НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1208–1214

УДК 66.091:548.55:546.34'882'21'27

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ

**© 2020 г. С. М. Маслобоева[1, *], И. Н. Ефремов[1], И. В. Бирюкова[1], М. Н. Палатников[1]**

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

**e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.
После доработки 07.07.2020 г.
Принята к публикации 10.07.2020 г.

Рассмотрен способ получения оптически однородных монокристаллов ниобата лития, содержащих в качестве легирующей примеси бор. Кристалл $LiNbO_3$:B выращен методом Чохральского из однофазной шихты, синтезированной из прекурсора $Nb_2O_5$:B и карбоната лития. Проведена экспресс-оценка оптического качества кристалла по количеству центров рассеяния, пьезоакустическим методом исследована его монодоменность, рассчитано значение компоненты пьезомодуля $d_{333}$. Полученные данные свидетельствуют о высокой степени оптической однородности и монодоменности кристалла. Предлагаемый метод выращивания $LiNbO_3$:B может служить основой промышленной технологии получения легированных монокристаллов ниобата лития для различных областей техники.

**Ключевые слова:** монокристалл, ниобат лития, легирование, бор, плотность микродефектов, пьезомодуль

**DOI:** 10.31857/S0002337X2011007X

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается значительный интерес к изучению свойств кристаллов ниобата лития (**НЛ**) как чистых, так и легированных различными элементами (Mg, Zn, Fe, Cu, Cr, Gd, Er, Tb и др.) [1–13]. С целью создания материалов на основе НЛ высокой степени оптической однородности перспективными представляются исследования по получению кристаллов $LiNbO_3$, содержащих неметаллические примеси, как, например, бор. Наличие бора в расплаве, в отличие от металлических примесей, ведет к принципиально иному механизму воздействия на свойства выращенных монокристаллов НЛ. Авторами [14, 15] установлено, что температура Кюри кристаллов $LiNbO_3$:B выше на ~47 K, а температура плавления на ~10 K по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом $LiNbO_3$. Отмечено [16], что бор практически полностью остается в расплаве. Это в свою очередь приводит к изменению температуры кристаллизации, вязкости и поверхностного натяжения расплава [17]. При этом существенно меняются его структура и размеры кластеров. В кристалл входит ничтожно малое количество примеси, которого достаточно, чтобы по упорядочению структурных единиц приблизить его к стехиометрическому [18]. Исследования показали, что содержание бора в кристаллах на уровне $<1 \times 10^{-4}$ мас. % способствует снижению дефектности и улучшению оптических свойств НЛ. Напротив, при концентрациях $>1 \times 10^{-4}$ мас. % наблюдается потеря прозрачности, происходит изменение цвета на желто-зеленый и появляются макродефекты в кристаллах независимо от генезиса используемой шихты [15, 19]. При этом обнаруживаются зависимость концентрации примеси в кристаллах не только от исходной концентрации в расплаве, но и от величины температурного градиента на границе раздела фаз и скорости роста кристалла [15], а также крайне неравномерное распределение бора по длине були. Кроме того, большое влияние на оптическое качество кристаллов НЛ оказывает генезис шихты, из которой их выращивают. В связи с этим исследования, направленные на усовершенствование технологии получения композиционно однородных монокристаллов НЛ, являются актуальными.

Целью настоящей работы являлись разработка способа получения кристалла $LiNbO_3$:B из шихты, синтезированной на основе прекурсора $Nb_2O_5$:B, и исследования его структурной и оптической одно-

родности, монодоменности с использованием экспресс-оценки качества кристалла и пьезоакустического метода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Легированный бором пентаоксид ниобия $Nb_2O_5$:B (прекурсор) получали в соответствии с технологической схемой, представленной в работе [20]. Добавка бора в виде раствора $H_3BO_3$ заданной концентрации осуществлялась в процессе выделения $Nb_2O_5$ из высокочистого фторидного ниобийсодержащего раствора. Расчетное значение бора в $Nb_2O_5$ составляло 1.3 мас. %. В исследованиях использовали растворы состава (г/л): $Nb_2O_5$ – 147.0, $F^-$ – 116.5, которые получали при растворении оксида $Nb_2O_5$ (“ос. ч.”) в HF (“ос. ч.”). Из Nb-содержащего раствора 25%-ным раствором $NH_4OH$ (“ос. ч.”) осаждали гидроксид ниобия до pH ~ 8–9. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 3. Подсушенный до влажности 60–70% при 90°C высокочистый гидроксид ниобия смешивали при Т : Ж = 1 : 2 с раствором $H_3BO_3$ (“х. ч.”). Смесь перемешивали в течение 3 ч. Образовавшуюся пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 140°C и прокаливали при 1000°C в течение 3 ч. В результате проведенных операций получали прекурсор $Nb_2O_5$:B.

