

УДК 539.211 : 621.315.6

О. М. Колесников, С. М. Кострицкий

(Кемерово)

ВОДОРОД В НИОБАТЕ ЛИТИЯ

Установлено, что у монокристаллических пластин ниобата лития существуют приповерхностные слои с повышенной на два-три порядка по сравнению с объемом концентрацией водорода ($C = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Эти слои образуются при механических обработках кристаллов за счет неизбежного случайного протонного модифицирования. Их существование проявляется в сложной зависимости от толщины пластин интенсивности и формы полосы валентных колебаний ОН-групп в спектрах ИК-поглощения. Одновременно с этим установлено, что обогащена протонами только верхняя часть слоев с нарушенным относительно объема композиционным составом (отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в слое заметно меньше, чем в объеме). Поэтому для определения композиционного состава кристаллов из данных ИК-спектроскопии необходимо корректно разделять вклады в ИК-поглощение от приповерхностных слоев и объема. Показаны новые пути решения этой задачи. Исследовано влияние обратного ионного обмена в литийсодержащих солях на состав приповерхностных слоев. Так, обработка в расплаве нитрата лития при 263°C ведет к уменьшению концентрации протонов и повышению $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в данных слоях, что вызывает понижение пространственной неоднородности основных параметров кристалла.

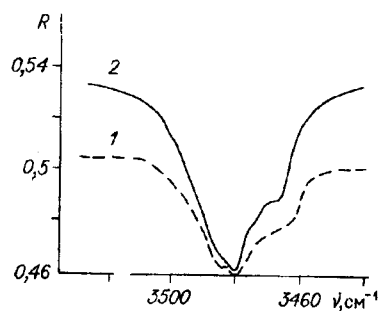
Известно, что монокристаллы ниобата лития (НЛ) LiNbO_3 , выращенные в обычных условиях, содержат заметное количество водорода: $\sim 1,5 \div 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1—4]. Водород существует в решетке НЛ в форме протонов, образующих OH^- -ионы и диффундирующих под действием электрического поля и при реакциях ионного обмена [2]. Присутствие протонов в кристаллах легко устанавливается с помощью измерения поглощения ИК-излучения на частотах валентных колебаний ОН-групп вблизи 3500 см^{-1} [1—5]. Интегральная интенсивность этой полосы поглощения прямо пропорциональна содержанию протонов в кристалле. Кроме того, неоднократно проводились исследования структуры этой полосы с целью ее разделения на элементарные составляющие и выяснения происхождения каждой компоненты [1, 3—5]. Подробный обзор таких работ приведен в [5]. Большой интерес к данной проблеме связан с тем, что, как следует из основных принципов колебательной спектроскопии, анализ положения и формы полосы поглощения предполагает простой путь получения информации о дефектных позициях, занимаемых протонами в решетке. Вместе с тем до сих пор нет общепринятого мнения о происхождении структуры ОН-полосы в НЛ, поэтому существуют различные версии связи компонент полосы с конкретными решеточными позициями водорода в данных кристаллах [4, 5]. Полученные зависимости структуры и формы ОН-полосы от нарушения стехиометрии предлагается использовать для определения соотношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в монокристаллах НЛ. Это имеет большое практическое значение, так как эти кристаллы имеют тенденцию к нестехиометрии, так что отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ всегда меньше единицы и сложным образом зависит от условий выращивания [6, 7], а используемые в технике свойства кристаллов определяются степенью нарушения стехиометрии [6]. Однако при построении зависимостей параметров ОН-полосы от $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$

предполагалось без экспериментального обоснования, что протоны равномерно распределены по всему объему исследуемых образцов. Кроме того, у реальных кристаллов НЛ это отклонение состава от стехиометрического велико (так, в конгруэнтных образцах $[Li]/[Nb] = 0,942$), поэтому для данных кристаллов характерна высокая концентрация собственных дефектов, благодаря чему они толерантны к высокой концентрации различных примесных дефектов, в том числе связанных с внедрением водорода [8]. Из всего вышесказанного следует необходимость уточнения структуры ОН-полосы в ИК-спектрах НЛ, что и является основной целью данной работы.

