

УДК 539.2+548.0

© 1991

ДИСПЕРСИЯ КВАДРАТИЧНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ СЛОЖНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ

И. В. Китык

На основании зонных расчетов важнейших представителей нелинейных кристаллов проведены оценки дипольных матричных элементов переходов, исходя из которых рассчитаны дисперсии нелинейных восприимчивостей $\chi_{ijk}^{(0,\omega)}$. Вычислены парциальные вклады различных структурных фрагментов в эти тензоры. Определены возможные пути изменения состава соответствующих кристаллов и геометрического размещения их кластеров с целью оптимизации соответствующих восприимчивостей. Проведено сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными по линейному электрооптическому эффекту.

В современной физике твердого тела выделилось новое перспективное направление, связанное с поиском кристаллов с улучшенными нелинейно-оптическими параметрами. До сих пор такие исследования, как правило, носили преимущественно эмпирический характер и роль теории в основном сводилась к объяснению экспериментальных результатов. Главной причиной такого положения являлось то, что для большинства кристаллов, которые в основном имеют сложное кристаллохимическое строение, отсутствовали количественные зонные параметры. Поэтому попытки связать нелинейно-оптические восприимчивости с зонными параметрами [1-3], как правило, были оценочными и касались лишь простых соединений. В теории существует определенный разрыв между феноменологическим и квантовым подходами к описанию нелинейных восприимчивостей. В полумпирических моделях сформировалось несколько независимых подходов, оперирующих рядом параметров без четкого физического смысла. Поэтому для возможности прогнозирования и направленного синтеза новых материалов необходимо, во-первых, теоретическое изучение зонных параметров с выделением базовых кластеров и учетом межкластерных взаимодействий. С другой стороны, из-за одноэлектронного характера всех зонных расчетов соответствующие теоретические модельные параметры требуют корректировки по межзонным интервалам и распределению электронной плотности, получаемым из фундаментальных оптических и фотоэлектронных спектров. На основании количественных параметров зон могут определяться восприимчивости различных порядков, а также пути их оптимизации.

Количество известных на сегодня нелинейных кристаллов превысило несколько сотен. Поэтому в данной работе рассматриваются лишь наиболее характерные представители некоторых важнейших классов, в особенности со сложным кристаллохимическим строением: LiNbO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KTiOPO_4 , Ag_3AsS_3 и некоторые другие.

Что касается методов зонных расчетов, то они подробно описаны в ряде работ [4-9], поэтому главный акцент будет сделан на квадратичной нелинейной восприимчивости. Следует лишь заметить, что при расчетах зон использовались различные одноэлектронные методы: нелокального псевдопотенциала, сберегающего норму, сильной связи и присоединенных

плоских волн. В качестве базисных атомных волновых функций, на которых строились соответствующие секулярные уравнения, а в дальнейшем рассчитывались соответствующие матричные элементы, выбирались $2s, 2p$ -орбитали бериллия и кислорода в BeO , $5s\text{Ag}$, $3p\text{S}$, $4p\text{As}$ в Ag_3AsS_3 ; $2s, 2p\text{O}$, $2s\text{B}$ — $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $4d\text{Nb}$, $2s, p\text{O}$, $2s\text{Li}$ в LiNbO_3 ; $3d\text{Ti}$, $2p\text{O}$, $2s\text{O}$, $3p\text{P}$ в KTiOPO_4 , $2s, 2p\text{O}$, $6s, p\text{Bi}$ в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Эти орбитали формируют соответствующие вершины валентной зоны и дна зоны проводимости. Кроме того, некоторые основные и возбужденные состояния учитывались по теории возмущений. Более детально соответствующая процедура описана в работах [4-9]. При этом для большинства соединений осуществлялось самосогласование с учетом экранировочных обменно-корреляционных и пуассоновских поправок при одновременной коррекции модельных теоретических параметров. Для расчетов нелинейных восприимчивостей необходимо знание собственных значений и функций в различных точках зоны Бриллюэна, что очевидно из выражения для нелинейной оптической восприимчивости

$$\chi_{ijk}^{(0, \omega)} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^3 N}{2!} \sum_{\mu} G_{ijk}^{(\mu)} \sum_k \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\langle 0 | i | \alpha \rangle \langle \alpha | j | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle}{E(E_{\beta} + \hbar\omega)} + \frac{\langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | i | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle}{E_{\alpha}(E_{\beta} - \hbar\omega)} + \frac{\langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | k | \beta \rangle \langle \beta | i | 0 \rangle}{E_{\beta}(E_{\alpha} - \hbar\omega)} \right], \quad (1)$$

где ω — частота оптического излучения; $0, \alpha, \beta$ — индексы, соответствующие состояниям валентной зоны и зоны проводимости, учитываемые при проведении зонных расчетов; $G_{ijk}^{(\mu)}$ — геометрический фактор μ -й химсвязи; $\langle 0 | j | \alpha \rangle$ — дипольные матричные элементы перехода для j -й компоненты электрической компоненты световой волны.

