НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 9, с. 1007–1013

УДК 537.226.3:539.24+548.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $LiNbO_3$:Zn,Mg В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 450–900 К

© 2020 г. М. Н. Палатников[1, *], В. А. Сандлер[1], Н. В. Сидоров[1], И. В. Бирюкова[1], О. В. Макарова[1]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия*

**e-mail: m.palatnikov@ksc.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.
После доработки 30.01.2020 г.
Принята к публикации 10.02.2020 г.

В серии полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg, полученных методами прямого легирования в области концентраций ~1 ± 0.02 мол. % MgO и ~2.8–4.6 мол. % ZnO, вблизи температуры $T^* \approx 800$ K обнаружены скачкообразное повышение проводимости σ и аномалии на зависимостях диэлектрической проницаемости ε(T). Максимальная величина скачка статической объемной проводимости вблизи T^* наблюдается в узкой концентрационной области ([MgO] ≈ 1 ± 0.02 мол. % + [ZnO] ≈ 3.9–4.3 мол. %). В кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg при $T > T^*$ наблюдаются необычно высокие для катионных проводников значения энтальпии активации ионной проводимости H_a (≈1.76–2.15 эВ) и транспортной энтальпии H_m (≈1.66–2.06 эВ), тогда как при $T < T^*$ обе величины характерны для проводимости по катиону Li^+ в кристаллах $LiNbO_3$ ($H_a \approx 1.15$–1.35 эВ и $H_m \approx 1.0$–1.1 эВ). Аномальное увеличение H_a и H_m обусловлено образованием при $T > T^*$ ассоциированных вакансий (бивакансий) и парным коррелированным перескоком ионов Li^+.

Ключевые слова: кристаллы, ниобат лития, прямое легирование, ионная проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая дисперсия

DOI: 10.31857/S0002337X20080126

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) – центр притяжения интересов специалистов интегральной и нелинейной оптики и акустоэлектроники [1–4]. Интерес к исследованию кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению и возможностью использования в планарной технологии оптических преобразователей [5–8]. В то же время, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg наблюдаются сдвиг края поглощения в коротковолновую область и существенное повышение нелинейно-оптических коэффициентов, что определяет интерес к их исследованию [9, 10].

При исследовании температурных зависимостей диэлектрических свойств полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:Zn обнаружено аномальное скачкообразное увеличение удельной проводимости образцов z-ориентации в окрестности $T^* \sim$ ~ 760–810 K [11]. Подобное температурное поведение проводимости наблюдалось и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, прошедших процедуру монодоменизации [12–16]. Скачок проводимости сопровождается значительным увеличением степени униполярности кристаллов $LiNbO_3$:Zn [11, 14–16], причем для монодоменизированных кристаллов при этом происходит разрушение остаточной доменной структуры [14–17]. Эффект скачкообразного увеличения проводимости наблюдается в концентрационной области (~5.4–6.8 мол. % ZnO в расплаве) [18] вблизи основного концентрационного порога (~6.8 мол. % ZnO в расплаве, 5.2 мол. % ZnO в кристалле [19, 20]). При $T_{комн}$ униполярное состояние долговременно (годы) сохраняется, хотя и является метастабильным [17]. Качественно подобные явления наблюдались и в кристаллах $LiNbO_3$:Mg, однако в количественном отношении они были выражены слабее, чем в кристаллах $LiNbO_3$:Zn. Можно предположить возможность возникновения спонтанной униполярности и в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg при наличии в них подобных температурных аномалий.

Кристаллы $LiNbO_3$:Zn, исследованные в работах [11, 14–18], были получены методом прямого легирования, заключающегося в добавлении легирующего оксида в шихту перед наплавлением тигля [12, 21].

