

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 554.015.4:621.372.8

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

Влияние влажности бензойной кислоты на процесс протонного обмена в кристаллах ниобата лития

И. В. Петухов[✉], В. И. Кичигин, А. Р. Корнилицын, А. С. Якимов

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990, Российская Федерация

Аннотация

Цель данной работы – изучение влияния примесей воды в бензойной кислоте, используемой в качестве источника протонов при проведении протонного обмена на кристаллах ниобата лития, на процесс формирования протонообменных волноводов, их структуру и фазовый состав.

Для проведения исследований использовались методы призмного ввода, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ИК-поглощения, оптической микроскопии в поляризованном свете. Установлено, что увеличение содержания влаги в бензойной кислоте оказывает влияние на оптические характеристики волноводов, несколько увеличивает напряжения (деформации) протонообменных слоев. Последующий отжиг в значительной мере выравнивает характеристики волноводов.

При проведении протонного обмена следует учитывать содержание влаги в бензойной кислоте для получения воспроизводимых и стабильных характеристик интегрально-оптических устройств с протонообменными волноводами.

Ключевые слова: ниобат лития, протонный обмен, волновод, структура, фазовый состав, бензойная кислота, расплав, влажность

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-42-596001.

Для цитирования: Петухов И. В., Кичигин В. И., Корнилицын А. Р., Якимов А. С. Влияние влажности бензойной кислоты на процесс протонного обмена в кристаллах ниобата лития. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 295–303. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

For citation: Petukhov I. V., Kichigin V. I., Kornilitsyn A. R., Yakimov A. S. The influence of benzoic acid moisture on the proton exchange process in lithium niobate crystals. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 295–303. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

© Петухов И. В., Кичигин В. И., Корнилицын А. Р., Якимов А. С., 2024



1. Введение

Протонный обмен (ПО) – одна из основных современных технологий получения оптических волноводов в кристаллах ниобата лития (НЛ) для изготовления различных интегрально-оптических устройств [1, 2]. Наиболее широко применяемым источником протонов при ПО служит бензойная кислота (БК) [3–5]. При погружении НЛ в расплавленную БК часть ионов лития в поверхностном слое кристалла LiNbO_3 замещается ионами водорода, и образуется твердый раствор $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Глубина проникновения протонов в LiNbO_3 в зависимости от условий колеблется от долей мкм до нескольких мкм. В результате ПО показатель преломления n_e поверхностного (протонообменного) слоя кристалла увеличивается [3, 6–9], что является предпосылкой возникновения волноводных свойств данного слоя.

Непосредственно после протонного обмена и последующего отжига, в зависимости от значения нормированной концентрации x протонов, может формироваться семь различных фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [3, 8]. Образование α -фазы ($x < 0.12$) при послеобменном отжиге обеспечивает стабильные оптические характеристики волноводов и восстановление электрооптического коэффициента.

Несмотря на то, что ПО – широко используемый технологический процесс, его отдельные аспекты продолжают активно исследовать [10–12].

Для получения воспроизводимых характеристик волноводов недостаточно строго контролировать продолжительность ПО и отжига, а также температурный режим. На процесс формирования оптических волноводов влияет химический состав ниобата лития [13]. В конгруэнтном ниобате лития, обычно используемом для изготовления интегрально-оптических устройств, соотношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ может изменяться у различных производителей [13, 14], поэтому характеристики формируемых волноводов также будут отличаться.

На процесс протонного обмена также влияет наличие примесей в бензойной кислоте, в том числе примесей воды. Содержание влаги в БК у различных производителей различается, на влажность БК также влияют условия и продолжительность хранения бензойной кислоты. Влияние примесей влаги в БК на процесс ПО отмечалось в ряде работ [15–18].

Ранее было показано, что бензойная кислота в расплавах присутствует преимущественно в недиссоциированном состоянии в виде димеров [19]. Примеси влаги увеличивают электро-

проводность расплавов бензойной кислоты, способствуют ее диссоциации и несколько ускоряют протонный обмен [20].

Данная работа является продолжением ранее проведенного исследования электропроводности расплавов бензойной кислоты с контролируемым содержанием примесей влаги [20]. Целью работы было установление влияния контролируемого содержания влаги в БК на процесс протонного обмена, фазовый состав протонообменных слоев и оптические характеристики ПО-волноводов.

