

УДК 537.312.7

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ КТР, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МОДУЛЯТОРАХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ

© 2013 г. В. А. Русов*, канд. физ.-мат. наук; Н. А. Захарова*;
А. Б. Каплун**, доктор техн. наук; А. Б. Мешалкин**, доктор физ.-мат. наук;
А. В. Горчаков***, канд. физ.-мат. наук

* Институт лазерной физики ОАО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Институт теплофизики СОРАН, г. Новосибирск

*** Институт физики полупроводников СОРАН, г. Новосибирск

E-mail: v.rusov@yandex.ru; kaplun@itp.nsc.ru; galex1111@mail.ru

В работе представлены результаты исследований кинетики тока проводимости высокоомных кристаллов КТР с электрическим сопротивлением $(1-5) \times 10^{10}$ Ом см, выращенных из растворов в фосфатном расплаве модифицированным методом Чохральского, в импульсном режиме. Установлено, что при включении электрического поля происходит медленное нарастание импульса тока проводимости, длительность фронта которого составляет порядка 5,2 мс. В электрооптических модуляторах Nd:YAG-лазеров, управляемых драйвером с импульсным смещением, длительность импульса смещения обычно лежит в диапазоне 50–300 мкс. В таком режиме ток проводимости через высокоомные кристаллы КТР не превышает 100 нА и, как показали наши испытания на ресурс, практически нет ограничений использования модуляторов на кристаллах КТР, связанных с их электрохромной деградацией.

Ключевые слова: кристаллы КТР, твердые электролиты, электропроводность кристаллов КТР, электрохромная деградация кристаллов, электрическое старение кристаллов, поперечный электрооптический эффект, электрооптический модулятор, модуляция добротности лазера.

Коды OSIC: 140.3540.

Поступила в редакцию 09.04.2013.

Обсуждение механизмов проводимости кристаллов КТР

Кристаллы калий титанил фосфата (КТР) обладают высокими нелинейно-оптическими и электрооптическими свойствами и являются перспективным материалом для применения в качестве электрооптических модуляторов твердотельных лазеров с диодной накачкой [1-5]. Хорошо известно, что кристаллы КТР относятся к классу твердых электролитов со структурной разупорядоченностью. К настоящему времени четко показано [6], что калиевая решетка разупорядочена за счет перехода калия в междуузельные позиции (K_i) с образованием вакансий V_k . И именно дрейф слабосвязанных ионов калия в широких винтообразных каналах структуры

обуславливает высокую ионную проводимость кристаллов КТР, т.е. для кристаллов КТР характерна чисто ионная проводимость.

Следует заметить, что протекание электрического тока существенно ограничивает использование кристаллов КТР в электрооптике из-за их электрохромной деградации [1]. Для кристаллов КТР, выращенных из полифосфатных флюсов по традиционной технологии [2], характерны относительно высокая удельная проводимость ($\sigma_z = 10^{-6} - 10^{-8}$ Ом⁻¹ см⁻¹) и быстрая электрохромная деградация в управляющих полях. Между этими параметрами существует эмпирически установленная корреляция – чем выше удельная проводимость, тем меньше уровни допустимых управляющих полей. Так, в постоянном электрическом поле

уже при напряженности поля 200–500 В/см ионная электропроводность в низкоомных кристаллах приводит к необратимым изменениям, что связано с электропереносом вещества. Протекание ионного тока нарушает локальный стехиометрический состав вещества. Происходит старение кристаллов – увеличение их электропроводности со временем. В кристалле прорастают металлические нити – дендриты, в конечном итоге закорачивающие электроды. Возрастание плотности тока и электрическое старение сопровождаются также окрашиванием кристаллов – появлением центров окраски $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ при протекании ионного тока. Обычно порог возникновения этих эффектов в постоянном поле составляет 100–200 нА/см², а при токе 10–20 мкА происходит полное окрашивание кристаллов. При этом проводимость кристаллов резко возрастает (более чем на два порядка) и, по-видимому, в значительной степени носит уже электронный характер.

