

УДК 535.39+548.0

## ЗОННАЯ СТРУКТУРА И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{KTiOPO}_4$

Я. О. Доегий, И. В. Китык, В. А. Дьяков

Построена количественная зонная структура нелинейных кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ . Расчеты проводились модифицированным методом сильной связи с корректировкой межзонных параметров по оптическим функциям, рассчитанным на основе поляризованных ВУФ спектров отражения. На основе полученной зонной структуры проведены оценки нелинейно-оптических восприимчивостей и сопоставление с известными экспериментальными значениями. Указанный подход может использоваться для прогнозирования нелинейно-оптических восприимчивостей.

Кристаллы  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) (пространственная группа  $C_{2v}^9$ ) являются исключительно перспективными нелинейно-оптическими материалами, отличающимися значительной устойчивостью к мощному лазерному воздействию [1-3]. Кроме того, у них, по-видимому, существует ряд интересных физических свойств, которые требуют более подробного изучения. С целью прогнозирования новых свойств, а также синтеза на их основе твердых растворов с улучшенными нелинейно-оптическими характеристиками необходимо иметь количественные параметры зонной энергетической структуры. Целесообразность непосредственного решения секулярного уравнения в традиционном одноэлектронном приближении для кристаллов такого сложного кристаллохимического строения представляется сомнительной. Поэтому разумно из сложной элементарной ячейки выделить отдельные структурные фрагменты (кластеры), играющие доминирующую роль в формировании электронной структуры, а все недостатки такого подхода, связанные с пренебрежением электрон-электронными корреляциями и т. п., компенсировать корректировкой таких расчетов, базирующейся на экспериментальных данных по оптике внутри фундаментального поглощения.

В качестве исходных кластеров для рассматриваемых кристаллов на основе кристаллохимических оценок нами были выбраны октаэдры  $[\text{TiO}_6]$  и тетраэдры  $[\text{PO}_4]$ . Для валентных орбиталей такого рода кластеров строились блоховские комбинации функций, а затем составлялось секулярное уравнение в базе ЛКАО. Влияние соседних координационных сфер определялось по теории возмущений. Однако такой подход, давая правильное представление о дисперсии в  $k$ -пространстве энергетических параметров, требует уточнения относительного расположения зон (масштабный сдвиг зон). Наиболее информативной в этом плане является мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(E)$  внутри области фундаментального поглощения, связывающая непосредственно макроскопические оптические свойства с микроскопическими зонными параметрами [4]

$$\epsilon_2(E) = (\pi e^2 \hbar^2 / 8 \epsilon_0 m^2 E^2 \pi^3) \sum_{c, v} |e P_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta [E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - E], \quad (1)$$

где  $P_{cv}(\mathbf{k})$  — матричные элементы межзонных переходов.

С целью получения  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$  нами проводились измерения поляризационных ВУФ спектров отражения исследуемых монокристаллов в области фундаментального поглощения от 3.5 до 18 эВ. Определение абсолютных значений коэффициента отражения в спектральном интервале 3.5—6.0 эВ проводилось на установке, смонтированной на базе

