

**Fázisegyensúlyok vizsgálata az $X_2O-Li_2O-Nb_2O_5$
($X = Na, Rb, Cs$) hármas rendszerekben, $LiNbO_3$
egykristály növesztése és vizsgálata**

Doktori (Ph. D.) értekezés tézisei

Dravecz Gabriella

Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet
Paul Verlaine Egyetem (Saint Avold, Franciaország)
Eötvös Lóránd Tudományegyetem (Budapest, Magyarország)

Témavezető:

Lassányiné dr. Polgár Katalin (MTA SZFKI)

Prof. Michel Ferriol (Paul Verlaine Egyetem, Metz)

Prof. Orbán Miklós (Eötvös Lóránd Tudományegyetem)

Budapest, 2008

I. Előszó

A bemutatásra kerülő munka három intézmény, az Eötvös Lóránd Tudományegyetem, a Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézete, valamint a metzi Paul Verlaine Egyetem együttműködésének eredménye.

2004-ben csatlakoztam az MTA SZFKI Kristálytechnológiai csoportjához megosztott Ph. D. hallgatóként az Eötvös Lóránd Tudományegyetem és a Paul Verlaine Egyetem közös témavezetésében. Doktori éveim alatt az „Eiffel” francia állami ösztöndíjnak köszönhetően 15 hónapot töltöttem a metzi egyetem egy kihelyezett tagozatán, Saint Avoldban.

A K_2O - Li_2O - Nb_2O_5 hármas rendszer fázisviszonyainak vizsgálata bizonyította, hogy a K_2O oldószerkomponensként való alkalmazása lehetővé teszi sztöchiometrikus lítium-niobát növesztését. A bemutatásra kerülő dolgozat témája ezen kutatások kiterjesztése a K_2O -on kívül egyéb alkáli oxidok (Na_2O , Rb_2O és Cs_2O) alkalmasságának vizsgálatára.

II. Elméleti háttér, kitűzött célok

A természetben nem fellelhető lítium (-meta) -niobát ($LiNbO_3$) előállításáról, ferroelektromos tulajdonságairól először Matthias és Remeika 1949-es közleményében [1] olvashatunk. Az egykristályt – piezoelektromos, piroelektromos, elektro-optikai, valamint nemlineáris optikai tulajdonságainak egyedülállóan jó kombinációjából eredően – széles körben alkalmazzák a technikában. Már az 1965 és 1967 között megjelent cikkekben találkozhatunk akusztikus felületi hullám terjedéssel, elektrooptikai fény modulációval, optikai második harmonikus keltéssel és parametrikus oszcillációval kapcsolatos alapvető kísérletek leírásával. Először lítium-niobáton mutatták ki a holografikus képalkotási folyamatokra, valamint információátvitelre alkalmas anyagok elengedhetetlen tulajdonságát, a fotorefrakciót (fény által létrehozott reverzibilis törésmutató változást). Egydomén-, vagy periodikusan polarizált tömbkristályként, valamint hullámvezető formában a lítium-niobát sokoldalúan alkalmazható akusztikus felületi hullámszűrő (AFH), optikai frekvencia átalakító és kapcsoló, optikai parametrikus erősítő, stb. eszközökben.

Kongruens összetételnél az egymással egyensúlyban lévő olvadék és szilárd fázis összetétele azonos. LiNbO_3 esetén a kongruens összetétel $[\text{Li}] / [\text{Nb}] \approx 0.945$, amely eltér a sztöchiometrikus összetételtől. Ebből az arányból kiindulva a komponensek (Li_2O , Nb_2O_5) megoszlási hányadosa a szilárd és folyadék fázis között 1, jó minőségű, állandó összetételű egykristály (kongruens lítium-niobát (cLN)) növeszthető. A Li hiányos szerkezetű (saját anyagú, intrinszik hibahelyeket tartalmazó) cLN kristály ipari növesztése egyszerű, tulajdonságai az alkalmazási követelmények nagy részét kielégítik [2, 3, 4], ezért széles körben használják. A saját anyagú hibahelyek igen magas koncentrációjából adódóan viszont a nagy energiájú lézersugárzás (már 250 kW/cm^2 , 1064 nm-es lézerrel, 1 ns-os pumpálással) optikai sérülést okoz a kristályban, ami jelentős mértékben korlátozza elektrooptikai és nemlineáris optikai alkalmazását. Malovichko és társai [5] tapasztalták, hogy K_2O – ot tartalmazó olvadékból kiindulva a növesztett kristály lényegesen kevesebb saját anyagú hibahelyet tartalmaz. Az ily módon előállított kristályok jobb optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, magasabb az optikai sérülési küszöbük, így alkalmasabbak elektrooptikai és nemlineáris optikai célú felhasználásra (Q – kapcsolók, frekvencia átalakítók) [5, 6].

