

СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ШИХТЫ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Н. В. Сидоров^{1*}, М. Н. Палатников¹, Н. А. Теплякова¹, А. В. Сюй²

УДК 535:375.5;548.0

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева, 184209, Апатиты, Академгородок, 26а, Россия; e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

² Дальневосточный государственный университет путей сообщений, Хабаровск, Россия

(Поступила 20 марта 2018)

Показано, что бор, не входя в структуру кристалла, структурирует расплав и оказывает заметное влияние на тонкие особенности структуры и физические характеристики кристаллов ниобата лития. Кристаллы, выращенные при прямом твердофазном легировании шихты бором, обладают более высоким эффектом фоторефракции и меньшей шириной запрещенной зоны, чем кристаллы, выращенные из шихты, полученной путем гомогенного легирования бором реэкстракта на стадии экстракционного выделения пентаоксида ниобия.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, расплав, фоторефрактивный эффект, комбинационное рассеяние света, ширина запрещенной зоны.

It is shown that the nonmetal element boron can change the melt structure and essentially influence the features of the structure and the physical characteristics of lithium niobate crystals. At the same time, boron does not embed in the crystalline structure. Meanwhile, the crystals grown from the charge doped by boron using the direct solid-phase method possess a higher photorefractive effect in comparison with the crystals obtained from the charge homogeneously doped by boron of the re-extract at the stage of niobium pentoxide extraction.

Keywords: single crystal, lithium niobate, doping, melt, photorefractive effect, Raman scattering, band gap.

Введение. Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) — важный нелинейно-оптический материал для телекоммуникационных технологий передачи информации, голографической записи информации и оптических процессов усиления и преобразования оптического излучения [1]. Ниобат лития — фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [2]. Особенности октаэдрической координации катионов в структуре допускают легирование кристалла широким набором металлических элементов и значительные “возмущения” кислородных октаэдров без изменения их симметрии [2—4]. Все это создает хорошие возможности для управления физическими характеристиками материалов. Кристалл обладает эффектом фоторефракции, величину которого можно изменять в широких пределах [3, 4]. При этом преимущественным является фотовольтаический механизм фоторефракции [5]. Регулировать величину эффекта фоторефракции в кристалле можно путем изменения отношения Li/Nb , легирования кристалла “фоторефрактивными”¹ и “нефоторефрактивными” металлическими катионами, а также варьированием структуры и свойств расплава неметаллическими ка-

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ CRYSTALS GROWN FROM CHARGES OF DIFFERENT ORIGINS

N. V. Sidorov^{1*}, M. N. Palatnikov¹, N. A. Teplyakova¹, A. V. Syuy² (¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” of Russian Academy of Sciences, 26a Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, 184209, Russia; e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru; ²Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia)

¹ “Нефоторефрактивные” легирующие катионы (Zn, Mg и др.) в отличие от многозарядных “фоторефрактивных” катионов (Fe, Cu, Ni, Rh и др.) не являются донорами электронов, поскольку не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле под действием оптического излучения.

тионами или катионами металлов с большим ионным радиусом, не способными входить в структуру кристалла [2—9]. Так, неметаллический элемент бор не способен встраиваться в структуру кристалла LiNbO_3 , но заметно изменяет особенности структуры и физические характеристики расплава [8—12].

В данной работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии исследовано влияние неметаллического элемента бора на тонкие особенности структуры и оптические свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты различного генезиса. Ранее нами были исследованы спектры КР некоторых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ [8, 9, 12].

Эксперимент. Применялось как гомогенное легирование прекурсора Nb_2O_5 [13], так и прямое твердофазное легирование [14, 15]. Суть метода прямого твердофазного легирования заключается в твердофазном синтезе смеси пентаоксида ниобия, карбоната лития и борной кислоты с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокаливания смеси в температурной области предплавления (1240—1250 °C). Основные недостатки метода прямого легирования — возможность появления полос роста и частичного растрескивания кристаллов LiNbO_3 из-за возникающих послеростовых термических напряжений [14, 16]. Наличие дефектности и неоднородности ведет к отбраковке отдельных участков кристаллов при изготовлении из них элементов для оптических устройств. Методом прямого легирования выращен кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 мол.% B_2O_3 в шихте).

