

文章编号: 0258-7025(2007)09-1227-05

铌酸锂晶体电子结构和光学性质计算

张军¹, 韩胜元¹, 卢贵武^{2*}, 夏海瑞³

(¹ 中国石油大学物理科学与技术学院, 山东 东营 257061
² 中国石油大学数理系, 北京 102249; ³ 山东大学物理与微电子学院, 山东 济南 250100)

摘要 使用基于从头计算平面波赝势法的 CASTEP 量化软件计算了铌酸锂(LiNbO₃)晶体的电子能带结构和线性光学系数, 采用耦合微扰方法(CPHF)计算了铌酸锂晶体的非线性光学系数。折射率和倍频系数的计算结果与实验结果基本符合, 计算表明铌酸锂晶体中 Nb 原子的 4d 轨道电子态和 O 原子的 2p 轨道电子态发生了明显杂化。通过分析铌酸锂晶体的价带顶和导带底电子态密度的组成特点可知这些轨道电子态的杂化是其非线性光学效应的主要来源, 同时计算还表明铌酸锂晶体中 Li—O 键具有明显的共价键性。

关键词 非线性光学; 电子结构; 从头计算; 倍频系数; 铌酸锂晶体

中图分类号 O 437 **文献标识码** A

Calculation for Electronic Structure and Optical Properties of LiNbO₃ Crystals

ZHANG Jun¹, HAN Sheng-yuan¹, LU Gui-wu², XIA Hai-rui³

¹College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China
²Department of Mathematics and Physics, China University of Petroleum, Beijing 102249, China
³College of Physics and Micro-Electronics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China

Abstract The electronic energy band structure and linear optical coefficient of LiNbO₃ crystal were calculated by first-principle calculation pseudo-potential plane wave method in CASTEP package, and the nonlinear optical coefficient of LiNbO₃ was calculated based on coupled Hatree-Fock (CPHF) model. The calculated refractive indices and second-harmonic-generation (SHG) coefficients matched well with experimental results. The results shows that the 4d orbital of Nb atom and 2p orbital of O atom in LiNbO₃ crystal are hybridized, which is the origin of the nonlinear property which can be deduced from the characteristics of electronic density of states on upper part of valence bands and bottom part of conduction bands. The calculated results also indicate that the Li—O bond in the crystal shows typical covalent characteristic.

Key words nonlinear optics; electronic structure; first-principle calculations; second-harmonic-generation coefficients; LiNbO₃ crystal

1 引言

铌酸锂(LiNbO₃)晶体是一种重要的多功能晶体,其非线性光学系数较大,能够实现非临界相位匹配^[1]。人们对该晶体进行了大量的理论和实验研究,但大多数理论研究集中在其铁电性和结构稳定性等方面^[2,3],对其非线性光学性质的第一性原理计算的报道还比较少。另外,铌酸锂晶体具有优良

的掺杂特性,如掺 MgO 的 Mg:LiNbO₃ 晶体,可使其抗激光损伤阈值成百倍地提高,用 Mg:LiNbO₃ 晶体制成的光电和非线性器件,可在高功率密度下使用,在 Mg:LiNbO₃ 晶体再掺入激活离子 Nd³⁺,可使其变为自倍频激光晶体等^[1]。由于其优良的掺杂特性,人们对铌酸锂晶体掺杂特性在实验和理论方面也做了大量的工作^[4~6]。为了更好地理解上述光学

收稿日期:2007-01-24; 收到修改稿日期:2007-04-13

基金项目:国家自然科学基金(10274043)和山东省自然科学基金(Y2003A01)资助项目。

作者简介:张军(1968—),男,山东人,副教授,主要从事量化计算和分子模拟方向的研究工作。

E-mail:dynamic_zh@163.com

* 通信联系人。E-mail:lugw@cup.edu.cn

性质,本文应用第一性原理研究了铈酸锂晶体的电子能带结构,采用耦合微扰方法(CPHF)计算了铈酸锂晶体的非线性光学系数;通过分析铈酸锂晶体的电子能带结构,研究了该晶体的非线性光学效应的主要来源。

