

## 铜铁镁三掺铌酸锂晶体的第一性原理研究\*

罗娅 张耘† 梁金铃 刘林凤

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2019年11月27日收到; 2020年1月6日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理, 研究了 Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> 晶体及对比组的电子结构和光学特性. 研究显示, 单掺铜或铁铌酸锂晶体的杂质能级分别由 Cu 3d 轨道或 Fe 3d 轨道贡献, 禁带宽度分别为 3.45 和 3.42 eV; 铜、铁共掺铌酸锂晶体杂质能级由 Cu 和 Fe 的 3d 轨道共同贡献, 禁带宽度为 3.24 eV, 吸收峰分别在 3.01, 2.53 和 1.36 eV 处; Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中 Mg<sup>2+</sup>浓度低于阈值或高于阈值(阈值约为 6.0 mol%) 的禁带宽度分别为 2.89 eV 或 3.30 eV, 吸收峰分别位于 2.45 eV, 1.89 eV 或 2.89 eV, 2.59 eV, 2.24 eV. Mg<sup>2+</sup>浓度高于阈值, 会使吸收边较低于阈值情况红移; 并使得部分 Fe<sup>3+</sup>占 Nb 位, 引起晶体场改变, 从而改变吸收峰位置和强度. 双光存储应用中可选取 2.9 eV 作为擦除光, 2.5 eV 作为读取和写入光, 选取 Mg<sup>2+</sup>浓度达到阈值的三掺晶体在增加动态范围和灵敏度等参量以及优化再现图像的质量等方面更具优势.

**关键词:** 三掺铌酸锂晶体, 第一性原理, 电子结构, 吸收光谱**PACS:** 42.70.Ln, 71.15.Mb, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.69.20191799

## 1 引言

铌酸锂晶体 (LiNbO<sub>3</sub>, LN) 作为一种优良的光折变材料, 在体全息存储技术应用方面表现极为出色<sup>[1,2]</sup>. 在光电存储中, 利用均匀强度光读取时可能擦除记录信息, 以光折变晶体为介质的应用中常用的信息固定技术为双光存储光固定技术<sup>[3,4]</sup>. 双光存储光固定技术无需额外加热或加电压, 也不受环境中热和电场变化的影响, 因而比热、电固定技术更受青睐. 实现双光全息存储需要通过掺杂或利用固有缺陷在晶体材料内形成两个光折变中心(即禁带中的深、浅两个能级), 记录时使用长波长光, 电子从浅能级激发到导带, 陷于深能级, 形成光栅; 擦除时使用短波长光; 读取时使用长波长光, 不会破坏深能级光栅<sup>[5,6]</sup>. 以铜、铁等光折变离子共掺铌酸锂晶体为存储介质的双光全息存储实验表现出

了高衍射效率和长存储时间等特点<sup>[7,8]</sup>, 但是抗光损伤能力较低, 记录时间较长<sup>[9]</sup>. 通过掺入抗光折变 Mg 离子可以增强光损伤阈值, 加快记录速度<sup>[10]</sup>. 抗光折变离子加双光折变离子的三掺 LN 晶体的光存储实验研究已显现了较好的存储效果<sup>[11,12]</sup>, 但关于其机制的理论研究还未见报道. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了纯 LN 以及三掺 LN 晶体的能带、态密度和吸收光谱. 希望通过研究理解三掺 LN 晶体电荷跃迁机制, 为实现全息存储参量的优化提供一定数据和理论基础.

## 2 晶体模型的建立和计算方法

常温下, 理想 LN 晶体的空间群为  $R3C$  (NO.161)  $3m$  点群. 晶格常量为  $a = b = 0.51482$  nm,  $c = 1.38630$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 318.21 \times 10^{-3}$  nm<sup>3</sup><sup>[13]</sup>. 晶体内各原子坐标列于表 1.

\* 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

表 1 LN 晶体内各原子坐标

Table 1. Coordinates of atoms within LN crystal.

Atom	Oxidation state	X/nm	Y/nm	Z/nm
Li	1	0	0	0.2802
Nb	5	0	0	0
O	-2	0.0477	0.3435	0.0633

选取基于晶格参量的 LN 晶体  $2 \times 2 \times 1$  超胞模型, 包含 120 个原子, 其中有 24 个 Li 原子, 24 个 Nb 原子和 72 个 O 原子. 在 LN 晶体中掺入过渡金属离子, 杂质离子通常会占据原阳离子位置使晶体的结构稳定. 一般而言, 将首先占据本征缺陷位置如  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ; 其次占据与它本身价态相近的原阳离子位置, 这样可以更容易使晶体内达到电荷平衡, 同时使得为达到电荷平衡所产生的其他缺陷结构更少, 以保证晶体的结构更稳定; 杂质离子含量更高时才占据其他阳离子位置. LN 晶体中掺入的 +1, +2, +3 价离子通常首先占据 Li 位<sup>[14]</sup>, 电荷的平衡通过引入锂空位实现. 杂质离子含量更高时才占据 Nb 位, 电荷平衡以自补偿形式实现. 在光

折变应用中, 一般铜、铁离子含量在 0.1 mol% 数量级,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度含量较  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  低一个数量级且  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  在晶体内更稳定<sup>[15,16]</sup>, 该情况下  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  通常占 Li 位<sup>[17]</sup>, 采用该占位模型,  $\text{Mg}^{2+}$  的掺杂量选择小于和大于阈值两种情况, 小于阈值  $\text{Mg}^{2+}$  占 Li 位, 大于阈值  $\text{Mg}^{2+}$  出现同时占 Li 位和 Nb 位的情况<sup>[18]</sup>. 文中采用模型的占位和电荷补偿如表 2 所列. 样品 LN5 中,  $\text{Mg}^{2+}$  达到阈值, 使得价态更高和更接近  $\text{Nb}^{5+}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  占 Nb 位, 电荷补偿采用缺陷更少的自补偿形式, 所建立的超胞模型如图 1 所示.

