

doi: 10.3788/gzxb20174608.0816005

第一性原理下铜锰共掺铌酸锂晶体的 电子结构和吸收光谱

柏红梅, 张耘, 王学维

(西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715)

摘 要:采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 Cu、Mn 单掺及共掺 LiNbO₃ 晶体的电子结构和光学性质. 结果显示, Cu、Mn 掺杂 LiNbO₃ 晶体禁带中的杂质能级分别由 Cu 3d 轨道、Mn 3d 轨道贡献; 各掺杂体系的带隙均较纯 LiNbO₃ 晶体变窄. 共掺晶体中 Cu 离子形成了较单掺时更浅的能级中心, 并在 2.87 eV 处有较强的吸收峰; Mn 离子在 1.73 eV 附近的吸收较单掺时减弱且中心略有偏移, 在 2.24 eV 处的非光折变峰与 Mn³⁺ 相关, 这对吸收峰的变化被认为与 Cu、Mn 间电子转移相联系. 相对 Cu、Fe 共掺 LiNbO₃ 晶体, Cu、Mn 共掺 LiNbO₃ 晶体可以通过适当提高 Cu 离子浓度, 来改善存储参量中的动态范围和记录灵敏度. 由于同一深能级掺杂离子伴以不同浅能级掺离子将呈现出不同的吸收特征并影响存储性能, 在共掺离子的配搭选择时对各待选配搭的模拟计算非常必要.

关键词: 电子结构; 吸收光谱; 第一性原理; 铌酸锂晶体; 铜锰共掺杂

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)08-0816005-7

Electronic Structures and Absorption Spectra of Cu : Mn : LiNbO₃ Crystals Based on First-principles

BAI Hong-mei, ZHANG Yun, WANG Xue-wei

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The electronic structures and the absorption spectra of the Cu and Mn mono and co-doped LiNbO₃ crystals were investigated by first-principles based on the density functional theory. The results show that the impurity energy levels of Cu and Mn doped LiNbO₃ crystals appear within the band gaps, which are contributed by Cu 3d orbital and Mn 3d orbital. The band gap of each doped crystal is narrower than that of LiNbO₃ crystal. There are three absorption peaks at 2.87 eV, 2.24 eV and 1.73 eV respectively in Cu : Mn : LiNbO₃ crystal. The first one and last one come from the electron transitions from Cu²⁺ and Mn²⁺ level to conduction band respectively. The second one is not photorefractive and relative with the concentrations of Mn³⁺. Comparing with the Cu : Fe : LiNbO₃ crystal, the recording center (Cu²⁺) is deeper in Cu : Mn : LiNbO₃ crystal. In the two-center holographic recording, it is practicable to take suitable higher concentration of Cu ion in Cu : Mn : LiNbO₃ crystal to raise the dynamic range and sensitivity via enhancing the refractive-index change. The selecting of accompanying doping ion would affect the storage parameters, even if the recording center ion (deep level) is the same, so it's necessary to select codoping ions according to the simulating datum of the different samples.

Key words: Electronic structure; Absorption spectra; First-principles; LiNbO₃ crystal; Cu and Mn co-doped

OCIS Codes: 160.4760; 160.6990; 230.0250; 160.3730; 160.6990

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11274257)资助

第一作者: 柏红梅(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光电材料铌酸锂晶体. Email: hongmbai@foxmail.com

导师(通讯作者): 张耘(1966-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电子、光电材料. Email: yzhang@swu.edu.cn

