

УДК 539.23 : 534

**А. В. Горчаков, А. Л. Белостоцкий, В. К. Сапожников, В. А. Русов,
А. Б. Мешалкин, А. Б. Каплуи**
(Новосибирск – Санкт-Петербург)

**ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОКОНТРАСТНЫХ
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ МОДУЛЯТОРОВ
НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4**

Сообщается о разработке замкнутой технологии создания высококонтрастных (1 : 1000) электрооптических модуляторов на основе высокоомных монокристаллов калий-титанилфосфата KTiOPO_4 , выращенных по модифицированной раствор-расплавной технологии.

Введение. Сочетание в кристаллах семейства калий-титанилфосфатов (КТР) (KTiOPO_4 , KTiOAsO_4 , RbTiOPO_4 , RbTiOAsO_4) высоких нелинейно-оптических и электрооптических свойств определяет постоянный интерес к ним как к материалам, потенциально пригодным для создания электрооптических устройств управления мощным лазерным излучением. В частности, удельное полуволновое напряжение для КТР составляет около 7,5 кВ [1], лучевые пороги пробоя на длине волны 1,06 мкм превышают 1 ГВт/см². Низкие (по сравнению с LiNbO_3) значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33} \sim 13-15$) удобны для высокочастотного согласования, а умеренные значения коэффициента электромеханической связи [2, 3] определяют и существенно более низкий уровень «пьезозвона» при импульсном управлении. Кристаллы КТР выращиваются двумя различными технологиями: гидротермальной (только США, "Airtro Litton SYNOPTICS" [4]) и, в основном, методом выращивания из раствора в расплаве (все центры выращивания КТР вне США). КТР является наиболее «зрелым» в технологическом отношении кристаллом и предлагается несколькими компаниями. В настоящее время, однако, известны примеры создания лишь лабораторных экземпляров электрооптических модуляторов (ЭОМ) на основе КТР [1, 3, 5, 6] и RbTiOPO_4 [7] со средним уровнем контраста около 100. Использованию монокристаллов КТР в электрооптике препятствует ряд факторов. Для гидротермального КТР – это относительно высокая стоимость (5–8\$/мм³), небольшие размеры и ограничения на поставки из США. Для кристаллов КТР, выращиваемых из полифосфатных флюсов по традиционной технологии, характерны относительно высокая удельная проводимость ($\sigma_z = 10^{-6} - 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [3]) и быстрая электрохромная деградация в управляющих электрических полях. Между этими параметрами известна эмпирически установленная корреля-

ция: чем выше удельная проводимость, тем меньше уровни допустимых управляющих полей и тем меньше время формирования выраженных областей поглощения на возникающих центрах окраски $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$ [8].

Цель данной работы – направленная модификация ключевых технологических этапов создания ЭОМ на основе КТР (выращивание – отбор – обработка – макетирование ЭОМ) и построение согласованного технологического маршрута, гарантирующего создание высококонтрастных (выше 1000) электрооптических устройств, устойчиво работающих при постоянном и переменном управляющих напряжениях. В рамках обозначенной задачи мы провели:

- модификацию флюсовой технологии для выращивания высокоомных кристаллов КТР;
- разработку системы контроля ключевых служебных параметров ЭОМ на основе КТР до момента изготовления рабочих элементов;
- разработку специализированной электроники для управления ЭОМ.

Выращивание высокоомных монокристаллов КТР осуществлялось из полифосфатных растворов–расплавов. Использовался модифицированный метод Чохральского – выращивание на ориентированную в направлении оси X затравку в градиентном температурном поле. Разработке технологии выращивания высокоомных кристаллов КТР предшествовало детальное изучение физико-химических характеристик и кристаллизации полифосфатных расплавов. Исследования проводились с помощью созданных нами вибрационных методов (измерения вязкости и фазового анализа) [9–13]. При их использовании в одном опыте удается определить до 15 характеристик расплава и параметров кристаллизации, в том числе коэффициент вязкости, температуру ликвидуса, температуру начала кристаллизации и окончания плавления в зависимости от условий проведения опыта, условный темп кристаллизации и плавления. По точности, информативности и производительности созданные методы многократно превосходят достигнутый мировой уровень. Некоторые характеристики выращенных кристаллов приведены в работе [11], «базовая» фазовая диаграмма тройной системы $K_2O - P_2O_5 - TiO_2$ в области кристаллизации КТР – в [13]. Достоверная детальная информация о физико-химических характеристиках и кристаллизации расплавов позволила не только существенно уменьшить время выращивания булы (до 7–10 дней), но и найти такие технологические режимы, при которых удельная проводимость выращенных кристаллов КТР не превышала $\sigma_z = (2 - 4) \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Выращенные булы КТР огранялись и полировались по кристаллографическим осям, и на грани Z наносились графитовые электроды. На подготовленных таким образом заготовках снимались пространственные распределения неоднородности двулучепреломления (контраста) и оптические спектры пропускания, определялись удельная проводимость КТР, ее температурная и полевая зависимости, границы начала электрохромных изменений, области акустических резонансов.

