

Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> 晶体电子结构和吸收光谱的第一性原理研究

赵佰强 张耘 邱晓燕 王学维

First-principles study of the electronic structures and absorption spectrum of Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals

Zhao Bai-Qiang Zhang Yun Qiu Xiao-Yan Wang Xue-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 124210 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.124210

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124210>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 带隙变化的第一性原理研究

First-principles study on the band-gap changes of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> under high pressure

物理学报.2015, 64(11): 114213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.114213>

Na<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究

First principles study on the electronic structures and optical properties of Na<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

物理学报.2014, 63(18): 184208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.184208>

用 Z-扫描技术研究卟啉铜偶合 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 有机-无机材料的非线性吸收特性

Nonlinear absorption properties of Cu(II)meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphine in TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> organic-inorganic gel using Z-scan technique

物理学报.2012, 61(18): 184213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.184213>

基于介质谐振器原理的左手材料设计

All-dielectric left-handed metamaterial design based on dielectric resonator theory

物理学报.2011, 60(7): 074201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.074201>

一种侧链共轭噻吩共聚物增强的三阶非线性光学特性

Enhanced third order nonlinear optical property of a side-chain conjugated thiophene copolymer

物理学报.2011, 60(4): 044211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.044211>

# Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> 晶体电子结构和吸收光谱的第一性原理研究\*

赵佰强 张耘<sup>†</sup> 邱晓燕 王学维

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2014年10月23日收到; 2014年12月3日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理, 研究了LiNbO<sub>3</sub>晶体以及不同Mg浓度的Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub>晶体的电子结构和吸收光谱. 研究结果显示: 掺铁铌酸锂晶体的杂质能级由Fe的3d轨道和O的2p轨道贡献, 禁带宽度为2.845 eV; 对于Mg, Fe共掺样品, Mg的浓度小于或等于阈值时, 禁带宽度分别为2.901和2.805 eV; 掺铁铌酸锂晶体的吸收谱在2.3和2.6 eV处分别存在一个吸收峰, 其强度因Mg的浓度不同而发生变化. 研究结果还表明, 不同浓度的Mg对晶体内Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的浓度以及占位产生了不同的影响. 还提出了光电子的形成不应单独考虑铁的轨道电子态, 而应同时考虑与铁成键的氧的轨道电子态的观点.

**关键词:** 第一性原理, LiNbO<sub>3</sub>晶体, 电子结构, 吸收光谱

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

**DOI:** 10.7498/aps.64.124210

## 1 引言

铌酸锂晶体作为一种杰出的光折变材料, 已经被广泛地应用于各种线性、非线性光电器件, 例如三维光折变全息存储器、光波导、光参量振荡器、激光倍频器等<sup>[1-4]</sup>. 然而由于其结构的特殊性, 即在晶体中Li<sup>+</sup>和Nb<sup>5+</sup>几乎具有相同的离子半径, 但是Li—O键的强度远弱于Nb—O键, 这使得生长的晶体趋向于非化学计量比([Li]/[Nb]<1). 因此, 铌酸锂晶体中会存在大量的本征缺陷结构, 如锂空位(V<sub>Li</sub><sup>-</sup>)、反位铌(Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>)等<sup>[5]</sup>, 这影响了铌酸锂晶体的性质, 限制了它的一些实际应用. 但也正是由于这个特点, 使其很容易引入其他的掺杂离子, 以此改变其光电性质. 通常可以将过渡金属元素和稀土元素掺杂到铌酸锂晶体中来拓展晶体的应用<sup>[6]</sup>.

双色全息存储以其高存储密度、高冗余度、快速并行处理、可进行并行内容寻址等特点引起了人们极大的兴趣<sup>[7]</sup>. 在各种无机材料中, 掺铁铌酸锂

晶体作为双色全息存储的首选材料已被广泛研究. 研究表明, 掺铁铌酸锂晶体在全息存储应用中具有高衍射效率和长暗存储时间的特点, 但是抗光损伤能力较低, 响应时间较长<sup>[7,8]</sup>. 研究发现, 铁、镁共掺后晶体的抗光损伤能力明显提高, 响应时间大幅度缩短<sup>[9]</sup>. 一般认为, 光电导的提高可以使得以电荷迁移为基础的双色全息存储的衍射效率增大、响应时间缩短. 然而, 尚缺乏对于这种掺杂体系的光电导改变机理的理论研究. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理, 采用超胞模型对掺Fe及Fe, Mg共掺铌酸锂晶体电子结构和光吸收性质进行了研究, 从理论上阐述了掺杂对铌酸锂晶体电子结构和光吸收性质的影响机理, 这将为铌酸锂晶体的光电应用提供一定的参考.

