



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 35 956 T2 2007.05.10

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 015 936 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 35 956.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/SE97/00026

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 900 836.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1997/025648

(86) PCT-Anmeldetag: 10.01.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 17.07.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.07.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.05.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.05.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: G02F 1/05 (2006.01)  
C30B 33/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9600140 12.01.1996 SE

9604264 19.11.1996 SE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Cobolt AB, Stockholm, SE

(72) Erfinder:

KARLSSON, H kan, S-116 37 Stockholm, SE;  
ARVIDSSON, Gunnar, S-112 44 Stockholm, SE;  
HENRIKSSON, Peter, S-122 63 Enskede, SE;  
LAURELL, Frederik, S-182 34 Danderyd, SE

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München

(54) Bezeichnung: METHODE ZUR POLARISATION OPTISCHER KRISTALLE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Flux-grown-Kristallen vor dem Durchführen einer Polarisation und ein Verfahren zum Überwachen einer periodischen Polarisation ferroelektrischer Kristalle durch Nutzung des elektro-optischen Effekts des Kristalls sowie die Verwendung polarisierter Kristalle, wie nachstehend beschrieben. Die Erfindung betrifft im Besonderen Anwendungen periodisch polarisierter Kristalle, um zum Teil Licht oder andere elektromagnetische Strahlung mit neuen Wellenlängen durch nichtlineares optisches Frequenzmischen zu erzeugen (Frequenzverdopplung, Differenzfrequenzerzeugung, Summenfrequenzerzeugung, optische parametrische Oszillation etc.), zum Teil für elektrooptische Anwendungen, wie zum Beispiel die Lichtstrahlmodulation, und zum Teil für akustische Anwendungen, wie zum Beispiel die Erzeugung akustischer Wellen aus über den Kristall angelegten elektrischen Spannungen.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Periodisch polarisierte Kristalle aus nichtlinearen optischen, elektrooptischen und akustooptischen Kristallen, wie beispielsweise Kaliumtitanylphosphat (KTiOPO<sub>4</sub>), das als KTP bezeichnet wird, und andere Kristalle derselben Kristallfamilie, wie beispielsweise die Isomorphe KTA, das als Kaliumtitanylarsenat bekannt ist, RTA, das als Rubidiumtitanylarsenat bekannt ist, CTA, das als Cäsiumtitanylarsenat bekannt ist, RTP, das als Rubidiumtitanylphosphat bekannt ist, und andere Kristalle werden vorzugsweise nach dem so genannten Flux-Verfahren gezüchtet.

**[0003]** Periodisch polarisierte Kristalle sind hauptsächlich zum nichtlinearen optischen Frequenzmischen und insbesondere zum Erzeugen von Licht mit neuen Wellenlängen auf der Basis von Licht der verfügbaren Laser-Wellenlängen verwendet worden. Gegenwärtig besteht der Wunsch nach neuen, auf diesem Prinzip basierenden Strahlungsquellen. Periodisch polarisierte Kristalle können jedoch auch bei elektrooptischen und akustischen Anwendungen eingesetzt werden. Ein Beispiel einer akustooptischen Anwendung besteht darin, dass ein Braggsches Gitter, das einen periodisch variierenden Brechungsindeks aufweist, in einem periodisch polarisierten Kristall in Reaktion auf eine über den Kristall durch das Medium homogener Elektroden angelegten Spannung auftritt. Diese Anwendung kann zum Beispiel zum Modulieren oder Ablenken eines Laserstrahls verwendet werden.

**[0004]** Die polarisierten Kristalle können auch als so genannte akustische Wandler verwendet werden,

d.h. sie werden zum Erzeugen oder Erfassen einer akustischen Welle mit Hilfe des piezoelektrischen Effekts eingesetzt. Wenngleich diese physikalischen Phänomene und Anwendungen an sich hinreichend bekannt sind, bieten die periodisch polarisierten Kristalle im Vergleich zu Standard-Kristallen deutliche Vorteile und umfassendere Möglichkeiten im Hinblick auf die Ausführung gut funktionierender Komponenten.

**[0005]** Die quasi-phasenangepassten, periodisch polarisierten Kristalle, die in diesem Kontext von Bedeutung sind, basieren auf dem Prinzip, dass in einem bestehenden Kristall periodisch angeordnete Bereiche wechselnder Kristallorientierung und dadurch periodisch variierende nichtlineare optische, elektro-optische und akustooptische Eigenschaften erzeugt werden. Dies wird vorzugsweise durch Anlegen einer elektrischen Spannung über den Kristall mit Hilfe einer periodischen Elektrodenstruktur erreicht und erfolgt somit ohne ein mechanisches Zersetzen des Kristalls.

**[0006]** Die veröffentlichte europäische Patentanmeldung Nr. 0 687 941 A2 lehrt die Bildung von invertierten oder umgepolten ferroelektrischen Domänenbereichen, indem unter anderem über ein Substrat oder Kristall eine linear steigende Spannung angelegt wird, wobei beobachtet wurde, dass es möglich ist, einen Anstieg des Stromflusses durch das Substrat vorherzusagen. Wenn der vorhergesagte oder vorausgesagte Stromfluss erfasst wurde, kann die Polarisation als durchgeführt betrachtet und die Spannung abgeschaltet werden.

**[0007]** EP 0 466 260 A1 offenbart dotiertes KTP mit niedriger Leitfähigkeit und darauf basierende Vorrichtungen. Die ionische Leitfähigkeit eines durch das Hochtemperaturlösungs-Züchtverfahren gezüchteten KTP-Kristalls wird gesenkt, indem Ti<sup>4+</sup>-Ionen durch Dotierungsionen ausgetauscht werden. Das Dotieren erfolgt durch Zusetzen von Dotierungsmitteln zu der Schmelze des Kristallmaterials während des Wachstumsvorgangs. Zu den geeigneten Dotierungsionen gehören Cr<sup>+3</sup>, Ga<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup> und Mg<sup>+2</sup>.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0008]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, zu ermöglichen, dass periodisch polarisierte Kristalle aus nicht periodisch polarisierten Flux-grown-Kristallen, so genannten Einzeldomänen-Kristallen, hergestellt werden können.

**[0009]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Überwachen einer solchen Herstellung anzugeben.

**[0010]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, Anwendungen oder Verwendungsmöglichkeiten von

periodisch polarisierten Kristallen zum Erzeugen von Licht (elektromagnetische Strahlung) mit neuen Wellenlängen durch nichtlineares optisches Frequenzmischen (Frequenzverdopplung, Differenzfrequenzzerzeugung, Summenfrequenzzerzeugung, optische parametrische Oszillation etc.) aufzuzeigen.

