

Cu, Fe 掺杂  $\text{LiNbO}_3$  晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究

赵佰强 张耘 邱晓燕 王学维

First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 014212 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.014212

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014212>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ge-Se 基硫系玻璃在通信波段的三阶非线性与光谱特性研究

Third-order optical nonlinearity at communication wavelength and spectral characteristics of Ge-Se based chalcogenide glasses

物理学报.2015, 64(15): 154216 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154216>

Fe:Mg: $\text{LiNbO}_3$  晶体电子结构和吸收光谱的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structures and absorption spectrum of Fe:Mg: $\text{LiNbO}_3$  crystals

物理学报.2015, 64(12): 124210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124210>

高压下  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  带隙变化的第一性原理研究

First-principles study on the band-gap changes of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  under high pressure

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

$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  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  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$

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  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  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  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  organic-inorganic gel using Z-scan technique

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

# Cu, Fe掺杂LiNbO<sub>3</sub>晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究\*

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)

(2015年7月22日收到; 2015年9月7日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理对Cu, Fe单掺及共掺LiNbO<sub>3</sub>晶体的电子结构和光学性质进行了计算. 结果显示: Cu, Fe单掺LiNbO<sub>3</sub>晶体禁带内均产生了杂质能级, 主要由Cu 3d, Fe 3d轨道及O 2p轨道贡献; 共掺LiNbO<sub>3</sub>晶体禁带内出现了双能级结构, 深能级由Cu 3d和O 2p轨道贡献, 浅能级由Fe 3d和O 2p轨道贡献. Cu, Fe单掺和共掺LiNbO<sub>3</sub>晶体带隙依次缩小, 在可见光区的光吸收明显增强. 共掺LiNbO<sub>3</sub>在445和630 nm左右分别表现出一个宽吸收峰, 比单掺LiNbO<sub>3</sub>晶体表现出更好的光吸收性质. 研究表明, Fe占Nb位比Fe占Li位的双掺样品在双光存储应用中更有优势; 同时, 浓度比 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 值的适当降低有助于这种优势的形成.

**关键词:** 第一性原理, LiNbO<sub>3</sub>晶体, 电子结构, 光学性质

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

**DOI:** 10.7498/aps.65.014212

## 1 引言

随着光电信息技术的快速发展, 高密度、大容量的光学体全息存储被认为是下一代最有前景的存储技术之一, 铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>, LN)晶体具有杰出的光折变效应, 在光学体全息存储应用方面表现出色<sup>[1,2]</sup>. 然而在信息读取过程中易挥发性一直是限制其实际应用的一大难题. 虽然有研究提出热固定<sup>[3]</sup>和电固定<sup>[4]</sup>来解决这一难题, 但热固定需要对晶体进行加热, 电固定需要强大的外部电场, 这给该晶体的具体应用带来困难. 1998年, Buse等<sup>[5]</sup>首次提出了一种新的固定方法——光固定, 并在铁、锰共掺LN晶体内成功地实现了非挥发全息存储. 该固定过程需要晶体带隙内存在深浅不一的两个能级, 用两种能量不同的光辐照晶体使得电子在能级间激发、迁移并最终被深、浅陷阱俘获, 形成相位光栅, 在用长波长的光读出时由于其能量不足以激

发深能级的电子, 因此全息图就被保存在深能级, 克服了信息读取时容易被擦除的缺点.

目前对掺杂LN晶体的全息存储性能研究表明, Fe/Mn, Fe/Cu, Cu/Ce, Ce/Mn等过渡金属元素的双掺杂LN晶体均能实现非挥发全息存储, 并且表现出良好的存储特性<sup>[6-9]</sup>. 但是对于不同掺杂离子的能级位置及其对晶体光学性质影响的理论研究未见报道. 随着计算机技术的快速发展, 理论计算已逐渐成为研究各类材料的一个重要手段. Veithen等<sup>[10]</sup>利用第一性原理揭示了ABO<sub>3</sub>型晶体电光响应的来源; Ching等<sup>[11]</sup>采用第一性原理研究了LN晶体电子结构, 提出LN晶体的离子表达式为 $\text{Li}^{0.98}\text{Nb}^{3.67}(\text{O}^{-1.55})_3$ . 本文通过基于密度泛函理论的第一性原理, 对Cu, Fe单掺以及共掺LN晶体的电子结构和光学性质进行研究, 探索Cu, Fe掺杂对LN晶体电子结构和光学性质的影响, 从理论上对晶体的全息存储性能进行分析, 期望为今后该晶体在非易失全息存储应用方面提供理论

\* 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

支持.

