

К. т. н. И. М. СОЛЬСКИЙ, к. ф.-м. н. Д. Ю. СУГАК,
к. ф.-м. н. В. М. ГАБА

Украина, г. Львов, НПП «Карат», НУ «Львовская политехника»
E-mail: solskii@carat.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
24.05 2005 г.

Оппонент д. ф.-м. н. С. Б. УБИЗСКИЙ
(НУ "Львовская политехника", г. Львов)

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ БОЛЬШИХ РАЗМЕРОВ

Разработана промышленная технология (конструкция теплового узла, параметры процессов выращивания и монодоменизации), позволяющая получать оптически качественные монокристаллы ниобата лития.

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3), имеющие уникальный набор акустоэлектронных, акустооптических, нелинейно-оптических свойств, известны и успешно используются в электронной технике в качестве активных элементов огромного числа приборов уже более 30 лет. Однако фактором, который до сих пор сдерживает более широкое использование этих материалов в лазерной технике, нелинейной, поляризационной и интегральной оптике, оптоэлектронике, является сложность разработки воспроизводимой технологии получения кристаллов, которые имели бы большой (≥ 80 мм) диаметр и длину цилиндрической части ($L \geq 80$ мм) и в то же время обладали высокой оптической однородностью.

В настоящей работе рассматривается технология, разработанная на научно-производственном предприятии «Карат», которая позволяет воспроизводимо получать по методу Чохральского монокристаллы ниобата лития высокого оптического качества и больших геометрических размеров.

Рассмотрим коротко физико-химические свойства кристаллов ниобата лития.

Структура кристаллов представляет собой последовательность искаженных кислородных октаэдров, катионы в которых расположены в следующем порядке: Nb, вакансия, Li, Nb, вакансия и т. д. (рис. 1) [1]. Пространственная группа симметрии кристаллов в сегнетоэлектрической фазе $R3c$. Некоторые физико-химические параметры кристаллов приведены в таблице (согласно [2] и проспектов фирм YCC, Япония; ALKOR, Россия; OXIDAL, Украина).

Химический состав монокристаллов ниобата лития лишь в отдельных случаях описывается химической формулой LiNbO_3 . Реальные кристаллы заметно отличаются от стехиометрического состава. Если при выращивании кристаллов соотношение $R=\text{Li}/\text{Nb}$ в расплаве изменяется от 1,2 до 0,8, то в кристалле величина R будет находиться в границах от 1,04 до 0,96 [2]. Конгруэнтное плавление происходит при содержании Li_2O 48–49 мол.%. Изменение соотношения R является одним из основных источников возникновения точечных дефектов в кристаллах ниобата лития. В работах [3, 4] указывается, что при $R < 1$ превосходящими дефектами являются комплексные дефекты, которые содержат вакансию лития и ион ниобия в позиции лития. При $R > 1$ в кристаллах возникают кислородные вакансии [2]. В зависимости

от значения R изменяются некоторые физические свойства кристаллов, в первую очередь такие как температура Кюри, двулучепреломление и т. п. [2].

Край поглощения кристаллов определяется непрямыми переходами [5–7]. В диапазоне 0,3...4,5 мкм кристаллы ниобата лития прозрачны [8], лишь в области 2,860 мкм (3500 см^{-1}) наблюдается поглощение OH^- -групп, величина которого зависит от значения R , а также от ориентации кристалла относительно направления распространения света [9]. Детально кристаллическая и доменная структура, сведения об электрических, электро-, нелинейно- и акустооптических, фотоэлектрических и фоторефрактивных свойствах кристаллов приведены в [1, 2].

Начиная с момента первого получения монокристаллов ниобата лития они выращивались методами Степанова, Стокбаргера, Чохральского [2, 9, 10]. Однако, как оказалось, только метод Чохральского удовлетворяет требованиям промышленного производства кристаллов ниобата лития (НЛ) и обеспечивает воспроизводимость их технических характеристик [2, 11].

Основной проблемой, которая возникает при получении однородных, структурно совершенных кристаллов НЛ большого размера, является (кроме чисто-

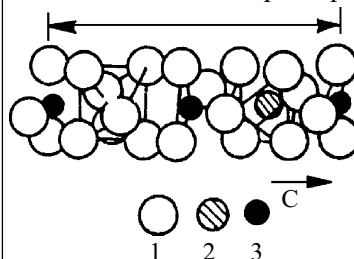


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры монокристалла ниобата лития:
1 — кислород; 2 — ниобий; 3 — литий

Физико-химические параметры LiNbO_3

Структура кристалла	Гексагональная
Пространственная группа симметрии	$R3c$
Точечная группа симметрии	$3m$
Параметр решетки, нм (a)	0,5148
Параметр решетки, нм (c)	1,3863
Теплоемкость, Дж/(К·моль)	89
Температурный коэффициент расширения α_a , K^{-1}	$16,7 \cdot 10^{-6}$
Температурный коэффициент расширения α_c , K^{-1}	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Плотность, г/см^3	4,6
Твердость по шкале Мооса	5
Растворимость, моль/л	10^{-4}
Молекулярный вес	147,8
Температура плавления, К	1526 ± 3
Температура Кюри, К	1406

ты исходного сырья [2]) оптимизация температурных режимов в процессе выращивания [12, 13], что включает в себя:

- создание однородных относительно больших осевых градиентов температуры на границе раздела «расплав—кристалл» и минимальных радиальных градиентов на поверхности расплава;

- обеспечение однородных, на порядок меньших, осевых градиентов в пространстве над расплавом;

- охлаждение кристаллов в режиме, который предотвращает возникновение в них напряжений и растрескивание.