收稿日期: 2017-03-03; 录用日期: 2017-05-05

0 引言

光学全息存储技术作为未来存储技术中的佼佼者,具有存储密度高、存储容量大、并行传输、冗余度高、寻址速度快和具有关联寻址功能等诸多优点. 铌酸锂晶体(LiNbO₃, LN)作为杰出的光折变材料,是光全息数据存储技术的首选材料之一^[1-2]. 双光全息存储利用双掺 LN 晶体的深、浅两个能级中心^[3],可以克服读出过程中信息的易挥发性. 双光全息存储研究发现 LN 晶体中掺入不同组合的离子会表现出不同存储特性,一些常用掺杂组合的记录灵敏度为: Fe/Cu 3.5×10^{-2} cm/J; Cu/Ce $0.1 \sim 0.2 \times 10^{-2}$ cm/J; Ce/Mn 0.25×10^{-2} cm/J,其中 Fe/Cu 离子组合较其他两者高出一个数量级,具有一定优势^[4]. 对于不同的存储要求,合理的选择性掺杂需要对宏观表征背后的微观机制进行深入研究. 2013 年 Wang 等^[5]揭示了钾掺杂 LN 晶体的导电性能增强; Mamoun 等^[6]计算了 LN 晶体能带结构. 2014 年 Huang 等^[7]研究了 Fe:Mg:LN 晶体的电子结构和光学性质的影响机理. 2015 年 Sang 等^[8]分析了高压下的 LN 晶体结构;王藩侯等^[9]指出 Mn 掺杂 LN 晶体的磁性来源. 2016 年赵佰强等^[10]对 Cu,Fe 掺杂 LN 晶体的光学性质进行了研究. 存储实验研究显示 Cu,Mn 共掺杂 LN 晶体具有衍射效率高、响应时间短等存储优点^[11]; Mn 的原子序数与 LN 晶体中经典光折变离子 Fe 相邻,电子外层轨道分布非常相近,两者同为光折变离子,不同的是在 LN 晶体中 Fe 通常是两种价态同时掺入并且可能占 Nb 和 Li 位,而 Mn 通常是一种价态占 Li 位. 目前对掺 Fe 的 LN 晶体有大量的研究,而对 Mn:LN 研究却较少,特别是作为双光存储优良材料的 Cu:Mn:LN 晶体,其能带结构、吸收特征及其对存储参量的影响等的研究鲜见报道.

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理获得了 Cu:Mn:LN 晶体及其对比晶体的电子态密度、能带、光吸收谱的相关数据,提出了 Cu, Mn 离子间电子转移的设想,分析了掺杂离子的吸收特征及其对存储性能影响,并指出深能级离子浓度的极限值与伴掺离子相关,改变其浓度能够改善存储参量.

1 模型建立和计算方法

1.1 模型建立

常温下,理想 LN 晶体的空间群为 R3c(No. 161) 3 m 点群. 晶格常量为 $a=b=0.51483$ nm, $c=1.38631$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=318.21 \times 10^{-3}$ nm³^[12]. 晶体内各原子坐标见表 1.

表 1 LN 晶体内各原子坐标

Table 1 Coordinate of atoms of LN crystal

Atom	Oxide	X	Y	Z
Li	1	0	0	0.280 2
Nb	5	0	0	0
O	-2	0.047 7	0.343 5	0.063 3

由晶格参量构建的 LN 晶体 $2 \times 1 \times 1$ 超胞模型,包含 60 个原子,其中有 12 个 Li 原子,12 个 Nb 原子和 36 个 O 原子.

掺杂量不大(<1 mol%)时+2 价离子在 LN 晶体中一般占 Li 位,电荷补偿由 Li 空位完成^[13-14]. 实际应用中 Cu,Mn 的掺杂浓度通常为 0.01 mol% 数量级^[14-16],这两种离子在 LN 晶体中主要呈现+2 价态^[17-18]. 本文建立的 Cu,Mn 掺杂 LN 晶体为+2 价杂质离子占 Li 位模型,以优化后的近化学计量比 LN 结构为基础,包含三种掺杂模型:Cu,Mn 单掺模型分别记为 Cu:LN、Mn:LN;电荷补偿形式分别为 $\text{Cu}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$ 和 $\text{Mn}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$;Cu,Mn 共掺杂模型记为 Cu:Mn:LN,电荷补偿形式为 $\text{Cu}_{\text{Li}}^+ - \text{Mn}_{\text{Li}}^+ - 2\text{V}_{\text{Li}}^-$.

1.2 计算方法

采用基于第一性原理的赝势平面波方法进行计算,由 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP)软件包完成^[19]. 选取广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)中的 Perdew-Wang 1991 (PW91)泛函来处理交换-关联势部分,因其考虑了非局域及非均匀效应,比局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)方法给出更精确的结果^[6]. 为了尽量减少平面波基矢,离子实与价电子之间的相互作用势采用超软赝势来描述^[20],计算中各原子价电子组态分别为 Li $2s^1$; Nb $4d^4 5s^1$; O $2s^2 2p^4$; Cu $3d^{10} 4s^1$; Mn $3d^5 4s^2$,其余轨道电子视为芯电子.