Как показали проведенные расчеты, основной вклад в соответствующие восприимчивости вносят две верхние валентные подзоны и две нижние зоны проводимости. Поэтому для более универсального описания, которое не зависит от конкретного генетического происхождения соответствующих зон, обозначают две верхние валентные подзоны v и v' , а две нижние зоны проводимости c и c' . Как показали теоретические оценки, вклады остальных подзон оказались на порядок слабее. При этом в (1) суммирование необходимо проводить по как можно большему количеству точек зоны Бриллюэна. При расчетах матричных элементов наиболее удобной

Таблица 1

Матричные элементы некоторых нелинейных кристаллов
(в единицах \hbar/a_B)

Кристалл	Тип перехода	Матричный элемент	Кристалл	Тип перехода	Матричный элемент
BeO	$v-c'$	0.363	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	$v-c'$	0.214
	$v-c$	0.365		$v-c$	0.276
	$v'-c'$	0.307		$v'-c'$	0.221
	$c-c'$	0.078		$c-c'$	0.017
GaAs	$v-c'$	0.274	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$v-c'$	0.016
	$v-c$	0.301		$v-c$	0.201
	$v'-c'$	0.289		$v'-c'$	0.143
	$c-c'$	0.042		$c-c'$	0.021
Ag_3AsS_3	$v-c'$	0.205	LiNbO_3	$v-c'$	0.427
	$v-c$	0.312		$v-c$	0.539
	$v'-c'$	0.223		$v'-c'$	0.323
	$c-c'$	0.056		$c-c'$	0.101
KTiOPO_4	$v-c'$	0.287			
	$v-c$	0.376			
	$v'-c'$	0.289			
	$c-c'$	0.065			

оказалась гауссовой форма волновых функций, позволившая значительно упростить процедуру их вычисления

$$\langle \alpha | i | \beta \rangle = \int u_{\alpha, k} \exp [ik(r_i - r_j)] e_{\alpha} A_i u_{\beta, k}^* \exp [-ik(r_i - r_j)] d^3 r, \quad (2)$$

где $u_{\alpha, k}$, $u_{\beta, k}$ — кристаллические волновые функции; e_{α} , e_{β} — векторы направленностей соответствующих волновых функций; A_i — компоненты вектора электромагнитной волны. Интегрирование соотношения (2) проводилось путем деления сегментов зоны Бриллюэна на параллелепипеды,

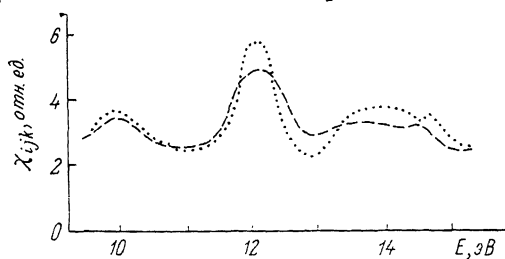


Рис. 1. Дисперсия $\chi_{33}^{(0, \omega)}$... и $\chi_{31}^{(0, \omega)}$... монокристаллов BeO.

а потом на еще меньшие пирамиды. При этом предполагается постоянство матричного элемента внутри параллелепипеда. Точность расчетов увеличивается при уменьшении шага деления. Обычно количество точек не превышает 3200

В табл. 1 приведены рассчитанные значения ряда основных матричных элементов в точке Γ зоны Бриллюэна в единицах \hbar/a_B . Из этой таблицы отчетливо видно, какие межзонные переходы и соответствующие им ди-

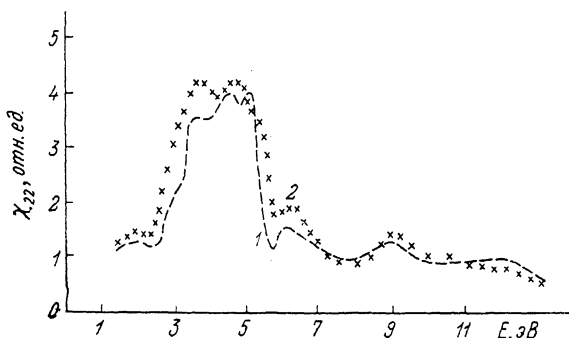


Рис. 2. Дисперсия $\chi_{32}^{(0, \omega)}$ в системе $Ag_3As_xSb_{1-x}S_3$. $x=1$ (1), 0.5 (2).