Что касается высокой чистоты исходного сырья, то полностью предотвратить вхождение неконтролируемых примесей в кристалл, в особенности ионов железа, не удастся. Чрезвычайно важным это становится в условиях промышленного производства, когда для обеспечения высокого коэффициента использования исходного сырья происходит его многократная (до 15 раз) догрузка в тигель.

Проблема стабилизации тепловых условий более сложная, и единых подходов к ее решению нет. Это обусловлено большим количеством факторов, которые влияют на температурные режимы: объем ростовой камеры, объем и соотношение между диаметром и высотой тигля, масса загружаемого сырья, тип используемой теплоизоляции и т. д. Взаимосвязаны с тепловыми условиями выращивания и другие технологические параметры — скорость вращения кристалла и скорость вытягивания. Поэтому задачу температурной стабилизации решают исходя из конкретных условий и технологических возможностей. Безусловно, что первоочередной задачей является конструирование теплового узла.

В большинстве случаев тепловой узел включает в себя не только хорошо теплоизолированный тигель, но и экран из платины, который размещается над тиглем. Причем чаще всего (например [2, 14, 15]) предлагается разогревать экран специально размещенным вокруг него нагревателем — отдельный виток индуктора при высокочастотном нагреве или отдельная секция нагревателя при резистивном нагреве. (По нашему мнению, использование дополнительного витка индуктора усложняет процесс регулирования разности температур между тиглем и экраном и не является рациональным, в особенности в случае использования тиглей свыше 100 мм в диаметре.)

В зависимости от конструкции теплового узла и размеров тигля экспериментально определяются величины градиентов и иные технологические параметры. Так, в работах [14, 15] при получении кристаллов диаметром 50 мм и длиной 100 мм градиент температуры над поверхностью расплава поддерживался на уровне 30 К/мм, скорость вытягивания составляла 3 мм/ч, а скорость вращения — 10 об/мин. В работе [16] при выращивании монокристаллов НЛ, легированных оксидом магния, градиент температуры над расплавом поддерживался в границах 20—30 К/мм, скорости вытягивания и вращения составляли соответственно 2,5 мм/ч и 20—22 об/мин. При выращивании кристаллов НЛ–Mg диаметром два дюйма в работе [17] градиент температуры над поверхностью

расплава изменялся в границах 20—50 К/мм, скорости составляли: вытягивания — 1—3 мм/ч, вращения — 8—20 об/мин. Авторы [18] при выращивании оптически высококачественных кристаллов НЛ диаметром 80 мм поддерживали осевой градиент температуры на границе «расплав—кристалл» 20 К/мм, а в пространстве над расплавом — 9 К/мм. При этом скорости вытягивания и вращения соответственно составляли 3,2—3,8 мм/ч и 7—20 об/мин.

Рассмотрим подходы, которые позволили создать на технологической базе Львовского НИИ материалов НПП «Карат» промышленную технологию получения монокристаллов ниобата лития, обеспечивающую выпуск кристаллов НЛ и НЛ–Mg трех направлений кристаллографической ориентации высокого оптического и акустического качества.

Подготовка шихты

Для выращивания монокристаллов НЛ использовалась шихта ниобата лития производства Соликамского магниевого завода марки «осч 9-3», ТУ 6-09-26-517–86. Исходное сырье для выращивания монокристаллов НЛ имело стехиометрический состав, который контролировался методом фотометрии пламени (содержимое лития) и гравиметрическим методом (содержимое ниобия). Исходное сырье содержало литий в границах 4,36...4,56 мас.%, ниобий — в границах 62,9...63,5 мас.%. Такие значения отвечают стехиометрическому составу LiNbO_3 . Относительная погрешность определения лития в сырье составляла 0,2...0,4%, Nb — 0,39...0,48%.

Использование исходного сырья в виде порошка для наплавки малоэффективно, поскольку для заполнения тигля необходимо проводить несколько циклов наплавки. В связи с этим для наплавки исходную шихту прессовали в «таблетки» и отжигали. Прессование проводилось с помощью пресса П-10 при усилие $6 \cdot 10^4$ — $7 \cdot 10^4$ Н и выдержке 20 с. Толщина таблеток находилась в границах 35—40 мм, диаметр — 100 мм. Спрессованные таблетки отжигали на воздухе в керамических тиглях при температуре 1373—1423 К на протяжении 5 ч.

Для достижения конгруэнтного соотношения компонентов в расплаве ($R=\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5=0,96$) проводилась двойная перекристаллизация шихты. Важно отметить, что данная операция позволила также понизить содержание неконтролируемых примесей в сырье до уровня $<10^{-4}$ мас.%.

