

第一性原理下铟锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱

张耘 王学维 柏红梅

First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In:Mn:LiNbO<sub>3</sub> crystals

Zhang Yun Wang Xue-Wei Bai Hong-Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 024208 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.024208

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.024208>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于菌紫质 F 态的永久光存储研究

F-state based permanent optical data storage in bacteriorhodopsin film

物理学报.2015, 64(2): 024218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024218>

金红石 TiO<sub>2</sub> 本征缺陷磁性的第一性原理计算

A firstprinciples study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO<sub>2</sub>

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101>

钙钛矿结构 SnTiO<sub>3</sub> 铁电相变的第一性原理研究

Ferroelectric phase transition of perovskite SnTiO<sub>3</sub> based on the first principles

物理学报.2016, 65(23): 237101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237101>

单层 SbAs 和 BiSb 的表面修饰调控

Effects of surface regulation on monolayers SbAs and BiSb

物理学报.2016, 65(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

# 第一性原理下铟锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱\*

张耘<sup>†</sup> 王学维 柏红梅

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2016年6月8日收到; 2016年10月18日收到修改稿)

本文利用第一性原理研究了 In:Mn:LiNbO<sub>3</sub> 晶体及对比组的电子结构和光学特性. 研究结果显示, 掺锰铌酸锂晶体的杂质能级主要由 Mn 的 3d 态轨道贡献, 在禁带中处于较浅的位置, 在价带顶端也有所贡献, 晶体带隙较纯铌酸锂晶体变窄; Mn:LiNbO<sub>3</sub> 晶体分别在 1.66, 2.85 eV 等位置形成了吸收峰; 掺 In 的 Mn:LiNbO<sub>3</sub> 晶体在 1.66 eV 附近的吸收明显减弱, 掺铟浓度约为阈值 (约 3 mol%) 时在 1.66 eV 吸收继续减弱, 并出现了一些新的光吸收峰. 本文提出了 1.66 eV 的吸收与 Mn<sup>2+</sup> 离子相关, 因掺铟离子而出现的 2.13 eV 的吸收与 Mn<sup>3+</sup> 离子相关, 这两峰随着掺铟离子的增加将出现前者减弱而后者增强的变化, 该变化可以用电荷在锰、铟离子间的转移解释; 还提出在铟、锰共掺铌酸锂晶体中, 若光存储的记录光选择低能段 (1.66 eV 附近), 此时对应记录灵敏度要求较小的掺铟量等观点.

**关键词:** 掺杂铌酸锂晶体, 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.66.024208

## 1 引言

基于优良的光电性质, 铌酸锂晶体 (LiNbO<sub>3</sub>, LN) 被广泛地应用于全息存储器、光折变器件、激光倍频器等方面<sup>[1-3]</sup>. 近年来, 人们对存储在海量存储、高速读取、高分辨率等方面的要求日益增加. 光学全息存储技术具有存储密度高、存储容量大、并行传输、具有关联寻址等诸多优点, 在下一代存储技术中展现出良好的前景. 铌酸锂晶体及掺杂系列晶体是该技术的首选材料之一<sup>[4,5]</sup>.

理想铌酸锂晶体具有许多优良特性, 掺杂元素的运用使晶体具有了更加丰富的性质, 很大程度满足了应用的要求. 实验证实掺光折变离子 Mn 铌酸锂晶体在 2.80 eV (444 nm) 附近具有明显光吸收. 采用含锰双掺的 Mn:Fe:LN 晶体已实现了双光存储和非破坏性读出<sup>[2]</sup>. 但在全息存储实验中, 对写入光的选择还不是很精准, 一些研究仅仅在所选的几

种波长中确定效果相对最佳波长<sup>[6]</sup>. 同时, 在晶体中加入抗光折变离子将有利于提高记录灵敏度等存储参量<sup>[7,8]</sup>, 但不同的光折变、抗光折变离子的搭配又有不同的表现. 这样对掺 Mn 铌酸锂晶体电子跃迁机制研究及共掺抗光折变离子的作用机制都是十分必要的, 而目前对该机制的研究鲜有报道.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 Mn:LN, In:Mn:LN 等晶体的能带、态密度、分态密度和吸收光谱. 希望通过对掺 Mn 铌酸锂晶体能带和态密度的分析为电子跃迁机制提供基础, 进而为该类晶体的全息存储提供理论数据支持; 通过对掺抗光折变离子 In 晶体的对比研究, 了解其工作机制, 为实现全息存储的高速写入提供帮助.

