

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2008 (07.08.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/092421 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B08B 7/00 (2006.01) **C30B 33/00** (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEUTSCHE TELEKOM AG**; Konzernpatentabteilung, 64307 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/000079

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2008 (18.01.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 004 400.5 30. Januar 2007 (30.01.2007) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DEUTSCHE TELEKOM AG** [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Allee 140, 53113 Bonn (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BUSE, Karsten** [DE/DE]; Haydnstr. 16, 53115 Bonn (DE). **FALK, Matthias** [DE/DE]; Fahrenheitstr. 94, 53125 Bonn (DE). **HAERTLE, Daniel** [DE/DE]; Bornheimer Str. 17B, 53111 Bonn (DE). **KÖSTERS, Michael** [DE/DE]; Lennéstr. 21, 53113 Bonn (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: OPTICAL CLEANING OF CRYSTALS

(54) Bezeichnung: OPTISCHE REINIGUNG VON KRISTALLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the preparation of a crystal, particularly of a lithium niobate or lithium tantalate crystal, for use in an optical component, wherein crystal impurities are present in the crystal, particularly Fe^{2+} ions or crystal flaws, causing a specific absorption of incident light, wherein in a first step the crystal is heated to a temperature at which the ions in the crystal are movable and result in conductivity, wherein part of the crystal is illuminated by means of an electromagnetic cleaning beam at a frequency in or near the visible frequency range in a subsequent cleaning step. Charges are optically excited by means of the cleaning beam and migrate in the crystal, wherein the charges are compensated for by the migration of ions, and can thus be fixed after cleaning. The crystal is cooled to the future operating temperature, particularly to room temperature, wherein the region previously illuminated by means of the cleaning beam forms a zone that is cleaned and thus improved for future use.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Vorbereitung eines Kristalls, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, für den Einsatz in einem optischen Bauteil, wobei im Kristall Fremdatome, insbesondere Fe^{2+} -Ionen oder Kristallfehlstellen, vorhanden sind, die eine spezifische Absorption von eingestrahlttem Licht bewirken, wobei der Kristall in einem ersten Schritt auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der Ionen im Kristall beweglich sind und zu einer Leitfähigkeit führen, wobei ein Teil des Kristalls in einem nachfolgenden Reinigungsschritt mit einem elektromagnetischen Reinigungsstrahl einer Frequenz im oder nahe am sichtbaren Frequenzbereich beleuchtet wird, wobei mit dem Reinigungsstrahl Ladungen optisch angeregt werden und im Kristall wandern und wobei die Ladungen durch Wanderung von Ionen kompensiert werden und dadurch nach der Reinigung fixiert sind, und wobei der Kristall auf die zukünftige Betriebstemperatur, insbesondere auf Raumtemperatur, abgekühlt wird, wobei der zuvor mit dem Reinigungsstrahl beleuchtete Bereich eine für den späteren Einsatz gereinigte und damit verbessert nutzbare Zone bildet.

WO 2008/092421 A2

Optische Reinigung von Kristallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und damit zur Vorbereitung von
5 Kristallen, insbesondere von Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristallen, für den
Einsatz in optischen Bauteilen, insbesondere in nichtlinear-optischen und elektro-
optischen Komponenten, wobei in den Kristallen Fremdatome, insbesondere Fe^{2+} -
Ionen, oder Kristalldefekte vorhanden sind, die eine spezifische Absorption von
eingestrahlttem Licht bewirken.

10 Kristalle wie Lithiumniobat oder Lithiumtantalat werden in Bauteilen für die
Laseroptik, beispielsweise in Frequenzverdopplern oder in Frequenzmischern,
eingesetzt. Allerdings besteht generell das Problem, dass bei intensiver
Bestrahlung mit Laserlicht der durch den Kristall hindurch gehende Lichtstrahl
gestört wird und damit seine Qualität verliert. Die Effizienz der
15 Frequenzkonversion sinkt. Der Grund für den Verlust der Strahlqualität liegt darin,
dass das Laserlicht Ladungsträger anregt, die dann umverteilt und an anderen
Orten eingefangen werden. Dadurch werden Raumladungsfelder aufgebaut, die
lokale Modulationen des Brechungsindex hervorrufen, an denen der Lichtstrahl
auffächert. Zusätzlich kann der Ladungsträgertransfer eine Änderung der
20 Absorption bewirken, wenn die Fänger der Ladungen einen anderen
Photonenabsorptionswirkungsquerschnitt aufweisen. Aufgrund der Kramers-
Kronig-Relationen für den komplexen Brechungsindex wird auch durch diese
Absorptionsänderungen der Brechungsindex beeinflusst. Die inhomogenen
Änderungen der Brechungsindizes sowie die lichtinduzierten
25 Absorptionsänderungen werden als „optischer Schaden“ bezeichnet.

Wenn nachfolgend von Elektronen gesprochen wird, seien damit ganz allgemein
elektronische Ladungen gemeint. Das kann Elektronen- als auch Löchertransport
umfassen.

