

06

О повышении объемной концентрации водорода в нелегированных кристаллах LiNbO_3 конгруэнтного состава

© А.В. Яценко, С.В. Ягунов, В.Ф. Шульгин, А.А. Яценко

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
295007 Симферополь, Республика Крым, Россия
e-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

Поступило в Редакцию 9 февраля 2023 г.
В окончательной редакции 14 марта 2023 г.
Принято к публикации 14 марта 2023 г.

Исследована эффективность процесса увеличения объемной концентрации водорода в кристаллах LiNbO_3 конгруэнтного состава путем нагрева во влажной атмосфере. Показано, что предварительная обработка кристаллов LiNbO_3 в адипиновой кислоте позволяет существенно увеличить объемную концентрацию водорода в образце при последующей термохимической обработке во влажном воздухе.

Ключевые слова: ниобат лития, водород, электрическая проводимость, ИК спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2023.05.55462.19-23

Введение

Одной из областей применения кристаллов ниобата лития (НЛ) LiNbO_3 является создание узкополосных голографических интерференционных фильтров [1]. При этом в номинально чистом или специально легированном образце НЛ проводится запись голографической решетки с ее последующей термической фиксацией [2]. Дифракционная эффективность записанной голограммы и время ее жизни зависит от многих факторов, в том числе — от концентрации примесей (включая водород) в кристалле [3]. Следовательно, концентрацию всех примесей в кристаллах НЛ, применяющихся для этих целей, желательно оптимизировать. Отметим, что проблема введения в кристалл НЛ контролируемого количества ионов металлов (Fe, Cu, Mg, Zn и т.д.) успешно решается уже на стадии их синтеза [4].

Некоторое количество ионов водорода внедряется в структуру кристаллов НЛ в процессе их роста, что связано с наличием паров воды в ростовой атмосфере [4]. Считается, что объемная концентрация ионов H^+ c_{H} в кристаллах НЛ конгруэнтного состава (CLN), выращенных методом Чохральского и не прошедших дополнительные термохимические обработки, лежит в пределах $(1-10) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [5].

Для понижения c_{H} в НЛ существует два основных метода — высокотемпературный отжиг в вакууме и отжиг в атмосфере сухого кислорода [6]. Такая обработка позволяет уменьшить c_{H} вплоть до $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Одним из наиболее эффективных способов увеличения c_{H} (по всему объему образца) в НЛ считается отжиг НЛ при температурах (873–1273) К в атмосфере влажного кислорода или воздуха, что позволяет сохранить прозрачность кристалла в оптическом диапазоне [6]. Модификацией этого метода является отжиг во влажной атмосфере при наложении на кристалл постоянного

электрического поля с напряженностью $E \sim 400 \text{ V/cm}$ вдоль любого неполярного направления [7], что повышает эффективность протонного обмена.

Для создания волноводов на поверхности кристаллов НЛ широко применяется их термическая обработка в кислотах с высокой температурой кипения [5,6]. При этом в тонких приповерхностных слоях обрабатываемого образца происходит частичная замена ионов Li^+ на H^+ с образованием соединения $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$. Это соединение не является устойчивым, и при нагреве кристалла в воздухе происходит как частичная диффузия ионов H^+ внутрь образца, так и уход этих ионов из кристалла, сопровождающийся разрушением модифицированного приповерхностного слоя.

Интересные результаты были получены в [8], где пластинки x и z срезов кристаллов НЛ проходили двойную термохимическую обработку. На первом этапе кристаллы в течение 70 min находились в бензойной кислоте при $T = 458 \text{ K}$. Далее эти кристаллы от 6 до 240 min прогревались в потоке влажного кислорода при $T = 673 \text{ K}$. Оказалось, что при прогреве таких образцов во влажном кислороде концентрационный профиль ионов H^+ существенно размывался, а общее содержание ионов H^+ не уменьшалось. Таким образом, существует вероятность того, что при термообработке такого кристалла во влажной атмосфере при температурах порядка 873–1173 К обратная диффузия водорода также не будет наблюдаться, а ионы H^+ равномерно распределятся по объему образца.

Целью настоящей работы являлась экспериментальная проверка возможности получения равномерного (по объему) увеличения объемной концентрации H^+ в кристаллах НЛ за счет описанной выше двухступенчатой термохимической обработки и сравнение эффективности такого процесса с результатами других авторов.