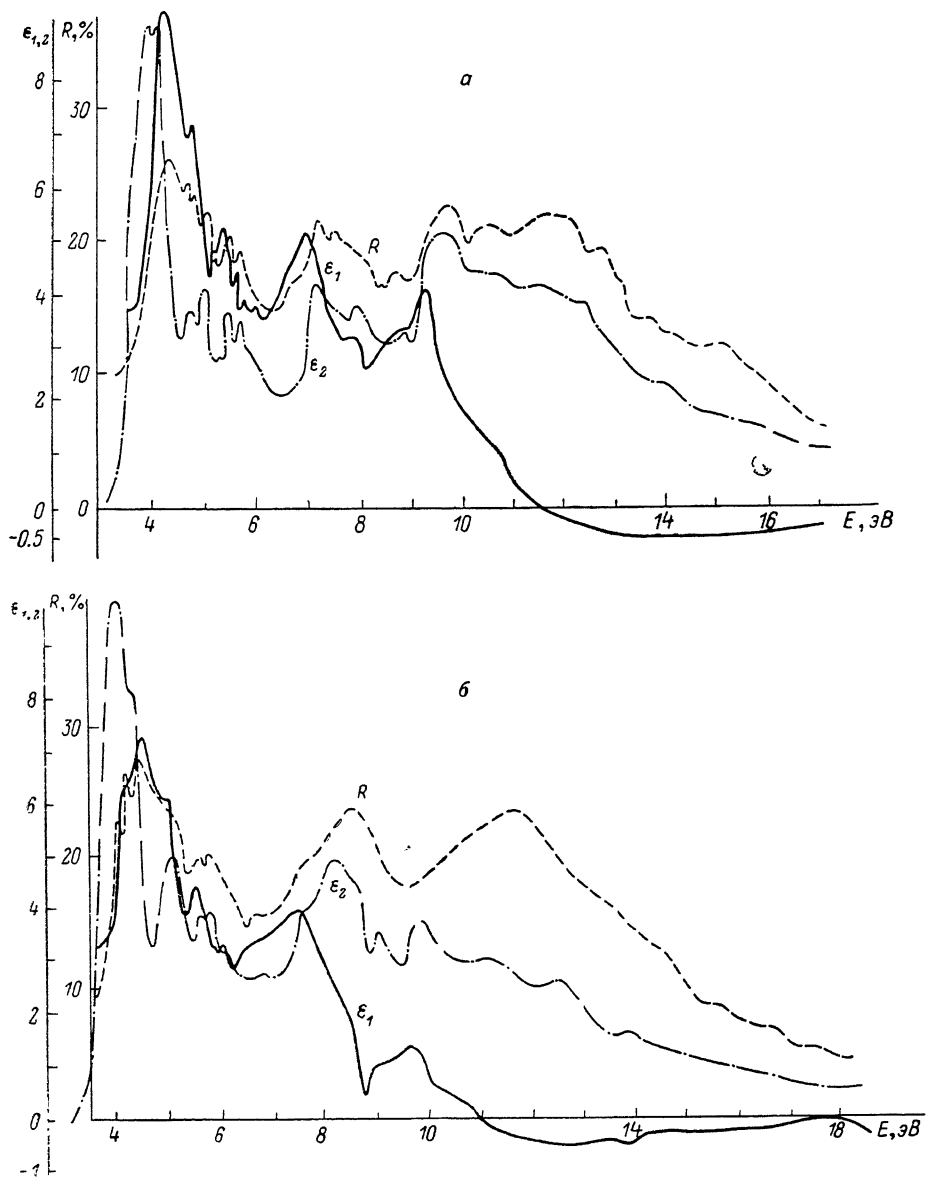


Рис. 1. Спектры отражения  $R(E)$ , действительной  $\epsilon_1(E)$  и мнимой  $\epsilon_2(E)$  частей диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  для поляризации света  $E \parallel X$  (а) и  $E \parallel Z$  (б).

спектрофотометра СФ-4А, а в области 5—18 эВ соответствующие значения измерялись на вакуумном спектрографе ДФС-5 со спектральным разрешением решетки  $7 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Поляризатором в первой области спектра служила призма Глана—Томсона, а во второй —  $\text{LiF}$  стопа. Исследуемые образцы вырезались в плоскости  $XZ$  и имели размеры  $8 \times 10 \text{ мм}$ .