При гомогенном легировании борная кислота вводится непосредственно в ниобиевый реэкстракт, полученный в процессе экстракционного передела технической гидроокиси ниобия до высокочистой. Полученный легированный пентаоксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ используется как прекурсор при синтезе шихты ниобата лития, из которой затем выращен монокристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1.24 мол.% B_2O_3 в шихте). Использование метода гомогенного легирования позволяет получить кристаллы без полос роста и других макро- и микродефектов.

Согласно данным масс-спектрометрии, концентрация бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенных методами прямого и гомогенного легирования, находится на уровне следовых количеств ($\sim 10^{-4}$ мас.%). Содержание посторонних микропримесей в кристалле: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \cdot 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \cdot 10^{-3}$; F $< 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

Для выращивания кристаллов высокого оптического качества концентрация бора не должна превышать ~ 0.1 мас.% в расплаве [10]. При большем содержании бора значительно возрастает вязкость расплава и в выращенных кристаллах наблюдаются макродефекты, ухудшающие оптическое качество кристалла [10, 15]. Все кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке “Кристалл-2”. Выращенные монокристаллы монодоменизированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении кристаллов со скоростью 20 °C/ч в температурном интервале ~ 1240 —880 °C. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и определения статического пьезомодуля ($d_{333\text{ст}}$) кристаллической були.

Образцы для исследований вырезаны из монодоменизированных кристаллов в форме параллелепипедов (7×6×5 мм), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры КР возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 (Horiba Jobin Yvon) с использованием конфокального микроскопа. Для уменьшения влияния эффекта фоторефракции на спектр КР возбуждение осуществлялось излучением малой мощности (3 мВт). Все спектры регистрировались с разрешением 1.0 см^{-1} . Обработка спектров проводилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий ± 1.0 , $\pm 3.0 \text{ см}^{-1}$ и 5 % соответственно. Методики исследований ФИРС и лазерной коноскопии подробно описаны в [17, 18]. В экспериментах по ФИРС и лазерной коноскопии применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) с $\lambda = 532 \text{ нм}$ и мощностью до 160 мВт, $d = 1.8 \text{ мм}$.

Край поглощения определялся с помощью монохроматора МДР-41. Для определения ширины запрещенной зоны регистрировался спектр пропускания кристалла, по которому строился инвертный спектр — спектр поглощения. В качестве источника излучения использована дейтериевая лампа. Полученный спектр поглощения в убывающей линейной части аппроксимирован прямой до пересечения с осью абсцисс в точке, которая является длиной волны, соответствующей краю поглощения кристалла. Ширина запрещенной зоны рассчитана по формуле $E = hc/\lambda$, где λ — длина волны, соот-

ветствующая краю поглощения, h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме. Точность определения границы края поглощения ± 1.0 нм.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены ширины линий в спектрах КР кристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг} и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, зарегистрированных в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ (активные колебания $E(TO)$ -типа симметрии). Видно, что в области $150\text{—}300\text{ см}^{-1}$, где проявляются $E(TO)$ -колебания внутриоктаэдрических катионов, ширины линий в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ меньше, чем в спектре кристалла LiNbO_3 _{конг}, но больше, чем в спектре кристалла LiNbO_3 _{стех}, отличающегося наибольшим упорядочением структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Это свидетельствует о том, что в кристаллах LiNbO_3 , выращенных из шихты, легированной бором, вне зависимости от способа легирования заметно увеличивается упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом LiNbO_3 .