Таблица 1. Условия термохимической обработки исследуемых образцов

№	Режим обработки	
	В адипиновой кислоте при $T = 473$ К	Во влажной атмосфере
1	–	–
2	–	–
3	–	5 h при $T = 973$ К
4	5 h	5 h при $T = 973$ К
5	–	5 h при $T = 1073$ К
6	5 h	5 h при $T = 1073$ К

1. Образцы и методика проведения экспериментов

В экспериментах использовались 6 пластинок z -среза с близкими геометрическими размерами. Они были изготовлены из двух номинально беспримесных монодоменизированных кристаллов НЛ конгруэнтного состава хорошего оптического качества, вырезанных из одной булы, синтезированной в НПО „Электрон–Карат“ (Львов, Украина). Толщина всех пластинок составляла ~ 2.7 мм, и полярная ось была направлена вдоль этой короткой грани. Пластины, изготовленные из первого кристалла (образцы № 1, 3 и 5) не проходили предварительную обработку в адипиновой кислоте, а изготовленные из второго кристалла (образцы № 4 и 6) — проходили.

Предварительный протонный обмен в адипиновой кислоте образцов № 4 и 6 проводился в муфельной печи SNOL 58/350 при температуре 473 К в течение 5 h. Скорость разогрева печи составляла ~ 200 К/ч. Окончательная термохимическая обработка проводилась в специально разработанном негерметичном трубчатом нагревателе, в рабочую область которого помещались пластины НЛ и подавался предварительно подогретый водяной пар. После проведения окончательной термохимической обработки полярные поверхности образцов полировались до оптического качества. Режимы термохимической обработки образцов представлены в табл. 1.

Измерения коэффициента оптического поглощения в видимой области выполнялись на длинах волн 465, 525 и 635 нм на фотометрическом устройстве, описанном в [9], а регистрация спектров ИК поглощения в области волновых чисел (3400–3600) cm^{-1} — на FTIR-спектрометре ФСМ-2202. ИК измерения выполнялись при неполяризованном излучении и комнатной температуре с разрешением 0.5 cm^{-1} .

Для определения объемной концентрации OH^- -групп c_{H} использовался подход, основанный на измерении интегральной интенсивности ИК поглощения A_{int} [7] в со-

ответствии с выражением $A_{\text{int}}/c_{\text{H}} = (2.1 \pm 0.32) \cdot 10^{-17}$ см. Также был проведен расчет c_{H} по максимальному значению коэффициента поглощения OH^- -групп в ИК диапазоне α_{max} , согласно соотношению $c_{\text{H}} = \alpha_{\text{max}}(1.67 \pm 0.09) \cdot 10^{18}$ cm^{-2} , предложенному в [3].

Для проведения измерений электрической проводимости по постоянному току на полярные поверхности образцов наносились электроды из индий-галлиевой эвтектики, которые прижигались при температуре порядка 450 К в процессе предварительного удаления молекул воды, адсорбированных на свободных от электродов поверхностях образцов [10]. Измерения проводились обычным двухэлектродным методом [10].

2. Экспериментальные результаты

Известно, что при высокотемпературном отжиге кристаллов НЛ в атмосфере влажного воздуха их оптическое поглощение в видимой области может существенно измениться [11]. В табл. 2 приведены значения коэффициентов оптического поглощения исследованных кристаллов в видимой области при трех значениях длины волны λ . Видно, что у образцов, прошедших термообработку во влажном воздухе, на всех длинах волн наблюдается увеличение оптического поглощения. Визуально это выражается в том, что кристалл приобретает серый оттенок. Обычно такой эффект связывают с возникновением в кристалле дополнительных вакансий кислорода [6]. Принципиально, что при любом значении λ значения α у образца № 4 меньше, чем у образца № 3, а у образца № 6 меньше, чем у образца № 5. При этом образцы № 3 и № 4 (а также № 5 и № 6) проходили отжиг во влажной атмосфере одновременно. Это может свидетельствовать в пользу того, что предварительная обработка образцов НЛ в адипиновой кислоте снижает количество кислородных вакансий V_{O} , возникающих в процессе последующей термохимической обработки во влажном воздухе.