С общих позиций электрохимии для ионных кристаллов протекание тока через кристалл при приложении электрического поля обусловлено действием как электрического потенциала, так и воздействием градиента химического потенциала, поскольку в кристалле возникает градиент концентрации ионов. Как уже отмечалось, калиевая решетка разупорядочена за счет переходов ионов калия в междуузельные позиции. Ионы, находящиеся в междуузельных позициях, а также ионные вакансии (пустоты в регулярной структуре) могут изменять свое положение под влиянием тепловых флуктуаций. При этих перемещениях, обычно ограниченных структурными дефектами (например дислокациями), ионы преодолевают потенциальные барьеры и некоторое время задерживаются в новых положениях. При отсутствии электрического поля перемещение заряженных частиц является неупорядоченным, случайным и не приводит к макроскопической поляризации. Внешнее электрическое поле вносит изменения в распределение ионов по дефектным местам кристаллической решетки, вследствие чего возникает индуцированная электрическим полем поляризованность.

Время релаксации этого вида поляризации, называемой ионной тепловой или релаксационной поляризацией, зависит от температуры, от особенностей реальной структуры КТР и от наличия примесей. Как правило, при температуре 300 К время релаксации составляет порядка 10^{-4} с. Следует также отметить, что протекание

тока через кристалл приводит к образованию объемного заряда, что неизбежно должно сопровождаться обратной диффузией ионов.

При комнатных температурах мы исследовали высокоомные кристаллы КТР с электрическим удельным сопротивлением $(1-5) \times 10^{10}$ Ом см, изготовленные в ООО “Кристаллы Сибири” (г. Новосибирск). Выращивание высокоомных монокристаллов КТР осуществлялось из полифосфатных растворов – расплавов. Для выращивания использовался модифицированный метод Чохральского – выращивание на ориентированную в направлении оси X затравку в градиентном температурном поле. Разработка технологии выращивания высокоомных кристаллов позволила выбрать оптимальный состав флюса и оптимальные технологические режимы для выращивания высококачественных кристаллов с заданными свойствами. Для выращенных высокоомных кристаллов КТР предельно допустимая напряженность электрического поля, при которой еще не происходила их электрохромная деградация, составляла около 4000 В/см при комнатной температуре.

Представляет интерес, с точки зрения понимания механизмов проводимости этих кристаллов, проведение исследований кинетики их проводимости в импульсном режиме. Насколько нам известно, таких исследований до настоящего времени не было проведено.

Экспериментальное исследование кинетики проводимости кристаллов КТР в импульсном режиме

При проведении экспериментов использовался нестационарный метод, связанный с изучением зависимостей токов проводимости от времени при резком изменении напряженности электрического поля, приложенного к кристаллу. С точки зрения изложенных выше представлений, возникновение тока проводимости в ионных кристаллах со слабосвязанными ионами (такими и являются кристаллы КТР), особенно с учетом протекающих процессов электролиза, приводит к образованию объемного заряда. В этих условиях проводимость будет иметь не только активную (омическую) составляющую, но и реактивную (емкостную). Таким образом, ток проводимости в кристалле при включении поля складывается из емкостного тока, обусловленного такими процессами, как зарядка и разрядка геометрической емкости кристалла, и тока,

обусловленного собственной проводимостью кристалла и его релаксационной поляризацией. Емкостной ток по сравнению с током проводимости имеет значительную величину, поэтому наблюдать на его фоне ток проводимости непросто. Спасает то, что время заряда и разряда геометрической емкости кристалла весьма мало по сравнению с характерными временами нарастания тока проводимости и этим можно воспользоваться при выборе схемы его измерения. В эксперименте использовались кристаллы КТР размерами $2,5 \times 2,5 \times 10,0$ мм³, на грани (001) которых напылены токопроводящие покрытия Cr + Au. Электрическая емкость кристалла составляла 4 пф. Использовался драйвер, основанный на применении полупроводниковых высоковольтных ключей, с амплитудой 850 В и длительностью фронта 10 нс. При этих параметрах в режиме короткого импульса длительностью порядка 1,0 мкс постоянная времени заряда емкости кристалла не более 100 нс. Несмотря на то, что время заряда емкости кристалла на порядок меньше длительности импульса, решить задачу отделения тока проводимости от емкостного тока при коротких длительностях импульса весьма сложно, а может быть, и невозможно. Поэтому в эксперименте использовался тот же драйвер, но формирующий импульсы большей длительности – в диапазоне 50–800 мкс. В этом режиме длительность фронта импульса составляла 0,5 мкс и, соответственно, время заряда емкости кристалла не превышало 0,5 мкс.

