

УДК 66.091:548.55:546.34'882

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ МАГНИЕМ И БОРОМ

© 2021 г. С. М. Маслобоева¹*, И. Н. Ефремов¹, И. В. Бирюкова¹, М. Н. Палатников¹

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, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 07.08.2021 г.

Принята к публикации 19.08.2021 г.

Разработана технологическая схема получения гомогенной однофазной шихты ниобата лития, легированной магнием и бором. Из шихты методом Чохральского выращены монокристаллы ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$, характеризующиеся высокой химической однородностью распределения допирующих примесей. Исследования кристаллов позволяют отнести их к кристаллам оптического качества. Результаты работы важны в разработке технологии получения материалов с низким эффектом фоторефракции для использования их в нелинейной оптике, а также в других областях науки и техники.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, легирование, плотность микродефектов, статический пьезомодуль, монодоменизация

DOI: 10.31857/S0002337X21120101

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и модернизация технологий новых нелинейно-оптических материалов электронной техники является важнейшей задачей современного материаловедения. Как известно [1–5], сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) характеризуется высокой лучевой стойкостью, хорошими нелинейными, электрооптическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими, фотовольтаическими и фоторефрактивными свойствами, что обуславливает возможность его широкого применения в устройствах преобразования и генерации оптического излучения, голографической записи информации, модуляции, дифракции и других областях.

Для ниобата лития положение точки конгруэнтного плавления на фазовой диаграмме, по литературным данным, варьируется в диапазоне составов от 48.3 до 48.65 мол. % Li_2O [1, 5], что позволяет получать кристаллический ниобат лития различного состава в пределах области гомогенности для номинально чистых кристаллов и, соответственно, варьировать его свойства, расширяя спектр применения. В этом случае важным условием является выращивание кристаллов ниобата лития из шихты с высокой степенью чистоты, что ведет к увеличению стоимости материала [4]. Существенно изменить свойства кристаллов можно

за счет введения различных примесей. Так, например, допирование кристаллов LiNbO_3 ионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Hf^{4+} в концентрациях, превышающих “пороговые” значения, позволяет во много раз снизить фоторефрактивный эффект [6–11]. Аналогичное явление наблюдается и при легировании кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава катионами Gd^{3+} , V^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} ; при этом катионы V^{3+} являются наиболее “нефоторефрактивными” и приводят к практически полному гашению фоторефракции в кристаллах [12].

Значительно расширить область применения кристаллов LiNbO_3 возможно, используя легирование несколькими примесями. К настоящему времени имеются работы, посвященные изучению свойств таких кристаллов. Одним из активаторов во многих случаях является ион Mg^{2+} , а другими, например, Gd^{3+} , Pr^{3+} , Cr^{3+} [13–24]. Однако в литературе отсутствуют данные по двойному легированию кристаллов ниобата лития ионами Mg^{2+} и V^{3+} . При этом определенный интерес вызывают кристаллы LiNbO_3 , в которых примесь магния содержится в “пороговых” концентрациях. Основной задачей в этом случае является выращивание структурно и оптически однородных кристаллов с равномерно распределенными допирующими примесями.