## 2 理论模型和计算方法

常温下, LN 晶体的空间群属于  $R3c$  (No.161)  $3m$  点群; 实验给出其晶格常数  $a = b = 5.1483 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.8631 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 318.21 \text{ \AA}^3$  [12]. 以此为依据建立的 LN 晶体  $2 \times 1 \times 1$  超胞结构模型如图 1 所示. 模型包含 60 个原子, 其中 12 个 Li 原子, 12 个 Nb 原子和 36 个 O 原子. 根据掺杂离子在晶体中的占位理论, 掺杂量较少 ( $\leq 1 \text{ mol\%}$ ) 且低于 +2 价的离子均替换晶格中的锂原子, 电荷补偿由锂空位完成; 而 +3 价离子既可能占锂位, 也可能占铌位 [13,14]. 本文建立了四种低掺杂 LN 晶体模型, 其中掺 Cu、掺 Fe 及 Cu, Fe 共掺杂模型中杂质离子均占锂位, 记为 LN1, LN2, LN3, 其电荷补偿形式分别为  $\text{Cu}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$  和  $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} - 2\text{V}_{\text{Li}}^-$ , 即一个位于锂位的  $\text{Cu}^{2+}$  需要一个锂空位完成电荷补偿,  $\text{Fe}^{3+}$  需要两个锂空位完成电荷补偿; 由于 +3 价的 Fe 离子在晶体内可能占铌位, 因此还建立了 Cu 占锂位, Fe 占铌位的共掺杂模型, 记为 LN4, 电荷由锂位和铌位的掺杂离子相互补偿 ( $2\text{Cu}_{\text{Li}}^+ - \text{Fe}_{\text{Nb}}^{2-}$ ) 完成 [15], 即一个位于铌位的  $\text{Fe}^{3+}$  需两个锂位的  $\text{Cu}^{2+}$  完成电荷补偿. 需要说明的是, Fe 在晶体内以 +2 价和 +3 价的形式存在, 在实际光存储应用中, Fe 的掺杂浓度很低 ( $\sim 0.15\%$ ), 而晶体内  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度至少比  $\text{Fe}^{2+}$  高一个数量级且  $\text{Fe}^{3+}$  在晶体内更稳定 [16]; 在双光存储机理中,  $\text{Fe}^{3+}$  是作为浅能级受主而存在的功能离子. 为了简化模型, 突出重要机理, 因此本文在低掺杂量的情况下只将  $\text{Fe}^{3+}$  离子纳入模型.

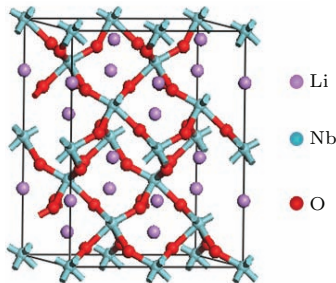


图1 (网刊彩色) LN 晶体结构模型

Fig. 1. (color online) Structure of LN crystal.

本次计算利用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包 [17], 采用平面波超软赝势, 平面波截断能

$E_{\text{cut}} = 340 \text{ eV}$ , 采用广义梯度近似中的 PW91 泛函来描述交换-关联能, 增加了与电荷密度梯度相关的参量, 对局域密度近似的缺点加以改进 [18]. 迭代过程中能量的自洽收敛精度设置为  $2 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , 作用在每个原子上的力不大于  $0.05 \text{ eV/\AA}$ , 内应力不大于  $0.1 \text{ GPa}$ , 原子之间的距离不大于  $0.001 \text{ \AA}$ , 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 [19]. 计算所考虑各原子价电子态分别为: Li  $2s^1$ , Nb  $4d^4 5s^1$ , O  $2s^2 2p^4$ , Fe  $3d^6 4s^2$ , Cu  $3d^{10} 4s^1$ .

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构优化及结合能

对建立模型几何优化得到各体系总能量变化如图 2 所示, 横坐标表示迭代次数. 从图 2 可以看出, 各体系在优化过程中总能量不断减小, 最终趋于恒定值, 保证晶体结构处于稳定状态, 从而表明本文建立的模型可以很好地接近晶体的真实结构.