Технологические особенности выращивания монокристаллов

Выращивание монокристаллов ниобата лития проводилось по методу Чохральского на установках фирмы PHYSITERM (Франция) с использованием высокочастотного нагрева из платиновых тиглей. Контроль диаметра растущего кристалла проводился весовым методом. Процесс выращивания был полностью компьютеризирован.

Схема разработанного теплового узла установки выращивания представлена на рис. 2. Тепловой узел состоит из коаксиально установленных кварцевой и корундовой труб, в середине которых на столике, собранном из корундовых дисков, помещен тигель. Теп-

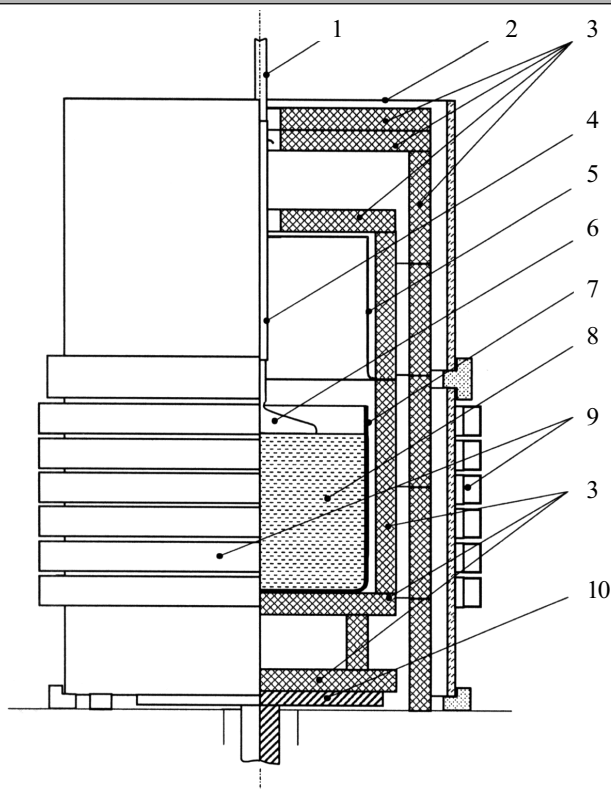


Рис. 2. Тепловой узел для выращивания ниобата лития: 1 — металлический шток; 2 — кварцевая труба; 3 — корундовая керамика; 4 — платиновая пробирка; 5 — платиновый экран; 6 — кристалл; 7 — платиновый тигель; 8 — расплав; 9 — индуктор; 10 — металлический столик

ловая изоляция тигля обеспечивалась корундовой керамикой.

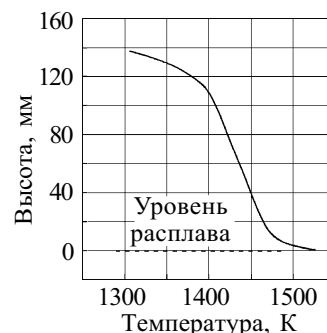
Для выращивания монокристаллов НЛ диаметром 80 мм и длиной цилиндрической части ≥ 80 мм использовали тигель диаметром 160 мм и высотой 140 мм с толщиной стенок 2 мм. Верх тигля находился на уровне верхнего витка индуктора.

Для создания градиентов температуры в пространстве над расплавом в экспериментах использовались два варианта. Первый — когда в пространстве над тиглем был размещен резистивный нагреватель, второй — когда в пространстве над тиглем был помещен тепловой экран из платины диаметром 160 мм, высотой 140 мм и толщиной стенки 1 мм. Экран имел отверстия для введения штока с затравкой и наблюдений.

Достичь градиента температуры, при котором воспроизводимо получались кристаллы НЛ высокого качества, удалось с использованием второго варианта. При этом в экспериментах изменялось расстояние платинового экрана от верхней кромки тигля, а сам экран мог быть как активным (разогреваться высокочастотным электромагнитным полем), так и пассивным — в зависимости от расстояния от индуктора. Оптимальное расстояние составляло 15—20 мм. Градиент температуры, который возникает в вертикальном направлении при таком расположении экрана, приведен на рис. 3.

При оптимизации технологических параметров было установлено, что оптимальная скорость выращивания кристаллов НЛ диаметром 80 мм должна составлять 5 мм/ч при затравливании и постепенно

Рис. 3. Градиент температуры в вертикальном направлении при выращивании монокристаллов ниобата лития



уменьшаться до 3—4 мм/ч при выходе на цилиндрическую часть.

Монокристаллы НЛ выращивались преимущественно в направлениях осей Z (для оптических элементов), $Y+128^\circ$ и $Y+36^\circ$ (для устройств акустоэлектроники).

Для кристаллов НЛ диаметром 80 мм, которые выращивались в направлении оси Z, были определены оптимальные режимы вращения (рис. 4). На начальной стадии при затравливании скорость вращения должна составлять 10 об/мин. В процессе разрастания конусной части скорость вращения линейно снижается до 8 об/мин и в дальнейшем при выращивании цилиндрической части не изменяется (рис. 4, а). Установлено, что оптимальная высота конусной части, которая обеспечивает необходимое качество кристалла данных размеров, должна составлять 10—15 мм.