设置平面波截止能 $E=340$ eV, 并采用 $6 \times 6 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 K 点对全布里渊区求和, 这样可以得到较高的能量自洽收敛准确度 (2×10^{-6} eV/atom), 该准确度下能够保证 LN 晶体结构的精确可靠^[5,21]. 能量计算在倒易空间中进行以保证同时具有较高的计算效率和准确度^[22]. 几何优化中, 各参量的选取基于软件提供的阈值范围, 由粗算到精算, 直到计算结果很好地收敛; 其中作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV/nm, 内应力不大于 0.1 GPa, 原子最大位移为 1×10^{-4} nm, 这些取值与相关文献的参量选择相同, 计算结果与实验值较为吻合^[5,7,10].

2 计算结果与分析

2.1 几何结构优化结果

在 CASTEP 中, Geometry Optimization 能自动根据原子的受力情况对晶体内原子的位置、晶胞参量进行优化, 直到所有原子的受力趋于零, 体系的总能量达到最低以保证晶体结构处于稳定状态, 接近晶体的真实结构. 表 2 为 LN 晶体晶格常量的几何优化值与实验值, 两者的相对差值仅在 1% 左右, 优化后体系的结构与实验值基本一致, 表明采用的理论模型和计算方法是合理可信的^[23].

表 2 LN 晶体几何优化结果

Table 2 Geometry optimization result of LN crystal

Lattice parameter	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
Experimental value	1.029 66	0.514 83	1.386 31	636.43×10^{-3}
Optimization result	1.044 99	0.522 51	1.408 93	665.17×10^{-3}

2.2 能带结构及分态密度

图 1 为 LN 晶体的能带结构和分态密度 (Partial Density of States, PDOS). 图中 LN 晶体禁带宽度为 3.46 eV, 略小于实验值 3.78 eV^[5,24], 采用 GGA 近似计算使得带隙值偏小, 但计算结果并不影响能带结构和电子态密度的分析^[6,25]. 图 1(b) 中价带和导带主要由 O 2p 和 Nb 4d 轨道贡献, 且两轨道之间发生明显的杂化, 表明 Nb 和 O 之间形成强共价键.

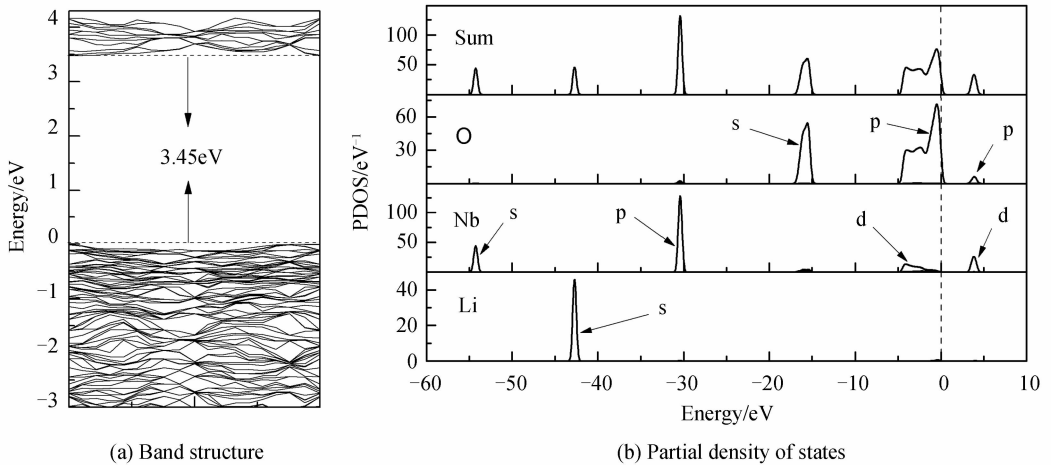


图 1 LN 晶体的能带结构和分态密度

Fig. 1 Band structure and partial density of states of LN crystal

各掺杂体系的能带结构如图 2. 由于掺杂后晶体对称性下降, 使得能级简并度降低, 各体系能级发生分裂而变密集. 与 LN 晶体相比, Cu、Mn 单掺及共掺 LN 的导带和价带同时向低能方向移动, 且禁带宽度都变窄, 分别为 3.01 eV、 3.16 eV 和 2.79 eV. Cu : LN、Mn : LN 晶体分别在费米能级附近形成杂质能级. Cu : Mn : LN 晶体对称性进一步下降, 杂质能级变宽兼有两种杂质离子能级特点.

