



Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 电子结构和光学性质的第一性原理

林 龙^{1,2}, 陈瑞欣¹, 黄敬涛¹, 余伟阳³, 祝令豪¹, 王朋涛¹, 徐永豪³, 李立新⁴, 郭 艳³, 张战营¹

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院 环境友好型无机材料重点实验室培育基地, 焦作 454000;

2. 河南理工大学 数学与信息科学学院, 焦作 454000;

3. 河南理工大学 物理与电子信息学院, 焦作 454000;

4. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 研究本征 LiNbO₃ 晶体以及 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 的电子结构及光学性质。计算 LiNbO₃ 晶体在不同掺杂体系下的折射率、反射率、吸收函数、能量损失谱以及光电导率等光学性质。结果表明: 本征 LiNbO₃ 晶体没有磁性, 但可以通过 Fe 原子的诱导产生自旋极化。Fe 掺杂 LiNbO₃ 体系产生的总磁矩为 8.54 μ_B , 其主要是由 Fe 的 3d 轨道自旋极化引起的, 而 Fe 原子提供的磁矩为 3.40 μ_B 。掺杂原子可以有效调控 LiNbO₃ 晶体的电子结构和光学性质, 为改善 LiNbO₃ 晶体的性能提供了可靠的理论依据。

关键词: 电子结构; 光学性质; 磁性; 第一性原理; LiNbO₃

文章编号: 1004-0609(2020)-10-2369-10

中图分类号: 0562.1

文献标志码: A

21 世纪以来, 信息产业有着前所未有的高速发展, 大容量数据的高速存储和传输成为迫切需要。光学全息存储被认为是一种海量快速存储数据的有效方法, 因此光学材料被大量研究。在众多的光学材料中, SrB₅O₇F₃ 因其具有较宽的光学带隙、较高的各向异性等优点, 受到研究者的广泛关注^[1-2]。MUTAILIPU 等^[3]研究了 SrB₅O₇F₃ 的光学性质, 研究结果表明, SrB₅O₇F₃ 在紫外或深紫外光区域, 是优良的非线性光学材料。随着光学性质在各种器件中应用得越来越广泛, 光学存储因其高效的存储方式而备受推崇, 因而激起了国内外研究者的极大兴趣^[4-6]。铌酸锂(LiNbO₃) 因其具有良好的读取可重复性, 因此, 可以作为潜在的全息储存介质^[7-8]。研究表明 LiNbO₃ 性能稳定、易生长、成本低, 并且可以通过掺杂金属离子改善其光学性质, 因此受到了广泛的关注^[9-12]。

在实验上, 徐悟生等^[13]研究了 LiNbO₃ 晶体掺杂 In 离子的占位情况, 结果显示在 In³⁺ 掺入量高于阈值 3%(摩尔分数)时, 其抗光损伤能力增强, 比掺入量低于阈值的晶体高 1~3 个数量级, 在此基础上, 进一步讨论了掺杂 LiNbO₃ 晶体抗光损伤能力增强的机理。

卜德冲等^[14]制备并探索了 Mn、Cu、Ba 掺杂 LiNbO₃ 薄膜的铁电性能和铁磁性能, 结果显示在(Mn, Cu)共掺杂 LiNbO₃ 体系中, 当 Mn 的掺杂浓度为 1.0%(摩尔分数)时, 原子磁矩为 1.09 μ_B /Mn, 其磁性源于 Mn 离子和近邻 Nb 离子的轨道耦合作用。郭汝海等^[15]研究了 Fe、Mn 掺杂对 LiNbO₃ 晶体的全息存储性能的影响, 实验结果表明: Fe、Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体在有紫外光的情况下, 不能实现全息图像的非破坏性读出, 而氧化的 Fe、Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体在有紫外光记录的情况下能够实现全息图像的非破坏性读出。在计算上, 王藩侯等^[16]利用第一性原理研究了 Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体的磁性和光吸收性能, 结果表明 Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体的磁性主要源于 Mn 原子, 且磁矩高达 4.3 μ_B 。赵辉等^[17]计算了 Mn、Fe、Ru 掺杂 LiNbO₃ 晶体的电子结构和光学性质, 通过对电子结构的分析, 发现杂质能级的深浅与掺杂元素原子序数有关, 原子序数越大, 杂质能级越深。通过对吸收光谱进行比较, 发现共掺杂在可见光区域吸收率明显提高, 约为单掺杂的 3 倍。雷晓蔚等^[18]利用第一性原理计算了 Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体的电子结构与光学性质, 结果表明 Mn 掺

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1704255, 11804081, 21303041); 河南省自然科学基金资助项目(182102210305)

收稿日期: 2018-11-06; 修订日期: 2020-06-23

通信作者: 余伟阳, 讲师, 博士; 电话: 15138013139; E-mail: yuweiyang@hpu.edu.cn

杂产生了杂质能级,其主要由 Mn 的 3d 轨道贡献。杂质能级与导带之间的带隙小于本征 LiNbO_3 晶体的带隙,使得电子跃迁所需能量降低。

近年来,关于 LiNbO_3 掺杂体系的研究仍在继续。从最近研究成果可以看出,关于 LiNbO_3 光学性质研究于多见于实验方面^[19-21],如王义杰等^[22]研究了 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体的生长机制和光学性质,王锐等^[23]对 La 掺杂 LiNbO_3 晶体的生长机制和抗光损伤性能进行了研究。然而在理论计算上,很少有人探讨 Fe、La 掺杂对 LiNbO_3 晶体结构的影响机理,从微观本质上解释掺杂诱导 LiNbO_3 性能改善的研究也很少,并且对掺杂 LiNbO_3 磁学性质也很少有人研究,而磁性的起源是一个令人感兴趣的话题。因此在计算上研究 Fe、La 掺杂 LiNbO_3 晶体的磁性和光学性质是非常有意义的。本文采用基于第一性原理的密度泛函理论研究方法,分别研究了 Fe、La 掺杂 LiNbO_3 晶体的微观电子结构、磁性来源以及光学性质。

1 计算模型与计算方法

LiNbO_3 晶体属于三方晶系,在居里温度以下,呈现铁电相,属于 $R3c$ 空间群^[24]。转换成六方晶系后对应的 LiNbO_3 晶格常数为 $a=b=5.148 \text{ \AA}$, $c=13.863 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[25]。在 LiNbO_3 晶体中,铌原子与其周围的 6 个氧原子以共价键相连,构成氧八面体构型,锂离子填充于氧八面体中。本文的计算模型选用包含 12 个铌原子、12 个锂原子、36 个氧原子的 $2 \times 1 \times 1$ 超胞^[26],如图 1 所示。计算考虑原子采用的

