

УДК 535.361:456.34:882

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И КОМПОЗИЦИОННОЙ ОДНОРОДНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ШИХТЫ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2019 г. Н. В. Сидоров¹, Л. А. Бобрева¹, Н. А. Теплякова^{1, *},
М. Н. Палатников¹, О. В. Макарова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 18.04.2019 г.

Комплексом методов исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), выращенные из шихты, полученной прямым и гомогенным легированием. Оба кристалла имеют высокую концентрационную однородность распределения Mg по объему були. В то же время оценочный эффективный коэффициент распределения выше в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного легирования. Кроме того, в кристалле гомогенного легирования система водородных связей более упорядочена. Показано, что отличия в тонких особенностях структуры и композиционной однородности кристаллов могут быть обусловлены влиянием органических включений с жесткими ковалентными связями на строение и физические характеристики шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, шихта, прямое и гомогенное легирование, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия

DOI: 10.1134/S0002337X19100142

ВВЕДЕНИЕ

На тонкие особенности структуры и нелинейно-оптические свойства кристалла ниобата лития (LiNbO_3) большое влияние оказывают способы синтеза шихты и легирования [1]. Существует несколько методов легирования кристаллов LiNbO_3 металлическими элементами [1, 2]. В обычно применяемом методе прямого легирования легирующая добавка в виде соответствующего оксида вводится непосредственно в шихту перед наплавлением тигля. Основным недостатком метода является появление полос роста и термических напряжений в выращенном кристалле, вызывающих возникновение трещин, что особенно критично при получении крупногабаритных сильно легированных кристаллов [1, 3, 4].

Нами разработан способ гомогенного легирования кристаллов LiNbO_3 [1, 2, 5–9]. Легирующая добавка вводится не в шихту, а при осаждении гидроксида ниобия аммиаком из особо чистого реактанта, содержащего HF и органический экстрагент. После отмывки и прокаливания

$\text{Nb}(\text{OH})_5:\text{Mg}$ получается гомогенно легированный $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$, который затем используется для синтеза шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [2]. В этом случае в шихте могут присутствовать следы органической фазы [8]. Данный метод позволяет синтезировать шихту высокого качества, что дает возможность выращивать оптически совершенные композиционно однородные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [1, 6–8]. Представляют интерес систематические исследования сильно легированных разными способами кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Такие кристаллы отличаются пониженным эффектом фоторефракции и низким коэрцитивным полем и перспективны как оптические материалы для преобразования лазерного излучения, в том числе, на периодически поляризованных доменных структурах [1]. Ранее такие исследования были выполнены для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в широком диапазоне концентраций, захватывающем два концентрационных порога: при ~3.0 и ~7.0 мол. % ZnO [1, 4, 9].

В данной работе методами оптической спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения,

Таблица 1. Оценочный эффективный коэффициент распределения $K_{эф}$ и концентрации магния в шихте ниобата лития и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %) различного генезиса

Легирование	Гомогенное	Прямое
$K_{эф}$	1.17	1.11
$[\text{MgO}]$ в исходной шихте, мол. %	4.61	4.76
$[\text{MgO}]_к$ в конусе кристалла, мол. %	5.38	5.26
$[\text{MgO}]_т$ в торце кристалла, мол. %	5.21	5.15
$[\text{MgO}]_к - [\text{MgO}]_т$, мол. %	0.17	0.11

дифференциального термического анализа (ДТА) и оптической микроскопии выполнены исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных методом прямого легирования шихты и выращенных из гомогенно легированной шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$. Кристаллы LiNbO_3 с концентрацией магния вблизи второго концентрационного порога – при 5.5 мол. % MgO [10] – уже используются в промышленности как функциональные оптические материалы с низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы выращивались на установке “Кристалл-2” в воздушной атмосфере методом Чохральского из конгруэнтного расплава [1, 3, 4, 7, 11]. При прямом легировании использовалась шихта производства ИХТРЭМС КНЦ РАН [12]. Содержание катионных примесей в шихте составляло не более 5×10^{-4} мас. %. Шихта, синтезированная с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$, получена по технологической схеме, приведенной в [1, 2, 6, 8]. В качестве экстрагента использовалась смесь диметиламидов карбоновых кислот (ДМАКК) фракции $\text{C}_{10}-\text{C}_{13}$, 30%-ный октанол-1, 35%-ный разбавитель Эскайд. Содержание следовых количеств примесей в прекурсор составляло (мас. %): $\text{Mo}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Co} < 5 \times 10^{-4}$; $\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{V} < 1 \times 10^{-4}$; $\text{Fe} \leq 2 \times 10^{-4}$; $\text{Cr}, \text{Pb}, \text{Sn} < 3 \times 10^{-4}$; $\text{Si} - (1-2) \times 10^{-4}$; $\text{Ca} < 1 \times 10^{-3}$; $\text{Ta} \leq 2 \times 10^{-3}$.

