

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.03.016

# Mn, Ce, Zn 三掺铌酸锂晶体的电子结构和光学性质

刘林凤, 张耘, 邱晓燕, 罗娅

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

**摘要:** 利用第一性原理, 研究了 Mn, Ce, Zn 三掺铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ , LN)晶体及对比组的电子结构和光学特性. 结果显示, Mn 或 Ce 单掺  $\text{LiNbO}_3$  晶体的杂质能级分别由 Mn 3d 和 Ce 4f 轨道电子贡献; Mn 和 Ce 双掺样本 LNIII 在 3.34, 2.87, 2.42 和 1.42 eV 产生光吸收; Mn, Ce 和 Zn 三掺样本 LNIV 的吸收峰出现在 3.13, 2.73, 2.38, 1.90, 1.65 eV 等处; 当掺  $\text{Zn}^{2+}$  的摩尔分数达阈值(约 7%)时, 三掺样本 LNV 吸收峰出现在 2.87, 2.42, 1.78 和 1.53 eV 附近. 比较双掺以及两种三掺体系, LNV 在 1.53 eV 处的吸收明显增强. 研究认为双掺和三掺样品中 Mn 和 Ce 离子间存在电荷转移, 基于此可以解释多掺样品中新出现的光折变吸收峰. 通过比较, 认为  $\text{Zn}^{2+}$  浓度达阈值的三掺样品在双光存储中更具优势: 除通常选作深、浅中心的 Mn 2.87 eV 和 Ce 2.42 eV 吸收外, 还可选 Ce 2.42 eV 与 Mn 1.53 eV 组合, 双光存储应用使用时后者衍射效率更高、灵敏度更好、动态范围更大.

**关键词:** 三掺铌酸锂晶体; 第一性原理; 双中心模型;

电子结构; 吸收光谱

中图分类号: O77

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2022)03-0130-11

## Study on the Electronic Structures and the Absorption Spectra of Mn, Ce and Zn Triple-doped $\text{LiNbO}_3$ Crystals

LIU Linfeng, ZHANG Yun, QIU Xiaoyan, LUO Ya

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

**Abstract:** The electronic structures and optical properties of Mn, Ce and Zn triple-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals and their comparative groups are investigated through the first-principles method based on the density

收稿日期: 2021-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(11975187).

作者简介: 刘林凤, 硕士研究生, 主要从事光电材料的研究.

通信作者: 张耘, 副教授.

functional theory. The results show that the defect levels of Mn and Ce doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals appear within the band gaps, which are mainly contributed by the orbits of Mn 3d and Ce 4f, respectively. There are four absorption peaks at 3.34, 2.87, 2.42, 1.42 eV respectively in the Mn and Ce co-doped ample LN III. For the Mn, Ce and Zn triple-doped sample, the absorption peaks are formed at about 3.13, 2.73, 2.38, 1.90, 1.65 eV, when the Zn-doped concentration reaches the threshold (about 7 mol%), the LNV absorption peaks of the triple-doped sample appear around 2.87, 2.42, 1.78, 1.53 eV. Comparing the double-doped and two triple-doped systems, the absorption of LNV at 1.53 eV is significantly enhanced. This work proposes that the charges would transfer between the Mn and Ce ions in multi-doped samples of this paper. Therefore the phenomenon could explain well why a photorefractive absorption of Ce ions is generated in multi-doped samples, which doesn't exist in Ce-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals. By comparing with other samples, it is considered that the energy levels of Ce (2.42 eV) and Mn (1.53 eV) could act as deep and shallow energy levels respectively in storage process in tridoped crystals with Zn ion concentration reaching the threshold, which have more advantages in diffraction efficiency, sensitivity and dynamic range in the double-light storage application.

**Key words:** triple-doped lithium niobate crystals; first-principles; double center models; electronic structure; absorption spectrum

随着现代信息技术的飞速发展, 信息存储的高密化和高速化逐步成为必然要求. 光学体全息存储技术因具有高存储密度、高冗余度、并行寻址和快速存取等诸多优点而成为新一代存储方案<sup>[1]</sup>. 以优良光折变特性著称的铌酸锂晶体( $\text{LiNbO}_3$ , LN)是实现全息存储的首选材料之一. 纯  $\text{LiNbO}_3$  晶体在存取过程中信息易挥发, 为此人们选择在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中掺入两种光折变离子使其禁带内形成两个光折变陷阱中心, 进而在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中实现持久性全息存储.

在 1998 年, Buse 等人<sup>[1]</sup>已经利用 Fe 和 Mn 双掺  $\text{LiNbO}_3$  晶体实现了信息的非挥发性存储; Yue 等人<sup>[2]</sup>在 Mn 和 Ce 双掺的存储实验中观察到明显的光致变色效应, 这与双中心持久性数据存储有关; Kang 等人<sup>[3]</sup>测量了 Ce 和 Mn 双掺  $\text{LiNbO}_3$  的光伏常数和光电导率; Wang 等人<sup>[4]</sup>分析了 Li 与 Nb 不同摩尔比的条件下 Ce 和 Mn 双掺  $\text{LiNbO}_3$  晶体的光学性质. 尽管 Mn 和 Ce 双掺  $\text{LiNbO}_3$  晶体在存储时间和灵敏度等方面表现良好, 但存在响应时间长、光致散射严重等不利影响, 严重影响该材料的实际应用<sup>[5]</sup>, 加入 Zn 或 Mg 等抗光损伤元素能有效改善这些问题<sup>[6]</sup>. 实验上关于 Mn 和 Ce, Mn 和 Fe 双掺  $\text{LiNbO}_3$  晶体的光学性质和存储的研究较为常见, 但 Mn 和 Ce 双掺或 Mn, Ce 和 Zn 三掺晶体内部电荷迁移等机制(如杂质元素占位、电子跃迁机制)的研究鲜有报道.

本研究利用第一性原理, 分别计算了 Mn 和 Ce 单掺、双掺及 Mn, Ce 和 Zn 三掺等多种掺杂  $\text{LiNbO}_3$  体系的能带、电子结构以及吸收光谱, 希望通过研究电荷跃迁机理, 更好地为体全息存储器性能优化、参数设置等提供理论和数据支持.