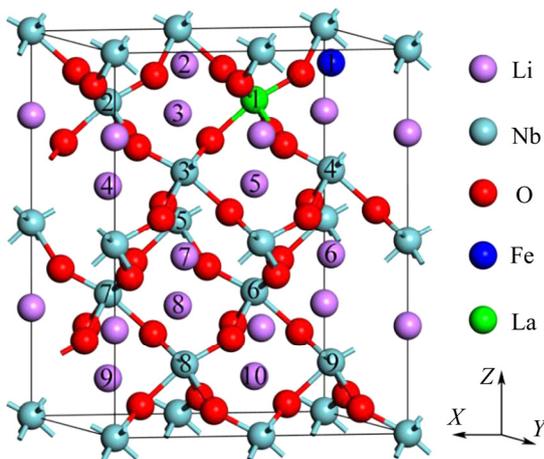


图 1 $2 \times 1 \times 1$ 的 60 个原子 Fe, La 掺杂 LiNbO_3 晶体结构图 (Fe 原子替代 Li 原子, La 替代 Nb 原子)

Fig. 1 Fe, La doped LiNbO_3 $2 \times 1 \times 1$ crystal structure with 60 atoms (Fe atom replaces Li atom and La atom replaces Nb atom)

价电子结构分别为: $\text{Li } 2s^1$, $\text{Nb } 4d^4$, $\text{O } 2p^4$, $\text{Fe } 3d^6$, $\text{La } 5d^1$ 。本文采用基于密度泛函理论^[27]平面波超软赝势方法的 CASTEP 软件(Cambridge sequential total energy package)进行计算^[28]。交换-关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 泛函 (GGA-PW91),布里渊区 k 点设置为 $6 \times 6 \times 2$ ^[29]。本文采用的平面波截断能选取为 380 eV ,结构弛豫计算时的收敛判据如下:自洽场收敛标准为 $5 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$,作用在原子上的力收敛到 0.01 eV/\AA ,总能量收敛指标为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$,晶格常数变化时的最大位移限制为 0.1 \AA ,原子最大位移收敛标准为 $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 。

2 结果与讨论

2.1 本征 LiNbO_3 及掺杂体系的电子结构

首先对本征 LiNbO_3 晶体的晶格常数进行几何优化,优化后的结果如表 1 所列。从表 1 可以看出,与吴圣钰等^[30]研究结果对比,优化后的晶格常数的变化在允许范围之内,体系的结构未发生较大畸变,表明计算采用的理论模型和计算方法是合理可信的。

表 1 本征 LiNbO_3 晶格参数优化结果

Table 1 Lattice parameters of pure LiNbO_3 before and after geometrical optimization

Reference	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
[30]	10.450	5.226	14.087	665.190
This work	10.441	5.219	14.135	668.426

为了确定不同掺杂体系最稳定的构型,分别在 Fe 和 La 掺杂体系中选择 10 个和 9 个掺杂位作为比较,如图 1 所示。掺杂位点的选择如下:1~10 为 Fe 位置,标记为 $\text{Fe}_1 \sim \text{Fe}_{10}$; 1~9 为 La 位置,标记为 $\text{La}_1 \sim \text{La}_9$ 。采用下列公式计算不同位置的形成能:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{Fe/La:LiNbO}_3} - E_{\text{LiNbO}_3} - \mu_{\text{Fe/La}} + \mu_{\text{Li/Nb}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{Fe/La:LiNbO}_3}$ 和 E_{LiNbO_3} 分别为 Fe/La 掺杂后和本征 LiNbO_3 的总能量; $\mu_{\text{Fe/La}}$ 和 $\mu_{\text{Li/Nb}}$ 分别为掺杂原子 (Fe/La) 和被替代原子 (Li/Nb) 的化学势。计算结果如表 2 所列, Fe_7 和 La_7 掺杂体系分别是其所属组态中最稳定的一个。在下面计算中,分别选用 Fe_7 和 La_7 作为研究对象。通过对不同掺杂体系计算结果进行比较可知, Fe、La 掺杂均使得 LiNbO_3 晶体的晶格发生畸变,且掺杂时晶胞体积增大。La 掺杂 LiNbO_3 晶体体系比 Fe

表 2 不同掺杂 LiNbO₃ 体系对应形成能(E_{form})

Table 2 Formation energies (E_{form}) of different doped LiNbO₃ system

Sample No.	E_{form}		Sample No.	E_{form}	
	Fe	La		Fe	La
1	-5.417	11.136	6	-5.446	11.135
2	-5.416	11.138	7	-5.447	11.134
3	-4.956	11.134	8	-4.943	11.136
4	-4.929	11.134	9	-4.926	11.136
5	-4.989	11.141	10	-4.993	-

掺杂 LiNbO₃ 晶体体系体积增大得更明显, 其原因是 La 原子半径大于 Fe 原子半径。通过计算两种掺杂体系的形成能, 发现 Fe 掺杂的形成能远低于 La 掺杂的, 进一步说明 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体体系相比 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体体系更易形成。

为了与掺杂体系进行对比, 计算了本征 LiNbO₃ 晶体态密度, 如图 2 所示。计算结果显示, 总态密度价带主要来源于 O 的 2p 轨道和 Nb 的 4d 轨道, 费米能级附近主要近由 Nb 的 4d 轨道贡献。 $-5\sim 0$ eV 之间的价带主要由 Nb 原子的 4d 轨道和 O 原子的 2p 轨道组成。导带主要由 O 原子 2p 轨道、Li 原子的 2s 轨道和 Nb 原子的 4d 轨道组成, 其中 Li 原子的 2s 轨道组成了导带的高能部分。从上面的分析可知, Li、Nb、O 原子的能量相近的轨道发生了明显杂化, 即 O 原子的 2p 轨道和 Nb 原子的 4d 轨道杂化组成了价带顶和导带底的主要部分, 正是这种杂化导致了 LiNbO₃ 晶体的价带顶和导带底电子态密度的增大。

由非线性光学理论可知, 晶体的价带顶与导带底对晶体的非线性光学效应贡献最大, 所以 Nb 原子的 4d 轨道和 O 原子的 2p 轨道发生明显杂化影响了

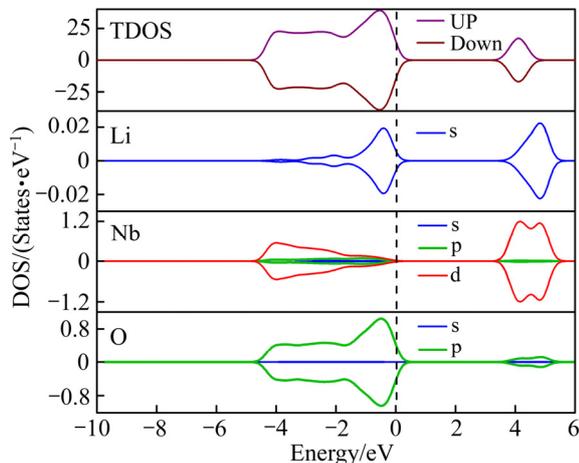


图 2 本征 LiNbO₃ 态密度图
Fig. 2 DOS of pure LiNbO₃

LiNbO₃ 晶体非线性光学性质。进一步分析总态密度发现, 自旋向上和自旋向下态密度完全对称, 意味着本征 LiNbO₃ 晶体是没有磁性的。本文中所计算 LiNbO₃ 晶体带隙宽度为 3.65 eV, 而实验测得的禁带宽度为 3.60~3.80 eV^[31], 表明理论计算值与实验值相符, 进一步说明计算方法可行、计算数据可靠。

