

УДК 543.51

ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

© С. В. Дрогобужская, О. Б. Щербина, А. И. Новиков¹

Статья поступила 20 июня 2014 г.

Методом ЛА ИСП МС проведен послойный анализ пластин монокристаллического танталата лития Z-среза (перпендикулярного кристаллографической оси Z), модифицированных методом VTE, с целью установления изменения соотношения Li/Ta. Полученные данные наряду с результатами исследования методами РСА и спектроскопии КР позволили подтвердить возникновение областей толщиной от десятков до сотен мкм с различным стехиометрическим составом и существенно уточнить их границы, что важно для дальнейшего формирования доменных структур с целью создания устройств интегральной оптики.

Ключевые слова: танталат лития; лазерная абляция; масс-спектрометрия; индуктивно-связанная плазма; комбинационное рассеяние.

Оптически и структурно высокосоввершенные монокристаллы танталата лития (LT) стехиометрического состава ($\text{Li}/\text{Ta} = 1$) перспективны в качестве материалов для активно-нелинейных лазерных сред с микро- и наноразмерными периодически поляризованными доменными структурами. Такие среды могут быть использованы для создания устройств интегральной оптики, оптических преобразователей и мини-лазеров

[1]. Однако выращивание монокристаллов танталата лития из расплава не позволяет получить однородные по составу кристаллы высокого оптического качества. Хорошей альтернативой методам выращивания по крайней мере для кристаллов сравнительно небольших геометрических размеров является длительное прокаливание при высокой температуре танталата лития состава, отличного от стехиометрического, в атмосфере, обогащенной литием, т.е. метод Vapor Transport Equilibration (VTE) [2, 3]. При этом за счет диффузии лития можно получить кристаллы любого состава,

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия; e-mail: drogo@mail.ru

который входит в область существования однофазного LiTaO_3 . Особо стоит отметить, что для создания волноводных структур с периодическими доменами требуются достаточно тонкие (несколько сотен мкм) слои монокристалла стехиометрического (или близкого к нему) состава [4]. Послойный анализ танталата лития стехиометрического состава, полученного путем обработки конгруэнтного LT по технологии VTE, с целью изучения распределения лития и изменения соотношения Li/Ta по толщине пластины является актуальной задачей, которая может быть решена только с привлечением методов локального анализа.

Для этой цели мы использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА ИСП МС). Лазерный пробоотбор позволяет осуществлять послойное испарение твердого материала и транспорт испаренной пробы в ИСП-масс-спектрометр для последующего анализа. В то же время сложности, связанные с фракционированием при получении аэрозоля и кластерообразованием при использовании лазерного излучения большой мощности, ограничивают широкое применение лазерного пробоотбора [5, 6]. При этом самая большая проблема в ЛА ИСП МС заключается в отсутствии гомогенных стандартных образцов разных материалов. На сегодняшний день доступны синтетические образцы стекла NIST 610–616 и несколько стандартных геологических образцов. Поэтому в зарубежной практике метод широко применяют для анализа геологических образцов и мало используют для решения материаловедческих задач. Применение метода в аналитической практике отечественных лабораторий крайне ограничено.

Для изучения распределения элементов (либо их соотношения) в образце можно не проводить градуировку прибора и сравнивать полученные аналитические сигналы, стандартизируя условия пробоотбора и анализа. В данном случае важны параметры лазерного импульса — мощность, плотность энергии, частота повторения, количество импульсов, а также свойства поверхности [7, 8]. Эти параметры требуют строгого контроля, так как от них зависит воспроизводимость получаемых кратеров, и, следовательно, воспроизводимость и точность результатов анализа.