Нами были измерены спектры ИК-поглощения и отражения монокристаллов НЛ на спектрофотометре "Specord M80". Спектры отражения получены для образцов с $[Li]/[Nb] = 0,942; 0,960; 0,983$ от полированных плоских поверхностей, соответствующих срезам (001), (010), (100), (104), (101). Исследование спектров отражения ИК-излучения показало, что на частотах валентных колебаний ОН-групп наблюдается значительное понижение коэффициента отражения (рис. 1). Проведенные нами исследования [9] показали, что данный эффект обусловлен существованием приповерхностного слоя с повышенной концентрацией протонов и со ступенчатым профилем их распределения на глубину, сравнимую с длиной волны λ ИК-излучения (в нашем случае $\lambda = 2,87$ мкм). Поэтому использование экспериментальных данных о частотно-угловых зависимостях в спектрах ИК-отражения позволило нам с помощью теории из [10, 11] определить, что толщина обогащенного водородом приповерхностного слоя составляет 0,4—0,65 мкм для монокристаллических пластин, вырезанных и полированных в обычных технологических условиях [6, 7] и не подвергнутых специальным термическим или химическим обработкам. Концентрация протонов в слое находится в пределах $10^{20}—10^{21}$ см⁻³ и зависит от условий обработки поверхности и ориентации среза кристалла. При оценке концентрации протонов (C_{H^+}) использовалась линейная экстраполяция зависимости Δl слоя от C_{H^+} , полученной при исследовании протонзамещенных волноводов с различным временем обработки в расплаве бензойной кислоты [12]. Интенсивность полосы зависит от отношения разницы необыкновенных показателей преломления слоя и образца в целом Δn_e к n_e вблизи 3481 см⁻¹. По результатам измерений коэффициента отражения определяем с помощью формул Крамерса — Кронига, что Δn_e изменяется в пределах $\sim -1,25 \div 1,8$. В видимом же диапазоне Δn_e составляет $\sim 1 \cdot 10^{-2}—1 \cdot 10^{-3}$, но из-за малой толщины слоя этой разницы недостаточно для волноводного распространения в нем электромагнитного излучения видимого диапазона. Из полученных результатов в соответствии с данными работы [13] следует, что приповерхностный обогащенный протонами слой в основном образуется при механической резке ниобата лития алмазным кругом в охлаждающей водной среде и во всех случаях имеет близкий к ступенчатому профиль распределения C_{H^+} и Δn_e . Однако на примере протонзамещенных волноводов в НЛ известно [14], что этот ступенчатый профиль можно трансформировать в гауссов отжигом в сухом воздухе при 400—500 °С в течение более 6 ч. Одновременно с этим в спектрах ИК-отражения исчезает полоса колебаний ОН-групп, в то время как интегральная интенсивность этой полосы в спектре ИК-поглощения остается практически неизменной. Данный факт указывает на увеличение толщины обогащенного протонами слоя в 3-4 раза с одновременным уменьшением C_{H^+} и Δn_e для него. Кроме

Рис. 1. Спектры ИК-отражения для пластин (001)-среза монокристаллов $LiNbO_3$, измеренные при угле падения ИК-излучения $\alpha = 20^\circ$:

1 — для кристаллов с $[Li]/[Nb] = 0,960$; 2 — для кристаллов с $[Li]/[Nb] = 0,942$; R — коэффициент отражения



того, содержание протонов в приповерхностном слое дополнительно увеличивается при полировке [13], монодоменизации во внешнем поле [6, 7] и термической обработке монокристаллических пластин во влажной атмосфере [15, 16]. Однако существование у монокристаллов такого пространственно неоднородного распределения протонов, когда их концентрация в приповерхностном слое на два-три порядка выше, чем в объеме, не учитывалось при анализе данных измерений ИК-поглощения. Согласно [17], при таких больших концентрациях ($C_{H^+} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) часть протонов неизбежно должна занимать иные решеточные позиции по сравнению с объемом кристалла, что должно привести к появлению новых компонент в полосе ОН-колебаний. Так, в [13, 18] выдвинуто предположение, что обогащенный протонами слой образуется частично за счет случайного протонного замещения, т. е. топотактической реакции ионного обмена $H^+ \rightleftharpoons Li^+$ между ионами лития приповерхностного слоя кристалла и протонами, образующимися за счет термической диссоциации воды при резке и полировке образцов. Это означает, что у используемых на практике монокристаллических образцов НЛ спектр ИК-поглощения будет представлять суперпозицию спектра приповерхностных слоев и спектра остального объема кристалла.

