

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.002

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3 РАЗНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

Любовь Александровна Бобрева¹, Роман Алексеевич Титов²

^{1,2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹l.bobreva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH-групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO), $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0,003) : Mg (0,65 мас. %). Установлено: полосы поглощения на ИК-спектре можно отнести к двум группам. К первой группе относятся полосы поглощения в диапазоне частот 3465–3488 cm^{-1} , связанные с нарушением стехиометрии в кристалле из-за наличия точечных дефектов (V_{Li} , Nb_{Li}) и образованных с ними комплексных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$. Ко второй группе относятся полосы поглощения в диапазоне частот 3490–3590 cm^{-1} , связанные с изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и образования комплексных дефектов ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$).

Ключевые слова:

ниобат лития, монокристалл, ИК-спектры, OH-группы, стехиометрия, легирование

Для цитирования:

Бобрева, Л. А., Титов Р. А. Особенности формирования комплексных дефектов в кристаллах LiNbO_3 разного состава и генезиса // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 12–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.002.

Original article

PECULIARITIES OF FORMATION OF COMPLEX DEFECTS IN LiNbO_3 CRYSTALS OF DIFFERENT COMPOSITION AND GENESIS

Lyubov A. Bobreva¹, Roman A. Titov²

^{1,2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹l.bobreva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

Abstract

Single crystals $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$ (6.0 wt. % K_2O), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5.29 mol % MgO), $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.003) : Mg (0.65 wt. %) were studied by infrared absorption spectroscopy in the area of valent vibrations of OH-groups. It was found that the absorption bands on the infrared spectrum can be referred to two groups. The first group includes absorption bands in the 3465–3488 cm^{-1} frequency range related to stoichiometry disturbances in the crystal due to the presence of point defects (V_{Li} , Nb_{Li}) and complex defects $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ formed with them. The second group includes absorption bands in the frequency range 3490–3590 cm^{-1} related to changes in the mechanism of dopant entry into the crystal structure and formation of complex defects ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$).

Keywords:

lithium niobate, single crystal, IR spectra, OH groups, stoichiometry, doping

For citation:

Bobreva, L. A., Titov R. A. Peculiarities of formation of complex defects in LiNbO_3 crystals of different composition and genesis // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 12–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.002.

Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) широко востребован во многих областях оптики и электроники из-за его нелинейно-оптических свойств. Ниобат лития представляет собой кислородно-октаэдрическую нестехиометрическую фазу переменного состава с широкой

областью гомогенности на фазовой диаграмме [1–3]. Для получения композиционно и оптически однородного кристалла необходимо использовать шихту строго конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) [1–3]. По этой причине, из-за большого содержания ниобия в смеси, при формировании структуры кристалла в процессе его роста из расплава конгруэнтного состава происходит образование точечных структурных дефектов [1, 3, 4]: катионов ниобия, локализованных как в литиевом (Nb_{Li}), так и в вакантном (Nb_{v}) кислородном октаэдре. Для формирования электронейтральности в структуре кристалла вышеуказанные точечные структурные дефекты компенсируются, как правило, вакансиями в литиевых (V_{Li}) и ниобиевых (V_{Nb}) позициях [1, 4, 5]. Для описания дефектной структуры кристалла ниобата лития был создан ряд сплит-моделей [4, 5]. Согласно работам, посвященным моделированию дефектной структуры кристаллов ниобата лития, наибольшее признание получила модель Li-вакансий [3–6].

Существует несколько способов, позволяющих устранить основные точечные дефекты, и в некоторых случаях повысить величину стехиометрии ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) кристалла LiNbO_3 :

1. Выращивание кристаллов LiNbO_3 из расплава с высоким содержанием щелочного компонента ($\approx 58,6$ мол. % Li_2O) [7, 8].
2. Выращивание кристаллов методом High Temperature Top Seeded Solution Growth (HTTSSG) из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса (K_2O , Na_2O , Rb_2O , Cs_2O) [6, 8–10].
3. Введение «нефоторефрактивной» легирующей примеси (Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.) в пределах пороговых концентраций в шихту конгруэнтного состава.

