

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2015.11.015

铌酸锂晶体中的氢离子及其影响的第一性原理研究^①

冉启义, 张耘, 赵佰强

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 利用密度泛函理论, 研究铌酸锂晶体(LN)和掺镁铌酸锂晶体中不可避免引入的氢离子的占位情况及对晶体吸收谱线的影响. 研究结果认为 H 离子将占据锂位且微偏离该位置与附近的氧平面靠近, 并与其中的氧原子结合形成 OH 结构. 通过对 LN, Mg:LN, H: Mg:LN 的建模和计算, 发现各晶体的吸收谱线向不同方向偏移. 该文提出了 OH⁻ 和 OH²⁻ 结构的形成该结构对吸收谱线产生影响的机制.

关键词: 密度泛函; 铌酸锂晶体; 吸收边; H 离子

中图分类号: O77

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)11-0098-06

铌酸锂晶体(LiNbO₃ 简称 LN)具有良好的电光、声光、非线性光学等物理性质, 并且具有热稳定性和化学稳定性, 被广泛应用于光调制器光学开关、光参量振荡器、激光倍频器、光折变器件、光波导基片和光隔离器等方面. 近年来由于应用的需要, 学界利用不同技术制备出了近化学计量比的铌酸锂晶体, 并对该材料进行了大量研究^[1-4].

铌酸锂晶体在光的照射下将产生光折变效应, 形成空间电荷场^[5-7], 这一效应制约了铌酸锂晶体在某些光电(如光调制器)及非线性(如倍频、参量振荡器)方面的应用. 镁离子掺入铌酸锂晶体(Mg:LiNbO₃), 可以提高晶体抗光折变能力^[1, 8-11]. 由于铌酸锂晶体的生长是在湿润环境下进行的, 水分中的氢(H⁺)离子以 OH⁻ 的形式存在于铌酸锂晶体的结构中. 该结构将对晶体的光学性质产生一定的影响. 基于以上原因, 对于 OH⁻ 在铌酸锂晶体中缺陷的结构以及 H⁺ 离子在其铌酸锂晶体中的占位情况分别被一些学者研究过^[12-15]. 但对于掺镁铌酸锂晶体不可避免引入氢离子情况及该情况下离子的占位、物理性质等问题从未被研究过.

本文基于密度泛函理论的基础, 对化学计量比的纯铌酸锂晶体(SLN)、掺镁铌酸锂晶体在生长过程中引入氢的情况下进行研究. 确定氢离子进入到铌酸锂晶体中占位情况, 同时分析镁离子的占位情况. 我们发现, 晶体掺入少量与多量 Mg 时, 晶体的吸收边相对于纯晶体的吸收边发生红移和紫移; 然而在晶体内部存在定量氢和少量(或多量)Mg 的情况下, 晶体的吸收边发生紫移(或红移).

1 晶胞的构建及优化

常温下, 铌酸锂晶体的空间群为 R3c(No. 161), 3 m 点群. 根据实验结论^[16], 近化学计量比的铌酸锂晶格常数为 $a=b=5.1482 \times 10^{-1}$ nm, $c=13.8571 \times 10^{-1}$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $v=318.06 \times 10^{-1}$ nm, 其各原子坐标见表 1.

① 收稿日期: 2014-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(11274257).

作者简介: 冉启义(1986-), 男, 贵州遵义人, 硕士研究生, 主要从事铌酸锂晶体研究.

通信作者: 张耘, 副教授.

表 1 铌酸锂晶体各原子的占位情况

原子	位置	价态	X 坐标	Y 坐标	Z 坐标
Li	6a	+1	0	0	0.280 2
Nb	6a	+5	0	0	0
O	18b	-2	0.047 75	0.343 2	0.063 7

通过以上数据建立理想情况下的 SLN 结构模型, 晶胞为 30 个原子, 包括 6 个 Li 原子、6 个 Nb 离子和 18 个 O 原子. 对晶体结构优化和性质的计算采用了基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包, 其中处理电子间的交换关联能和电子与离子实之间的相互作用时采用广义梯度近似(GGA)的 PW91(比较常用的一种交换相关能函数)与平面波超软赝势(USP)相结合. 计算在倒易 K 空间中进行, 设定平面波截止能量为 340 eV, 迭代过程中的收敛精度为 2×10^{-6} eV, 作用在每个原子上的力不大于 $5 \text{ eV}/\mu\text{m}$, 内应力不大于 0.1 GPa, 布里渊区积分计算采用 $6 \times 6 \times 2$ 的 Monkhorst-park 特殊 K 点对全布里渊区求和, 快速傅里叶变换(FFT)密度为 $30 \times 30 \times 75$.