Die Ladungsumverteilung wird im Wesentlichen von Verunreinigungen mit Ionen hervorgerufen, die innerhalb des Kristalls in mehreren Valenzzuständen vorkommen und die daher sowohl Elektronenspender als auch Elektronenfänger sind. Insbesondere ist Eisen, das in Lithiumniobat und Lithiumtantalat in den Valenzzuständen Fe^{2+} und Fe^{3+} vorkommt, eine solche Verunreinigung. Dabei werden die Ladungen aus Fe^{2+} -Störstellen angeregt und über das Leitungsband an Stellen transportiert, wo Fe^{3+} -Ionen diese Elektronen einfangen. In mehreren Valenzzuständen vorkommende intrinsische Kristalldefekte können diesen Prozess fördern oder auch selbständig ermöglichen. In Lithiumniobat gibt es beispielsweise die sogenannten „Antisite-Defekte“, bei denen $\text{Nb}^{5+/4+}$ auf einem Li-Platz sitzt. Zudem können die Ladungen in Zentren eingefangen werden, wo sie zu einer Absorptionserhöhung führen. All diese Effekte werden auch dem optischen Schaden zugerechnet.

Die Ursache des optischen Schadens liegt somit ganz generell darin, dass in den Kristallen Defekte vorhanden sind, bei denen Elektronen durch Licht angeregt werden können. Das bedeutet andererseits, dass der optische Schaden umso kleiner ist, je reiner der Kristall ist und je weniger Möglichkeiten zur Anregung von Ladungen er bietet.

Nun ist bekannt, schon beim Züchten der Kristalle die unerwünschten Verunreinigungen so gut es geht zu vermeiden. Es hat sich allerdings als sehr schwierig erwiesen, Kristalle mit einer Dotierung von weniger als 10 ppm an unerwünschten Ionen zu züchten. Es ist auch bekannt, den Kristall nachträglich von anregbaren Elektronen durch thermische oder thermo-elektrische Oxidation zu reinigen, indem die Elektronen spendenden Ionen oxidiert, also die Fe^{2+} -Ionen in den Fe^{3+} -Zustand überführt werden. Die freiwerdenden, überschüssigen Elektronen werden ladungsmäßig durch den Ein- oder Ausbau von Ionen kompensiert. Diese Verfahren sind als Temperbehandlung bekannt, wobei deren reinigende Wirkung durch Erwärmung des Kristalls auf hohe Temperaturen ermöglicht wird. An den Kristall angelegte externe elektrische Spannungen können den Vorgang unterstützen. Dabei dient das Konzentrationsverhältnis der gefüllten zu den leeren Störstellen als Maß für die Oxidation. Bei kleinem

Konzentrationsverhältnis können nur entsprechend wenige Ladungen transportiert werden, da die Elektronenspender fehlen. Entsprechend wird auch kein Raumladungsfeld aufgebaut. Zudem können weniger Elektronen in Zentren transportiert werden, die zu stärkerer Absorption führen. Der optische Schaden ist
5 also gemindert. Oberhalb einer „Schwellintensität“ tritt der optische Schaden jedoch eventuell wieder auf, weil z. B. durch Mehrphotonenanregungen neue Anregungsmöglichkeiten geschaffen werden und andere Zentren am Ladungstransport teilnehmen.

Zur Verminderung des optischen Schadens können die Kristalle auch
10 beispielsweise mit Magnesium dotiert werden, wobei das Dotieren jedoch andere Eigenschaften verschlechtert. So wird es beispielsweise wesentlich schwieriger, „periodisch gepolte“ Kristalle zu erzeugen, bei denen die Spontanpolarisierung periodisch invertiert ist. Dieses periodische Polen ist jedoch Voraussetzung für zahlreiche nichtlinear-optische Anwendungen, wie für Frequenzkonversion mit
15 Hilfe der „Quasi-Phasenanpassung“.

Auch wenn die bekannten Verfahren einen deutlichen Reinigungseffekt haben, so reicht die Reinheit der behandelten Kristalle für Anwendungen mit Laserstrahlen hoher Intensitäten häufig noch nicht aus. Aus diesem Grund ist es bislang auch kaum möglich, beispielsweise optisch-nichtlineare oder elektro-optische Bauteile,
20 wie Frequenzverdoppler, Frequenzmischer, optisch parametrische Oszillatoren (OPOs) oder elektro-optische Modulatoren im Zusammenhang mit Laserstrahlen hoher Intensität einzusetzen. Der optische Schaden, dem sich diese Laserstrahlen in den Bauteilen ausgesetzt sehen, beeinträchtigt deren Funktionalität bislang in unakzeptablem Maße oder die Herstellung der Komponenten ist durch die oben
25 erwähnte Kodotierung mit Magnesium oder anderen Elementen deutlich erschwert und verteuert.