## 2 模型建立和计算方法

LiNbO<sub>3</sub> (简称LN)晶体的空间群为R3c (No. 161)3m点群. 实验给出LN的晶格常数为 $a = b =$

\* 国家自然科学基金(批准号: 11274257)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: yzhang@swu.edu.cn

5.1483 Å,  $c = 13.8631$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 318.21$  Å<sup>3</sup> [10]. 晶体内各原子坐标如表 1 所列.

根据表 1 建立铌酸锂晶体的  $2 \times 1 \times 1$  超胞模型如图 1 所示. 模型包含 60 个原子, 其中 12 个 Li 原子, 12 个 Nb 原子, 36 个 O 原子. 利用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包进行计算, 采用平面波超软赝势, 平面波截断能为 340 eV, 交换-关联能采用广义梯度近似中的 PW91 泛函 (GGA-PW91), 自洽收敛精度设置为  $2 \times 10^{-6}$  eV/atom, 作用在每个原子上的力不大于 0.05 eV/Å, 内应力不大于 0.1 GPa, 采用  $6 \times 6 \times 2$  的 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  点对全布里渊区求和, 能量计算在倒易空间中进行 [11].

表 1 LN 晶体内各原子坐标  
Table 1. Coordinate of atoms within LN crystal.

原子	氧化态	$x$	$y$	$z$
Li	1	0	0	0.2802
Nb	5	0	0	0
O	-2	0.0477	0.3435	0.0633

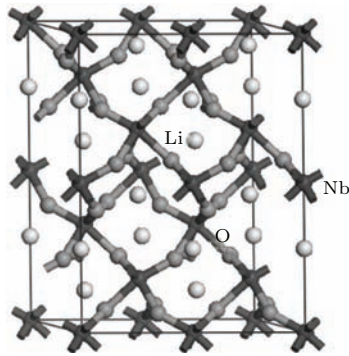


图 1 LN 晶体结构

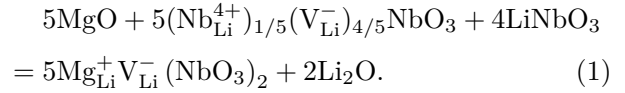
Fig. 1. Structure of LN crystal.

几何优化后晶体的晶格常数如表 2 所列. 从表 2 所列计算结果可以看出, 优化后晶格常数都有所增加, 但是与实验值的相对误差在 1.5% 左右, 因此体系的结构基本未发生较大的变化, 表明计算采用的理论模型和计算方法是合理可信的.

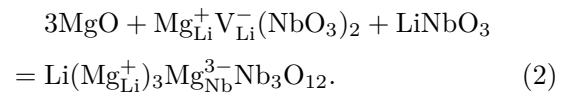
表 2 LN 晶体几何优化结果  
Table 2. Geometry optimization result of LN crystal.

晶格常数	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
初始值	10.2966	5.1483	13.8631	636.42
优化结果	10.4495	5.2250	14.0887	665.09

掺杂模型采用目前普遍认同的锂空位模型, 镁离子在晶体中的占位情况如下 [9,12,13]: 掺 Mg 浓度在 0 mol%—2 mol% 范围内, Mg 优先占据 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>, 将其推回到正常的铌位, 这一过程持续到 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> 完全消失, 可表示为

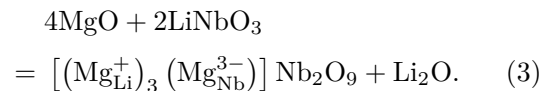


在 2 mol%—3 mol% 范围内, Mg 取代正常的铌位, 替换过程可表示为



以上两个过程晶体内的电荷补偿形式均为 V<sub>Li</sub><sup>-</sup> (即 Mg<sub>Li</sub><sup>+</sup>—V<sub>Li</sub><sup>-</sup>).

