

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*万俯宏¹⁾²⁾ 丁家福¹⁾²⁾ 和志豪¹⁾²⁾ 王云杰¹⁾²⁾崔健¹⁾²⁾ 李佳郡¹⁾²⁾ 苏欣^{1)2)†} 黄以能^{1)2)‡}

1) (伊犁师范大学物理科学与技术学院, 伊宁 835000)

2) (伊犁师范大学, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

(2024 年 11 月 24 日收到; 2025 年 3 月 6 日收到修改稿)

双折射作为光学晶体的基本参数, 在相位调制、分光、偏振等许多光学应用中发挥着重要的作用, 是激光科学与技术中的关键材料, 而钒酸盐多面体较大双折射率为开发双折射材料提供了一条新的途径. 本文采用第一性原理研究 4 种碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶体的能带结构、态密度、电子局域函数和双折射率. 计算结果表明碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 均为间接带隙, 带隙值分别为 1.695, 1.898, 1.965 和 1.984 eV. 对态密度分析可知在费米能级附近, 碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 导带底主要被 V 原子的最外层轨道所占据, 价带顶的主要贡献者是 O-2p 轨道, O 原子的 2p 轨道还在费米能级附近表现出较强的局域性, 结合 HOMO 和 LUMO 以及布居分析说明在 4 种晶体中主要由 V-3p 轨道与 O 的 2p 轨道成键, V—O 表现为强的共价键. 通过对晶体结构与光学性质关系的分析, 晶体较大的各向异性, 较高水平的响应电子分布各向异性指数, 阴离子基团的特殊排列和 V-3d 和 O-2p 轨道形成的 d-p 轨道杂化都是导致其大双折射率的主要原因, 经计算所得 LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 在 1064 nm 处的双折射率分别为 0.28, 0.30, 0.28 和 0.27.

关键词: 碱金属钒酸盐, 第一性原理, 电子结构, 双折射率**PACS:** 31.15.A-, 42.25.Lc, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.74.20241631**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241631

1 引言

双折射晶体是制作偏振器、Q 开关、光隔离器等的重要材料^[1-8]. 近年来已经发现了许多较好的双折射晶体, 如 CaCO_3 ^[9], YVO_4 ^[10], $\alpha\text{-BBO}$ ^[11-13] 等, 其中 YVO_4 以其突出的特点, 如低成本、高温稳定性、在较宽波长范围 (400—5000 nm) 内具有

较高的光学透过率和良好的物理性能. 虽然许多双折射晶体已经被广泛研究^[9-16], 但仍然缺乏能够满足社会发展需求的优秀晶体, 如经济实惠、出色的温度稳定性、在宽波长范围 (400—5000 nm) 内的高传输速率以及良好的物理特性. 因此, 寻找新的双折射晶体越来越受到关注, 受到 YVO_4 大双折射 ($\Delta n = 0.21@532 \text{ nm}$) 的启发, 期望能阐述钒酸盐具有良好双折射率的内在机理.

* 新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题 (批准号: 2023D04074)、伊犁师范大学科研项目 (批准号: 22XKZZ21) 和伊犁师范大学大学生创新训练项目 (批准号: S202210764014, S202210764015, S202210764016) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: suxin_phy@sina.com

‡ 通信作者. E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

钒酸盐晶体作为光学晶体家族中的重要成员具有许多独特的特性, 在许多对钒酸盐中掺杂稀土元素研究中^[17-19], 特别是掺杂 Nd^{3+} 的钒酸盐 GdVO_4 , YVO_4 等晶体是设计光谱近红外范围激光源的优异介质, 同时也适用于基于受激拉曼散射 (SRS) 技术的多种激光器^[20]. Lei 等^[21] 利用响应电子分布各向异性 (REDA) 方法得出 $[\text{VO}_4]$ 基团对 YVO_4 的双折射的贡献约为 70%; Huang 等^[22] 通过对 VOF 多面体-碘酸盐体系的探索, 成功地合成了 $\text{Sr}[\text{VO}_2\text{F}(\text{IO}_3)_2]$ 和 $\text{Sr}_3\text{F}_2(\text{VO}_2\text{F}_4)(\text{IO}_3)$ 两种在 550 nm 处的双折射率分别为 0.250 和 0.406 的材料, 显著高于市售的钒酸盐 (YVO_4 , 在 532 nm 处为 0.204) 的双折射率; Zhang 等^[23] 系统研究了关于硫代钒酸盐中 $[\text{VO}_x\text{S}_{4-x}](x = 0-4)$ 四面体对其双折射率的增强作用; 程金磊等^[24] 合成了具有 $[\text{VO}_3]_\infty$ 链的 $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CsV}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体, 并系统研究了 $[\text{VO}_3]_\infty$ 对双折射率的增大效应.

碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶体也拥有独特的 $[\text{VO}]$ 基团: LiV_3O_8 晶体由 3 个 $[\text{VO}_6]$ 的八面体阴离子基团围绕在 Li 离子周围; NaV_3O_8 晶体中 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]$ 基团与 Na 原子交叉排列形成一维无限链; KV_3O_8 和 RbV_3O_8 晶体中 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]$ 基团通过 O 原子相连接无限延展. 但目前对碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的研究和应用还主要集中在用于提高电池正极材料的电化学性能^[25-33]. 在对其光学特性的研究中, 通常使用 XRD (X 射线衍射) 来测试碱金属钒酸盐的光化学稳定性, 但在双折射领域的研究相对较少. 因此本文通过第一性原理的计算碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶体结构与光学性质之间的关系, 系统研究 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶体电子结构及双折射率, 从而理清碱金属钒酸盐 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 具有良好双折射率的理论机理.