采用基于第一性原理的赝势平面波方法进行优化和计算, 由 CASTEP 软件包完成<sup>[19]</sup>. 选取广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PW91 泛函来处理交换-关联势部分. 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<sup>[20]</sup>. 计算中各原子价电子组态分别为 Li  $2s^1$ , Nb  $4d^45s^1$ , O  $2s^22p^4$ , Cu  $3d^{10}4s^1$ , Fe  $3d^64s^2$ , Mg  $2p^63s^2$ , 其余轨道电子视为芯电子<sup>[21]</sup>.

表 2 掺杂 LN 晶体样本

Table 2. Samples of doped LN crystal.

符号	LN1	LN2	LN3	LN4	LN5
晶体名称	Cu:LN	Fe:LN	Cu:Fe:LN	Cu:Fe:Mg:LN	Cu:Fe:Mg(E):LN
占位及电荷补偿	$\text{Cu}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$	$\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - 2\text{V}_{\text{Li}}^-$	$\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - \text{Cu}_{\text{Li}}^+ - 3\text{V}_{\text{Li}}^-$	$\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - \text{Cu}_{\text{Li}}^+ - 4\text{V}_{\text{Li}}^-$	$3\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3+} - \text{Fe}_{\text{Nb}}^{2+} - 2\text{Cu}_{\text{Li}}^+$

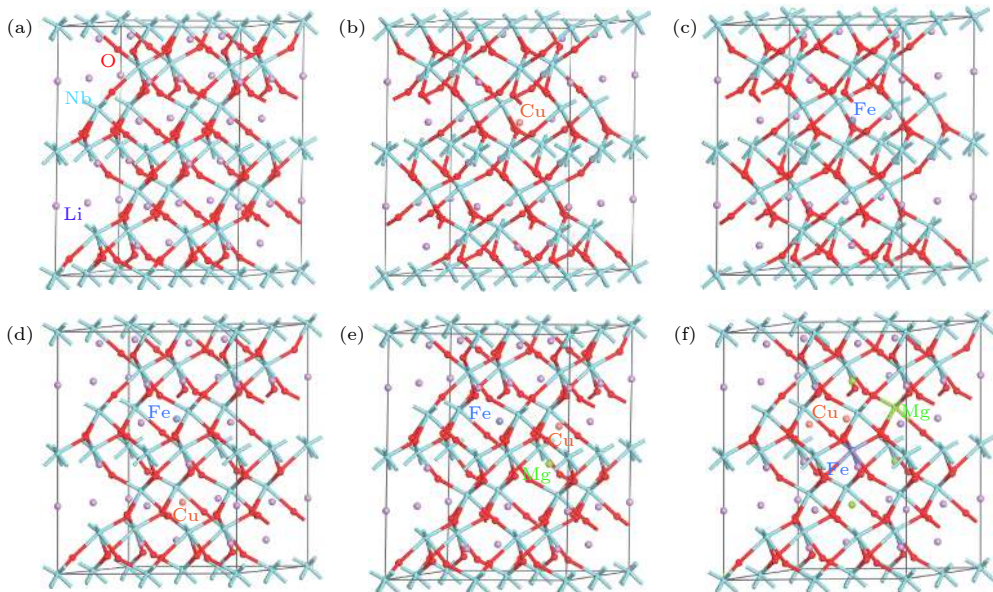


图 1 晶体结构模型 (a) LN; (b) LN1; (c) LN2; (d) LN3; (e) LN4; (f) LN5

Fig. 1. Structures of crystals: (a) LN; (b) LN1; (c) LN2; (d) LN3; (e) LN4; (f) LN5.

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<sup>[19]</sup>, 计算中截止能设为  $E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$ <sup>[22]</sup>, 采用  $3 \times 3 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 特殊  $K$  点对全布里渊区求和, 得到的能量自洽收敛准确度约  $10^{-6} \text{ eV}$ , 能够保证 LN 晶体结构的精确可靠<sup>[23]</sup>. 作用在每个原子上的力不大于  $0.5 \text{ eV/nm}$ , 内应力不大于  $0.1 \text{ GPa}$ , 原子最大位移为  $1 \times 10^{-4} \text{ nm}$ , 这些取值与相关文献的参量选择相同<sup>[21]</sup>.

