

Особенности процесса протонного обмена при формировании планарных волноводов на кристаллах ниобата лития при наличии термогравитационной конвекции

© А.И. Гордеева, М.И. Петухов, И.В. Петухов, А.Р. Корнилицын, Е.В. Мясникова, Д.Н. Масалкин

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990 Пермь, Россия
e-mail: gordeeva@psu.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2025 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2025 г.

Принято к публикации 20 октября 2025 г.

Экспериментально изучено влияние термогравитационной конвекции на глубину и фазовый состав планарных волноводов, формирующихся на кристаллах ниобата лития в процессе протонного обмена. Свойства волноводов определены с использованием структурных и оптических методов. Оценка воздействия гидродинамических потоков осуществлена путем подсчета количества проникающих в кристалл протонов. Экспериментально продемонстрировано, что наличие конвективных потоков положительно влияет на скорость протонного обмена. Уменьшение толщины слоя с повышенной концентрацией ионов лития, формирующегося в расплаве кислоты у поверхности кристалла, может являться одной из предполагаемых причин выявленного эффекта.

Ключевые слова: интегрально-оптический фазовый модулятор, протонный обмен, термогравитационная конвекция, ниобат лития, планарный волновод.

DOI: 10.61011/JTF.2026.01.62048.4-25

Введение

В настоящее время во всем мире интенсивно ведется разработка и производство высокоточных сенсоров и систем мониторинга с расширенными эксплуатационными свойствами. Одними из базовых элементов таких устройств являются фазовые модуляторы, также широко используемые в волоконно-оптических линиях связи, по которым на сегодняшний день осуществляется передача основной части данных [1–6]. Компоненты интегральной и волоконной оптики широко используют в науке и технике [7–11]. Наиболее часто при сборке модуляторов применяют каналные волноводы, качество которых определяет точность и эффективность работы оптоэлектронных приборов. Высоким спросом пользуются и планарные волноводы, так как они характеризуются стабильными параметрами при широком диапазоне изменения оптических свойств. Градиентные планарные волноводы изготавливаются методами ионной имплантации [12], эффузией [13], твердотельной [14] и электростимулированной диффузией [15], с помощью ионного обмена [16,17].

Наиболее часто при изготовлении волноводов методом ионного обмена используют монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) [18,19], на поверхности которых происходит замещение ионов донорными атомами солей или кислот. С момента появления технологии протонного обмена основные усилия были направлены на разработку методов, которые позволяли бы получать волноводы с заданным фазовым составом [20–22]. Как

было показано в работах [20–26], в кристалле в результате протонного обмена могут сформироваться отдельные подслои субмикронной толщины с отличными друг от друга кристаллическими фазами, образование которых зависит от таких параметров, как кристаллографическая ориентация подложки, скорость и температура протекания процесса и т.д. Всего удалось идентифицировать семь различных кристаллических фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. В работах [23–26] была экспериментально определена кристаллическая структура, показатель преломления, концентрация протонов и сегнетоэлектрические свойства слоев в зависимости от типа фазы, формирующейся в волноводе. Как показано в работах [27,28], глубокое протонирование ухудшает электрооптические свойства волноводного слоя, что приводит к высоким потерям и неустойчивости параметров волновода со временем. Буферизация расплава, отжиг и другие методы стабилизации концентрации протонов позволяют устранить указанные недостатки [29–33].

Все вышеописанные работы посвящены исследованию образования оптических фаз, но не описывают поведение расплавов солей или кислот, участвующих в процессе протонного обмена. Протонный обмен — это поверхностный процесс, протекающий в тонком слое расплава — кристалл, скорость которого зависит не только от скорости диффузии ионов в образце, но и от скорости доставки ионов из объема расплава к поверхности образца и отвода их от места обмена. Теоретические исследования [34,35] показали, что при обмене ионов лития с протонами бензойной кислоты вблизи поверх-

ности кристалла образуется ионный пограничный слой. В нем продукты реакции протонного обмена, а именно ионы лития и бензоат-ионы, рекомбинируют, вследствие чего в расплаве появляется примесь бензоата лития. Ее наличие, в свою очередь, может послужить причиной снижения скорости протонирования [33]. Потенциально толщиной пограничного слоя можно управлять путем создания в реакторе термогравитационной или термоэлектрической конвекции, воздействуя течениями на стратификацию слабо перемешивающихся друг с другом горизонтальных слоев. Характерное значение коэффициента теплового расширения β бензойной кислоты при температуре 473 К составляет $1.14 \cdot 10^{-3}$ 1/К, температурная неоднородность поверхностного натяжения σ_T оценивается в $9 \cdot 10^{-5}$ Н/(м·К) [36,37]. Высокие значения β и σ_T свидетельствуют о чувствительности расплава кислоты к перепадам температуры. Наличие даже небольшого градиента T в реакторе при подогреве его сбоку приведет к возбуждению конвективного течения, инициирующего активный массоперенос [38,39]. В работах [40,41] наглядно демонстрируется эффект влияния термо- и концентрационно-капиллярной конвекции на форму и интенсивность объемных потоков. В таких задачах обязательно необходимо учитывать действие поверхностных сил Марангони, оказывающих большое влияние на движение жидкости в объеме.

Как правило, процесс протонирования протекает в плотно закрытом реакторе, помещенном в изолированную термокамеру, где по заданной программе нагрева, выдержки и охлаждения осуществляется нагрев системы со стабилизацией рабочей температуры ± 1 К. Считается, что в такой ситуации внутренний объем реактора прогревается равномерно, а в системе отсутствуют крупномасштабные конвективные потоки. Неоднородный нагрев стенок или дна реактора может привести к формированию градиента температуры, который, в свою очередь, возбудит в расплаве бензойной кислоты термогравитационную конвекцию [38,42–46]. Наличие омывающего течения может препятствовать накоплению бензоата лития вблизи поверхности кристалла, что, в свою очередь, также повлияет на скорость формирования протонообменного слоя.

С целью проверки гипотезы о формировании ионного пограничного слоя в настоящей работе были проведены экспериментальные исследования влияния термогравитационного течения, возбуждаемого в расплаве бензойной кислоты при неоднородном нагреве дна реактора, на оптические характеристики планарных волноводов, формирующихся на кристаллах ниобата лития в ходе двухчасового протонного обмена при средней температуре процесса 463 К. Для оценки характерных скоростей конвективного массопереноса в расплаве бензойной кислоты в настоящей работе проведено численное моделирование задачи в двумерной постановке.

Проводимое исследование нуждается в глубоком понимании процессов, протекающих на межфазной границе реагирующих сред. Исследования в этой области

находятся на стыке двух научных направлений — физической химии и гидродинамики. Трудности, возникающие при исследовании многофазных систем, требуют комплексного изучения процессов как с точки зрения теории, так и с точки зрения эксперимента. В этом случае эксперимент послужит хорошей верификацией теоретической модели, а теория даст более глубокое понимание процессов и механизмов, протекающих в эксперименте.

1. Материалы и методы экспериментального исследования

Экспериментальное исследование (рис. 1) влияния термогравитационного течения на характеристики планарных волноводов, формирующихся на кристаллах ниобата лития 1 в ходе протонного обмена при контакте их с расплавом бензойной кислоты 2 , осуществлялось в титановом реакторе 3 АН-0034 производства ООО „Концепт-Лаб“ (г. Москва). Внутренний объем реактора представляет собой цилиндр диаметром 50 мм и высотой 20 мм. Измерение температуры и оценка интенсивности конвективного течения в расплаве кислоты проводились с помощью шести термопар, введенных внутрь реактора через сопряженную с верхней чашей Г-образную трубку диаметром 6 мм. После ввода термопар перед началом протонного обмена технологическое отверстие обрабатывалось температурным герметиком для отсечения внутреннего объема реактора от внешней среды.