2. Экспериментальная часть

Чтобы оценить влияние примесей влаги на процесс ПО, использовали несколько образцов бензойной кислоты: 1) бензойная кислота марки ч.д.а. в состоянии поставки (в дальнейшем этот образец называется необработанной БК (НБК)); 2) БК после сушки в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция в течение 7 суток (ОБК); 3) БК после выдержки в условиях относительной влажности воздуха 100 % в течение 5–7 суток (ВБК). При сушке над обезвоженным CaCl_2 масса БК уменьшилась примерно на 0.02 %, при выдержке в условиях 100 % влажности масса БК увеличилась на ~0.02 %.

Для исследования использовались образцы конгруэнтного ниобата лития (Х-срез) производства CQT (КНР) размером $15 \times 10 \times 1$ мм. Протонный обмен производился в расплаве бензойной кислоты при температуре 175 °С в течение 6 ч, что приводило к образованию многомодового волновода. После ПО реактор с образцами извлекался из печи для охлаждения до комнатной температуры. Послеобменный отжиг проводился в атмосфере воздуха при 370 °С.

Для полученных планарных волноводов методом призмного ввода при использовании обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [21] определяли профили приращения показателя преломления необыкновенного луча $\Delta n_e(x)$ по глубине волновода и значения $\Delta n_e(0)$ на поверхности волновода при длине волны $\lambda = 0.633$ мкм.

Для наблюдения изменений на поверхности протонообменного слоя кристалла НЛ, вызванных фазовыми превращениями, использовали метод оптической микроскопии в поляризованном свете (Olympus BX 51).

Рентгеноструктурные исследования образцов ниобата лития проводили на двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении Со-анода (длина волны $\lambda_p = 1.62073$ Å). Регистриро-

вали $\theta/2\theta$ -кривые, из которых затем определяли величины деформации ϵ_{33} в направлении нормали к поверхности по формуле Вульфа – Брэгга:

$$\epsilon_{33} = \Delta d/d = -\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta,$$

где Δd – изменение межплоскостного расстояния d , $\Delta\theta$ – угловое расстояние между максимумами дифракционного отражения от подложки ниобата лития и от соответствующей ПО-фазы, θ – брэгговский угол отражения.

Образцы ниобата лития после ПО также исследовали методом спектроскопии ИК-поглощения на спектрофотометре Hewlett Packard Spectrum Two в диапазоне 400–6000 см^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

Профиль показателя преломления волноводов после ПО имеет ступенчатый характер (рис. 1). Во всех трех случаях величины $\Delta n_e(0)$ имеют близкие значения, что, вероятно, свидетельствует о качественно одинаковом фазовом составе самого верхнего слоя протонообменной области. Глубина волноводного слоя, полученного в ВБК, заметно выше, чем для двух других образцов БК. Это указывает на более интенсивный характер ПО в присутствии примесей воды.

На ИК-спектрах образцов после протонного обмена (рис. 2) можно отметить следующую за-

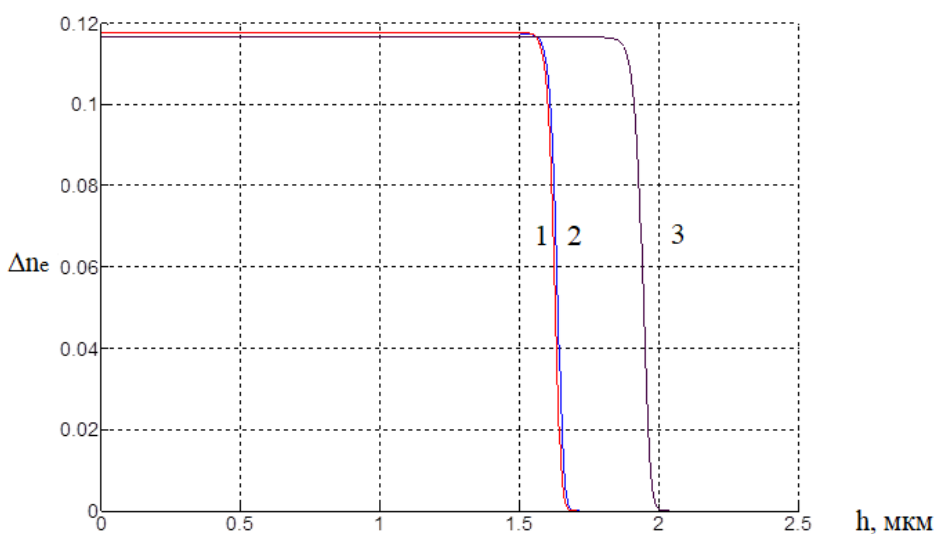


Рис. 1. Профили приращения показателя преломления протонообменных волноводов, ПО 175 °С, 6 ч в расплавах различных образцов бензойной кислоты: 1 – ОБК, 2 – НБК, 3 – ВБК