Согласно литературным данным, концентрация атомов водорода в кристаллах ниобата лития разного генезиса, выращенных в воздушной атмосфере, варьируется от 10^{18} до 10^{19} см^{-3} [11]. Атом водорода связывается с атомом кислорода, образуя гидроксильный комплекс OH^- . Данный комплекс проявляется на ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп в диапазоне частот $3420\text{--}3590$ см^{-1} . Ввиду того, что атом водорода чрезвычайно восприимчив к малейшим изменениям кристаллического поля кристалла ниобата лития, метод ИК-спектроскопии является чрезвычайно информативным для изучения комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей.

В данной работе методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (12,1 мас. % K_2O) [6], $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO), $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}(0,003) : \text{Mg}$ (0,65 мас. %). Полученные данные позволяют проследить эволюцию валентных колебаний OH^- -групп в зависимости от дефектной структуры кристалла и генезиса.

Методика эксперимента

Кристаллы, исследованные в данной работе, были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2» из платиновой оснастки. Кристаллы, по составу близкие к стехиометрическим ($R \sim 1$), выращивались двумя методами: из расплава с $\sim 58,6$ мол. % Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$) и методом HTTSSG из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6,0 мас. % флюса K_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O). Согласно работе [7], при содержании K_2O более 6 мас. % происходит кристаллизация двух фаз, однако в других исследованиях [6, 9] были получены монофазные стехиометрические кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}} : \text{K}_2\text{O}$ высокого оптического качества из расплавов с содержанием флюса K_2O 12–16 мол. %. Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (12,1 мас. % K_2O), полученный в работе [6], выбран в качестве образца сравнения.

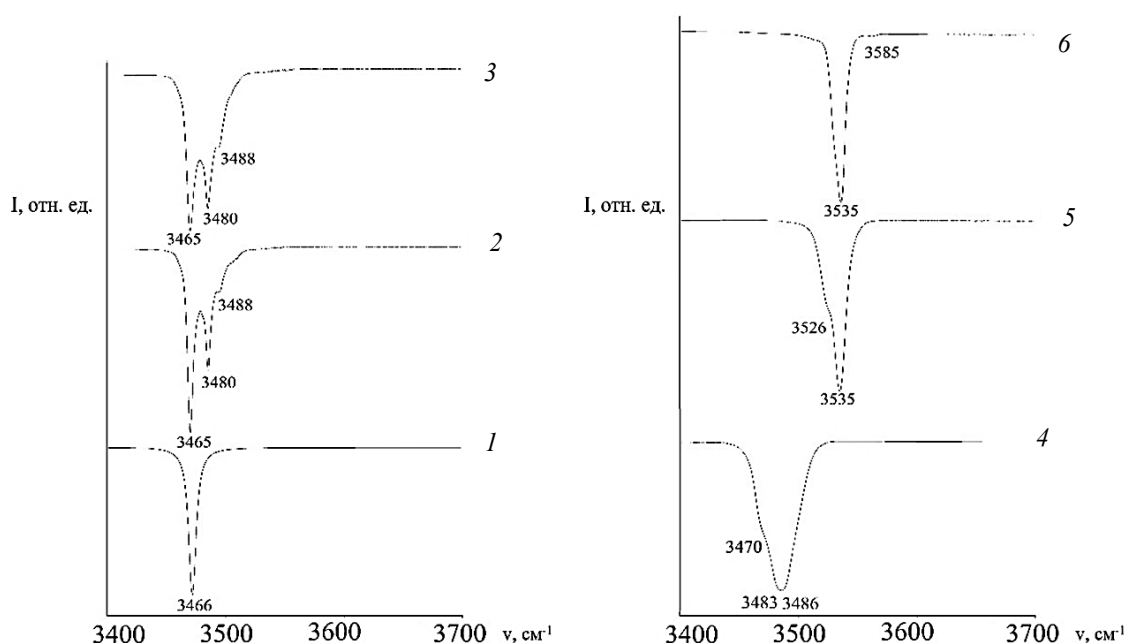
Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}(0,003) : \text{Mg}$ (0,65 мас. %) были получены методом прямого легирования [2]. Монокристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}(0,003) : \text{Mg}$ (0,65 мас. %) были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига. Для регистрации спектров ИК-поглощения образцы вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры приблизительно $8 \times 7 \times 6$ мм^3), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями кристалла X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно шлифовались и полировались. Регистрация спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп была выполнена на спектрометре IFS 66 v/s фирмы Bruker.