Монодоменизацию выращенных кристаллов осуществляли методом высокотемпературного электродиффузионного отжига [1]. Контроль степени монодоменинности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{333ст}$) кристаллической були.

Образцы для исследований вырезали из конусной части кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось

кристалла). ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker. Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-256 УВИ. Исследования макро- и микродефектной структуры проводили с помощью оптического микроскопа Axio Observer.D1m фирмы Carl Zeiss.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения оценочного эффективного коэффициента распределения $K_{эф}$ и концентрации легирующей добавки Mg в шихте ниобата лития, а также в конусе и торцевой части исследованных кристаллов. Видно, что оба кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ обладают высокой концентрационной однородностью: разница между концентрациями MgO в конусной и торцевой частях були не превышает погрешности ее определения. При этом при меньшем значении в шихте концентрация магния и $K_{эф}$ выше в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного легирования. Поскольку эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 существенно уменьшается с увеличением концентрации легирующей “нефоторефрактивной” добавки, этот факт важен для получения кристаллов с максимально низким эффектом фоторефракции.

На рис. 1 приведены изображения макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Видно, что для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ прямого легирования наблюдаются явно выраженные полосы роста (рис. 1а, 1в), причем при большем увеличении видно, что границы полос роста имеют сложную изломанную форму (рис. 1в). Кроме того, в плоскости, перпендикулярной оси роста (Z -срез) для кристалла прямого легирования наблюдаются отдельные треугольные микродомены (рис. 1д). В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного легирования макро- и микродефекты отсутствуют как для X -, так и для Z -среза (рис. 1б, 1г, 1е).

На рис. 2 приведены оптические спектры поглощения кристаллов в области края фундаментального поглощения. Видно, что спектры поглощения кристаллов LiNbO_3 конгр и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного легирования сдвинуты в длинноволновую