Обращает на себя внимание тот факт, что ширины линий с частотами 578 и 630 см^{-1} , отвечающими дважды вырожденным $E(TO)$ -колебаниям атомов кислорода октаэдров O_6 и полносимметричным $A_1(TO)$ -колебаниям² кислородных октаэдров, в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ прямого легирования существенно больше, чем в спектре кристалла гомогенного легирования. В то же время ширины линий с частотами 432 ($E(TO)$) и 875 см^{-1} ($E(LO)$), соответствующими деформационным и валентным колебаниям атомов кислорода в мостике Me-O-Me ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$, вакансии), наоборот, в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ прямого легирования меньше, чем в спектре кристаллов гомогенного легирования. Необходимо отметить, что параметры линии 875 см^{-1} чувствительны к изменению величины дипольного момента и спонтанной поляризации кристалла [3]. При этом новых линий в области колебаний кислородных октаэдров, свидетельствующих об изменении их геометрии, в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ не наблюдается. Полученные данные указывают на то, что в кристаллах, выращенных из шихты, легированной бором, заметно увеличивается упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси по сравнению с конгруэнтным кристаллом при одновременном “возмущении” (разупорядочении) октаэдров O_6 , очевидно, за счет изменения упорядочения катионов Li^+ , Nb^{5+} и вакансий вдоль полярной оси, что проявляется в увеличении ширин линий, соответствующих деформационным и валентным колебаниям атомов кислорода в мостике Me-O-Me . При этом степень “возмущения” октаэдров O_6 кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ зависит от способа легирования.

Т а б л и ц а 1. Основные параметры линий, проявляющихся в спектрах КР монокристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг} и $\text{LiNbO}_3\text{:B}^{3+}$ (прямого и гомогенного легирования), в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ ($E(TO)$)

LiNbO_3 _{стех}		LiNbO_3 _{конг}		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ прямого легирования		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ гомогенного легирования	
ν	S	ν	S	ν	S	ν	S
152	7	152	12	152	9	152	10
179							
240	9	240	11	240	10	240	11
268	10	268	14	270	13	270	13
324	10	324	13	324	14	323	16
371	17	371	23	370	26	371	26
434	10	434	14	432	11	432	14
578	16	576	15	576	33	575	24
611							
630	20	626	25	626	46	626	28
876	20	876	30	875	26	875	31

П р и м е ч а н и е. Линии с частотами 630 и 876 см^{-1} отвечают фононам $A_1(TO)$ - и $A_1(LO)$ -типа симметрии, не активным в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$, но проявляющимся в этой геометрии вследствие эффекта фоторефракции; ширины малоинтенсивных линий с частотами 180 и 610 см^{-1} не приведены ввиду больших ошибок их определения.

² Линия с частотой 630 см^{-1} ($A_1(TO)$) запрещена правилами отбора в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$, но проявляется в этой геометрии вследствие эффекта фоторефракции.

Известно, что в стехиометрическом кристалле, выращенном из расплава с 58.6 мол. % Li_2O и отличающемся неоднородным показателем преломления вдоль оси роста, фоторефрактивный эффект проявляется существенно сильнее, чем в конгруэнтном кристалле с постоянным показателем преломления вдоль оси роста [3, 7]. Изменение структуры и свойств расплава, так же как и легирование, оказывает влияние на тонкие особенности структуры кристалла и, соответственно, на дополнительные примесные уровни в запрещенной зоне, тем самым изменяя фоторефрактивные свойства кристалла. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ прямого легирования является фоторефрактивным, обладает ярко выраженным ФИРС и характеризуется однородным показателем преломления вдоль оси роста, о чем свидетельствует четкая коноскопическая картина (рис. 1, в). В то же время в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ гомогенного легирования, наоборот, эффект фоторефракции понижен, а более размытая коноскопическая картина (рис. 1, г) указывает на наличие флуктуаций показателя преломления вдоль полярной оси (оси роста) кристалла. У кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ аналогичная, но значительно более размытая коноскопическая картина (рис. 1, а), однако наблюдается прерывистая структура лазерного луча при распространении вдоль полярной оси (рис. 2), что свидетельствует о гораздо более высокой неоднородности показателя преломления в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ гомогенного легирования. Для других исследуемых кристаллов прерывистой структуры лазерного луча не наблюдается.

