

LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体电子结构、平面声波和光折射特性

邵栋元, 程南璞, 陈晶晶, 李 孝, 陈志谦, 李春梅, 惠 群

(西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715)

摘 要: 本研究基于密度泛函理论的第一性原理超软赝势平面方法计算了 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 的晶格参数、电子结构和弹性常数, 并利用 Christoffel 方程研究了二者平面声波特征。结果表明: 两者的理论计算晶格参数和弹性常数与实验值接近, 禁带宽度分别为 3.78 和 3.98 eV, 导带底和价带顶主要由 O-2p 和 Nb-4d(Ta-5d)态电子贡献。化学键理论揭示 Li 和 Nb(Ta)与 O 原子之间有两种成键类型。电荷布局分析结果显示有两种相应的重叠布居数, Nb(Ta)-O 键呈现强共价键作用, 并且 Nb-O(Ta-O)键长小于 Li-O 键长。LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体平面声波有两支横波和一支纵波, 纵波速度大于横波速度, 在 xy 平面呈现六重对称性, 在 xz 和 yz 平面各向异性程度强于 xy 平面, 沿[001]、[00 $\bar{1}$]晶向上两支横波振动速度相等。最后利用模守恒赝势(Norm-conserving)计算了介电常数和静态折射率, 计算表明 LiNbO₃ 晶体的折射性能和非寻常光(e 光)离散程度均强于 LiTaO₃ 晶体。

关 键 词: 第一性原理; 电子结构; 弹性常数; 平面声波; LiNbO₃; LiTaO₃

中图分类号: O735 **文献标识码:** A

Electronic Structure, Plane Acoustic Velocity and Refractive Property of LiNbO₃ and LiTaO₃

SHAO Dong-Yuan, CHENG Nan-Pu, CHEN Jing-Jing, LI Xiao, CHEN Zhi-Qian, LI Chun-Mei, HUI Qun
(Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Lattice parameters, electronic structures and elastic constants of lithium niobate and lithium tantalate were calculated with the plane wave pseudopotential method based on the first-principles density functional theory. The results show that calculated lattice parameters and elastic constants are in consistent with the corresponding experimental values. It was found that the bottom of the valence band and the top of the conductive band are mainly determined by electron orbits of O-2p and Nb-4d (Ta-5d). The chemical bonds theory indicate that Li, Nb (Ta) and O atoms have two types of bonds, and the Mulliken population analysis exhibits that there are two corresponding bond populations. The Nb-O (Ta-O) covalence is stronger than that of Li-O, and band length shorter than that of Li-O. Moreover, the planar acoustic velocities, studied by Christoffel equation, shows that the three-dimensional images of the planar acoustic wave consisting of a longitudinal wave and two transverse waves, indicating the anisotropic feature. The velocity of the longitudinal wave is larger than those of the two transverse waves. In xz and yz planes, not only the plane projections of the planar acoustic waves show the stronger anisotropy than those in xy plane which have a six-fold symmetry, but also the velocities of the two transverse waves are equal in [001] and [00 $\bar{1}$] directions. The

收稿日期: 2015-07-14; 收到修改稿日期: 2015-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51171156); 中央高校业务经费(XDJK2014C008)

National Natural Science Foundation of China (51171156); Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (XDJK2014C008)

作者简介: 邵栋元(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: sdy1988719@swu.edu.cn

通讯作者: 惠 群, 副教授. E-mail: qhui01@swu.edu.cn

calculated static dielectric constants and optical permittivity indicate the refractive index of LiNbO_3 is stronger than that of LiTaO_3 .

Key words: first-principles; electronic structure; elastic constants; planar acoustic velocity

LiNbO_3 和 LiTaO_3 具有较好的介电、压电、非线性光学、光折变和高损失阈等特性, 广泛应用于电光设备和光学器件^[1-2]。 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体具有较高声波速度和良好的机电耦合性能, 可作为薄膜、激光和智能材料^[3-4]。同时, LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体居里温度分别为 1169°C ^[5]和 618°C ^[6], 杨氏模量分别为 247.6 和 301.8 GPa, 并且整体显示脆性^[7]。理论研究提示 LiNbO_3 晶体高压下有稳定的结构^[8-9], 约在 25 GPa 时由三方晶系 R3c 转变成正交晶系 Pnma, LiTaO_3 晶体相变压强约为 37.9 GPa^[10-13]。通过金属 Mn 原子代替 LiNbO_3 晶体的 Li、Nb 位原子, 可研究其电子结构、磁性和光学性质, 并能有效地提高 LiNbO_3 晶体的物理性能^[14]。据 Reichenbach 等^[15]报道, Mg 掺杂 LiNbO_3 和 LiTaO_3 可改变其光致发光特性。Zhao 等^[16]通过第一性原理研究认为, 双金属 Fe:Mg 掺杂 LiNbO_3 晶体后, 增强了晶体在可见光区间的吸收性能, 从而加强了光折射和光电导效应。Mamoun 等^[17]计算了 LiNbO_3 晶体光学性质以及低频时寻常光(O 光)和非寻常光(e 光)折射率的变化趋势。本课题组前期报道了高压下 LiNbO_3 晶体电子结构和光学性质^[18]。 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体相似从而导致光学性质几乎一致, 但这两种晶体的光折射现象尚没有全面研究。

LiNbO_3 和 LiTaO_3 作为良好压电材料, 其平面声波在实际应用中有重要意义。有文献报道, 利用弹性模量计算 LiNbO_3 和 LiTaO_3 声波速度^[7]。但目前为止, 对平面声波的研究仍局限于特定的晶向或晶面^[3-4,19-23], 而对三维平面声波特征缺乏研究。

本研究利用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体的晶格参数、电子结构和弹性常数, 然后通过 Christoffel 方程研究了三维平面声波与各平面投影特征, 并且计算了不同晶向上的平面声波速度, 最后计算了静态介电常数、光学介电常数和光折射率。