## 2 晶体模型的建立和计算方法

常温下, LN 晶体的空间群为  $R3C(\text{No. } 161)3m$  点群. 晶格常数为:  $a=b=5.1483 \text{ \AA}$ ,  $c=13.8631 \text{ \AA}$ ,

\* 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

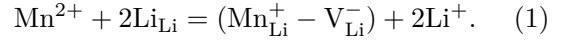
$\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 318.21 \text{ \AA}^3$ [9]. 各原子坐标如表 1 所列. 利用这些数据, 建立理想 LN 晶体的  $2 \times 1 \times 1$  超胞模型, 其中包含 12 个 Li 原子, 12 个 Nb 原子和 36 个 O 原子. 模型的几何优化和计算采用平面波超软赝势, 计算利用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包[10,11]. 交换-关联能的计算采用广义梯度近似中的 PW91 泛函(GGA-PW91), 主要考虑 GGA-PW91 在处理电子与电子之间的交换关联作用时考虑了非局域及非均匀效应, 因而对许多化学、物理性质的计算, GGA 能够在较小的能量截断值下进行, 其结果优于局域密度近似(LDA)[12]. 能量计算在倒易空间中进行[13]. 平面波截止能取值为 340 eV, 采用  $6 \times 6 \times 2$  的 Monkhorst-Park 特殊  $K$  点对全布里渊区求和, 这些设置可以获得较高的迭代收敛精度(约  $10^{-6}$  eV), 实践证明该精度下的计算可以保证 LN 晶体结构精确可靠[14,15]. 几何优化中自洽收敛精度设置为  $2 \times 10^{-6}$  eV, 作用在每一个原子上的力不大于 0.05 eV/Å, 内应力不大于 0.1 GPa.

表 1 理想 LN 晶体原子坐标

Table 1. Coordinate of atoms within LN crystal.

Atom	Site	Oxide	X	Y	Z
Li	6a	1	0	0	0.2802
Nb	6a	5	0	0	0
O	18b	-2	0.0477	0.3435	0.0633

选择锰、铟的掺杂组合, 两者分别为光折变、抗光折变离子, 在晶体中分别显示 +2, +3 价[16,17]. 两离子的占位是建立锰铟共掺铌酸锂晶体模型的关键. 研究显示[16,17]:  $\text{Mn}^{2+}$  在进入晶格后占据锂位, 为了保持电中性, 同时产生一个锂空位.  $\text{Mn}^{2+}$  的取代方程式为



由于实际运用中锰的含量一般均小于 1.0 mol%, 因而不考虑占铌位情况[2]. 掺铟量小于阈值浓度(约 3.0 mol%)时  $\text{In}^{3+}$  占据 Li 位[8]. 当掺铟达到阈值时,  $\text{In}^{3+}$  进入 Nb 位[7,8]. 本文以优化后的近化学计量比 LN 结构模型为基础, 采用锂空位模型[18]( $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ), 建立如下晶体模型: 单掺铟模型记为 In:LN, 电荷补偿形式为  $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - 2\text{V}_{\text{Li}}^-$ ; 单掺锰模型记为 Mn:LN, 电荷补偿形式为  $\text{Mn}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$ ; 铟、锰共掺且铟含量小于阈值模型记为 In:Mn:LN, 电荷补偿形式为  $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - \text{Mn}_{\text{Li}}^+ - 3\text{V}_{\text{Li}}^-$ ; 铟、锰共掺且铟含量略大于阈值模型记为 In(E):Mn:LN, 电荷补偿形式为  $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - \text{In}_{\text{Nb}}^{2-} - \text{Mn}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$ .