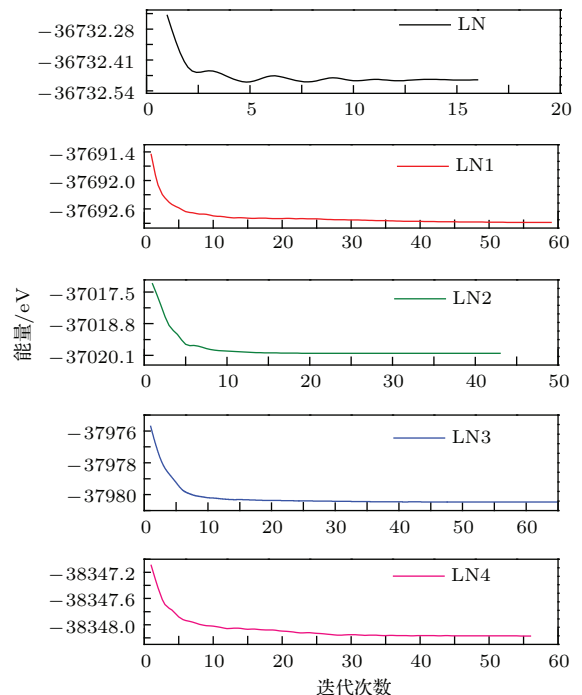


图2 各体系几何优化总能量

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

掺杂体系结构稳定性可以通过晶体的结合能来描述, 结合能表示将原子或离子结合成晶体时所释放的能量, 其绝对值越大, 晶体结构稳定性越强.

晶体结合能  $E_b$  定义为<sup>[20]</sup>

$$E_b = E_{\text{total}} - \sum_i N_i E_{\text{atom}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{total}}$  表示体系总能量,  $N_i$  表示体系内包含的原子个数,  $E_{\text{atom}}$  表示原子能量. 各体系总能量、结合能及原子能量如表 1 所列.

从表 1 可以看出: 理想 LN 晶体结合能绝对值最大, 表明未掺杂 LN 相对于掺杂体系更稳定; Cu, Fe 单掺 LN 晶体的结合能绝对值均高于双掺 LN 晶

体, 表明掺杂量越大, 体系越不稳定; LN4 结合能绝对值高于 LN3, 即在掺杂量较大的情况下电荷相互补偿要比锂空位补偿结构更稳定. 文献 [16] 中对晶体内不同缺陷结构稳定性的计算也表明, 正二价离子占锂位, 电荷由锂空位补偿; 正三价离子占铌位, 电荷由杂质离子相互补偿的结构更稳定, 更接近晶体的真实结构. 与我们建立模型的构架和结合能的计算结果一致.

表 1 各体系总能量、结合能及原子能量  
Table 1. Total energy, binding energy, and atom energy of every systems.

	LN	LN1	LN2	LN3	LN4
总能量/eV	-36732.50	-37692.83	-37019.98	-37980.39	-38348.03
结合能/eV	-517.70	-511.64	-513.40	-507.43	-510.08
	Li	Nb	O	Cu	Fe
原子能量/eV	-188.03	-1541.28	-429.53	-1342.48	-855.87

### 3.2 LN 晶体的电子结构

LN 晶体能带结构和态密度如图 3 所示. 纯 LN 晶体禁带宽度为 3.47 eV, 与文献 [21] 的计算结果 3.50 eV 相近, 但略低于实验值 3.78 eV [11]. 对带隙的低估是由密度泛函理论本身缺陷引起的 [16], 这不影响对带隙相对变化的讨论. 从图 3 (b) 可以看出, 导带主要由 Nb 4d 轨道及 O 2p 轨道贡献, 价带

主要由 O 2p 轨道及 Nb 4d 轨道贡献, 并且两者轨道能量相近, 轨道之间发生杂化, 表明 Nb 原子和 O 原子之间有很强的共价性. 此外, 在 -54, -43, -30, -16 eV 左右都有一个尖锐的态密度峰, 分别是由 Nb 4s 轨道、Li 2s 轨道、Nb 4p 轨道和 O 2s 轨道贡献, 这些峰的峰型尖锐, 表明轨道局域性很强; 同时, Li 原子几乎不参与共价键的形成.