2 计算方法

晶体的电子能带结构和线性光学性质(折射率、吸收谱等)可用 CASTEP 软件进行直接计算。CASTEP 是一种平面波赝势全电子能量量化软件包,该量化软件包的理论基础是密度泛函理论,在结构优化时采用了广义梯度近似(GGA)的 PW91(一种常用的交换相关能函数)和赝势相结合的方法,赝势为倒易空间晶格(Reciprocal Space)的超软(Ultrasoft)赝势,能量截断(E_{cut})为340.0 eV,自洽场(SCF)计算收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom;在能带、态密度及光学性质计算时采用了局域密度近似(LDA)的 CA-PZ(一种局域近似交换相关能函数)和赝势相结合的方法,赝势为倒易空间晶格的标准守恒(Norm-conserving)赝势,能量截断(E_{cut})为500.0 eV,自洽场计算收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom,布里渊区求和是通过 Monkhorst-Pack grid^[7] 网格的特殊 K 点取样来完成,结构优化和性质计算使用的 Monkhorst-Pack K 点取样网格均为 $6 \text{ mesh} \times 6 \text{ mesh} \times 6 \text{ mesh}$,在计算光学性质时为了确保计算能够收敛采用了 20 个空能带。

广义梯度近似(GGA)以增加与电荷密度梯度有关的参量来对局域密度近似(LDA)的缺点加以改进,因此对许多物理化学性质,广义梯度近似能在较小能量截断值的情况下使计算结果优于局域密度近似,对有机分子进行能量及相关性质计算时尤其如此。但是局域密度近似在晶体能带及光学性质计算方面却优于广义梯度近似,因为局域密度近似虽然是一个相对简单的近似,但它仍满足某些交换相干能在原理上具有的重要的求和规则,如林哲帅等^[8]使用平面波赝势法和局域密度近似函数很好地计算了 NaNO_2 和硼酸盐系列(如 $\text{SBBO}^{[9]}$ 族 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$)光学晶体的电子结构和光学性质;Duan Chungang 等^[10]用线性缀加平面波法和局域密度近似函数计算了 $\text{LBO}(\text{LiB}_3\text{O}_5)$, $\text{CBO}(\text{CsB}_3\text{O}_5)$ 等晶体的电子结构和光学性质。

采用局域密度近似计算晶体的电子能带结构和

线性光学性质时,由于局域密度近似计算得到的能带间隙比实验结果偏小,通常需引入一个修正因子(scissor 因子),将导带的能级上移,从而使其线性光学性质与实验值相符。在这种情况下,要保持位置矩阵元不变,必须对动量矩阵元进行修正^[8],动量矩阵元 p_{mn} 的修正可表示为

$$p_{mn} \rightarrow p_{mn} \left[1 + \frac{\Delta}{\hbar(\delta_{nc} - \delta_{mc})\omega_{mn}} \right], \quad (1)$$

式中下标 n 和 m 表示能级指数, Δ 为能级修正因子,引入 $(\delta_{nc} - \delta_{mc})$ 函数的目的是仅对由价带能级和导带能级(用 c 表示)构成的矩阵元进行矫正。

晶体的非线性光学性质(例如倍频系数)不能直接计算,需建立合理模型通过调用 CASTEP 的结果文件进行间接计算。1963 年,Butcher 和 McLean^[11]在能带结构模型的基础上推导出了倍频系数的计算公式,但在计算零频(Zero-frequency)系数时出现的发散问题不易解决,因而未能得到很好的应用。由于计算频率相关(Frequency-dependent)的二阶非线性光学系数比较复杂,本文仅计算零频的二阶非线性光学系数 $\chi_{ijk}^{(2)}$,计算公式^[12]为

$$\chi_{ijk}^{(2)}(0) = \frac{1}{V} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^3 \times \sum_{k' \nu c} \left[\sum_{c'} \frac{1}{E_{c'} E_{c\nu} E_{c\nu}^2} (D_{\nu c'}^{ijk} + D_{c\nu}^{ijk} + D_{c\nu'}^{ijk}) - \sum_{\nu'} \frac{1}{E_{\nu\nu'} E_{c\nu}^2 E_{c\nu}^2} (D_{\nu\nu'}^{ijk} + D_{\nu c'}^{ijk} + D_{c\nu'}^{ijk}) \right], \quad (2)$$

式中 i, j, k 为晶轴的方向, V 为原胞的体积, c 和 ν 为位于导带与价带的能级指数, E 为与能级指数对应的能级差, $D_{\nu\nu'}^{ijk} = \text{Im}[p_{\nu\nu'}^i (p_{\nu\nu'}^j p_{\nu\nu'}^k + p_{\nu\nu'}^k p_{\nu\nu'}^j)]/2$,动量矩阵元(p_{mn}^i)与电偶极子的量子算符及其跃迁矩阵元相关。其中用于计算的动量矩阵元的数值及布里渊区取样点(K 点)的能带的能量本征值均可在 CASTEP 的输出文件中找到。计算二阶非线性光学系数 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 的程序用 Fortran 语言编写,通过调用 CASTEP 的 .band 和 .cst_ome 等输出文件来计算晶体的非线性光学系数。