Később kimutatták, hogy kálium nem épül be a kristályba, növesztés során csak az oldószer szerepét tölti be, valamint, hogy a módszer alkalmas adalékolatlan, sztöchiometrikus összetételű LiNbO_3 ($[\text{Li}] / [\text{Nb}] = 1$) kristályok (sLN) növesztésére [7]. Napjainkra számos módszert fejlesztettek ki közel sztöchiometrikus LN egykristály előállítására (gőz fázison keresztül való Li dúsítás, 58 mol% Li tartalmú olvadékból kiinduló dupla tégelyű rátöltéses módszerrel való egykristály növesztés, mikro-szállhúzás sztöchiometrikus összetételű olvadékból, maggal vezérelt magas hőmérsékletű oldat olvadékos növesztés (HTTSSG)). Közülük a $[\text{Li}] / [\text{Nb}] = 1$, sztöchiometrikus összetételhez legközelebb eső LiNbO_3 tömbkristályt a $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ hármas keveréket használó HTTSSG módszerrel lehet elérni [7]. Ez az oldat különösképpen alkalmas sLN kristály növesztésére, ugyanis jelentősen csökkenti a kristály sztöchiometriájáért felelős kristályosodási hőmérsékletet (és bizonyos K tartalom tartományban a kristály összetétele állandó) [8, 9, 10].

Jó minőségű sztöchiometrikus LiNbO_3 kristályokra egyre nagyobb igény mutatkozik. Doktori munkám célja a káliumon kívül más alkálifém oxidok vizsgálata az egyszerűbb növesztési eljárás, alacsonyabb kristályosodási hőmérséklet, vagy a sztöchiometrikus lítium-niobát egykristály jobb kihúzási hányadának elérése reményében. Ehhez tanulmányoztam az $\text{X}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{vagy Cs}$) hármas rendszerek

fázisviszonyait, megfelelő fázisdiagramokat szerkesztettem, új fázisokat azonosítottam, kristálynövesztési kísérleteket végeztem, a növesztett kristályokat spektroszkópiai módszerekkel minősítettem.

III. Vizsgálati módszerek

Számos vizsgálati módszert alkalmaztam az alkálifém oxid oldatkomponensek LiNbO_3 kristály növesztésekor betöltött szerepének megértése érdekében.

1000–1200 °C szilárd fázisú reakcióval (a CO_2 800 – 1000 °C-on történő teljes eltávolítása után) $\text{X}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (X = Na, Rb, vagy Cs) polikristályos minták sorozatát állítottam elő termoanalitikai, röntgen diffrakciós és kristálynövesztési vizsgálatokhoz. A kialakuló fázisok azonosítása Philips PW 1710 – mely a $\text{Cu K}\alpha$ sugárzását használja a $0\text{--}80^\circ$ -ig terjedő 2Θ régióban –, valamint INEL MPD CPS 120 röntgen diffraktométerrel történt.

Termoanalitikai mérésekkel fázisátalakulási hőmérsékleteket határoztam meg $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$, $[\text{X}] = 10\text{--}16\text{-mol}\%$ (X = Na, Rb, vagy Cs) összetétel tartományba eső polikristályos mintákon. A spektrumokat PL Thermal Sciences 1500 berendezéssel vettem fel, Ar atmoszférában Al_2O_3 referencia anyagot használva. A rendszer kalibrációját 6N tisztaságú fémekkel (In, Sn, Pb, Zn, Al, Ag, Au, Si) végeztem.

$[\text{X}_2\text{O}] = 10\text{ mol}\%$, $[\text{Li}_2\text{O}] = 45\text{ mol}\%$, $[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 45\text{ mol}\%$ összetételű oldatból kiindulva HTTSSG módszerrel LiNbO_3 kristályokat növesztettem. (Az egykristály növesztése során az anyaoxid X_2O koncentrációja nő.) A folyadék-fázis határának pontos meghatározása érdekében a növesztést a LiNbO_3 egyfázisú kristályosodásának határán túl folytattam, kihúзва a maximális LiNbO_3 mennyiséget (a LiNbO_3 egyfázisú követően többkomponensű polikristályos fázis jelent meg). A kialakuló fázisokat és a tégelymaradék komponenseit a fent említett Philips PW 1710 röntgen diffrakciós berendezéssel azonosítottam. A kristály X tartalmát atomabszorpciós analízissel határoztam meg Varian SpectrAA-20 készülék segítségével.