Термопары из двух нитей хромель-алюмель изготавливались путем углеродного сваривания без использования припоя. Для защиты от окисления нити проводились через фторопластовые трубки, торцы которых обрабатывались химически стойким высокотемпературным герметиком Permatex (США). Внутри реактора термопары фиксировались на заданном расстоянии друг от друга с помощью алюминиевой пластины, которая не контактировала с кислотой в ходе протонного обмена. Различное положение термопар относительно центра реактора позволяло судить об интенсивности и структуре

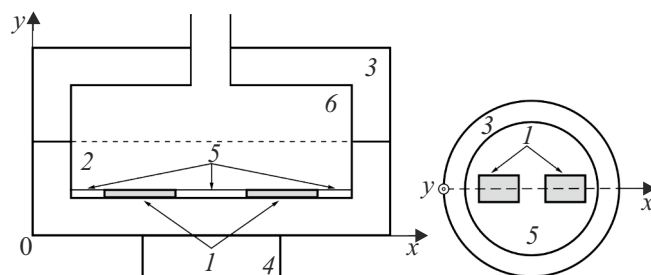


Рис. 1. Геометрия системы: вид сбоку в среднем сечении (слева), вид сверху нижней чаши реактора (справа), 1 — кристаллы ниобата лития, 2 — расплав бензойной кислоты, 3 — титановый реактор, 4 — нагреватель, 5 — алюминиевая маска, 6 — пары бензойной кислоты.

омывающего поверхность кристалл течения. Кроме того, в исследованиях с помощью дополнительных термопар измерялась температура газовой фазы внутри термокамеры. Показания температуры записывались в реальном времени на персональный компьютер с помощью многоканального регистрирующего устройства с точностью ± 0.05 К.

С целью подбора режима протонного обмена, осуществляемого в титановом реакторе под действием омывающего течения, в работе были проведены эксперименты с контролем температуры в трех различных вариациях. В зависимости от выполняемого цикла, заполненный бензойной кислотой реактор помещался либо в изолированную термокамеру — классический метод проведения протонного обмена, либо для создания конвекции в расплаве — на поверхность источника энергии с постоянной плотностью тепловыделения. Для более локального нагрева реактор устанавливался на медный цилиндр 4 диаметром 30 мм и высотой 20 мм, через объем которого и осуществлялась теплопередача. Положение реактора относительно центра источника тепла позволяло регулировать не только значение максимального перепада температуры, но и задавать форму конвективного вихря.

При проведении протонного обмена в термокамере Г-образная трубка на 90 % своей длины находилась внутри нее. В экспериментах с использованием поверхностного источника энергии вся конструкция находилась в непосредственном контакте с воздушной средой рабочего помещения. В такой постановке эксперимента можно положить, что наблюдаемые градиенты температуры в расплаве кислоты не связаны с особенностью строения реактора, а вызваны наличием внешних перепадов температуры.

Детектирование температуры при проведении протонного обмена в термокамере показало, что внутренний объем реактора прогревается медленнее скорости нагрева, задаваемой программой контроллера. В исследуемом режиме нагрева со скоростью 3 К/мин до $T = 463$ К образцы должны находиться при температуре $T = 463$ К в течение 2 ч, после чего остывать со скоростью 0.6 К/мин. Однако бензойная кислота находилась при заданной режимом температуре 1 ч вместо задаваемых двух. Зафиксированные временные и температурные отличия демонстрируют необходимость фактического измерения температуры при смене материалов и размеров реактора, а также условий проведения протонного обмена. Так, замена реактора из циркония с коэффициентом теплопроводности $\lambda = 21.4$ Вт/(м·К) при 500 К на титановый с $\lambda = 19.7$ Вт/(м·К) при 500 К [47] может изменить темп нагрева кислоты и привести к вариациям характеристик изготавливаемых волноводов. Также свой вклад может вносить вариация толщины стенок и геометрии чаш реактора. В нашем случае измерение температуры являлось необходимым условием проведения эксперимента для дальнейшей верификации и сопоставления данных, полученных при различных циклах протонного

обмена. Для коррекции темпа роста и двухчасовой выдержки объема кислоты при необходимой температуре $T = 463$ К при проведении протонного обмена в термокамере в работе был задан цикл нагрева 4.5 К/мин до $T = 493$ К, выдержки $T = 493$ К — 16 min, $T = 463$ К — 2 h и охлаждения 0.6 К/мин.

Возможность измерения температуры в ходе технологического цикла позволила подобрать программы для протонного обмена, осуществляемого с использованием поверхностного источника энергии с постоянной плотностью тепловыделения, с аналогичным темпом нагрева, выдержки и охлаждения внутреннего объема реактора при проведении протонного обмена в замкнутом пространстве термокамеры. При этом локальный нагрев дна реактора позволял создать перепад температуры до $\Delta T = 0.5$ К/см при сохранении средней температуры 463 К.

В работе протонный обмен проводился на поверхности образцов объемного ниобата лития Z- и X-срезов толщиной $h = 1$ мм. Образцы размером 10×15 мм были получены путем дисковой резки подложки производства Фомос со степенью шероховатости $R_a < 1$ nm. Перед проведением эксперимента все образцы промывались в диметилсульфоксиде и изопропиловом спирте ($T = (296 \pm 0.5)$ К) с использованием ультразвуковой ванны в течение 5 min в каждом веществе. После очистки кристаллы помещались на дно реактора и покрывались равномерным слоем измельченной бензойной кислоты, осушенной посредством ее выдержки в эксикаторе с прокаленным CaCl_2 . Исследования характеристик полученных волноводов показали, что оптические свойства существенно зависят от начального положения кристаллов внутри реактора. С целью их фиксации на дно помещалась маска из алюминия 5 (рис. 1) толщиной 0.8 мм с отверстиями для образцов, которые симметрично располагались относительно центра системы. Фиксация образцов позволяет предотвратить их смещение вдоль дна реактора при его заполнении, а также в дальнейшем сопоставить детектируемые неоднородности протонообменного слоя вдоль поверхности кристалла с формой и интенсивностью конвективных валов. С целью оценки фазового состава протонообменных волноводов полученные кристаллы исследовались методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 (Россия). В качестве монохроматора использовался монокристалл кремния без дислокаций, установленный в положении отражения K_β -линии излучения Co (длина волны $\lambda = 1.62075$ Å) от кристаллографической плоскости (111). Все измерения проводились при комнатной температуре $T = (296 \pm 0.5)$ К. Для ограничения размеров рентгеновского пучка после кристалла-монокроматора устанавливалось две щели: вертикальная размером 1.0 мм и горизонтальная — 0.2 мм. Перед счетчиком устанавливалась вертикальная щель шириной 0.05 мм. Метод РСА позволяет определить интеграль-

ную интенсивность пучка I в зависимости от угла ориентации θ .

С использованием условия Брэгга–Вульфа

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda,$$

для межплоскостного расстояния в кристалле d в изготовленных образцах рассчитывалось направление максимумов дифракции упругого рассеяния при $n = 1$. Для качественного сравнения результатов производилась нормировка интегральной интенсивности на максимальное значение $I_{\max}$ и построение зависимости величины $I/I_{\max}$ от деформации $\varepsilon = \Delta d/d$. Декомпозиция полученных зависимостей на отдельные пики проводилась с использованием программы Fityk. Далее на основе структурно-фазовых диаграмм протоннообменных волноводных слоев [26] определялись типы фаз, формирующихся на поверхности кристаллов. Для оценки однородности характеристик экспериментальных образцов по поверхности в работе определение фазового состава протоннообменных волноводов методом РСА проводилось в пяти различных точках. Кроме точки, расположенной в центре, дополнительно измерение интегральной интенсивности осуществлялось на расстоянии 1 мм от края образцов в середине их граней.

