

УДК 535.37

© 1991

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ

Я. О. Довгий, И. В. Китык

Проведены расчеты зонной структуры типичных нелинейно-оптических кристаллов: Ag_3AsS_3 , $KTiOPO_4$, $LiNbO_3$ и $Li_2B_4O_7$. При этом модельные параметры расчетов методами сильной связи, нелокального псевдопотенциала и ЛМТО корректировались экспериментальными оптическими и рентгеноэмиссионными данными. На основании полученных зонных параметров впервые рассчитаны электронные плотности важнейших структурных фрагментов рассмотренных кристаллов. На основании вычисленных контуров электронной плотности сделаны оценки соответствующих ионностей химсвязей и установлено, что оптимальная (максимальная) нелинейная оптическая восприимчивость достигается для ионности 0.83. Одновременно осуществлены количественные оценки дисперсии нелинейно-оптических восприимчивостей и установлена корреляция между максимумами соответствующих восприимчивостей и особенностями распределения электронной плотности. На основании проведенных исследований указаны пути повышения нелинейных восприимчивостей. Приведены также некоторые экспериментальные результаты.

В современной квантовой электронике и оптоэлектронике сформировалось новое научное направление, связанное с поиском и синтезом нелинейно-оптических кристаллов. Речь идет о материалах с высокими нелинейно-оптическими параметрами, прозрачных в соответствующих спектральных областях, оптически устойчивых и т. п. Эта проблема является сложной, в связи с чем поиск носит в основном эмпирический характер. Одна из осложняющих причин состоит в том, что обычно нелинейно-оптические характеристики новосинтезированных соединений изучаются без анализа их электронного строения, учета особенностей динамики решетки и природы химсвязей. Попытки связать нелинейно-оптические восприимчивости с параметрами электронного и фононного спектров, если и делались в отдельных случаях [1-4], как правило, были лишь оценочными и касались простых соединений. Неадекватность оценок чувствуется во многих аспектах. В частности, не разработано последовательного теоретического подхода к оценкам электронных восприимчивостей кристаллов сложного кристаллохимического состава. Связь с параметрами зонной структуры обычно представляется очень упрощенной. Сами энергетические зоны для сложных соединений не рассчитаны, а если в отдельных случаях рассчитывались, то так, что не обеспечивалось согласование с экспериментальными результатами — в первую очередь с оптическими и фоторентгеноэмиссионными спектрами. Поэтому говорить о возможности теоретического прогнозирования нелинейно-оптических параметров до последнего времени было преждевременно.

Цель данной работы — получение количественных значений нелинейно-оптических восприимчивостей кристаллов сложного состава с тем, чтобы в дальнейшем для повышения их эффективности прогнозировать и целенаправленно изменять их состав. Количество известных на сегодня нелинейных кристаллов сложного строения составляет около двухсот.

Нами для исследований выбраны наиболее характерные представители Ag_3AsS_3 (пр. гр. C_{3v}^6), KTiOPO_4 (пр. гр. C_{2v}^9), LiNbO_3 (пр. гр. C_{3v}^5), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (пр. гр. C_{4v}^{12}).

1. Структура зон и распределение электронной плотности

Сложное кристаллохимическое строение указанных соединений ограничивает применение таких традиционных одноэлектронных методов зонных расчетов, как метод псевдопотенциала, присоединенных плоских волн и сильной связи. Для преодоления этой трудности в работах [5-7] нами было предложено осуществить комплексный подход, заключающийся, с одной стороны, в проведении первопринципных расчетов зон с теоретико-групповой идентификацией, а с другой — в корректировке модельных параметров (матричных элементов секулярного уравнения) зонными параметрами, полученными из экспериментов по поляризованным спектрам фундаментального поглощения и рентгеновской эмиссии [8, 9]. При этом разработана процедура отделения зона-зонного поглощения от глубоких экситонных резонансов [10]. В свою очередь для метода сильной связи в качестве базиса блоховских функций, составляющих соответствующее секулярное уравнение, выбирались валентные орбитали основных структурных кластеров: $4p_{\text{As}}$, $3p_{\text{S}}$ и $4s_{\text{As}}$ в кластерах $[\text{AsS}_3]$, $4d_{\text{Ag}}$, $3p_{\text{S}}$ и $5s_{\text{Ag}}$ в $[\text{S—Ag—S}]$, $3d_{\text{Ti}}$, $2p_{\text{O}}$, $3s_{\text{P}}$ и $2s_{\text{O}}$ в $[\text{TiO}_6]$, $[\text{PO}_4]$, $2p_{\text{O}}$, $4d_{\text{Nb}}$, $2s_{\text{O}}$ и $2s_{\text{Li}}$ в $[\text{NbO}_6]$, $2s_{\text{B}}$ и $2p_{\text{O}}$ в $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$. Действие же ближайшего окружения (иногда до четвертой координатной сферы включительно) учитывалось по теории возмущений. Кроме того, в секулярном уравнении при расчетах учитывался кристаллический экранирующий потенциал Хартри—Слэтера. Особо чувствительны проводимые расчеты к обменно-корреляционным потенциалам, имеющим в приближении Слэтера вариационную поправку β

$$V_{0-\kappa}(\mathbf{r}) = -3e^2\beta[(3/8\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (1)$$

В результате матричные элементы исходного секулярного уравнения для выделенного структурного фрагмента имели вид

$$||\{H_{il, j'l}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\delta_{ij}\delta_{ll'}\}\psi_{il}(\mathbf{k}) + V_{0-\kappa}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\sigma-\sigma}[\rho(\mathbf{r})]\| = 0, \quad (2)$$

где интегралы перекрытия определялись из выражения $H_{il, l'}(\mathbf{k}) = V_{il, j'l'} \times \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j'})]$ при $i \neq j$ и $H_{il, j'l} = \epsilon_{i, l}$ при $i = j$; $l = l'$, $\psi_{il}(\mathbf{k})$ — собственные функции атомных энергетических термов; l и l' — индексы блоховских сумм i -го и j -го атомов; $E(\mathbf{k})$ — искомые собственные значения энергии в \mathbf{k} -пространстве.