Уменьшение эффекта фоторефракции может быть обусловлено изменением зонной структуры и электрооптических свойств кристалла вследствие структурирования расплава бором. Из рис. 3 видно, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ гомогенного легирования обладает большей шириной запрещенной зоны по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ прямого легирования. При этом край

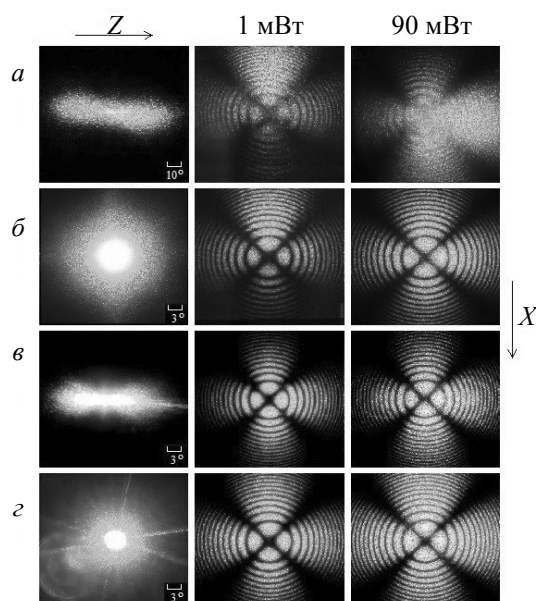


Рис. 1. Спекл-структура индикатрисы ФИРС ($P = 160$ мВт) и коноскопические картины ($P = 1$ и 90 мВт) кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (а), $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (б), $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ прямого (в) и гомогенного (г) легирования; время полного раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС 60 с

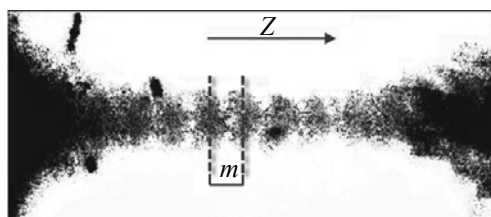


Рис. 2. Прерывистая структура сфокусированного лазерного луча ($\lambda = 514.5$ нм) в монокристалле ниобата лития стехиометрического состава, выращенного из расплава с 58.6 мол. % Li_2O ; лазерный луч направлен вдоль полярной оси кристалла; период $m \approx 0.33$ мм

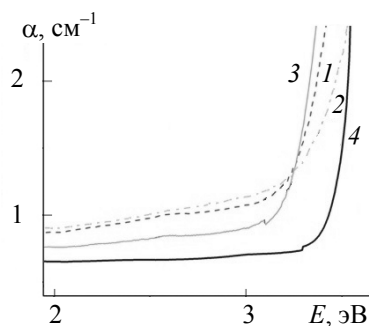


Рис. 3. Спектр поглощения кристаллов ниобата лития: 1 — LiNbO_3 _{стех}, 2 — LiNbO_3 _{конг}, 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ прямого легирования, 4 — $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ гомогенного легирования

фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ существенно круче, чем для LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг}. Увеличение крутизны края фундаментального поглощения свидетельствует о высокой структурной и композиционной однородности по объему выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ [3]. Низкое значение эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ гомогенного легирования можно объяснить изменением электрооптических свойств, которые, как известно, определяются поляризуемостью кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 [19, 20]. Поляризуемость кластеров MeO_6 определяется особенностями деформации (“возмущением”) кислородных октаэдров O_6 и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Согласно [19, 20], изменение электрооптических коэффициентов в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 при изменении отношения Li/Nb вызывает изменение ионного вклада в величину электрооптического эффекта. Можно предположить, что влияние бора приводит к получению расплава с такими характеристиками, из которого получается более жесткая (по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом) кристаллическая структура, в которой кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 обладают меньшей способностью к деформированию.