Экспериментальное измерение приращения показателя преломления необыкновенного луча Δn_e на образцах производилось при помощи метода призмного ввода. Методика измерений основана на возбуждении волноводных мод, для ввода которых в работе использовалась призма из германата висмута и лазер с длиной волны излучения $\lambda = 633$ нм. Определение приращения показателя преломления необыкновенного луча Δn_e осуществлялось по обратному методу Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна. В работе [48] описан численный метод, который с одинаковой точностью позволяет реконструировать профиль показателя преломления диффузионных волноводов как параболического, так и экспоненциального типа. В описываемых нами исследованиях после протонного обмена на длине волны 633 нм удавалось зафиксировать от трех до четырех порядков волноводных мод. После процедуры постотжига — от шести до восьми. Такое количество мод позволяет достаточно точно восстановить профиль показателя преломления волновода и определить его глубину δ . Аппроксимация функции Δn_e осуществлялась в программе MatLab по алгоритму, приведенному в работе [48]. Согласно [26], в случае, когда волновод содержит более чем одну бета-фазу, приращение показателя преломления необыкновенного луча зависит от концентрации протонов в фазах нелинейно. Однако вследствие узости их существования в первом приближении при восстановлении профиля Δn_e от δ можно использовать линейную зависимости n_e от концентрации протонов.

После определения оптических свойств кристаллы проходили процедуру отжига при температуре 643 К в

сухой атмосфере в течение 5 h и снова исследовались методом РСА и модовой спектроскопией. Если после отжига в волноводе продолжали детектироваться каптафазы, образцы поэтапно доотжигались до полного их исчезновения.

2. Численное решение модельной задачи

В настоящей работе, кроме натурных экспериментов, было проведено численное моделирование конвекции расплава бензойной кислоты в двумерной постановке [42,49]. Это позволяет оценить скорости конвективного переноса и продемонстрировать структуру течения, формирующегося в расплаве бензойной кислоты при неоднородном нагреве дна реактора. Геометрия задачи приведена на рис. 2.

При численном решении задачи верхнюю границу расплава 1 считаем свободной и недеформируемой. Такое допущение возможно, поскольку гравитационный параметр $\mu = \nu\chi/gh^3$ с учетом высоты слоя $h = 8 \cdot 10^{-3}$ м при ускорении свободного падения $g = 9.8$ м/с² и характеристик бензойной кислоты $\nu = 5.89 \cdot 10^{-7}$ м²/с — кинематическая вязкость, $\chi = 6.1 \cdot 10^{-8}$ м²/с — температуропроводность, взятых при температуре 463 К, равен $7 \cdot 10^{-9}$ [36,37]. Согласно [38], границу жидкости, независимо от величины поверхностного натяжения, можно считать плоской при значениях $\mu < 10^{-3}$. На нижней границе расплав 1 контактирует с кристаллами ниобата лития 2 . Снизу и по краям система расплав-образцы граничит со стенками теплопроводного массива титанового реактора 3 . Нагрев системы осуществлялся за счет переноса тепла от нагревателя 4 и внешней стенки реактора. Поток тепла описывался при помощи уравнений теплопроводности. Конвективный перенос в расплаве бензойной кислоты при достижении температуры 463 К описывался уравнениями Навье–Стокса в приближении Буссинеска. Моделирование проводилось для двух случаев: при наличии алюминиевой маски 5 и без нее.

Таким образом, проходящие в реакторе процессы тепло- и массопереноса можно описать следующей си-

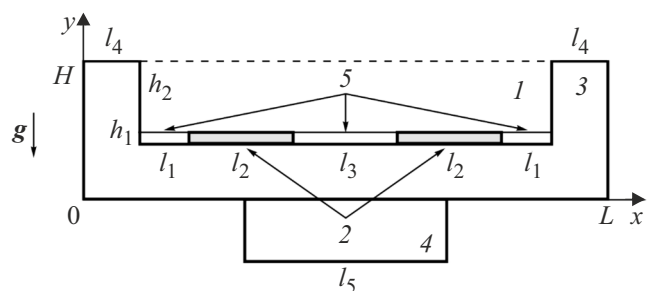


Рис. 2. Геометрия задачи: 1 — расплав бензойной кислоты, 2 — кристаллы ниобата лития, 3 — титановый реактор, 4 — нагреватель, 5 — алюминиевая маска.

стемой уравнений [38,50]:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_1} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{g} \beta (T_1 - T_m) f(t), \quad (1)$$

$$\rho_1 c_{p1} \left(\frac{\partial T_1}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) T_1 \right) = \lambda_1 \Delta T_1, \quad (2)$$

$$\rho_1 c_{pi} \frac{\partial T_i}{\partial t} = \lambda_i \Delta T_i, \quad (3)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (4)$$

где $\mathbf{v}$, T_1 , p — поля скорости, температуры и давления в расплаве; ρ , β , λ , ν , c_p — плотность, коэффициент теплового расширения, теплопроводность, кинематическая вязкость и теплоемкость при постоянном давлении. T_m и $\mathbf{g}$ — температура плавления бензойной кислоты и вектор ускорения свободного падения, направленный против оси y . Значения индекса i соответствуют нумерации массивов, принятой на рис. 2.

Расплав граничит с твердыми стенками массивов, на которых значения скорости принимались равными нулю: $\mathbf{v}|_B = 0$. В свою очередь, скорость на свободной границе определялась через касательные напряжения, связанные с зависимостью поверхностного натяжения от температуры [38,51]:

$$y = H: \quad \eta \frac{\partial U_x}{\partial y} = -\sigma_T \frac{\partial T_1}{\partial x} f(t), \quad (5)$$

где $\eta = \nu \rho_1$ и σ_T — динамическая вязкость и коэффициент, определяющий температурную неоднородность поверхностного натяжения.

При вычислении полей температуры на всех внутренних границах ставились условия четвертого рода:

$$\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} = \lambda_j \frac{\partial T_j}{\partial n}, \quad T_i = T_j. \quad (6)$$

На верхних границах области 2 ставилось условие теплоизоляции $\partial T_1 / \partial y = 0$. На остальных внешних границах ставилось условие теплоотдачи:

$$\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} = \frac{\lambda_0}{h} (T_0 - T_i), \quad (7)$$

где λ_0 , T_0 и h — теплопроводность и температура воздуха, а также характерный размер пространства, в которое выделяется тепло. В области контакта реактора и нагревателя температура была фиксированной: $T = T_h$.

Краевая задача (1)–(7) решалась численно с использованием математического пакета Comsol Multiphysics 6.1. Решение задачи производилось при помощи алгоритма MUMPS (MUltifrontal Massively Parallel sparse direct Solver). В ходе решения генерировалась неравномерная расчетная сетка, элементы которой сгущались вблизи границ расчетных областей. В общей сложности сетка состояла из 350 000 элементов.

