

铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究*

梁金铃 张耘[†] 邱晓燕 吴圣钰 罗娅

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2019年4月19日收到; 2019年7月1日收到修改稿)

利用第一性原理对 LiTaO_3 晶体以及不同 Mg 浓度的 Fe:Mg:LiTaO_3 晶体的电子结构和吸收光谱进行了研究. 结果显示: 掺铁钽酸锂晶体的杂质能级主要由 Fe 的 3d 态轨道贡献, 禁带宽度为 3.05 eV. 掺入镁后, 在禁带中没有新的能级产生, 掺 Mg 浓度小于或超过阈值 (略小于 6 mol%) 时, 禁带宽度分别为 2.72 eV 和 2.45 eV. Fe:LiTaO_3 晶体分别在 417 nm 和 745 nm 处呈现两个吸收峰, 这两峰归结于 Fe 3d 分裂轨道电子的跃迁; Mg:Fe:LiTaO_3 晶体吸收峰强度较单掺 Fe 的 LiTaO_3 晶体下降, 并略有偏移, 当掺镁浓度超过阈值时, 短波段峰移至 457 nm 吸收峰, 而长波段 745 nm 处的吸收峰消失. 研究表明: Fe 离子的分裂轨道 T_{2g} , E_g 跃迁所对应的吸收峰与铁离子的占位有关, Mg 离子浓度达到阈值, 使 Fe 离子占 Ta 位, E_g 对应的吸收峰消失. 在利用 457 nm 波段为功能性吸收时, 采用较高掺 Mg 不会对吸收产生不利影响; 在利用 745 nm 波段时, Fe 占 Li 位比 Fe 占 Ta 位在存储应用中更具优势, 不宜采用高掺镁.

关键词: 钽酸锂晶体, 铁镁共掺杂, 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 42.70.Ln, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20190575

1 引言

钽酸锂晶体 (LiTaO_3 , LT) 易于生长, 并且拥有优异的热电、压电、电光和非线性光学性质^[1,2], 该晶体在光电领域有广泛的应用, 如集成光学设备^[3]、各类探测器^[4]、表面声波滤波器^[5]和准相位匹配波长转换器^[6]等. 与钽酸锂 (LiNbO_3 , LN) 晶体相比, LT 由于光折变损伤小且极化周期较短, 在非线性光学应用中是更好的候选者^[7]. 在体全息存储方面, 因为 LT 与 LN 具有相似的存储优势: 海量存储、长期稳定、反复擦写, 该晶体已成为最受欢迎的全息存储光折变材料之一.

为了提高光折变性能, 通常在晶体中掺杂一些过渡金属离子如铁、铜、锰、铈、钛、铷. 其中, 掺铁钽酸锂 (Fe:LT) 晶体具有高衍射效率, 是经典的光折变材料. 它比 Fe:LN 晶体 (1 年) 具有更长的暗

存储时间 (10 年)^[8]. 然而, Fe:LT 的低损伤阈值和低响应速度不利于全息存储应用. 通常可以通过在 Fe:LT 晶体中共掺抗光损伤杂质, 如 Mg, Zn 等元素, 降低光损伤, 提高响应速度^[9,10].

国内外对 LT 及掺杂 LT 晶体研究做了很多扎实的实验工作^[11-16], 但对于掺杂 LT 晶体的电子跃迁机制及共掺抗光折变离子的作用机理的研究鲜有报道. 采用理论计算可以使我们建立材料结构和性质的关系, 更好地选择、利用媒介材料. 这对于该类材料的研究和设计具有重要意义.

基于以上原因, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理, 研究掺 Fe 及 Fe, Mg 共掺的钽酸锂晶体中的电子分布、能带结构以及光吸收特点; 分析掺杂钽酸锂晶体电子结构和光吸收性质的影响机理, 期望为钽酸锂晶体的光电应用提供数据和理论基础.

* 中央高校基本科研业务费 (批准号: XDJK2018B034) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yzhang@swu.edu.cn

2 晶体模型的建立和计算方法

常温下 LT 晶体属于三方晶系, 空间所属点群为 $R3C$ (No.161). 晶格常数为: $a = b = 0.5154$ nm, $c = 1.3863$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 451.01 \times 10^{-3}$ nm³[17]. 以此为依据建立 LT 晶体 $2 \times 1 \times 1$ 超胞, 模型包含 60 个原子, 其中 12 个 Li 原子, 12 个 Ta 原子和 36 个 O 原子. 晶体内各原子坐标见表 1, 超胞结构模型如图 1 所示.

表 1 LT 晶体内各原子坐标
Table 1. Coordinates of atoms within LT crystal.