Действительно, нами обнаружена зависимость формы ОН-полосы в спектрах ИК-поглощения от толщины монокристаллических пластин d , которая находилась в пределах 0,6—14 мм (см. рис. 1, таблицу). С увеличением толщины происходит уменьшение частоты максимума контура полосы. Так, для образца с $[Li]/[Nb] = 0,960$ при $d = 0,8 \text{ мм}$ $\nu_{\text{max}} = 3489 \text{ см}^{-1}$, а при $d = 10 \text{ мм}$ $\nu_{\text{max}} = 3481 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Разложение полосы на элементарные компоненты показывает, что уменьшение ν_{max} происходит в основном за счет перераспределения интенсивности между компонентами 3490 и 3481 см^{-1} . Это, очевидно, обусловлено уменьшением доли приповерхностных протонов B в их общем количестве, находящемся в кристалле:

$$B = 2hC^n \{ 2hC^n + (d - 2h)C^0 \}^{-1}, \quad (1)$$

Параметры компонент ОН-полосы в ИК-спектрах ниобата лития с $[Li]/[Nb] = 0,960$ толщиной $d = 1,1 \text{ мм}$

i	Частота $\nu_j, \text{см}^{-1}$	Отн. интенсивности*		Параметры из [5]**	
		I_j/I_3	I'_j/I'_3	$\nu_j, \text{см}^{-1}$	I_j/I_3
1	3466	0,15	0,42	3465,9	0,17 (0,12)
2	3470	0,4	0,6	3469,7	0,56 (0,6)
3	3481	1,0	1,0	3481,2	1,0
4	3490	0,75	0,5	3490,1	0,69 (0,87)
5	3498	0,35	~0	3498,7	0,28 (0,33)
6	3504	0,15	~0	—	—

* I'_j и I_j определены в соответствии с (2)—(4).

** В скобках указаны значения для кристаллов конгруэнтного состава [5]. Отметим, что при переходе от одного образца к другому с одинаковым композиционным составом и толщиной, которые вырезаны из разных бул, наблюдается изменение абсолютных значений I_j [см^{-1}] и интегральной интенсивности ОН-полосы (рис. 2—4), однако пропорции между I_j (в том числе и I_j/I_3) остаются постоянными.

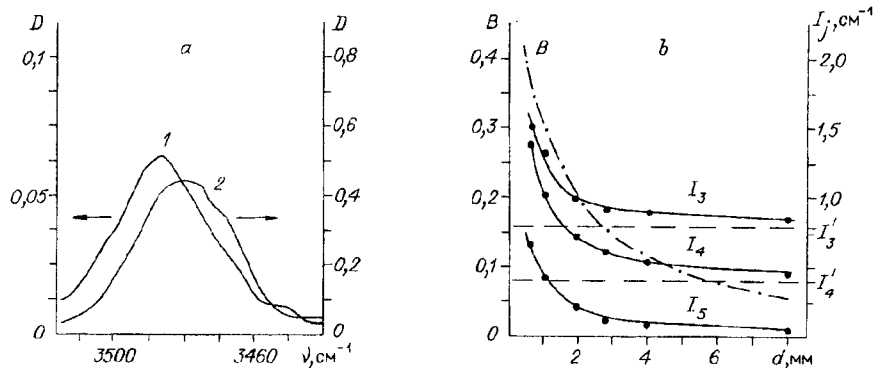


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения для пластин (001)-среза монокристаллов LiNbO_3 ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,960$) разной толщины:

1 — $d = 1,1$, 2 — $d = 10$ мм (а); экспериментальные зависимости интенсивности ИК-поглощения I_j от толщины монокристаллической пластины d для компонент с $\nu_3 = 3481$, $\nu_4 = 3490$, $\nu_5 = 3498$ см^{-1} и расчетная зависимость от d для B , выполненная, согласно (1), при $C^{\text{II}}/C^{\text{O}} = 0,38 \cdot 10^3$, $h = 0,65$ мкм (б). Значения I'_j получены из экстраполяции зависимостей $I_j(d)$ с помощью (4) при $d \rightarrow \infty$ с учетом значений I_j , измеренных для пластин с $d = 14$ мм. Отметим, что $I'_5 = 0$

где C^{II} и C^{O} — концентрации протонов в приповерхностных слоях и в объеме кристалла соответственно.