Гранулированную шихту $LiNbO_3$:B конгруэнтного состава (мольное отношение Li/Nb = 0.946) получали методом твердофазного синтеза из гомогенизированной смеси $Nb_2O_5$:B и $Li_2CO_3$ (“ос. ч.”). Ввиду малой концентрации бора, сравнимой с концентрацией примесного состава $Nb_2O_5$, расчет необходимого количества $Li_2CO_3$ проводили без учета его содержания в прекурсоре $Nb_2O_5$:B. Процесс синтеза-грануляции шихты осуществляли в отжиговой печи ПВК-1.4-25. Температурный режим выбирали исходя из ранее проведенных исследований получения гранулированной шихты из смеси $Li_2CO_3$ + $Nb_2O_5$ + $H_3BO_3$ [15]. Нагрев проводили со скоростью 200°C/ч до температуры 1230°C с последующей выдержкой в течение 5 ч.

Содержание ниобия в $Nb_2O_5$:B и $LiNbO_3$:B анализировали гравиметрическим методом с предварительным переводом твердых образцов в раствор. Определяли концентрацию катионных примесей в $Nb_2O_5$:B и $LiNbO_3$:B методом спектрального анализа на приборе ДФС-13; содержание в них легирующей примеси B методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; фтор в легированной шихте $LiNbO_3$:B методом пирогидролиза; концентрацию Li в шихте $LiNbO_3$:B методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) $Nb_2O_5$:B и $LiNbO_3$:B проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин (Cu$K_\alpha$-излучение, графитовый монохроматор).

Монокристалл ниобата лития, легированный бором, выращивали в направлении (001) методом Чохральского из платинового тигля диаметром 85 мм в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа “Кристалл 2”. Технологические режимы выбирали исходя из условий плоского фронта кристаллизации. Высокоинерционный тепловой узел обеспечивал осевой градиент температуры на границе раздела фаз 3°C/мм и протяженную изотермическую область с температурой 1205°C в зоне послеростового отжига кристалла. Скорость роста составляла 1.42 мм/ч, скорость вращения – 12 об./мин, скорость приращения – 0.170 г/м, продолжительность ростового цикла – 35 ч. С целью снятия термоупругих напряжений кристалл подвергали термической обработке при $t$ = 1230°C в течение 27 ч в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50°C/ч.

Для определения концентрации B в кристалле после его термической обработки были срезаны пластины с верхней и нижней цилиндрических частей були. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении образца в температурном интервале 1230–871°C.

Оптическое качество монокристалла $LiNbO_3$:B оценивали по количеству центров рассеяния, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста и последующей технологической обработки, а также присутствием примесных катионов. На рис. 1 представлена схема установки экспресс-оценки оптического качества монокристалла. Предварительно полировали торцевые (001) и продольную (010) плоскости були кристалла. В ходе измерений лазер и фокусирующую линзу располагали на оптической скамье стационарно, в то время как исследуемый образец с помощью координатного столика плавно перемещали в горизонтальной и вертикальной плоскостях перпендикулярно лазерному лучу. Сканирование кристалла лазерным лучом происходит с определенным шагом, который определяется размерами кристалла и, как правило, варьируется от 3 до 8 мм. При исследовании данного кристалла шаг сканирования в вертикальной и горизонтальной плоскостях был равен 5 мм. В процессе сканирования проводили подсчет количества центров рассеяния (светящихся точек микродефектов) в каждом луче (ряду) $n_i$. Далее рассчитывали среднее количество