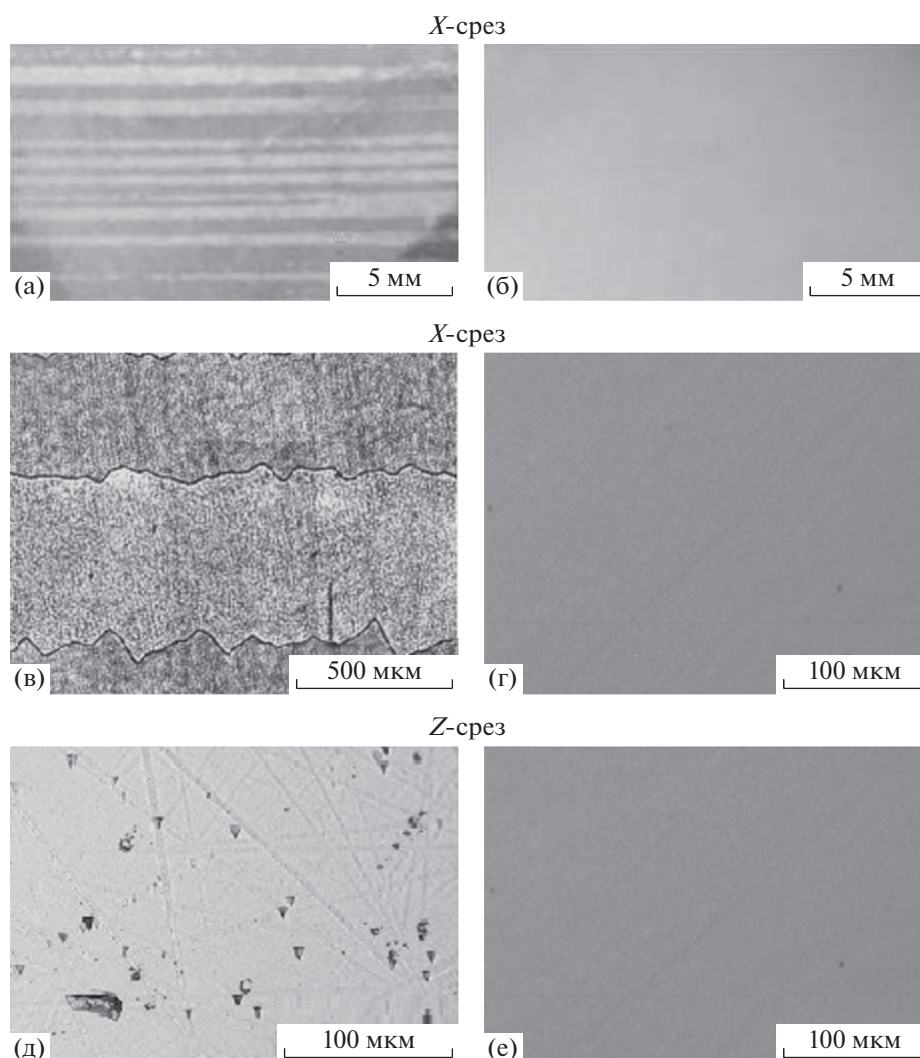


Рис. 1. Макроструктура (а, б) и микроструктура (в–е) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %) после термической обработки, полученных методом прямого легирования (а, в, д), гомогенного легирования (б, г, е).

область по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученным прямым легированием. Оптические спектры поглощения в области края фундаментального поглощения кристалла чувствительны как к собственным структурным дефектам кристаллической решетки, так и к различиям в поляризующей способности ионов [10, 13]. Поляризующее действие иона возрастает с увеличением его заряда и уменьшением радиуса [14]. При этом поляризующее действие анионов, обладающих большими размерами по сравнению с катионами, как правило, значительно меньше.

Положение края фундаментального поглощения кристалла LiNbO_3 зависит от энергии валентного электронного перехода с $2p$ -орбиталей ионов кислорода на $4d$ -орбитали ионов Nb [10, 15]. При легировании, когда в кристалле один ион с более сильной поляризующей способностью замещает

другой ион с относительно слабой поляризующей способностью, увеличивается искажение электронного облака ионов кислорода и кислородных октаэдров O_6 в целом, которое и приводит к смещению края поглощения в длинноволновую область.

Поляризующая способность иона характеризуется ионным потенциалом $\Phi = Z^2/r$, где Z и r – эффективный заряд и радиус иона соответственно [14]. В работе [16] выполнены расчеты потенциала Φ которые показали, что значения Φ , находятся в пропорции 30 : 18 : 4.3 : 1, т.е. поляризующая способность уменьшается в ряду Nb^{5+} , $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, Mg^{2+} , Li^+ . При этом на деформацию анионов O^{2-} в структуре LiNbO_3 и, соответственно, на край фундаментального поглощения заметное влияние также должно оказывать наличие водородной связи в структуре кристалла и комплексные дефекты различного типа с ней связанные. Кри-