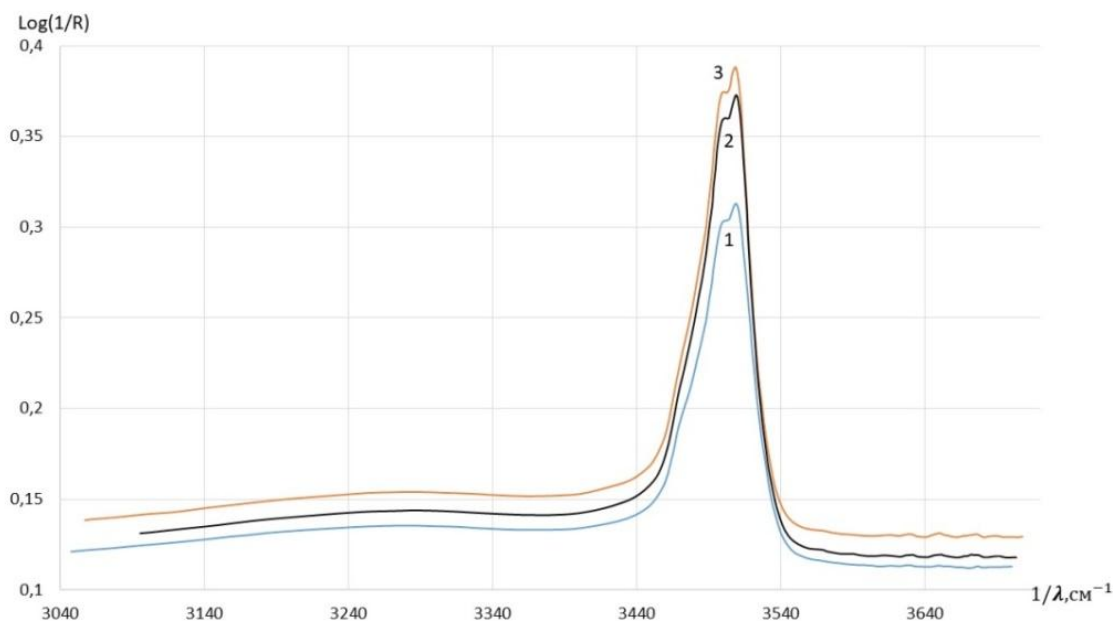


Рис. 2. Спектры ИК поглощения НЛ после ПО 175 °С, 6 ч: 1 – ОБК; 2 – НБК; 3 – ВБК

кономерность: широкий пик при $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующий междоузельным протонам (предположительно β_2 -фаза), является наиболее интенсивным для протонообменных слоев, полученных в ВБК, а в ОБК интенсивность пика была самой низкой. Это же утверждение справедливо для узкого пика, соответствующего поглощению при 3500 см^{-1} . Измерения ИК-спектров указывают на закономерное увеличение концентрации протонов в ПО-слое на ниобате лития при увеличении содержания влаги в бензойной кислоте, используемой для проведения ПО.

После ПО, независимо от количества примесной воды в БК, на $\theta/2\theta$ -кривых регистрируется два явных пика (рис. 3). Следует отметить, что после ПО в расплаве высушенной бензойной кислоты интенсивность этих пиков была максимальной. Декомпозиция полученных кривых позволяет выявить большее количество пиков, соответствующих различным протонообменным фазам (табл. 1).

У пика ниобата лития имеется плечо справа, обусловленное присутствием α -фазы, которая формируется у границы раздела ПО-слой/ LiNbO_3 и характеризуется наименьшей концентрацией протонов [3]. В протонообменных слоях присутствуют три фазы (β_1 -, β_2 -фазы и, вероятно, κ_2 -фаза). С увеличением порядкового номе-