Использование теоретико-группового анализа позволяло значительно сократить размеры соответствующей эрмитовой матрицы. Для большинства исследуемых соединений эти не превышали 25×25 . При этом в секулярное уравнение на основании рассчитанной мнимой части диэлектрической проницаемости вводились поправки. Более детально методика такой корректировки описана в работах [11, 12].

Для получения $E(\mathbf{k})$ расчеты проводились от 100 до 200 точек зоны Бриллюэна. Количество базисных волн определялось по стабилизации собственных значений с точностью не хуже 0.2 эВ.

В случае некоторых кристаллов, в частности LiNbO_3 , при расчетах методами сильной связи получались явно завышенные результаты. Поэтому был использован метод ЛМТО [13, 14]. В качестве корректирующих экспериментальных данных использовались измерения рентгеновских эмиссионных спектров (РЭС), которые проводились на установке АСЕД-400 с возбуждением O -линий кислорода и M_{ν} -линий ниобия. Задача расчетов в этом методе сводилась к определению собственных значений и волновых функций в 56 точках зоны Бриллюэна

$$||\hat{H}_{GG'} - ES_{GG'}|| = 0,$$

где

$$S_{GG'} = \sum_i \exp(iG\tau_i) \left[R_{MT,i}^2 \sum_{l=0}^L \Lambda(l, E, i) K(l, G, G') + VL(G, G') \right], \quad (3)$$

$$H_{GG'} = \sum_i \exp(iG\tau_i) \left\{ ER_{MT,i}^2 \sum_{l=0}^L \Lambda(l, E, i) K(l, G, G') + \right. \\ \left. + V[GG'L(G, G') + V_p(G - G')] + \frac{1}{2} R_{MT,i}^2 \sum_{l=L+1}^{\infty} [G_j^{-1}(G\tau_i) j'_o(G\tau_i) + \right. \\ \left. + G_j^{-1}(G\tau_i)] K(l, G, G') + R_{MT,i}^2 \sum_{l=0}^L F(l, E) K(l, G, G') \right\}, \quad (4)$$

E — искомая энергия; $R_{MT,i}$ — муффин-тин радиус i -й сферы, размещенной в т. τ_i ; $\Lambda(l, E, i) = \partial \mathcal{P}_{l,0} / \partial E$; $F(l, E)$ — логарифмическая производная радиальной функции на поверхности сферы

$$K(l, G, G') = 4\pi(2l+1) j_l(G\tau_i) j_l(G'\tau_i) P_l[\cos \theta_{GG'}], \quad (5)$$

$$L(G, G') = \begin{cases} V_0/V, & G = G', \\ -3V_{,0}(G\tau_i)/VG\tau_i, & G \neq G', \end{cases} \quad (6)$$

V_i, V_0, V — объемы муффин-тин сфер, между сферами и элементарной ячейки кристалла соответственно. В роли базисных использовались $2p$ - и $2s$ -орбитали кислорода, $4d$ -орбитали ниобия, а также $2s$ -орбитали лития. Вариационным параметром служил $R_{MT,i}$ — радиус муффин-тин сферы, подбиравшийся с целью согласования с данными по РЭС и оптическим спектрам. При этом секулярное уравнение имело размеры, не превышавшие 124×124 . Спин-орбитальным взаимодействием пренебрегалось, поскольку оно для $4d$ -термов ниобия незначительно. При расчетах Фурье-образов потенциалов V_p учитывались самосогласованные потенциалы, полученные в [15], а также обменно-корреляционные поправки, описанные в [16]. Нами использованы псевдопотенциалы, сберегающие норму и позволяющие проводить самосогласованные расчеты [16]. Нелокальные, т. е. l -зависимые компоненты, учитывающие орбитальное распределение заряда, имеют вид

$$V_p^{NL}(\mathbf{r}) = V_{oc}(\mathbf{r}) + V_l(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Для основной части потенциала использовано выражение

$$V_{oc}(\mathbf{r}) = (-Z_v e^2/r) \sum_{j=1}^2 A_j \operatorname{erf}[(\alpha_j)^{1/2} r], \quad (8)$$

где Z_v — заряд валентных электронов,

$$V_l(r) = \sum_{j=1}^3 (C_j + r^2 C_{j+2}) \exp(-\gamma_j r^2). \quad (9)$$

Выражения (8), (9) удобны при аналитических вычислениях матричных элементов (см. Приложение).

Коэффициенты A_j, α_j, C_j и γ_j определялись путем решения самосогласованного уравнения Дирака—Хартри—Фока—Слэтера для конкретных атомов с соответствующими орбитальными числами с дальнейшей нелинейной интерполяцией (8), (9). Полный псевдопотенциал представляется в виде суммы перекрывающихся нелокальных псевдопотенциалов, расположенных в точках τ_α, τ_ν .