польные матричные элементы вносят доминирующий вклад в нелинейную восприимчивость $\chi_{ijk}^{(0, \omega)}$. При этом рассчитывались следующие компоненты тензоров квадратичной нелинейной восприимчивости: $\chi_{33}^{(0, \omega)}$, $\chi_{31}^{(0, \omega)}$ для BeO; $\chi_{41}^{(0, \omega)}$ для GaAs; $\chi_{32}^{(0, \omega)}$ для Ag_3AsS_3 ; $\chi_{14}^{(0, \omega)}$ для $KTiOPO_4$, $\chi_{41}^{(0, \omega)}$ для $Li_2B_4O_7$; $\chi_{22}^{(0, \omega)}$ для $LiNbO_3$; $\chi_{11}^{(0, \omega)}$ для $Bi_{12}SiO_{20}$.

На рис. 1 показаны рассчитанные на основе полученных матричных элементов дисперсии нелинейной восприимчивости для кристаллов BeO. Значения $\chi_{33}^{(0, \omega)}$ в области прозрачности определяются тремя широкими максимумами при 9.96, 12.20 и 14.02 эВ. Заметно значительное отличие между тензорами $\chi_{33}^{(0, \omega)}$ и $\chi_{31}^{(0, \omega)}$. Значения $\chi_{33}^{(0, \omega)}$ превышают соответствующие значения для $\chi_{31}^{(0, \omega)}$. По аналогии с линейными оптическими функциями в области зона-зонных переходов соответствующие полосы (резонансы) в спектре будем называть нелинейно-оптическими осцилляторами, параметры которых приведены в табл. 2—4. Из табл. 2 видно, в частности, что для увеличения нелинейной восприимчивости наиболее целесообраз-

Таблица 2

Основные параметры сил осцилляторов монокристаллов BeO для $\chi_{33}^{(0, \omega)}$

E_{0i} , эВ	H , эВ	$\chi_{33}^{(0, \omega)}$ max	F_i	Парциальный вклад
9.96	1.01	3.72	37.42	0.178
10.65	0.63	2.82	18.92	0.090
11.25	0.42	1.98	9.36	0.045
12.20	0.82	5.67	56.72	0.270
12.77	0.53	1.70	11.51	0.055
13.70	1.10	3.41	51.39	0.245
14.62	0.71	2.02	20.97	0.190

ным представляется увеличение силы первого осциллятора. С другой стороны, проводить направленное легирование в указанных кристаллах не представляется возможным по технологическим соображениям.

В этом плане более перспективными оказались тройные халькогениды, в частности прустит Ag_3AsS_3 . При расчетах зон и соответствующих

Таблица 3

Основные параметры нелинейно-оптических осцилляторов $\chi_{22}^{(0, \omega)}$ прустита

E_{0i} , эВ	H , эВ	$\chi_{22}^{(0, \omega)}$ max	F_i	Парциальный вклад
4.56	2.3	4.06	42.58	0.468
6.16	0.52	2.02	6.47	0.071
7.06	0.62	0.93	4.08	0.045
8.07	0.58	0.76	3.56	0.039
8.96	1.11	0.84	8.35	0.092
11.01	0.56	0.63	3.88	0.043
12.12	1.05	0.91	11.58	0.127

восприимчивостей в их дисперсии удалось выделить семь осцилляторов (табл. 3). Как и для BeO, в прустите доминирующий вклад вносит первый длинноволновой осциллятор, генетически происходящий за счет переходов с антисвязующих $4pAs$, $3pS$ -состояний валентной зоны в $5sAg$ -состояния зоны проводимости, а также на более высокие ветви зоны проводимости. На рис. 2 показана соответствующая дисперсия для тензора $\chi_{22}^{(0, \omega)}$.

