

Co, Zn 共掺铌酸锂电子结构和吸收光谱的第一性原理研究

吴圣钰 张耘 柏红梅 梁金玲

First-principle calculation of electronic structures and absorption spectra of lithium niobate crystals doped with Co and Zn ions

Wu Sheng-Yu Zhang Yun Bai Hong-Mei Liang Jin-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 184209 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180735

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180735>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bi_xBa_{1-x}TiO₃ 电子及能带结构的第一性原理研究](#)

First principle study of electron and band structure of Bi_xBa_{1-x}TiO₃

物理学报.2018, 67(11): 117101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172644>

[空位缺陷对 \$\beta\$ -AgVO₃ 电子结构和光吸收性能的影响](#)

Electronic structure and optical absorption properties of β -AgVO₃ with vacancy defects

物理学报.2017, 66(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157101>

[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](#)

First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In: Mn: LiNbO₃ crystals

物理学报.2017, 66(2): 024208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.024208>

[Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究](#)

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

[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>

Co, Zn共掺铌酸锂电子结构和吸收光谱的第一性原理研究*

吴圣钰 张耘[†] 柏红梅 梁金玲

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2018年4月19日收到; 2018年5月8日收到修改稿)

利用基于密度泛函的第一性原理的计算方法, 研究了Co单掺及Co和Zn共掺LiNbO₃晶体的电子结构和吸收光谱. 研究显示, 各掺杂体系铌酸锂晶体的带隙均较纯铌酸锂晶体变窄. Co:LiNbO₃晶体禁带宽度为3.32 eV; Co:Zn:LiNbO₃晶体, Zn的浓度低于阈值或达到阈值时, 禁带宽度分别为2.87或2.75 eV. Co:LiNbO₃晶体在可见-近红外光波段2.40, 1.58, 1.10 eV处形成吸收峰, 这些峰归结于Co 3d分裂轨道的跃迁; 加入抗光折变离子Zn²⁺, 在1.58, 1.10 eV处的吸收峰增强, 可以认为Zn²⁺与Co²⁺之间存在电荷转移, 使e_g轨道电子减少, 但并不影响t_{2g}轨道电子. 结果表明, 晶体中的Co离子在不同共掺离子下可充当深能级中心(2.40 eV), 或可充当浅能级中心(1.58 eV), 两种情况下, 掺入近阈值的Zn离子均有助于实现优化存储.

关键词: 密度泛函理论, 掺杂铌酸锂晶体, 能级结构, 光吸收谱

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

DOI: 10.7498/aps.67.20180735

1 引言

铌酸锂(LiNbO₃, LN)晶体物理和化学性能稳定, 具有优良的光电性质, 被广泛运用于电光、声光、非线性光学等领域, 其中由于其优良的光折变特性而成为全息存储技术的首选材料之一, 该技术应用具有高存储密度、高冗余度、并行寻址和快速存取的特点^[1,2]. 该应用中通常在掺入光折变离子的晶体中, 再加入抗光折变离子, 可控制全息存储过程中的光致色散效应, 提高信息存储的响应速度, 用于图像处理、导航定位、数据管理、目标识别等技术中^[3].

LN晶体中Fe离子为传统的光折变离子. 同为光折变离子Co比Fe的原子序数多1, 外层轨道电子分布极为相近. 研究表明, Co:LN晶体在可见-近红外波长的520—1358 nm范围内具有良好的光