## 1 晶体模型与计算方法

$\text{LiNbO}_3$  晶体属三方晶系, 室温下其空间群属  $R3C(C_3^2V)$ , 点群为  $3m(C_{3v})$ . 实验给出其晶格常数为  $a=b=0.51483\text{ nm}$ ,  $c=1.38631\text{ nm}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ,  $V=318.21\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ <sup>[7]</sup>. 晶体所包含各原子的坐标由表 1 给出.

表 1 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中各原子坐标

原子	价态	X 坐标/nm	Y 坐标/nm	Z 坐标/nm
Li	1	0	0	0.280 2
Nb	5	0	0	0
O	-2	0.047 7	0.343 5	0.063 3

依据晶格参量、原子坐标建立了化学计量比的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体 2×2×1 超胞模型. 该模型共包含 120 个原子, 其中 Li 原子、Nb 原子及 O 原子的个数分别为 24, 24 和 72. 本研究利用基于第一性原理的 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 软件包对模型进行优化和计算<sup>[8]</sup>. 过程中采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PW91 泛函和平面波超软赝势相结合的方法, 电子间相互作用的交换-相关势由 GGA 进行修正, 由于 GGA 考虑了空间点  $r$  处的电子密度及该处密度梯度, 引入了非定域性和非均匀性, 相较于利用局域密度近似 (local-density approximation, LDA) 方法处理, 其结果更为精确<sup>[9-10]</sup>. 多电子体系波函数通过平面波基矢组展开, 为了尽可能减少平面波基矢数量, 使电子轨道波函数在离子实内部的分布尽量平缓, 采用超软赝势来描述离子实与价电子间的相互作用势<sup>[11]</sup>. 计算中各原子的价电子组态分别选取: Li 2s<sup>1</sup>, O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, Nb 4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup>, Mn 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>, Ce 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>, Zn 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>.

能量计算在倒易  $K$  空间中进行<sup>[12]</sup>, 通过平面波截断能 ( $E_{\text{cut}}$ ) 的选取来改变平面波基矢的数量, 由此改变计算精度, 同时运用快速傅里叶变换技术, 使能量、作用力等计算在实空间和倒空间快速转换, 进而保证计算的精确度和效率. 计算过程中设置  $E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$ <sup>[13]</sup>, 对于电子结构和光学性质计算选取 3×3×1 的 Monkhorst-Pack 的特殊  $K$  矢对 Brillouin 区进行积分求和. 所有模型在计算之前, 都应对其结构进行优化. 考虑到理论计算的需要与软件包的局限性, 几何优化的收敛标准设置如下: 自洽精度为每个原子  $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$ , 原子间相互作用力不应大于  $0.5 \text{ eV/nm}$ ; 晶体内应力为  $0.1 \text{ GPa}$ , 原子最大位移收敛标准为  $1 \times 10^{-4} \text{ nm}$ , 相关参量的取值与对应文献数据吻合<sup>[14]</sup>. 几何优化过程中, 当且仅当这些参量同时收敛时, 迭代停止, 优化结束.

在纯 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中掺入两种光折变增强离子 Mn<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup>, 以及抗光折变增强离子 Zn<sup>2+</sup>, 在晶体中分别显示为 +2、+4、+2 价<sup>[15-17]</sup>. 对于掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体模型的构建, 关键在于掺杂剂的占位. 本研究中掺杂离子占位机制均基于 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的本征缺陷结构为认同度最高的锂空位模型<sup>[6]</sup>. 低浓掺杂情况下, +2 价和 +4 价的离子进入晶格后优先占据 Li 位, 并随之产生一定数量的锂空位来平衡电荷; 当杂质离子浓度较高时, 它将同时取代晶格中的 Li<sup>+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup>, 并形成相应电荷自补偿集团<sup>[6,18]</sup>. 实际运用中, Mn<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 的掺量一般都处于低浓度范围<sup>[1]</sup> (摩尔分数小于 1.00%), 故通过取代 Li 位方式进入晶格, 同时产生相应数量的空位; 在共掺时, Ce<sup>4+</sup> 价态相对较高, 较其他掺杂离子更易先占 Nb 位; 掺杂离子同时占据 Nb 和 Li 位时, 电荷平衡通过自补偿调节, 减少晶体的畸变, 晶体结构更稳定<sup>[19]</sup>. 抗光折变 Zn<sup>2+</sup> 离子低于阈值摩尔分数 (约 7.00%) 时占 Li 位, 当达到 7.00% 还将进入 Nb 位.

将单掺 Mn<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 模型分别记为 LN I 和 LN II; 两者双掺记为 LN III; Mn<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 加上小于阈值的 Zn<sup>2+</sup> 模型记为 LN IV; 三掺中 Zn<sup>2+</sup> 摩尔分数超过阈值模型记为 LN V. 各掺杂样品的占位及电荷补偿形式见表 2, 所建立的超晶胞模型见图 1.

表 2 各掺杂样品的占位和电荷补偿

名称	LN I	LN II	LN III	LN IV	LN V
掺杂样品	单掺 $Mn^{2+}$	单掺 $Ce^{4+}$	双掺 $Mn^{2+}$ 和 $Ce^{4+}$	三掺 $Mn^{2+}$ , $Ce^{4+}$ 和 $Zn^{2+}$ (L)	三掺 $Mn^{2+}$ , $Ce^{4+}$ 和 $Zn^{2+}$ (H)
	$LiNbO_3$ 晶体	$LiNbO_3$ 晶体	$LiNbO_3$ 晶体	$LiNbO_3$ 晶体	$LiNbO_3$ 晶体
占位及电荷补偿	$Mn_{Li}^+ - V_{Li}^-$	$Ce_{Li}^{3+} - 3V_{Li}^-$	$Mn_{Li}^+ - Ce_{Nb}^-$	$Mn_{Li}^+ - Ce_{Nb}^- - Zn_{Li}^+ - V_{Li}^-$	$Mn_{Li}^+ - Ce_{Nb}^- - 3Zn_{Li}^+ - Zn_{Nb}^{3-}$