В работе использовали приставку для лазерного пробоотбора UP266 MACRO (New Wave Research) с лазером Nd:YAG ($\lambda = 266$ нм) и масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (PerkinElmer) как для послойного анализа, так и при введении проб LiTaO_3 (VTE) в виде растворов после микроволнового автоклавного разложения с помощью системы MWS-3+ (Berghof). Для настройки прибора согласно руководству по эксплуатации и построения градуировочной зависимости использовали многоэлементные стандартные растворы Multi-element ICP-MS Calibration STD (PerkinElmer) с концентрацией определяемых элементов 10 мг/дм^3 , аттестованные с по-

грешностью $0,5\%$ ($P = 0,95$). Рабочие параметры масс-спектрометра и приставки для лазерного пробоотбора приведены ниже:

Масс-спектрометр

Мощность генератора, Вт.	1250
Поток плазмообразующего газа (аргона), л/мин	15
Вспомогательный поток, л/мин	1,0–1,2
Пробоподающий поток, л/мин	0,9–1,0
Распылитель.	Поперечно-поточковый, сапфировый и рубиновый наконечники
Распылительная камера.	Неохлаждаемая двухходовая, материал — ритон
Конусы сэмплера и скиммера	Платиновые
Режим сканирования	1 точка на пик
Время интегрирования, мс.	25–100 на элемент
Число реплик	100–1000
Число циклов сканирования (чтение масс-спектра).	1–2 на реплику

Приставка для лазерного пробоотбора

Длина волны, нм	266
Поток пробоподающего газа (аргона), л/мин	0,5
Частота повторения лазерных импульсов, Гц	5
Длительность импульса, нс	4
Диаметр лазерного пучка, мкм	780

Размеры кратеров (диаметр и глубину) измеряли с помощью анализатора изображений Tixomet® на основе оптического микроскопа Axio Observer (Carl Zeiss) и современных программных средств.

При послойном анализе использовали силикатный образец стекла NIST 612. Температуру Кюри образцов до и после VTE определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА), а параметры гексагональной решетки исследуемых образцов — методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Индексирование дифрактограммы проводили с помощью программы Powder Cell, расчет параметров элементарной ячейки — с помощью программы Unit Cell. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием спектрометра Ramanor U1000 при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм (Spectra Physics) при комнатной температуре вдоль полярной оси пластины с шагом 0,2 мм. Диаметр сфокусированного лазерного пятна составлял 0,2 мм. С использованием программы Bomem Grames 386 (version 2.03) измеряли ширину интенсивной узкой изолированной линии, соответствующей колебаниям $\text{E}(\text{TO})$ типа симметрии, с частотой 140 см^{-1} , которую, по литературным данным, обычно используют в качестве аналитической для определения отношения Li/Ta в монокристалле LiTaO_3 . Точность определения ширины составляла $\pm 0,3 \text{ см}^{-1}$.

В работе исследовали пластины танталата лития Z-срезы толщиной $\sim 0,7$ и $1,0$ мм с содержанием Li_2O 48,71 % мол., обработанные методом VTE [2, 9]. Пластины вырезали из одного кристалла, а затем отжигали в замкнутом объеме над «тиглем», при-

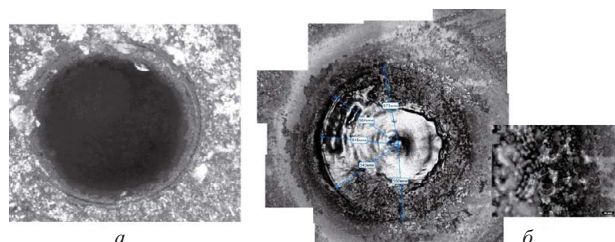


Рис. 1. Внешний вид кратеров, полученных в NIST 612 (515 мкм) (а) и пластине LiTaO_3 (780 мкм) (б) путем лазерной абляции