Для измерений использовался компенсационный метод [7], позволяющий полностью компенсировать емкостной ток и регистрировать

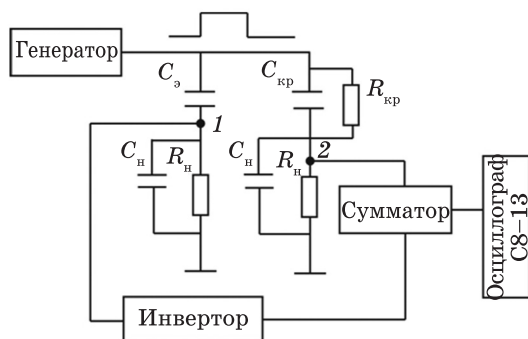


Рис.1. Схема измерения проводимости кристаллов КТР в импульсном режиме. C_0 – эталонная емкость, $C_{кр}$ – собственная емкость кристалла, $R_{кр}$ – сопротивление кристалла, $C_n = 0,5$ мкф – емкость нагрузки, $R_n = 470$ кОм – сопротивление нагрузки.

истинный ток проводимости. Схема измерений проводимости в импульсном режиме представлена на рис.1. В этой схеме параллельно сопротивлению нагрузки подключена емкость большой величины, поэтому на высоких частотах происходит шунтирование сопротивления нагрузки этой емкостью. Так, при $\tau_\phi = 10$ нс емкостное сопротивление C_n составляет 0,003 Ом. Кроме того, схема измерений содержит две ветви (1 и 2). В одной устанавливается кристалл, проводимость которого измеряется. В другой – эталонная емкость, величина которой равна емкости измеряемого кристалла. Емкость кристалла КТР размерами $2,5 \times 2,5 \times 10,0$ мм весьма малая. Поэтому в качестве эталонной емкости использовался небольшой отрезок коаксиального кабеля РК75 (электрическая погонная емкость этого кабеля равна 67 пф/м).

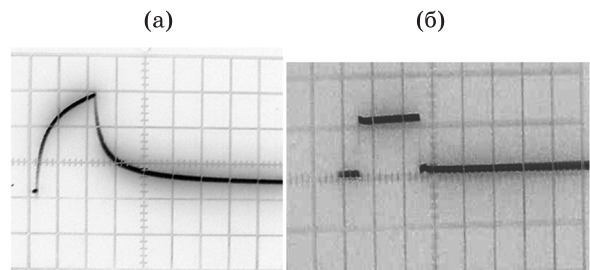


Рис.2. Осциллограммы импульсов тока проводимости кристаллов КТР (а) и RTP (б). а – развертка – 200 мкс/дел, шкала – 16 нА/дел; б – развертка – 200 мкс/дел, шкала – 6 нА/дел. Длительность импульса драйвера – 500 мкс, амплитуда – 850 В, частота следования импульсов – 1,0 кГц.

На следующем рисунке (рис. 2а) приведена осциллограмма регистрируемого токового импульса проводимости кристалла КТР. Как видно из рисунка, при включении и выключении электрического поля происходит медленное нарастание и, соответственно, уменьшение тока во времени, причем эти изменения носят релаксационный характер с временем релаксации после выключения поля $\tau_{\text{рел}} = 80$ мкс. После включения электрического поля за время порядка 5 мкс ток достигает значения не более 8 нА, что соответствует проводимости $0,9 \times 10^{-11}$ Ом⁻¹ см⁻¹. Для сравнения на рис. 2б представлена осциллограмма импульса тока проводимости кристалла RTP фирмы Raicol Crystals (Израиль) размерами $3,0 \times 3,0 \times 6,0$ мм. При таких временах включения электрического поля проводимости этих кристаллов практически не отличаются. В этом

режиме (длительность импульса 500 мксек, частота следования 1,0 кГц) нами были проведены испытания кристаллов КТР на ресурс. После воздействия 10^9 импульсов электрическое сопротивление кристаллов практически не изменилось и в объеме кристаллов не было обнаружено следов их электрохромной деградации.