1 计算模型及方法

1.1 计算模型

LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体均为畸变钙钛矿型结构, 属三方晶系, 空间群为 R3C, 国际序号为(No.161)。实验中 LiNbO_3 晶体^[24] $a=b=0.514$ nm, $c=1.386$ nm;

LiTaO_3 晶体 $a=b=0.5147$ nm, $c=1.3766$ nm, 各原子坐标分别为 Li(0,0,0.2802), Nb(Ta)(0,0,0), O(0.0477, 0.3435, 0.0633), 晶体结构如图 1。晶胞中有 6 个 Nb(Ta)原子, 6 个 Li 原子, 18 个 O 原子, 基本框架由扭曲的六方密排 O 原子构成, 并且 Nb(Ta)—O 八面体沿着 c 轴共面排列。

1.2 计算方法

本研究计算由 CASTEP^[25]模块完成, 计算过程采用周期性边界条件, 电子间交换关联能采用局域密度近似(LDA)的(CZ-PA)方法^[26]和广义梯度近似(GGA)的(PBE)方法^[27]。晶体中电子波函数由平面波基组展开, 并由超软赝势(USPP)^[28]实现离子实与价电子之间相互作用势, 原子价电子组态分别为: Li 为 $2s^1$, O 为 $2s^2 2p^4$, Nb 为 $4d^4 5s^1$, Ta 为 $5d^3 6s^2$ 。波矢 K 空间中, 布里渊区积分采用 $6 \times 6 \times 4$ 的 Monkhorst-Pack^[29]特殊 K 点对全布里渊区求和。运用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)算法^[30-33], 对晶体模型进行结构优化, 平面波截断能为 600 eV。当系统总能量变化稳定在 -0.9×10^{-4} eV 以内, 并且使得优化后作用在晶胞中每个原子的应力小于 0.8×10^{-2} eV/nm, 晶胞剩余应力低于 0.008 GPa, 公差偏移小于 1.4×10^{-4} nm 时, 视为达到收敛。

2 结果与讨论

2.1 几何结构优化

表 1 中几何结构优化后 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶格

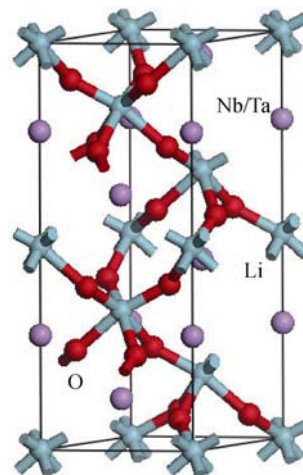


图 1 LiNbO_3 、 LiTaO_3 晶体结构

Fig. 1 The crystal structure of LiNbO_3 or LiTaO_3

常数与实验值相比误差很小, 体系保持原来结构, 表

表 1 晶格参数(*a*, *c*)、密度 ρ 和体积 *V*

Table 1 Lattice constants (*a*, *c*), density ρ and volume *V*

Material	Method	(<i>a</i> = <i>b</i>)/nm	<i>c</i> /nm	ρ /(g·cm ⁻³)	<i>V</i> /nm ³
LiNbO ₃	Exp	0.51483	1.3863		0.131821 ^[24]
	LDA	0.52332	1.4131	4.395	0.33514
	GGA	0.52447	1.4222	4.251	0.33999
	PBEsol	0.51531	1.3837	4.630	0.31821 ^[7]
LiTaO ₃	Exp	0.5147	1.3766		0.31585 ^[24]
	GGA	0.5104	1.3546	7.434	0.32610
	LDA	5.050	13.386	7.433	0.29578
	LDA	5.129	13.938	7.400	0.31763 ^[7]

明理论计算准确度较高, 理论模型和计算方法可靠。

2.2 电子结构

图 2 为 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体各原子的态密度分布, -18~15 eV 能量区间, 主要由 O-2s 电子态和少量 Nb-4d5s(Ta-5d6s)电子态贡献, 费米能级附近 -7~0 eV 能量区间, 主要由 O-2p、Nb-4d(Ta-5d)电子态轨道组成。导带部分主要由 Nb-4d(Ta-5d)、O-2p, 以及 Li-2s 电子态微小贡献组成。导带和价带中均存在 O-2p 和 Nb-4d(Ta-5d)电子态, 说明 Nb(Ta)和 O 原子之间存在共价键作用。图 3 表明 LiNbO₃ 晶体带隙为 3.74 eV, 与实验值 3.78 eV 接近, LiTaO₃ 晶体带隙为 3.94 eV。