**[0011]** Die vorliegende Erfindung wird ebenso für elektrooptische Anwendungen, wie beispielsweise die Lichtstrahl-Modulation, und für akustische Anwendungen, wie beispielsweise die Erzeugung akustischer Wellen aus über den Kristall angelegten elektrischen Spannungen, verwendet.

**[0012]** Um diese Aufgaben und Ziele zu erreichen, gibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum periodischen Invertieren von Domänen eines ferroelektrischen Kristalls an, wie in Anspruch 1 definiert.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0013]** Zum besseren Verständnis der Erfindung und zur Erläuterung weiterer Ausführungsbeispiele von dieser wird die Erfindung im Folgenden mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen erläutert. Darauf zeigen:

**[0014]** [Fig. 1](#) eine schematische Ansicht, wie der leitende Stromanteil und der Polarisations-Stromanteil bei einem Kristall mit sehr niedriger Leitfähigkeit getrennt werden können, indem der Strom, der bei dem Anlegen eines Spannungspulses durch einen Kristall fließt, gemessen wird;

**[0015]** [Fig. 2](#) eine schematische Ansicht der Anordnung einer Vorrichtung zum Überwachen einer Polarisierung von Flux-grown-Kristallen gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung; und

**[0016]** [Fig. 3](#) eine schematische Ansicht, welche darstellt, wie ein Mach-Zehnder-Interferometer zum Überwachen des Polarisationsvorgangs gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung verwendet wird.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

**[0017]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum periodischen Polarisieren von  $\text{KTiOPO}_4$ -Kristallen und anderen Kristallen derselben Familie, die unter anderem durch das Flux-Verfahren gezüchtet wurden, sowie dessen Anwendungsbereich.

**[0018]**  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) ist ein Kristall, der sehr gute optische nichtlineare Eigenschaften aufweist. Der Kristall wird standardmäßig in frequenzverdoppelten Lasersystemen und für optische parametrische Oszillatoren eingesetzt. KTP gehört zu der isomorphen

Kristallfamilie  $\text{MTiOXO}_4$ , wobei  $\text{M} = \{\text{K, Rb, Ti oder Cs}\}$  und  $\text{X} = \{\text{P oder As (lediglich für M = Cs)}\}$  ist. Jeder dieser Kristalle weist eine sich von den anderen Kristallen geringfügig unterscheidende Eigenschaft auf, zum Beispiel hinsichtlich der optischen Nichtlinearität, des optischen Durchlassbereichs, der Leitfähigkeit etc. Durch diese unterschiedlichen Eigenschaften wird die Flexibilität bei der Herstellung und Optimierung von Lasersystemen erhöht.

**[0019]** Ein wichtiger Faktor in der nichtlinearen Optik ist die Entwicklung der so genannten Quasi-Phasenanzapfungs-Technologie (QPM). Bei dieser Technologie wird die Nichtlinearität in dem nichtlinearen Material periodisch moduliert, um eine Phasen-Fehlanpassung in der Propagierungskonstante der alternierenden Lichtwellen zu kompensieren. Bei der Frequenzverdopplung, dem gebräuchlichsten und einfachsten nichtlinearen Verfahren, kann durch KTP eine Frequenzverdopplung mit einer Phasenanzapfung des Typs 2 bei Wellenlängen im grünen Bereich, jedoch nicht im kurzwelligeren Bereich, erzielt werden. Andererseits wurde sowohl blaues Licht als auch UV-Strahlung durch Quasi-Phasenanzapfung erzeugt.

**[0020]** Die Quasi-Phasenanzapfung bringt zudem eine höhere Effizienz als die Phasenanzapfung des Typs 2 mit sich aufgrund der Möglichkeit, dass der größte nichtlineare Koeffizient  $d_{33}$  verwendet werden kann und dass ein Alternieren zwischen allen Wellenlängen innerhalb des transparenten Spektrums des Kristalls durch eine geeignete Wahl der Periode bei der nichtlinearen Modulation ermöglicht wird. Der Großteil der Arbeiten an der Quasi-Phasenanzapfung wurde an Wellenleiterstrukturen durchgeführt, bei denen die standardmäßige periodische Domäneninversion mit Hilfe unterschiedlicher Diffusionsverfahren in Kombination mit Wärmebehandlungsverfahren erzielt wurde. Diese Verfahren sind gut geeignet für Wellenleiter, bei denen die Domäneninversion in den äußeren Schichten, in denen sich auch der Wellenleiter befindet, vorhanden ist.

**[0021]** Wellenleiter sind von besonderer Bedeutung bei Niedrigleistungsanwendungen, bei denen Diodenlaser verwendet werden, mit welchen das Licht auf eine kleine Querschnittsfläche mit hoher Leistungsdichte konzentriert wird. Andererseits sind Wellenleiter jedoch weniger für Hochleistungsanwendungen geeignet, da der Wellenleiter dabei unter anderem aufgrund der Hochleistungsdichte Schaden nehmen kann. In diesem Fall wird stattdessen in der Regel eine Frequenzumwandlung in großen Kristallen angewendet. Dies ermöglicht, dass das Licht ohne Erreichen der Schadensschwelle fokussiert werden kann und dass durch die hohe Leistung eine hohe Effizienz bereitgestellt wird.

**[0022]** Eine Quasi-Phasenanzapfung in großen

Kristallen kann bei Kristallen, die bei der Herstellung periodisch polarisiert wurden (Polumkehrung, Domäneninversion) oder bei Kristallen, die nach ihrem Wachstum polarisiert wurden, erzielt werden. Letzteres wird bevorzugt, da auf diese Weise ein periodisches Muster von weitaus besserer Qualität erzielt werden kann.

**[0023]** Im Jahr 1993 veröffentlichten Yamada et al. in dem Patent US-A 5,193,023 das Ergebnis der Frequenzverdopplung bei LiNbO<sub>3</sub> in Kristallen, die mit einer hohen Spannung periodisch polarisiert wurden. Die Kristalle waren dünn (< 0,2 mm) und in der c-Richtung geschnitten. An den positiven (c+) Flächen und an den negativen (c-) Flächen wurden Metallelektroden angelegt. Das Metall an der positiven Fläche war durch fotolithografische Verfahren periodisch gemustert und die zweite Elektrode war vollständig umhüllt. Die Elektroden wurden an eine Hochspannungs-Pulseinheit angeschlossen, und eine Polarisation wurde mit Pulsen einer Dauer von 100 ms und einer Feldstärke von 24 kV/mm durchgeführt.

**[0024]** Dieses Verfahren wurde später von mehreren Herstellern angewandt, und es wurden verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung des Verfahrens untersucht. Um ein gutes periodisch domäneninvertiertes Muster zu erhalten, ist es notwendig, die zu polarisierenden Bereiche von den nicht zu polarisierenden Bereichen wirksam zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde ein Fotoresist, der ein gutes Isoliermittel ist, verwendet. Dies kann auf mindestens zweierlei Weise erfolgen.