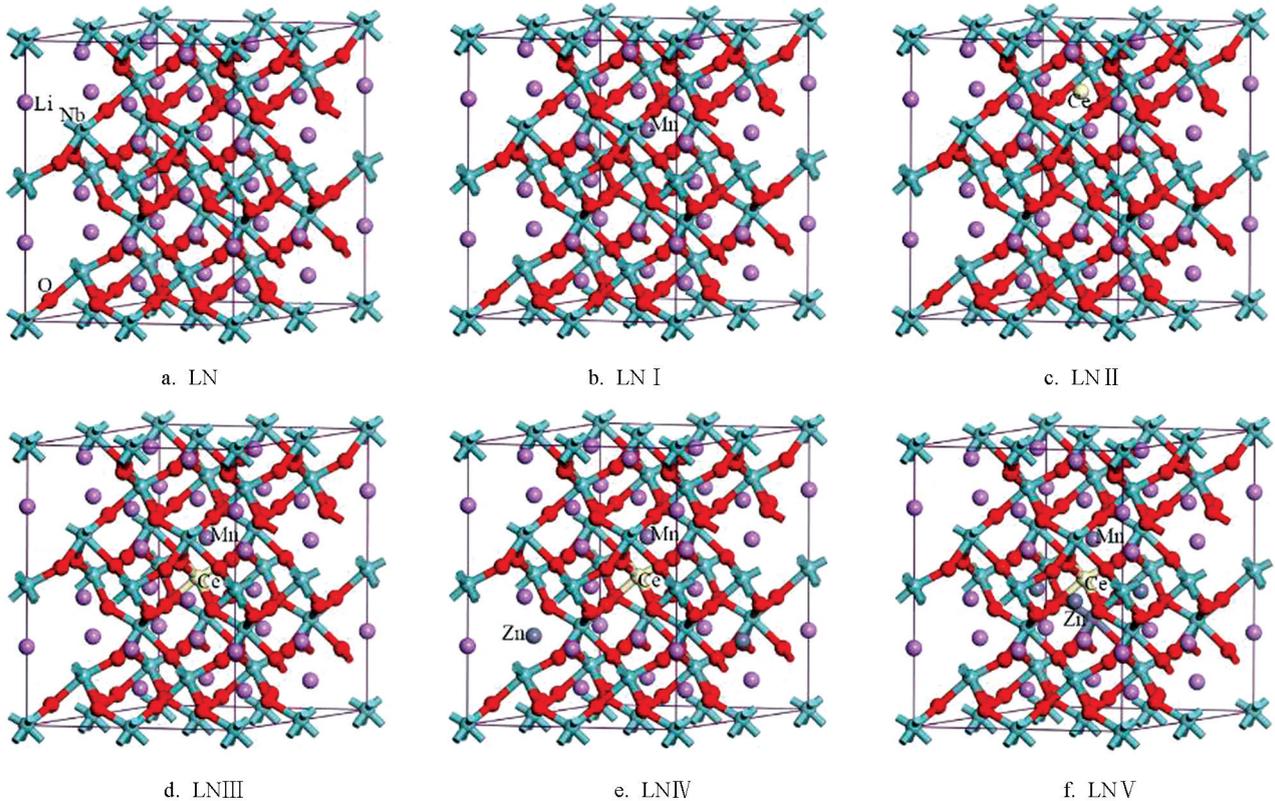


图 1 各样本的晶胞模型

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构的优化

对各模型结构进行几何优化, 表 3 列出了纯  $LiNbO_3$  晶体晶格常数的实验值与优化结果<sup>[20]</sup>, 两者的误差在 2% 左右, 在模拟计算允许的误差范围内<sup>[21]</sup>, 表明所建模型与晶体实际结构吻合较好. 图 2 为各结构体系总能量随迭代次数的变化关系图, 各体系总能量在优化进程中逐渐减小, 最终都趋于定值, 表明晶体结构处于稳定状态. 表 3 和图 2 的结果表明该理论研究的模型基础、采用的计算方法、优化参数设置等均是合理的.

表 3 纯  $LiNbO_3$  晶体常数优化结果与实验值

晶格常数	$a/nm$	$b/nm$	$c/nm$	$V/nm^3$
实验值	1.029 66	1.029 66	1.386 31	1.272 84
优化结果	1.029 62	1.029 62	1.368 26	1.272 80