Kétsugaras Jasco V-550 UV/VIS spektrométert használva, 0,05 nm felbontással felvettem a LiNbO_3 kristályok különböző pontjairól vett minták abszorpciós spektrumát, majd egy UV abszorpciós él mérésen alapuló kalibráció [11] segítségével meghatároztam Li_2O tartalmukat. A kristály nagy törésmutatója miatt a többszörösen visszaverődött fénysugarak okozta mérési hibát reflexiós korrekció figyelembe vételével küszöböltem ki.

A levegőn növesztett LiNbO_3 kristályokban mindig jelen levő OH^- ionokat [12] az infravörös tartományba eső rezgési spektrumuk jellemzi. Az észlelt csúcsok intenzitása és félérték-szélessége egyaránt érzékeny a kristály összetételére, következésképpen az OH^- rezgési spektroszkópia alkalmas LiNbO_3 összetételének meghatározására. Ennek vizsgálatára Bruker IFS 66v/S FTIR spektrométer segítségével IR spektrumokat vettem fel 0,5 cm^{-1} -es felbontással a 400 – 7000 cm^{-1} hullámszám tartományban.

Ph. D. munkám során az összetétel meghatározására szolgáló harmadik spektroszkópiai módszer, a kémiai kötések rezgési módusait vizsgáló Raman szórás volt. A LiNbO_3 3m szimmetriájához tartozó rezgési módusok három különböző csoportba oszthatók (A_1 , A_2 és E). A LiNbO_3 Raman spektrumában – a Li-O és Nb-O rezgésekre jellemző – négy A_1 és kilenc E módus figyelhető meg (az öt A_2 módus Raman inaktív). Ezen módusok érzékenyek a LiNbO_3 kristály sztöchiometriájára, vizsgálatuk alkalmas lehet összetétel meghatározásra. Renishaw RM1000 konfokális Mikro-Raman spektrométerrel 633 nm-es He-Ne lézer gerjesztéssel (kb. 3 cm^{-1} -es spektrális felbontás mellett), valamint Labram spektrométerrel (Jobin-Yvon) 633 nm He-Ne és 514,5 nm Ar-ion lézer források használatával Raman spektrumokat vettem fel a kristályok különböző pontjairól vett mintákról.

Feltételezve, hogy az X ion nem épül be a kristályba (ez a Rb és Cs esetén teljesül), a fenti vizsgálati módszerek kombinálásával a növesztés során bekövetkező oldat összetétel-változások nyomon követhetők. A kristály mindenkori összetétele és a kihúzott mennyiség ismeretében az aktuális folyadék fázis összetétele, amelyből nőtt, kiszámítható. A kristály különböző pontjairól vett minták valódi Li_2O tartalma spektroszkópiai mérésekből – a fent említett kalibrációk segítségével – meghatározható. Az adott összetételhez tartozó kristályosodási hőmérséklet az adott ponton az oldatfázissal megegyező összetételű polikristályos minták termoanalitikai méréseiből

adódik. Így az összetartozó oldatösszetétel – kristályösszetétel – kristályosodási hőmérséklet pontokat ismerve a termoanalitikai mérésekből szerkesztett fázisdiagram finomítható.

IV. Új tudományos eredmények

1. Termoanalitikai és röntgen diffrakciós mérésekkel bizonyítottam, hogy az $X_2O - Li_2O - Nb_2O_5$ ($X = Rb, Cs$) hármas rendszer termikus tulajdonságai hasonlóak a $K_2O - Li_2O - Nb_2O_5$ rendszeréhez, analóg fázisátalakulási hőmérsékletekkel és kialakuló fázisokkal. A $LiNbO_3$ egyfázis kristályosodási határa 16 mol% X_2O tartalomra tehető mind a Rb_2O -t, mind a Cs_2O -t tartalmazó rendszer esetén ($[Li] / [Nb] = 1$). Megszerkesztettem a $Cs_2O - Li_2O - Nb_2O_5$ hármas rendszer szobahőmérsékletű fázisdiagramját, melyben egy új fázist azonosítottam.