### 3 计算结果与分析

#### 3.1 LN 及掺杂 LN 的电子结构

图 1 为各体系的能带结构图, 优化后的 LN 能带结构如图 1(a) 所示, 晶体禁带宽度为 3.52 eV,

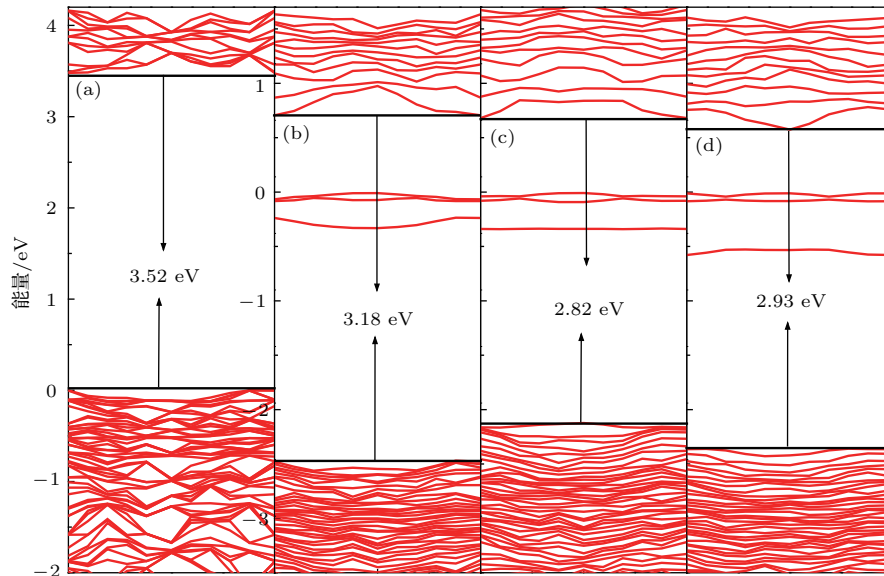


图 1 能带结构图 (a) LN; (b) Mn:LN; (c) In:Mn:LN; (d) In(E):Mn:LN

Fig. 1. Band structure of (a) LN, (b) Mn:LN, (c) In:Mn:LN, (d) In(E):Mn:LN.

这个值略小于实验值 3.78 eV, 这是由于采用广义梯度近似(GGA)所得到的带隙值要比实验值偏低<sup>[19-21]</sup>. 图中 Mn:LN 晶体在能带间隙处出现一条较窄杂质能级; Mn 的掺入也使能带整体向低能方向移动且间隙变窄; In 的引入使价带较单掺 Mn 时明显上升, 杂质能级变宽; 当掺 In 达到 3 mol% 即 In 开始占 Nb 位时带隙较引入少量 In 时变宽, 且杂质能级明显更宽.

图 2 为各体系的分态密度图, 由于 Li 的电子主要集中于 -40 eV 处, 远离禁带, 考虑到掺杂对其的影响微弱, 因而未在图 2 中列出. 图中 Mn 的电子主要集中在费米能级附近, 该态密度峰主要由 Mn 的 3d 电子轨道贡献; Mn 3d 轨道与 O 2p 轨道有一

定的相互作用. 可以看出杂质能级的形成主要由 Mn 3d 轨道电子贡献, 并且考虑该轨道与 O 2p 轨道的相互作用. In 的引入使处于禁带中 Mn 的电子态密度峰值减小. 掺锰体系的 Nb 和 O 的所有能态均向低能级方向移动约 2 eV, 说明 Mn 的掺杂降低了各原子的轨道能量. 掺 In 浓度达到阈值时, 态密度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. 为了弄清铟、锰离子在晶体中的相互作用, 这里加入了对比体系 In:LN(见图 2(b), In 占锂位), 该体系中铟离子电子态密度峰值明显低于双掺的 In:Mn:LN 的峰(两模型掺铟量相同). 另外 In(E):Mn:LN 体系中铟离子掺杂量是前两者的一倍, 不与前两者进行比较.

