

La dégradation du niobate de lithium à haute température

par

Killian LUCAS

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE AÉROSPATIAL
M. Sc. A.

MONTREAL, LE 29 JUILLET 2021

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Killian Lucas, 2021



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette oeuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'oeuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE:

M. Ricardo Zednik, directeur de mémoire
Nom du Département de génie mécanique, École de Technologie Supérieure

M. Pierre Bélanger, co-directeur
Département de génie mécanique, École de Technologie Supérieure

Mme. Nicole Demarquette, présidente du jury
Département de génie mécanique, École de Technologie Supérieure

M. Lucas Hof, membre du jury
Département de génie mécanique, École de Technologie Supérieure

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 28 JUILLET 2021

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à plusieurs personnes auxquelles je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d’abord remercier mon directeur de mémoire, Ricardo ZEDNIK, et mon codirecteur, Pierre BÉLANGER, de m’avoir proposé ce sujet de recherche très intéressant. La qualité de leur encadrement, leur disponibilité et leur soutien financier ont été pour moi des conditions positives à la bonne réalisation de mon mémoire.

Je remercie également Sévan BOUCHY et Guillaume BOIVIN pour leur aide apportée sur le plan technique ainsi que pour le partage de leurs connaissances théoriques et pratiques.

Mes parents pour leur soutien, leurs précieux conseils et leurs corrections. Je remercie aussi mon frère Guillaume, pour ses critiques constructives et son aide technique sur L^AT_EX.

Enfin, je tiens à remercier Hélène, Philippine, Clément, Liza et Amine pour leur soutien moral inconditionnel et leurs encouragements ont été une aide précieuse.

La dégradation du niobate de lithium à haute température

Killian LUCAS

RÉSUMÉ

Ce mémoire a pour objectif d'identifier les phénomènes responsables de la dégradation du comportement piézoélectrique à haute température du niobate de lithium (LiNbO_3). En effet, le niobate de lithium, contrairement aux autres matériaux piézoélectriques, possède à la fois une haute température de Curie (1210°C ou 1483K) et des coefficients piézoélectriques suffisamment élevés pour des applications comme transducteur. Ce matériau est donc un candidat prometteur pour des applications piézoélectriques à haute température. Cependant, la littérature fait état d'une dégradation du niobate de lithium à partir de températures supérieures à 570K . Néanmoins, les mécanismes à l'origine de cette dégradation sont incertains. Une hypothèse permettrait d'expliquer cette dégradation des propriétés piézoélectriques du niobate de lithium à haute température : l'apparition d'une conduction ionique à haute température.

Nous avons donc étudié la conductivité électrique de monocristaux congruents de niobate de lithium dans une fourchette de température allant de 20°C (293K) à 1000°C (1273K) sur une plage de fréquences variant de 20 Hz à 20 MHz . L'évolution de la conductivité électrique du niobate de lithium est décrite sous l'angle d'un modèle analytique. Ce modèle généralise la loi de relaxation diélectrique universelle avec l'équation d'Arrhenius afin de prendre en compte simultanément les variations de la température et de la fréquence d'excitation du cristal. Les mécanismes de conduction sont identifiés comme étant de nature électronique à basse température et de nature ionique, dominée par le déplacement des ions lithiums (Li^+), à haute température. Cette conduction ionique peut donc provoquer un court-circuit interne dans le cristal de LiNbO_3 , réduisant la piézoélectricité observable. De plus, la fréquence d'excitation du cristal influe grandement sur la température au-delà de laquelle la conduction ionique devient dominante : à haute température les déplacements ioniques peuvent être grandement réduits avec une fréquence d'excitation suffisamment élevée, clarifiant ainsi la confusion présente dans la littérature. Ces résultats clarifient et identifient les mécanismes intervenant à haute température dans le niobate de lithium, permettant ainsi une mise en oeuvre appropriée pour des applications piézoélectriques à haute température.

Mots-clés: Niobate de lithium, piézoélectricité, haute température, conduction ionique, loi de relaxation diélectrique universelle, loi d'Arrhenius

High temperature degradation of lithium niobate

Killian LUCAS

ABSTRACT

The objective of this thesis is to identify the phenomena responsible for the degradation of the piezoelectric behavior at high temperature of lithium niobate (LiNbO_3). Indeed, lithium niobate, unlike other piezoelectric materials, possesses both a high Curie temperature (1210 °C or 1483K) and piezoelectric coefficients high enough for applications as transducer. This material is therefore a promising candidate for high temperature piezoelectric applications. However, the literature reports a degradation of lithium niobate starting at temperatures as low as 570K. Nevertheless, the mechanisms at the origin of this degradation are uncertain. One hypothesis could explain this degradation of the piezoelectric properties of lithium niobate at high temperature : the appearance of an ionic conduction at high temperature.

We have therefore studied the electrical conductivity of congruent single crystals of lithium niobate in a temperature interval running from 20 °C (293K) to 1000 °C (1273K) over a frequency range from 20 Hz to 20 MHz. The evolution of the electrical conductivity of lithium niobate is described through an analytical model. This model generalizes the universal dielectric relaxation law with the Arrhenius equation to take simultaneously into account the variations of the temperature and the excitation frequency of the crystal. The conduction mechanisms are identified as electronic at low temperature and ionic, dominated by the motion of lithium ions (Li^+), at high temperature. This ionic conductivity can therefore cause an internal short circuit in the LiNb_3 crystal, reducing the observable piezoelectricity. Moreover, the excitation frequency of the crystal greatly influences the temperature above which the ionic conduction is dominant : at high temperature the ionic conduction can be greatly decreased with a sufficiently high excitation frequency, thus clarifying the confusion present in the literature. These results clarify and identify the high-temperature mechanisms involved in lithium niobate, thus allowing an appropriate implementation for high-temperature piezoelectric applications.

Keywords: Lithium niobate, piezoelectricity, high temperature, ionic conduction, universal dielectric relaxation law, Arrhenius law

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Les piézoélectriques à haute température	3
1.2 Propriétés du niobate de lithium à haute température	4
1.2.1 Structure cristallographique	4
1.2.2 Propriétés physiques du niobate de lithium	6
1.2.3 Stœchiométrie et procédés de fabrication	10
1.3 Le niobate de lithium à haute température	11
1.4 Objectif de l'étude	12
CHAPITRE 2 MODELING AND CHARACTERISATION OF THE CONDUCTIVITY IN LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTAL AT HIGH TEMPERATURE	15
2.1 Background	16
2.2 Experimental methods	18
2.3 Results and discussion	18
2.3.1 Temperature dependence of conductivity	18
2.3.2 Excitation frequency dependence of conductivity	21
2.3.3 Modeling temperature and frequency dependence of conductivity	22
2.3.4 Experimental frequency and temperature dependence of conductivity	23
2.3.5 Electrical conduction mechanisms in lithium niobate	24
CHAPITRE 3 SYNTHÈSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS	29
3.1 Résultats de l'article	29
3.2 Retour sur le modèle	30
3.3 Perspectives	30
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	33
BIBLIOGRAPHIE	35

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Différents cristaux piézoélectriques et leurs propriétés à 293K 4
Tableau 2.1	Activation energies reported in the literature for the mobility of various charge carrying species in lithium niobate 20
Tableau 2.2	Activation energies and coefficients B_i extracted by fitting Eq. 2.4 to the experimental data using non-linear regression 24

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Représentation de la maille hexagonale et rhomboédrique du niobate de lithium	5
Figure 1.2	Trois plans de symétrie miroir associés au niobate de lithium	5
Figure 1.3	Positions des ions dans les octaèdres d'oxygène	7
Figure 1.4	Relation des différentes propriétés électromécaniques les unes aux autres	8
Figure 1.5	Diagramme de phase du niobate de lithium en fonction de sa concentration en lithium	9
Figure 1.6	Étapes du procédé de Czochralski	10
Figure 2.1	Electrical conductivity of lithium niobate single crystal for representative 500 mV excitation frequencies	19
Figure 2.2	Conductivity as a function of the excitation frequency for representative temperatures	21
Figure 2.3	Temperature and frequency dependence of electrical conductivity in lithium niobate	23
Figure 2.4	Relative contribution of each charge carrier to the overall electrical conductivity at 12 kHz	25
Figure 2.5	Transition temperature $T_{transition}$ at which the ionic conductivity dominates over the electronic conductivity as a function of excitation frequency	26

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

LiNbO_3	Niobate de lithium
Li_2O	Oxyde de lithium
V'_{Li}	Lacune de lithium
PZT	Titano-zirconates de plomb
GaPO_4	Phosphate de galium
T_{Curie}	Température de Curie
$T_{\text{Transition}}$	Température de transition au-dessus de laquelle la conductivité ionique domine la conductivité électronique
VTE	Équilibrage par transport de vapeur / Vapour Transport Equilibrium
SHM	Contrôle de l'intégrité structurelle / Structural Health Monitoring
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne / Root Mean Square Error
R^2	Coefficient de détermination
DC	Courant continu / Direct current
AC	Courant alternatif / Alternative current
Li	Lithium
Nb	Niobium
Li^+	Ion lithium
Nb^+	Ion niobium
O^{2-}	Ion Oxygène
e^-	Électrons
eV	Électron volt
°C	Degré Celsius
K	Degré Kelvin
Hz	Hertz

XVIII

C	Coulomb
N	Newton
S	Siemens
m	Mètre
V	Volt
rad	Radian
s	Seconde

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

d	Matrice des coefficients piézoélectriques
p	Matrice des coefficients pyroélectriques
σ_m	Contrainte mécanique [Pa]
P	Polarisation du cristal [C/m ²]
ϵ	Déformation mécanique [m/m]
E	Champ électrique [V/m]
k	Facteur électromécanique de couplage
f	Fréquence d'excitation du cristal [Hz]
ω	Fréquence angulaire d'excitation du cristal [rad/s]
σ	Conductivité du cristal [S/m]
σ_{DC}	Conductivité en courant continu du cristal [S/m]
k_B	Constante de Boltzmann ($\approx 1,38.10^{-23}$ [J.K ⁻¹])
E_a	Énergie d'activation [J]

INTRODUCTION

La piézoélectricité est le comportement réversible de certains matériaux à créer un champ de polarisation interne lorsqu'ils sont exposés à une déformation mécanique. Ces matériaux trouvent leurs applications dans de nombreux domaines de pointe et du quotidien, allant du microphone aux télescopes. Cependant, il devient de plus en plus indispensable d'étendre les applications des matériaux piézoélectriques à des températures élevées, pouvant avoisiner les 1200K. Par exemple, la défaillance de composants critiques à haute température dans les centrales nucléaires, les raffineries de pétrole, les turbines d'avion ou les piles à combustible électrochimique peut avoir des conséquences désastreuses. De telles défaillances pourraient être évitées s'il était possible de contrôler en temps réel l'état des structures à l'aide de dispositifs à ultrasons piézoélectriques. En effet, les matériaux piézoélectriques conventionnels, comme le titanate de zirconium de plomb (PZT ou $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$), possèdent des coefficients piézoélectriques élevés mais une faible température de Curie ($\approx 573\text{K}$), température limite au delà de laquelle la piézoélectricité n'est plus possible. D'autre part, des matériaux comme le phosphate de gallium (GaPO_4) ont une température de Curie élevée ($\approx 1243\text{K}$), mais leurs coefficients piézoélectriques sont plus de cent fois inférieurs à ceux des cristaux de PZT.