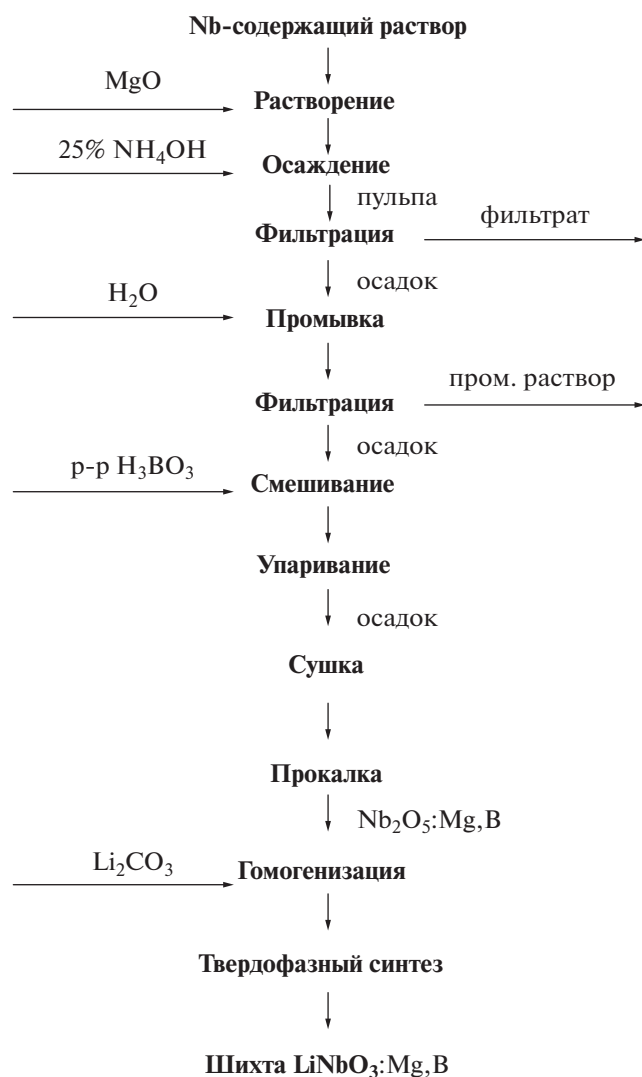


Рис. 1. Технологическая схема получения однофазной легированной магнием и бором шихты ниобата лития.

Цель настоящей работы заключалась в разработке технологической схемы получения оптически однородных кристаллов ниобата лития, одновременно легированных магнием и бором, и исследованию свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ методами экспресс-оценки их оптического качества и пьезоакустики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.0 мол. %), B (<0.01 мас. %) для выращивания методом Чохральского кристаллов ниобата лития осуществлен методом гомогенного легирования [25] на основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$, полученного в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1.

Исследования проводили, используя высокочистый фторидный ниобийсодержащий раствор, который получали растворением Nb_2O_5 (“ос. ч.”) в HF (“ос. ч.”). Раствор имел состав (г/л): Nb_2O_5 – 151.6, F^- – 138.5. В него вводили оксид магния MgO (“ос. ч.”) с 1%-ным избытком от расчетного значения. Далее 25%-ным раствором NH_4OH (“ос. ч.”) до pH 11–12 [26] осаждали гидроксидный остаток, содержащий ниобий и магний. Его отфильтровывали на нутч-фильтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T : Ж = 1 : 3$. Подсушенный до влажности 60–70% при 90°C гидроксидный остаток смешивали при $T : Ж = 1 : 2$ с раствором H_3BO_3 (“х. ч.”) заданной концентрации с учетом потерь бора в процессе синтеза шихты [27]. 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 ходе проведенных операций получали прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$.

Гранулированную шихту $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ конгруэнтного состава (мольное отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) получали методом твердофазного синтеза из гомогенизированной смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$ 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 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$. Процесс синтеза-грануляции шихты осуществляли в отжиговой печи ПВК-1.4-25. Температурный режим выбирали исходя из исследований получения гранулированной шихты из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ [28]. Нагрев проводили со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 1230°C с последующей выдержкой в течение 5 ч. Термообработку и синтез прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$ и шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ проводили в платиновых тиглях.