3 结果和讨论

在室温下,铁电相铈酸锂晶体属三方晶系, C_{3v}^6-R3C 空间群,晶体的结构参数^[13] 为 $a = b = 0.514829 \text{ nm}$, $c = 1.38631 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$,原子坐标如表 1 所示,一个原胞中含有两个铈酸锂分子。优化后能量最低的稳定构型晶格参数为

$a = b = 0.516374 \text{ nm}$, $c = 1.39717 \text{ nm}$, 优化后角度数值以及晶体的对称性不变。

表 1 铌酸锂晶体内原子的坐标

Table 1 Atomic coordinates of LiNbO₃ crystal

	x	y	z
Li	0	0	0.2802
Nb	0	0	0
O	0.0477	0.3435	0.0633

3.1 能带结构及态密度分析

铌酸锂晶体的能带结构和态密度如图 1 所示。能带结构由三部分构成：低于 -15 eV 的区域；-5 ~ 0 eV 之间的价带；0 eV 以上的导带。价带的顶部在 X 点而导带的低部在 Y 点均不在 G 点(布里渊的中心)，即铌酸锂晶体为间接能隙晶体。图 1 表明价带与导带之间的能隙为 3.11 eV，比实验结果^[14] 4.01 eV 小。正如前面提及的局域密度近似的能隙理论计算值通常比实验值小一些，为了使理论所得晶体的线性光学性质与实验值相符，需要用修正算符因子 $\Delta = 0.9 \text{ eV}$ 将导带的能级上移。

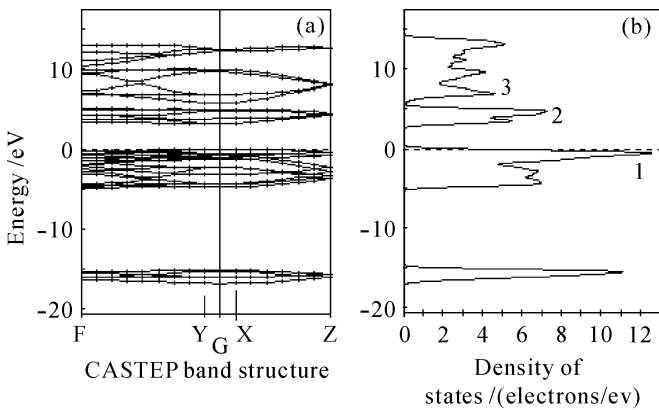


图 1 铌酸锂晶体的能带结构(a)和态密度(b)图
Fig. 1 Energy band structure (a) and density of states (b) of LiNbO₃ crystal

铌酸锂晶体能带的全密度(DOS)和部分密度(PDOS)如图 2 所示。由图 2 中部分密度可知，在由 -15.48 eV 为中心的一个锐利峰组成的区域，主要由 O 原子的 2s 电子态组成。-5 ~ 0 eV 之间的价带主要由 Nb 原子的 4d 电子态和 O 原子的 2p 电子态组成。0 eV 以上的导带部分由 O 原子和 Li 原子的 2p 电子态和 Nb 原子的 4d 电子态组成，其中 Li 原子的 2p 电子态组成了导带的高能部分。从上面的分析可知 Li, Nb, O 原子的能量相近的电子态发生了明显杂化，即 O 原子 2p 电子态和 Nb 原子的 4d

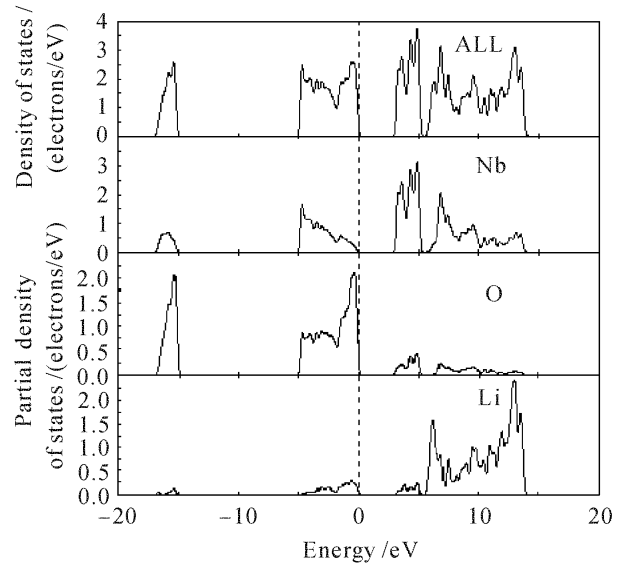


图 2 铌酸锂晶体能带的全密度和部分密度图
Fig. 2 Density of states and partial density of states plot of LiNbO₃ crystal