**[0025]** Zum einen können periodische Metallelektroden verwendet und ein Fotoresist auf diese Elektroden und auf den zwischen liegenden Bereich aufgebracht werden. Hierdurch wird das Auftreten störender Feldlinien, die eine unerwünschte Domäneninversion verursachen und dadurch die Struktur des Polarisationsmusters beeinträchtigen, zwischen den Elektroden verhindert.

**[0026]** Eine weitere zur periodischen Domäneninversion verwendete Möglichkeit besteht darin, lediglich ein periodisches Photoresist-Muster herzustellen und den Kristall durch Flüssigelektroden elektrisch zu kontaktieren. Dieses von Webjörn, Electronic Letters, Bd. 30, S. 894, 1994, entwickelte Verfahren ist das zweckdienlichste Verfahren und bringt gute Ergebnisse.

**[0027]** Obwohl die periodische Domäneninversion hauptsächlich bei LiNbO<sub>3</sub> untersucht wurde, sind vor kurzem Ergebnisse von Untersuchungen bei LiTaO<sub>3</sub> und KTP vorgelegt worden. In „Chen, Risk, Periodic Poling of KTiOPO<sub>4</sub> Using An Applied Electric Field, Electronic Letters, Bd. 30, 1516–1517 (1994)“ polarisierten Chen und Risk 1 mm dickes KTP periodisch

und zeigten eine effektive Frequenzverdopplung von blauem Licht mit einem Polarisationsverfahren auf, das dem von Webjörn angewandten Verfahren ähnlich ist.

**[0028]** LiNbO<sub>3</sub> ist ein Material, das zur Quasi-Phasenanzuordnung gut geeignet ist. Es weist eine hohe Nichtlinearität auf und wird in großen Kristallen einer guten gleichmäßigen Qualität erzeugt. Mit ihm können Komponenten kostengünstig in einem reproduzierbaren Herstellungsverfahren bereitgestellt werden. Dennoch weist die periodische Domäneninversion bei LiNbO<sub>3</sub> einige Nachteile im Vergleich zu KTP auf. Zunächst einmal war es schwierig, das Polarisationsverfahren im Hinblick auf dickere Proben auszuweiten. Zwar sind in jüngster Zeit brauchbare Proben mit einer Dicke von 0,5 mm hergestellt worden, doch wurde bereits in der ersten Publikation KTP mit einer Dicke von 1 mm polarisiert.

**[0029]** Die Dicke der Proben ist im Hinblick auf die Frequenzumwandlung bei Hochleistungslasern und optischen parametrischen Oszillatoren von größter Bedeutung. Bei Hochleistungslasern kann es wünschenswert sein, dass die Fokussierung nicht im nichtlinearen Kristall erfolgt. Ist der Durchmesser des Laserstrahls größer als 1 mm, so ist ein Kristall mit einer Dicke von mehreren Millimetern wünschenswert, um Schwierigkeiten im Zusammenhang mit dem Randeffekt (edge effect) zu verhindern. Bei optischen parametrischen Oszillatoren (OPOs) ist es wichtig, eine große Länge zu erhalten, so dass das Fokussieren durch den Kristall einen Strahldurchmesser im Rand ergibt, der ebenso größer als 1 mm sein kann.

**[0030]** OPOs sind Lichtquellen, die mit Licht bei einer Winkelfrequenz  $\omega_1 = 2\pi c/\lambda$  gepumpt werden, wobei  $\omega_2$  und  $\omega_3$  aus Schall erzeugt werden. Die Energiebedingung ist  $\omega_1 = \omega_2 (1/\lambda_1 = 1/\lambda_2 + 1/\lambda_3)$ .  $\omega_1$  und  $\omega_2$  werden aus der Phasenanzuordnungsbedingung  $k_1 = k_2 + k_3$  ermittelt, wobei  $k = 2\pi n/\lambda$  ist.  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  ändern sich, wenn der Brechungsindex  $n$  verändert wird, d.h. es wird eine abstimmbare Lichtquelle erhalten; siehe zum Beispiel „Optical Electronics“, A. Yariv, ISBN 0-03-070289-5.

**[0031]** Soweit dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt beurteilt werden kann, ist es in absehbarer Zeit nicht möglich, LiNbO<sub>3</sub> in der für diese Anwendungen notwendigen Dicke zu polarisieren.

**[0032]** Hinsichtlich der Kurzwellen-Frequenzverdopplung von violettem Licht und UV-Licht ist es ebenso unwahrscheinlich, dass in der nahen Zukunft gut polarisierte Kristalle in LiNbO<sub>3</sub> erfolgreich hergestellt werden, während dies bei KTP möglich ist.

**[0033]** Als Chen und Risk KTP polarisierten, verwendeten sie zeitweise hydrothermisch gezüchtete Kristalle. Diese Kristalle sind normalerweise durch

eine niedrige ionische Leitfähigkeit in der Größenordnung von  $10^{-6}$  S/cm gekennzeichnet. Der gängigste Typ von KTP besteht ansonsten in Flux-grown-Kristallen mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $10^{-6}$  S/cm. Diese Kristalle werden gegenwärtig von vielen verschiedenen Kristallherstellern auf der ganzen Welt produziert. Hydrothermisch gezüchtete Kristalle sind dagegen nur von einem Lieferanten im Handel erhältlich. Dieser Lieferant hatte zeitweise enorme Schwierigkeiten, Kristalle zu liefern, und verlangt einen weit aus höheren Preis als derjenige, der für Flux-grown-Kristalle verlangt wird.

**[0034]** Andere nach dem Flux-Verfahren gezüchtete Kristalle der KTP-Familie sind ebenso im Handel erhältlich. Obwohl diese verschiedenen Kristalle einander ähnlich sind, weisen alle leicht unterschiedliche Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich der Leitfähigkeit, transparenten Bereichen und der Nichtlinearität, auf.

**[0035]** In gemäß der Erfindung durchgeföhrten Untersuchungen zur periodischen Polarisation von KTP und dessen Isomorphen wurde festgestellt, dass die Leitfähigkeit diejenige Eigenschaft ist, die die Qualität der endgültigen periodischen Struktur am meisten beeinflusst. Um eine Domäneninversion zu erzielen, ist es notwendig, dass über dem Kristall ein Feld erhalten bleibt, welches das Koerzitivfeld übersteigt, bis die ferroelektrische Domäne neu orientiert ist. Durch einen Kristall mit hoher Leitfähigkeit fließt ein starker Strom, wenn über den Kristall eine hohe Spannung angelegt wird.

