

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 66.091:546.882'34:66.046.516

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ И ЦИНКОМ

© 2020 г. С. М. Маслобоева<sup>а</sup>, \* И. В. Бирюкова<sup>а</sup>, М. Н. Палатников<sup>а</sup>, Н. А. Теплякова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”, Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: sofia\_masloboeva@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2019 г.

После доработки 09.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Разработана технология получения кристаллов ниобата лития двойного легирования (LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Zn), обладающих высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению, что открывает перспективу их использования в качестве компонентов фотоники и нелинейной оптики. Кристаллы выращены из шихты LiNbO<sub>3</sub>:0.145 мас. % Mg:1.98 мас. % Zn, синтезированной методом гомогенного легирования. Предложенная схема может служить основой промышленной технологии получения легированных монокристаллов ниобата лития.

*Ключевые слова:* ниобат лития, гомогенное легирование, фоторефрактивный эффект, лазерная ко-носкопия, фотоиндуцированное рассеяние света

DOI: 10.31857/S0044457X20060100

ВВЕДЕНИЕ

К одним из важнейших материалов, широко используемых в современной опто- и акустоэлектронике, фотонике и квантовой электронике, относится нелинейно-оптический фоторефрактивный монокристалл ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>). За счет того, что LiNbO<sub>3</sub> является нестехиометрической фазой переменного состава, можно в широких пределах управлять свойствами этих монокристаллов и получать функциональные материалы различного назначения с заданными физическими характеристиками для микроэлектроники, интегральной оптики и других приложений. В многочисленных работах [1–15] показано, что легирование кристаллов LiNbO<sub>3</sub> как “нефоторефрактивными” (Mg, Zn и др.), так и “фоторефрактивными” примесями (Fe, Cu и др.) ведет к изменению кристаллической структуры LiNbO<sub>3</sub> и, соответственно, созданию материалов с новыми свойствами. Так, интерес к исследованию кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn и LiNbO<sub>3</sub>:Mg обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению и возможностью использования в планарной технологии оптических преобразователей на периодически поляризованных структурах [2, 15]. В то же время в кристаллах двойного легирования LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Zn наблюдается сдвиг края поглоще-

ния в коротковолновую область и имеет место существенное повышение нелинейно-оптических коэффициентов по сравнению с кристаллами LiNbO<sub>3</sub>:Mg и LiNbO<sub>3</sub>:Zn [16, 17], что определяет интерес к исследованию этих кристаллов.

Таким образом, для получения нелинейно-оптических материалов с рекордными оптическими характеристиками перспективны именно кристаллы двойного легирования LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Zn. В таких кристаллах за счет перераспределения примесей и собственных дефектов следует ожидать существенного изменения свойств. Интерес представляют кристаллы LiNbO<sub>3</sub>, в которых достигаются “пороговые” концентрации допирующих примесей, при которых изменение свойств происходит скачкообразно [18]. Качество кристаллов LiNbO<sub>3</sub> во многом определяется характеристиками шихты, из которой их выращивают, и прежде всего ее монофазностью, способом легирования и распределением в ней Li, Nb и легирующих добавок [19, 20]. Для разработки эффективной промышленной технологии получения оптически однородных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> с высокой оптической прочностью этот факт чрезвычайно важен.

В настоящее время разработано несколько методов получения легированной шихты LiNbO<sub>3</sub>:Me [21,