Le niobate de lithium (LiNbO_3) est un candidat prometteur dans des situations de haute température car il combine à la fois des coefficients piézoélectriques relativement élevés et une température de Curie élevée ($\approx 1483\text{K}$), contrairement à la plupart des matériaux piézoélectriques qui possèdent l'un mais pas l'autre. Bien que le niobate de lithium ait suscité un grand intérêt scientifique et industriel en raison de ses propriétés électro-optiques et acoustiques le comportement piézoélectrique de ce matériau est, en revanche, rarement exploité. Cela est dû en grande partie au fait que la littérature rapporte une dégradation des propriétés piézoélectriques pour des températures proches de 570K. En revanche, d'autres études récentes ont démontré que le niobate de lithium conserve ses propriétés piézoélectriques pendant plusieurs heures voire même plusieurs jours dans des environnements à haute température. Cette incohérence et

cette incertitude résultent en grande partie des mécanismes inconnus par lesquels les propriétés piézoélectriques du niobate de lithium se dégradent.

Ce mémoire a pour but de caractériser le niobate de lithium à haute température et d'identifier les mécanismes responsables de la dégradation des propriétés piézoélectriques à haute température. Plus particulièrement, cette étude vise à analyser la présence d'une possible conduction ionique à haute température. Ce projet de recherche s'appuie sur l'analyse de la réponse en fréquence et en température de la conductivité du matériau. Un modèle analytique de la variation de la conductivité a été développé afin de comprendre et étudier les mécanismes de conduction intervenant dans le niobate de lithium.

Ce rapport se présente sous la forme d'un "mémoire par article" et est composé de 3 chapitres. Dans un premier temps, nous situerons la recherche dans son contexte en effectuant une revue de la littérature sur les matériaux piézoélectriques pour des applications à haute température et sur le niobate de lithium et son intégrité à haute température. Dans un second temps, nous présenterons le travail de recherche effectué et les résultats au regard d'un article soumis à un journal scientifique. Finalement, nous reviendrons sur les résultats de l'article et la méthode de recherche afin de les synthétiser et de les discuter.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Les piézoélectriques à haute température

Les matériaux piézoélectriques sont employés dans de nombreux domaines de l'industrie comme le contrôle non destructif (CND), le contrôle vibratoire, l'automobile, le médical, etc. Ce grand intérêt s'explique non seulement par leurs applications possibles comme capteurs, actionneurs ou bien les deux à la fois. Mais encore par leurs propriétés souvent liées comme l'effet pyroélectrique ou ferroélectrique servant à la conception de capteur thermique ou dans l'électronique comme condensateur et pour le stockage de données. Cependant, l'intégration d'un composant piézoélectrique dans un système est limitée par la température à laquelle sera exposé ce dernier. En effet, les matériaux piézoélectriques sont limités par leur température de Curie souvent basse. La température de Curie est la température pour laquelle un piézoélectrique perd ses propriétés piézoélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques. Par exemple pour les céramiques qui sont une des classes de matériaux piézoélectriques les plus répandus, celle-ci se situe rarement au-dessus des 573K. En revanche, certains piézoélectriques possèdent une température de Curie plus élevée, mais sont grandement limités par leurs très faibles coefficients piézoélectriques.

Le tableau 1.1 regroupe plusieurs matériaux piézoélectriques et leurs caractéristiques principales : la température de Curie (T_{Curie}), les coefficients piézoélectriques ($d_{longitudinal}$ et $d_{cisaillement}$) et les coefficients de couplages électromécaniques ($k_{longitudinal}$ et $k_{cisaillement}$). On retrouve en premier lieu sur ce tableau les matériaux piézoélectriques conventionnels avec de bonnes propriétés piézoélectriques mais une faible température de Curie comme les PZT ($Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$) : PZT5H, PZTA,... Puis, en second lieu les alternatives pour hautes températures avec de faibles coefficients piézoélectriques, environ 100 fois plus faibles, comme pour le phosphate de gallium ($GaPO_4$) qui a une température de Curie de 1173K contre 466K pour le PZT5H, mais possède un coefficient piézoélectrique de 4,5 pC.N⁻¹ contre 600 pC.N⁻¹. Néanmoins, un matériau, le

niobate de lithium (LiNbO_3), semble montrer un bon compromis entre une température de Curie élevée (1473K (Weis & Gaylord, 1985)) et de bons coefficients piézoélectriques. Les facteurs électromécaniques de couplages sont également supérieurs à la moyenne des autres candidats à haute température de Curie.

Tableau 1.1 Différents cristaux piézoélectriques et leurs propriétés à 293K
Tiré de De Castilla (2017)

Matériaux	T_{Curie} (°C)	$d_{\text{longitudinal}}$ ($\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$)	$k_{\text{longitudinal}}$ (%)	$d_{\text{cisaillement}}$ ($\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$)	$k_{\text{cisaillement}}$ (%)
PMN-PT	160	800	78	1090	71
PZT5H	193	600	75	740	68
PZT5A	365	370	71	580	69
$\text{Ca}_{0,9}(\text{NaCe})_{0,05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	900	16	22,3	-	-
BI-PT	542	60	40	85	38
SiO_2	570	2,3	8	-	-
GaPO_4	970	4,5	16	-	-
LiNbO_3	1200	20,8	31,4	69,2	68,9

1.2 Propriétés du niobate de lithium à haute température

Afin de mieux comprendre les mécanismes agissant à haute température sur le niobate de lithium, nous allons décrire l'arrangement cristallographique et les propriétés de ce cristal.

1.2.1 Structure cristallographique

Dans sa phase ferroélectrique, le niobate de lithium (LiNbO_3) possède une triple symétrie de rotation autour de son axe c , il fait donc partie du système trigonal. De plus, il montre trois plans de symétrie miroir séparés de 60° qui se croisent pour former un triple axe de rotation(cf. fig. 1.2). Ces deux opérations de symétrie classent le niobate de lithium comme un cristal du groupe ponctuel de symétrie $3m$ et du groupe d'espace $R3c$. Ces symétries présentes dans la maille du cristal permettent de simplifier les matrices des propriétés physiques du cristal selon le principe de Neumann. Ce dernier indique que si un cristal est invariant suivant certaines opérations de symétrie, alors ses propriétés physiques seront aussi invariantes suivant ces mêmes opérations

de symétries. Deux mailles peuvent être considérées pour les cristaux du système trigonal. La maille rhomboédrique qui n'est pas la plus couramment utilisée pour représenter le niobate de lithium, plus souvent représenté avec sa maille hexagonale (cf. fig. 1.1). Les octaèdres d'ions d'oxygène (O^{2-}) formant la structure du niobate de lithium sont remplis à $1/3$ par des ions de lithiums (Li^+), à $1/3$ par des ions de niobiums (Nb^{5+}) et le dernier tiers est vacant (cf. fig. 1.3).

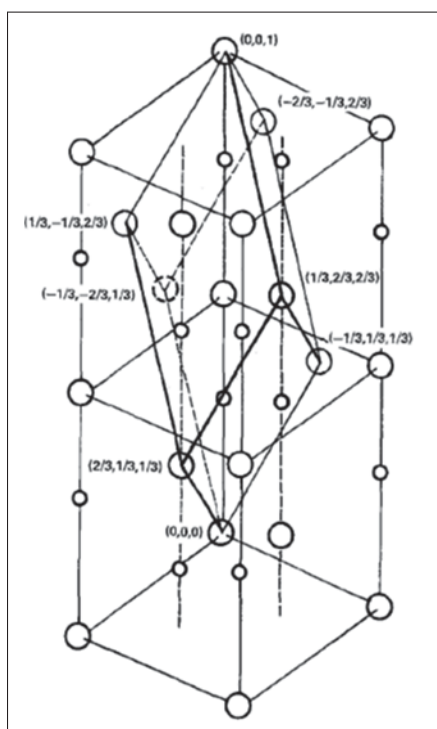


Figure 1.1 Représentation de la maille hexagonale et rhomboédrique du niobate de lithium
Tirée de Weis & Gaylord (1985)

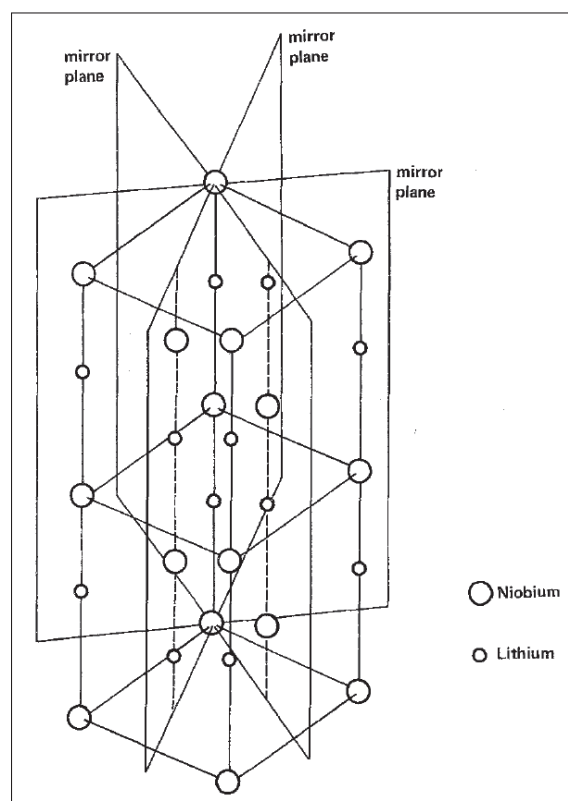


Figure 1.2 Trois plans de symétrie miroir associés au niobate de lithium
Tirée de Weis & Gaylord (1985)

1.2.2 Propriétés physiques du niobate de lithium

Piézoélectricité

Comme évoqué précédemment, le niobate de lithium possède des propriétés piézoélectriques. C'est-à-dire qu'il a la capacité de générer un champ de polarisation lorsqu'il subit une contrainte mécanique : effet piézoélectrique direct (cf. eq. 1.1).

$$P_i = d_{ij}\sigma_{mj} \text{ (avec } i = 1, 2, 3 \text{ et } j = 1, 2, \dots, 6) \quad (1.1)$$

Inversement, il se déformera mécaniquement sous l'effet d'un champ électrique : effet piézoélectrique inverse (cf. eq. 1.2).

$$\epsilon_j = d_{ij}E_i \text{ (avec } i = 1, 2, 3 \text{ et } j = 1, 2, \dots, 6) \quad (1.2)$$

Avec :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ dont } \begin{cases} d_{15} = 69.2 \text{ pC/N} \\ d_{22} = 20.8 \text{ pC/N} \\ d_{31} = -0.85 \text{ pC/N} \\ d_{33} = 6.00 \text{ pC/N} \end{cases} \quad (1.3)$$

La piézoélectricité dans le niobate de lithium s'explique par la mobilité des ions lithiums et niobiums à l'intérieur de leurs sites octaédriques. (cf. fig. 1.3). En effet, sous l'effet d'un champ électrique les ions de lithiums et niobiums vont se déplacer à l'intérieur de leurs octaèdres suivant leur charge électrique, déformant ainsi l'octaèdre, la maille et donc le cristal entier. Vice versa pour l'effet direct, ou la contrainte mécanique forcera un déplacement des ions dans leurs sites octaédriques entraînant ainsi une polarisation du cristal.