Исследование ИК поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп показало, что спектральное распределение $\alpha(\lambda)$ у всех образцов практически одинаково,

Таблица 2. Коэффициенты оптического поглощения исследованных образцов

№	$\alpha_{625 \text{ nm}}, \text{cm}^{-1}$	$\alpha_{525 \text{ nm}}, \text{cm}^{-1}$	$\alpha_{465 \text{ nm}}, \text{cm}^{-1}$
1	0.11 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.17 ± 0.01
2	0.09 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.19 ± 0.01
3	0.19 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.61 ± 0.01
4	0.17 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.45 ± 0.01
5	0.21 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.65 ± 0.01
6	0.17 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.46 ± 0.01

что иллюстрирует рис. 1. Это является косвенным свидетельством того, что в результате отжига в сыром воздухе произошло равномерное перераспределение ионов H^+ из поверхностных слоев по всему объему образцов. Параметры спектров ИК поглощения и результаты расчета c_{H} , согласно [3,7], приводятся в табл. 3. Обращает на себя внимание различие значений c_{H} в образцах № 1 и № 2, но это согласуется с тем, что образцы НЛ, вырезанные из разных частей одной булы, могут характеризоваться существенно различной объемной концентрацией водорода [12]. Как видно из табл. 3, результаты расчета c_{H} по [3,7] для каждого из образцов в рамках погрешности перекрываются.

Хорошо известно, что концентрация ионов H^+ или D^+ сильно влияет на удельную электрическую проводимость $\sigma(T)$ кристаллов НЛ в области температур 348–571 К [7]. Поэтому нами было проведено исследование зависимости $\sigma(T)$ по постоянному току данной серии образцов в диапазоне температур 295–453 К. Результаты приведены на рис. 2 и 3.

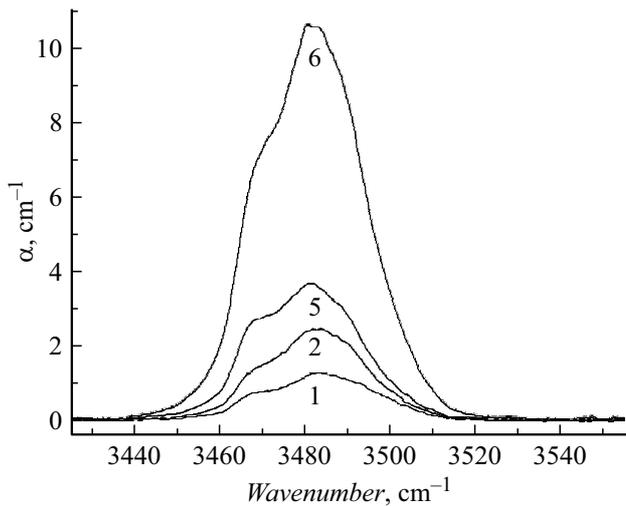


Рис. 1. Спектр ИК поглощения в некоторых исследованных образцах НЛ.

Таблица 3. Параметры спектра ИК поглощения OH^- -групп и объемная концентрация водорода c_{H} в исследованных образцах

№	$A_{\text{int}}, \text{cm}^{-2}$	$c_{\text{H}}, \text{cm}^{-3*}$	$\alpha_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	$c_{\text{H}}, \text{cm}^{-3**}$
1	72.6	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{18}$	2.32	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{18}$
2	45.1	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{18}$	1.34	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{18}$
3	118	$(5.6 \pm 0.7) \cdot 10^{18}$	3.88	$(6.5 \pm 0.3) \cdot 10^{18}$
4	313	$(14.9 \pm 2.0) \cdot 10^{18}$	8.64	$(14.4 \pm 0.8) \cdot 10^{18}$
5	116	$(5.5 \pm 0.7) \cdot 10^{18}$	3.67	$(6.2 \pm 0.3) \cdot 10^{18}$
6	330	$(15.7 \pm 2.1) \cdot 10^{18}$	10.6	$(17.70 \pm 0.95) \cdot 10^{18}$

Примечание. * расчет согласно [7], ** расчет согласно [3].

