

УДК 621.314.263

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ Zr И Nb КРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4

© 2016 г. А. И. Лебедев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет
E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны структура сегнетоэлектрической фазы нелегированного KTiOPO_4 и его твердых растворов с цирконием и ниобием, найдены тензор квадратичной нелинейной восприимчивости и спонтанная поляризация в этих материалах. Показано, что улучшение нелинейно-оптических свойств KTiOPO_4 при его легировании Zr и Nb не может быть объяснено систематическим изменением состава кристаллов и, по-видимому, связано с возникновением дефектов. Обсуждается возможная структура таких дефектов.

DOI: 10.7868/S0367676516090295

Высокие нелинейно-оптические свойства сегнетоэлектриков находят широкое применение в различных оптических приборах – смесителях и умножителях частоты, параметрических усилителях. Среди материалов нелинейной оптики особое место занимает сегнетоэлектрический титанил-фосфат калия KTiOPO_4 (КТР), характеризующийся высокими оптической нелинейностью и радиационно-оптической стойкостью, слабым поглощением света в видимой и ИК-областях спектра и хорошими механическими свойствами. Поиски путей улучшения характеристик КТР показали, что его легирование цирконием и ниобием позволяет заметно улучшить его нелинейно-оптические свойства [1–4], однако механизм влияния примесей на эти свойства остается не до конца ясным. С целью понять, является ли улучшение нелинейно-оптических свойств КТР следствием систематического изменения состава кристаллов, в настоящей работе из первых принципов рассчитана структура сегнетоэлектрической фазы нелегированного КТР и его твердых растворов с цирконием и ниобием и изучено изменение тензора квадратичной нелинейной восприимчивости при легировании этих кристаллов.

Расчеты проводились в рамках метода функционала плотности с помощью программы AVINIT на элементарных ячейках КТР, содержащих 64 атома. Используемые в расчетах псевдопотенциалы атомов K, Ti, Zr, Nb, O были заимствованы из работ [5, 6]. Нерелятивистский псевдопотенциал для атома P (электронная конфигурация $3s^{0.9}3p^{0.14}s^0$) был построен по схеме [7] с помощью программы OPIUM с использованием следующих параметров: $r_s = r_p = 1.36$, $q_s = q_p = 7.07$, $r_{min} = 0.01$,

$r_{max} = 1.28$, $V_{loc} = 5.0$ а. е. (обозначение параметров см. в работе [5]). Функционал обменно-корреляционной энергии был построен в приближении локальной плотности (LDA). Максимальная энергия плоских волн составляла 816 эВ, интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке Монхорста–Пака размером $4 \times 6 \times 4$. Релаксация параметров решетки и положений атомов продолжалась до тех пор, пока остаточные силы, действующие на атомы, не становились менее $0.5 \text{ мэВ} \cdot \text{Å}^{-1}$. Поляризация рассчитывалась методом фазы Берри, тензор квадратичной нелинейной восприимчивости рассчитывался по формулам, полученным в методе функционала плотности с помощью теории возмущений [8].

Сравнение расчетных параметров решетки и положений атомов в сегнетоэлектрической фазе $\text{Pna}2_1$ нелегированного титанил-фосфата калия с экспериментальными данными из работы [9] приведено в табл. 1. Видно, что структура полярной фазы в расчетах воспроизводится очень хорошо. Расчеты спонтанной поляризации в найденной структуре дают значение $P_s = 0.259 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$, которое находится в хорошем согласии с экспериментальными данными ($0.237 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ по данным работы [10] и $0.200 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ по данным работы [11]). Расчетные значения независимых компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости d_{iv} (значения которых d_{31} , d_{15} , d_{32} и d_{24} попарно совпадают между собой в пределе низких частот) в нелегированном КТР сравниваются с экспериментальными данными [12–17] в табл. 2. Видно, что с учетом разброса экспери-

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных параметров решетки и положений атомов в сегнетоэлектрической фазе $Pna2_1$ титанил-фосфата калия