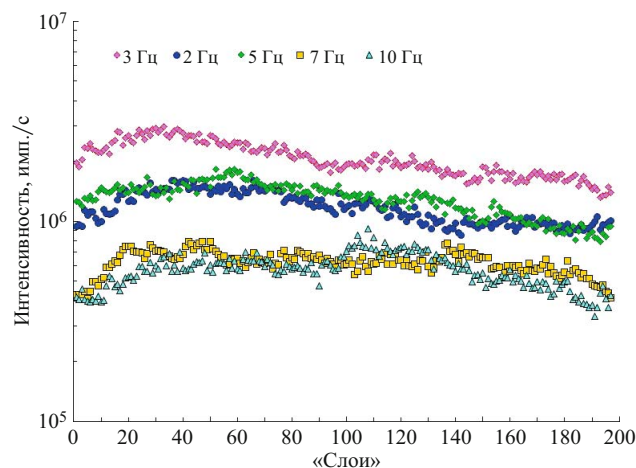


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала лития от количества испаренных «слоев» при различных частотах повторения лазерных импульсов в ходе послойного анализа

готовленным по оригинальной методике из смеси LiTaO_3 и Li_3TaO_4 (в отношении 1:1), в течение 213 ч при температуре 1200 °С и в течение 317 ч при 1100 °С [2, 9].

При проведении послойного анализа силикатный стандартный образец NIST 612 и образцы танталата лития помещали в камеру приставки для лазерного пробоотбора. Транспорт отобранного материала в масс-спектрометр осуществлялся потоком аргона, расход которого настраивали для получения оптимальной интенсивности аналитического сигнала. Для настройки системы ввода и масс-спектрометра проводили абляцию как стандартного (NIST 612), так и анализируемых образцов. На рис. 1 представлен внешний вид кратеров, полученных в NIST 612 и пластине LiTaO_3 (VTE). Известно, что качество кратера значительно изменяется при изменении параметров лазерного импульса: использование высоких значений мощности лазерного излучения и частоты повторения импульсов может вызывать оплавление пробы и образование «кластеров», что ухудшает аналитические характеристики определения. Однако снижение этих параметров приводит к уменьшению стабильности аналитического сигнала, кроме того, пониженная мощность не позволит отобрать для анализа пробу достаточной массы. Для испарения стекла требуются

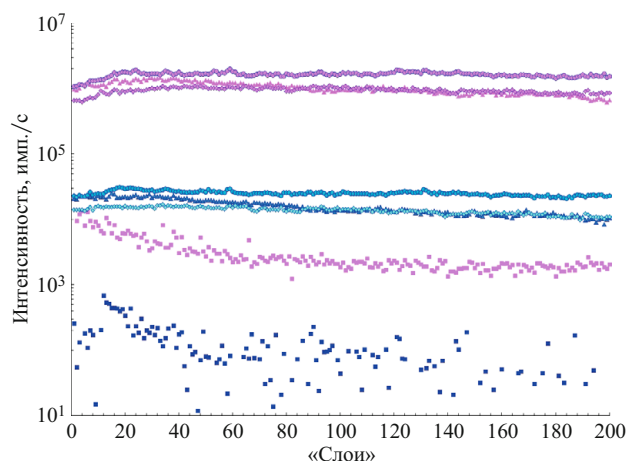


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала (^{180}Ta — синий, ^7Li — красный) от количества испаренных «слоев» при разных значениях мощности лазерного излучения (3; 5; 6; 7,5 мДж) в ходе послойного анализа

мощность излучения от 10 мДж и частота повторения импульсов 10 Гц. В то же время логика послойного анализа требует испарения достаточно тонких слоев материала, которые можно получить при существенно более низких характеристиках. Поэтому проведению основного эксперимента предшествовал выбор диаметра лазерного пучка, мощности излучения и частоты повторения импульсов для получения оптимального аналитического сигнала. Измеряли интенсивности сигналов ^7Li , ^{181}Ta и ^{180}Ta . На рис. 2 показаны аналитические сигналы ^7Li при изменении частоты повторения лазерных импульсов от 2 до 10 Гц, а на рис. 3 — ^7Li , ^{181}Ta при изменении мощности лазерного излучения от 3 до 7 мДж.