当 Mg 的浓度达到 5.0 mol% 时, Mg 开始占据正常的铌位, 此时晶体内 Mg 的浓度称为阈值浓度, 电荷补偿形式为自电荷补偿 (即 3Mg<sub>Li</sub><sup>+</sup>—Mg<sub>Nb</sub><sup>3-</sup>), 可表示为



铁离子有两个可能的价态, 即 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup>, 其占位情况更为复杂. 在光折变应用中, 掺铁浓度一般为 0.1 mol% 左右 [14], 在此浓度下铁离子一般占铌位, 电荷补偿由 V<sub>Li</sub><sup>-</sup> 完成. 本文的研究中铁的掺杂量远小于阈值, 而镁的掺杂量选择小于和等于阈值两种情况; 在这些模型的基础上探究不同浓度的 Mg 对掺铁铌酸锂晶体电子结构和光吸收性质产生的影响. 铁、镁共掺且 Mg 的浓度低于阈值浓度时, 二者同时占铌位, 并产生一定量的 V<sub>Li</sub><sup>-</sup> 来保持电荷平衡; 当 Mg 的浓度接近阈值浓度, 由于 Mg<sup>2+</sup> 的电负性 (1.2) 比 Fe<sup>3+</sup> 的电负性 (1.9) 更接近 Li<sup>+</sup> 的电负性 (1.0), 因此 Mg 优先占铌位并将 Fe 推向铌位, 此时电荷补偿形式为 2Mg<sub>Li</sub><sup>+</sup>—Fe<sub>Nb</sub><sup>2-</sup> [12,15]. 据此本文在优化后的理想模型的基础上分别建立掺铁铌酸锂晶体, 记为 Fe:LN; 铁镁共掺铌酸锂晶体 (Mg 浓度 2 mol%—3 mol%), 记为 Fe:Mg(L):LN; 铁镁共掺铌酸锂晶体 (Mg 浓度约为 5.0 mol%), 记为 Fe:Mg(E):LN. 各模型参数与 LN 晶体参数设置相同.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 LN及掺杂LN的电子结构

图2所示为几何优化后LN及不同掺Mg浓度的Fe:Mg:LN晶体能带结构. 从图2(a)可以看出, LN晶体禁带宽度为3.477 eV, 略小于实验值3.780 eV<sup>[16]</sup>, 这是由于本次计算所采用的GGA得到的带隙值要比实验值偏低<sup>[17]</sup>. 从图2(b)可以看出, Fe:LN在费米能级附近出现杂质能级, 导带和价带相对于LN都向低能方向发生了不同程度的移动, 禁带宽度缩小为2.845 eV. 从图2(c)和图2(d)可以看出, 掺入Mg后, 在禁带中没有新的能级产生. 掺Mg浓度小于或等于阈值, 禁带宽度分别为2.901 eV和2.805 eV. 掺杂后由于晶体的对称性下降, 能级分裂程度明显增大.

LN及不同掺Mg浓度的Fe:Mg:LN晶体态密

度及分态密度(以Fe:Mg(L):LN为例)如图3所示. 从图3(a)可以看出, LN主要有6个态密度峰, 双掺样品在费米能级附近和-41.5 eV左右分别出现一个新的态密度峰. 从图3(b)可以看出, 3.5—5.0 eV(导带)主要是由Nb的4d轨道贡献, O的2p轨道和Fe的3d轨道也有贡献; 0—4.8 eV(价带)主要由O的2p轨道贡献; Nb的4d轨道和Fe的3d轨道也有贡献; 价带下方低能级的态密度峰分别是由O的2s轨道、Nb的4p轨道、Mg的2p轨道、Li的2s轨道以及Nb的4s轨道贡献. 从分态密度图也可以看出: 费米能级附近态密度峰由Fe的3d轨道和O的2p轨道贡献, 这也表明Fe和O之间有一定的成键; -41.5 eV处出现了一个尖锐的态密度峰, 它是由Mg的2p轨道贡献的, 峰形尖锐, 局域性很强, 说明Mg在晶体中是以离子键的形式存在. 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, 与能带结构中导带和价带的移动是一致的.