Для определения истинного времени релаксации тока проводимости необходимо было провести измерения при существенно большей длительности импульса, когда ток через кристалл будет определяться только собственным сопротивлением кристалла. Для этих экспериментов использовался другой драйвер, формирующий импульс длительно-

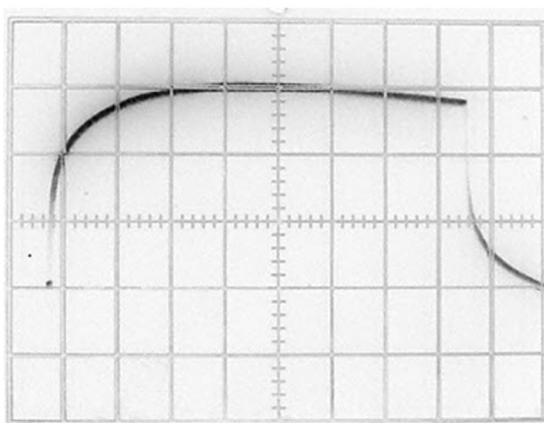


Рис.3. Осциллограмма импульса тока проводимости кристалла КТР. Развертка – 5,0 мс/дел, шкала – 32 нА/дел. Длительность импульса драйвера – 40 мс, амплитуда – 1000 В.

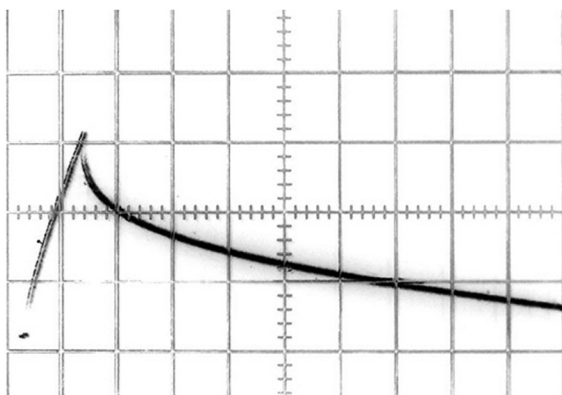


Рис.4. Осциллограмма импульса тока проводимости низкоомного кристалла КТР. Развертка – 500 мкс/дел, шкала – 64 нА/дел. Длительность импульса драйвера – 500 мкс, амплитуда – 850 В, частота следования импульсов – 5 Гц.

стью около 40 мс. Соответствующая осциллограмма приведена на рис. 3. Постоянная времени нарастания тока проводимости, измеренная по уровню 0,1–0,9, составила 5,2 мс. По последней осциллограмме также анализировался характер спада тока после окончания действия электрического импульса. Эта зависимость близка к релаксационной. Время релаксации, измеренное по осциллограмме, составляет 1,1 мс. Все вышеприведенные осциллограммы были получены для кристаллов при комнатной температуре.

Аналогичные эксперименты были проведены с низкоомными “стандартными” кристаллами КТР с удельным сопротивлением $1,8 \times 10^8$ Ом см. На рис. 4 представлена соответствующая осциллограмма импульса тока проводимости. Обращает на себя внимание, что по сравнению с высокоомными кристаллами в низкоомных КТР время релаксации тока после выключения электрического поля существенно больше и составляет (при длительности управляющего импульса 500 мкс) порядка 2,8 мс. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности применения в импульсных режимах модуляторов на низкоомных кристаллах. При высоких частотах следования импульсов, лежащих в килогерцовом диапазоне, через кристалл в паузах между импульсами протекает значительный ток, режим работы, по сути, является квазиимпульсным, а предельные напряженности используемого электрического поля, при которых кристаллы еще не подвержены электрохромной деградации, близки к значениям напряженности в режиме постоянного поля. Как показали наши испытания на ресурс, низкоомные кристаллы с удельным сопротивлением до 1×10^8 Ом см могут быть использованы в модуляторах при частотах не более 100 Гц. В таких режимах работы в них не наблюдались следы электрохромной деградации кристаллов при длительной работе.