Взаимодействие электрона с основной решеткой, описываемой периодическими ионными псевдопотенциалами, определяется оператором

$$V_{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j, \alpha, \nu} V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_{\alpha, \nu}; \mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_{\alpha, \nu}), \quad (10)$$

где \mathbf{R}_j — вектор прямой решетки, определяющий положение элементарной ячейки; $\boldsymbol{\tau}_{\alpha, \nu}$ — вектор, определяющий положение ν -го иона сорта α в элементарной ячейке. При вычислении матричных элементов в секулярном уравнении в базисе плоских волн необходимо перейти от \mathbf{r} -пространства в обратное \mathbf{k} -пространство при помощи Фурье-преобразования. Тогда

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | V_p^{NL}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{j, \alpha, \nu} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\tau}_{\alpha, \nu})] \times \\ \times \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)\mathbf{r}] V_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)\mathbf{r}], \quad (11)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j$. Учитывая, что $\mathbf{q}_j \boldsymbol{\tau}_i = 2\pi\delta_{ji}$ ($\boldsymbol{\tau}_i, \mathbf{q}_j$ — основные векторы прямой и обратной решетки), находим, что в (11) при любых j выполняется условие $\exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j] = 1$ и поэтому сумма по j просто дает множитель V_c , а (11) в локальном приближении принимает вид

$$\mathbf{k} + \mathbf{G}_i | V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \sum_{\alpha, \nu} \exp[-i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}_{\alpha, \nu}] \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) V_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Отметим, что здесь интегрирование по \mathbf{r} проводится в основной области кристалла.

Рассмотрим локальную часть потенциала $V_{\alpha}(\mathbf{r})$. Исходя из уравнения (8), форм-фактор псевдопотенциала иона равен

$$V(\mathbf{q}) = (1/V) \int V_{\infty}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (13)$$

Для нахождения этого выражения можно воспользоваться весьма общей процедурой. Запишем разложение плоской волны по Рэллею

$$\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(qr) P_l[\cos\theta_{\mathbf{q}\mathbf{r}}], \quad (14)$$

где $j_l(x)$ — сферические функции Бесселя; $P_l(x)$ — полиномы Лежандра порядка l ; $\theta_{\mathbf{q}, \mathbf{r}}$ — угол между векторами \mathbf{q} и \mathbf{r} . Из-за сферической симметрии s -орбитали основной вклад в интеграл (12) дает лишь член с $l=0$. Учитывая, что $P_0[\cos\theta_{\mathbf{q}, \mathbf{r}}] = 1$, в итоге получим

$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{V} \int_0^{\infty} r^2 \left\{ -\frac{Z_{\nu} e^2}{r} \sum_{j=1}^2 A_j \operatorname{erf}[\alpha_j^l r] + (C_j^l + C_{j+3}^l) \times \right. \\ \left. \times \exp(-\gamma_j^l r^2) j_0(\mathbf{q}\mathbf{r}) \right\} d^3\mathbf{r}. \quad (15)$$

Форм-фактор от нелокальной части потенциала (7) вычисляется по формуле

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | V_{\alpha}^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)\mathbf{r}] \times \\ \times \left[\sum_{l=1}^2 \left(\sum_{j=1}^3 (C_j^l + r^2 C_{j+3}^l) \exp(-\gamma_j^l r^2) - (C_j^{(0)} + r^2 C_{j+3}^{(0)}) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-\gamma_j^0 r^2) \hat{P}_l \right) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)\mathbf{r}] \right]. \quad (16)$$

Проекционный оператор l -й компоненты момента имеет вид

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta_i, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_i, \varphi'), \quad (17)$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники. По определению, действие проекционного оператора \hat{P}_l на произвольную функцию выражается как

$$\hat{P}_l \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \left\{ \int d\theta' \sin \theta' d\varphi' Y_{lm}^*(\theta', \varphi') \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}') \right\}, \quad (18)$$

где θ, θ' и φ, φ' — полярные и азимутальные углы векторов \mathbf{k} и \mathbf{r} . Представляя (18) в уравнение (16), получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | V^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{m=-l}^l \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \times \\ &\times \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)\mathbf{r}] Y_{lm}(\theta, \varphi) \left[\sum_{i=1}^3 (C_i^l + r^2 C_{i+3}^l) \exp(-\gamma_i^l r^2) - \right. \\ &\left. - [C_i^{(0)} + C_{i+3}^{(0)} r^2] \exp[-\gamma_i^{(0)} r^2] \right] \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta' Y_{lm}^*(\theta', \varphi') \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)\mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (19)$$

Учитывая условие ортонормировки сферических гармоник

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (20)$$

а также теорему сложения для сферических гармоник

$$\sum_m Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi) = -\frac{2l+1}{4\pi} P_l[\cos \gamma], \quad (21)$$

получаем

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | V^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \frac{4\pi}{V} \sum_{l=1}^2 (2l+1) P_l[\cos \theta_{\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j}], \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} \cos \theta_{\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j} &= \frac{\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j}{|\mathbf{G}_i| |\mathbf{G}_j|}, \quad P_1 = \cos \theta_{\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j}, \quad P_2 = \frac{3}{2} \cos^2 \theta_{\mathbf{G}_i \mathbf{G}_j} - \frac{1}{2}, \\ T_l &= \sum_{i=1}^3 [C_i^l M_1^l + C_{i+3}^l M_i^l - C_i^0 M_1^0 - C_{i+3}^0 M_i^0], \end{aligned} \quad (23)$$

$$M_1^l = \int_0^\infty r^2 j_l(\mathbf{G}_i \mathbf{r}) \exp(-\gamma_i^{(l)} r^2) j_l(\mathbf{G}_j \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (24)$$

$$M_2^l = \int_0^\infty r^4 j_l(\mathbf{G}_i \mathbf{r}) \exp(-\gamma_i^{(l)} r^2) j_l(\mathbf{G}_j \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (25)$$