### 3 计算结果与分析

#### 3.1 几何结构优化结果

表 3 为 LN 晶体晶格常量的几何优化值与实验值<sup>[24]</sup>, 两者的差值仅在 2% 左右, 优化后体系结构与实验值基本相同. 优化计算中采用 GGA-PW91 泛函, 交换关联泛函在局域电荷密度基础上增加电荷密度梯度, 即  $V_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = V_{\text{XC}}[n(r), \nabla n(r)]$ , 但函数中未包括电荷密度高阶微分函数如  $\nabla^2 n(r)$  等, 表中晶格参量的平均绝对差为  $0.02139 \text{ nm}$ , 后面能带计算中与实验值的差  $0.24 \text{ eV}$ , 均与泛函取值相关. 这些误差值较小, 符合模拟计算的一般要求<sup>[25]</sup>, 表明采用的理论模型和计算方法是合理的. 其他一些泛函如局域密度近似 LDA 只含有均匀电荷密度不含电荷密度的变化函数, 理论上精确度较差; 又如, meta-GGA 泛函其中含  $\nabla^2 n(r)$  信息, 理论上在增加了精确度的同时也增加了计算量; 另外, hyper-GGA 泛函采用精确非局域性物理量,

但不满足均匀密度极限条件, 对体相材料不适用<sup>[25]</sup>.

几何优化中 LN 总能量变化如图 2 所示, 横坐标为迭代次数. 图 2 中晶体总能量不断减少, 最终趋于恒定值, 保证晶体结构处于稳定状态, 表明本文所建模型接近晶体的真实结构.

表 3 LN 晶体常数的几何优化值与实验值  
Table 3. Geometry optimization result and experiment values of LN crystal.

Lattice parameter	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
Experimental value	1.02966	1.02966	1.38630	1.27284
Optimization result	1.04829	1.04829	1.41321	1.33821

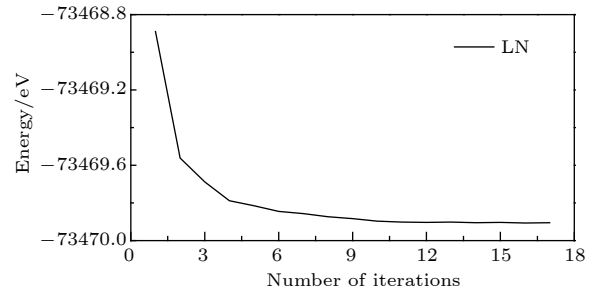


图 2 LN 总能量的迭代变化

Fig. 2. Total energy of geometry optimization in LN crystal.

#### 3.2 纯 LN 及掺杂 LN 晶体的电子结构

纯 LN 和掺杂 LN 晶体的能带结构如图 3 所示, 图 3(a) 中纯 LN 晶体禁带宽度为  $3.54 \text{ eV}$ , 略低于实验值  $3.78 \text{ eV}$ <sup>[26]</sup>. 对带隙的低估是由密度泛函理论本身缺陷引起的<sup>[22]</sup>, 这不影响对带隙相对变化的讨论.

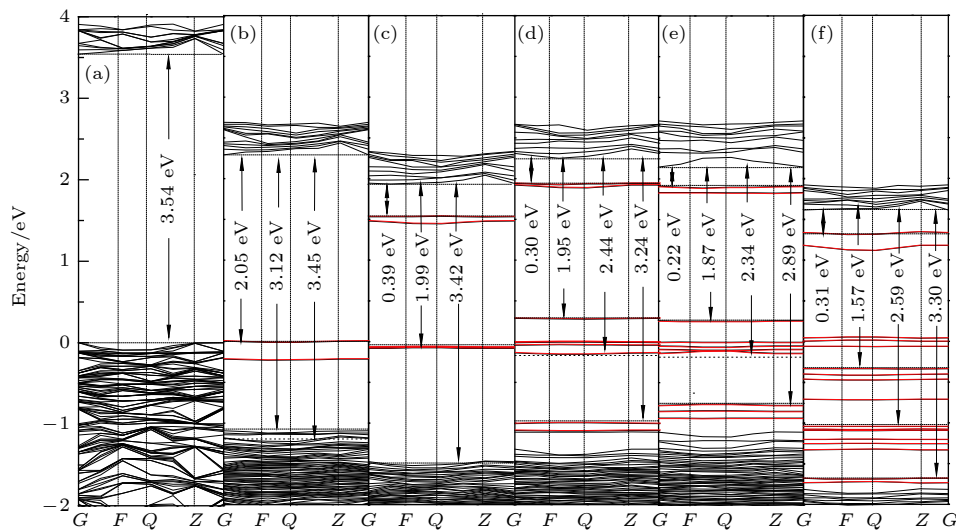


图 3 LN 及不同掺杂 LN 晶体的能带结构图 (a) LN; (b) LN1; (c) LN2; (d) LN3; (e) LN4; (f) LN5

Fig. 3. Band structures of LN and different doped LN crystals: (a) LN; (b) LN1; (c) LN2; (d) LN3; (e) LN4; (f) LN5.

相比纯的 LN 晶体, 掺杂铈酸锂晶体由于对称性降低, 各体系能级分裂程度明显增大, 以致禁带宽度均变窄, 能带结构整体向下移; 禁带内出现杂质能级. 图 3(b) 中 LN1 的禁带宽度为 3.45 eV, 导带底与杂质能级的间距分别为 2.05 和 3.12 eV. 图 3(c) 中 LN2 的禁带宽度为 3.42 eV, 导带底与两条杂质能级的间距分别为 0.39 和 1.99 eV. 图 3(d) 中 LN3 的带隙为 3.24 eV, 导带底与杂质能级的间距分别为 0.30, 1.95 和 2.44 eV, 两共掺杂质价带能级相互交叠而变密集. 从图 3(e) 和图 3(f) 中可以

看出, 掺入抗光折变  $Mg^{2+}$  的 LN4 和 LN5 的带隙分别为 2.89 和 3.30 eV, 在 LN4 中导带底与杂质能级之间的间距分别变为 0.22, 1.87 及 2.34 eV, 在 LN5 中导带底与各杂质能级相距分别为 0.31, 1.57 和 2.59 eV.  $Mg^{2+}$  在费米能级附近没有贡献, 未在禁带中形成新的杂质能级.

