

电光晶体研究进展

王继扬, 郭永解, 李 静, 张怀金

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘 要: 电光效应就是晶体折射率随外加电场而发生变化的现象。这种效应在光调制领域中有广泛的应用, 可以制作激光器件, 如高速电光开关、电光偏转器等。介绍了电光晶体的类型, 以及电光晶体的研究现状和发展趋势。比较详细地介绍了偏硼酸钡晶体(1985年由我国科学家发现的第一个“中国牌”晶体)、磷酸钛氧钾和磷酸钛氧铷晶体、硅酸镓钨晶体等的特性和应用。最后提出了有关电光晶体研究的建议和展望, 指出, 必须从理论和实际两个方面来开展对电光晶体的研究, 争取有所突破。

关键词: 电光效应; 晶体; 电光开关; 偏转器

中图分类号: O436.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)-0049-09

Progress in Electro-Optic Crystal Research

WANG Jiyang, GUO Yongjie, LI Jing, ZHANG Huaijin

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Electro-optic effect is a phenomenon of the crystal refractive index change with applied electric field. The effect has a wide application in the optical modulator field, can produce laser devices, such as high speed optical switch, electro-optical deflector so on. The types of electro-optic crystals, the electro-optic crystal research status and development trends are described. A more detailed description of properties and applications of the barium metaborate crystal (the first of the “China Brand” crystal discovered by chinese scientists in 1985), potassium titanium oxide phosphate and rubidium titanium oxide phosphate crystal, lanthanum gallium silicate crystals are presented. Finally, the study's recommendations on electro-optic crystals and prospects are presented, pointing out the importance of both theory and practical to carry out research on the electro-optical crystals, for a breakthrough.

Key words: electro-optic effect; crystal; optical switch; deflector

1 前 言

各种外场, 如电场、磁场、应力场和温度场等, 都会对晶体的光学性质产生影响, 从而发生一些可为人们利用的交互效应, 如电光效应、磁光效应、压电效应、弹光(或称压光)效应、热光效应或光折变效应等^[1]。非线性介质电光效应产生的原因是光在介质中传播时, 光频电场和外加电场共同引起介质的非线性极化。与非线性光学效应一样, 电光效应也是一种以二阶张量描述的非线性效应。因此, 电光效应也可看成是非线性效应的一种特殊情况^[2]。

电光效应就是晶体折射率随外加电场而发生变化的现象。其中折射率与外电场成正比的改变称为线性电光效应或普克尔(Pockels)效应; 与外电场的二次方成正

比的改变称为二次电光效应或克尔(Kerr)效应^[2]。尽管在电场作用下, 电光效应晶体的折射率一般变化不大, 但已经足以引起光在晶体中传播的特性发生改变, 从而可以通过外场的变化达到光电信号互相转换或光电相互控制、相互调制的目的。

人们对此有极大兴趣的原因是可利用这种效应制作激光器件, 如高速电光开关、电光偏转器等^[2], 在光调制领域中广泛应用。近年来, 由于THz时域光谱技术的迅速发展, 越来越多的人开始关注应用该效应来产生THz电磁波及探测它的幅值和相位^[3-4]。目前, 利用立方晶系晶体线性电光效应对太赫兹电磁场的探测在光谱分析^[5]、成像^[6]、层析X射线照相^[7]以及显微术^[8-9]等技术领域的应用研究正引起人们重视。

2 电光晶体概述

电光效应的应用常常通过具有电光效应的晶体材料来实现。具有电光效应的晶体称为电光晶体。目前, 最

常用的是线性电光晶体,从结晶化学角度来看,可分为以下几类^[2]。

(1) KDP 型晶体:包括 KDP, DKDP, ADP, KDA 等。这类晶体的线性电光效应比较显著,而且容易从水溶液中生长出尺寸巨大的高光学质量晶体,因此,这类晶体是已知电光晶体中应用最为广泛的材料,在需特大型晶体的场合,如激光受控热核聚变,是唯一的选择。其缺点是这类水溶性晶体易潮解,需特殊保护。

(2) ABO₃ 型晶体:该类晶体中有许多是具有氧八面体结构的铁电材料,具有较大的折射率和介电常数。钙钛矿晶体是典型的 ABO₃ 型晶体,这些晶体(如 BaTiO₃, SrTiO₃, KTaO₃, KNbO₃ 等)有显著的二次电光效应,在铁电相,则有显著的线性电光效应。钙钛矿型晶体的缺点是组成复杂,居里温度低,不易生长出大尺寸和均匀的晶体,抗光伤性质也较差。

(3) AB 型化合物晶体:大都是半导体,一般有较大折射率,即使其电光系数较小,但 n^3/γ_{ij} 的数值仍较大。这类晶体透过波段也较宽,在红外波段应用中起着重要作用。这类晶体中包括 ZnS, CuCl, CdS, GaAs, GaP 等。

(4) 其他杂类晶体:这类晶体范围较广,其成分、性质、对称性及生长方法等都有很大差别。例如六次甲基四胺(HMTA, C₆H₁₂N₄), Td-43m 对称性,可在酒精溶液中生长;焦铌酸钙 Ca₂Nb₂O₇, 对称型 C2-2, 高温下生长;草酸铵[(NH₄)₂C₂O₄·H₂O]有较大电光系数;钼酸钆[Gd₂(MoO₄)₃]用作电光快门有良好性能;La₂Ti₂O₇ 不但和 LiTaO₃ 具有相同数量级的电光效应,且稳定性好,抗光性强。但是由于它们也各有缺点,都没有被广泛应用。

电光晶体在现代光学和激光技术中的应用对于电光晶体材料的性能提出了很高的要求^[2], 这些要求包括:

①晶体的电光系数大,因此用于电光开关时其半波电压低;②折射率大,光学均匀性好;③透明波段范围宽,透光率高;④介质损耗小,导热性好,耐电压强度高,温度效应小;⑤抗光损伤能力强;⑥物理化学性质稳定,易加工;⑦容易获得高光学质量的大尺寸单晶。

除此以外,在制作器件时可能还有由于对称性引起的温度补偿或双折射补偿等问题。当然,全部满足上述要求的晶体几乎不存在,人们在具体应用中,可根据实际情况挑选综合性能最佳的晶体。