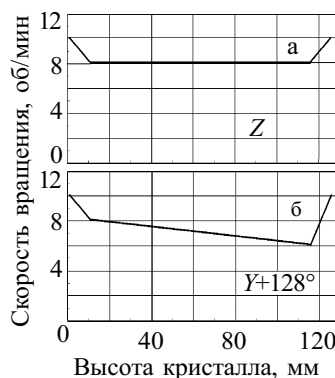


Рис. 4. Графики изменения скорости вращения растущего кристалла в зависимости от его длины

Для кристаллов, которые выращиваются в направлениях $Y+128^\circ$ и $Y+36^\circ$, скорость вращения при затравливании составляет 10 об/мин. В процессе разрастания конусной части скорость вращения линейно снижается до 8 об/мин и в дальнейшем при выращивании цилиндрической части ее значение линейно уменьшается до 6 об/мин (рис. 4, б).

Экспериментально установлено, что для получения качественного, ненапряженного кристалла особое внимание должно быть уделено начальной стадии процесса выращивания. После полного расплавления сырья в тигле расплав необходимо выдержать на протяжении 1—2 ч при температуре выше температуры плавления на 50—100 К. Это обеспечивает полное перемешивание расплава и его гомогенизацию. После этого температуру понижают до 1523 ± 2 К и начинают затравливание. Разрастание должно происходить плавно, без резких расширений или подреза-

ния кристалла. Кристаллы, в которых на начальной стадии выращивания формируются грани, не расстрескиваются и растут ненапряженными.

Монодоменизация кристаллов

Монокристаллы НЛ после выращивания являются полидоменными. Монодоменизацию кристаллов проводят после процесса выращивания — так, чтобы направление поляризации домена совпадало с осью выращивания кристалла [9]. Как правило, в литературе [14, 16, 17] приводится метод монодоменизации, при котором после достижения температуры близкой к температуре Кюри через кристалл пропускают постоянный электрический ток.

Монодоменизация в нашем случае проводилась в печи AS-30 (Франция) с программным управлением. В камере печи устанавливалась керамическая подставка, на которой размещался платиновый электрод в виде пластины. На электрод наносился тонкий слой порошка танталата лития, который предотвращает спайвание электрода с кристаллом. Сверху на слой танталата лития устанавливался кристалл — таким образом, чтобы вся его нижняя поверхность имела контакт с порошком.

На конусной части кристалла также устанавливался платиновый электрод. Благодаря тому, что высота конусной части незначительна (10—15 мм), не было необходимости торцевать кристаллы перед монодоменизацией.

Электроды соединялись с источником постоянного тока. Процесс монодоменизации происходил в следующей последовательности. Сначала температуру печи поднимали до 1455 ± 5 К со скоростью 70 К/ч. Кристалл выдерживали при указанной температуре на протяжении 30—40 мин, после чего включали источник питания. Для кристаллов диаметром 80—85 мм при монодоменизации оптимальная величина тока составляет 50 мА (которую можно достичь при напряжении 18—20 В). Монокристалл выдерживали в электрическом поле и при прежней температуре в течение 5 ч. После этого температуру снижали до 1273 К со скоростью 20—25 К/ч, далее со скоростью 50 К/ч ее снижали до 673 К и затем выключали печь. Источник тока выключали при падении тока в электрической цепи до нуля.

Графики изменения температуры и электрического тока в процессе монодоменизации приведены на рис. 5.

Контроль монодоменичности кристаллов базируется на том, что скорость химического травления отличается для участков кристалла НЛ и НЛ–Mg, имеющих разную поляризацию. Для проведения контроля вырезали пластины из верхней и нижней частей кристалла, которые травилась в смеси 1 части HF и 4 частей HNO₃. При комнатной температуре травление происходит на протяжении около 20 ч. При температуре 383 К кристаллы травятся 10 мин. Если кристалл монодоменный, то пластины имеют однородную белую матовую поверхность.

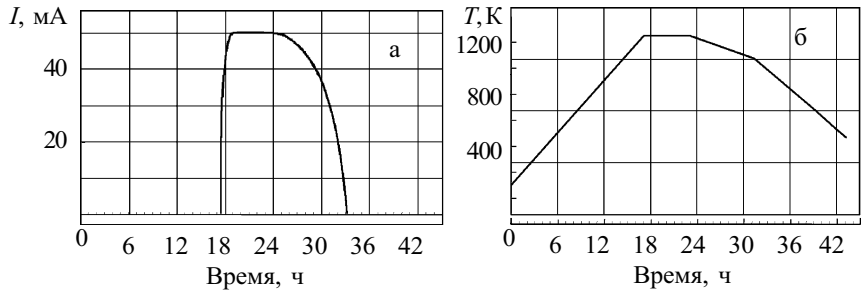


Рис. 5. Графики изменения электрического тока (а) и температуры (б) в процессе монодоменизации

Таким образом, созданная в НПП «Карат» технология выращивания и монодоменизации ниобата лития разрешает воспроизводимо получать монокристаллы НЛ и НЛ–Mg диаметром 80 мм и длиной цилиндрической части не менее 80 мм. На рис. 6 приведены фотографии монокристаллов, полученных по разработанной технологии.