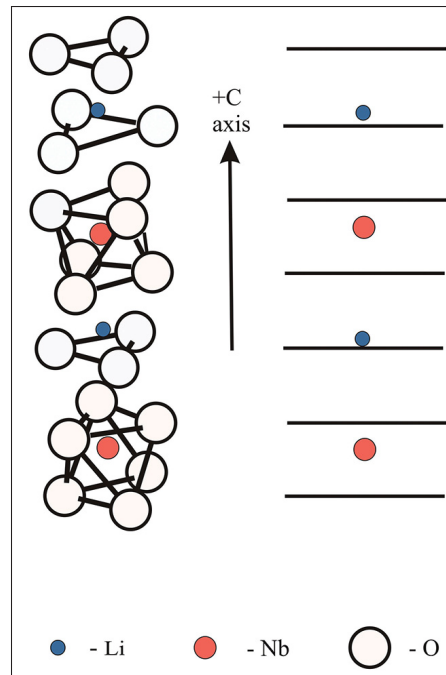


Figure 1.3 Positions des ions de lithiums et niobium par rapport aux octaèdres d'oxygènes dans la phase ferroélectrique
Tirée de (Sumets, 2018)

Diélectricité

Le niobate de lithium étant un cristal piézoélectrique, cela implique qu'il est également diélectrique (cf. fig. 1.4) : c'est-à-dire que l'application d'un champ électrique entraînera une polarisation du cristal. Cette polarisation se crée grâce aux déplacements des ions lithiums et niobiums sous l'effet du champ électrique. La diélectricité implique donc que le niobate de lithium ne conduise pas le courant électrique sans quoi il ne se polariserait pas. Étant un cristal ionique, le niobate de lithium ne possède pas d'électrons libres comme le métal et ses ions mobiles sont piégés dans leurs sites octaédriques. Cependant, la présence de défauts intrinsèques, comme des lacunes, ou extrinsèques, comme un défaut de substitution, peut permettre le déplacement macroscopique de porteur de charge. Par exemple, des lacunes d'oxygènes dans le cristal vont permettre à certains ions d'oxygène de se déplacer dans le cristal sous l'effet d'un

champ électrique externe. La conduction électrique ainsi créée par ces défauts est en général négligeable de par la faible quantité de défauts présents dans le matériau.

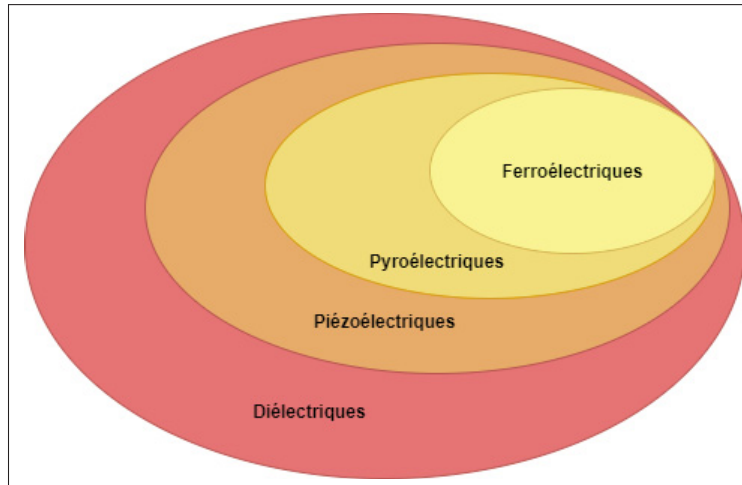


Figure 1.4 Relation des différentes propriétés électromécaniques les unes aux autres

Ferroélectricité et pyroélectricité

En plus de ses propriétés piézoélectriques, le niobate de lithium est un cristal ferroélectrique, ce qui signifie qu'il a la propriété de rester polarisé en l'absence de champ électrique appliqué. Cette polarisation résiduelle est causée par les forces élastiques qui dominent les forces électriques et forcent les ions en dehors de leurs positions d'équilibres (cf. fig 1.3). Cette polarisation peut être orientée en appliquant un champ électrique au cristal et être inversée en appliquant un champ contraire suffisamment élevé. Cependant lorsque la température est suffisamment élevée, les forces électriques deviennent dominantes sur les forces élastiques et les ions de lithiums et niobiums se centrent entre les couches d'oxygène. Le cristal devient alors non polaire et paraélectrique. Cette température à laquelle le cristal passe d'une phase ferroélectrique à paraélectrique est la température de Curie (cf. fig. 1.5). Finalement, le niobate de lithium est aussi pyroélectrique (cf. fig. 1.4 : certains piézoélectriques peuvent être pyroélectriques mais tout les ferroélectriques sont pyroélectriques) : il se polarisera sous l'effet d'un changement de température (cf. eq. 1.1)

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \text{ avec } p_i = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -4 \times 10^{-5} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

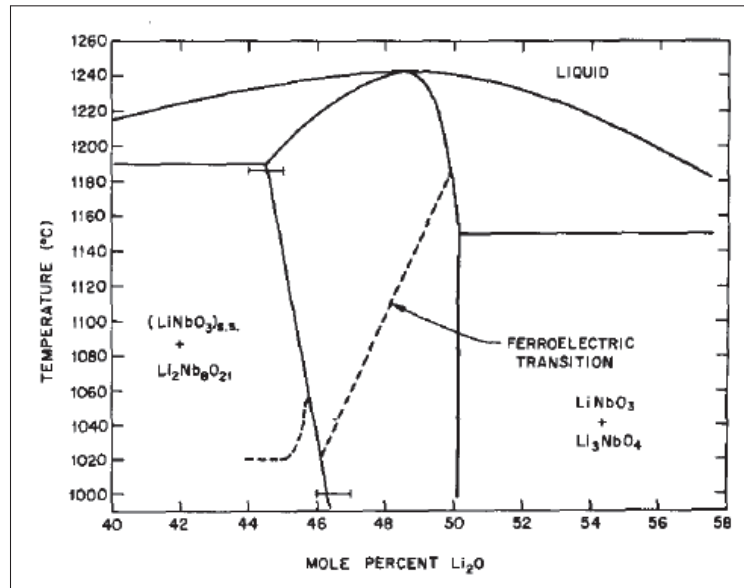


Figure 1.5 Diagramme de phase du niobate de lithium en fonction de sa concentration en lithium
Tiré de Carruthers *et al.* (1971)

Propriétés optiques

En plus de ses propriétés électromécaniques, le niobate de lithium possède des propriétés optiques :

- L'effet électro-optique linéaire aussi appelé effet Pockels, qui implique un changement dans l'indice de réfraction en fonction du champ électrique appliqué.
- L'effet photo-élastique implique aussi un changement de l'indice de réfraction, mais en fonction de la contrainte mécanique.
- L'effet photovoltaïque global se manifeste par un courant de court-circuit à travers un solide qui est uniformément éclairé.

- L'effet photo-réfractif est une combinaison de l'effet Pockels et de l'effet photovoltaïque global produisant une modification de l'indice de réfraction induite optiquement.

1.2.3 Stœchiométrie et procédés de fabrication

Le niobate de lithium est un cristal non présent à l'état naturel, mais est un monocristal généralement produit industriellement par la méthode de Czochralski. Cette méthode consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin (cf. fig. 1.6). Elle a pour avantage d'offrir une production rapide par l'élaboration de grands monocristaux (plusieurs centimètres) et d'être peu onéreuse. Cependant, les monocristaux de niobate de lithium produits par cette méthode ne sont pas stœchiométriques mais congruents. En effet, la composition au point de fusion congruente est de 48,6% moles de Li_2O .

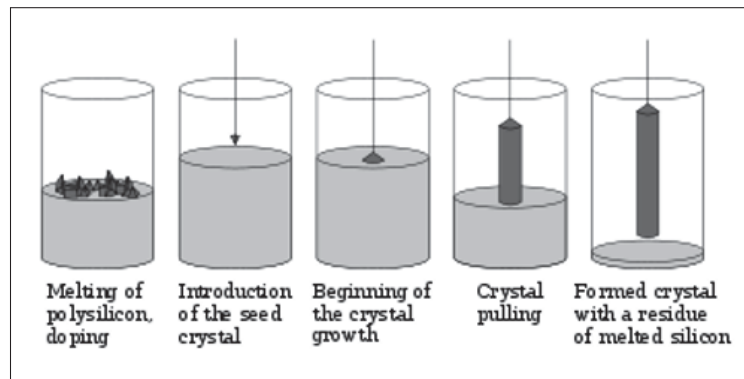


Figure 1.6 Étapes du procédé de Czochralski

Les cristaux ainsi élaborés sont déficitaires en lithiums (ratio $Li/Nb = 0.92$) ce qui entraîne un déséquilibre électrique dans les mailles du cristal. Pour maintenir une neutralité électrique, un certain nombre d'ions niobiums occupent des sites de lithiums, formant les défauts d'antisites : $\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet}$ (notation de Kröger-Vink). Néanmoins, les ions niobiums possèdent plus de charges que les ions lithiums ; des lacunes de lithiums (V_{Li}'), des sites de niobiums vacants (V_{Nb}'''') et leurs défauts associés ($(\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet} \text{V}_{\text{Nb}}''')')$ pourront ainsi compenser les charges excédentaires du défaut d'antisite (Shi, Fritze, Borchardt & Becker, 2011). Cependant, il est possible de produire des cristaux à la stœchiométrie (ratio $Li/Nb = 1$) en utilisant la méthode VTE (Vapor Transport

Equilibration). Cette méthode repose sur le principe de la diffusion solide et permet d'obtenir un cristal à la stœchiométrie désirée. Cependant, les cristaux ainsi produits sont beaucoup plus chers que leurs homologues congruents. La stœchiométrie du niobate de lithium influe sur les propriétés du cristal, comme la température de Curie qui varie de 1393K pour un cristal congruent jusqu'à 1473K pour un cristal stœchiométrique (cf. fig. 1.5).

1.3 Le niobate de lithium à haute température

Le niobate de lithium possède de bonnes propriétés électromécaniques et optiques, comme évoqué précédemment, faisant de lui un cristal déjà répandu dans de nombreuses industries. Malgré sa température de Curie élevée, il n'a pas encore été développé pour des applications à haute température. Cela s'explique par la littérature, qui fait état d'une dégradation du cristal pour des températures supérieures à 573K pour les échantillons congruents (Fachberger *et al.*, 2004; Weidenfelder *et al.*, 2012a). Cette dégradation serait apparemment due soit à une oxydation du cristal, soit à une évaporation du lithium, soit à la présence d'une conduction ionique.