3 电光晶体研究现状及发展趋势

自 20 世纪 60 年代激光发现到现在,人们一直非常重视电光晶体的研制,虽然具有电光效应的晶体很多,

但综合性能优良的晶体并不多。性能较好的晶体主要有 KDP, DKDP, LiTaO₃, LiNbO₃, KTN, CuCl, CdTe 等少数几种。近年来,又发展了 BaB₂O₄(BBO)及 RbTiOPO₄(RTP)实用的电光晶体。

长期以来,在光调制及激光器件领域,实用的电光晶体只有磷酸二氘钾(KD₂PO₄, DKDP)和铌酸锂(LiNbO₃, LN)2 种;LiNbO₃(LiTaO₃)具有畸变的氧八面体结构,与钙钛矿型结构相似,它们的特点是电光系数大,开关电压低,在需要快速开关、小功率如光通信等方面有广泛应用。但其缺点是损伤阈值小(100 ~ 500 MW/cm²),限制了它们的高功率应用。磷酸二氘钾晶体是从重水中利用亚稳相技术生长的水溶性晶体,存在着易潮解,晶体生长难度大,周期长,制作成本高等缺点。在 THz 电磁波的产生和探测领域,人们研究的晶体材料主要有 LiNbO₃, LiTaO₃, DAST, ZnTe 等^[10]。由于晶体本身的吸收,对 THz 辐射波长的色散以及允许通过的能量密度容易达到饱和等原因,导致目前这些晶体的应用还处于实验阶段^[15]。在传统的光调制和激光器件领域,目前的电光晶体能满足激光技术发展的基本需要,但是随着激光及光通信技术的快速发展,对电光晶体提出了许多新的需求。

国际上,20 世纪 60 年代是人们从理论和实际晶体材料 2 方面研究电光晶体十分活跃的时期。Ward 和 Franken 注意到晶体紫外吸收带与晶体折射率的关系^[12];贝尔实验室的 Kurtz 和 Robinson 基于扩展非线性光学的 Bloembergen 非简谐振模型,提出了用于解释电光效应的物理机制^[13],但这只是唯像描述;随后对钙钛矿晶体电光效应进行了计算^[14-15],发展了 LiNbO₃ 和 KH₂PO₄ 两种实用线性电光晶体和 KTN 等二次电光晶体。到 80 年代,Yariv 等人基于单能隙模型和电介质理论,并借鉴了键电荷、有效离子电荷等概念,提出了晶体电光系数的通用表达式^[16]。该表达式适用于一系列双原子晶体及三元化合物如闪锌矿结构的 GaAs, GaP, ZnSe, ZnS, ZnTe, CuCl 晶体,纤锌矿结构的 ZnS, CdS, CdSe 晶体,石英晶体, LiNbO₃, LiTaO₃ 晶体, KDP 型晶体, AgGaS₂, CuGaS₂ 和 Ag₃AsS₃ 晶体等^[17]。目前该理论可以解释已知电光晶体的电光效应,但还不能对新电光晶体的设计和探索提供指导。

我国以陈创天院士为首的科研团队在对氧化物型晶体材料的电光、非线性光学效应与晶体中离子基团的构型、对称性以及价键性质间关系研究的基础上,提出了计算非线性光学效应的“阴离子基团理论”^[18]。从 20 世纪 80 年代开始,陆续发现了 LBO, CBO, KBBF, SBBO, TBO, BABO, KABO 等一系列新型非线性光学晶

体^[19], 取得了举世瞩目的巨大成就^[20]。然而, 相对于国际上对电光效应在 80 年代所做过的研究, 至今尚无进一步的研究和发展, 尚未有相应的模型和理论提出。关于电光晶体的研究仍然处于零星和非系统的状态, 特别是关于电光效应产生的微观机制和宏观应用方面, 尚处于起步阶段。在这种情况下, 必须从理论和实际晶体生长 2 个方面来开展对电光晶体的研究, 争取有所突破。

4 电光晶体研究进展

4.1 偏硼酸钡晶体

人们一直在研究新晶体的电光性能, 期望找到性能更优的晶体制作电光 Q 开关。偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄, BBO) 是 1985 年由我国科学家^[21]发现的第一个“中国牌”晶体(见图 1), 很快成为在可见和紫外区频率转换应用最普遍的晶体。BBO 晶体还有良好的电光性质, 晶体透光波段宽(189 nm ~ 3.5 μ m), 线性电光系数 γ_{22} 为 2.2 pm/V^[22], 有很高的抗光损伤阈值, 特别适用于高功率密度的全固态激光器。目前, 已有商用的 BBO 电光 Q 开关可供选用。由于 BBO 晶体采用熔盐法生长, 要生长符合电光 Q 开关质量和长度的晶体, 对晶体生长的要求很高, 相对其它商用电光 Q 开关而言, BBO 晶体电光 Q 开关价格较高, 因此, 一般在高功率、超快激光体系中才选用这类电光开关。



图 1 BBO 晶体(中科院理化所李如康研究员提供照片)

Fig. 1 BBO crystal (The photo was kindly provided by Dr. Rukang LI)

BBO 晶体属三方晶系, 3m 点群, 在 1 064 nm 激光照射下, 单程光损伤阈值达到 50 GW/cm²^[23]; 且压电效应对电光效应的干扰很小, 因此, BBO 晶体作为电光 Q 开关时插入损耗小。由于 BBO 晶体的电光系数较小, 采用的是横向效应制作电光 Q 开关, 所以, 对口径 6 mm × 6 mm 横截面 BBO 晶体, 在商用器件中一般采用的最长晶体为 20 mm, 其半波电压为

$$V_{\lambda/4} = \frac{\lambda d}{4n_o^3 \gamma_{22} L}$$

其中 λ 为波长, d 是施加电场方向晶体的厚度, n_o 为寻常光折射率, L 为晶体长度, 故可算出其半波电压 $V_{\lambda/4}$ 约为 7.7 kV。可以采用减小晶体口径或增加晶体长度, 即增大晶体纵横比 L/d 的办法来降低 BBO 晶体的半波电压。但是, 对于优质 BBO 晶体来说, 目前的生长技术晶体长度很难超过 20 mm; 减小晶体口径意味着提高激光功率密度, 但是, 当激光束细到一定程度, 在高功率快速激光体系中也会出现一些非线性效应, 影响激光系统的正常运转。故可考虑采用两块 BBO 晶体制作电光 Q 开关或多次通过 BBO 晶体来降低 BBO 晶体的半波电压。低半波电压 BBO 晶体电光 Q 开关设计原理图见图 2^[24]。