В настоящей работе методами импеданс-спектроскопии в интервале температур ~450–900 K исследованы зависимости $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$ полидоменных кристаллов прямого легирования $LiNbO_3$:Zn,Mg (~1 ± 0.02 мол. % MgO и ~2.8–4.6 мол. % ZnO в кристалле) с целью обнаружения скачкообразного повышения проводимости и определения концентрационного интервала проявления эффекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихта $LiNbO_3$ ($Li_2O/Nb_2O_5 \approx 0.945$) для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg получена методом синтеза-грануляции [22]. Кристаллы $LiNbO_3$:Zn,Mg выращены методом Чохральского на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Процессы получения серии легированных кристаллов $LiNbO_3$ подробно описаны в работах [12, 19, 20]. Концентрацию Zn и Mg в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (Shimadzu модель ICPS-9000). Концентрация MgO в расплаве была фиксирована и составляла ~1 мол. % (при $K_p \approx 1$), а концентрация ZnO изменялась в пределах ~3.5–6.5 мол. %. Концентрация примеси в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg составляла ~1 ± ± 0.02 мол. % MgO и ~2.8–4.6 мол. % ZnO. Исследования дисперсии диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $LiNbO_3$:Zn, Mg выполнены в диапазоне частот 20 Гц–1 МГц с помощью измерителя импеданса Solartron 1260, на фиксированных частотах использован измеритель иммитанса Е7-20. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами 6 × 8 × 1 мм z-ориентации. На поверхности образцов методом магнетронного распыления были нанесены Pt-электроды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С точки зрения температурного поведения диэлектрических свойств и проводимости исследованные кристаллы $LiNbO_3$:Zn,Mg, как и кристаллы $LiNbO_3$:Zn [18], можно отнести к двум концентрационным группам: I и II. Образцы, отнесенные к группе I, обнаруживают вблизи T^* выраженные скачкообразные аномалии в температурном поведении проводимости $\sigma(T)$, количественно подобные ранее обнаруженным в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплава с концентрацией ~5.4–6.8 мол. % ZnO [11, 12, 14–18]. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg, отнесенных к группе I, наблюдается более узкий диапазон концентраций ([MgO] ~ ~ 1 ± 0.02 мол. %, а [ZnO] ~ 3.9–4.3 мол. %), чем для кристаллов $LiNbO_3$:Zn [18]. Результаты, характерные для кристаллов группы I, приведены на рис. 1. Особенностью кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I является заметный вклад релаксационной проводимости в результаты измерений на фиксированных частотах при $T < T^*$, поэтому в данной температурной области закон Аррениуса выполняется приближенно (рис. 1б). При $T > T^*$ зависимость $\sigma(T)$ более строго удовлетворяет закону Аррениуса (рис. 1б). При $T > T^*$ диэлектрическая дисперсия $\varepsilon'(\omega)$ обусловлена вкладом проводимости в низкочастотную диэлектрическую проницаемость.

Исследование диаграмм импеданса (адмиттанса) кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg показало, что их качественный вид сохраняется в интервале температур ~450–900 K (рис. 2). Анализ диаграмм импеданса, измеренных при различных температурах, позволяет корректно определить зависимости статической объемной проводимости $\sigma_{SV}(T)$ и времени релаксации $\tau(T)$. Их обработка позволяет уточнить значения H_a и рассчитать транспортную энтальпию H_m. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I вид этих зависимостей качественно подобен (рис. 3). Согласно рис. 3, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I на зависимостях $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau(T)$ ниже температуры T^* обнаруживается "переходная" область 2 между областью 1 низкотемпературной "нормальной" проводимости σ_0 и областью 2' высокотемпературной "аномальной" проводимости σ. Область 2 отвечает метастабильному состоянию подсистемы комплексных структурных дефектов. Увеличение температуры приводит к образованию состояния 2', также метастабильному, но имеющему время жизни, превышающее время наблюдений.

В кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg группы II ([MgO] ~ ~ 1 ± 0.02 мол. %, [ZnO] ~ 2.8–3.8 мол. % и ≥3.4 мол. %), как и в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов, имеющих концентрацию примеси за пределами области ~5.4–6.8 мол. % ZnO в расплаве [16], не наблюдается выраженных скачкообразных аномалий на зависимостях $\sigma(T)$, измеренных на фиксированных частотах (в работе не приведены), и зависимостях $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau(T)$ (рис. 4). В кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg группы II наблюдается качественно отличный от кристаллов группы I характер зависимостей $\sigma(T)$ и зависимостей $\sigma_{SV}(T)$, $\tau(T)$ (рис. 4), что аналогично поведению кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов за пределами области ~5.4–6.8 мол. % ZnO в расплаве [18]. Как и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I, для кристаллов группы II ниже T^* обнаруживается "переходная" область 2 между областью 1 "нормальной" проводимости σ_0 и областью 2' "аномальной" проводимости σ.