Oxydation et évaporation du lithium

Les études de Ohlendorf, Richter, Sauerwald & Fritze (2008) et de Shi *et al.* (2011) montrent que les phénomènes d'oxydation sont négligeables. Notamment, que la pression partielle d'oxygène commence à influencer sur la conductivité du cristal pour des pressions inférieures à 10^{-15} bar. De plus, Weidenfelder *et al.* (2012b) montrent que l'évaporation du lithium dans le niobate de lithium est localisée seulement en surface et est négligeable. Cependant, de nombreux articles font état d'une conduction ionique apparaissant à haute température.

La conduction ionique dans le niobate de lithium

La conduction ionique est l'hypothèse de dégradation des propriétés physiques la plus probable. La littérature fait état d'un changement d'énergie d'activation dans la conduction qui apparaît à haute température. Ce changement s'effectue vers une énergie plus élevée indiquant un possible

changement d'une conduction électronique vers une conduction ionique. La littérature évoque la possibilité d'une conduction ionique causée majoritairement par les ions oxygènes (Mehta, Chang & Smyth, 1991; Jorgensen & Bartlett, 1969) ou lithiums (Weidenfelder *et al.*, 2013). Cependant, les ions niobiums montrent également une mobilité dans le cristal pouvant entraîner une conduction ionique, démontrée, entre autres, par Born, Hornsteiner, Metzger & Riha (2000) et Fielitz *et al.* (2014). Cependant, ces espèces ioniques ne se déplacent pas dans le cristal de la même manière :

- Les ions lithiums, Li^+ , diffusent principalement via les lacunes de lithiums, V'_{Li} .
- Les ions niobiums, Nb^{5+} , diffusent également via les lacunes de lithiums, V'_{Li} , grâce à un rayon ionique proche ($r_{Nb^{5+}} = 64pm$, $r_{Li^+} = 76pm$) et à la mobilité des cations d'antisites, $Nb_{Li}^{4\bullet}$.
- Les ions d'oxygène, O^{2-} , diffusent via les interstices d'oxygènes, O_i' , plutôt que par les lacunes d'oxygènes, $V_{O}^{\bullet\bullet}$.

Le tableau 2.1 regroupe les différentes valeurs d'énergies liées au mouvement de ces ions trouvées dans la littérature.

1.4 Objectif de l'étude

Le niobate de lithium apparaît comme un excellent candidat pour des applications piézoélectriques à haute température : il possède de relativement bons coefficients piézoélectriques et une température de Curie élevée. Cependant, sa mise en place dans des applications piézoélectriques à haute température, tel que le contrôle non destructif (SHM), est freinée par une dégradation reportée dans la littérature. Les mécanismes de cette dégradation sont cependant incertains. Il est fait état d'une possible oxydation, évaporation du lithium ou conduction ionique. Des études récentes démontrent cependant que les deux premières hypothèses ne sont pas présentes de manières significatives dans des conditions atmosphériques. L'hypothèse d'une conduction ionique dans le niobate de lithium à haute température apparaît donc comme principale responsable de cette dégradation du matériau et de ses propriétés piézoélectriques. Nous

chercherons donc dans la suite de cette étude à identifier et caractériser la conduction ionique dans le niobate de lithium.

CHAPITRE 2

MODELING AND CHARACTERISATION OF THE CONDUCTIVITY IN LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTAL AT HIGH TEMPERATURE

Killian Lucas^{a,b}, Sévan Bouchy^{a,b}, Pierre Bélanger^{a,b}, Ricardo Zednik^{a,b}

^a Département de Génie Mécanique, École de Technologie Supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

^b Piezoelectricity, ULtrasonics technologies and materials Laboratory (PULETS)

Article soumis à la revue « Applied Physics Letters » en juillet 2021

Résumé

Le niobate de lithium est un candidat prometteur pour les dispositifs piézoélectriques à haute température en raison de sa température de Curie élevée ($\approx 1483\text{K}$) et de ses bonnes propriétés piézoélectriques. Cependant, il s'avère dans la pratique que le comportement piézoélectrique commence à se dégrader pour des températures inférieures à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (573K). Nous avons donc étudié la conductivité électrique de monocristaux congruents de niobate de lithium dans une fourchette de température allant de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (293K) à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1273K) avec une excitation de 500 mV pour une plage de fréquence allant de 20 Hz à 20 MHz . Un modèle analytique qui généralise la loi de relaxation diélectrique universelle avec l'équation d'Arrhenius a permis de décrire la dépendance expérimentale de la température et de la fréquence, et a servi à distinguer les mécanismes de conduction. La conduction électronique est dominante à basse température, ce qui entraîne une faible conductivité électrique globale. Cependant, à haute température, la conductivité électrique globale augmente de manière significative en raison de la conduction ionique, principalement avec les ions lithium (Li^+) comme porteurs de charges. Cette augmentation de la conductivité peut donc provoquer un court-circuit interne dans le cristal de niobate de lithium, réduisant ainsi la piézoélectricité observable. De plus, la température au-dessus de laquelle la conduction ionique domine dépend fortement de la fréquence d'excitation : avec une fréquence suffisamment élevée, le niobate de lithium ne présente pas de conduction ionique appréciable à haute température, ce qui contribue à clarifier la confusion dans la

littérature. Ces résultats permettent une mise en œuvre appropriée du niobate de lithium pour des applications piézoélectriques à haute température jusqu'alors non réalisables.

Abstract

Lithium niobate is a promising candidate for use in high temperature piezoelectric devices due to its high Curie temperature (≈ 1483 K) and strong piezoelectric properties. However, the piezoelectric behavior has in practice been found to degrade at various temperatures as low as 573 K, with no satisfactory explanation available in the literature. We therefore studied the electrical conductivity of congruent lithium niobate single crystals in the temperature range of 293 K to 1273 K with an 500 mV excitation at frequencies between 20 Hz and 20 MHz. An analytical model that generalizes the universal dielectric relaxation law with the Arrhenius equation was found to describe the experimental temperature and frequency dependence, and helped discriminate between conduction mechanisms. Electronic conduction was found to dominate at low temperatures, leading to low overall electrical conductivity. However, at high temperatures the overall electrical conductivity increases significantly due to ionic conduction, primarily with lithium ions (Li^+) as charge carriers. This increase in conductivity can therefore cause an internal short in the lithium niobate crystal, thereby reducing observable piezoelectricity. Interestingly, the temperature above which ionic conductivity dominates depends greatly on the excitation frequency : with a sufficiently high frequency, lithium niobate does not exhibit appreciable ionic conductivity at high temperature, helping clarify the confusion in the literature. These findings enable an appropriate implementation of lithium niobate to realize previously elusive high temperature piezoelectric applications.

2.1 Background

Piezoelectricity is the reversible behavior of certain materials to create an internal electric field when exposed to mechanical deformation. Although engineers exploit this property in a myriad of daily room temperature applications, ranging from microphones to telescopes, there is an increasing need to operate at high temperatures, often approaching 1273 K. For example, the

failure of critical high-temperature components in nuclear power plants, petroleum refineries, airplane jet turbines, or electrochemical fuel cells, can lead to disastrous consequences ; such failures could be avoided if real-time structural health monitoring (SHM) using piezoelectric ultrasound devices were possible. Lead zirconium titanate (PZT or $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) is one of the most commonly used piezoelectric materials due to its high piezoelectric coefficients, but it suffers from a low Curie temperature (≈ 573 K) : this temperature represents the theoretical limit, above which piezoelectricity is no longer possible. On the other hand, materials like gallium phosphate (GaPO_4) have a high Curie temperature (≈ 1243 K), but their piezoelectric coefficients are orders of magnitude lower than those of PZT crystals.

Lithium niobate (LiNbO_3) is a promising high temperature candidate, as it combines relatively high piezoelectric coefficients with a high piezoelectric Curie temperature (≈ 1483 K (Carruthers *et al.*, 1971)), in contrast to most piezoelectric materials that may possess one but not the other. Although LiNbO_3 has attracted a lot of scientific and industrial interest due to its good electro-optic and acoustic properties(Weis & Gaylord, 1985; Smith & Welsh, 1971), this material's piezoelectric behavior is rarely exploited. This is largely because the piezoelectric properties of lithium niobate have been found to degrade well below the Curie temperature. The literature reports practical piezoelectric limits as low as 573 K, although there is significant variability(Fachberger *et al.*, 2004; Weidenfelder *et al.*, 2012a; Ohlendorf *et al.*, 2008; Weidenfelder *et al.*, 2012b, 2013; Damjanovic, 1998; Born *et al.*, 2000). In contrast, other researchers(Baba, Searfass & Tittmann, 2010; Hornsteiner, Born, Fischerauer & Riha, 1998; Ohlendorf *et al.*, 2008; de Castilla, Bélanger & Zednik, 2017) have demonstrated that lithium niobate keeps its piezoelectric properties for several hours and even days in high temperature environments. This inconsistency and uncertainty is largely a result of the unknown mechanisms by which the piezoelectric properties of lithium niobate degrade. Why is piezoelectricity observable in some cases but not in others ?

Chemical or physical decomposition is often cited but no experimental confirmation has yet been offered. For example, oxidation or lithium evaporation have been studied but shown to be not significant at ambient pressures(Pritulenko, Yatsenko & Yevdokimov, 2015; Shi *et al.*, 2011;

Weidenfelder *et al.*, 2012b). Other authors have hypothesized that the observed degradation of piezoelectric behavior may be due to the apparition of electrical conductivity with increasing temperature, which would short-circuit the piezoelectric polarization, but the mechanisms are poorly understood (Ruprecht, Rahn, Schmidt & Heitjans, 2012; Pritulenko *et al.*, 2015; Rahn *et al.*, 2012a; El-Bachiri, Bennani & Bousselamti, 2014; Mehta *et al.*, 1991). The present study therefore endeavors to clarify this confusion by helping to understand possible electrical conduction mechanisms of lithium niobate that may cause piezoelectric degradation at high temperatures.

2.2 Experimental methods

Congruent lithium niobate single crystals ($10 \times 10 \times 0.495$ mm) with a Y-cut orientation in the thickness direction were grown by the Czochralski method. Symmetrical 100 nm thick platinum electrodes (10×8.2 mm) on 20 nm thick titanium adhesion layers were deposited onto both sides of the square crystal using physical vapor deposition. Electrical contact to the electrodes was made using platinum wire to prevent asymmetrical chemical potential gradients. The sample was heated in a furnace at ambient atmosphere to 1273 K in 50 K steps at a rate of 5 K/min. At each step, the temperature was held for 30 minutes before taking electrical measurements prior to continuing the heating. At each temperature, the electrical conductivity was measured using a E4990A Impedance Analyzer (Keysight Technologies) with a 500 mV excitation at a frequency from 20 Hz to 20 MHz.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Temperature dependence of conductivity

The electrical conductivity of lithium niobate was measured in 50 K intervals from room temperature to 1273 K with a 500 mV excitation over a frequency sweep between 20 Hz and 20 MHz. The measured conductivity as a function of temperature at three representative excitation

frequencies is shown in Fig. 2.1. For clarity, only three representative frequencies are shown in Fig. 2.1, but the trends apply to all measured frequencies between 20 Hz and 20 MHz.