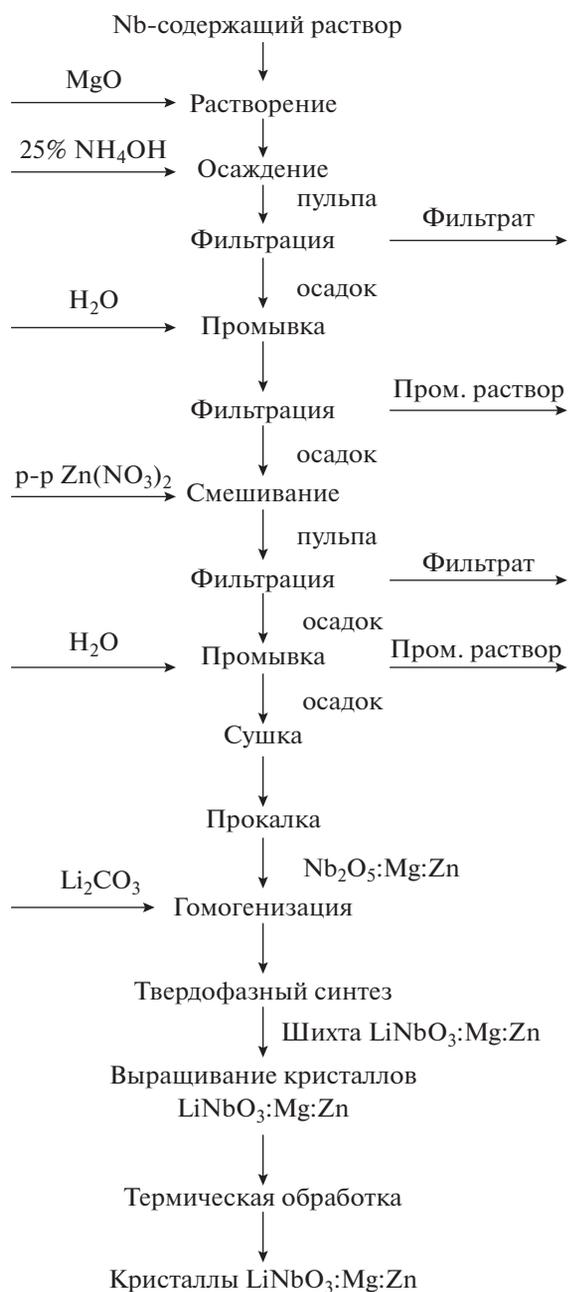


Рис. 1. Технологическая схема получения кристалла ниобата лития, легированного магнием и цинком.

22], основным из них является традиционный метод твердофазного синтеза [21], который далеко не всегда позволяет получать сильно легированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  высокой степени оптической однородности. В связи с этим разработка новых методов получения легированной различными примесями шихты ниобата лития и оптимизация условий выращивания из нее кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  имеют важное научное и практическое значение.

Цель настоящей работы – разработка технологических подходов к получению кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  ( $[\text{Mg}] \sim 0.156\text{--}0.166$  мас. %,  $[\text{Zn}] 1.71\text{--}1.74$  мас. %) и исследование оптических характеристик этих кристаллов методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы ниобата лития выращивали из шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$ , полученной методом гомогенного легирования [21]. Общая технологическая схема получения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  представлена на рис. 1. Прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$  получали из высокочистых фторидных ниобийсодержащих растворов состава, г/л:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  117.24,  $\text{F}^-$  121.25. Более подробное описание схемы синтеза шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  заданного состава приведено в работе [23]. Гранулированную шихту  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  получали методом синтеза-грануляции [24] из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  марки “ос. ч.” и прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$ . Реагенты смешивали в количествах, обеспечивающих получение легированной шихты ниобата лития конгруэнтного состава ( $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0.946$ ), при этом расчет необходимого количества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  производили по номинально чистому пентаоксиду ниобия. После проведения в течение 24 ч механоактивации исходную смесь помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Температурный режим получения гранулированной шихты был определен по данным термического анализа на синхронном анализаторе Netzsch Sta 409 PC/PG в интервале температур  $25\text{--}1250^\circ\text{C}$  при скорости нагрева образцов  $\sim 10$  град/мин в воздушной атмосфере. Синтез-грануляцию шихты проводили в отжиговой печи. Скорость нагрева составляла 400 град/ч, выдержка при  $t \sim 1240\text{--}1250^\circ\text{C} - 10$  ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$  и шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS-ICDD 2002 (Международный центр дифракционных данных).

Распределение примеси магния и цинка в прекурсор и шихте анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА МС-ИСП).