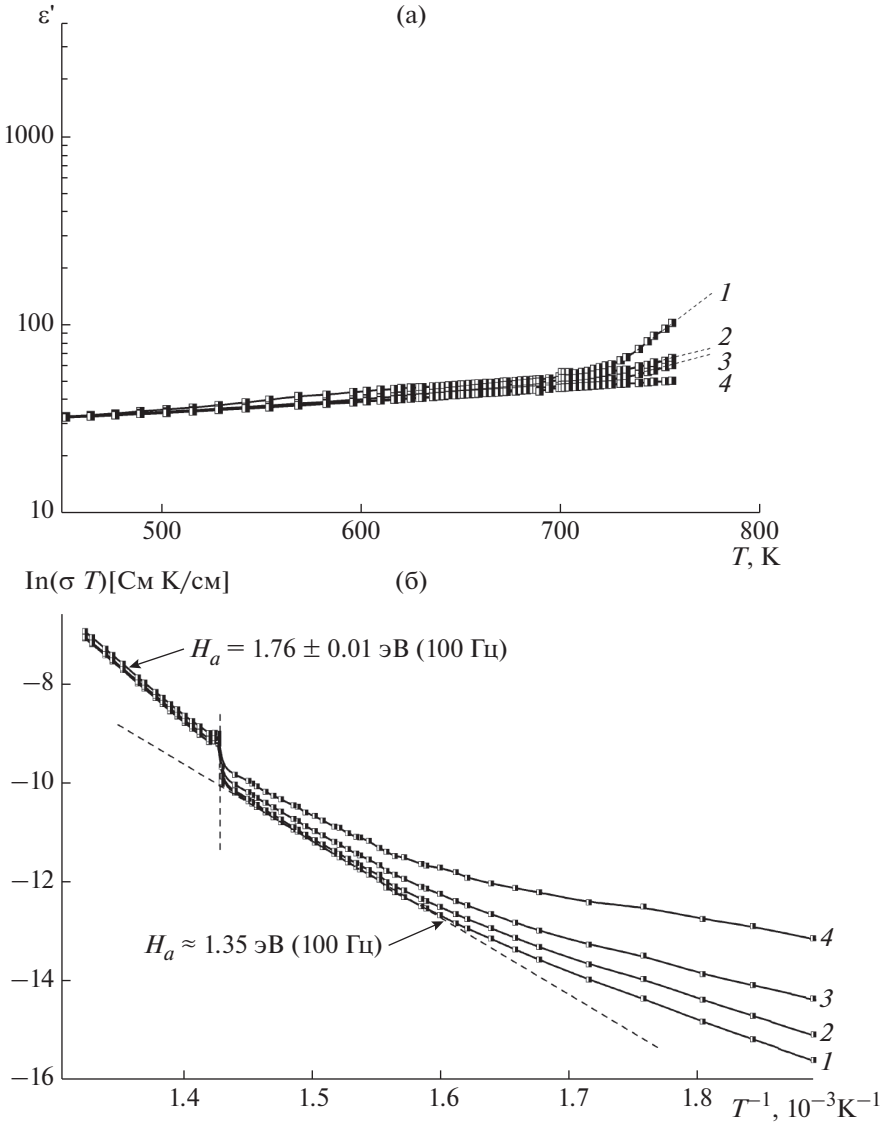

Рис. 1. Характерные зависимости ε'(*T*) и σ(*T*) на фиксированных частотах для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I (концентрация легирующих примесей: [ZnO] = 3.95 мол. %, [MgO] = 1.02 мол. %): *1* – 100 Гц, *2* – 1000 Гц, *3* – 10 кГц, *4* – 100 кГц.