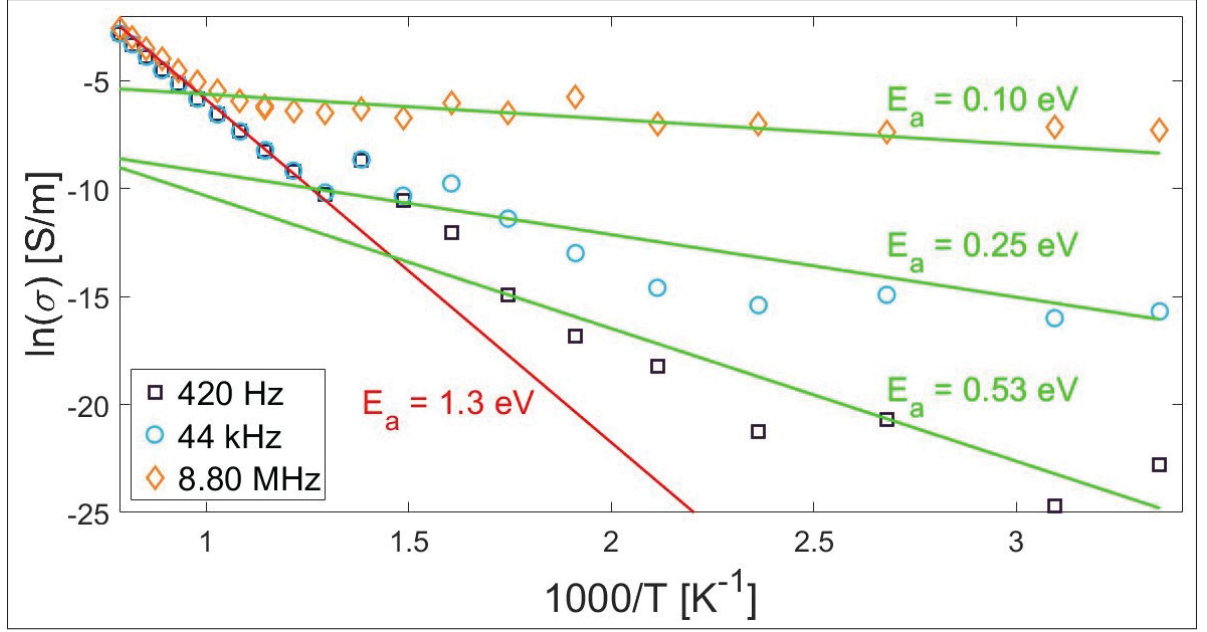


Figure 2.1 Electrical conductivity of lithium niobate single crystal for representative 500 mV excitation frequencies
Straight lines represent activation energies from Eq. 2.1

Lithium niobate is known to exhibit increased electrical conductivity at higher temperatures (Palatnikov, Sandler, Sidorov & Makarova, 2019), consistent with our observations. However, we find that this conductivity depends on both temperature and excitation frequency. As shown in Fig. 2.1, high temperature behavior follows the red slope (for all frequencies) while low temperature behavior follows the green slope (for all frequencies). For any given frequency, the slopes are the same, with the only difference being the transition temperature at which the behavior changes. This implies that the electrical conductivity follows an Arrhenius law with two different mechanisms: one regime for high temperatures and one regime for low temperatures. Eq. 2.1 below expresses the conductivity, $\sigma(T)$, as an Arrhenius law function of temperature:

$$\sigma(T) = B e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (2.1)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature in Kelvin, E_a is the activation energy and B is a proportionality factor.

The presence of distinct activation energies implies the existence of different conduction mechanisms. By fitting Eq. 2.1 to the measured conductivity data, the activation energy E_a was found to be ≈ 1.3 eV at high temperatures, regardless of excitation frequency. This contrasts with the activation energy at low temperatures of $0.1 \sim 0.5$ eV.

Table 2.1 summarizes the activation energies of various possible charge carriers, as found in the literature.

	e⁻	Li⁺	Nb⁵⁺	O²⁻
E_a (eV)	0.27	1.37	2.75	3.7
	0.84	1.25		3.45
		1.16		
Average (eV)	0.64	1.26	2.75	3.52

Tableau 2.1 Activation energies reported in the literature for the mobility of various charge carrying species in lithium niobate

The measured activation energies are therefore most consistent with the motion of electrons (e⁻) at low temperatures and lithium ions (Li⁺) at high temperatures.

Fig. 2.1 also shows that the transition between the low temperature electronic regime and the high temperature ionic regime depends on the excitation frequency. Since electrons have a significantly smaller effective mass compared to lithium ions, we would expect electrons to be better able to follow a high frequency excitation. Therefore a higher excitation frequency should be correlated with a wider temperature range for electronic conduction. Thus electrons would be the dominant charge carrier over a wider temperature range when the excitation frequency is higher, consistent with experimental observation.

2.3.2 Excitation frequency dependence of conductivity

The effect of excitation frequency on the conductivity of lithium niobate is shown in Fig. 2.2. For clarity, only four representative temperatures are shown, but the trend is consistent for all measured temperatures between 293 K and 1273 K.

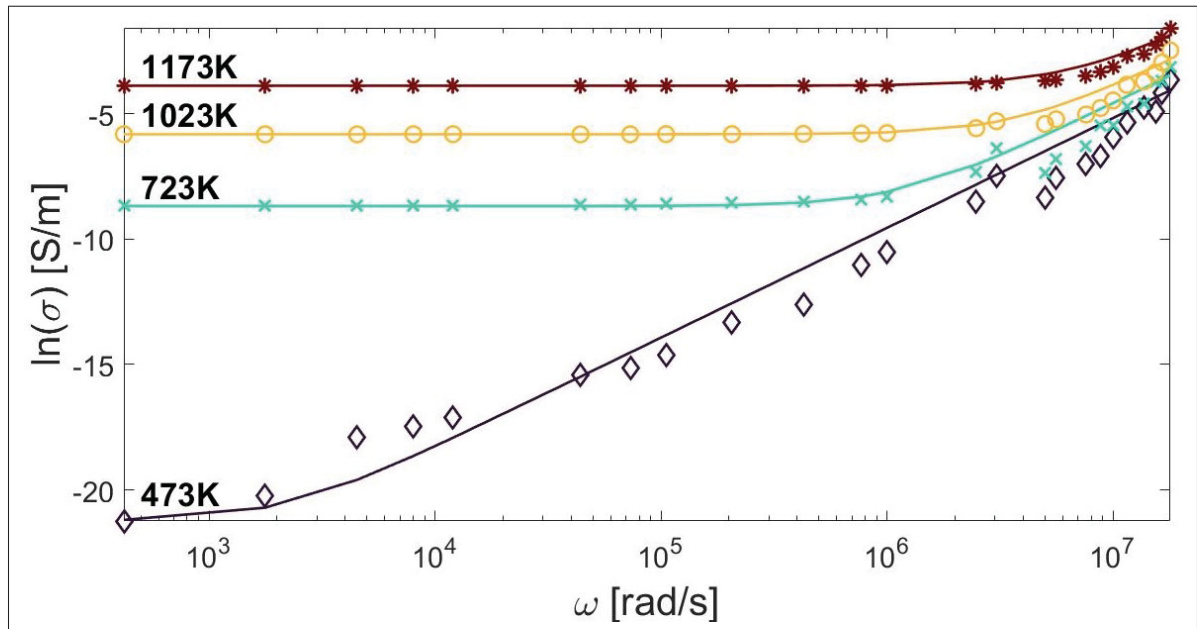


Figure 2.2 Conductivity as a function of the excitation frequency for representative temperatures
Solid lines represent fit to Eq. 2.2

Analogous to the temperature dependence, two distinct regimes are apparent : a low frequency regime and a high frequency regime. The low frequency regime exhibits a conductivity that is largely frequency independent (i.e. DC conductivity), while the conductivity in the high frequency regime increases with excitation frequency. This frequency response of the conductivity $\sigma(\omega)$ can be described by the Curie-von Schweidler universal dielectric relaxation law as described by Jonscher(Jonscher, 1996) :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (2.2)$$

where σ_{DC} is the DC conductivity, $\omega (= 2\pi f)$ is the angular excitation frequency, f is the excitation frequency in Hz, and A and n are constants. This expression is suitable for describing both electronic and ionic conductivity phenomena, although possible frequency resonances are not taken into account and therefore omitted in our analysis. Using the experimentally measured conductivity, the coefficients A and n were determined for all temperature steps from 293 K to 1273 K using non-linear regression. The coefficient A was found to increase with temperature. According to Jonscher (Jonscher, 1999), the coefficient n is not much affected by the temperature; this is consistent with our observation that n remains at a constant value of 1.9. The modeled conductivity, using eq. 2.2, is represented in fig. 2.2 by a solid line for each temperature. This model is in close agreement with the experimental observations.

2.3.3 Modeling temperature and frequency dependence of conductivity

Having established that Eq. 2.1 adequately describes the temperature dependence of conductivity $\sigma(T)$ and Eq. 2.2 adequately describes the excitation frequency dependence of conductivity $\sigma(\omega)$, it becomes natural to explore a combination of models. In particular, a generalized model for the conductivity $\sigma(\omega, T)$ that includes both temperature and frequency effects is needed.

In principle, any of a number of charge carriers could contribute to the DC conductivity. If the concentration of charge carriers is low enough such that any interaction between them is negligible, the temperature dependence for each charge carrying species can be described by a relation of the form Eq. 2.1. As a result, the temperature dependence of the DC conductivity, $\sigma_{DC}(T)$, can be obtained by summing the contributions for each charge carrying species :

$$\sigma_{DC}(T) = \sum_{i=1}^4 B_i e^{\frac{-E_{a_i}}{k_B T}} \quad (2.3)$$

where the index i corresponds to one of the following charge carriers : E_{a_1} for electrons (e^-), E_{a_2} for lithium ions (Li^+), E_{a_3} for niobium ions (Nb^{5+}), and E_{a_4} for oxygen ions (O^{2-}).

However, the effect of the excitation frequency on the electrical conductivity may also vary with temperature, i.e. $A(T)$. Eq. 2.2 must therefore be generalized and combined with Eq. 2.3 to yield the temperature and frequency dependent conductivity, $\sigma(\omega, T)$:

$$\sigma(\omega, T) = \sum_{i=1}^4 B_i e^{\frac{-E_{a_i}}{k_B T}} + A(T)\omega^n \quad (2.4)$$

2.3.4 Experimental frequency and temperature dependence of conductivity

The experimentally measured electrical conductivity is provided in Fig. 2.3 as a function of both temperature and excitation frequency.