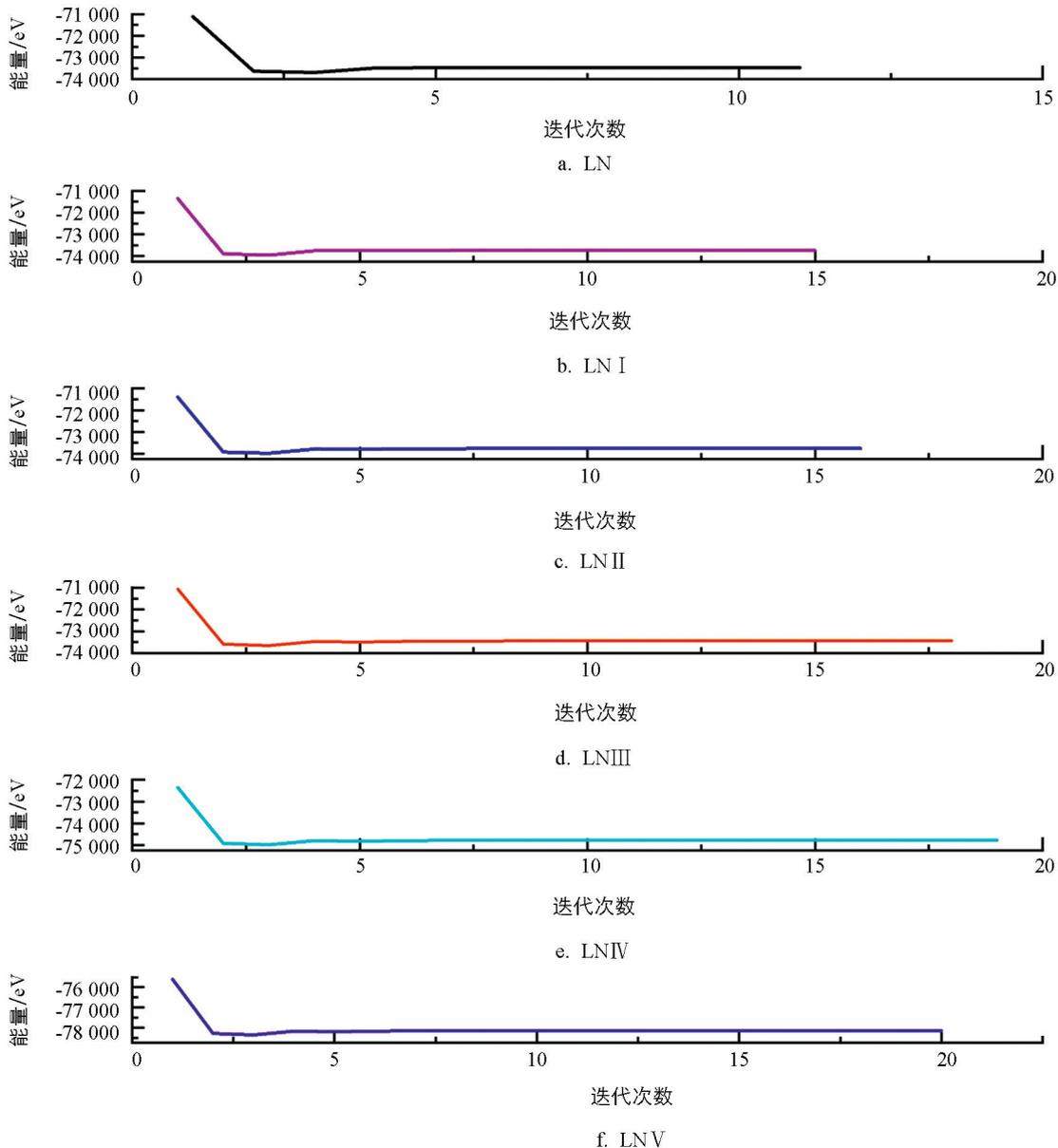


图 2 各体系优化能量迭代情况

## 2.2 LiNbO<sub>3</sub> 晶体及掺杂体系的电子结构

各体系的能带结构见图 3。图 3a 显示纯 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的禁带宽度为 3.51 eV, 该值与 Xu 等人<sup>[22]</sup> 给出的计算值 3.50 eV 相当, 较实验值 3.78 eV<sup>[23]</sup> 略低, 但这并不会给我们对晶体电子结构的对比分析带来影响。掺杂使得晶体氧八面体结构畸变加大, 内部对称性有所降低, 各体系呈现不同程度的分裂。除单掺 Ce<sup>4+</sup> 的样本外, 其余掺杂样本的能带结构均向低能方向移动且带隙宽度变窄。图 3b 和图 3c 显示, 单掺 Mn<sup>2+</sup> 晶体和单掺 Ce<sup>4+</sup> 晶体在费米能级(定义 0 eV 为费米能级)附近出现几条较窄各自的缺陷能级。双掺 Mn<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 样本的带宽约为 3.06 eV(图 3d), 其杂质能级主要分布在费米能级附近, 数量有所增加。从图 3e 和图 3f 中可以观察到, 与双掺样品相比, 三掺体系禁带宽度进一步变窄, LNIV 中带宽降至 2.38 eV, LNV 带宽为 2.66 eV; 杂质能级位置有所变化。

电子态密度能够揭示晶体内部电子跃迁、原子轨道相互作用、成键情况等多方面信息。各模型禁带附近的态密度见图 4。Li<sup>+</sup> 的电子主要分布在远离禁带的 -42 eV 附近, 该峰峰型尖锐, 轨道局域性强, 本研究不考虑掺杂对它的影响。从图 4a 可以看出, 纯 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的能带结构中导带部分几乎由 Nb 4d 轨道上

的电子贡献; 价带由 O 2p 和 Nb 4d 两轨道电子共同构成, 两者轨道在  $-5 \sim 0.5$  eV 区间内能量接近, 轨道间易发生杂化, 据化学键成键理论<sup>[15]</sup>, 两原子间以共价键连接. 从图 4b 至图 4e 可以看出, 在氧八面体的晶体场中  $\text{Mn}^{2+}$  的 3d 轨道发生分裂, 形成  $E_g$  和  $T_{2g}$  两个轨道<sup>[20]</sup>. 图 4b LN I 样品中, 费米能级主要由  $\text{Mn}^{2+}$  的  $T_{2g}$  轨道电子构成;  $\text{Mn}^{2+}$  的 3d 轨道少量电子与 O 2p 以及 Nb 4d 轨道电子在  $-8 \sim -2$  eV 区间交叠, 形成共价键, 共同组成价带, 导带部分以 Nb 4d 轨道电子贡献为主,  $\text{Mn}^{2+}$  的  $E_g$  轨道电子贡献为辅. 相较图 4a 图, 价带和导带能量均朝低能方向有所移动, 与图 3 的能带结构图相对应. 单掺  $\text{Ce}^{4+}$  的 LN II 样品中, O 和 Nb 等元素对导带和价带的作用基本同纯  $\text{LiNbO}_3$  样品一致; Ce 4f 轨道的电子在 2.6 eV 附近形成一个尖锐且宽度较窄的峰形, 说明 Ce 以离子键的形式存在于晶体中, 另外 6s 和 5d 轨道电子(约在  $-33$ ,  $-19 \sim -13$  eV)远离禁带, 在光折变过程中不考虑这两轨道电子的影响. 图 4d 双掺样品中, 由于掺杂离子间的相互影响, 晶体电荷自补偿, 导致  $\text{Ce}^{4+}$  进入晶体的占位较单掺时发生改变, 其态密度峰向低能方向移动了 3 eV 左右, 使得该轨道与  $\text{Mn}^{2+}$  的  $T_{2g}$  轨道产生部分交叠, 导带与价带组成成分与前几种样品相同. 如图 4e 和图 4f 所示, 当  $\text{Zn}^{2+}$  低于阈值或略高于阈值浓度, 该离子在费米能级附近几乎没有贡献, 其轨道电子主要集于  $-8 \sim -2$  eV 之间, 局域性较弱, 与 O 2p 轨道杂化, 表明 Zn 和 O 两者间具有共价性; 受  $\text{Zn}^{2+}$  影响 Ce 4f 轨道发生分裂, 形成  $4f_1$  和  $4f_2$  两个轨道.