Концентрацию Mg в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$ и шихте определяли методом рентгенофлуоресцентного (РФС) анализа на приборе Спектроскан МАКС-GV, а также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП); бор анализировали методом МС-ИСП. Содержание ниобия в исходном растворе и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом. Фтор в $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg,B}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ анализировали методом пиролиза, а фторид-ионы в исходном растворе – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Концентрацию катионных примесей (Mg , Al , Si , Ca , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zr , Ta , Mo , Sn , Pb) определяли методом спектрального анализа на приборе ДФС-13, а содержание Li в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ –

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ и шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

Монокристаллы ниобата лития, легированные магнием и бором, диаметром 30 мм и длиной цилиндрической части 25 мм выращивали в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 85 мм на воздухе в ростовой установке индукционного типа “Кристалл 2”. Конструкция теплового узла обеспечивала сочетание температурного градиента над расплавом ($3^\circ\text{C}/\text{мм}$) и протяженной изотермической области в зоне послеростового отжига монокристалла. Скорость перемещения составляла 0.6 мм/ч, скорость вращения – 12 об./мин, что обеспечивало формирование плоского фронта кристаллизации.

С целью снятия термоупругих напряжений монокристаллы подвергали термической обработке при $t = 1230^\circ\text{C}$ в течение 15 ч в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла $50^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Определение концентрации магния и бора после термической обработки в легированных монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили методом МС-ИСП, для чего были срезаны пластины с верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей були. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале 1223.4–931 $^\circ\text{C}$.

Контроль степени монодоменистности, определение статического пьезоэффекта и оценку оптического качества выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили аналогично [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показал, что легирующая примесь Mg в пределах допустимых погрешностей метода анализа при выбранных условиях практически количественно переходит в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$, в котором концентрация магния составила 0.7265 мас. % (РФС) и 0.6699 мас. % (МС-ИСП) при расчетном его значении в прекурсор 0.728 мас. %. Концентрация бора в прекурсор 0.01112 мас. %. По содержанию катионных примесей (Mo, Zr, Al, Ti, Co $< 5 \times 10^{-4}$; Fe $\leq 3 \times 10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V $< 2 \times 10^{-4}$; Cr, Pb, Sn $< 3 \times 10^{-4}$; Ca, Si $\leq 1 \times 10^{-3}$ мас. %), определенных методом спектрального анализа, прекурсор может быть использован для получения шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$.

Результаты РФА свидетельствуют, что в пределах изученных концентраций прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ не является однофазным. На рентгенограмме образца, прокаленного при 1000°C в течение 3 ч, четко отмечается пик 2.94 Å, соответствующий фазе MgNb_2O_6 [30], остальные рефлексы совпадают с основной фазой Nb_2O_5 [31].

На основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ синтезирована гранулированная шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$, содержащая (мас. %): Mg – 0.6499 (РФС) и 0.5831 (МС-ИСП), B – 0.00857. Содержание фтора как в прекурсор, так и в шихте было ниже предела чувствительности используемого метода анализа ($< 1 \times 10^{-3}$ мас. %). Шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ по результатам РФА была однофазной и соответствовала LiNbO_3 [32]. Исходя из данных химического анализа она содержала 62.09 мас. % Nb и 4.35 мас. % Li, что соответствует заданному конгруэнтному составу (мольное отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$). По концентрации катионных примесей (Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \times 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \times 10^{-3}$; Ta $< 1 \times 10^{-2}$ мас. %) шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ может быть использована для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

Выращено четыре кристалла ниобата лития, легированных магнием и бором. Первый, весом 104 г, был получен из гранулированной гомогенно легированной шихты в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. Следующие три монокристалла диаметром 30, 32, 32 мм, длиной цилиндрической части 25 мм и весом 104.2, 105.6 и 106.1 г соответственно (рис. 2) выращивали, догружая номинально чистую шихту ниобата лития к оставшемуся после выращивания предыдущего монокристалла плаву, т.е. последовательно разбавляя исходный расплав. При этом масса полной загрузки 1775 г, как и уровень расплава в тигле, оставались постоянными. На выращивание одного монокристалла расходовалось не более 6% массы расплава.

