

ПАРАМЕТРИ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ МОДЕЛІ НЕЛІНІЙНИХ КРИСТАЛІВ KTiOPO_4

Ярослав ДОВГИЙ, Ірина МАНЬКОВСЬКА

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 8, Львів 79005
e-mail: dovgy@physics.lnu.edu.ua

Редакція отримала статтю 18 лютого 2014 р.

Для високоефективного нелінійно-оптичного кристала KTiOPO_4 на основі попередньо розшифрованої енергетичної структури [1] здійснено послідовне застосування діелектричної моделі і визначено компоненти тензора генерації другої гармоніки. Отримані результати узгоджуються з експериментальними даними.

Калій титаніл фосфат KTiOPO_4 (КТР) є перспективним високоефективним матеріалом для пристроїв нелінійної оптики, найперше – для генерації другої гармоніки лазерного випромінювання. Цей кристал має високі нелінійно-оптичні параметри, характеризується широкою спектральною ділянкою прозорості (0,35 - 4,5 мкм) та високою стійкістю до потужного лазерного опромінення ($S_{crit} \approx 10^8 \text{ W/cm}^2$).

Метою даного дослідження є визначення параметрів діелектричної моделі КТР на основі розшифрованої раніше зонної енергетичної структури [1].

Ацентричні кристали КТР належать до класу $C_{2v} = mm2$ (ромбічна сингонія, просторова група $C_{2v}^9 = Pna2_1$), для якого тензор генерації другої гармоніки має вигляд¹:

$$d_{i\mu}^{2\omega} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

За співвідношеннями Клеймана $d_{15} \approx d_{31}$ і $d_{24} \approx d_{32}$, тому для КТР маємо три ненульові компоненти тензора $d_{i\mu}^{2\omega}$: d_{31} , d_{32} і d_{33} .

На рис. 1 показана структура орторомбічної ґратки KTiOPO_4 . Параметри ґратки: $a = 12,814 \text{ \AA}$, $b = 6,404 \text{ \AA}$, $c = 10,616 \text{ \AA}$. Елементарна комірка містить 8 формульних одиниць ($z = 8$), об'єм елементарної комірки $V = abc = 871,158 \text{ \AA}^3$.

PACS number: 42.65.-k

¹Для зручності використовуємо згортку індексів $d_{ijk}^{2\omega} \rightarrow d_{i\mu}^{2\omega}$, що впливає з симетричності тензора $d_{ijk}^{2\omega}$: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $\left. \begin{matrix} 23 \\ 32 \end{matrix} \right\} \rightarrow 4$, $\left. \begin{matrix} 13 \\ 31 \end{matrix} \right\} \rightarrow 5$, $\left. \begin{matrix} 12 \\ 21 \end{matrix} \right\} \rightarrow 6$.

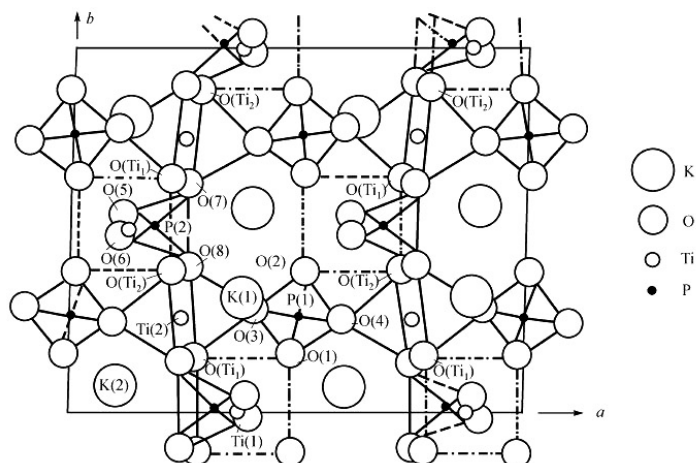


Рис. 1: Структура кристалічної ґратки KTiOPO_4 [2]

При аналізі природи хімічних зв'язків і для обчислень структури зон важливо визначити структурні фрагменти (кластери), якими в КТР є $[\text{TiO}_6]$ -октаедри (рис. 2) і $[\text{PO}_4]$ -тетраедри [3]. Відповідні координаційні числа $N_k[\text{TiO}_6] = 6$ і $N_k[\text{PO}_4] = 4$.