В работе [13] исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученные как прямым, так и гомогенным легированием прекурсора Nb_2O_5 . Исследование спектров КР, макро- и микроструктуры оптическими методами показало более высокую степень упорядочения структуры гомогенно легированных кристаллов по сравнению с кристаллами прямого легирования. При гомогенном легировании магний входит непосредственно в структуру Nb_2O_5 , имеет внутриполиэдрическую координацию с однородным распределением по объему расплава. Кластеры, образующиеся в расплаве при разных способах легирования, отличаются по структуре и размеру, следовательно, расплавы при прочих равных условиях должны кристаллизоваться по-разному. Эта проблема подробно описана в [21–23]. Одним из выводов этих работ является то, что кристаллизация происходит путем присоединения кластеров к растущему кристаллу.

Неметаллический элемент бор не входит в структуру кристалла LiNbO_3 . Отсутствие бора в структуре кристаллов можно объяснить малым радиусом катиона B^{3+} ~ 0.2 Å (ионные радиусы Li^+ и Nb^{5+} 0.68 Å), невозможностью октаэдрической координации иона B^{3+} по кислороду в структуре кристалла ниобата лития (как у иона Nb^{5+}), а также невозможностью ионного взаимодействия с кислородом (как ион Li^+ или ионы легирующих металлов Zn^{2+} , Mg^{2+} и др.). Поэтому изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и “возмущение” кислородных октаэдров кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ можно объяснить только особенностями структурирования расплава бором. Одним из фундаментальных свойств элемента бора как легирующей добавки, обладающей высокой химической активностью, является изменение температуры кристаллизации, вязкости и поверхностного натяжения расплавов [24]. Кроме того, бораты лития широко применяются в качестве флюса из-за хорошей растворимости, низкой температуры плавления, а также способности препятствовать переходу загрязняющих расплав металлов в кристалл [25]. Например, ионы Al^{3+} отвечают за появление центров рассеяния в кристалле ниобата лития, а в расплавах с небольшим содержанием B_2O_3 , как правило, образуется высокотемпературный малорастворимый борат Al_5BO_9 [26]. Можно предположить, что катионы металлов, присутствующие в расплаве и переходящие в структуру выращенного кристалла в виде неконтролируемых примесей, также будут удаляться соединениями бора из расплава, в результате чего выращенный кристалл будет более совершенным.

В [21—23, 27] при исследовании спектров КР расплавов ниобата лития показано, что при плавлении происходит перестройка анионной структуры кристалла, в результате которой координация атомов ниобия изменяется с октаэдрической на тетраэдрическую. Сильная ковалентная связь подразумевает возможность сохранения структуры оксианионов в расплавленном состоянии. Таким образом, в расплаве могут присутствовать не только изолированные тетраэдрические группировки, но и сложные комплексы с устойчивой структурой [22]. Действительно, при исследовании спектров КР расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ обнаружены не только линии, соответствующие колебаниям концевых NbO_3^- и серединных NbO_2 -групп ($815\text{—}870\text{ см}^{-1}$), но и линии, соответствующие колебаниям Nb-O-Nb -связей ($670\text{—}690\text{ см}^{-1}$), расположенных в месте сочленения тетраэдров [21—23, 27]. Однако в предкристаллизационной области температур кроме тетраэдров NbO_4 в расплаве присутствуют, очевидно, октаэдры NbO_6 , количество которых существенно увеличивается с понижением температуры до точки кристаллизации расплава. Так, в [28] при исследовании спектров КР прекурсора Nb_2O_5 , используемого для последующего синтеза шихты и выращивания кристаллов ниобата лития, в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода вдоль полярной оси ($800\text{—}1100\text{ см}^{-1}$) обнаружено пять линий с частотами 814, 845, 902, 965, 995 см^{-1} , что свидетельствует о многообразии островных структур пентаоксида ниобия, состоящих из обрывков цепей из октаэдров и тетраэдров.