Aufgabe der Erfindung ist es nunmehr, ein Verfahren zu schaffen, das sich einfach und kostengünstig umsetzen lässt und mit dem sich die Kristalle, insbesondere Lithiumniobat und Lithiumtantalat, in bislang nicht erreichtem Maß reinigen lassen,
30 so dass die Absorption auch intensiver Strahlung im Kristall auf ein Minimum reduziert wird.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen genannt.

Der wesentliche Grundgedanke der Erfindung liegt darin, einen Kristall mit einem
5 als Reinigungsstrahl wirkenden Lichtstrahl innerhalb eines Nutzbereichs für den
späteren Durchtritt von Lichtstrahlen gewissermaßen zu „desensibilisieren“. Dabei
wird durch Verfahrensschritte sichergestellt, dass der gereinigte Nutzbereich als
solcher für den späteren Einsatz erhalten bleibt und sich der reinigende Prozess
nicht wieder ohne weiteres umkehren kann. Erfindungsgemäß wird im Rahmen
10 dieses Reinigungsverfahrens der Kristall zunächst auf eine Temperatur erwärmt,
die so zu bemessen ist, dass Ionen in ausreichendem Maße beweglich werden
und eine entsprechende ionische Leitfähigkeit zu beobachten ist. Dabei sind für
die ionische Leitfähigkeit insbesondere in Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-
Kristallen neben den Li^+ -Ionen auch die immer vorhandenen H^+ -Ionen
15 verantwortlich. Um es zu betonen: Hier ist die Umverteilung ganzer Ionen gemeint
und nicht – wie oben als Ursache des optischen Schadens beschrieben – die
Umverteilung von Ladungsträgern (Elektronen im Leitungsband oder Löcher im
Valenzband), die aus Ionen und Kristallfehlstellen stammen.

In diesem Zustand der hohen Ionenbeweglichkeit wird der Kristall mit einem
20 Lichtstrahl einer Frequenz im sichtbaren Bereich oder nahe des sichtbaren
Bereichs beleuchtet. Dieser Reinigungsstrahl bewirkt, dass zunächst aus Ionen
oder Kristallfehlstellen Ladungsträger angeregt und umverteilt werden. Aufgrund
der erhöhten Temperatur findet zeitgleich ein weiterer Prozess statt: Die Ionen
driften in dem erzeugten elektrischen Feld und kompensieren die umverteilten
25 Ladungen. Das Raumladungsfeld wird auf diese Art und Weise klein gehalten.
Das Licht verteilt weitere Ladungsträger aus den Ionen und Kristallfehlstellen um,
die dann ebenfalls von driftenden Ionen kompensiert werden. Damit tritt eine
Reinigung des Kristalls ein. Mit dieser Reinigung würde ein stationärer Zustand
erst dann erreicht, wenn im beleuchteten Bereich keine mit Licht anregbaren
30 Ladungen mehr vorhanden sind, sofern genug Ionen zur Kompensation aller mit
Licht umverteilten Elektronen oder Löcher zur Verfügung stehen.

Insbesondere ist es vorteilhaft, für diese Reinigung einen Strahl mit Intensitätsprofil zu verwenden, so dass im Kristall hellere und dunklere Bereiche vorhanden sind. Dabei ist der Querschnitt des Reinigungsstrahls in der Regel von „makroskopischer“ Abmessung, die im Mikrometer- bis Millimeterbereich liegt. Da
5 nur in den helleren Bereichen das Licht die Ladungsumverteilung antreiben kann, sammeln sich die Elektronen in den dunkleren Bereichen an und werden dort von Ionen kompensiert. Der elektronische Ladungstransport kann entweder wandernde Elektronen oder wandernde Löcher oder beides beinhalten. Mit einem inhomogenen Reinigungsstrahl werden daher wie mit einem Besen Ladungen
10 nach der optischen Anregung aus den beleuchteten Bereichen in die Dunkelzone „gekehrt“, wo sich elektronische Ladungen mit denen der Ionen kompensieren.

Durch die Bewegung und die Kompensation entsteht im Kristall eine gereinigte und damit für spätere Zwecke nutzbare Zone. Diese Zone wird durch das Abkühlen des Kristalls beispielsweise auf die zukünftige Betriebstemperatur, insbesondere auf Raumtemperatur, dadurch „sauber“ gehalten, dass der Zustand
15 gewissermaßen eingefroren wird: Ionen wie z. B. H^+ und Li^+ sind in Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen bei Raumtemperatur nahezu unbeweglich. Daher sind auch die dort haftenden umverteilten Ladungen fixiert, und der Reinigungsprozess ist stabil. Auf diese Art können die Kristalle im Rahmen der
20 nutzbaren Zone robust gegenüber weiterer Beleuchtung gemacht werden, so dass sie insbesondere für nichtlinear-optische und elektro-optische Bauteile auch bei hohen Lichtleistungen einsetzbar sind. Dabei werden in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform die nutzbaren Zonen aus dem gereinigten Kristall herauspräpariert, was beispielsweise dadurch geschehen kann, dass der Kristall
25 von den ungereinigten Bereichen, insbesondere durch mechanisches Abschneiden, befreit wird.