Таблица 4

Основные параметры нелинейно-оптических осцилляторов монокристаллов $KTiOPO_4$ и $Li_2B_4O_7$

	E_{0i} , эВ	H , эВ	$\chi_{14}^{(0, \omega)}$ max	F_i	% F_i
$KTiOPO_4$	4.19	1.84	5.94	45.90	23.7
	4.98	0.58	4.2	12.13	6.0
	5.89	2.21	4.81	63.67	3.29
	7.10	0.83	3.02	17.79	9.2
	7.62	0.12	2.03	1.86	0.96
	8.12	0.71	3.12	17.98	9.30
	8.51	0.44	3.15	11.79	6.1
	8.94	0.54	2.98	14.3	7.5
$Li_2B_4O_7$	7.45	2.25	1.58	1.46	73.1
	8.70	0.31	0.28	0.006	0.3
	9.45	0.82	0.48	0.049	2.45

Аналогичные оценки для монокристаллов KTiOPO_4 показали, что практически вся восприимчивость определяется двумя (первой и третьей) группами полос. Первая (4.19 эВ) является суперпозицией перехода с вершины $[\text{PO}_4]$ валентной зоны на $3d\text{Ti}$ -состояния зоны проводимости, а также захвата нижних $[\text{TiO}_6]$ -уровней валентной зоны. В то же время самый сильный вклад получается в результате суперпозиции двух нижних подзон, представляющих собой гибридные $[\text{PO}_4]$ - и $[\text{TiO}_6]$ -подзоны, вносящие вклад в E_2, β -член (табл. 4). Соответствующая дисперсия показана на рис. 3. Максимальные матричные элементы имеют место для направления УГ зоны Бриллюэна.

Значительно проще обстоит дело в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, где доминирует первый пик с энергией 7.45 эВ (рис. 4). Он является следствием фазной интерференции между $[\text{BO}_4]$ -состояниями валентной зоны и $[\text{BO}_3]$ -состояниями зоны проводимости, а другой обусловлен включением верхних $[\text{LiO}_4]$ - и $[\text{BO}_4]$ -подзон. Преобладает вклад по направлению Γ -Х зон Бриллюэна.

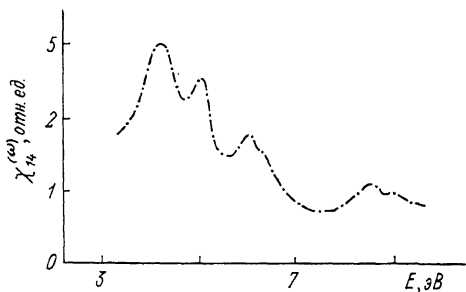


Рис. 3. Дисперсия нелинейных оптических восприимчивостей монокристаллов KTiOPO_4 .

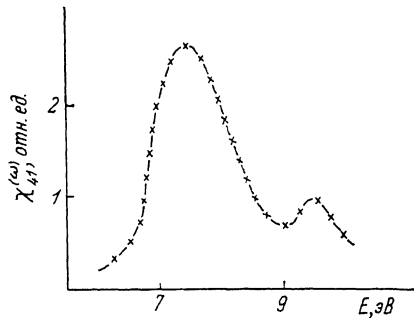


Рис. 4. Дисперсия нелинейной восприимчивости $\chi_{41}^{(1, \omega)}$ монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

На рис. 5 показаны аналогичные зависимости для монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и LiNbO_3 .

На основании предложенного подхода удалось установить парциальный вклад различных структурных фрагментов в конкретные тензоры нелинейной восприимчивости и наметить возможные направления изменения состава исходных соединений с целью оптимизации соответствующих параметров. Принципиальным является выбор базового структурного фрагмента, варьируя составом которого, можно направленно изменять соответствующие восприимчивости. В частности, для Ag_3AsS_3 , где в качестве таковых использовались триады AsS_3 и цепочки $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$, заменяя катионы либо анионы, можно управлять химсвязью, а значит и восприимчивостью. Особенно эффективным оказалось изменение взаимного структурного размещения кластеров. Особенно наглядно это видно на примере боратов. Так, в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при определенных переориентациях борных кластеров удается существенно увеличить восприимчивость. В частности, в $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и LiB_3O_5 удалось достигнуть рекордных значений нелинейных восприимчивостей при прозрачности вплоть до 160 нм [13, 14].