2. Bebizonyítottam, hogy mindhárom vizsgált hármas rendszer esetén a $[Li_2O] / [Nb_2O_5] = 1, 10 - 16$ mol% X_2O ($X = Na, Rb, Cs$) összetétel tartományból kiindulva növeszhető $LiNbO_3$ egykristály. A Rb_2O és Cs_2O ideális oldatkomponensként viselkednek, az alkáli fémionok nem épülnek be a kristályrácsba, így lehetővé teszik (közel) sztöchiometrikus $LiNbO_3$ kristály előállítását. A kristályosodási hőmérséklet, a kihúzási hányad és az egyensúlyi szilárd fázis megfelelő $[Li] / [Nb]$ arányai közel azonosnak adódtak Rb_2O és Cs_2O oldatkomponenst alkalmazva.

3. Az előző tapasztalatokra alapozva kvantitatívvá tettem az infravörös spektroszkópiai mérésen alapuló adalékolatlan $LiNbO_3$ egykristály Li_2O tartalmának egyszerű és pontos meghatározását. Alapja a hidroxid ion infravörös rezgési spektrumában megjelenő két fő csúcus (3465 és 3480 cm^{-1}) intenzitásarány (R) változásának mérése. Az összetétel az $R(t) = S(t) \times (C - [Li_2O])$ egyenletből határozható meg, ahol $S(t) = S_\infty - A \exp(-t/\tau)$. S_∞ a kalibráció meredekségét mutatja termikus egyensúlyban, $[Li_2O]$ a kristály lítium oxid tartalma mol%-ban, C és A állandók, τ az OH^- átrendeződési folyamat időállandója, t a kristálynövesztéstől eltelt idő. Bizonyítottam, hogy ismeretlen termikus előéletű kristályminta esetén (t ismeretlen) 1000 °C-os hőkezeléssel visszaállítható a növesztés utáni állapot ($t = 0$).

4. Bizonyítást nyert, hogy az E(TO1) Raman módus félérték-szélessége a LiNbO_3 kristály Li_2O tartalmával monoton változik. Igazoltam, hogy – a korábbi feltevésekkel ellentétben – ezek a mérések összetétel meghatározásra kizárólag egy korrekciós faktor figyelembe vételével használhatók, mely magában foglalja a lézernyaláb minőségét, valamint a berendezés és a mérési körülmények egyéb technikai paramétereit. Az E(TO1) Raman módus korrigált félérték-szélességét használva kalibrációs egyenest határoztam meg $z(xy)z$ konfigurációra, He/Ne lézeres (633 nm) gerjesztés mellett. A kalibráció bizonytalansága $\pm 0,06$ mol% Li_2O tartalomra tehető, amit a korrekciós faktor meghatározásának pontatlansága, illetve a minta felületének esetleges egyenetlensége okozhat.

5. Kimutattam, hogy a nátrium $k_{\text{szil/foly}}(\text{Na}_2\text{O}) \sim 0,2$ átlagos megoszlási hányadossal beépül a LiNbO_3 rácsba. Ennek megfelelően a Na_2O tartalmú polikristályos minták fázisátalakulási hőmérsékletei is magasabbak a Rb_2O és Cs_2O tartalmúakéhoz képest, de a Na_2O tartalmú oldatból növesztett kristály spektroszkópiai képe is megváltozott tulajdonságokra utal: az UV abszorpció él hosszabb hullámhosszak felé tolódik, az OH rezgési spektrum sávjai egy széles, aszimmetrikus csúccsá olvadnak össze, míg a Raman sávok kiszélesednek és eltolódnak. Normál koordináta analízis alapján az $A_1(\text{TO1})$ Raman módus főként a Nb-O, míg az $A_1(\text{TO2})$ a Li-O/Nb-O rezgésekre jellemző. A Na beépülésekor az $A_1(\text{TO2})$ módus intenzitása megnő, amiből arra következtethetünk, hogy a Na a rácsban Li helyet foglal el.

V. Eredmények gyakorlati alkalmazásának lehetőségei

A LiNbO_3 kristályok gyakorlati alkalmazásának sokfélesége közismert az akusztó-elektronika, a nemlineáris optika és az elektro-optika különböző területein. A sztöchiometrikus összetételű LiNbO_3 kristálynak magasabb az optikai sérülési küszöbe, így alkalmasabb elektrooptikai és nemlineáris optikai célú felhasználásra a könnyebben előállítható kongruens összetételű kristályhoz képest. A növesztés nehézségei indokolják alternatív előállítási módok kifejlesztését, a már ismertek továbbfejlesztését más anyagok bevonásával. Ezért lényeges annak bizonyítása, hogy HTTSSG módszerrel a $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ rendszeren kívül $\text{X}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($X = \text{Rb}, \text{Cs}$) hármas