Анализ результатов предварительных экспериментов (см. рис. 2, 3) позволил выбрать оптимальные условия для получения наиболее стабильного аналитического сигнала (достаточная интенсивность при минимальной погрешности): пробоотбор проводили в области диаметром 780 мкм, анализируя до 1000 «слоев» при частоте повторения импульсов 5 Гц и мощности излучения 5,7 – 6,4 мДж ($\sim 1,20 - 1,34 \text{ Дж/см}^2$). Под «слоем» подразумевается испаренная часть материала относительно постоянной толщины, зависящей от условий эксперимента (времени интегрирования сигнала), т.е. масса материала, подвергнутая анализу, результаты которого в виде интенсивностей сигналов лития и тантала либо их соотношения представлены соответствующей точкой на графиках. Введенное понятие «слоя» не тождественно реально существующим слоям (областям) материала, упоминаемым далее в статье и характеризующимся определенными физическими свойствами. Слой LiTaO_3 (VTE) с определенными параметрами содержит несколько десятков и более испаренных «слоев».

Как уже отмечалось, изменение отношения Li/Ta является способом эффективного воздействия на комплекс физических свойств монокристаллов танталата

лития, а установление этого соотношения и изучение характера его изменения являются очень важной задачей. В таблице приведены температура Кюри и параметры гексагональной решетки исследуемых образцов танталата лития до и после обработки VTE. Однако в силу особенностей применяемых методов анализа (ДТА и РСА) с их помощью можно оценить лишь средние по толщине образца значения определяемых величин, указанных в таблице. В то же время основные параметры линий в спектре комбинационного рассеяния (КР) очень чувствительны к изменению состава кристаллов танталата лития [9, 10]: ширина, интенсивность и частота линий заметно изменяются с изменением соотношения Li/Ta, что использовано для оценки эффективности VTE-обработки конгруэнтных монокристаллов танталата лития. Полученные спектры КР указывают на наличие слоев с различным соотношением Li/Ta в образцах LT (VTE). Значения ширины линии (S) с частотой 140 см^{-1} в спектре КР при различных расстояниях от поверхности образца (L) приведены ниже:

L , мм	S , см^{-1}
0,1	10,3
0,2	10,3
0,4	10,3
0,5	10,3
0,6	10,9
0,7	12,5
0,8	12,6
0,9	12,7
1,0	12,7

О постоянстве соотношения Li/Ta свидетельствует постоянство значения ширины линии при измерениях от поверхности в глубину образца в пределах 0,1 – 0,5 мм. Далее, после сравнительно тонкого переходного слоя ($L = 0,6\text{ мм}$, $S = 10,9\text{ см}^{-1}$) следует слой с практически одинаковым соотношением Li/Ta, состав которого, по-видимому, близок к составу исходного конгруэнтного кристалла. Это объясняется особенностью расположения образца танталата лития в процессе VTE-обработки: диффузия лития проходила преимущественно с одной стороны пластины. Однако эти данные не позволяют точно оценить глубину проникновения лития и образование слоев с разным соотношением лития и тантала.

Для уточнения массовой доли лития в пластинах танталата лития (VTE) провели масс-спектрометрический анализ с разложением отобранной пробы в смеси концентрированных HF и HNO_3 . Вскрытие образцов проводили в автоклавах, выдерживающих до 100 атм, при температуре 210°C и мощности микроволновой