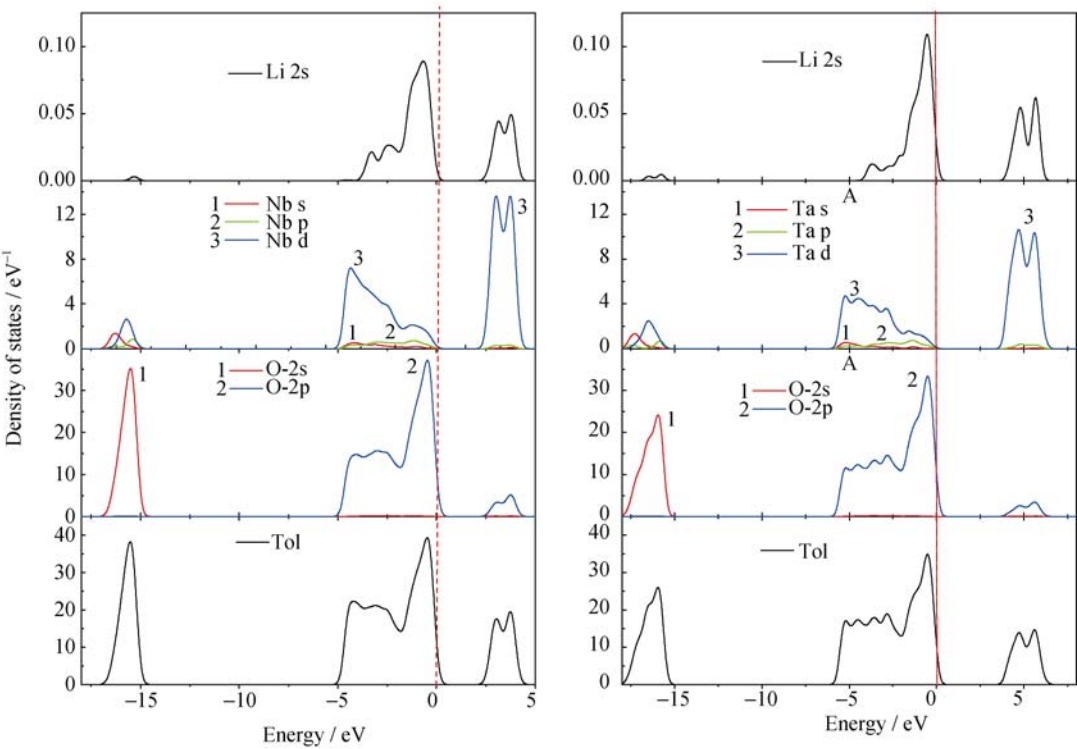


图 2 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体分波态密度
Fig. 2 Partial density of states of LiNbO₃ and LiTaO₃

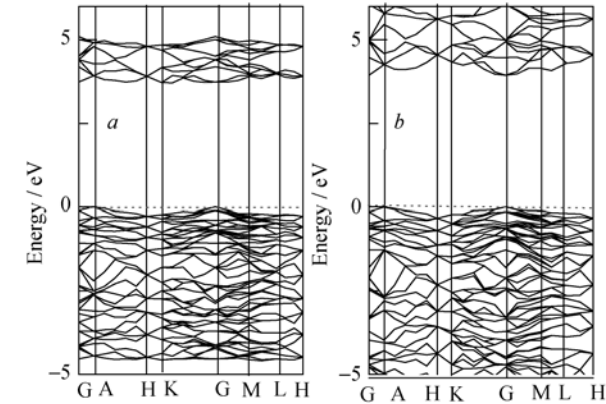


图 3 LiNbO₃(a)和 LiTaO₃(b)能带结构
Fig. 3 Energy band structures of LiNbO₃(a) and LiTaO₃(b)

2.3 电荷布居与电荷密度图

为明确 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体各原子之间的成键规律, 根据化学键理论, LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 可分解为如下键子式:

$$\text{LiXO}_3=\text{Li}_{1/2}\text{O}(l)_{3/4}+\text{Li}_{1/2}\text{O}(s)_{3/4}+\text{X}_{1/2}\text{O}(l)_{3/4}+$$
$$\text{X}_{1/2}\text{O}(s)_{3/4}(\text{X}=\text{Nb,Ta})$$

(1)

式(1)中 *l* 表示长键, *s* 表示短键, 表明金属 Li、Nb(Ta) 原子与 O 原子有两种成键类型。图 4 为 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体 (11 $\bar{2}$ 0) 和 ($\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ 0) 晶面电荷密度图, 清楚反映原子外层电子之间的相互作用。O 原子周围电子密度高, 显示 Nb(Ta)原子轨道电子和 O 原子轨道电子有很强的重叠, 形成强共价键, 并且 Nb(Ta)-O

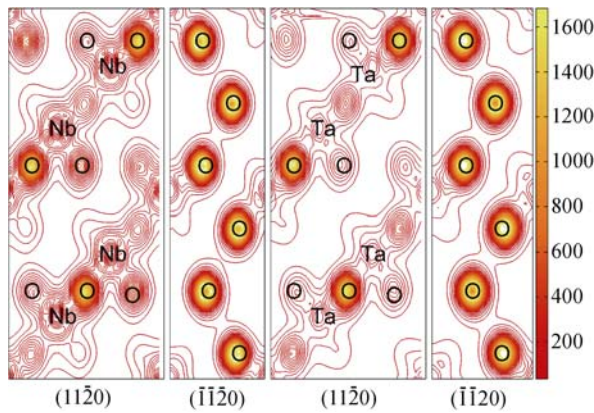


图 4 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ (11 $\bar{2}$ 0) 和 ($\bar{1}$ 120) 电荷密度
Fig. 4 The contour charge densities of LiNbO₃ and LiTaO₃ in (11 $\bar{2}$ 0) and ($\bar{1}$ 120) planes

有两种成键形式。为了进一步研究成键特性,表 2 列出了晶胞中各原子轨道电子占据数,键长和电子云重叠布居。计算结果表明:LiNbO₃(LiTaO₃)晶体主要轨道贡献是 Li-2s、O-2p 和 Nb-4d(Ta-5d)轨道电子,金属原子 Li 和 Nb(Ta)失电子能力较强, O 原子得电子能力较强。两种电子云重叠布居数揭示 O—Nb(Ta) 之间呈现强共价键,而 O—Li 键合作用较弱,其

结果与图 4 电荷密度图显示结果一致。实验结果表明^[24]:LiNbO₃ 晶体中 O—Li 键长 0.2239、0.2068 nm, O—Nb 键长 0.2112、0.1889 nm;LiTaO₃ 晶体中 O—Li 键长 0.2258、0.2065 nm, O—Ta 键长 0.2022、0.1948 nm, 计算结果和实验结果一致。

2.4 平面声波性质

在晶体结构优化基础上可利用线性拟合应力应变的方法计算晶体基态的弹性常数,结果列于表 3,三方晶系的力学稳定性判据为^[34]:

$$\begin{cases} C_{11}-|C_{12}|>0,(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2>0, \\ (C_{11}-C_{12})C_{44}-2C_{14}^2>0 \end{cases} \quad (2)$$