Контраст – отношение пропускания излучения в открытом и закрытом состояниях ЭОМ – является одной из ключевых характеристик электрооптических устройств. Предельно достижимая величина контраста определяется интегральной по диаметру пучка степенью нарушения однородности двулучепреломления. Такие нарушения обусловлены ростовыми дефектами различной природы и неизбежны при любой технологии роста КТР. Их харак-

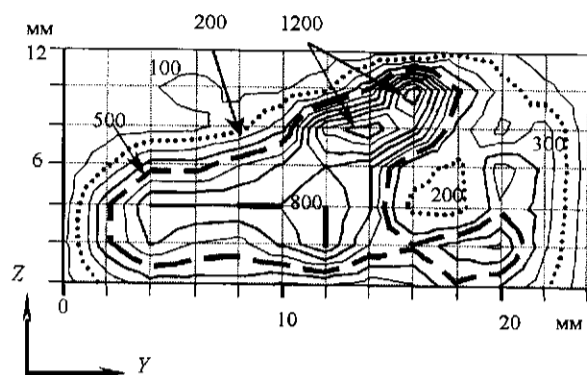


Рис. 1. Распределение контраста в буле КТР без приложения поля ($E_z = 0$)

терные размеры и пространственное распределение определяются индивидуальными характеристиками ростовых установок, конкретными особенностями используемых технологий, и такая информация важна для направленного их улучшения.

В схеме контроля однородности использовался линейно поляризованный гауссов пучок ($\lambda = 0,63$ мкм, диаметр от 1 до 3 мм, угол поляризации 45° относительно осей Z и Y), который пропускался вдоль оси X образца через стоящий за ним поляризатор и регистрировался широкоапертурным фотоприемником. Состояния максимального и минимального пропускания достигались изменением оптического пути луча небольшими угловыми подстройками образца. Тестируемый образец перемещался дискретно по осям Z, Y , а затем по двумерному дискретному массиву значений контраста пакетом MathCad экстраполировались его изолинии.

При проведении тестов нами обнаружено, что дефекты определенного типа, существенные для работы ЭОМ, не видны при обычном режиме измерения пространственного распределения контраста (без поля) (рис. 1) и проявляются лишь в электрических полях выше определенного порога. Для исследованных нами кристаллов КТР порог «проявления» таких дефектов около 400 В/см.

Рис. 1 ($E_z = 0$) и рис. 2 ($E_z = 2$ кВ/см) иллюстрируют характер изменений в распределении локальной контрастности при приложении напряжения

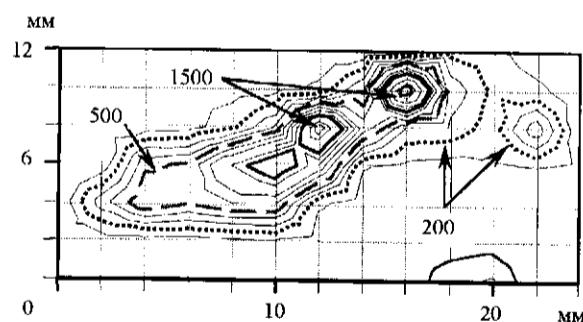


Рис. 2. Распределение контраста в буле КТР при приложении постоянного поля вдоль оси Z ($E_z = 2$ кВ/см)

вдоль оси Z ограниченной заготовки. Наиболее вероятной причиной показанных изменений является локальный перегрев «слабых» зон булы с повышенной проводимостью.