Расчетную концентрацию магния в разбавленном расплаве для выращивания каждого следующего монокристалла определяли по количеству оставшегося в расплаве магния и массе полной загрузки. Количество ушедшего из расплава магния рассчитывали исходя из веса выращенного кристалла и средней его концентрации:

$$\Delta C_S = (C_{\text{конус}} + C_{\text{торец}})/2,$$

где $C_{\text{конус}}$ и $C_{\text{торец}}$ – концентрации магния в пластинах, срезанных с конусной и торцевой частей були.

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания магния в расплаве и в кристаллах, по которым на основании методики, описанной в работах [33, 34], рассчитаны значения эффективного



Рис. 2. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$, выращенные из расплава путем последовательного разбавления плава номинально чистой шихтой конгруэнтного состава.

коэффициента распределения примеси в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$:

$$K_{\text{эф}} = C_{S\text{конус}}/C_L,$$

где $C_{S\text{конус}}$ – концентрация магния в конусе кристалла, C_L – концентрация магния в расплаве.

Установлено, что зависимости $K_{\text{эф}} = f(C_L)$ и $C_L = f(C_S)$ имеют линейный характер и могут быть описаны уравнениями: $K_{\text{эф}} = -0.2648C_L + 2.1163$ (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.9775$) и $C_L = 0.6816C_S + 1.8905$ ($R^2 = 0.9899$) соответственно.

Анализ экспериментальных данных показывает, что присутствие ионов бора в малых количествах (0.00857 мас. %) в расплаве кардинальным образом изменяет структуру расплава [28, 29, 35] и характер распределения магния как в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$, так и в выращенных монокристаллах. Несмотря на сохраня-

ющую общую тенденцию к линейному снижению эффективного коэффициента распределения от 1.47 до 1.22 с увеличением концентрации магния в расплаве от 2.5 до 3.4 мол. %, обращают на себя внимание аномально высокие значения $K_{\text{эф}}$ и более чем в 2 раза бóльшая скорость изменения его величины по отношению к аналогичному концентрационному участку в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [36]: с увеличением концентрации MgO в исходном расплаве от 2.94 до 4 мол. % $K_{\text{эф}}$ снижается от 1.15 до 1.04, при этом сохраняется характерное для $K_{\text{эф}} > 1$ уменьшение концентрации магния по длине монокристалла на ≈ 0.20 мол. % MgO . Для всех выращенных монокристаллов (табл. 1) налицо равномерное распределение легирующего компонента в объеме були, что свидетельствует о высокой концентрационной однородности, характерной для систем расплав–кристалл с $K_{\text{эф}} = 1$. Подобное

Таблица 1. Концентрация магния в расплаве и кристаллах по результатам МС-ИСП и эффективный коэффициент распределения магния в кристаллах

Кристалл	[Mg] в расплаве		[Mg] в кристалле				$K_{\text{эф}}$
	мас. %	мол. %	конус		торец		
			мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	
1	0.5831	3.4	0.71	4.2	0.71	4.2	1.22
2	0.49	2.9	0.66	3.9	0.66	3.9	1.35
3	0.45	2.7	0.62	3.7	0.61	3.7	1.38
4	0.41	2.5	0.61	3.6	0.60	3.5	1.47

явление наблюдается и в расплавах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [35], $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [37], но при более высоких концентрациях примеси в расплаве и связано прежде всего с изменением его ионного состава и структуры [35].

Следует также отметить, что применение гомогенно легированной шихты способствует более равномерному распределению примеси в объеме расплава, что подтверждается результатами химического анализа застывшего плава после выращивания 4-го монокристалла: концентрация магния на поверхности и в объеме тигля была одинаковой и равнялась 0.4 мас. % (2.5 мол. %).

В соответствии с данными МС-ИСП концентрация бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В составляла следовые количества. Анализ содержания бора в пластинах, срезанных с конусной и торцевой частей були, показал, что оно находится в пределах $(8-9) \times 10^{-5}$ мас. %. При этом концентрация посторонних примесей в кристаллах составляет: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее 2×10^{-4} ; Ca, Si менее 1×10^{-3} мас. %.