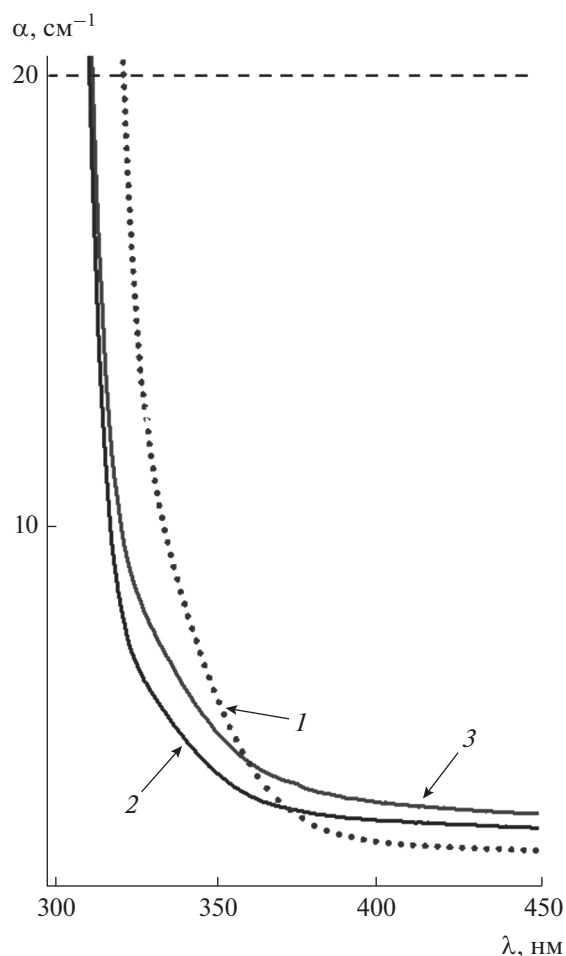


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристаллов LiNbO_3 : 1 – LiNbO_3 конгр; 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), полученный методом прямого легирования; 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), полученный методом гомогенного легирования.

сталлы LiNbO_3 , выращенные на воздухе, всегда имеют в своей структуре протоны, образующие водородные связи с кислородом [13, 17]. Наличие ионов H^+ в легированных кристаллах LiNbO_3 приводит к образованию комплексных дефектов типа: $V_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$, $\text{M} - \text{OH}^-$, $\text{M} - \text{OH} - \text{M}$, где M – легирующий металл, V_{Li} – точечный дефект в виде вакантного октаэдра, в котором в идеальном стехиометрическом кристалле ($\text{Li}/\text{Nb} = 1$) должен находиться катион Li^+ [13, 17]. Знание позиций легирующих добавок и возникающих при этом особенностей локализации водородных связей важно для понимания влияния процессов легирования на особенности структуры и физические характеристики кристалла LiNbO_3 . Особенности локализации OH^- -групп в структуре LiNbO_3 ввиду их малой концентрации ($\sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [17])

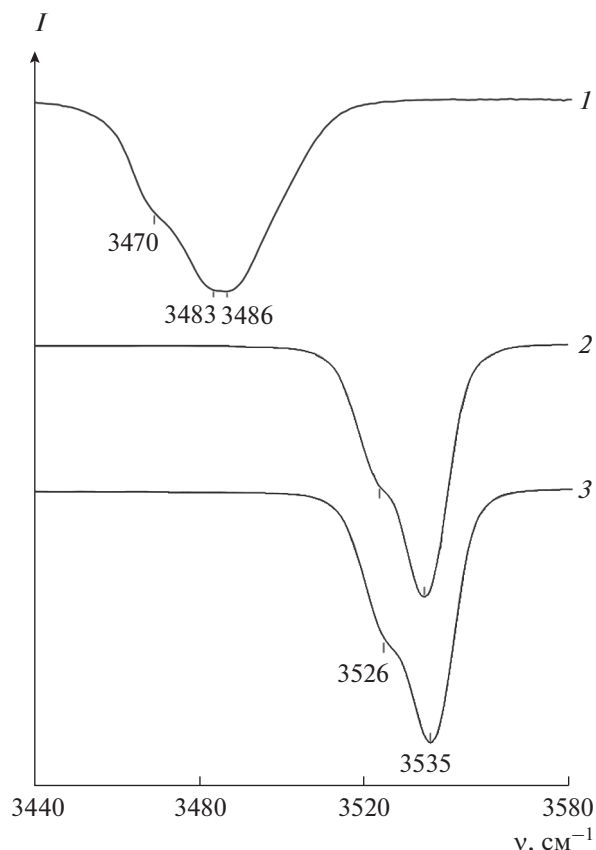


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов LiNbO_3 : 1 – LiNbO_3 конгр; 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), полученный методом прямого легирования; 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), полученный методом гомогенного легирования.

обычно исследуют по ИК-спектрам поглощения в области $3450 - 3550 \text{ см}^{-1}$ [13, 17].

На рис. 3 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп исследованных кристаллов LiNbO_3 . Видно, что в спектре кристалла LiNbO_3 конгр проявляются три полосы поглощения одинаковой поляризации перпендикулярно полярной оси Z с частотами 3470, 3483 и 3486 см^{-1} . Наличие трех компонент в полосе поглощения свидетельствует о наличии трех дефектных центров, которые могут привлечь протоны. В спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ наблюдается сдвиг ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область (рис. 3). При приближении концентрации магния к значению второго концентрационного порога (5.5 мол. % MgO) дефекты Nb_{Li} практически полностью будут вытеснены катионами Mg^{2+} и в дальнейшем Mg^{2+} начнет занимать позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} , формируя точечные дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb} . При этом количество связан-