Результаты и их обсуждение

В кристаллах ниобата лития имеются три длины связи О-О (272, 288 и 336 пм), на которых может располагаться атом водорода [11]. Различия в длинах связей зависят от состава кристалла, а также от степени искажения кислородных октаэдров O_6 основными и легирующими катионами [6]. Соответственно, в ИК-спектре кристалла $LiNbO_3$ будут проявляться несколько полос поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп, которые можно разделить на несколько групп.

К первой группе можно отнести полосы поглощения с частотой в диапазоне $3465\text{--}3488\text{ см}^{-1}$, связанные с нарушением стехиометрии ($R = 1$) кристалла. Отклонение от стехиометрии изменяет катионную подрешетку кристалла, а также приводит к изменению его вторичной (дефектной) структуры (формирование точечных структурных дефектов — Nb_{Li} и V_{Li}) [4, 6]. Более того, кислородная подрешетка кристаллов ниобата лития также не всегда совершенна и стабильна, о чем свидетельствует испарение оксида лития с поверхности расплава при выращивании кристалла, дефицит кислорода в пентаоксиде ниобия и др. [1–3].

Согласно модели литиевых вакансий, структура дефектного комплекса состоит из точечного дефекта Nb_{Li} , окруженного тремя близрасположенными точечными дефектами V_{Li} , и точечного дефекта V_{Li} , связанного с гидроксильной группой OH^- [6]. Отрицательно заряженный точечный дефект $(V_{Li})^-$ притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, который располагается на длинных О-О связях (336 пм) [6, 11]. Это приводит к формированию комплексного дефекта $(V_{Li}-OH)$ в кристалле $LiNbO_3$. Основная полоса поглощения при 3466 см^{-1} характерна для стехиометрического кристалла (50 мол. % Li_2O) (рис., кривая 1). Полосы поглощения в диапазоне частот $3480\text{--}3488\text{ см}^{-1}$ связаны с точечными дефектами, обусловленными отклонением стехиометрии от 1. В кристаллах $LiNbO_{3\text{стех}}$ и $LiNbO_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), выращенных из расплавов с содержанием 58,6 мол. % Li_2O и примерно 58,0 мол. % щелочного компонента (48,6 мол. % Li_2O + 9,3 мол. % K_2O) соответственно, регистрируются только три относительно узкие полосы поглощения с частотой 3465, 3480 и 3488 см^{-1} (рис., кривые 2–3). Для кристалла конгруэнтного состава комплексным дефектам $(V_{Li}-OH)$ на ИК-спектре в области валентных колебаний водородной связи соответствуют полосы поглощения с частотой 3470, 3483 и 3486 см^{-1} соответственно (рис., кривая 4).



Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов $LiNbO_3$:
1 — $LiNbO_{3\text{стех}}$ (12,1 мас. % K_2O) [6]; 2 — $LiNbO_{3\text{стех}}$; 3 — $LiNbO_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O); 4 — $LiNbO_{3\text{конг}}$;
5 — $LiNbO_3 : Mg$ (5,29 мол. % MgO); 6 — $LiNbO_3 : Gd(0,003) : Mg$ (0,65 мас. %)