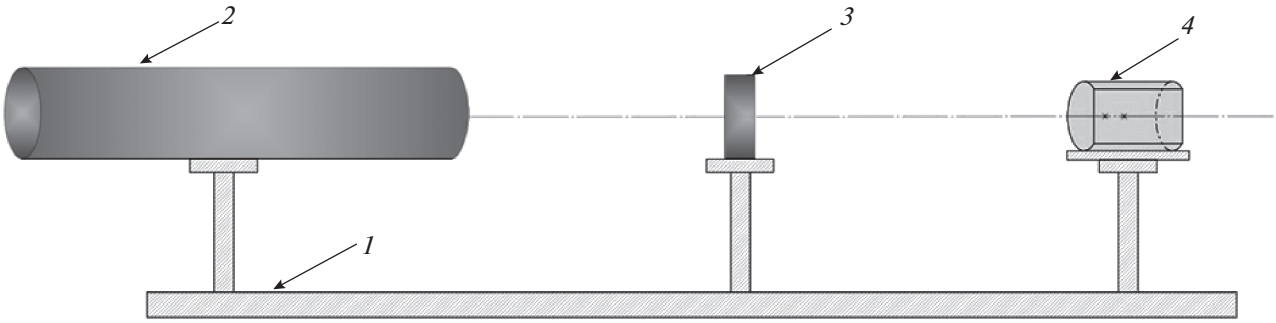


**Рис. 1.** Схема установки экспресс-оценки оптического качества монокристалла: *1* – оптическая скамья; *2* – He–Ne-лазер, длина волны 632.8 нм; *3* – линза, $f$ = 100 мм; *4* – кристалл на предметном столике.

центров рассеяния в ряду: $\overline{n_i} = \frac{\sum_i n_i}{i}$, где $i$ – количество рядов. Среднее значение плотности микродефектов вычисляли по формуле: $\overline{\rho} = \frac{\overline{n_i}}{\pi r^2 l}$, где $r$ – радиус луча, $l$ – длина образца.

Оценку монодоменности кристалла осуществляли пьезоакустическим методом. Структурная схема установки измерений резонансных характеристик кристалла представлена на рис. 2. Перед проведением измерений на отшлифованные торцевые поверхности кристалла наносили проводящую пасту, образующую в результате высыхания тонкие проводящие слои – электроды. Далее образец *2* (рис. 2) помещали в контактную систему держателя. Конструкция держателя, помимо измерений адмиттанса, обеспечивает минимальную площадь и усилие контакта во избежание демпфирования колебаний образца. Держатель с образцом устанавливали в измерительную камеру *8* (рис. 2). Генератор RIGOL DG 2041A (рис. 2) обеспечивает выходной сигнал синусоидальной формы, частота которого регулируется в диапазоне 10 кГц–100 МГц дискретно с шагом $10^{-4}$ установленного предела и плавно в диапазоне $10^{-4}$ от установленного значения.

Одним из основных показателей степени структурной однородности и монодоменности кристаллов ниобата лития является значение его пьезоэлектрического модуля $d_{333}$. Для точного определения величины пьезомодуля проводили исследование статического пьезоэлектрического эффекта рассматриваемого кристалла. Структурная схема установки для исследования статического пьезоэлектрического эффекта представлена на рис. 3. Исследуемый кристаллический образец помещали в измерительную ячейку (*1*), с помощью промаркированных грузов создавали одноосное механическое напряжение, приводящее к возникновению статического пьезоэлектрического эффекта в кристалле. Величину возникающего в результате прямого пьезоэлектрического эффекта поляризационного заряда $Q_п$ измеряли прецизионным электрометром Keithley, работающим в режиме непосредственного измерения заряда. После этого данные с электрометра сначала поступали на АЦП ZET-220, а затем передавались на ПК, где обрабатывались программным комплексом ZETLab. Согласно работам [21, 22], прямой пьезоэлектрический эффект $d_{ijk}$ в общем виде может быть рассчитан из формулы: $P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$, где $P_i$ – компоненты вектора поляризации, $\sigma_{jk}$ – компоненты тензора механического напряжения ($i, j, k$ = 1, 2, 3). В рассматриваемой нами геометрии измеряли компоненту вектора поляризации $P_3 = d_{333}\sigma_{33}$. Исходя из того что направление прилагаемой силы $F$ и единичный вектор совпадают с кристаллофизи-