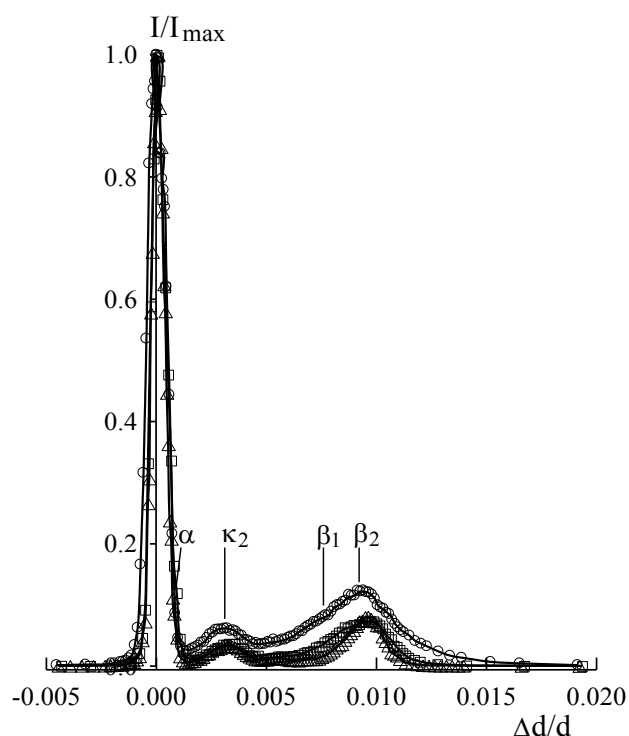


Рис. 3. $\theta/2\theta$ -кривые протонированных слоев на ниобате лития после ПО $175\text{ }^\circ\text{C}$, 6 ч: (○) в ОБК, (△) в НБК, (□) в ВБК. Отражение от плоскостей (110)

Таблица 1. Результаты декомпозиции пиков на $\theta/2\theta$ -кривых для ПО-слоев, полученных в различных образцах бензойной кислоты

Бензойная кислота	Пик (фаза)	Относительная интенсивность пика	$\epsilon_{33} \cdot 10^3$	Ширина пика на половине максимума $\cdot 10^3$	Относительная площадь пика, %
ОБК	1(LN)	0.95	0	0.74	42.7
	2(α)	0.48	0.42	0.51	14.8
	3(κ_2)	0.058	3.10	3.06	10.7
	4(β_1)	0.022	6.05	2.00	2.7
	5(β_2)	0.12	9.21	4.09	29.1
НБК	1(LN)	0.82	0	0.51	43.6
	2(α)	0.45	0.33	0.57	26.5
	3(κ_2)	0.022	3.20	1.34	3.0
	4(β_1)	0.012	4.10	9.96	12.8
	5(β_2)	0.073	9.49	1.86	14.1
ВБК	1(LN)	0.91	0	0.61	49.8
	2(α)	0.37	0.47	0.64	21.4
	3(κ_2)	0.033	3.18	2.32	6.9
	4(β_1)	0.029	7.98	3.93	10.3
	5(β_2)	0.058	9.86	2.24	11.7

ра β -фазы концентрация протонов увеличивается [3]. Фаза с большей концентрацией протонов находится ближе к поверхности кристалла [3, 22]. Хотя, по мнению авторов работы [3], образование κ_2 -фазы возможно только в результате отжига, согласно результатам [23], κ_2 -фаза, по-видимому, может образоваться непосредственно после ПО (в режиме 175 °С, 6 ч).

С ростом содержания влаги в БК увеличивается доля β_1 -фазы, а также происходит увеличение деформаций наиболее напряженной β_2 -фазы. В работах [3, 8] утверждается, что наиболее напряженной на X-срезе LiNbO_3 является β_1 -фаза (в условиях ПО при 240 °С). Однако результаты работы [23], в которой проводилось постепенное стравливание ПО-слоя, полученного при 175 °С, указывают на то, что при стравливании лежащей на поверхности β_2 -фазы уменьшается интенсивность пика с наибольшими значениями деформации.

Уменьшение интенсивности пиков, соответствующих протонообменным фазам, с ростом содержания влаги в БК, возможно, связано с большими напряжениями и более высокой дефектностью этих фаз. Аналогичное соотношение интенсивностей протонообменных фаз имело место при сравнении $\theta/2\theta$ -кривых ниобата лития без обработки и с предварительной обработкой Ar-плазмой поверхности кристалла перед протонным обменом [24]. Обработка плазмой существенно повышает дефектность тонкого поверхностного слоя ниобата лития, приводит к увеличению деформаций в протонообменных

фазах и снижению интенсивности соответствующих пиков на $\theta/2\theta$ -кривых. Полученные результаты могут указывать на интенсификацию протонного обмена по мере увеличения содержания примесей воды в бензойной кислоте.