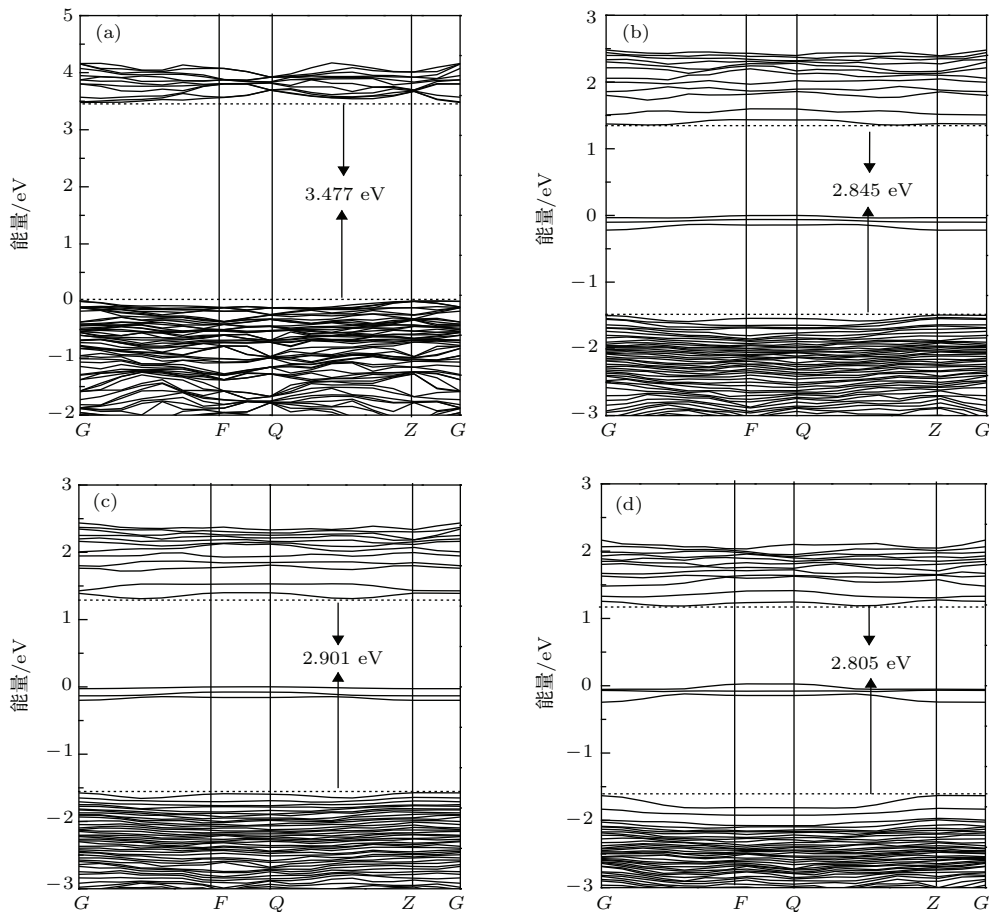


图2 LN及不同掺Mg浓度的Fe:Mg:LN晶体的能带结构图 (a) LN; (b) Fe:LN; (c) Fe:Mg(L):LN; (d) Fe:Mg(E):LN

Fig. 2. Band structure of LN, Fe:LN, and Fe:Mg:LN crystals: (a) LN; (b) Fe:LN; (c) Fe:Mg(L):LN; (d) Fe:Mg(E):LN.