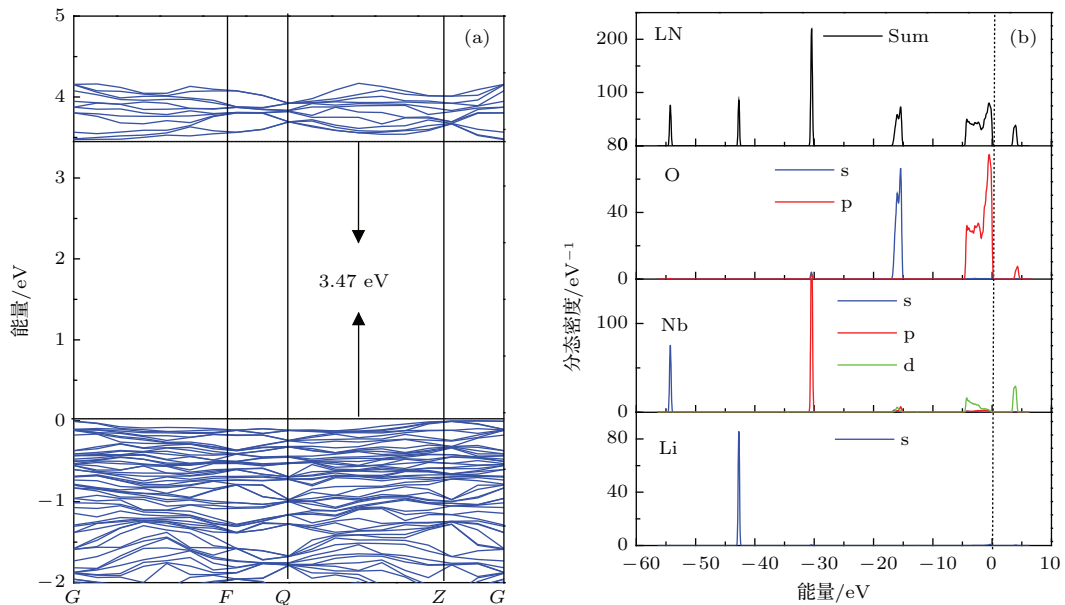


图 3 (网刊彩色) LN 晶体的能带结构和态密度图 (a) 能带结构; (b) 态密度

Fig. 3. (color online) Band structure and DOS of LN crystals: (a) Band structure; (b) density of states.



### 3.3 掺杂LN晶体的电子结构

Cu, Fe单掺及共掺LN晶体能带结构如图4所示. 与纯LN的能带(图3(a))相比, 各掺杂体系的导带和价带同时向低能方向移动, 且有Fe掺入时移动幅度更大; 由于掺杂后晶体对称性降低, 因此各体系能级分裂程度明显增大. 从图4(a)和图4(b)

可以看出: LN1和LN2的费米能级( $E = 0$  eV)附近均出现了杂质能级, 与价带顶的距离分别为0.63和1.29 eV, 这与Schirmer等<sup>[22]</sup>的实验结论一致; 带隙分别缩小为3.04和2.88 eV. 从图4(c)和图4(d)可以看出, Cu, Fe共掺体系带隙分别为2.75和2.73 eV; 相比单掺杂体系, 禁带内杂质能级带宽变宽.

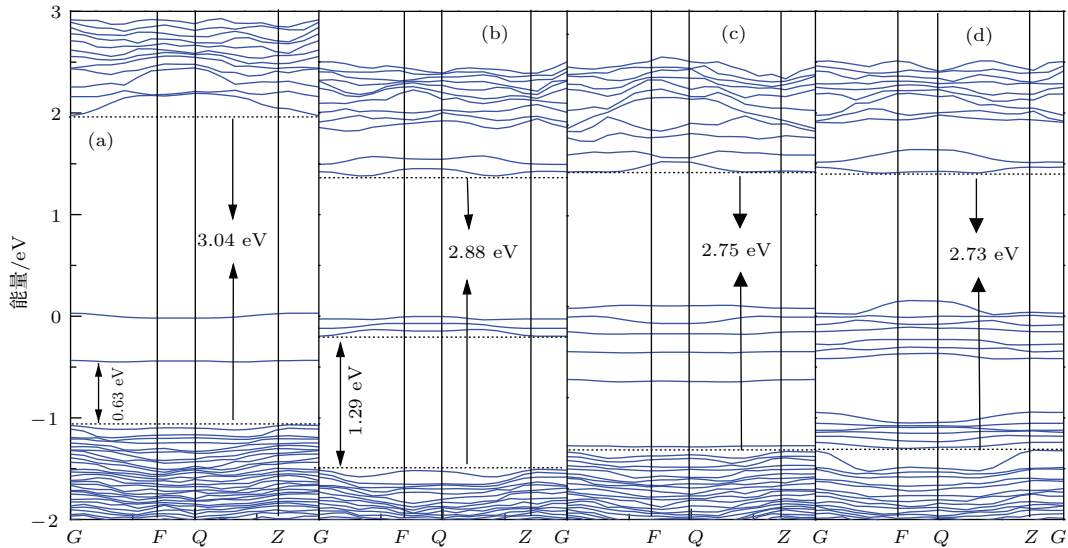


图4 (网刊彩色) 各掺杂体系能带结构图 (a) LN1; (b) LN2; (c) LN3; (d) LN4

Fig. 4. (color online) Band structure of doped LN crystals: (a) LN1; (b) LN2; (c) LN3; (d) LN4.

