

文章编号: 0258-7025(2010)05-1342-05

# LBO 晶体线性和非线性光学性质的计算

周广刚 卢贵武 于迎辉 张万松 赵 昆

(中国石油大学(北京)数理系, 北京 102249)

**摘要** 采用从头计算平面波赝势法和耦合微扰方法计算了三硼酸锂( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , LBO)晶体的电子能带结构、线性光学系数和非线性光学系数。折射率和倍频系数的计算结果与实验结果基本符合。能带和电子态密度计算表明, LBO 晶体中 B 原子的 2p 轨道电子态和 O 原子的 2p 轨道电子态发生了明显杂化, 而价带顶和导带底的电子态杂化是其非线性光学效应的主要来源。

**关键词** 非线性光学; 电子结构; 从头计算; 倍频系数; LBO 晶体

中图分类号 O734; O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103705.1342

## Calculation for Linear and Nonlinear Optical Properties of LBO Crystals

Zhou Guanggang Lu Guiwu Yu Yinghui Zhang Wansong Zhao Kun

(Department of Mathematics and Physics, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract** The electronic energy band structure and linear optical coefficient of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) crystal were calculated with first-principle pseudo-potential plane wave method. The nonlinear optical coefficient of LBO was calculated using coupling perturbation (CP) method. The calculated refractive indices and second-harmonic-generation (SHG) coefficients matched well with experimental results. The electronic density of states on upper part of valence bands and bottom part of conduction bands were calculated. It is found that the 2p orbital of B and O atoms in LBO crystal are hybridized, which is the origin of the nonlinear property.

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

### 1 引 言

三硼酸锂( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , LBO)晶体是一种性能优良的非线性光学晶体, 具有透过波段宽、接受角宽、离散角小、激光损伤阈值高等优点, 在近红外、可见光和紫外波段高功率激光的倍频(SHG)、和频、参量振荡和腔内倍频器件等领域中有广阔的应用前景<sup>[1~5]</sup>。对于 LBO 晶体的电子结构和光学性质, 在过去的 20 年里已做了大量研究工作。徐永年等<sup>[6]</sup>采用第一性原理计算了电子结构和线性光学性质; French 等<sup>[7]</sup>采用 DV-SCM-Xa 方法研究了价带态

密度; Li Jun 等<sup>[8]</sup>采用线性级加平面波法计算了电子结构和线性光学系数; 林哲帅等<sup>[9]</sup>采用第一性原理计算了线性和非线性光学系数, 并用原子切断方法分析了不同原子对非线性效应的贡献; Duan 等<sup>[4]</sup>用线性级加平面波法和局域密度近似函数计算了 LBO 晶体的电子结构和光学性质。本文应用第一性原理研究 LBO 晶体的电子能带结构, 采用耦合微扰方法(CP)计算 LBO 晶体的非线性光学系数, 通过分析 LBO 晶体的电子能带结构, 研究该晶体的非线性光学效应的主要来源。

收稿日期: 2009-08-12; 收到修改稿日期: 2009-09-23

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(108023)资助课题。

作者简介: 周广刚(1976—), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事激光和非线性光学晶体材料的分子设计以及生长机制等方面的研究。E-mail: phy2@cup.edu.cn

导师简介: 卢贵武(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事功能晶体材料物理方面的研究。  
E-mail: lugw@cup.edu.cn(通信联系人)

## 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(Ecut)为 340.0 eV,自洽场(SCF)计算收敛精度为每原子  $1.0 \times 10^{-6}$  eV;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,能量截断为 500.0 eV,自洽场计算收敛精度为每原子  $1.0 \times 10^{-6}$  eV,布里渊区求和是通过 Monkhorst-Pack 网格的特殊 K 点取样来完成的,结构优化和性质计算使用的 Monkhorst 等<sup>[5]</sup> K 点取样网格均为  $3 \text{ mesh} \times 3 \text{ mesh} \times 5 \text{ mesh}$ ,在计算光学性质时为了确保计算能够收敛采用了 27 个空能带。