Аналогичное тестирование проводилось вдоль оси Y . Потенциальная привлекательность этого направления обусловлена большими ростовыми размерами булы (30–35 мм) и большим (примерно на 10 %) эффективным электрооптическим коэффициентом. Однако измеренные нами максимальные величины контраста в этой геометрии не превышали 60–80 для пучка диаметром 2 мм, что существенно ниже, чем для направления X . Характерной особенностью пространственного распределения контраста в этом случае является его слоистая структура (в плоскости ZY), и это особенность не только нашей технологии. Предположительно она возникает в результате периодического накопления и сброса примесей и дефектов в процессе роста вдоль оси X . Отмеченное различие между двумя направлениями распространения света определяет область потенциального использования направления Y – только для модуляторов с малой апертурой и контрастом, не превышающим 60–80. Сказанное, разумеется, относится только к кристаллам, выращенным нами к настоящему времени.

В соответствии с приведенными картами из зон высокого контраста вырезались заготовки, на которых проверялась монодоменность (по пространственной однородности пьезоотклика на гранях Z) и измерялись полувольновые напряжения. Повторное измерение величины контраста заготовок подтверждает, что все технологические операции, связанные с разрезкой и полировкой заготовок, а также возможные из-за этого изменения внутренних упругих напряжений, не приводят к существенному изменению контраста.

Измерения температурной зависимости проводимости отобранных заготовок КТР показали, что в диапазоне температур 10–100 °С и линейной области вольт-амперных характеристик зависимость имеет активационный характер: $\sigma_z(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ – с энергией активации $E_a \approx 0,85$ эВ, $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{24}$ Ом⁻¹ · см⁻¹, T – температура, k – константа Стефана – Больцмана, $\sigma_z(300) = 3 \cdot 10^{-11}$ Ом⁻¹ · см⁻¹. Для кристаллов, выращенных по традиционной раствор-расплавной технологии, энергия активации существенно ниже – $E_a = 0,5$ эВ, а $\sigma_z(300) = (10^{-6} - 10^{-8})$ Ом⁻¹ · см⁻¹.

Электрохромные процессы – образование центров окраски $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$ в прикатодной области при протекании тока – являются одним из основных ограничителей применения КТР в электрооптических устройствах, и поэтому важно определить допустимые при работе величины используемых полей. Контроль вольт-амперных характеристик кристаллов позволяет уверенно определить начало развития электрохромных процессов. Его характерным признаком является рост тока через образец во времени при фиксированном напряжении. Превышение током линейных значений можно соотнести с процессами преобразования $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$, т. е. с реакциями, сходными с химическими реакциями в сухом электролите. Фактически опасна величина не самого электрического поля, а плотности тока. Его критическое значение, по нашим оценкам, составляет 100–200 нА/см². Используемый нами критерий – увеличение тока на 1 % в минуту – достаточно просто и надежно определяет границы рабочих напряжений. Для выращенных нами кристаллов КТР предельно допустимая напряженность поля составляет около 4,5 кВ/см при комнатной температуре. Для кристаллов КТР тради-

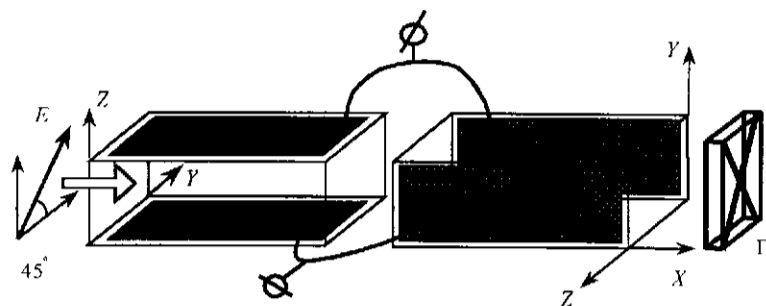


Рис. 3. Двухкристальная схема ЭОМ, обеспечивающая автокомпенсацию температурного ухода

ционной флюсовой технологии электрохромные процессы быстро развиваются уже при существенно меньших напряженностях поля (300–400 В/см). Указанные электрохромные процессы резко подавляются при использовании переменного или биполярного импульсного напряжения. Так, на частоте 50 Гц образцы выдерживали десятки часов работы при напряжениях до 50 кВ/см.

Для создания температурно-компенсированного двухкристального ЭОМ (рис. 3) образцы КТР размером $4(Z) \times 4(Y) \times 15(X)$ мм, прошедшие описанный контроль, полировались попарно до достижения оптической идентичности, и на них наносились антиотражающие покрытия на рабочую длину волны 1,064 мкм. Тестирование ЭОМ вне резонатора $YAG:Nd^{3+}$ -лазера в режиме постоянного управляющего поля показало, что контраст созданного модулятора около 1000, полуволновое напряжение 1350 В, суммарные потери на отражение 1,5 %, уход контраста не более 5 % в час при средней мощности излучения 1 Вт в лабораторных условиях без каких-либо дополнительных мер стабилизации температуры.