На основании полученных собственных функций проводились расчеты электронной плотности как суперпозиции соответствующих плотностей на отдельных атомах

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, u, l, \mathbf{k}} \psi_\alpha^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (26)$$

кластерного катиона, в данном случае — в сторону мышьяка. Это обусловлено значительной гибридизацией p -орбиталей мышьяка и серы, в результате чего посередине образуются уплотненные зарядовые состояния. Между самими же атомами серы размещены области с пониженной

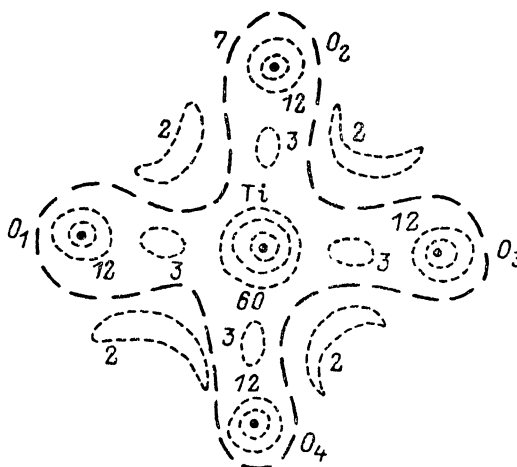


Рис. 2. Контуры электронной плотности в кластере $[TiO_6]$ монокристаллов $KTiOPO_4$.

зарядовой плотностью и двумя лунками с зарядовыми значениями 6 и 3.5 соответственно. Таким образом, для рассматриваемых кластеров AsS_3 величина вклада $S-S$ составляющей химсвязи на порядок меньше $As-S$ компоненты, что обусловлено особенностями их геометрического строения.

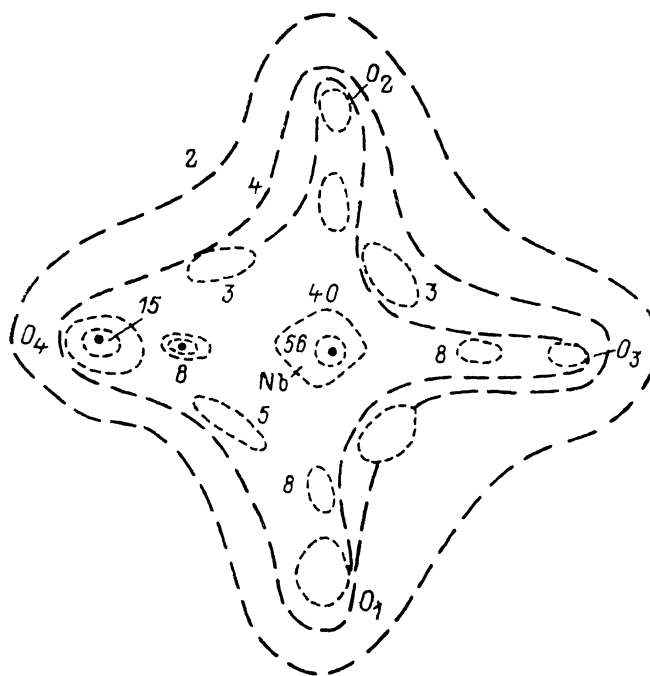


Рис. 3. Распределение электронного заряда в xy -проекции ниобата лития.

Совершенно иная картина имеет место для кластеров-цепочек $S-Ag-S$, вытянутых вдоль оси z кристалла. На этих связях величина ковалентности достигает 0.48. Степень локализации зарядов вблизи ионов, в осо-

бенности вблизи серебра, относительно высокая. В то же время наличие двух вытянутых зарядовых связей свидетельствует об определяющем вкладе гибридинизованных $5sAg-3pS$ - связей. $S-S$ -перекрывание орбиталей здесь значительно меньше. Как следствие, подвижность электронов, определяемая производной в этом направлении, значительно меньше.

Любопытно, что оценки нелинейных восприимчивостей для связей $As-S$ и $Ag-S$ на основании полуэмпирических оценок дали значения 14 и 25 отн. ед. соответственно, что приблизительно коррелирует с ионностью соответствующих связей. Сразу же напрашивается вывод о том, что увеличение ионности ведет к увеличению соответствующей восприимчивости связи. Естественно предположить, что увеличение ионности кластеров является значительным фактором, увеличивающим нелинейность соответствующих связей. Как показали проведенные нами экспериментальные исследования [19], в системе $Ag_3As_xSb_{1-x}S_3$ имеет место при $x=0.10$ максимальное значение электрооптического коэффициента, непосредственно связанного с соответствующей восприимчивостью.

Посмотрим, каковым является предел увеличения ионности связи. Ведь известно, что для предельно ионных соединений, каковыми являются щелочно-галогидные соединения, эти восприимчивости приближаются к нулю, поскольку электронные плотности настолько локализованы на конкретных связях, что соответствующие матричные элементы резко уменьшаются.