图 3 为晶体禁带附近分态密度. 图中杂质离子轨道与 Nb 4d、O 2p 轨道杂化形成共价键, 使晶体内部能量相比 LN 晶体下降^[23], 导致掺杂体系的导带和价带下移. 图中显示了杂质离子的 3d 轨道在 O 八面体的晶体场内发生了轨道分裂, 标为 E_g 轨道和 T_{2g} 轨道^[26]. Cu : LN 晶体在费米能级附近的态密度峰, 主要由 Cu 的 E_g 轨道和 O 的 2p 轨道电子贡献; Cu 的 T_{2g} 轨道在价带中有贡献, 尤其在价带顶. 图 3(b) 显示, Mn 的 T_{2g} 轨道的贡献主要集中在费米能级附近, 与图 2 中杂质能级相对应; Mn 3d 轨道在价带和导带处与 O 2p、Nb 4d

轨道发生杂化. Cu : Mn : LN 在禁带中有两个连续的态密度峰兼有两种掺杂离子电子轨道特征;由于 Cu 的 E_g 和 Mn 的 T_{2g} 电子轨道的相互作用,使杂质能带变宽,禁带宽度减小. 图 3(c)还可以看出,双掺时 Cu 3d、Mn 3d 轨道在费米能级处较单掺形成的态密度峰值增大,峰形变尖,且 Cu 的 T_{2g} 轨道相对于单掺 Cu 时向高能方向移动,表明两掺杂离子会相互影响轨道的电荷分布.