Спектры отражения для двух поляризаций света приведены на рис. 1. Здесь же показаны рассчитанные по соотношениям Крамера—Кронига действительные  $\epsilon_1(E)$  и мнимые  $\epsilon_2(E)$  части диэлектрической проницае-

мости. Программы расчетов и оценки точности приведены нами в [5]. Не вдаваясь в детали спектров, отметим их значительную анизотропию, а также изменение знака  $\epsilon_1(E)$  в районе 11 эВ, что свидетельствует о возбуждении плазменных колебаний группы валентных электронов в этой спектральной области. Значительная анизотропия зон следует из соответствующих правил отбора. Так, для точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна они будут иметь вид: при  $E \parallel X$   $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ ; при  $E \parallel Z$   $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ ,  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_3$ ,  $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ . Учитывая условия совместности (обозначения высокосимметричных точек общепринятые: см., например, [6])

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow \Lambda_1 \rightarrow Z_1 \rightarrow U_1 \rightarrow X_1 \rightarrow D_1 \rightarrow S_1, \\ \Gamma_2 &\rightarrow \Lambda_2 \rightarrow Z_2 \rightarrow U_1 \rightarrow X_1 \rightarrow D_2 \rightarrow S_{2,4}, \\ \Gamma_3 &\rightarrow \Lambda_3 \rightarrow Z_3 \rightarrow U_1 \rightarrow X_1 \rightarrow D_1 \rightarrow S_1, \\ \Gamma_4 &\rightarrow \Lambda_4 \rightarrow Z_4 \rightarrow U_1 \rightarrow X_1 \rightarrow D_2 \rightarrow S_{2,4}, \end{aligned} \quad (2)$$

нетрудно понять существующую анизотропию спектров.

Как уже отмечалось, в данной работе предложен комплексный подход, заключающийся, с одной стороны, в зонных расчетах и теоретико-групповом анализе, а с другой — в корректировке полученных зонных параметров с учетом правил отбора. Его суть для бинарных соединений и метода нелокального псевдопотенциала была изложена в работах [7-10]. Здесь аналогичный подход применяется к тройным соединениям со сложным кристаллохимическим строением, где базис плоских волн заведомо неприемлем. В упрощенном виде такой подход использовался для кристаллов прустита в работе [11]. В качестве базисных функций, на которых строились соответствующие блоховские суммы, использовались орбитали  $4dTi$ ;  $2pO$ ;  $2s$ ,  $pP$ . Задача сводилась к нахождению собственных значений секулярного уравнения эрмитовой матрицы вида

$$\|H_{\alpha\beta}u_\alpha - E_\alpha u_\alpha \delta_{\alpha\beta}\| = 0, \quad (3)$$

где

$$H_{\alpha,\beta} = (1/\sqrt{N_j}) \sum_j V_{\alpha\beta}(i, j) \exp ik(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

$H_{\alpha,\beta} = \epsilon_{\alpha,\beta}$  при  $\alpha = \beta$ ;  $V_{\alpha\beta}(i, j)$  — матричный элемент между  $\alpha$ -й и  $\beta$ -й блоховской суммой и соответственно между  $i$ -м и  $j$ -м атомом, вычисляемый по [12];  $\mathbf{r}_{i,j}$  — координаты атомов  $i, j$ ;  $\epsilon_{\alpha,\beta}$  — собственные значения атомных термов  $\alpha, \beta$ ;  $E_\alpha$  — искомые собственные значения энергии в  $k$ -пространстве зоны Бриллюэна.

С учетом теоретико-групповой техники проекционных операторов размеры секулярного уравнения (4) не превышали  $16 \times 16$ . Учет действия  $2sO$  и  $4sK$  термов проводился по теории возмущений. В эти же уравнения вводились масштабные поправки до получения максимального согласования со спектром  $\epsilon_2(E)$ , полученным из эксперимента (рис. 1). Наибольшая подгонка (до 2 эВ) осуществлялась для наиболее высоких уровней зоны проводимости.

На рис. 2 приведена полученная зонная структура КТР. Справа указаны генетическое происхождение конкретных зонных состояний и соответствующая электронная плотность.