**[0036]** Bei den vorgenannten Untersuchungen traten mehrere Probleme bei dem Versuch auf, Flux-grown KTP nach dem von Chen und Risk in Bezug auf hydrothermisches KTP beschriebenen Verfahren periodisch zu polarisieren.

**[0037]** Es ist schwierig, eine ausreichend hohe Spannung über die Probe für die Domäneninversion aufrechtzuerhalten, da der durch den Kristall fließende Strom die Spannung senkt. Das trifft insbesondere dann zu, wenn der Kristall Bereiche mit leicht unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. In diesem Fall kann die Spannung in einigen Bereichen mehr als ausreichend und in anderen Bereichen unzureichend sein.

**[0038]** Ein durch den Kristall fließender sehr hoher Strom kann zu einem dauerhaften Schaden führen. Dieser Schaden kann sowohl ein so genannter elektrochromischer Schaden sein, bei dem der Kristall an Transparenz verliert, eine Foto-Avalanche-Ionisierung, die zu einem Durchbruch zwischen den Elektroden führt, als auch eine vollkommene Zerstörung des Kristalls.

**[0039]** Es kann im Allgemeinen festgestellt werden,

dass es leichter ist, Kristalle mit niedriger Leitfähigkeit zu polarisieren.

**[0040]** Die Knappheit von hydrothermischem KTP und dessen hoher Preis erfordern das Bereitstellen eines Ersatzes. Es wurde gezeigt, dass mehrere durch das Flux-Verfahren gezüchtete Isomorphe von KTP eine niedrigere Leitfähigkeit als KTP aufweisen. Dies trifft zum Beispiel auf RTA, CTA und RTP zu. Diese Kristalle können weitaus leichter periodisch polarisiert werden als Flux-grown KTP. Eine niedrige Durchschnittsenergie kann der Probe durch Stromstoßgabe mit kurzen Pulsen und einer niedrigen Wiederholfrequenz (niedriger Arbeitszyklus) zugeführt werden, wobei die Pulsennergie ausreichend hoch ist, um eine Domäneninversion zu erzielen.

**[0041]** Es wurde zudem festgestellt, dass bestimmte Dotierungsmittel, die auf KTP angewandt werden können, die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen senken können. Dies trifft unter anderem auf Ga und Sc zu. Diese Kristalle können leichter polarisiert werden. In diesem Fall wurde das Dotierungsmittel der Flux-Schmelze zugesetzt und somit relativ gleichmäßig in dem Kristall verteilt. Ein Verfahren zum Senken der Leitfähigkeit eines Flux-grown KTP besteht darin, in dem Kristall einen Ionenaustausch zu bewirken. Dieses Verfahren ist dasselbe wie dasjenige, das bei der Herstellung von Wellenleitern verwendet wird. Die Leitfähigkeit kann um eine Zehnerpotenz oder mehr durch einen Austausch von Rb in KTP gesenkt werden, was ausreicht, um einen Kristall zu erhalten, der leicht periodisch polarisiert werden kann.

**[0042]** Im Folgenden wird ein Verfahren zur Herstellung beschrieben, welches die Durchführung einer periodischen Polarisation in Flux-grown KTP ermöglicht.

**[0043]** Es ist bislang nicht möglich gewesen, eine gesteuerte elektrische Polarisation von Flux-grown-Kristallen des optisch nichtlinearen und ferroelektrischen KTP-Materials zu erzielen. Das liegt daran, dass die Atomgitterstruktur in KTP in der z-Richtung des Kristalls kanalähnliche Strukturen bildet, in denen die Ionen (vorzugsweise  $K^+$ -Ionen) eine hohe Mobilität aufweisen. Die daraus resultierende hohe und ausgeprägte anisotropische ionische Leitfähigkeit verringert die Möglichkeit, über den Kristall ein elektrisches Potential zu erzielen, das dem für das Bewirken einer Domäneninversion erforderlichen so genannten Koerzitivfeld entspricht. Stattdessen verursacht der hohe Strom irreversible Veränderungen in dem Material, wodurch dieses für eine weitere Polarisation unbrauchbar wird. Eine periodische Polarisation von Flux-grown KTP wäre allerdings wünschenswert, da diese Kristalle mit einer guten Homogenität und zu einem geringen Preis im Vergleich zu hydrothermischem KTP gezüchtet werden können.

**[0044]** Das Verfahren basiert darauf, dass an den Kristallflächen durch Diffusion einer anderen Substanz eine Schicht mit einer niedrigeren ionischen Leitfähigkeit gebildet wird. Ein Beispiel eines derartigen Verfahrens besteht darin, dass der KTP-Kristall in geschmolzenes  $\text{RbNO}_3$  getaucht wird, was zu einem Ionenaustausch zwischen  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  führt, um so eine Schicht aus  $\text{Rb}_{x}\text{K}_{1-x}\text{TiOPO}_4$  an den Flächen des Kristalls zu bilden. Findet der Ionenaustausch über einen längeren Zeitraum statt, so beträgt die Konzentration ( $x$ ) von Rb an der Fläche 100% oder nahezu 100%. Die Konzentration nimmt dann in Richtung der Tiefe des Kristalls ab. Die ionenausgetauschte Schicht weist eine weitaus niedrigere ionische Leitfähigkeit als der Großteil des Kristalls auf. Wird dann ein elektrisches Potential an den Kristall angelegt, so befindet sich infolge der Spannungsteilung der größere Teil der Spannung über dem ionenausgetauschten Bereich.

**[0045]** Eine dem Koerzitivfeld entsprechende Spannung kann in den ionenausgetauschten Bereichen bei einer gegebenen angelegten Spannung erzielt werden, um eine Keimbildung einer invertierten Domäne zu erhalten. Diese invertierte Domäne kann sich dann unter dem Einfluss des remanenten elektrischen Feldes durch den restlichen Teil des Kristalls fortsetzen.

**[0046]** Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass für eine periodische Polarisation von KTP ein Ionenaustausch mit  $\text{RbNO}_3$  zusammen mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bereits zu einem früheren Zeitpunkt von W. Risk und S. Lau, „Chemical Patterning Technique for Periodic Poling of KTP Waveguides, in Nonlinear Guided Waves and Their Applications, Bd. 15, 1996, OSA Technical Digest Series (Optical Society of American, Washington, DC, 1996)“, S. 47–49, durchgeführt wurde. Bei dem Ionenaustausch mit  $\text{Ba}^{2+}$  wird die Leitfähigkeit erhöht, da  $2\text{K}^+$  durch ein  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion und eine Leerstelle ersetzt wird. Die ionische Leitfähigkeit steigt mit einer zunehmenden Anzahl von Leerstellen stark an. In diesem Fall wurde jedoch hydrothermisches KTP verwendet, welches bereits eine ausreichend niedrige ionische Leitfähigkeit aufweist, und der Ionenaustausch wurde periodisch durchgeführt mit dem Ziel, einer Domäneninversion entgegenzuwirken, was somit in direktem Widerspruch zu dem oben Beschriebenen steht. Im Folgenden werden Beispiele gegeben, wie ein Ionenaustausch bei Flux-grown-Kristallen durchgeführt werden kann.