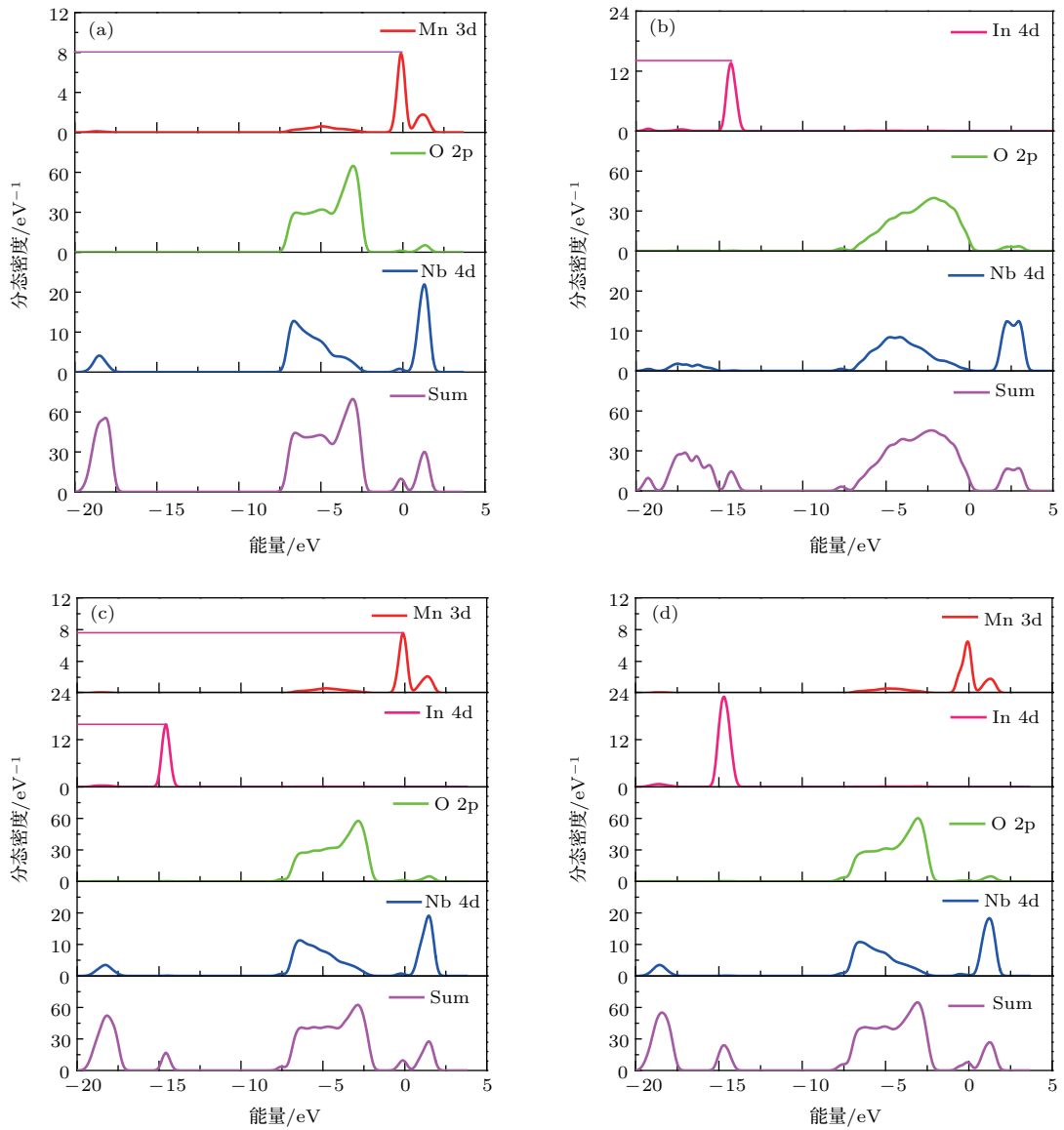


图 2 分态密度图 (a) Mn:LN; (b) In:LN; (c) In:Mn:LN; (d) In(E):Mn:LN

Fig. 2. PDOS of (a) Mn:LN, (b) In:LN, (c) In:Mn:LN, (d) In(E):Mn:LN.

禁带附近态密度分布如图3所示. 图中各区域内 Mn 3d 轨道、Nb 4d 轨道与 O 2p 轨道完全交叠, 形成较强共价键, 使得价带和导带同时向低能方向移动, 能带间隙较 LN 明显减小 (见图 1). 低浓度 In 含量对禁带附近的态密度并没有贡献, 却使价带增宽.  $\text{In}^{3+}$  的极化能力较  $\text{Li}^+$  强, 如图 4(b) 所示  $\text{In}^{3+}$  占锂位后与其周围的氧原子形成了共价键, 使得  $\text{O}^{2-}$  的电子云变形增强, 使得  $\text{O}^{2-}$  电子到  $\text{Nb}^{4+}$  轨道的跃迁能量降低, 即带隙变窄 (见图 1(c)). In 掺杂量达到阈值时,  $\text{In}^{3+}$  开始占铌位,  $\text{In}^{3+}$  极化能力弱于  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  的电子云变形减弱, 使图 1(d) 中价带相对于图 1(c) 下降. 图 1 中带隙的变化很好地符合了实验上 Mn:LN 的吸收边相对于 LN 红移, 掺 In 后吸收边相对于 Mn:LN 红移, 以及当 In 的浓度高于阈值浓度时吸收边相对 In:Mn:LN 转而紫移的现象 [6,8].

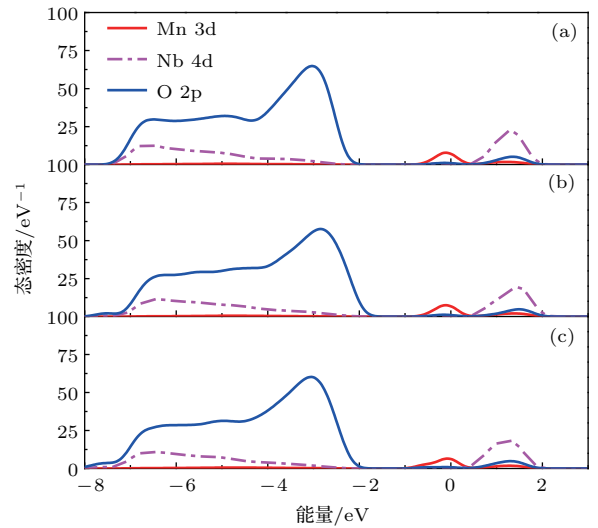


图 3 (网刊彩色) 态密度图 (a) Mn:LN; (b) In:Mn:LN; (c) In(E):Mn:LN  
Fig. 3. (color online) DOS of (a) Mn:LN, (b) In:Mn:LN, (c) In(E):Mn:LN.