Известно, что одним из основных показателей степени структурной однородности и монодоменности кристаллов ниобата лития является значение его пьезоэлектрического модуля d_{333} . На рис. 3 для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В представлены зависимости величины поляризационного заряда $Q_{\text{п}}$ от прикладываемой силы F . В ходе расчетов были получены следующие значения пьезомодуля d_{333} для каждого из исследуемых кристаллов: $d_{333(1)} = 5.1 \times 10^{-12}$; $d_{333(2)} = 6.6 \times 10^{-12}$; $d_{333(3)} = 4.2 \times 10^{-12}$; $d_{333(4)} = 8.1 \times 10^{-12}$ Кл/Н. Для сравнения на графике (рис. 3) представлены результаты измерений величины $Q_{\text{п}}$ до проведения процесса монодоменизации (прямая 5).

На рис. 4 показаны амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В. Во всех полученных кристаллах наблюдались два ярко выраженных пика электроакустического резонанса. В кристалле 1 основной пик (главный резонанс) наблюдался на частоте 198.3 кГц, амплитуда пика главного резонанса примерно в три с половиной раза превышала фоновое значение. Кроме основного резонанса, на АЧХ наблюдался второстепенный пик на частоте 119.1 кГц. В кристалле 2 главный резонанс располагался на частоте 183.6 кГц, амплитуда пика главного резонанса в 4 раза превышала фоновое значение. Частота второстепенного пика равнялась 119.05 кГц, причем амплитуда второстепенного резонанса незначительно превышала амплитуду основного пика. В кристалле 3 главный резонанс наблюдался на частоте 180.5 кГц, амплитуда пика главного резонанса примерно в 4.2 раза превышала фоновое значение. Кроме основного резонанса, наблюдался второстепенный

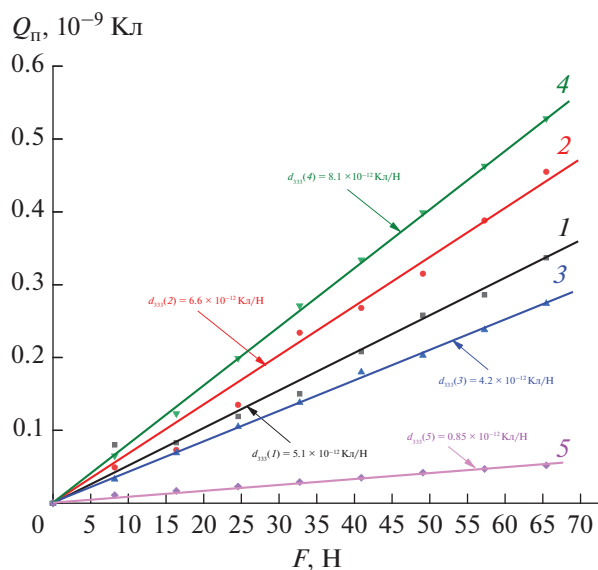


Рис. 3. Зависимости $Q_{\text{п}} = f(F)$: 1–4 — измерения после монодоменизации кристаллов 1–4; 5 — полидоменный кристалл.

пик на частоте 117.2 кГц. Для кристалла 4 главный резонанс наблюдался в виде двух близко расположенных по частоте пиков, примерно равной амплитуды, в 4–4.5 раза превышающей фоновое значение. Побочный резонанс был зафиксирован на частоте 118.7 кГц.

Таким образом, на всех полученных АЧХ выращенных кристаллов наблюдаются два пика — основного и побочного резонанса. Это свидетельствует о том, что процесс монодоменизации данными кристаллами был пройден. Однако невысокая амплитуда пиков, а также наличие сдвоенного резонанса в кристалле 4 и второстепенного пика в кристалле 2, по амплитуде превышающего основной, говорят о том, что монодоменизация полученных кристаллов прошла не идеально. Данные АЧХ согласуются с невысокими значениями компонент d_{333} для исследуемых кристаллов.