本研究所采用的广义梯度近似(GGA)是以增加与电荷密度梯度有关的参量来对局域密度近似(LDA)的缺点(如系统高估其结合能)加以改进. 因而对于许多的化学、物理性质, 广义梯度近似能够在较小的能量截断值的情况下计算, 其结果优于局域密度近似的计算结果.

对于掺镁的 SLN 样品, 掺镁摩尔分数较低时 Mg 离子占据 Li 位, 而高掺镁摩尔分数时($>5\%$)Mg 离子占据 Nb 位. 研究样品中混入 H^+ 离子时, H^+ 离子取代 Li^+ 离子, 位于此锂位最近的氧三角形中的 336 pm O—O 键(即距原 Li 位 0.067 nm)之间^[17]. 在结构优化的基础上本研究建立 H : Mg(high) : LiNbO_3 晶体、H : Mg(low) : LiNbO_3 晶体模型. 进行掺杂运算时本文采用的是锂空位模型, 并通过理论计算得到该晶体结构所具有的光吸收特征.

2 计算结果与讨论

2.1 计算结果

利用几何优化调节原子的位置参数, 使其晶胞内所有原子的受力为零, 从而使晶体结构的能量达到最低. 几何优化后的晶体结构模型更加接近晶体的真实结构, 以保证计算晶体物理性质的准确性. 表 2 为铌酸锂晶体结构优化前与优化后参数的对比. 可以看出, 优化后与优化前相比晶体的晶格常数和晶体的体积有所增加, 计算结果与实验值晶格参数差别约为 1.4% 左右.

表 2 晶体结构优化前与优化后的对比

 $\times 10^{-1} \text{ nm}$

	a	b	c	Cell volume ³
优化前	5.148 200	5.148 200	13.857 100	318.063 478
优化后	5.220 358	5.220 358	14.085 360	332.429 159

图 1、图 2 给出纯 SLN 的能带结构图及态密度图. 假设 0 eV 面为费米面, 上方为导带, 下方为价带; 导带的最低点与价带的最高点之间的距离为该能带结构的能带间隙. 根据计算能带间隙为 3.46 eV, 利用剪刀算符对其能带进行修正后为 4.0 eV, 这与实验相符合^[18-19]. 从图 2 中可以看出, 导带部分主要是由铌离子的 d 态与氧的 p 态所贡献. 价带的顶端主要由 O 的 2p 轨道电子贡献. 因此铌酸锂晶体的吸收边主要决定于 O^{2-} 的 2p 轨道电子向 Nb^{5+} 的 4d 轨道电子的跃迁.

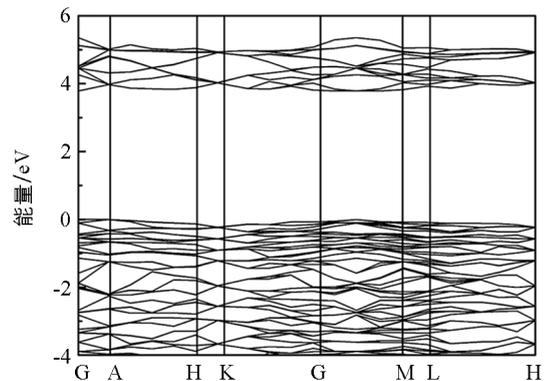


图 1 铌酸锂晶体的能带结构

表 3 给出 H : SLN, Low Mg : H : SLN, High Mg : H : SLN 晶体内部中得到的氢氧根离子各原子的电子得失情况, 其中“+”表示原子失去电子, “-”

表示原子得到电子. 从表 3 中可以看出在 H : SLN 与 High Mg : H : SLN 晶体中, H 原子和邻近 O 原子的电子得失情况几乎相同; Low Mg : H : SLN 相对于 H : SLN 和 High Mg : H : SLN 晶体, O 原子的得电子能力明显高(大约为 0.1 e 左右), 而 H 原子失去电子的能力也相对稍强一点.