Atom	Oxidation state	X/nm	Y/nm	Z/nm
Li	1	0	0	0.2821
Ta	5	0	0	0
O	-2	0.0534	0.3396	0.0695

类似于非化学计量比 LN 晶体, LT 晶体也缺锂 ($[Li]/[Ta] < 1$), 存在两种本征缺陷: 反位钽 (Ta_{Li}^{4+}) 和锂空位 (V_{Li}^-)[10]. 同成分 LT 的本征缺陷少于同成分 LN[10]. 在同成分 LN 晶体, Mg 离子掺杂浓度阈值浓度约为 6 mol%, 略高于同成分 LT 中 Mg 离子掺杂浓度阈值[10]. 在 Fe:Mg:LT 晶体中, 当 Mg 离子掺杂超过其阈值时, Mg^{2+} 占据 Li^+ 位, Fe^{3+} 只占据 Ta^{5+} 位[10]. 本文在几何优化基础上构建了近化学计量比掺杂钽酸锂模型. 在实际应用中掺杂铁离子的含量通常为 0.10 mol% 左右, Fe^{3+} 的浓度至少比 Fe^{2+} 高一个数量级, 在此含量下铁离子通常占锂位[13]; 在掺镁浓度接近阈值浓度时, 由于 Mg^{2+} 的电负性比 Fe^{3+} 更接近 Li^+ 的电负性, Mg 将优先占锂位, Fe 占钽位. 因此建立以下

模型: 掺铁钽酸锂 Fe:LT, 其电荷补偿形式为 $Fe_{Li}^{2+} - 2V_{Li}^-$ (这里的价态为该位置相对价态); 铁镁共掺钽酸锂且镁含量小于阈值, 记为 Fe:Mg:LT, 电荷补偿形式为 $Fe_{Li}^{2+} - Mg_{Li}^+ - 3V_{Li}^-$; 铁镁共掺钽酸锂且镁含量略大于阈值, 记为 Fe:Mg(E):LT, 电荷补偿形式为 $2Mg_{Li}^+ - Fe_{Ta}^{2-}$.

本文采用基于第一性原理的平面波超软赝势方法进行计算, 由 CASTEP 软件完成[18,19]. 交换-关联势的计算选取广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PW91 泛函, 这是由于在非局域及非均匀效应情况下, 对许多化学、物理性质的计算, GGA 能够在较小能量的截断值下进行, 比局域密度近似 (local density approximation, LDA) 方法给出更精确的结果[20]. 能量计算在倒易空间中进行[21]. 设置平面波截止能 $E_{cut} = 340$ eV, 采用 $6 \times 6 \times 2$ 的 Monkhorst-Park 特殊 K 点对全布里渊区求和, 这些设置可以得到较高的能量自洽收敛准确度 (2×10^{-6} eV/atom). 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. 优化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.

3 计算结果与分析

3.1 结构优化

对模型几何优化所得到各体系总能量变化如图 2 所示, 横坐标表示迭代次数, 纵坐标为相应的体系能量. 从图 2 可以看出, 各体系的总能量随迭代增加而不断减小, 最终趋于稳定, 表明所建立的模型与晶体的真实结构相符合. 表 2 为 LT 晶体晶

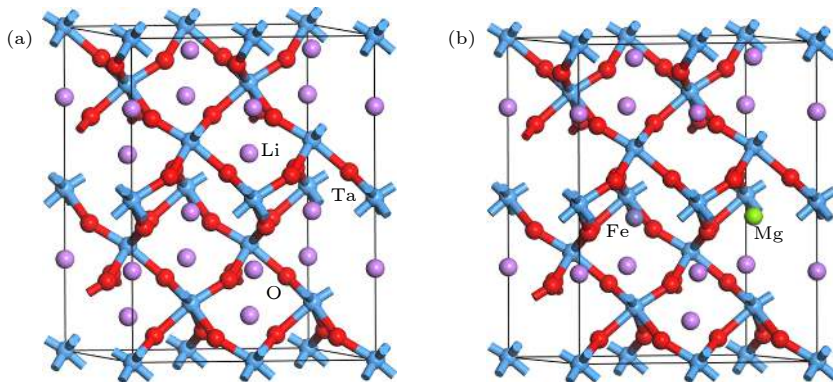


图 1 晶体结构模型 (a) LT; (b) Fe:Mg:LT

Fig. 1. Structures of crystals: (a) LT; (b) Fe:Mg:LT.

格常数的几何优化值与实验值, 两者的相对误差仅在 2% 左右, 优化后体系的结构变化微小, 表明采用的理论模型和计算方法是合理可靠的.