广义梯度近似以增加与电荷密度梯度有关的参量来对局域密度近似的缺点加以改进,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关能在原理上具有的重要的求和规则。如林哲帅等<sup>[9]</sup>使用平面波赝势法和局域密度近似函数很好地计算了  $\text{NaNO}_2$  和硼酸盐系列(如 SBBO 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。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<sup>[10]</sup>,必须对动量矩阵元进行修正,动量矩阵元  $P_{mn}$  的修正可表示为

$$P_{mn} \rightarrow P_{mn} \left[ 1 + \frac{\Delta}{\hbar (\delta_{nd} - \delta_{md}) \bar{\omega}_{mn}} \right], \quad (1)$$

式中  $n$  和  $m$  表示能级指数,  $\Delta$  为能级修正因子,引入

$(\delta_{nd} - \delta_{md})$  函数的目的是仅对由价带能级和导带能级(用  $d$  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 的输出文件进行间接计算。Butcher 等<sup>[10]</sup>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;Aspnes<sup>[11]</sup>给出了在立方晶体中收敛的计算公式;Ghahramani 等<sup>[12]</sup>引入了一套新的求和法则来解决发散问题,取得了突破性进展;Aversa 等<sup>[13]</sup>采用坐标表象给出了收敛性较好的计算公式;Rashkeev 等<sup>[14]</sup>按照耦合微扰理论重新整理 Aversa 给出的计算模型,使倍频系数的计算公式更加对称,计算量明显降低。依据 Tang 等<sup>[15]</sup>对 Rashkeev 模型的重要改进,本文采用的计算零频二阶非线性光学系数的公式<sup>[15]</sup>为

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

式中  $i, j, k$  为晶轴的方向,  $V$  为原胞的体积,  $c$  和  $\nu$  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,  $D_{mnl}^{ijk} = \text{Im} [ p_{mn}^i (p_{ml}^j p_{ln}^k + p_{ml}^k p_{ln}^j) ] / 2$ , 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  $\chi_{ijk}^{(2)}(0)$  的程序用 Fortran 语言自行编写,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。考虑到 SHG 系数的色散是个小量<sup>[16]</sup>,因此仅计算零频的二阶非线性光学系数  $\chi_{ijk}^{(2)}(0)$ 。

## 3 结果和讨论

LBO 晶体属斜方晶系,空间群  $C_{2v}^9(Pna2_1)$ , 点群  $mm2$ , 晶体的结构参数为<sup>[17]</sup>  $A = 8.440 \text{ nm}$ ,  $B = 7.378 \text{ nm}$ ,  $C = 5.146 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。优化后能量最低的稳定构型的原子坐标如表 1 所示,晶格参数不变,优化后角度数值以及晶体的对称性不变。

表 1 LBO 晶体内原子的结构

Table 1 Atomic coordinates of LBO crystal

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	0.4120(2)	0.5669(2)	0.0000(0)
B	0.50983(6)	0.83545(6)	0.3525(3)
B	0.69434(5)	0.05688(5)	0.5489(3)
B	0.65725(5)	0.75137(6)	0.7321(3)
O	0.58671(4)	0.99559(4)	0.3450(3)
O	0.38351(4)	0.79517(4)	0.1966(3)
O	0.55827(4)	0.70208(4)	0.5279(3)
O	0.73880(4)	0.90976(4)	0.7332(3)
O	0.66116(4)	0.62494(4)	0.9268(3)

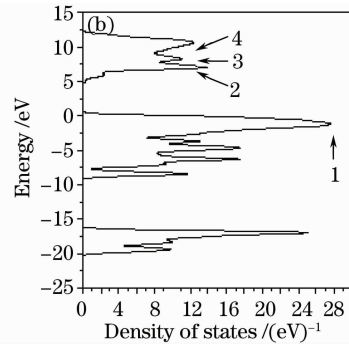
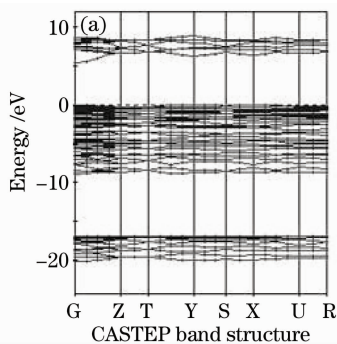


图 1 LBO 晶体的能带结构(a)和态密度(b)