Увеличение влажности бензойной кислоты приводит к увеличению концентрации протонов в ПО-слое. Этим можно объяснить более медленный спад приращения показателя преломления (рис. 4) для образцов, полученных в ВБК, в процессе отжига на начальном этапе. Наблюдаемые изменения соответствуют литературным данным [15, 16].

Отжиг в течение 2 ч изменяет фазовый состав ПО-слоев (рис. 5, табл. 2). В табл. 2 представлены результаты декомпозиции $\theta/2\theta$ -кривых, полученных для двух порядков отражения. Присутствие κ_1 -фазы более явно просматривается на $\theta/2\theta$ -кривых второго порядка отражения (рис. 5б).

При отжиге β -фазы, располагавшиеся у поверхности ПО-слоя, превращаются в κ_2 - и κ_1 -фазы; наличие κ_1 -фазы подтверждается микрофотографиями поверхности протонированных слоев (рис. 6). Образовавшиеся модулированные структуры представляют собой выделения κ_1 -фазы как результат релаксации высоких внутренних напряжений в протонообменных слоях [25]. Фаза κ_2 , которая образовалась при ПО под β -фазами, при отжиге переходит в фазы κ_1 и α .

Анализ результатов табл. 2 указывает на увеличение значений ϵ_{33} , соответствующих κ_2 -фазе, с ростом содержания примесей влаги в бензойной кислоте. Также из декомпозиции отражений

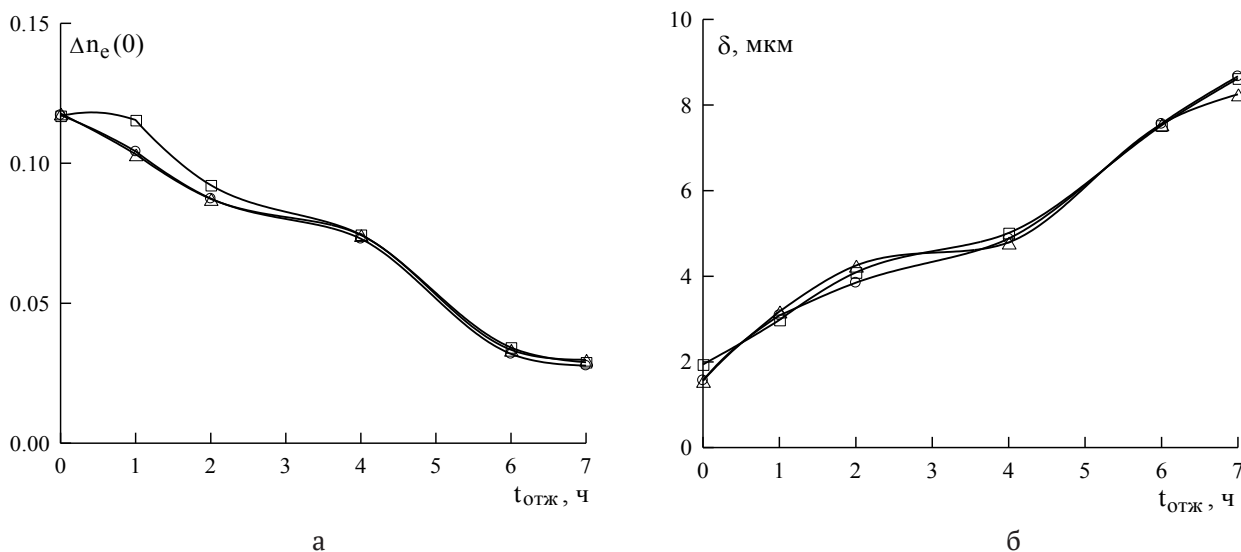


Рис. 4. Зависимость $\Delta n_e(0)$ (а) и глубины волновода (б) от продолжительности отжига. (○) ПО в ОБК, (△) ПО в НБК, (□) ПО в ВБК

Таблица 2. Результаты декомпозиции пиков на $\theta/2\theta$ -кривых для ПО-слоев, полученных в различных образцах бензойной кислоты, после отжига 370 °С, 2 ч