Таблица 2. Концентрации точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^- и OH-групп в кристаллах $LiNbO_3$ различного генезиса

Монокристалл	Li/Nb	$[V_{Li}^-]$, мол. %	$[Nb_{Li}^{4+}]$, мол. %	$C_{OH^-} \times 10^{-17}$, см ⁻³
$LiNbO_3$ конгр	0.942	3.90	0.98	3.26
$LiNbO_3:Mg$ (~5.3 мол. %), прямое легирование	0.989	0.55	0	2.76
$LiNbO_3:Mg$ (~5.3 мол. %), гомогенное легирование	0.986	0.7	0	2.96

ных с этими дефектами вакантных октаэдров O_6 и комплексных дефектов $V_{Li}^- - OH^-$, $Mg - OH - Mg$ будет изменяться вследствие сохранения электронной нейтральности кристалла. Отрицательно заряженные точечные дефекты Mg_{Nb}^{3-} , в отличие от положительно заряженных дефектов Mg_{Li}^+ , будут притягивать протоны. Таким образом произойдет формирование комплексного дефекта $Mg_{Li}^+ - Mg_{Nb}^{3-} - OH$. При этом увеличивается жесткость водородной связи вследствие изменения поляризующей способности ионов кислорода, и частота валентных колебаний OH-групп существенно увеличивается. Необходимо отметить, что в ИК-спектре кристалла $LiNbO_3:Mg$ гомогенного легирования полосы поглощения более узкие, чем в спектре кристалла $LiNbO_3:Mg$ прямого легирования (рис. 3), что указывает на большую степень упорядочения системы водородных связей при гомогенном легировании.

Согласно модели литиевых вакансий [10], в катионной подрешетке конгруэнтного кристалла существует ~1 мол. % точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и ~4 мол. % V_{Li}^- . С использованием этой модели нами рассчитана концентрация V_{Li}^- и Nb_{Li}^{4+} (табл. 2).

Видно, что для кристаллов $LiNbO_3:Mg$ дефекты Nb_{Li}^{4+} практически отсутствуют. Дефекты Nb_{Li}^{4+} оказывают заметное влияние на формирование края фундаментального поглощения в кристалле $LiNbO_3$ [10, 17, 18]. Существует также связь между положением края поглощения и концентрацией OH-групп в кристалле $LiNbO_3$. Концентрация OH-групп может быть определена из ИК-спектра поглощения по методу Клавира [19]. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Видно, что в кристалле $LiNbO_3:Mg$ гомогенного легирования концентрация OH-групп выше, чем в кристалле $LiNbO_3:Mg$ прямого легирования. Возможно, это связано с наличием органических включений в расплаве. При синтезе прекурсора $Nb_2O_5:Mg$ в качестве экстрагентов были использованы диметиламины карбоновых кислот фракции $C_{10} - C_{13}$, которые, в принципе, должны были бы разложиться с повышением температуры до попадания в расплав. Тем не менее, результаты анализа на присутствие органики в кристалле $LiNbO_3:Mg$ гомогенного легирования при концентрировании экстракта в 10 раз свидетельствуют о наличии в них следов N,N-диметиламинидов [6, 8]. Можно предположить, что ковалентная связь, присущая органическим соединениям, не разрушается при