Отсюда следует вывод, что для получения более высокой степени монодоменности выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В необходима корректировка режимов процесса монодоменизации.

На основе экспресс-оценки оптического качества исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В по количеству центров рассеяния установлено, что в них отсутствуют протяженные оптические дефекты. Плотность микродефектов (табл. 2) варьируется в диапазоне от 7 до 9 на 1 см^{-3} , что свидетельствует о получении кристаллов оптического качества.

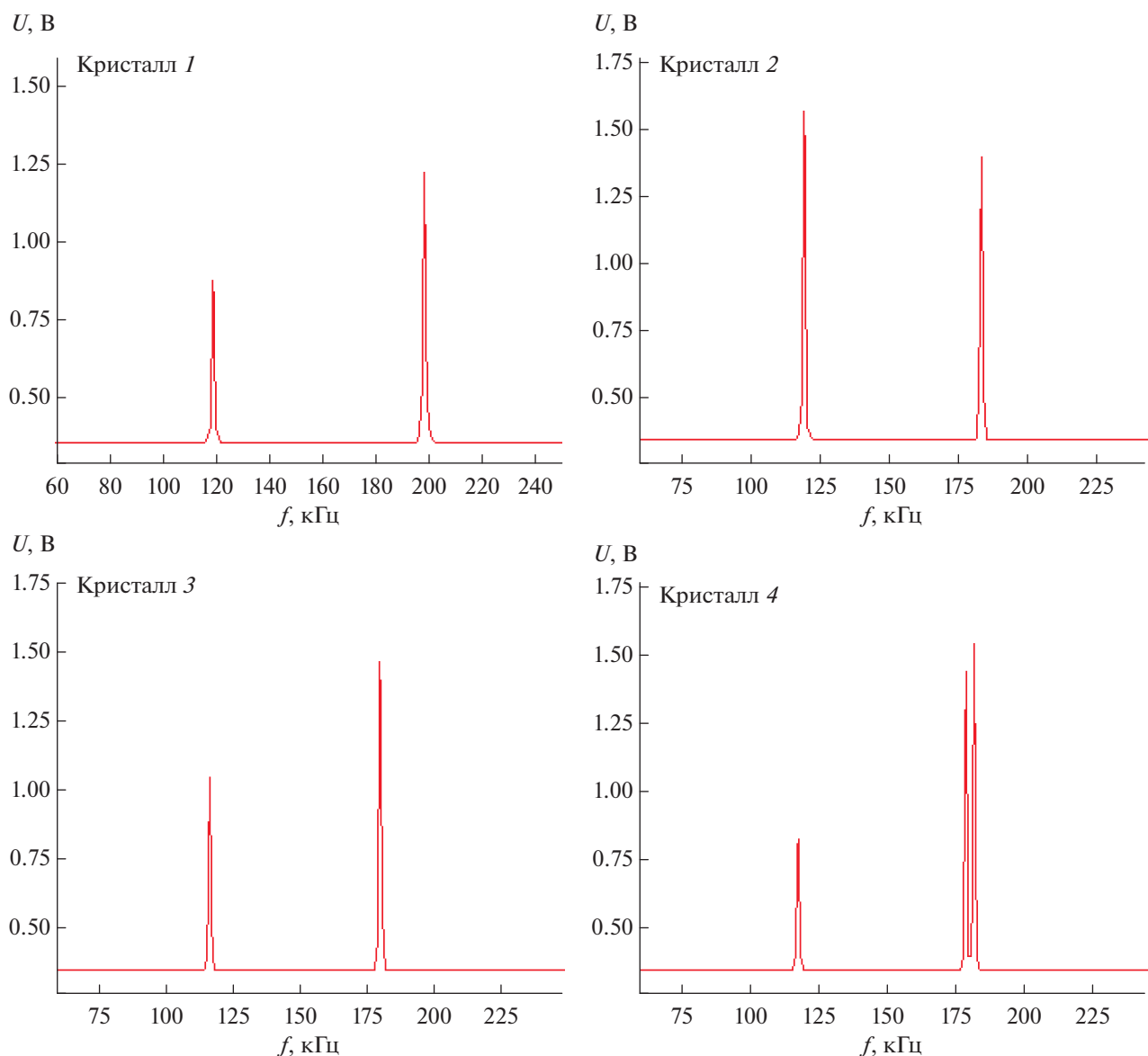


Рис. 4. АЧХ низкочастотной части спектра исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$.