Die für den Ladungstransport erforderlichen beweglichen Ionen, insbesondere H^+ -Ionen oder Li^+ -Ionen bei Lithiumniobat und Lithiumtantalat, sind im Kristall vorhanden. Ihre Beweglichkeit wächst gemäß dem Arrhenius-Gesetz exponentiell
30 mit steigender Temperatur. Als für das vorgestellte Verfahren geeigneter Temperaturbereich hat sich der Bereich zwischen etwa 150 und 220 °C

- herausgestellt, die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} hat dort einen Wert, bei der die „ionische Maxwell-Zeit“ $\tau_{\text{ion}} = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_{\text{ion}}$ im Bereich zwischen Sekunden und Minuten liegt. Dabei bezeichnen ε die Dielektrizitätskonstante des Materials und ε_0 die des Vakuums. Innerhalb dieser „ionischen Maxwell-Zeit“ fallen im Kristall
- 5 Raumladungsfelder aufgrund der ionischen Leitfähigkeit um den Faktor $1/e$ ab. Um eine ausreichende Menge geeigneter Ionen für die Kompensation zur Verfügung zu haben, kann es vorteilhaft sein, den Kristall im Vorfeld der erfindungsgemäßen Reinigung durch thermische Behandlungen bei höheren Temperaturen, insbesondere in feuchter Atmosphäre, gezielt mit Ionen zu füllen.
- 10 Auch die Elektronen können thermisch aus Störstellen angeregt werden, wobei auch hier das Arrhenius-Gesetz entsprechend gilt. Allerdings ist die Aktivierungsenergie im Fall der Elektronen und damit die Temperaturabhängigkeit größer. Die Elektronen dominieren daher erst bei höheren Temperaturen die thermische Leitfähigkeit, während bis ca. 200 °C die ionische Leitfähigkeit
- 15 dominiert. Die elektronische Leitfähigkeit lässt sich jedoch durch lichtinduzierte Anregung und Umverteilung, wie oben beschrieben, über einen großen Bereich einstellen. Günstig ist dabei eine Lichtintensität des Reinigungslichts, die dazu führt, dass die „elektronische Maxwell-Zeit“ $\tau_{\text{electron}} = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_{\text{electron}}$ in etwa gleich der ionischen Maxwell-Zeit τ_{ion} ist, wobei σ_{electron} die durch das Reinigungslicht
- 20 erzeugte elektronische Leitfähigkeit bezeichnet

In Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen ist der „volumenphotovoltaische Effekt“ bei der Umverteilung der angeregten Ladungsträger dominant, der daher rührt, dass diese Kristalle azentrisch sind und damit eine Vorzugsrichtung haben. Es kann vorteilhaft sein, den Reinigungsstrahl entlang der Richtung des

25 volumenphotovoltaischen Effektes zu führen, also quasi „mit dem Wind zu fegen“.

Um den Transport der Elektronen zu fördern, kann es auch sinnvoll sein, als Ladungsträgerantrieb zusätzlich ein äußeres elektrisches Feld anzulegen, welches über die Coulomb-Kraft eine Drift der Elektronen verursacht. Wenn von Vornherein bekannt ist, bei welcher Wellenlänge der Kristall später eingesetzt werden soll, ist

30 es vorteilhaft, wenn der reinigende Laserstrahl eine Wellenlänge aufweist, die

zumindest nahe zu der des später einzusetzenden Lichts oder der des später durch den Kristall mittels eines nichtlinear-optischen Effekts erzeugten Lichts ist. Durch diese Maßnahme ist eine besonders effektive Reinigung bezüglich dieser Wellenlänge gewährleistet.

- 5 Bei der hier vorgestellten Methode kann es vorteilhaft sein, den Lichtstrahl mehrfach über dem Kristall räumlich zu verfahren, um dabei jeweils weitere Elektronen zu entfernen. Das ist insofern vorteilhaft, als lokal die Änderung der Ladungsträgerdichte durch die Kontinuitätsgleichung bestimmt wird: $\text{div } \mathbf{j} + d\rho/dt = 0$, wobei $\mathbf{j}$ den Vektor der Stromdichte, ρ die Dichte an umverteilbaren Elektronen und t die Zeit bezeichnen. Um Elektronen zu entfernen, also für $d\rho/dt \neq 0$, ist es
10 nötig, dass die Stromdichte $\mathbf{j}$ vom Ort abhängt, $\text{div } \mathbf{j}$ also nicht verschwindet. Die Divergenz der Stromdichte ist aber bei einem beispielsweise gaußförmigen Muster an den Flanken groß. Es ist daher vorteilhaft, den Strahl und damit die Position der Flanken, zu verschieben, um damit jeweils eine gewisse Menge an Elektronen
15 über größere Bereiche aus den Störstellen zu entfernen. Dieser Prozess wird vorteilhafterweise mehrfach wiederholt.

