

Научная статья
УДК 546.34'882
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.013

АЦЕТАТНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЛЕГИРОВАННОЙ МАГНИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Софья Михайловна Маслобоева¹, Лариса Геннадьевна Арутюнян², Михаил Николаевич Палатников³

^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

²larisa7500@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5145-764X>

³m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Аннотация

Предложена технологическая схема синтеза легированной одновременно магнием и гадолинием шихты ниобата лития. Определены условия получения монофазного продукта с заданной концентрацией легирующих примесей Mg и Gd. Изучены продукты термоллиза ацетатных остатков. Качество синтезированной шихты LiNbO₃:Mg:Gd позволяет использовать ее для выращивания оптически однородных монокристаллов, которые могут найти применение в различных областях техники.

Ключевые слова:

ниобат лития, шихта, синтез, легирование, ацетатные комплексы

Для цитирования:

Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н. Ацетатный метод синтеза легированной магнием и гадолинием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов оптического качества // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.013.

Original article

ACETATE METHOD FOR SYNTHESIS OF MAGNESIUM AND GADOLINIUM-DOPED LITHIUM NIOBATE CHARGE FOR GROWING OPTICAL-QUALITY SINGLE CRYSTALS

Sofya M. Masloboeva¹, Larisa G. Arutyunyan², Mikhail N. Palatnikov³

^{1, 2, 3}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

²larisa7500@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5145-764X>

³m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Abstract

A process flow chart for the synthesis of lithium niobate charge doped simultaneously with magnesium and gadolinium has been proposed. The conditions for obtaining a single-phase product with a given concentration of Mg and Gd dopants have been determined. The products of thermolysis of acetate residues have been studied. The quality of the synthesized LiNbO₃:Mg:Gd mixture makes it possible to use it for growing optically homogeneous single crystals, which can find application in various fields of technology.

Keywords:

lithium niobate, charge, synthesis, doping, acetate complexes

For citation:

Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N. Acetate method for synthesis of magnesium and gadolinium-doped lithium niobate charge for growing optical-quality single crystals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.013.

Введение

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO₃) относятся к сегнетоэлектрическим материалам, к качеству которых предъявляются высокие требования. Для расширения областей применения кристаллов важным является улучшение и модифицирование их свойств за счет легирования металлическими

и неметаллическими примесями. Несомненный интерес представляют кристаллы LiNbO_3 , легированные одновременно несколькими элементами, однако число работ, посвященных исследованиям кристаллов LiNbO_3 двойного легирования достаточно ограничено [1–11]. На оптическую однородность и лазерную прочность кристаллов LiNbO_3 существенное влияние оказывают способы синтеза шихты ниобата лития, легированной одновременно двумя примесями и используемой для выращивания монокристаллов. В работе [12] авторы описывают различные методы ввода одной примеси в шихту LiNbO_3 .

Цель данного исследования заключается в разработке жидкофазного способа получения из ниобийсодержащего раствора монофазной шихты ниобата лития конгруэнтного состава, легированной одновременно в заданном количестве магнием и гадолинием.

Методика эксперимента

Шихту ниобата лития, легированную магнием и гадолинием $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$, синтезировали в соответствии с разработанной технологической схемой, приведенной на рис. 1. В высокочистый Nb-содержащий раствор (реэктракт) вводили примесь магния в виде оксида MgO (ос. ч.), исходя из расчетного значения концентрации Mg в синтезируемой шихте LiNbO_3 , при этом брался избыток оксида магния 3 %. Далее осуществляли аммиачное осаждение гидроксидов до $\text{pH} = 11\text{--}12$. Образовавшуюся пульпу отфильтровывали на нутч-филтре и затем осадок репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_{\text{ж}} = 1:3$. После сушки при 90°C гидроксидный остаток (влажностью $\sim 65\%$) смешивали при $T:V_{\text{ж}} = 1:(1\text{--}2)$ с растворами ацетатов Gd и Li заданной концентрации и осуществляли перемешивание в течение 3 ч. Полученную пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 140°C и прокаливали при 1100°C в течение 3 ч. $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ готовили из Li_2CO_3 (ос. ч.) и раствора уксусной кислоты CH_3COOH (ос. ч.). Концентрация Li рассчитывалась исходя из мольного отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$, что соответствовало составу конгруэнтного плавления LiNbO_3 . $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ получали путем растворения в рассчитанном количестве оксида Gd_2O_3 (ос. ч.) в растворе CH_3COOH (ос. ч.). Синтез шихты проводили из расчета содержания Mg в $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$ 1,0 мас. %, а Gd — от 0,1 до 1 мас. %.