3. Результаты и их обсуждение

При решении краевой задачи (1)–(7) использовались следующие значения управляющих параметров:

$$\rho_1 = 1050 \text{ kg/m}^3, \rho_2 = 4640 \text{ kg/m}^3, \rho_3 = 4540 \text{ kg/m}^3,$$

$$\rho_5 = 2712 \text{ kg/m}^3, \beta = 10^{-3} \text{ 1/K}, \nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s},$$

$$c_{p1} = 2000 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}, c_{p2} = 627 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)},$$

$$c_{p3} = 523 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}, c_{p5} = 897 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)},$$

$$\lambda_1 = 0.15 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}, \lambda_2 = 40 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}, \lambda_3 = 21.9 \text{ W/(m} \cdot \text{K)},$$

$$\lambda_5 = 237 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}, \lambda_0 = 0.03 \text{ W/(m} \cdot \text{K)},$$

$$T_m = 396 \text{ K}, T_h = 398 \text{ K}, \sigma_T = 9 \cdot 10^{-5} \text{ N/(m} \cdot \text{K)},$$

$g = 10 \text{ m/s}^2$ [36,37,52]. На свободной границе $T_0 = 396 \text{ K}$, $h = 0.01 \text{ m}$. На остальных внешних границах $T_0 = 293 \text{ K}$, $h = 0.1 \text{ m}$. В начальный момент времени температура во всех областях принимала значение 293 K , а скорость в области I была равна нулю. Размеры системы задавались следующим образом: $L = 0.055 \text{ m}$, $H = 0.015 \text{ m}$, $h_1 = 0.001 \text{ m}$, $h_2 = 0.014 \text{ m}$, $l_1 = 0.005 \text{ m}$, $l_2 = 0.015 \text{ m}$, $l_3 = 0.01 \text{ m}$, $l_4 = 0.005 \text{ m}$, $l_5 = 0.015 \text{ m}$.

Как уже отмечалось ранее, величины β и σ_T имеют относительно большие значения, потенциально приводящие к численной неустойчивости, поэтому, чтобы стабилизировать счет, слагаемые, отвечающие за массовую силу в уравнении (1) и термокапиллярную силу в граничном условии (5), дополнительно домножались на специально заданную функцию $f(t)$:

$$f(t) = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{t - 10000}{2000} \right) + 1 \right). \quad (8)$$

Использование данной функции позволяет не учитывать в задаче эффекты, связанные с фазовым переходом. Ее вид подбирался таким образом, чтобы в начальные моменты времени решалась исключительно теплопроводная задача и только после прогрева всех областей непрерывным образом „включались“ конвективные механизмы.

Результаты моделирования для выбранных значений параметров эволюции полей температуры и скорости приведены на рис. 3. Как показали расчеты, нагрев реактора приводил к возникновению стационарного симметричного относительно центра течения. Несмотря на малость разности температур, на свободной границе скорость конвективного переноса расплава бензойной кислоты достигает значений $\sim 4 \text{ mm/s}$.

Особое внимание стоит уделить форме течения вблизи торцевых граней кристалла. Профиль дна значительно влияет на процесс формирования мелких вихрей, которые могут зародиться в области перед кристаллами или в спутном следе за образцами. Решение задачи с учетом фиксирующей маски показало, что ее наличие практически не влияет на интенсивность конвективного массопереноса и вид основного течения (рис. 4). Однако

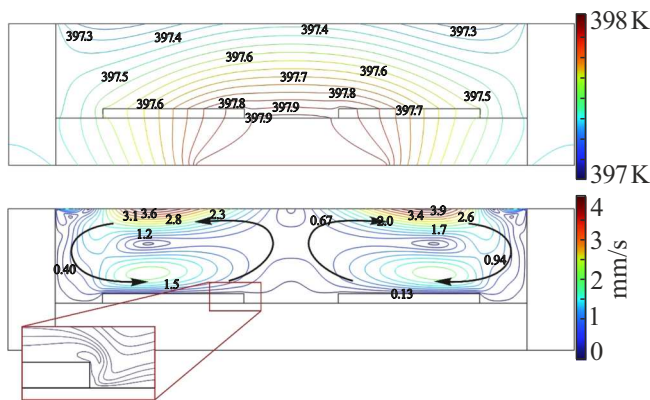


Рис. 3. Поле температуры (сверху) и скорости (снизу) в случае решения задачи без фиксирующей маски.

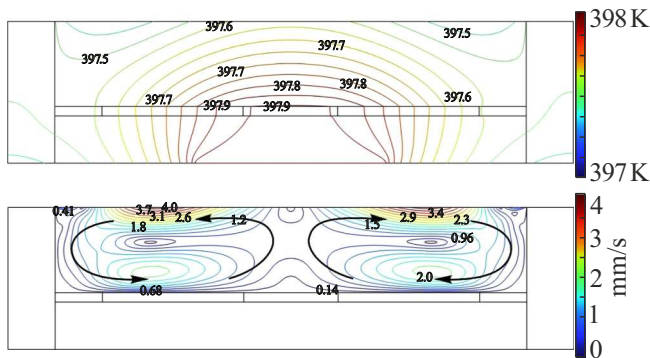


Рис. 4. Поле температуры (сверху) и скорости (снизу) в случае решения задачи с фиксирующей маской. Стрелками обозначено направление основного течения.

в случае более ровного профиля дна течение вблизи протонируемых пластин становится более равномерным, а в системе отсутствуют завихрения вблизи кристаллов ниобата лития. Форму и размер вихрей крупного масштаба определяет скорость основного потока, которая зависит от величины прикладываемого градиента температуры. В случае малых перепадов температуры формируется слабое ползущее течение, которое, натекая на образец, сильнее омывает часть кристалла, находящуюся ближе к переднему фронту потока. В процессе формирования интенсивной конвекции, когда сдвиговое напряжение на границе образцов превышает определенное критическое значение, потоки расплава подхватывают и уносят продукты реакции тем больше, чем выше скорость течения.

Важно отметить, что значения температуры внутри расплава бензойной кислоты, полученные в счете, отличаются от значений, детектируемых термопарами при проведении эксперимента. Так, разность температур, приходящаяся на слой расплава бензойной кислоты, в эксперименте существенно выше, что делает конвективный перенос более интенсивным, чем тот, что получается при численном моделировании. Это должно привести к существенно большим скоростям конвек-

тивного переноса. В совокупности с цилиндрической геометрией реактора данные усложняющие факторы приведут к существенной трехмерности течения. Также такое течение уже нельзя считать ползущим [53], и для его описания потребуется усовершенствование системы уравнений (1)–(4). Более того, в случае больших разностей температур течение может потерять устойчивость и стационарность [54], но при этом, при высоких надкритичностях, гомогенизация расплава в системе будет происходить еще более интенсивно.

При обработке результатов РСА и метода призмного ввода образцов, полученных при различных условиях проведения натурального эксперимента, было обнаружено, что в зависимости от интенсивности конвективного течения на поверхности кристаллов формируются планарные волноводы, различные по глубине и значению приращения показателя преломления при одинаковом темпе нагрева и остывания реактора, а также при одинаковом времени выдержки системы в течение 2 h при средней температуре 463 K. Оценка интенсивности процесса по величине δ в таком случае возможна лишь при сравнении образцов с одинаковыми Δn_e , что затруднительно при наличии большого разнообразия полученных волноводов. Расчет площади под кривой распределения приращения показателя преломления необыкновенного луча также не даст полноценной картины, поскольку в процессе отжига образцов данная величина может изменяться в широких пределах [55]. В нашей ситуации это значение варьировалось от 5 % до 30 % от образца к образцу до и после процедуры отжига. Поэтому в работе было принято решение оценить степень влияния конвективного течения на процесс протонирования путем подсчета количества протонов N , которые в ходе протонного обмена замещают в кристалле ниобата лития ионы лития. Согласно выводам, приведенным в работе [26], при отжиге в сухой атмосфере эта величина должна сохраняться в образце, поскольку ионы H^+ лишь перераспределяются по глубине волноводного слоя.