Атом	Позиция	Настоящая работа			Эксперимент [9]		
		x	y	z	x	y	z
a		12.8313 Å			12.814 Å		
b		6.4155 Å			6.404 Å		
c		10.6294 Å			10.616 Å		
Ti(1)	4a	0.37331	0.50212	0.00000	0.3729	0.5001	0.0000
Ti(2)	4a	0.24443	0.26442	0.24883	0.2467	0.2692	0.2515
P(1)	4a	0.49669	0.33802	0.25625	0.4980	0.3364	0.2608
P(2)	4a	0.18022	0.50467	0.50730	0.1808	0.5020	0.5131
K(1)	4a	0.36995	0.77783	0.29618	0.3780	0.7804	0.3120
K(2)	4a	0.10842	0.70554	0.05173	0.1053	0.6989	0.0669
O(1)	4a	0.27734	0.55220	-0.11732	0.2762	0.5405	-0.1093
O(2)	4a	0.27739	0.46732	0.13565	0.2753	0.4667	0.1447
O(3)	4a	0.48691	0.49776	0.14462	0.4862	0.4865	0.1504
O(4)	4a	0.50533	0.46807	0.38368	0.5100	0.4650	0.3836
O(5)	4a	0.39749	0.19140	0.27350	0.3999	0.1989	0.2800
O(6)	4a	0.59452	0.18859	0.23490	0.5937	0.1925	0.2422
O(7)	4a	0.10757	0.31141	0.53695	0.1120	0.3105	0.5421
O(8)	4a	0.10806	0.69928	0.48227	0.1111	0.6918	0.4878
O(9)	4a	0.25629	0.53422	0.62514	0.2526	0.5396	0.6285
O(10)	4a	0.25505	0.46795	0.39037	0.2530	0.4605	0.3995

Таблица 2. Компоненты тензора квадратичной нелинейной восприимчивости d_{iv} в нелегированных кристаллах КТР (в пм · В⁻¹)

Компонента	Настоящая работа	Литературные данные					
		[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]
d_{31}	1.19	6.5	2.54	1.40	—	2.2	2.12
d_{32}	4.51	5.0	4.35	2.65	—	3.7	3.75
d_{33}	15.06	13.7	16.9	10.70	17.4	14.6	15.4
d_{24}	4.51	7.6	3.64	2.65	3.37	3.7	—
d_{15}	1.19	6.1	1.91	1.40	1.78	1.9	2.02

ментальных данных они неплохо согласуются с экспериментом.

При расчете свойств легированных образцов один из восьми атомов титана в элементарной ячейке замещался примесным атомом. При этом симметрия ячеек понижалась до $P1$. Сравнение энергий структур, в которых атом циркония замещал титан в положениях Ti(1) и Ti(2), показало, что Zr преимущественно входит в положение Ti(2) (при этом энергия 64-атомной ячейки оказывается на 155 мэВ ниже энергии структуры с атомом Zr в положении Ti(1)).¹ Этот вывод о преимуществен-

ном вхождении Zr в положение Ti(2) в структуре КТР согласуется с экспериментом [18, 19].

При расчете свойств легированного ниобием КТР для обеспечения электронейтральности кристалла из элементарной ячейки удалялся атом калия, расположенный наиболее близко к атому Nb. В этом случае наименьшую энергию имела структура с атомом Nb в положении Ti(1) (при этом энергия 64-атомной ячейки была на 115 мэВ ниже, чем энергия структуры с атомом Nb в положении Ti(2)). Этот вывод о преимущественном вхождении атомов Nb в положение Ti(1) в структуре КТР согласуется с экспериментом [1].

Расчеты компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости показывают, что при замещении обоих положений титана атомами циркония три наиболее важные компоненты тен-

¹ В настоящей работе мы не приводим координаты всех 64 атомов и параметры решетки для полученных элементарных ячеек из-за громоздкости таблиц.

Таблица 3. Компоненты тензора квадратичной нелинейной восприимчивости d_{iv} в кристаллах КТР, легированных Zr и Nb, для двух возможных положений примеси (в пм · В⁻¹)

Индексы	$\nu = 1$	2	3	4	5	6
КТР : Zr (1)						
$i = 1$	-0.691	-0.548	-0.805	0.246	0.693	0.215
2	0.215	0.937	1.652	3.076	0.246	-0.548
3	0.693	3.076	11.099	1.652	-0.805	0.246
КТР : Zr (2)						
1	0.015	0.243	0.200	-0.316	0.658	0.404
2	0.404	1.143	1.754	3.424	-0.316	0.243
3	0.658	3.424	11.712	1.754	0.200	-0.316
КТР : Nb (1)						
1	1.273	0.824	1.904	-0.912	0.741	0.436
2	0.436	1.123	2.325	2.702	-0.912	0.824
3	0.741	2.702	9.767	2.325	1.904	-0.912
КТР : Nb (2)						
1	0.475	0.104	0.117	0.064	1.158	0.237
2	0.237	0.237	0.362	4.205	0.064	0.104
3	1.158	4.205	13.936	0.362	0.117	0.064