为了进一步比较不同原子掺杂对电子结构的影响, 分别用 Fe 原子和 La 原子对 LiNbO₃ 进行掺杂。计算采用的参数与本征 LiNbO₃ 超晶胞的一致。分别计算并分析了 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体和 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体态密度及分波态密度, 分别如图 3(a)和(b)所示。从图 3(a)可以看出, 与本征 LiNbO₃ 晶体相比, Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体总态密度在费米能级附近明显不对称, 总态密度发生了自旋分裂。主要是由于 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体中, 总态密度主要由 Fe 原子的 3d 轨道, Nb 原子的 4d 轨道和 O 原子 2p 轨道提供贡献。总态密度图在费米能级附近的非对称性结构, 导致 Fe 掺杂 LiNbO₃ 体系宏观上显示磁性。掺杂后体系总磁矩为 8.54 μ_B , 掺杂原子提供 3.40 μ_B 。从图 3(b)的总态密度

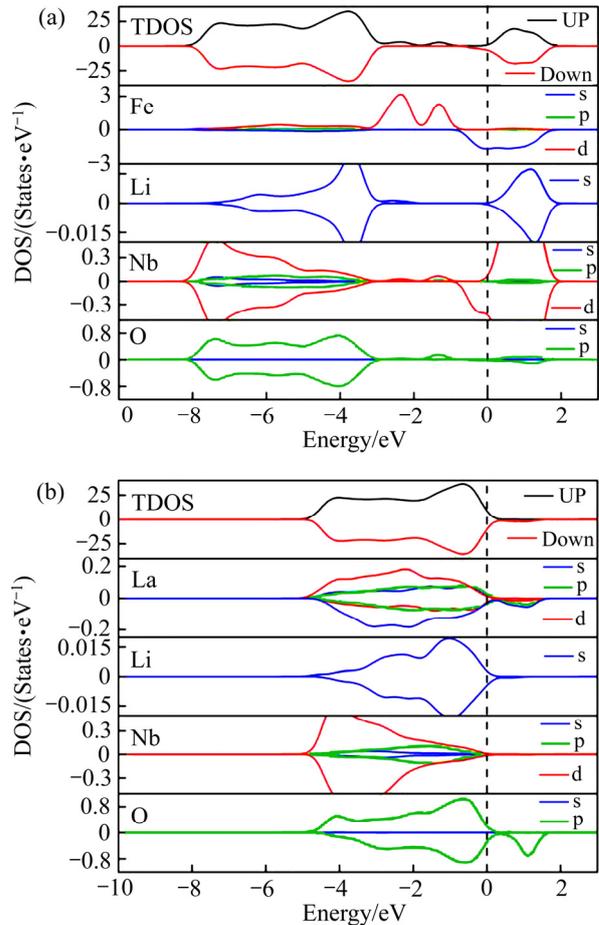


图 3 Fe 掺杂和 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体态密度图
Fig. 3 DOS of Fe doped(a) and La doped(b) LiNbO₃, respectively

可以看出,在费米能级附近,自旋向上与自旋向下的电子态密度没有明显的不对称,说明整个体系的自旋极化很弱,主要是由于La掺杂LiNbO₃晶体中,总态密度由La原子的5d轨道,Nb原子的4d轨道和O原子2p轨道提供贡献。总态密度图在费米能级附近的非对称性结构,导致La掺杂LiNbO₃晶体体系宏观上显示磁性。掺杂后体系总磁矩为3.96 μ_B,磁矩主要由O原子贡献,只有一小部分来自La原子(掺杂La原子仅提供0.01 μ_B)。与本征LiNbO₃晶体的态密度图比较可以看出,掺杂体系均引起自旋极化,进而整体显示出磁性。通过对态密度的分析,从微观层面上证实了杂质原子的引入是诱导磁性的主要原因,为LiNbO₃晶体改善性能提供了有益的理论依据。

2.2 本征LiNbO₃及掺杂体系的光学性质

对Fe、La掺杂LiNbO₃晶体的电子结构分析知道,Fe、La作为一种光敏感掺杂原子,在晶体中能够激发d轨道电子,从而改变晶体光学性能。由于Fe、La的掺杂在晶体中产生杂质能级,从而对光学性质的改良起决定作用。其电子跃迁方式由O原子的2p轨道向Nb原子的4d轨道跃迁分别转变为Fe、La原子的3d、5d轨道向Nb原子的4d轨道跃迁。同时,带隙的减小导致跃迁所需的能量变得更小,从而对晶体的各项光学性质的改善起到了重大作用。

为了研究Fe、La掺杂LiNbO₃的光学性质,首先计算了掺杂前后的介电函数,并根据介电函数ε(ω)得到了吸收系数I(ω)、反射系数R(ω)、能量损失函数L(ω)和光导率σ(ω)等。介电函数如下式所示:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

式中:当角频率ω一定时,介电函数虚部ε₂(ω)与光吸收密切相关,ε₂(ω)可表示为

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{cv}(K)|^2 \cdot \delta[E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega] \quad (3)$$

介电函数的实部ε₁(ω)可通过Kramers-Kroning(KK)关系得到,表达如下:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|e \cdot M_{cv}(K)|^2}{\hbar^3 [E_c(K) - E_v(K)]^2 - \hbar^2 \omega^2} \quad (4)$$

式中:c,v分别代表导带和价带;BZ为第一布里渊区;K为倒格矢;ħ为普朗克常量;|e·M_{cv}(K)|²为动量跃迁矩阵元;ω为角频率;E_c(K)和E_v(K)分别为

导带和价带上的本征能级。理论上,所有其他的光学性质都可以通过ε₁(ω)和ε₂(ω)得到,即吸收系数I(ω)、反射系数R(ω)、能量损失函数L(ω)和光导率σ(ω)等都可以通过介电函数的实部或虚部求解得到。

介电函数的虚部对应着光子的吸收,因此本节首先计算了本征LiNbO₃晶体以及Fe、La掺杂LiNbO₃晶体的介电函数,分别如图4(a)、(b)、(c)所示。当LiNbO₃晶体中引入杂质元素Fe、La时,原有体系的