- Auf diese Art wird der beleuchtete Bereich resistent gegen den „optischen Schaden“, da mit der oben beschriebenen optischen Reinigung gezielt alle mit Licht der gewählten Wellenlänge anregbaren Ladungen abtransportiert und am
20 Rand durch die Ionen gefangen werden. Daher können sich keine Raumladungsfelder und somit auch keine störenden Brechungsindex- und Absorptionsänderungen mehr aufbauen. Die Stärke der Resistenz gegen den „optischen Schaden“ hängt unter anderem von der bei der optischen Reinigung eingesetzten Beleuchtungsdosis ab. Deshalb kann es vorteilhaft sein, den Strahl
25 durch Spiegel geführt wiederholt durch den Kristall gehen zu lassen, oder den Kristall in einen Resonator zu setzen.

Der Reinigungseffekt bleibt erhalten, auch wenn die Kristalle abgekühlt werden; die Erwärmung ist nur für die Dauer des Reinigungsprozesses erforderlich.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist dem „thermischen Fixieren“ in Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen ähnlich, bei dem Elektronen auch mit Licht umverteilt
30

und die elektronischen Ladungsmuster durch ionische Ladungsmuster kompensiert werden. Im Unterschied zu der Erfindung werden jedoch beim thermischen Fixieren Kristalle eingesetzt, die zur Steigerung des photorefraktiven Effekts mit Übergangsmetallionen dotiert sind. Erfindungsgemäß werden hingegen
5 Kristalle verwendet, in die bewusst keine Ionen eingebracht werden, aus denen Licht Ladungsträger anregen kann. Das thermische Fixieren wird zur Speicherung von Hologrammen eingesetzt, wobei die Beleuchtung mit Interferenzmustern und nicht mit einzelnen Lichtstreifen oder sogar homogener Beleuchtung erfolgt. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass die hellen Bereiche beim „thermischen Fixieren“
10 in der Größenordnung der Lichtwellenlänge (500 nm) liegen. Bei der Erfindung wird hingegen mit einem Lichtstrahl „makroskopischer“ Dimension gearbeitet, dessen Breite die Größenordnung einiger Millimeter erreichen kann. Auch wird beim thermischen Fixieren das Lichtmuster räumlich konstant gehalten, da es ja um die Speicherung des Lichtmusters in Form von Raumladungen geht. Bei dem
15 hier vorgestellten Reinigungsverfahren kann es dagegen vorteilhaft sein, das Lichtmuster wie oben ausgeführt durch den Kristall zu bewegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 3 erläutert. Die Figuren zeigen:

Figur 1 ein Intensitätsprofil und drei Konzentrationsprofile,

20 **Figur 2** Konzentrationsprofile in Abhängigkeit der Behandlungsdauer und

Figur 3 Konzentrationsprofile bei bewegtem Strahl mit Gauß-Profil.

Ein Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristall, bei dem die Normale der Strahleintrittsfläche parallel zur x-Achse des Kristalls liegt, wird bei erhöhter Temperatur einem Lichtstreifen mit gaußförmiger Intensitätsverteilung entlang der
25 z-Achse des Kristalls ausgesetzt. Die Profile werden daher nachfolgend in z-Richtung aufgetragen.

Unter optimalen Bedingungen wird die temperaturabhängige Entwicklung eines Profils einer normierten Anzahl kompensierter Ladungen $N(z/z_0)/N_0$ nur von der Länge der normierten Beleuchtungszeit $\tau = t / t_0$ kontrolliert, wobei t_0 als

charakteristische Zeit gegeben wird durch $t_0 = z_0 \hbar \omega / (I_{pv} \sigma I_0)$, wobei I_{pv} der volumenphotovoltaische Längenparameter der mittleren Bewegung des Elektrons pro absorbiertem Photon ist. σ ist der Absorptionswirkungsquerschnitt, $\hbar \omega$ die Energie eines Lichtquants und I_0 die Lichtintensität. Der Parameter I_{pv} korrespondiert mit einer Darstellung der volumenphotovoltaischen Stromdichte $j_{pv} = e \alpha I_0 I_{pv} / (\hbar \omega)$, wobei e die Elementarladung und $\alpha = N \sigma$ der Lichtabsorptionskoeffizient sind. Die Parameter I_{pv} und σ sind aus Experimenten bekannt. Typischerweise ist $I_{pv} = (0,5 - 1) \times 10^{-8} \text{ cm}$ und σ etwa $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ bei $\lambda = 500 \text{ nm}$. Für eine Spitzenintensität $I_0 = 1 \text{ W/cm}^2$ und einer Gaußweite $z_0 = 1 \text{ mm}$, wird t_0 auf ungefähr 5 h geschätzt.