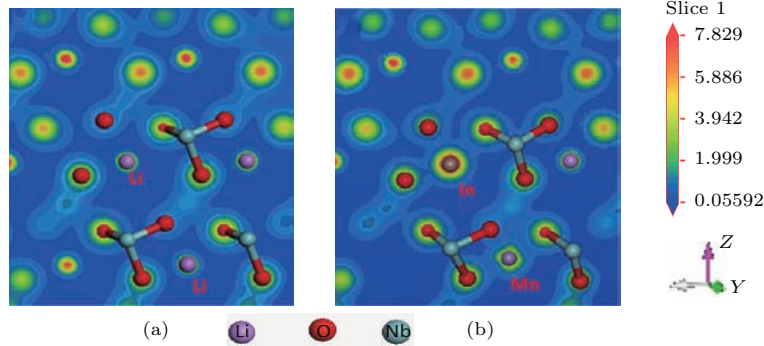


图 4 (网刊彩色) 电子差分密度图 (a) LN; (b) In:Mn:LN  
Fig. 4. (color online) Electron density difference of (a) LN, (b) In:Mn:LN.

### 3.2 光学特性

晶体的吸收性质可以利用吸收系数和介电常数的如下关系计算而获得:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2, \quad (2)$$

其中,  $n$  为物质的折射率,  $c$  为光速,  $\varepsilon_2$  为介电常数虚部, 作为沟通宏观光吸收与微观带间跃迁过程的桥梁, 与能带结构、态密度、跃迁矩阵元相关, 可直接跃迁概率导出 [22]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left( \frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_{VC} \left\{ \int_{BZ} \frac{2dK}{(2\pi)^3} |a \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega] \right\}, \quad (3)$$

其中  $C$  与  $V$  分别为导带与价带,  $BZ$  为第一 Brillouin 区,  $\mathbf{K}$  为倒格矢,  $|a \cdot M_{CV}(K)|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $E(\mathbf{K})$  为本征能级,  $\omega$  为角频率.

由 (2) 式和 (3) 式计算所得的晶体的吸收光谱如图 5 所示. 晶体掺杂后在可见光区产生了光吸收, 其中 Mn:LN 晶体在 1.66 eV (748 nm) 处呈现出一个强吸收峰. 这个峰与小极化子吸收峰位置重合, 在文献中也常被看作小极化子的贡献 [23]. 但利用我们的数据 (图 3), 结合吸收峰与电子在能态间的跃迁对应关系 [14,24], 可以判断电子从  $\text{Mn}^{2+}$  能级向导带跃迁对应吸收峰. 在近化学计量比纯 LN 样品的吸收谱中未见该位置吸收峰, 也似乎与我们关于  $\text{Mn}^{2+}$  贡献的判断符合. 不过也不能排除  $\text{Mn}^{2+}$  占  $\text{Li}^+$  位后, 使相邻  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  周边的电子环境变化呈现

出类似 $Nb_{Li}$ 的特点, 对 1.66 eV 处的光吸收峰有所贡献. 可以肯定的是该峰与 $Mn^{2+}$  离子密不可分, 或直接由 $Mn^{2+}$  杂质能级的跃迁引起, 或直接跃迁和 $Mn^{2+}$  间接引起兼而有之. 在掺铟时, 1.66 eV 处光吸收峰的强度下降, 宽度增加, 不对称性增加.

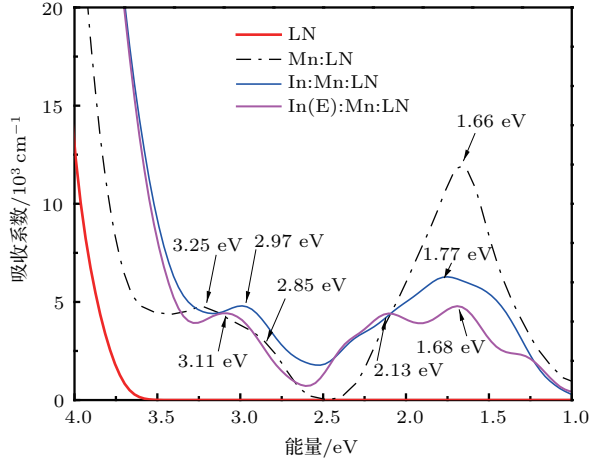
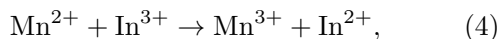


图5 (网刊彩色) 吸收光谱 LN, Mn:LN, In:Mn:LN, In(E):Mn:LN

Fig. 5. (color online) Absorption spectra of LN, Mn:LN, In:Mn:LN, In(E):Mn:LN crystals.