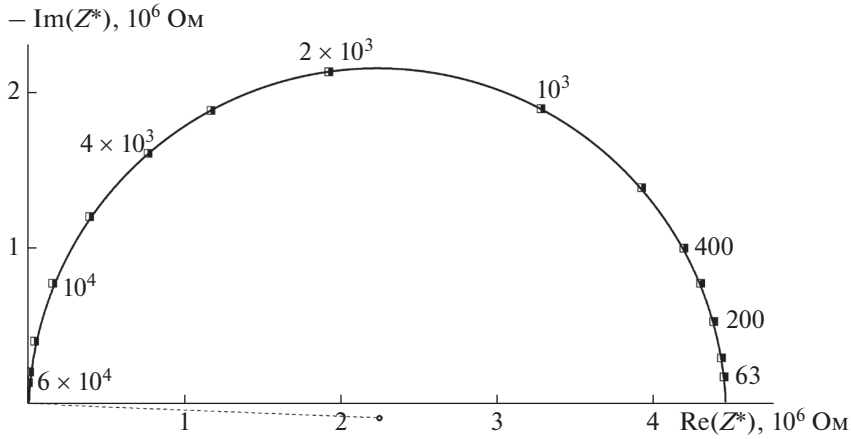

Рис. 2. Характерный вид диаграмм импеданса для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg (концентрация легирующих примесей: [ZnO] = 3.95 мол. %, [MgO] = 1.02 мол. %); частоты у кривой указаны в Гц, *T* = 689.5 K.