计算表明弹性常数均满足力学稳定性判据,说明 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体结构稳定,而 LDA 方法计算的弹性常数更接近实验值。晶体的平面声波特征与材料的各向异性密切相关,为了研究平面声波,需要求解 Christoffel 方程^[35]:

$$k^2 \begin{bmatrix} \alpha & \delta & \varepsilon \\ \delta & \beta & \zeta \\ \varepsilon & \zeta & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = \rho \omega^2 \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

表 2 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 原子轨道电子占据数、各原子静电荷、键长(L_1, L_2)和电子云重叠布居(P_1, P_2)
Table 2 Atomic orbital populations, atomic charges, bond lengths (L_1, L_2), and band populations (P_1, P_2) of LiNbO₃ and LiTaO₃

Material	Atom	s	p	d	Total	Charge	Bond	L_1/nm	P_1	L_2/nm	P_2
LiNbO ₃	Li	-0.17	0	0	-0.17	1.17	O—Nb	0.1971	0.79	0.2184	0.37
	O	1.87	4.87	0	6.75	-0.75	O—Li	0.2084	-0.06	0.2289	0.01
	Nb	0.36	0.38	3.20	3.93	1.07	O—O	0.2869			
LiTaO ₃	Li	0.22	0	0	-0.22	1.22	O—Ta	0.1852	0.82	0.2047	0.45
	O	1.84	4.99	0	6.83	-0.83	O—Li	0.2093	-0.08	0.2230	0.01
	Ta	0.38	0.41	2.94	3.73	1.27	O—O	0.2669			

表 3 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体弹性常数 C_{ij}
Table 3 Elastic constants C_{ij} of LiNbO₃ and LiTaO₃

Material	Method	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{14}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa
LiNbO ₃	LDA	191.7	61.8	71.7	4.6	205.1	57.7	64.9
	GGA	160.11	9.37	19.36	-12.04	161.77	63.50	75.37
	Other work	203.0	53.0	75.0	9	245.0	60	75 ^[4]
		196.9	54.8	66.4	0	225.4	58.8 ^[7]	
LiTaO ₃	GGA	193.6	44.1	58.9	21.7	292.1	39.3	74.7
	LDA	235.7	64.1	97.6	11.6	256.1	60.7	85.8
	Other work	233.3	47.0	80.0	-11.0	275.0	94.0 ^[4]	
		235.2	63.8	87.7	0	264.1	102.1 ^[7]	

其中 k 为波矢, ρ 为密度, ω 为振动频率, $v = \omega/k$ 为平面声波。三方晶系中 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 和 ζ 为:

$$\begin{cases} \alpha = C_{11}l_1^2 + C_{66}l_2^2 + C_{44}l_3^2 + 2C_{14}l_2l_3, \\ \beta = C_{66}l_1^2 + C_{22}l_2^2 + C_{44}l_3^2 - 2C_{14}l_2l_3 \\ \gamma = C_{55}l_1^2 + C_{44}l_2^2 + C_{33}l_3^2 \\ \delta = (C_{12} + C_{66})l_1l_2 + 2C_{14}l_2l_3 \\ \varepsilon = (C_{31} + C_{55})l_3l_1 + 2C_{14}l_2l_3 \\ \zeta = (C_{23} + C_{44})l_2l_3 + 2C_{14}(l_1^2 - l_2^2) \end{cases} \quad (4)$$

通过求解 Christoffel 方程的本征值可以得到晶体平面声波速度, 即描述晶体振动的两支横波(水平剪切波和垂直剪切波)和一支纵波(准纵波)。平面声波三维图可准确反映出晶格沿着各个方向的振动情况, 若为各向同性材料, 平面声波为球面, 反之则为各向异性材料。为了清楚显示 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体平面声波特征, 绘制了二者的平面声波曲面图和相应的平面投影图(LiNbO₃: 图 5; LiTaO₃: 图 6)。LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体属于三方晶系, 绕 z 轴具有三重对称性, 由于弹性劲度系数矩阵的固有反演对称

性, 导致平面声波在 xy 平面具有六重对称性, 如图 5(d)和图 6(d)所示; 在 xz 和 yz 平面振动的两支横波在特定方向上振动速度相等, 如图 5(e,f)和图 6(e,f)中红线和蓝线所示; 其余方向存在偏离。

对于 LiTaO₃ 晶体, 横波和纵波速度均小于 LiNbO₃ 晶体, 在 xy 平面两支横波振动速度差距较大, 如图 6(d)中红线和蓝线所示, 在 xz 和 yz 平面特定方向上两支横波振动速度大小相等, 总体而言, LiTaO₃ 晶体的平面声波的各向异性程度强于 LiNbO₃ 晶体。

对不同晶向上的平面声波速度, 需要对特征方程进行简化和分解。若振动沿着 x 轴传播, 有两支纯切变波(也称为横波模型), 分别为:

$$v_1^{[100]} = [(C_{44} + C_{66} + \sqrt{(C_{66} - C_{44})^2 + C_{14}^2})/\sqrt{2\rho}]^{1/2} \quad (5)$$

$$v_2^{[100]} = [(C_{44} + C_{66} - \sqrt{(C_{66} - C_{44})^2 + C_{14}^2})/\sqrt{2\rho}]^{1/2} \quad (6)$$

