

УДК 535.361:456.34:882

## МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009)$ мол. %

© 2019 г. Н. В. Сидоров<sup>1</sup>, \*, М. Н. Палатников<sup>1</sup>, Л. А. Бобрева<sup>1</sup>, Н. Н. Новикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ  
Российской академии наук, Россия, 184209 Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 26а

<sup>2</sup>Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая

\*e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

После доработки 14.09.2018 г.

Принята к публикации 08.11.2018 г.

В спектре ИК-поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$  по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  обнаружен существенный сдвиг (~ на  $50 \text{ см}^{-1}$ ) в высокочастотную область линий, соответствующих валентным колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп. Проведенный анализ показал, что этот сдвиг связан с образованием комплексных дефектов  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Fe}_{\text{Nb}}^{2-} - \text{OH}^-$ ,  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-} - \text{OH}^-$ .

**Ключевые слова:** кристалл ниобата лития, ИК-спектроскопия, валентные колебания  $\text{OH}^-$ -групп, комплексные дефекты

**DOI:** 10.1134/S0002337X19040122

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведется активный поиск новых материалов на основе нелинейно-оптического кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), стойких к оптическому повреждению. Одним из способов повышения стойкости к повреждению оптическим излучением является сильное легирование монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  “нефоторефрактивными”<sup>1</sup> катионами металлов (Mg, Zn, In и др.), когда концентрация легирующего металла близка к пороговому значению или превышает его [1–3]. При легировании высокими концентрациями примеси целесообразно использовать метод гомогенного легирования прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , позволяющий вводить в кристалл существенно большую концентрацию легирующей добавки, чем метод прямого легирования шихты [4–7]. Двойное легирование кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  позволяет более тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, “возмущение” легирующими катионами

кислородных октаэдров  $\text{O}_6$ , определяющее величину спонтанной поляризации и сегнетоэлектрические свойства кристалла, а также изменять тип и количество дефектов с локализованными электронами, влияющих на эффект фоторефракции [1].

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  любого состава, выращенные в воздушной атмосфере, содержащей водяные пары, всегда имеют в своей структуре ионы гидроксидов  $\text{OH}^-$  [8]. Концентрация ионов гидроксидов  $\text{OH}^-$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  колеблется от  $10^{18}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  [9]. Особенности локализации  $\text{OH}^-$ -групп в структуре кристалла существенно зависят от его состава [8, 9]. Наличие  $\text{OH}^-$ -групп в легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  приводит к

образованию комплексных дефектов типа:  $V_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$ ,  $\text{M} - \text{OH}^-$ ,  $\text{M} - \text{OH} - \text{M}$ , где  $\text{M}$  – основной ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ), “нефоторефрактивный” или “фоторефрактивный” легирующий металлический катион. Наличие комплексных дефектов, особенно комплексов, обусловленных присутствием в кристалле таких фотовольтаически активных примесей, как многозарядные катионы переходных металлов (например,  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ), влияет на их композиционную однородность и оптическую стойкость [1, 8, 9]. В этой связи представляют интерес исследования особенностей локали-

<sup>1</sup> “Нефоторефрактивные” легирующие катионы ( $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  и др.) в отличие от многозарядных “фоторефрактивных” катионов ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Rh}$  и др.) не являются донорами электронов, поскольку не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле под действием оптического излучения.

зации  $\text{OH}^-$ -групп и связанных с ними комплексных дефектов в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в зависимости от концентрации и вида легирующей добавки в кристалле.

Получение кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с химически однородно распределенной по объему выращенной були легирующей добавкой является задачей большой практической значимости [2, 3]. Метод легирования путем введения в шихту соответствующего оксида (прямое легирование) часто не позволяет получать оптически и композиционно однородные кристаллы, особенно для больших концентраций легирующих добавок [10]. В работах [4–7, 10, 11] показано, что легирующую добавку можно вводить не в шихту, а в пентаоксид ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), служащий прекурсором для синтеза шихты ниобата лития. Такой метод гомогенного легирования позволяет получать кристаллы с однородным распределением легирующей добавки по объему выращенной були, в том числе при концентрациях примеси вблизи пороговых значений [6, 7].