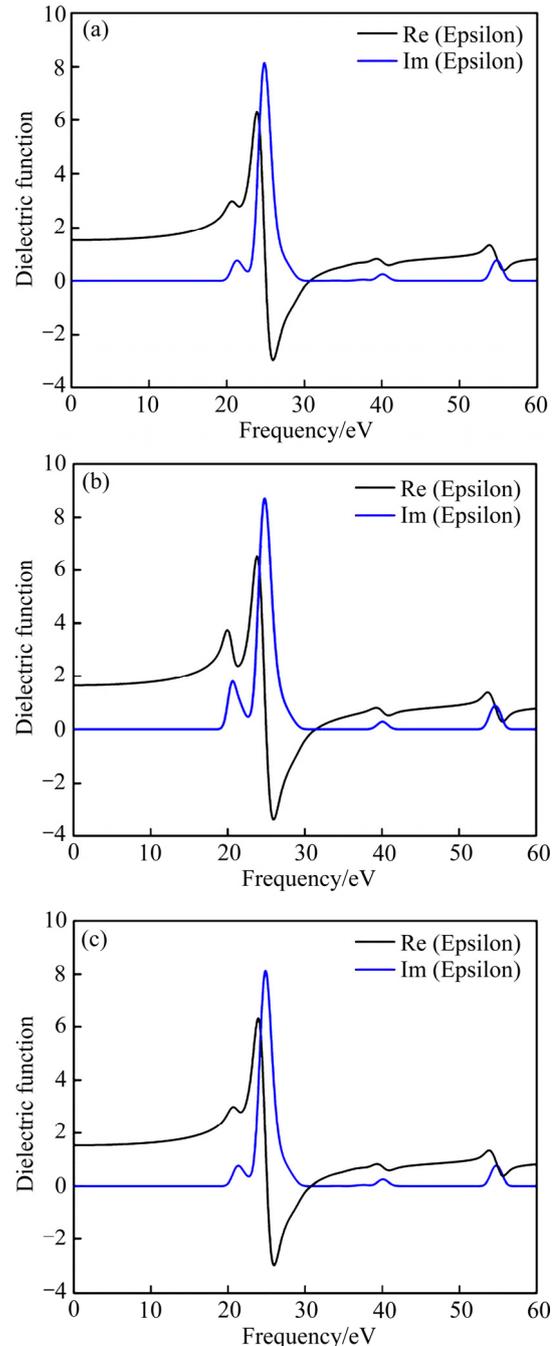


图4 本征LiNbO₃晶体及Fe、La掺杂LiNbO₃晶体介电常数对比图

Fig. 4 Dielectric function of pure LiNbO₃(a), Fe doped LiNbO₃(b) and La doped LiNbO₃(c)

介电常数会发生变化, 由图 4 对比发现, 与理想 LiNbO₃ 晶体相比较, Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体的静态介电常数都有很大提高。

由图 4(b)和(c)可以看出, Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体与 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体介电函数基本相同, 但是 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体介电函数的峰值比 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体介电函数的峰值低, 这是由于掺杂的 La 原子导致 LiNbO₃ 晶体 Nb 原子 4d 轨道分裂强度降低, 进一步表明 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体中价带到导带之间的电子跃迁强度弱于 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体。介电函数的虚部反应光激发载流子的浓度, 介电函数的虚部波峰越大, 则受激发跃迁的激发电子越多, 从而激发电子的浓度越大。结果表明, La 掺杂 LiNbO₃ 晶体激发电子浓度小于 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体中的浓度。

折射率为光在真空中的传播速度与光在某介质中的传播速度之比。材料的折射率越高, 使入射光发生折射的能力越强。折射率与介质的电磁性质密切相关, 因此研究不同掺杂体系的折射率很有意义。为了提高 LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力, 研究了 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体的折射率。图 5(a)、(b)、(c)分别展示了本征 LiNbO₃ 晶体以及 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体的折射率。折射率包含实部(n)与虚部(k)两条曲线, 其中折射率的实部曲线代表的是相应能量光子照射下晶体的宏观折射率, 而虚部曲线反映的是晶体在对应光子能量下晶体对入射光的吸收作用。由图 5(b)和(c)可以看出, 就静态折射率来说, Fe 掺杂体系的静态折射率 2.45, 大于 La 掺杂体系的静态折射率 2.20; 就介电常数而言, 前者的介电常数更大。一般情况下, 在不同掺杂体系中, 折射率和介电常数同时增大或变小, 因此, Fe 掺杂体系折射率要高于 La 掺杂体系的折射率。对比 Fe 掺杂体系和 La 掺杂体系折射率可以看出, La 折射率的所有峰值均移向高能端, 入射光能量大于 57 eV 时, 不同掺杂体系的折射率逐渐趋于稳定值。从图 5 中可知, 在相同光源下 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体折射率变化比 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体的小, 表明在可见光范围内 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体的抗光折变能力强于 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体。两种晶体复折射率虚部的对比表明 La 掺杂 LiNbO₃ 晶体对光子的吸收弱于 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体。

光与介质的相互作用包括吸收、反射和透射 3 种。吸收光谱(Absorption spectrum)是指物质吸收光子, 从低能级跃迁到高能级而产生的光谱, 可是线状谱或吸收带。研究吸收光谱可了解原子、分子和其他许多物质的微观结构和运动状态, 以及它们同电磁场或粒子相互作用的情况。晶体中每一种原子都有固定的振动