吸收效果^[4]. Fe在LN中显+2和+3价, 可能占Li位和Nb位, Co显+2价通常占Li位^[5], 并展现出不同的光吸收特点. 在全息存储性能参数测试中, Co:LN晶体的响应速度和光电导皆高于Fe:LN晶体^[6]. LN晶体掺Fe和Zn比掺Fe和Mg在可见-近红外光区内存在更好的吸收, 在信息存储容量上具有一定优势^[7,8]. LN晶体掺入阈值浓度的Zn离子, 晶体的抗光折变能力提高两个数量级^[9]. 共掺Co:Zn:LN晶体可以结合单掺Co, Zn的特点, 使得晶体同时具备良好光存储性能与抗光损伤能力. 结合了实验数据的理论计算, 可以排除实验中温度、浓度、原料纯度等不易控因素的影响, 对机理研究十分重要. 目前对Co, Zn共掺LN晶体电子结构和吸收性质的理论研究还未见报道. 本文基于密度泛函理论第一性原理, 对共掺Co:Zn:LN晶体的电子结构和光学性质进行理论研究, 该研究可为全息存储技术应用提供数据支撑和理论依据.

* 国家自然科学基金(批准号: 11274257)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yzhang@swu.edu.cn

2 模型建立和计算方法

2.1 模型建立

常温下,理想的LN晶体属于空间群 $R3c$ (No. 161) $3m$, 对称性为 C_{3v}^6 三方晶系. 实验所使用的晶格常数为 $a=b=0.51483$ nm, $c=1.38631$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=318.21 \times 10^{-3}$ nm³, 晶体内原子坐标如表1所列^[10].

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

Atom	Oxide	X	Y	Z
Li	1	0	0	0.2802
Nb	5	0	0	0
O	-2	0.0477	0.3435	0.0633

本研究以LN晶体超胞 $2 \times 1 \times 1$ 共包含60个原子, 其中12个Li原子, 12个Nb原子和36个O原子. 晶体几何优化前后的晶格参数变化如表2所列, 与实验晶格参数差别小于1.7%, 表明研究所采用的理论模型和计算方法是合理的.

表2 LN晶体的晶格参数
Table 2. Lattice parameters of LN crystal.

	晶格参数			
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
初始值	1.02966	0.51483	1.38631	0.63643
优化结果	1.04504	0.52255	1.40873	0.66519

本文采用了LN晶体本征缺陷的锂空位模型 $(V_{\text{Li}})^{-}$ ^[11], 通过模型中掺杂离子占位来实现掺杂浓度范围的控制. 掺杂Co, Zn离子主要以+2价态存在晶体内, 优先占据Li位^[4,9]. Zn离子的掺杂量小于6 mol%(阈值)时将占据Li位, 优先占据 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, 并将其推回正常铌位, 直到 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 全部被取代; Zn离子达到阈值时, 其开始占据正常的Nb位^[12]. 不同浓度的抗光折变离子可能通过不同占位影响晶体内电子分布而影响电子的迁移, 本研究选取了Zn离子的两种占位情况: Zn只占Li位对应着Zn浓度小于阈值状态; Zn同时占Li位和Nb位对应着Zn浓度达到阈值状态. 在实际运用中为了不影响通光性, Co离子浓度一般为0.01 mol%—0.1 mol%, Co占Li位^[13], 本文采用该占位情况.

以近化学计量比LN晶体为基础, 本文建立了三种掺杂模型: Co:LN, 电荷补偿形式为 $\text{Co}_{\text{Li}}^+V_{\text{Li}}^-$; Zn离子浓度低于阈值的Co:Zn(L):LN, 电荷补偿形式为 $\text{Co}_{\text{Li}}^+Zn_{\text{Li}}^+-2V_{\text{Li}}^-$; Zn离子浓度达到阈值的Co:Zn(E):LN, 电荷补偿形式为 $\text{Co}_{\text{Li}}^+Zn_{\text{Nb}}^{3+}-2Zn_{\text{Li}}^+$.

2.2 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法, 在CASTEP软件内完成对晶体模型几何优化和计算^[14]. 在处理电子之间交换关联能作用时考虑到离子非局域性及电荷密度非均匀效应, 交换-关联能的计算采用广义梯度近似中的PW91泛函(GGA-PW91), 该结果比局域密度近似更为精确^[15].