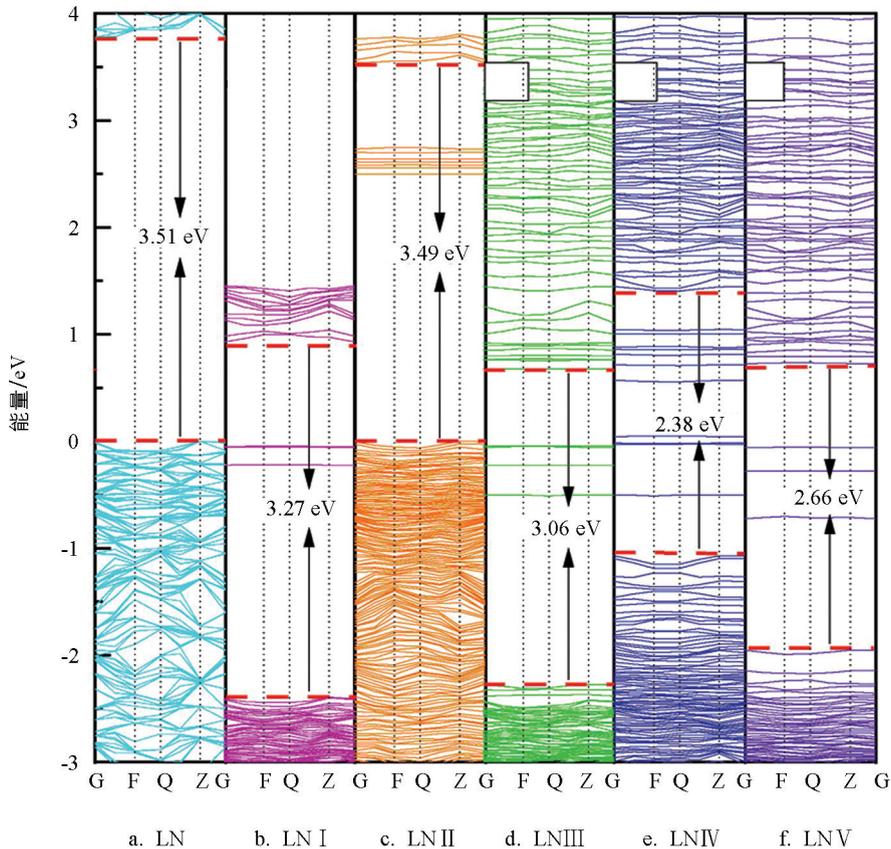


图 3 各体系能带结构

### 2.3 $\text{LiNbO}_3$ 晶体及掺杂体系的光学性质

固体物理中, 线性响应范围内, 晶体的光学特性主要是由频率的介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  决定, 其中  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别表示介电函数的实部与虚部, 可由 Kramers-Krönig 色散关系推导得到<sup>[8,24]</sup>. 晶体的折射率  $n$  和吸收系数  $\alpha$  可以通过计算得到:

$$n(\omega) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \{ [\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1(\omega) \}^{1/2} \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \quad (2)$$