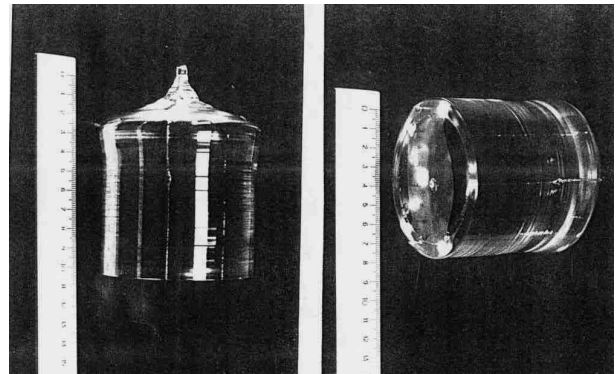


Рис. 6. Фотографии кристаллов, полученных по разработанной технологии

Оптическая однородность и дисперсия показателей преломления монокристаллов ниобата лития

Для исследования оптической однородности кристаллов ниобата лития и подтверждения их высокого качества были независимо использованы две методики. Первая базировалась на наблюдении коноскопической картины, которая возникала при прохождении поляризованного света через кристалл в направлении оптической оси (кристаллографическое направление Z) [19—22]. В основе второй методики [23] лежит явление спонтанного параметрического рассеяния при распространении света (лазерное излучение с длиной волны 488 нм) в кристаллографическом направлении X.

Установка для определения оптической однородности кристаллов НЛ коноскопическим методом состояла из источника света (которым служил гелий-неоновый лазер с $\lambda=633$ нм), скрещенных поляризатора и анализатора, между которыми на столике располагался исследуемый образец. Поверхность образца была перпендикулярной к направлению распространения света. Перед образцом размещалась пластина из матового стекла. Возникающая интерференционная коноскопическая картина наблюдалась на экране, размещенном после анализатора. Для оптиче-

ски одноосного кристалла коноскопическая картина при распространении света вдоль оптической оси имеет вид креста, сформированного изогирами. Если в кристалле возникает оптическая неоднородность, происходит деформация оптической индикатрисы — кристалл становится аномально оптически двуосным, и возникает аномальное двулучепреломление. Это отображается на коноскопической картине — в центре креста появляется просветление, ветви изогир расходятся. Расстояние между экстремумами ветвей изогир b однозначно связано с углом (V_a), который составляют между собою аномальные оптические оси:

$$V_a = \arcsin \frac{b/2L}{n_0 \left(1 + (b/2L)^2\right)^{1/2}}, \quad (1)$$

где L — расстояние от кристалла до экрана;
 n_0 — обычный показатель преломления НЛ на длине волны 633 нм.

С другой стороны, известно [2], что величина аномального двулучепреломления Δn_a связана с углом V_a выражением

$$\sin V_a = \left(\frac{\Delta n_a}{n_0 - n_e} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

откуда

$$\Delta n_a = \frac{n_0 - n_e}{n_0^2} \sin^2 [2 \operatorname{arctg}(b/2L)], \quad (3)$$

где n_e — необычный показатель преломления.

Использование столика, который перемещается в двух направлениях, позволило просканировать всю поверхность кристалла с шагом 3 мм (который ограничивался диаметром пятна лазерного излучения) и получить топограмму величины Δn_a . Для получения данных об однородности всего объема були НЛ кристалл был последовательно разрезан на пластины толщиной до 20 мм, каждая из которых была просканирована лазерным лучом.

Полученные топограммы величины Δn_a представлены на рис. 7. Как видно из рисунка, наиболее неоднородными являются конические части були и участки, прилегающие к цилиндрическим поверхностям були, в которых максимальные значения Δn_a достигают $(10 \dots 50) \cdot 10^{-6}$. Большая часть кристалла характеризуется значениями $\Delta n_a (1 \dots 6) \cdot 10^{-6}$. Наиболее однородные участки находятся в верхней части були.

Следует отметить, что коноскопические исследования разрешают не только измерять абсолютные значения Δn_a . По направлению расхождения изогир можно определять и направление, в котором деформируется оптическая индикатриса кристалла. Мы специально акцентируем внимание на этом моменте, т. к., насколько нам известно, это явление оставалось без внимания исследователей, хотя оно имеет важное значение при отборе качественных участков кристалла для изготовления оптических элементов. Выбранный участок может содержать области, которые имеют одинаковые и незначительные абсолютные значения Δn_a , но при этом может изменяться знак величины аномального двулучепреломления, т. е. оптическая индикатриса может быть деформированной в разных