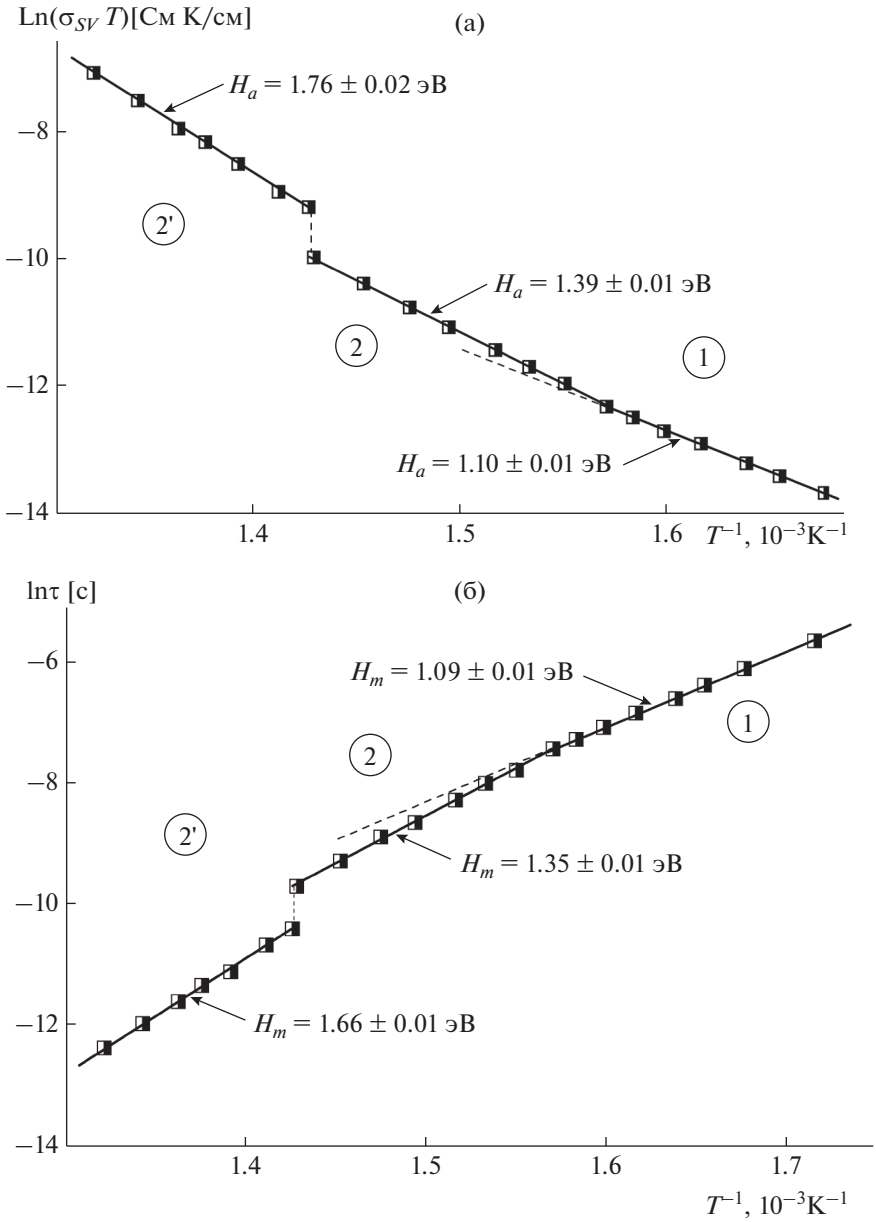

Рис. 3. Характерные зависимости $\sigma_{SV}(T)$ (а) и $\tau(T)$ (б) для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I (концентрация легирующих примесей: [ZnO] = 3.95 мол. %, [MgO] = 1.02 мол. %).

Учитывая, что как “нормальная” проводимость σ_0, так и аномальное увеличение проводимости $\Delta\sigma$ вблизи $T \approx T^*$ имеют концентрационную зависимость, введем отношение $(s = \Delta\sigma/\sigma_0)_{SV}$ как безразмерный критерий сравнения аномального эффекта в кристаллах. Результат приведен на рис. 5, где концентрация Zn и Mg дана как суммарная. На рис. 5 отмечены концентрационные области, отвечающие кристаллам $LiNbO_3$:Zn,Mg групп I и II. Особенностью кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I является аномальная зависимость $\Delta\sigma/\sigma_0$ от концентрации легирующей примеси (рис. 5).

Следует отметить, что, по-видимому, как и в кристаллах $LiNbO_3$:Zn [18–20], в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg концентрационная область аномального температурного поведения проводимости располагается вблизи основного концентрационного порога (**КП**). Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Zn,Mg положения основного КП хорошо коррелируют друг с другом и составляют для первых [ZnO] ~ 5.2 мол. % [20] и для вторых ~ [MgO] + + [ZnO] ≈ 5.3 мол. % (рис. 5).

Особенностью кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg групп I и II являются необычно высокие для катионных