不同掺杂 LN 晶体态密度及分态密度如图 4 所示. 图 4(a) 中导带主要由 Nb 4d 轨道贡献; 价带由 Nb 4d 和 O 2p 轨道贡献, 两者轨道能量相近, 轨道之间发生杂化, 表明 Nb 原子和 O 原子之间有

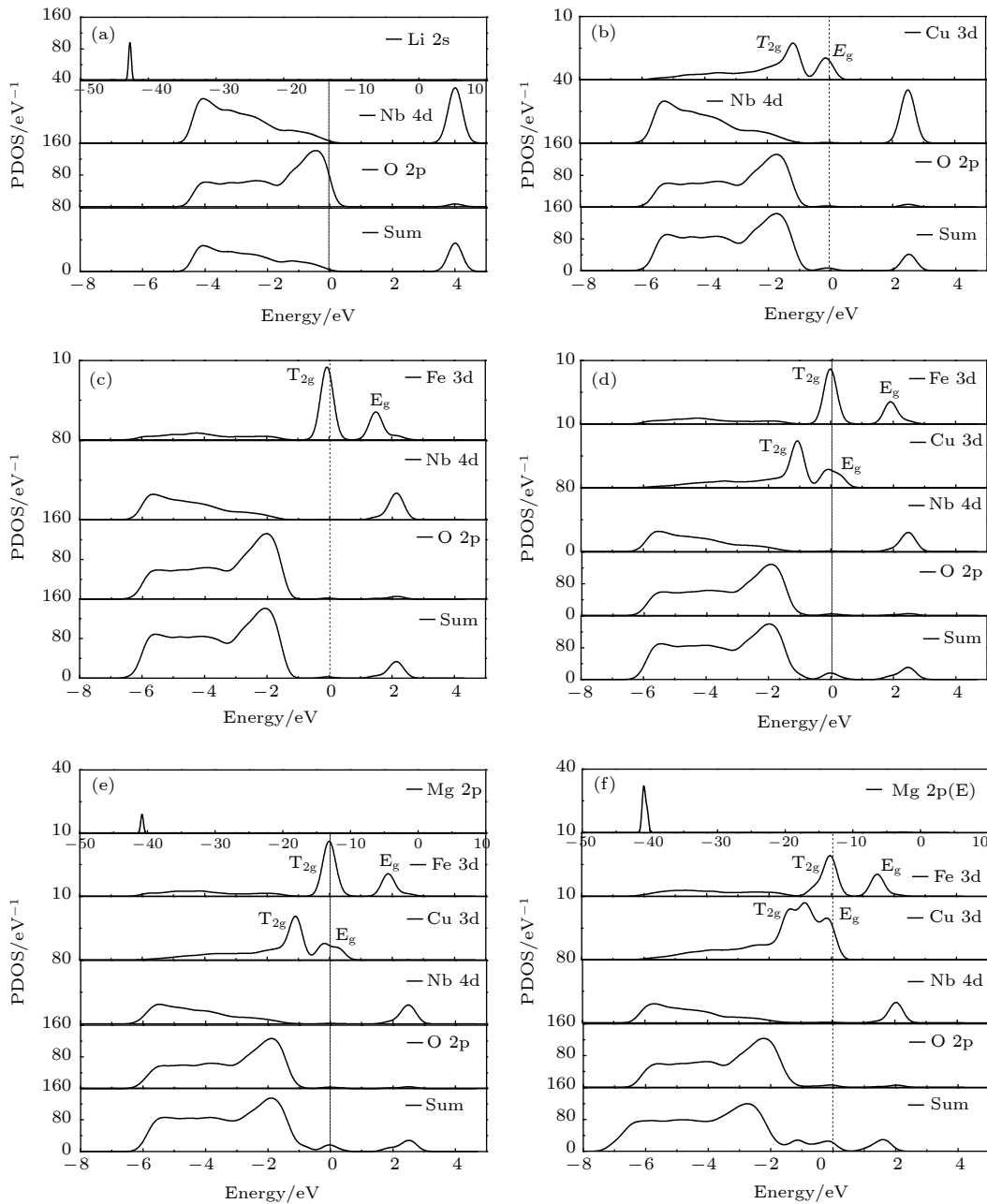


图 4 晶体禁带附近分态密度图 (a) LN; (b) LN1; (c) LN2; (d) LN3; (e) LN4; (f) LN5

Fig. 4. partial densities of states near the forbidden band: (a) LN; (b) LN1; (c) LN2; (d) LN3; (e) LN4; (f) LN5.