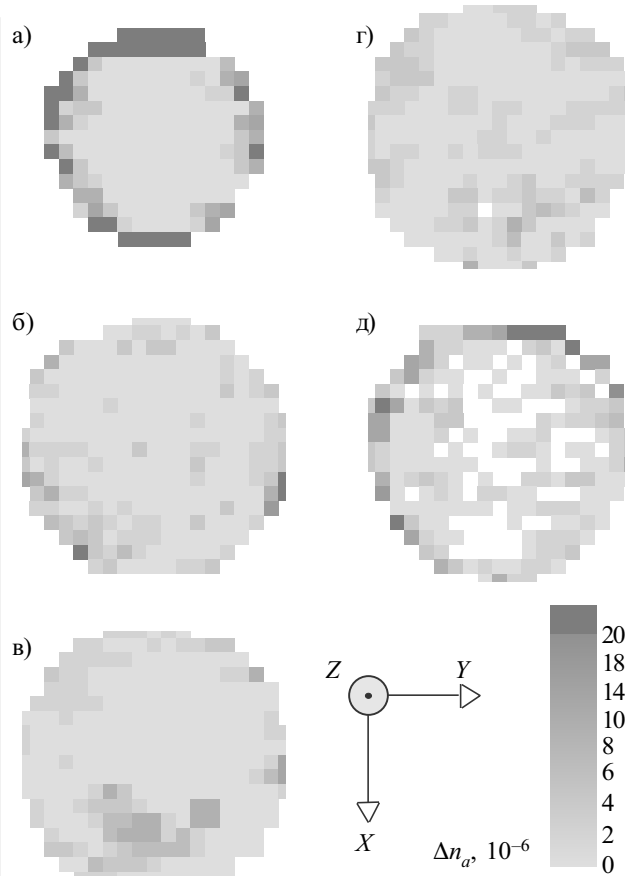


Рис. 7. Топограммы величины Δn_a для серии сечений кристалла (a — начало були, $д$ — конец були). Толщина образцов 20 мм, диаметр були 80 мм

направлениях. Высокого и однородного значения поляризационного контраста для таких элементов достичь невозможно. Поэтому при отборе оптически качественных участков кристалла с помощью коноскопической методики обращалось внимание не только на величину Δn_a , но и на однородность направления деформации оптической индикатрисы.

Результаты, полученные с помощью коноскопической методики, коррелируют с результатами, полученными при использовании методики, которая базируется на явлении спонтанного параметрического рассеяния света. Эта методика разрешала определить величину абсолютного изменения Δn_e показателя преломления n_e вдоль направления распространения света, которое совпадает с кристаллографическим направлением X . Размеры образца, на котором проводились исследования, составляли 75 (Y), 85 (Z) и 23 (X) мм.

Топограмма значений Δn_e , полученная в плоскости YZ с шагом 4 мм, приведена на рис. 8. На этом же рисунке показаны изменения Δn_e вдоль выбранных направлений поперек були: в верхней ее части (15 мм от начала були, рис. 8, a), средней (40 мм от начала були, рис. 8, $б$) и нижней (65 мм от начала були, рис. 8, $в$), а также вдоль оси роста (Z) в центре були (рис. 8, $г$).

Как видно из рисунков, наиболее однородные области расположены в первой трети объема кристалла и в его центральной части. Наименее однородные об-