使用超软赝势计算离子实与价电子之间相互作用的波函数, 可以减少平面波基矢, 原子外层电子构型分别取为: Li $2s^1$, O $2s^22p^4$, Nb $4d^45s^1$, Co $3d^74s^2$, Zn $3d^{10}4s^2$, 原子其他壳层电子作为芯电子处理^[16]. 在实际计算的需要和局限下, 为保证LN晶体体系总能收敛偏差小且计算速度快, 平面波截断能设置为340 eV^[17]. 考虑到能量收敛精度和计算效率的平衡, 迭代收敛精度设置为 2×10^{-6} eV/atom, 选用 $6 \times 6 \times 2$ 的Monkhorst-Park特殊K点对全布里渊区求和, 计算均在倒易空间中进行^[14]. 几何优化中, 作用于每个原子上的力不大于0.5 eV/nm, 内应力不大于0.1 GPa.

3 结果与讨论

3.1 纯LN晶体的电子结构

纯LN晶体的能带结构如图1(a)所示, 能带间隙为3.48 eV, 小于实验值3.78 eV, 这是由于采用了广义梯度近似计算, 但该结果并不影响对带隙和能级结构的对比讨论^[18]. 光学性质的计算是经过修正的.

电子态密度可以揭示电子跃迁、原子轨道相互作用及成键情况. 图1(b)显示: 导带和价带分别主要由Nb 4d和O 2p轨道贡献; 两轨道在-4.26—-0.41 eV区域发生杂化, 表明Nb和O之间有共价键形成; 3.88 eV处的态密度峰主要由Nb 4d轨道贡献, O 2p轨道也有少量贡献; 其他峰远离价带, 且峰形尖锐, 表明轨道局域性很强, 离子间以离子键形式存在^[19].

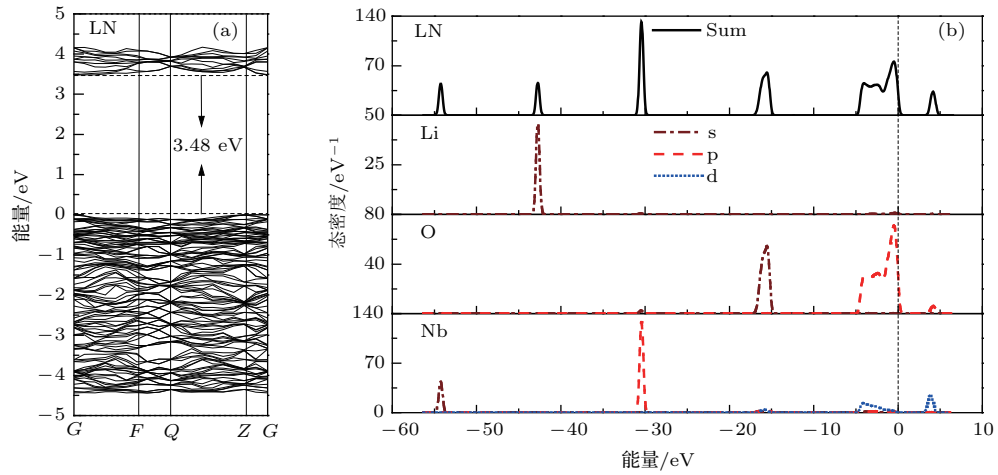


图1 LN 晶体能带结构和态密度图 (a) 能带结构; (b) 态密度

Fig. 1. Band structure and density of states of LN crystals: (a) Band structure; (b) density of states.