В данной работе проводится анализ механизмов образования комплексных дефектов  $V_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$ ,  $\text{M} - \text{OH}^-$ ,  $\text{M} - \text{OH} - \text{M}$  в кристалле двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$ . Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$  перспективен в качестве нелинейно-оптического материала с низким эффектом фоторефракции. Результаты, полученные для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$ , сравнивались с данными для номинально чистого конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсоры  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$  для синтеза шихты  $\text{LiNbO}_3$  в данной работе получали из особо чистых резкстрактов, образующихся при переработке отходов ниобата лития в рамках фторидно-солянокислотной технологии по методике, подробно описанной в работах [6, 7, 10]. По данным спектрального анализа, концентрация примесных элементов в прекурсоре составила, мас. %:  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Co} < 5 \times 10^{-4}$ ;  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $V < 1 \times 10^{-4}$ ;  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn} < 3 \times 10^{-4}$ ;  $\text{Ca} < 1 \times 10^{-3}$ ;  $\text{Si} (1-2) \times 10^{-4}$ ,  $\text{Fe} (2-5) \times 10^{-3}$ . Прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$  после термической обработки при  $1250^\circ\text{C}$  использовали для синтеза однофазной гранулированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$  по технологической схеме, подробно описанной в работах [10–12]. Для выращивания конгруэнтного номинально чистого кристалла  $\text{LiNbO}_3$  использовалась гранулированная шихта, синтезированная по методу, описанному в работах [11, 12].

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$  выращивали методом Чохральского на воздухе на установке “Кристалл-2”, снабженной автоматическим контролем диаметра кристалла, из конгруэнтного расплава ( $\text{Li}/\text{Nb} \approx 0.946$ ). Кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{ч}$  в температурном интервале  $\sim 1240-890^\circ\text{C}$  в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{333\text{ст}}$ ) кристаллической були.

Образцы для исследования вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры  $\sim 8 \times 7 \times 6 \text{ мм}^3$ ), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ( $Z$  – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

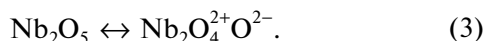
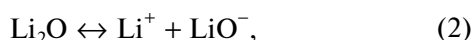
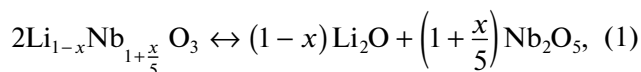
ИК-спектры кристаллов регистрировали с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Валентные колебания  $\text{OH}^-$ -групп расположены в плоскости, перпендикулярной полярной оси кристалла [8, 13, 14]. При этом в спектре ИК-поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгр наблюдается одна сложная неоднородно уширенная полоса в области  $3480 \text{ см}^{-1}$ , состоящая из нескольких компонентов [8, 9]. При изменении отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  и легировании вид спектров в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп существенно меняется [8, 9, 13, 14]. На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгр и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$ . В спектре ИК-поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгр в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп проявляется расщепление полосы поглощения  $\text{OH}^-$ -групп на три компонента с частотами  $\sim 3470$ ,  $3483$ ,  $3486 \text{ см}^{-1}$ , которым соответствуют комплексные дефекты  $V_{\text{Li}}^- - \text{OH}$  [9]. В то же время, ИК-спектр кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол. \%}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$  существенно (на  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинут в высокочастотную область по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла и в нем также проявляется расщепление полосы поглощения на три компонента одинаковой поляризации с частотами  $\sim 3506$ ,  $3526$ ,  $3535 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов свидетельствует о разных позициях  $\text{OH}^-$ -групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей  $\text{O}-\text{H}$  в вакантных октаэдрах

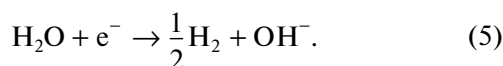
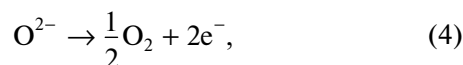
и в октаэдрах, занятых основными ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) и легирующими катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

В работе [15] на основании исследования термодинамического и кинетического поведения номинально чистых расплавов ниобата лития на воздухе показано, что в расплаве происходят три реакции:

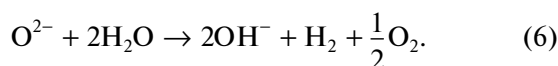


В равновесном расплаве возможны семь активных вариантов реакций диссоциации и ионизации, возникающих с образованием дефектов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{LiO}^-$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  [15].