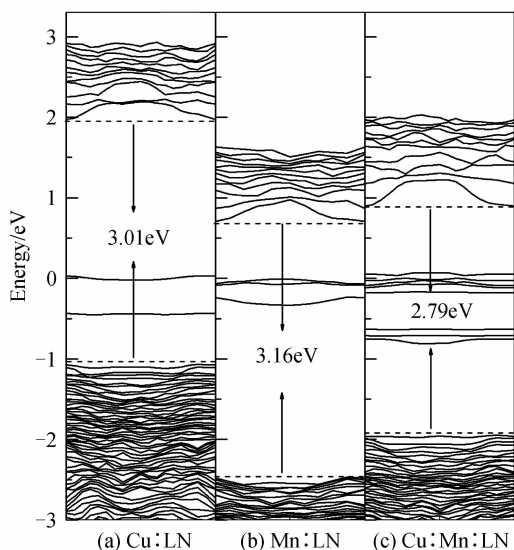


图 2 掺杂 LN 晶体能带结构

Fig. 2 Band structure of doped LN crystals

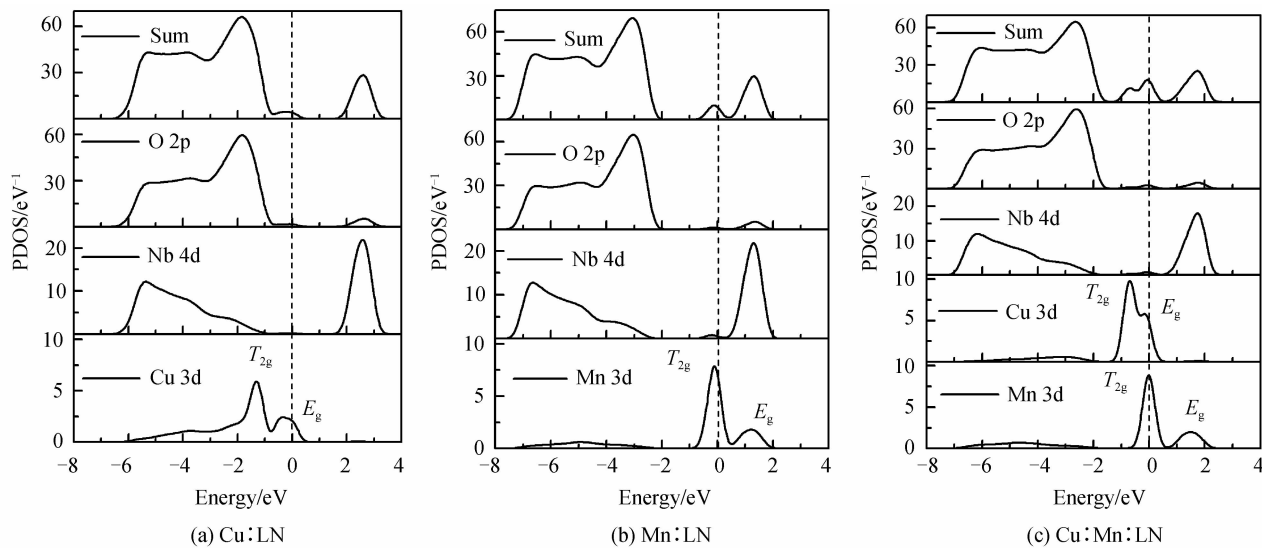


图 3 掺杂 LN 晶体禁带附近分态密度

Fig. 3 Partial density of states near the forbidden band of doped LN crystals

2.3 吸收光谱

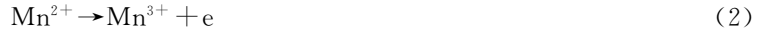
计算得到各体系的吸收光谱如图 4. 为了使计算与实验值相符,使用了 0.32 eV 的剪刀算符值进行修正^[27]. 各掺杂体系吸收边较 LN 晶体都发生了不同程度的红移. 吸收边与阳离子的极化能力有关^[28],极化能力更强的离子使其周围 O 离子的电子云变形更大,禁带宽度更窄,吸收边相对红移,样品中离子极化能力依次为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Li}^+$, 因而呈现出图中所示的单掺吸收边特点. 晶体中本征缺陷浓度越高,晶格畸变就越厉害,吸收边相对红移^[11], Cu, Mn 锰共掺时产生更多缺陷(两个 Li 空位),因而红移最大.

Cu : LN 晶体在 3.17 eV(391 nm)和 2.53 eV(490 nm)处存在两个吸收峰. 前者与实验给出的 Cu^+ 对应的 3.1 eV 吸收峰基本一致^[15], 归结于电子由 Cu 的 T_{2g} 轨道向 Nb 4d 轨道跃迁(见图 3). 后者接近双极化子吸收峰(2.5 eV)位置. 根据吸收峰与电子在能态间跃迁的对应关系^[5], 电子从 Cu 的 E_g 轨道向导带跃迁也对应吸收峰. 在 LN 晶体中未见该位置的吸收峰,且计算中未将双极化子纳入模型,吸收峰 2.53 eV 应与

Cu 离子能级相关.

Mn : LN 的吸收峰分别出现在 1.65 eV (752 nm)、2.83 eV(438 nm)、3.23 eV(384 nm)处. 从图 3 可知电子从 Mn 的 T_{2g} 轨道向导带跃迁对应 1.65 eV, 该峰已被证实与 Mn^{2+} 离子相关^[29]. 而 2.83 eV和3.23 eV峰分别与文献报道的锰离子杂质能级深度(约 2.8 eV)和存储实验中门光束(3.4 eV)吻合^[3,6,30], 联系分态密度图, 这两个峰值应该对应着电子从价带顶附近 Mn 的能级向导带的跃迁.

Cu、Mn 共掺样品, 浅能级吸收位置在 1.73 eV (718 nm)较单掺的 1.65 eV 略有偏移, 光吸收强度下降. 根据图 3(c), 吸收峰 2.24 eV(554 nm)是电子由 Mn T_{2g} 轨道和 Cu E_g 轨道向导带跃迁叠加的结果, 其中 Mn 是主要的贡献者. 该峰被证实为与 Mn^{3+} 离子有关的非光折变吸收峰^[18]. 双掺晶体 Cu 离子 T_{2g} 轨道向高能移动(见图 3), 相应 Cu^+ 吸收峰由单掺时的 3.17 eV 移至 2.87 eV(432 nm); 与掺铜 LN 晶体光吸收实验中观察到的 Cu^+ 吸收峰 440 nm 相符^[31]. Cu^{2+} 电负性比 Mn^{2+} 大, 即对电子的组合能力更强; 结合共掺晶体中 Mn^{2+} 吸收峰 1.65 eV 减弱, 与 Mn^{3+} 浓度相关的吸收峰 2.24eV 增强的特点, 可以认为 Cu : Mn : LN 晶体中电子发生了如下转移