Количественное содержание ниобия в исходных растворах и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов — потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1МЗ. Фтор в легированной шихте ниобата лития определяли методом пирогидролиза. Концентрацию неконтролируемых катионных примесей (Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al, Ca, Si, Ta) в шихте LiNbO_3 определяли методом спектрального анализа на приборе ДФС-13. Концентрацию легирующих примесей, а также Li — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС с предварительным переводом твердых образцов в раствор.

Синхронный термический анализ (СТА), включающий одновременное проведение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), осуществляли на синхронном анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур $25\text{--}1250^\circ\text{C}$ при скорости нагрева образцов $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в воздушной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика $2^\circ/\text{мин}^{-1}$ (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных “JCPDS-ICDD 2002” (Международный центр дифракционных данных).

Результаты

Результаты АЭС-ИСП свидетельствуют, что при выбранных оптимальных условиях в пределах погрешности используемого метода анализа во всех исследованных образцах синтезированной шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$ концентрации Mg и Gd соответствуют заданным значениям (таблица). Потери магния с фильтрами и промывными водами не превышают 3 %, что компенсируется избытком MgO , вводимым в соответствии с разработанной методикой получения шихты.

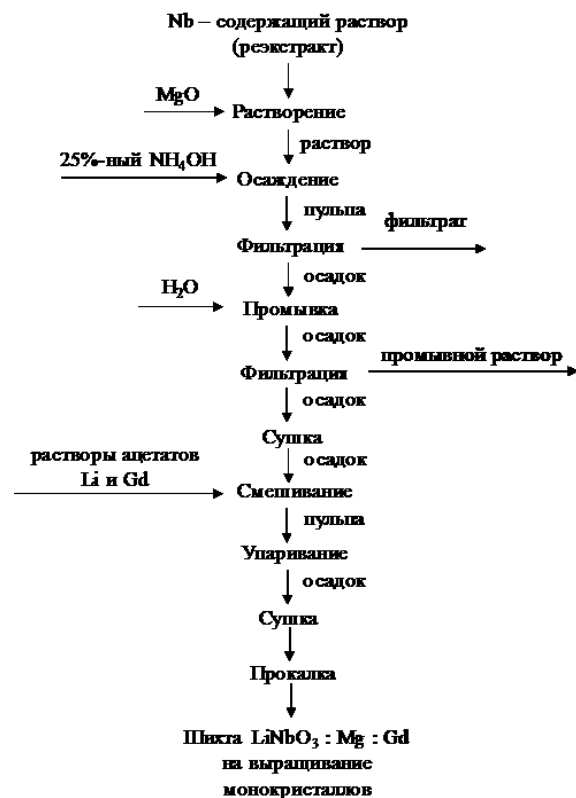


Рис. 1. Технологическая схема получения монофазной легированной одновременно магнием и гадолинием шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Gd}$

Концентрация легирующих примесей в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Gd}$

Образец	Концентрация Mg, мас. %		Концентрация Gd, мас. %	
	заданная	по анализу	заданная	по анализу
1	1,0	0,95	0,1	0,11
2		0,98	0,5	0,49
3		0,93	1,0	0,96

Концентрация фтора в $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Gd}$ находится ниже предела чувствительности используемого метода анализа ($[\text{F}] < 1 \cdot 10^{-3}$ мас. %).

