同掺杂元素及浓度下的刚度水平与各向异性演化进行综合判断.

对于 Li 掺杂体系, 三维等值面由 $K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$ 至 $K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$ 呈现出由“鼓起”向“塌陷”的演变. 低掺杂的 $K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$ 等值面较为饱满, 多个方向上存在明显凸起, 配合截面图中拉长的椭圆和四叶形轮廓, 表明其在若干主方向上具有较大的杨氏模量, 弹性各向异性较为显著. 随掺杂浓度增大至 $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$ 等值面逐渐演化为较规则的四瓣形, 典型平面内的曲线趋于圆滑, 说明各方向刚度差异有所收敛, 各向异性程度减弱. 进一步增至 $K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$ 时, 三维等值面整体明显扁平, 截面轮廓振幅降低, 与表 4 中 E_H 显著下降的趋势一致, 表明高 Li 掺杂会导致晶体整体变软, 同时在“整体软化”的背景下, 方向间刚度差异也被部分压制.

Na 掺杂体系的杨氏模量等值面整体延续了 KDP 基体中等各向异性的特征, 但不同掺杂浓度下的形貌存在一定差异. $K_{0.75}Na_{0.25}H_2PO_4$ 的三维等值面呈四瓣形, 典型晶向截面中刚度在若干特定方向略有增强, 说明其具有适中的弹性各向异性; 当掺杂浓度增大至 $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$ 时, 等值面在多个方向明显膨胀, 截面曲线在主轴附近的起伏更为突出, 对应表 4 中 E_H 的最大值, 说明适中 Na 掺杂不仅提高了整体杨氏模量, 而且在保持中等各向异性的同时, 使主晶轴方向的刚度得到进一步增强. 继续增至 $K_{0.25}Na_{0.75}H_2PO_4$, 等值面在某一方向上出现相对尖锐的凸起, 而其余方向略有收缩, 体现出在整体刚度略有降低的同时, 各向异性向少数硬方向集中 [57].

Rb 掺杂体系的三维等值面整体呈较为规则的“多瓣花瓣状”, 3 个掺杂浓度下形貌相近, 仅在膨胀程度和表面起伏上存在细微差别. 典型截面图中, $K_{0.75}Rb_{0.25}H_2PO_4$ – $K_{0.25}Rb_{0.75}H_2PO_4$ 均表现为沿主晶轴方向拉长的椭圆状分布, 说明 Rb 掺杂保持了较强的轴向刚度, 各向异性水平在不同掺杂浓度间变化并不剧烈. 结合表 4 中 E_H 在