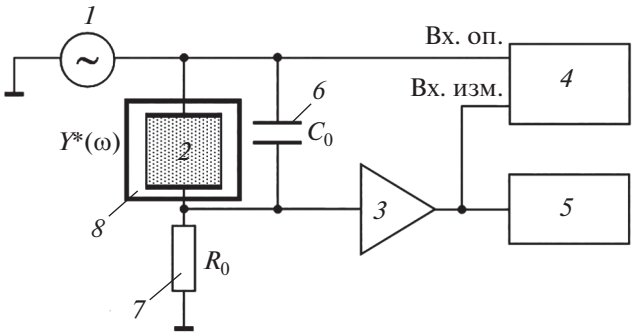


**Рис. 2.** Схема установки для контроля степени монодоменности кристалла $LiNbO_3$:B пьезоакустическим методом: *1* – генератор RIGOL DG 2041A, *2* – исследуемый образец (кристалл), *3* – усилитель с коэффициентом усиления по напряжению $k_U$ = 20, *4* – измеритель разности фаз Ф2-34, *5* – вольтметр В7-78/1, *6* – конденсатор емкости $C_0$ = 274 пФ, *7* – резистор (датчик тока) с сопротивлением $R_0$ = 50 Ом (с возможностью переключения на 500 Ом), *8* – измерительная камера; “Вх. оп.” – опорный сигнал с измерительной камеры, поступающий на вход измерителя разности фаз Ф2-34, Вх. изм.” – усиленный сигнал с измерительной камеры, поступающий на вход измерителя разности фаз Ф2-34.

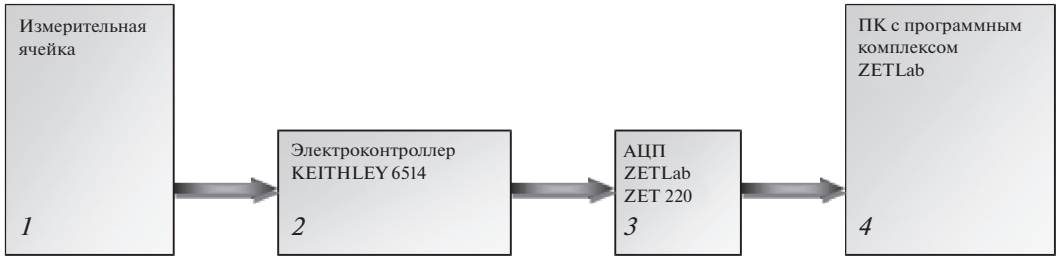


**Рис. 3.** Структурная схема установки экспериментального исследования статического пьезоэлектрического эффекта.

ческой осью 3, компоненту пьезомодуля рассчитывали по формуле $d_{333} = Q_п/F$.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза шихты $LiNbO_3$:B получен прекурсор $Nb_2O_5$:B, в котором концентрация B равна $4.2 \times 10^{-3}$ мас. %, а содержание контролируемых микропримесей составило (мас. %): Mn, Ni, Cr, Sn, V, Fe $< 2 \times 10^{-4}$; Ti, Al, Co, Mo, Zr, Cu, Pb $< 3 \times 10^{-4}$; Si ~ $6 \times 10^{-4}$; Ca $1.1 \times 10^{-3}$. Данные РФА показали, что прекурсор $Nb_2O_5$:B однофазный и имеет моноклинную сингонию с параметрами решетки: $a = 21.15$, $b = 3.823$, $c = 19.35$, $\beta = 119.80°$; пр. гр. $P2/m$ [23].

**Рис. 4.** Кристалл $LiNbO_3$:B, выращенный методом Чохральского на установке “Кристалл 2”.

На основе прекурсора $Nb_2O_5$:B синтезирована гранулированная шихта $LiNbO_3$:B с концентрацией B 0.0034 мас. %, которая, по данным РФА, представляла собой однофазный продукт, соответствующий соединению $LiNbO_3$ [24]. Ее насыпной вес составлял 2.9 г/см$^3$, что достаточно для оптимизации процесса выращивания монокристаллов. Установлено, что по содержанию ниобия (62.25 мас. %) и лития (4.38 мас. %) состав шихты соответствует составу конгруэнтного плавления. Индивидуальное содержание катионных микропримесей в шихте (мас. %): Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \times 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \times 10^{-3}$; Ta $< 1 \times 10^{-2}$. Концентрация F $< 1 \times 10^{-3}$ мас. %, что ниже предела чувствительности используемого метода анализа.

Из шихты $LiNbO_3$:B выращен кристалл (рис. 4) диаметром 40 мм, длиной цилиндрической части 50 мм, весом 315 г. Он был прозрачный и имел плоский фронт кристаллизации. Концентрация бора в пластинах, срезанных с конусной и торцевой частей кристалла, составляла соответственно $8 \times 10^{-5}$ и $9 \times 10^{-5}$ мас. % B.