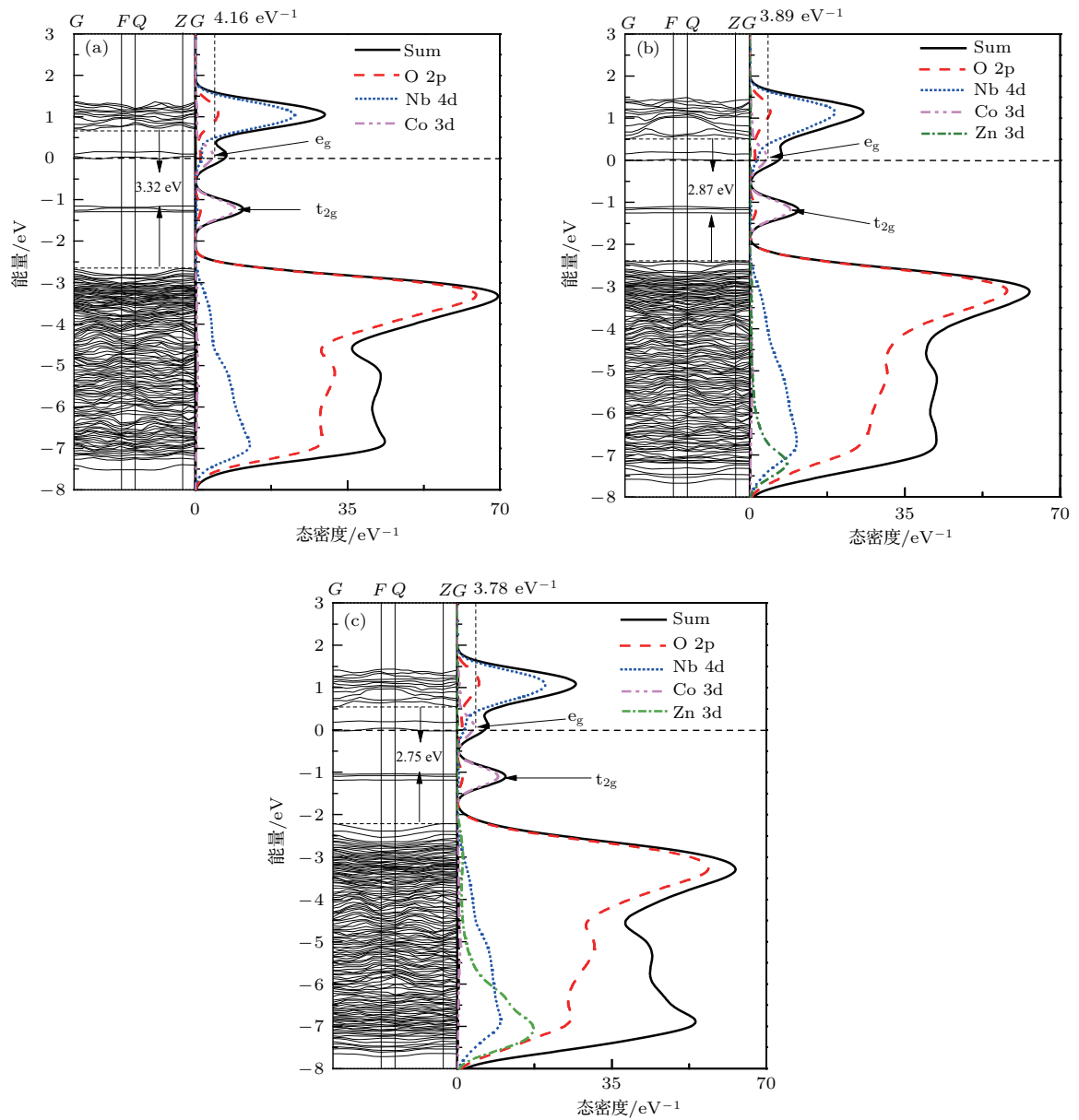


图2 能带结构和态密度 (a) Co:LN 晶体; (b) Co:Zn(L):LN 晶体; (c) Co:Zn(E):LN 晶体

Fig. 2. Band structure and density of states: (a) Co:LN crystal; (b) Co:Zn(L):LN crystal; (c) Co:Zn(E):LN crystal.