Бензойная кислота	Пик (фаза)	Относительная интенсивность пика	$\epsilon_{33} \cdot 10^3$	Ширина пика на половине максимума $\cdot 10^3$	Относительная площадь пика, %
Отражение от плоскостей (110)					
ОБК	1 (LN)	0.93	0	0.58	52.1
	2 (α)	0.48	0.83	0.44	20.1
	3 (κ_1)	0.31	1.32	0.59	17.8
	4 (κ_2)	0.17	3.53	0.60	10.0
НБК	1 (LN)	0.87	0	0.42	37.4
	2 (α)	0.54	0.44	0.43	23.8
	3 (κ_1)	0.48	0.93	0.60	28.7
	4 (κ_2)	0.16	3.67	0.62	10.1
ВБК	1 (LN)	0.83	0	0.47	42.4
	2 (α)	0.55	0.74	0.48	28.0
	3 (κ_1)	0.31	1.21	0.66	22.0
	4 (κ_2)	0.11	3.85	0.63	7.5
Отражение от плоскостей (220)					
ОБК	1 (LN)	0.97	0	0.33	60.0
	2 (α)	0.24	0.67	0.30	13.7
	3 (κ_1)	0.23	1.20	0.50	21.7
	4 (κ_2)	0.04	3.97	0.61	4.7
НБК	1 (LN)	0.96	0	0.36	65.9
	2 (α)	0.16	0.69	0.23	7.0
	3 (κ_1)	0.26	1.13	0.46	22.6
	4 (κ_2)	0.04	3.95	0.65	4.5
ВБК	1 (LN)	0.99	0	0.36	67.4
	2 (α)	0.19	0.67	0.23	8.2
	3 (κ_1)	0.25	1.13	0.45	21.4
	4 (κ_2)	0.03	4.03	0.58	2.9

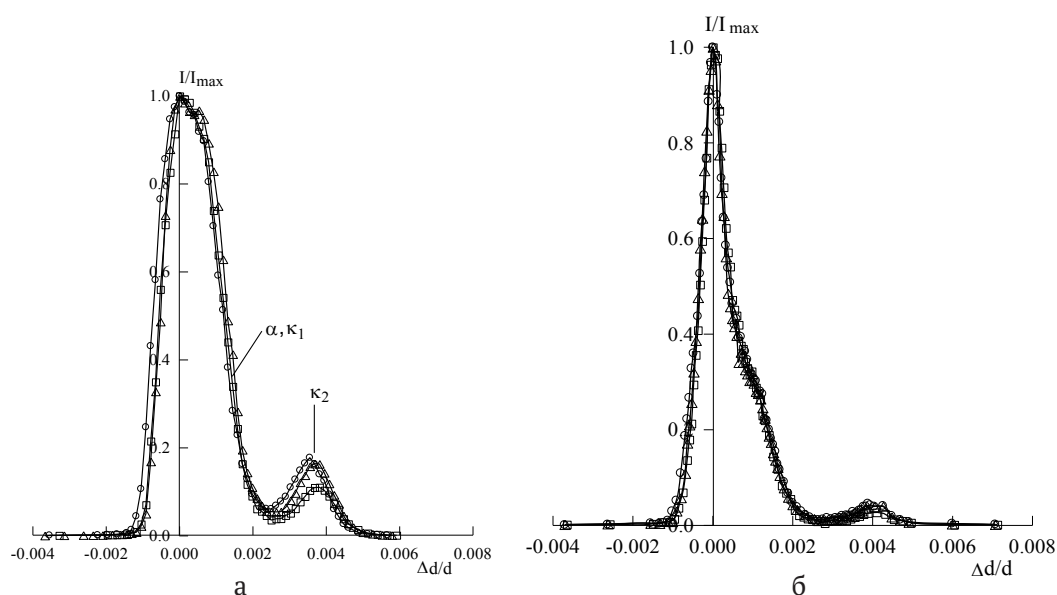

Рис. 5. $\theta/2\theta$ -кривые протонобменных слоев на ниобате лития после ПО 175 °С, 6 ч и отжига 370 °С, 2 ч: (○) ПО в ОБК, (△) ПО в НБК, (□) ПО в ВБК. Отражение от плоскостей: а – (110), б – (220)



Рис. 6. Микрофотография образца ниобата лития после ПО (175 °С, 6 ч) и отжига (370 °С, 2 ч)

от плоскостей (110) следует, что увеличение содержания влаги увеличивает суммарную интенсивность протонообменных фаз (κ_2 -, κ_1 - и α -фазы). В случае отражения от плоскостей (220), которые содержат информацию о структуре более глубоко залегающих слоев, увеличение влажности БК приводит к увеличению интенсивности отражений от ниобата лития, тогда как суммарная интенсивность от κ_2 - и κ_1 -фаз изменяется незначительно.