In Figur 1 zeigen die Linien 1, 2 und 3 die normierten Profile $N(z/z_0)/N_0$ für drei verschiedene Werte der normierten Zeit $\tau = 0,5, 1$ und 2 . Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationsverteilung nicht symmetrisch in Bezug auf das Zentrum des Lichtstrahls ist, dessen Profil mit 4 bezeichnet ist. Die Tendenz des Verlaufs $N(z/z_0)/N_0$ mit wachsender Zeit t / t_0 ist deutlich ersichtlich. Die Beleuchtung verteilt Elektronen durch die zentrale Region zum rechten Rand der beleuchteten Region und erzeugt dort ein betontes Konzentrationsmaximum. Je länger die Zeit t ist, desto schärfer ist dieses Maximum.

In Figur 2 sind die lichtinduzierten Profile für jeweils größer werdende normierte Bestrahlungszeiten τ dargestellt. Es ist erkennbar, dass das Maximum mit ansteigendem τ immer spitzer wird und weiter zur rechten Seite wandert. Im Zentrum des Kristalls ist die Konzentration hingegen stetig sinkend.

Figur 3 zeigt lichtinduzierte Konzentrationsprofile für vier Behandlungszeiten, wobei die Profile mit einem gaußförmigen Lichtstrahl erzeugt sind, der nach rechts etwa mit der optimalen Geschwindigkeit $v_0 = z_0 / t_0$ bewegt wurde. Der Stahl wirkt ähnlich wie eine Planieraupe, die die umverteilbaren Ladungen zur rechten Seite hin transportiert. Dahinter verbleiben die anregbaren Ladungsträger nur in sehr geringer Konzentration. Auf der anderen Seite steigt die Konzentration zu einem Maximum an. Die Spitze eines jeden Konzentrationsmaximums steigt mit der

normierten Zeit τ an. Weit entfernt vom Strahl ist die Konzentration nicht beeinflusst.

Ansprüche

1. Verfahren zur Vorbereitung eines Kristalls, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, für den Einsatz in einem optischen Bauteil, wobei im Kristall Fremdatome, insbesondere Fe^{2+} -Ionen oder Kristallfehlstellen, vorhanden sind, die eine spezifische Absorption von eingestrahlttem Licht bewirken,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kristall in einem ersten Schritt auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der Ionen im Kristall beweglich sind und zu einer Leitfähigkeit führen,
dass ein Teil des Kristalls in einem nachfolgenden Reinigungsschritt mit einem elektromagnetischen Reinigungsstrahl einer Frequenz im oder nahe am sichtbaren Frequenzbereich beleuchtet wird, wobei mit dem Reinigungsstrahl Ladungen optisch angeregt werden und im Kristall wandern und wobei die Ladungen durch Wanderung von Ionen kompensiert werden und dadurch nach der Reinigung fixiert sind, und dass der Kristall auf die zukünftige Betriebstemperatur, insbesondere auf Raumtemperatur, abgekühlt wird, wobei der zuvor mit dem Reinigungsstrahl beleuchtete Bereich eine für den späteren Einsatz gereinigte und damit verbessert nutzbare Zone bildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reinigungsstrahl ein Intensitätsprofil aufweist und während der Beleuchtung nicht beleuchtete und/oder schwach beleuchtete Zonen innerhalb des Kristalls verbleiben, wobei die Ladungen vom helleren in einen dunkleren Bereich wandern und dort von den Ionen kompensiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kristall im ersten Schritt auf eine Temperatur, insbesondere zwischen etwa 150 und 220 °C für Lithiumniobat und Lithiumtantalat, erwärmt wird, bei der Elektronen von Defektstellen noch nicht in signifikantem Maß thermisch angeregt werden.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kristall im ersten Schritt auf eine Temperatur erwärmt wird, bei
der die Maxwellzeit der ionischen Leitfähigkeit zumindest nahezu der
5 Maxwellzeit der elektronischen Leitfähigkeit entspricht.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Reinigungsstrahl ein Laserstrahl eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass der Laserstrahl eine Wellenlänge aufweist, die zumindest nahezu
der des später einzusetzenden Lichts oder der des später durch den
Kristall mittels eines nichtlinear-optischen Effekts erzeugten Lichts
entspricht.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass der Reinigungsstrahl ein Intensitätsprofil mit abfallenden Flanken,
insbesondere ein gaußförmiges Profil, hat.
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Reinigungsstrahl, insbesondere mehrfach, in einer Richtung
über den Kristall verfahren wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass der Reinigungsstrahl entlang oder entgegen der Richtung des
volumenphotovoltaischen Stroms verfahren wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristalle verwendet werden, die
weniger als 100 ppm Eisen enthalten.

11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die umverteilten Ladungen durch Kompensation mit ionischen
Ladungen, insbesondere H^+ und Li^+ , fixiert werden.
- 5 12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche ,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kristall von den nicht gereinigten Bereichen, insbesondere
durch Abschneiden, befreit wird.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass während der Beleuchtung ein äußeres elektrisches Feld an den
Kristall angelegt wird, um die Umverteilung der mit Licht angeregten
Ladungen zu verstärken.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor der Behandlung für die Leitung geeignete Ionen
beispielsweise in feuchter Atmosphäre in den Kristall eingebracht
werden.
- 20 15. Oxidischer nichtlinear-optischer Kristall, behandelt mit dem Verfahren
nach einem der vorherigen Ansprüche.
16. Kristall nach Anspruch 15
gekennzeichnet durch eine periodische Polung.
17. Nichtlinear-optisches Bauteil aufweisend einen Kristall behandelt mit
dem Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche.
- 25 18. Den Pockels-Effekt nutzendes elektro-optisches Bauteil, aufweisend
einen Kristall behandelt mit dem Verfahren nach einem der vorherigen
Ansprüche.