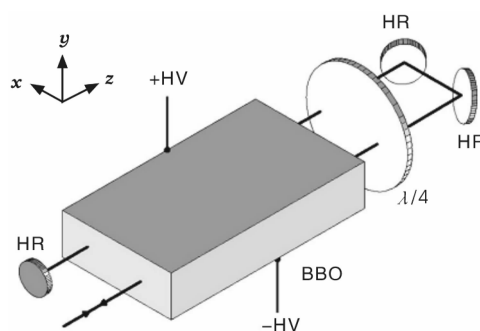


图 2 低半波电压 BBO 晶体电光 Q 开关设计原理图

Fig. 2 Design for low $V_{\lambda/4}$ BBO EO Q-switch

Nickel 等人^[24]采用 12 mm × 6 mm × 20 mm BBO 晶体制作横向电光 Q 开关, 12 mm × 6 mm 的面垂直于 z 轴方向通光, 两端面镀 1 030 nm 全反膜, 电极镀于 6 mm × 12 mm 两面; 器件结构见图 1。图中 HR 为高反镜, $\lambda/4$ 为波片。当激光束第一次通过晶体时, 光束为 90° 安置的全反镜反射, 光束再次精确地从第一次光路通过晶体, 第二次全反镜再将光束反射回晶体, 光束反向通过晶体, 这样, 光束通过晶体总共 4 次。45° 放置全反射镜反射所引起的位相延迟由放置在光路中的四分之一波片补偿。作者设计并制作了纳秒时间能充放电, 半波电压为 3.6 kV, 电流为 10 ~ 20 A 量级的升压 - 降压电源用于 BBO 晶体加压。作者将这一电光 Q 开关用于 Yb: KYW 晶体盘片反馈放大激光系统中, 实现了高频超短脉冲运转, 其脉宽为 280 fs, 输出脉冲能量为 9 μ J, 重复频率为 200 kHz, 最高平均功率达到 6.2 W。

Goodno 等人^[25]采用减小截面积的方法来降低 BBO 晶体半波电压, 用 3 mm × 3 mm × 15 mm 的 BBO 晶体, 在 xy 两端面镀 1 053 nm 高反膜, yz 面镀电极, 这一晶体器件所需半波电压为 4.6 kV。测得在 500 μ m 激光束直径时, 器件插入损耗为 6%。该器件可用于 LD 泵浦全固态激光器, 具有在高重复率下不受压电效应干扰,

噪音低, 吸收和热效应小等优点。其重复频率达 6 kHz, 最高平均功率为 6 kW/cm^2 , 在小型化 LD 泵浦全固态激光器中可实现平均输出功率为 30 ~ 100 W 单一调 Q 运转。作者为了试验 BBO 晶体高平均功率输出可能性, 还将 BBO 晶体电光 Q 开关置于 Nd:YLF 激光器谐振腔内光束束腰处(光束直径约为 1 mm), 获得在晶体处功率密度为 6.5 kW/cm^2 稳定(峰与峰强度变化 < 4%)的脉冲输出。在锁模调 Q 情况下, 闪光灯泵浦 Nd:YLF 激光器腔内峰值强度大于 1 GW/cm^2 。所以 BBO 晶体也适用于高功率闪光灯泵浦激光器调 Q 应用。

Stolzenburg 等^[26]在 Yb:YAG 微片激光器中, 采用 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的 BBO 晶体作为电光 Q 开关, 以 7 mm 长 I 类型相位匹配 LBO 晶体倍频, 获得最高输出为 102 W 的 515 nm 倍频绿光输出, 其重复频率可以达到 100 kHz, 脉冲长度为 300 ns。在这一装置中, 在 BBO 晶体电光 Q 开关施加的最高电压为 3.0 kV, 测得由热引起的 BBO 晶体的双折射仅为 0.035% 以下。

综上所述, BBO 晶体是继 DKDP 和 LN 晶体后又一种优良的电光晶体, 可以用于制作电光 Q 开关, 目前已有商用 BBO 晶体电光 Q 开关器件可购, 并特别适用于高平均功率、高频率应用中。主要问题仍然是很难生长 z 向超过 20 mm 的高质量 BBO 晶体, 因此其成本高, 致使难以普遍采用。

4.2 磷酸钛氧钾和磷酸钛氧铷晶体

磷酸钛氧钾(KTiOPO_4 , KTP)和磷酸钛氧铷(RbTiOPO_4 , RTP)都是优良的非线性光学晶体。Bierlein 等首先确定 KTP 为优良的非线性光学晶体, 可以用于激光倍频; 在 1980 年代初期, 我国研究人员在国际上首先发展了采用熔盐法生长 KTP 晶体的技术, 批量生长了优质 KTP 晶体(见图 3), 使其在中小功率激光器倍频、光参量振荡等方面获得广泛应用, 特别是近年来, Nd:YVO₄/KTP 晶体光腔技术的发展, 使这种晶体成为应用最普遍的一种倍频晶体。



图 3 熔盐法生长的 KTP 晶体

Fig. 3 KTP crystal grown by molten salt method

KTP 晶体和 RTP 晶体同属正交晶系 $mm2$ 点群, 透

光波段为 $0.35 \sim 4.5 \mu\text{m}$ (KTP) 和 $0.35 \sim 5.1 \mu\text{m}$ (RTP), KTP 晶体最大的非线性光学系数 d_{33} 为 14.6 pm/V , 电光系数 γ_{23} 为 15.7 pm/V , γ_{33} 为 36.3 pm/V ; RTP 晶体最大的非线性光学系数 d_{33} 为 15.8 pm/V , 电光系数 γ_{23} 为 17.5 pm/V , γ_{33} 为 40.5 pm/V ^[27]。故这两种晶体除了作为倍频晶体之外, 同时还是优良的电光晶体。由于 KTP 晶体的结构特性以及由不同生长方法对晶体结构及缺陷的影响, KTP 晶体 z 向电导率比其它两个方向要大 2 ~ 3 个数量级, 因此, 在电光应用时, 加电压后易击穿; 加之在较强激光照射下, KTP 晶体易出现灰迹, 限制了该晶体在电光器件中的应用。RTP 晶体在 z 方向的电导率较低, 相对于 KTP 晶体, 抗光损伤阈值高, 不易产生灰迹。故常常被用于制作电光 Q 开关。近年来, 已成为一种新的电光晶体材料, 并已有商用 RTP 晶体电光 Q 开关可供。