3* Журнал технической физики, 2023, том 93, вып. 5

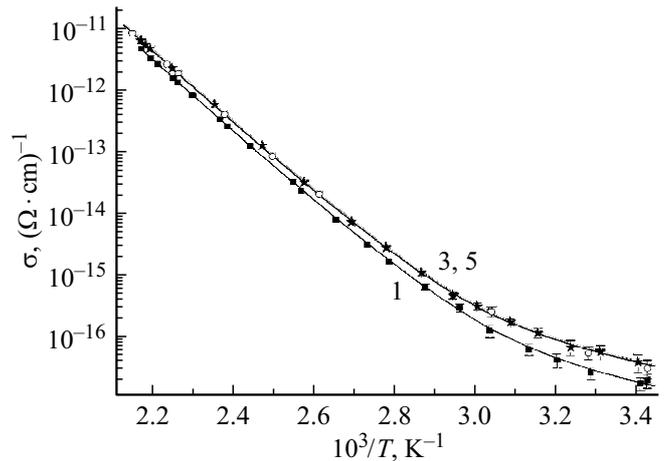


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электрической проводимости образцов № 1, 3 и 5 (звездочка). Сплошные линии — оптимальная аппроксимация выражением (1).

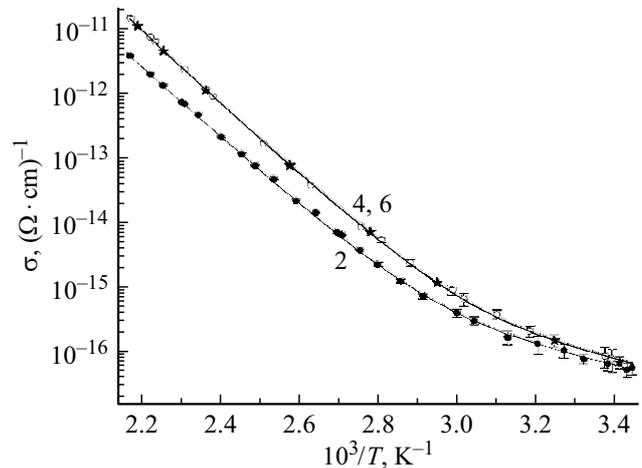


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электрической проводимости образцов № 2, 4 и 6 (звездочка). Сплошные линии — оптимальная аппроксимация выражением (1).

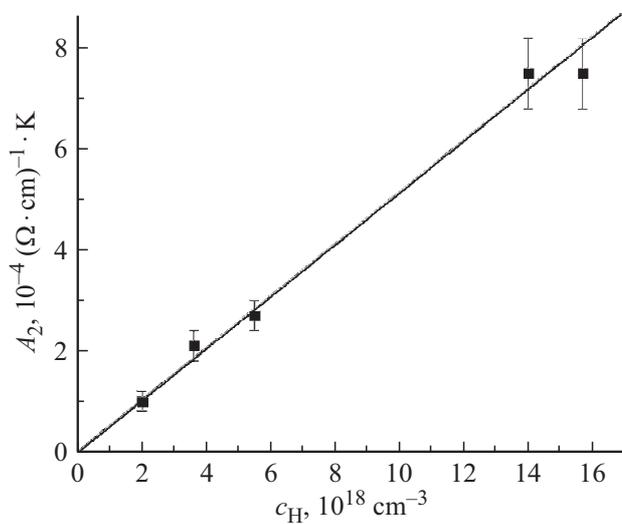
Недавно было показано [13], что зависимость $\sigma(T)$ кристаллов НЛ разного состава, не прошедших восстановительную термохимическую обработку, может быть корректно описана в рамках наличия трех типов подвижных носителей со следующими значениями энергий активации: $E_1 \cong 1.33 \text{ eV}$, $E_2 \cong 1.03 \text{ eV}$ и $E_3 \cong 0.29 \text{ eV}$. Предполагалось, что E_1 и E_2 отвечают за энергии активации ионов Li^+ и H^+ соответственно, а E_3 — за электронную (поляронную) проводимость. Таким образом:

$$\sigma(T) = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{A_2}{T} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{k_0 T}\right), \quad (1)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, T — температура. Коэффициенты A_1 , A_2 и A_3 пропорциональны объемной

Таблица 4. Коэффициенты выражения (1), полученные из оптимальной аппроксимации экспериментальных результатов по электрической проводимости