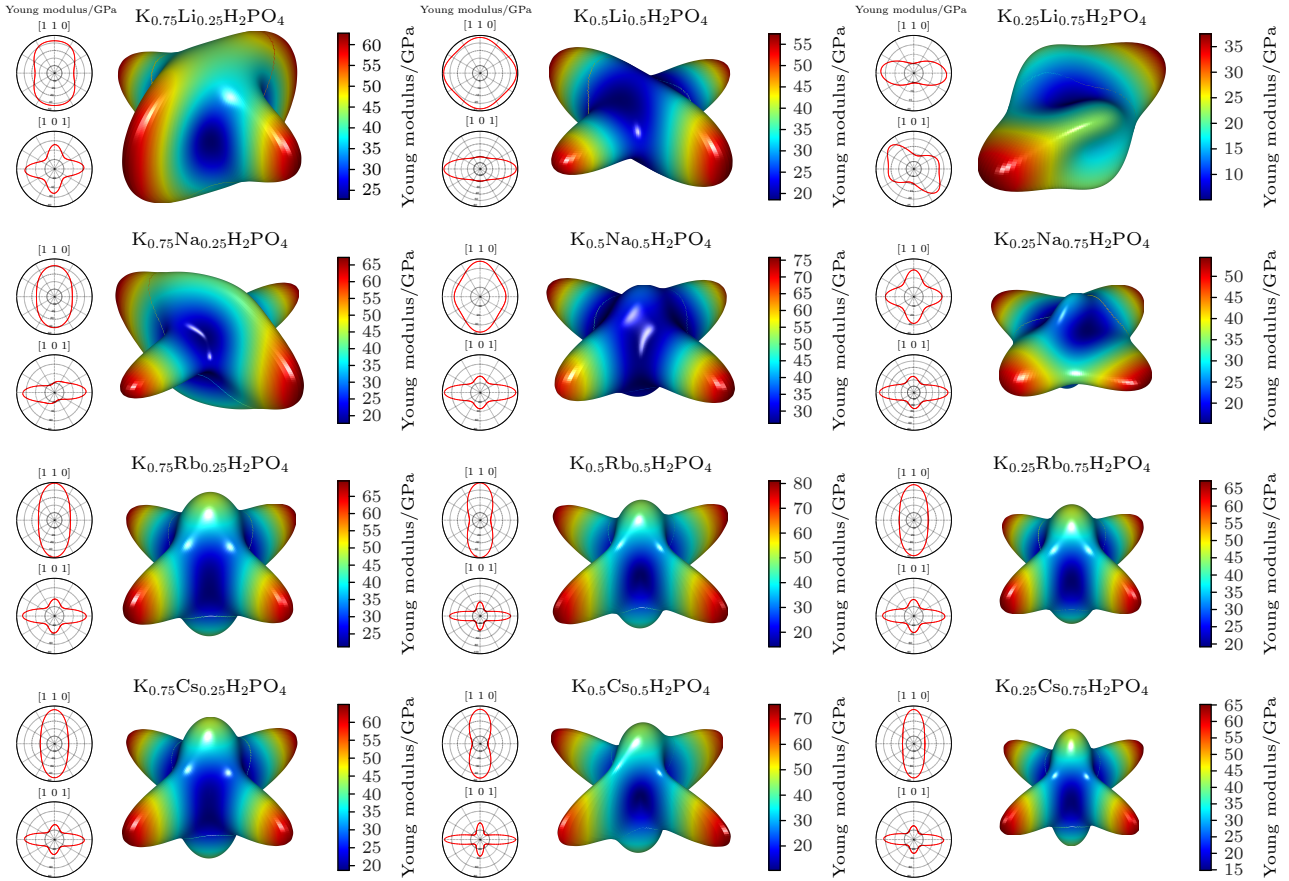

 图 8 不同 I 族碱金属掺杂 KDP 晶体的杨氏模量三维等值面及 xy/xz 截面

Fig. 8. Three-dimensional iso-surfaces of Young's modulus and the corresponding xy/xz cross-sections for KDP crystals doped with different Group I alkali metals.

$K_{0.75}Rb_{0.25}H_2PO_4$ - $K_{0.25}Rb_{0.75}H_2PO_4$ 之间仅有小幅波动, 可以认为 Rb 掺杂主要起到维持中等偏高刚度、略微调节各向异性的作用, 其中 $K_{0.5}Rb_{0.5}H_2PO_4$ 的等值面略为膨胀, 与其 E_H 略高的特征相对应.

Cs 掺杂体系的杨氏模量等值面形状与 Rb 系列相似, 同样呈现多瓣、近似轴对称的特征, 说明重碱金属掺杂后晶体仍保持相近的各向异性类型. $K_{0.75}Cs_{0.25}H_2PO_4$ 和 $K_{0.25}Cs_{0.75}H_2PO_4$ 的三维等值面膨胀程度适中, 典型截面中的曲线起伏较为平缓, 对应表 4 的中等 E_H 值, 表明其在保证一定刚度的同时具有相对温和的各向异性; $K_{0.5}Cs_{0.5}H_2PO_4$ 的等值面在主方向上略有加强, 截面曲线在少数方向上出现更明显的峰值, 反映出在平均杨氏模量略有提高的同时, 部分晶向刚度得到进一步增强.

综合 Li, Na, Rb 和 Cs 四个系列可看出, IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂对 KDP 晶体的杨氏模量既具有元素依赖性, 也具有浓度依赖性. Li 掺杂更容易引入明显的各向异性并在高掺杂下导致显著软化; Na 掺杂存在刚度与各向异性相对协调

的优选浓度区间, 适中的掺杂可在提高整体杨氏模量的同时维持中等各向异性; Rb 与 Cs 掺杂则在较宽掺杂范围内保持中等偏高的刚度和相似的轴向各向异性. 上述结果表明, 通过合理选择 IA 族元素种类及掺杂浓度, 可以在保持晶体整体刚度的前提下, 对杨氏模量的方向依赖行为进行有效调控.

3.5.3 剪切模量及其各向异性

剪切模量反映晶体对形变的抵抗能力, 比体弹模量和杨氏模量更敏感地表征键合强度及滑移难易程度. 基于表 4 所列的 Hill 剪切模量 G_H 以及图 9 中给出的三维剪切模量等值面及其 G_H 在典型晶向截面的投影, 可以对 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂 KDP 晶体的剪切刚度大小及各向异性特征进行定性分析. 整体来看, 各掺杂体系的剪切模量处于中等水平, 且不同元素和掺杂浓度对剪切模量的影响明显强于对体弹模量的调节, 说明 IA 族掺杂主要通过改变局域键合环境来调控晶体

的抗剪切能力.

Li 掺杂体系中, 随掺杂浓度的增大, 剪切模量呈明显下降趋势. 低掺杂的 $K_{0.75}Li_{0.25}H_2PO_4$ 具有较高的剪切模量, 其三维等值面呈扁盘状并伴随一定程度的凸起, 截面曲线显示出较为显著的四瓣形分布, 表明在若干特定剪切方向上刚度明显增强, 各向异性较强. $K_{0.5}Li_{0.5}H_2PO_4$ 的等值面演化为典型的“十字形”展开, 在特定晶向平面内出现更突出的高剪切刚度方向, 说明适中 Li 掺杂在整体刚度略有降低的同时, 使剪切响应更加集中于少数优先生长方向. 当掺杂进一步增大到 $K_{0.25}Li_{0.75}H_2PO_4$ 时, 等值面整体膨胀但色彩分布明显向低值区间收缩, 截面轮廓起伏减弱, 与表中 G_H 大幅减小的趋势一致, 表明高 Li 掺杂显著削弱晶体的抗剪切能力, 并在整体软化的背景下部分抹平了剪切各向异性^[58,59].