近年来, 关于 KTP 和 RTP 晶体电光 Q 开关的制作及应用的报道不多, 有不少文章, 特别是以色列晶体生长工作者系列报道了用作电光 Q 开关的 KTP 和 RTP 高质量晶体的生长。

2001 年, Roth 等^[28]报道了采用顶端籽晶助熔剂提拉法生长高光学质量的适用于非线性光学和电光器件的 KTP 晶体。他们用固相反应法制作了 KTP 粉末样品, 并测量了从不同起始组分生长的体块 KTP 晶体的居里点, 研究了晶体化学计量比组分的变化。认为在自助熔剂体系中, 从较低温度生长的 KTP 晶体中钾空位浓度及其梯度都较低, 因此可以提高晶体的光学均匀性, 遏制 KTP 晶体在倍频过程中灰迹的产生。

2004 年, Roth 等^[29]在顶端籽晶法中采用不同 $[\text{Rb}]/[\text{P}]$ 原子比 (1.25 ~ 2) 的自助熔剂体系并以不同的溶质浓度 ($0.55 \sim 1.1 \text{ RTP g/g}$ 熔剂) 生长了一系列 RTP 晶体。测量所生长晶体的居里点分布在 $770 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 这表明 RTP 晶体和 KTP 晶体相似, 晶体的化学计量比组分与其熔剂的化学组分密切相关。两者不同点在于: RTP 晶体的不同扇形区有特定的居里温度。化学分析及掺杂实验表明, 一些痕量杂质对其居里点的影响很小。2006 年, 这一课题组^[30]又采用相同的方法, 在不同浓度的自助熔剂体系中生长了一系列 KTP 及其同系物 KTiOAsO_4 (KTA), RTP 和 RbTiOAsO_4 (RTA) 晶体。对这一系列晶体所测量的居里点结果表明, 其居里点随起始溶质浓度的降低而提高。文章中提出, 在顶端籽晶法中, 采用 x 方向籽晶, 辅以提拉所生长的晶体折射率的变化最小, KTP 晶体的实验计算结果表明, 以这样方法生长的晶体的光学均匀性可以满足电光和非线性光学的应用。

2008 年, Tseitlin 等^[31]报道了生长高阻抗 RTP 晶体的结果, 采用顶端籽晶法, 所用的 $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 自助熔剂体系中 $[\text{Rb}]/[\text{P}]$ 比为 2.3, 起始溶质浓度为 1.29 RTP g/g 熔剂。这是过去在 $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 三元系中未曾生长过 RTP 晶体的区域。生长 RTP 晶体时所用 Pt 坩埚容积为 1 300 mL, 内盛约 3 kg 原料。坩埚充填度达 90%, 在晶体生长前熔化的原料用 Pt 搅拌器搅拌, 加热处理 24 h 以使体系均匀, 坩埚置于管式炉恒温区, 在熔剂体系内温梯不超过 2 °C, 采用 X 向籽晶, 降温法生长, 生长起始温度 946 °C, 896 °C 结束, 晶体转速为 70 ~ 20 r/min, 拉速为 0.6 ~ 1 mm/d, 降温速度为 0.5 ~ 2 °C/d, 按不同生长阶段设定。在这样条件下, 可生长 330 g 质量的单畴 RTP 单晶, 采用较快的提拉速度, 较慢的降温速度生长出几乎恒定 (100) 截面的晶体, 适于 RTP 电光开关应用。晶体的电导率与晶体的化学计量比相关, 接近计量比的晶体有较高的阻抗。对所生长的晶体沿垂直截面分区 (10 个分区) 测量了晶体的电导率, 整块晶体的平均电导率 (dc) 为 5×10^{-12} S/cm, 结果见图 4 和表 1。结果表明, 从整体看, 用此法生长的 RTP 晶体可承受电光应用时施加的电压而无电流溢漏或击穿。

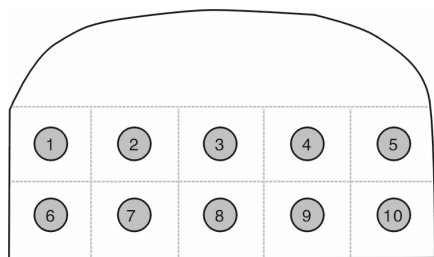


图 4 从原生 RTP 晶体中心部分切出 2 mm 厚的样品

Fig. 4 Locations measured Dc conductivity for 2 mm thick samples cut out from the original RTP crystals center

表 1 RTP 晶体 dc 电导率 (S/cm)

Table 1 RTP crystal dc conductivity (S/cm)

Positions	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Conductivity/s · cm ⁻¹	2.1	3.0	6.2	2.2	4.0	1.1	1.9	7.8	6.2	9.1

2009 年, Roth 和 Tseitlin^[32]总结了大尺寸高光学质量 KTP 晶体的生长, 他们认为, 采用改进的助熔剂体系, 顶端籽晶法, 对特定方向籽晶, 辅以提拉法生长大尺寸优质 KTP 类晶体是一种优选方法。晶体的性质在很大程度上取决于熔剂的化学组分。应根据需要选择籽晶的方向。采用 $[100]$ 方向籽晶, $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 或 $\text{Rb}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$ 组分熔剂体系中生长的 2 种晶体, 特别是 RTP 晶体适用于制作电光 Q 开关, 而 KTP 晶体可很好用于高功率频率转换器件及同周期性极化器件。除此之外, 在熔剂体系