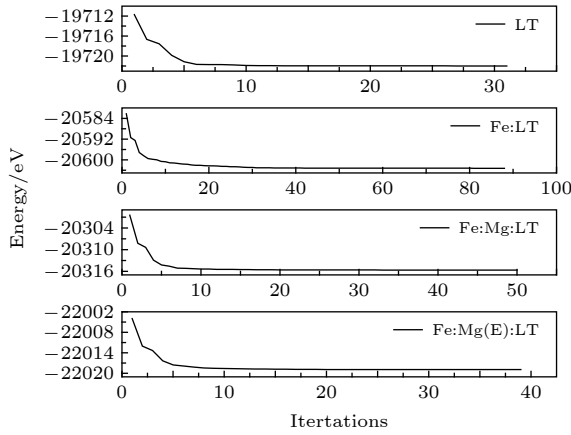


图 2 各体系几何优化总能量

Fig. 2. Total energy of geometry optimization for every system.

表 2 LT 晶格常数的几何优化值与实验值

Table 2. Geometry optimization result and experiment values of LT crystal.

Lattice parameter	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
Experimental value	1.0308	0.5154	1.3863	637.83 × 10 ⁻³
Optimization result	1.0521	0.5260	1.4127	677.19 × 10 ⁻³

3.2 LT 及掺杂 LT 的电子结构

图 3 为各体系的能带结构图, 优化后的 LT 能带结构如图 3(a) 所示, 纯 LT 晶体禁带宽度为 4.50 eV, 这个值略小于实验值 4.60 eV^[7,8,22], 这是由于采用 GGA 得到的带隙值要比实验值偏低, 但计算结果并不影响对晶体的能带结构和电子态密

度的分析. 与纯 LT 晶体相比, 单掺 Fe 和 Fe, Mg 共掺钽酸锂晶体的能带整体向低能方向移动, 且禁带宽度都变窄. 图中 Fe:LT 晶体在带隙中出现一条较窄杂质能级, 禁带宽度为 3.05 eV. 掺入 Mg 后, 在禁带中没有新的能级产生, 掺 Mg 浓度小于或略大于阈值浓度时, 禁带宽度分别为 2.72 eV 和 2.45 eV. 掺杂后由于晶体的对称性下降, 能级分裂程度明显增大.

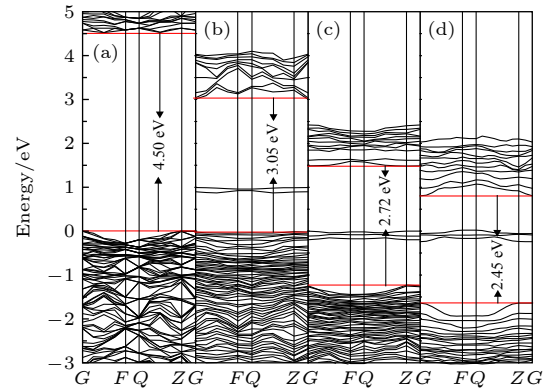


图 3 能带结构图 (a) LT; (b) Fe:LT; (c) Fe:Mg:LT; (d) Fe:Mg(E):LT

Fig. 3. Band structures of (a) LT; (b) Fe:LT; (c) Fe:Mg:LT; (d) Fe:Mg(E):LT.

图 4 为各体系的态密度图以及 Fe:Mg:LT 的分态密度图, 图中显示价带主要由 O 2p 轨道组成, 导带主要由 Ta 5d 轨道组成, O 2p 和 Ta 5d 轨道在价带有很多的交叠, 形成较强的共价键. Fe:LT 晶体形成的杂质能级主要由 Fe 的 3d 轨道组成, 并与 O 的 2p 轨道有一定的相互作用. 双掺样品在 -42 eV 附近的态密度峰非常窄, 是由 Mg 的 2p 轨道贡献, 局域性很强, 说明 Mg 原子在晶体