2 模型与计算方法

通过调研 The Material Project 晶体数据库, 本文的晶体结构选择 LiV_3O_8 (mp-27503)^[34], NaV_3O_8 (mp-755861)^[35], KV_3O_8 (mp-19172)^[36] 和 RbV_3O_8 (mp-16864)^[37] 作为研究对象. 基于密度泛函理论中的 CASTEP 软件包^[38], 选取平面基截止能 (cutoff energy) 迭代收敛精度 (SCF) 均为 $5 \times$

10^{-7} eV/atom, 能量截止为 830 eV, 使用 Monkhorst-Pack 方法设置 K 点密度为 0.005 nm^{-1} ^[39-41], 其中电子交换关联能采用广义梯度近似 GGA-PBE 形式的泛函^[42] 处理, 离子实与价电子的相互作用势使用模守恒赝势 (NCP)^[43] 确定. 体系电子波函数通过平面波基组展开, 选取的价层电子组态分别为 Li: $2s^1$, Na: $2p^6 3s^1$, K: $3p^6 4s^1$, Rb: $4p^6 5s^1$, V: $3p^6 3d^3 4s^2$, O: $2s^2 2p^4$, 并对所选参数均进行收敛性测试以保证计算结果的准确性.

LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 四种晶体均属于单斜晶系 $P2_1/m$ 空间群, 其 β 角分别为 107.830° , 101.993° , 98.1353° , 96.943° . 图 1 为 4 种晶体结构图, 可以看出 NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 三种晶体结构中的一个显著特征是以 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]$ 为基本的构建模块. NaV_3O_8 通过碱金属原子 Na 相互连接, KV_3O_8 和 RbV_3O_8 通过 O 原子相互连接, 形成沿 b 轴为方向的一维无限 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]_\infty$ 链; LiV_3O_8 晶体由 3 个 $[\text{VO}_6]$ 的八面体阴离子基团围绕在 Li 离子周围组成的 $[\text{LiV}_3\text{O}_{21}]$ 为基本结构单元, 沿 b 轴为方向的一维无限 $[\text{LiV}_3\text{O}_{21}]_\infty$ 链. 这种 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]$ 和 $[\text{VO}_6]$ 阴离子基团的原子排列方式更容易获得较大的光学各向异性^[44].

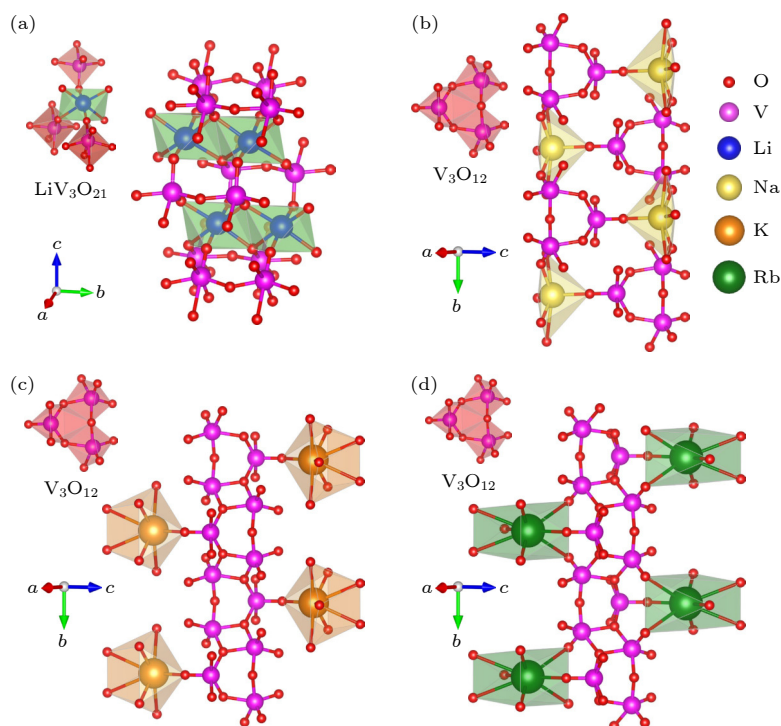
3 结果与讨论

3.1 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶体结构优化

为了保证计算结果的准确性, 基于 4 种晶体结构的实验数据进行几何结构优化, 在此基础上计算其电子结构与光学性质, 表 1 给出了几何结构优化前后 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的晶格参数和晶胞体积. 通过对比, AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶胞参数的最大误差仍小于 5%, 说明本工作计算参数的可行性.

3.2 能带结构与电子态密度

能带结构描述了固体材料中电子能量状态分布, 其主要用来解释和预测材料的电子性质、导电性、磁性和光学性质^[45]. 图 2 为 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶体的能带结构图, LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 的禁带宽度分别为 1.695, 1.898, 1.965 和 1.984 eV, 属于半导体材料. 结合图 3 可知, 在 2—4 eV 范围内的能带主要来源于 O 原子

图 1 四种物质的晶体结构 (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 Fig. 1. Four types of crystal structures of substances: (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 .表 1 结构优化前后的 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 晶格参数Table 1. Lattice parameters of AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) before and after geometry optimization.

Compounds		a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	b/c	Error	V/nm^3
LiV_3O_8	Before	0.668	0.360	1.203	107.830	0.299	1.67%	0.275
	After	0.695	0.358	1.219	108.397	0.294		0.288
NaV_3O_8	Before	0.512	0.855	0.744	101.993	1.148	3.92%	0.319
	After	0.531	0.877	0.795	113.173	1.103		0.350
KV_3O_8	Before	0.500	0.839	0.767	98.135	1.094	4.84%	0.319
	After	0.516	0.865	0.831	103.812	1.041		0.361
RbV_3O_8	Before	0.501	0.842	0.791	96.943	1.064	2.16%	0.331
	After	0.516	0.865	0.831	100.581	1.041		0.365

的 s 和 p 轨道电子贡献. 价带则主要分布在 -5 eV 到费米能级的范围内, 在这一范围内的能带以 $\text{O}-2p$ 态及 $\text{V}-3d$ 态杂化贡献为主. 从能带图中还可以看到 LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 晶体的带隙类型均为间接带隙.

对态密度的分析有助于理解从占据态到非占据态的跃迁, 并有助于研究其光学性质. 为了进一步研究不同轨道对电子态的贡献以及成键特性, 本文对 4 种晶体的态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS) 进行分析, 使用 Gaussian 09 计算软件^[46] 计算 LiV_3O_8 晶体的阴离子基团 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 和 NaV_3O_8 , KV_3O_8 , RbV_3O_8 三种晶体的阴离子基团 $[\text{V}_3\text{O}_8]^{-}$ 的最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest un-

occupied molecular orbital, LUMO).