在 In(E):Mn:LN 晶体的吸收谱中出现了 2.13 eV (583 nm) 吸收峰, 该峰与光折变实验中的吸收峰 577 nm 基本符合 [6], 后证实该吸收峰与 $Mn^{3+}$  的浓度相关 [6,25]. 该峰因铟离子的掺入而出现, 在 In(E):Mn:LN 晶体增强得更为明显.

1.66 和 2.13 eV 的吸收峰分别与 $Mn^{2+}$  和 $Mn^{3+}$  离子浓度相关, 在加入 $In^{3+}$  离子和 $In^{3+}$  离子浓度增加时, 前者吸收峰减弱, 而后者吸收峰增强; 同时计算结果表明 Mn 离子的轨道电子密度随着 $In^{3+}$  离子的加入而降低, 即 $Mn^{2+}$  浓度降低、 $Mn^{3+}$  浓度增高, 而 In 离子的轨道电子密度因共掺锰而升高, 即铟离子价态降低 (见图 2); 结合 LN 晶体中铟离子和锰离子分别主要以 $In^{3+}$  和 $Mn^{2+}$  形式存在, 并且分别为受主、施主中心的特点 [6], 有理由认为铟、锰离子发生了电子迁移:



这样上述两个吸收峰在掺铟时所发生的不同变化就可以很好地解释了.

Mn:LN 吸收谱中, 还出现了较明显的 3.25 eV 处吸收峰和较弱的 2.85 eV 处吸收峰. 在文献中, Mn 距导带约 2.8 eV [2,26], 在 Mn, Fe 双掺中一般作为深能级, 而 Fe 为浅能级 [2]. 一些掺锰的存储实

验中 365 nm (3.40 eV) 光被选作门光束 [2,6]. 我们的计算表明 Mn 的态密度峰值出现在 -0.123 eV 处 (见图 3), 与文献模拟结果基本符合 [27], 看似不能作为前面所提的深能级, 但从图 2 中可以观察到, Mn 的 3d 轨道对价带顶附近也有贡献, 3.25, 3.11, 2.97, 2.85 eV 等吸收峰应由价带附近 Mn 的能级向导带跃迁引起, 这些数值也符合实验中使用紫外光使电子从 $Mn^{2+}$  跃迁的情况 [28]. 由于 In 的掺入和浓度的不同峰值位置有所变化.

我们认为, Mn 离子在晶体中形成了深、浅能级, 锰单掺 LN 晶体可以实现双光全息存储, 当然也可以与极化子形成双中心. 在含锰晶体 X:Mn:LN, 如 Fe, Mn 双掺, 除了文献常采用的深能级 Mn (2.8 eV) 和浅能级 Fe (约 2.5 eV) 情况, 还可以采用深能级 Fe (约 2.5 eV) 和浅能级 Mn (1.66 eV), 单从 Mn 电子态密度分布来看, 后者应该更具优势. 掺入抗光折变离子 In, 可以减小辐照区域的光损伤 [17], 并且可以提高双色记录灵敏度 [7,29]. 但在不同的文献里, 有些认为铟含量应小于阈值 [29], 另一些又认为应大于阈值 [7,17]. 这看似矛盾的结论, 应该这样理解: 抗光折变离子含量的选用应该取决于记录的机理, 与记录所涉及的光折变中心所受影响密切相关. 光栅的衍射效率为衍射光与透射光之比. 几何对称传播下体全息存储衍射效率可表达为 [25]

$$\eta = (1 - R)^2 \exp\left(-\frac{\alpha L}{\cos\theta}\right) \times \sin^2\left(\frac{\pi L \Delta n}{\lambda \cos\theta}\right), \quad (5)$$

其中  $R$  为反射系数,  $\alpha$  为吸收系数 (读出时),  $L$  为晶体厚度,  $\theta$  为入射角度. 折射率变化  $\Delta n$  表示为

$$\Delta n = -\frac{1}{2} \gamma_{\text{eff}} n_{\text{eff}}^3 E_{\text{sc}}, \quad (6)$$