Fig. 1 Energy band structure (a) and density of state (b) of LBO crystal

LBO 晶体能带的全态密度(DOS)和部分态密度(PDOS)如图 2 所示。由图 2 中(b)~(j)部分态密度可知,  $-15$  eV 以下的区域主要由 B 原子的  $2s$ ,  $2p$  电子态以及 O 元素的  $2s$  电子态组成, 价带主要由 B 原子的  $2p$  电子态和 O 原子的  $2p$  电子态组成,  $0$  eV 以上的导带主要由 Li 原子的  $2s$  和  $2p$  电子态, B 原子的  $2p$  电子态和 O 原子的  $2p$  电子态组成。从图形可见 Li, B, O 原子能量相近的电子态发生了明显的杂化, 即 B 原子的  $2p$  电子态和 O 原子的  $2p$  电子态的杂化组成了价带顶的主要部分, Li 原子的  $2s$  和  $2p$  电子态, B 原子的  $2p$  电子态和 O 原子的  $2p$  电子态的杂化组成了导带底的主要部分, 其中 Li 原子的  $2p$  电子态组成了导带的高能部分, 正是这种杂化导致了 LBO 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 B 原子的  $2p$  电子态和 O 原子的  $2p$  电子态发生明显杂

### 3.1 能带结构和态密度分析

LBO 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;  $-10 \sim 0$  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 G 点, 两者不在同一位置, 即 LBO 晶体为间接能隙晶体。图 1 表明价带与导带之间的能隙为  $5.46$  eV, 比实验结果  $7.78$  eV<sup>[7]</sup> 小。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  $\Delta = 2.32$  eV 将导带的能级上移。

化是 LBO 晶体非线性光学性质的主要来源。

### 3.2 LBO 晶体光学性质的计算结果

图 3 是 LBO 晶体吸收谱的计算结果。由图可见沿各个方向的吸收曲线均存在差别, 这说明 LBO 晶体的各向异性<sup>[18]</sup>。由图 3 可知 LBO 晶体的吸收边约为  $7.1$  eV, 与该晶体的能隙相对应。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 LBO 晶体的能带结构来解释。图中的第一个吸收峰是电子从价带到导带跃迁产生, 即电子由图 1(b) 的 DOS 图中标有 1, 2 的能级间的跃迁产生; 第二个吸收峰是价带顶到能量较高的导带跃迁产生, 即电子由图 1(b) 的 DOS 图中标有 1, 3 的能级间的跃迁产生; 第三个吸收峰是价带顶到能量较高的导带跃迁产生, 即电子由图 1(b) 的 DOS 图中标有 1, 4 的能级间的跃迁产生。表 2 给出了 LBO 晶体折射率的计算结果和实验结果的比较<sup>[19]</sup>, 计算结果与实验结果的误差不大于  $13\%$ 。