На основании полученных собственных значений и функций в различных точках зоны Бриллюэна проводились оценки нелинейно-оптических восприимчивостей, которые определялись путем численного интегрирования по всей зоне Бриллюэна [13]

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}(0, \omega) = & (e^3 N / 2! \hbar^2) \sum_{\mu} G_{ijk}^{\mu} \sum_{\alpha, \beta} \langle 0 | i | \alpha \rangle \langle \alpha | j | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle / \omega_{\alpha} (\omega_{\beta} + \omega) + \\ & + \langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | i | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle / \omega_{\alpha} (\omega_{\beta} - \omega) + \langle 0 | i | \alpha \rangle \langle \alpha | k | \beta \rangle \langle \beta | j | 0 \rangle / \omega_{\beta} (\omega_{\alpha} - \omega), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\omega, 0$  — взаимодействующие нелинейно-оптические частоты для случая электрооптического эффекта;  $\omega_{\alpha}$  — собственные значения частот для зонного состояния  $\alpha$  в точке зоны Бриллюэна;  $G_{ijk}^{\mu}$  — структурный фактор,

определяющий геометрию конкретного вклада связи  $\mu$  в нелинейную восприимчивость;  $\langle \alpha | i | \beta \rangle$  — матричные элементы между соответствующими зонными состояниями.

Однако для определения электрооптического коэффициента необходимо еще оценить вклад фононной подсистемы. Для этого использовались

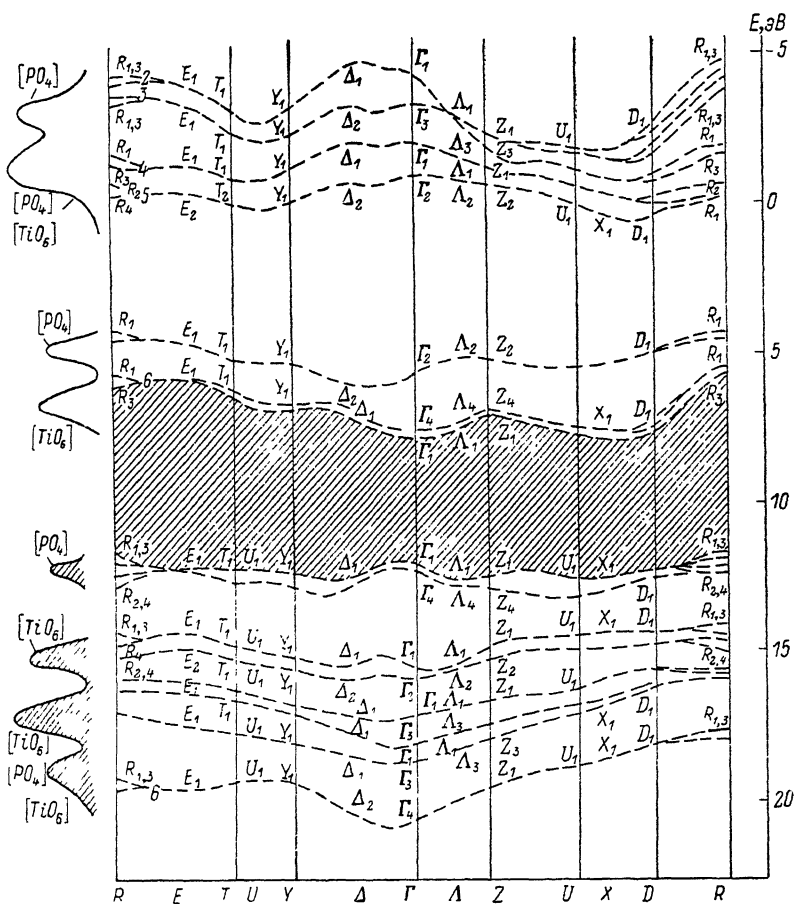


Рис. 2. Зонная структура кристаллов КTiOPO<sub>4</sub>.

значения эффективных зарядов, полученных нами ранее [14]. Расчеты проводились по соотношению

$$\gamma_{ijk} = (-4\pi / (n_i n_j)^2) \sum_m [\pm (\Delta_{ijk}^m / 4\pi \sigma_m) + \chi_{ijk}(0, \omega)], \quad (5)$$

где

$$\sigma_m = \hbar (\omega - \omega_m)^2 \tilde{n}_m / d\Omega / 64n_i^2, j^2 c^4 \omega_m,$$

$\Delta_{ijk}^m$  — эффективный заряд фононной моды  $m$ ;  $n_{i,j}$  — соответствующие показатели преломления;  $\tilde{n}_m$  — заселенности фононной моды  $m$ .