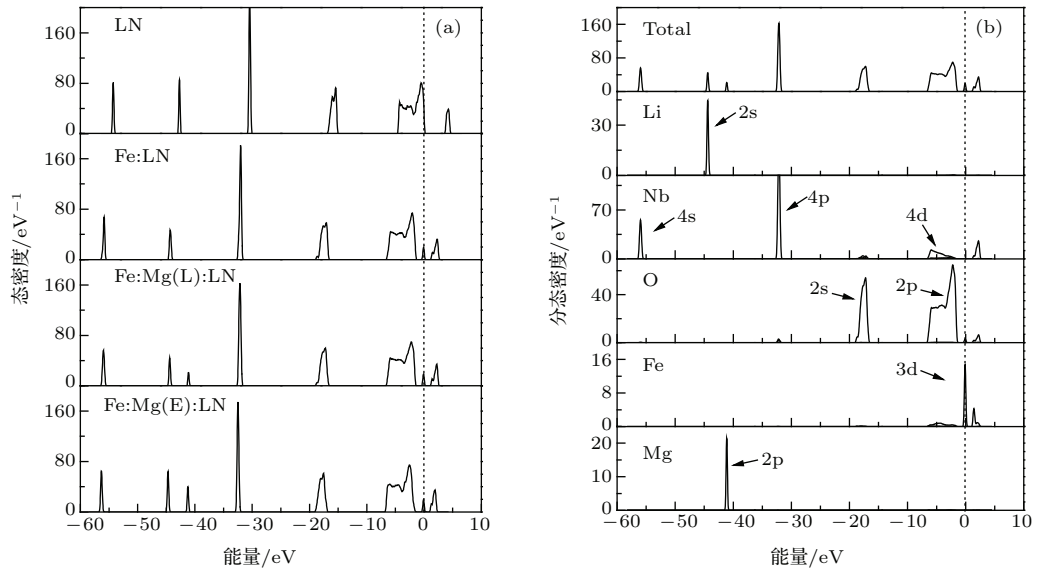


图3 晶体态密度图 (a) LN 及不同掺 Mg 浓度的 Fe:Mg:LN 晶体态密度图; (b) Fe:Mg(L):LN 晶体分态密度图  
 Fig. 3. Density of states of crystals: (a) density of states of LN and Fe:Mg:LN crystals; (b) partial density of states of Fe:Mg(L):LN crystal.

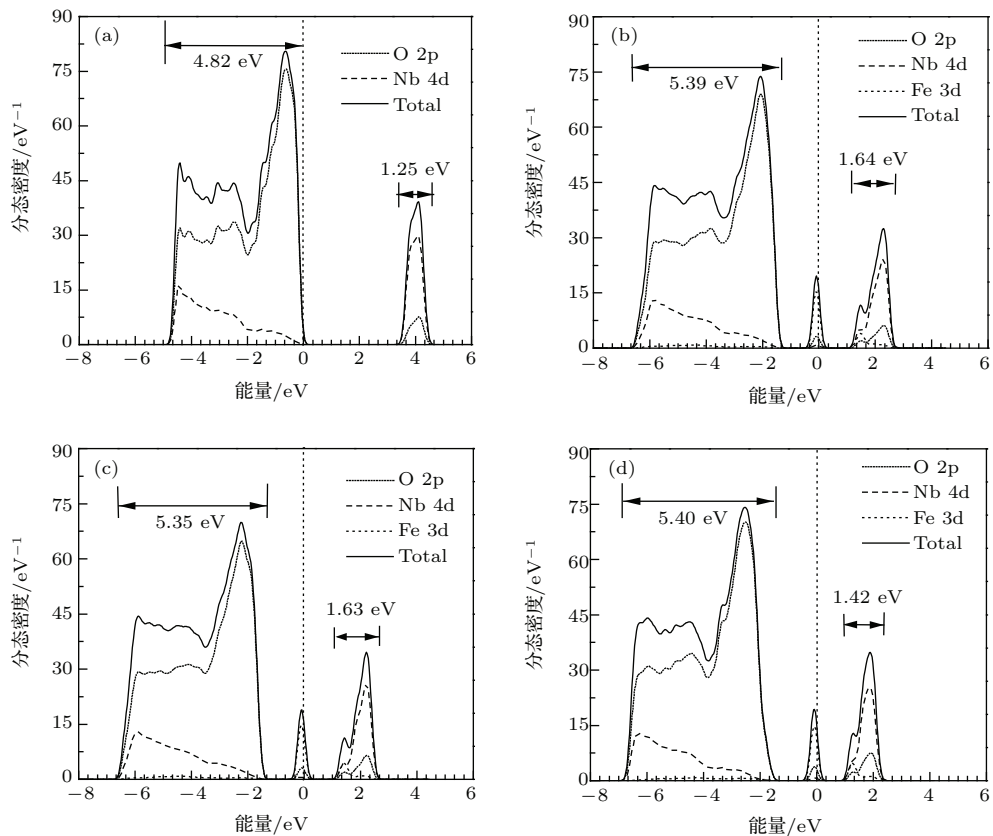


图4 晶体禁带附近分态密度图 (a) LN; (b) Fe:LN; (c) Fe:Mg(L):LN; (d) Fe:Mg(E):LN  
 Fig. 4. Partial density of states near the forbidden band: (a) LN; (b) Fe:LN; (c) Fe:Mg(L):LN; (d) Fe:Mg(E):LN.