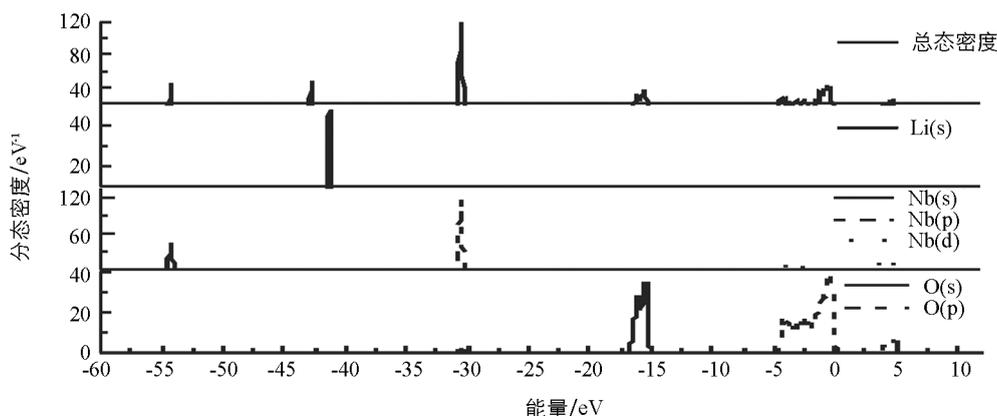


图 2 铌酸锂晶体的总态密度和分态密度图

表 3 晶体内部氢氧根离子中各原子电子得失情况

样 品	原子	电荷得失情况/e
H : SLN	H	0.62
	O	-1.18
Low Mg : H : SLN	H	0.66
	O	-1.25
High Mg : H : SLN	H	0.61
	O	-1.14

采用普遍的定义, 铌酸锂晶体的吸收边为光吸收系数随波长变化曲线短波长边缘上的一个特定的吸收系数(常为 15 cm^{-1} 或者 20 cm^{-1})所对应的波长, 本文采用的吸收系数 a 为 20 cm^{-1} . 通过计算的 SLN 与实验 SLN * [3] 和 CLN * [20] 吸收边的比较如图 3 所示. 在吸收系数为 20 cm^{-1} 时, SLN 吸收边为 318 nm, 而实验所得的 SLN 与 CLN 分别为 316 nm, 320 nm.

LN 生长过程中很难避免水分的存在, 水中的氢元素将进入到晶体中. 通过计算优化, 得到如下结果(表 4). 氢占据锂位并微偏离锂位, 与其附近的氧平面中的一个氧结合, 略高于氧平面. 该结果与文献结果相似 [15, 21].

表 4 H 离子位置参量

	与 O^{2-} 组成 OH^- 的键长/nm	与氧平面的夹角/°
文献值[15, 21]	0.098 8	4.30
计算值	0.098 5	5.43

本文采用 Mg 低摩尔分数掺杂(Mg 占其 Li 位)与 Mg 高摩尔分数掺杂(Mg 占据其 Nb 位)建模并考虑了氢的掺入. 通过计算得到吸收系数随波长变化情况如图 4. 当晶体中掺入氢时, 晶体的吸收边相对于 SLN 晶体的吸收边紫移, 移动为 3 nm; 在没有考虑氢的影响时当掺入少量 Mg 时, 晶体的吸收边相对于未掺杂晶体红移, 移动为 1 nm; 而高掺 Mg 的吸收边相对于未掺晶体紫移, 移动为 1 nm; 晶体中同时存在 H 和 Mg 时, 吸收边与晶体中只掺入 Mg 时的吸收边情况恰好相反, 低掺时相对未掺杂晶体紫移, 移动为 2 nm, 而高掺时吸收边红移, 移动为 5 nm.

2.2 讨论与分析

根据离子极化理论 [22], 用 $\frac{Z^*}{r}$ (Z^* 为离子的有效核电荷数, r 为离子半径) 作为阳离子极化的标准, 晶体中各阳离子对阴离子的极化能力见表 5. 可以看出 Nb 的极化强度最高, 而氢的极化强度最低.

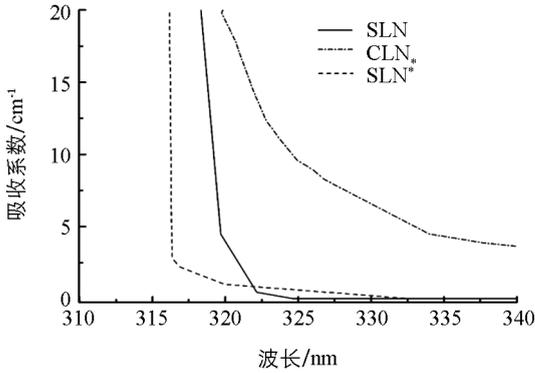


图 3 模拟 SLN 的吸收谱与实验
SLN*, CLN* 吸收谱的比较^[3, 20]