Расчет количества протонов в объеме под единичной площадью волновода в 1 cm^2 осуществлялся по формуле

$$N = \frac{\bar{\rho}VC}{M} \cdot N_A, \quad (9)$$

где N_A — число Авогадро, $\bar{\rho}$ — плотность волновода, V — объем волновода, M — молярная масса твердого раствора $H_xLi_{1-x}NbO_3$ при концентрации протонов C в волноводе. Для оценки N в первом приближении пренебрежем изменением плотности волновода относительно исходного значения $\bar{\rho} = 4700 \text{ kg/m}^3$ кристалла ниобата лития [52]. Зная Δn_e по результатам измерений призмного ввода, используя график зависимости приращения показателя преломления от концентрации протонов в волноводе, приведенного в работе [26], определяем значение C .

Анализ разложения графиков зависимости относительной деформации кристаллической решетки от сдвига на пики и сопоставление результатов со структурно-

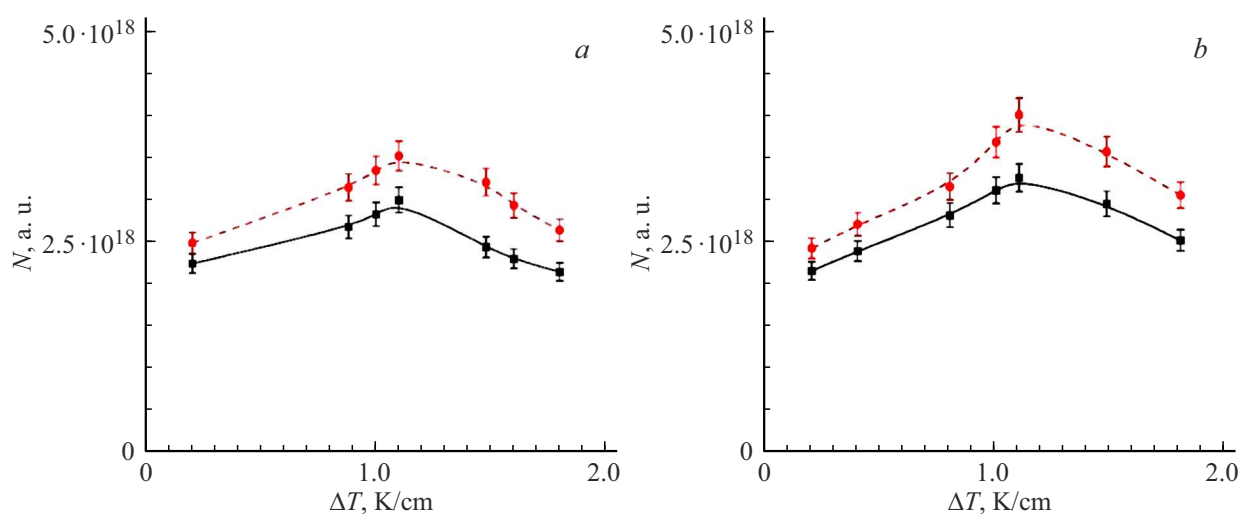


Рис. 5. Количество протонов, проникших в кристалл в зависимости от разности температур, рассчитанные после протонного обмена (сплошная кривая) и после пятичасового отжига при температуре 643 К (штриховая кривая): *a* — *X*-срез, *b* — *Z*-срез.

фазовой диаграммой протоннообменных волноводных слоев [26] показал, что после протонного обмена на поверхности кристаллов формируются волноводы, содержащие β_1 - и β_2 -фазы. Оценка площади под кривой $I/I_{\max}$ от деформации ε для каждой из фаз позволила определить, что в кристаллах *X*-среза приблизительно 45 % общей глубины волновода занимала β_1 -фаза и 55 % в *Z*-срезе, в то время как на β_2 -фазу приходилось 55 % и 45 % глубины волновода в *X*- и *Z*-срезе соответственно. Соотношение объема фаз было также учтено при расчете количества протонов, которое было проведено и для кристаллов, прошедших процедуру постотжига. Результаты подсчета N от прикладываемой разности температур приведены на рис. 5.

Из графиков видно, что при перепаде температуры на единицу длины в ~ 1.5 K/cm наблюдается падение количества протонов, проникающих в кристалл в процессе протонирования. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Под действием омывающего потока, течение, удаляя из приповерхностного слоя ионы лития, осуществляет поднос свежего реагента — чистой бензойной кислоты, протоны которой начинают активно проникать внутрь кристалла с интенсивностью, сравнимой с начальными этапами протонного обмена, формируя волновод.

Как продемонстрировано в работе [56], концентрация свободных протонов в интервале температур 413–473 К в расплаве бензойной кислоты достаточно низкая, так как мала степень диссоциации ее молекул. При малой концентрации свободных протонов в расплаве кислоты более вероятным представляется механизм протонного обмена посредством диссоциативной адсорбции молекул бензойной кислоты с генерацией протонов, принимающих участие в процессе, непосредственно на поверхности ниобата лития. При таком сценарии вблизи поверхности кристалла формируется ионный пограничный слой

из ионов лития и бензоат-ионов, которые, рекомбинируя, образуют примесь бензоата лития. Накапливаясь вблизи поверхности кристалла, данная примесь затрудняет адсорбцию и диссоциацию молекул кислоты, что приводит к росту энергии активации. Наличие гидродинамических потоков позволяет отвести ионы лития и бензоат-ионы от поверхности ниобата лития и подвести к нему молекулы реагента. Малая концентрация свободных протонов в расплаве кислоты не приведет к существенной стратификации их по плотности, а наличие интенсивного перемешивания приповерхностных слоев лишь повысит гомогенизацию расплава, что приведет к выравниванию концентрации примеси в объеме.

На первый взгляд, чем интенсивнее поток, тем больше протонов должно пройти в объем образца. Однако при больших поверхностных концентрациях протонов в поверхностном слое волновода диффузия не успевает перенести ионы водорода вглубь кристалла. Поверхностный слой кристалла с повышенной концентрацией протонов может приводить к формированию электрического поля, препятствующего адсорбции новых молекул кислоты. Еще одним из возможных механизмов снижения скорости протонного обмена при наличии в системе интенсивных потоков представляется обратная адсорбция ионов лития на поверхности кристалла на вакантные места, которые не успели занять ионы водорода.

Данный результат косвенно свидетельствует о том, что в процессе протонного обмена над поверхностью кристалла в объеме бензойной кислоты, возможно, формируется слой с более высокой концентрацией ионов лития, толщиной которого можно управлять с помощью конвективных потоков. При этом в системе расплав источник-кристалл формируется некий баланс по скорости проникновения протонов водорода в образец и их диффузионного дрейфа в объем кристалла. Предполагается, что в поставленных экспериментах характеристики