电子态的杂化组成了价带顶的主要部分，而 Nb 原子的 4d 电子态和 O 原子的 2p 电子态的杂化则组成了导带底的主要部分，正是这种杂化导致了铌酸锂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 电子态和 O 原子的 2p 电子态发生明显杂化是铌酸锂晶体非线性光学性质的主要来源。

由图 2 可知 Nb, O 发生了明显的杂化，它们之间为共价键作用，另外 Li, O 在导带处也发生了一定程度的杂化，表明 Li-O 键具有明显的共价性，这一结论与文献[15]采用 PV 理论(一种平均能带理论)计算的结论相一致。

3.2 铌酸锂晶体光学性质的计算结果

图 3 是铌酸锂晶体的吸收谱的计算结果，由图

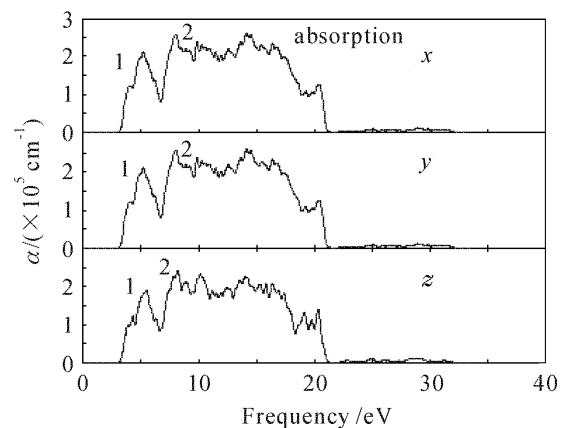


图 3 铌酸锂晶体吸收谱的计算结果
Fig. 3 Calculated absorption spectrum of LiNbO₃ crystal

可见沿 x 和 y 方向的吸收曲线(两者完全相同)与沿 z 方向的吸收曲线存在差别,这说明铌酸锂晶体的各向异性。由图 3 可知铌酸锂晶体的吸收边约为 3.18 eV,与该晶体的能隙(3.11 eV,见图 1)相对应,吸收光谱是由能级间电子跃迁所产生的,晶体吸收光谱的吸收边(紫外截止波长)对应着晶体的能隙,实验测得该晶体的吸收边^[14]为 4.01 eV,计算所得的吸收边的数值略低于实验值。光谱是由能级间电子跃迁所产生的,因此,图 3 中的各个吸收峰可以通过铌酸锂晶体的能带结构来解释,图中的第一个吸收峰(峰值约为 4.75 eV)是电子从价带顶到导带底跃迁产生即电子由图 1 的全密度图中标有 1,2 的能级间(其能级差约为 5 eV)的跃迁产生,第二个吸收峰(峰值约为 8 eV)是电子由价带顶到能量较高的导带跃迁产生(即电子由图 1 的全密度图中标有 1,3 的能级间(其能级差约为 8.09 eV)的跃迁产生。

表 2 给出了铌酸锂晶体折射率的计算结果和实验结果的比较,计算结果与实验结果基本一致,1064 nm 和 2000 nm 处的相对误差在 8% 左右,694 nm 和 3000 nm 处的相对误差在 11% 左右略大些。表 3 给出了采用根据(2)式编写的计算晶体非线性光学系数的程序调用 CASTEP 输出文件计算的铌酸锂晶体的倍频系数 d_{15} ,并与其实验结果^[16]进行了比较。由表 3 可见倍频系数 d_{15} 的计算误差小于 2.1%。

表 2 铌酸锂晶体折射率的计算值和实验结果

Table 2 Calculated and experimental refractive indices of LiNbO₃ crystal

Wavelength /nm		694	1064	2000	3000
Ordinary ray	Exp. ^[1]	2.274	2.234	2.198	2.162
	Cal.	2.539	2.427	2.390	2.388
Extraordinary ray	Exp. ^[1]	2.189	2.155	2.125	2.095
	Cal.	2.448	2.350	2.282	2.280