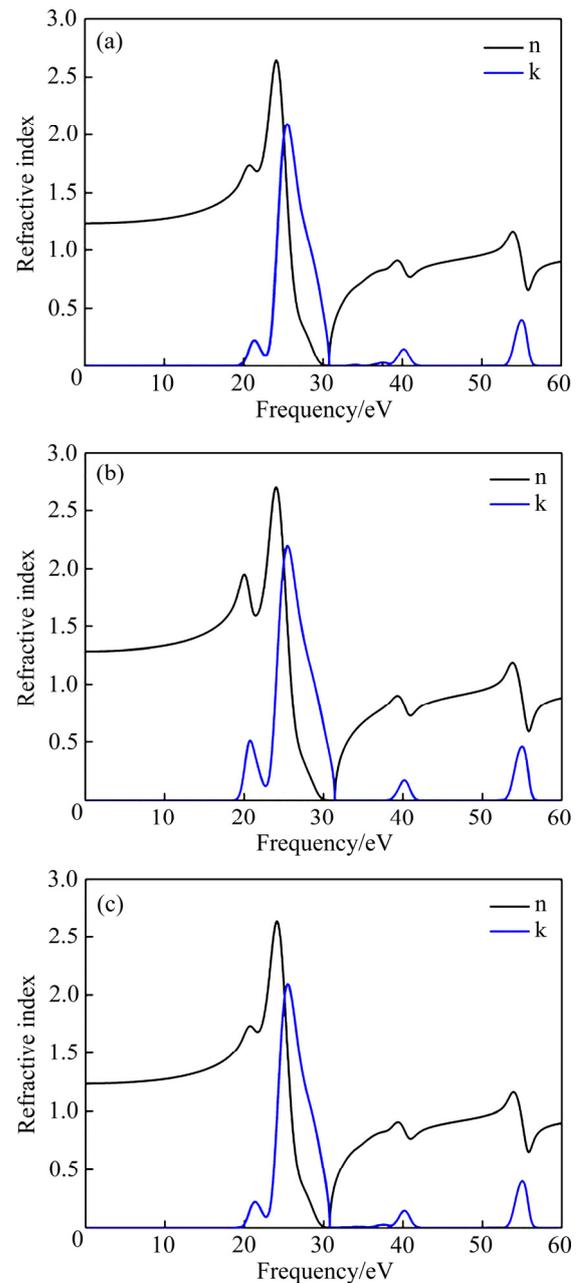


图 5 本征 LiNbO₃ 晶体及 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体折射率对比图

Fig. 5 Refractive of pure LiNbO₃(a), Fe doped LiNbO₃(b) and La doped LiNbO₃(c)

频率, 当入射光波段的频率和晶体原子的固有频率一致时, 就引起共振吸收, 入射光能量被强烈地吸收。因此, 研究晶体的光吸收谱是很有必要的。接下来计算了反映 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体光子吸收能力的吸收光谱, 如图 6 所示。图 6(a)、(b)、(c)分别展示了本征 LiNbO₃ 晶体、Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体 LiNbO₃ 晶体的吸收函数随能量变化曲线, 即吸收光谱。从图 6 对比可知, 相对于本征 LiNbO₃ 晶体的吸收光谱, 掺杂 La 原子体系与掺杂 Fe 原子体系并没有新的吸收峰

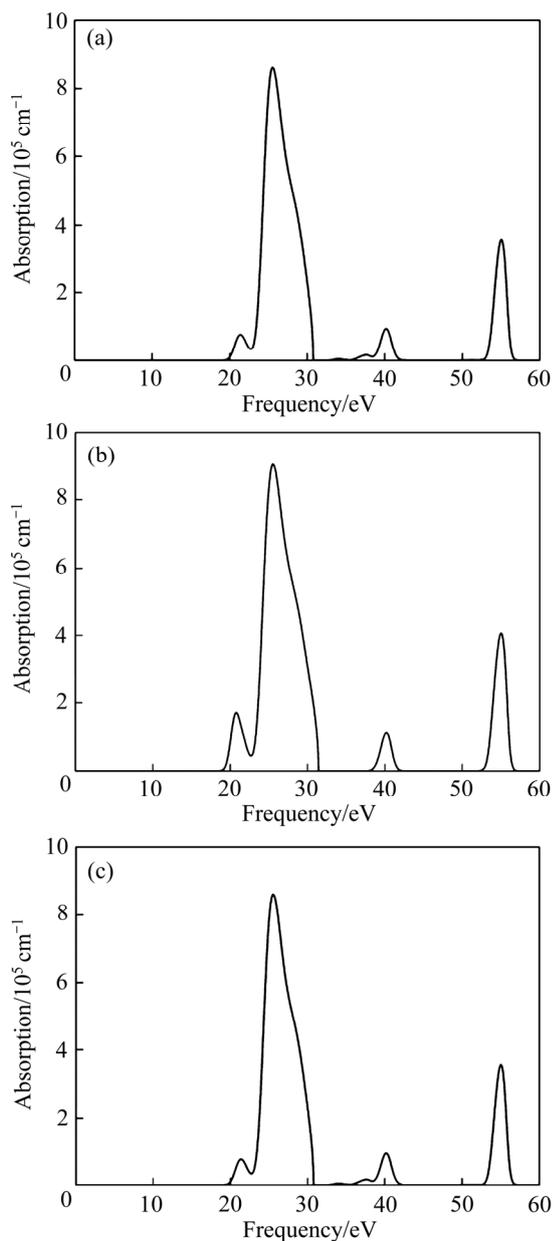


图6 本征LiNbO₃晶体及Fe、La掺杂LiNbO₃晶体吸收光谱对比图

Fig. 6 Absorption of pure LiNbO₃(a), Fe doped LiNbO₃(b) and La doped LiNbO₃(c)

出现。通过对比掺杂La原子体系与掺杂Fe原子体系吸收光谱发现,原有吸收峰的峰值降低,吸收范围稍微变大,吸收边发生红移。以上分析表明,La掺杂相比于Fe掺杂削弱了LiNbO₃晶体中Nb原子4d轨道的分裂能力,导致La掺杂LiNbO₃晶体光子吸收能力弱于Fe掺杂LiNbO₃晶体。

反射系数(Reflection coefficient)是指入射光投向物体时,其表面反射光的强度与入射光的强度之比值,其大小受入射光的投射角度、强度、波长、物体表面

材料的性质以及反射光的测量角度等因素影响。接下来计算了不同组态下LiNbO₃晶体反射系数,反射系数曲线为不同掺杂体系下的反射率随能量变化的曲线,如图7所示。图7(a)、(b)、(c)分别展示了本征LiNbO₃晶体、Fe、La掺杂LiNbO₃晶体的反射系数。从图7对比可知,相对于本征LiNbO₃晶体的反射系数曲线,掺杂La原子体系与掺杂Fe原子体系并没有新的峰值出现。通过对比掺杂La原子体系与掺杂Fe原子体系反射系数曲线发现,本征LiNbO₃晶体以及