При увеличении продолжительности отжига различия в характеристиках волноводов, полученных в ОБК, НБК и ВБК, уменьшаются (рис. 4). Величина Δn_e определяется фазовым составом и концентрацией протонов в ПО-слое. Для каждой фазы зависимость Δn_e от нормированной концентрации x в $H_xLi_{1-x}NbO_3$ различна. Наиболее сильная зависимость $\Delta n_e(0)$ от x наблюдается при средних значениях x (около 0.4), а при высоких x и особенно при низких x зависимость слабая [4]. При отжиге > 4 ч начинается переход в α -фазу (низкие x), и зависимость $\Delta n_e(0)$ от x существенно ослабляется. Максимальное различие $\Delta n_e(0)$ для ОБК и ВБК наблюдается при времени отжига 1–2 ч (рис. 4а), когда основными фазами являются κ_2 - и κ_1 -фазы ($x = 0.12$ – 0.44 [26]), для которых $d\Delta n_e(0)/dx$ имеет наиболее высокие значения. Снижение различий глубины δ волноводов при времени отжига более 4 ч (рис. 4б) можно объяснить тем, что эффективный коэффициент диффузии протонов D_H в ПО-слое на ниобате лития зависит от x . В области α -фазы эта зависимость довольно сильная, причем с ростом x величина D_H в кристаллах X-среза уменьшается [27]. Поскольку в ПО-слое, полученном в ВБК, концентрация водорода выше, коэффициент диффузии

в нем меньше, что ослабляет возможное увеличение δ за счет большей величины x в слое, прилегающем к поверхности кристалла.

Таким образом, присутствие небольших количеств воды в БК ускоряет протонный обмен. Это, возможно, связано с тем, что примеси воды в расплаве бензойной кислоты способствуют и переходу димеров БК в мономеры, и диссоциации бензойной кислоты. На это указывает увеличение электропроводности расплавов бензойной кислоты с ростом содержания примесной воды [20]. Сравнительно небольшие эффекты обусловлены малой концентрацией воды – даже в наиболее влажной кислоте одна молекула воды приходится примерно на 300 молекул бензойной кислоты. Однако для получения воспроизводимых оптических характеристик интегрально-оптических устройств, для изготовления которых используется протонный обмен, следует контролировать содержание влаги в используемой для протонного обмена бензойной кислоте.

4. Заключение

Наличие влаги в бензойной кислоте, используемой для проведения протонного обмена на кристаллах ниобата лития, оказывает влияние на оптические характеристики волноводов, несколько увеличивает напряжения (деформации) протонообменных слоев. Последующий отжиг в значительной мере выравнивает характеристики волноводов.

При проведении протонного обмена следует учитывать содержание влаги в бензойной кислоте для получения воспроизводимых и стабильных характеристик интегрально-оптических устройств с протонообменными волноводами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., Kostritskii S. M., ... Laurell F. Proton exchanged $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ optical waveguides and integrated optic devices. *Microelectronic Engineering*. 2003;69: 228–236. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(03\)00302-2](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(03)00302-2)