内加入 PbO , 有利于降低熔剂粘度, 提高熔剂溶解度, 有效降低晶体中的氧空位, 从而有效防止灰迹的产生。

对于 KTP 类晶体的应用, 这是很大的改进。采用通常熔盐法 (浸没法) 生长的 KTP 晶体外形见图 5a, 由 2 个 $\{100\}$ 面、各 4 个 $\{110\}$, $\{011\}$ 和 $\{201\}$ 面共 14 个晶面构成, 因此, 形成多个晶体生长扇形界, 采用 $[001]$ 籽晶方向生长的晶体虽然能减少部分扇形界, 但仍然存在扇形界影响。在扇形界附近区域存在杂质富集, 折射率不均匀等缺陷, 降低了晶体的均匀性和利用率。对于 KTP 类晶体的电光应用而言, 由于存在着自然双折射及由温度变化引起的双折射率变化, 其电光 Q 开关的设计必须采用图 5b 的构型, 由 2 块尺寸相同, 质量相同的 RTP 晶体, 旋转 90° 构置, 用于补偿自然双折射和消除温度变化的双折射, 由 x 方向籽晶生长的 RTP 晶体对于这一应用十分有利。由这样的晶体可以提供成对的口径为 6.3 mm × 6.3 mm, 长度为 7 mm, 在 z 面镀电极, x 面抛光的 RTP 晶体来制作电光开关元件。同时, 这样生长的 KTP 晶体也非常适用于图 5c 所示的 OPO 器件的制作。

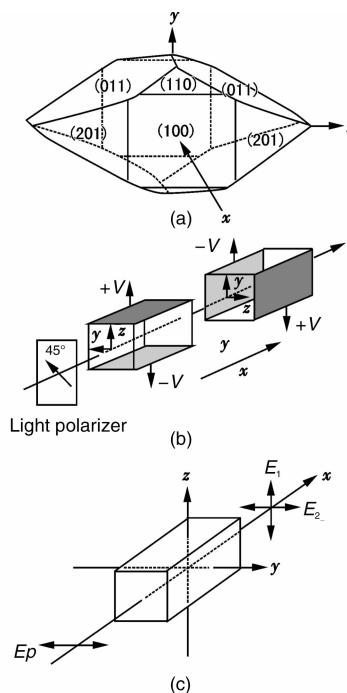


图 5 KTP 类晶体的生长外形 (a), 电光开关 (b) 和 OPO (c) 器件的设计

Fig. 5 KTP crystals and its analogues: growth morphology (a), electro-optical switch (b), and optical parametric oscillator (c)

当前, 高质量的 KTP 和 RTP 晶体为实际应用所急需, 但我国大量生产的 KTP 晶体仍多应用于抗光损伤要求较低的倍频应用。因此, 必须进一步重视大尺寸、

高光学质量 KTP 类晶体的生长及其产业化。

4.3 硅酸镓钨晶体

硅酸镓钨 ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS) 是一种多功能人工晶体。1982 年, 前苏联 Kaminski 首次报了 Nd:LGS 及其同系晶体的光学、激光、弹性和压电等性质^[33-35]; 1984 年, Andree 首次报道了 LGS 单晶弹性振动具有零温度系数切型^[36], 1986 年采用 LGS 制作声体波 (BAS) 滤波器和声表面波 (SAW) 滤波器等, 开辟了其压电应用领域^[37-38]。

从晶体物理观点来看, 具有压电性质的晶体都同时具有电光和非线性性质。有一些点群晶类, 如 R32 等,

还具有旋光性。从制作电光 Q 开关考虑, 旋光性的存在会使入射光的偏振面旋转, 使电光 Q 开关的设计复杂化。LGS 属 32 点群, 晶体透明, 一般为橙色; 密度为 5.75 g/cm^3 , 硬度约为莫氏 5.5, 室温至熔点间无相变; 其热膨胀系数为 $\alpha_{11} = 5.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{33} = 3.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。紫外吸收边为 242 nm, 但在 590 nm 以下有一些吸收峰。LGS 晶体折射率对于寻常光 $k_o = 2.5031$, 对于异常光 $k_e = 2.5437$, ($\lambda_o = \lambda_e = 632.8 \text{ nm}$)。LGS 晶体有旋光性, 2 个独立的旋光系数 $g_{11} = g_{22}$, g_{33} 。其旋光率随波长变化^[38]见表 2, 表中还列出了石英晶体的旋光率与之比较。

表 2 LGS 和 SiO_2 晶体的旋光率
Table 2 Rotation rate of LGS and SiO_2 crystals

$\lambda/\mu\text{m}$		0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.6328
$\rho/\text{deg} \cdot \text{mm}^{-1}$	LGS	21.4	12.6	9.6	7.2	5.8	4.0	3.6	3.3
	SiO_2	97.3	67.8	50.3	38.9	31.0	25.3	21.1	—

LGS 晶体有 2 个独立的相对介电常数, 室温下 $\epsilon_{11} = 25.97$ 和 $\epsilon_{33} = 57.68$, 同 DKDP ($\epsilon_e = 90$) 和 LiNbO_3 ($\epsilon_b = 84.6$) 相比要小得多; 测得 LGS 晶体沿 x 方向的电阻 $\rho_a = 4.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。DKDP 晶体的 $\rho_e = 1.3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, LiNbO_3 的 $\rho_b = 2.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这些方向是这几种晶体电光 Q 开关施加电场的方向。在相应方向上, LGS 晶体的电阻比 LiNbO_3 晶体要小, 但远大于 DKDP 晶体。

生长过程中 O_2 含量较高时, 所生长的 LGS 晶体呈橙色或棕色, 在缺氧气氛下生长的晶体无色。2 种颜色的 LGS 晶体的透过曲线相似, 在 $400 \sim 2400 \text{ nm}$ 波长范围内透过率均在 80% 以上, 深橙色 LGS 晶体的紫外吸收边大约为 244 nm, 晶体颜色对 LGS 晶体的光透过率影响不大, 透过率不会影响橙色 LGS 晶体的电光应用。

采用 Nd:YAG 激光器聚焦照射的方法测定晶体的光损伤阈值, 在相同条件下测得几种晶体光损伤阈值, DKDP 晶体为 3260 MW/cm^2 , LGS 晶体为 950 MW/cm^2 低于 DKDP 晶体, LiNbO_3 晶体为 100 MW/cm^2 。

采用干涉法测量 LGS 晶体的电光系数。测得电光系数 $\gamma_{11} = 2.3 \text{ pm/V}$ 和 $\gamma_{41} = 1.8 \text{ pm/V}$ 。LN 晶体的电光系数 $\gamma_{22} = 6.7 \text{ pm/V}$, DKDP 晶体的电光系数 $\gamma_{63} = 26.4 \text{ pm/V}$ 。相比之下 LGS 晶体的电光系数较小, 利用横向电光效应制作电光 Q 开关时, 其半波电压可以通过调节晶体纵横比进行调节。