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  диаметром 35 мм и длиной цилиндрической части 43 мм выра-

**Таблица 1.** Распределение магния и цинка в прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$  и шихте  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$ , мас. %

Элемент	$\text{Nb}_2\text{O}_5$			$\text{LiNbO}_3$		
	расчет	АЭС-ИСП	ААС	расчет	АЭС-ИСП	ААС
Mg	0.183	0.174	–	0.165	0.145	–
Zn	2.210	–	2.160	2.000	–	1.980

щивали в направлении (001) методом Чохральского из платинового тигля диаметром 80 мм в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа “Кристалл 2” с автоматическим контролем диаметра кристалла. Масса кристалла составляла не более 20% от полной загрузки тигля. Все кристаллы имели одинаковые геометрические размеры и были получены в одинаковых тепловых условиях. Величина осевого температурного градиента составляла 1 град/мм. Технологические режимы соответствовали условию плоского фронта кристаллизации. Выращивание проводили при постоянной скорости вращения 14 об/мин и перемещении 1.1 мм/ч, скорость роста кристаллов составляла 1.6 мм/ч. После окончания программы формирования обратного конуса кристалл поднимали на 10 мм над расплавом и в течение 12 ч охлаждали до момента отключения установки.

С целью снятия термоупругих напряжений As-grown кристаллы подвергали термической обработке (ТО) в воздушной атмосфере при  $t = 1230^\circ\text{C}$  в течение 15 ч в высокотемпературной отжиговой печи “Лантан”. Для оценки содержания примеси в легированных монокристаллах и характера изменения их концентрации по длине кристалла были срезаны пластины с верхней и нижней цилиндрической части були. В размолотых пластинах определяли концентрацию легирующих примесей методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС (Mg) и методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе “Квант-ФА” (Zn).

ФИРС возбуждалось второй оптической гармоникой лазера Nd:YAG (MLL-100),  $\lambda_0 = 532.0$  нм,  $P = 160$  мВт. Исследуемый образец ставили на пути лазерного луча таким образом, чтобы волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси  $u$  по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны  $E$  параллелен оси  $z$ , совпадающей с направлением полярной оси кристалла ниобата лития  $P_5$ . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  проявляется наиболее ярко. Экспериментальная установка и

методика ФИРС описаны в работах [25, 26]. Рассеянное кристаллом излучение регистрировали цифровой фотокамерой на полупрозрачном экране.

Методика коноскопических исследований представлена в работах [27, 28]. Также использовали излучение лазера Nd:YAG (MLL-100). При проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливали на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Ось лазерного пучка совпадала с оптической осью кристалла и составляла перпендикуляр к его входной грани. При этом мощность лазерного излучения могла изменяться от 1 до 160 мВт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  шихта была синтезирована с использованием метода гомогенного легирования [21]. По данным химического анализа, концентрация ниобия в легированной шихте составила 62.28 мас. %, лития – 4.40 мас. %, что соответствует составу конгруэнтного плавления ( $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$ ). Индивидуальное содержание микропримесей в шихте (мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al  $< 2 \times 10^{-4}$ , Ca, Si  $< 1 \times 10^{-3}$ , Ta  $< 1 \times 10^{-2}$ , F  $< 1 \times 10^{-3}$ ) отвечало техническим требованиям к шихте  $\text{LiNbO}_3$ , используемой для выращивания монокристаллов ниобата лития. Концентрация легирующих примесей Mg и Zn как в прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$ , так и в шихте была близка к расчетным значениям (табл. 1).

Согласно рентгенограмме (рис. 2, кривая 1) чистый пентаоксид ниобия имеет моноклинную сингонию с параметрами решетки:  $a = 21.15$ ,  $b = 3.823$ ,  $c = 19.35$  Å,  $\beta = 119.80^\circ$ ; пр. гр.  $P2/m$  [29]. Исследования фазового состава прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$  методом РФА показало, что он не является монофазным. Наряду с основной фазой, отвечающей составу  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ , на рентгенограммах