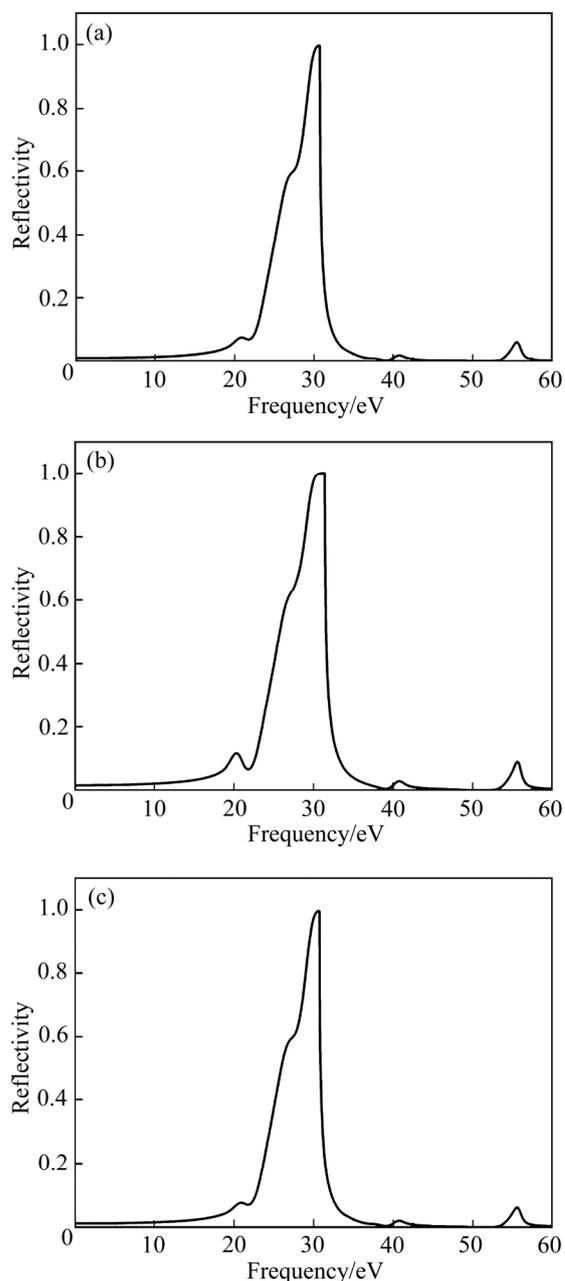


图7 本征LiNbO₃晶体及Fe、La掺杂LiNbO₃晶体反射系数对比图

Fig. 7 Reflectivity of pure LiNbO₃(a), Fe doped LiNbO₃(b) and La doped LiNbO₃(c)

Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 体系的能量在 32 eV 时反射率均达到峰值。进一步对比发现, La 掺杂 LiNbO₃ 晶体反射峰值强度高于 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体的, 且前者宽度略窄于后者。反射率峰值由 0.98 增加为 10.02, 反射率向高能端移动 1.5 eV, 表明掺杂 Fe 原子导致能级分裂减弱。

能量损失函数描述了电子穿过均匀介质造成的能量损失, 理论上电子能量损失谱定义为复介电函数的倒虚部^[32]。因此, 计算不同组态 LiNbO₃ 晶体的能量损失谱是有必要的。图 8(a)、(b)、(c)分别展示了本征

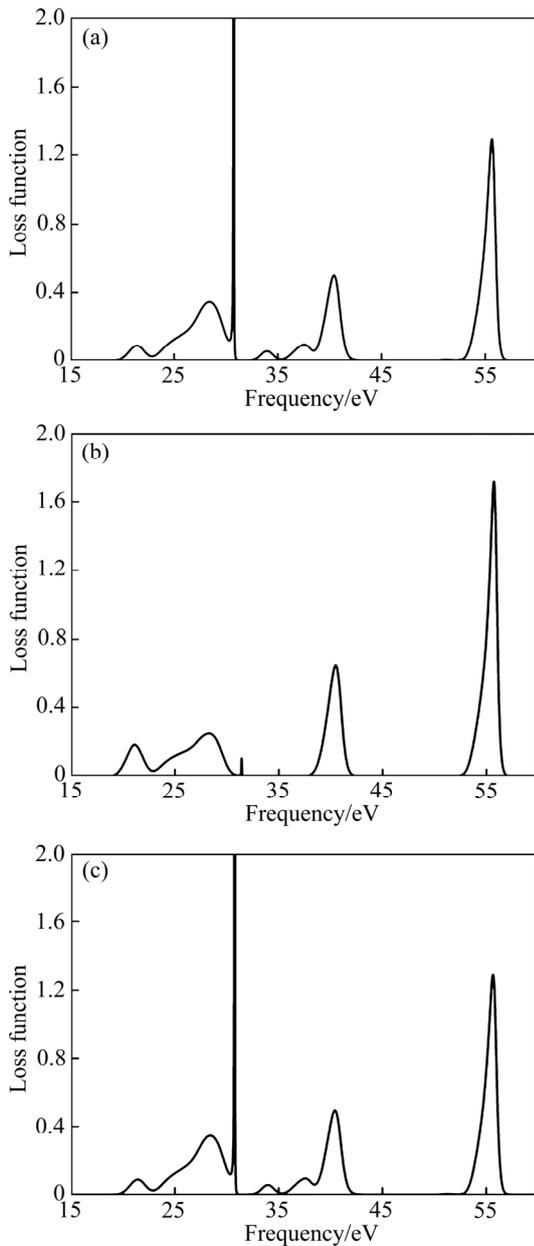


图 8 本征 LiNbO₃ 晶体及 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体能量损失谱对比图

Fig. 8 Loss function of pure LiNbO₃(a), Fe doped LiNbO₃(b) and La doped LiNbO₃(c)

LiNbO₃ 晶体、Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体的能量损失谱。从图 8 对比可知, 相对于本征 LiNbO₃ 晶体的能量损失函数, 掺杂 La 原子体系与掺杂 Fe 原子体系并没有新的峰值出现。通过对比 La、Fe 掺杂原子体系能量损失谱发现, 与 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体相比, La 掺杂 LiNbO₃ 晶体能量损失强度降低了 1/3。

光电导率反映了材料对不同能量光子的吸收对其电导率的影响。图 9(a)、(b)、(c)分别展示了本征 LiNbO₃ 晶体、Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体的光电导率随能量的变化曲线。从图 9(b)中可以看出, 入射光能量小于

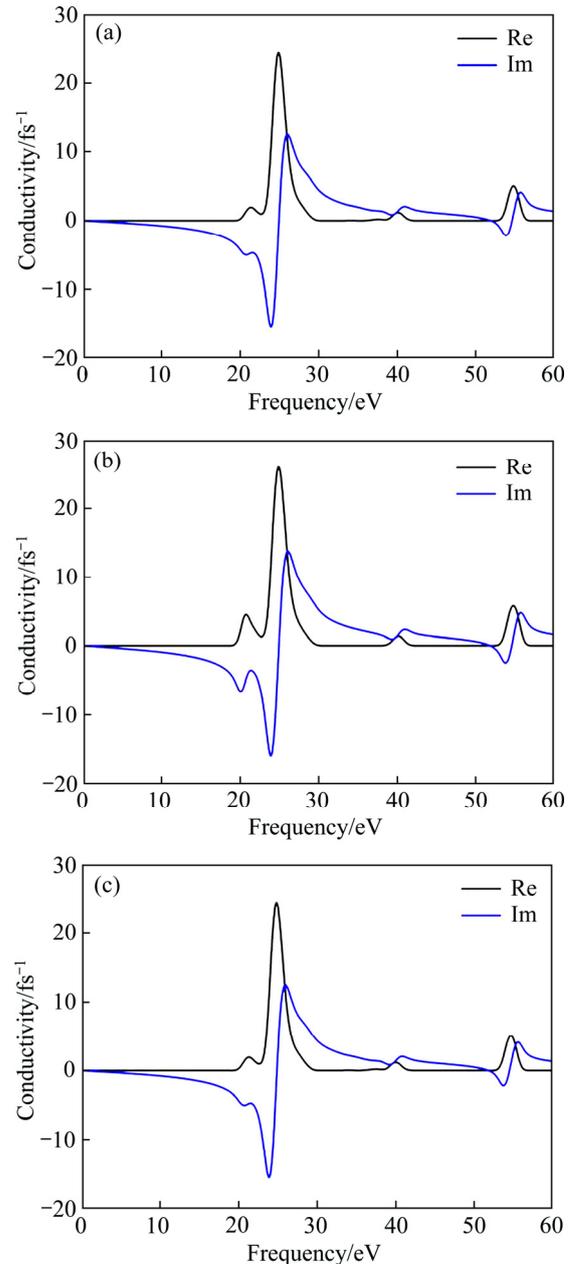


图 9 本征 LiNbO₃ 晶体及 Fe、La 掺杂 LiNbO₃ 晶体光电导率对比

Fig. 9 Conductivity of pure LiNbO₃(a), Fe doped LiNbO₃(b) and La doped LiNbO₃(c)