**[0047]** Eine in c-Richtung geschnittene Platte eines Flux-grown KTP-Kristalls, der mit den bekannten Verfahren nicht polarisiert werden kann, wurde einem Ionenaustausch-Verfahren in  $\text{RbNO}_3$  bei  $350^\circ\text{C}$  für sechs Stunden unterzogen. Der Kristall war nicht mit einem Muster versehen, und der Ionenaustausch fand auf beiden Seiten der Platte statt. Es wurde festgestellt, dass die quer zur Platte in Richtung der

c-Achse gemessene Leitfähigkeit abnahm. Das Ausmaß dieser Verringerung schwankte entsprechend der Qualität des Kristalls, betrug jedoch in der Regel eine oder mehrere Zehnerpotenzen. Das piezoelektrische Signal, das häufig zum Prüfen der Domänenmuster der Kristalle verwendet wird, steigt bei dem Ionenaustausch an. Die Polarisation wurde durch Anlegen eines periodischen Elektrodenmusters an eine der beiden c-Flächen (c+ oder c-) bewirkt. Die Elektrode kann eine Metallelektrode oder eine Flüssigelektrode und die Isolierung ein Fotoresist sein. Der Kristall wurde durch Anlegen von elektrischen Spannungspulsen, welche normalerweise 60 ms andauerten, polarisiert. Es wurde ein elektrooptisches Messverfahren angewandt, um festzustellen, wann die Polarisation stattgefunden hat. Es wurden Pulse mit sukzessive steigenden Spannungen verwendet, und zu Beginn der Polarisation wurde dieselbe oder eine etwas höhere Spannung für die folgenden Pulse verwendet, bis die Polarisation abgeschlossen war.

**[0048]** Bei bestimmten Experimenten kann auch eine Online-Frequenzverdopplung als Überwachungsverfahren verwendet werden, z.B. im Hinblick auf Kristalle, die zur Frequenzverdopplung von Nd:YAG-Lasern mit einem Muster versehen werden. Die Experimente zeigen zudem, dass eine Polarisation von höherer Qualität erzielt wird als bei einer Polarisation von hydrothermisch gezüchtetem KTP. Das kann daran liegen, dass die Kristalle eine einheitlichere Leitfähigkeit nach dem Ionenaustausch erhalten und daher bei einer gegebenen Spannung homogener polarisiert werden können. Die Leitfähigkeit schwankt häufig sehr stark über der Kristallfläche von hydrothermisch gezüchtetem KTP und auch von Flux-grown-Kristallen.

**[0049]** Dasselbe Experiment wurde mit dem Ziel durchgeführt, nur auf einer Seite der Platte einen Ionenaustausch zu bewirken, wobei in diesem Fall vor dem Ionenaustausch eine Seite der Platte mit Metall beschichtet wurde und der Austausch wiederum mit  $\text{RbNO}_3$  bewirkt wurde. Hierbei kann entweder die c+-Seite oder die c-Seite für den Ionenaustausch verwendet werden. Die ionenausgetauschte Seite wird dann mit Metall oder einem Fotoresist-Muster periodisch strukturiert, und die Polarisation wird auf dieselbe Weise wie oben beschrieben durchgeführt. Die optischen Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen des obigen Beispiels.

**[0050]** Für einen periodischen Ionenaustausch wurde eine auf die c+-Seite oder auf die c-Seite aufgebrachte periodische Metallmaske verwendet. Die Maske kann beispielsweise aus Titan bestehen und durch Fotolithografie mittels Abheben hergestellt sein. Für den Ionenaustausch wurde  $\text{RbNO}_3$  in einer Konzentration von 100% verwendet, um die Leitfähigkeit des ionenausgetauschten Bereichs zu senken und einen polarisierbaren Kristall zu erhalten. Die

Rückseite war während des Ionenaustauschs mit einer vollständig umhüllten Elektrode abgedeckt. Die Metallmaske wurde nach dem Ionenaustausch entfernt. Dies kann durch kurzes HF-Ätzen, EDTA-Ätzen oder eine andere Art von Metallätzen erfolgen. Der Kristall wird mit einer voll umhüllten Elektrode, Metall- oder Flüssigelektrode, polarisiert, d.h. es wird keine periodisch angeordnete Elektrode verwendet. Der periodisch ionenausgetauschte Bereich kann nun domäneninvertiert werden, während die verbleibenden Bereiche nicht invertiert bleiben. Die optischen Ergebnisse entsprachen den obigen Ergebnissen.

**[0051]** Ein Flux-grown KTP-Kristall wurde einem Ionenaustausch entsprechend der oben genannten ersten beiden Experimente unterzogen. Der Kristall wurde anschließend auf einer Seite mit einer Metallmaske, wie z.B. einer Titanmaske, periodisch gemustert. Die andere Seite wurde mit einer vollständig bedeckenden Metallmaske abgedeckt. Der Kristall wurde dann einem Ionenaustausch in einer Mischung von 5% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 95% RbNO<sub>3</sub> für die Dauer von einer Stunde und bei einer Temperatur von 350°C unterzogen. Anschließend wurden die Masken entfernt und der Kristall wurde mit einer voll umhüllten Elektrode polarisiert. Eine Polumkehrung findet dann nur in den Bereichen statt, die keinem Ionenaustausch in dem zweiten Bad mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unterzogen wurden. Der Grund hierfür ist, dass das bei dem Ionenaustausch in den Kristall wandernde Ba<sup>2+</sup>-Ion zweiwertig ist und diesem eine Leerstelle folgt, während gleichzeitig zwei einwertige K-Ionen aus der Schmelze diffundieren. Die Leerstellen in diesem Bereich führen zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit und verhindern somit, dass eine Polumkehrung stattfindet. Der erste Ionenaustausch bewirkt eine Verringerung der Leitfähigkeit über den gesamten Kristall und ermöglicht somit, dass der Kristall polarisiert werden kann. Der zweite Ionenaustausch bewirkt, dass die Leitfähigkeit stellenweise ansteigt, so dass in diesen Bereichen keine Polarisation stattfinden kann.