和一支纯纵波

$$v_3^{[100]} = \sqrt{C_{11}/\rho} \quad (7)$$

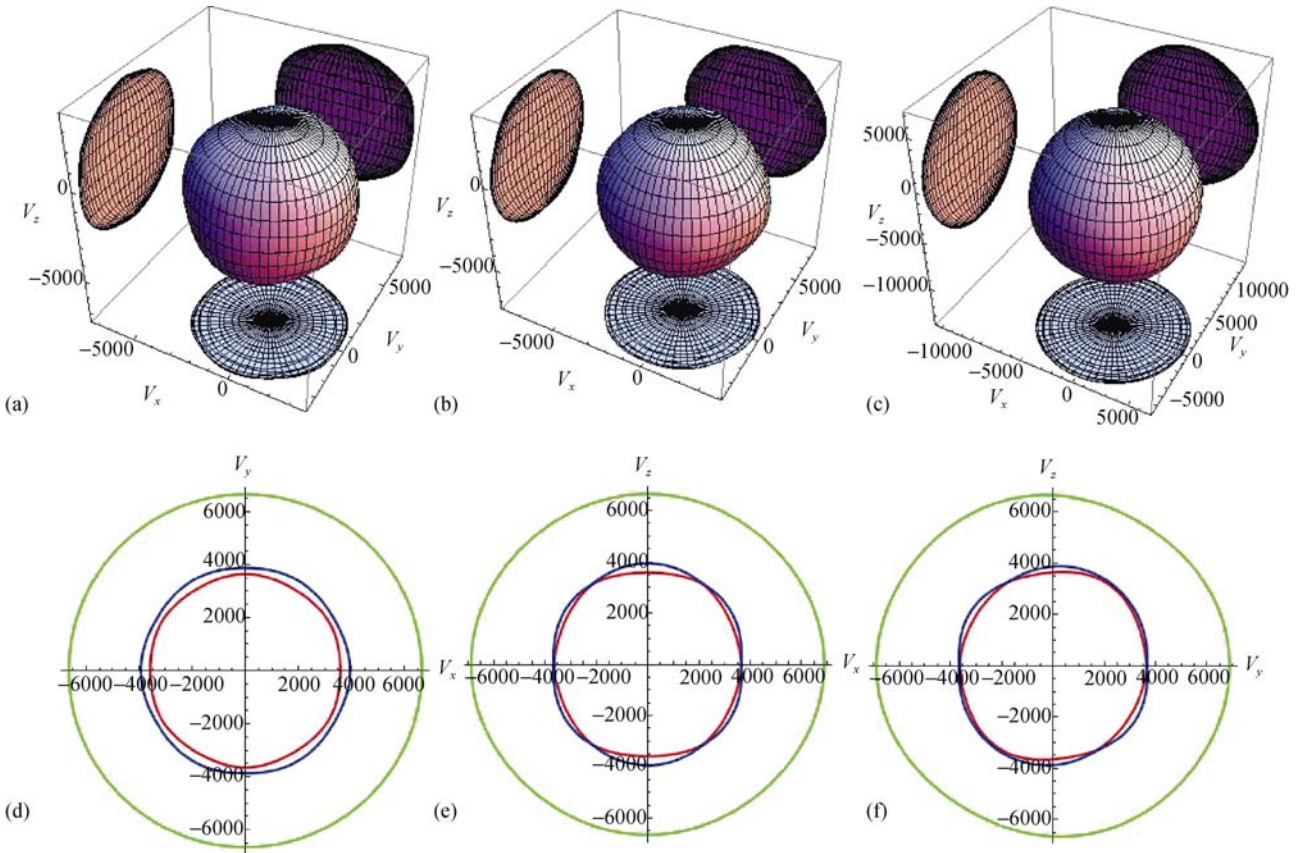


图5 LiNbO₃ 晶体平面声波三维图(a, b 横波模型, c 纵波模型)与平面投影图(d~f) (红线和蓝线表示横波, 绿线表示纵波)(LDA)
Fig. 5 The 3-D planar acoustic velocities, in which a and b are transverse wave models, and c longitudinal model, and the plane projected pictures of LiNbO₃ with red and blue lines indicating transverse wave velocities, and the green line indicating longitudinal wave velocity (LDA)