在 Cu : Mn : LN 晶体中, 深、浅光折变中心可以分别由 Cu 离子能级(2.87 eV)、Mn 离子能级(1.73 eV)组成. Cu : Mn : LN 较单掺晶体吸收边红移, 使可见光的光子更容易被吸收. Cu、Mn 共掺后, 在浅能级的光吸收相对减弱, 可以避免在提高掺杂浓度时导致强烈的吸收, 晶体的通光性变差.

双光全息存储中的两个重要参量是动态范围($M/\#$)和记录灵敏度(S), 分别定义为^[18]

$$M/\# = \left. \frac{d\sqrt{\eta}}{dt} \right|_{t \ll \tau_e} \tau_e \quad (3)$$

$$S = \frac{d\sqrt{\eta}/dt}{IL} \Big|_{t \ll \tau_e} \quad (4)$$

式中, I 为记录光强度, τ_e 是擦除时间常量, L 是晶体的厚度, 每个全息图的衍射效率 η 近似表示为^[32]

$$\eta = \left(\frac{\tau_e \pi \Delta n_{\text{sat}} L}{\tau_r M \lambda \cos \theta} \right)^2 = \left(\frac{M/\#}{M} \right)^2 \quad (5)$$

式中, M 是复用全息图数目, τ_r 是记录时间常量, Δn_{sat} 是饱和时的折射率调制度, θ 是布喇格角, λ 是记录波长. 因而 $M/\#$ 可近似表示为

$$M/\# = \frac{\tau_e \pi \Delta n_{\text{sat}} L}{\tau_r \lambda \cos \theta} \quad (6)$$

$M/\#$ 的大小决定于记录介质的特性和记录条件.

本文 Cu : Mn_{Li} : LN 晶体(脚标表占位), 以 Mn 离子和 Cu 离子分别作为浅能级中心和深能级中心, 吸收中心分别为 1.73 eV(718 nm)/2.87 eV(432 nm), 相对之前研究的 Cu : Fe_{Li} : LN 和 Cu : Fe_{Nb} : LN 晶体, 吸收峰中心分别为 2.21 eV(560 nm)/2.85 eV(435 nm)和 1.97 eV(630 nm)/2.79 eV(445 nm)^[10], 该晶体浅能级更浅, 深能级更深. 为了对比需要研究了 Cu : Mn_{Nb} : LN 晶体, 吸收峰位于 1.79 eV(693 nm)/2.97 eV(418 nm). 隧穿效应作为光存储的限制极限, 其概率决定于势垒和相邻杂质离子的距离. 同样以 Cu 离子作为存储中心, 伴以浅能级中心 Mn 离子相对于伴以 Fe 离子, 存储中心能级更深意味着 Cu 离子隧穿极限浓度更高. 增加存储中心浓度, 可以增强空间电荷场 E_{SC} ^[18]. 折射率调制度 Δn 与空间电荷场的关系为

$$\Delta n = -\frac{1}{2} \gamma_{\text{eff}} n_{\text{eff}}^3 E_{SC} \quad (7)$$

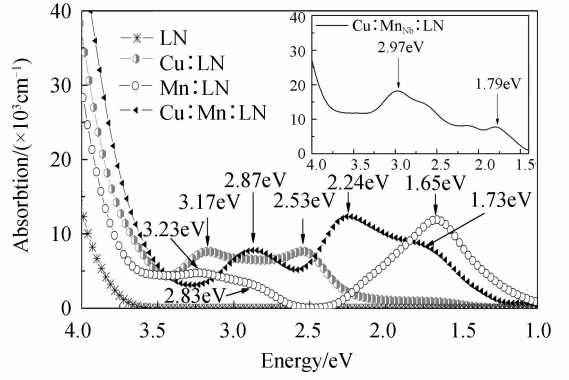


图 4 LN 晶体及各掺杂体系吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of LN and doped LN crystals