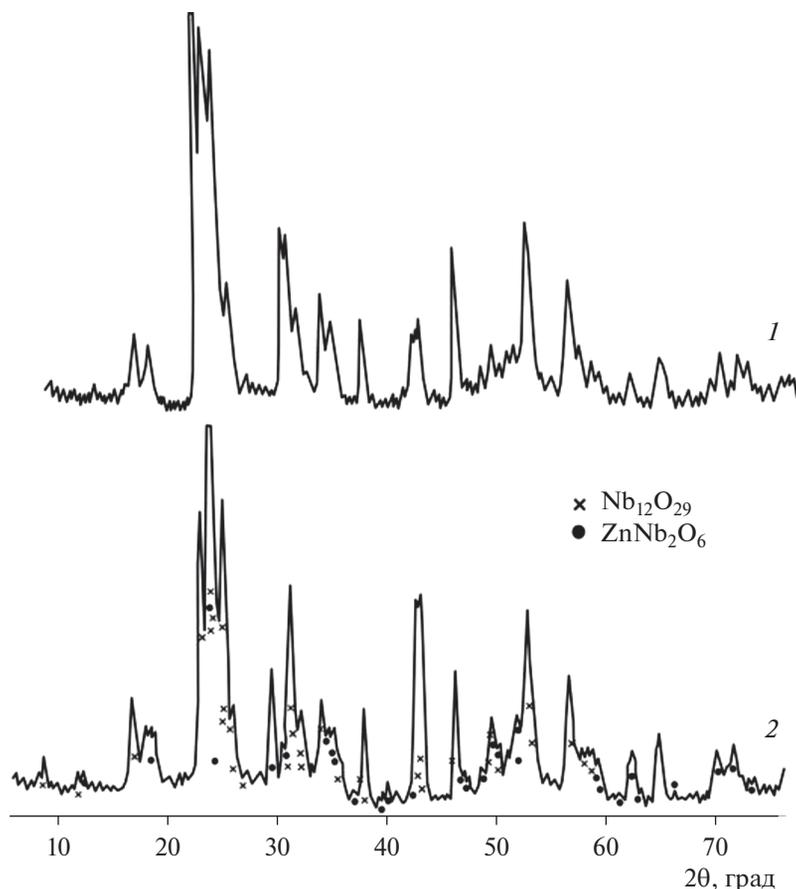


Рис. 2. Дифрактограммы чистого  $Nb_2O_5$  (1) и прекурсора  $Nb_2O_5:Mg:Zn$  (2).

фиксируется появление новой фазы –  $ZnNb_2O_6$  [30] (рис. 2, кривая 2).

Результаты РФА шихты  $LiNbO_3:Mg:Zn$  свидетельствуют, что в пределах погрешности данного метода анализа (3%) фиксируется образование монофазного продукта, соответствующего соединению  $LiNbO_3$  [31].

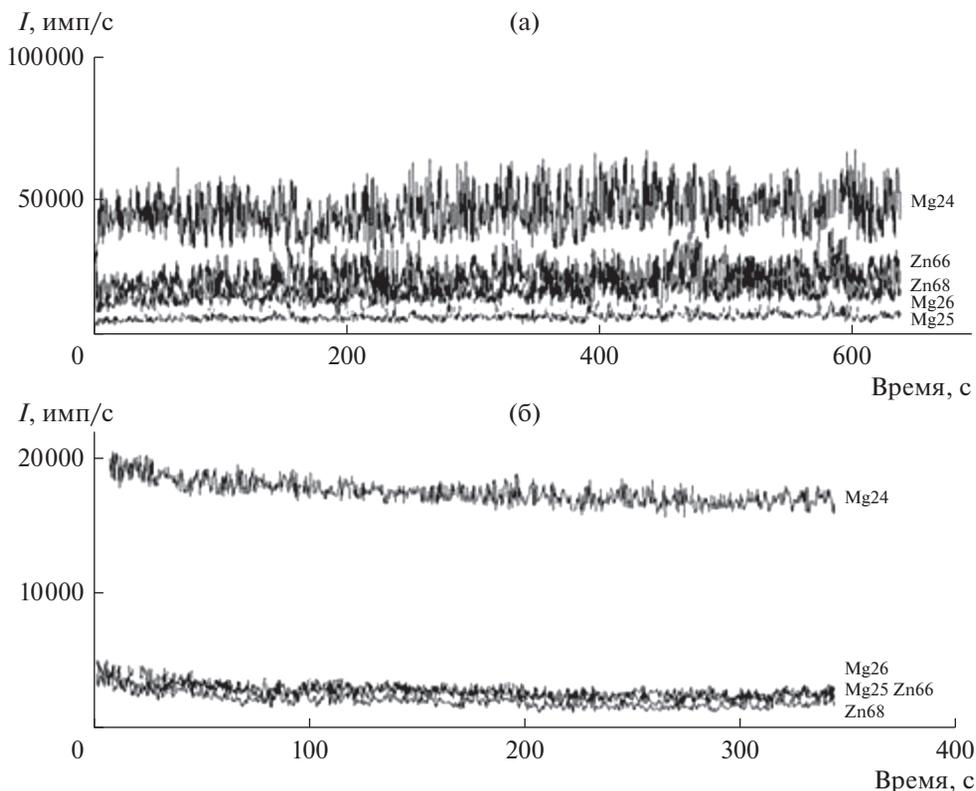
Данные, полученные с использованием метода ЛА МС-ИСП (рис. 3), свидетельствуют, что среднеквадратичное отклонение результатов анали-