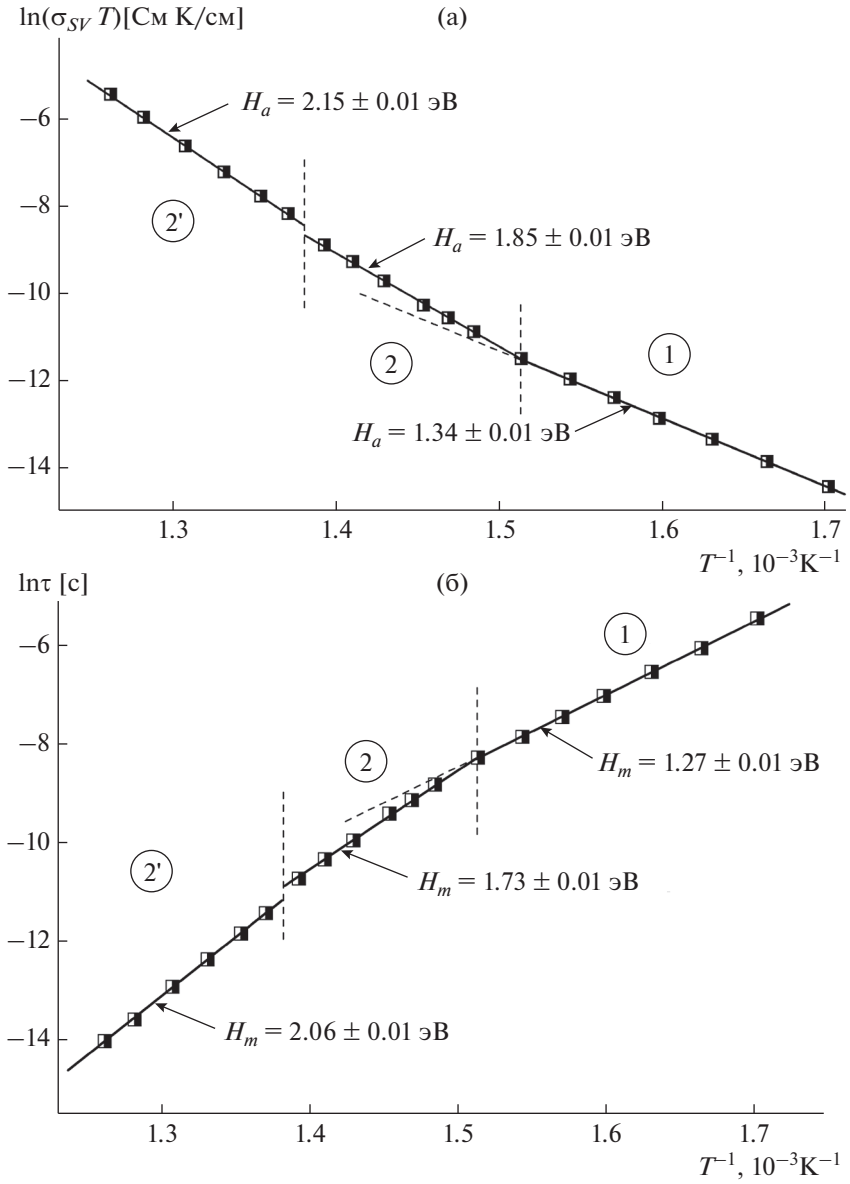

Рис. 4. Характерные зависимости $\sigma_{SV}(T)$ (а) и $\tau(T)$ (б) для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы II (концентрация легирующих примесей: [ZnO] = 3.15 мол. %, [MgO] = 0.99 мол. %).

проводников значения H_a и H_m при $T > T^*$ в области 2', тогда как в низкотемпературной области 1 обе величины характерны для проводимости по катиону Li^+ в кристаллах $LiNbO_3$ [23]. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg группы I при $T > T^*$ они составляют: $H_a = 1.76$ эВ и $H_m = 1.66$ эВ, а для кристаллов группы II: $H_a = 2.15$ эВ и $H_m = 2.06$ эВ (рис. 3 и 4). В то же время, для кристаллов $LiNbO_3$:Zn при $T > T^*$ и при $T < T^*$ эти величины практически одинаковы и характерны для проводимости по Li^+ [11, 12, 14–18, 23].

Учитывая высокие значения проводимости в областях 2 и 2', а следовательно, высокую концентрацию мобильных катионов Li^+ и, соответственно, дефектов по Френкелю, можно считать, что они, по-видимому, не ведут себя подобно идеальному газу и начинают взаимодействовать друг с другом. При этом, согласно [24], возможно образование ассоциированных вакансий (бивакансий) с конечной энергией связи. При значении транспортной энтальпии $H_m \gg kT$ вероятность $w_{(2)}$ парного коррелированного скачка катиона Li^+ "узел–вакансия" будет меньше, чем для независимого катиона Li^+ – $w_{(1)}$. В обоих случаях подсистема дефектов описывается классической статистикой, поэтому $w_{(1,2)} \sim \exp(-H_{m(1,2)}/kT)$. Из условия $w_{(2)} < w_{(1)}$ и $T = \text{const}$ следует, что образование бивакан-