17 eV 时, 光电导率趋于零, 而入射光能量大于 22 eV 时, 光电导率迅速增加, 这是由于费米能级以上没有自由电子。在 LiNbO_3 晶体掺入 Fe、La 是为了提高晶体的抗光损伤能力。与晶体抗光损伤能力相关的是晶体的光导率, 晶体相应的抗光损伤阈值与光导率成正比。因此, 计算了 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体的光导率, 并与 La 掺杂 LiNbO_3 晶体的计算结果进行对比。从图 9(b)、(c)可以看出, Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体光导率大于 La 掺杂 LiNbO_3 晶体的光导率, 表明 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体抗光损伤阈值较高, 其原因与 Fe、La 各自电导率大小有关, Fe、La 的电导率分别为 $9.93 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.26 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。Fe 的电导率明显大于 La 的, 故在掺杂体系中, Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体的光导率大于 La 掺杂 LiNbO_3 晶体的光导率。根据玻尔兹曼输运方程得知, 要想达到与 La 掺杂 LiNbO_3 晶体相同的光损伤效果, Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体需要更强的光照以及更长的光照时间, 即 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体的抗光损伤能力强于 La 掺杂 LiNbO_3 晶体。

3 结论

1) 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 计算了 Fe、La 掺杂 LiNbO_3 晶体的电子结构和光学性质。计算结果表明, 本征 LiNbO_3 晶体没有磁性, 而 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体表现出自旋极化现象, 主要是由掺杂原子 Fe 的 3d 轨道在费米能级附近存在自旋极化引起的。Fe 掺杂体系总磁矩为 $8.54 \mu_B$, 磁矩主要有 Fe 原子提供, 而 La 掺杂体系总磁矩为 $3.96 \mu_B$, 磁矩主要由自身 O 原子提供。

2) 对比 La 掺杂 LiNbO_3 晶体与 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体的光学性质可知, La 掺杂 LiNbO_3 晶体激发电子浓度小于 Fe 掺杂 LiNbO_3 晶体的, 且前者光子吸收能力弱于后者, 而后的抗光损伤能力要强于前者。总之, Fe、La 原子的引入改变了 LiNbO_3 晶体的磁性和光学性质。本文对 Fe、La 掺杂 LiNbO_3 晶体所进行的计算研究, 为 LiNbO_3 晶体光学性质的改性提供有力的理论依据。

REFERENCES

- [1] SHI G Q, WANG Y, ZHANG F F, ZHANG B B, YANG Z H, HOU X L, PAN S L, POEPELMEIER K R. Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material: $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10645–10648.
- [2] ZHANG B B, SHI G Q, YANG Z H, ZHANG F F, PAN S L. Fluorooxoborates: Beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical materials without layered growth[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(14): 3916–3919.
- [3] MUTAILIPU M, ZHANG M, ZHANG B B, WANG L Y, YANG Z H, ZHOU X, PAN S L. $\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ functionalized with $[\text{B}_5\text{O}_9\text{F}_3]^{6-}$ chromophores: Accelerating the rational design of deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6095–6099.
- [4] LIU D, LIU L, ZHOU C, REN L, LI G G. Bleaching effect and nonvolatile holographic storage in doubly doped $\text{LiNbO}_3\text{:Fe:Cu}$ crystals[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(20): 1704–1707.
- [5] LIU Y, LI Z, ZHANG J, WU A, WANG J. The optical polarization properties of phenanthrenequinone-doped Poly(methyl methacrylate) photopolymer materials for volume holographic storage[J]. *Optical Review*, 2015, 22(5): 837–840.
- [6] CHANG C C, RUSSELL K L, HU G W. Optical holographic memory using angular-rotationally phase-coded multiplexing in a $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ crystal[J]. *Applied Physics B*, 2001, 72(3): 307–310.
- [7] DAI L, SU Y Q, WU S P, GUO J J, XU C. Influence of Li/Nb ratios on defect structure and photorefractive properties of Zn:In:Fe:LiNbO_3 crystals[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(7): 1721–1725.
- [8] HANT P J, JAQUE F. Optical stability of the Cr centres in codoped stoichiometric and congruent $\text{LiNbO}_3\text{:Cr:Mg}$ [J]. *Optical Materials*, 2007, 29(8): 1041–1043.
- [9] WANG W, WANG R, ZHANG W, XING L, XU Y. A computer study and photoelectric property analysis of potassium-doped lithium niobate single crystals[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(34): 14347–14356.
- [10] LIU D, LIU L, ZHOU C, REN L. Bleaching effect and nonvolatile holographic storage in doubly doped $\text{LiNbO}_3\text{:Fe:Cu}$ crystals[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(20): 1704–1707.
- [11] CANTELAR E, TORCHIA G A, CUSO F. Characterization of up-conversion processes in Tm^{3+} -doped LiNbO_3 [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 122: 459–462.
- [12] 黄永振. Fe、Co、Mn 过渡金属掺杂 LiNbO_3 薄膜铁电铁磁性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2013. HUANG Yong-zhen. Ferroelectric and ferromagnetic