№	$A_1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot \text{K}$	$A_2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot \text{K}$	$A_3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot \text{K}$	$c_{\text{H}}, \text{cm}^{-3}$
1	$(505 \pm 50) \cdot 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-12}$	$(3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{18}$
2	$(305 \pm 20) \cdot 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.4 \pm 1.5) \cdot 10^{-12}$	$(2.2 \pm 0.5) \cdot 10^{18}$
3	$\sim 655 \cdot 10^{-3}$	$\sim 2.8 \cdot 10^{-4}$	$\sim 3.5 \cdot 10^{-12}$	$(5.6 \pm 0.7) \cdot 10^{18}$
4	$\sim 1205 \cdot 10^{-3}$	$\sim 7.5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 7 \cdot 10^{-12}$	$(14.9 \pm 2.0) \cdot 10^{18}$
5	$(655 \pm 70) \cdot 10^{-3}$	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-12}$	$(5.5 \pm 0.7) \cdot 10^{18}$
6	$(1205 \pm 120) \cdot 10^{-3}$	$(7.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-12}$	$(15.7 \pm 2.1) \cdot 10^{18}$

**Рис. 4.** Зависимость коэффициента A_2 от объемной концентрации водорода в образце.

концентрации вакансий лития, объемной концентрации ионов водорода c_{H} , а также центров захвата электронов.

Результаты расчета коэффициентов A_1 , A_2 и A_3 для исследованных образцов, полученных из оптимальной аппроксимации экспериментальных результатов выражением (1), приводятся в табл. 4.

На рис. 4 представлена зависимость значения коэффициента A_2 , отвечающего за протонный вклад в электрическую проводимость, от A_{int} . Видно, что в рамках погрешности эта зависимость — линейна, и этот результат является вполне ожидаемым.

Обращает на себя внимание то, что коэффициенты A_1 у кристаллов после термохимической обработки заметно больше, чем до нее. В соответствии со стандартным описанием ионной проводимости в диэлектриках коэффициент A_1 может быть выражен, как $A_1 = qn\mu_0$, где n — объемная концентрация вакансий, q — заряд иона, а μ_0 — предэкспоненциальный множитель в выражении, описывающем температурную зависимость подвижности

данного иона:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_0T}\right), \quad (2)$$

где $E_a = E_1$ — энергия активации.

Как предполагалось ранее [13], ионом первого типа является Li^+ , и тогда увеличение A_1 означает либо существенное увеличение количества V_{Li} , что невозможно, либо соответствующее увеличение μ_0 . Вторая причина также является крайне маловероятной. Однако возможно еще одно объяснение этого эффекта. При исследовании оксидизации предварительно восстановленных кристаллов НЛ было установлено [9], что энергия активации подвижности ионов O^{2-} составляет величину $E_0 = (1.31 \pm 0.05) \text{ eV}$, что в пределах погрешности совпадает со значением E_1 . Как следует из табл. 2, у образцов № 3–6 коэффициент поглощения α_{465} увеличился, что свидетельствует о возможном появлении V_{O} . Так как $E_1 \cong E_0$, уравнение (1) можно скорректировать следующим образом:

$$\sigma(T) = \frac{A_1 + A_0}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{k_0T}\right) + \frac{A_2}{T} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0T}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{k_0T}\right). \quad (3)$$

Очевидно, что в любом случае объемная концентрация V_{Li} много больше, чем V_{O} , поэтому можно сделать вывод, что в исследованном диапазоне температур подвижность V_{O} на несколько порядков больше, чем у V_{Li} .

3. Обсуждение результатов

Как видно из табл. 3, у образца № 3 изменение содержания объемной концентрации ионов H^+ составляет $(\Delta c_{\text{H}})_3 = (2.1 \pm 0.7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, а у образца № 4 $(\Delta c_{\text{H}})_4 = (12.7 \pm 2.3) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ по сравнению с образцами № 1 и № 2 соответственно. Используя известные данные о глубине химически модифицированного слоя $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ при обработке пластинок

Таблица 5. Известные результаты влияния отжига кристаллов НЛ во влажной атмосфере на объемную концентрацию OH^- -групп

Образец	Размеры $x \times y \times z$, mm	Условия обработки			α_{max} , cm^{-1}	c_{H} , 10^{18} cm^{-3}	Ref	c_{H}^{**} 10^{18} cm^{-3}
		Среда	T , К	t , h				
CLN	$10.0 \times 9.0 \times 1.3$	As grown			1.6	17	[20]	2.67
	$10.0 \times 9.0 \times 1.3$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1193	3	2.94	31		4.91
CLN	$7 \times 10 \times 2$	$(\text{O}_2 + \text{N}_2)/\text{H}_2\text{O}$	1173	2	3.5		[21]	5.85
CLN	$5 \times 5 \times 5$	As grown					[11]	~ 3.33
		$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1173	20				~ 14.3
NSLN	$15 \times 15 \times 0.5$	$(\text{O}_2 + \text{N}_2)/\text{H}_2\text{O}$	1253	20	2.42		[22]	~ 4.04
CLN	$0.5 \times 10 \times 11$	As grown				5.65	[7]	5.65
		$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}^*$	873	?		43		43