3.2 掺杂LN晶体的电子结构

图2为Co, Zn掺杂LN晶体的能带结构和态密度. 掺杂离子取代晶体内氧八面体中心的Li位, 并在晶体场作用下偏离原Li位. 与LN晶体相比, 氧八面体的畸变较大、体系对称性降低, 能级简并度下降, 价带和导带的分裂程度变大^[20]. Co 3d轨道在导带与价带部分与O 2p轨道有所杂化形成共价键, 使晶体内能降低, 表现为O 2p轨道与Nb 4d轨道能级相对LN晶体向低能端偏移. 掺杂晶体禁带宽度都较LN晶体变窄分别为3.32, 2.87, 2.75 eV. Co²⁺的3d电子结构为3d⁷, 在晶体场理论下, Co 3d轨道分裂成能量不同的e_g轨道和t_{2g}轨道^[5,21], 分裂轨道在禁带中的能带(见图2)距导带底分别约为0.50 eV和1.79 eV.

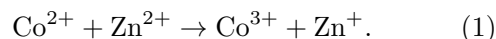
图2(b)和图2(c)分别为Zn掺杂浓度低于阈值和阈值情况的态密度. Zn 3d轨道的态密度峰在-2.50—8.0 eV位置, 能级位于价带顶, 与Co:LN晶体相对比, 价带变宽, 带隙变窄. Zn 3d轨道与O 2p轨道有杂化, Zn, O之间有共价性存在.

3.3 光学性质

图3为各体系的光吸收谱. Co:LN晶体在2.40 eV (517 nm)的吸收峰, 由态密度图2(a), 可归结为电子从t_{2g}轨道到导带的跃迁, 与吸收光谱实验给出520 nm处吸收峰基本符合^[4]. 在不同掺Co样品中出现2.55, 2.43, 2.40, 2.14 eV吸收峰均可归结为Co的t_{2g}能级向导带的跃迁, 这与实验中采用擦除光使Co²⁺电子减少的情况相符合^[13]. Zn离子浓度不同, 吸收峰位置略有变化, 而吸收峰强度基本不变, 与图2中t_{2g}态密度变化特征一致.

掺Co晶体吸收谱在1.58 eV (786 nm)和1.10 eV (1128 nm)的吸收峰与Co离子相关. 前者与实验中Co³⁺的吸收峰750 nm相近^[22], 后者被认为与Co²⁺相关^[23], 或被认为与Co³⁺相关^[24]. 从本研究来看, 在模型中Co离子为+2价时, 这两个吸收峰均存在, 从图2可见这两吸收峰对应e_g轨道电子向导带的跃迁. 在有Zn离子掺入情况下, 两峰强度均增大(见图3). 图2也表明e_g态密度峰值因Zn离子浓度的增加而有所减小. 有实验证实掺Co的LN晶体内可以有Co³⁺存在^[13]. 掺杂LN晶体中掺杂离子具有可变价态的特性^[25], Co:Zn:LN

晶体中也可以推测存在电子转移:



因此图3所示1.58和1.10 eV处的两吸收峰的变化可以解释为: 该两峰为Co²⁺和Co³⁺到导带跃迁的共同结果, 其中Co³⁺的跃迁影响更大. 在样品Co:LN中有Co²⁺, 该两峰对应Co²⁺电子的跃迁, 共掺样品中发生(1)式中的电荷转移, 晶体中产生一定量的Co³⁺, 吸收峰加强.

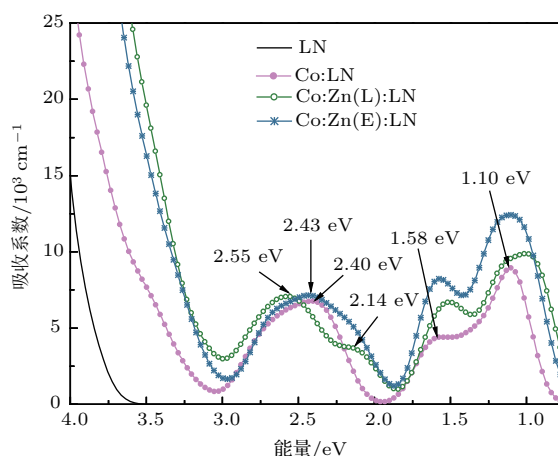


图3 光吸收谱

Fig. 3. Absorption spectra.