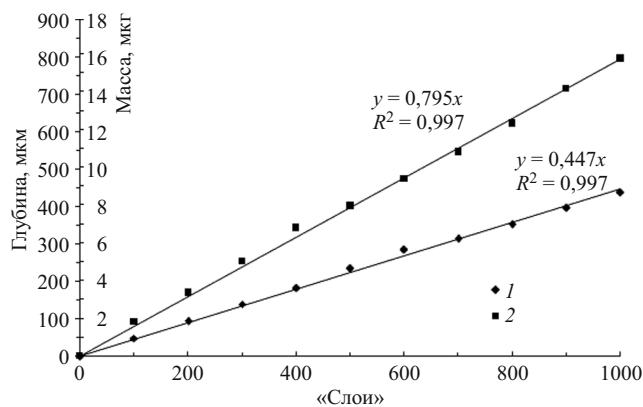


Рис. 4. Зависимость между глубиной кратера, массой отобранного материала и количеством проанализированных «слоев» при разном времени интегрирования сигнала: испаренный «слой» ~450 нм (1); ~800 нм (2)

системы до 1450 Вт . При масс-спектрометрических измерениях использовали градуировку по стандартным растворам. По данным проведенного анализа массовая доля лития в образце составляет 2,91 %, что соответствует 49,49 % мол. Li_2O (исходное содержание — 48,71 % мол.). Это значение сопоставимо с результатами, представленными в таблице, и подтверждает насыщение пластины литием.

С целью уточнения соотношения Li/Ta по глубине пластины, а также границ зон с разным их соотношением провели послойный анализ пластин методом ЛА ИСП МС. Выше упоминалось, что одним из ограничений ЛА ИСП МС является элементное фракционирование, что препятствует использованию стандартного образца стекла для градуировки измерительного канала с целью определения элементов LT. Однако основной задачей является установление характера изменения соотношения Li/Ta, поэтому можно оценивать соотношение их аналитических сигналов без построения градуировочной зависимости. В подтверждение сказанного следует отметить, что кратеры в стекле и LT (см. рис. 1) существенно различны, что говорит о разном поведении материалов во время лазерного пробоотбора: четко видны «ступени» и «наплывы», образующиеся в результате длительного высокотемпературного воздействия лазерного излучения на LT. Кратер имеет форму полусферы.

В ходе эксперимента установлено, что существует линейная зависимость между глубиной кратера и количеством проанализированных «слоев» материала (рис. 4). Получены кратеры разной глубины, при этом число проанализированных «слоев» изменялось от

Результаты ДТА и РСА образцов танталата лития до и после VTE-обработки

Образец	$T_{\text{Кюри}}$, $^\circ\text{C}$	Li_2O , % мол.	a , Å	c , Å	V , Å ³
LiTaO_3 до VTE	628	48,71	5,1528	13,7769	316,7910
LiTaO_3 (Z-срез) после VTE (213 ч, $T = 1200^\circ\text{C}$)	654	49,35	5,1501	13,7727	316,3563

100 до 1000, толщина каждого из них составляла в среднем 450 (прямая 1) и 800 нм (прямая 2). При расчете объема кратера с некоторым приближением использовали формулу для полусфероида: $V = 2\pi r^2 h / 3$, где r — радиус кратера, h — его глубина, а массу рассчитывали с учетом плотности ЛТ. Это дает возможность сопоставить полученные данные по изменению соотношения сигналов Li/Ta с толщиной пластины.

Среднеквадратичное отклонение (СКО) при оценке повторяемости результатов измерений не превышало 4 % (при проведении измерений в ЛА ИСП МС СКО ~15 % является вполне допустимым).

Результаты проведенного послойного анализа одной из пластин LiTaO_3 (VTE) представлены на рис. 5. Толщина пластины составляет 675 мкм. Ввиду того, что глубина полученного в данном образце кратера не превышала 475 мкм, пробоотбор проводили с двух сторон пластины и соотносили результаты. Максимальная глубина кратеров на других пластинах составляла около 400 и 600 мкм при разных условиях эксперимента, поэтому пробоотбор проводили с двух сторон образца, совмещая кратеры. Данная постановка эксперимента оправдана тем, что наибольшее изменение соотношения собственных элементов в кри-

сталле должно наблюдаться именно в поверхностных слоях пластины. Кроме того, длительный пробоотбор в одной точке приводит к существенному увеличению времени анализа за счет технических особенностей установки, форма кратера изменяется и больше походит на конус. При длительной абляции существенным будет дрейф аналитического сигнала и сильнее будет сказываться процесс фракционирования. Осуществили также дополнительный эксперимент по сканированию торца пластины. Для этого после описанных выше измерений кристалл разрезали и провели прожиг линии лучом $\varnothing 35$ мкм со скоростью 2 мкм/с от края до края пластины.