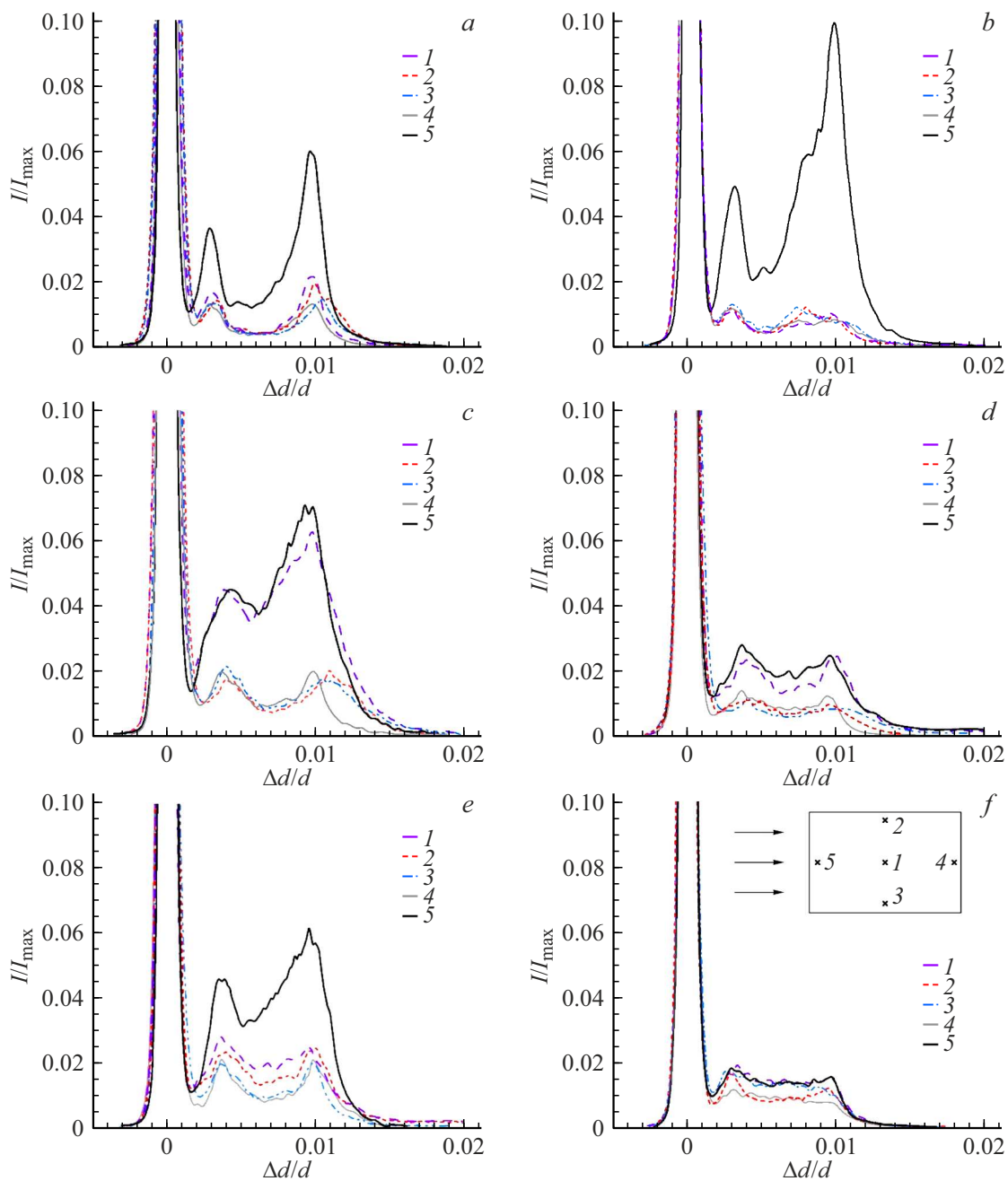


Рис. 6. Зависимость нормированной интегральной интенсивности от величины деформации на кристаллах X-среза ниобата лития, определяемые после проведения протонного обмена при отсутствии (слева) и наличии (справа) фиксирующей маски. Перепад температуры в реакторе, К/см: *a, b* — 0.5; *c, d* — 1; *e, f* — 1.4.

слоя над поверхностью кристалла меняются, что и приводит к изменению скорости протонного обмена. Продemonстрированный эффект ускорения протонного обмена при наличии термогравитационной конвекции может использоваться для сокращения времени технологического цикла при производстве волноводов с характеристиками, идентичными волноводам, получаемых в результате протонного обмена в термокамерах. В таком случае время и температурный режим постотжига будет одинаковым, поскольку глубина проникновения

протонов после ПО для волноводов с равными Δn_e и δ равны. Наличие термогравитационной конвекции позволяет сократить время первого этапа — протонирования, не изменяя времени постотжига при получении идентичных волноводов. Кроме того, выравнивание концентрации ионов лития в объеме расплава может быть полезным при проведении мягкого протонного обмена, продолжительность которого весьма значительна и требует высоких температур [57,58], или при проведении высокотемпературного протонного обмена [59].

Приращение показателя преломления на поверхности $\Delta n_e(0)$, глубина волновода δ , $[\mu\text{m}]$, число протонов в волноводе N , [а. у.]

Срез	Время выдержки t , ΔT K/cm	После протонного обмена			После отжига 5 h, $T = 643$ K		
		$\Delta n_e(0) \pm 0.0002$	δ	$N \cdot 10^{18}$	$\Delta n_e(0) \pm 0.0002$	δ	$N \cdot 10^{18}$
X	1, 2.0	0.1174	1.8	1.9	0.0353	7.1	2.3
	2, 0.2	0.1166	1.9	2.0	0.0383	6.9	2.4
Z	1, 2.0	0.1162	1.4	1.5	0.0322	7.9	2.1
	2, 0.2	0.1172	1.4	1.5	0.0318	8.0	2.0

Наблюдаемый рост числа протонов после отжига, наиболее вероятно, связан с неточностью определения концентрации протонов в волноводе по графику, приведенному в работе [26]. Также на расхождение кривых на рис. 5, демонстрирующих количество протонов в волноводе до и после отжига, может влиять погрешность определения глубины протонообменного слоя, при нахождении которой в зависимости приращения показателя преломления необыкновенного луча от концентрации в первом приближении не учитывалось наличие в кристалле β_1 - и β_2 -фаз.

Сравнение двух пар образцов X- и Z-срезов, полученных в процессе протонного обмена в термокамере с выдержкой при температуре 463 K в течение 2 h, а также при наличии источника с постоянной плотностью тепловыделения при выдержке кристаллов 1 h с перепадом температуры 2.0 K/cm, показало, что по величине $\Delta n_e(0)$ δ и N волноводы имели близкие значения (см. таблицу). Из представленных в таблице данных можно сделать вывод о том, что наличие термогравитационной конвекции позволило ускорить процесс протонирования по отношению к процессу, протекающему в термокамере.

Исследование характеристик образцов после процесса отжига при температуре 643 K показало, что для полного преобразования волноводов на образцах X-среза, полученных при использовании источника с постоянной плотностью тепловыделения из β_2 - в α -фазу требуется от 7 до 10 h против 5 h для волноводов, полученных на образцах Z-среза. Последовательное исчезновение промежуточных фаз при отжиге приводит к формированию волноводов с $\Delta n_e \sim 0.03$ и глубиной порядка $9 \mu\text{m}$. При сравнении числа протонов N было установлено, что в образцах X-среза эта величина примерно в 1.5 раза превышала значение N для кристаллов Z-среза. Данный результат также согласуется с выводом о том, что структура X-среза более проницаема для движущихся ионов лития и водорода [60], что и приводит к более высокой эффективности процесса протонного обмена в образцах X-среза.

Результаты определения нормированной интегральной интенсивности от величины деформации, детектируемой после протонного обмена в пяти точках на поверхности образцов для кристаллов X-среза, полученных при

различных условиях проведения эксперимента, представлены на рис. 6. Аналогичную динамику проявляют волноводы, полученные на кристаллах Z-среза, но с меньшей вариацией величины I/I_{max} . Графики I/I_{max} от ε на рис. 6, а, б соответствуют случаю протонного обмена, проведенного в термокамере без (рис. 6, а) и с фиксацией образцов (рис. 6, б). Из представленных данных видно, что в точке, расположенной на одной из боковых граней кристалла (сплошная кривая), детектируется большее значение интегральной интенсивности пучка, чем в точке, расположенной в центре образца — кривая 1, и на расстоянии 2 mm от края в центре трех других граней — кривые 2–4.