各掺杂体系禁带附近分态密度如图5所示. Cu和Fe的3d轨道均主要由两部分构成, 掺杂离子处于氧八面体内, 其3d轨道在晶体场作用下分裂为 $E_g$ 轨道和 $T_{2g}$ 轨道<sup>[23,24]</sup>. 图5(a)显示, LN1费米能级处有两个连续的态密度峰, 主要由Cu的 $E_g$ 轨道及O 2p轨道贡献; 由于Cu的 $T_{2g}$ 轨道对价带也有贡献, 因此在价带顶出现一个弱伴峰. 图5(b)显示, LN2费米能级附近和导带底分别有一个态密度峰, 前者主要由Fe的 $T_{2g}$ 轨道及O 2p轨道贡献, 后者主要由Fe的 $E_g$ 轨道和Nb 4d轨道贡献. 图5(c)和图5(d)显示, 共掺杂体系费米能级处的杂质能级主要由Fe的 $T_{2g}$ , Cu的 $E_g$ 及O 2p轨道贡献, 各轨道之间发生明显的杂化, 表明Cu—O, Fe—O之间有一定的共价性. 一个铌位的Fe离子带两个负电荷, 需要锂位的两个Cu离子来完成电荷补偿, 使得Cu 3d轨道态密度要高于Fe离子在锂位的情况, 因而图中显示LN4价带顶态密度峰明显比LN3强. 在双掺情况, 杂质离子之间也存在着

一定的相互作用, 一杂质离子的占位不同将可能影响另一杂质离子掺入晶体的浓度和该离子轨道的电荷分布, 如若不然, 掺杂晶体结构难以达到平衡. 因此, 杂质离子的不同占位可以使得两种杂质离子在晶体中的情况均有所不同, 从而影响晶体的光电特性. 图5(c)和图5(d)中还显示, 共掺杂LN晶体费米能级附近的杂质能级非局域性较单掺体系增强, 即Cu—O, Fe—O之间共价性增强, 其中, Cu提供深能级, Fe提供浅能级. 这种双能级结构为晶体的以电荷迁移为基础的全息存储和双光固定提供了可能.

### 3.4 光学性质

线性响应范围内, 固体的宏观光学性质通常由复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 、虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 以及吸收系数 $\alpha(\omega)$ 等均可由Kramers-Krönig色散关系推导出<sup>[17,25]</sup>. 在电子结构的基础上利用剪刀算符进行修正, 得到各体系吸