Рассмотрим значительно более ионные кластеры, а именно кластеры $[TiO_6]$ в $KTiOPO_4$ и $[NbO_6]$ в $LiNbO_3$. Из рис. 2, 3 отчетливо видно, что распределение электронного заряда в этих кластерах носит строго локализованный характер, с небольшим удлинением кислородных p -орбиталей в сторону катиона. Ионности, определенные по аналогии с предыдущим случаем, составили для $[NbO_6]$ — 0.17, а для $[TiO_6]$ — 0.11. Как и в случае Ag_3AsS_3 , $p-p$ -анионные связи слабо гибридинизованы. С другой стороны, кластер $[PO_4]$ является типично ковалентным с ковалентностью f_h около 0.83. Феноменологические оценки же показали, что вклад $[PO_4]$ не превышает в КТР 13 % в соответствующую восприимчивость. Аналогично в $LiNbO_3$ доминирует вклад $Nb-O$ -связей, в то время как вклад $Li-O$ составляющих связей не более 0.20. Однако проведенные ранее [20] исследования по замещению ионов калия в КТР указывают на рост соответствующих восприимчивостей, т. е. полученная ковалентность слишком мала для достижения оптимальных значений восприимчивостей на связи $Ti-O$. Другими словами, здесь необходимо создать условие для уменьшения соответствующей ионности, что и было нами осуществлено при изменении количества калиевых ионов в твердом растворе замещения. Похоже, что значение ковалентности 0.17 является близким к оптимальному, о чем дополнительно свидетельствует поведение $Nb-O$ -связи в $LiNbO_3$. Ведь в более ковалентном кристалле $LiTaO_3$ соответствующие восприимчивости уменьшаются [21].

Довольно любопытным в этом плане представляется семейство боратов. Хотя на первый взгляд, казалось бы, ионность связей $Li-O$ значительно больше, нежели таковая для $B-O$, тем не менее проведенные оценки указывают на то, что доминирующий вклад в соответствующие восприимчивости вносят $sB-pO$ -связи. При этом ковалентность составляет около 0.37 (рис. 4). Поэтому представляется возможным путем изменения геометрии связей, а также заменой окружающих ионов увеличить ионность. В частности, при введении вместо лития бария происходит некоторо-

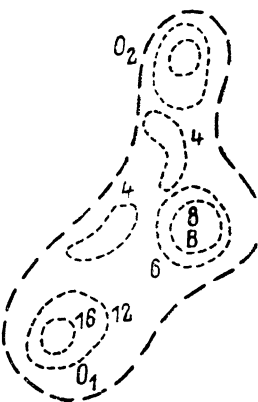


Рис. 4. Сечение распределения электронной плотности в кластере $[BO_3]$ монокристалла $Li_2B_4O_7$.

увеличение соответствующих нелинейно-оптических восприимчивостей [21]. Еще более наглядно это продемонстрировано в одном из рекорсменов нелинейно-оптических восприимчивостей β -BaB₂O₄ и другого представителя боратов — пентабората лития LiB₃O₅.

3. Дисперсия нелинейной восприимчивости

В физике нелинейных кристаллов имеется еще один важный аспект, не нашедший до сих пор надлежащей разработки. Речь идет о дисперсии нелинейно-оптических восприимчивостей $\chi_{ijk}(\omega)$. Как и для расчетов распределения электронной плотности, здесь необходимо иметь информацию о зонных параметрах, в особенности при различных значениях волновых векторов в k -пространстве. Теоретическое выражение для $\chi_{ijk}(\omega)$

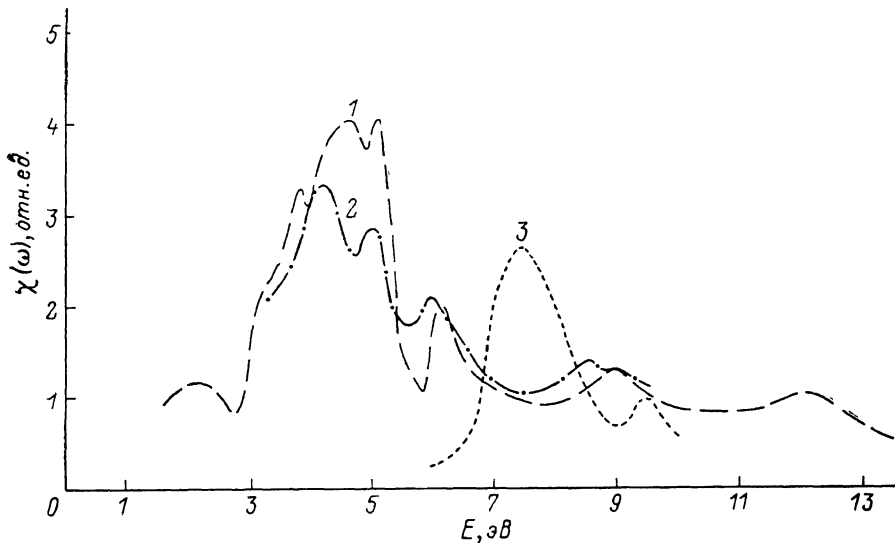


Рис. 5. Дисперсия нелинейно-оптической восприимчивости $\chi_{ijk}(\omega)$ монокристаллов Ag₃AsS₃ (1), KTiOPO₄ (2) и LiNbO₃ (3).