Следует отметить, что использование шихты $LiNbO_3$:B, синтезированной методом гомогенного легирования, в отличие от шихты, полученной твердофазным методом [15], способствовало более однородному распределению примеси в объеме расплава, а низкая концентрация бора в шихте позволила существенным образом увеличить скорость роста кристалла и, следовательно, снизить время ростового цикла при выращивании кристалла НЛ.

Результаты экспресс-оценки оптического качества исследуемого кристалла выявили отсутствие протяженных оптических дефектов. Величина плотности микродефектов исследуемого образца составила $\overline{\rho} = 5.41$ см$^{-3}$ (табл. 1), что соответствует высокой степени его оптической однородности, т.к. считается, что образец соответствует хорошему

**Таблица 1.** Результаты расчета плотности микродефектов в кристалле $LiNbO_3$:B

| Количество рядов $i$ | Суммарное количество центров рассеяния $\Sigma n_i$ | Среднее количество центров рассеяния в ряду $\overline{n_i}$ | Плотность микродефектов $\overline{\rho}$, см$^{-3}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 5 | 0.17 | 5.41 |

оптическому качеству, если средняя плотность микродефектов в объеме кристалла $\overline{\rho} \leq 10$ см$^{-3}$ [25].

На рис. 5 показана амплитудно-частотная характеристика (**АЧХ**) исследуемого кристалла. Известно

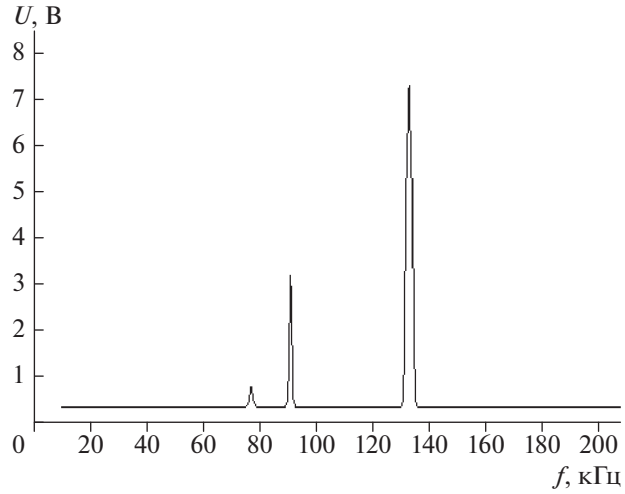


**Рис. 5.** Амплитудно-частотная характеристика низкочастотной части спектра исследуемого кристалла ниобата лития: $U$ – напряжение, $f$ – частота.

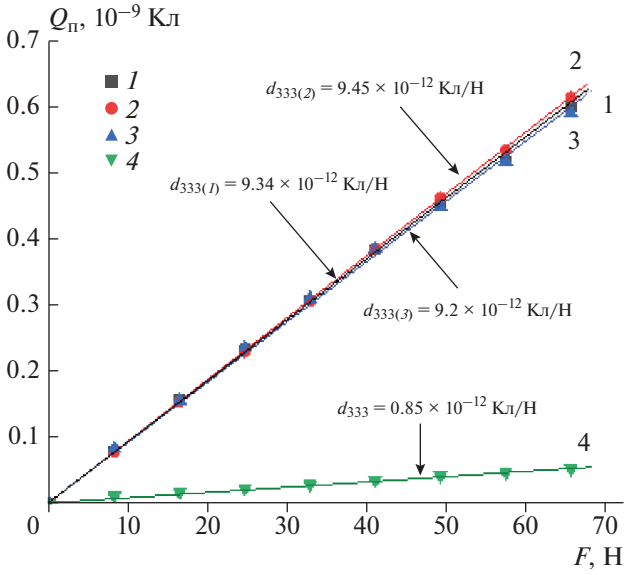


**Рис. 6.** Зависимости $Q_п = f(F)$: *1–3* – измерения после монодоменизации кристалла, *4* – полидоменный кристалл.

[25], что для монокристаллов ниобата лития $z$-ориентации характерно наличие одного основного и одного побочного пиков электроакустического резонанса. В данном кристалле основной пик (главный резонанс) наблюдался на частоте 133.05 кГц, амплитуда пика главного резонанса примерно в 20 раз превышала фоновое значение. Кроме основного резонанса, на АЧХ наблюдался ярко выраженный второстепенный пик на частоте 91 кГц, а также еще один незначительный резонанс на частоте 77.5 кГц, по амплитуде всего в 2 раза превышающий фоновое значение.