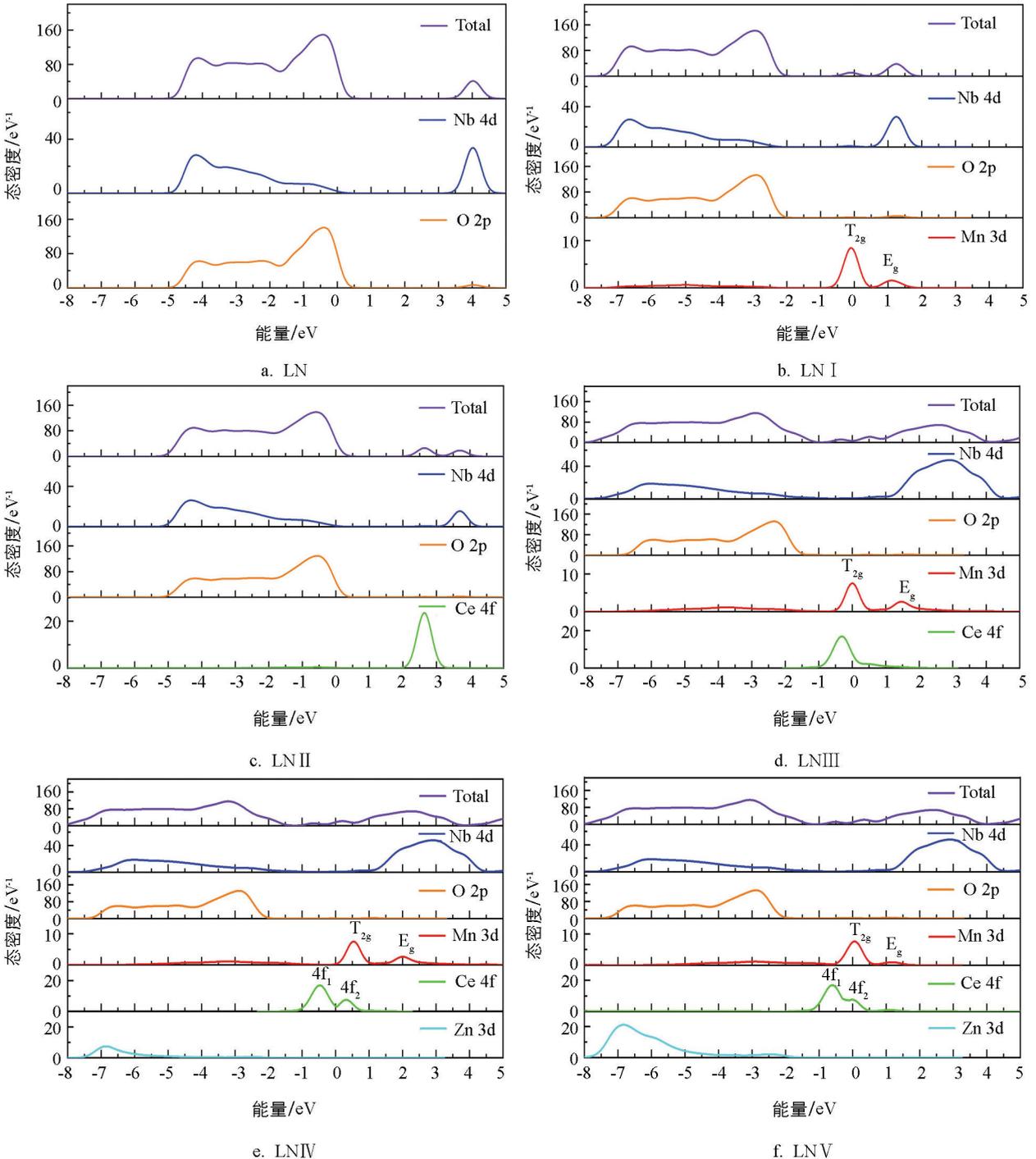


图 4 各样本禁带附近态密度

晶体光学特性计算基于优化模型,并利用 0.27 eV 的剪刀算符进行修正,使理论值与实验结果更相符。各样本在可见-近红外吸收光谱见图 5。LiNbO<sub>3</sub> 晶体的基础吸收边决定于电子从 O 2P 轨道向 Nb 4d 轨道转移跃迁所需的能量<sup>[18]</sup>,各掺杂体系吸收边较纯样本都表现出不同程度的红移现象。该现象与 O 原子电子云的形变密切相关,而其形变强弱取决于阳离子的极化能力,能力越大,周围 O<sup>2-</sup> 电子云发生变形越大,使得电子跃迁所需能量降低。阳离子极化能力大小可用有效荷电数( $Z^*$ )的平方与离子半径( $r$ )的比值  $Z^{*2}/r$  近似度量<sup>[18]</sup>,本研究涉及的阳离子极化能力从大到小顺序为 Nb<sup>5+</sup> (58.51)、Mn<sup>2+</sup> (34.45)、Ce<sup>4+</sup>

(32.88)、 $Zn^{2+}$  (14.72)、 $Li^+$  (2.49), 谱线中掺杂样本吸收红移均来自掺杂离子的极化能力高于原阳离子  $Li^+$ ; LNV 的吸收边较其他掺杂样本紫移, 是由于掺杂离子占据了极化能力更高的  $Nb^{5+}$  位。

由于纯晶体带宽为 3.51 eV, 大于可见光范围内的光子能量, 故其在此区间没有产生光吸收。杂质的掺入使得晶体禁带间产生缺陷能级, 在可见光区产生了明显的光吸收。

掺  $Mn^{2+}$  的 LN I 晶体分别在 1.63 eV (760 nm)、2.97 eV (418 nm) 以及 3.30 eV (376 nm) 处出现了吸收峰。文献[25]指出 1.63 eV 处的峰与本征缺陷

小极化子吸收峰位置相符, 推测其为晶体的本征缺陷结构引起。但考虑到计算结果中的以下因素: 1.63 eV 处的特征吸收出现在掺  $Mn^{2+}$  后的晶体中, 而纯样品中没有; 结合态密度图 4b, 1.63 eV 峰对应  $Mn^{2+}$  的  $T_{2g}$  轨道电子向导带的跃迁, 这里认为 1.63 eV 处的吸收与  $Mn^{2+}$  相关。其余两处吸收峰 (2.97 eV 和 3.30 eV) 与电子从价带顶  $Mn^{2+}$  轨道向导带的跃迁所需能量相吻合。波峰处于 2.75~3.10 eV 区间且顶峰在 2.97 eV 左右的吸收峰, 与报道给出的  $Mn^{2+}$  缺陷能级深度 2.80 eV 左右较吻合<sup>[6,26]</sup>。顶峰位于 3.30 eV 的峰处于 3.20~3.45 eV 区间, 此峰与应用中选取 3.40 eV 作门光束的存储实验相符<sup>[27]</sup>。

掺  $Ce^{4+}$  的 LN II 样本在 3.05 eV (407 nm) 及 1.38 eV (898 nm) 两处产生强吸收。前一个峰与报道给出的  $Ce^{4+}$  在 3.10 eV 位置产生特征吸收高度吻合<sup>[18]</sup>, 联系能级结构图 3c 和密度分布图 4c, 该峰形成于价带上的电子朝 Ce 4f 轨道的跃迁; 1.38 eV 处的吸收处于近红外波段, 根据态密度图 4c 知道该峰是 Ce 4f 轨道电子向 Nb 4d 轨道跃迁的结果。

在  $Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}$  双掺样本 LN III 中, 由于杂质离子种类增加以及离子间相互作用, 其吸收峰状态较单掺系统有所改变, 在可见光-红外波段共出现 4 处吸收峰: 3.34 eV (371 nm), 2.87 eV (432 nm), 2.42 eV (512 nm), 1.42 eV (873 nm)。通过与单掺样品对比及态密度图可知, 前两峰归于  $Mn^{2+}$  的特征吸收, 较单掺样品吸收位略微偏移。2.87 eV 与  $Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}$  双掺实验中出现在 2.76 eV (范围为 2.70~2.93 eV) 的吸收接近, 该峰被证实与  $Mn^{2+}$  有关<sup>[27]</sup>。结合态密度图 4d, 2.42 eV 是电子由 Ce 轨道电子向导带跃迁的结果, 但在  $Ce^{2+}$  单掺  $LiNbO_3$  样品中却没有出现 2.42 eV 附近的吸收; 另外,  $Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}$  双掺相关实验证实此峰与  $Ce^{3+}$  的特征吸收相关<sup>[18,28]</sup>; 本文计算模型中, 在单掺  $Ce^{4+}$ 、双掺  $Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}$   $LiNbO_3$  样品里 Ce 离子均以  $Ce^{4+}$  的形式掺入。因此, 有理由认为, 双掺  $Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}$   $LiNbO_3$  样品中存在电子在两离子间的迁移:



这就很好地解释了单掺  $Ce^{4+}$   $LiNbO_3$  样品中 1.38 eV 处的吸收峰在双掺样品中“消失”, 而双掺  $Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}$  样品中出现单掺样品所没有的 2.42 eV 附近的吸收峰。关于 1.42 eV 附近的吸收, 对应电子从 Mn  $T_{2g}$  轨道 Nb 4d 能级跃迁的结果, 相比单掺 Mn 样品, 位置略有移动, 吸收强度有所下降。