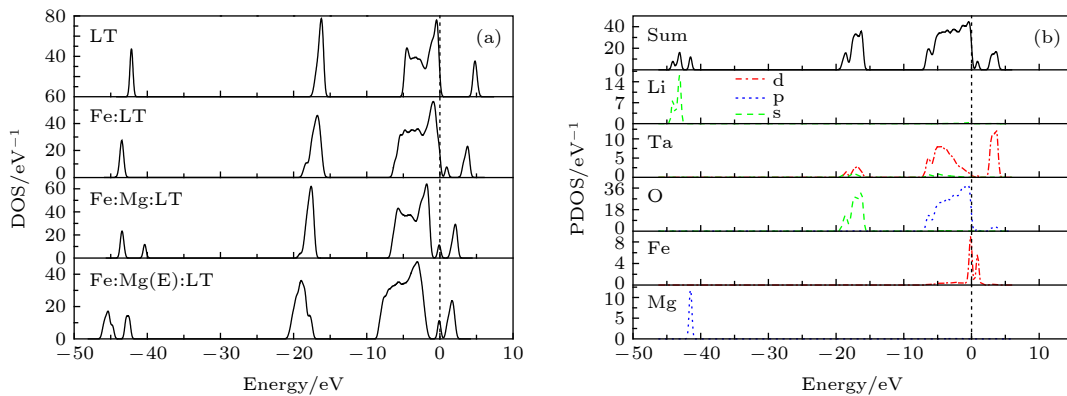


图 4 晶体态密度图 (a) LT 及不同掺 Mg 浓度的 Fe:Mg:LT 晶体态密度图; (b) Fe:Mg:LT 晶体分态密度图

Fig. 4. Density of states of crystals: (a) Density of states of LT and Fe:Mg:LT crystals; (b) partial density of states of Fe:Mg:LT crystals.

中以离子键为主,几乎没有与其他原子形成共价键.当掺 Mg 浓度达到阈值时,晶体的态密度峰整体向低能方向移动 2 eV,即掺杂降低了各原子的轨道能量.这与能带结构中导带和价带的移动是一致的.

禁带附近分态密度如图 5 所示.图中显示了在晶体场的影响下,Fe 的 3d 轨道分裂为能量较高的 E_g 轨道和能量较低的 T_{2g} 轨道^[23].从图 5(a)可以看出, Ta 5d 轨道和 O 2p 轨道完全交叠,轨道之间发生了明显的杂化,形成较强的共价键,导致

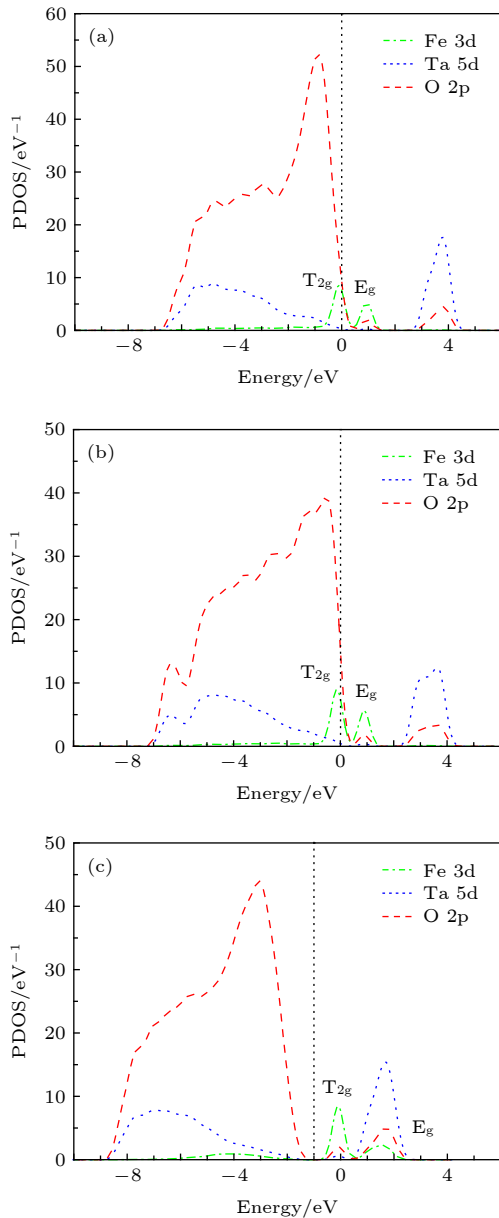


图 5 晶体禁带附近分态密度 (a) Fe:LT; (b) Fe:Mg:LT; (c) Fe:Mg(E):LT
Fig. 5. Partial density of states near the forbidden band: (a) Fe:LT; (b) Fe:Mg:LT (c) Fe:Mg(E):LT.

价带和导带同时向低能方向移动,能带间隙较 LT 明显减小(见图 3).如图 5(b)所示, Mg 以低浓度掺入 Fe:LT 时, Mg 对禁带附近的态密度并没有贡献,却使得带隙较单掺 Fe 时减小(见图 3(c)).这是由于 Mg^{2+} 的极化能力强于 Li^+ , Mg^{2+} 占锂位后与其周围的氧原子形成共价键,导致 O^{2-} 的极化度升高,其电子云变形增强,使得带隙变窄. Mg 的浓度达到阈值时, Mg 占锂位, Fe 占钽位,虽然 Fe^{3+} 相比 Ta^{5+} 对 O^{2-} 的极化能力弱些,使 O^{2-} 的电子云变形减弱,但该模型中锂位 Mg 离子的个数是前一模型的一倍,仍使得图 3(d) 中带隙比图 3(c) 减小.