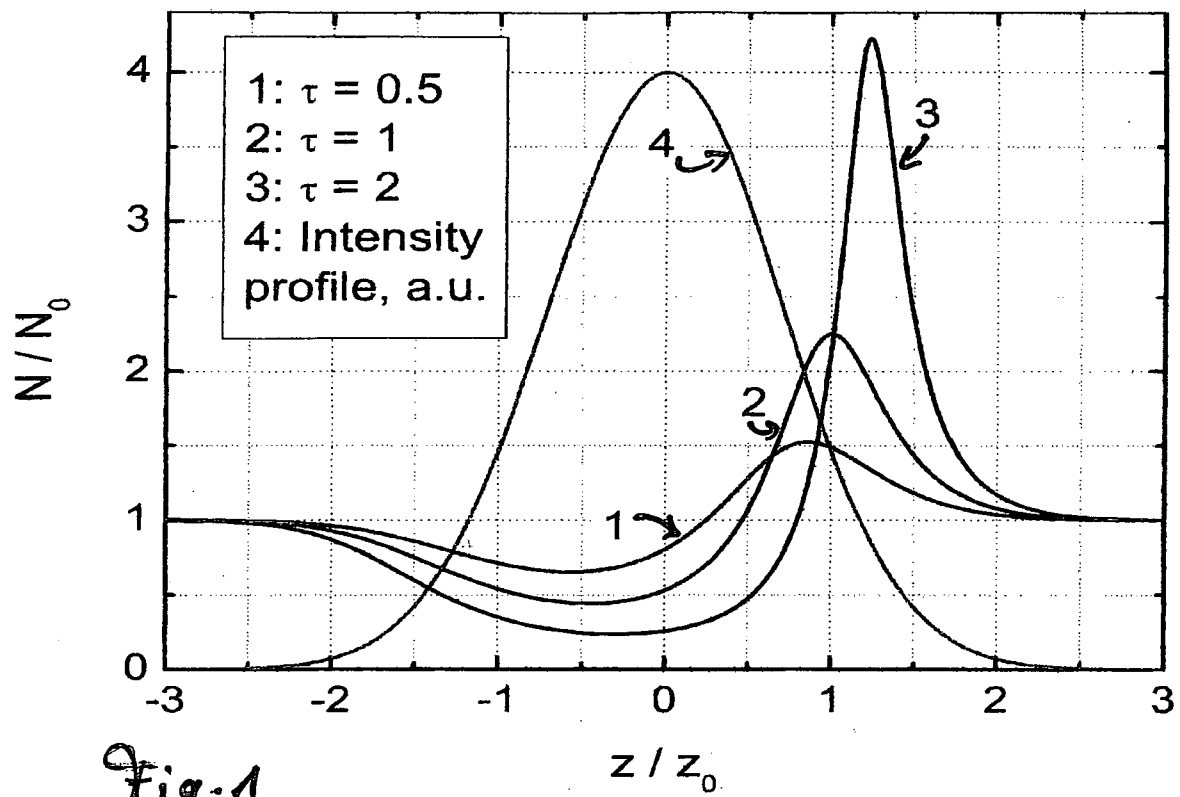


Fig. 1

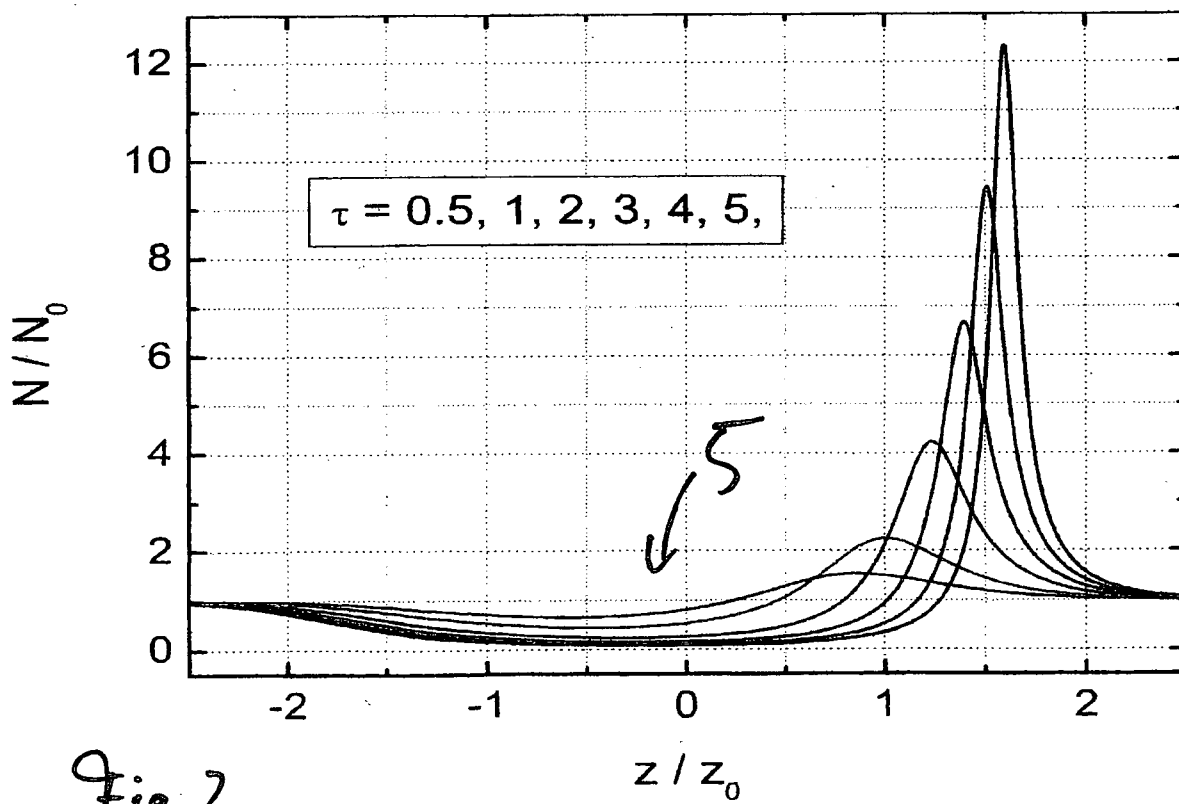