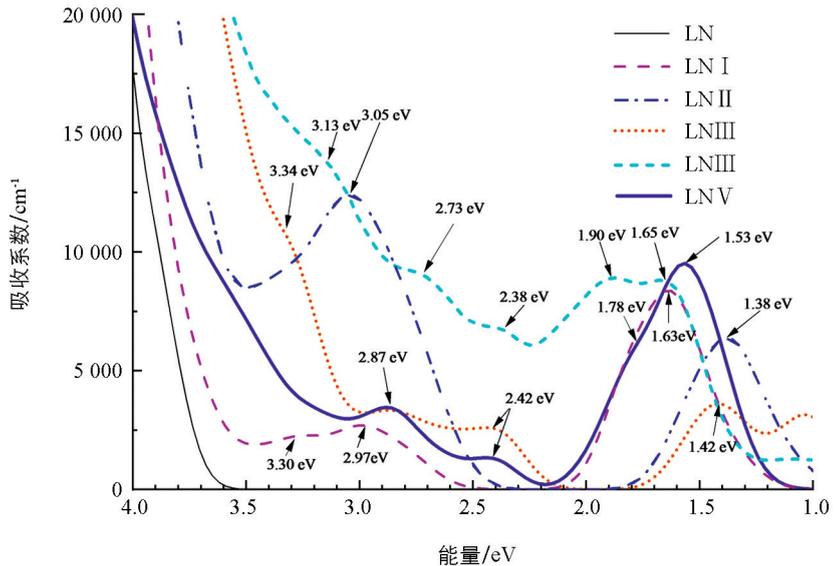


图 5 各样本的可见-近红外吸收光谱

在 LNIV 中, 吸收峰数量和位置较双掺  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$   $\text{LiNbO}_3$  样品均有所变化. 3.13 eV(396 nm)、2.73 eV(454 nm)、2.38 eV(521 nm)的吸收峰较双掺体系向低能方向移动, 而 1.65 eV(752 nm)处的吸收峰则是向高能方向偏移的结果. 该光谱中新增 1.90 eV(653 nm)的吸收峰, 由态密度图 4e 判断, 此峰主要源于 Ce 轨道分裂形成的  $4f_2$  轨道电子向导带的跃迁.

当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度达到阈值时, 对比 LNIV 样品, 在 LNV 中发现吸收曲线发生显著变化: 3.13 eV 附近的峰不显现, 这是由于受高掺  $\text{Zn}^{2+}$  的影响, 发生红移的吸收边与 3.13 eV 的弱峰相叠加, 掩盖了此处不明显的吸收; 样品吸收峰出现在 2.87 eV(432 nm)、2.42 eV(512 nm)、1.78 eV(697 nm)和 1.53 eV(810 nm)附近. 前两处的吸收与 LNIV 中 2.73 eV 和 2.38 eV 相比, 半峰宽变窄, 峰型更加凸显; 2.42 eV 与 1.78 eV 两峰分隔更明显, 重叠部分大幅度减少, 使 2.42 eV 的峰型锐利度增强; 1.53 eV 的吸收强度较双掺以及三掺体系(Zn 摩尔分数未达到阈值)显著提高.

本研究的样品中, 位于 2.87 eV 和 2.42 eV 左右的峰, 分别对应 Mn 和 Ce 两功能性离子的吸收, 在应用中常分别充当深、浅能级. 与 LNIII 和 LNIV 样品比较, LNV 中 2.87 eV 吸收峰峰形显现且相对突出, 在用作全息存储中擦除光时, 峰形的显现对确切波长的选取是十分重要的<sup>[29]</sup>. 另外, 在 LNV 中, 两峰间距较大, 分隔更明显, 可以避免使用 2.42 eV 对应的蓝绿光读取时对存储于深能级的信息造成破坏.

除了可以利用接近报道数据的深能级约 2.87 eV 和浅能级约 2.42 eV 外, 2.42 eV(Ce)和 1.53 eV(Mn)所对应的能级分别作为深、浅中心也是一种具有潜力的选择. 从吸收谱看, LNV 中  $\text{Mn}^{2+}$  在 1.53 eV 附近具有强吸收特点, 有利于信息的记录和读取. 光栅衍射效率( $\eta$ )是全息存储技术中重要的参量, 定义为衍射光强与透射光强的比值. 每张全息图的衍射效率可近似表示为<sup>[30-31]</sup>:

$$\eta = \left( \frac{\tau_e \pi \Delta n L}{\tau_w \lambda M \cos \theta} \right)^2 = \left( \frac{M_{/\#}}{M} \right)^2 \quad (4)$$

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

其中:  $\tau_w$  表示记录时间常数,  $\tau_e$  为擦除时间常数,  $M$  代表全息图数目,  $M_{/\#}$  代表动态范围,  $\lambda$  记录光波长,  $L$  是样品厚度,  $\theta$  为布拉格角,  $\Delta n$  为折射率调制度,  $n_{\text{eff}}$  表示晶体有效折射率,  $\gamma_{\text{eff}}$  为有效电光系数. 动态范围  $M_{/\#}$  和灵敏度  $S$  是双光全息存储的两个重要性能参量, 结合(4)式可表示为

$$M_{/\#} = \frac{d\sqrt{\eta}}{dt} \Big|_{t \ll \tau_e \tau_w} \quad (6)$$

$$S = \frac{d\sqrt{\eta}/dt \Big|_{t \ll \tau_e}}{IL} \quad (7)$$

公式(6)和(7)表明, 记录进程中, 光吸收的强弱通过影响电荷的重新分布, 进一步影响空间电荷场强弱、折射率调制大小等, 最终影响衍射效率<sup>[26]</sup>. 较强的光吸收, 可提高空间电荷场  $E_{\text{sc}}$  达到稳定状态的速度, 减少记录时间, 增加记录灵敏度并扩大动态范围. 如选用 810 nm(1.53 eV)的近红外光记录信息, LNV 样品对该波段的吸收更强, 从而其动态范围和灵敏度均更佳. LNV 样品中, Mn 2.87\Ce 2.42eV 与 Ce 2.42\Mn 1.53eV 两个组合均可用于双光全息存储, 尤其后者在增加记录灵敏度并扩大动态范围上具有一定优势, 而其运用还未见报道.

分析掺  $\text{Ce}^{4+}$  的样品, 有一个有意思的发现: 单掺样品强可见光吸收为非光折变吸收(价带到 Ce 轨道的吸收); 与  $\text{Mn}^{2+}$  双掺时, 出现新的可利用的光折变吸收. 尽管掺  $\text{Ce}^{4+}$  不是经典的强光折变掺杂元素, 在与其他离子双掺时却可能有新的吸收, 来源于与其他离子间的电荷转移而形成的  $\text{Ce}^{3+}$ . 这里我们提出了 Ce 与 Mn 之间存在电荷转移的观点,  $\text{Ce}^{4+}$  与其他光折变离子间的电荷迁移情况有待证实.