3.3 光学性质

在线性响应范围内,固体的宏观光学响应函数通常由复介电常量 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ 来描述,其中

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (1)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (2)$$

根据直接跃迁几率的定义和 Kramers-Kronig 色散关系可推出晶体介电函数虚部、实部和吸收系数^[24,25]:

$$\varepsilon_2 = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \cdot \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{C,V}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2e}{\varepsilon_0 m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{C,V}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

其中 ω 为角频率, \hbar 为普朗克常量,下标 C 与 V 分别为导带与价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, $|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{C,V}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E(\mathbf{K})$ 是本征能级.

介电函数和吸收系数的关系为^[25]

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2(\omega), \quad (6)$$

其中 n 是物质的折射率, c 是光速,计算可以得到

晶体的吸收光谱(如图6所示). 为了使计算与实验值相符, 利用了 1.37 eV 剪刀算符进行修正^[26].

从图6可以看出, LT 晶体在可见光区没有光吸收, 这是因为 LT 晶体的禁带宽度 (4.50 eV) 较宽, 可见光不足以提供电子从 O 原子的 2p 轨道到 Ta 原子的 5d 轨道跃迁的能量. 掺杂后, 由于禁带内的杂质能级在可见光区产生了明显的吸收. 吸收边的移动与之前的带隙变化以及实验结果一致^[8,13].

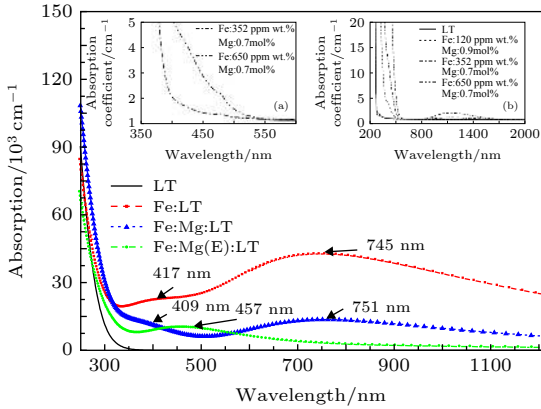


图6 LT 及不同掺 Mg 浓度的 Fe:Mg:LT 晶体吸收光谱, 插图 (a), (b): Fe:Mg:LT 晶体吸收光谱实验值^[13]

Fig. 6. Absorption spectra of LT, Fe:LT and Fe:Mg:LT crystals, insert (a), (b): absorption spectra of Fe:Mg:LT crystals in experiment^[13].

Fe:LT 晶体在 417 nm (2.97 eV) 处和 745 nm (1.66 eV) 处出现两个吸收峰. 前者与实验给出的 Fe²⁺ 在 425 nm 吸收峰基本相符(见图6插图(a))^[8,13], 对应着电子从 Fe²⁺ 的 T_{2g} 轨道向导带的跃迁. 后者为一近红外到红外的宽波段吸收, 与文献吸收谱在同一波段(见图6插图(b))^[13], 峰值的不同波长位置, 可能是由于 Fe 掺杂浓度差别太大而引起的晶体场的不同, 文献中掺杂浓度在几百 ppm wt.%, 而本研究的掺杂浓度小于阈值(约 6 mol%) 是以占位来确定的, 不能认为是极微量掺杂, 当然不同文献的实验值也会有一些差别^[13,27]. 该吸收被认为与 Fe²⁺ 有关^[13,27], 根据图5, 该吸收峰对应的是电子从 Fe 的 E_g 轨道向导带跃迁. 在掺镁时 417 和 745 nm 处的吸收峰强度都下降, 并偏移至 409 nm (3.03 eV) 和 751 nm (1.65 eV), 峰宽度和不对称性增加. 与 LN 晶体中情况类似, 在 LT 中存在这样的相互转换关系: Fe²⁺ ↔ Fe³⁺, 其中 Fe²⁺ 为电子的施主, 在吸收光能后电子可以跃迁到导带, 如前所述; Fe³⁺ 为电子受主, 可以捕获电子而成为 Fe²⁺.