Расчитанные значения электрооптического коэффициента для монокристаллов прусита составляют $r_{23}=2.2 \cdot 10^{-13}$ м/В, а для $r_{13}=2.0 \times 10^{-12}$ м/В. Относительный вклад электронной подсистемы составляет величину 73 %. Для всех коэффициентов в пределах до 20 % получено согласие экспериментальных и рассчитанных значений электрооптических коэффициентов, в то время как по модели Левина [3] результаты были на порядок хуже.

Аналогичные оценки для тензора r_{41} в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ дали значения порядка $5 \cdot 10^{-15}$ м/В ($\lambda=0.633$ нм). Экспериментальные значения оказались равными $2.1 \cdot 10^{-14}$ м/В, что неплохо согласуется с экспериментом, где с учетом решеточной составляющей результирующее значение в пределах 20 %

совпадает с экспериментом. Учет ренеточной составляющей осуществлялся по методике [10-12]. В родственной материале β -BaV₂O₄ значения тензоров r_{11} и r_{51} равны соответственно $4.27 \cdot 10^{-12}$ и $2.88 \cdot 10^{-12}$ м/В, в то время как экспериментальные значения равны $r_{11} = (9.52 \pm 0.31) \cdot 10^{-12}$ и $r_{51} = (6.6 \pm 0.95) \cdot 10^{-12}$ м/В. Такой существенный вклад ионной компоненты можно объяснить исключительно сильной ионностью полос связанных с O—Ba—O-колебаниями.

Для монокристаллов KTiOPO₄ оказалось, что электронная составляющая тетраэдра [PO₄] в тензоре r_{113} составляет величину $1.26 \cdot 10^{-12}$ м/В, а [TiO₆] — $10.8 \cdot 10^{-12}$ м/В. Вычисленные коэффициенты $23.4 \cdot 10^{-12}$ м/В находятся в неплохом согласии с экспериментальной величиной $(29 \pm 5) \cdot 10^{-12}$ м/В. При оценках тензора r_{223} оказалось, что тетраэдры [PO₄] дают вклад $3 \cdot 10^{-12}$ м/В, а [TiO₆] — $2.7 \cdot 10^{-12}$ м/В.

В случае сильно анизотропных соединений (слоистые, молекулярные, цепочечные кристаллы) очень существенной является межкластерная

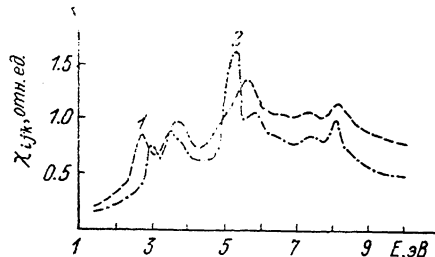


Рис. 5. Дисперсионные зависимости $\chi_{41}^{(0, \omega)}$ монокристаллов Bi₁₃SiO₂₀ (1) и $\chi_{53}^{(0, \omega)}$ LiNbO₃ (2).

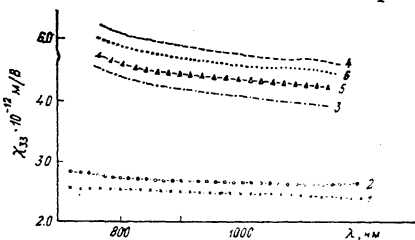


Рис. 6. Рассчитанная дисперсия тензора $\chi_{33}^{(0, \omega)}$ системы CdSe_xS_{1-x} в области прозрачности. $x=0.06$ (1), 0.13 (2), 0.76 (3), 0.83 (4), 0.95 (5), 1 (6).

компонента, что может даже приводить к появлению нелинейно-оптических эффектов в кристаллах, имеющих на макроскопическом уровне центр симметрии [15, 16].

Знание дисперсии тензора нелинейной восприимчивости дает возможность предвидеть направления изменения восприимчивости, в частности, при замещении по аниону. Дело в том, что при замещении катиона в основном изменяются зонные электронные s -состояния. Для увеличения же соответствующей восприимчивости необходимо иметь хотя бы один дополнительный осциллятор, причем желательнее анизотропный, происходящий либо из p -, либо из d -орбиталей. Поэтому для большинства бинарных соединений группы A^{III}B^V и A^{IV}B^{VI} центральная роль принадлежит осциллятору, генетически происходящему из p -анионных связей. В частности, проводились исследования твердых растворов CdSe_xS_{1-x} с $x=0, 0.06, 0.13, 0.76, 0.83, 0.94, 1.00$. Экспериментальным исследованиям предшествовали теоретические оценки дисперсии тензора r_{333} . При этом в качестве базисных выбирались p -функции серы и s -функции кадмия. Действие же s - и p -функций кадмия учитывалось по теории возмущений. Расчеты электронной плотности проводились в шести спецточках. Оказалось, что по мере перехода от сульфида к селениду происходит плавное смещение «центра тяжести», определяющего эффективное значение $\chi_{333}^{(0, \omega)}$ в области прозрачности, в низкоэнергетическую область. На рис. 6 показаны рассчитанные дисперсии в области прозрачности. При этом в пределах 35 % соответствующие значения совпадали с экспериментально полученными.