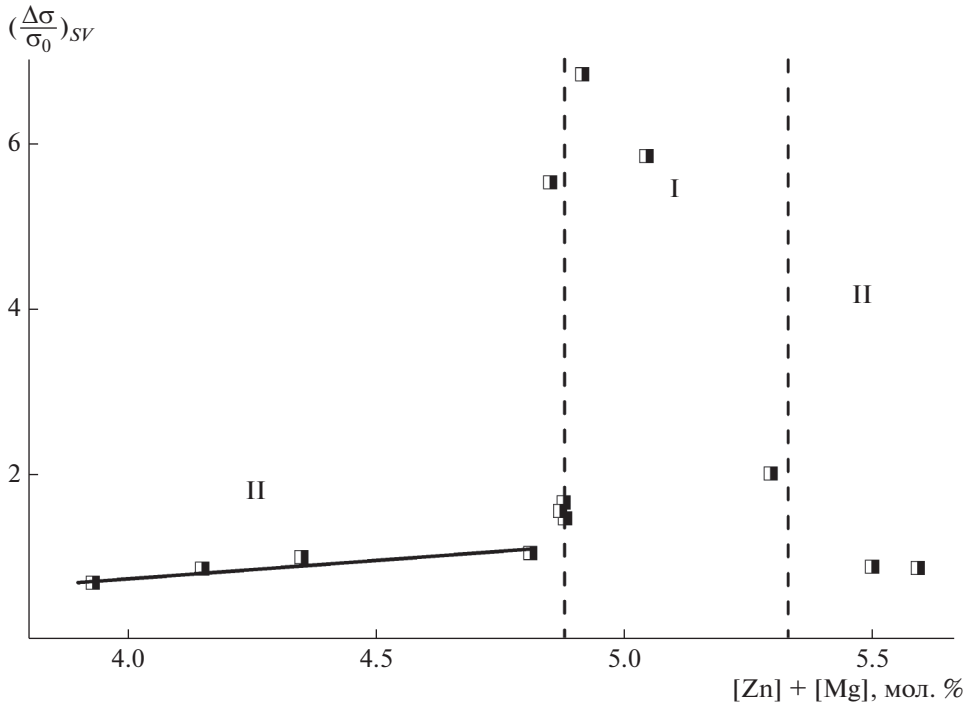

Рис. 5. Концентрационная диаграмма проводимости кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg.

сий с парным коррелированным скачком ионов Li^+ приводит к увеличению транспортной энтальпии, т.е. $H_{m(2)} > H_{m(1)}$. Из теории ионной проводимости [24] известно, что энтальпия активации статической проводимости H_a, транспортная энтальпия H_m и энтальпия образования дефектов по Френкелю H_F связаны соотношением $H_a = H_m + \frac{1}{2}H_F$. Из полученных данных (рис. 3, 4) следует преобладающий вклад H_m в H_a, что обеспечивает необычно большие для ионной проводимости значения H_a при $T > T^*$. В количественном отношении эффект определяется относительной концентрацией бивакансий $\frac{n_{v(2)}}{n_{v(1)}} \ll 1$ и значением $\frac{w_{(2)}}{w_{(1)}} \ll 1$.

В легированных кристаллах $LiNbO_3$, подобных кристаллам $LiNbO_3$:Zn, формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными дефектами [5]. Подобные дефекты могут заметно сказываться на проводимости и диэлектрических свойствах кристаллов $LiNbO_3$:Zn [11, 12, 14–18]. По-видимому, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg структура и энергетические параметры таких комплексных дефектов (в отличие от кристаллов $LiNbO_3$:Zn) способствуют связанному состоянию катионов проводимости Li^+ и дефектов по Френкелю (бивакансий), что отражается в аномальном увеличении значений H_m и H_a.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале температур ~450–900 K исследованы зависимости $\sigma(T)$ и $\varepsilon'(T)$ полидоменных кристаллов прямого легирования $LiNbO_3$:Zn,Mg в интервале концентраций примеси ~1 ± 0.02 мол. % MgO и ~2.8–4.6 мол. % ZnO. Для части кристаллов $LiNbO_3$:Zn,Mg обнаружен эффект скачкообразного повышения проводимости и определен концентрационный интервал выраженного проявления эффекта ([MgO] ≈ 1 ± 0.02 мол. % + + [ZnO] ~ 3.9–4.3 мол. %). Во всех исследованных кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg при $T > T^*$ в области 2' обнаружены необычно высокие для катионных проводников значения энтальпии активации H_a (≈1.76–2.15 эВ) и транспортной энтальпии H_m (≈1.66–2.06 эВ). В низкотемпературной области 1 обе величины характерны для проводимости по катиону Li^+ в кристаллах $LiNbO_3$ (H_a ≈ 1.10–1.35 эВ и H_m ≈ 1.0–1.2 эВ). Аномальное увеличение H_a и H_m обусловлено образованием в кристаллах $LiNbO_3$:Zn,Mg ассоциированных вакансий (бивакансий) и парным коррелированным перескоком ионов Li^+.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0226-2018-0004, регистрационный номер