На рис. 5, а показано изменение соотношения сигналов лития и тантала по глубине пластины. В пределах ~50 мкм это соотношение остается постоянным, затем постепенно снижается, достигая минимального значения при глубине ~200 мкм, и вновь возрастает по мере приближения к другому краю пластины. В целом характер изменения соотношения сигналов Li/Ta соответствует положению пластин по отношению к источнику лития в процессе VTE (диффузия лития происходит преимущественно с одной стороны пластины). Слой, насыщенный литием, с обратной стороны

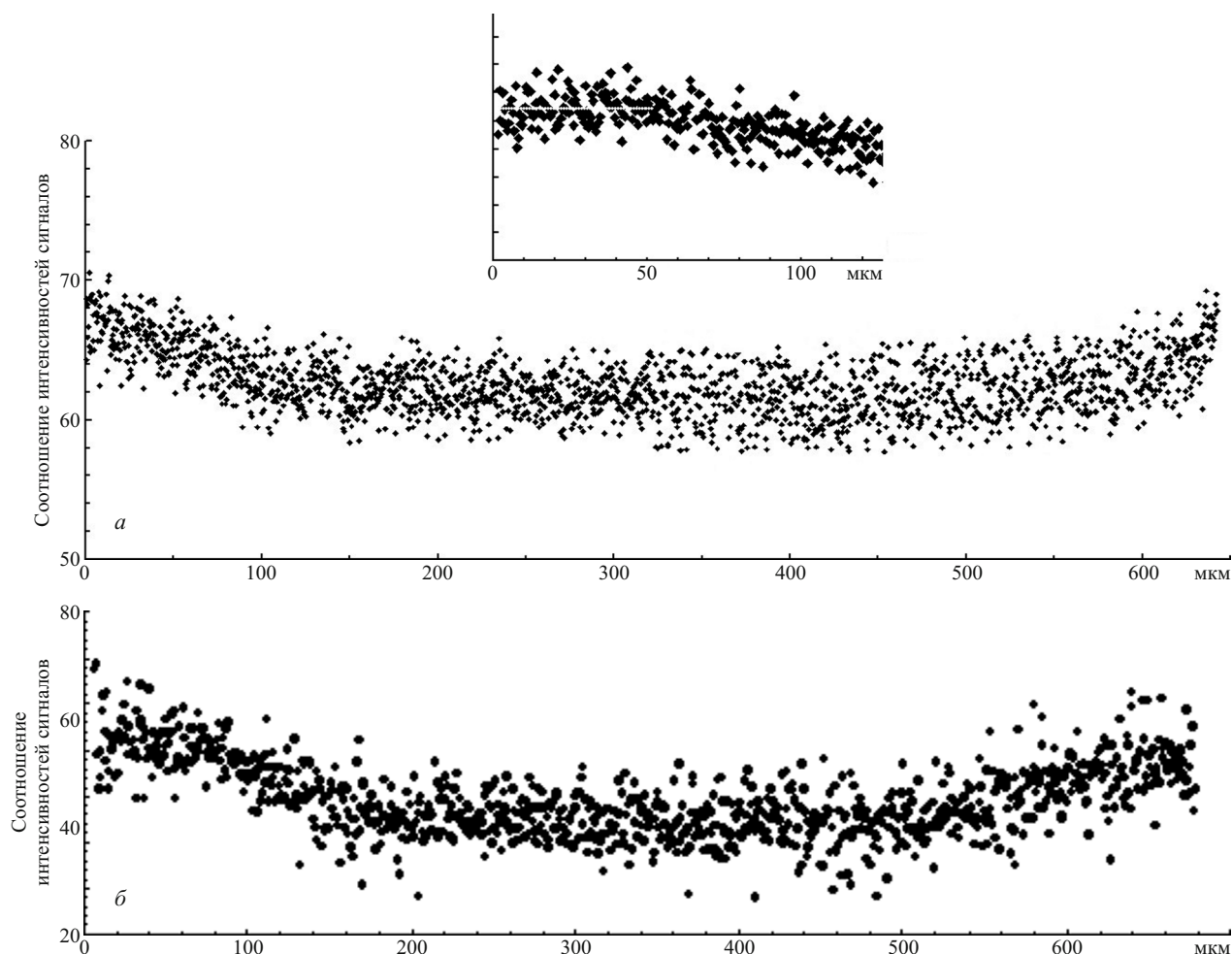


Рис. 5. Изменение соотношения сигналов лития и тантала по толщине пластины: а — послойный анализ (увеличенный фрагмент); б — поперечное сканирование пластины

пластины существенно тоньше. Это характерно для всех исследованных пластин. Сопоставление данных ЛА ИСП МС-анализа с приведенными выше результатами исследований методами РСА и спектроскопии КР позволило подтвердить наличие слоев различного состава в образцах танталата лития, подвергшихся обработке методом ВТЕ: слой толщиной ~30 – 100 мкм (для разных пластин) — стехиометрического состава с соответствующими физическими свойствами [9], далее следует переходный слой толщиной 100 – 150 мкм (близкого к стехиометрическому составу) и затем слой с постоянным соотношением Li/Ta, по-видимому, конгруэнтного состава. На рис. 5, б показан результат поперечного сканирования торца этой пластины для сравнения полученного профиля соотношения сигналов Li/Ta с профилем послойного анализа. Тенденция изменения соотношения аналитических сигналов сохраняется.