Таблица 2. Результаты экспресс-оценки оптического качества исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$

Кристалл	Количество рядов	Суммарное количество центров рассеяния	Среднее количество центров рассеяния в ряду	Плотность микродефектов, см^{-3}
1	25	6	0.24	7.63
2	25	7	0.28	8.91
3	25	7	0.28	8.91
4	25	6	0.24	7.63

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема получения пентаоксида ниобия, легированного магнием и бором, и одно-

фазной шихты ниобата лития на его основе. Определены условия синтеза шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ заданного состава, которая использована для выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития оптического качества.

Подтверждена высокая концентрационная однородность распределения допирующих примесей как в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$, так и в объеме расплава. Рассчитаны эффективные коэффициенты распределения магния в системе расплав–кристалл.

С использованием пьезоакустического метода показано, что для всех исследуемых кристаллов необходима корректировка режимов монодоменизации. Экспресс-оценка кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ по количеству центров рассеяния позволила отнести их к кристаллам оптического качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Гурзаян Г.Г., Дмитриев В.Г., Никогосян Д.Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
3. Gunter P., Jean Pierre Huignard J.P. Photorefractive Materials and Their Applications 3 Applications. N.Y.: Springer Science + Business Media: LLC, 2007. 365 p.
4. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. Volk T., Wohleke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
6. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 847–849. <https://doi.org/10.1063/1.94946>
7. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-Damage-Resistant $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ Crystal // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 996–998. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000996>
8. Qiao H., Xu J., Wu Q., Yu X., Sun Q., Zhang X., Zhang G., Volk T.R. An Increase of Photorefractive Sensitivity in $\text{In}:\text{LiNbO}_3$ Crystal // Opt. Mater. 2003. V. 23. P. 269–272. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00299-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00299-9)
9. Kong Y., Wen J., Wang H. New Doped Lithium Niobate Crystal with High Resistance to Photorefractive— $\text{LiNbO}_3:\text{In}$ // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 280–281. <https://doi.org/10.1063/1.113517>
10. Yamamoto J.K., Kitamura K., Iyi N., Kimura S. Sc_2O_3 -Doped LiNbO_3 Grown by the Float Zone Method // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. № 3. P. 522–526. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90165-F](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90165-F)
11. Li S., Liu S., Kong Y., Deng D., Gao G., Li Y., Gao H., Zhang L., Huang Z., Chen S., Xu J. The Optical Damage Resistance and Absorption Spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Hf}$ Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 3527–3534.
12. Сюй А.В. Нелинейно-оптические эффекты с широкополосным излучением в кристаллах ниобата лития: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Хабаровск: ДВГУПС, 2013. 39 с.
13. Rahman M.K., Riscob B., Bhatt R. Investigations on Crystalline Perfection, Raman Spectra and Optical Characteristics of Transition Metal (Ru) Co-Doped $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ Single Crystals // ACS OMEGA. 2021. V. 6. № 16. P. 10807–10815. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00452>
14. Kong T., Luo Y., Wang W., Kong H., Fan Z., Liu H. Enhanced Ultraviolet Damage Resistance in Magnesium Doped Lithium Niobate Crystals through Zirconium Co-Doping // Materials. 2021. V. 14. № 4. P. 1017. <https://doi.org/10.3390/ma14041017>
15. Zhou L., Liu Y., Lou H., D Y., Xie G., Zhu Z., Deng Z., Luo D., Gu C., Chen H. Octave Mid-Infrared Optical Frequency Comb from Er:Fiber-Laser-Pumped Aperiodically Poled $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ // Opt. Lett. 2020. V. 45. № 23. P. 6458–6461. <https://doi.org/10.1364/OL.410958>
16. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V. Study of Electrical Characteristics of Homogeneously Doped $\text{LiNbO}_3:\text{Zn},\text{Mg}$ in the Temperature Range of 450–900 K // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 12. P. 1987–1993. <https://doi.org/10.1134/S1063784220120208>