АААА-А18-118022190125-2) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00231-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lines M.E., Glass A.M.* Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon press, 1977. 680 p.
2. *Jack C. Burfoot, George W. Taylor.* Polar Dielectrics and Their Applications. Oakland: University of California Press, 1979. 480 p.
3. *Кузьминов Ю.С.* Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
4. *Räuber A.* Chemistry and Physics of Lithium Niobate Carreut Topics in Material Science // Current Topics in Material Sciences / Ed. Kaldis E. Amsterdam: North–Holland Rublishing Company, 1978. V. 1. P. 481.
5. *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Ю.Н., Калинников В.Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
6. *Rosenman G., Skliar A., Arie A.* Ferroelectric Domain Engineering for Quasi-phase-matched Nonlinear Optical Devices // Ferroelectrics Rev. 1999. V. 1. P. 263–326.
7. *Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И.* Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612–617.
8. *Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M.D.* Photorefractive Damage in Congruent $LiNbO_3$. Part I. Zinc Doped Lithium Niobate Crystals // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 416. 012001.
9. *Guanfeng Xu, Jianbin Zhu, Bing Xiao, Xiaolong Yang, Xiu Wang.* Investigation of the Second-Harmonic Generation in $LiNbO_3$:Zn + Mg Single Crystals // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. № 2. P. K20–K23.
10. *Xiaolong Yang, Guanfeng Xu, Heping Li, Jianguo Zhu, Xiu Wang.* Optical Absorption Edge of Zn + Mg:$LiNbO_3$ // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. № 4. P. 521–527.
11. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Иваненко Д.В.* Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Физика твердого тела. 2015. Т. 57 № 8. С. 1515–1520.
12. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
13. *Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Birjukova I.V.* Features of the Postgrowth Thermal and Electrothermal Treatment of Nominally Pure and Heavily Doped Lithium Niobate Crystals // Bull. RAS: Physics. 2018. V. 82. № 3. P. 314–316. https://doi.org/10.3103/S 1062873818030176
14. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В.* Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 180–186.
15. *Palatnikov M.N., Sandler V.A., Makarova O.V., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Efremov I.N., Biryukova I.V., Bormanis K.* Anomalies of Dielectric, Piezoelectric Properties and Conductivity in Highly Doped Single Domain $LiNbO_3$:Zn Crystals // Integr. Ferroelectr. 2016. V. 173. № 1. P. 119–127. https://doi.org/10.1080/10584587.2016.1186431
16. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В.* Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2016. Т. 63. № 37. С. 75–84.
17. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В.* Эволюция доменной структуры кристаллов $LiNbO_3$:ZnO при высокотемпературном отжиге // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 966–971.
18. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Макарова О.В.* Диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO в широком диапазоне концентраций легирующей добавки // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1368–1374.
19. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
20. *Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Makarova O.V., Aleshina L.A., Kadetova A.V.* Concentration Threshold Effect on Properties of Zink-Doped Lithium Niobate Crystals // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 8. P. 3703–3711. https://doi.org/10.1111/jace.14851
21. *Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В.* Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2017. № 38(64). С. 34–43.
22. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинников В.Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
23. *Niitsu G.T., Nagata H., Rodrigúes A.C.M.* Electrical Properties along *x* and *z* Axes of $LiNbO_3$ Wafers // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 3116–3119.
24. Physics of Electrolytes. V. 1: Transport Processes in Solid Electrolytes and in Electrodes / Ed. Hladik J. N.Y.: Academic Press, 1972. 1163 p.