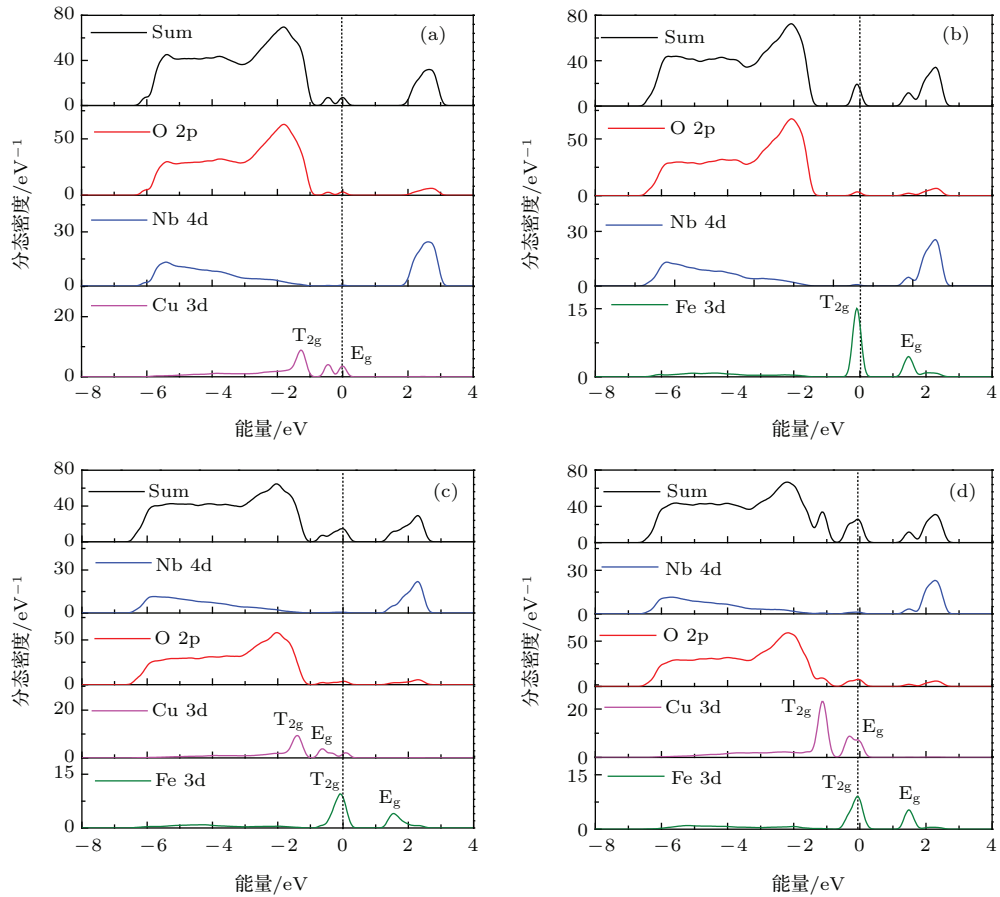


图5 (网刊彩色) 各掺杂体系禁带附近分态密度图 (a) LN1; (b) LN2; (c) LN3; (d) LN4

Fig. 5. (color online) Partial density of states near the forbidden band of doped LN crystals: (a) LN1; (b) LN2; (c) LN3; (d) LN4.

收光谱如图6所示. LN晶体在可见光区并没有光吸收,这是因为LN晶体禁带宽度3.78 eV大于可见光的光子能量.相比纯LN晶体,掺杂后禁带中产生了杂质能级,可以实现晶体在可见光区的光吸收.吸收边是电子由价带O 2p轨道向导带Nb 4d轨道的跃迁所决定的. LN1, LN2, LN3, LN4吸收边相比纯LN依次红移,与图4中带隙变化一致.根据离子极化理论<sup>[26]</sup>,掺杂离子对O<sup>2-</sup>的极化能力增强,引起O<sup>2-</sup>的电子云变形增大,从而使电子从O 2p轨道向Nb 4d轨道跃迁能量减小,导致吸收边红移.离子极化能力可以由 $Z^*/r$ <sup>[27]</sup>来描述,其中 $Z^*$ 为有效核电荷数, $r$ 为离子半径.晶体内Li<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>的极化能力分别为2.49, 71.84, 71.37, 58.51.对于LN1, LN2, LN3, LN4,掺杂离子替换Li或Nb对O<sup>2-</sup>的极化能力依次增强,因此吸收边相对于LN依次红移.

各掺杂体系的可见光吸收特点与态密度紧密相关. LN1在390 nm (3.18 eV)左右的吸收峰是电子由Cu的T<sub>2g</sub>向Nb 4d轨道跃迁产生; 500 nm

(2.48 eV)左右的吸收峰是电子由Cu的E<sub>g</sub>向Nb 4d轨道跃迁产生. LN2在540 nm (2.29 eV)左右的吸收峰是电子由Fe的T<sub>2g</sub>向Nb 4d轨道跃迁产生.以上两种样品其吸收峰的位置与光吸收实验上给出的一致<sup>[28]</sup>. LN3在435 nm (2.85 eV)和560 nm (2.21 eV)附近分别有一个吸收峰, LN4在445 nm (2.79 eV)和630 nm (1.97 eV)附近分别有一个吸收峰,这两种掺杂体系的前一个峰是电子由Cu的E<sub>g</sub>向Nb 4d轨道跃迁产生;后一个峰是电子由Fe的T<sub>2g</sub>向Nb 4d轨道跃迁产生.全息存储实验表明, Cu, Fe共掺LN晶体在488 nm的蓝光照射下有强烈的光折变效应,存储性能优良<sup>[26,29]</sup>;这正是由于该波长处于共掺样品的高频吸收范围内的强吸收位置(图6).对比发现,在可见光区, LN4较其他样品有着更强烈的吸收;由于Fe占铌位,电荷补偿形式的变化使得Cu 3d轨道电子态密度强度增强(见图5(c)和图5(d)),该轨道电子跃迁概率增大.我们还可以清楚地观察到,对于Fe的T<sub>2g</sub>向Nb 4d轨道跃迁产生的光吸收, LN4相对于LN3发生了红

移,这也是由于Fe的占位不同,其能级位置不同引起的.在靠近吸收边350 nm (3.54 eV)左右, LN4还有一个较明显的吸收峰,区别于LN3;该峰对应于Cu的 $T_{2g}$ 轨道跃迁, LN4在此轨道的电子密度较LN3更高,因此该峰能够突出于吸收边.