за  $S_r$ , по которому оценивали распределение легирующих примесей в  $Nb_2O_5:Mg:Zn$  и  $LiNbO_3:Mg:Zn$ , находится в пределах 5.2–8.7%, что не превышает величины 10%, характерной для результатов анализа стандартных образцов, например, гомогенных стандартных стекол NIST (610 или 612). Значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10–15%), это подтверждает химическую однородность распределения легирующих примесей Mg и Zn в прекурсоре и синтезированной на его основе шихте ниобата лития.

Таблица 2. Концентрации легирующих примесей в пластинах, срезанных с верхней и нижней части булы, по данным ААС (для Zn) и АЭС-ИСП (для Mg)

№ кристалла	Содержание легирующей примеси, мас. %			
	конус кристалла		торец кристалла	
	[Zn]	[Mg]	[Zn]	[Mg]
1	1.72	0.165	1.72	0.161
2	1.74	0.164	1.71	0.159
3	1.73	0.161	1.73	0.156

Таким образом, была синтезирована шихта ниобата лития, отвечающая, по результатам анализа, составу  $LiNbO_3:0.145 \text{ мас. \% Mg:1.98 \text{ мас. \% Zn}}$ . Из шихты получена серия из трех кристаллов  $LiNbO_3:Mg:Zn$ . После выращивания первого и второго кристаллов  $LiNbO_3:Mg:Zn$  происходила догрузка тигля легированной шихтой  $LiNbO_3:0.145 \text{ мас. \% Mg:1.98 \text{ мас. \% Zn}}$ . Кристаллы  $LiNbO_3:Mg:Zn$  были прозрачные, вследствие незначительной потери кислорода имели коричневый оттенок,



**Рис. 3.** Изменение интенсивности аналитического сигнала изотопов Mg и Zn при лазерной абляции таблетированных образцов  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Zn}$  (а) и  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$  (б). Диаметр лазерного пучка 155 мкм, частота следования импульсов 8 Гц, мощность лазерного импульса 80% от возможной величины (1 Вт), скорость сканирования 10 мкм/с, количество импульсов – 1000.

который исчезал после дополнительного отжига при  $1230^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 15 ч (рис. 4).

Анализ экспериментальных данных показал, что монокристаллы обладают высокой химической однородностью. Как видно из табл. 2, концентрация легирующих примесей фактически не изменяется от конуса к торцу кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$ .

Следствием фоторефрактивного эффекта является ФИРС – релеевское рассеяние когерентного оптического излучения на фотоиндуцированных микрообластях с измененным по отношению к оптической среде показателем преломления [32]. Таким образом, ФИРС приводит к сильной деформации лазерного луча в кристалле и является мешающим фактором при генерации и преобразовании лазерного излучения [32]. Форма и особенности спекл-структуры индикатрисы ФИРС зависят от особенностей структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , состояния его дефектности, а также от поляризации излучения и геометрии эксперимента [25, 26]. Время и угол раскрытия индикатрисы ФИРС определяются электрооптическими свойствами кристалла, которые, в свою очередь, определяются глубиной электронных ловушек,

подвижностью фотоэлектронов, ответственных за величину эффекта фоторефракции, а также особенностями взаимодействия лазерного излучения с дефектным кристаллом [26]. На рис. 5 видно, что для всех исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  даже при сравнительно высокой интенсивности возбуждающего излучения ( $P = 160$  мВт) индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, что свидетельствует о чрезвычайно низком эффекте фоторефракции, т.е. о высокой оптической стойкости кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$ . При этом картина рассеяния (индикатриса ФИРС) не изменяется во времени и сохраняет форму, близкую к кругу, на протяжении всего эксперимента (рис. 5).

