

УДК 538.911; 538.953  
PACS 42.-70.-a, 81.70.Pg

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

## Дифференциальная калориметрия монокристаллов ниобата лития

Л. В. Спивак\*, А. В. Сосунов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

\* lspivak2@mail.ru

В данной работе проведены калориметрические исследования номинально чистых монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава разных производителей и различных срезов до 1100 °С. Для всех исследуемых образцов наблюдается температурная особенность в диапазоне 800–900 °С независимо от их кристаллографической ориентации. Рассчитанная величина энергии активации порядка 150 кДж/моль указывает на диффузионный механизм наблюдаемого превращения, наиболее вероятно, связанный с высокой подвижностью ионов лития и ниобия, а также возможностью образования кислородных вакансий в кристаллической решетке ниобата лития. Авторы считают, что данная методика может служить в некоторых случаях технологическим критерием изготовления кристаллов ниобата лития оптического качества.

**Ключевые слова:** ниобат лития; дифференциальная калориметрия; фазовые превращения; температура

*Поступила в редакцию 20.01.2022; после рецензии 07.04.2022; принята к опубликованию 12.04.2022*

## Differential calorimetry of lithium niobate single crystals

L. V. Spivak\*, A. V. Sosunov

Perm State University, Perm, Russia

\* lspivak2@mail.ru

We conducted a series of calorimetric experiments with nominally pure lithium niobate single crystals of congruent composition from different manufacturers and with different cuts, the samples were exposed to temperatures of up to 1100 °C. For all samples, a temperature feature is observed in the range of 800–900 °C, regardless of their crystallographic orientation. The calculated activation energy of about 150 kJ/mol indicates the diffusion mechanism of the transformation, most likely associated with the high mobility of lithium and niobium ions as well as the possibility of formation of oxygen vacancies in the crystal lattice of lithium niobate. In some cases, this technique can serve as a technological parameter for the manufacture of lithium niobate crystals of optical quality.

**Keywords:** lithium niobate; differential calorimetry; phase transitions; temperature

*Received 20 January 2022; revised 07 April 2022; accepted 12 April 2022*

doi: 10.17072/1994-3598-2022-2-06-10

## 1. Введение

Ниобат лития (НЛ) является уникальным оптическим материалом, который иногда называют «кремний в фотонике». НЛ является пиро-, пьезо- и сегнетоэлектриком, имеет высокую температуру Кюри (1145 °С), широкое окно прозрачности, прекрасные электрооптические и нелинейно-оптические свойства [1]. НЛ активно используется в оптоволоконной технике благодаря своим уникальным физическим свойствам [2].

Считается, что в номинально чистых монокристаллах НЛ нет фазовых превращений за исключением точки Кюри. При этом согласно [3] достаточно 0.1 % примеси для очевидного наблюдения низкотемпературных (ниже 1000 °С) фазовых превращений.

Впервые в работе [4] авторы сообщали о низкотемпературных фазовых превращениях в номинально чистом конгруэнтном НЛ. Одиннадцать фазовых превращений было обнаружено при различных температурах. В работах [5, 6] были попытки объяснения аномалий фазовых превращений в НЛ при 75 и 125 °С. Тем не менее развития данная тематика не получила.

Легированные кристаллы НЛ марганцем, никелем, железом и другими металлами демонстрируют фазовые превращения [7]. Однако авторы зачастую исследуют изменение температуры Кюри и опускают низкотемпературные превращения.

Представленный в данной работе материал иллюстрирует первую попытку калориметрических (термических) исследований номинально чистого и во многом уникального материала НЛ.

## 2. Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых образцов использовали конгруэнтный НЛ X, Y, Z – срезов серийного производства Crystal Technology (США), Sipat (Китай) и «Фомос-Материалс» (Россия). Образцы дробили на фрагменты, чтобы поместить их в керамический тигель диаметром и глубиной 4 мм. В некоторых случаях образцы размалывали до порошкообразного состояния в агатовой ступке.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были получены с помощью прибора STA “Jupiter” 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение производили в атмосфере аргона класса ОЧ (99.99 % Ar). Скорость потока газа составляла 25–30 мл/мин. Масса образцов колебалась в пределах 180–210 мг. Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 и 40 К/мин.

Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения Proteus Analyses и пакета Fityk. Для исключения возможности появления при исследовании фазовых превращений артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглажи-

вание экспериментальных данных полиномом 6-8-й степени.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено изменение DSC-сигнала при нагреве и охлаждении образца Crystal Technology. На немонотонной зависимости DSC-сигнала при нагреве фиксируется некоторая особенность, которой отвечает максимум первой производной DSC-сигнала по температуре (DDSC) в диапазоне 800–900 °С (рис. 2). При еще более высокой температуре отмечается изменение DSC-сигнала, связанное с прохождением точки Кюри кристалла НЛ – 1145 °С.

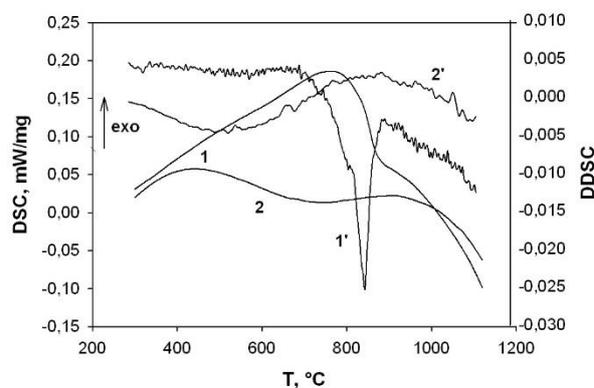


Рис. 1. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2): 1' и 2' – изменение первых производных сигнала DSC по температуре (DDSC) соответственно при нагреве и охлаждении

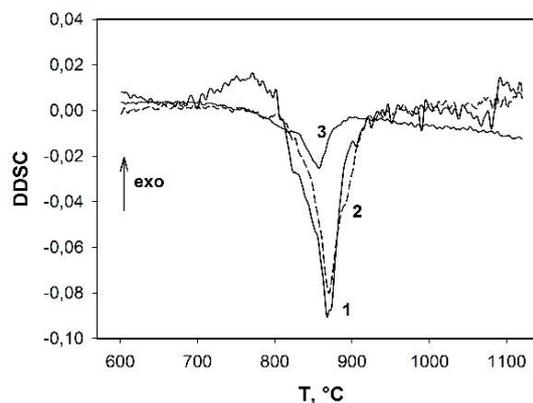


Рис. 2. Вид первой производной сигналов DSC при нагреве монокристаллов НЛ различных производителей: 1 – Crystal Technology; 2 – Sipat; 3 – Фомос

Отмеченные на рис. 1 особенности изменения DSC-сигнала в районе 800–900 °С ранее известны не были. Однако они наблюдаются для всех исследованных монокристаллов НЛ вне зависимости от их производителя и уровня диспергирования ис-

ходных пластин. Различие между ними даже в рамках одного производителя заключается в интенсивности изменения DSC-сигнала в этом температурном интервале (рис. 2).

Существенно, что при повторном нагреве эта особенность сохраняется, но интенсивность ее проявления значительно уменьшается.

При охлаждении (см. рис. 1) ни сам DSC-сигнал, ни его первая производная по температуре не фиксируют каких-либо особенностей в интервале температур 800–900 °С.

Следует обратить внимание на зубчатый характер изменения DDSC-сигнала при максимальном сглаживании DSC-сигнала. По-видимому, это может быть связано со смещением отдельных фрагментов образца, находящихся в рабочем тигле. Также необходимо отметить, что ориентация среза кристалла НЛ ( $X, Y, Z$ ), как и дисперсность объекта, в качественном плане не влияют на рассматриваемые особенности изменения DSC-сигнала в этом интервале температур.

Оказалось, что с увеличением скорости нагрева максимум скорости изменения DSC-сигнала в интервале температур нагрева 800–900 °С смещается в область более высоких температур. Для двух скоростей нагрева, 10 и 40 К/мин, с использованием уравнения Киссинджера [8, 9] была определена энергия активации процесса, ответственного за возникновение этой особенности:

$$Q = -R \frac{\ln \frac{\beta_1}{T_1^2} - \ln \frac{\beta_2}{T_2^2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

где  $Q$  – энергия активации, кДж/моль,  $R$  – газовая постоянная;  $T_1$  и  $T_2$  – температуры максимумов на зависимости DSC-сигнала при нагреве,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – скорости нагрева. Вычисленная энергия активации равна 150 кДж/моль. Столь низкое значение энергии активации указывает на диффузионный механизм структурной перестройки.