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ авторами [29] показано образование шести различных боратов лития (LiB_3O_5 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, Li_3BO_3), одного бората ниобия (Nb_3BO_9) и трех ниобатов лития (LiNb_3O_8 , LiNbO_3 , Li_3NbO_4). Тетраэдры $[\text{BO}_4]^{5-}$ могут встречаться как правильной, так и достаточно искаженной формы, длины связей B-O в тетраэдре варьируются от 1.462 до 1.512 Å, разброс углов O-B-O $104\text{—}115^\circ$ [30]. При гомогенном легировании боросодержащий реагент вводится непосредственно в ниобиевый резкстракт. При этом изначально образуется только один вид боратов (Nb_3BO_9), в котором связи B-O и Nb-O меньше отличаются по длине, чем при прямом легировании, когда возможно образование семи различных боратов [29]. Очевидно, за счет этого при гомогенном легировании в расплаве образуются бор- и ниобийсодержащие комплексы, связанные ковалентными связями, в которых тетраэдры, а затем и формирующиеся в предкристаллизационной области октаэдры менее искажены. Поэтому в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ гомогенного легирования октаэдры менее деформированы по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ прямого легирования, что подтверждено нами данными КР.

Закключение. Оксидные соединения бора как сильные комплексообразователи и растворители оказывают заметное влияние на структуру и физико-химические характеристики расплава. Боросодержащие полианионы, образуя устойчивые в расплаве ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами, связывают избыток катионов ниобия и увеличивают тем самым отношение Li/Nb в расплаве. В результате выращенный кристалл приближается к стехиометрическому по степени упорядочения катионной подрешетки. Такой кристалл характеризуется пониженным содержанием дефектов Nb_{Li} и литиевых вакансий. Таким образом, нами продемонстрирована возможность получения монокристаллов LiNbO_3 с заданными свойствами, когда химически активным элементом структурируется расплав и из конгруэнтной шихты, легированной бором, фактически вырастает номинально чистый конгруэнтный монокристалл ниобата лития, имеющий заметные отличия в тонких особенностях структуры и физических характеристиках от номинально чистого конгруэнтного кристалла, выращенного из номинально чистого конгруэнтного расплава. По степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и возмущению октаэдров кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ занимают промежуточное положение между конгруэнтным и стехиометрическим кристаллами, но обладают меньшим эффектом фоторефракции, чем стехиометрические кристаллы. При этом степень “возмущения” октаэдров O_6 и фоторефрактивные свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ можно варьировать, используя различные методы легирования шихты.

- [1] P. Gunter, J.-P. Huidnard. Photorefractive Materials and Their Applications, 1, 2, Springer (2007)
- [2] Ю. С. Кузьминов. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики, Москва, Наука (1975)
- [3] Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны, Москва, Наука (2003)
- [4] T. Volk, M. Wohlecke. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching, Berlin, Springer (2008)
- [5] М. Лайнс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, Москва, Мир (1981)