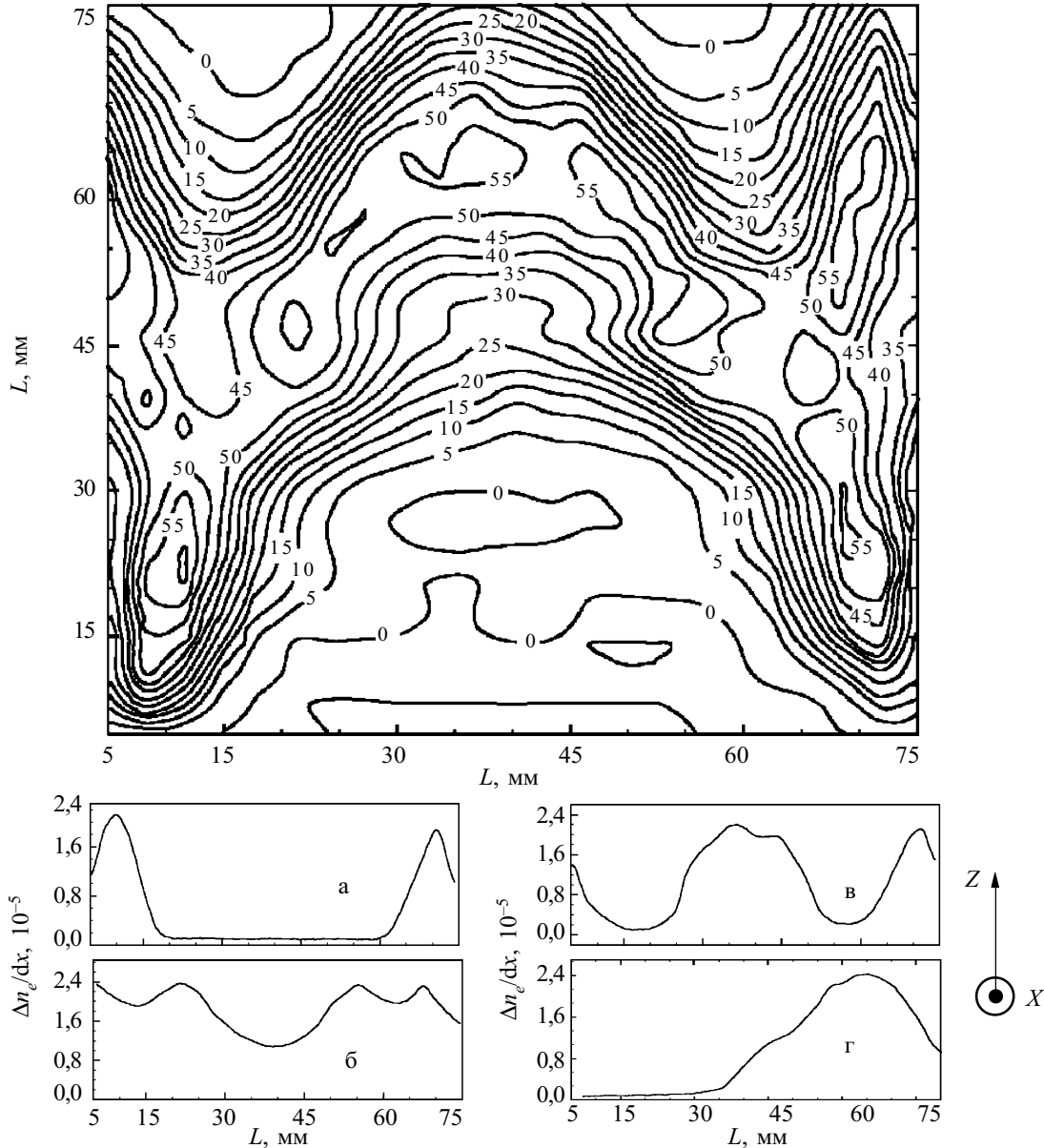


Рис. 8. Топограмма абсолютных значений неоднородности коэффициента преломления величины Δn_e (толщина образца 23 мм)

ласти находятся вблизи поверхности кристалла. В целом большая часть имеет значение $\Delta n_e/dx$, которое не превышает $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, что отвечает критерию оптической однородности для кристаллов нелинейной оптики, приведенному в [24].

Следует заметить, что топограмма значений Δn_e имеет определенную симметрию относительно оси Z. Вероятно, мы имеем отображение на плоскость YZ формы фронта кристаллизации или, другими словами, поверхности *постоянного* состава кристалла (поскольку именно величина показателя преломления наиболее чувствительна к изменениям химического состава кристалла [25, 26]), которая определяется линиями изотерм.

Для расчета и конструирования оптических элементов из монокристалла ниобата лития, в первую очередь генераторов света высших гармоник и параметрических усилителей света, нужно знать ве-

личины показателей преломления и их дисперсию [2, 27]. Измерению и исследованию показателей преломления НЛ посвящено огромное количество работ, в частности [25—28], получены формулы, которые описывают как дисперсию показателей, так и ее температурную зависимость. Однако известно [2, 18, 25], что значение показателей преломления (в особенности n_e) существенно зависит от соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ в кристалле. Поэтому в идеальном случае для создания высококачественных оптических элементов существует необходимость определения n_0 , n_e и их дисперсии для каждого кристалла.

В наших исследованиях для определения показателей преломления и их дисперсии был использован метод призмы. Источниками света служили ртутная лампа и гелий-неоновый лазер. Углы измерялись с помощью гониометра ГС-5. Полученные результаты

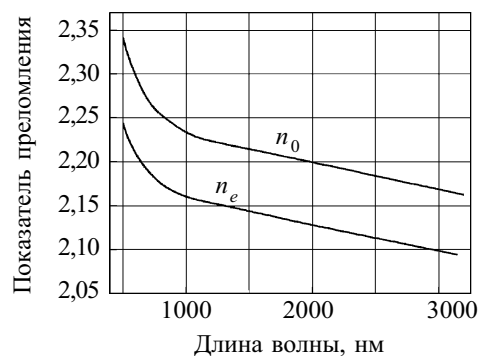


Рис. 9. Дисперсия показателей преломления

приведены на рис. 9. Эти результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [2, 28].

Таким образом, проведенные исследования показали, что кристаллы ниобата лития, полученные по технологии, разработанной в НПП «Карат», имеют высокое оптическое качество и пригодны для изготовления оптических элементов.