LN 及不同掺 Mg 浓度的 Fe:Mg:LN 晶体禁带附近分态密度如图 4 所示。从图 4(b)–(d) 可以看出, 掺 Fe 后晶体内电子最高占据态不再是 O 的 2p

轨道, 而是 Fe 的 3d 轨道 (CASTEP 软件默认系统能量为零处为最高占据态<sup>[18]</sup>)。Nb 的 4d 轨道、O 的 2p 轨道能量相近, 轨道之间发生了明显的杂化, 可



以推断O和Nb之间有很强的成键,这与文献[19]的计算结果一致.掺杂后,带宽不同程度地增大(如图4箭头所示),表明Nb, O轨道电子非局域性增强,二者之间具有更高的共价性.从图4(b)可以看出,Fe的3d轨道、O的2p轨道和Nb的4d轨道在 $-6.67$ — $-1.29$  eV和 $1.11$ — $2.82$  eV能量范围内发生了杂化,导致价带和导带同时向低能方向移动,但是价带比导带下移幅度更小,导致带隙减小.从图4(c)可以看出,Mg以低浓度掺入Fe:LN时,Mg对带隙附近的态密度并没有贡献,而由图2(c)可知其带隙较单掺Fe时增大.这是由于 $Mg^{2+}$ 对 $O^{2-}$ 的极化能力(11.9)相比 $Fe^{3+}$ 对 $O^{2-}$ 的极化能力(55.3)弱,使得 $O^{2-}$ 的电子云变形减弱,价带顶由图4(b)的 $-1.22$  eV移动到 $-1.28$  eV,致使带隙增大.Mg的浓度达到阈值时,Mg占锂位,而使大多数Fe都占铌位, $Fe^{3+}$ 的极化能力强于 $Nb^{5+}$ 的极化能力(52.5),此时 $O^{2-}$ 的电子云变形增强.同时由于晶体场作用,位于氧八面体内Fe的3d轨道发生分裂[20],与导带Nb的4d轨道、O的2p轨道完全交叠,使O和Nb, Fe之间成键增强,导致导带底由图4(c)的 $1.07$  eV移动到 $0.93$  eV,从而引起带隙减小.带隙的如此变化很好地解释了实验上Fe:LN的吸收边相对于LN红移,掺Mg后吸收边相对于Fe:LN紫移,当Mg的浓度高于阈值浓度时吸收边转而红移的现象[2,19,21].

### 3.2 光学性质

在电子结构计算的基础上利用剪刀算符进行修正,各掺杂体系在可见光区的吸收光谱如图5所示.从图5可以看出,LN晶体在可见光区没有光吸收,这是因为LN晶体的禁带宽度( $3.78$  eV)较宽,而可见光不能提供电子从价带到导带跃迁的能量.掺杂后由于禁带内产生了杂质能级,在可见光区产生了明显的光吸收,吸收边的移动与之前的带隙变化以及实验结果一致[21].

对于Fe:LN,在 $2.3$ 和 $2.6$  eV处分别产生一个强吸收峰和一个较弱伴峰.有低于阈值的Mg掺入时,在 $2.3$ 和 $2.6$  eV处同时表现出光吸收.当Mg达到阈值浓度时, $2.6$  eV处吸收峰消失,此时 $2.3$  eV处吸收强度达到最大.我们认为:当晶体中只存一种杂质Fe时,晶体中Fe主要以 $Fe^{3+}$ 的形式存在, $Fe^{2+}$ 浓度相对较低[22].电子吸收光子发生 $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$