Na 掺杂体系的剪切模量表现出较为典型的“优化窗口”. $K_{0.75}Na_{0.25}H_2PO_4$ 的三维等值面由中

心核和 4 个中等长度的翼状区域构成, 截面曲线在主轴方向上略有突起, 显示出中等强度的剪切各向异性. 随着掺杂浓度增至 $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$, 等值面在 4 个剪切主方向上显著伸长, 色彩向高值区间扩展, 截面中对应方向的峰值更加明显, 对应表中较大的 G_H , 说明适中 Na 掺杂有利于提高整体剪切刚度并强化少数优选剪切方向. 当掺杂进一步增大到 $K_{0.25}Na_{0.75}H_2PO_4$ 时, 等值面高值区域有所收缩, 截面曲线峰谷差减小, 剪切模量略有降低, 各向异性趋于缓和, 表明过量 Na 掺杂会部分削弱 $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$ 所赋予的刚度增强效应^[60-62].

Rb 和 Cs 掺杂体系的剪切模量变化则相对温和. $K_{0.75}Rb_{0.25}H_2PO_4$ – $K_{0.25}Rb_{0.75}H_2PO_4$ 的三维等值面整体呈“中心核 + 四翼”形态, 3 个掺杂浓度下形貌及截面曲线相似, 仅在高值区域的膨胀程度上存在细微差别, G_H 亦仅有小幅波动, 说明在整个掺杂范围内 Rb 对剪切刚度的调制有限, 主要起到维持中等偏高剪切刚度并保持稳定各向异性的