有研究表明, Co:Fe:LN晶体进行双光存储时, Co²⁺充当深能级受主中心^[13,23]. Co, Zn之间的电荷转移可以使晶体中的Co²⁺减少, Co³⁺增加, 这对于存储似乎不利——减少了受主中心数目. 然而从图3可见, 2.43 eV附近的吸收峰强度并未随Zn离子的加入有明显的变化, 图2中所对应的t_{2g}电子态密度峰也未见变化. 这表明Co, Zn间的电荷转移更倾向发生于Co的e_g轨道, 而t_{2g}不受影响, 或者说深能级受主中心不受影响. Co:LN晶体禁带内另一个杂质能级位于1.58 eV, 可以在加掺其他光折变离子时作为浅能级中心.

全息存储的衍射效率为衍射光强与入射光强比, 每个全息图的衍射效率可近似为^[26,27]

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

其中, τ_r 为记录时间常数, τ_e 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 $M/\#$ 和光折变灵敏度 S 为双光全息存储的重要参量, 结合(2)式可表示为^[28]

$$M/\# = \frac{\tau_e \pi \Delta n L}{\tau_r \lambda \cos \theta}, \quad (3)$$

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

这里 I 是记录光强. 全息存储的记录介质以及记录条件决定动态范围 $M/\#$, 与两者相关的折射率变化幅度 Δn 定义为

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n_{\text{eff}}^3\gamma_{\text{eff}}E_{\text{sc}}, \quad (5)$$

其中, n_{eff} 是晶体折射率, γ_{eff} 是有效电光系数, E_{sc} 是空间电荷场. 很显然, 增强晶体内的空间电荷场 E_{sc} 可以改善动态范围 $M/\#$.

记录光的吸收增强, 可使记录达到饱和衍射效率的时间缩短, 记录灵敏度提高. 如果使用 780 nm 作为记录光, 增加 Zn 离子浓度, 浅能级 e_g 轨道对记录光吸收增强, 电子跃迁至导带, 弛豫后复合于深能级存储中心, 存储中心电子浓度增加, 空间电荷场 E_{sc} 增强. 另外, 加入 Zn 离子后, 吸收边红移, 在较长波长的敏化光下可实现 O 2p 轨道电子向导带跃迁, 较易实现参与电子浓度增加. 在掺入适当高浓度的抗光折变离子 Zn 后, 可以实现全息存储材料动态范围、衍射效率和记录灵敏度的增加, 提高全息存储质量.

4 结 论

Co:LN 晶体的两个吸收峰 2.40 eV 和 1.58 eV 分别对应 t_{2g} 和 e_g 轨道电子向导带跃迁, 所对应的轨道能级在与其他光折变离子共掺实现双光全息存储中可分别充当深、浅能级. 该晶体中掺入抗光折变离子 Zn 在改善光损伤的同时, 对充当深能级的轨道电子浓度无明显不利影响; 而对充当浅能级的轨道, 可使吸收加强, 进而使衍射效率等存储参量优化. 在利用 Co 离子作为光折变中心的光存储应用中, 掺入近阈值浓度的 Zn 离子是有益的.