当 Mg²⁺ 离子浓度达到阈值浓度时, 即样品 Fe:Mg(E):LT, 457 nm (2.71 eV) 吸收峰较单掺铁时的 417 nm 吸收峰增强, 745 nm 处的吸收峰消失. 图5中该样品的 Fe 离子 E_g 轨道态密度峰所处位置与样品 Fe:Mg:LT 情况不同, 该轨道能量与 Ta 5d 轨道几乎重合, 这样该吸收峰的消失便是合情合理的了. 从这两个双掺样品来看, 该吸收峰的存在与否, 可能在于铁离子占位不同, 占锂位则存在, 占钽位则不存在. 要利用 745 nm 的吸收, 就需要掺杂离子 Mg 和 Fe 浓度均低于阈值浓度, 使得铁离子占锂位. 这里所观察到的 417 和 745 nm 处两个吸收峰, 分别对应着 Fe²⁺ 的 T_{2g} 轨道和 E_g 轨道电子的跃迁, 对比来看, 前者的轨道能量几乎不受铁离子占位不同的影响, 而后者的轨道能量随占位不同而改变. 在钽位的铁离子以 Fe²⁺_{Ta} 形式存在, 由于 Fe²⁺_{Ta} 显电负性, 意味着 Fe²⁺_{Ta} 俘获能力降低, Fe³⁺ 的电子俘获截面减小, 这样该位置的 Fe²⁺ 浓度不高, 也将影响 E_g 轨道电子的跃迁. 一般地, 在 Fe:LT 晶体中掺 Mg, 主要是利用其抗光折变性质, 这里可以认为还有另一影响, 特别是 Mg 掺杂量在阈值以上, 可以使得 Fe 离子占位不同, 从而影响吸收峰的位置和强度.

LT 晶体与 LN 晶体具有同型性, 常应用于相同领域. 在对比 Mg:Fe 共掺晶体吸收光谱时发现, 在 Mg 达到阈值浓度时, Fe:Mg:LT 晶体的两个较明显吸收峰 417 nm (2.97 eV)/745 nm (1.66 eV) 分别较 Mg 较少量时增强/消失; 而 Fe:Mg:LN 晶体的两个较明显吸收峰 2.6 eV/2.3 eV 分别较 Mg 较少时消失/增强^[21]. 前两个吸收峰 (2.97 eV, 2.60 eV) 在文献中常被用以充当双光存储的一个能级^[8,27,28]; 存储应用中也常用高掺镁, 用于改善晶体的抗光折变能力^[29]. 在需要同时满足二者要求时, Fe:Mg:LT 晶体在 2.97 eV 的吸收更具优势.

衍射效率 (η) 是全息存储中的重要参数, 可定义为^[13]

$$\eta = \frac{I_d}{I_r + I_d} \times 100\%, \quad (7)$$

其中 I_d 是衍射光强, I_r 是透射光强. 每个全息图的衍射效率可近似表示为^[30]

$$\eta = \left(\frac{\tau_c \pi \Delta n L}{\tau_r M \lambda \cos \theta} \right)^2 = \left(\frac{M/\#}{M} \right)^2, \quad (8)$$

其中 τ_r 为记录时间常数, τ_c 为擦除时间常数, M 为

全息图数, λ 为记录波长, θ 为布拉格角, Δn 为折射率变化幅度, L 为晶体厚度. 动态范围和灵敏度为全息存储系统的两个重要的参量. 如果动态范围较大, 就可以获得高存储密度和高信噪比^[13]; 灵敏度决定了记录速度. 结合 (8) 式动态范围可表示为^[31]

$$M/\# = \frac{\tau_e \pi \Delta n L}{\tau_r \lambda \cos \theta}, \quad (9)$$

记录灵敏度定义为^[31]

$$S = \frac{d\sqrt{\eta}/dt \ll \tau_e}{IL}, \quad (10)$$

其中 I 为记录光强度. 折射率变化 Δn 与空间电荷场的关系为^[13]

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{\text{eff}} E_{\text{SC}} = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{\text{eff}} \frac{j_{\text{ph}}}{\sigma} \approx \frac{k \alpha I}{\sigma_d + \sigma_{\text{ph}}}, \quad (11)$$

其中 r_{eff} 是有效电光系数, n_0 是晶体折射率, j_{ph} 光伏电流, k 是玻璃常数, I 是光强度, σ_d 是暗电导率, σ_{ph} 是光电导率.

在记录过程中折射率变化 Δn 是随时间变化的, 可以表示为^[27]

$$\Delta n(t) = \Delta n_s [1 - \exp(-K \alpha_w I_w t)], \quad (12)$$

其中 α_w , I_w 为记录光的吸收系数和光强, Δn_s 为折射率变化的饱和值, K 为与材料、前激发等有关的参量.