Наличие фиксирующей маски усилило эффект неоднородного протонирования в указанной точке, одновременно уменьшая разницу между показаниями остальных областей (рис. 6, б). Наличие термопар при проведении натурного эксперимента позволило объяснить причину отличия в значениях I/I_{max} , определяемых на поверхности одного образца. Так, при протонном обмене в термокамере с помощью введенных в реактор термопар после выхода системы на рабочую температуру 463 K в нем был зафиксирован перепад температуры от 0.1 до 0.25 K/cm в зависимости от положения реактора относительно центра системы. Анализ данных с термопар, измеряющих температуру воздуха внутри камеры, показал, что после прогрева в различных областях между стенками печи наблюдается расхождение в значениях температуры порядка 5 K. Считается, что в термокамере градиент температуры по объему настолько мал, что в реакторах в процессе протонного обмена не должно формироваться конвективных течений. В натурном эксперименте нагрев воздуха в термокамере осуществляется за счет тепловых элементов, расположенных в ее боковых стенках. Дополнительного перемешивания воздушного объема конструкция не предусматривала. Наличие температурной неоднородности в окружающей воздушной среде может приводить к неравномерному прогреву реактора и формированию внутри расплава бензойной кислоты слабой термогравитационной конвекции [38,39,50]. Сопоставление картины конвективного потока и положения точек, в которых проводились измерения интегральной интенсивности, схематич-

но приведено на вставке рис. 6, *f*. Точка, на которой фиксировалось наибольшее значение $I/I_{\max}$, располагалась на ближайшей по отношению к натекающему потоку грани кристалла. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с выводами, сделанными при численном решении модельной задачи, о том, что слабое ползущее течение, натекая на образец, сильнее омывает часть кристалла, находящуюся ближе к переднему фронту потока.

При более интенсивном омывающем образцы течении в случае проведения протонного обмена с использованием источника тепла с постоянной плотностью тепловыделения разница в значениях $I/I_{\max}$ наблюдалась уже для большего числа областей (рис. 6, *c, e*). Использование фиксирующей маски, в отличие от случая проведения протонного обмена в термокамере, напротив, позволяло нивелировать данный эффект. Это также согласуется с выводом о том, что плоскостность дна приводит к более равномерному процессу протонирования, так как в системе более интенсивно происходит перемешивание расплава и в то же время отсутствуют завихрения вблизи кристаллов.

Заключение

В заключении отметим, что, несмотря на отлаженный процесс изготовления планарных волноводов в кристаллах ниобата лития методом протонного обмена, в данном технологическом процессе по-прежнему остается множество физико-химических эффектов, требующих объяснения. Так, создание в работе установки, позволяющей в реальном времени наблюдать за динамикой роста температуры внутри реактора, дало возможность скорректировать программу проведения протонного обмена при смене условий технологического цикла, а также отследить процесс формирования конвективных потоков в объеме расплава бензойной кислоты при неоднородном нагреве дна и стенок реактора. Экспериментальные исследования, согласующиеся с результатами решения модельной задачи, косвенно подтверждают наличие вблизи поверхности кристалла теоретически предсказанного ранее ионного пограничного слоя, образование которого напрямую влияет на оптические характеристики получаемых волноводов. Анализ результатов РСА и метода призмленного ввода волноводов, изготовленных при различных режимах, свидетельствует о положительном влиянии конвекции на скорость обмена ионов лития с протонами бензойной кислоты. Полученные результаты позволяют расширить понимание механизмов, играющих большую роль в реакции протонного обмена, и предложить дополнительные возможности по ее контролю и интенсификации.

Благодарности

В работе использовался реактор протонного обмена АН-0034 производства ООО „Концепт-Лаб“ (г. Москва).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Пермского края (грант № 24-29-20277).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Shu, L. Chang, Y. Tao, B. Shen, W. Xie, M. Jin, A. Netherton, Z. Tao, X. Zhang, R. Chen, B. Bai, J. Qin, S. Yu, X. Wang, J. E. Bowers. *Nature*, **605**, 457 (2022). DOI: 10.1038/s41586-022-04579-3
- [2] E.L. Wooten, K.M. Kissa, A. Yi-Yan, E.J. Murphy, D.A. Lafaw, P.F. Hallemeier, D. Maack, D.V. Attanasio, D.J. Fritz, G.J. McBrien, D.E. Bossi. *IEEE J. Selected Topics in Quant. Electron.*, **6** (1), 69 (2000). DOI: 10.1109/2944.826874
- [3] D. Zhu, L. Shao, M. Yu, R. Cheng, B. Desiatov, C.J. Xin, Y. Hu, J. Holzgrafe, S. Ghosh, A. Shams-Ansari, E. Puma, N. Sinclair, C. Reimer, M. Zhang, M. Loncar. *Adv. Opt. Photon.*, **13**, 242 (2021). DOI: 10.1364/AOP.411024
- [4] S.S. Sun, L.R. Dalton. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices* (CRC press, Boca Raton, 2008), DOI: 10.1201/9781420009194
- [5] T. Kawanishi. *Electro-Optic Modulation for Photonic Networks* (Springer, Switzerland, 2022), DOI: 10.1007/978-3-030-86720-1
- [6] T. Tamir. *Integrated Optics. Topics in Applied Physics* (Springer Berlin, Heidelberg, 1975), DOI: 10.1007/978-3-662-43208-2
- [7] R.K. Gangwar, S. Kumari, A.K. Pathak, S.D. Gutlapalli, M.C. Meena. *Optics*, **4**, 171 (2023). DOI: 10.3390/opt4010013
- [8] R. Yin, Q. Huang, H. Yang, L. Lu, L. Cao, W. Ji, S. Jiang, Y. Luo, F. Liu, J. Sun, X. Yin, X. Su. *Measurement*, **183**, 109781 (2021). DOI: 10.1016/j.measurement.2021.109781
- [9] V.M.N. Passaro, F. Dell'Olio, F. De Leonardis. *Prog. Quant. Electron.*, **30** (2–3), 45 (2006). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2006.08.001
- [10] Z. Ye, H. Zhang, F. Shi, J. Fu, B. Wang, X. Gao, Y. Wang. *Opt. Lett.*, **48**, 5659 (2023). DOI: 10.1364/OL.506448
- [11] S. Abreu, I. Boikov, M. Goldmann, T. Jonuzi, A. Lupo, S. Masaad, L. Nguyen, E. Picco, G. Pourcel, A. Skalli, L. Talandier, B. Vettelschoss, E.A. Vlieg, A. Argyris, P. Bienstman, D. Brunner, J. Dambre, L. Daudet, J.D. Domenech, I. Fischer, F. Horst, S. Massar, C.R. Mirasso, B.J. Offrein, A. Rossi, M.C. Soriano, S. Sygletos, S.K. Turitsyn. *Rev. Phys.*, **12**, 100093 (2024). DOI: 10.1016/j.revip.2024.100093
- [12] X. Риссел, И. Руге. *Ионная имплантация* (Наука, М., 1983). [Пер. с нем.: H. Ryssel, I. Ruge. *Ionenimplantation* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1978), DOI: 10.1007/978-3-663-05668-3]
- [13] В.П. Редько, О.Д. Шляхтичев. *Письма в ЖТФ*, **4** (23), 1414 (1978).