Данные полученные пьезоакустическим методом свидетельствуют о том, что после проведения процесса монодоменизации рассматриваемый кристалл однозначно можно считать монодоменным.

На рис. 6 представлены линейные зависимости $Q_п = f(F)$, полученные в результате трех последовательных измерений величины $Q_П$ исследуемого монокристалла, прошедшего процесс монодоменизации. Рассчитанные значения пьезоэлектрического модуля $d_{333}$ для каждого измерения составили (Кл/Н): $d_{333(1)} = 9.34 \times 10^{-12}$; $d_{333(2)} = 9.45 \times 10^{-12}$; $d_{333(3)} = 9.25 \times 10^{-12}$. Данные хорошо согласуются друг с другом. Среднее значение компоненты пьезомодуля равно $d_{333(ср)} = 9.35 \times 10^{-12}$ Кл/Н.

На рис. 6 представлены также результаты измерений величины $Q_п$ исследуемого монокристалла до проведения процесса монодоменизации. Расчетное значение компоненты пьезомодуля в этом случае составляет всего $d_{333} = 0.85 \times 10^{-12}$ Кл/Н.

Для монодоменного кристалла ниобата лития значения пьезомодуля $d_{ijk}$ по различным публикациям представлены в [26] и находятся в диапазоне $(d_0)_{333} = (8–12) \times 10^{-12}$ Кл/Н. Следовательно, полученная величина компоненты пьезомодуля $d_{333} = 9.35 \times 10^{-12}$ Кл/Н входит в диапазон указанных значений. Это свидетельствует о высокой степени структурной однородности и монодоменности исследуемого кристалла НЛ, легированного бором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для выращивания монокристалла НЛ, легированного бором, на основе прекурсора $Nb_2O_5$:B синтезирована однофазная шихта конгруэнтного состава $LiNbO_3$:B с насыпным весом 2.9 г/см$^3$ и

содержанием регламентируемых примесей, соответствующим техническим условиям. Экспресс-оценка оптического качества кристалла показала, что плотность микродефектов в объеме кристалла составляет 5.41 см$^{-3}$.

Исследования кристалла $LiNbO_3$:B пьезоакустическим методом подтвердили его монодоменность. Среднее значение компоненты пьезомодуля составило $d_{333} = 9.35 \times 10^{-12}$ Кл/Н. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что выращенный монокристалл $LiNbO_3$:B характеризуется высокой структурной и оптической однородностью, он является монодоменным.