Так, для пластин с $d = 0,8$ мм два приповерхностных слоя могут содержать 30—50 % от общего количества протонов, тогда как для пластин с $d \geq 10$ мм — только ≤ 4 % (рис. 2, б). Обычно [5] под интенсивностью j -й компоненты I_j в спектре ИК-поглощения подразумевается нормированная к d оптическая плотность D_j на частоте этой компоненты ν_j , т. е. $I_j = D_j/d$. При этом для компонент ОН-полосы в ИК-спектрах НЛ считалось [5], что

$$D_j = k_j C_j d, \quad (2)$$

где k_j — коэффициент поглощения; C_j — концентрация протонов, занимающих решеточные позиции, соответствующие j -й компоненте ОН-полосы.

Однако анализ экспериментальных данных показал, что величины I_j не постоянны, как ожидалось из (2), а явно зависят от d (см. рис. 2, б). Отметим, что зависимости $I_j(d)$ различны для разных компонент. Эта аномалия, очевидно, обусловлена пространственно неоднородным распределением протонов, так как в этом случае

$$D_j = \{(d - 2h)C_j^{\text{O}} + 2hC_j^{\text{II}}\}k_j, \quad (3)$$

Поскольку $d \gg 2h$, то

$$I_j \approx \{C_j^{\text{O}} + (2h/d)C_j^{\text{II}}\}k_j = I'_j \{1 + (2hC_j^{\text{II}}/dC_j^{\text{O}})\} = I'_j \{1 - B_j\}^{-1}, \quad (4)$$

где $I'_j = I_j(d \rightarrow \infty)$. Эта величина может быть получена экспериментально из измерений D_j при больших d .

Величина в (1) будет являться результатом усреднения по всем B_j , которые значительно отличаются друг от друга при заданном d . Так как перекрытие между компонентами очень сильное, то при разделении полосы на составляющие и при определении I_j нами использован подход, развитый в [5]. Форма

реального контура ОН-полосы $P(\nu)$ представлялась как результат свертки функций Лоренца $L_j(\nu)$ и Гаусса $G_j(\nu)$ по всем компонентам ν_j :

$$P(\nu) = A + \sum_{j=1}^6 L_j(\nu)G_j(\nu) \quad (5)$$

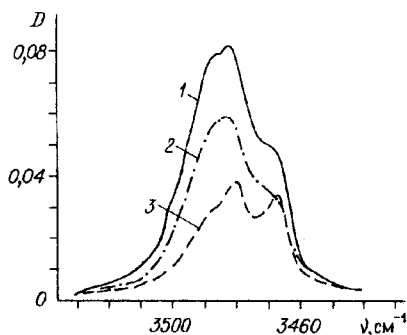
при

$$L_j = I_j \left[1 + \left\{ 2(\nu - \nu_j) / \sigma_j^L \right\}^2 \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$G_j(\nu) = \exp \left[-\ln 2 \left\{ 2(\nu - \nu_j) / \sigma_j^G \right\}^2 \right], \quad (7)$$

где A — фон; σ_j^L и σ_j^G — ширины на полувысоте для чисто лоренцевских и гауссовых контуров соответственно. При расчетах нами были использованы некоторые результаты из [5] (см. таблицу).