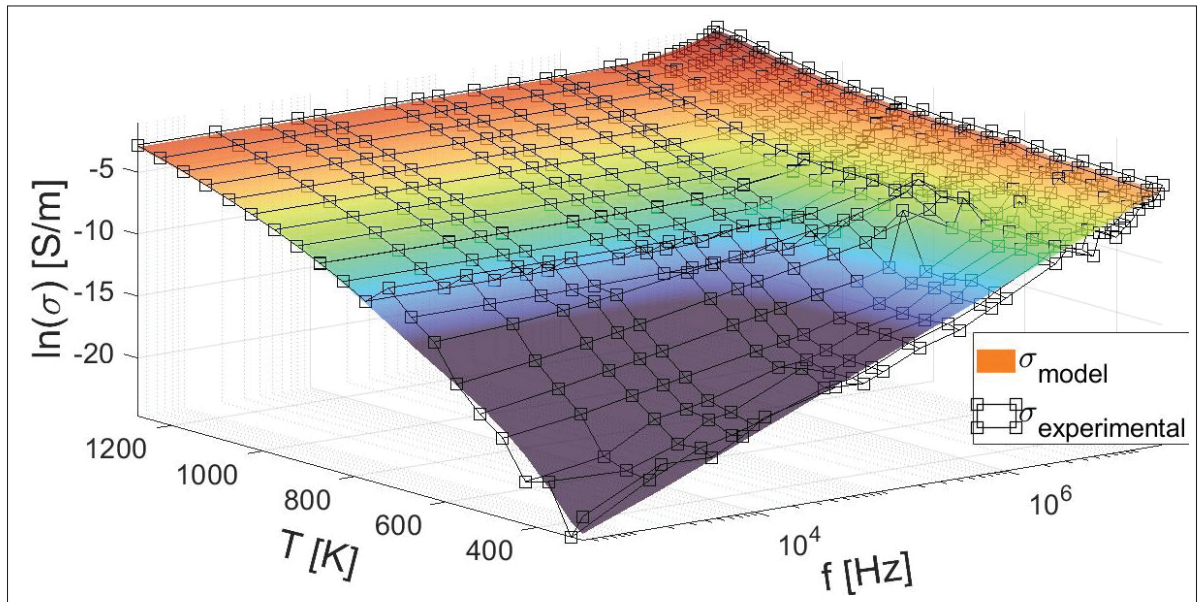


Figure 2.3 Temperature and frequency dependence of electrical conductivity in lithium niobate

The model described by Eq. 2.4 was subsequently fit to the full experimental conductivity data by non-linear regression. As shown in Fig. 2.3, the model was found to closely follow the observed experimental conductivity across the entire temperature and frequency domain. The

root mean square error (RMSE) of the model is around 1.27×10^{-3} and the R^2 is 0.863 over the full temperature and frequency domain studied.

Table 2.2 summarizes the activation energies and pre-exponential factors B_i extracted from the entire experimental measurement data by fitting Eq. 2.4. These activation energies are consistent with the literature values listed in Table 2.1 and the activation energies found using a simpler model in Fig. 2.1.

	e^-	Li^+	Nb^{5+}	O^{2-}
E_{a_i} (eV)	0.48	1.37	2.75	3.7
B_i (S/m)	2.46×10^{-3}	672	1.35×10^8	-4.13×10^{11}

Tableau 2.2 Activation energies and coefficients B_i extracted by fitting Eq. 2.4 to the experimental data using non-linear regression

2.3.5 Electrical conduction mechanisms in lithium niobate

The model described by Eq. 2.4 is a linear sum of independent terms ; it can therefore be used to deconvolute the relative contributions of each charge carrier to the overall conductivity. For example, Fig. 2.4 is a 2D cross-section through the 3D surface of Fig. 2.3 taken at a representative frequency of 12 kHz. The overall model (dashed line) fitting to the experimental data (x) is composed of the sum of four contributions (solid colored lines). Each contribution corresponds to one particular charge carrying species. Similar plots can be obtained for any desired frequency to identify the relative contribution of these four charge carriers at that frequency.

For an excitation frequency of 12 kHz at lower temperatures below 770 K, the electronic contribution is dominant and the overall conductivity is less than 10^{-5} S/m. However, at temperatures above 770 K, the ionic charge carrier contributions begin to dominate (by multiple orders of magnitude) over the electronic contribution, and the overall conductivity rapidly increases. In particular, the lithium ions (Li^+) are the most dominant charge carrier. This is consistent with the literature, in which several authors have found that lithium ions are the smallest and most mobile ions present in lithium niobate (Rahn *et al.*, 2012a; Ruprecht *et al.*, 2012; Wang

et al., 2015). Ionic conduction in lithium niobate therefore occurs primarily by the charge carrier Li^+ moving through the $LiNbO_3$ lattice. This movement would be expected to be very sensitive to the concentration of lithium lattice site vacancies (V'_{Li}) (Birnie, 1993; Masoud & Heitjans, 2005; Shi *et al.*, 2011; Rahn *et al.*, 2012a; Ruprecht *et al.*, 2012). Niobium ions (Nb^{5+}) may also potentially diffuse with the help of lithium vacancies, as the ionic radii of niobium ions ($r_{Nb^{5+}} = 64 pm$) and lithium ions ($r_{Li^+} = 76 pm$) are similar (Fielitz *et al.*, 2014; Born *et al.*, 2000). For the electronic conductivity, polarons and bipolarons may be involved (Schirmer, Imlau, Merschjann & Schoke, 2009), which would also increase with an increasing number of vacancies in the crystal. On the other hand, oxygen ions (O^{2-}) are known to diffuse via interstitial sites rather than oxygen vacancies (Fielitz *et al.*, 2011), and would therefore be relatively unaffected by lithium vacancies.

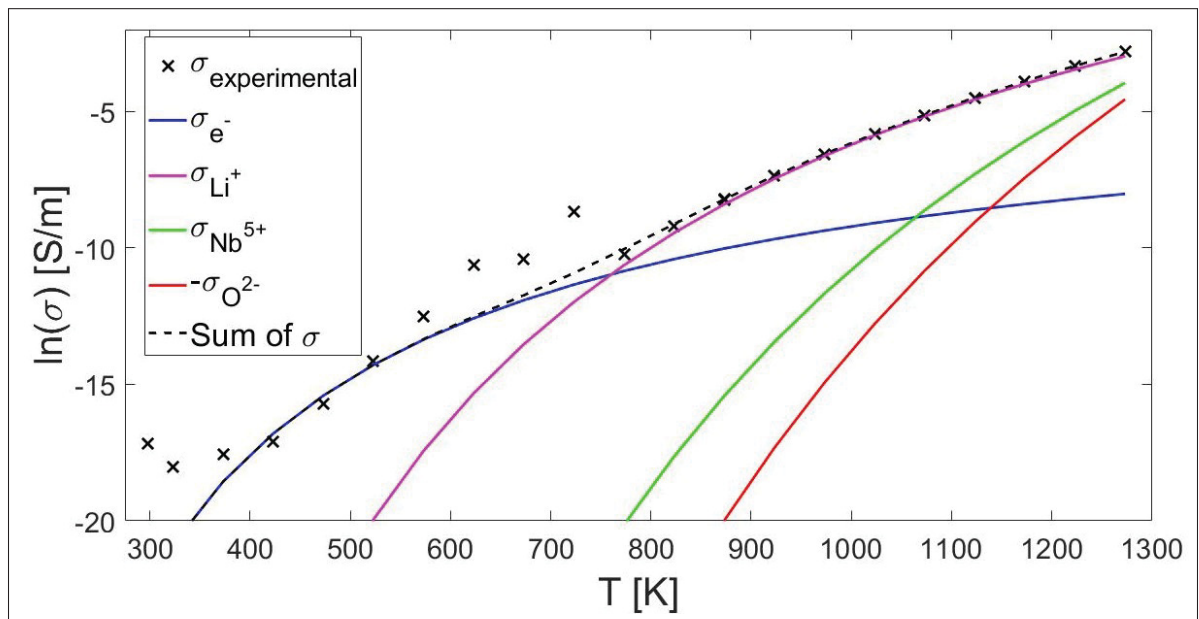


Figure 2.4 Relative contribution of each charge carrier to the overall electrical conductivity at 12 kHz

Nevertheless, the contribution of niobium ions and oxygen ions only become significant at high temperatures above 1100 K. Even at these high temperatures, their collective contribution is overpowered by that of lithium ions. This is consistent with Fig. 2.1, in which only two

primary charge carriers are identifiable : electrons (at low temperatures) and lithium ions (at high temperatures).

The transition temperature $T_{transition}$ above which the ionic conductivity dominates over the electronic conductivity depends on the excitation frequency. As shown in Fig. 2.4, an excitation frequency of 12 kHz has a transition temperature of 770 K. Fig. 2.5 shows how $T_{transition}$ varies over the excitation frequency domain studied.

As expected, the higher the excitation frequency, the higher the $T_{transition}$ at which ionic conductivity becomes dominant. We find that $T_{transition}$ remains ≤ 800 K for frequencies ≤ 100 kHz but then gradually increases to ≥ 1200 K for higher frequencies. With increasing temperature, the number of intrinsic defects, including vacancies, in the crystal grows and ions become more mobile. This increased mobility results in increasing ionic conductivity, dominated by lithium ion charge carriers.

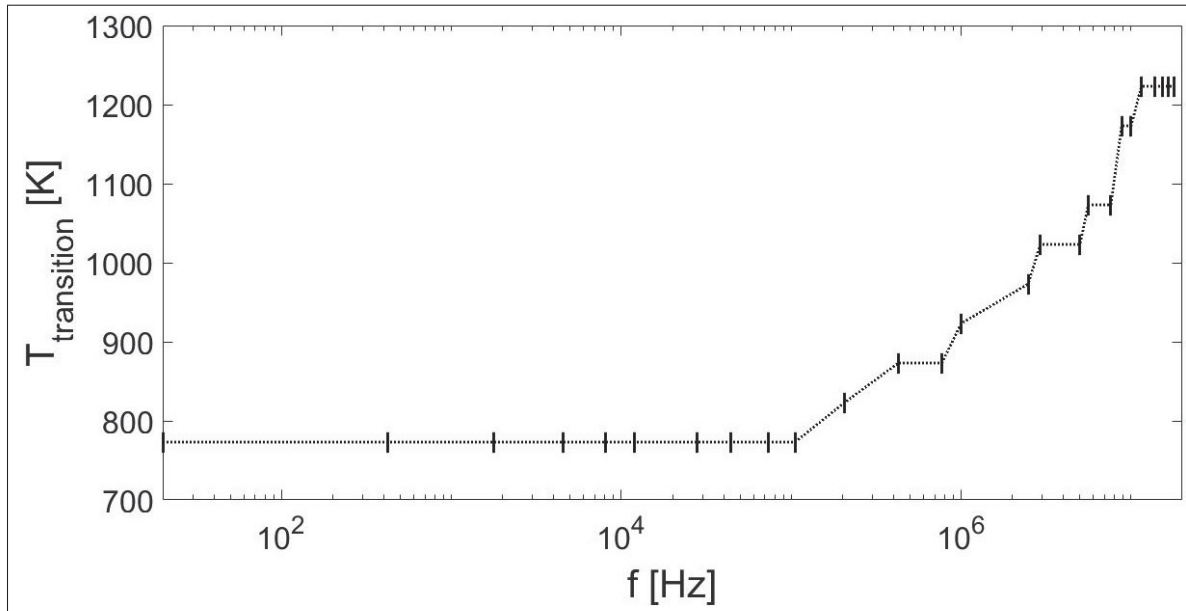


Figure 2.5 Transition temperature $T_{transition}$ at which the ionic conductivity dominates over the electronic conductivity as a function of excitation frequency

Therefore once the temperature and excitation frequencies are such that ionic conduction dominates, the overall conductivity begins to increase rapidly. This increasing conductivity would internally short a crystal, explaining why the piezoelectric behavior of lithium niobate may be unobservable under certain conditions for temperatures well below the Curie temperature.