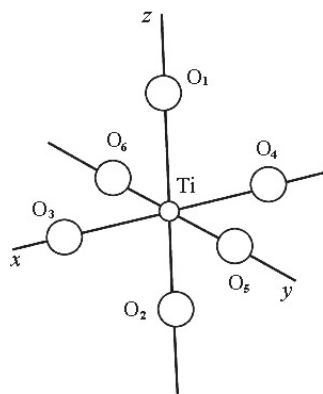
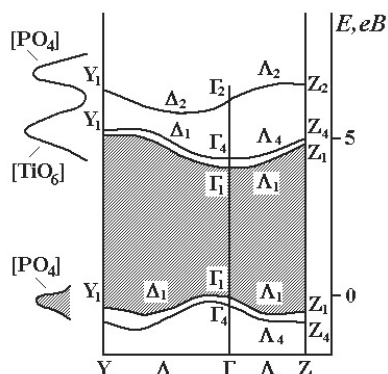
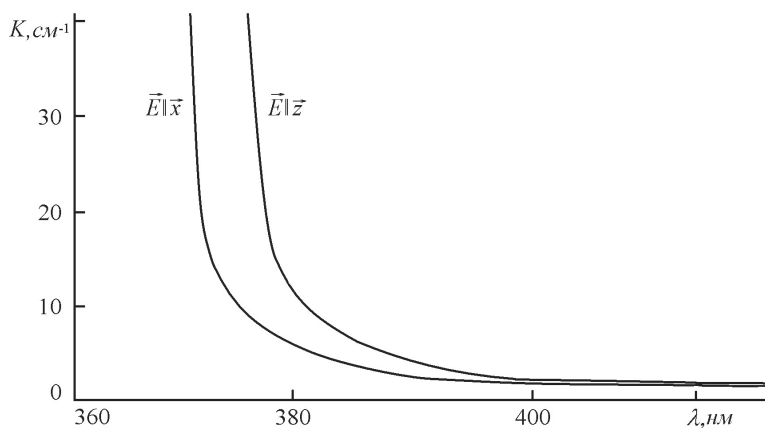


Рис. 2: Кластер $[\text{TiO}_6]$

Зонну структуру KTiOPO_4 в околі Γ -точки зони Бріллюена зображено на рис. 3. Зліва вказані генетичне походження конкретних зонних станів і відповідні функції електронної густини. Як видно, в КТР вершина валентної зони сформована $2p$ -станами кисню $[\text{PO}_4]$ -тетраедрів, а дно зони провідності – $3d$ -станами титану.

Спектри крайового поглинання (рис. 4) та спектри відбивання (рис. 5 і 6) нами вимірювалися для двох поляризацій: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$ і $\mathbf{E} \parallel \mathbf{Z}$. На рисунках 5 і 6

Рис. 3: Зонна структура КТіОРО₄Рис. 4: Крайове поглинання КТіОРО₄

і 6 подані також функції $\varepsilon_1(E)$ і $\varepsilon_2(E)$, обчислені за процедурою аналізу Крамерса-Кроніга.

На основі теоретико-групового аналізу були визначені правила відбору для міжзонних переходів. У дипольному наближенні в Γ -точці дозволені є переходи (табл. 1):

Максимуми функції $\varepsilon_2(E)$ відповідають міжзонним переходам $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ ($7,2eV$) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$ і $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ ($4,0eV$) та $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ ($8,23eV$) – для поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{Z}$.