keverékekből is növeszthető sztöchiometrikus LiNbO_3 . A közölt fázisdiagramok alapján meghatározható az alkalmazás kívánalmainak megfelelő kristályösszetételhez tartozó egyensúlyi oldatösszetétel. A LiNbO_3 fizikai paramétereinek jelentős része összetételfüggő. Kis összetétel változás (már $\pm 0,01$ mol%) nagy tulajdonságbeli eltérést idéz elő. Ezért a kristály Li_2O tartalmának minél pontosabb meghatározása kulcsfontosságú a különböző alkalmazások szempontjából. A dolgozatban részletesen bemutatott, a közel sztöchiometrikus LiNbO_3 OH^- rezgési spektrumában található két karakterisztikus sáv intenzitásarányán alapuló összetétel meghatározás pontossága kielégíti az alkalmazás támasztotta követelményeket.

Irodalomjegyzék

- [1] B. T. Matthias, J. P. Remeika "Ferroelectricity in the Ilmenite Structure" *Phys. Rev.* **76** (1949) 1886
- [2] A. Rauber "Chemistry and physics of lithium niobate" in *Current Topics in Materials Science*, Volume 1, edited by E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1978)
- [3] L. Arizmendi "Photonics applications of lithium niobate crystals" *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2004) 253
- [4] "Properties of Lithium Niobate" edited by K. K. Wong, INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London, UK (2002)
- [5] G. Malovichko, V. G. Grachev, L. P. Yurchenko, V. Ya. Proshko, E. P. Kokanyan, V. T. Gabrielyan "Improvement of LiNbO₃ microstructure by crystal growth with potassium" *Phys. Stat. Sol. (a)* **133** (1992) K29
- [6] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M. D. Fontana, K. Polgár "Electro-optic properties in pure LiNbO₃ crystals from the congruent to the stoichiometric composition" *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 2251
- [7] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi and Zs. Szaller "Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method" *J. Cryst. Growth* **177** (1997) 211
- [8] M. Cochez, M. Ferriol, L. Pöppl, K. Polgár, Á. Péter "Ternary system Li₂O - K₂O - Nb₂O₅: Part I: Phase equilibria around the lithium niobate existence field" *J. All. Comp.* **386** (2005) 238
- [9] K. Polgár, Á. Péter, M. Ferriol "Phase relations in the growth of stoichiometric LiNbO₃" *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2004) 284
- [10] Á. Péter, K. Polgár, M. Ferriol, L. Pöppl, I. Földvári, M. Cochez, Zs. Szaller "Ternary system Li₂O–K₂O–Nb₂O₅: Part II: Growth of stoichiometric lithium niobate" *J. All. Comp.* **386** (2005) 246
- [11] L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, and M. Wöhlecke "Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate" *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2801
- [12] M. Wöhlecke, and L. Kovács "OH⁻ ions in oxide crystals" *Crit. Revs. Sol. St. Mat. Sci.* **26** (2001) 1

A dolgozat témájában megjelent közlemények

G. Dravecz, Á. Péter, K. Polgár, L. Kovács “Alkali metal oxide solvents in the growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystal” Journal of Crystal Growth **286** (2006) 334-337

G. Dravecz, L. Kovács, Á. Péter, K. Polgár, P. Bourson “Raman and IR spectroscopic characterization of LiNbO₃ crystals grown from alkali metal oxide solvents” Phys. Stat. Sol. (c) **4** (2007) 1313-1316

G. Dravecz, L. Kovács “Determination of the crystal composition from the OH⁻ vibrational spectrum in lithium niobate” Appl. Phys. B **88** (2007) 305-307

G. Dravecz, B. Shackmann, M. Cochez, M. Ferriol “Investigations of new fluxes for the single-crystal growth of stoichiometric lithium niobate: study of phase relations in the ternary system of Cs₂O - Li₂O - Nb₂O₅” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **90** (2007) 343-345

Egyéb közlemények

I. Hajdara, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, Á. Péter, Zs. Szaller “Spectroscopic methods for the determination of the composition of potassium lithium niobate crystals” Phys. Stat. Sol. (c) **4** (2007) 1321-1324

Á. Péter, I. Hajdara, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, M. Tóth “Characterization of Potassium Lithium Niobate (KLN) Ceramic System” Journal of Alloys and Compounds **463** (2008) 398-402

I. Hajdara, K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter, G. Dravecz, Zs. Szaller “Compositional dependence and structure of hydroxyl ion defects in ferroelectric potassium lithium niobate” Ferroelectrics **369** (2008) 98-107