Результаты могут быть использованы для сравнительной оценки качества кристаллов $LiNbO_3$:B, полученных из шихты различного генезиса, что важно в процессе отработки промышленной технологии выращивания монокристаллов НЛ применительно к конкретным областям техники.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Fakhri M.A., Salim E.T., Abdulwahhab A.W., Hashim U., Munshid M.A., Salim Z.T.* The Effect of Annealing Temperature on Optical and Photoluminescence Properties of $LiNbO_3$ // Surface Rev. Lett. 2019. V. 26. № 10. 1950068. https://doi.org/10.1142/S0218625X19500689
2. *Kostritskii S., Aillerie M., Kokanyan E., Sevostyanov O.* Non-Linear Light Scattering in Photorefractive $LiNbO_3$ Crystals Studied by Z-Scan Technique // Appl. Phys. B. 2019. V. 125. P. 160. https://doi.org/10.1007/s00340-019-7274-0
3. *Hossain M.* First-Principles Study on the Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of $LiNbO_3$ // Heliyon. 2019. V. 5. № 4. E01436. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01436
4. *Suchaneck G., Yakhnevych U.V., Eydam A., Sugak Yu.D., Syvorotka I.I., Haiduchok V.G., Ubizskii S.B., Gerlach G.* Depth Profiling of Dopant Concentration and Pyroelectric Properties of $LiNbO_3$ Single Crystals Treated at High-Temperature in the Presence of Metal Ions // J. Ferroelectrics. 2019. V. 539. № 1. P. 146–152. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1570003
5. *Wang W., Zheng D., Hu M., Saeed S., Liu H., Kong Y., Zhang L., Xu J.* Effect of Defects on Spontaneous Polarization in Pure and Doped $LiNbO_3$: First-Principles Calculations // Materials. 2019. № 12. P. 100. https://doi.org/10.3390/ma12010100
6. *Junsheng L., Youwen L., Huijie Zh., Liangzun T., Chongjun H.* Light-Induced Absorption and Optical Damage in Sc-, Mg-, and Zn-Doped Near-Stoichiometric $LiNbO_3$ // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2018. V. 27. № 3. P. 1850030. https://doi.org/10.1142/S0218863518500303
7. *Sulyanov S., Volk T.* Lattice Parameters of Optical Damage Resistant In-Doped $LiNbO_3$ Crystals // Crystals. 2018. № 8(5). P. 210. https://doi.org/10.3390/cryst8050210
8. *Fakhri M.A., Bader B.A., Khalid F.G., Numan N.H., Abdulwahhab A.W., Hashim U., Salim E.T., Munshid M.A., Salim Z.T.* Optical and Morphological Studies of $LiNbO_3$ Nano and Micro Photonic Structural // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2045. P. 020017. https://doi.org/10.1063/1.5080830
9. *Sosunov A.V., Volyntsev A.B., Tsiberkin K.B., Yuriev V.A., Ponomarev R.S.* Features of Structure and Mechanical Properties $LiNbO_3$ // J. Ferroelectrics. 2017. V. 506. № 1. P. 24–31. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1281686
10. *Munoz I.C., Landavazo M.A., Brown F., Cruz-Zaragoza E., Alvarez-Montano V.E., Melendrez-Amavizca R., Gil-Tolano I., Tanori-Cordova J.* Synthesis and Thermoluminescence of Erbium-Activated Lithium Niobate // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 142. P. 64–70. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.09.020
11. *Gorelik V., Sidorov N., Vodchits A.* Optical Properties of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Crystals with Impurities and Defects // Phys. Wave Phenomena. 2017. V. 25. № 1. P. 10–19. https://doi.org/10.3103/S1541308X17010022
12. *Du W.-Y., Zhang P., Zhang Z.-B., Ren Sh., Wong W.-H., Yu D.-Y., Pun E.Y.-B., Zhang D.-L.* Electro-Optic Coefficients $r_{13}$ and $r_{33}$ of Singly $Er^{3+}$-Doped and $In^{3+}/Er^{3+}$-Codoped $LiNbO_3$ Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 100. P. 101–106. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.09.013
13. *Du W.-Y., Zhang Z.-B., Ren Sh., Wong W.-H., Yu D.-Y., Pun E.Y.-B., Zhang D.-L.* Electro-Optic Properties of Indium/Erbium-Codoped Lithium Niobate Crystal for Integrated Optics // Opt. Laser Technol. 2017. V. 88. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.09.018
14. *Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В.* Особенности структуры и свойства монокристаллов $LiNbO_3$, легированного бором // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 53–58. https://doi.org/10.7868/S0002337X18010104
15. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Калинников В.Т.* Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5(31). С. 434–438.
16. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В.* Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов $LiNbO_3$, легированных бором // Перспективные материалы. 2018. № 6. С. 5–15. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-6-5-15
17. *Бубнова Р.С.* Кристаллохимический дизайн боратных материалов с особыми структурно-физическими свойствами. ИХС РАН – 80 лет. Современные проблемы неорганической химии / Под общ. ред. акад. Шевченко В.Я. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 65–81.
18. *Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н.* Влияние бора на структурные особенности и фоторефрактивные свойства монокристаллов $LiNbO_3$ // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериа-

лов. 2019. № 11. С. 223–231.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.223

19. *Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н.* Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88. № 12. С. 1820–1828.
https://doi.org/10.21883/JTF.2018.12.46783.39
20. *Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г.* Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $Nb_2O_5$‹B› и шихты $LiNbO_3$‹B› // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 433–440.
https://doi.org/10.7868/S0044457X16040140
21. *Барфут Дж.* Введение в физику сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Шувалова Л.А. М.: Мир, 1970. 352 с.
22. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Под ред. Леманова В.В. и Смоленского Г.А. М.: Мир, 1981. 736 с.
23. *Kato K.* Structure Refinement of H-$Nb_2O_5$ // Acta Crystallogr. Sect. B. 1976. V. 32. P. 764–767.
https://doi.org/10.1107/S0567740876003944
24. *Hsu R., Maslen E.N., Boulay D., Ishizawa N.* Synchrotron X-ray Studies of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1997. V. 53. P. 420–428.
https://doi.org/10.1107/S010876819600777X
25. *Бирюкова И.В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: Дис. ... канд. техн. наук. Апатиты. 2005. 132 с.
26. *Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалова В.В. и др.* Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.