Особые условия и ограничения использования ЭОМ на основе КТР. Высокий контраст созданного ЭОМ делает его весьма чувствительным к ширине линии модулируемого излучения. Приведенные величины контраста 1000 были получены только после перевода $YAG:Nd^{3+}$ -лазера с ламповой накачкой в режим двойной модуляции (гигантского импульса и синхронизации мод) либо при использовании одночастотного $YAG:Nd^{3+}$ -лазера с диодной накачкой. По нашим оценкам, ширина линии излучения в первом случае не превышала 0,3 нм, а во втором – 10 МГц.

Ширина спектра пропускания выращенных нами кристаллов (по уровню поглощения 5 %/см) (рис. 4) составляет 500–3000 нм и практически не отличается от таковых для кристаллов других стандартных технологий. Кристаллы различных технологий, однако, уверенно различаются структурой полосы и положением пиков поглощения на связях О–Н в области 2800 нм. Спектр пропускания (см. рис. 4) показывает, что в области 1000 нм поглощение не превышает 0,2 %/см, однако в коротковолновой области оно плавно нарастает и в области 500 нм достигает 4–5 %/см. При попытке размещения ЭОМ в зоне излучения накачки наличие этого поглощения может существенно ограничить величину контраста из-за неравного нагрева кристаллов, стоящих друг за другом. Отсюда вытекает необходимость расположения ЭОМ вне области засветки от излучения накачки.

Предельная величина контраста ЭОМ в рабочей схеме может существенно уменьшаться вследствие засветки интенсивным широкополосным излу-

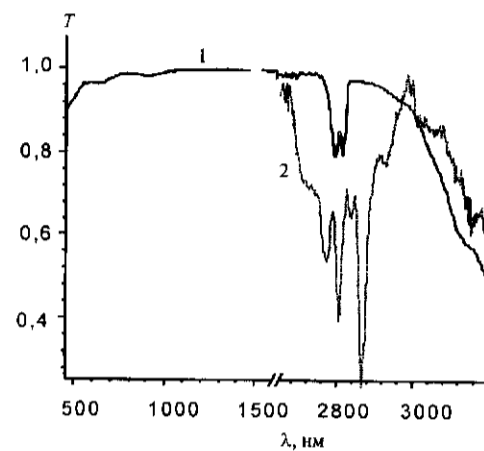


Рис. 4. Спектральные зависимости пропускания T кристалла КТР, выращенного по модифицированной раствор-расплавной технологии (кривая 1), и гидротермального кристалла КТР, выращенного по гидротермальной технологии фирмой "Litton" (кривая 2); приведенная длина кристаллов 1 см

чением от лампы накачки. Так, для гидротермального КТР фирмы "Litton" характерна широкая полоса поглощения с основным пиком поглощения в точке 2868 нм. Для наших кристаллов КТР положение пиков поглощения локализовано в области 2794–2814 нм, а их характерные величины существенно меньше.

Наличие пьезоэффекта в КТР обуславливает возможность достаточно эффективного возбуждения собственных акустических мод кристаллов в областях акустических резонансов на частотах $f = v_z/2d_z$ и их субгармониках. Здесь v_z – скорость продольных волн, d_z – толщина кристалла вдоль оси Z . Следствием этого могут стать существенное отклонение передаточных амплитудно-частотной и фазочастотной характеристик ЭОМ от линейных, появление полюсов в электрическом импедансе и возникновение проблем согласования с системами управления. В частности, в используемых кристаллах КТР для управляющих полей, направленных вдоль оси Z , реализуется максимальная связь с продольными упругими смещениями (значения коэффициента электромеханической связи $k_{33} = 30\%$). Существование таких ре-

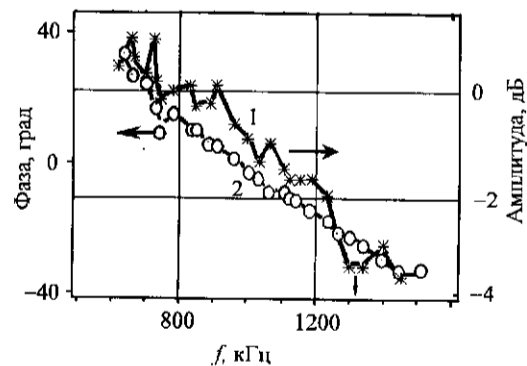


Рис. 5. Амплитудная (кривая 1) и фазовая (кривая 2) проходные характеристики ЭОМ на основе КТР с акустическими нагрузками, подавляющими главные акустические резонансы

резонансов практически незначимо при использовании редко повторяющихся управляющих импульсов наносекундной длительности. Максимально возможное подавление этих резонансов оказывается, однако, принципиально важным, например, для работы систем «быстрой» стабилизации стандартов оптических частот на основе фазовых ЭОМ.