Использованные методики позволяют уверенно отбирать наиболее высококачественные участки кристаллов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.— М.: Мир, 1981.
2. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития.— М.: Наука, 1987.
3. Smyth D. M. Defects and transports in LiNbO_3 // *Ferroelectrics*.— 1983.— Vol. 50.— P. 93—102.
4. Smyth D. M. Defect chemistry of LiNbO_3 // ISAF'86: Proc. 6 IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelec.— Bethlem, PA.— 1986.— P. 115—117.
5. Вишнеvский В. Н., Марчук Е. П., Михайлишин Я. И., Пидзырайло Н. С. Определение оптических констант монокристаллов LiNbO_3 в области собственного поглощения// *Физ. твердого тела*.— 1975.— Т. 17, № 6.— С. 1780—1782.
6. Barner K., Braunstein R., Weakliem H. A. The optical properties of LiNbO_3 // *Phys. Stat. Sol.(b)*.— 1975.— Vol. 68, N 2.— P. 525—530.
7. Mamedov A. M., Hajieva L. S., Ibragimova I. S., Aliyeva B. S. Vacuum ultraviolet (VUV) reflectivity and electron states in LiNbO_3 // *Physica*.— 1985.— Vol. 128BC, N 1.— P. 61—68.
8. Гусева Л. М., Клюев В. П., Рез И. С. и др. Исследование некоторых оптических характеристик сегнетоэлектрика ниобата лития // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.*— 1967.— Т. 31, № 7.— С. 1161—1163.
9. Kovacs L., Szalay V., Capelletti R. Stoichiometry dependence of the OH^- absorption band in LiNbO_3 crystals// *Solid State Commun.*— 1984.— Vol. 52, N 12.— P. 1029—1031.
10. Космына М. Б., Минков Б. И. Методы получения монокристаллов для электроники: иттрий-алюминиевый гранат, ниобат и танталат лития // *Получение и свойства кристаллов*.— 1986.— № 17.— С. 17—18.
11. Pracka I., Giersz W., Swirkowicz M. et al. Lithium niobate as an effective material for manufacturing of electrooptis modulators // *Proc. SPIE*.— 1992.— Vol. 1845.— P. 161—166.
12. Galazka Z. Radial temperature distribution in LiNbO_3 crystals pulled by the Czochralski technique // *J. Cryst. Growth*.— 1997.— Vol. 178.— P. 345—349.
13. Galazka Z. Analysis of thermal shock during rapid crystal extraction from melts // *Cryst. Res. Technol.*— 1999.— Vol. 34, N 5—6.— P. 635—640.
14. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO_3 // *J. Cryst. Growth*.— 1986.— Vol. 79.— P. 682—688.
15. Grabmaier B. C., Wersing W., Koestler W. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO_3 ; correlation with defect structure// *Ibid.*— 1991.— Vol. 110.— P. 339—347.
16. Zhou Y. F., Wang J. C., Wang P. L., et al. MgO-doping effects on the congruent composition of LiNbO_3 // *Ibid.*— 1991.— Vol. 114.— P. 87—91.
17. Furukawa Y., Sato M., Nitanda F., Ito K. Growth and characterization of MgO-doped LiNbO_3 for electro-optic devices // *Ibid.*— 1990.— Vol. 99.— P. 832—836.
18. Baumann I., Rudolph P., Krabe D., Schalge R. Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO_3 crystals // *Ibid.*— 1993.— Vol. 128.— P. 903—908.
19. Михалеvич А. Т., Сольский И. М., Габа В. М. и др. Высококачественные монокристаллы ниобата лития для элементов поляризационной оптики / В кн.: *Радиоэлектронное материаловедение. Ч. 3*.— Львов: НИИ материалов, 1991.— С. 85—91.
20. Sugak D. Y., Solskii I. M., Gaba V. M. et al. Lithium niobate single crystals: growing and investigating optical quality// *Photorefractive materials, effects and devices. PRM'93 Technical digest*.— Kiev, Ukraine.— 1993.— P. 75—77.
21. Sugak D.Y., Matkovskii A. O., Korobenko E. A. et al. Optical elements for near infrared spectra region from high optical quality lithium niobate single crystals // *Proc. SPIE*.— 1994.— Vol. 2206.— P. 592—598.
22. Mikhalevich A. T., Matkovskii A. O., Sugak D. Y. et al. Laser beam control devices on the base of the lithium niobate single crystals // *Opto-Electronics Review*.— 1995.— Vol. 3, N 1.— P. 8—12.
23. Baryshevskii V. G., Voitukevich Yu. A., Lapitskii V. P. et al. Quality testing method of nonlinear crystals by parametric light scattering // *Int. Conf. on Quant. Electron., Vienne*.— Technical Digest. Series 1992.— Vol. 9.— P. 188—189.
24. Shen Y. R. The principles of nonlinear optics.— New York: John Wiley & Sons, 1984.
25. Shlarb U., Betzler K. Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength and composition: a generalized fit // *Phys. Rev B*.— 1993.— Vol. 48, N 21.— P. 15613—15620.
26. Shlarb U., Betzler K. Influence of the defect structure on the refractive indices of undoped and Mg-doped lithium niobate // *Ibid.*— 1994.— Vol. 50, N 2.— P. 751—757.
27. Shlarb U., Reichert A., Betzler K. et al. SHG phase matching conditions for undoped and doped lithium niobate // *Radiation Effects and Defects in Solids*.— 1995.— Vol. 136, N 1.— P. 119—122.
28. Edwards G. J., Lawrence M. A temperature-dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate // *Optical and Quantum Electronics*.— 1984.— Vol. 16.— P. 373—374.