На рисунках 5 і 6 звертає на себе увагу також хід функції $\varepsilon_1(E)$, яка біля $E_p \approx 11eV$ змінює знак. Це свідчить, що у ґратці КТР при таких енергіях збуджуються плазмові коливання групи валентних електронів. За співвідношенням

$$E_p = E_g \sqrt{\varepsilon_\infty - 1}, \quad (1)$$

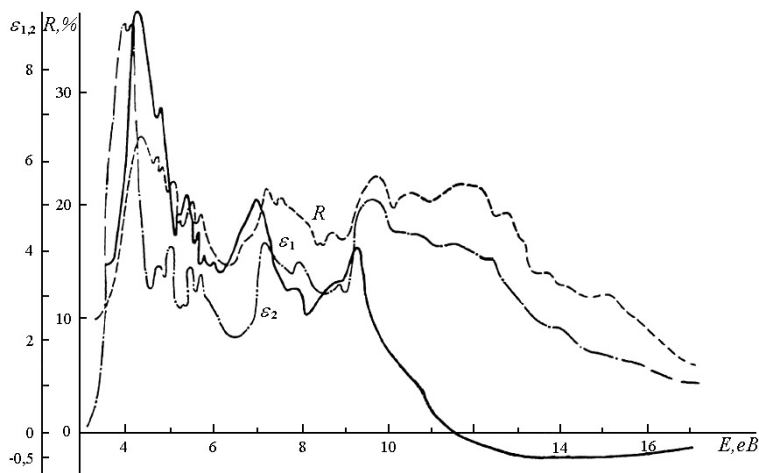


Рис. 5: Оптичні функції КТіОРО₄ для поляризації **E||X**

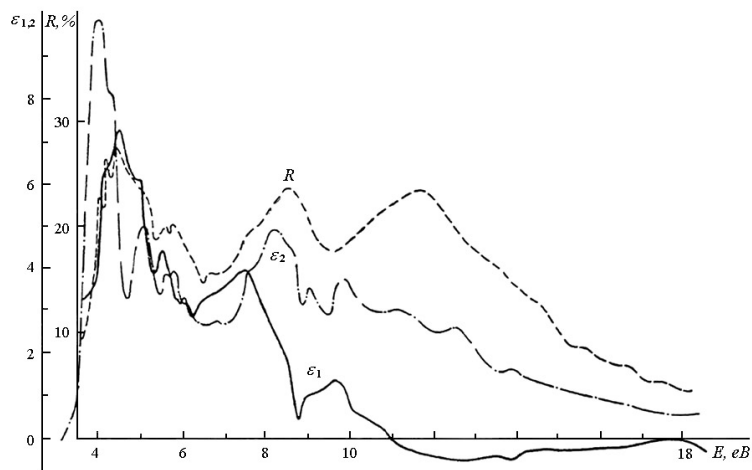


Рис. 6: Оптичні функції КТіОРО₄ для поляризації **E||Z**

знаючи величину E_g (див. далі), можна визначити ϵ_∞ , відтак лінійну оптичну сприйнятливість $\chi^{(1)}$:

$$\chi^{(1)} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}. \quad (2)$$

Необхідно зазначити, що за відсутності даних щодо плазмонної енергії E_p , при визначенні $\chi^{(1)}$, а також q/e (див. далі) беремо $\epsilon_\infty \equiv n^2$.

Йонність зв'язків Ti – O в кластерах [TiO₆] нами безпосередньо визначалася за функціями розподілу електронної густини (рис. 7), звідки

Табл. 1: Правила відбору для міжзонних переходів

$\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{Z}$
$\Gamma 1 - \Gamma 3$	$\Gamma 1 - \Gamma 1$
$\Gamma 2 - \Gamma 4$	$\Gamma 2 - \Gamma 2$
	$\Gamma 3 - \Gamma 3$
	$\Gamma 4 - \Gamma 4$

одержано, що ступінь ковалентності (f_h) цього зв'язку є переважаючим. Як показали наші дослідження [4], саме кластери $[\text{TiO}_6]$ дають домінуючий (біля 80 %) внесок у величини нелінійних сприйнятливостей КТР. Тому при подальших обчисленнях параметрів діелектричної моделі ми виходили з конфігурації і параметрів $[\text{TiO}_6]$ -кластерів.