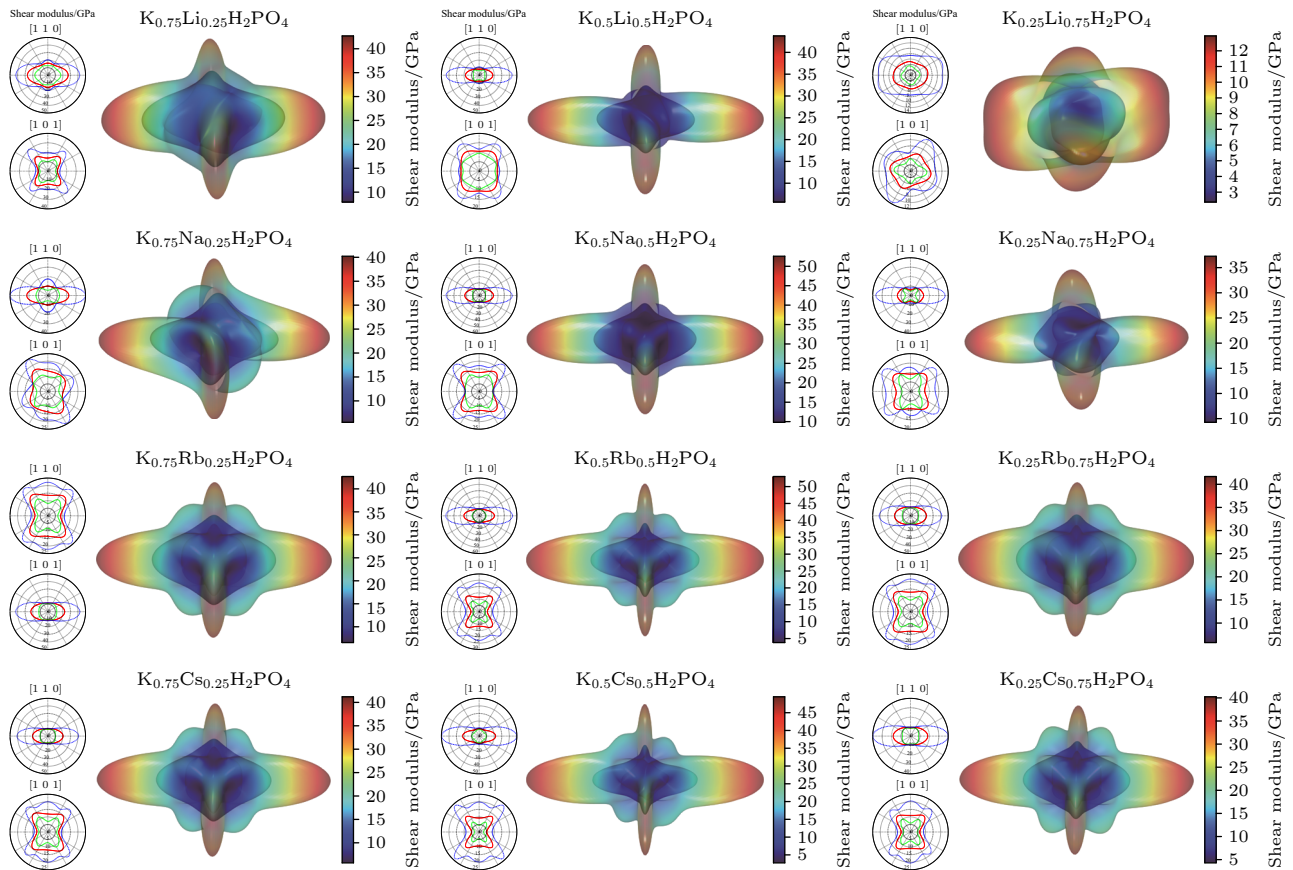


图 9 不同 I 族碱金属掺杂 KDP 晶体的剪切模量三维等值面及 xy/xz 截面

Fig. 9. Three-dimensional iso-surfaces of shear modulus and the corresponding xy/xz cross-sections for KDP crystals doped with different Group I alkali metals.

作用. Cs 掺杂体系的等值面形状与 Rb 系列类似, 4 个主方向的高剪切刚度区域较为稳定, 截面中主轴方向的伸长特征清晰, 而不同掺杂浓度之间的差别主要体现在整体色彩略有升降, 对应 G_H 的细微变化, 表明 Cs 掺杂同样在较宽浓度范围内保持了相近的剪切刚度与各向异性水平.

综合比较可见, IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 碱金属掺杂对 KDP 晶体剪切模量的影响呈现出明显的元素和浓度依赖性: Li 掺杂对剪切刚度和各向异性的调制最为剧烈, 高掺杂导致显著软化; Na 掺杂在适中浓度附近可实现剪切刚度与方向选择性的共同增强; 而 Rb, Cs 掺杂则在较宽掺杂范围内维持了中等偏高且变化平缓的剪切模量和类似的轴向各向异性. 通过合理选择 IA 族元素及掺杂含量, 可以在保持或提高杨氏模量的同时, 对剪切刚度及其各向异性实现协同调控 [63–66].

Rb 和 Cs 掺杂体系中, $K_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ 与 $K_{1-x}Cs_xH_2PO_4$ 在不同掺杂浓度下的三维等值面形貌和截面轮廓相对接近, E_H 与 G_H 仅呈小幅波动, 说明重碱金属掺杂主要在较宽浓度范围内维持中等偏高刚度和稳定的轴向各向异性 [67,68].

3.6 多物性协同调控与优化的综合归纳

本文所称协同优化是面向 KDP 深紫外应用需求, 在结构/热力学与力学稳定性满足的前提下, 实现“深紫外光学性能与力学可靠性”的同时改进与折中最优: 光学以带隙大小及其类型 (间接/准直接/直接) 与深紫外吸收响应作为关键指标, 力学以杨氏模量 E_H 表征整体刚度、以 Pugh 比 B_H/G_H 表征脆韧性 ($B_H/G_H > 1.75$ 倾向延展) 为关键指标, 并以形成能、AIMD 及弹性稳定性判据为必要约束. 基于前述结果可以归纳出两类代表性的协同优化窗口: 1) Na 与 Rb 在适中掺杂浓度附近体现出较明确的力学优化窗口, 例如 $x = 0.50$ 时同时获得较高 E_H 且 B_H/G_H 明显高于 1.75, 表现为“刚度-延展性”较优折中, 并未破坏宽带隙特征; 2) Cs 在 $x = 0.25$ 与 0.75 时更易表现为带隙类型向直接带隙特征转变并伴随更显著的深紫外光电/吸收响应调制, 同时其 B_H/G_H 在较宽浓度范围内维持在较高水平, 体现“深紫外光学增强且力学判据不显著恶化”的光学-力学协同调控. 由此可见, 通过掺杂元素种类与浓度选择, 可以在稳定性约束下实现 KDP 深紫外光学与力学两类关键物性的

协同优化设计.

4 结 论

本文工作以 KDP 为基体构建 $K_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M = \text{Li, Na, Rb, Cs}$; $x = 0.25, 0.50, 0.75$) 系列体系, 基于 DFT 从结构稳定性、电子结构、光学与力学 4 个维度建立了统一的 IA 族 (Li, Na, Rb, Cs) 掺杂组成-性质图谱: 几何优化、形成能、AIMD 与弹性稳定性判据共同证明各掺杂构型在工作温度范围内保持四方骨架并具备良好结构/热力学与力学稳定性; 能带与态密度表明掺杂主要通过重排带边态与轨道组分实现带隙与能级精细调控, 其中 Li 更易诱导带隙收窄而 Na/Rb/Cs 在维持宽带隙基础上实现可控调节; 光学计算显示掺杂可在保证高透过性的同时有效调控紫外-可见吸收边、折射率与谱形, 形成在截止波长与吸收强度等方面互补的候选体系; 力学评价进一步表明 IA 族掺杂总体保持 KDP 中等刚度与稳定性且可通过成分选择实现“刚度-延展性-各向异性”的平衡, 其中 $K_{0.5}Na_{0.5}H_2PO_4$ 表现出较优综合窗口, Rb/Cs 在较宽成分范围内兼具较稳定的各向异性与一定延展性. 总体上, 本研究提出并验证了在稳定性约束下通过 IA 族掺杂实现 KDP 多物性协同优化的设计路径, 为后续实验合成与面向器件需求的成分筛选提供了系统理论依据.