Применение электрооптических модуляторов на кристаллах КТР в Nd:YAG-лазерах

Установленные закономерности изменения тока проводимости в кристаллах КТР в импульсном режиме существенно расширяют возможности их применения в электрооптике. В электрооптических модуляторах Nd:YAG-лазеров, управляемых драйверами с импульс-

ным смещением, длительность импульса смещения обычно лежит в диапазоне 50–300 мкс. В таком режиме ток проводимости через кристаллы КТР не превышает 100 нА и, как показали наши испытания на ресурс, практически нет ограничений использования модуляторов на кристаллах КТР, связанных с их электрохромной деградацией.

Исследованные экспериментальные образцы модуляторов на кристаллах КТР были использованы для реализации режимов генерации наносекундных импульсов (режимов Q-switch) Nd:YAG-лазеров с ламповой накачкой. Модулятор в лазере использовался в качестве оптического затвора, работающего по четвертьволновой схеме [5]. На затвор от драйвера подавалось не постоянное смещающее напряжение, как в традиционных схемах управления, а импульсное напряжение смещения с регулируемой длительностью. В такой схеме мгновенное выключение потерь в резонаторе и, соответственно, формирование светового импульса происходило на спаде импульса, формируемого драйвером.

Работа модулятора основана на поперечном электрооптическом эффекте. Излучение в кристаллах КТР распространяется вдоль оси X, а управляющее напряжение прикладывается вдоль оси Z, при этом направление поляризации излучения составляет угол 45° с осями Y и Z. Из-за того, что направление излучения не совпадает с направлением оптической оси кристалла, существенную роль играет разность фаз, связанная с естественной анизотропией. Компенсация естественного двулучепреломления и его температурной зависимости достигается за счет использования в модуляторе двух кристаллов,

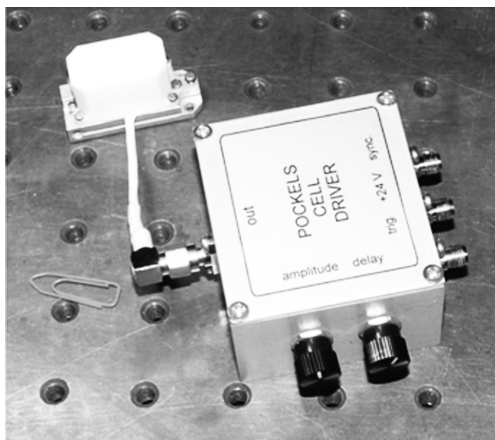


Рис. 5. Внешний вид модулятора с драйвером.

оси Z которых развернуты друг относительно друга на 90°. Для того чтобы при этом индуцированный в двух кристаллах электрическим полем набег фаз суммировался, вектор напряженности управляющего поля в одном из кристаллов должен совпадать с направлением оси Z, а в другом – быть противоположным оси Z.

Фотография модулятора с драйвером представлена на рис.5.

Технические характеристики модулятора и драйвера приведены ниже.

КТР-модулятор

Длина волны	1,064 мкм
Размеры кристаллов (X×Y×Z)	10,0×6,0×6,0 мм
Электрическая проводимость кристаллов вдоль оси Z при T = 20 °C	2×10 ⁻¹¹ Ом ⁻¹ см ⁻¹
Коэффициент контрастности	> 100
Четвертьволновое напряжение на λ = 1,064 мкм	1200 В
Коэффициент пропускания на λ = 1,064 мкм	98%
Порог разрушения кристаллов на λ = 1,064 мкм	600 МВт/см ²
Габаритные размеры модулятора	23×41×17 мм

Драйвер

Максимальная частота повторения импульсов	1,0 кГц
Напряжение смещения	импульсное
Длительность импульса	50–500 мкс
Длительность спада импульса	< 10 нс
Максимальное значение амплитуды импульса	1400 В
Амплитуда запускающего импульса	5 В
Напряжение питания	+24 В
Потребляемый ток при максимальной частоте	< 0,2 А
Размеры	34×60×55 мм

Модулятор использовался для модуляции добротности резонатора Nd:YAG-лазера, который имел следующие выходные параметры генерации:

Средняя мощность	5 Вт
Частота повторения импульсов	50 Гц
Энергия в импульсе	100 мДж
Длительность импульса (по полуширине)	10 нс

Типичная осциллограмма генерируемого лазером импульса представлена на рис. 6.