**[0052]** Die optischen Ergebnisse des Experiments entsprachen ebenso den Ergebnissen vorheriger Experimente.

**[0053]** Der Ionenaustausch führt zu einem Verwachsungsgradienten in der Kristallfläche. Mit diesem Verwachsungsgradienten geht zudem eine starke innere mechanische Belastung einher. Nach dem Ionenaustausch kann das Diffusionsprofil entfernt werden, und die Belastung in dem Kristall kann durch Wärmebehandlung des Kristalls nach dem periodischen Polarisieren verringert werden. Das Entfernen des Diffusionsprofils und die Verminderung der Belastung können über einen Zeitraum erfolgen, der von einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden bei einer Temperatur von 300 bis 500°C oder höher reicht.

**[0054]** Bei der Mehrheit der untersuchten Kristalle, die gemäß dem Experiment erzeugt wurden, wurde im Hinblick auf die Frequenzverdopplung eine Effizienz erreicht, die einer effektiven Nichtlinearität d33 entspricht, welche besser als 50% des theoretischen Optimums ist. Eine wirksame Länge kann aus der spektralen Bandbreite errechnet werden. Die Länge ist ebenso größer als 50% der tatsächlichen physikalischen Länge.

**[0055]** Die Herstellung von Flux-grown-Kristallen, die keine geringe Leitfähigkeit besitzen, ist notwendig, um zu ermöglichen, dass derartige Kristalle mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Anordnung und auch mittels anderer Polarisationsverfahren und -vorrichtungen polarisiert werden können. Wie bereits erwähnt, konnte dies mit Hilfe der bekannten Verfahren und Anordnungen nicht in einer zufrieden stellenden Art und Weise erreicht werden.

**[0056]** Bei Materialien mit sehr niedriger Leitfähigkeit, wie zum Beispiel hydrothermischem KTP, LiNBO<sub>3</sub> und LiTaO<sub>3</sub>, kann die Polarisierung aktiv überwacht werden, so dass die periodische Struktur durch das Verfolgen des durch den Kristall fließenden Stroms bei dem Polarisationsverfahren optimal wird. Wie in [Fig. 1](#) erkennbar, weist der Strom zwei Anteile auf. Der erste I<sub>1</sub> dieser Anteile entspricht der Impedanz, die durch den Kristall in dem äußeren Stromkreis der Spannungseinheit gebildet wird. Der zweite Anteil I<sub>2</sub> entspricht der während der Polarisierung des Kristalls stattfindenden Ladungsübertragung. Zum Invertieren der ferroelektrischen Domäne wird eine bestimmte Energiemenge benötigt, wobei diese Energie einer angelegten Ladung  $Q = 2P_g A$  entspricht und P<sub>g</sub> die spontane Polarisierung des Materials und A der invertierte Bereich ist. Als typische Beispiele liegt I<sub>1</sub> im μA-Bereich für hydrothermisch gezüchtetes KTP und im mA-Bereich für Flux-grown KTP. I<sub>2</sub> liegt normalerweise im μA-Bereich.

**[0057]** [Fig. 1](#) zeigt einen Schaltkreis zum Polarisieren von Kristallen mit niedriger Leitfähigkeit, wobei der Schaltkreis eine Spannungspulse erzeugende Spannungseinheit **10** und einen Amperemeter **12** umfasst, um die Stromstärke  $I = I_1 + I_2 = U/(R_1 + R_2)$  zu erfassen, wobei U die Stärke des Spannungsabfalls über die Impedanzen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ist und R<sub>2</sub> die Impedanz des Kristalls **14** darstellt.

**[0058]** Es ist möglich, den leitenden Anteil von dem Polarisations-Anteil des Stroms für einen Kristall mit niedriger Leitfähigkeit (10<sup>-9</sup> S/mm), zum Beispiel einen hydrothermisch gezüchteten KTP-Kristall, zu trennen, indem der in den Kristall eintretende Strom beim Anlegen eines Spannungspulses gemessen wird, während bei einem Kristall mit hoher Leitfähigkeit, wie zum Beispiel ionenausgetauschtem Flux-grown KTP, der leitende Strom im Prinzip den Polarisationsstrom überlagert.

**[0059]** Folglich können bei der Polarisation von Kristallen mit hinreichend niedriger Leitfähigkeit Strommessverfahren angewandt werden, um die richtige Polarisationsdosis auszuwählen, während die Verfahren bei Kristallen mit hoher Leitfähigkeit nicht angewandt werden können.

**[0060]** Im Falle der vorliegenden Erfindung wurde ein Verfahren zum periodischen Polarisieren ferroelektrischer Kristalle entwickelt, das unter Verwendung der eine höhere Leitfähigkeit aufweisenden Flux-grown-Kristalle der KTP-Familie angewandt werden kann. Hinsichtlich dieser Kristalle wird ein Überwachungsverfahren des Polarisationsvorgangs angewandt, das auf dem elektrooptischen Effekt des Kristalls basiert. Dieses Verfahren kann natürlich auch auf Kristalle mit niedriger Leitfähigkeit angewandt werden.

**[0061]** In einem Ausführungsbeispiel des Verfahrens wird der transversale elektrooptische Effekt genutzt, das heißt, dass ein elektrisches Feld über den Kristall in der z-Richtung **20** angelegt wird, das eine Phasenverschiebung zwischen verschiedenen Polarisationsrichtungen des Lichts, das durch den Kristall in rechten Winkeln zur z-Achse propagiert, bewirkt. In einem Versuchsaufbau propagiert der Strahl eines He-Ne-Lasers **36**, der bei  $45^\circ$  zwischen der y-Achse und der z-Achse linear polarisiert ist, entlang der x-Achse des Kristalls, siehe [Fig. 2](#).

**[0062]** Die Phasenverschiebung zwischen den y-Komponenten und den z-Komponenten des Lichts, die von den elektrooptischen Koeffizienten des Kristalls und dem angelegten elektrischen Feld abhängt, ändert den Polarisationszustand des Lichts. Bei einer sukzessive zunehmenden Phasenverschiebung von den 0-Radianten zu den  $\pi$ -Radianten zum Beispiel ändert sich der Polarisationszustand von einem linear polarisierten Zustand über eine kreisförmige und verschiedene Typen elliptischer Polarisation in einen linear polarisierten Zustand in rechten Winkeln zum Ausgangszustand. Während der Polarisation sind Spannungspulse **26** über den Kristall angelegt, wobei eine periodisch angeordnete Elektrode **28** auf einer Seite des Kristalls fotolithografisch definiert ist.