Given this result, piezoelectric behavior would also be expected to be more readily observable at higher temperatures for stoichiometric lithium niobate (which is strictly LiNbO_3) than for congruent lithium niobate (which is closer to $\text{Li}_{0.485}\text{Nb}_{0.515}\text{O}_3$). Congruent lithium niobate is slightly lithium deficient (due to growing the crystal by the Czochralski method from a congruent melt); in other words, it has a higher concentration of lithium lattice site vacancies and would therefore increase the mobility of lithium ion charge carriers, resulting in a lower $T_{\text{transition}}$ for a given excitation frequency. Unfortunately authors are rarely explicit as to whether their measurements were conducted on congruent (more readily available) or stoichiometric (less common) lithium niobate single crystals.

This complex nature of the electrical conductivity in lithium niobate helps explain why the literature reports such contradictory results on the piezoelectric behavior. Whether or not piezoelectricity is practically observed in lithium niobate depends on temperature, excitation frequency, and composition. When the conditions are such that the electrical conductivity is increased due to predominantly ionic conduction with lithium ions (Li^+) as charge carriers, internal shorting of the crystal can cancel out any piezoelectric polarization.

Conclusions

We reported on the electrical conductivity in congruent lithium niobate from ambient temperature (293 K) to elevated temperature (1273 K) over a wide excitation frequency domain (20 Hz to 20 MHz). The analysis of the temperature response at different excitation frequencies revealed two different conductive processes that follow an Arrhenius relationship.

The transition temperature $T_{\text{transition}}$ above which ionic conductivity dominates over electronic conductivity is excitation frequency dependent. By combining the universal dielectric relaxation

law with the Arrhenius equation, an analytical model that simultaneously describes the dependence of electrical conductivity on both temperature and excitation frequency was developed. This approach helped deconvolute the relative contributions of charge carrying species. The ionic conductivity that appears at higher temperatures was thereby confirmed to be dominated by lithium ions (Li^+) with an activation energy of 1.37 eV.

This improved understanding of electrical conductivity in lithium niobate helps explain the wide range of conflicting reports involving the degradation of piezoelectric behavior at temperatures significantly lower than half the Curie temperature of 1483 K. This highlights the importance for researchers to explicitly state the measurement conditions and precise chemical composition used in experiments.

The present results confirm the undeniable potential for lithium niobate as a high temperature piezoelectric material. However, if a high temperature (> 573 K) application of piezoelectricity is envisioned, care should be taken to select a stoichiometric composition and as high an excitation frequency as is compatible with the application. Alternatively, methods that reduce the concentration or mobility of lithium ions could also be explored. These conditions will effectively prevent the appearance of significant electrical conductivity that could cause an internal short in the lithium niobate crystal, thereby degrading the piezoelectric behavior.

Acknowledgments

The authors would like to thank Guillaume Boivin for technical assistance. The authors also wish to acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) Discovery Grant RGPIN-2015-04185 and the École de Technologie Supérieure's Programme Impulsion for funding support.

CHAPITRE 3

SYNTHÈSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

3.1 Résultats de l'article

Dans cet article nous nous sommes intéressés à l'étude des mécanismes de conduction dans le niobate de lithium afin de vérifier l'hypothèse de l'apparition d'une conduction ionique à haute température. Pour cela, nous avons construit un modèle analytique qui décrit les variations de la conductivité en fonction de la température et de la fréquence d'excitation. Ce modèle a pour avantage d'être basé sur des lois très répandues : l'équation d'Arrhenius (cf. eq. 2.1) et la loi de relaxation diélectrique universelle (cf. eq. 2.2). Le modèle est généralisable à tous les piézoélectriques ioniques, car la loi de relaxation universelle s'applique pour tous les matériaux diélectriques et l'équation d'Arrhenius s'applique, ici, pour tous les matériaux présentant des porteurs de charge dans sa structure. Ce modèle est un bon outil pour analyser la conductivité d'un matériau. En effet, il permet de discriminer la conductivité due aux mouvements des différents porteurs de charge. Dans cet article, il nous a notamment permis d'identifier les ions lithiums comme dominant les mécanismes de conduction ionique. De plus, le modèle prend en compte l'influence de la fréquence d'excitation et de la température, ce qui permet d'analyser la corrélation entre ces deux paramètres. Particulièrement, il rend possible la caractérisation de l'influence de la fréquence d'excitation sur la température à laquelle la conduction ionique devient dominante ($T_{\text{Transition}}$). Plus précisément, $T_{\text{Transition}}$ indique la température à partir de laquelle la conductivité du cristal est majoritairement due à des déplacements ioniques et la contribution des électrons à cette dernière devient négligeable. Dans cet article, nous avons démontré que la température de transition augmentait avec la fréquence d'excitation du cristal. Finalement, les résultats de cet article nous apportent une meilleure compréhension des mécanismes de conduction à l'oeuvre dans le niobate de lithium et plus particulièrement des mécanismes de conduction ionique. Ainsi, des solutions peuvent être envisagées afin de freiner les mouvements ioniques dans le cristal (cf. section 3.3), en plus de l'utilisation du cristal avec une fréquence d'excitation la plus haute possible.

3.2 Retour sur le modèle

Le modèle a été construit à partir de la loi de relaxation diélectrique universelle (cf. eq. 2.2). Les résultats de la réponse fréquentielle sont proches des données expérimentales, mais pourraient être améliorés en affinant les paramètres de la régression non linéaire effectuée. Notamment, il serait intéressant de définir une fonction de pondération afin de donner plus d'importance à la partie AC et moins à la partie DC. Cette fonction de pondération pourrait améliorer l'ajustement du modèle en donnant plus d'importance à la partie variable des données et donc d'établir un coefficient n plus précis. De plus, il serait également possible de modéliser la variation du coefficient n en fonction de la température et/ou de la fréquence avec des modèles existants comme : CBH (Correlated Barrier Hopping), OLPT (Overlapping Large Polaron Tunnelling), NSPT (Non-overlapping Small Polaron Tunnelling) et QMT (Quantum Mechanical Tunnelling).

3.3 Perspectives

Afin d'approfondir l'étude du niobate de lithium pour des applications à haute température, il serait intéressant d'étudier les pistes qui permettraient de réduire la mobilité des ions lithiums. Par exemple, il serait intéressant de comparer la conductivité d'échantillons avec une orientation de la coupe en Y (Y-cut) et Z (Z-cut), car la permittivité est différente pour ces deux orientations. Il serait possible alors d'obtenir des valeurs de température de transition différentes pour ces deux orientations. De plus, la stœchiométrie du cristal est un autre paramètre qui permettrait de réduire les déplacements ioniques. Un cristal de niobate de lithium stœchiométrique présente moins de lacunes de lithiums (V'_{Li}) qu'un cristal congruent et comme évoqué dans la section 1.3, les déplacements ioniques, notamment pour le lithium, s'effectuent en grande partie via les lacunes de lithiums. L'utilisation d'un cristal stœchiométrique entraînerait très probablement une augmentation de la température de transition, ce qui concorde avec la littérature qui décrit les cristaux stœchiométriques comme étant de meilleurs candidats pour la haute température.

Ensuite, le temps de fonctionnement à haute température est un autre paramètre qui pourrait être pris en compte pour l'analyse de la dégradation du niobate de lithium. En effet, il est

possible que d'autres mécanismes de dégradation interviennent à haute température mais n'ont pu être observé ici du à un temps d'exposition du cristal pas suffisamment long. Cependant, les mécanismes comme l'évaporation du lithium et l'oxydation ont déjà fait l'objet d'études dans la littérature (Pritulenko *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2011; Weidenfelder *et al.*, 2012b) et des tests dans le laboratoire avaient montrés que le niobate de lithium maintenait ses propriétés piézoélectriques après plusieurs heures, voire plusieurs jours à haute température ($\geq 870\text{K}$).

Il serait intéressant également de quantifier l'influence de la conductivité du cristal sur les propriétés piézoélectriques, précisément la matrice piézoélectrique d_{ij} , de ce dernier afin d'identifier la température limite d'utilisation d'un cristal de niobate de lithium en fonction des besoins en fréquence et en valeurs minimums de coefficients piézoélectriques pour une application donnée.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Ce mémoire avait pour ambition d'apporter une clarification sur les phénomènes à l'origine de la dégradation des propriétés piézoélectriques dans le niobate de lithium à haute température. Particulièrement, ce travail visait à confirmer l'hypothèse de l'apparition d'une conduction ionique à haute température.

Pour ce faire, nous avons étudié la conductivité électrique dans des échantillons de niobate de lithium congruents en fonction de la température (de 293K à 1273K) sur un large intervalle de fréquences d'excitation (20 Hz à 20 MHz). L'analyse de la réponse en température à différentes fréquences d'excitation a révélé deux mécanismes de conduction différents qui suivent la loi d'Arrhenius.

En combinant la loi de relaxation diélectrique universelle avec l'équation d'Arrhenius, un modèle analytique qui décrit la dépendance de la conductivité électrique à la fois de la température et de la fréquence d'excitation a été développé. Cette approche a permis de quantifier les contributions relatives des différents porteurs de charges. Une conduction ionique a ainsi pu être identifiée à haute température et démontrée comme étant dominée par les mouvements des ions lithiums (Li^+) avec une énergie d'activation de 1,37 eV. De plus, l'utilisation de ce modèle nous a permis de caractériser l'influence de la fréquence d'excitation sur la température de transition, $T_{transition}$, au-dessus de laquelle la conductivité ionique domine la conductivité électronique. Cette meilleure compréhension de la conductivité électrique dans le niobate de lithium permet d'expliquer les mécanismes de dégradation du comportement piézoélectrique rapportés dans la littérature à des températures nettement inférieures à la moitié de la température de Curie de 1483K.

Les résultats de cette étude permettent donc d'affirmer le potentiel du niobate de lithium pour des applications piézoélectriques à haute température. Cependant, si une application de la piézoélectricité à haute température (> 300 °C ou 573K) est envisagée, il faut veiller à choisir une

fréquence d'excitation aussi élevée que possible. On pourrait également explorer des méthodes qui réduisent la concentration de lacunes (notamment de lacunes de lithium V'_{Li}) ou la mobilité des ions lithium comme la stœchiométrie du cristal. Ces conditions empêcheront l'apparition d'une conductivité électrique significative qui pourrait provoquer un court-circuit interne dans le cristal de niobate de lithium, dégradant ainsi le comportement piézoélectrique. Il est donc important de considérer la fréquence d'excitation ainsi que la stœchiométrie du cristal lors de la conception de technologies utilisant un élément piézoélectrique de niobate de lithium à haute température.