式中, γ_{eff} 为有效电光系数, n_{eff} 为有效折射率. 这样在 Cu、Mn 共掺时就可以通过提高掺 Cu 量, 从材料的角度实现动态范围和记录灵敏度(见式(5)、(6))的增加. 从另一方面, Cu、Mn 共掺样品浅能级更浅, 即记录光波长更长一些, 会使得动态范围($M/\#$)和记录灵敏度(S)降低, 当然该浅能级吸收是一宽带吸收, 存储记录光波长可以相对取短些. 共掺离子能实现双光存储, 需要注意的是即使选择同一杂质离子, 其伴掺离子的不同也会从不同方面带来存储参量的改变, 对不同存储要求可以选择相应的伴掺离子.

3 结论

本文计算显示 Cu、Mn 单掺 LN 晶体在禁带中的杂质能级主要由 Cu 3d 或 Mn 3d 轨道贡献; 吸收峰分别位于 3.17 eV、1.65 eV. Cu、Mn 双掺 LN 晶体的吸收峰略有偏移, 为 2.87 eV、1.73 eV; 后者光吸收强度下降归结于 Cu、Mn 离子间的电子转移, 2.24 eV 处的吸收峰与因电子转移而形成的 Mn^{3+} 相关. Cu : Mn : LN 较 Cu : Fe : LN 晶体 Cu 离子能级更深一些, 隧穿极限浓度更大, 可以通过适当提高掺 Cu 浓度来实现动态范围和记录灵敏度的增加. 选择伴掺离子可以作为改善存储参量的一个途径.

参考文献

- [1] ADIBI A, BUSE K, PSALTIS D. Two-center holographic recording[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 2001, **18**(5): 584-601.
- [2] LI X C, QU D X, ZHAO X J, *et al.* Nonvolatile holographic storage in triply doped LiNbO_3 :Hf, Fe, Mn crystals[J]. *Chinese Physics B*, 2013, **22**(2): 251-254.
- [3] BUSE K, ADIBI A, PSALTIS D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals[J]. *Nature*, 1998, **393**(6686): 665-668.
- [4] LIU D, LIU L, ZHOU C, *et al.* Nonvolatile holograms in LiNbO_3 :Fe;Cu by use of the bleaching effect[J]. *Applied Optics*, 2002, **41**(32): 6809-6814.
- [5] WANG W, WANG R, ZHANG W, *et al.* A computer study and photoelectric property analysis of potassium-doped lithium niobate single crystals[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2013, **15**(34): 14347-14356.
- [6] MAMOUN S, MERAD A E, GUIBERT L. Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2013, **79**: 125-131.
- [7] HUANG D H, YANG J S, CAO Q L, *et al.* Effect of Mg and Fe doping on optical absorption of LiNbO_3 crystal through first principles calculations[J]. *Chinese Physics Letters*, 2014, **31**(3): 125-128.
- [8] SANG D D, WANG Q L, HAN C, *et al.* Electronic and optical properties of lithium niobate under high pressure: A first-principles study[J]. *Chinese Physics B*, 2015, **24**(7): 420-425.
- [9] WANG Fan-hou, YANG Jun-sheng, HUANG Duo-hui, *et al.* Study on magnetic and optical properties of Mn-doped LiNbO_3 by using the first principles[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(9): 462-467.
王藩侯, 杨俊升, 黄多辉, 等. 第一原理研究 Mn 掺杂 LiNbO_3 晶体的磁性和光吸收性质[J]. *物理学报*, 2015, **64**(9): 462-467.
- [10] ZHAO Bai-qiang, ZHANG Yun, QIU Xiao-yan, *et al.* First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped LiNbO_3 crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, **65**(1): 173-180.
赵佰强, 张耘, 邱晓燕, 等. Cu, Fe 掺杂 LiNbO_3 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.
- [11] XU Y, XU W, LIU C, *et al.* Preparation of a new type of storage material Mn : Cu : LiNbO_3 [C]. *Photonics Asia*, 2002, **4930**: 406-410.
- [12] ABRAHAMS S C, HAMILTON W C, REDDY J M. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1966, **27**(6-7): 1013-1018.
- [13] ZALDO C, PRIETO C. Lattice site of transition metal and rare-earth impurities in LiNbO_3 single crystals[J]. *Ferroelectrics*, 1992, **134**(1): 47-51.
- [14] 孔勇发. 多功能光电材料[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [15] PANKRATOV V, MILLERS D, GRIGORJEVA L, *et al.* The role of Fe and Cu dopants in electron-hole trapping and relaxation process in congruent LiNbO_3 [J]. *Optical Materials*, 2003, **22**(22): 257-262.
- [16] CORRADI G, SOTHE H, SPAETH J M, *et al.* Mn^{2+} defects in LiNbO_3 : an electron nuclear double resonance (ENDOR) investigation of the Mn^{2+} site and the local disorder[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 1990, **2**(31): 543-547.
- [17] SIDOROV N V, YANIICHEV A A, GABAIN A A, *et al.* Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, **80**(2): 226-231.
- [18] YANG Y P, PSALTIS D, LUENNEMANN M, *et al.* Photorefractive properties of lithium niobate crystals doped with manganese[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2003, **20**(7): 1491-1502.