**[0063]** Der Polarisationsvorgang wird überwacht, indem der Polarisationszustand des Lichts, das den Kristall während des angelegten Spannungspulses durchquert hat, untersucht wird. Dies erfolgt, indem mit Hilfe einer Photodiode **30** die Intensität **32** des Lichts, das durch einen bei  $-45^\circ$  zwischen der y- und der z-Achse stromabwärts des Kristalls angeordneten Analysator **24** hindurchtritt, gemessen wird. Das Ausgangssignal der Photodiode **30** wird an ein Oszilloskop **34** geleitet und kann zeitgleich mit dem von der Spannungseinheit **10** erzeugten Spannungspuls **26** untersucht werden. Bei einem eindeutig polarisierten Zustand folgt die Intensität **32** (bei einer linear anstei-

genden Spannung) einer Sinuskurve (nicht gezeigt), bis die Maximalspannung erreicht ist, wo die Intensität auf einem konstanten Niveau bleibt und anschließend dieselbe Kurve zurückverfolgt, wenn die Spannung nachlässt.

**[0064]** Die Intensitätskurve **32** ändert sich während des Polarisierens des Kristalls **14**, da die Domäneninversion eines Bereichs bewirkt, dass der elektrooptische Koeffizient in diesem Bereich das Vorzeichen ändert. Ist schließlich eine periodische Struktur polarisiert worden, bei der der domäneninvertierte Bereich gleich dem nicht domäneninvertierten Bereich (50% Arbeitszyklus) ist, so ist die fortlaufende Änderung des gesamten elektrooptischen Koeffizienten, die das Licht während seiner Propagierung durch den Kristall erfährt, wesentlich geringer, da eine Domänenpropagierung ein weitaus langsamerer Vorgang als der tatsächliche Polarisationsvorgang ist.

**[0065]** Somit ist die Intensitätskurve nahezu eine Gerade, welche anzeigt, dass es Zeit ist, den Polarisationsvorgang zu beenden (durch die schwarzen und weißen Domänen in dem Kristall **14** gekennzeichnet).

**[0066]** Da der Kristall zudem normalerweise doppelbrechend ist, was den Polarisationszustand ebenso beeinflusst, ist es schwierig, vorherzusagen, wo sich die Intensität auf der Sinuskurve vor dem Anlegen der Spannung befindet. Dies ist jedoch nicht wesentlich, weil stets versucht wird, eine Gerade zu erhalten, so dass die Intensitätskurve im Verlauf des Polarisationsvorgangs leicht zurückverfolgt werden kann.

**[0067]** In einem alternativen Ausführungsbeispiel des vorgenannten Verfahrens, siehe [Fig. 3](#), in dem ebenso der transversale elektrooptische Effekt genutzt wird, wird der Strahl **38** des He-Ne-Lasers **36** geteilt, um in einen Mach-Zehnder-Interferometer **40** geleitet zu werden.

**[0068]** Der Strahl **38** kann über einen der Zweige **42** durch den Kristall hindurchtreten, wobei über den Kristall in der z-Richtung **20** ein elektrisches Feld angelegt ist. Wenn die Phase des durch den Kristall hindurchtretenden Lichts durch den elektrooptischen Effekt beeinflusst wird, bewegen sich die Interferenzringe **44** an dem Interferometerausgang entweder nach innen oder nach außen, während sich die über die Probe **14** angelegte Spannung verändert. Ähnlich dem vorherigen Ausführungsbeispiel verändert der Polarisationsvorgang den gesamten elektrooptischen Effekt über den Kristall **14**. Wenn die Bewegung des Interferenzrings **44** beginnt, die Richtung zu ändern, kann dies als Hinweis darauf gewertet werden, dass es Zeit ist, den Polarisationsvorgang zu beenden.

**[0069]** In einem Ausführungsbeispiel der Erfindung

können die spannungserzeugenden Elektroden so genannte periodisch angeordnete Fingerelektroden sein, wobei die Isolierung zwischen den Elektrodenfingern Luft, ein anderes Gas, eine Flüssigkeit, Glas, ein Polymer oder ein Vakuum sein kann.

**[0070]** Wenngleich die vorliegende Erfindung mit Bezug auf spezifische Ausführungsbeispiele von dieser beschrieben wurde, ist dem Fachmann klar, dass im Rahmen des Schutzmfangs der nachfolgenden Patentansprüche weitere Ausführungsbeispiele möglich sind.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum periodischen Invertieren von Domänen eines ferroelektrischen Kristalls, die folgenden Schritte umfassend:

Bereitstellen eines ferroelektrischen Flux-grown-Kristalls, ausgewählt aus der Gruppe, die aus KTP, KTA, RTP, RTA und CTA besteht,

Verringern der Leitfähigkeit wenigstens eines Teils des Flux-grown-Kristalls, durch Bewirken von Ionenaustausch, so dass die Leitfähigkeit ausreichend gering wird, damit ein elektrisches Feld, das das innere Koerzitivfeld des Kristalls übersteigt, über den Teilen verringriger Leitfähigkeit des Kristalls erhalten bleibt, bis die ferroelektrischen Bereiche des Kristalls invertiert werden, und anschließend

Bewirken von periodischer Domäneninversion durch Anlegen eines elektrischen Feldes über den Flux-grown-Kristall.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt des Verringerns der Leitfähigkeit des Flux-grown-Kristalls den Schritt des Erzeugens einer Schicht von verringriger ionischer Leitfähigkeit auf den Kristallflächen durch Ionenaustausch umfasst und wobei der Schritt des Bewirkens periodischer Domäneninversion den Schritt des Anlegens einer elektrischen Spannung durch Spannungsteilungen über die Schicht und dadurch das Erzeugen von Domänen dann, die unter dem Einfluss des remanenten elektrischen Feldes durch den Kristall wachsen, umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Schritt des Bewirkens von Domäneninversion das Bereitstellen von periodisch angeordneten Elektroden an einer Fläche des Flux-grown-Kristalls enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die periodisch angeordneten Elektroden Flüssigelektroden oder Metallelektroden sind, des Weiteren einen Schritt des Bereitstellens von Isolation zwischen den Elektroden umfassend.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt des Verringerns der Leitfähigkeit das Bewirken des Ionenaustausches auf wenigstens einer Fläche des Flux-grown-Kristalls umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Ionenaustausch lediglich auf einer Seite des Flux-grown-Kristalls bewirkt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Ionenaustausch periodisch bewirkt wird, um einen Kristall mit einer räumlich variierten Leitfähigkeit zu erhalten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Domäneninversion lediglich in dem Bereich verringriger Leitfähigkeit bewirkt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Ionenaustausch über die gesamte Fläche des Flux-grown-Kristalls bewirkt wird, des Weiteren den Schritt des Bewirkens eines zweiten Ionenaustausches umfassend, um so die Leitfähigkeit des Flux-grown-Kristalls periodisch wieder zu erhöhen, um einen Kristall mit einer räumlich variierten Leitfähigkeit zu erhalten.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Schritt des Bewirkens der Domäneninversion durch das Anwenden von elektrischen Pulsen auf den Flux-grown-Kristall ausgeführt wird und die Pulse eine derartige Spannung haben, dass lediglich Bereiche verringriger Leitfähigkeit domäneninvertiert werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schritt des Bewirkens von Ionenaustausch mit einem Ion oder mehreren Ionen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Rb, Ba und Cs besteht, ausgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Ionenaustausch mit einem Nitratsalz ausgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren die folgenden Schritte umfassend:

Verursachen, dass Licht in rechten Winkeln zu der z-Achse des Kristalls durch den Kristall propagiert, Anlegen eines elektrischen Feldes über die zwei Pole des Kristalls in der z-Richtung, wobei einer der zwei Pole eine periodische Elektrodenstruktur hat und dadurch eine Phasenverschiebung zwischen verschiedenen Polarisationsrichtungen des Lichts, das in rechten Winkeln zur z-Achse propagiert, verursacht und wobei die Phasenverschiebung zwischen den z-Komponenten des Lichts und jeder seiner verbleibenden Komponenten den Polarisationszustand des Lichts in Abhängigkeit von den elektrooptischen Koeffizienten des Kristalls und dem angelegten elektrischen Feld ändert, und

Empfangen des phasenverschobenen Lichts, um die resultierende Domäneninversion durch Überwachen von Änderungen, die durch die Spannungspuls-Erzeugungseinrichtung über das elektrische Feld verur-

sacht werden, festzustellen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Licht durch einen Laser erzeugt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Schritt des Empfangens des phasenverschobenen Lichts mittels einer Fotodiode, die die Intensität des empfangenen Lichts misst, durchgeführt wird und des Weiteren die Schritte des Analysierens des Ausgangssignals der Fotodiode und des Vergleichens des analysierten Ausgangssignals mit dem angelegten Spannungspuls umfasst, um durch das Vergleichen der Form der Intensitätskurve von Puls zu Puls mit der Verwendung kurzer Spannungspulse die Domäneninversion festzustellen und um durch Änderungen in den Spannungspulsen festzustellen, wann die Domäneninversion optimal abgeschlossen ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

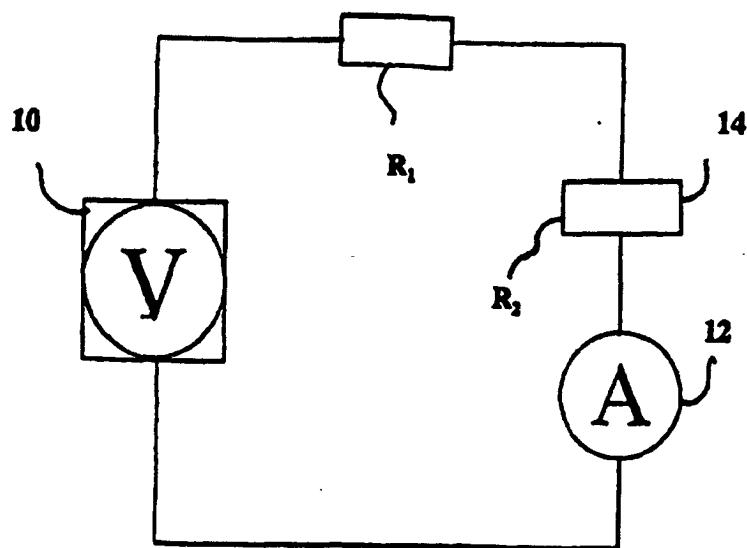


Fig. 1

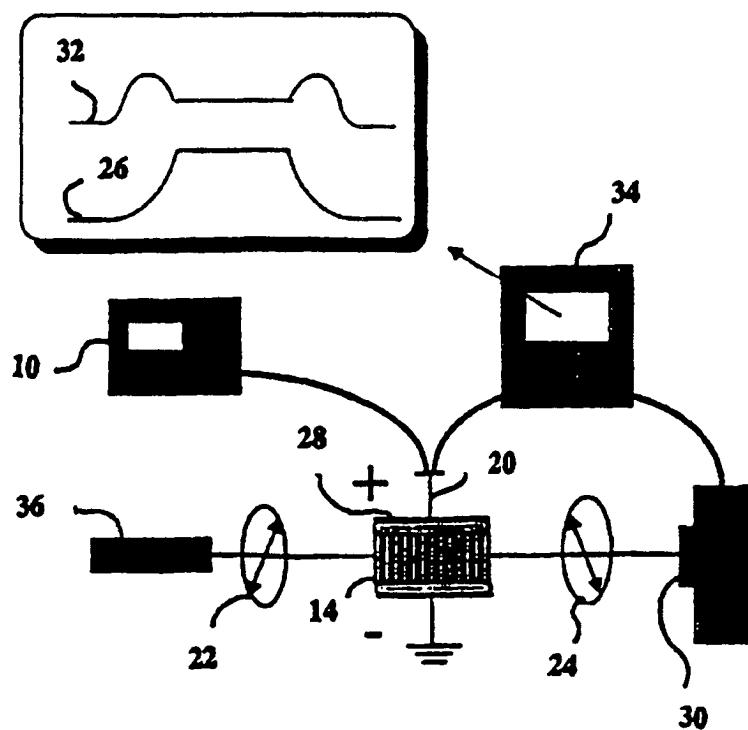


Fig. 2

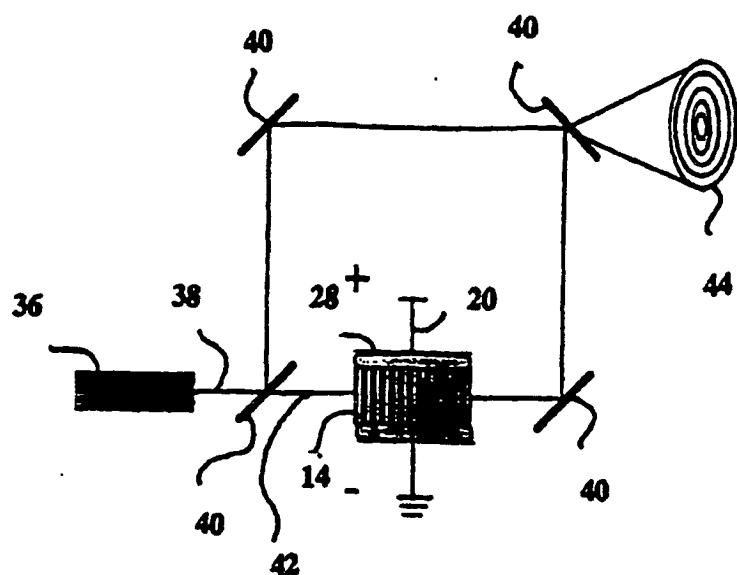


Fig. 3