наиболее удобно записать исходя из теории возмущений (для генерации второй гармоники)

$$\chi_{ijk}(\omega, \omega) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^3 N}{2!} \sum_{\mu} G_{ijk}^{\mu} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\langle 0 | i | \alpha \rangle \langle \alpha | j | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle}{(2\omega + \omega_{\alpha})(\omega + \omega_{\beta})} + \frac{\langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | i | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle}{(\omega_{\alpha} - 2\omega)(\omega_{\beta} - \omega)} + \frac{\langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | k | \beta \rangle \langle \beta | i | 0 \rangle}{(\omega + \omega_{\beta})(\omega_{\alpha} - \omega)} \right], \quad (27)$$

где $\hbar\omega$ — энергия падающего излучения; $\omega, 2\omega$ — межзонные и двойные резонансы с участием виртуальных уровней; $\alpha, 0, \beta$ — индексы, соответствующие валентной зоне и зоне проводимости. Наиболее актуальными для вклада в соответствующие восприимчивости являются две верхние валентные подзоны и две нижние зоны проводимости: v и v' , c и c' соответственно. Уже из (27) с учетом сказанного для процесса нелинейного оптического взаимодействия можно записать (в случае электрооптики)

$$\chi_{ijk}(0, \omega) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^3 N}{2!} \sum_{\mu} G_{ijk}^{\mu} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\langle 0 | i | \alpha \rangle \langle \alpha | j | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle}{\omega_{\alpha}(\omega_{\beta} + \omega)} + \frac{\langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | i | \beta \rangle \langle \beta | k | 0 \rangle}{\omega_{\alpha}(\omega_{\beta} - \omega)} + \frac{\langle 0 | j | \alpha \rangle \langle \alpha | k | \beta \rangle \langle \beta | i | 0 \rangle}{\omega_{\beta}(\omega_{\alpha} - \omega)} \right]. \quad (28)$$

Из этого уравнения для случая генерации второй гармоники нетрудно заключить, что $\chi_{ijk}(i\omega)$ можно представить в виде суперпозиции резонансов с ω и 2ω .

Нами использовался аналитический метод тетраэдров для вычисления (27). Суммирование проводилось по более чем 90 точкам зоны Бриллюэна.

Исходя из соотношения (28), нетрудно понять, что соответствующие восприимчивости будут определяться тремя факторами. Во-первых, межатомными матричными элементами $\langle \alpha | i, j, k | \beta \rangle$, причем доминирующую роль играют межатомные матричные элементы между катионом и анионом, которые, как правило, на порядок превышают соответствующие матричные элементы между другими типами переходов. В таблице приведены значения матричных элементов в т. Г зоны Бриллюэна. Сразу же можно отметить, что основной вклад вносит связи со степенью ковалентности 0.18, что и объясняет сформулированное выше правило, найденное по распределению электронной плотности на химсвязях. Это легко объяснить, представив межатомный матричный элемент в виде

$$\langle \alpha | i | \beta \rangle = \int u_{\alpha, k} \exp [ik (\mathbf{r}_i - \mathbf{r})] e_{\alpha} A_i u_{\beta}^* k \times \\ \times \exp [-ik (\mathbf{r}_i - \mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} = |U_{\alpha, k} u_{\beta}^*, k | k e_{\alpha} e_{\beta} A_i, \quad (29)$$

e_{α} , e_{β} — векторы направленности соответствующей орбитали; A_i — вектор падающего излучения. Дело в том, что для предельно ковалентных соединений $u_{\alpha k}$, $u_{\beta k}$ стремится к нулю, а вместе с ним и результирующее произведение, определяющее матричный элемент. Предельный же ионный характер связи вследствие разрыва в соответствующем интеграле ведет к значительному уменьшению результирующего интеграла.

Во-вторых, важными факторами являются резонансные члены, пропорциональные ω и 2ω . В этом плане любопытна соответствующая зависимость для $\chi_{ijk}(\omega)$. Из рис. 5 видно, что такой максимум наблюдается в $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при 7.5 эВ и обусловлен переходами между связующими $2p\text{V}$ — $2p\text{O}$ -орбиталями различных кластеров $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$, а также $2s$ -орбиталями бора.

В то же время для KTiOPo_4 имеем три основных пика при 4.19, 5.06 и 5.45 эВ, обусловленных переходами между преимущественно p -орбиталями кислорода, образующими вершину валентной зоны, и состояниями зоны проводимости. Однако здесь в качестве виртуальных уровней важным является наличие промежуточных состояний $3p\text{P}$, $2p\text{O}$.

Для прустита значительное повышение соответствующих восприимчивостей наряду с увеличением ионной составляющей связи ведет к созданию новых резонансных уровней за счет $4p$ -уровней As.

И наконец, третьим, очень существенным фактором является геометрический фактор, определяемый удачным размещением соответствующих кластеров.

В заключение необходимо отметить, что при рассмотрении электрооптического эффекта существенная роль принадлежит решеточной составляющей. Более подробно эти вклады рассмотрены в работах [23–25]. Отметим лишь, что все же электронный вклад в восприимчивости даже при статических полях является доминирующим.

Значения межатомных матричных элементов для важнейших элементов для важнейших химсвязей в нелинейных кристаллах

$\langle \psi_{ijk}(\mathbf{k}) \mathbf{r} \psi_{i'j'k'}(\mathbf{k}) \rangle$	а. е.
$\langle p\text{As}, p\text{S} \mathbf{r} s\text{Ag} \rangle$	0.412
$\langle p\text{As}, p\text{S}_{\text{ов.}} \mathbf{r} p\text{As}, p\text{S}_{\text{ан.}} \rangle$	0.048
$\langle p\text{B}, p\text{O}_{\text{ов.}} \mathbf{r} s\text{B}, p\text{O}_{\text{ан.}} \rangle$	0.201
$\langle p\text{B}, p\text{O}_{\text{ов.}} \mathbf{r} s\text{Li} \rangle$	0.018
$\langle 2p\text{O}_{\text{ан.}} \mathbf{r} 3d\text{Ti} \rangle$	0.703
$\langle 2p\text{O}_{\text{терр.}} \mathbf{r} 3p\text{P} \rangle$	0.103
$\langle 2p\text{O}_{\text{окт.}} \mathbf{r} 4d\text{Nb} \rangle$	0.803
$\langle 2p\text{O} \mathbf{r} s\text{Li} \rangle$	0.079