Примечание. CLN — кристалл конгруэнтного состава, NSLN — состав близок к стехиометрическому; * — обработка проводилась при приложении к образцу постоянного электрического поля; ** — оценка соответствующих данных по α_{max} или A_{int} в соответствии с [3,7].

z -срезы НЛ в адипиновой кислоте при температуре $T = 473 \text{ K}$ [14,15], можно оценить дополнительное изменение $(\Delta c_{\text{H}})'$ при $x = 0.5$ и условия последующего равномерного перераспределения водорода по объему образца. При толщине пластинки $d = 2.7 \text{ mm}$ это значение составляет $(\Delta c_{\text{H}})' \sim 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, $(\Delta c_{\text{H}})' + (\Delta c_{\text{H}})_3 \cong (\Delta c_{\text{H}})_4$. Это подтверждает предположение о том, что при проведении высокотемпературного отжига в атмосфере сырого воздуха обратной диффузии водорода из поверхностно-модифицированных слоев не происходит.

Относительно значения коэффициента пропорциональности s между максимальным значением коэффициента поглощения в ИК диапазоне α_{max} и c_{H} в литературе имеются очень существенные разногласия [3,16–19], что отражается на результатах расчета c_{H} по данным ИК спектроскопии. Поэтому известные данные об эффективности протонного обмена, полученные разными авторами, можно сравнивать только при применении одного и того же значения s . В табл. 5 приводятся известные результаты измерения c_{H} до и после проведения протонного обмена в НЛ и их перерасчет либо в соответствии с [3], либо в соответствии с [7] — по приведенным в оригинальных работах значениям α_{max} или A_{int} .

Сравнение пересчитанных значений c_{H} однозначно показывает, что достигнутое нами максимальное значение $c_{\text{H}} \sim 15 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ близко к значению c_{H} , полученному в [11], но при существенно меньших температуре и времени проведения отжига.

Максимальное из известных значений c_{H} было получено в [7], однако в эксперименте использовался достаточно тонкий (0.5 mm) образец. Если количество ионов H^+ , входящих в образец в процессе термообработки, зависит только от ее условий и площади его поверхности, то при толщине образца 2.7 mm по технологии, примененной в [7], было бы получено такое значение

$c_{\text{H}} \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Также отметим, что примененный в [7] процесс требует нанесения на обрабатываемый кристалл проводящих электродов и подведения к нему достаточно высокого напряжения, что с технологической точки зрения существенно сложнее, чем предварительная обработка образца в адипиновой кислоте.

Результаты дополнительно проведенных нами экспериментов по исследованию электрического импеданса образца № 6 в частотном диапазоне $10^{-3} - 10^4 \text{ Hz}$ при $T \geq 370 \text{ K}$ качественно соответствуют полученным ранее для „as grown“ образцов НЛ, что указывает на отсутствие поверхностных слоев с отличающимися от объема электрическими свойствами. Это свидетельствует об однородности электрических свойств образца в полярном направлении и, следовательно, о равномерном распределении ионов H^+ и V_O по объему образца.

Заключение

Установлено, что предварительная обработка кристаллов НЛ в адипиновой кислоте при $T \cong 473 \text{ K}$ позволяет существенно увеличить объемную концентрацию водорода в образце в процессе последующей термохимической обработки во влажном воздухе по сравнению с необработанным. При этом ионы H^+ распределяются по объему образца равномерно.

Отметим, что ни в одной из работ [7,11,20–22] не приводится значение парциального давления $P_{\text{H}_2\text{O}}$ паров H_2O в атмосфере, в которой происходил отжиг кристалла. Однако этот параметр, несомненно, должен влиять на результаты термохимической обработки, так как отжиг НЛ в чистых парах H_2O или D_2O уже при 773 K приводит к сильному восстановительному эффекту и резкому увеличению оптической плотности НЛ в видимом диапазоне [23,24], но не влияет на значение c_{H} [11].