共价键形成.  $\text{Li}^+$ 的电子主要集中在 $-43$  eV附近, 远离禁带. 掺杂样品中Cu离子和Fe离子的3d轨道均分别分裂为 $E_g$ 和 $T_{2g}$ 两个轨道[27,28]. d轨道的分裂依赖于晶体场的对称性, 在八面体结构中, 静电场作用下分裂为两重简并( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ )且能量较高的 $E_g$ 轨道和三重简并( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ )且能量较低的 $T_{2g}$ 轨道[29]. LN1费米能级附近主要是由Cu离子的 $E_g$ 轨道贡献[21,27]. Nb的4d轨道, O的2p轨道和Cu的3d轨道在价带能级发生杂化, 形成共价键. LN2导带主要由Nb的4d轨道贡献, Fe离子的 $E_g$ 轨道也有一定的贡献, 费米能级附近主要是由Fe离子的 $T_{2g}$ 轨道贡献[28,30]. LN3中费米能级由Cu离子的 $E_g$ 轨道及Fe离子的 $T_{2g}$ 贡献为主. 导带由Nb 4d轨道和Fe离子的 $E_g$ 轨道贡献, 价带由O 2p, Nb 4d轨道和Cu离子的 $T_{2g}$ 轨道贡献. LN4和LN5在 $-41$  eV附近出现了一个尖锐的态密度峰, 由Mg离子的2p轨道贡献, 局域性很强, 说明 $\text{Mg}^{2+}$ 在晶体中以离子键的形式存在; 各离子在导带、价带及费米能级的贡献与样品LN3相比变化不太大;  $\text{Fe}^{3+}$ 占Nb位与占Li位相比, 其轨道能量较低; LN5中 $\text{Cu}^{2+}$ 的轨道能量的最高峰值较LN4偏高能移动. 另外, 由于电荷补偿的需要, LN5中的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度高于LN4的情况, LN5中 $\text{Cu}^{2+}$ 轨道态密度明显强于LN4中情况.

价带(O 2p轨道)和导带(Nb 4d轨道)能量间的禁带宽度与掺杂相关. 晶体内 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ 的极化能力依次增强, 离子极化能力可以由 $Z^*/r$ 来描述[2], 其中 $Z^*$ 为有效核电荷数,  $r$ 为离子半径. 对于样品LN1, LN2, LN3, LN4, 掺杂离子替换Li位对 $\text{O}^{2-}$ 的极化能力依次增强, 因此禁带宽度依次变窄. 但在LN5中 $\text{Mg}^{2+}$ 占Li位和Nb位,  $\text{Fe}^{3+}$ 占Nb位,  $\text{Fe}^{3+}$  (55.32)和 $\text{Mg}^{2+}$  (13.47)的极化能力弱于 $\text{Nb}^{5+}$  (58.51)的极化能力, 此时 $\text{O}^{2-}$ 的电子云变形减弱, 电子从O 2p轨道向Nb 4d轨道跃迁, 需要的能量增大, 使得禁带宽度较LN4变宽, 这些禁带宽度的变化情况与文献相吻合[31,32].

### 3.3 光学性质

光学性质在电子结构计算的基础上利用0.24 eV的剪刀算符进行修正, 使得计算结果更趋于实验值. 各掺杂体系在可见光区的吸收光谱如

图5所示. LN晶体的禁带宽度(3.54 eV)较宽在可见光区没有光吸收. 掺杂后由于禁带内产生杂质能级, 在可见光区产生了明显的光吸收. 吸收边决定于带隙, 在掺杂LN晶体中其移动与之前的带隙变化以及实验结果一致[33].

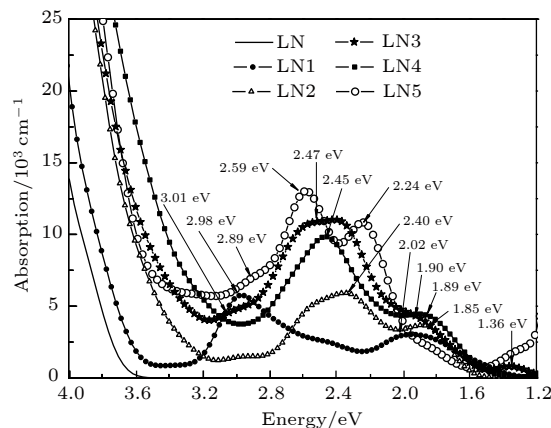


图5 LN及各掺杂体系光吸收光谱

Fig. 5. Absorption of LN and different doped LN crystals.

样品LN1在2.98 eV (416 nm)和2.02 eV (614 nm)处分别出现了吸收峰, 由能带结构图3(b)和分态密度图4(b), 可以认为前者由电子从Cu  $T_{2g}$ 向Nb 4d轨道跃迁产生, 其峰约在2.80—3.20 eV范围内, 与实验中Cu (0.03 mol%): $\text{LiNbO}_3$ 晶体出现在2.93—3.20 eV范围内峰顶为3.10 eV的吸收峰基本吻合[34], 数值上的微小差别来自于峰峰重叠等带来的读数不准; 后者由电子从Cu  $E_g$ 轨道向Nb 4d轨道跃迁产生, 其峰约在1.70—2.70 eV范围内, 有起伏变化, 与文献中所模拟的出现在1.98—2.75 eV范围内峰顶为2.48 eV的吸收峰相符[21]. LN2中吸收峰出现在2.40 eV (517 nm)和1.85 eV (670 nm)处, 结合分态密度图4(c), 认为前者是电子由Fe  $T_{2g}$ 轨道向Nb 4d轨道跃迁产生, 后者是电子由Fe  $T_{2g}$ 轨道向 $E_g$ 轨道跃迁产生, 两吸收峰分别与实验中Mg:Fe(0.5 mol%): $\text{LiNbO}_3$ 晶体的吸收峰2.50 eV (出现在2.38—3.02 eV范围内)[32]及Fe(0.1 mol%): $\text{LiNbO}_3$ 晶体的吸收峰1.60 eV(出现在1.56—1.90 eV范围内)较为相近[34]. LN3中吸收峰出现在3.01 eV (412 nm), 2.47 eV (502 nm), 1.90 eV (653 nm)和1.36 eV (912 nm)附近. 由能带结构图3(d)和分态密度图4(d), 可认为3.01 eV处吸收峰由电子从Cu离子轨道跃迁产生, 受共掺铁离子的影响峰位置略有偏移; 2.47 eV