感谢中国科学院半导体研究所张洪亮研究员、北京信息科技大学物理系马余全教授、兰州大学物理科学与技术学院周金元教授和韩卫华教授, 以及湖南大学物理与微电子科学学院鲁兵安教授的讨论.

参考文献

- [1] Wang Z J, Chen C C, Yun X F, Han Z, Tuo Y L, Du Y X, Zhang X H, Zhang C L, Guan X N, Xie J Z, Liu G, Lu P F 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 030810 (in Chinese) [王正君, 陈长城, 云雄飞, 韩昭, 拓娅莉, 杜钰玺, 张欣会, 张春玲, 关晓宁, 谢江舟, 刘刚, 芦鹏飞 2026 *物理学报* **75** 030810]
- [2] Zhou H L, Zhang Q H, Wang B, Xu X G, Wang Z P, Sun X, Zhang F, Zhang L S, Liu B A, Chai X X 2015 *Chin. Phys. B* **24** 044206
- [3] Tian Y, Han W, Cao H B, Li F Q, Feng B, Zhao J P, Zheng K X, Zhu Q H, Zheng W G 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 027801
- [4] Hu H, Hong W, Liu T Y, Zhao L F, Zhu J C 2024 *Mater. Today Commun.* **40** 109758
- [5] Zhu J C, Liu T Y, Hu H, Zhao L F 2024 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **170** 107972