Используя акустические нагрузки из соответствующих срезов КТР, нам удалось обеспечить подавление наиболее выраженных резонансов примерно на 40 дБ. Приведенные на рис. 5 амплитудно-частотные и фазочастотные характеристики ЭОМ показывают, что для кристалла с размерами $d_z = 2,8$ мм, $d_y = 5$ мм на частотах, соответствующих продольным резонансам $f_z = 1360$ кГц и $f_y = 750$ кГц, максимальное изменение фазы не превышает 5° , а изменение амплитуды менее 1 дБ.

Заключение. Поставлена замкнутая технология создания высококонтрастных электрооптических модуляторов на основе российских монокристаллов КТР, выращенных из раствора в расплаве. Впервые показана возможность регулярного создания на основе кристаллов КТР электрооптических модуляторов с контрастом порядка $1000 : 1$, надежно функционирующих в импульсных и переменных управляющих полях. Использование постоянных управляющих полей допустимо при температурах, близких к комнатной ($15-30^\circ\text{C}$). Созданные на основе таких кристаллов пилотные образцы ЭОМ прошли многочасовые испытания при работе внутри резонатора YAG : Nd³⁺-лазера. Установлено, что электрооптические модуляторы на основе КТР обеспечивают длительную устойчивую работу лазера в режиме Q-switch при средней плотности мощности излучения до 200 Вт/см^2 без следов электрохромной деградации кристаллов.

Следует отметить, что разработанные электрооптические модуляторы перспективно использовать для модуляции излучения со средней плотностью мощности до нескольких кВт/см². Решение этой задачи возможно на основе дальнейшей направленной модификации кристаллов КТР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ebbers C. A., Velsko S. P. High average power KTiOPO₄ electro-optic Q-switch // Appl. Phys. Lett. 1995. 67, N 5. P. 593.
2. Yanovskii V. K., Voronova V. I. Properties of crystal of KTiOPO₄ family // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. 93. P. 665.
3. Bierlein J. D., Arweiler C. B. Electro-optic and dielectric properties of KTiOPO₄ // Appl. Phys. Lett. 1986. 49, N 15. P. 917.
4. <http://www.cyberwirednc.com>
5. Ebbers C. A., Toratani Y., Sato K., Okada K. Thermally compensated KTP Q-switch for high average power laser // CLEO 94. P. 414.
6. Godie A. A., Kikuchi H., Fukui T., Kubota S. Slot-electrode optical modulator using KTiOPO₄ // Appl. Opt. 1995. 34, N 21. P. 4370.
7. ISORAD/ZEBRA crystals <http://www.raikol.com>
8. Roelofs M. G. Identification of Ti³⁺ in potassium titanyl phosphate and its possible role in laser damage // Journ. Appl. Phys. 1989. 65, N 12. P. 4976.
9. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкости. Новосибирск: Наука, 1970.

10. **Kaplun A. B., Meshalkin A. B.** Stable and metastable phase equilibrium in system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ // Journ. Cryst. Growth. 1996. **167**, P. 171.
11. **Каплун А. Б., Мешалкин А. Б.** Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ // Изв. РАН. Неорганич. материалы. 1999. **11**, С. 1349.
12. **Каплун А. Б., Мешалкин А. Б., Головей А. Д. и др.** Выращивание монокристаллов калий-титанилфосфата и исследование их характеристик // Оптика атмосферы и океана. 1996. **9**, № 2. С. 264.
13. **Каплун А. Б., Шишкин А. В.** Исследование поверхности ликвидуса в системе $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-KPO}_3\text{-KTiOPO}_4$ по разрезам равной мольной концентрации KTiOPO_4 // Изв. РАН. Неорганич. материалы. 1992. **28**, № 2. С. 445.

*Институт физики полупроводников СО РАН,
Институт теплофизики СО РАН,
Институт лазерной физики, Санкт-Петербург,
E-mail: gorchak@isp.nsc.ru*

*Поступила в редакцию
21 марта 2001 г.*

Реклама продукции в нашем журнале – залог Вашего успеха!