Діелектричну модель, яка пов'язує зонні параметри з лінійними та нелінійними сприйнятливостями широкозонних матеріалів (напівпровідників і діелектриків), вперше розробив у 70-х роках ХХ ст. Дж. Філіпс [5]. На той час вже було накопичено великий масив інформації щодо експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків зонних структур напівпровідників IV групи періодичної системи (Ge, Si), бінарних сполук IIIIV та IIVI, а також низки важливих напівпровідникових і діелектричних кристалів більш складної будови. Філіпс показав, що для таких матеріалів енергетична щільність ефективної двозонної моделі Пенна пов'язана з двома типами хвильових функцій - відповідно симетричної або зв'язуючої та антисиметричної або розпушної чи антизв'язуючої (anti-bonding). З відповідними орбіталями й пов'язані компоненти енергетичної щільності E_g :

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2. \quad (3)$$

де E_h - гомеоплярна складова енергетичної щільності, - гетерополярна складова. На основі згаданого вище системного аналізу була одержана емпірична формула для обчислення E_h :

$$E_h = 40 \cdot d^{-2.48}. \quad (4)$$

Тут d - довжина хімічних зв'язків (в Å), що є визначальними у механізмі нелінійного відгуку кристала (у випадку КТР це і - зв'язки), E_h - в eV².

Для обчислення гетерополярної компоненти необхідно явним чином ураховувати екрануючий фактор Томаса-Фермі $e^{-\frac{1}{2}kd}$ сукупності вільних електронів, а також параметр b , що пов'язаний з координаційним числом

²Недавно автори [6] використали дещо видозмінене співвідношення: $E_h = 39.74 \cdot d^{-2.48}$.

N_k . Відповідні співвідношення такі:

$$k = 2.73 \left(\frac{N_{val}}{N} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad (5)$$

$$b = 0.089(N_K)^2, \quad (6)$$

$$C = be^2 \exp\left(-\frac{1}{2}kd\right) \left[\frac{1}{N_K} \left(\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) \right], \quad (7)$$

де N_{val} – кількість валентних електронів у розрахунку на елементарну комірку кристала; Z_A і Z_B – кількість валентних електронів в атомах А і В; r_A і r_B – ковалентні радіуси; e - заряд електрона.

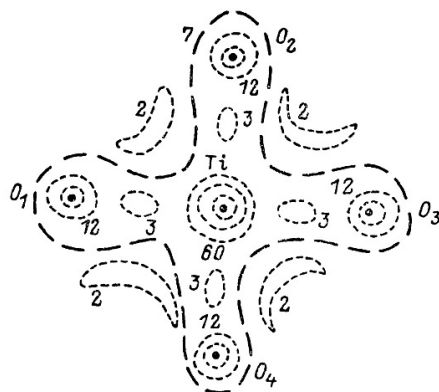


Рис. 7: Контури електронної густини в кластері $[TiO_6]$

Для КТР $N_{val} = 320$ (табл. 2). Ковалентні радіуси $r_{Ti} = 1,32 \text{ \AA}$, $r_O = 0,66 \text{ \AA}$.

Табл. 2: Валентні електрони в $KTiOPO_4$

Атом	Кількість атомів у формульній одиниці	Електронна конфігурація	Кількість валентних електронів у формульній одиниці	Кількість валентних електронів в елементарній комірці
^{19}K	1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	1	8
^{22}Ti	1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	4	32
8O	5	$1s^2 2s^2 2p^4$	$6 \times 5 = 30$	240
^{15}P	1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5	40

Специфіка кристалічної структури КТР полягає в тому, що в елементарній комірці є не один, а два нееквівалентні $[TiO_6]$ -кластери [7] – рис. 8.