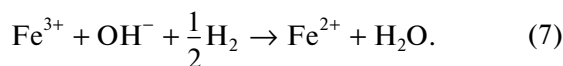
Считается, что окислительно-восстановительные реакции происходят на границе раздела расплав–атмосфера:



В целом реакция имеет вид



Ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся в расплаве в соответствии с реакцией (6), включаются в кристаллическую решетку  $\text{LiNbO}_3$  при росте кристалла вместо ионов  $\text{O}^{2-}$ . При наличии примесных ионов железа в расплаве на границе раздела расплав–атмосфера происходит высокотемпературная окислительно-восстановительная реакция [16]



Реакция (7) подразумевает существование катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в выращенном кристалле вместе с ионами  $\text{OH}^-$ . Видно, что в этой реакции ионы  $\text{OH}^-$  поглощаются и производят ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Но при этом в ходе реакции также генерируются и молекулы воды; поскольку активная среда реакции открыта, парциальное давление воды постоянно и ее концентрация также постоянна вблизи границы раздела атмосфера–расплав. Таким образом, при увеличении концентрации катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в расплаве все больше  $\text{OH}^-$ -ионов будет расходоваться на образование ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Кроме того, легирование кристалла ниобата лития катионами  $\text{Mg}^{2+}$  уменьшает коэффициент вхождения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с 0.85 до 0.5 [17]. По этим причинам интенсивность полосы поглощения с частотой  $3506\text{ см}^{-1}$ , соответ-

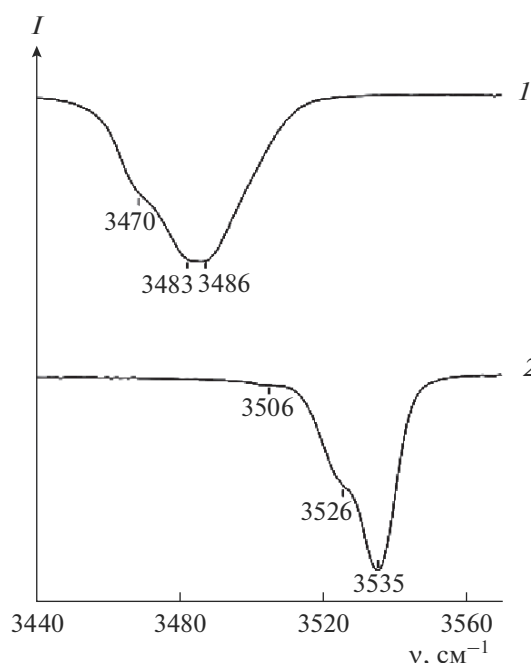


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп: 1 –  $\text{LiNbO}_3$  конгр, 2 –  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05\text{ мол. \%}) : \text{Fe}(0.009\text{ мол. \%})$ .

ствующей колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп в дефектном комплексе  $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}-\text{OH}^--(\text{Mg}_{\text{Li}}^{2+})^+$  [8], должна уменьшаться с увеличением концентрации катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , что действительно наблюдается экспериментально [16–18]. Кроме того, из реакций (1)–(3) следует, что увеличение концентрации оксида лития по отношению к оксиду ниобия в расплаве, осуществляемое путем уменьшения  $x$  в уравнении (1), будет приводить к снижению концентрации  $\text{O}^{2-}$ , а следовательно и концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов (реакция (6)). В этом случае интегральная интенсивность полосы поглощения  $\text{OH}^-$ -групп должна уменьшаться с увеличением отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  в кристалле.

Преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  является фотовольтаический. Поэтому его фоторефрактивные свойства определяются присутствием фотовольтаически активных примесей, в первую очередь  $\text{Fe}$ . Наличие  $\text{OH}^-$ -групп и катионов железа существенно влияет на эффект фоторефракции и проводимость в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  [1, 8]. При этом катион  $\text{Fe}^{2+}$  является действующим донором электронов, а катион  $\text{Fe}^{3+}$  выступает в качестве акцептора. Схема реакции (7) показывает, что при увеличении концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  увеличивается концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что должно приводить к увеличению эффекта фоторефракции. Таким образом,

реакция (7) подтверждает тесную взаимосвязь между наличием  $\text{OH}^-$ -групп в структуре кристалла и эффектом фоторефракции.