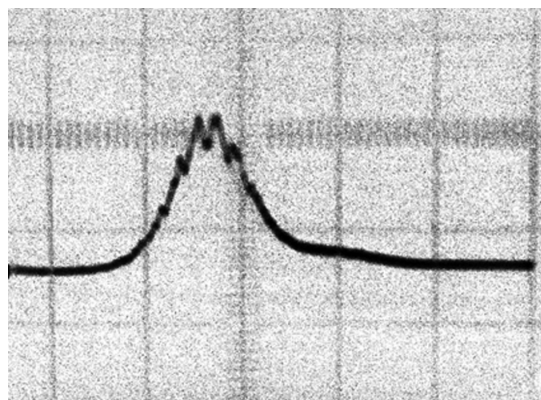


Рис. 6. Типичная осциллограмма импульса генерации. Развертка осциллографа – 10 нс/дел.

Заключение

1. Установленные закономерности изменения тока проводимости в кристаллах КТР в импульсном режиме существенно расширяют возможности применения этих кристаллов в электрооптике. В электрооптических модуляторах Nd:YAG-лазеров с импульсным смещением длительность импульса смещения обычно лежит в диапазоне 50–300 мкс. В таком режиме ток проводимости через кристаллы КТР с удельным сопротивлением $(1-5) \times 10^{10}$ Ом см не превышает 100 нА и, как показали наши испытания на ресурс, практически исключаются ограничения на использование модуляторов на кристаллах КТР, связанные с их электрохромной деградацией.

2. Показано, что при невысоких частотах следования импульсов, не превышающих 100 Гц, стандартные низкоомные кристаллы КТР с удельным сопротивлением 1×10^8 Ом см также могут быть использованы в модуляторах с импульсным смещением. Однако при более высоких частотах, лежащих в килогерцовом диапазоне, в таких кристаллах в паузах между импульсами протекает значительный ток, режим работы, по сути, является квазиимпульсным, а предельные напряженности используемого электрического поля, при которых кристаллы еще не подвержены электрохромной деградации, близки к значениям напряженности в режиме постоянного поля.

3. Изготовлены экспериментальные образцы модуляторов на кристаллах КТР, управляемые драйвером с импульсным смещением, и показано, что они могут быть успешно применены в Nd:YAG-лазерах.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Лемешко В.В., Обуховский В.В., Стоянов А.В., Павлова Н.И., Писанский А.И., Коротков П.А. Электрохромный эффект в кристаллах титанат фосфата калия // Украинский физический журнал. 1986. Т. 31. № 11. С. 1747–1750.
2. Bierlein J.D., Vanherzeele H. Potassium Titanyl Phosphate: Properties and New Applications // JOSA. B. 1989. V. 6. № 4. P. 622–633.
3. Ebbers C.A., Velsko S.P. High Average Power KTiOPO₄ electrooptic Q-switch // Appl.Phys. Lett. 1995. V. 67. № 5. P. 593–595.
4. Roth M, Tseitlin M, Angert N. Oxide Crystals for Electro-Optic Q-Switching of Lasers // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. № 1. P. 86–95.
5. Русов В.А., Серебряков В.А., Каплун А.Б., Горчаков А.В. Применение модуляторов на кристаллах КТР в Nd:YAG-лазерах с высокой средней мощностью // Оптический журнал. 2009. Т.76. № 6. С. 6–15.
6. Шалдин Ю.В., Matyjasik S., Рабаданов М.Х., Angert N., Roth M., Tseitlin M. Пироэлектрические свойства высокоомных кристаллов KTiOPO₄ в области температур 4,2–300 К // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 5. С. 858-863.
7. Русов В.А., Захарова Н.А., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Исследование релаксационных процессов электропроводности кристаллов калий титанит фосфата // Тезисы докладов IV Международной конференции по современным методам теоретической и экспериментальной электрохимии. г. Плес, ИХР РАН, 2012. С.132.