Экспериментальные измерения показали, что с увеличением d наблюдается резкое уменьшение вклада высокочастотных компонент с $\nu = 3498$ и 3504 см^{-1} в интегральную интенсивность полосы (см. рис. 2, б) и при $d \geq 10 \text{ мм}$ выделение их из общего контура становится невозможным. Отметим, что эти компоненты характерны для протонзамещенных волноводов, получаемых обработкой кристаллов НЛ в расплаве бензойной кислоты [10, 17, 18], поэтому их можно однозначно связать с результатом топотактической реакции $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ в приповерхностном слое. Однако из вышеприведенных данных следует, что компонента на 3490 см^{-1} характерна как для приповерхностных слоев, так и для объема монокристаллических пластин, поэтому она не может быть связана с топотактической реакцией ионного обмена $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$. Существенно то, что относительная интенсивность этой компоненты $F = I_4 / I_3 = 1,1$ для приповерхностного слоя, что намного выше, чем для объема ($F = 0,5$ в случае $[\text{Li}] / [\text{Nb}] = 0,960$). В то же время измерение спектров ИК-поглощения кристаллов с разным $[\text{Li}] / [\text{Nb}]$, проведенное нами на сравнительно толстых пластинах ($d \geq 3 \text{ мм}$), когда вклад от приповерхностных слоев в интегральную интенсивность ОН-полосы мал, указало на прямую связь между дефицитом лития и интенсивностью компоненты на 3490 см^{-1} (рис. 3). Ранее такая связь была установлена в [5], где сделан вывод о том, что данная компонента обусловлена внедрением протонов в позиции, связанные с собственными комплексными дефектами, которые формируются смещенными ионами ниобия (Nb_{Li}) и литиевыми вакансиями в кристаллах НЛ. Поэтому увеличенное значение F показывает, что дефицит лития в приповерхностных слоях заметно выше, чем в объеме монокристаллических пластин. Возможность существования приповерхностных слоев, обедненных литием, была установлена ранее для монокристаллов НЛ практически стехиометрического состава, когда $[\text{Li}] / [\text{Nb}] \leq 1$ [19]. Там же сообщалось, что толщина слоев достигает $\sim 10 \text{ мкм}$ и в определенных ус-



ловиях их состав соответствует конгруэнтному НЛ, когда $[\text{Li}] / [\text{Nb}] = 0,942$. Наблюдается несоответствие структуры приповерхностных слоев матрице кристалла [20], что приводит к появлению значительных механических напряжений в данных слоях. Эти скрытые напряженные слои образуются

Рис. 3. Спектры ИК-поглощения пластин (001)-среза толщиной $d = 3,4 \text{ мм}$, вырезанных из кристаллов LiNbO_3 разного композиционного состава:

1 — $[\text{Li}] / [\text{Nb}] = 0,942$; 2 — $0,960$; 3 — $0,983$

при механической обработке поверхности и могут быть модифицированы с помощью высокотемпературного отжига [21].

Таким образом, наши результаты подтверждают эти данные и указывают на то, что обогащена протонами только верхняя относительно объема часть слоев с нарушенным композиционным составом. Однако из данных работы [19] также следует, что у кристаллов НЛ конгруэнтного состава отношение $[Li]/[Nb]$ в приповерхностном слое такое же, как и в объеме. Это означает, что для пластин разной толщины, вырезанных из конгруэнтного НЛ, отношение интенсивностей компонент с частотами 3490 и 3481 см^{-1} должно быть постоянным. Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что для проведения количественных оценок композиционного состава кристаллов НЛ из данных ИК-спектроскопии необходимо корректно разделить вклады в ИК-поглощение от приповерхностных слоев и остального объема кристалла. В тех случаях, когда не может быть измерена зависимость ИК-спектра от толщины образца, эта задача может быть приближенно решена через использование метода спектроскопии ИК-отражения. Как известно [10, 11], спектры ИК-отражения содержат информацию только о приповерхностных областях кристалла, а глубина фотометрирования зависит от угла падения ИК-излучения на его поверхность. Сравнивая структуру ОН-полосы в спектрах ИК-отражения и ИК-поглощения (см. рис. 1—3), можно разделить различные вклады в общую форму полосы.

Нами исследовано изменение спектров ИК-поглощения при проведении обратного ионного обмена $Li^+ \rightleftharpoons H^+$ в протонзамещенных и исходных образцах. Для этого кристаллы обрабатывались в расплаве нитрата лития $LiNO_3$, имеющего низкую температуру плавления (263 °С), при которой реакция замещения протекает только в приповерхностном слое на глубину $h \leq 4$ мкм [22], а изменением времени обработки (у нас от 10 до 60 мин) можно плавно регулировать степень обратного ионного обмена. Так, пропорционально увеличению времени обработки образцов в расплаве $LiNO_3$ уменьшается интегральная интенсивность полосы ОН-колебаний. При этом резко уменьшается интенсивность всех высокочастотных компонент с $\nu \geq 3490$ см^{-1} вплоть до полного исчезновения компонент 3498 и 3504 см^{-1} при больших временах обработки (см. таблицу). Уменьшение интенсивности компонент 3504 и 3498 см^{-1} , очевидно, связано только с уменьшением C_{H^+} в приповерхностных слоях, тогда как в уменьшение интенсивности компоненты на 3490 см^{-1} , наряду с этим фактором, вносит значительный вклад изменение композиционного состава приповерхностных слоев, обусловленное внедрением лития. Так же уменьшается, хотя и менее значительно по сравнению с высокочастотными компонентами, интенсивность линии 3481 см^{-1} , в то время как интенсивность линий 3470 и 3456 см^{-1} существенно увеличивается. В результате этого центр «тяжести» общего контура полосы сдвигается в сторону меньших частот до 3478—3475 см^{-1} . Количественно сдвиг зависит от толщины пластин и является наиболее очевидным в случае тонких образцов ($d \leq 2$ мм), когда вклад объемных протонов в интегральную интенсивность полосы минимален. Отметим, что простой термический отжиг кристаллов в сухой атмосфере при температуре 263 °С в течение 1—6 ч не приводит к заметным изменениям структуры и интенсивности данной полосы в спектрах ИК-поглощения и ИК-отражения. В ранее проведенных исследованиях [12, 14] отмечено, что заметное влияние такой отжиг оказывает только при $T \geq 400$ °С.