图 3 为 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 4 种晶体中不同原子的电子轨道对能带的贡献及 HOMO&LUMO 图. 对图 3 中 4 种晶体的态密度分析可知: LiV_3O_8 晶体在 -20 — -15 eV 的价带由 O 的 $2s$ 轨道所占据; NaV_3O_8 晶体在 -23 — -20 eV 的价带由 Na 的 $2p$ 轨道所占据; KV_3O_8 晶体在 -12 — -10 eV 的价带被 K 的 $3p$ 轨道所占据; RbV_3O_8 晶体在 -9 — -6 eV 的价带被 Rb 的 $4p$ 轨道所占据, NaV_3O_8 , KV_3O_8 , RbV_3O_8 三种晶体在 -18 — -15 eV 区域的价带均由 O 的 $2s$ 轨道所占据. 4 种晶体的价带顶部和导带底部的贡献均主要由 $\text{V}-3d$ 轨道和 $\text{O}-2p$ 轨道共同提供. 并结合图 3 中 4 种晶体的 HOMO&LUMO 图像进一步说明 LiV_3O_8 晶体的阴离子基

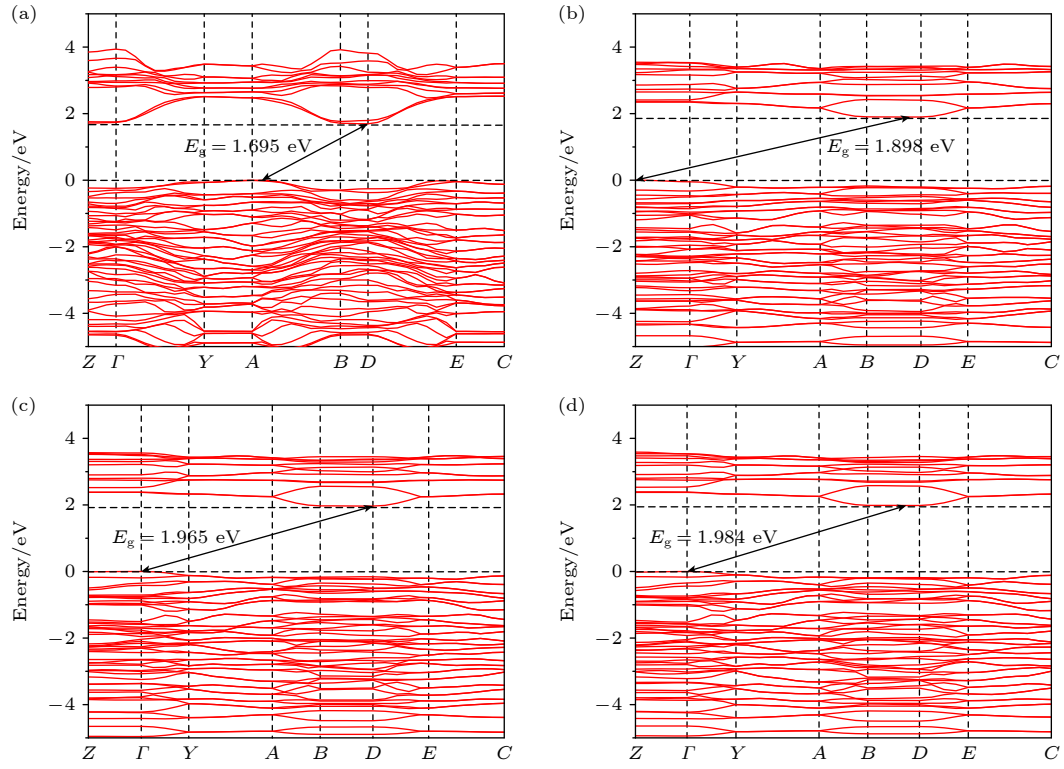


图 2 四种化合物的能带结构图 (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8

Fig. 2. Band structure diagrams of four compounds: (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 .

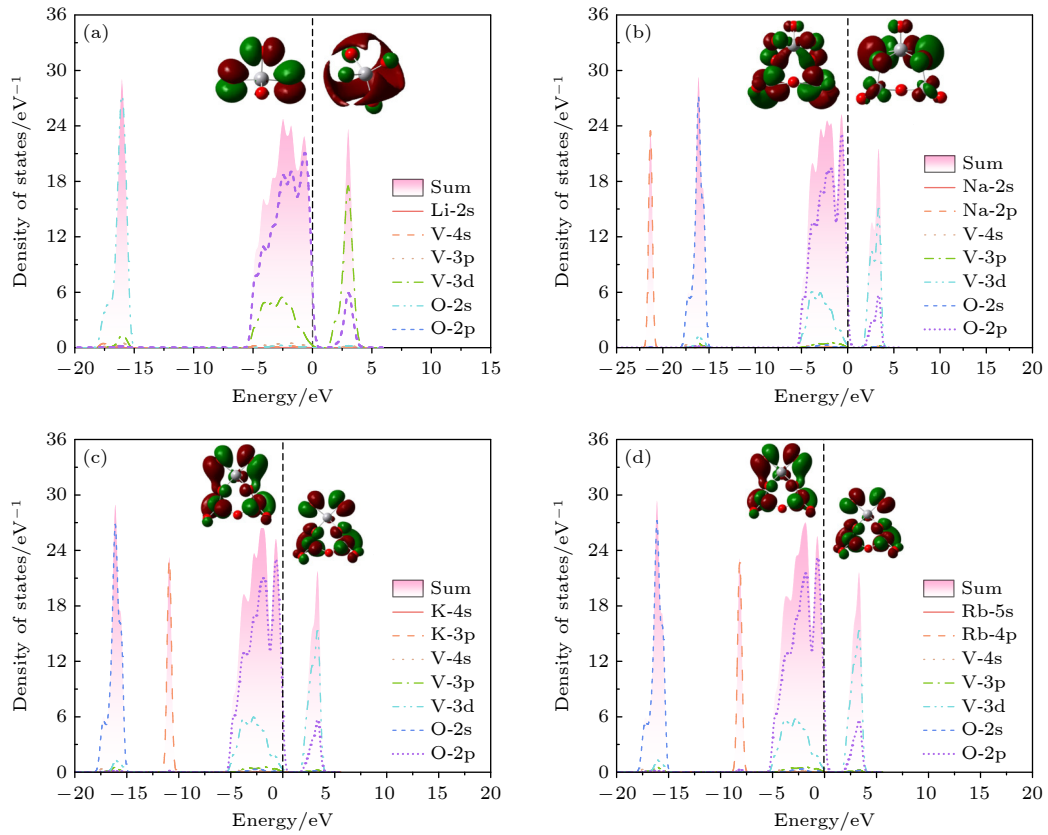


图 3 四种化合物的态密度图及 HOMO&LUMO (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8

Fig. 3. Density of states diagrams for four compounds and HOMO&LUMO: (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 .