Fig. 2

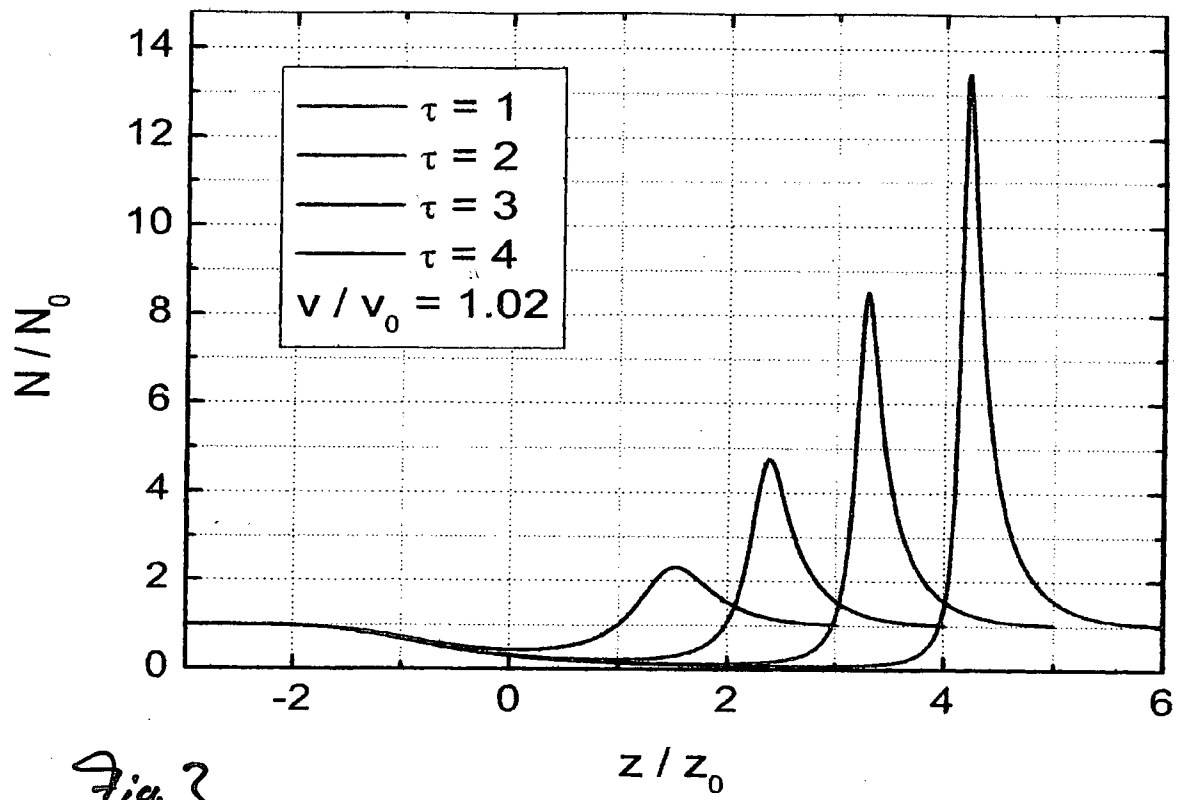


Fig. 3