Оптическая однородность полученных кристаллов была исследована методом лазерной коноскопией при мощности лазерного излучения 1 и 90 мВт (рис. 6). При малой мощности лазерного излучения (1 мВт) незначительные отличия коноскопических картин исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$  от идеальных могут быть обусловлены наличием в их структуре дефектов, механиче-



Рис. 4. Внешний вид кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Zn, выращенных методом Чохральского.

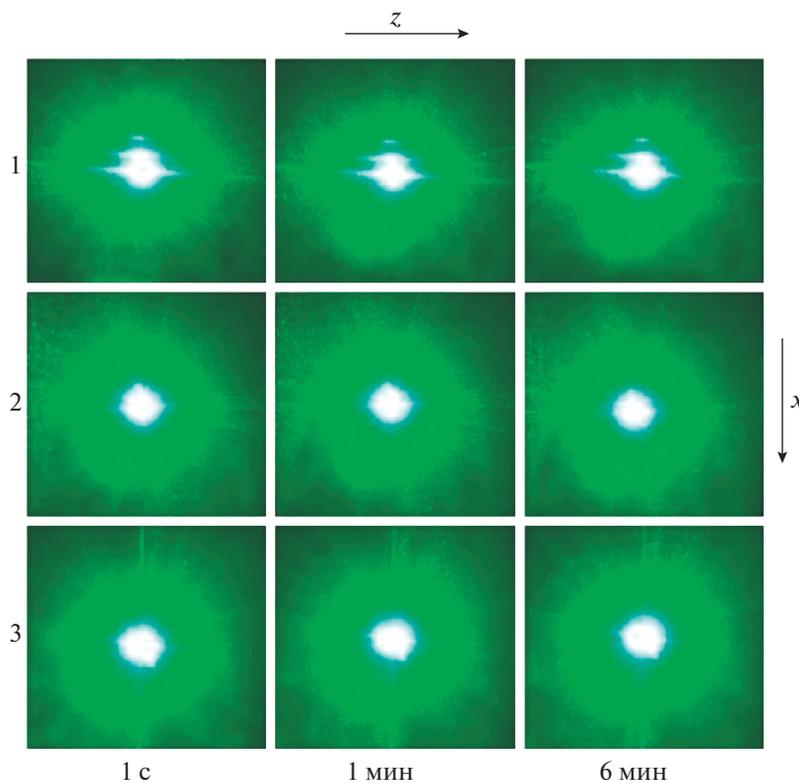


Рис. 5. Картины ФИРС кристаллов 1, 2, 3 LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Zn ( $\lambda = 532$  нм,  $P = 160$  мВт).

ских напряжений или композиционной неоднородности. Искажения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно с увеличением мощности лазерного излучения (до 90 мВт), дают информацию о статических и флуктуирующих дефектах,

наведенных в фоторефрактивном кристалле лазерным излучением.

Коноскопические картины всех исследованных кристаллов (рис. 6) соответствуют стандартным картинам одноосного кристалла. Картины