Міжатомні Ti – O відстані для обох кластерів подані в табл.3 [8].

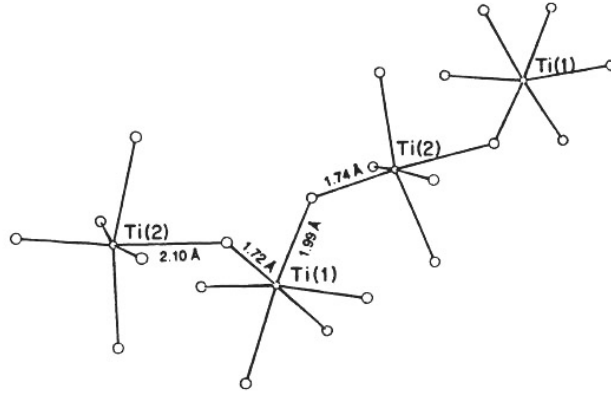


Рис. 8: Нееквівалентні $[\text{TiO}_6]$ -кластери в КТР

Табл. 3: Міжатомні Ti-O відстані в нееквівалентних кластерах $[\text{Ti}(1)\text{O}_6]$ та $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$

кластер $[\text{Ti}(1)\text{O}_6]$		кластер $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$	
зв'язок	відстань, Å	зв'язок	відстань, Å
Ti(1) – O ₁	2,161	Ti(2) – O ₁	2,037
Ti(1) – O ₂	1,957	Ti(2) – O ₂	1,979
Ti(1) – O ₃	2,047	Ti(2) – O ₃	1,966
Ti(1) – O ₄	1,900	Ti(2) – O ₄	1,994
Ti(1) – O ₅	1,993	Ti(2) – O ₅	1,738*
Ti(1) – O ₆	1,718*	Ti(2) – O ₆	2,101

Параметр d у формулі (4) є усередненою величиною даних табл. 3³:

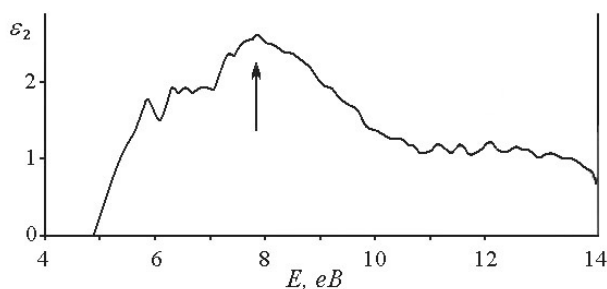
$$\begin{aligned} d &= \bar{d}_{\text{Ti-O}} \\ &= 2,0135 \text{Å} \end{aligned}$$

звідки

$$E_h = 7,051 \text{eV}.$$

Згідно (5), хвильове число $k = 2,3103 \text{Å}^{-1}$, а фактор Томаса-Фермі $e^{-\frac{1}{2}kd} = 0,0977$.

³При усередненні не бралося до уваги два випадки, коли довжина Ti – O зв'язку менша суми ковалентних радіусів (в табл. 3 відмічені зірочками).


 Рис. 9: Функція $\varepsilon_2(E)$, обчислена авторами [9]