在电光 Q 开关制作中, 组分不均匀性引起晶体折射率变化或应力双折射, 特别是在旋光 - 电光 Q 开关中, 会引起光斑质量差, 关门不死等各种问题。因此, 光学

级质量 LGS 晶体的生长, 是 LGS 晶体电光 Q 开关应用的基础。考虑到晶体电光 Q 开关制作特点, 所生长的 LGS 晶体直径约为 50 mm 左右, 长度以 (90 ~ 100) mm 为宜, 原料可反复使用。在实际晶体生长中, 晶体的提出量一般为总料的 50% ~ 60%, 即晶体质量约 1000 g 左右为宜。图 6 中晶体尺寸为 $\phi(50 \sim 55) \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$, 质量 1100 g, 已退火。平界面生长, 晶体质量好, 无散射、包裹等宏观缺陷。

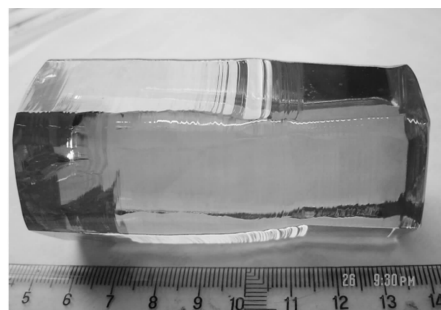


图 6 制作电光 Q 开关用的 LGS 晶体

Fig. 6 LGS crystal for preparing electro-optic Q switches

LGS 电光 Q 开关沿晶体 z 方向通光, 沿 x 方向施加电场, 利用晶体的横向电光效应实现 LGS 晶体的调 Q 功能。考虑到 LGS 晶体具有旋光性, 单色平面偏振光沿光轴方向通过晶体后, 其偏振面会发生旋转。晶体旋光性可能会对晶体的电光应用有影响, 使其复杂化。根据图 7 所示, 当线偏振光沿波矢量 k 方向通过旋光晶体后, 其偏振面绕 k 方向转过了角度 Φ , 经反射镜反射, 沿 $-k$ 方向再次通过晶体后, 其偏振面旋转角度为 $\Phi +$

$(-\Phi) = 0^\circ$ 。线偏振光往返两次通过晶体, 可以克服晶体旋光性对通光的影响。LGS 晶体 $\gamma_{11} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ m/V}$, 当 $\lambda = 1.064 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $l/d = 1:1$ 时, 其半波电压 V_π 约为 17 000 V, 令其纵横比在 4:1 ~ 5:1 之间, 如尺寸 10 mm \times 10 mm \times 40 mm ($x \times y \times z$), 可使其半波电压降到 3 000 ~ 4 000 V。

LGS 晶体电光 Q 开关激光实验性能测量结果如表 3 所示, 其性能与 DKDP 晶体电光 Q 开关相当。用快速光电管和高频示波器测量的脉冲宽度为 7.8 ns; 同样条件下 DKDP 电光 Q 开关脉冲宽度为 8 ns。在激光器本振输出能量为 350 mJ, 重复率每秒 5 次的状态下, 工作 2 h 未发现损伤。实验中, LGS 电光 Q 开关器件开关性能对

温度的变化不灵敏。结果还证明输出光强和晶体电光 Q 开关电感应主轴与激光器中起偏器偏振方向的夹角无关, 使激光器的调整更为简单。其光斑花样与无 LGS 电光 Q 开关器件的激光静态光斑花样相比, 没有任何变形, 均为 TEM_{00} 模。

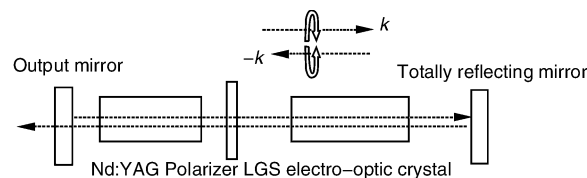


图 7 LGS 晶体电光 Q 开关工作原理

Fig. 7 Working principles of LGS crystal electro-optic Q-switching

表 3 LGS 电光 Q 开关性能测量结果

Table 3 Measurement results of LGS electro-optic Q switching performance

Samples	E_1 (static)	E_2 (static)	E_3 (dynamic)	$\delta/\%$	$G/\%$	Output instability
	/mJ	/mJ	/mJ			
LGS(8 mm \times 8 mm \times 38 mm)	520	512	354	1.54	69.1	0.4
LGS(10 mm \times 10 mm \times 42 mm)	520	510	359	1.92	70.4	0.2
DKDP(ϕ 10 mm \times 25 mm)	520	478	346	8.1	72.4	0.4

随着 LGS 晶体质量提高和电光 Q 开关电源制作技术的发展, 用于全固态激光器的高功率高重复频率 LGS 晶体电光 Q 开关得到发展。美国的一家高技术公司用光学级 LGS 晶体开发了这类器件。这种电光 Q 开关可用于高平均功率能量大于 100 W 的 LD 泵浦的 Nd:YVO₄ 全固态激光器。图 8 就是这种激光器的示意图。用高功率高重复频率 LGS 晶体电光 Q 开关进行试验, 最高频率可以达到 50 kHz, 最高输出可以达到 7.5 W, 脉宽为 46 ns, 连续输出可以达到近 10 W。表 4 为实验数据。用双端面泵浦模式, 激光输出还可以进一步增加 50 kHz, 最高输出可以达到 12.5 W, 脉宽也为 46 ns, 连续输出