的吸收峰对应电子由 Fe 离子轨道的跃迁, 因共掺离子影响峰值增高, 峰宽变宽; 1.90 eV 的吸收峰由 Fe 的  $T_{2g}$  轨道向  $E_g$  轨道跃迁和 Cu 的  $E_g$  向 Nb 4d 轨道跃迁共同产生<sup>[21]</sup>; 吸收峰 1.36 eV 是由电子从 Cu 的  $T_{2g}$  轨道向  $E_g$  轨道跃迁产生, 与实验中 Cu(0.05 mol%):LiNbO<sub>3</sub> 晶体 1.40 eV 的吸收峰 (出现在 1.20—1.41 eV 范围内) 相近<sup>[34]</sup>. LN4 中吸收峰出现在 2.45 eV (506 nm) 和 1.89 eV (656 nm) 处, 相比 LN3 吸收峰向低能方向偏移, 而 3.01, 1.36 eV 处的吸收峰消失, 可以认为受 Mg<sup>2+</sup> 掺入的影响. 3.01 eV 峰的所谓消失是与吸收边的红移相关, 吸收边与靠近其较强的 2.45 eV 峰叠加, 掩盖了较弱的 3.01 eV 峰. LN5 的吸收峰出现在 2.89 eV (429 nm), 2.59 eV (479 nm) 和 2.24 eV (554 nm) 附近, 第 2 个峰与 LN4 相比, 吸收峰位置略有变化, 峰值明显增高, 与图 4(f) 分态密度变化情况一致, 可能与 Fe 离子的占位情况有关. 由电子从 Cu 3d 轨道向 Nb 4d 轨道跃迁和 Fe  $T_{2g}$  轨道向  $E_g$  轨道跃迁共同产生的 2.24 eV 吸收峰, 相比 LN4 发生微小偏移, 波峰明显增高, 半高宽变窄, 此模型中由于电荷补偿的需要 Cu 离子浓度较大, 其吸收更强.

从吸收谱来看 2.9 eV 附近和 2.5 eV 附近的这两个峰, 分别为 Cu 离子和 Fe 离子的吸收峰, 在光存储应用中常被用为光折变功能吸收. 前一个峰, 在双掺和三掺样品比较时, 在 LN5 中有相对强的吸收, 且离吸收边距离相对较远, 没有出现 LN4 中吸收峰形完全被掩盖那样的情况. 这个峰的吸收可作为双光全息存储的擦除光吸收, 从吸收谱图来看, 虽然均是 Cu 离子的吸收, 但由于掺杂情况的不同吸收峰位置会有一定的移动, 因而峰形的显现对于选择确切的擦除光波长是必要的. 后一个峰, 这个峰的吸收可充当双光全息存储的读取和写入光吸收, LN5 相对有最强吸收和宽度窄的特点对于读取和写入是有益的. 在 LN5 的吸收谱中, 虽然 2.9 eV 附近和 2.5 eV 附近的这两个峰较靠近有重叠, 但 2.5 eV 峰明显更强和较窄, 在读取时取峰值波长附近值所对应的 2.9 eV 峰的吸收是趋于零的, 因而读取时不会影响深能级存储的信息. 从吸收谱来看, LN5 比 LN4 更适用双光存储应用.

全息存储体系的衍射效率 ( $\eta$ ) 为衍射光强与透射光强之比, 每个全息图的衍射效率可近似表示为<sup>[35]</sup>

$$\eta = \left( \frac{\tau_e \pi \Delta n L}{\tau_w \lambda M \cos \theta} \right)^2 = \left( \frac{M/\#}{M} \right)^2, \quad (1)$$

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

其中  $\tau_e$  为擦除时间常数,  $\tau_w$  为记录时间常数,  $M$  为全息图数,  $\lambda$  是记录光波长,  $L$  是晶体厚度,  $\theta$  是布拉格角,  $\Delta n$  表示折射率的变化幅度,  $n_{\text{eff}}$  为晶体折射率,  $\gamma_{\text{eff}}$  为有效电光系数. 动态范围 ( $M/\#$ ) 和灵敏度 ( $S$ ) 是双光全息存储的两个重要参数, 结合 (1) 式可表示为<sup>[36]</sup>

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

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

其中  $I$  是记录强度, (1)—(4) 式表明: 记录光的吸收增强, 可以更快达到空间电荷场  $E_{\text{SC}}$  的稳定状态, 缩短记录时间, 提高记录灵敏度和动态范围. 例如使用蓝光 488 nm 作为记录光, LN5 对记录光吸收更强, 相对于文中其他样品, LN5 的动态范围更好, 记录灵敏度更高.