其中  $\gamma_{\text{eff}}$  为有效电光系数,  $n_{\text{eff}}$  为有效折射率,  $E_{\text{sc}}$  为空间电荷场. 记录过程中的光吸收的强弱直接影响到空间电荷在深能级上的聚集进而影响空间电荷场的强弱、折射率变化的大小, 直至影响衍射效率. 记录灵敏度定义为

$$S = \frac{d\sqrt{\eta}/dt_{t \ll \tau_e}}{IL}, \quad (7)$$

$I$  为记录光强度,  $\tau_e$  为擦除时间常数. 对记录光吸收减弱可以直接导致记录时达到饱和衍射效率的时间延长, 记录灵敏度下降. 具体到我们所选样品, 若使用 748 nm (1.66 eV) 的记录光情况, In 离子的

加入使得记录光折变中心  $\text{Mn}_{\text{Li}}^{2+}$  浓度减小和周围晶体场发生变化, 继而使该波长的吸收减弱; In 离子含量超过其阈值, 还将形成  $\text{In}_{\text{Li}}\text{In}_{\text{Nb}}$  结构及其他缺陷, 该波长的吸收更弱; 这样记录时记录灵敏度将下降, 读出时衍射效率也将下降. 从该角度来看, 这里 In 含量不宜过高. 双光存储实验也有随 In 离子含量增加, 记录灵敏度下降的报道<sup>[7]</sup>. 有趣的是我们早前对 Mg:Fe:LN 晶体的研究呈现了不一样的变化<sup>[13]</sup>, 光折变中心  $\text{Fe}^{2+}$  的吸收(中心 2.6 eV) 随 Mg 加入而增强; Mg 含量大于阈值后又减弱; 那么在小于阈值的某位置, 应该对应着一个记录灵敏度的最大值.

## 4 结 论

本文计算得到了 Mn:LN 晶体、In:Mn:LN 晶体、In(E):Mn:LN 晶体的电子态密度分布和光学性质. Mn 离子在晶体中对价带、杂质能级、导带都有贡献. Mn 离子在禁带中形成了深、浅能级, 锰单掺 LN 晶体可以实现双光全息存储. 在 1.66 eV (748 nm) 附近区域出现很强的光吸收. 该吸收峰的强弱与  $\text{Mn}^{2+}$  浓度相关. 掺铟使得 1.66 eV 区域的光吸收率明显下降, In 离子开始进入 Nb 位时, 吸收进一步下降, 并出现了位于 2.13 eV 的吸收峰, 该吸收与  $\text{Mn}^{3+}$  浓度相关. 该两峰的此消彼长是电子在锰、铟离子间的转移引起的. 铟离子的增加, 将使得以约为 748 nm 的记录光的记录灵敏度下降.

## 参考文献

- [1] Ballman A A 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 112
- [2] Buse K, Adibi A, Psaltis D 1998 *Nature* **393** 665
- [3] Li M H, Zhao Y Q, Xu K B 1995 *Chin. Sci. Bull.* **41** 655
- [4] Kong Y F, Xu J J, Zhang G Y 2005 *Multifunctional Photovoltaic Material—Lithium Niobate Crystal* (Beijing: Science Press) p263 (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 263 页]
- [5] Liu D, Liu L, Liu Y, Zhou C, Xu L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2964
- [6] Yang Y P, Buse K, Psaltis D 2002 *Opt. Lett.* **27** 158
- [7] Fu B, Zhang G Q, Liu X M, Shen Y, Xu Q J, Kong Y F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2946 (in Chinese) [付博, 张国权, 刘祥明, 申岩, 徐庆君, 孔勇发 2008 物理学报 **57** 2946]
- [8] Zhen X, Li Q, Xu Y 2005 *Appl. Opt.* **44** 4569
- [9] Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1013
- [10] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [11] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [12] Tian F H, Liu C B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17866
- [13] 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]
- [14] Wang W, Wang R, Zhang W, Xing L L, Xu Y L, Wu X H 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14347
- [15] Zeng F, Sheng P, Tang S G, Pan F, Yan S W, Hu C F, Zou Y, Huang Y Y, Jiang Z, Guo D 2012 *Mater. Chem. Phys.* **136** 783
- [16] Corradi G, Sothe H, Spaeth J M, Polgar K 1998 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 543
- [17] Kong Y F, Wen J, Wang H N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 280
- [18] Lerner P, Legras C, Dumas J P 1968 *J. Cryst. Growth* **3** 231
- [19] Veithen M, Gonze X, Ghosez P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 187401
- [20] White R T, Mckinnie I T, Butterworth S D, Baxter G W, Warrington D M, Smith P G R 2003 *Appl. Phys. B* **77** 547
- [21] Mamoun S, Merad A E, Guilbert L 2013 *J. Comput. Mater. Sci.* **79** 125
- [22] Shen X C 2002 *Spectra and Optical Properties of Semiconductors* (Vol. 2)(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]
- [23] Liu Y, Kitamura K, Takekawa S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2686
- [24] Bae S I, Ichikawa J, Shimamura K, Onodera H, Fukuda T 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 94
- [25] Yang Y P, Psaltis D, Luennemann M, Berben D, Hartwig U, Buse K 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 149
- [26] Hesselink L, Orlov S S, Liu A, Akella A, Lande D, Neurgaonkar R R 1998 *Science* **282** 1089
- [27] Lei X W, Lin Z, Zhao H 2011 *J. Atomic and Molecular Phys.* **28** 944 (in Chinese) [雷晓蔚, 林竹, 赵辉 2011 原子与分子物理学报 **28** 944]
- [28] Liu D, Liu L, Zhou C, Zhang J, Xu L 2002 *Microwave Opt. Technol. Lett.* **32** 423
- [29] Zhang G, Tomita Y, Zhang X, Sunarno S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1393