对记录光吸收的减弱可以直接导致达到饱和衍射效率的时间的延长, 记录灵敏度下降. 在两个双掺样品中分别出现的 745 和 457 nm 两个吸收峰, 相对而言前者较浅, 更适宜于作为记录光, 但是该波峰偏近红外, 在实用中可选取红光作为记录光, 以 633 nm 激光为例, 在 Fe:Mg:LT 和 Fe:Mg(E):LT 晶体中吸收系数 α 分别为 10.802×10^3 和 $5.265 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (见图 6), 在设其他参量不变的前提下似乎可以得出, 折射率变化 Δn 在前一种晶体中的值约为后者的 2 倍 (见 (11) 式), 衍射效率 η 则为后者的 4 倍; 但考虑到光电导远远大于暗电导, 且光电导也是正比于吸收系数的^[8], 吸收系数对衍射效率饱和值的贡献是很微小的. 在记录过程中 Δn 是时间的函数, 利用 (12) 式、(8) 式和 (10) 式, 很容易得出, 记录灵敏度 S 随 $\alpha_w I_w$ 的增大而线性增加. 若以红光波段为记录光, Fe 占 Li 位情况较为适宜, 即对记录光有较强的吸收, 也就是说 Fe 单掺时不宜超过其阈值 (约 6 mol%), 当然实际应用时很少出现如此高的 Fe 含量; 若与抗光折变

离子 (如 Mg) 混掺, 抗光折变离子含量也不宜接近其阈值, 这样可以使 Fe 仍占 Li 位. 当然并不是吸收越强对存储越有利, 太强的吸收会导致光难以进入晶体内部进而使动态范围降低.

4 结 论

本文计算了 LT, Fe:LT 以及不同 Mg 浓度的 Fe:Mg:LT 晶体的电子态密度分布和吸收光谱. 掺铁 LT 晶体禁带中的杂质能级由 Fe 的 3d 和 O 的 2p 轨道共同提供. 在该晶体的吸收光谱中出现的 417 nm (2.97 eV) 处和 745 nm (1.66 eV) 处吸收峰来自于 Fe 离子分裂轨道到导带的跃迁, 在全息存储中均可充当功能性吸收. 本文认为, 存储应用中的高掺镁, 不会削弱 Fe:Mg:LT 晶体在 2.97 eV 的吸收. 掺杂离子 Fe 或 Mg 超过各自阈值, 可使 Fe 离子占据 Ta 位, 而新增的 Fe_{Ta} 离子对 1.66 eV 波段吸收并无助力.

参考文献

- [1] Steinberg I S, Kalabin I E, Tverdokhle P E 2009 *Appl. Phys. B* **95** 407
- [2] Wang K M, Chen F, Hu H, Zhang J H, Lu Fei, Shi B R, Lu Q M, Ma C Q 2001 *Opt. Commun.* **196** 215
- [3] Kip D 1998 *Appl. Phys. B* **67** 131
- [4] Hossain A, Rashid M H 1991 *Ind. Appl.* **27** 824
- [5] Gualtieri J G, Kosinski J A, Ballato A 1994 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **41** 53
- [6] Meyn J P, Fejer M M 1997 *Opt. Lett.* **22** 1214
- [7] Mizuuchi K, Yamamoto K, Kato M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1201
- [8] Krätzig E, Orłowski R 1978 *Appl. Phys.* **15** 133
- [9] Fang S Q, Wang B, Zhang T, Ling F R, Wang R 2006 *Opt. Mater.* **28** 207
- [10] Fang S Q, Ma D C, Zhang T, Ling F R, Wang B 2006 *Opt.* **117** 72
- [11] Tsuya H 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 4323
- [12] Wang R, Sun X D, Xu W S, Zhen X H 2000 *High Technol. Lett.* **6** 52
- [13] Hsu W T, Chen Z B, Wu C C, Choubey R K, Lan C W 2012 *Mater.* **5** 227
- [14] Song Y J, Zhang Q H, Shen X, Ni X D, Yao Y, Yu R C 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017501
- [15] Gorelik V S, Sidorov N V, Vodchits A I 2017 *Phys. Wave Phenom.* **25** 10
- [16] Cheng B, Qin H W, Zhang Z L, Liu W K, Miao T T, Xie J H, Liu L, Zhou G J, Hu J F 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 11608
- [17] Abrahams S C, Buehler E, Hamilton W C, Laplaca S J 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 521
- [18] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