- [6] Li Y, Liu B A, Li Y L, Sui T T, Zhao X, Xu M X, Sun X 2022 *CrystEngComm* **24** 8082
- [7] Xie F, Hong W, Liu T Y, Ren Y, Meng N 2025 *Phys. Scr.* **100** 095930
- [8] Li H F, Hong W, Liu T Y, Lu X, Wang J H 2025 *J. Solid State Chem.* **348** 125382
- [9] Feng L X, Sun C Q, Zhao H Z, Sun M C, Wang Y, Liu Y, Ma X G, Chen C C, Lu P F, Chen J 2024 *Mater. Today Commun.* **39** 108788
- [10] Li Y, Hao G K, Bai J Y, Sui T T, Wei L N, Sun X, Zhao X, Xu M X, Liu B A 2023 *CrystEngComm* **25** 2959
- [11] Wang J, Luo Y X, Tong Z, Xiang H M, Sun L C, Wang J Y 2025 *J. Am. Ceram. Soc.* **108** 70045
- [12] Khattari Z Y, Qashou S I 2025 *Phys. Scr.* **100** 105967
- [13] Joseph D, Shaikh M, Buvaaneswaran S, Sahoo T, Ghosh A, Ghosh S 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 13920
- [14] Wang C Y, Li J H, Zeng Z, Wang Y P, Li T H, Li X C, Luo C X 2024 *Comput. Theor. Chem.* **1238** 114723
- [15] Zhao S, Zeng W, Liu Z T, Liu Q J, Fan D H, Gao J, Jiao Z 2025 *Chem. Phys.* **588** 112487
- [16] Knyazev Y V, Lukoyanov A V, Kuz'min Y I, Gerasimov E G, Mushnikov N V 2023 *Phys. Met. Metallogr.* **124** 451
- [17] Yang W L, Kong X R, Fu B S, et al. 2024 *Opt. Mater.* **154** 115758
- [18] Doan T K A, Luong V M, Pham H M, Nguyen T B, Cadatal-Raduban M 2022 *Acta Crystallogr. B* **78** 714
- [19] Farhadi B, Tang T, Shen F, Zhou D C, Karimi Z, Zhao L, Abbas Z 2025 *Inorg. Chem. Commun.* **182** 115380
- [20] Singh S, Sonvane Y, Nekrasov K A, Kupryazhkin A Y, Gajjar P N, Gupta S K 2023 *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 1062
- [21] Gao Y, Zhang L Q, Liu S, Li R, Ma T T, Zhou L, Qiu R 2025 *Opt. Laser Technol.* **181** 111945
- [22] Dai X Y, Liu X, Gao Y, Tang S S, Zhang L Q, Qiu R 2025 *Cryst. Res. Technol.* **60** e70021
- [23] Liu X, Yang J, He L, Li J H, Chen X L, Hu H, Li G H, Li H Q 2023 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **541** 48
- [24] Gao Y, Zhang L Q, Liu S, Long S Y, Wang Q W, Ma T T, Zhou Q, Qiu R 2025 *Opt. Laser Technol.* **191** 113303
- [25] Lin C C, Chen H S, Lin K W, Lin M C, Yeh L C, Liou P C 2025 *Mater. Lett.* **385** 138165
- [26] Sun Z X, Qin Z, Zhang X B, Wen C Q, Yu L J, Xi D J, Chen Y Z 2024 *AIP Adv.* **14** 035329
- [27] Hu H, Hong W, Liu T Y, Sun Z X 2023 *CrystEngComm* **25** 5910
- [28] Wang J H, Hong W, Liu T Y, Li H F 2024 *J. Phys. Chem. C* **128** 15657
- [29] Sun Z X, Xi D J, Yu L J, Qin Z, Chen Y Z 2024 *J. Electron. Mater.* **53** 891
- [30] Phan V T, Tran V N, Nguyen G T, Phu B, Quang T L, Grambole D, Jonás P, Strnadová M, Gruber J, Hnatowicz V 2022 *J. Cryst. Growth* **587** 126643
- [31] Li Y, Hao G K, Bai J Y, Sui T T, Wei L N, Sun X, Zhao X, Xu M X, Liu B A 2024 *CrystEngComm* **26** 286
- [32] Li Y, Wang H, Liu B A, Sun X, Zhao X, Xu M X 2024 *Crystals* **14** 410
- [33] Wang S, Wang S L 2024 *CrystEngComm* **26** 4022
- [34] Phan V T, Tran V N, Nguyen G T, et al. 2022 *Opt. Mater.* **134** 113108
- [35] Hao G K, Li Y, Bai J Y, Sui T T, Wei L N, Sun X, Zhao X, Xu M X, Liu B A 2023 *Physica B* **668** 415261
- [36] Liu L L, Song K, Wang W, Yu G Y 2024 *Opt. Eng.* **63** 047101
- [37] Zhao L F, Hong W, Liu T Y, Zhu J C, Hu H 2025 *Cryst. Res. Technol.* **60** e70018