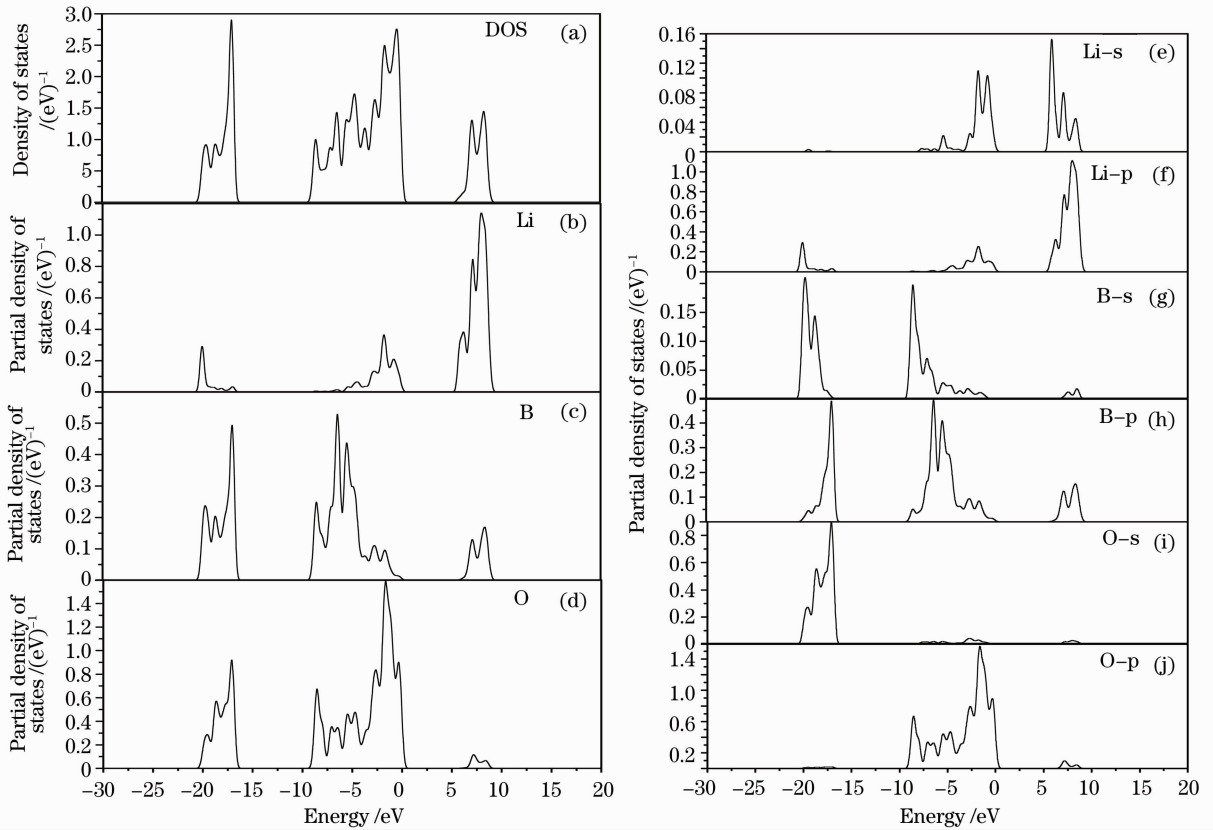


图 2 LBO 晶体能带的全态密度(a)和部分态密度(b)~(j)

Fig. 2 Density of state (a) and partial density of state(b)~(j) of LBO crystal

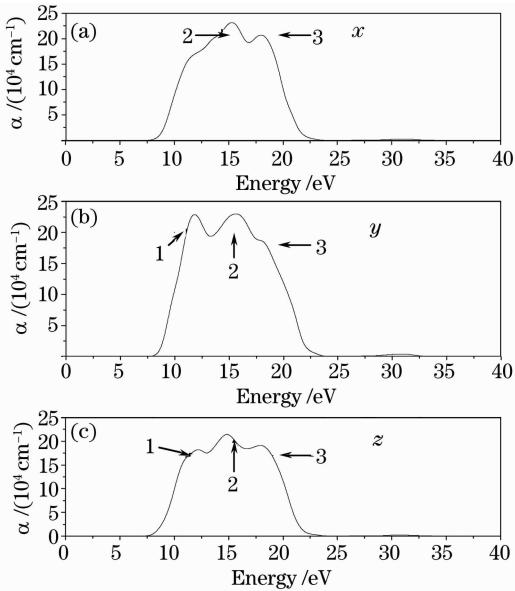


图 3 LBO 晶体吸收谱的计算结果

Fig. 3 Calculated absorption spectrum of LBO crystal

表 2 LBO 晶体折射率  $n_x$  的计算结果和实验结果<sup>[19]</sup>

Table 2 Calculated refractive index and experimental results of LBO crystal

Wavelength /nm	Experimental	Calculated
1064.2	1.5656	1.3903
532	1.5785	1.3978
355	1.5973	1.4239

表 3 给出了由(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 LBO 晶体的倍频系数。可见  $d_{31}$  和  $d_{32}$  的计算结果接近实验结果,而  $d_{33}$  的计算结果偏离实验值较大。考虑到报道的  $d_{33}$  的实验结果比较分散(0.007~0.053),一方面需要设计新的实验方案提高实验精度,而在理论方面也需进一步改进相关的物理模型和计算方法。

表 3 LBO 晶体倍频系数的计算值和实验结果

Table 3 Calculated and experimental SHG coefficients of LBO crystal

	Calculated	Experimental 1 <sup>[19]</sup>	Experimental 2 <sup>[20]</sup>
$ d_{31} $	0.4497	0.504	0.970
$ d_{32} $	0.4270	0.573	1.050
$ d_{33} $	0.3758	0.007	0.053