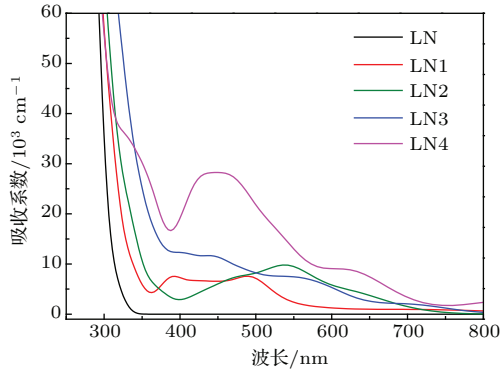


图6 (网刊彩色) LN及各掺杂体系吸收光谱

Fig. 6. (color online) Absorption of LN and doped LN crystals.

我们认为:在四种掺杂体系中, LN4最利于充当双光存储介质.其一,浅能级(630 nm)、深能级(445 nm)所处的吸收峰均较宽(半高宽分别约为85, 89 nm),使得实用时门光束和记录光的选取具有灵活性;其二, LN4对445 nm的光吸收最强,因此能激发更多的电子到浅能级;其三, LN4深、浅能级引起的吸收峰间距(188 nm)较LN3的间距(125 nm)宽,可以避免在读取时对深能级的存储信息产生的破坏;其四, LN4对445 nm的光吸收远强于对630 nm的吸收,这样也可以从强度上控制刻写、读取两个不同的过程,即在记录较强光栅的同时保证较高的衍射效率.在实验研究<sup>[6,30-32]</sup>中我们注意到作者大多采用较低的掺杂浓度(0.15%的 $Fe_2O_3$ , 0.01%的CuO),并且有作者提出了获得最大灵敏度和获得最大动态范围的最佳铜、铁浓度比.从前面的分析来看,对最优样品的选择应该同时考虑[Cu]/[Fe]浓度比和 $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ 浓度比的影响,特别是后者的影响.制备晶体时适当降低浓度比 $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ ,使得Fe离子占据铌位,这样既可以影响吸收峰的波长位置,也可以影响吸收峰强度,进而带来本文前面所提到的一些优势.

## 4 结 论

通过对LN及Cu, Fe掺杂LN晶体电子结构及光学性质的研究发现, Cu, Fe掺杂LN在禁带内存

在杂质能级,主要由Cu 3d或Fe 3d轨道及O 2p轨道贡献.在共掺LN禁带内, Cu充当深能级, Fe充当浅能级,该双能级结构为LN的双色全息存储和固定提供了可能. Cu占铌位, Fe占Nb位的掺杂样品在445和630 nm表现出比其他样品更好的光吸收特性,作为双光存储介质具有明显的优势.本文提出了Fe离子的不同占位不仅使得其在禁带中的能级位置改变,而且影响Cu离子的掺入及其能态分布,进而提出光存储介质浓度比 $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ 值的选取是材料筛选的重要选项.

## 参考文献

- [1] Li X C, Qu X D, Zhao X J, Meng X J, Zhang L L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 024203
- [2] Shen Y, Zhang G Q, Yu W B, Guo Z Z, Zhao Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 184205 (in Chinese) [申岩, 张国庆, 于文斌, 郭志忠, 赵业权 2012 物理学报 **61** 184205]
- [3] Micheron F, Bismuth G 1972 *Appl. Phys. Lett.* **20** 79
- [4] Amodei J J, Staebler D L 1971 *Appl. Phys. Lett.* **18** 540
- [5] Buse K, Adibi A, Psaltis D 1998 *Nature* **393** 665
- [6] Liu D A, Liu L R, Zhou C H, Ren L Y, Li G G 2002 *Appl. Opt.* **41** 6809
- [7] Xu C, Leng Xu S, Xu L, Wen A H, Xu Y H 2012 *Opt. Commun.* **285** 3868
- [8] Liu Y W, Liu L R, Xu L Y, Zhou C H 2000 *Opt. Commun.* **181** 47
- [9] Cheng H J, Shi L H, Yan W B, Chen G F, Shen J, Shen X N, Li Y X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 084203
- [10] Veithen M, Gonze X, Ghosez P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 187401
- [11] Ching W Y, Gu Z Q, Xu Y N 1994 *Phys. Rev. B* **50** 1992
- [12] Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1013
- [13] 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]
- [14] Zaldo C, Prieto C 1992 *Ferroelectrics* **134** 47
- [15] Zheng W, Gui Q, Xu Y H 2008 *Cryst. Res. Technol.* **43** 526
- [16] Xu H X, Chernatynskiy A, Lee D, Sinnott S B, Gopalan V, Dierolf V, Phillipot S R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 184109
- [17] Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [18] Mamoun S, Merad A E, Guilbert L 2013 *Comput. Mater. Sci.* **79** 125
- [19] 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]