可以达到 13.2 W。加之 LGS 晶体有很高的抗光损伤阈值和温度稳定性, 由此可见 LGS 晶体电光 Q 开关将有很广阔的应用前景。

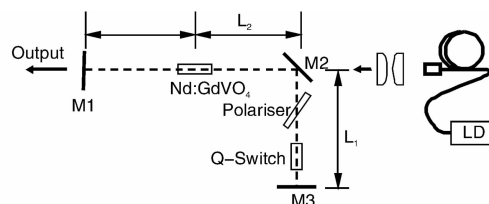


图 8 LD 泵浦的 Nd:YVO₄ 全固态激光器示意图

Fig. 8 LD-pumped Nd:YVO₄ solid state laser diagram

表 4 高频电光开关实验结果

Table 4 Experimental results of high-frequency electro-optical switch

I/A	CW power/W	10 kHz		15 kHz		20 kHz		30 kHz		50 kHz	
		Power/W	Width/ns	Power/W	Width/ns	Power/W	Width/ns	Power/W	Width/ns	Power/W	Width/ns
20	1.90	1.47	56	1.43	60	0.86	53	2.52	68	2.04	110
22	2.86	1.81	34	1.94	38	2.10	44	3.12	53	2.61	105
24	3.83	2.19	30	2.46	33	2.63	37	3.64	41	3.10	76
26	4.97	2.66	28	2.93	31	3.22	35	4.29	41	3.68	67
28	5.87	2.98	28	3.34	30	3.69	35	4.89	37	4.37	56
30	6.89	3.40	28	3.90	32	4.14	35	5.46	34	4.95	50
32	7.80	3.67	26	4.21	31	4.57	35	6.02	30	5.86	48
34	8.44	4.07	27	4.80	26	5.27	29	6.79	30	6.69	48
35	8.88	4.40	26	5.05	29	5.61	31	7.27	30	7.22	43
36	9.21	4.57	26	5.35	30	5.90	31	7.43	29	7.49	46

综上所述,可以确认硅酸镓铟是一种具有激光、压电和电光等性质的多功能晶体。2 个独立电光系数 $\gamma_{11} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ m/V}$, $\gamma_{41} = 1.8 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ 与 BBO 晶体的系数相当,有实用价值,而且电光系数数值在很大的温度范围中保持稳定。设计了 LGS 晶体电光 Q 开关,采取措施消除旋光性影响,实验结果表明其效果与 DKDP 晶体电光 Q 开关相当;在此基础上,开发了高功率高重复频率 LGS 晶体电光 Q 开关,用双端面泵浦模式,激光重复频率为 50 kHz 时,最高输出可以达到 12.5 W,脉宽为 46 ns,连续输出可以达到 13.2 W。LGS 晶体的电光应用取决于光学级 LGS 晶体的生长,严格控制原料纯度和配比,建立良好温场,采用适当工艺参数,保持平肩和平界面生长,可获得直径约 50 mm,长度为 100 mm,质量约 1 000 g 的光学级 LGS 晶体,可基本满足晶体电光 Q 开关应用的要求。

5 总结和展望

目前,必须从理论和实际晶体生长 2 个方面来开展对电光晶体的研究,争取有所突破。首先,在无机非线性光学晶体基团理论基础上,建立电光晶体性质与微观结构之间关系的理论模型,从晶体结构的微观角度指明新型优良电光晶体可能存在的类型和形态,把计算晶体电光效应的理论方法和模型与晶体内化学键,特别是基团结构联系起来,为探索新型电光晶体提供理论基础。同时,结合不同点群晶体对电光器件设计的要求,从宏观点群出发,筛选符合要求的晶体材料。近年来,关于功能晶体复合和交互效应的研究也有很大进展,在原来认为由于旋光性影响而不能应用的属于 32 点群的硅酸镓铟(LGS)晶体,在经过特别设计克服旋光性影响后可成为一种新的、有良好应用前景的电光晶体,也为新的电光晶体的探索和研究提出了一条新的途径。因此,我们应该重视以下研究工作:

(1)晶体电光性质与微观结构间关系理论模型研究。研究不同类型晶体电光效应起源,确立晶体电光效应与晶体介电性质和非线性光学系数等关系,研究晶体结构和晶体电光效应的关系,从晶体结构的微观角度指明新型优良电光晶体可能存在的类型和形态,探索电光效应的半定量乃至定量计算方法,把计算晶体电光效应的理论方法和模型与晶体内化学键特别是基团结构联系起来,为探索新型电光晶体提供模型和理论基础。

(2)晶体宏观对称性与电光应用关系研究。从功能晶体对称性和晶体物理性质之间的关系(诺埃曼原则)出发,通过电光晶体宏观对称性和电光效应之间的关系,及各种电光应用受对称性、对称要素制约的研究,

总结不同点群晶体电光效应应用所需要的各种条件,明确可能获得新型优良电光晶体的点群类型;在微观和宏观研究相结合的基础上,发展探索电光晶体的模型和理论。

(3)电光晶体生长研究。在确定的宏观点群体系中,根据微观结构设计要求,在粉末电光测试研究等基础上确定生长晶体种类;探索新型优良电光晶体的生长,与理论模型及计算结果相互印证和对照,从生长的晶体中筛选具有优良电光性质的新型晶体;在硅酸盐、硼酸盐和镓酸盐等体系中探索和生长具有优良电光性质的单晶,生长可用于电光器件制作的大尺寸优质单晶材料。

(4)交互和复合功能效应研究。研究在同一晶体中不同功能效应的交互和复合,特别是电光效应和其它功能效应之间的作用。探索在其它效应,如旋光效应,存在的条件下电光效应的应用,设计和研制新的旋光-电光晶体材料。

由于电光晶体是一大类具有重要应用的功能晶体,有重要的科学意义和应用前景,与我国激光技术发展密切相关,对我国的国民经济和社会发展有重要的作用。

参考文献 References

- [1] Jiang Minhua(蒋民华). *Crystal Physics*(晶体物理)[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1980.
- [2] Ma Ruzhang(马如章), Jiang Minhua(蒋民华), Xu Zuxiong(徐祖雄). *Introduction to Functional Materials Science*(功能材料科学概论)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.
- [3] Wu Q, Zhang X C. Free-Space Electro-Optic Sampling of Terahertz Beams [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 3 523-3 525.
- [4] Jepsen P Uhd, Winnewisser C, Shall M, et al. Detection of THz Pulses by Phase Retardation in Lithium Tantalate [J]. *Phys Rev E*, 1996, 53: 3 052-3 054.
- [5] Nahata A, Weling A, Heinz T F. A Wideband Coherent Terahertz Spectroscopy System Using Optical Rectification and Electro-Optic Sampling [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2 321-2 322.
- [6] Wynne K, Jaroszynski D A. Superluminal Terahertz Pulses [J]. *Opt Lett*, 1998, 24: 25-27.
- [7] Ferguson B, Wang S, Gray D, et al. T-Ray Computed Tomography [J]. *Opt Lett*, 2002, 27: 1 312-1 314.
- [8] Chen Q, Zhang X C. Semiconductor Dynamic Aperture for Near-Field Terahertz Wave Imaging [J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2001, 7: 608-614.
- [9] Valk N C J Van Der, Planken P C M. Electro-Optic Detection of Subwavelength Terahertz Spot Sizes in the Near Field of a Metal Tip [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1 558-1 560.
- [10] Winnewisser C, Jepsen P Uhd, Schall M, et al. Electro-Optic