- properties of transition metal Fe, Co, Mn doped LiNbO₃ films[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2013.
- [13] 徐悟生, 许士文, 李宣东, 王 岩, 徐玉恒. In 离子在掺杂 LiNbO₃ 晶体中的占位研究[J]. 硅酸盐学报, 2004(5): 603–607.
- XU Wu-sheng, XU Shi-wen, LI Xuan-dong, WANG Yan, XU Yu-heng. Location of In ions in doped LiNbO₃ crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004(5): 603–607.
- [14] BU D, FU Y, SUN N, LI C, LI Y. Effect of Cu doping on room temperature ferromagnetic behavior of Mn doped LiNbO₃ films[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 453: 198–202.
- [15] 郭汝海, 郭 劲, 郭立红, 时红艳, 李殿军, 杨贵龙. 双掺杂 Fe:Mn:LiNbO₃ 晶体双色全息存储性能分析[J]. 光学学报, 2009(12): 3328–3332.
- GUO Ru-hai, GUO Jing, GUO Li-hong, SHI Yan-hong, LI Dian-jun, YANG Gui-long. Analysis on performance of two-color holographic storage based on Fe:Mn:LiNbO₃ crystal[J]. Acta optical sinica, 2009(12): 3328–3332.
- [16] 王藩侯, 杨俊升, 黄多辉, 曹启龙, 袁 娣. 第一原理研究 Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体的磁性和光吸收性质[J]. 物理学报, 2015(9): 471–476.
- WANG Fan-hou, YANG Jun-sheng, HUANG Duo-hui, CAO Qi-long, YUAN Di. Study on magnetic and optical properties of Mn-doped LiNbO₃ by using the first principles[J]. Acta Phys Sin, 2015(9): 471–476.
- [17] 赵 辉, 林 竹. 双掺杂铌酸锂晶体的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(3): 545–550.
- ZHAO Hui, LIN Zhu. First principles study of doubly-doped LiNbO₃[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2011, 28(3): 545–550.
- [18] 雷晓蔚, 林 竹, 赵 辉. 掺铁铌酸锂晶体第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011(5): 944–948.
- LEI Xiao-wei, LIN Zhu, ZHAO Hui. First principles study of Fe-doped LiNbO₃[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2011(5): 944–948.
- [19] SIDOROV N V, PALATNIKOV M N, BOBREVA L A. Manifestation of structural features of LiNbO₃:Zn and LiNbO₃:Mg crystals in their IR absorption spectra in the stretching region of OH⁻ groups[J]. Inorganic Materials, 2017, 53(7): 713–717.
- [20] SUNTISOV S, RUTER C E, KIP D. Er:Ti:LiNbO₃ ridge waveguide optical amplifiers by optical grade dicing and three-side Er and Ti in-diffusion[J]. Applied Physics B, 2017, 123(4): 118.
- [21] SIDOROV N V, PALATNIKOV M N, TEPLYAKOVA N A, SYUYU A V, KILE E O, SHTAREV D S. Photoelectric fields and band gap in doped lithium niobate crystals[J]. Inorganic Materials, 2018, 54(6): 581–584.
- [22] 王义杰, 代 丽, 徐朝鹏. Mg:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体生长及其全息存储性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 144–148.
- WANG Yi-jie, DAI Li, XU Zhao-peng. Growth of Mg:Ce:Fe:LiNbO₃ crystals and their holographic storage properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(2): 144–148.
- [23] 王 锐, 徐悟生, 朱质彬. Mg:La:LiNbO₃ 晶体的生长及抗光损伤性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2000, 29(5): 175.
- WANG Rui, XU Wu-sheng, ZHU Zhi-bin. Growth of Mg:La:LiNbO₃ crystal and study of photo damage properties resistance[J]. Journal of synthetic crystals, 2000, 29(5): 175.
- [24] SHEN Z X, REN X, HE L. First-principles study of the electronic and optical properties of Li(Nb,Os)O₃ alloys[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(10): 103901.
- [25] 石连升, 陈永秋, 宋立君. 掺杂 LiNbO₃ 晶体的光折变性能[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 157–160.
- SHI Lian-sheng, CHEN Yong-qiu, SONG Li-jun. Photorefractive properties of Ce:LiNbO₃ and Ce:Mn:LiNbO₃ crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(2): 157–160.
- [26] HUANG D H, YANG J S, CAO Q L. Effect of Mg and Fe doping on optical absorption of LiNbO₃ crystal through first principles calculations[J]. Chinese Physics Letters, 2014, 31(3): 125–128.
- [27] 赵佰强, 张 耘, 邱晓燕, 王学维. Cu, Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2016, 65(1): 173–180.
- ZHAO Bai-qiang, ZHANG Yun, QIU Xiao-yan, WANG Xue-wei. First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped LiNbO₃ crystals[J]. Journal of atomic and molecular physics, 2016, 65(1): 173–180.
- [28] SEGALLI M, LIN D P, PROBERT M. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: 2717–2744.
- [29] MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [30] 吴圣钰, 张 耘, 柏红梅, 梁金玲. Co, Zn 共掺杂铌酸锂电子结构和吸收光谱的第一性原理研究[J]. 物理学报,

- 2018, 67: 184209.
- WU Sheng-yu, ZHANG Yun, BAI Hong-mei, LIANG Jin-ling. First-principle calculation of electronic structures and absorption spectra of lithium niobate crystals doped with Co and Zn ions[J]. *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 184209.
- [31] CASTILLO-TORRES J. Optical absorption edge analysis for zinc-doped lithium niobite[J]. *Optics Communications*, 2013, 290: 107–109.
- [32] 段满益, 徐明, 周海平. 过渡金属与氮共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2007, 56(9): 5359–5365.
- DUAN Man-yi, XU Ming, ZHOU Hai-ping. First-principles on the electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metal and N[J]. *Acta Phys Sin*, 2007, 56(9): 5359–5365.

First-principles of electronic structures and optical properties of Fe and La doped LiNbO₃

LIN Long^{1,2}, CHEN Rui-xin¹, HUANG Jing-tao¹, YU Wei-yang³, ZHU Ling-hao¹, WANG Peng-tao¹, XU Yong-hao³, LI Li-xin⁴, GUO Yan³, ZHANG Zhan-ying¹

(1. Cultivating Base for Key Laboratory of Environment-Friendly Inorganic Materials in Henan Province, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Mathematics and Informatics, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

3. School of Physics and Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

4. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The electronic structures and optical properties of pure and Fe, La doped lithium niobate crystals (Fe, La: LiNbO₃) were studied by first-principles methods based on density functional theory (DFT). Moreover, the refractive index, the reflectivity, absorption function, energy loss function and the conductivity of optical properties in different doped LiNbO₃ crystals were calculated by CASTEP. The calculated results show that intrinsic LiNbO₃ has no magnetic properties. However, Fe doped LiNbO₃ can induce spin-polarization. The total magnetism of Fe doped LiNbO₃ is 8.54 μ_B , which is attributed to the spin-polarization of 3d orbital of Fe, and the magnetism of Fe atom is 3.40 μ_B . The electronic structures and optical properties of LiNbO₃ can be effectively modulated by the doped atoms, which provides a reliable support in theory for further applications of lithium niobate crystal with different doped atoms.

Key words: electronic structures; optical properties; magnetism; first-principles; LiNbO₃

Foundation item: Projects(U1704255,11804081, 21303041) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(182102210305) supported by the Natural Science Foundation of Henan Province, China

Received date: 2018-11-06; **Accepted date:** 2020-06-23

Corresponding author: YU Wei-yang; Tel: +86-15138013139; E-mail: yuweiyang@hpu.edu.cn

(编辑 王超)