В результате проведенных вычислений оказалось, что электронная составляющая тетраэдра [PO<sub>4</sub>] в тензоре  $r_{113}$  имеет значение  $1.26 \times 10^{-12}$  м/В, а [TiO<sub>6</sub>] —  $10.8 \cdot 10^{-12}$  м/В. Вклад же фононной составляющей составил для [PO<sub>4</sub>] 18 %, в то время как для [TiO<sub>6</sub>] — 7 %. Таким образом, вычисленные значения  $23.4 \cdot 10^{-12}$  м/В находятся в неплохом согласии с экспериментальной величиной  $(29 \pm 5) \cdot 10^{-12}$  м/В [2]. Поэтому нами были сделаны оценки для тензора  $r_{223}$ . Оказалось, что тетраэдры [PO<sub>4</sub>] дают вклад  $3 \cdot 10^{-12}$  м/В, а [TiO<sub>6</sub>] —  $2.7 \cdot 10^{-12}$  м/В, т. е. можно оценить электрооптический коэффициент в пределах  $(6 \pm 5) \cdot 10^{-12}$  м/В.

Проведенные оценки указывают на эффективность примененного подхода к прогнозированию нелинейно-оптических восприимчивостей кристаллов со сложным кристаллохимическим строением. Более того, используя данный подход, можно прогнозировать изменение тех или иных восприимчивостей, в данном случае — электрооптических коэффициентов к введению примесей или за счет создания твердых растворов. Этот же подход должен быть применим и к другим кристаллам сложного кристаллохимического строения при прогнозировании оптоэлектронных свойств.

Авторы признательны С. А. Ахманову за поддержку данной работы.

#### Список литературы

- [1] Tordjman P. I., Masse R., Guitel J. C. // Zeitschrift für Kristal. 1974. Bd 139. N 1. P. 103—105.
- [2] Александровский А. Л., Ахманов С. А., Дьяков В. А., Желудев Н. И., Прялкин В. И. // Квант. электр. 1985. Т. 12. № 7. С. 1333—1334.
- [3] Яновский В. К., Воронкова В. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2183—2186.
- [4] Бассани Ф., Паравиччини Дж. П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М., 1982. 391 с.
- [5] Довгий Я. О., Заморский М. К., Китык И. В. // Препринт Физ.-мех. ин-та АН УССР № 122. Киев, 1986; Изв. вузов, физика. 1989. Т. 32. № 3. С. 25—29.
- [6] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп: Справочное пособие. М., 1986. 368 с.
- [7] Довгий Я. О., Китык И. В., Рудь Н. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1985. Т. 21. № 5. С. 864—869.
- [8] Александров Ю. М., Довгий Я. О., Китык И. В., Колобанов В. Н., Махов В. Н., Михайлин В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1565—1567.
- [9] Довгий Я. О., Китык И. В. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 6. С. 884—888.
- [10] Довгий Я. О., Китык И. В., Александров Ю. М., Колобанов В. Н., Махов В. Н., Михайлин В. В. // ЖПС. 1985. Т. 43. № 4. С. 650—654; Китык И. В., Колобанов В. Н., Михайлин В. В. // Вестник МГУ, сер. физ., астрон. 1987. Т. 28. № 4. С. 67—72.
- [11] Довгий Я. О., Китык И. В. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 2. С. 329—334.
- [12] Харрисон У. Электронная структура твердых тел. Физика химической связи. Т. 2. М., 1983. 460 с.
- [13] Ярив А. Квантовая электроника и нелинейная оптика. М., 1973. 371 с.; Moss D. J., Sipe J. E., van Driel H. M. // Phys. Rev. 1987. V. 36B. N 18. P. 9708—9721.
- [14] Довгий Я. О., Китык И. В. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1246—1249.

Львовский государственный  
университет им. И. Франко  
Львов

Поступило в Редакцию  
1 февраля 1989 г.