Для вычисления интегралов (12), (13) и (19) целесообразно перейти от сферических функций Бесселя $j_l(x)$ к цилиндрическим функциям Бесселя $J_{l+1/2}(x)$

$$j_l(x) = \sqrt{\pi/2x} J_{l+1/2}(x). \quad (\text{П. 1})$$

Тогда первая часть интеграла (12) запишется

$$\begin{aligned} W(\mathbf{q}) &= -\frac{4\pi Z_0 e^2}{V} \int_0^\infty d^3\mathbf{r} r j_0(\mathbf{q}\mathbf{r}) \left\{ \sum_{i=1}^2 A_i \operatorname{erf}[(\alpha_i^x)^{1/2} r] \right\} = \\ &= -\frac{4\pi^{3/2} Z_0 e^2}{V \sqrt{2q}} \left\{ \sum_{i=1}^2 A_i v^{1/2} J_{1/2}(\mathbf{q}\mathbf{r}) \operatorname{erf}[(\alpha_i^x)^{1/2} v] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{П. 2})$$

Используя соотношение [26]

$$\int_0^\infty x^{1-\nu} \operatorname{erf}(bx) J_\nu(cx) dx = \frac{C^{\nu-2}}{2^{\nu-1} \Gamma(\nu)} {}_1F_1\left(\frac{1}{2}; \nu; -\frac{c^2}{4b^2}\right), \quad (\text{П. 3})$$

получим

$$W(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi Z_0 e^2}{V q^2} \sum_{i=1}^2 A_i \exp(-\mathbf{q}^2/4\alpha_i).$$

Вторая часть интеграла (12) разбивается на два интеграла

$$W_1(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{V} \sum_{i=1}^2 C_i^{(0)} \sqrt{\frac{\pi}{2q}} \int_0^\infty v^{3/2} J_{1/2}(\mathbf{q}\mathbf{r}) \exp(-\gamma_i^{(e)} r^2), \quad (\text{П. 4})$$

$$W_2(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{V} \sum_{i=1}^3 C_{i+3}^{(0)} \sqrt{\frac{\pi}{2q}} \int_0^\infty v^{3/2} J_{1/2}(\mathbf{q}\mathbf{r}) \exp(-\gamma_2^{(0)} r^2) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{П. 5})$$

Используя результаты работы [27]

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^{\rho-1} J_\mu(\gamma r) \exp(-\gamma^2 r^2) d^3r &= 2^{-1} \gamma^{-\rho} \Gamma\left(\frac{\mu+\rho}{2}\right) \left(\frac{\alpha}{2\gamma}\right)^\mu \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4\gamma^2}\right) \times \\ &\times {}_1F_1\left(\frac{\mu-\rho}{2} + 1; \mu + 1; \alpha^2/4\gamma^2\right) / \Gamma(\mu + 1), \end{aligned} \quad (\text{П. 6})$$

получаем при $\rho = 5/2, \mu = 1/2$

$$W_1(\mathbf{q}) = (\pi^{3/2}/V) \sum_{i=1}^3 C_i^{(0)} \exp(-\mathbf{q}^2/4\gamma_i^0) / (\gamma_i^0)^{3/2}, \quad (\text{П. 7})$$

при $\rho = 9/2, \mu = 1/2$

$$W_2(\mathbf{q}) = \frac{\pi^{3/2}}{V} \sum_{i=1}^3 C_{i+3}^{(0)} \exp(-\mathbf{q}^2/4\gamma_i^0) \left(\frac{3}{2} - \frac{\mathbf{q}^2}{4\gamma_i^0}\right) / (\gamma_i^0)^{3/2}, \quad (\text{П. 8})$$

$$v(\mathbf{q}) = W(\mathbf{q}) + W_1(\mathbf{q}) + W_2(\mathbf{q}). \quad (\text{П. 9})$$

Рассмотрим теперь интегралы (24) и (25). Если использовать уравнение (П. 1), то

$$M_1^l = \frac{\pi}{2\sqrt{GG'}} \int_0^\infty r J_{l+1/2}(\mathbf{G}\mathbf{r}) \exp(-\gamma_i^l r^2) J_{l+1/2}(\mathbf{G}'\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{П. 10})$$

$$M_2^l = \frac{\pi}{2\sqrt{GG'}} \int_0^\infty v^3 J_{l+1/2}(\mathbf{G}\mathbf{r}) \exp(-\gamma_l^l r^2) J_{l+1/2}(\mathbf{G}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{II. 11})$$

Согласно [27],

$$\int_0^\infty \exp(-p^2 t^2) J_\nu(at) J_\nu(bt) t^{\mu-1} dt = \frac{\Gamma(\nu + \mu/2)}{2\pi^{1/2} \Gamma(2\nu + 1)} \left(\frac{\alpha\beta}{r^2}\right)^\nu \int_0^\pi \exp\left(-\frac{w^2}{4p^2}\right) {}_1F_1 \times \\ \times \left(1 - \frac{\mu}{2}; \nu + 1; w^2/4p^2\right) \sin^{2\nu} \varphi d\varphi, \quad (\text{II. 12})$$

где

$$w^2 = \alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos \varphi; \quad \nu = l + 1/2,$$

интеграл

$$\int \exp(x \cos \varphi) \sin^{2\nu} \varphi d\varphi = 2^\nu x^{-\nu} \sqrt{\pi} I_\nu(x) (\nu - 1/2)! \quad (\text{II. 13})$$