2. Kuneva M. Optical waveguides obtained via proton exchange technology in LiNbO_3 and LiTaO_3 – a short review. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*. 2016;2(6): 40–50.
3. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. Структурно-фазовая диаграмма протонообменных $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ -волноводов в кристаллах ниобата лития. *Кристаллография*. 1999;44(2): 271–280.
4. de Almeida J. M. M. Design methodology of annealed H^+ waveguides in ferroelectric LiNbO_3 . *Optical Engineering*. 2007;46(6): 064601. <https://doi.org/10.1117/1.2744364>
5. Cai L., Wang Y., Hu H. Low-loss waveguides in a single-crystal lithium niobate thin film. *Optics Letters*. 2015;40(13): 3013–3016. <https://doi.org/10.1364/OL.40.003013>
6. Suchoski P. G., Findakly T. K., Leonberger F. J. Stable low-loss proton-exchanged LiNbO_3 waveguide devices with no electro-optic degradation. *Optics Letters*. 1988;13(11): 1050–1052. <https://doi.org/10.1364/OL.13.001050>
7. Korkishko Y. N., Fedorov V. A., Feoktistova O. Y. LiNbO_3 optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2000;18(4): 562–568. <https://doi.org/10.1109/50.838131>
8. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Structural phase diagram of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 1996;2(2): 187–196. <https://doi.org/10.1109/2944.577359>
9. Bazzan M., Sada C. Optial waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Applied Physics Reviews*. 2015;2(4): 040603. <https://doi.org/10.1063/1.4931601>
10. Dörrer L., Tüchel P., Hüger E., Heller R., Schmidt H. Hydrogen diffusion in proton-exchanged lithium niobate single crystals. *Journal of Applied Physics*. 2021;129: 135105. <https://doi.org/10.1063/5.0047606>
11. Dörrer L., Tüchel P., Uxa D., Schmidt H. Lithium tracer diffusion in proton-exchanged lithium niobate. *Solid State Ionics*. 2021;365: 115657. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115657>
12. Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S., Kuneva M. Dynamics of the proton exchange process in benzoic acid interacting with lithium niobate crystals. *Langmuir*. 2023;39(31): 10855–10862. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00957>
13. Kostritskii S. M., Korkishko Y. N., Fedorov V. A., ... Aillerie M. Phase composition of channel proton-exchanged waveguides in different near-congruent LiNbO_3 . *Ferroelectrics Letters Section*. 2020;47(1–3): 9–15. <https://doi.org/10.1080/07315171.2020.1799627>
14. Volk T., Wöhlecke M. *Lithium niobate: defects, photorefracton and ferroelectric switching*. Berlin: Springer, 2008. 249 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
15. Петухов И. В., Кичигин В. И., Мушинский С. С., Минкин А. М., Шевцов Д. И. Влияние воды, содержащейся в бензойной кислоте, на процесс протонного обмена, структуру и свойства протонообменных волноводов на монокристаллах ниобата лития. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(1): 119–123. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17711946>
16. Mushinsky S. S., Minkin A. M., Kichigin V. I., ... Shur V. Ya. Water effect on proton exchange of X-cut lithium niobate in the melt of benzoic acid. *Ferroelectrics*. 2015;476(1): 84–93. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.998530>
17. Rambu A. P., Apetrei A. M., Doutre F., Tronche H., De Micheli M. P., Tascu S. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2018;36(13): 2675–2684. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>
18. Rambu A. P., Apetrei A. M., Tascu S. Role of the high vacuum in the precise control of index contrasts and index profiles of LiNbO_3 waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Optics and Laser Technology*. 2019;118: 109–114. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>
19. Кичигин В. И., Петухов И. В., Мушинский С. С., Карманов В. И., Шевцов Д. И. Электрическая проводимость и ИК спектры расплавленной бензойной кислоты. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(12): 1976–1980. <https://doi.org/10.1134/S1070427211120081>
20. Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С. Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>
21. Kolosovskii E. A., Petrov D. V., Tsarev A. V. Numerical method for the reconstruction of the refractive index profile of diffused waveguides. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1981;11(12): 1560–1566. <https://doi.org/10.1070/QE1981v-011n12ABEH008650>
22. Kuneva M. Surface phase detection of proton-exchanged layers in LiNbO_3 and LiTaO_3 by IR reflection spectroscopy. *Bulgarian Chemical Communications*. 2013;45(4): 474–478.
23. Azanova I. S., Shevtsov D. I., Zhundrikov A. V., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Volyntsev A. B. Chemical etching technique for investigations of a structure of annealed and un-annealed proton exchange channel LiNbO_3 waveguides. *Ferroelectrics*. 2008;374(1): 110–121. <https://doi.org/10.1080/00150190802427234>

24. Mushinsky S. S., Petukhov I. V., Kichigin V. I., Sidorov D. I., Semenova O. R., Ponomarev R. S. Influence of the pretreatment of lithium niobate surface with plasma and ultraviolet radiation on the proton exchange in benzoic acid melts. *IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM)*. 2021;283–286. <https://doi.org/10.1109/EDM52169.2021.9507647>

25. Mushinsky S. S., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Permyakova M. A., Shevtsov D. I. Structural phase transformations of proton-exchanged layers of lithium niobate during annealing. *Ferroelectrics*. 2017;508(1): 40–48. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1286702>

26. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Composition of different crystal phases in proton exchanged waveguides in LiNbO₃. In: Wong K. K. (Ed.), *Properties of Lithium Niobate*. Chapter 3.2. London: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers; 2002. p. 50–54.

27. Ito K., Kawamoto K. The dependence of the diffusion coefficient on the proton concentration in the proton exchange of LiNbO₃. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997;36(11): 6775–6780. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.6775>

Информация об авторах

Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>
petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с., с. н. с. кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru

Корнилицын Андрей Романович, инженер лаборатории фотоники Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8267-0168>

Якимов Александр Сергеевич, студент химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

fantom.500@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023; одобрена после рецензирования 07.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.