- [38] Zhao X J, Zhang K, Tong J Q, Tan X, Liu Y X, Liu B, Jiang H B, Li Y J, Ding Y J, Li R X 2022 *Molecules* **27** 9014
- [39] Sofronov D S, Kuznetsov D G, Ivliev N A, Tomilin M M, Gorodetsky A E, Manokhin S S, Yakovlev P G 2022 *J. Cryst. Growth* **593** 126765
- [40] Chen G, Yan Z J, Yin C X, Li G H, Li M Z, Li H Q, Liu J C, Huang X T, Liu J J 2025 *Wear* **571** 205826
- [41] Lu X, Li H F, Wang J H, Hong W, Liu T Y 2025 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27** 8248
- [42] Yao X L, Zhang L Q, Gao Y, Wang Q W, Ma T T, Long S Y, Zhou Q, Qiu R 2025 *Mater. Today Commun.* **43** 111648
- [43] Zhu J C, Liu T Y, Hu H, Zhao L F 2025 *J. Solid State Chem.* **348** 125399
- [44] Lv J Z, Wu C F, Gao Y, Yang Y X, Liu S, Qiu R 2025 *J. Cryst. Growth* **670** 128347
- [45] Mahadik A, Gurav K, Patangrao M S, Sinha S, Lotey G S 2022 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **33** 25551
- [46] Phan V T, Tran V N, Nguyen G T, Phu B, Quang T L, Grambole D, Jonás P, Strnadová M, Gruber J, Hnatowicz V 2024 *Opt. Quantum Electron.* **56** 70
- [47] Xu L Y, Di N Y, Li J Y, Liu J J, Li J, Zhang Y X, Zheng G T, Liu J C, Li G H, Zhu J L 2022 *CrystEngComm* **24** 8279
- [48] Zhu C Y, Jin H Z, Cui M, Shi J Y, Zhang H M, Yu J, Xu Y H, Zhang B F, Zhang N 2022 *Opt. Express* **30** 1327
- [49] Xu L Y, Di N Y, Li J Y, Liu J J, Li J, Zhang Y X, Zheng G T, Liu J C, Li G H, Zhu J L 2024 *Opt. Mater.* **157** 116099
- [50] Jiang J S, Hong W, Liu T Y, Song W Q, Yang L Y 2025 *Phys. Status Solidi RRL* **19** 2400184
- [51] Xie F, Hong W, Liu T Y, Ren Y, Meng N 2025 *Phys. Status Solidi RRL* **19** e202500281
- [52] Su R F, Liang Y C 2025 *J. Opt.* **27** 045601
- [53] Upadhyay R, Bhatt S C 2025 *Eur. Phys. J. Plus* **140** 229
- [54] Mironov S Y, Mukhin I B, Lozhkarev V V, Potemkin A K, Martyanov M A, Kuzmin I V, Khazanov E A 2022 *Appl. Opt.* **61** 6033
- [55] Yang H, Fu S Y, Huang M, Cao Z H, Wang B R, Yang G W, Jiang Z 2023 *Appl. Sci.* **13** 6865
- [56] Song W Q, Hong W, Liu T Y, Jiang J S, Yang L Y 2023 *Vacuum* **217** 112512
- [57] Rahman M A, Podder J, Das H 2024 *Opt. Mater.* **152** 115491
- [58] Priyadarshini R S, Saravanan M 2023 *Ferroelectrics* **615** 297
- [59] Yang S Y, Zhang L C, Wu Z H 2022 *Appl. Surf. Sci.* **604** 154592
- [60] Wu D B, Chu D Y, Wang H 2024 *J. Mech. Sci. Technol.* **38** 1765
- [61] Meng N, Hong W, Liu T Y, Xie F, Ren Y 2025 *Physica B* **718** 417889
- [62] Chen Y C, Chen F Y, Wang X, Wang D F, Guo L G, Zhao T C, Huang L B, Lyu B 2024 *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **135** 4927
- [63] Dhas S S J, Usharani S, Aswathappa S, Lims S C, Priyavathani S J, Almansour A I 2025 *J. Mol. Struct.* **1320** 139674
- [64] Wang Y Z, Cui X H, Liu J, Jing Q, Duan H M, Cao H B 2024 *Chin. Phys. B* **33** 016109
- [65] Tan S Q, Wang Y Z, Zhang Y, Xu X 2022 *Chin. J. Chem. Phys.* **35** 720
- [66] Yang R, Tang B, Gao T, Ao B Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 067106
- [67] Zhang Y H, Shi J R 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 037101
- [68] Chen Y C, Huo M, Liu Y, Chen T, Leng C C, Li Q, Sun Z L, Song L J 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 017102