从另一方面来考虑, 记录时间 ( $\tau_w$ ) 与光电导率 ( $\sigma_{\text{ph}}$ ) 的关系可表达为<sup>[36]</sup>

$$\tau_w \approx \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{4\pi \sigma_{\text{ph}}}. \quad (5)$$

样品 LN5 中 Mg<sup>2+</sup> 占 Li 位和 Nb 位, Fe<sup>3+</sup> 占 Nb 位, 电荷补偿形式采用自补偿, 相比样品 LN4 锂空位缺陷离子浓度减少, 即电子的无用陷阱减少, 电子受激更易集中于导带, 以致双光全息存储光电导率  $\sigma_{\text{ph}}$  增加, 记录时间  $\tau_w$  缩短; 光照时间缩短, 使得晶体光损伤降低, 导致存储中的散射噪声降低, 使得再现图像的质量得以提高, 因此可以增加双光全息存储的光电导率来提高再现图像的质量.

另外, 2.24 eV (554 nm) 这个吸收峰对应的仍然是光折变吸收, 即从掺杂离子到导带的吸收, 因而也可以被用于双光存储的一个中心, 其波长较长用作记录光也是一种选择. 在 LN5 中该峰较强、较窄, 利用时比 LN4 更具优势.

## 4 结 论

通过对纯 LN 及掺杂 LN 晶体电子结构、光学性质的研究发现, 掺 Cu, Fe 铌酸锂晶体禁带内杂质能级由 Cu 3d, Fe 3d 轨道贡献为主; 共掺 LN

晶体在 2.89, 2.59 和 2.24 eV 附近形成吸收峰, 峰的位置、强度与光折变掺杂离子占位以及抗光折变离子浓度相关. 双光全息存储应用中, Cu:Fe:LN 晶体可以作为媒介物质, Cu, Fe 离子可分别充当深、浅能级中心. 加入抗光折变 Mg 离子且其浓度达到阈值时将影响 Fe 离子的占位, 影响晶体场分布, 进而改变吸收峰的位置和强弱; 同时也影响吸收边的移动. 研究表明, 与未达阈值的情况相比, Mg 离子浓度达到阈值的 Cu:Fe:Mg:LN 晶体具有双光全息存储的记录时间较短、动态范围 ( $M/\#$ ) 和灵敏度 ( $S$ ) 值更大、再现图像的质量较高的特点, 更适宜作为存储媒介.

### 参考文献

- [1] Adibi A, Buse K, Psaltis D 2001 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **18** 584
- [2] Sun X D, Luo S H, Wang J, Jiang Y Y, Shi H X 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 115413
- [3] Vonderlinde D, Glass A M, Rodgers K F 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 155
- [4] Buse K, Adibi A, Psaltis D 1998 *Nature* **393** 665
- [5] Zhang X, Liang G J, Xu Z P 2019 *Opt. Mater.* **96** 109318
- [6] Chen Y, Piao R Q, Zhang C Y, Zhang Z B, Xu J Q, Zhang D L 2018 *Appl. Phys. B* **124** 206
- [7] Xu C, Leng X S, Xu L, Wen A H, Xu Y H 2012 *Opt. Commun.* **285** 3868
- [8] Liu D, Liu L R, Zhou C H, Ren L Y, Li G G 2002 *Appl. Opt.* **41** 6809
- [9] Chen S L, Liu H D, Kong Y F, Huang Z H, Xu J J 2006 *Cryst. Res. Technol.* **41** 790
- [10] Wang R, Xu Y L, Wei Y D, Zhao C Z 2001 *Acta Photonica Sin.* **30** 1307 (in Chinese) [王锐, 徐衍岭, 韦永德, 赵朝中 2001 光子学报 **30** 1307]
- [11] Dai L, Liu C R, Tan C, Yan Z H, Xu Y H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 044207
- [12] Wang L P, Dai L, Liu C R, Han X B, Shao Y, Xu Y H 2019 *Opt. Mater.* **89** 118
- [13] Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1013
- [14] Kong Y F, Xu J J, Zhang G Y 2005 *Multi-function Photoelectric Materials LiNbO<sub>3</sub> Crystal* (Beijing: Sciences Press) pp42, 43 (in Chinese) [孔勇发, 许京军, 张光寅 2005 多功能光电材料-铌酸锂晶体 (北京: 科学出版社) 第42, 43页]
- [15] Kuang M Q, Wu S Y, Zhang H M 2012 *Optik* **123** 1601
- [16] Dai L, Han X B, Shao Y, Wang L P, Liu C R, Xu Y H 2018 *Mod. Phys. Lett. B* **32** 1850328
- [17] Zaldo C, Prieto C 1992 *Ferroelectrics* **134** 47
- [18] Boker A, Donnerberg H, Schirmer O F, Feng X Q 1990 *J. Phys. Condens. Matter.* **2** 6865
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] 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
- [21] Zhao B Q, Zhang Y, Qiu X Y, Wang X W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 014212 (in Chinese) [赵佰强, 张耘, 邱晓燕, 王学维 2016 物理学报 **65** 014212]
- [22] Wang W W, Zheng D H, Hu M Y, Saeed S, Liu H D, Kong Y F, Zhang L X, Xu J J 2019 *Materials* **12** 100
- [23] Wang W, Wang R, Zhang W, Xing L L, Xu Y L, Wu X H 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14347
- [24] Boysen H, Altorfer F 1994 *Acta Cryst. B* **50** 405
- [25] David S S, Janice A S (translated by Li J, Zhou Y) 2014 *Density Functional Theory* (Beijing: National Defense Industry Press) pp220–224 (in Chinese) [戴维, 杰尼斯著 (李建, 周勇译) 2014 密度泛函理论 (北京: 国防工业出版社) 第220–224页]
- [26] Veithen M, Gonze X, Ghosez P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 187401
- [27] Tsuboi T, Grinberg M, Kaczmarek S M 2002 *J. Alloys Compd.* **341** 333
- [28] Kar S, Verma S, Bartwal K S 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 4424
- [29] Pan D K, Zhao C D, Zheng Z X 1983 *Material Structure* (Beijing: People Education Press) pp340–346 (in Chinese) [潘道铠, 赵成大, 郑载兴 1983 物质结构 (北京: 人民教育出版社) 第340–346页]
- [30] Gao P, Liu Q J, Zhang X J 2010 *Acta phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [高攀, 柳清菊, 张学军 2010 物理学报 **59** 4930]
- [31] Xu H X, Chernatynskiy A, Lee D, Sinnott S B, Gopalan V, Dierolf V, Phillipot S R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 184109
- [32] Bae S I, Ichikawa J, Shimamura K, Onodera H, Fukuda T 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 94
- [33] Zhang T, Wang B, Ling F R, Fang S Q, Xu Y H 2004 *Mater. Chem. Phys.* **83** 350
- [34] Pankratov V, Millers D, Grigorjeva L, Matkovskii A O, Potera P, Pracka I, Lukasiewicz T 2003 *Opt. Mater.* **22** 257
- [35] Yang Y P, Psaltis D, Luennemann M, Berben D, Hartwig U, Buse K 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1491
- [36] Dai L, Jiao S S, Xu C, Li D Y, Lin J Q, Xu Y H 2014 *Mod. Phys. Lett. B* **28** 1450038