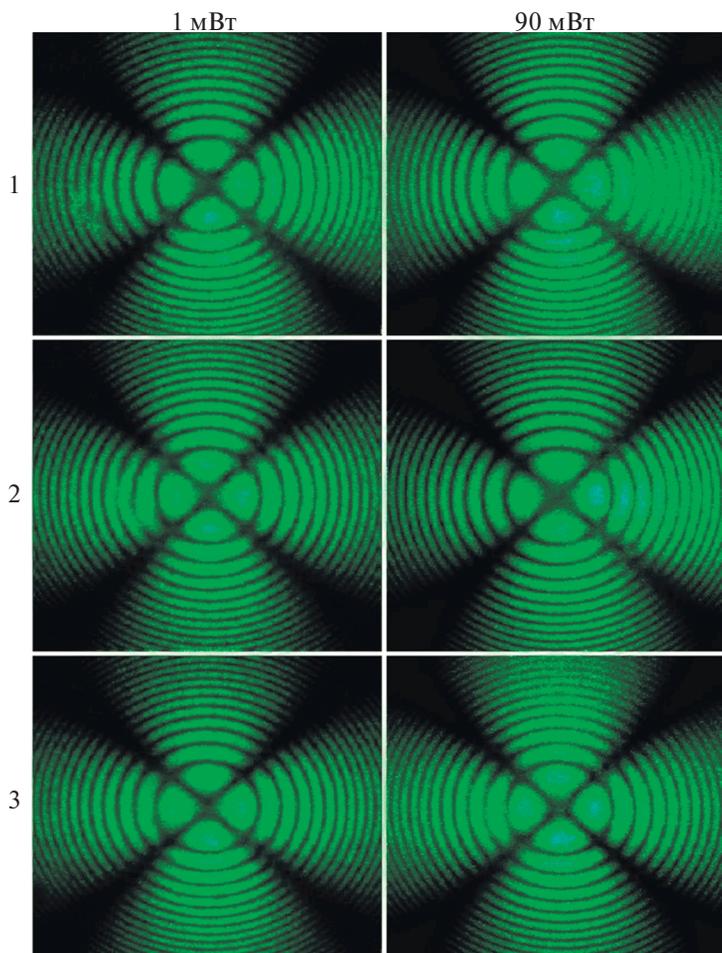


Рис. 6. Коноскопические картины кристаллов 1, 2, 3  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$  ( $\lambda = 532$  нм,  $P = 1$  и 90 мВт).

имеют круговую симметрию, “мальтийский крест” сохраняет целостность в центре поля зрения. Коноскопические картины достаточно контрастные и четкие как при малой, так и при большой мощности лазерного излучения, что указывает на хорошее оптическое качество исследованных кристаллов. Однако на всех коноскопических картинах имеются незначительные дефекты, указывающие на некоторую структурную неоднородность кристаллов, например, вследствие неравномерного вхождения легирующих компонентов в процессе роста кристалла. Это деформация колец-изохром и “мальтийского креста” (признаки аномальной оптической двуосности), аномалии в виде дефектов изохром, а также наличие дополнительных систем интерференционных полос. Для всех исследованных кристаллов 1, 2, 3 наблюдаются признаки аномальной оптической двуосности, присутствующей в незначительной степени, слегка усиливающиеся при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт для кристалла 1. Для

кристаллов 2, 3 признаки аномальной оптической двуосности, наоборот, уменьшаются при увеличении мощности лазерного излучения. Такое улучшение оптического качества кристалла может быть вызвано “залечиванием” дефектов лазерным излучением при увеличении его мощности.

Таким образом, данные как ФИРС, так и лазерной коноскопии указывают на хорошую оптическую стойкость и оптическую однородность полученных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$ .