17. Ma C., Yu S., Lu F., Liu K., Xu Y., Ma C. Enhancement of Near-Infrared Photoluminescence in $\text{Mg}:\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ Containing Au Nanoparticles Synthesized by Direct Ion Implantation // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 33. 335206. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8f4e>
18. Long S., Yang M., Ma D., Zhu Y., Lin S., Wang B. Enhanced Red Emissions and Higher Quenching Temperature Based on the Intervalence Charge Transfer in Pr^{3+} Doped LiNbO_3 with Mg^{2+} Incorporation // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 3. P. 1062–1071. <https://doi.org/10.1364/OME.9.0101062>
19. Galutskii V.V., Stroganova E.V., Yakovenko N.A., Sudarikov K.V., Rasseikin D.A., Yurova N.A. Structure of the $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$ Crystal and Its Properties at Visible and Terahertz Wavelengths // J. Opt. Technol. 2018. V. 85. № 4. P. 250–254. <https://doi.org/10.1364/JOT.85.000250>
20. Dai L., Liu C., Tan C., Yan Z., Xu Y. Optical Properties of Mg^{2+} , Yb^{3+} , and Ho^{3+} Tri-Doped LiNbO_3 Crystals // Chin. Phys. B. 2017. V. 26. № 4. 044207. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/4/044207>
21. Fan M., Li T., Zhao S., Liu H., Sang Y., Li G., Li D., Yang K., Qiao W., Li S. Experimental and Theoretical Investigation on Passively Q-Switched Laser Action in c-Cut $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ // Appl. Opt. 2015. V. 54. № 31. P. 9354–9358. <https://doi.org/10.1364/AO.54.009354>
22. Zhang T., Wang B., Ling F., Fang S.Q., Xu Y. Growth and Optical Property of Mg, Fe Co-Doped Near-Stoichiometric LiNbO_3 Crystal // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. P. 350–353.
23. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and Properties of Pr^{3+} Doped LiNbO_3 Crystal with Mg^{2+} Incorporation: A Potential Material for Quasi-Parametric Chirped Pulse Amplification // Opt. Mater. 2020. V. 105. P. 109893. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893>
24. Маслбоева С.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А. Получение и исследование кри-

- сталлов ниобата лития, легированных магнием и цинком // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 856–864.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20060100>
25. *Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В.* Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2017. Т. 38(64). С. 34–43.
26. *Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г.* Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 8. С. 1264–1268.
27. *Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г.* Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $Nb_2O_5\langle B \rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B \rangle$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 433–440.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16040140>
28. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Калинин 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.
29. *Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н.* Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2011007X>
30. *Pagola S., Carbonio R.E., Alonso J.A., Fernandez-Diaz M.T.* Crystal Structure Refinement of $MgNb_2O_6$ Columbite from Neutron Powder Diffraction Data and Study of the Ternary System $MgO-Nb_2O_5-NbO$, with Evidence of Formation of New Reduced Pseudobrookite $Mg_{5-x}Nb_{4+x}O_{15-\delta}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) Phases // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 76–84.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7538>
31. *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>
32. *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>
33. *Бирюкова И.В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: Дис. ... канд. техн. наук. Апатиты. 2005. 132 с.
34. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15040120>
35. *Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В.* Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легирования кристаллов ниобата лития // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1971–1977.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.12.48498.230-18>
36. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В.* Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3\langle Mg \rangle$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 293–300.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13030147>
37. *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.