Поскольку как при нагреве, так и при охлаждении на зависимости второй производной DSC-сигнала не зафиксированы какие-либо черты, характерные для фазового перехода I рода, природу наблюдаемой особенности можно объяснить, если предположить некоторую перестройку структуры кристалла НЛ, связанную с изменением ближнего порядка в расположении атомов лития и ниобия (фазовое превращение II рода). Как указано в работах [10,11], выше 600 °С катионная подрешетка может нарушаться, а также происходит образование кислородных вакансий. Кроме того, недавно было показано, что при 900 °С атомы Li выходят с поверхности НЛ [12]. Наличие дополнительного нарушенного слоя в НЛ, о котором сообщалось в [13], может способствовать перестройке всей структуры при нагреве.

Тот факт, что данное явление наблюдается в монокристаллах НЛ различных производителей (рис. 2) и приблизительно в том же интервале температур, позволяет считать рассматриваемое явление имманентно присущее кристаллам НЛ. Более того, поскольку обнаруженное явление носит, как правило, необратимый характер, можно утверждать, что полученные кристаллы НЛ, строго говоря, не находятся после изготовления в термодинамически равновесном состоянии. Следовательно, свойства таких кристаллов могут со временем изменяться и создавать некоторые проблемы при длительной эксплуатации приборов, элементная база которых включает наличие кристаллов НЛ.

Таким образом, проведение термического отжига является достаточным для приведения к термодинамически равновесному состоянию номинально чистых кристаллов ниобата лития. При повторных нагревах выявленная особенность не проявляется. Обнаруженная особенность может быть некоторым технологическим критерием качества изготовления таких кристаллов различными производителями.

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведена первая попытка исследования номинально чистых монокристаллов НЛ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что в интервале температур 800–900 °С наблюдается некоторая особенность, о которой ранее не сообщалось. На основе рассчитанной энергии активации процесса делается вывод о диффузионном механизме превращения, связанного с движением атомов лития и ниобия и возможным образованием кислородных вакансий в структуре НЛ. Предложенная методика может быть эффективной при выращивании монокристаллов НЛ и оценке их качества для оптических приложений.

Работа выполнена в рамках госзадания, договор №121101300016-2.

#### Список литературы

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987, 264 с.
2. Lefevre H. C. The fiber-optic gyroscope. London: Artech House, 1993. 332 p.
3. Wong K. K. Properties of lithium niobate. London: INSPEC, 2002. 432 p.
4. Исмаиладзе Л. Г., Нестеренко В. И., Миришвили Ф. А. Рентгенографическое исследование ниобата лития при высоких температурах // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 1. С. 33–37.