Из всего этого следует, что обработка кристаллов НЛ в расплаве $LiNO_3$ приводит не только к замещению протонов ионами лития, но и к переходу протонов из решеточных позиций, которым соответствует линия 3481 см^{-1} , в позиции с $\nu = 3470$ и 3466 см^{-1} . Это указывает на принципиальное отличие позиции с $\nu_3 = 3481$ см^{-1} от позиций с $\nu = 3470$ и 3466 см^{-1} . Тем самым опровергается предположение [1, 3, 5] о том, что различие их частот обусловлено существованием трех различных длин связей О—О в кислородных октаэдрах для идеальной структуры НЛ. Более того, возможно сведение контура полосы

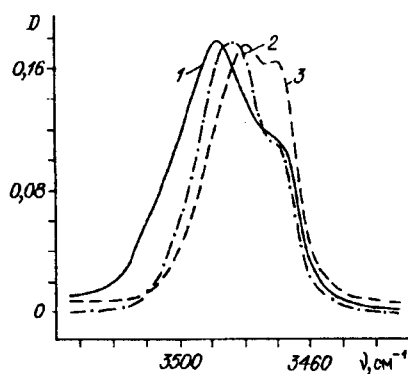


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения пластин (001)-среза толщиной $d = 1,84$ мм с различным временем обработки в расплаве LiNbO_3 :
1 — 0; 2 — 10; 3 — 40 мин (на рис. 2–4 приведены спектры с корректировкой на уровень фона А (5))

только к одной линии с $\nu = 3466 \text{ см}^{-1}$ для кристаллов, выращенных в особых условиях, когда достигается состав с $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \leq 1$ [5].

Из вышеизложенного следует, что спектр приповерхностных слоев содержит все шесть компонент, тогда как спектр объема кристалла — только четыре компо-

ненты: $3466, 3470, 3481, 3490 \text{ см}^{-1}$. Относительные интенсивности всех компонент так же, как и интегральная интенсивность ОН-полосы, сильно зависят от композиционного состава монокристаллических образцов. Измерения спектров ИК-поглощения пластин одинаковой толщины, но с разным $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ показали, что с ростом содержания Li происходит уменьшение интегральной интенсивности ОН-полосы. Так, для образцов с $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,942$ и $0,983$ интенсивность данной полосы отличается в 2,5 раза. Это противоречит данным работы [5], где наблюдается рост интегральной интенсивности ОН-полосы с ростом отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$. Такое несоответствие результатов, очевидно, связано с тем, что не учитывалось случайное протонное модифицирование приповерхностного слоя, которое также зависит от данного отношения.