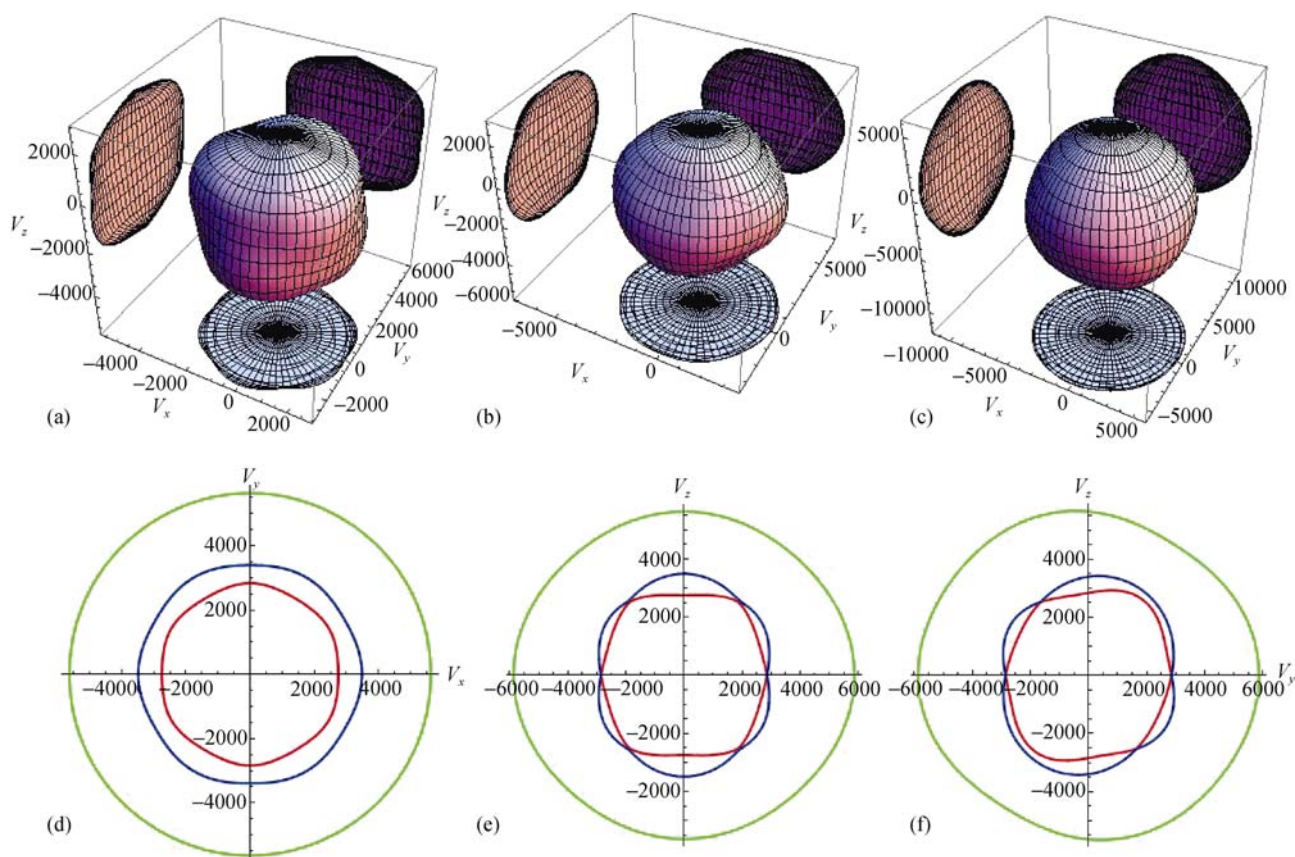


图 6 LiTaO₃ 晶体平面声波三维图(a, b 横波模型, c 纵波模型)与平面投影图(d~f) (红线和蓝线表示横波, 绿线表示纵波) (LDA)
Fig. 6 The 3-D plane acoustic velocities, in which a and b are transverse wave models, and c longitudinal model, and the planar projected picture of LiTaO₃ crystal with red and blue lines indicating transverse wave velocities, and the green line indicating longitudinal wave velocity (LDA)

如果沿着 y 轴传播, 则有一支沿着 x 轴偏振的纯切变波速

$$v_2^{[010]} = \sqrt{C_{66}/\rho} \quad (8)$$

一支准切变波

$$v_1^{[010]} = [(C_{44} + C_{11} - \sqrt{(C_{11} - C_{44})^2 + C_{14}^2})/\sqrt{2\rho}]^{1/2} \quad (9)$$

和一支准纵波

$$v_3^{[010]} = [(C_{44} + C_{11} + \sqrt{(C_{11} - C_{44})^2 + C_{14}^2})/\sqrt{2\rho}]^{1/2} \quad (10)$$

若沿着 z 轴传播, 切变波矢简并为

$$v_1^{[001]} = v_2^{[001]} = \sqrt{C_{44}/\rho} \quad (11)$$

纵波则服从

$$v_3^{[001]} = \sqrt{C_{33}/\rho} \quad (12)$$

由公式(11)可知, 两支横波在 z 轴方向上传播速度相等, 如图 5(e,f)和图 6(e,f)所示。其余方向平面声波公式冗长而没有详细列出, 仅在表 4 中列出数值结果, 其值和实验数据接近。

2.5 折射性能

对于三方晶系, c 轴为高次旋转对称轴, 并且有两个独立的介电系数。高频介电常数与折射率之间

存在如下关系: $n = \sqrt{\varepsilon(\infty)}$, 可以得到寻常光折射率

$n_o^2 = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, 非寻常光折射率 $n_e^2 = \varepsilon_{33}$, 由于 $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{33}$, 即单轴晶存在两个相等的主折射率。利用模守恒势势计算了 LiTaO₃ 和 LiNbO₃ 晶体的静态折射率和介电常数, 计算结果列于表 5, 结果显示 LiNbO₃ 晶体的 $n_o > n_e$, 表明其为负单轴晶体, 而 LiTaO₃ 晶体的 $n_o < n_e$, 表明其为正单轴晶体, 结果与实验一致^[24,35]。

假设光波矢量与光轴成 θ 角, 波矢 \vec{K} 位于 xy 平面, 此时折射率分别为:

$$\left. \begin{aligned} n' &= n_o \\ n''^2 &= n_o^2 n_e^2 / (n_o^2 \sin^2(\theta) + n_e^2 \cos^2(\theta)) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

如图 7 所示, LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 光波矢方向与单轴晶 c 轴成 θ 角时有寻常光 n' 和非寻常光 n'' 两束光波, 寻常光波的折射率 $n' = n_o$, 不随光波矢量 \vec{K} 方向而变。对应光波的相速度是常数, 电矢量 \vec{E} 不会发生离散并始终与主平面垂直。非寻常光折射率 n'' 随着 \vec{K} 方向而变, 对应的相速度随入射角发生变

表4 不同晶向平面声波速度 v_1, v_2, v_3 Table 4 The planar acoustic velocities v_1, v_2, v_3 in different crystal orientations

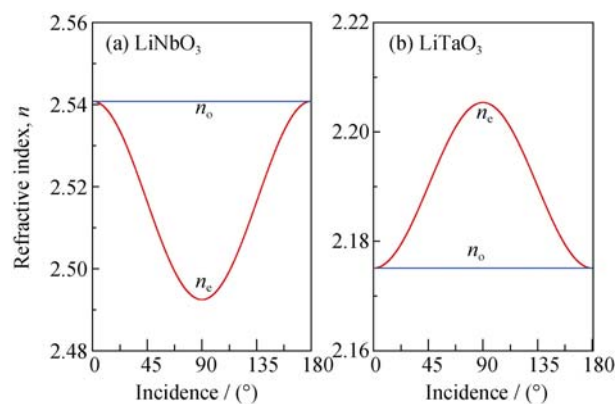
Material		LiNbO ₃			LiTaO ₃		
Direction	Ref	$v_1 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_2 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_3 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_1 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_2 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_3 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
[100], $[\bar{1}00]$ (300) [100]	Exp ^[3]	3976.71	3617.19	6715.98	3486.03	2748.56	5630.82
		3940.49		6806.55	3536.56		5746.11
	Cal ^[17]	3748, 3681	3681, 3396		3573.30		
[010], $[0\bar{1}0]$ [010]	Cal ^[17]	3684.33	3909.88	6718.73	2839.42	3397.31	5639.35
		3769, 3740	3488, 3404				
[001], $[00\bar{1}]$ (006) [001]	Exp ^[3]	3689.33	3689.33	6946.61	2857.50	2857.50	5869.44
		3591.41	3590.41	7328.60	3573.30	3573.30	6174.94
	Cal ^[17]	3798, 3788	3903, 3859				
[111], $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$		3703.68	3774.01	6715.91	3050.45	3070.19	5698.22
[110], $[\bar{1}\bar{1}0]$ (110)	Exp ^[3]	3611.82	3908.97	6652.55	2790.91	3445.03	5635.33
				6544.53			5589.17
[011], $[0\bar{1}\bar{1}]$		3815.94	3902.38	6596.59	3141.09	3378.86	5459.96
[101], $[\bar{1}0\bar{1}]$		3728.26	3851.12	6676.36	3037.73	3233.43	5604.59
	Cal ^[7]	3780.8	3780.8	6544.8	3495.4	3495.4	5866.6