团 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 和 AV_3O_8 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 3 种晶体的阴离子基团 $[\text{V}_3\text{O}_8]^-$ 由 O-p 轨道与 V-d 轨道组成 d-p 杂化, 在 HOMO 中电子在 O 原子周围聚集, LUMO 中 O 原子和 V 原子周围存在大量空轨道. 4 种化合物在费米能级附近 d-p 能级交织更加突出, 充分表明 V-3d 和 O-2p 之间的轨道杂化得到显著增强. 在 $[\text{VO}]$ 基团中 V-3d 轨道与 O-2p 轨道形成 σ 键和 π 键, 增强了 $[\text{VO}]$ 基团的稳定性.

由于碱金属阳离子半径的增大会使晶格参数膨胀削弱 V—O 的 d-p 轨道杂化, 同时由于离子层间距离扩张导致碱金属阳离子的 p 轨道局域化增强^[47], 使 4 种晶体的带隙宽度随碱金属阳离子的半径增大而增大, 且碱金属阳离子的 p 轨道电子对态密度的贡献逐渐靠近费米能级.

综上所述, 在费米能级附近, AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 4 种晶体的价带和导带由 O 的 2p 轨道和 V 的 3d 轨道主导, 并且表现出从 -5 — 5 eV 的 d-p 轨道杂化, 结合 HOMO&LUMO 和分波态密度进一步证实了 4 种碱金属钒酸盐化合物导带底与价带顶的轨道来源: LiV_3O_8 晶体的阴离子基团 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 和 AV_3O_8 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 3 种晶体的阴离子基团 $[\text{V}_3\text{O}_8]^-$ 的 O-p 轨道与 V-d 轨道组成 d-p 杂化. 由此可知, $[\text{V}_3\text{O}_{12}]$ 和 $[\text{VO}_6]$ 阴离子基团是该化合物带隙的主要贡献者.

3.3 布居分析和电子局域函数

Mulliken 布居数分析可以定量地分析所形成的化学键, 原子布居数可以反映出各轨道的占据情

况和电子的电荷量. 通常情况下, 键布居数值越接近 1, 呈现的共价性越强, 键布居数值越接近 0, 呈现的离子性越强^[48,49]. AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的原子布居数与键布居数分析列于表 2.

对比优化前的价电子构型, 碱金属原子与 V 原子为电子供体, O 原子为电子受体. 在这 4 种晶体中 V—O 的键布居数为 0.01 和 0.97, 说明 V, O 原子之间形成了共价键和离子键, 并不是唯一的键型, 主要以共价键为主, 而离子键形成的原因是相聚较远的 V, O 原子的相互作用. 碱金属原子与 O 原子成键的键布居数值均较小, 表现出离子性.

电子局域函数 (electron localization function, ELF) 常用来分析共价系统中原子之间的成键情况, 可以给出结构模型中电子的局域化程度, 并反映两原子之间所成化学键的相对强度^[50]. AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的电子局域函数如图 4 所示, 电子云主要聚集在 O 原子周围, 且 O 原子与 V 原子之间具有方向性, 说明 O-P 之间呈现共价性; 而碱金属金属阳离子与 O 之间无方向性, 说明金属阳离子与 O 之间呈现离子键特性. 所得结论与键布居数所得结果相互验证.

3.4 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 双折射率分析

材料的双折射率被广泛运用于偏振光学器件以及偏光技术中, 同时也是非线性光学材料一个重要的参数^[51–54]. 钒酸盐晶体 PbVTeO_5F 被报道在 590 nm 处的双折射率为 0.183, $\text{Pb}_2\text{TeV}_2\text{O}_{10}$ 在 532 nm 处的双折射率为 0.275^[55], $\text{Pb}_2(\text{V}_2\text{O}_4\text{F})(\text{VO}_2)(\text{SeO}_3)_3$ 在

表 2 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的布居数 (Mulliken)
Table 2. Population of AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) (Mulliken).

Substance	Species	Atomic population			Total	Charge/ e	Bond	Bond population	Length/ $\text{\AA}$
		s	p	d					
LiV_3O_8	Li	-0.20	0.00	0.00	-0.20	1.20	Li—O	-0.06	2.16
	V	0.20	0.31	3.20	3.71	1.29	O—V	0.01	2.86
	O	1.90	4.68	0.00	6.59	-0.59	O—V	0.92	1.66
NaV_3O_8	Na	2.07	5.95	0.00	8.01	0.99	Na—O	0.02	2.38
	V	0.15	0.33	3.18	3.66	1.34	O—V	0.92	1.64
	O	1.89	4.72	0.00	6.62	-0.62	O—V	0.33	1.99
KV_3O_8	K	2.03	5.91	0.00	7.95	1.05	K—O	0.04	2.72
	V	0.15	0.34	3.32	3.72	1.28	O—V	0.97	1.64
	O	1.89	4.74	0.00	6.63	-0.63	O—V	0.33	1.98
RbV_3O_8	Rb	2.04	5.86	0.00	7.90	1.10	Rb—O	0.04	2.97
	V	0.16	0.35	3.23	3.74	1.26	O—V	0.98	1.64
	O	1.89	4.74	0.00	6.64	-0.64	O—V	0.34	1.98