# First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In:Mn:LiNbO<sub>3</sub> crystals\*

Zhang Yun<sup>†</sup> Wang Xue-Wei Bai Hong-Mei

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

( Received 8 June 2016; revised manuscript received 18 October 2016 )

## Abstract

The electronic structures and the absorption spectra of the indium and manganese codoped LiNbO<sub>3</sub> crystals and their comparative groups are investigated by first-principles based on the density functional theory. The supercell crystal structures are established with 60 atoms, including four models: the near-stoichiometric pure LiNbO<sub>3</sub> crystal (LN), the manganese doped LiNbO<sub>3</sub> crystal (Mn:LN, charge compensation model as Mn<sub>Li</sub><sup>+</sup>-V<sub>Li</sub><sup>-</sup>), the indium and manganese codoped LiNbO<sub>3</sub> crystal (In:Mn:LN, charge compensation model as In<sub>Li</sub><sup>2+</sup>-Mn<sub>Li</sub><sup>+</sup>-3V<sub>Li</sub><sup>-</sup>), and the other indium and manganese codoped LiNbO<sub>3</sub> crystal (In(E):Mn:LN, charge compensation model as In<sub>Li</sub><sup>2+</sup>-In<sub>Nb</sub><sup>2-</sup>-Mn<sub>Li</sub><sup>+</sup>-V<sub>Li</sub><sup>-</sup>). The results show that the extrinsic defect levels within the forbidden band of Mn:LN crystal are mainly contributed by Mn 3d orbital electrons, which also affect the top of the valence band. The band gap of Mn:LN about 3.18 eV is narrower than that of LN; the band gaps of In:Mn:LN and In(E):Mn:LN sample are 2.82 and 2.93 eV respectively. The electron density of state (DOS) of manganese codoped LiNbO<sub>3</sub> crystal shows that the orbits of Mn 3d, Nb 4d and O 2p superpose each other, i.e., forming covalent bonds, which result in conduction and valence bands shifting toward low energy. The indium ion does not contribute the extrinsic energy level within forbidden band, it affects the band gap through changing O<sup>2-</sup> electron cloud shape. The band gap narrows down if the indium ions occupy lithium ion positions, and becomes broad if the indium ions occupy niobium ion positions. It is found that the Mn:LN, In:Mn:LN and In(E):Mn:LN samples display the absorption peaks at 3.25, 3.11, 2.97, 2.85, 2.13 and 1.66 eV. The last absorption peak is contributed by the electron transferring from the Mn<sup>2+</sup> energy level to conduction band, and the doping of indium ions leads to attenuation of this peak. The peak at 2.13 eV relates to the Mn<sup>3+</sup>, it is enhanced by the doped indium ions. The indium ions in crystal would influence the absorption, which relates to manganese ions, by transforming manganese ion valence via the formula as Mn<sup>2+</sup> + In<sup>3+</sup> → Mn<sup>3+</sup> + In<sup>2+</sup>, that is, with the doping of the indium ions, the photorefractive center Mn<sup>2+</sup> concentration decreases, which is responsible for the absorption peak at 1.66 eV. It must be mentioned that the Mn<sup>2+</sup> possesses not only the shallow levels as mentioned previously, but also the deep ones which are responsible for the absorptions at 2.85 eV and other high energies. For the indium and manganese codoped LiNbO<sub>3</sub> crystals, if the recording light is chosen at near 1.66 eV (748 nm), the relatively low concentration of indium ions is proposed to be chosen to achieve the high recording sensitivity.

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

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

**DOI:** 10.7498/aps.66.024208

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

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