- [6] Р. И. Баласанян, Э. С. Вартанян, В. Т. Габриэлян, Л. М. Казарян. Способ выращивания монокристаллов ниобата лития, а.с. 845506 СССР, МПК С30В 15/00 (2000)
- [7] Н. В. Сидоров, Е. А. Антонычева, А. В. Сюй, М. Н. Палатников. Кристаллография, **55**, № 6 (2010) 1079—1084 [N. V. Sidorov, E. A. Antonycheva, A. V. Syuy, M. N. Palatnikov. Crystallogr. Rep., **55**, N 6 (2010) 1019—1024]
- [8] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Яничев, Р. А. Титов, Н. А. Теплякова. Журн. прикл. спектр., **83**, № 5 (2016) 707—714 [N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, A. A. Yanichev, R. A. Titov, N. A. Teplyakova. J. Appl. Spectr., **83**, N 5 (2016) 750—756]
- [9] N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, N. A. Teplyakova, A. A. Yanichev, R. A. Titov. Proc. SPIE, **10176** (2016); <http://dx.doi.org/10.1117/12.2268155>
- [10] О. В. Макарова, М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова, Н. А. Теплякова, Н. В. Сидоров. Неорг. матер., **54**, № 1 (2018) 53—58
- [11] N. V. Sidorov, Yu. A. Serebryakov. Ferroelectrics, **160** (1994) 101—105
- [12] М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова. Вестн. КНЦ РАН, № 4 (2016) 99—107
- [13] М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова, С. М. Маслобоева, О. В. Макарова, О. Э. Кравченко, А. А. Яничев, Н. В. Сидоров. Неорг. матер., **49**, № 7 (2013) 765—770 [M. N. Palatnikov, I. V. Biryukova, S. M. Masloboeva, O. V. Makarova, O. E. Kravchenko, A. A. Yanichev, N. V. Sidorov. Inorg. Mater., **49**, N 7 (2013) 715—720]
- [14] С. М. Маслобоева, М. Н. Палатников, Л. Г. Арутюнян, Д. И. Иваненко. Изв. С-Пб. технол. ин-та, **64**, № 38 (2017) 34—43
- [15] М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова, О. В. Макарова, В. В. Ефремов, О. Э. Кравченко, В. Т. Калинин. Тр. Кольск. науч. центра РАН. Химия и материаловедение, № 31 (2015) 434—438
- [16] М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, В. Т. Калинин. Цветные металлы, № 10 (2000) 54—59
- [17] В. А. Максименко, А. В. Сюй, Ю. М. Карпец. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития, Москва, Физматлит (2008)
- [18] О. Ю. Пиккуль, Н. В. Сидоров. Лазерная коноскопия кристаллов, Апатиты, изд-во КНЦ РАН (2014)
- [19] M. D. Fontana, K. Laabidi, B. Jannot, M. Maglione, P. Jullien. Sol. State Commun., **92** (1994) 827—830
- [20] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M. D. Fontana, K. Polgar. J. Appl. Phys., **84**, N 4 (1998) 2251—2254
- [21] Ю. К. Воронько, А. Б. Кудрявцев, В. В. Осико, А. А. Соболев, Е. В. Сорокин. ФТТ, **29**, № 5 (1987) 1348—1355
- [22] Ю. К. Воронько, С. Б. Гессен, А. Б. Кудрявцев, А. А. Соболев, Е. В. Сорокин, С. Н. Ушаков, Л. И. Цымбал. Тр. ИОФАН, **29** (1991) 50—100
- [23] Ю. К. Воронько, А. Б. Кудрявцев, В. В. Осико, А. А. Соболев, Е. В. Сорокин. Кратк. сообщ. по физике ФИАН, № 2 (1987) 34—36
- [24] Р. С. Бубнова. Кристаллохимический дизайн боратных материалов с особыми структурно-физическими свойствами. ИХС РАН — 80 лет. Современные проблемы неорганической химии, под общ. ред. акад. В. Я. Шевченко, СПб, Арт-экспресс (2016) 65
- [25] H. Can, W. Shichao, Y. Ning. J. Alloys Compoun., **502** (2010) 211—214
- [26] Н. И. Леонюк. Кристаллография, **53**, № 3 (2008) 546—554 [N. I. Leonyuk. Cryst. Rep., **53**, N 3 (2008) 511—518]
- [27] А. А. Соболев. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света в твердых и расплавленных диэлектриках, автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Москва (2012)
- [28] С. М. Маслобоева, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Л. Г. Арутюнян, П. Г. Чуфырев. Журн. неорг. химии, **56**, № 8 (2011) 1—5 [S. M. Masloboeva, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, L. G. Arutyunyan, P. G. Chufyrev. Rus. J. Inorg. Chem., **56**, N 8 (2011) 1194—1198]
- [29] C. Huang, S. Wang, N. Ye. J. Alloys Compoun., **502**, N 1 (2010) 211—214
- [30] Т. Б. Беккер. Фазаобразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, В//О, F, дис. ... д-ра геол.-минер. наук, Новосибирск (2015)