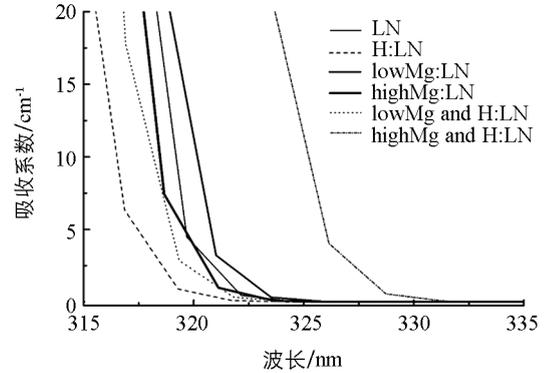


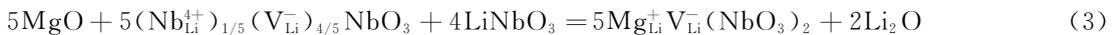
图 4 Mg, H 离子掺杂对晶体吸收边的影响

表 5 铌酸锂晶体中各阳离子的极化能力

阳离子	Li ⁺	Nb ⁵⁺	Mg ²⁺	H ⁺
阳离子半径 r/pm	0.76	0.64	0.72	0.52
阳离子极化力 Z ² /r	3.89	64	13.47	2.84

LN 晶体能带间的跃迁主要取决于 O²⁻ 的 2p 轨道电子向 Nb⁵⁺ 的 4d 轨道电子的跃迁. CLN 中存在着一一定量的本征缺陷, 包括反位铌(Nb_{Li}⁵⁺)和空位锂(V_{Li}), 晶体内部形成小极化子和双极化子. 由于 Nb 的极化能力大于 Li 的极化能力, 使得氧的电子云变形性增大, 电子从 O²⁻ 的 2p 轨道向 Nb⁵⁺ 的 4d 轨道的电子跃迁能量会降低. CLN 相对于 SLN 拥有较多的本征缺陷, 从而电子从价带跃迁到导带所需能量较低, 即 CLN 的吸收边相对于 SLN 红移.

Mg : LN 的掺杂情况较复杂, 存在 3 个阈值. SLN 掺入少量的 Mg 时, Mg 将优先占据其反位铌(Nb_{Li}⁵⁺)驱赶铌离子(Nb⁵⁺)回到正常的铌位, 同时为使晶体结构保持电中性, 晶体中的 V_{Li} 减少. 直到 Nb_{Li}⁵⁺ 完全被 Mg 替代时, 晶体中此时的 V_{Li} 摩尔分数达到最低, 掺杂 Mg 的摩尔分数为第一阈值, 该过程中铌酸锂晶体结构中的 [Li]/[Nb] 将保持不变. 根据其铌酸锂晶体的锂空位模型结构缺陷, 该过程的方程式表述为(1), (2), (3)^[9-10].



继续增加 Mg 的掺杂摩尔分数时, Mg 将占据正常的锂位(Li⁺). 该过程中由于 Mg 的加入占据 Li⁺, 同时晶体内部 V_{Li} 增加, 使得铌酸锂晶体结构中 [Li]/[Nb] 降低. 在 SLN 中当 Mg 占正常的 Li⁺ 得到 V_{Li} 摩尔分数为原晶体空位的两倍时, 晶体中的空位数达到最大时掺杂镁的摩尔分数为第二阈值. 该过程用结构化学表达式为:



继续增加 Mg 的掺杂摩尔分数 Mg 将占据正常的 Nb⁵⁺ 和 Li⁺ 并保持晶体中的 [Li]/[Nb] 不变^[11, 23], 同时 3 个 Mg³⁺ 能减少一个 V_{Li}, 直到其晶体中的 V_{Li} 消失此时 Mg 的摩尔分数为第三阈值. 这个过程化学的方程可以写为



根据锂空位模型晶体的化学结构式 [Li_{1-5x}V_{4x}Nb_x]NbO₃, 可推算出掺镁第一阈值的镁离子摩尔分数为 x, 第二阈值摩尔分数为 8x, 第三阈值摩尔分数为 24x. 假设 SLN 的 [Li]/([Nb]+[Li]) 比率为 49%, 可解出其 x ≈ 0.006 6, 此时 [Li]/[Nb] 的比率为 96.1%, 则第一阈值摩尔分数的摩尔分数约为 0.66%, 第二阈值摩尔分数的摩尔分数约为 5.28%, 而晶体中的空位全部消失时第三阈值摩尔分数的摩尔分数约为 15.84%, 晶体的 [Li]/[Nb] 约为 94.06%.