Хотя методы лазерной коноскопии и ФИРС не дают прямой информации об особенностях внутренней структуры кристаллов и дефектах, определяющих их фоторефрактивные свойства, однако позволяют получить предварительную информацию об оптической однородности и фоторефрактивных свойствах кристаллов, что важно на этапе отработки технологии выращивания кристаллов ниобата лития.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена общая технологическая схема получения кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком в заданных концентрациях. При этом примеси Mg и Zn гомогенно вводили на стадии получения прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$  с последующим синтезом из него шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$ . Из шихты выращена серия из трех кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$ . Каждая стадия технологического процесса подвергалась оптимизации. Подтверждено однородное вхождение примесей Mg и Zn как в прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$ , так и в шихту и кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$ . Методом РФА показано, что при заданных концентрациях примесей Mg и Zn и температуре прокаливания ( $1000^\circ\text{C}$ ) прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Zn}$  не является монофазным, однако синтезированная из него шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  содержит в пределах погрешности данного метода анализа только одну фазу, соответствующую  $\text{LiNbO}_3$ . Исследования кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  методами ФИРС и лазерной коноскопии подтвердили их высокую степень оптической однородности и низкий эффект фоторефракции, что указывает на высокую стойкость материала к лазерному повреждению. Проведенные исследования показали хорошую воспроизводимость как состава, так и оптических характеристик при выращивании серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$ . Результаты работы могут служить основой технологии получения новых функциональных материалов на основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$  двойного легирования.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (№ АААА-А18-118022190125-2).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. // Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Volk T., Wöhlecke M. // Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
3. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N. et al. // Eur. Phys. J. Appl. 2019. V. 85. № 3. P. 30502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317>
4. Abarkan M., Aillerie M., Salvestrini J.P. et al. // Appl. Phys. B. 2008. V. 92. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3124-1>
5. Abarkan M., Aillerie M., Kokanyan N. et al. // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. № 1. P. 179. <https://doi.org/10.1364/OME.4.000179>
6. Argiolas N., Bazzan M., Ciampolillo M.V. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 9. P. 093508. <https://doi.org/10.1063/1.3499275>
7. Barnes E., O'Connell N.H., Balli N.R. et al. // Opt. Express. 2014. V. 22. № 21. P. 26222. <https://doi.org/10.1364/OE.22.026222>
8. Demirkhanyan G.G., Kokanyan E.P., Demirkhanyan H.G. et al. // J. Contemp. Phys. 2016. V. 51. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.3103/S1068337216010059>
9. Du W.-Y., Zhang P., Zhang Z.-B. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 100. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.09.013>
10. Du Wan-Ying, Zhang Zi-Bo, Ren Shuai et al. // Opt. Laser Technol. 2017. V. 88. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.09.018>
11. Stoffel M., Rinnert H., Kokanyan E. et al. // Opt. Mater. 2016. V. 57. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.013>
12. Zhang D.-L., Kang J., Wong W.-H. et al. // Opt. Lett. 2015. V. 40. № 20. P. 4715. <https://doi.org/10.1364/OL.40.004715>
13. Munoz I.C., Landavazo M.A., Brown F. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 142. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.09.020>
14. Gorelik V., Sidorov N., Vodchits A. // Phys. Wave Phenom. 2017. V. 25. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.3103/S1541308X17010022>
15. Сидоров Н.В., Волк Т.П., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. // Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
16. Guanfang X., Jianbin Zh., Bing X. et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. № 2. P. K20.
17. Xiaolong Y., Guanfang X., Heping L. et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. № 4. P. 521.
18. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. Вып. 2. С. 110.
19. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 7. P. 715. [Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765.] <https://doi.org/10.1134/S0020168513060083>
20. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M. et al. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038>
21. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. и др. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38. С. 34. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2017.38>
22. Masloboeva S.M., Arutyunyan L.G., Palatnikov M.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 449. [Мас-

- лбобова С.М., Арутюнян Л.Г., Палатников М.Н. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 421.]
23. Маслбобова С.М., Арутюнян Л.Г., Палатников М.Н. // Тр. Кольского научн. центра РАН. 1/2018(9). Ч. 2. С. 685.  
<https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.685-689>
24. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. // Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2002. 302 с.
25. Sidorov N.V., Antonycheva E.A., Syuy A.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 6. P. 1019. [Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1079.]
26. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. // Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. 96 с.
27. Pikoul O.Yu. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 955.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889810022375>
28. Пикуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В. и др. // Изв. вузов. Приборостроение. 2004. Т. 47. № 12. С. 53.
29. Kato K. // Acta Crystallogr., Sect. B. V. 32. 1976. P. 764.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740876003944>
30. Pollard A.J. // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 12. P. 630.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb11672.x>
31. Hsu R., Maslen E.N., du Boulay D. et al. // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. V. 53. 1997. P. 420.  
<https://doi.org/10.1107/S010876819600777X>
32. Gunter P., Huidnard J.-P. // Photorefractive Materials and Their Applications 1. Berlin: Springer, 2007. 365 p.  
<https://doi.org/10.1007/b106782>