参考文献

- [1] Hesselink L, Orlov S S, Liu A, Akella A, Lande D, Neurgaonkar R R 1998 *Science* **282** 1089
- [2] Zhao B Q, Zhang Y, Qiu X Y, Wang X W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 014212 (in Chinese) [赵百强, 张耘, 邱晓燕, 王学维 2016 物理学报 **65** 014212]
- [3] Lee H J, Shur J W, Shin T I, Yoon D H 2007 *Opt. Mater.* **30** 85
- [4] Xia H P, Wang J H, Zhang J L, Zhang Y P, Nie Q H 2005 *Chin. J. Lasers* **32** 965 (in Chinese) [夏海平, 王金浩, 章践立, 张约品, 聂秋华 2005 中国激光 **32** 965]
- [5] Choi Y N, Park I W, Kim S S, Park S S, Choh S H 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 4723
- [6] Zheng W, Zhou Y X, Liu C X 2003 *Acta Photon. Sin.* **32** 1492 (in Chinese) [郑威, 周玉祥, 刘彩霞 2003 光子学报 **32** 1492]
- [7] Zeng X L, Wang J H, Xia H P, Zhang J L, Song H W, Zhang J H, Yao L Z 2004 *Chin. J. Lumin.* **25** 435 (in Chinese) [曾宪林, 王金浩, 夏海平, 章践立, 宋宏伟, 张家骅, 姚连增 2004 发光学报 **25** 435]
- [8] 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]
- [9] Zhang Y, Xu Y H, Li M H, Zhao Y Q 2001 *J. Cryst. Growth* **233** 537
- [10] Abrahams S C, Reddy J M, Bernstein J L 1966 *J. Phys. Chem. Solid* **26** 997
- [11] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, Yamamoto J K, Hayashi T, Asano H, Kimura S 1992 *J. Solid State Chem.* **101** 340
- [12] Tsai P C, Sun M L, Chia C T, Lu H F, Lin S H, Hu M L, Lee J F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 161901
- [13] Fujita H, Inoue M, Phillips W 1978 *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** 1909
- [14] 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
- [15] Wang W, Wang R, Zhang W, Xing L, Xu Y, Wu X 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14347
- [16] Zhang X C, Zhao L J, Fan C M, Liang Z H, Han P D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077101 (in Chinese) [张小超, 赵丽军, 樊彩梅, 梁镇海, 韩培德 2012 物理学报 **61** 077101]
- [17] Zeng F, Sheng P, Tang G S, Pan F, Yan W S, Hu F C, Zou Y, Huang Y Y, Jiang Z, Guo D 2012 *Mater. Chem. Phys.* **136** 783
- [18] Thierfelder C, Sanna S, Schindlmayr A, Schmidt W G 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 362
- [19] Lei X W, Lin Z, Zhao H 2011 *J. At. Mol. Phys.* **28** 944 (in Chinese) [雷晓蔚, 林竹, 赵辉 2011 原子与分子物理学报 **28** 944]
- [20] Gao P, Liu Q J, Zhang X J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 493 (in Chinese) [高攀, 柳清菊, 张学军 2010 物理学报 **59** 493]
- [21] Gray H B 1964 *J. Chem. Educ.* **41** 1
- [22] Xia H P, Wang J H, Zhang J L, Zhang Y P 2005 *J. Chin. Ceram. Soc.* **33** 1326 (in Chinese) [夏海平, 王金浩, 章践立, 张约品 2005 硅酸盐学报 **33** 1326]
- [23] Yan W B, Li Y X, Shi L H, Chen H J, Liu S G, Zhang L, Huang Z H, Chen S H, Kong Y F 2007 *Opt. Express* **15** 17010
- [24] Wood D L, Remeika J P 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3595
- [25] Arizmendi L, Cabrera J M, Aguilolopez F 1984 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** 515
- [26] Mok F H, Burr G W, Psaltis D 1996 *Opt. Lett.* **21** 896
- [27] Xu J J, Liu S M, Wu Y Q, Zhang G Y 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1443 (in Chinese) [许京军, 刘思敏, 武原庆, 张光寅 1991 物理学报 **40** 1443]
- [28] Psaltis D, Berben D, Buse K, Luennemann M, Berben Dirk, Hartwig Ulrich, Buse Karsten 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1491