При концентрациях магния в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$  выше второго порогового значения (~5 мол. %  $\text{MgO}$ ) происходит изменение концентрации литиевых вакантных октаэдров в кристалле, поскольку избыток положительного заряда ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в позициях  $\text{Li}^+$  требует компенсации заряда [19]. Таким образом, возможны два компенсационных эффекта в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ : 1) вакансии кислорода могут содержать два электрона ( $F_2$ -центр), а не один ( $F_1$ -центр); 2) легирующая примесь  $\text{Fe}$  может замещать позиции  $\text{Nb}^{5+}$ , а не позиции  $\text{Li}^+$  [19]. При введении новых электронных центров в кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$  при высокой концентрации магния (>5 мол. %  $\text{MgO}$ ) могут значительно уменьшиться концентрация ловушек и сечение захвата электронов катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку центр  $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}$  с эффективным зарядом 2 – не может быть электронной ловушкой [19]. Но с другой стороны, ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , образовавшиеся в процессе выращивания кристалла (реакция (7)), продолжают действовать как уже заполненные ловушки в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ , не участвующие в процессе осуществления фоторефрактивного эффекта, а энергия полосы поглощения в  $\text{Fe}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$  не изменяется в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$  [20]. Следовательно, легирование магнием не влияет на фотогальванические свойства ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  [21].

Сдвиг полос ИК-поглощения в высокочастотную область (рис. 1) можно объяснить следующим образом. Когда концентрации катионов  $\text{Mg}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  ниже первой пороговой концентрации (~3.0 мол. %  $\text{MgO}$  [1]), большинство ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вытесняют дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , образовывая дефектные центры  $(\text{Mg}_{\text{Li}})^+$  и  $(\text{Fe}_{\text{Li}})^{2+}$ . В нашем случае с увеличением концентрации легирующей добавки  $\text{Mg}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.05 мол. %): $\text{Fe}$  (0.009 мол. %), часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  вытесняется ионами  $\text{Mg}^{2+}$  из литиевых позиций, таким образом появляются дефекты  $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}$ , занимающие позиции ниобия. С приближением концентрации легирующей добавки магния ко второму концентрационному порогу (~5.0 мол. %  $\text{MgO}$  [1]) практически все структурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  будут вытеснены катионами  $\text{Mg}^{2+}$ , и в дальнейшем, с увеличением концентрации, катионы  $\text{Mg}^{2+}$  начнут занимать позиции  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  идеальной стехиометрической структуры, формируя дефекты  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+$  и  $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$ , которые будут образовывать самокомпенсирующиеся пары

$\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$ . Поскольку данные пары дефектов имеют больший эффективный отрицательный заряд для удержания катиона  $\text{H}^+$ , в  $\text{OH}^-$ -группе, то вместо комплексных дефектов  $V_{\text{Li}}^--\text{OH}^-$  с самокомпенсирующейся парой будут формироваться комплексные дефекты  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}-\text{OH}^-$ . Этому дефекту в ИК-спектре поглощения, следовательно, соответствуют полосы поглощения с частотами ~3526 и 3535  $\text{cm}^{-1}$ . Образование подобных дефектов должно привести к увеличению жесткости связи  $\text{O}-\text{H}$  в комплексном дефекте  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}-\text{OH}^-$ . При этом величина квазиупругой постоянной связи  $\text{O}-\text{H}$  возрастает и частота соответствующего колебания увеличивается (рис. 1). В то же время, дефектные центры  $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}$ , образованные на месте позиций  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$ , вытесненных катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , формируют дефектный комплекс  $\text{Fe}_{\text{Nb}}^{2-}-\text{OH}^--\text{Mg}_{\text{Li}}^+$ , которому, вероятно, соответствует полоса поглощения с частотой 3506  $\text{cm}^{-1}$ .