# First-principles study of Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals\*

Luo Ya   Zhang Yun<sup>†</sup>   Liang Jin-Ling   Liu Lin-Feng

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

( Received 27 November 2019; revised manuscript received 6 January 2020 )

## Abstract

In this paper the electronic structures and optical properties of Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals and their comparative groups are investigated by first-principles based on the density functional theory to explore the characteristics of charge transfer in crystals and analyse the parameters of the two-colour holographic storage technology based on optical properties of crystals. The basic crystal model is built as a supercell structure  $2 \times 2 \times 1$  of near-stoichiometric pure LiNbO<sub>3</sub> crystal with 120 atoms, including 24 Li atoms, 24 Nb atoms and 72 O atoms. Above that the five doped crystal models are established as follows: the copper doped LiNbO<sub>3</sub> crystal (Cu:LiNbO<sub>3</sub>), the ferri doped LiNbO<sub>3</sub> crystal (Fe:LiNbO<sub>3</sub>), the copper and ferri co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal (Cu:Fe:LiNbO<sub>3</sub>), the copper, ferri and magnesium tri-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal (Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub>) with doping ions at Li sites, and the copper, ferri and magnesium tri-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal (Cu:Fe:Mg(E):LiNbO<sub>3</sub>) with ferri ions at Nb sites and magnesium ions at both Li sites and Nb sites. The last two models represent the concentration of Mg ions below the threshold ( $\sim 6.0$  mol%) and over the threshold respectively. The charge compensation forms are taken successively as  $\text{Cu}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$ ,  $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - 2\text{V}_{\text{Li}}^-$ ,  $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - \text{Cu}_{\text{Li}}^+ - 3\text{V}_{\text{Li}}^-$ ,  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - \text{Cu}_{\text{Li}}^+ - 4\text{V}_{\text{Li}}^-$  and  $3\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-} - \text{Fe}_{\text{Nb}}^{2-} - 2\text{Cu}_{\text{Li}}^+$  in doped models. The results show that the extrinsic defect levels within the forbidden band of Cu:LiNbO<sub>3</sub> crystal and Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal are mainly contributed by the 3d orbits of Cu ions and the 3d orbits of Fe ions respectively. The forbidden band widths are 3.45 eV and 3.42 eV respectively in these two samples. In Cu:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal, the impurity levels are contributed by the 3d orbits of Cu and Fe ions; the forbidden band width is 3.24 eV; the absorption peaks are formed at 1.36, 2.53, and 3.01 eV. The Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> and Cu:Fe:Mg(E):LiNbO<sub>3</sub> crystal present the forbidden band width of 2.89 eV and 3.30 eV respectively; the absorption peaks are formed at 2.45, 1.89 eV and 2.89, 2.59 eV, 2.24 eV, respectively. In Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystal, the weak absorption peak at 3.01 eV disappears, because of the superposition of the red-shifted absorption edge and the next bigger peak. The peak locations move slightly, which can be explained by the crystal field changing under the different doping concentrations and the different occupying positions of doping ions. In Cu:Fe:Mg(E):LiNbO<sub>3</sub> crystal, the absorption peak near 2.5 eV is stronger than that of the other tri-doped crystal, which may be caused by the deference in occupancy among Fe ions. The peak at 2.9 eV can be chosen as erasing light, and the peak at 2.5 eV as write and read light in the two-center nonvolatile holography. The tri-doped crystal with Mg<sup>2+</sup> concentration over the threshold shows obvious absorption peak at 2.9 eV and stronger absorption at 2.5 eV, which is beneficial for this application. The strong absorption of write light can shorten the time to reach the saturation of diffraction efficiency, then increase the dynamic range ( $M/\#$ ) and the sensitivity ( $S$ ). Meanwhile, in this Mg doping condition, write time can be shortened, so optical damage can be weakened, and finally the image quality can be optimized.

**Keywords:** tri-doped lithium niobate crystals, first-principles, electronic structure, absorption spectrum

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

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191799

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

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