- Detection of THz Radiation in LiTaO_3 , LiNbO_3 and ZnTe [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(23): 3 069 – 3 071.
- [11] Eboers C A. Linear Electro-Optic Effect in β - BaB_2O_4 [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 52(23): 1 948 – 1 949.
- [12] Ward J F, Franken P A. Structure of Nonlinear Optical Phenomena in Potassium Dihydrogen Phosphate [J]. *Phys Rev*, 1964, 133: A183 – 190.
- [13] Kurtz S K, Robinson F N H. A Physical Model of the Electro-Optic Effect [J]. *Appl Phys Lett*, 1967, 10(2): 62 – 65.
- [14] Nilson D F, Turner E H. Electro-Optic and Piezoelectric Coefficients and Refractive Index of Gallium Phosphide [J]. *J Appl Phys*, 1968, 39(7): 3 337 – 3 343.
- [15] Zook J D, Casselman T N. Electro-Optic Effects in Paraelectric Perovskites [J]. *Phys Rev Lett*, 1966, 17(18): 960 – 962.
- [16] Shih C C, Yariv A. A Theoretical Model of the Linear Electro-Optic Effect [J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1982, 15: 825 – 846.
- [17] Carrig Timothy J, Rodriguez G, Clement Tracy Sharp, *et al.* Scaling of Terahertz Radiation via Optical Rectification in Electro-Optic Crystals [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(2): 121 – 123.
- [18] Chen Chuangtian (陈创天). 氧化物型晶体电光和非线性光学效应的阴离子配位基团 [J]. *Science in China Series A: Mathematics* (中国科学 A 辑: 数学), 1977, 20(6): 579 – 593.
- [19] Chen Chuangtian (陈创天), Ye Ning (叶 宁), Lin Jiao (林蛟), *et al.* 运用晶体非线性光学效应的阴离子基团理论探索新型紫外非线性光学材料 [J]. *Progress in Natural Science* (自然科学进展), 2000, 10(8): 673 – 683.
- [20] Cyranoski David. Materials Science: China's Crystal Cache [J]. *Nature*, 2009, 457: 953 – 955.
- [21] Chen C, Wu B, Jiang A, *et al.* A New Type Ultraviolet SHG Crystals β - BaB_2O_4 [J]. *Scientia Sinica B*, 1985, 28(3): 235 – 243.
- [22] Ebbes C A. Linear Electro-Optic Effect in β - BaB_2O_4 [J]. *Appl Phys Lett*, 1988, 52(23): 1 948 – 1 949.
- [23] Nakatani H, Bosenberg W R, Cheng L K, *et al.* Laser-Induced Damage in Beta Barium Metaborate [J]. *Appl Phys Lett*, 1988, 53: 2 587 – 2 589.
- [24] Nickel D, Stolzenburg C, Beyett A, *et al.* 200 kHz Electro-Optic Switch for Ultrafast Laser System [J]. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76: 033 111 – 7.
- [25] Goodno G D, Guo Z, Miller R J D, *et al.* Investigation of β - BaB_2O_4 as a Q Switch for High Power Applications [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(13): 1 575 – 1 577.
- [26] Stolzenburg C, Giesen A. Cavity-Dumped Intracavity Frequency Doubled Yb:YAG Thin Disk Laser with 100 W Average Power [J]. 2007, 32(9): 1 123 – 1 125.
- [27] Nikogosyan D N. *Nonlinear Optical Crystal* (非线性光学晶体) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [28] Roth M, Angert N, Tseitlin M, *et al.* On the Optical Quality of KTP Crystals for Nonlinear Optical and Electro-Optic Applications [J]. *Optical Materials*, 2001, 16: 131 – 136.
- [29] Roth M, Angert N, Tseitlin M, *et al.* Ferroelectric Phase Transition Temperature of Self-Flux-Grown RbTiOPO_4 Crystals [J]. *Optical Materials*, 2004, 26: 465 – 470.
- [30] Roth M, Angert N, Tseitlin M. Composition-Dependent Electro-Optic and Nonlinear Optical Properties of KTP-Family Crystals [J]. *Optical Materials*, 2006, 28: 71 – 76.
- [31] Tseitlin M, Mojaev E, Roth M. Growth of High Resistivity RbTiOPO_4 Crystals [J]. *J Crystal Growth*, 2008, 310: 1 923 – 1 933.
- [32] Roth M, Tseitlin M. Growth of Larger Size High Optical Quality KTP-Type Crystals [J]. *J Crystal Growth*, 2009, 312(8): 1 059 – 1 064.
- [33] Kaminsky A A, Mill B V, Khodzhabyan G G, *et al.* Investigation of Trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Crystal [J]. *Phys Stat Sol (A)*, 1983, 80: 387 – 398.
- [34] Kaminsky A A, Sarkisov S E. *Generation of Stimulated Nd-Ion Radiation in Trigonal Acentric $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ -Crystal* [R]. Moscow: USSR Academy of Sciences, 1982, 264(1): 93.
- [35] Kaminsky A A, Silvestrova I M, Sarkisov S E, *et al.* Trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Crystal (II) [J]. *Phys Stat Sol (A)*, 1983, 80: 607 – 620.
- [36] Andree A I, Doubvik M F. New Piezoelectric Lanthanite- $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – the Material with a Zero Frequency-Temperature Coefficient of Elastic Vibrations [J]. *Letters to J Theoretical Physics*, 1984, 10(8): 487 – 490.
- [37] Bronnikova E G, Larionov I M. Monolithic Filters and Resonators Using Piezoelectric Lanthanum [J]. *Electronic Engineering Series Radiodetails and Compounds*, 1986(2): 63.
- [38] Wang Jiyang (王继扬), Yin Xin (尹 鑫), Zhang Shaojun (张少军), *et al.* 硅酸镓镧单晶的生长、性质及电光应用的研究 [J]. *Progress In Physics* (物理学进展), 2007, 27(3): 344 – 360.