Параметр $b = 0,089(N_K)^2 = 3,204$, гетерополярна компонента енергетичної щілини, згідно (7),

$$C = 4,559eV$$

, а величина щілини

$$\begin{aligned} E_g &= \sqrt{E_h^2 + C^2} \\ &= 8,397eV \end{aligned}$$

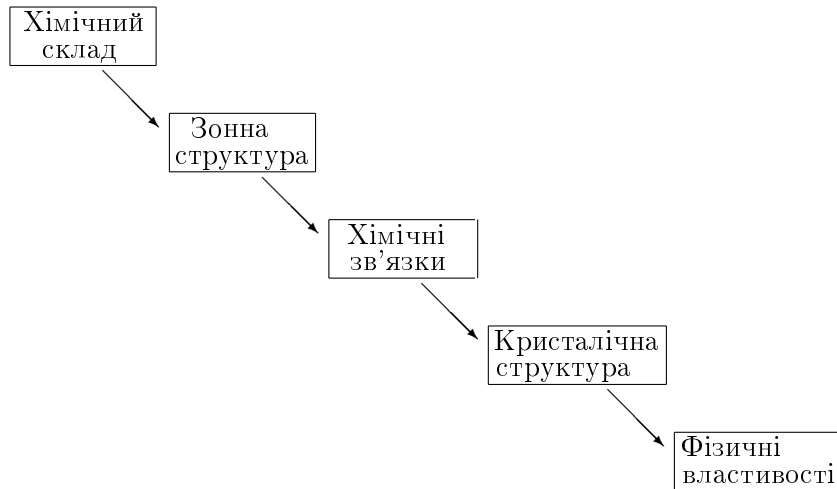
Величина E_g відповідає положенню піка функції $\varepsilon_2(E)$ для поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{Z}$ ($8,23eV$). За обчисленнями авторів [9], пік функції $\varepsilon_2(E)$ знаходиться біля $7,9eV$ (рис. 9), що близько до нашого результату.

Нелінійності ацентричних кристалів суттєво залежать від природи хімічних зв'язків. Діелектрична модель Філіпса-Ван Вехтена [10] дозволяє визначати параметри йонності (f_i) і ковалентності (f_h) хімічних зв'язків на основі зонно-енергетичних параметрів:

$$\begin{aligned} f_i &= \left(\frac{C}{E_g} \right) \\ &= 0,295, \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} f_h &= \left(\frac{E_h}{E_g} \right) \\ &= 0,705. \end{aligned} \tag{9}$$

Цей підхід став новим етапом порівняно з концепцією Л. Полінга [11]. Діелектрична модель Філіпса-Ван Вехтена дає точніші результати порівняно з концепцією електронегативності Полінга [12]. Але найголовніше - це новий етап у квантовій фізиці твердого тіла, коли розроблено методологію і субординацію закономірностей:



Компоненти тензора $d_{i\mu}^{2\omega}$ знаходимо за співвідношенням [13]

$$d_{i\mu}^{2\omega} = G_{i\mu} \frac{\gamma(ed)C}{E_g^2} [\chi^{(1)}]^2. \quad (10)$$

Тут $G_{i\mu}$ – структурний (геометричний) фактор, що залежить від кутів між хімічними зв'язками, γ – масштабний коефіцієнт:

$$\gamma = b \frac{p}{q/e} e^{-\frac{1}{2}kd}, \quad (11)$$

де p – кількість зв'язків у кластері, q/e – заряд на зв'язку:

$$\frac{q}{e} \cong \frac{2}{\varepsilon_\infty} + 0,6f_k. \quad (12)$$

Для кристала KTiOPO_4 $G_{31} \cong \sqrt{2}/8$, $G_{32} \cong 2\sqrt{2}/8$ і $G_{33} \cong 2\sqrt{3}/3$; $E_p \cong 11,5eV$; $\varepsilon_\infty \cong 2,8756$; $q/e \cong 1,118$; $\gamma \cong 1,68$, звідки за співвідношенням (10) одержуємо:

$$\begin{aligned} d_{31} &= 1,08 \cdot 10^{-12} m/V, \\ d_{32} &= 2,16 \cdot 10^{-12} m/V, \\ d_{33} &= 7,07 \cdot 10^{-12} m/V. \end{aligned}$$

Зіставимо отримані результати з експериментальними даними (табл. 4).