Рассмотрим более сложные тройные халькогениды. Теоретические оценки восприимчивости при замещении Ag на Tl в Ag₃AsS₃ указывают на резкое сужение ширины запрещенной щели уже при $x > 0.3$ в Ag_{3-x}Tl_xAsS₃, при незначительном (на 5 %) возрастании соответствующих восприимчивостей. Еще хуже обстоит дело при замещении серы на селен, а тем более на теллур. В последнем случае, кроме общего сужения области прозрачности, имеет место и снижение соответствующей восприим-

чивости. Расчеты указывают на перспективность системы $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$. Из рис. 2 видно, что при $x=0.5$ происходит значительное возрастание абсолютных значений $\chi_{222}^{(1, \omega)}$ в области прозрачности. Особо следует отметить, что сужение щели не превышало 0.2 эВ. В соответствии с этим проводился синтез системы $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0, 0.06, 0.10, 0.14, 0.25, 0.56, 0.78, 1.00$). Контроль однофазности осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-05, а оценки x осуществлялись химико-аналитическими методами с точностью не хуже 0.01.

На рис. 7 показаны экспериментальные значения дисперсии r_{22} для данной системы. Аналогичные оценки осуществлялись для полупроводников Tl_3SbS_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, и результаты были сходными с пруститом.

Еще более интересным представляется анализ возможности замещений в монокристаллах KTiOPO_4 . В этих кристаллах возможна замена как по катиону, так и замена титана на произвольный $3d$ -переходной элемент. В первом случае зонная структура определяется $3d\text{Ti}$ -, $2p\text{O}$ -, $3p\text{P}$ -состояниями и непосредственно не чувствительна к воздействию катиона калия.

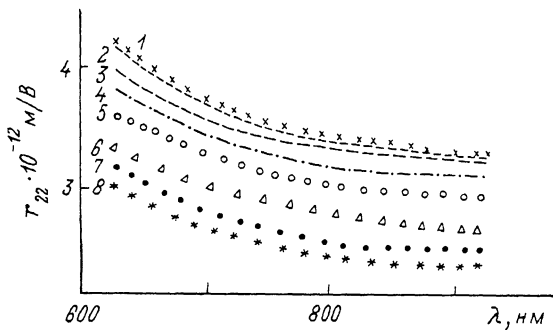


Рис. 7. Дисперсия электрооптического коэффициента r_{22} системы $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$ в области прозрачности. $x=0.10$ (1), 0.06 (2), 0 (3), 0.14 (4), 0.25 (5), 0.56 (6), 1 (7), 0.78 (8).

В случае же замещения калия более тяжелым элементом, в частности рубидием, у нас возрастает ионность соответствующей связи. Как показали экспериментальные исследования электрооптики на длине волны $\lambda=0.63$ мкм, тензор r_{13} почти не изменяется, а r_{23} уменьшается в 17.7 до $17.4 \cdot 10^{-12}$ м/В. При этом необходимо отметить очень интересный факт уменьшения всех ЭОЭ-тензоров при замещении калия на таллий. Оценки показали, что более перспективным представляется создание системы $\text{KTiOPO}_4\text{—Ti}$, в которой, согласно оценкам, восприимчивости должны возрастать не менее чем на 20%. При этом из-за частичной замены ионов калия ионами титана для зарядовой компенсации необходимо дополнительное создание дополнительных кислородных центров, компенсирующих избыточную валентность титана. По мере роста содержания избыточного титана (до 20%) увеличивается тензор r_{13} с одновременным падением r_{33} . Столь анизотропное поведение соответствующих восприимчивостей указывает на появление в позициях ионов калия комплексов $[\text{TiO}]$ с локальной симметрией [4].