Поэтому исследование термохимической обработки кристаллов НЛ в газовой среде с известным значением P_{H_2O} , несомненно, представляет отдельный интерес — как с точки зрения оптимизации протонного обмена, так и минимизации изменения оптических свойств НЛ в видимом диапазоне.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.Ф. Канаев, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев. ФТТ, **42**(11), 2079 (2000). [I.F. Kanaev, V.K. Malinovskii, N.V. Surovtsev. Phys. Solid State, **42**(11), 2142 (2000). DOI: 10.1134/1.1324054]
- [2] M. Wöhlecke, L. Kovács. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, **25** (1), 1 (2000). DOI: 10.1080/20014091104161
- [3] K. Buse, S. Breer, K. Peithmann, S. Kapphan, M. Gao, E. Krätzig. Phys. Rev. B., **56**, 1225 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.1225
- [4] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития* (Наука, М., 1987)
- [5] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diégués. Adv. Phys., **45**, 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [6] T.R. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* (Springer, Berlin, 2008)
- [7] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. Phys. Rev. B., **45**, 2786 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.45.2786
- [8] J.M. Zavada, H.C. Casey, R.J. States, S.V. Novak, A. Loni. J. Appl. Phys., **77**, 2697 (1995). DOI: 10.1063/1.358738
- [9] А.В. Яценко, А.С. Пригуленко, С.В. Ягупов, Д.Ю. Сугак. ФТТ, **60**(3), 521 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45556.290 [A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yagupov, D.Yu. Sugak, I.M. Sol'skii. Phys. Solid State, **60** (3), 527 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418030344]
- [10] А.С. Пригуленко, А.В. Яценко, С.В. Евдокимов. Кристаллография, **60**(2), 293 (2015). DOI: 10.7868/S0023476115020241 [A.S. Pritulenko, A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov. Cryst. Rep., **60** (2), 267 (2015). DOI: 10.1134/S1063774515020224]
- [11] T. Köhler, E. Mehner, J. Hanzig, G. Gärtner, C. Funke, Y. Joseph, T. Leisegang, H. Stöcker, D.C. Meyer. J. Mater. Chem. C, **9**, 2350 (2021). DOI: 10.1039/d0tc05236a
- [12] G. Dravec, L. Kovács, Á. Péter, K. Polgár, P. Bourson. Phys. Stat. Sol. (c), **4** (3), 1313 (2007). DOI: 10.1002/pssc.200673733.
- [13] A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, A.A. Yatsenko, Ferroelectrics, **576**, 157 (2021). DOI: 10.1080/00150193.2021.1888274
- [14] E.Y. Pun, K.K. Loi, C.F. Mak, P.S. Chung. J. Appl. Phys., **73**, 3114 (1993). DOI: 10.1063/1.353001
- [15] W.X. Hou, T.C. Chong. Ferroelectric Lett., **20**, 119 (1995). DOI: 10.1080/07315179508204292
- [16] W. Bollmann. K. Schlothauer, O.J. Zogal. Kristall und Technik, **11** (12), 1326 (1976). DOI: 10.1002/CRAT.19760111216
- [17] R. Richter, T. Bremer, P. Hertel, E. Krätzig. Phys. Stat. Sol. (a), **114**, 765 (1989). DOI: 10.1002/pssa.2211140241
- [18] R. Müller, L. Arizmendi, M. Carrascosa, J.M. Cabrera. Appl. Phys. Lett., **60**, 3212 (1992). DOI: 10.1063/1.106742
- [19] G. Mandula, M.A. Ellaban, M. Fally. Ferroelectrics, **352**, 118 (2007). DOI: 10.1080/00150190701358217
- [20] E.M. de Miguel-Sanz, M. Carrascosa, L. Arizmendi. Phys. Rev. B, **65**, 165101 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165101.
- [21] M.J. de Rosendo, L. Arizmendi, J.M. Cabrera, F. Agulló-López. Solid St. Commun., **59**, 499 (1986). DOI: 10.1016/0038-1098(86)90696-4
- [22] H. Nagata, T. Sakamoto, H. Honda, J. Ichikawa, E.M. Haga, K. Shima, N. Haga. J. Mater. Res., **11** (8), 2085 (1996). DOI: 10.1557/JMR.1996.0262
- [23] A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.M. Solskii. Solid St. Phenom., **200**, 193 (2013). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.200.193
- [24] A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.I. Syvorotka, Yu.D. Suhak, I.M. Solskii, M.M. Vakiv. Solid St. Phenom., **230**, 233 (2015). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.230.233