BIBLIOGRAPHIE

- Baba, A., Searfass, C. T. & Tittmann, B. R. (2010). High temperature ultrasonic transducer up to 1000 °C using lithium niobate single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 97(232901), 4. doi : 10.1063/1.3524192.
- Birnie, D. P. (1993). Analysis of diffusion in lithium niobate. *Journal of Materials Science*, 28(2), 302–315. doi : 10.1007/BF00357800.
- Born, E., Williballd-Riha, E. & Hofmann, K. (1989). Ionic conductivity in lithium niobate. *Proceedings., IEEE Ultrasonics Symposium*, pp. 555–559. doi : 10.1109/ULTSYM.1989.67046.
- Born, E., Hornsteiner, J., Metzger, T. & Riha, E. (2000). Diffusion of Niobium in Congruent Lithium Niobate. *physica status solidi (a)*, 177(2), 393–400. doi : 10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177:2<393::AID-PSSA393>3.0.CO;2-F. Publisher : John Wiley & Sons, Ltd.
- Carruthers, J. R., Peterson, G. E., Grasso, M. & Bridenbaugh, P. M. (1971). Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(5), 1846–1851. doi : 10.1063/1.1660455.
- Chen, R. H., Chen, L.-F. & Chia, C.-T. (2007). Impedance spectroscopic studies on congruent LiNbO₃ single crystal. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(8), 086225. doi : 10.1088/0953-8984/19/8/086225.
- Damjanovic, D. (1998). Materials for high temperature piezoelectric transducers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(5), 469–473. doi : 10.1016/S1359-0286(98)80009-0.
- De Castilla, H. (2017). Le niobate de lithium a haute temperature pour les applications ultrasons. *Ph.D. Thesis*. Repéré à <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2017PhDT.....65D>.
- de Castilla, H., Bélanger, P. & Zednik, R. J. (2017). High temperature characterization of piezoelectric lithium niobate using electrochemical impedance spectroscopy resonance method. *Journal of Applied Physics*, 122(24), 244103. doi : 10.1063/1.4996202.
- de Castilla, H., Bélanger, P. & Zednik, R. J. (2019). Generalized Dynamic Analytical Model of Piezoelectric Materials for Characterization Using Electrical Impedance Spectroscopy. *Materials*, 12(16), 2502. doi : 10.3390/ma12162502.
- de Miguel-Sanz, E. M., Carrascosa, M. & Arizmendi, L. (2002). Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃ : Fe. *Physical Review B*, 65(16), 165101. doi : 10.1103/PhysRevB.65.165101.

- El-Bachiri, A., Bennani, F. & Bousselamti, M. (2014). Ionic and Polaronic Conductivity of Lithium Niobate. *Spectroscopy Letters*, 47(5), 374–380. doi : 10.1080/00387010.2013.857356.
- El Bachiri, A., Bennani, F. & Bousselamti, M. (2016). Dielectric and electrical properties of LiNbO₃ ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(1), 46–54. doi : 10.1016/j.jascer.2015.11.006.
- El Bachiri, A., El Hasnaoui, M., Louardi, A., Narjis, A. & Bennani, F. (2019). Structural and dielectric studies for the conduction mechanism analyses of lithium-niobate oxide ferroelectric ceramics. *Physica B : Condensed Matter*, 571, 181–187. doi : 10.1016/j.physb.2019.07.002.
- Esin, A., Akhmatkhanov, A. & Shur, V. (2016). The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*, 496(1), 102–109. doi : 10.1080/00150193.2016.1157438.
- Fachberger, R., Bruckner, G., Knoll, G., Hauser, R., Biniasch, J. & Reindl, L. (2004). Applicability of LiNbO₃, langasite and GaPO₄ in high temperature SAW sensors operating at radio frequencies. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 51(11), 1427–1431. doi : 10.1109/TUFFC.2004.1367482.
- Fielitz, P., Schneider, O., Borchardt, G., Weidenfelder, A., Fritze, H., Shi, J., Becker, K., Ganschow, S. & Bertram, R. (2011). Oxygen-18 tracer diffusion in nearly stoichiometric single crystalline lithium niobate. *Solid State Ionics*, 189(1), 1–6. doi : 10.1016/j.ssi.2011.02.023.
- Fielitz, P., Borchardt, G., Ganschow, S., Bertram, R., Jackson, R., Fritze, H. & Becker, K.-D. (2014). Tantalum and niobium diffusion in single crystalline lithium niobate. *Solid State Ionics*, 259, 14–20. doi : 10.1016/j.ssi.2014.02.005.
- Hornsteiner, J., Born, E., Fischerauer, G. & Riha, E. (1998). Surface acoustic wave sensors for high-temperature applications. *Proceedings of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium (Cat. No.98CH36165)*, pp. 615–620. doi : 10.1109/FREQ.1998.717964.
- Jonscher, A. K. (1977). The ‘universal’ dielectric response. *Nature*, 267(5613), 673–679. doi : 10.1038/267673a0.
- Jonscher, A. K. (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(14), R57–R70. doi : 10.1088/0022-3727/32/14/201.
- Jonscher, A. K. (1996). *Universal relaxation law : a sequel to Dielectric relaxation in solids*. London : Chelsea Dielectrics Press.

- Jorgensen, P. J. & Bartlett, R. W. (1969). High temperature transport processes in lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(12), 2639–2648. doi : 10.1016/0022-3697(69)90037-7.
- Kasap, S. O. (2018). *Principles of electronic materials and devices* (éd. Fourth edition). New York, NY : McGraw-Hill, a business unit of The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Li, Y.-q., Zheng, Y.-q., Tu, X.-n., Xiong, K.-n., Lin, Q.-m. & Shi, E.-w. (2014). The high temperature resistivity of lithium niobate and related crystals. *Proceedings of the 2014 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, pp. 283–286. doi : 10.1109/SPAWDA.2014.6998581.
- Masoud, M. & Heitjans, P. (2005). Impedance Spectroscopy Study of Li Ion Dynamics in Single Crystal, Microcrystalline, Nanocrystalline and Amorphous LiNbO_3 . *Defect and Diffusion Forum*, 237-240, 1016–1021. doi : 10.4028/www.scientific.net/DDF.237-240.1016.
- Mehta, A., Chang, E. K. & Smyth, D. M. (1991). Ionic transport in LiNbO_3 . *Journal of Materials Research*, 6(4), 851–854. doi : 10.1557/JMR.1991.0851.
- Nye, J. F. (1984). *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices* (éd. 1st published in pbk. with corrections, 1984). Oxford [Oxfordshire] : New York : Clarendon Press ; Oxford University Press.
- Ohlendorf, G., Richter, D., Sauerwald, J. & Fritze, H. (2008). High-Temperature Electrical Conductivity and Electro- mechanical Properties of Stoichiometric Lithium Niobate. 7.
- Palatnikov, M. N., Sandler, V. A., Sidorov, N. V. & Makarova, O. V. (2019). Investigation of the Piezoelectric Resonance in Stoichiometric LiNbO_3 Crystals at High Temperatures and Conductivities. *Physics of the Solid State*, 61(7), 1218–1222. doi : 10.1134/S1063783419070229.
- Pritulenko, A. S., Yatsenko, A. V. & Yevdokimov, S. V. (2015). Analysis of the nature of electrical conductivity in nominally undoped LiNbO_3 crystals. *Crystallography Reports*, 60(2), 267–272. doi : 10.1134/S1063774515020224.
- Rahn, J., Hüger, E., Dörrer, L., Ruprecht, B., Heitjans, P. & Schmidt, H. (2012a). Li self-diffusion in lithium niobate single crystals at low temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(7), 2427. doi : 10.1039/c2cp23548j.
- Rahn, J., Hüger, E., Dörrer, E., Ruprecht, B., Heitjans, P. & Schmidt, H. (2012b). A SIMS Study on Li Diffusion in Single Crystalline and Amorphous LiNbO_3 . *Defect and Diffusion Forum*, 323-325, 69–74. doi : 10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.69.

- Ruprecht, B., Rahn, J., Schmidt, H. & Heitjans, P. (2012). Low-Temperature DC Conductivity of LiNbO_3 Single Crystals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 226(5-6), 431–437. doi : 10.1524/zpch.2012.0226.
- Schirmer, O. F., Imlau, M., Merschjann, C. & Schoke, B. (2009). Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(12), 123201. doi : 10.1088/0953-8984/21/12/123201.
- Shi, J., Fritze, H., Borchardt, G. & Becker, K.-D. (2011). Defect chemistry, redox kinetics, and chemical diffusion of lithium deficient lithium niobate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(15), 6925. doi : 10.1039/c0cp02703k.
- Shur, V. (2017). Nano- and Microdomain Engineering of Lithium Niobate and Lithium Tantalate for Piezoelectric Applications. Dans *Advanced Piezoelectric Materials* (pp. 235–270). Elsevier. doi : 10.1016/B978-0-08-102135-4.00006-0.
- Smith, R. T. & Welsh, F. S. (1971). Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(6), 2219–2230. doi : 10.1063/1.1660528.
- Suhak, Y., Roshchupkin, D., Redkin, B., Kabir, A., Jerliu, B., Ganschow, S. & Fritze, H. (2021). Correlation of Electrical Properties and Acoustic Loss in Single Crystalline Lithium Niobate-Tantalate Solid Solutions at Elevated Temperatures. *Crystals*, 11(4), 398. doi : 10.3390/cryst11040398.
- Sumets, M. (2018). *Lithium Niobate-Based Heterostructures Synthesis, properties and electron phenomena*. IOP Publishing. doi : 10.1088/978-0-7503-1729-0.
- Svaasand, L., Eriksrud, M., Nakken, G. & Grande, A. (1974). Solid-solution range of LiNbO_3 . *Journal of Crystal Growth*, 22(3), 230-232. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90099-2).
- Uhlendorf, J., Ruprecht, B., Witt, E., Chandran, C. V., Dörrer, L., Hüger, E., Strauß, F., Heitjans, P. & Schmidt, H. (2017). Slow Lithium Transport in Metal Oxides on the Nanoscale. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 231(7-8). doi : 10.1515/zpch-2016-0939.
- Wang, Q., Liu, C., Gao, Y., Ma, Y., Han, Y. & Gao, C. (2015). Mixed conduction and grain boundary effect in lithium niobate under high pressure. *Applied Physics Letters*, 106(13), 132902. doi : 10.1063/1.4916828.
- Weidenfelder, A., Shi, J., Fielitz, P., Borchardt, G., Becker, K. & Fritze, H. (2012a). Electrical and electromechanical properties of stoichiometric lithium niobate at high-temperatures. *Solid State Ionics*, 225, 26–29. doi : 10.1016/j.ssi.2012.02.026.

- Weidenfelder, A., Fritze, H., Fielitz, P., Borchardt, G., Shi, J., Becker, K.-D. & Ganschow, S. (2012b). Transport and Electromechanical Properties of Stoichiometric Lithium Niobate at High Temperatures. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 226(5-6), 421–429. doi : 10.1524/zpch.2012.0219.
- Weidenfelder, A., Schulz, M., Fielitz, P., Shi, J., Borchardt, G., Becker, K.-D. & Fritze, H. (2013). Electronic and Ionic Transport Mechanisms of Stoichiometric Lithium Niobate at High-Temperatures. *MRS Proceedings*, 1519, mrsf12–1519–mm03–30. doi : 10.1557/opl.2012.1760.
- Weis, R. S. & Gaylord, T. K. (1985). Lithium niobate : Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 37(4), 191–203. doi : 10.1007/BF00614817.