Необходимо также отметить, что при использовании метода гомогенного легирования пентаоксида ниобия при выращивании кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$  коэффициент распределения легирующей примеси  $K_p > 1$  [7]. Такой подход позволяет при одинаковой концентрации магния в расплаве ввести большую концентрацию легирующей добавки в кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ , чем при использовании метода прямого легирования кристалла, тем самым значительно снизив фоторефрактивный эффект.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в ИК-спектрах поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  контр и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.05 мол. %): $\text{Fe}$  (0.009 мол. %) в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп наблюдаются три полосы, что свидетельствует о разных позициях  $\text{OH}^-$ -групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей  $\text{O}-\text{H}$  в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) и легирующими ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) катионами.

При интерпретации полученных ИК-спектров поглощения проведен анализ механизмов образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.05 мол. %): $\text{Fe}$  (0.009 мол. %) с концентрацией магния выше второго концентрационного порога. Сделано предположение, что наличие в спектре полосы поглощения с частотой 3506  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено появлением комплексного дефекта  $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}-\text{OH}-(\text{Mg}_{\text{Li}}^{2+})^+$ , а наличие полос поглощения с ча-

стотами  $3526$  и  $3535 \text{ см}^{-1}$  – комплекса  $(\text{Mg}_{\text{Li}}^{2+})^+ - (\text{Mg}_{\text{Nb}}^{2+})^{3-} - \text{OH}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. 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.
3. Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Some Fundamental Points of Technology of Lithium Niobate and Lithium Tantalite Single Crystals // Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides. N.Y.: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31–168.
4. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Технология управляемого синтеза монокристаллов и керамик материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цв. металлы. 2000. № 10. С. 54–60.
5. Маслбоева С.М., Маслбоев В.А., Арутюнян Л.Г., Балабанов Ю.И. Способы разложения отходов монокристаллов соединений тугоплавких металлов с литием: Пат. № 2221746 РФ. Б. И. № 2.
6. Маслбоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г. Синтез и исследование строения оксида ниобия (V), легированного катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 8. С. 1264–1268.
7. Палатников М.Н., Маслбоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$  на характеристики полученных на их основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 3. С. 318–322.
8. 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.
9. Kong Y., Xu J., Zhang W., Zhang G. The Site Occupation of Protons in Lithium Niobate Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 1331–1335.
10. Маслбоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. Санкт-Петербургского гос. технологического ин-та (Технического университета). 2017. № 38 (64). С. 34–43.
11. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург: Наука, 2001. 302 с.
12. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
13. Wohlecke M., Kovacs L. OH-Ions in Oxide Crystals // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 1–86.
14. Kim T.H. Infrared OH – Absorption Bands in Potassium Lithium Niobate Single Crystals // Phys. Status. Solidi B. 2001. V. 227. № 2. P. 485–490.
15. Uda S., Tiller W. The Dissociation and Ionization of  $\text{LiNbO}_3$  Melts // J. Cryst. Growth. 1992. V. 12. P.155–190.
16. Cochez M., Ferriol M., Bourson P., Aillerie M. Influence of the Dopant Concentration on the  $\text{OH}^-$  Absorption Band in Fe-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Single-Crystal Fibers // Opt. Mater. 2003. V. 21. P. 775–781.
17. Bae S.I., Ichikawa J., Shimamura K., Onodera H., Fukuda T. Doping Effects of Mg and/or Fe Ions on Congruent  $\text{LiNbO}_3$  Single Crystal Growth // J. Cryst. Growth. 1997. V. 94. P. 94–100.
18. Qingxin Meng, Suhua Luo, Xiudong Sun. The Analysis of the Threshold Concentration of Damage-Resistant Ions by  $\text{OH}^-$  Absorption Spectra // Proc. SPIE. 2005. V. 5646. P. 378–382.
19. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. № 9. P. 847–849.
20. Schirmer F., Thiemann O., Wohlecke M. Defects in  $\text{LiNbO}_3$ -I. Experimental Aspects // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. P. 185–200.
21. Sommerfeldt R., Holtman L., Krätzig E., Grabmaier B.C. The Light-Induced Charge Transport in  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , Fe Crystals // Ferroelectrics. 1989. V. 92. P. 219–225.