- [19] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, **14**(11): 2717-2744.
- [20] HE Jing-fang, ZHENG Shu-kai, ZHOU Peng-li, *et al.* First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, **63**(4): 247-253.
何静芳, 郑树凯, 周鹏力, 等. Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2014, **63**(4): 247-253.
- [21] ZENG F, SHENG P, TANG G S, *et al.* Electronic structure and magnetism of Fe-doped LiNbO₃ [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, **136**(2-3): 783-788.
- [22] YANG Zhi-huai, ZHANG Yun-peng, KANG Cui-ping, *et al.* The first-principles study of electronic and optical properties of co-Cr co-doped rutile TiO₂[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(1): 144-152.
杨志怀, 张云鹏, 康翠萍, 等. Co-Cr 共掺杂金红石型 TiO₂ 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *光子学报*, 2014, **43**(1): 144-152.
- [23] LEI Xiao-wei, LIN Zhu, ZHAO Hui. First principles study of Mn-doped LiNbO₃ [J]. *Journal of Atomic and Molecular physics*, 2010, **27**(5): 1005-1010.
雷晓蔚, 林竹, 赵辉. 掺锰铌酸锂晶体第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2010, **27**(5): 1005-1010.
- [24] VEITHEN M, GONZE X, GHOSEZ P. First-principles study of the electro-optic effect in ferroelectric oxides. [J]. *Physical Review Letters*, 2004, **93**(18): 187401-187404.
- [25] XU H, CHERNATYNSKIY A, LEE D, *et al.* Stability and charge transfer levels of extrinsic defects in LiNbO₃[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2010, **82**(18): 4706-4712.
- [26] PAPE M, REYHER H J, SCHIRMER O F. Optically detected magnetic resonance of Cu, Fe and Mn defects in LiNbO₃[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2005, **17**(43): 6835-6848.
- [27] WANG Xue-yan, ZHENG Jian-bang, LI Xiao-jiang, *et al.* Electronic structures and optical properties of β -PTCDA based on the first-principles investigation[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(6): 0616001.
王雪艳, 郑建邦, 李晓江, 等. β -PTCDA 的电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. *光子学报*, 2016, **45**(6): 0616001.
- [28] XU C, LENG X, MO Y, *et al.* Investigations on growth and two-wavelength holographic storage properties varied with RuO₂, codoping in Fe:LiNbO₃, crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **318**(1): 665-668.
- [29] ZHANG Yun, WANG Xue-wei, BAI Hong-mei. First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In : Mn : LiNbO₃ crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, **66**(2): 024208-024214.
张耘, 王学维, 柏红梅. 第一性原理下铜锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱[J]. *物理学报*, 2017, **66**(2): 024208-024214.
- [30] HESSELINK L, ORLOV S S, LIU A, *et al.* Photorefractive materials for nonvolatile volume holographic data storage [J]. *Science*, 1998, **282**(5391): 1089-1094.
- [31] SAITO Y, SHANG D Y, KITSUTAKA R, *et al.* Optical properties of Cu-implanted LiNbO₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(8): 3621-3626.
- [32] CHEN S, LIU X M, FU B, *et al.* Nonvolatile two-color holographic recording in near-stoichiometric lithium niobate crystals gated by incoherent ultraviolet light[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, **7**(1): 67-69.