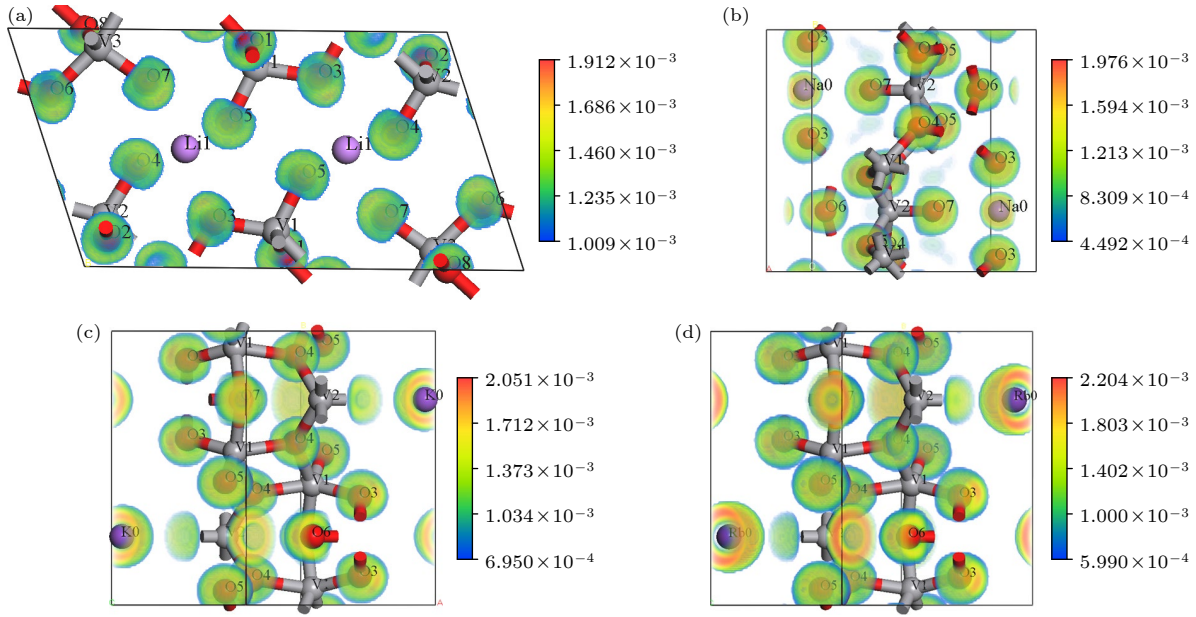


图 4 四种化合物的电子局域函数 (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8

Fig. 4. Electron localization function of four compounds: (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 .

1064 nm 处的双折射率为 0.105^[56], $\text{Sr}[\text{VO}_2\text{F}(\text{IO}_3)_2]$ 和 $\text{Sr}_3\text{F}_2(\text{VO}_2\text{F}_4)(\text{IO}_3)$ 在 550 nm 处的双折射率分别为 0.250 和 0.406^[22]. 进一步说明了含 [VO] 基团化合物具有良好的双折射效应. 本文研究的 4 个晶体均为双轴晶体, 双轴晶体的 3 个主介电系数都不相等, 即 $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$. 通常主介电系数按 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ 取值有两个光轴, 当光沿该光轴方向传播时, 其相应的二特许线偏振光波的传播速度 (或折射率) 相等. 图 5 为双折射原理示意图.

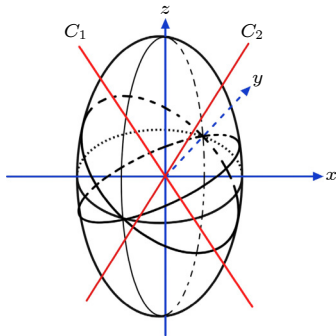


图 5 双折射原理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the principle of birefringence.

图 6 为 LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 的双折射率图谱, 在 1064 nm 处 LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 的双折射率分别为 0.28, 0.30, 0.28 和 0.27, 这种大的双折射率是由于其结构特点导致的: 每个 $[\text{LiV}_3\text{O}_{21}]_\infty$ 和 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]_\infty$ 层都有其光学