跃迁,从而在 $2.3$  eV处产生一个吸收峰,并且覆盖了电子从施主中心 $Fe^{2+}$ 被激发到 $Nb^{5+}$ 在 $2.6$  eV处产生的吸收峰[23].当有Mg掺入时, $2.3$  eV处吸收峰强度减弱,而 $2.6$  eV处吸收峰强度增强,可以判断 $Fe^{3+}$ 的浓度降低, $Fe^{2+}$ 的浓度升高.由于本次研究选取Fe的浓度远小于阈值, $Fe^{2+}$ 占铌位的机会很小,但当Mg的浓度达到其阈值时,晶体内大多数 $Fe^{2+}$ 被光电离成 $Fe^{3+}$ 并被推到铌位[24].此时晶体内 $Fe^{2+}$ 浓度很低,所以 $2.6$  eV处吸收峰消失.铌位 $Fe^{3+}$ 的浓度提高, $2.3$  eV处吸收强度增强.大量研究表明,Mg浓度接近阈值情况下晶体光电导较Mg浓度远小于阈值时增大[1].众所周知,一中心模型光电导 $\sigma_{ph}$ 正比于浓度比( $c_{Fe^{2+}}/c_{Fe^{3+}}$ ).文献[16, 21]认为由铌位移到铌位的 $Fe^{3+}$ 对电子的俘获能力大幅度减小,可以导致晶体光电导增大.从机理上看 $Fe^{3+}$ 俘获能力的降低,意味着 $Fe^{2+}$ 的浓度降低,由一中心模型会得到相反的结论,即光电导降低.如何解释这看似矛盾的结论?从图4可以观察到,前面所提到的杂质能级并不仅仅是由铁离子轨道电子独立贡献,其中也包含了氧的轨道电子的贡献,因此在这个问题上一中心模型不能完全适用.我们认为,光电导的强弱不仅取决于铁离子二价和三价的浓度比,还与铁离子的占位有着密切的关系.铁离子的不同占位影响了与其成键的氧的轨道电子态(如图4(c)和图4(d)所示, $0$  eV附近O的2p轨道态密度峰强度分别为 $3.08$ 和 $3.87$  eV $^{-1}$ ),从而影响这些轨道电子到导带的跃迁(成为光电子).这样即使 $c_{Fe^{2+}}/c_{Fe^{3+}}$ 有所降低,也可能观察到光电导的增强.

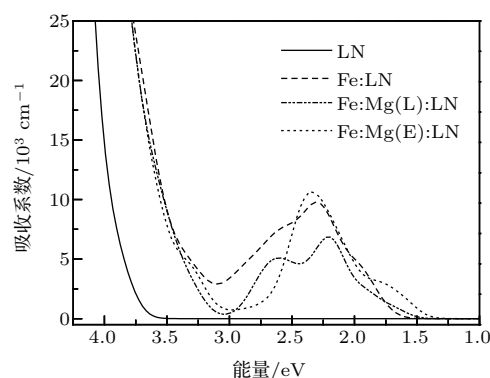


图5 LN及不同掺Mg浓度的Fe:Mg:LN晶体吸收光谱  
Fig. 5. Absorption spectrum of LN, Fe:LN and Fe:Mg:LN crystals.

## 4 结 论

掺杂 Fe 离子致使 LN 晶体的禁带宽度由纯 LN 晶体的 3.477 eV 缩小为 2.845 eV. 掺铁 LN 晶体禁带中的杂质能级由 Fe 的 3d 和 O 的 2p 轨道共同提供, 作为电子的受主和施主可以使晶体在可见光区产生光吸收, 从而加强了材料的光折射、光电导效应. 特别地, 为了增强抗光致散射能力而引入共掺杂离子 Mg, 当其浓度接近阈值浓度时, 铁离子主要占据铌位, 尽管浓度比  $c_{\text{Fe}^{2+}}/c_{\text{Fe}^{3+}}$  减小, 仍然可以提高晶体的光电导. 我们提出了铁离子的占位不同将对与其成键的氧的 2p 轨道电子态 (杂质能级处) 产生影响, 进而改变光电导的观点.