### 3 结论

本文对纯  $\text{LiNbO}_3$  晶体以及多种 Mn,Ce 和 Zn 掺杂  $\text{LiNbO}_3$  晶体的电子结构、光学吸收谱进行了研究,掺  $\text{Mn}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{4+}$  的  $\text{LiNbO}_3$  晶体在禁带中形成杂质能级,分别主要由 Mn 3d,Ce 4f 轨道电子提供。 $\text{Ce}^{4+}$  在双掺样品中 2.42 eV 处产生的吸收对我们有所启示,在双光存储应用中一些掺杂离子,由于双掺离子的影响,可能表现出其单掺所无的光折变吸收,因而应用时应首先研究双掺时各离子的吸收特点。双光存储应用中,可选取  $\text{Zn}^{2+}$  浓度达到阈值的 LNV 样本中吸收峰 Mn 2.87 eV,Ce 2.42 eV 或 Ce 2.42 eV,Mn 1.53 eV 两种情况,前者的记录光波长更短,记录的密度更高,后者记录光吸收强度更大,在衍射效率、灵敏度、动态范围等方面表现更出色。

### 参考文献:

- [1] BUSE K, ADIBI A, PSALTIS D. Non-Volatile Holographic Storage in Doubly Doped Lithium Niobate Crystals [J]. *Nature*, 1998, 393(6686): 665-668.
- [2] YUE X F, ADIBI A, HUDSON T, et al. Role of Cerium in Lithium Niobate for Holographic Recording [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 4051-4055.
- [3] KANG B, RHEE B K, JOO G T, et al. Measurements of Photovoltaic Constant and Photoconductivity in Ce, Mn:  $\text{LiNbO}_3$  Crystal [J]. *Optics Communications*, 2006, 266(1): 203-206.
- [4] WANG M, WANG R, LI C Y, et al. Optical Properties of Ce: Mn:  $\text{LiNbO}_3$  Crystals with Various [Li]/[Nb] Ratios [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(16): 3820-3824.
- [5] DAI L, XU C, QIAN Z, et al. Influence of  $\text{In}^{3+}$  Ions Concentration on the Defect Structure and Light-Induced Scattering of Ce: Mn:  $\text{LiNbO}_3$  Crystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 134: 255-259.
- [6] 孔勇发,许京军,张光寅. 多功能光电材料——铌酸锂晶体 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [7] ABRAHAMS S C, HAMILTON W C, REDDY J M. Ferroelectric Lithium Niobate. 4. Single Crystal Neutron Diffraction Study at 24°C [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966, 27(6-7): 1013-1018.
- [8] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [9] MAMOUN S, MERAD A E, GUILBERT L. Energy Band Gap and Optical Properties of Lithium Niobate from AbInitio Calculations [J]. *Computational Materials Science*, 2013, 79: 125-131.
- [10] 冉启义,张耘. 铌酸锂晶体中非本征缺陷  $\text{Fe}^{2+/3+}$  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.
- [11] 何静芳,郑树凯,周鹏力,等. Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算 [J]. *物理学报*, 2014, 63(4): 251-257.
- [12] VANDERBILT D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [13] LI L L, FAN Y J, LI Y L, et al. Double-Centers of V, Ce-Codoped  $\text{LiNbO}_3$  from Hybrid Density Functional Theory Calculations: Electron Trapping and Excitation between the Defect Levels [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(4): 2774-2780.
- [14] 赵佰强,张耘,邱晓燕,等. 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 [J]. *物理学报*, 2016, 65(1): 014212.
- [15] YANG Y P, PSALTIS D, LUENNEMANN M, et al. Photorefractive Properties of Lithium Niobate Crystals Doped with Manganese [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2003, 20(7): 1491-1502.
- [16] ZHANG T, WANG X, GENG T, et al. Enhanced Photorefractive Properties in Hf, Ce and Cu Co-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Crystals for Holographic Application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 629: 255-259.

- [17] SIDOROV N V, TEPLYAKOVA N A, BOBREVA L A, et al. Optical Properties and Defects of Double Doped Crystals  $\text{LiNbO}_3$ : Mg(5.05); Fe(0.009) and  $\text{LiNbO}_3$ : Zn(4.34); Fe(0.02) (Mol%) [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2019, 60(11): 1765-1772.
- [18] 杨春晖, 孙亮, 冷雪松, 等. 光折变非线性光学材料——铌酸锂晶体 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [19] XU H X, CHERNATYNSKIY A, LEE D, et al. Stability and Charge Transfer Levels of Extrinsic Defects in  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(18): 184109-1-184109-8.
- [20] BOYSEN H, ALTORFER F. A Neutron Powder Investigation of the High-Temperature Structure and Phase Transition in  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 1994, 50(4): 405-414.
- [21] DAVID S S, JANICE A S. 密度泛函理论 [M]. 李健, 周勇, 译. 北京: 国防工业出版社, 2014: 220-224.
- [22] XU H X, LEE D, HE J, et al. Stability of Intrinsic Defects and Defect Clusters in  $\text{LiNbO}_3$  from Density Functional Theory Calculations [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(17): 174103-1-174103-12.
- [23] VEITHEN M, GONZE X, GHOSEZ P. First-Principles Study of the Electro-Optic Effect in Ferroelectric Oxides [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(18): 187401-1-187401-4.
- [24] 苏玉长, 肖立华, 伏云昌, 等.  $\text{LaB}_6$  电子结构及光学性质的第一性原理计算 [J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011, 41(1): 58-65.
- [25] LIU Y W, KITAMURA K, TAKEKAWA S, et al. Nonvolatile Two-Color Holography in Mn-Doped Near-Stoichiometric Lithium Niobate [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(15): 2686-2688.
- [26] 张耘, 王学维, 柏红梅. 第一性原理下铜锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱 [J]. *物理学报*, 2017, 66(2): 187-193.
- [27] LIM K S, TAK S J, LEE S K, et al. Grating Formation and Decay in Photochromic Mn, Ce:  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Journal of Luminescence*, 2001, 94-95: 73-78.
- [28] 张欣, 徐朝鹏, 卢海涛, 等. 铈铁掺杂铌酸锂晶体光折变性能的研究 [J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(12): 3718-3722.
- [29] 罗娅, 张耘, 梁金铃, 等. 铜铁镁三掺铌酸锂晶体的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2020, 69(5): 100-107.
- [30] PSALLIS D, BRADY D, WAGNER K. Adaptive Optical Networks Using Photorefractive Crystals [J]. *Applied Optics*, 1988, 27(9): 1752-1759.
- [31] MOK F H, BURR G W, PSALTIS D. System Metric for Holographic Memory Systems [J]. *Optics Letters*, 1996, 21(12): 896-898.

责任编辑 潘春燕