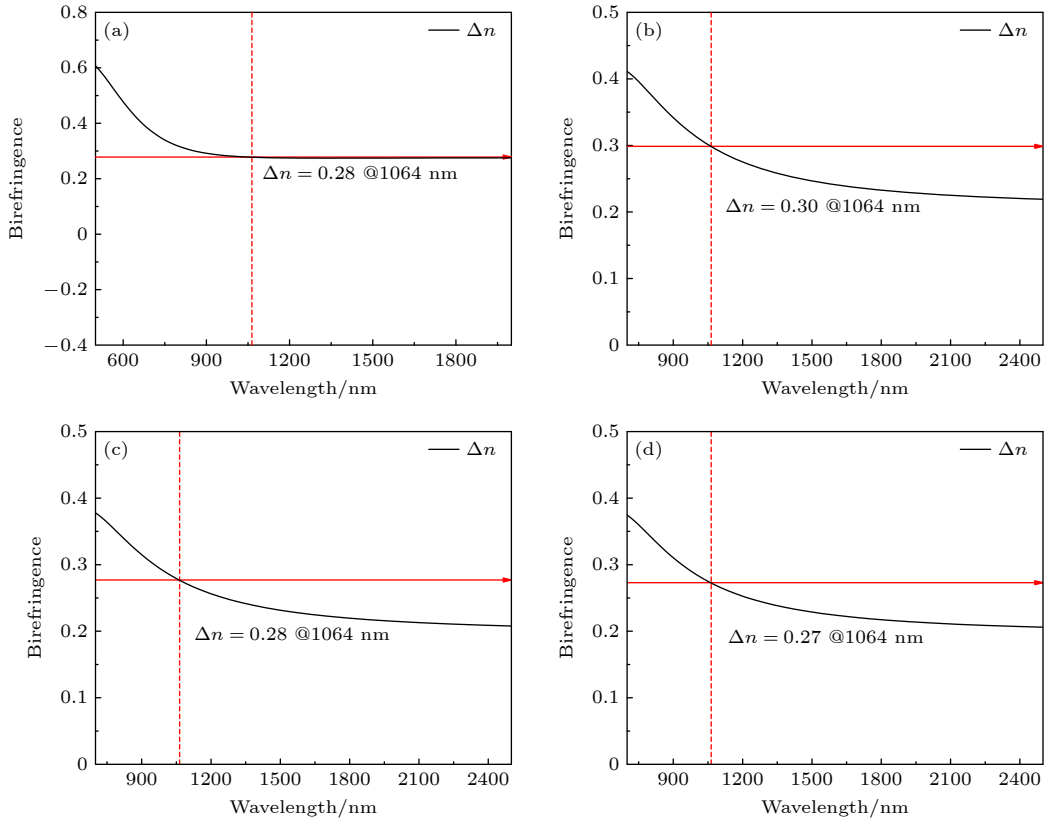
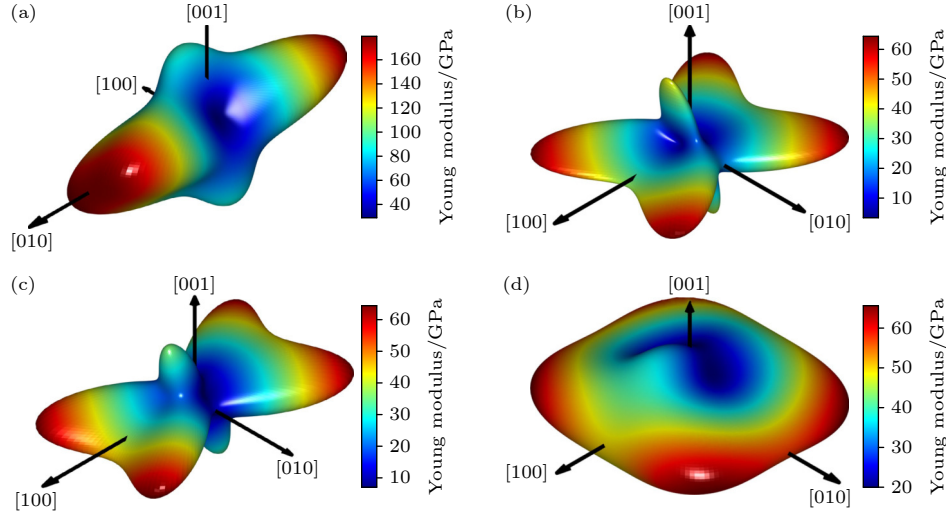
各向异性, 而且这些 $[\text{LiV}_3\text{O}_{21}]_\infty$ 和 $[\text{V}_3\text{O}_{12}]_\infty$ 层是平行或反平行排列的, 结合对 HOMO 和 LUMO 的分析可知每一个 [VO] 基团中的 V-3d 轨道和 O-2p 轨道均形成了 d-p 轨道杂化, 这种特殊的 [VO] 基团排列结构造成了光学各向异性和大的双折射率的叠加效应. 为了进一步探讨阴离子基团的光学各向异性响应机理, 本文计算了各晶体的响应电子分布各向异性指数 (REDA)^[21,57], 由表 3 可知 NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 三种晶体的双折射随 REDA 指数的变化正相关, 但 LiV_3O_8 晶体却表现出独特的双折射关系, 探究其原因是阴离子基团的差异性造成的. 进一步验证了阴离子基团对双折射率的影响.

表 3 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的响应电子分布各向异性指数 (REDA)

Table 3. REDA of AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) of the electron distribution.

Compounds	Groups	δ	Δn
LiV_3O_8	VO_4	0.011	0.28
NaV_3O_8	V_3O_8	0.019	0.30
KV_3O_8	V_3O_8	0.013	0.28
RbV_3O_8	V_3O_8	0.012	0.27

双折射率还与晶体的各向异性有关^[58–60], 因此采用杨氏模量图对比, 4 种钒酸盐材料的各向异性. 图 7 为 4 种晶体在三维空间中的杨氏模量分布图, 可以看出, AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 结构的杨氏模量 E 的三维表面结构各向异性特性较

图 6 四种化合物的双折射率 (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 Fig. 6. Birefringence of four compounds: (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 .图 7 四种化合物的杨氏模量各向异性三维图 (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 Fig. 7. 3D plot of Young's modulus anisotropy for four compounds: (a) LiV_3O_8 ; (b) NaV_3O_8 ; (c) KV_3O_8 ; (d) RbV_3O_8 .

为明显, 计算出 LiV_3O_8 的杨氏模量 E 的最小值 (44.29 GPa) 是沿[100]方向, 而最大值 (178.65 GP) 是沿 [010] 方向. 得到 LiV_3O_8 弹性各向异性^[61] $A_E = (|E_{\max}| + |E_{\min}|)/(|E_{\max}| - |E_{\min}|)$ 约为60.27%. NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 三种晶体的弹性各向异性分别为 68.48%, 53.35%, 39.58%. 其中 NaV_3O_8 晶

体的弹性各向异性最大, 对应的双折射率也大于其他 3 种晶体; RbV_3O_8 晶体的弹性各向异性最小, 对应的双折射率也最小. 进一步证实了双折射率与晶体各向异性呈正相关^[62-64].

结合碱金属原子半径分析可知, NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 三种晶体的双折射率随着碱金

属原子半径的增大而减小, 而 LiV_3O_8 晶体的双折射率却小于 NaV_3O_8 晶体的双折射率, 其可能原因是其独特的 3 个 $[\text{VO}_6]$ 的八面体阴离子基团围绕在 Li 离子周围, 不满足同类化合物中双折射率随着碱金属原子半径增大而减小的规律.

4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理, 对 AV_3O_8 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的电子结构和光学性质进行了理论计算. 研究结果表明这 4 种晶体均为间接带隙, 带隙宽度分别为 1.695, 1.898, 1.965, 1.984 eV. 导带底主要为 V 原子的最外层轨道所占据, 价带顶的主要贡献者是 O-2p 轨道, O 原子的 2p 轨道在费米能级附近表现出较强的局域性, 在费米能级附近 O 的 2p 轨道和 V 的 3d 轨道形成 p-d 轨道杂化. 通过 Mulliken 布居数和电子局域函数分析四种化合物的 O—V 键以共价性为主.

4 种晶体 LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 和 RbV_3O_8 在 1064 nm 处的双折射率分别为 0.28, 0.30, 0.28 和 0.27. 这与晶体阴离子基团的排列方式、d-p 轨道杂化、响应电子分布各向异性指数和晶体各向异性相关. 通过研究晶体双折射率的内在机理, 为开发具有大双折射率的钒酸盐晶体材料提供了重要的理论依据和优化方向.