5. Engelmann H., Kramer N., Yuanfu H., Rongchuan L., Gonser U. Investigation of anomalous transitions in LiNbO<sub>3</sub> by Mossbauer spectroscopy // *Ferroelectrics*. 1986. Vol. 69. N. 1. P. 217–222. doi: 10.1080/00150198608008194
6. Gallagher P., O'bryan H., Gyorgy E., Krause J. T. Thermal expansion and transitions of single crystal lithium niobates from -60 to 250 °C // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 75. N. 1. P. 71–77. doi: 10.1080/00150198708008211
7. Que W., Lim S., Yao X., Liu A. A study on magnesium diffusion into LiNbO<sub>3</sub> single crystal by X-ray diffraction, differential thermal analysis, and scanning electron microscopy // *Journal of Materials Research*. 1997. Vol. 12 (12), P. 3380–3385. doi: 10.1557/JMR.1997.0444
8. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29 (11). P. 1702–1706. doi: 10.1021/ac60131a045
9. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 520. N. 1–2. P. 1–19. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034
10. Boysen H., Altorfer F. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in LiNbO<sub>3</sub> // *Acta Crystallogr.* 1994. Vol. B50. P. 405–414. doi: 10.1107/S0108768193012820
11. Bredikhin S., Scharner S., Klingler M., Kveder V., Red'kin B., Weppner W. Nonstoichiometry and electrocoloration due to injection of Li<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> ions into lithium niobate crystals // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, P. 5687–5694. doi: 10.1063/1.1318367
12. Piecha J., Dabioch M., Breuer U., Leonarska A. Structural and electrical features induced by the leaching procedures on the LiNbO<sub>3</sub> crystalline powder samples // *Phase Transitions*. 2017. Vol. 90. N. 1. P. 34–43. doi: 10.1080/01411594.2016.1206541
13. Пономарев Р. С., Сосунов А. В., Бачурихин В. П., Вольнцев А. Б. Исследование приповерхностных слоев пластин ниобата лития X-среза различных производителей // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. 2013. Вып. 2 (24). С. 67–70.
2. Lefevre H. C. *The Fiber-Optic Gyroscope*. London: Artech House, 1993, 332 p.
3. Wong K. K. *Properties of Lithium Niobate*. London: INSPEC, 2002, 432 p.
4. Ismailzade L. G., Nesterenko V. I., Mirishli F. A. X-Ray study of lithium niobate at high temperatures. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1968, vol. 13, pp. 25–28.
5. Engelmann H., Kramer N., Yuanfu H., Rongchuan L., Gonser U. Investigation of anomalous transitions in LiNbO<sub>3</sub> by Mossbauer spectroscopy. *Ferroelectrics*, 1986, vol. 69, no. 1, pp. 217–222. doi: 10.1080/00150198608008194
6. Gallagher P., O'Bryan H., Gyorgy E., Krause J. T. Thermal expansion and transitions of single crystal lithium niobates from -60 to 250 °C. *Ferroelectrics*, 1987, vol. 75, no. 1, pp. 71–77. doi: 10.1080/00150198708008211
7. Que W., Lim S., Yao X., Liu A. A study on magnesium diffusion into LiNbO<sub>3</sub> single crystal by X-ray diffraction, differential thermal analysis, and scanning electron microscopy. *Journal of Materials Research*, 1997, vol. 12 (12), pp. 3380–3385. doi: 10.1557/JMR.1997.0444
8. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29 (11), pp. 1702–1706. doi: 10.1021/ac60131a045
9. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, no. 1–2. pp. 1–19. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034
10. Boysen H., Altorfer F. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in LiNbO<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr.*, 1994, vol. B50, pp. 405–414. doi: 10.1107/S0108768193012820
11. Bredikhin S., Scharner S., Klingler M., Kveder V., Red'kin B., Weppner W. Nonstoichiometry and electrocoloration due to injection of Li<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> ions into lithium niobate crystals. *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, pp. 5687–5694. doi: 10.1063/1.1318367
12. Piecha J., Dabioch M., Breuer U., Leonarska A. Structural and electrical features induced by the leaching procedures on the LiNbO<sub>3</sub> crystalline powder samples. *Phase Transitions*, 2017, vol. 90, no. 1. pp. 34–43. doi: 10.1080/01411594.2016.1206541.
13. Ponomarev R. S., Sosunov A. V., Bachurikhin V. P., Volyntsev A. B. The research of near-surface layers of lithium niobate wafers from different manufacturers. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2013, no. 2 (24), pp. 67–70 (In Russian).

## References

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Спивак Л. В., Сосунов А. В. Дифференциальная калориметрия монокристаллов ниобата лития // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 2. С. 6–10. doi: 10.17072/1994-3598-2022-2-06-10

**Please cite this article in English as:**

Spivak L. V., Sosunov A. V. Differential calorimetry of lithium niobate single crystals. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 2, pp. 6–10. doi: 10.17072/1994-3598-2022-2-06-10

**Сведения об авторах**

1. *Лев Волькович Спивак*, доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор кафедры нанотехнологии и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990.
2. *Алексей Владимирович Сосунов*, ассистент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990.

**Author information**

1. *Lev V. Spivak*, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Full Professor, Department of Nanotechnology and Microsystem Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., 614990, Perm, Russia.
2. *Alexey V. Sosunov*, Assistant, Perm State University; 15, Bukireva st., 614990, Perm, Russia.