зора уменьшаются на ~25% (табл. 3). При этом спонтанная поляризация уменьшается всего на 3–7% (до 0.240 Кл · м⁻² для Zr в положении Ti(1) и 0.248 Кл · м⁻² для Zr в положении Ti(2)). Таким образом, изменения d_{iv} намного превышают изменения спонтанной поляризации. Появление небольших по величине компонент тензора d_{iv} , которые отсутствовали в фазе $Pna2_1$, связано с низкой симметрией элементарных ячеек, содержащих легирующую примесь (пр. гр. $P1$).

При легировании ниобием уменьшение компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости оказывается заметно сильнее, до 35–40% (табл. 3). К сожалению, мы не можем сопоставить этот эффект с изменением поляризации в легированных ниобием образцах, поскольку, с точки зрения расчетов, кристалл с поляризованным дефектом типа $Nb_{Ti}-V_K$ не имеет параэлектрической фазы.

В ряде предшествующих работ при обсуждении природы сильной оптической нелинейности КТР высокие значения нелинейно-оптической восприимчивости связывались с сильными искажениями кислородных октаэдров, окружающих атомы титана [20]. Проведенные в настоящей работе расчеты структуры сегнетоэлектрических фаз в легированных кристаллах показали следующее. Величины искажений, которые обычно характеризуются разностью максимального и минимального расстояний Ti–O в кислородном октаэдре, в нелегированном КТР составляют $\Delta R(Ti(1)-O) = 0.337 \text{ \AA}$ и $\Delta R(Ti(2)-O) = 0.214 \text{ \AA}$. При введении Zr в положение Ti(1) среднее значение искажений октаэдров TiO_6 немного уменьшается (соответственно до 0.332 и 0.207 \AA), а при введении Zr в положение Ti(2) оно немного уве-

личивается (соответственно до 0.342 и 0.216 \AA). При этом окружение примесных атомов Zr характеризуется заметно меньшими искажениями, равными $\Delta R(Zr(1)-O) = 0.221 \text{ \AA}$ и $\Delta R(Zr(2)-O) = 0.147 \text{ \AA}$. Из расчетов следует, что при замещении титана цирконием изменения искажений октаэдров TiO_6 малы. Это расходится с данными рентгеновских измерений [18, 19], которые указывают на заметное уменьшение искажений. Мы полагаем, что причиной этого расхождения является то, что при обработке рентгеновских данных координаты атомов кислорода в окружении Ti и Zr считались одинаковыми, т.е. различием в локальном окружении этих атомов пренебрегали.

В случае легирования ниобием при его вхождении в положение Ti(1) средние значения искажений октаэдров TiO_6 уменьшаются соответственно до 0.305 и 0.197 \AA , а при его вхождении в позицию Ti(2) – соответственно до 0.312 и 0.215 \AA . При этом локальное окружение атомов ниобия характеризуется искажениями $\Delta R(Nb(1)-O) = 0.272 \text{ \AA}$ и $\Delta R(Nb(2)-O) = 0.140 \text{ \AA}$. Заметное уменьшение всех искажений в легированном ниобием образце коррелирует с сильным уменьшением температуры Кюри, наблюдаемым в эксперименте [21].

Из приведенных данных следует, что в случае легирования цирконием изменения искажений октаэдров в структуре слишком малы, чтобы объяснить наблюдаемые изменения нелинейной восприимчивости легированных кристаллов, которые составляют десятки процентов. В случае легирования ниобием мы видим заметное уменьшение искажений кислородных октаэдров, которое также не объясняет наблюдаемое в эксперименте увеличение нелинейного отклика кристаллов КТР в области малых концентраций ниобия.

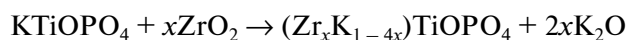
Таким образом, результаты расчетов, указывающие на уменьшение квадратичной нелинейной восприимчивости при легировании КТР цирконием и ниобием, не позволяют объяснить усиление оптической нелинейности в твердых растворах на основе КТР в области невысоких концентраций примеси (при высокой концентрации примеси оптическая нелинейность кристаллов уменьшается и, таким образом, согласуется с результатами расчетов). Это означает, что улучшение нелинейно-оптических свойств КТР при его легировании Zr и Nb не является следствием систематического изменения состава соответствующих твердых растворов, а, по-видимому, связано с появлением неких дефектов в легированных образцах. Такими дефектами могут быть примесные атомы, замещающие другие атомные позиции кроме позиций Ti.