Из непосредственного рассмотрения дисперсии нелинейных восприимчивостей боратов становится понятным большой резерв роста соответствующих коэффициентов за счет направленного упорядочения. В то же время замещение бора на германий либо кремний не увеличивает рассматриваемых коэффициентов. Рассматривая борат лития, нельзя пройти мимо таких соединений, каковыми являются LiNbO_3 и LiTaO_3 . Доминирующий вклад в их восприимчивость вносят связи $[\text{Me—O}]$ соответствующих октаэдров, а точнее, $4d$ -электроны ниобия и тантала. Вклад же связей $[\text{Li—O}]$ в соответствующие тензоры чрезвычайно мал. При этом по мере перехода от Nb к Ta соответствующая компонента r_{33} тензора уменьшается. С другой стороны, легирование калием и натрием лишь уменьшает соответствующий эффект. При этом существенно изменение симметрии. И если

замещение бария натрием в системе $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ лишь уменьшает этот эффект, то замещение на стронций — $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_5)$ ведет к рекордному увеличению $r_{33} = 1340 \cdot 10^{-12}$ м/В ($\lambda = 0.633$ мкм).

Рассмотрим класс силленитов. Исходя из их зонного строения, понятно, что доминирующую роль в формировании оптических спектров играют сильно гибридизированные $2p\text{O} - 6p\text{Bi}$ -зонные состояния. При этом замещение представляется технологически оправдано проводить по кремнию, германию и титану. Однако проведенные оценки показали, что при переходе к $[\text{TiO}_4]$ -тетраэдрам соответствующие тензоры уменьшаются.

Принципиально иной путь оптимизации соответствующих нелинейных коэффициентов существует для монокристаллов группы КДР, в частности в монокристаллах $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Если во всех рассмотренных случаях речь шла лишь о замещении отдельных атомов (ионов), то для такого рода кристаллов соответствующего роста наиболее целесообразно добиваться путем замещения целых молекулярных кластеров, в частности сульфатных, реже нитратных. При этом наряду с ростом тензоров нелинейно-оптических восприимчивостей происходит увеличение электролюминесценции [17].

Особого разговора заслуживают сегнетоэлектрики с так называемой несоразмерной фазой, в которых за счет длинноволновой модуляции нелинейные эффекты проявляются даже в фазе, которая за макропараметрами является центросимметричной. Здесь имеется некоторое подобие с сильно анизотропными структурами [18]. Сюда же следовало бы отнести появление нелинейно-оптических свойств в высокотемпературных сверхпроводниках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Только роль «сильно анизотропного фактора» в данном случае играет появление магнитной компоненты [19].

Таким образом, на примере важнейших представителей сложных неорганических кристаллов показан концептуальный подход к возможности повышения их технологических параметров.

Автор выражает благодарность Я. О. Довгому за поддержку данной работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мейснер Л. Б. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 12. С. 2101.
- [2] Moss D. J., Sipe J. E., van Driel M. K. // Phys. Rev. 1987. V. 36B. N 18. P. 9708.
- [3] Levine V. F. // Phys. Rev. 1974. V. 10B. N 4. P. 1655.
- [4] Бурак Я. В., Довгий Я. О., Китык И. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 275.
- [5] Довгий Я. О., Китык И. В., Дьяков В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 9.
- [6] Китык И. В. // ЖПС. 1990. Т. 53. № 5. С. 860.
- [7] Китык И. В. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 10. С. 1542.
- [8] Довгий Я. О., Китык И. В., Маньковская И. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3170.
- [9] Довгий Я. О., Китык И. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 225.
- [10] Довгий Я. О., Китык И. В. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 5. С. 1177.
- [11] Довгий Я. О., Китык И. В. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 5. С. 1177.
- [12] Бурак Я. В., Довгий Я. О., Китык И. В. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 126.
- [13] Wu V., Chen N., Deng C., Xu Z. // Optics Letters. 1989. V. 14. N 19. P. 1080.
- [14] Адамив В. Т., Бурак Я. В., Довгий Я. О., Китык И. В. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 229.
- [15] Довгий Я. О., Китык И. В., Яблоновская О. Г. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 18. С. 35.
- [16] Китык И. В. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 3. С. 783.
- [17] Алемайкин Ф. М., Китык И. В., Пидзырайло Н. С., Полозов Ю. В. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 30.
- [18] Есаян С. Х., Китык А. В., Леманов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1554.
- [19] Ахманов С. А., Говоров С. В., Коротеев Н. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 4. С. 762.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
11 ноября 1990 г.
В окончательной редакции
4 января 1991 г.