参考文献

- [1] Pedrotti F L, Pedrotti L M, Pedrotti L S 2018 *Introduction to optics* (England: Cambridge University Press) pp333–360
- [2] Li X Z, Wang C, Chen X L, Li H, Jia L S, Wu L, Du Y X, Xu Y P 2004 *Inorg. Chem.* **43** 8555
- [3] Nomura H, Furutono Y 2008 *Microelectron. Eng.* **85** 1671
- [4] Aoki K, Miyazaki H T, Hirayama H 2003 *Nat. Mater.* **2** 117
- [5] Lancry M, Desmarchelier R, Cook K, Poumellec B, Canning J 2014 *Micromachines-Basel* **5** 825
- [6] Li R 2013 *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **228** 526
- [7] Levy M, Jalali A A, Huang X 2009 *J. Mater. Sci. Mater. El.* **20** 43
- [8] Zhang H, Zhang M, Pan S L, Yang Z H, Wang Z, Bian Q, Hou X L, Yu H W, Zhang F F, Wu K, Yang F, Peng Q J, Xu Z Y, Chang K B, Poeppelmeier K R 2015 *Cryst. Growth Des.* **15** 523
- [9] Ghosh G 1999 *Opt. Commun.* **163** 95
- [10] Luo H, Tkaczyk T, Sampson R, Dereniak E L 2006 *Proc. SPIE* **6119** 136
- [11] Guoqing Z, Jun X, Xingda C, Heyu Z, Siting W, Ke X, Fuxi G 1998 *J. Cryst. Growth* **191** 517
- [12] Appel R, Dyer C D, Lockwood J N 2002 *Appl. Opt.* **41** 2470
- [13] Cyranoski D 2009 *Nature* **457** 953
- [14] Krainer L, Paschotta R, Lecomte S, Moser M, Weingarten K J, Keller U 2002 *IEEE J. Quantum Electron.* **38** 1331
- [15] Lisinetskii V A, Grabtchiko A S, Demidovich A A, Burakevich V N, Orlovich V A, Titov A N 2007 *Appl. Phys. B* **88** 499
- [16] Vodchits A I, Orlovich V A, Apanasevich P A 2012 *J. Appl. Spectrosc.* **78** 918
- [17] Yu H, Liu J, Zhang H, Kaminskii A A, Wang Z, Wang J 2014 *Laser Photonics Rev.* **8** 847
- [18] Lei B H, Kong Q, Yang Z H, Yang Y, Wang Y J, Pan S L 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6295
- [19] Li K X, Zhang X Y, Chai B Q, Yu H W, Hu Z G, Wang J Y, Wu Y C, Wu H P 2025 *Chem. Eur. J.* **31** e202403515
- [20] Li K X, Wu H P, Yu H W, Hu Z G, Wang J Y, Wu Y C 2024 *Chem. Commun.* **60** 12734
- [21] Lei B H, Yang Z H, Pan S L 2017 *Chem. Commun.* **53** 2818
- [22] Huang Y, Zhang X Y, Zhao S G, Mao J G, Yang B P 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 7286
- [23] Zhang S Z, Dong L F, Xu B H, Chen H G, Huo H, Liang F, Wu R, Gong P F, Lin Z S 2024 *Inorg. Chem. Front.* **11** 5528
- [24] Cheng J L, Xu D, Lu J, Zhang F F, Hou X L 2023 *Inorg. Chem.* **62** 20340
- [25] Chen Z X, Xu F, Cao S N, Li Z F, Yang H X, Ai X P, Cao Y L 2017 *Small* **13** 1603148
- [26] Cao X Y, Yang Q, Zhu L M, Xie L L 2018 *Ionics* **24** 943
- [27] Yang H, Li J, Zhang X G, Jin Y L 2008 *J. Mater. Process. Technol.* **207** 265
- [28] Zhu L M, Li W X, Xie L L, Yang Q, Cao X Y 2019 *Chem. Eng. J.* **372** 1056
- [29] Feng L L, Zhang W, Xu L N, Li D Z, Zhang Y Y 2020 *Solid State Sci.* **103** 106187
- [30] Kim H J, Jo J H, Choi J U, Voronina N, Myung S T 2020 *J. Power Sources* **478** 229072
- [31] Shchelkanova M, Shekhtman G, Pershina S, Vovkotrub E 2021 *Materials* **14** 6976
- [32] Wu W Z, Ding J, Peng H R, Li G C 2011 *Mater. Lett.* **65** 2155
- [33] Zhu J Z, Li X L, Chen S Y, Huang C M, Feng J J, Kuang Q, Fan Q H, Dong Y Z, Zhao Y M 2020 *Electrochim. Acta* **355** 136799
- [34] Wadsley A D 1957 *Acta Crystallogr.* **10** 261
- [35] Bachmann H G, Barnes W H 1962 *Can Mineral* **7** 219
- [36] Baddour-Hadjean R, Boudaoud A, Bach S, Emery N, Pereira-Ramos J P 2014 *Inorg. Chem.* **53** 1764
- [37] Oka Y, Yao T, Yamamoto N 1997 *Mater. Res. Bull.* **32** 1201
- [38] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [39] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos A J 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [40] Srivastava G P, Weaire D 1987 *Adv. Phys.* **36** 463
- [41] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [44] Kong Q R, Yang Y, Liu L L, Bian Q, Lei B H, Li L P, Yang Z H, Su Z, Pan S L 2016 *J. Mater. Res.* **31** 488
- [45] Yan S S 2011 *Fundamentals of Solid-state Physics* (Beijing: Peking University Press) (in Chinese) [阎守胜 2011 固体物理基础 (北京: 北京大学出版社)]
- [46] Hiscocks J, Frisch M J 2009 *Gaussian 09: I/Ops Reference 9* (USA: Gaussian)
- [47] Riffet V, Contreras-Garcia J, Carrasco J, Calatayud M 2016