- [20] Tian F H, Liu C B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17866
- [21] Zhao B Q, Zhang Y, Qiu X Y, Wang X W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 124210 (in Chinese) [赵佰强, 张耘, 邱晓燕, 王学维 2015 物理学报 **64** 124210]
- [22] Çabuk S, Mamedov A 1999 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1** 424
- [23] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [24] Shen X C 2002 *Spectra and Optical Properties of Semiconductors* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p76 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (第二版) (北京:科学出版社) 第 76 页]
- [25] Su Y C, Xiao L H, Fu Y C, Zhang P F, Peng P 2011 *Sci. China Ser. G* **41** 58 (in Chinese) [苏玉长, 肖立华, 伏云昌, 张鹏飞, 彭平 2011 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学 **41** 58]
- [26] Wang X Y, Zheng J B, Li X J, Cao C D 2016 *Acta Photon. Sin.* **45** 0616001 (in Chinese) [王雪艳, 郑建邦, 李晓江, 曹崇德 2016 光子学报 **45** 0616001]
- [27] Vormann H, Krätzig E 1984 *Solid State Commun.* **49** 843
- [28] Buse K, Jermann F, Krätzig E 1993 *Ferroelectrics* **141** 197
- [29] Kong Y F, Li B, Chen Y L, Huang Z H, Chen S L, Zhang L, Liu S G, Xu J J, Yan W B, Liu H D, Wang Y, Xie X, Zhang W L, Zhang G Y 2003 *J. Infrared Millim. Waves* **22** 40 (in Chinese) [孔勇发, 李兵, 陈云琳, 黄自恒, 陈绍林, 张玲, 刘士国, 许京军, 阎文博, 刘宏德, 王岩, 谢翔, 张万林, 张光寅 2003 红外与毫米波学报 **22** 40]
- [30] Mok F H, Burr G W, Psaltis D 1996 *Opt. Lett.* **21** 896
- [31] Yang Y P, Psaltis D, Luemmemann M, Berben D, Hartwig U, Buse K 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1491

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO₃ crystals*

Liang Jin-Ling Zhang Yun[†] Qiu Xiao-Yan Wu Sheng-Yu Luo Ya

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

(Received 19 April 2019; revised manuscript received 1 July 2019)

Abstract

The electronic structures and absorption spectra of LiTaO₃ (LT) crystal and Fe:Mg:LiTaO₃ crystal with different Mg concentrations are investigated by first-principles through using the density functional theory. The supercell crystal structures are established with 60 atoms with four models: the near-stoichiometric pure LiTaO₃ crystal (LT); the iron doped LiTaO₃ crystal (Fe:LT), with the charge compensation model expressed as Fe_{Li}²⁺-2V_{Li}⁻; the iron and magnesium co-doped LiTaO₃ crystal (Fe:Mg:LT), with the charge compensation model taken as Fe_{Li}²⁺-Mg_{Li}⁺-3V_{Li}⁻; the other iron and magnesium co-doped LiTaO₃ crystal (Fe:Mg(E):LT), with Mg ion concentration near threshold value (slightly less than 6 mol%) and taking the charge compensation model as 2Mg_{Li}⁺-Fe_{Ta}²⁻. The geometry optimization results show that the total energy values of all models can achieve certain stable values, which means that the models used in this paper are very close to the actual crystal structures. In the electronic structures, the extrinsic defect energy levels in the forbidden band of Fe:LT crystal are mainly contributed from the Fe 3d orbital, and the band gap of Fe:LT about 3.05 eV is narrower than that of LT, the band gap of Fe:Mg:LT and Fe:Mg(E):LT sample are 2.72 eV and 2.45 eV respectively. The results show that the orbit of Fe 3d, Ta 5d and O 2p are superposed with each other, forming covalent bonds, which results in conduction band and valence band shifting toward low energy in iron doped LiTaO₃ crystal. The Fe 3d orbit is split into E_g orbit and T_{2g} orbit under the influence of the crystal field. There are two absorption peaks at 417 nm (2.97 eV) and 745 nm (1.66 eV) in the Fe:LiTaO₃ crystal. The first one is attributed to the transfer of the T_{2g} orbital electron to conduction band. The last one can be taken as the result of E_g electron transfer of Fe²⁺ in crystal. The intensities and positions of these peaks vary with the concentration of Mg ion. Specially, with the concentration of Mg ion attaining the threshold value, the peak at 745 nm disappears, and the other peak moves slightly to 457 nm (2.71 eV). With the Mg ion concentration at the threshold value, the Fe ions can occupy Ta positions. This occupying condition makes the E_g orbital energy change greatly compared with the scenario in the Fe_{Li} condition, and it affects hardly the T_{2g} orbital energy. So, if the absorption nearby 745 nm waveband can be taken as the useful process in holographic storage application, it is better to take smaller concentration of Mg ions (less than threshold value). On the other hand, nearby 457 nm waveband, concentration of Mg ions can be chosen as a large value.

Keywords: LiTaO₃ crystal, Fe and Mg co-doped, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 42.70.Ln, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20190575

* Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. XDJK2018B034).

[†] Corresponding author. E-mail: yzhang@swu.edu.cn