First-principle calculation of electronic structures and absorption spectra of lithium niobate crystals doped with Co and Zn ions^{*}

Wu Sheng-Yu Zhang Yun[†] Bai Hong-Mei Liang Jin-Ling

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

(Received 19 April 2018; revised manuscript received 8 May 2018)

Abstract

In this paper, the electronic structures and absorption spectra of Co doped and Co, Zn co-doped LiNbO₃ crystals are studied by the first-principle using the density functional theory, to explore the characteristics of charge transfer in Co, Zn co-doped LiNbO₃ crystals, and to build the relationship between these characteristics and the holographic storage quality. The basic model is built as a supercell structure of $2 \times 1 \times 1$ of near-stoichiometric pure LiNbO₃ crystal with 60 atoms, including 12 Li atoms, 12 Nb atoms and 36 O atoms. Four models are established as the near-stoichiometric pure LiNbO₃ crystal (LiNbO₃), the cobalt doped LiNbO₃ crystal (Co:LiNbO₃), the zinc and cobalt co-doped LiNbO₃ crystal [Co:Zn(L):LiNbO₃] with doping ions at Li sites, and the other zinc and cobalt co-doped LiNbO₃ crystal [Co:Zn(E):LiNbO₃] with zinc ions at Li sites and Nb sites. The last two models would represent the concentration of Zn ions below the threshold (6 mol%) and near the threshold, respectively. The charge compensation forms are taken as $\text{Co}_{\text{Li}}^+ \text{V}_{\text{Li}}^-$, $\text{Co}_{\text{Li}}^+ \text{Zn}_{\text{Li}}^+ 2\text{V}_{\text{Li}}^-$ and $\text{Co}_{\text{Li}}^+ \text{Zn}_{\text{Nb}}^{3+} 2\text{Zn}_{\text{Li}}^+$ respectively in doped models. The results show that the conduction band and valence band of pure LiNbO₃ crystal are mainly composed of O 2p orbit and Nb 4d orbit respectively, and energy gap is 3.48 eV. The band gap of the doped LiNbO₃ crystal is narrower than that of pure LiNbO₃ crystal, due to the Co 3d and Zn 3d orbit energy levels superposed with that of O 2p orbit energy levels, and thus forming the upside of covalent bond. The band gap of Co:LiNbO₃ crystal is 3.32 eV, and that of Co:Zn:LiNbO₃ crystals are 2.87 eV and 2.75 eV respectively for Co:Zn(L):LiNbO₃ and Co:Zn(E):LiNbO₃ model. The Co 3d orbit is split into e_g orbit and t_{2g} orbit with different energies. The absorption peak at 2.40 eV appears in the band gap of Co:LiNbO₃ crystal, which is attributed to the transfer of the Co 3d splitting orbital t_{2g} electrons to conduction band. The absorption peaks of 1.58 eV and 1.10 eV could be taken as the result of e_g electron transfers of both Co^{2+} and Co^{3+} in crystal, especially the latter ion. These two absorption peaks are obviously enhanced in Co:Zn(E):LiNbO₃ crystal compared with in other samples in this paper. Based on that, it could be proposed that a charge transfer between Zn^{2+} and Co^{2+} as $\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Zn}^{+}$ exist in the crystal, which results in the decrease of e_g orbital electron number, but hardly affect the t_{2g} orbital electron. The Co ion in crystal could act as the deep-level center (2.40 eV) or the shallow-level center (1.58 eV) with the different accompanying doped photorefractive ions in the two-light holographic storage applications. In both cases, the choice of Zn ion concentration near threshold could be helpful for the photo damage resistance and recording light absorption in storage applications.

Keywords: density functional theory, doped lithium niobate crystal, energy level structure, absorption spectra

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

DOI: 10.7498/aps.67.20180735

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

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