- [14] Е.Г. Гук, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт, В.Б. Шуман, Т.А. Юрпе. *ФТП*, **33** (3), 257 (1999). [E.G. Guk, A.V. Kamanin, N.M. Shmidt, V.B. Shuman, T.A. Yurre. *Semiconductors*, **33** (3), 265 (1999).]
- [15] В.Н. Иванов, В.А. Никитин, Е.П. Никитина, Н.А. Яковенко. *ЖТФ*, **53** (10), 2088 (1983).
- [16] F.G. Helfferich. *Ion exchange* (Dover Publications, NY., 1995)
- [17] F.C. Nachod, J. Schubert. *Ion exchange technology* (Academic Press, NY., 1956)
- [18] T. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching* (Springer Berlin, Heidelberg, 2008), DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0
- [19] P. Mahmud, K.F. Supti, S.M. Choudhury. *Opt. Express*, **32**, 45786 (2024). DOI: 10.1364/OE.541271
- [20] M. Kuneva. *Int. J. Sci. Res. Sci. Technol.*, **2** (6), 40 (2016).
- [21] S.T. Vohra, A.R. Mickelson, S.E. Asher. *J. Appl. Phys.*, **66**, 5161 (1989). DOI: 10.1063/1.343751
- [22] J.L. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 607 (1982). DOI: 10.1063/1.93615
- [23] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 1010 (1997). DOI: 10.1063/1.365864
- [24] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, S.M. Kostritskii. *J. Appl. Phys.*, **84** (5), 2411 (1998). DOI: 10.1063/1.368437
- [25] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. *Crystallography Reports*, **44** (2), 237 (1999).
- [26] Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров. *ЖТФ*, **69** (3), 47 (1999). [Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. *Tech. Phys.*, **44** (3), 265 (1999).]
- [27] M. Rottschalk, A. Rash, W. Karthe, J. Opt. Commun., **9**, 19 (1988). DOI: 10.1515/JOC.1988.9.1.19
- [28] A. Loni, R.M. De La Rue, J.M. Winfield. *J. Appl. Phys.*, **61** (1), 64 (1987). DOI: 10.1063/1.338801
- [29] K.K. Wong. *GEC J. Research*, **3** (4), 243 (1985).
- [30] A. Loni. *An experimental study of proton-exchanged lithium niobate optical waveguides* (PhD thesis, University of Glasgow, Glasgow, 1987)
- [31] V.I. Kichigin, I.V. Petukhov, A.R. Kornilitsyn, S.S. Mushinsky. *Condensed Matter Interphases*, **24** (3), 315 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9853
- [32] M. De Micheli, J. Botineau, S. Neveu, P. Sibillot, D.B. Ostrowsky, M. Papuchon. *Opt. Lett.*, **8** (2), 114 (1983). DOI: 10.1364/OL.8.000114
- [33] V.I. Kichigin, I.V. Petukhov, S.S. Mushinsky, V.A. Oborin, A.M. Minkin, L.N. Malinina, D.I. Shevtsov, A.B. Volynstev. *Proceedings of XIII International Conference and Seminar of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices* (Novosibirsk, Russia, 2012), p. 238. DOI: 10.1109/EDM.2012.6310225
- [34] V.A. Demin, M.I. Petukhov. *J. Siberian Federal Univer. Mathem. Phys.*, **18** (1), 100 (2025).
- [35] V.A. Demin, M.I. Petukhov, R.S. Ponomarev, M. Kuneva. *Langmuir*, **39** (31), 10855 (2023). DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c00957
- [36] T. Sun, A.S. Teja. *J. Chem. Eng. Data*, **49** (6), 1843 (2004). DOI: 10.1021/jc0497247
- [37] R.E. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology* (Wiley, NY., 1991), v. 3, p. 625.
- [38] Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий. *Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости* (Наука, М., 1972)
- [39] Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий, А.А. Непомнящий. *Устойчивость конвективных течений* (Наука, М., 1989)
- [40] A.I. Mizev, A.V. Shmyrov, A.I. Shmyrova. *J. Fluid Mechanics*, **939**, A24 (2022). DOI: 10.1017/jfm.2022.205
- [41] A.V. Shmyrov, A.I. Mizev, V.A. Demin, M.I. Petukhov, D.A. Bratsun. *J. Fluid Mechanics*, **877**, 495 (2019). DOI: 10.1017/jfm.2019.613
- [42] Н.С. Бондарева, М.А. Шеремет. *Теплофизика и аэромеханика*, **25** (4), 547 (2018).
- [43] Н.С. Бондарева, М.А. Шеремет. *Теплофизика и аэромеханика*, **23** (4), 577 (2016).
- [44] N.S. Bondareva, M.A. Sheremet. *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **108**, 1057 (2017). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.108
- [45] Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет. *Прикладная механика и техническая физика*, **51** (5), 95 (2010). [G.V. Kuznetsov, M.A. Sheremet. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **51**, 699 (2010). DOI: 10.1007/s10808-010-0090-2]
- [46] N.S. Bondareva, M.A. Sheremet. *J. Magnetism Magnetic Mater.*, **419**, 476 (2016). DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.06.050
- [47] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (Металлургия, М., 1989)
- [48] Е.А. Колосовский, Д.В. Петров, А.В. Царев. *Квантовая электроника*, **8**, 2557 (1981). [E.A. Kolosovskii, D.V. Petrov, A.V. Tsarev. *Sov. J. Quant. Electron.*, **11**, 1560 (1981). DOI: 10.1070/QE1981v011n12ABEH008650]
- [49] Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет. *Разностные методы решения задач теплопроводности* (ТПУ, Томск, 2007)
- [50] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Гидродинамика* (Физматлит, М., 1986), в. VI.
- [51] V.A. Demin, M.I. Petukhov, A.V. Shmyrov, A.I. Shmyrova. *Interfacial Phenomena heat Transfer*, **8** (3), 261 (2020). DOI: 10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2020035273
- [52] *Фомос-Материалы* Электронный ресурс. Режим доступа: https://newpiezo.com/knowledge_base/crystals/niobatilitiya/ (дата обращения 28.04.2025)
- [53] Г. Шлихтинг. *Теория пограничного слоя* (Наука, М., 1974)
- [54] М.А. Шеремет. *Теплофизика и аэромеханика*, **18** (3), 463 (2011).
- [55] S.T. Vohra, A.R. Mickelson, S.E. Asher. *J. Appl. Phys.*, **65**, 1429 (1989). DOI: 10.1063/1.343751
- [56] В.И. Кичигин, И.В. Петухов, С.С. Мушинский, В.И. Карманов, Д.И. Шевцов. *ЖПХ*, **84** (12), 1976 (2011). [V.I. Kichigin, I.V. Petukhov, S.S. Mushinskii, V.I. Karmanov, D.I. Shevtsov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **84** (12), 2060 (2011). DOI: 10.1134/S1070427211120081]
- [57] L. Chanvillard, P. Aschieri, P. Baldi, D.B. Ostrowsky, M. De Micheli, L. Huang, D.J. Bamford. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (9), 1089 (2000). DOI: 10.1063/1.125948
- [58] Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov, E.A. Baranov, M.V. Proyaeva, T.V. Morozova, F. Caccavale, F. Segato, C. Sada, S.M. Kostritskii. *J. Opt. Society America A*, **18** (5), 1186 (2001). DOI: 10.1364/JOSAA.18.001186
- [59] Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov, O.Y. Feoktistova. *J. Lightwave Technol.*, **18**, 562 (2000). DOI: 10.1109/50.838131
- [60] P. Nekvindova, J. Spirkova, J. Cervena, M. Budnar, A. Razpet, B. Zorko, P. Pelicon. *Opt. Mater.*, **19**, 245 (2002). DOI: 10.1016/S0925-3467(01)00186-0