В частности, в легированных ниобием образцах возможными позициями для примесных атомов представляются узлы фосфора. Расчеты энергии образования дефектов по реакции



дают значение энергии образования дефекта, равное 2.440 эВ на атом примеси при замещении узлов P1 и 2.368 эВ при замещении узлов P2. Интересно, что эти энергии оказались даже ниже энергий образования дефектов при внедрении Nb в узлы Ti1 и Ti2 (2.490 и 2.605 эВ соответственно). Это означает, что при легировании ниобием заметная часть атомов Nb может попадать в узлы фосфора, преимущественно в позицию P1.

В легированных цирконием образцах дефектами могут быть атомы Zr в позициях калия, координация которых атомами кислорода равна 8 и 9. Появление таких дефектов могло бы объяснить наблюдаемое в эксперименте уменьшение ионной проводимости, связанной с движением ионов калия, в легированных цирконием образцах КТР. Оценки энергии образования таких дефектов по реакции



для примеси в позиции K1 дают величину около 13 эВ на атом примеси. Эта энергия намного превышает энергию образования дефектов при вхождении Zr в узлы Ti1 и Ti2 (0.639 и 0.484 эВ соответственно) и настолько велика, что термодинамически образование таких дефектов даже вблизи температуры плавления КТР невозможно. Однако, как было установлено в работе [19], на картах разностного распределения электронной плотности в легированных цирконием образцах вблизи узла калия появляется дополнительный пик электронной плотности, который был объяснен авторами заселением этих позиций атомами K, но может быть связан и с появлением обсуждаемых дефектов. Если это действительно так, то

совокупность полученных данных может означать, что образование этих дефектов происходит на стадии выращивания образцов, когда при высокой скорости роста из вязкого раствора возможны захват микровключений жидкой фазы в кристалл и образование таких неравновесных дефектов.

Представленные в настоящей работе расчеты проводились на лабораторном компьютерном кластере (16 ядер) и суперкомпьютере “Чебышев”. Автор выражает свою глубокую благодарность В.И. Воронковой за полезное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomas P.A., Watts B.E.* // Solid State Commun. 1990. V. 73. № 2. P. 97.
2. *Chani V.I., Shimamura K., Endo S., Fukuda T.* // J. Cryst. Growth. 1997. V. 171. № 3–4. P. 472.
3. *Воронкова В.И., Яновский В.К., Леонтьева И.Н. и др.* // Неорган. матер. 2004. Т. 40. № 12. С. 1505.
4. *Иванов В.А., Бурдов В.А., Марычев М.О. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 714.
5. *Лебедев А.И.* // Физика тв. тела. 2009. Т. 51. № 2. С. 341.
6. *Лебедев А.И.* // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1351.
7. *Rappe A.M., Rabe K.M., Kaxiras E., Joannopoulos J.D.* // Phys. Rev. B. V. 41. № 2. P. 1227.
8. *Veithen M., Gonze X., Ghosez P.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 12. P. 125107.
9. *Tordjman I., Masse R., Guitel J.C.* // Z. Krist. V. 139. № 1–6. P. 103.
10. *Rosenman G., Skliar A., Eger D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 25. P. 3650.
11. *Jiang Q., Womersley M.N., Thomas P.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 9. P. 094102.
12. *Zumsteg F.C., Bierlein J.D., Gier T.E.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 11. P. 4980.
13. *Vanherzeele H., Bierlein J.D.* // Opt. Lett. 1992. V. 17. № 14. P. 982.
14. *Boulangier B., Fève J.P., Marnier G. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. № 5. P. 750.
15. *Anema A., Rasing T.* // Appl. Optics. 1997. V. 36. № 24. P. 5902.
16. *Shoji I., Kondo T., Kitamoto A., Shirane M., Ito R.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. V. 14. № 9. P. 2268.
17. *Pack M.V., Armstrong D.J., Smith A.V.* // Appl. Opt. 2004. V. 43. № 16. P. 3319.
18. *Алексеева О.А., Дудка А.П., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 686.
19. *Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 247.
20. *Stucky G.D., Phillips M.L.F., Gier T.E.* // Chem. Mater. 1989. V. 1. № 5. P. 492.
21. *Voronkova V.I., Yanovskii V.K., Losevskaya T.Yu., Stefanovich S.Yu.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 3. P. 1954.