相对于其纯 SLN 吸收边, 当掺入少量镁占据正常的 Li 位时, 由于镁离子对氧的极化能力强于 Li, 使得氧周围的电子云变形性增大, 导致吸收边向红移(图 4). 继续增加 Mg 的摩尔分数, 此时晶体中的缺陷变为 Mg_{Nb} 和 Mg_{Li} , 从表 5 中可以看出由于 Nb 对阴离子极化力远大于 Mg 对阴离子极化力, 而此时晶体中对阴离子的极化强度主要由占据 Nb 位的镁决定, 所以高掺镁时吸收边相对于纯铌酸锂晶体紫移.

氢进入到晶体情况下, 由于氢离子对阴离子的极化力小于 Li 离子的极化力, 使得氧的电子云变形性减小, 并使得吸收边紫移. H : Mg(low) : LN 的吸收边相对于 SLN 紫移, 本研究认为当晶体中有氢的存在而掺入少量 Mg 占正常锂位时, 随着 Mg 的增加空位摩尔分数增加(表达式 4). 空位所失去的电子被氢和氧结构 OH^- 获得而形成 OH^{2-} 极化子, 表 3 中也显示 H : Mg(low) : LN 样品的 OH 获得了更多的电子. OH^{2-} 结构使晶体中氧周围的电子云变形性降低, 从而使晶体的吸收边于相对未掺杂晶体的吸收边紫移. 在氢摩尔分数不变的情况下当晶体中随着掺杂 Mg 摩尔分数的增加, Mg 占据正常的 Nb 位时还同时占据正常的 Li 位, 晶体的缺陷变为 Mg_{Nb} 和 Mg_{Li} , 同时晶体中空位的摩尔分数随 Mg 的增加而减少. 晶体内部负有效电荷的反位缺陷 Mg_{Nb} 在周围形成较强的极化场来吸引质子而更容易形成共价键的 OH^- (OH^{2-} 下降). OH^- 与复合缺陷 $[Mg_{Li}Mg_{Nb}]$ 共同对氧起到极化作用, 使得氧周围的电子云密度变形性增加, 从而使得 H : Mg(high) : LN 相对于 SLN 吸收边红移.

3 结 论

能带结构和态密度的研究结果显示 LN 的吸收边取决于晶体内部 O^{2-} 与 Nb^{5+} 之间的电子跃迁决定. 氢离子占据锂位并微偏离锂位, 在略高于氧平面的位置与附近的一个氧结合. 通过对各种 H : Mg : LN 样品的吸收谱线分析, 认为吸收边的移动是由于不同掺杂和摩尔分数下各种阳离子对氧极化能力变化而产生的; 特别在含 H^+ 离子情况下, 提出了在不同掺杂离子摩尔分数下, 分别形成 OH^{2-} , OH^- 结构, 这些结构对吸收边将产生不同影响. 实际应用中, 非干燥环境下生长的 LN 晶体及掺杂 LN 晶体, 其吸收谱线将因 H^+ 离子而发生变化, 进而可能影响晶体的光电应用, 这是值得继续关注的.

参考文献:

- [1] YAN Wen-bo, KONG Yong-fa, SHI Li-hong, et al. The H^+ Related Defects Involved in Domain Reversal for Both Near-Stoichiometric and Heavily Mg-Doped Lithium Niobate Crystals [J]. *Eur Phys J B*, 2005, 43(3): 347—353.
- [2] YAN Wen-bo, KONG Yong-fa, SHI Li-hong, et al. The H^+ Related Defects in Near-Stoichiometric Lithium Niobate Crystals Investigated by Domain Reversal [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2004, 201(9): 2013—2020.
- [3] SWANSON C H, SCHULZ M, FRITZE H, et al. Examinations of High-Temperature Properties of Stoichiometric Lithium Niobate [J]. *Diffusion Fundamentals*, 2010(12): 48—49.
- [4] 姚江宏, 陈亚辉, 许京军, 等. 近化学计量比铌酸锂晶体周期极化畴反转特性研究 [J]. *物理学报*, 2002, 51(01): 192—196.
- [5] JERMANN F, OTTEN J. Light-Induced Charge Transport in $LiNbO_3 : Fe$ at High Light Intensities [J]. *J Opt Soc Am B*, 1993, 10(11): 2085—2092.
- [6] 陈小兰, 张 耘, 冉启义. 掺铁铌酸锂晶体的光电衰减特性研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(3): 037201.
- [7] 冉启义, 张 耘. 铌酸锂晶体中非本征缺陷 $Fe^{2+/3+}$ 能级分布的第一性原理研究 [J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2014, 36(5): 91—95.
- [8] 姚江宏, 陈亚辉, 颜博霞, 等. 掺镁铌酸锂晶体亚微米畴结构特性研究 [J]. *物理学报*, 2004, 53(12): 4369—4372.
- [9] SLERNER P, LEGRAS C, DUMAS J P. Stœchiométrie des Monocristaux de Métaniobate de Lithium [J]. *J Cryst Growth*, 1968, 1(3—4): 231—235.
- [10] LIU Jian-jun, ZHANG Wan-lin, ZHANG Guang-yin. Defect Chemistry Analysis of the Defect Structure in Mg-doped $LiNbO_3$ Crystal [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 1996, 156(2): 285—291.
- [11] IYI N, KITAMURA K, YAJIMA Y, et al. Defect Structure Model of MgO-doped $LiNbO_3$ [J]. *J Solid State Chem*, 1995, 118(1): 148—152.
- [12] YEVDOKIMOV S V, YATSEMKO A V. Investigation of the Localization of H^+ Ions in Stoichiometric $LiNbO_3$ [J].

Crystallography Reports, 2003, 48(4): 542–546.

- [13] WOHLECKE M, KOVACS L. OH^- Ions in Oxide Crystals [J]. Crit Rev Solid State Mater Sci, 2001, 25(1): 81–86.
- [14] CABRERA J M, OLIVARES J, CARRASCOSA M, et al. Hydrogen in Lithium niobate [J]. Adv Phys, 1996, 45(5): 349–392.
- [15] LENGYEL K, TIMON V, HERNANDEZ-LAGUNA A, et al. Structure of OH^- Defect in LiNbO_3 [J]. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2010, 15(1): 012015.
- [16] KONG Yong-fa, XU Jing-jun, ZHANG Wen-bo, et al. The Site Occupation Protons in Lithium Niobate Crystals [J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61(8): 1331–1335.
- [17] IYI N, KITAMURA K, IZUMI F, et al. Comparative Study of Defect Structure in Lithium Niobate with Different Compositions [J]. J Solid State Chem, 1992, 101(2): 340–352.
- [18] REDFIELD D, BURKE W J. Optical Absorption Edge of LiNbO_3 [J]. J Appl Phys, 1974, 45(10): 4566–4571.
- [19] SCHMIDT W G, ALBERCHT M, WIPPERMANN S, et al. LiNbO_3 Ground-and Excited-State Properties from First-Principles Calculations [J]. Phys Rev B, 2008, 77(3): 035106.
- [20] TOMITA Y, SUNAMO S, ZHANG Guo-qun. Ultraviolet Light-Gating Two-Color Photorefractive Effect in Mg-Doped Near-Stoichiometric LiNbO_3 [J]. J Opt Soc Am B, 2004, 21(4): 753–759.
- [21] NAHM H H, PARK C H. Microscopic Structure of Hydrogen Impurity in LiNbO_3 [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(24): 3812–3814.
- [22] 温元凯, 邵俊. 离子极化和离子晶格晶体的晶格能 [J]. 地球化学, 1973(4): 276–285.
- [23] HE Ya-li, XUE Dong-feng. Bond-Energy Study of Photorefractive Properties of Doped Lithium Niobate Crystals [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(35): 13238–13243.

First-Principles Study of Hydrogen Ions in Lithium Niobate Crystals and Their Influences on Optical Absorption

RAN Qi-yi, ZHANG Yun, ZHAO Bai-qiang

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

Abstract: Using the density functional theory, the authors study lithium niobate (LN) and Mg doped lithium niobate crystals with inevitable introduction hydrogen ions. Through structural optimization, the position of the H ion is considered to occupy the lithium site, offset from this position and unite with one oxygen atom to form an OH structure. For LN, Mg : LN and H : Mg : LN samples, they find that the absorption line edge of each crystal displaces in different directions, and propose the formation of OH^{2-} and OH^- structures and the mechanism of their influence upon absorption line.

Key words: density function; lithium niobate crystal; absorption edge; H ion

责任编辑 夏娟