Таким образом, ЛА ИСП МС можно применять при решении материаловедческих задач, связанных с определением соотношения собственных элементов в монокристаллах и его изменения путем оценивания соотношения аналитических сигналов элементов. Анализ пластин танталата лития, подвергшихся ВТЕ-обработке в парах лития, методом ЛА ИСП МС показал наличие слоев толщиной от десятков до сотен мкм с различным соотношением Li/Ta (в зависимости от температурно-временного режима ВТЕ-обработки) и позволил существенно уточнить их границы. Образовавшиеся слои состава, близкого к стехиометрическому, могут быть использованы для создания устройств интегральной оптики (оптических преобразователей и мини-лазеров) с регулярной доменной структурой.

Авторы выражают благодарность зав. сектором ИХТРЭМС КНЦ РАН, докт. физ.-мат. наук Н. В. Сидорову за обсуждение результатов анализа танталата лития методом спектроскопии КР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gopalan V., Aust J. A., Sanford N. A., Kitamura K., Furukawa Y. Crystal growth, characterization, and domain studies in ferroelectric lithium niobate and tantalate / H. S. Nalwa (ed.), Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. — San Diego: Academic Press, 2000. P. 57 – 114.
2. Palatnikov M., Shcherbina O., Sandler V., Sidorov N., Bormanis K. Effect of VTE treatment on composition of lithium tantalate single crystals / Ferroelectrics. 2011. Vol. 417. N 1. P. 46 – 52.
3. Hum D. S., Route R. K., Miller G. D., Kondilenko V., Alexandrovski A., Huang J., Urbanek K., Byer R. L., Fejer M. M. Optical properties and ferroelectric engineering of vapor-transport-equilibrated, near-stoichiometric lithium tantalate for frequency conversion / J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. N 9. P. 57 – 74.