- J. Phys. Chem. C* **120** 4259
- [48] Mulliken R S 1931 *Chem. Rev.* **9** 347
- [49] Zhang B, Wang Y J, Qi Y J, He Z H, Ding J F, Su X 2024 *J. Synth. Cryst.* **53** 999 (in Chinese) [张博, 王云杰, 齐亚杰, 和志豪, 丁家福, 苏欣 2024 *人工晶体学报* **53** 999]
- [50] Su X, Wang Y J, Yang Z H, Huang X C, Pan S L, Li F, Lee M H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 14149
- [51] Tudi A, Han S, Yang Z H, Pan S L 2022 *Coord. Chem. Rev.* **459** 214380
- [52] Wang X Y, Zhang B B, Yang D Q, Wang Y 2022 *Dalton Trans.* **51** 14059
- [53] Bai S, Yang D Q, Zhang B B, Li L, Wang Y 2022 *Dalton Trans.* **51** 3421
- [54] Chu Y, Wang H S, Chen Q, Su X, Chen Z X, Yang Z H, Li J J, Pan S L 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2314933
- [55] Ding Y Y, Zhu M M, Wang J B, Li B, Qi H X, Liu L L, Chu Y Q 2024 *Inorg. Chem.* **63** 20003
- [56] Lin L, Jiang X X, Wu C, Lin Z S, Huang Z P, Humphrey M G, Zhang C 2021 *Dalton Trans.* **50** 7238
- [57] Su X, Chu Y, Yang Z H, Lei B H, Cao C, Wang Y, Pan S L 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 24949
- [58] Bai S, Zhang X, Zhang B B, Li L, Wang Y J 2021 *Inorg. Chem.* **60** 10006
- [59] Li S, Dou D, Chen C, Shi Q, Zhang B B, Wang Y J 2024 *Inorg. Chem.* **63** 24076
- [60] Chu Y, Wang H S, Abutukadi T, Li Z, Mutailipu M, Su X, Yang Z H, Li J J, Pan S L 2023 *Small* **19** 2305074
- [61] Liu H J, Liang C W, Liang W I, Chen H J, Yang J C, Peng C Y, Chu Y H 2012 *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **85** 014104
- [62] Wang Y J, He Z H, Ding J F, Su X 2025 *J. Synth. Cryst.* **54** 85 (in Chinese) [王云杰, 和志豪, 丁家福, 苏欣 2025 *人工晶体学报* **54** 85]
- [63] Ding J F, He Z H, Wang Y J, Su X 2025 *J. Synth. Cryst.* **54** 95 (in Chinese) [丁家福, 和志豪, 王云杰, 苏欣 2025 *人工晶体学报* **54** 95]
- [64] Chu D D, Yang Z H, Pan S L 2024 *J. Synth. Cryst.* **53** 1475 (in Chinese) [储冬冬, 杨志华, 潘世烈 2024 *人工晶体学报* **53** 1475]

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

WAN Fuhong¹⁾²⁾ DING Jiafu¹⁾²⁾ HE Zhihao¹⁾²⁾ WANG Yunjie¹⁾²⁾

CUI Jian¹⁾²⁾ LI Jiajun¹⁾²⁾ SU Xin^{1)2)†} HUANG Yineng^{1)2)‡}

¹⁾ (College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China)

²⁾ (Xinjiang Laboratory of Condensed Matter Phase Transition and Microstructure, Yili Normal University, Yining 835000, China)

(Received 24 November 2024; revised manuscript received 6 March 2025)

Abstract

Birefringence, as a fundamental parameter of optical crystals, plays a vital role in numerous optical applications such as phase modulation, light splitting, and polarization, thereby making them key materials in laser science and technology. The significant birefringence of vanadate polyhedra provides a new approach for developing birefringent materials. In this study, first-principles calculations are used to investigate the band structures, density of states (DOS), electron localization functions (ELFs), and birefringence behaviors of four alkali metal vanadate crystals AV_3O_8 ($A = \text{Li, Na, K, Rb}$). The computational results show that all AV_3O_8 crystals have indirect band gaps, whose values are 1.695, 1.898, 1.965, and 1.984 eV for LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 , and RbV_3O_8 , respectively. The DOS analysis reveals that near the Fermi level, the conduction band minima (CBM) in these vanadates are predominantly occupied by the outermost orbitals of V atoms, while the valence band maxima (VBM) are primarily contributed by O-2p orbitals. The O-2p orbitals also exhibit strong localization near the Fermi level. Combined with highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) analysis and population analysis, the bonding interactions in all four crystals mainly arise from the hybridization between V-3p and O-2p orbitals, indicating strong covalent bonding in V—O bonds. Through the analysis of structure-property relationships, the large birefringence is primarily attributed to the pronounced structural anisotropy, high anisotropy index of responsive electron distribution, unique arrangement of anionic groups, and d-p orbital hybridization between V-3d and O-2p orbitals. The calculated birefringence values at a wavelength of 1064 nm for LiV_3O_8 , NaV_3O_8 , KV_3O_8 , and RbV_3O_8 are 0.28, 0.30, 0.28, and 0.27, respectively.

Keywords: alkali metal vanadate, first principles, electronic structure, birefringence

PACS: 31.15.A–, 42.25.Lc, 71.20.–b

DOI: 10.7498/aps.74.20241631

CSTR: 32037.14.aps.74.20241631

* Project supported by the Open Project of Key Laboratory of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant No. 2023D04074), the Scientific Research Project of Yili Normal University, China (Grant No. 22XKZZ21), and the Innovation Training Project for College Students of Yili Normal University, China (Grant Nos. S202210764014, S202210764015, S202210764016).

† Corresponding author. E-mail: suxin_phy@sina.com

‡ Corresponding author. E-mail: ynhuang@nju.edu.cn



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

万俯宏 丁家福 和志豪 王云杰 崔健 李佳郡 苏欣 黄以能

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

WAN Fuhong DING Jiafu HE Zhihao WANG Yunjie CUI Jian LI Jiajun SU Xin HUANG Yineng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 103101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241631

CSTR: 32037.14.aps.74.20241631

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241631>

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

第一性原理研究Mg掺杂对 LiCoO_2 正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO_2 cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

GaS/Mg(OH)_2 异质结电子结构的第一性原理研究

First-principles study on electronic structure of GaS/Mg(OH)_2 heterostructure

物理学报. 2024, 73(13): 137103 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231979>

CuSe表面修饰的第一性原理研究

First-principles study of surface modification of CuSe

物理学报. 2023, 72(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230093>

$\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

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>