表5 静态介电常数 $\varepsilon(0)$ 、静态折射率 n 和光学介电常数 $\varepsilon(\infty)$ Table 5 Calculated static dielectric constants $\varepsilon(0)$, static refractive indices n and optical permittivity $\varepsilon(\infty)$

Material	Method	Index	$\varepsilon(0)$	n	$\varepsilon(\infty)$
LiNbO ₃	GGA	11	43.6779	2.5401	6.4557
		33	30.6094	2.4925	6.2126
	LDA	11	43.6779	2.5587	6.5467
		33	30.6094	2.5408	6.4980
	Other Work ^[7]	11	50.42	2.58	6.68
		33	34.16	2.57	6.58
		11	41.50	2.29	5.00
		33	26.00	2.20	4.60
LiTaO ₃	GGA	11	47.0227	2.1751	4.7311
		33	31.9626	2.2199	4.8637
	LDA	11	34.1709	2.2054	4.9278
		33	34.8047	2.2236	4.9446

化。当光波矢量 \vec{k} 与光轴一致时, 入射角 $\theta = 0$, $n'' = n_o$, 两束光能量沿着同一方向传播(称为简并), 没有双折射现象。偏离 $\theta = 0$ 后, o 光与 e 光相互分离, 从而发生双折射。光波矢量 \vec{k} 与光轴方向垂直时 $\theta = 90^\circ$, 寻常光和非寻常光折射率相差最大, LiNbO₃ 的 e 光折射率 $n_e(\theta)$ 达到最小, LiTaO₃ 的 e 光折射率 $n_e(\theta)$ 达到最大, 由于折射率不同, 传播速度不同, 仍表现为两束光沿着不同方向传播。

对于非寻常光 e 光, 其离散角 $\tan(\alpha)$ 随入射角变化趋势可由公式表述:

图7 折射率 n_o 和 n_e 随入射角的变化Fig. 7 Incidence angle-dependent refractive index n_o and n_e of LiNbO₃ (a) and LiTaO₃ (b)

$$\tan(\alpha) = \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2}\right) \frac{\tan(\theta)}{1 + n_o^2 \tan^2(\theta) / n_e^2} \quad (14)$$

由图8可以看出, 当入射角 $\theta = 0$ 时离散角为零, 随着入射角增大, 离散角逐渐增加; 当入射角 $\tan \theta = n_e / n_o$ 时, e 光有最大离散角, 然后离散程度逐渐减小。 $\theta = 90^\circ$ 时又变为相互一致, 因此 e 光与 o 光的性质明显不同。

3 结论

本研究运用基于密度泛函理论第一性原理的平面波超软赝势方法计算了 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体晶格常数、电子结构、弹性常数、介电常数和光折射率, 得到如下结论:

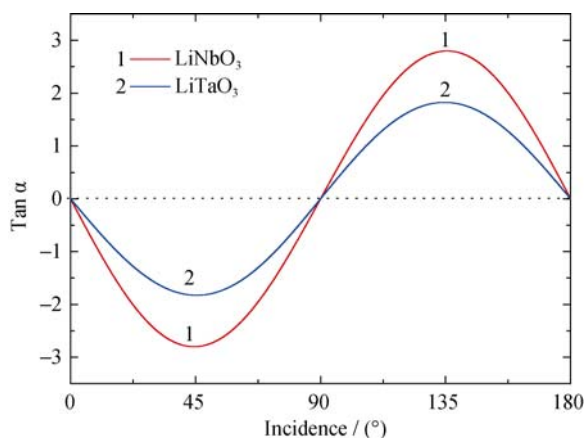


图 8 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体非寻常光离散角

Fig. 8 The discrete angles of extraordinary wave for LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals

1) LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体价带顶主要由 O-2p、Nb-4d(Ta-5d)电子态轨道组成,而导带部分主要由 Nb-4d(Ta-5d)、O-2p 以及 Li-2s 电子态微小贡献组成。金属原子 Li、Nb(Ta)与 O 原子有两种类型的电子云重叠布居, Nb (Ta)-O 键共价性较强, Li-O 键相互作用较弱, Nb(Ta)-O 键长小于 Li-O 键长。

2) LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体纵波速度明显大于横波速度。平面声波在 xy 平面投影显示了六次旋转对称性,并且在 yz 、 xz 平面各向异性程度强于 xy 平面;沿 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 晶向上,平面声波两支横波速度相等。 LiTaO_3 晶体平面声波各向异性程度强于 LiNbO_3 晶体。

3) LiNbO_3 晶体介电常数和静态折射率大于 LiTaO_3 晶体,入射光波矢量 \vec{k} 与光轴方向 c 一致时产生简并, o 光和 e 光两束光的能量传播沿着同一方向;入射光波矢量 \vec{k} 与光轴 c 垂直时, o 光和 e 光折射率差距最大,双折射现象最明显,并且 LiNbO_3 晶体 e 光离散程度大于 LiTaO_3 晶体。

参考文献:

- [1] CHEN WEI-JUN, LU KE-QING, HUI JUAN-LI, *et al.* Study on nonlinear surface waves along the boundary of LiNbO_3 crystals. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(1): 014204.
- [2] BUSACCA A C, STIVALA S, CURCIO L, *et al.* Soft proton-exchanged channel waveguides in congruent lithium tantalite for frequency doubling. *Optics Express*, 2010, **18**(25): 25967–25972.
- [3] KUSHIBIKI J, TAKANAGA I, ARAKAWA M, *et al.* Accurate measurements of the acoustical physical constants of LiNbO_3 and LiTaO_3 single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics ferroelectrics and Frequency Control*, 1999, **46**(5): 1315–1323.
- [4] ABD-ALLA A N, ASKAR N A. Calculation of bulk acoustic

wave propagation velocities in trigonal piezoelectric smart materials. *Applied Mathematics & Information Sciences*, 2014, **8**(4): 1625–1632.