表 3 铌酸锂晶体倍频系数 d_{15} 的计算值和实验结果

Table 3 Calculated and experimental SHG coefficients d_{15} of LiNbO₃ crystal

	d_{15} / (pm/V)	Wavelength /nm
Calculated	5.45	∞
Experimental ^[16]	5.34	1064
Relative deviation /%	2.06	—

4 结 论

1) 采用从头计算平面波赝势法计算了铌酸锂

晶体的电子能带结构和态密度,计算表明铌酸锂晶体非线性光学性质主要由 Nb 原子的 4d 电子态和 O 原子的 2p 电子态的杂化引起。计算还发现铌酸锂晶体中 Li—O 键具有明显的共价键性。

2) 计算了铌酸锂晶体折射率色散曲线,计算结果与实验结果一致。

3) 依据耦合微扰方法建立的晶体零频非线性光学系数的理论模型,计算了铌酸锂晶体的倍频系数 d_{15} ,其计算结果与实验结果一致。

致谢 感谢山东大学物理与微电子学院王春雷教授对本文计算工作的支持。

参 考 文 献

- Zhang Kecong, Wang Ximin. Nonlinear Optics Crystal Material Science [M]. First edition. Beijing: Science Press, 1996. 192~202
张克丛,王希敏著.非线性光学晶体材料科学[M].第一版.北京:科学出版社,1996.192~202
- Feng Shaoxin, Li Baohui, Yang Zhi *et al.*. Empirical calculations of the formation energies of point defects in lithium niobate [J]. *Chinese J. Inorganic Materials*, 2003, **18**(2):283~288
冯少新,李宝会,杨智等. LiNbO₃ 晶体点缺陷形成能的经验途径计算[J]. *无机材料学报*, 2003, **18**(2):283~288
- He Xiangke, Xue Dongfeng, Kitamura Kenji. Defects and their control of lithium niobate crystals [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2005, **34**(5):884~888
贺祥珂,薛冬峰,Kitamura Kenji. 铌酸锂晶体的缺陷及其控制[J]. *人工晶体学报*, 2005, **34**(5):884~888
- Xia Haiping, Wang Jinhao, Zhang Jianli *et al.*. Co²⁺-doped LiNbO₃ crystals grown by the bridgman method and their optical spectra [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(7):965~968
夏海平,王金浩,章践立等. Co²⁺-LiNbO₃ 晶体的坩埚下降法生长及其光谱性质[J]. *中国激光*, 2005, **32**(7):965~968
- Liu Youwen, Liu Liren, Zhou Changhe *et al.*. Experimental study of non-volatile holographic storage of doubly- and triply-doped lithium niobate crystals [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(2):165~168
刘友文,刘立人,周常河等. 双掺杂和三掺杂铌酸锂晶体稳定全息存储的实验研究[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(2):165~168
- Fu Bo, Zhang Guoquan, Zhao Lubing *et al.*. Studies on the threshold effect of the ultraviolet-light-induced absorption change in congruent LiNbO₃:Mg [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11):1532~1534
付博,张国权,赵璐冰等. 同成分掺镁铌酸锂晶体紫外光致吸收阈值效应的研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(11):1532~1534
- Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12):5188~5192
- Lin Zheshuai, Wang Zhizhong, Chen Chuangtian *et al.*. Calculations for the linear and nonlinear optical coefficients of NaNO₂ crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(6):1145~1149
林哲帅,王志中,陈创天等. NaNO₂ 晶体线性和非线性光学系数的计算[J]. *物理学报*, 2001, **50**(6):1145~1149
- Zheshuai Lin, Zhizhong Wang, Chuangtian Chen. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in crystals of the

Sr₂Be₂B₂O₇ family [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(12):9717~9723

10 Chunggang Duan, Jun Li, Zongquan Gu. Interpretation of the nonlinear optical susceptibility of borate crystals from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(1):369~372

11 P. N. Butcher, T. P. Mclean. The non-linear constitutive relation in solids at optical frequencies; II [C]. *Proc. Phys. Soc.*, 1963, **81**(2):219~232

12 L. C. Tang, M. H. Lee, C. H. Yang *et al.*. Cation substitution effects on structural, electronic and optical properties of nonlinear optical AgGa(S_xSe_{1-x})₂ crystals [J]. *J. Phys.: Condense. Matter.*, 2003, **15**:6043~6055

13 S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, J. M. Reddy. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24 °C [J]. *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids, 1966, **27**(6-7):1013~1018

14 Gao Lei, Wang Jiyang, Liu Hong *et al.*. Near-stoichiometric LiNbO₃ single crystal grown by Czochralski method from LiO₂ rich melt [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2004, **33**(5):699~702