Ко второй группе, согласно ИК-спектрам (см. рис.), можно отнести полосы поглощения с частотой в диапазоне $3490\text{--}3590\text{ см}^{-1}$, обусловленные изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и соответствующие колебаниям комплексных дефектов $\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$ и $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$. Положение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, в структуре нестехиометрических кристаллов меняется в зависимости от вида и концентрации легирующей примеси [6, 11]. Эффект пороговых концентраций возникает по причине увеличения концентрации легирующего компонента выше определенного значения, индивидуального для каждого легирующего элемента. Внедрение данной примеси в структуру кристалла ниобата лития приводит к изменению подрешетки дефектов, что в значительной степени влияет на механизмы компенсации заряда. При увеличении концентрации легирующей примеси до концентрационного порога примерно в 5,5 мол. % MgO большинство точечных структурных дефектов Nb_{Li} будет вытеснено катионами Mg^{2+} . Катионы магния, в свою очередь, начнут внедряться в основные базовые позиции катионов Nb и Li , что приведет к разупорядочению катионной подрешетки кристалла и формированию комплексных дефектов $\text{Mg}_{\text{Nb}}\text{-OH}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH-Mg}_{\text{Nb}}$. На ИК-спектрах поглощения образование таких комплексных дефектов сопровождается сдвигом частот в длинноволновую область (рис., кривая 5).

При концентрации катионов $\text{Gd}^{3+} \approx 0,003$ мас. % в кристаллах LiNbO_3 двойного легирования происходит внедрение легирующей примеси в ниобиевые октаэдры. Одновременно с процессом образования дефектов Gd_{Nb} возникают дефектные центры Mg_{Li} и Mg_{Nb} . Таким образом, происходит формирование самокомпенсирующихся пар: $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-Mg}_{\text{Nb}}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-Gd}_{\text{Nb}}$. Данные пары, обладающие большим эффективным отрицательным зарядом, притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, и образуют комплексные дефекты: $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH-Mg}_{\text{Nb}}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH-Gd}_{\text{Nb}}$. Данным комплексным дефектам соответствуют полосы поглощения с частотами 3535 и 3585 см^{-1} соответственно (рис., кривая 6).

На основе ИК-спектров поглощения можно рассчитать концентрацию OH^- -групп в исследованных кристаллах по методу Клавира [12]. Точность расчета определяется сложностью спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп.

Концентрация OH^- -групп
в исследуемых образцах

Кристалл	Концентрация OH^- -групп, см^{-3}
$\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$	$3,26 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$	$1,58 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O)	$2,49 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO)	$2,76 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0,003) : Mg (0,65 мас. %)	$3,2 \cdot 10^{17}$

Согласно полученным данным, кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ обладает минимальной концентрацией OH^- -групп из ряда исследованных в данной работе кристаллов, а кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ — максимальной (табл.). Большая концентрация OH^- -групп в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ обусловлена отличием величины стехиометрии данного кристалла от 1, что приводит к образованию точечных дефектных центров (Nb_{Li} и V_{Li}) и, как следствие, к росту концентрации OH^- -групп по причине формирования комплексных дефектов ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$). В кристалле

$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, концентрация OH^- -групп возрастает. Это можно объяснить изменением стехиометрии (уменьшение отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$) и увеличением количества точечных дефектных центров (V_{Li}) в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O). Уменьшение концентрации дефектов, обусловленных присутствием OH^- -групп, в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0,003) : Mg (0,65 мас. %), по сравнению с $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, обусловлено разными механизмами вхождения легирующих примесей в структуру кристалла и, как следствие, образованием других комплексных дефектов.

Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO)

и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd} (0,003) : \text{Mg} (0,65 \text{ мас. \%})$. Полученные данные позволяют разделить полосы поглощения на ИК-спектрах на две группы. К первой группе относятся полосы поглощения, соответствующие изменению стехиометрии в кристалле и образованию комплексных дефектов ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$). Диапазон частот таких колебаний $3465\text{--}3488 \text{ см}^{-1}$. Нарушение стехиометрии кристалла приводит к увеличению числа точечных дефектных центров (Nb_{Li} , V_{Li}) и концентрации OH^- -групп. Таким образом, максимальное и минимальное значение расчетной концентрации OH^- -групп среди исследованных нами кристаллов характерно для $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ соответственно. Частота валентных колебаний OH^- -групп может служить идентификатором не только для определения изменения стехиометрии кристалла LiNbO_3 , но и для оценки степени приближения к пороговому значению легирующей примеси. Ко второй группе с диапазоном частот колебаний $3490\text{--}3590 \text{ см}^{-1}$ относятся полосы поглощения, связанные с изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла, отнесенные к комплексным дефектам ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$).