## 4 结 论

采用从头计算平面波赝势法计算了 LBO 晶体的电子能带结构和态密度, 计算表明 LBO 晶体非线性光学性质主要由 B 原子的 2p 电子态和 O 原子的 2p 电子态的杂化引起。计算了 LBO 晶体折射率色散曲线, 计算结果与实验结果基本一致。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 LBO 晶体的倍频系数,  $d_{31}$  和  $d_{32}$  的计算结果与实验结果基本一致, 而  $d_{33}$  的计算结果偏离实验值较大, 需要在理论模型和计算方法上做进一步的改进。

## 参 考 文 献

- Li Yimin, Tan Huiming, Fu Xihong *et al.*. Characteristics of intracavity-frequency-doubled Nd<sup>3+</sup>: GdVO<sub>4</sub>/LBO deep blue 456 nm laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1308~1312  
李义民, 檀慧明, 付喜宏等. 腔内倍频 Nd<sup>3+</sup>: GdVO<sub>4</sub>/LBO 深蓝 456 nm 激光器的工作特性[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1308~1312
- Chang Dongxia, Liu Xia, Wang Yu *et al.*. All-solid-state CW intracavity frequency-doubled and frequency-stabilized Nd: YVO<sub>4</sub>/LBO red laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 323~327  
常冬霞, 刘 侠, 王 宇等. 连续波 Nd: YVO<sub>4</sub>/LBO 稳频倍频红光全固态激光器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 323~327
- Wang Dingsheng. Linear and nonlinear optical properties of borate crystals as calculated from the first principles[J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2003, **26**(1): 159~163
- Duan Chungang, Li Jun, Gu Zongquan *et al.*. Interpretation of the nonlinear optical susceptibility of borate crystals from first principles[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(1): 369~372
- Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- Xu Yongnian, W. Y. Ching, R. H. French. Electronic structure and interatomic bonding of crystalline  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with comparison to LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(24): 17695~17702
- R. H. French, J. W. Ling, F. S. Ohuohi *et al.*. Electronic structure of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> nonlinear optical crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**(16): 8496~8502
- Li Jun, Duan Chungang, Gu Zongquan *et al.*. First-principles calculations of the electronic structure and optical properties of LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, and BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(12): 6925~6932
- Lin Zheshuai, Wang Zhizhong, Chen Chuangtian *et al.*. Calculations for the linear and nonlinear optical coefficients of NaNO<sub>2</sub> crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(6): 1145~1149  
林哲帅, 王志中, 陈创天等. NaNO<sub>2</sub> 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
- P. N. Butcher, T. P. Mclean. The non-linear constitutive relation in solids at optical frequencies[J]. *Proc. Phys. Soc.*, 1963, **81**(2): 219~232
- D. E. Aspnes. Energy-band theory of the second-order nonlinear optical susceptibility of crystals of zinc-blende symmetry [J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4648~4659
- E. Ghahramani, D. J. Moss, J. E. Sipe. Full-band-structure calculation of second-harmonic generation in odd-period strained (Si)<sub>n</sub>/(Ge)<sub>n</sub> superlattices[J]. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**(11): 8990~9002
- C. Aversa, J. E. Sipe. Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: Results with a length-gauge analysis[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(20): 14636~14645
- S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht, B. Segall. Second-harmonic generation in SiC polytypes[J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(16): 9705~9715
- 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<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> crystals[J]. *J. Phys.: Condense. Matter*, 2003, **15**(35): 6043~6055
- Zheshuai Lin, L. F. Xu, R. K. Li *et al.*. Abinitio study of the hygroscopic properties of borate crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(23): 233104
- Yu. F. Shepelev, R. S. Bubnova, S. K. Filatov *et al.*. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> crystal structure at 20, 227 and 377 °C [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2005, **178**(10): 2987~2997
- Liu Jing, Zheng Zhiqiang, Huang Shujie *et al.*. Anisotropic absorption spectra and up-conversion of Nd<sup>3+</sup>: KGW crystal[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2006, **35**(4): 897~901, 723  
刘 璟, 郑志强, 黄抒洁等. 掺钕 KGW 激光晶体的各向异性吸收光谱及其上转换发光[J]. *人工晶体学报*, 2006, **35**(4): 897~901, 723
- Lin Zheshuai, Lin Jiao, Wang Zhizhong *et al.*. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, and CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(3): 1757~1764
- Chen Chuangtian, Ye Ning, Lin Jiao *et al.*. Computer-assisted search for nonlinear optical crystals[J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(13): 1071~1078