## 参考文献

- [1] Kong Y F, Xu J J, Zhang G Y 2005 *Multi-function Photoelectric Materials LiNbO<sub>3</sub> Crystal* (Beijing: Sciences Press) pp173, 174 (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 173, 174 页]
- [2] Bae S I, Ichikawa J, Shimamura K, Onodera H, Fukuda T 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 94
- [3] Chen X L, Zhang Y, Ran Q Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037201 (in Chinese) [陈小兰, 张耘, 冉启义 2013 物理学报 **62** 037201]
- [4] Chen H J, Shi L H, Yan W B, Chen G F, Shen J, Li Y X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2372
- [5] Schirmer O F, Thiemann O, Wöhlecke M 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 185
- [6] Xu C, Yang C H, Zhu C Q, Sun T, Wang R, Xu Y H 2012 *Mater. Lett.* **67** 320
- [7] Li X C, Qu D X, Zhao X J, Meng X J, Zhang L L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 024203
- [8] Chen S L, Liu H D, Kong Y F, Huang Z H, Xu J J 2006 *Cryst. Res. Technol.* **41** 790
- [9] Feng H X, Wen J K, Wang H, Wang H F 1990 *Appl. Phys. A* **51** 394
- [10] Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1013
- [11] Jin L, Qiang L S, Xie Y, Fu H G 2006 *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems Zhuhai, China, January 18–21, 2006* p1138
- [12] Liu J J, Zhang W L, Zhang G Y 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1852 (in Chinese) [刘建军, 张万林, 张光寅 1996 物理学报 **45** 1852]
- [13] Böker A, Donnerberg H, Schirmer O F, Feng X Q 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 6865
- [14] Prieto C, Zaldo C 1992 *Solid State Commun.* **83** 819
- [15] Liu J J, Zhang W L, Zhang G Y 1996 *Solid State Commun.* **98** 523
- [16] Veithen M, Gonze X, Ghosez P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 187401
- [17] Mamoun S, Merad A E, Guilbert L 2013 *Comput. Mater. Sci.* **79** 125
- [18] Tian F H, Liu C B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17866
- [19] Inbar I, Cohen R E 1997 *Ferroelectrics* **194** 83
- [20] 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]
- [21] Zhang T, Wang B, Ling F R, Fang S Q, Xu Y H 2004 *Mater. Chem. Phys.* **83** 350
- [22] Xu H X, Chernatynskiy A, Lee D, Sinnott S B, Gopalan V, Dierolf V, Phillpot S R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 184109
- [23] Ellabban M A, Woike T, Fally M, Rupp R A 2005 *Europhys. Lett.* **70** 471
- [24] Ran Q Y, Zhang Y 2014 *J. Southwest Univ. (Nat. Sci.)* **36** 0091 (in Chinese) [冉启义, 张耘 2014 西南大学学报 (自然科学版) **36** 0091]

# First-principles study of the electronic structures and absorption spectrum of Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals\*

Zhao Bai-Qiang Zhang Yun<sup>†</sup> Qiu Xiao-Yan Wang Xue-Wei

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

( Received 23 October 2014; revised manuscript received 3 December 2014 )

## Abstract

In this paper, the electronic structures and absorption spectra of LiNbO<sub>3</sub> (LN) and Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals are studied by the first-principles under the generalized gradient approximation. The supercell structures of the LN crystal are established with 60 atoms, including four models: pure LN crystal, Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal (Fe:LN), Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystal with Mg of 2 mol%–3 mol% (Fe:Mg(L):LN), and Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystal with Mg of 5.0 mol% (Fe:Mg(E):LN). The electronic structures show that the extrinsic defect levels (within forbidden band) of Fe:LN are contributed by Fe 3d orbital and O 2p orbital, and the band gap of Fe:LN (about 2.85 eV) is narrower than that of LN. For Fe:Mg:LN crystals, the band gap changes to 2.90 eV and 2.81 eV respectively for the Mg ion concentration less than and equal to the threshold (~5.0 mol%). The two absorption peaks at 2.3 eV and 2.6 eV are attributed to the Fe ions in crystal. Moreover, the intensities of these peaks vary with the concentration of Mg ion. It is revealed that the concentration of Mg ion influences the concentrations and the sites of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in crystal. From the absorption spectrum, the values of ratio Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> in Fe:Mg(E):LN and Fe:Mg(L):LN can be obtained, and the ratio of first sample is smaller than that of the second one. With the one-center model, one can distinctly deduce that the photoconductivity of Fe:Mg(E):LN is relatively weak compared with that of Fe:Mg(L):LN, but this is inconsistent with many experimental results. One notices the contribution of O 2p orbital to extrinsic defect level in electronic structure. Therefore, it is reasonable to presume that the one-center model is not suitable enough for this condition. Based on the research work, we find that the formations of photoelectrons are related to orbital electron states of iron ions and oxygen atoms at extrinsic defect levels in Fe:LN and Fe:Mg:LN crystals.

**Keywords:** first-principles, LiNbO<sub>3</sub> crystal, electronic structure, absorption spectrum

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

**DOI:** 10.7498/aps.64.124210

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274257).

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