Як видно, компоненти тензора $d_{i\mu}^{2\omega}$, визначені за параметрами діелектричної моделі, що базується на даних оптико-спектральних і зонно-структурних досліджень з урахуванням специфіки хімічних зв'язків, задовільно узгоджуються з експериментальними даними, незалежно отриманими у різних лабораторіях.

Табл. 4: Нелінійно-оптичні параметри КТіОРО₄ (експериментальні дані)

$d_{\mu}^{2\omega}$	[14]	[15]	[16]
d_{31}	$\pm 6,5$	2,2	$2,2 \pm 0,1$
d_{32}	$\pm 5,0$	3,7	$3,7 \pm 0,2$
d_{33}	13,7	14,6	$14,6 \pm 0,7$

Література

- [1] Довгий Я.О., Китык И.В., Дьяков В.А. Зонная структура и нелинейно-оптические восприимчивости кристаллов КТіОРО₄. // ФТТ. - 1989. - Т. 31, № 11. - С. 9-13.
- [2] *Satyanarayan M. N., Deepthy A., Bhat H. L.* Potassium Titanyl Phosphate and Its Isomorphs: Growth, Properties, and Applications. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 1999. - Vol. 24, Issue 2. - P. 103 – 191.
- [3] Довгий Я.О., Китык И.В. Електронна будова і оптика нелінійних кристалів: монографія. - Львів: Світ. - 1996. - 176 с.
- [4] Довгий Я.О., Китык И.В. Электронное строение и нелинейные восприимчивости ацентричных кристаллов сложного строения. // ФТТ. - 1991. - Т. 33, № 2. - С. 416-428.
- [5] *Phillips J. C.* Bonds and Bands in Semiconductors. - New York: Acad. Press, 1973. - 288 p.
- [6] *Kumar V., Shrivastava A.K., Sinha A., Jha V.* Dielectric properties of different materials. // Indian Journal of Pure & Applied Physics. - 2013. - Vol. 51. - P. 49-54.
- [7] *Zhang Kesong, Wang Ximin.* Structure sensitive properties of KTP-type crystals. // Chinese Science Bulletin. - 2001. - Vol. 46, № 24. - P. 2028-2036.
- [8] *Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D.* Nonlinear Optical Properties of New КТіОРО₄ Isostructures // Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. - 1991. - Vol.1561. - P. 84-92.
- [9] *Ching W.Y., Xu Y.-N.* Band structure and linear optical properties of КТіОРО₄. // Phys. Rev. B. - 1991. - Vol. 44, № 10. - P. 5332-5335.
- [10] *Phillips J.C., Van Vechten J.A.* Nonlinear Optical Susceptibilities of Covalent Crystals. // Phys. Rev. - 1969. - Vol. 183, № 3. - P. 709-711.
- [11] *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry. Third edition. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1960. - 644 p.;

- [12] *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1962. - 196 с.
- [13] *Levine B.F.* Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures. // *Phys. Rev. B.* - 1973. - Vol. 7, № 6. - P. 2600-2626.
- [14] *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* (86th ed.) *Ed. By D.R. Lide.* Boca Raton (FL): CRC Press, 2005. - 2660 p.
- [15] *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data.* *Ed. by W. Martienssen and H. Warlimont.* - Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. - 1120 p.
- [16] *Nikogosyan D.N.* Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. - New York: Springer Science + Business Media, 2005. - 427 p.

PARAMETERS OF DIELECTRIC MODEL FOR NONLINEAR KTiOPO_4 CRYSTALS

Yaroslav DOVHYJ, Iryna MANKOVSKA

Ivan Franko National University of Lviv
8 Kyryla i Mefodija Str., Lviv UA-79005, Ukraine
e-mail: dovgy@physics.lnu.edu.ua

Based on preliminary deciphered energy structure [1], a successive application of dielectric model was carried out and the components of the second-order nonlinear-optical tensor were defined for a high efficiency nonlinear-optical KTiOPO_4 crystal. The obtained results are in agreement with the experimental data.