- [20] Ma Q M, Xie Z, Wang J, Liu Y, Li Y C 2007 *Solid State Commun.* **142** 114
- [21] Xu H X, Lee D, He J, Sinnott S B, Gopalan V, Dierolf V, Phillpot S R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 174103
- [22] Schirmer O F, Thiemann O, Wöhlecke M 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 185
- [23] Tsuboi T, Grinberg M, Kaczmarek S M 2002 *J. Alloys Compd.* **341** 333
- [24] Kar S, Verma S, Bartwal K S 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 4424
- [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] Sun X D, Luo S H, Wang J, Jiang Y Y, Shi H X 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 115413
- [27] Xu C, Leng X S, Mo Y, Wang Y J, Cao L C, Yang H H, Xu Y H 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 665
- [28] Pankratov V, Millers D, Grigorjeva L, Matkovskii A O, Potera P, Pracka I, kasiewicz T 2003 *Opt. Mater.* **22** 257
- [29] Wang Y J, Mo Y, Wen A H, Xu C, Leng X S, Zhang C L, Xu L, Xu Y H 2011 *J. Chin. Ceram. Soc.* **39** 355 (in Chinese) [王义杰, 莫阳, 文爱华, 徐超, 冷雪松, 张春雷, 徐磊, 徐玉恒 2011 硅酸盐学报 **39** 355]
- [30] Hou J Y, Tao S Q, Jiang Z Q 2004 *J. Optoelectron. Laser* **15** 594 (in Chinese) [侯金英, 陶世荃, 江竹青 2004 光电子 **15** 594]
- [31] Hou J Y, Jiang Z Q, Liu G Q, Tao S Q 2002 *Proceedings of the SPIE International Conference on Electronic Imaging and Multimedia Technology, Photonics Asia Shanghai, China, October 14–18, 2002* p199
- [32] Ren L Y, Liu L R, Liu D A, Zhou C H, Li G G 2003 *Opt. Mater.* **23** 261



# First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped 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 22 July 2015; revised manuscript received 7 September 2015 )

## Abstract

The binding energies, electronic structures and optical properties of LiNbO<sub>3</sub> and Cu/Fe doped LiNbO<sub>3</sub> crystals are investigated by first principles based on the density functional theory in this paper. The supersell structures of crystals are established each with 60 atoms, including five models: pure LiNbO<sub>3</sub>, LN1 (Cu<sup>2+</sup> occupy Li<sup>+</sup> site), LN2 (Fe<sup>3+</sup> occupy Li<sup>+</sup> site), LN3 (Cu<sup>2+</sup> occupy Li<sup>+</sup> site and Fe<sup>3+</sup> occupy Li<sup>+</sup> site) and LN4 (Cu<sup>2+</sup> occupy Li<sup>+</sup> site and Fe<sup>3+</sup> occupy Nb<sup>5+</sup> site). The optimized results show that the total energies of all models can achieve certain stable values, which means that the models accord with the actual crystal structures. The impurity energy levels of Cu and Fe doped LiNbO<sub>3</sub> crystals appear within the band gaps, which are contributed by Cu 3d orbital, Fe 3d orbital and O 2p orbital; in co-doped LiNbO<sub>3</sub>, Cu offers deep energy level and Fe offers shallow energy level within the band gaps. There are two wide absorption peaks appearing respectively at 445 nm and 630 nm in co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal, which correspond to the electron transitions from E<sub>g</sub> orbital of Cu to Nb 4d orbital and T<sub>2g</sub> orbital of Fe to Nb 4d orbital respectively; the absorption edge of Cu, Fe mono and co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals are red-shift successively, which coincides with the variation of band gap. The light absorption intensity of co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal is stronger than that of mono-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal. The co-doped sample light absorption property is related to Fe site occupation. In this paper, it is suggested that the co-doped sample with Fe at Nb site is more competitive than that with Fe at Li site in optical volume holographic storage applications, and that reducing properly [Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>] value may be conducive to the formation of this advantage.

**Keywords:** first-principles, LiNbO<sub>3</sub> crystals, electronic structure, optical properties

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

**DOI:** 10.7498/aps.65.014212

\* 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)