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
3. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
4. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi [et al.] // J. Solid State Chemistry. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
5. Computer — simulation studies of intrinsic defects in LiNbO_3 / H. J. Donnerberg [et al.] // Physical Review. 1989. Vol. 40, No. 17. P. 11909–11916.
6. Growth, defect structure, and THz application of stexiometric lithium niobate / K. Lengyel [et al.] // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628.
7. Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / Палатников Михаил Николаевич. Апатиты, 2011. 457 с.
8. Физико-химические условия кристаллизации стехиометрического ниобата лития в системе $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ / И. В. Бирюкова [и др.] // Сборник тезисов IX национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 16–20 октября 2000 г.). М.: Наука, 2000. С. 443.
9. Growth of stexiometric LiNbO_3 crystals by top seeded solution growth method / K. Polgar [et al.] // J. Crystal Growth. 1997. Vol. 177, No. 3–4. P. 211–216.
10. Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Казарян Л. М. Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью K_2O // Доклады национальной академии наук Армении. Сер. Физика. 2000. Т. 200, № 2. С. 134–140.
11. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
12. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2786–2799.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defecty, fotorefractciya, kolabatelniy spektr, polyaritony* [Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectra Polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.
2. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fyndamentalnye aspect texnologii silno legirovannyx kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of technology of heavily alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS, 2017, 241 p.

3. Kuzminov Y. S. *Electroopticheskuyu u nelineynoopticheskiyu cristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical lithium niobate crystal]. Moscow, Nauka, 1987, 262 p.
4. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal Solid State Chemistry*, 1992, Vol. 101, pp. 340–352.
5. Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer A. F. Computer — simulation studies of intrinsic defects in LiNbO_3 . *Physical Review*, 1989, Vol. 40, No. 17, pp. 11909–11916.
6. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of cexiometric lithium niobate. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, pp. 040601–040628.
7. Palatnikov M. N. *Materialy elektronnoy tekhniki na osnove segnetoelektricheskikh monokristallov i keramicheskikh tverdykh rastvorov niobato-tantalatov shchelochnykh metallov s mikro- i nanostrukturami. Diss. dokt. tekhnicheskikh nauk.* [Materials of electronic equipment on the basis of ferroelectric monocrystals and ceramic solid solutions of niobates-tantalates of alkali metals with micro- and nanostructures. Dr. Sci. (Engineering) diss.]. Apatity, 2011, 457 p.
8. Biryukova I. V., Gabrielyan V. T., Kalinnikov V. T., Makarov D. V., Palatnikov M. N. Fiziko-himicheskie usloviya kristallizatsii stekhiometricheskogo niobata litiya v sisteme $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ [Physical and chemical conditions of crystallization of stoichiometric lithium niobate in the system $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$]. *Sbornik tezisov IX nacional'noj konferencii po rostu kristallov (Moskva, 16–20 oktyabrya 2000 g.)* [Proceedings of the IX National Conference on Crystal Growth, Moscow, 2000 October 16–20]. Moscow, Nauka, 2000, pp. 443. (In Russ.).
9. Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs. Growth of stexiometric LiNbO_3 crystals by top seeded solution growth method. *Journal of Crystal Growth*, 1997, Vol. 177, No. 3–4, pp. 211–216.
10. Balasanyan R. N., Gabrielyan V. T., Ghazaryan L. M. Issledovanie kristallov niobata litiya, vyrashchennykh iz rasplava s primes'yu K_2O [Study of lithium niobate crystals grown from melt with K_2O admixture]. *Doklady nacional'noj akademii nauk Armenii. Ser. Fizika* [Reports of National Academy of Sciences of Armenia. Ser. Physics], 2000, Vol. 200, No. 2, pp. 134–140. (In Russ.).
11. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, Vol. 45, No. 5, pp. 349–392.
12. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal. *Physical Review B*, 1992, Vol. 45, pp. 2786.

Сведения об авторах

Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Р. А. Титов — младший научный сотрудник.

Information about the authors

L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher;
R. A. Titov — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.