- [5] LIU MEI-NAN, XUE DONG-FENG, LI KE-YAN. Soft-chemistry synthesis of LiNbO_3 crystallites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **449**(1): 28–31.
- [6] GONG XIN-XIN, FANG MING, FEI GUAN-TAO, *et al.* LiTaO_3 microtubes: the layered structure and the increased Curie temperature. *Royal Society of Chemistry*, 2015, **5**: 31615–31621.
- [7] YANG JIN, LONG JIAN-PING, YANG LI-JUN. First-principles investigations of the physical properties of lithium niobate and lithium tantalite. *Physica B*, 2013, **425**(12): 12–16.
- [8] TOYOURA K, OHTA M, NAKAMURA A, *et al.* First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate. *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**(6): 64103.
- [9] LI JIN, ZHOU XIAN-MING, ZHU WEN-JIN, *et al.* Ashock-induced phase transformation in a LiTaO_3 crystal. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**(8): 083503.
- [10] SANG DAN-DAN, WANG QING-LIN, HAN CHONG, *et al.* Electronic and optical properties of lithium niobate under high pressure: A first-principles study. *Chinese Physics B*, 2015, **24**(7): 077104.
- [11] LIU YUE, ZHU HAO-NAN, PEI ZI-DONG, *et al.* Molecular dynamic simulations of surface morphology and pulsed laser deposition growth of lithium niobate thin films on silicon substrate. *Chinese Physics B*, 2015, **24**(5): 056802.
- [12] NAKAMURA K, HIGUCHI S, OHNUMA T. First-principles investigation of pressure-induced phase transition in LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**(3): 033522.
- [13] MUKAIDE T, YAGI T, MIYAJIMA N, *et al.* High pressure and high temperature phase transformations in LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(7): 3852–3858.
- [14] WANG FAN-HOU, YANG JUN-SHENG, HUANG DUO-HUI, *et al.* Study on magnetic and optical properties of Mn-doped LiNbO_3 by using the first principles. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(9): 097102.
- [15] REICHENBACH P, KAMPFE T, THIESSEN A, *et al.* Multiphoton photoluminescence contrast in switched Mg: LiNbO_3 and Mg: LiTaO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**(12): 122906.
- [16] ZHAO BAI-QIANG, ZHANG YUN, QIU XIAO-YAN, *et al.* First-principles study of the electronic structures and absorption-spectrum of Fe: Mg: LiNbO_3 crystals. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(12): 124210.
- [17] MAMOUN S, MERAD A E, GUILBERT L. Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations. *Computational Materials Science*, 2013, **79**: 125–131.

- [18] SHAO DONG-YUAN, CHENG NAN-PU, CHEN ZHI-QIAN, *et al.* First-principles studies electronic structures and optical properties of LiNbO_3 under high pressure. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2014, **31(6)**: 6–13.
- [19] RIMEIKA R, SEREIKA A, ČIPLYŠ D. Acoustoelectric effects in reflection of leaky acoustic waves from LiTaO_3 crystal surface coated with metal film. *Applied Physics Letters*, 2011, **98(5)**: 052909.
- [20] ANISIMKIN V I. Anisotropy of the acoustic plate modes in ST-Quartz and 128 degrees Y- LiNbO_3 . *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 2014, **61(1)**: 120–132.
- [21] ALSHITS V I, LOTHE J. Acoustic axes in trigonal crystals. *Wave Motion*, 2006, **43(3)**: 177–192.
- [22] ČIPLYŠ D, RIMEIKA R. Measurements of electromechanical coupling coefficient for surface acoustic waves in proton exchanged lithium niobate. *Ultragarsas*, 1999, **3(33)**: 14–20.
- [23] TAKANAGA I, KUSHIBIKI J. A method of determining acoustical physical constants for piezoelectric materials by line-focus-beam acoustic microscopy. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 2002, **49(7)**: 893–904.
- [24] OHGAKI M, TANAKA K, MARUMO F. Anharmonic thermal vibration in a crystal of lithium(I) tantalum(V) trioxide, LiTaO_3 . *Mineralogical Journal*, 1989, **14(8)**: 373–382.
- [25] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 1964, **136(3B)**: 864–871.
- [26] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 1980, **45(7)**: 566–569.
- [27] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865–3868.
- [28] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 1990, **41(11)**: 7892–7895.
- [29] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, **13(12)**: 5188–5192.
- [30] BROYDEN C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. General Considerations. *Ima Journal of Applied Mathematics*, 1970, **6(1)**: 76–90.
- [31] FLETCHER R. A new approach to variable metric algorithms. *Computer Journal*, 1970, **13(3)**: 317–322.
- [32] GOLDFARB D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 1970, **24(109)**: 23–26.
- [33] SHANNO D F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 1970, **24(4)**: 647–656.
- [34] OZISIK H, COLAKOGLU K, OZISIK H B, *et al.* Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide (GeI_2). *Computational Materials Science*, 2010, **50(2)**: 349–355.
- [35] 陈 纲, 廖理儿. 晶体物理学基础. 北京: 科学出版社, 1992(2): 238–276.