Получаем

$$M_1^l = \frac{\Gamma(\nu + 1)}{4\sqrt{GG'} \alpha_l^2 \Gamma(2\nu + 1)} \left(\frac{GG'}{C_l^2}\right)^\nu \exp\left(-\frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right) \int_0^\pi \exp\left(\frac{GG' \cos \varphi}{2C_l^2}\right) \sin^{2\nu} \varphi d\varphi = \\ = \frac{\Gamma(\nu) \sqrt{\pi} (\nu - 1/2)!}{4\sqrt{GG'} G_l^2 \cdot 2^{2\nu} \Gamma(\nu) \Gamma(\nu + 1/2)^\nu} \left(\frac{GG'}{C_l^2}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right) \cdot 2^\nu \left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right)^\nu \sqrt{\pi} I_\nu\left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right) = \\ = \frac{\pi}{4C_l^2 \sqrt{GG'}} \exp\left(-\frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right) I_{l+1/2}\left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right). \quad (\text{II. 14})$$

Первая часть интеграла для $M_1^{(l)}$ аналогична (II. 14), поэтому

$$M_2^l = \frac{\pi(\nu + 1)}{4(C_l^2) \sqrt{GG'}} \exp\left(-\frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right) I_\nu\left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right) \left[1 - \frac{G^2 + G'^2}{(\nu + 1) 4C_l^2}\right] + \\ + \frac{\pi}{4\sqrt{GG'} (C_l^2)^{2\nu} \Gamma(\nu + 1/2)} \left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right) \exp\left(-\frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right) \times \\ \times \int_0^\pi \exp\left(\frac{\alpha\beta \cos \varphi}{2p^2}\right) \cos \varphi \sin^{2\nu} \varphi d\varphi. \quad (\text{II. 15})$$

Учитывая, что интеграл

$$\int_0^\pi \exp\left(\frac{\alpha\beta \cos \varphi}{2p^2}\right) \cos \varphi \sin^{2\nu} \varphi d\varphi = \left(\frac{\alpha\beta}{2p^2}\right)^{2\nu} \sqrt{\pi} \left(\nu - \frac{1}{2}\right)! I_{\nu+1}\left(\frac{\alpha\beta}{2p^2}\right), \quad (\text{II. 16})$$

получаем

$$M_2^l = \frac{\pi}{4\sqrt{GG'} (C_l^2)^2} \exp\left(-\frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right) \left[\left[\left(l + \frac{3}{2}\right) - \frac{G^2 + G'^2}{4C_l^2}\right] I_{l+1/2}\left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right) + \right. \\ \left. + \frac{GG'}{2C_l^2} I_{l+3/2}\left(\frac{GG'}{2C_l^2}\right)\right]. \quad (\text{II. 17})$$

Список литературы

- [1] Tang C. L. // IEEE J. Quant. Electron. 1973. V. 9. N 7. P. 755—762.
- [2] Мейснер Л. Б. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 1. С. 2101—2109.
- [3] Aspin D. E. // Phys. Rev. 1972. V. 6B. N 12. P. 4648—4659.
- [4] Levine B. F. // Phys. Rev. 1974. V. 10B. N 4. P. 1655—1664.
- [5] Бурак Я. В., Довгий Я. О., Кызык И. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 275—278.

- [6] Довгий Я. О., Китык И. В., Дьяков В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 9—13.
- [7] Довгий Я. О., Китык И. В. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 2. С. 256—259.
- [8] Довгий Я. О., Китык И. В., Колобанов В. Н. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 302—304.
- [9] Довгий Я. О., Китык И. В. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 2. С. 329—334.
- [10] Dovghy J. O., Kityk I. V. // Phys. St. Sol. 1990. V. 157b. N 1. P. 473—479.
- [11] Довгий Я. О., Китык И. В. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 6. С. 884—889; 1985. Т. 30. № 6. С. 917—920.
- [12] Довгий Я. О., Китык И. В., Руль Н. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1985. Т. 21. № 5. С. 864—869.
- [13] Anderson O. K. // Phys. Rev. 1970. V. 52. N 2. P. 883—889.
- [14] Mattheis L. F. // Phys. Rev. 1972. V. 5B. N 1. P. 315—319.
- [15] Salvat F., Martinez J. D., Mayol R., Parellada J. // Phys. Rev. 1987. V. 36A. N 2. P. 467—474.
- [16] Довгий Я. О., Загорский М. К., Китык И. В. и др. // Препринт ИТФ-89-19Р. Киев, ИТФ АН УССР, 1989. 39 с.
- [17] Chadhi D. J., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1973. V. 8B. N 12. P. 5747—5753.
- [18] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М., 1983. Т. 2.
- [19] Довгий Я. О., Китык И. В. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 5. С. 214.
- [20] Довгий Я. О., Китык И. В. // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т. 1. С. 58.
- [21] Turner E. H. // Paper Th. A 13. Opt. Soc. Amer. San Francisco, Oktober 20, 1966.
- [22] Tang D. Y., Route R. K., Feigelson R. S. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. N 1. P. 81—83.
- [23] Довгий Я. О., Китык И. В. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 5. С. 1177—1180.
- [24] Бурак Я. В., Довгий Я. О., Китык И. В. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 126—129.
- [25] Довгий Я. О., Китык И. В. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 4. С. 545—549.
- [26] Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. Специальные функции. 1983. 752 с.
- [27] Ватсон Г. Н. Теория бесселевых функций. М., 1949. Т. 1. С. 788.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
12 июля 1990 г.