Density functional theory-guided synergistic optimization of the properties of Group I alkali-metal-doped KH_2PO_4 crystals*

ZHU Wenbin¹⁾ CHEN Changcheng^{1)†} WANG Zhengjun¹⁾ YUN Xiongfei¹⁾
 HAN Zhao¹⁾ TUO Yali¹⁾ DU Yuxi¹⁾ GAO Shuli¹⁾ CHEN Wen¹⁾
 GUAN Xiaoning²⁾ XIE Jiangzhou³⁾ LIU Gang²⁾ LU Pengfei^{2)‡}

1) (*School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China*)

2) (*State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China*)

3) (*School of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of New South Wales, New South Wales 2052, Australia*)

(Received 19 January 2026; revised manuscript received 15 March 2026)

Abstract

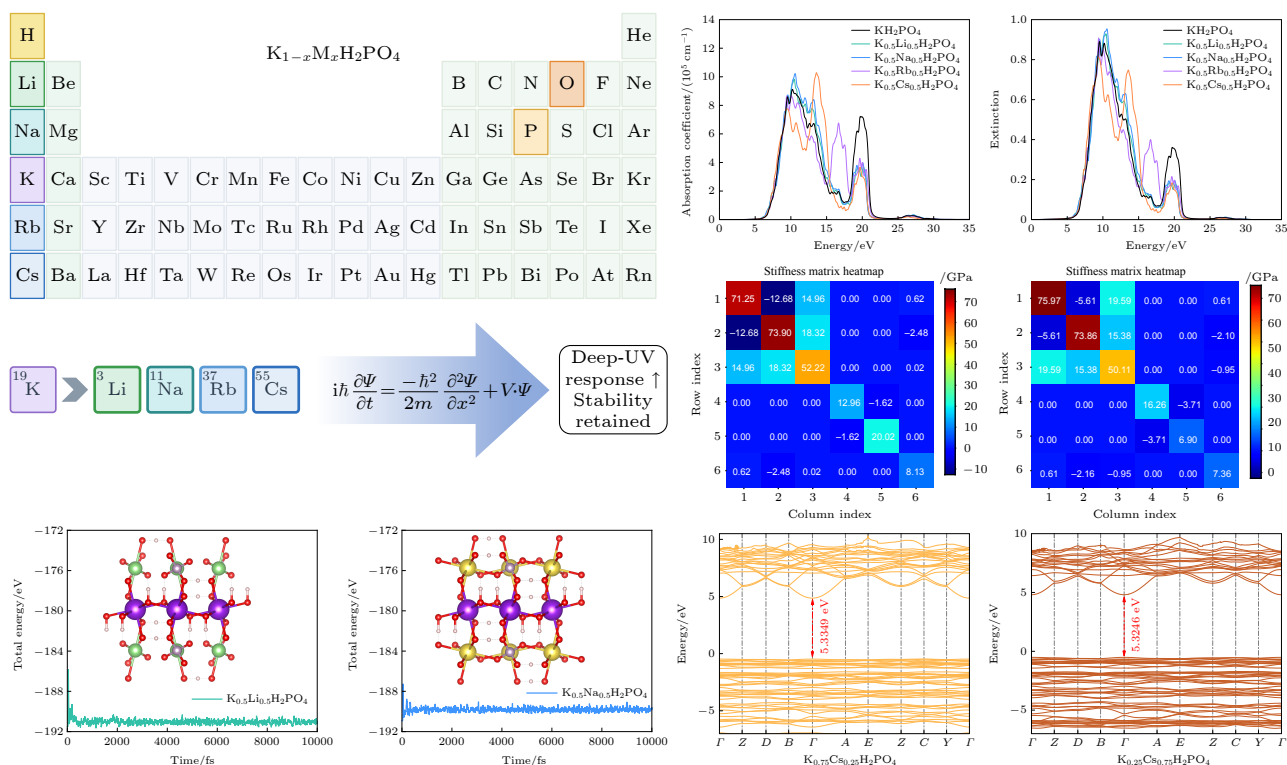
Potassium dihydrogen phosphate (KDP, KH_2PO_4) is a representative hydrogen-bonded inorganic crystal widely used in high-power laser frequency conversion and electro-optic modulation, yet its deep-ultraviolet optical response and service reliability still require further improvement. In this work, first-principles calculations based on density functional theory were performed to systematically investigate the synergistic regulation of the structural stability, electronic structure, optical response, and mechanical properties of Group-I alkali-metal-doped KDP crystals, $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Li, Na, Rb, and Cs}$; $x = 0.25, 0.50$, and 0.75). Geometry optimization, ab initio molecular dynamics, and elastic-eigenvalue analysis indicate that all doped configurations remain thermodynamically, dynamically, and mechanically stable and preserve the KDP-type framework within the investigated composition range. The calculated electronic structures show that all systems retain wide band gaps above 5 eV, while both the gap magnitude and gap character can be tuned by the dopant species and concentration. Li- and Na-doped systems remain indirect-band-gap materials, Rb doping produces an evident quasi-direct-gap tendency, and Cs doping at $x = 0.25$ and 0.75 induces a distinct indirect-to-direct band-gap transition. Density-of-states analysis reveals that the valence-band maximum is mainly dominated by O-2p and P-3p states, whereas the conduction-band minimum is primarily composed of P-3s and P-3p states with minor O-2p contributions. The alkali-metal dopants do not directly dominate the band edges; instead, their main role is to regulate the local crystal field and lattice distortion and then redistribute the O-P framework states near the band edges, especially for the heavier Rb and Cs dopants. Optical calculations further demonstrate that Rb- and Cs-doped systems exhibit stronger modulation of the deep-ultraviolet absorption edge, extinction coefficient, refractive index, and dielectric polarization than Li- and Na-doped systems. Mechanical analysis based on the Hill elastic moduli and Pugh ratio shows that the doped crystals generally maintain moderate stiffness with adjustable ductility; among them, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$ shows a relatively good balance between rigidity and ductility, whereas Rb- and Cs-doped systems provide broader composition windows for enhancing optical performance without obvious mechanical deterioration. These results indicate that Group-I alkali-metal

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFB3608900), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62305262), and the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2024JC-YBMS-021, 2025JC-YBMS-037).

† Corresponding author. E-mail: chenchangcheng@xauat.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: photon.bupt@gmail.com

doping offers an effective route for the cooperative optimization of band-gap characteristics, deep-ultraviolet optical properties, and mechanical reliability in KDP-based crystals and provides theoretical guidance for the compositional design of high-power deep-ultraviolet nonlinear optical materials.



Keywords: potassium dihydrogen phosphate, Group-IA alkali metal (Li, Na, Rb, Cs) doping, density functional theory, optical properties

DOI: 10.7498/aps.75.20260091

CSTR: 32037.14.aps.75.20260091

密度泛函理论协同调控优化I族碱金属掺杂 KH_2PO_4 晶体性能

朱文彬 陈长城 王正君 云雄飞 韩昭 拓娅莉 杜钰玺 高树理 陈文 关晓宁 谢江舟 刘刚 芦鹏飞

Density functional theory-guided synergistic optimization of the properties of Group I alkali-metal-doped KH_2PO_4 crystals

ZHU Wenbin CHEN Changcheng WANG Zhengjun YUN Xiongfei HAN Zhao TUO Yali DU Yuxi
GAO Shuli CHEN Wen GUAN Xiaoning XIE Jiangzhou LIU Gang LU Pengfei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 130804 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260091

CSTR: 32037.14.aps.75.20260091

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260091>

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

P掺杂 LiNH_2 团簇与 LiH 反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH_2 clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

镁-铝合金高压结构与电子性质的密度泛函理论研究

Density functional theory study on high-pressure structures and electronic properties of Mg-Al alloys

物理学报. 2025, 74(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250761>

基于第一性原理对碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)大双折射率的机理研究

First-principles study of mechanism of high birefringence in alkali metal vanadates AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)

物理学报. 2025, 74(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241631>

深度学习与密度泛函协同优化无铅双钙钛矿太阳能电池性能

Synergistic optimization of lead-free double perovskite solar cell performance through deep learning and density functional theory

物理学报. 2026, 75(3): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251302>

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>

过渡金属原子 X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) 掺杂二维 WS_2 第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) doped two-dimensional WS_2 materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>