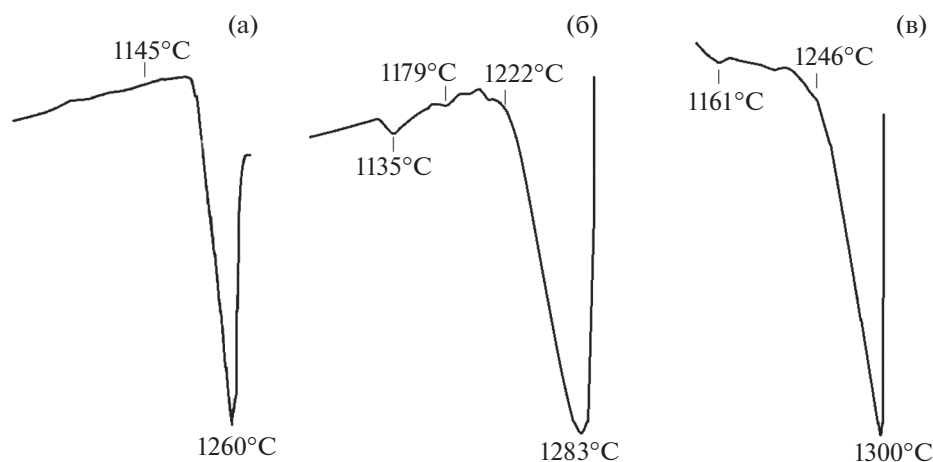


Рис. 4. Результаты ДТА кристаллов $LiNbO_3$: а – $LiNbO_3$ конгр; б – $LiNbO_3:Mg$ (~5.3 мол. %), полученный методом прямого легирования; в – $LiNbO_3:Mg$ (~5.3 мол. %), полученный методом гомогенного легирования.

высоких температурах. Присутствующая в расплаве органика может приводить к определенной “полимеризации” и вязкости расплава с одновременным заметным изменением состава и размера химически активных комплексов и кластеров в расплаве. Как следствие, может происходить увеличение концентрации магния в расплаве и коэффициента его распределения в расплаве и кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного легирования по сравнению с кристаллом прямого легирования. Косвенно это предположение подтверждается результатами ДТА. Данные ДТА кристаллов LiNbO_3 конгр и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного и прямого легирования показывают существенную разницу в количестве и температурах термических эффектов (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ДТА, оптической микроскопии, оптической спектроскопии и ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний водородных связей выполнены комплексные исследования тонких особенностей структуры, композиционной однородности, макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %), полученных двумя способами: методом прямого легирования и выращенных из шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$, синтезированного с применением смеси диметиламидов карбоновых кислот. Оба кристалла обладают высокой концентрационной однородностью распределения легирующей добавки по объему були. Однако при меньшем значении концентрации Mg в исходной шихте концентрация Mg в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного легирования выше, чем в кристалле прямого легирования. Это связано с тем, что эффективный коэффициент распределения выше при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ из гомогенно легированной шихты. Существенные отличия в тонких особенностях структуры и оптических свойствах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, выращенных из шихты различного генезиса, по-видимому, обусловлены влиянием органических включений, обладающих жесткими ковалентными связями. Эти включения могут изменять строение и физические характеристики расплава, полученного из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокри-

сталлов // Изв. С.-Пб. гос. технологического университета. 2017. Т. 38. № 64. С. 34–43.

3. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 293–300. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030147>
4. 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 $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15040120>
5. Маслобоева С.М., Маслобоева В.А., Арутюнян Л.Г. и др. Патент № 2221746 РФ. Б.И. № 2, 2014.
6. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3(\text{Mg})$, выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765–770. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13060080>
7. Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The Search of Homogeneity of LiNbO_3 Crystals Grown of Charge with Different Genesis // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038>
8. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Маслобоева С.М., Ефремов В.В. Влияния технологии приготовления шихты на физико-химические и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ // Персп. материалы. 2016. № 1. С. 5–13.
9. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Маслобоева С.М., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Новикова Н.Н. Синтез гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития и сравнительные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ различного генезиса // Персп. материалы. 2019. № 2. С. 68–78.
10. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
11. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022>
12. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Персп. материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
13. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, Defect Structure, and THz Application of Stoichiometric Lithium Niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601–040628. <https://doi.org/10.1063/1.4929917>
14. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.

15. *Huang D.H., Yang J.S., Cao Q.L., Wan M.J., Li Q., Sun L., Wang F.H.* Effect of Mg and Fe Doping on Optical Absorption of LiNbO₃ Crystal through First Principles Calculations // *Chin. Phys. Lett.* 2014. V. 31. № 3. 037103-1-037103-4.
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/31/3/037103>
16. *Li Ya., Li L., Cheng X., Zhao X.* Microscopic Properties of Mg in Li and Nb Sites of LiNbO₃ by First-Principle Hybrid Functional: Formation and Related Optical Properties // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 8968–8975.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01274>
17. *Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E.* Hydrogen in Lithium Niobate // *Adv. Phys.* 1996. V. 45. № 5. P. 349–392.
<https://doi.org/10.1080/00018739600101517>
18. *Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S.* Comparative Study of Defect Structures in Lithium Niobate with Different Compositions // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 101. P. 340–352.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90189-3)
19. *Klauer S., Wöhlecke M., Kappan S.* Influence of H-D Isotopic Substitution on the Protonic Conductivity of LiNbO₃ // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 2786–2799.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.2786>