高 磊,王继扬,刘 宏 等. 富锂熔体中提拉法生长近化学计量比铌酸锂(LiNbO₃)晶体[J]. *人工晶体学报*, 2004, **33**(5):699~702

15 Gao Faming. Investigation of bond properties in LiNbO₃[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001,**16**(1):45~48

高发明. 铌酸锂晶体化学键性质研究[J]. *无机材料学报*, 2001, **16**(1):45~48

16 Shi Shunxiang, Chen Guofu, Zhao Wei *et al.*. Nonlinear Optics [M]. Xi'an: Xidian University Press, 2003. 105~108

石顺祥,陈国夫,赵 卫 等 著. 非线性光学[M]. 西安:西电科大出版社, 2003. 105~108

高功率深紫外 177.3 nm 激光倍频产生

全固态深紫外激光器在光刻和高分辨光谱仪等领域有重要应用价值,而非线性光学晶体 KBBF 及棱镜耦合技术的应用实现了直接倍频产生深紫外激光($\lambda < 200$ nm),为全固态深紫外激光器实用化开辟了新途径。2003 年,我们与日本东京大学合作,用该方法产生深紫外177.3 nm激光的输出功率为3.5 mW。

最近,我们采用较高质量的 KBBF 晶体,获得了12.9 mW的177.3 nm激光输出。实验装置如图 1 所示。

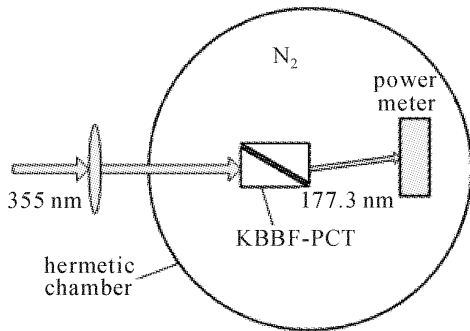


图 1 KBBF 晶体倍频装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the second harmonic generation by a crystal KBBF

实验中使用的 KBBF 晶体厚度为2.1 mm,由于 KBBF 晶体不能沿相位匹配方向切割,采用了棱镜耦合技术(PCT)实现相位匹配。抽运源采用 355 nm皮秒脉冲激光器(Vanguard from Spectra-Physics, USA),其脉宽为 10 ps,重复频率为 80 MHz。用焦距为300 mm的凸透镜将355 nm激光聚焦到晶体上,光斑直径约为170 μ m,由 KBBF 晶体倍频产生 177.3 nm激光。深紫外激光在空气中

传播时有很强的损耗,因此倍频过程在密封充气室(充入 N₂)内进行。倍频激光输出功率随基频功率的变化曲线如图 2 所示。当基频功率为3.5 W时,最大深紫外激光输出功率高达12.9 mW。采用了较厚且光学质量高的 KBBF 晶体的棱镜耦合技术,增加了倍频的相互作用长度和运用最优化的光路设计是我们获得高功率激光输出的主要原因。

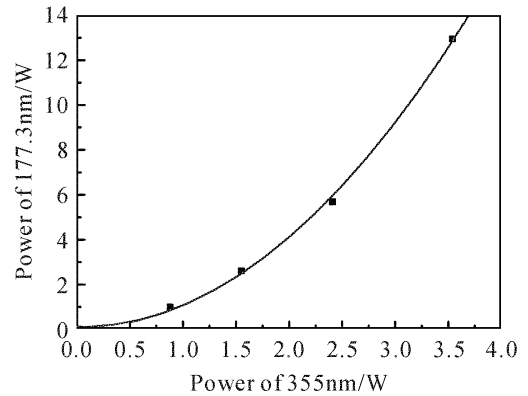


图 2 KBBF 晶体倍频输入输出曲线

Fig. 2 177.3 nm output power as a function of the incident pump power

¹ 中国科学院物理研究所,北京 100080
² 中国科学院研究生院,北京 100039
³ 中国科学院理化技术研究所,北京 100080
 周 勇^{1,2},王桂玲¹,陈亚辉^{1,2},李成明¹,
 彭钦军¹,崔大复¹,许祖彦¹,
 王晓洋³,朱 镛³,陈创天³,
 刘国栋¹,董晓莉¹,周兴江¹
 收稿日期:2007-08-10
 收到修改稿日期:2007-08-23

* 国家 973 计划(2004C13619006)和自然科学基金重大项目(50590404,60578030)资助课题。