Изменения структуры полосы при обработке НЛ в расплаве LiNO_3 подобны тем, что наблюдаются при переходе от кристаллов с низким $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ к кристаллам с высоким отношением $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$, о чем свидетельствует сравнение наших результатов (см. рис. 3, 4) и данных работы [5]. Однако обработка в LiNO_3 затрагивает только приповерхностные слои, следовательно, говорить о заметном изменении отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ за счет внедрения лития из литийсодержащего расплава можно лишь для приповерхностного слоя. Отметим, что такое уменьшение C_{H^+} и повышение $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в данном слое, согласно [23], вызовет заметное уменьшение пространственной неоднородности основных параметров кристаллов НЛ. Это, безусловно, представляет практический интерес, особенно при создании устройств, использующих приповерхностные слои таких кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovacs L., Szalay V., Capelletti R. Stoichiometry dependence of OH^- absorption band in LiNbO_3 crystals // Sol. St. Commun. 1984. 52, N 12. P. 1029.
2. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of H—D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO_3 // Phys. Rev. B. 1992. 45, N 6. P. 2786.
3. Savatinova I. T., Kuneva M., Jordanov B., Kolev D. IR absorbance in proton-exchanged LiNbO_3 optical waveguides // J. Mol. Struct. 1990. 219. P. 165.
4. Birnie D. P. Hydrogen defects and optical damage in LiNbO_3 // Proc. SPIE. 1988. 968. P. 81.
5. Kovacs L., Wohlecke M., Jovanovic A. et al. Infrared absorption study of the OH vibrational band in LiNbO_3 crystals // J. Phys. Chem. Sol. 1991. 52, N 6. P. 797.
6. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития. М.: Наука, 1975.
7. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987.
8. Schirmer O. F., Tiemann O., Wohlecke M. Defects in LiNbO_3 // J. Phys. Chem. Sol. 1991. 52, N 1. P. 185.
9. Кострицкий С. М., Колесников О. М. Эффекты, связанные с приповерхностным протонным модифицированием кристаллов ниобата лития // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. 57, № 3.
10. Кострицкий С. М., Колесников О. М. Особенности спектров ИК-отражения протонзамещенных кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 1993. 74, № 2.

11. Поверхностные поляритоны /Под ред. В. М. Аграновича, Д. Л. Миллса. М., 1985.
12. Richter R., Bremer T., Hertel P., Kratzig E. Refractive index and concentration profiles of proton-exchanged LiNbO₃ waveguides // Phys. St. Sol. (a). 1989. 114. P. 765.
13. Сергеев А. Н., Анненков А. Н., Сутулин С. Н., Бородин Ю. В. Протонное модифицирование оксидов и оксидных пленок // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. Вып. 1 (1486). М.: ЦНИИ «Электроника», 1990.
14. Loni A., De La Rue R. M., Zavada J. M. et al. Direct comparison of hydrogen depth distributions and refractive index profiles in annealed proton-exchanged Z-out LiNbO₃ waveguides // Electron. Lett. 1991. 27, N 14. P. 1245.
15. Nozawa T., Miyazawa H., Miyazawa S. Water vapor effects on titanium diffusion into LiNbO₃ substrates // Jap. J. Appl. Phys. 1990. 29, N 10. P. 2180.
16. Canali C., De Bernardi C., De Sario M. et al. Effects of water vapor on refractive index profiles in Ti : LiNbO₃ planar waveguides // J. Lightwave Technol. 1986. 4, N 7. P. 951.
17. Rice C. E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃ // J. Sol. St. Chem. 1986. 64, N 1. P. 188.
18. Kostritskii S. M., Kolesnikov O. M., Sutulin S. N., Igolinskaya M. A. The effects connected with near-surface proton exchange (PE) of lithium niobate crystals // Ferroelectrics Lett. 1991. 13, N 3. P. 55.
19. Stahl K., Kvick A., Abrahams S. C. A synchrotron X-ray study of the surface layer in stoichiometric LiNbO₃ on modulation by an applied electric field // Acta Cryst. 1990. A6. P. 478.
20. Никулова Г. А., Морозов А. Н., Воронов В. В. и др. Трехкристальная рентгеновская спектроскопия приповерхностных слоев нецентросимметричных кристаллов LiNbO₃ // Поверхность. 1989. № 9.
21. Никулова Г. А., Блистанов А. А., Воронов В. В., Макаревская Е. В. Влияние отжига на состояние приповерхностных слоев кристаллов ниобата лития // Кристаллография. 1989. 34, № 5.
22. Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н. Особенности ионного обмена в H : LiNbO₃ волноводах // ЖТФ. 1990. 60, № 9.
23. Bordui P. F., Norwood R. G., Bird C. D., Calvert G. D. Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals // J. Cryst. Growth. 1991. 113. P. 61.

Поступила в редакцию 23 января 1995 г.

Реклама продукции в нашем журнале — залог Вашего успеха!