4. Коханчик Л. С., Иржак Д. В. Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами / ФТТ. 2010. Т. 52. № 2. С. 285 – 289.
5. Motelica-Heino M., Le Coustumerb P., Donard O. F. X. Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on glassy materials / J. Anal. At. Spectrom. 2001. Vol. 16. N 6. P. 542 – 550.
6. Günther D., Krosiakova I. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass / J. Anal. At. Spectrom. 2007. Vol. 22. N 1. P. 51 – 62.
7. Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. (eds.) Reviews in mineralogy and geochemistry. ZIRCON. 2003. Vol. 53. — 500 p.
8. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА ИСП МС-анализе ряда минералов / Литосфера. 2011. № 4. С. 56 – 69.
9. Палатников М. Н., Щербина О. Б., Сандлер В. А., Сидоров Н. В. Исследование стехиометрического кристалла танталата лития, полученного методом ВТЕ (vapour transport equilibration) обработки / Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 659 – 663.
10. Баланевская А. Э., Пятигорская Л. И., Шапиро З. И., Марголин Л. Н., Бовина Е. А. Определение состава образцов LiNbO₃ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 4. С. 662 – 665.

REFERENCES

1. Gopalan V., Aust J. A., Sanford N. A., Kitamura K., Furukawa Y. Crystal growth, characterization, and domain studies in ferroelectric lithium niobate and tantalate / H. S. Nalwa (ed.), Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. — San Diego: Academic Press, 2000. P. 57 – 114.
2. Palatnikov M., Shcherbina O., Sandler V., Sidorov N., Bormanis K. Effect of VTE treatment on composition of lithium tantalate single crystals / Ferroelectrics. 2011. Vol. 417. N 1. P. 46 – 52.
3. Hum D. S., Route R. K., Miller G. D., Kondilenko V., Alexandrovski A., Huang J., Urbanek K., Byer R. L., Fejer M. M. Optical properties and ferroelectric engineering of vapor-transport-equilibrated, near-stoichiometric lithium tantalate for frequency conversion / J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. N 9. P. 57 – 74.
4. Kokhanchik L. S., Irzhak D. V. Formirovanie reguljarnykh domennykh struktur i osobennosti pereklyucheniya spontannoi polyarizatsii v kristallakh tantalata litiya pri diskretnom obluchenii elektronami [Formation of regular domain structures and features of the spontaneous polarization switching in LT crystals in the discrete electron irradiation] / Fiz. Tv. Tela. Vol. 52. N 2. P. 285 – 289 [in Russian].
5. Motelica-Heino M., Le Coustumerb P., Donard O. F. X. Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on glassy materials / J. Anal. At. Spectrom. 2001. Vol. 16. N 6. P. 542 – 550.
6. Günther D., Krosiakova I. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass / J. Anal. At. Spectrom. 2007. Vol. 22. N 1. P. 51 – 62.
7. Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. (eds.) Reviews in mineralogy and geochemistry. ZIRCON. 2003. Vol. 53. — 500 p.
8. Votyakov S. L., Adamovich N. N. O protsessakh lazernogo ispareniiya i ispol'zovaniy vodnykh standartov pri LA ISP MS-analize ryada mineralov / Litosfera. 2011. N 4. P. 56 – 69 [in Russian].
9. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Sandler V. A., Sidorov N. V. Issledovanie stekhiometricheskogo kristalla tantalata litiya, poluchennogo metodom VTE (vapour transport equilibration) obrabotki [Study stoichiometric crystal LT, obtained by the method of VTE (vapour transport equilibration) treatment] / Perspekt. Mater. 2011. N 13. P. 659 – 663 [in Russian].
10. Balanevskaya A. É., Pyatigorskaya L. I., Shapiro Z. I., Margolin L. N., Bovina E. A. Opredelenie sostava obraztsov LiNbO₃ metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya sveta [Determination of the composition of LiNbO₃ samples by Raman spectroscopy] / Zh. Prikl. Spektrosk. 1983. Vol. 38. N 4. P. 662 – 665 [in Russian].