Все образцы шихты отвечают составу конгруэнтного плавления, т. к. по данным химического и АЭС-ИСП анализов концентрации $[\text{Nb}] = 61,5 - 61,8$ мас. %, $[\text{Li}] = 4,7 - 4,9$ мас. % соответственно.

По содержанию катионных микропримесей в $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Gd}$ шихта относится к высокочистой, что подтверждается результатами спектрального анализа, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \cdot 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \cdot 10^{-3}$; Ta $< 1 \cdot 10^{-2}$.

На рисунке 2 для образца с расчетным содержанием в шихте $[\text{Mg}] = 1,0$ мас. % и $[\text{Gd}] = 0,5$ мас. % приведены кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) ацетатного ниобийсодержащего остатка, полученного после его сушки при 90°C . Данные термического анализа свидетельствуют, что до $\sim 105^\circ\text{C}$ наблюдается два эндотермических эффекта, которые связаны с удалением кристаллизационной воды. При последующем нагревании происходит образование ацетатных комплексов металлов. В этой области температур происходит основная потеря массы. Экзотермический эффект при $\sim 332,5^\circ\text{C}$ характеризует горение уксусного ангидрида. В области температур $\sim 400 - 500^\circ\text{C}$ практически не происходит убыли массы, и наблюдаемые экзоэффекты, по-видимому, связаны с процессами

окисления образующихся продуктов. При дальнейшем повышении температуры происходит образование соединений лития с ниобием, потеря массы незначительна и полностью отсутствует при температуре выше 1 100 °С.

Результаты РФА показывают, что при температурах выше 850 °С в реагирующей смеси присутствуют в основном фазы LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и возможно некоторое количество Nb_2O_5 . Процесс образования LiNbO_3 протекает очень медленно и только при прокаливании ацетатного остатка в течение 3 ч при 1 100 °С получается монофазная шихта LiNbO_3 (рис. 3).

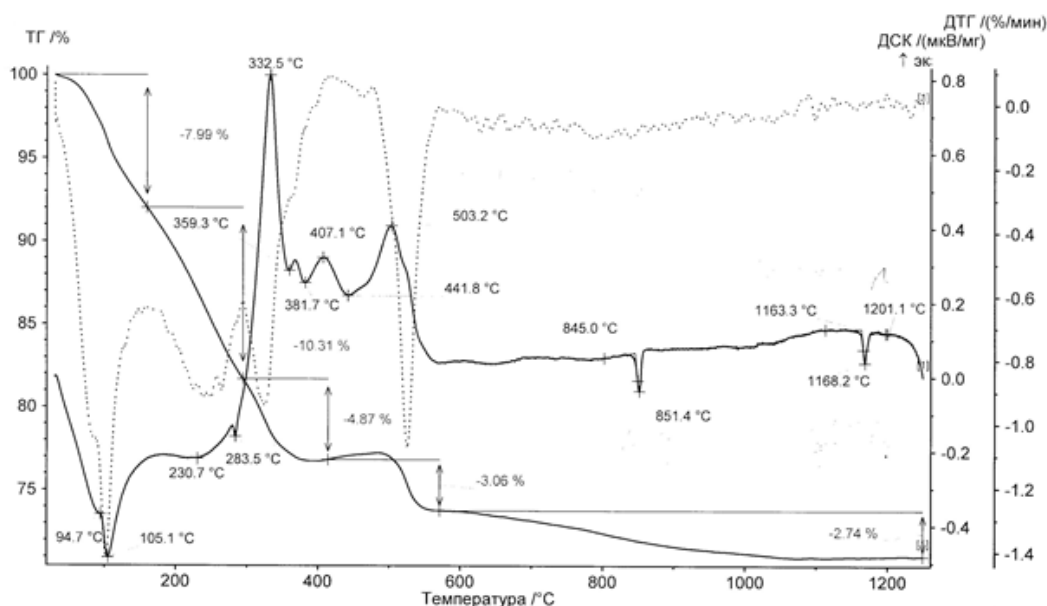


Рис. 2. Результаты термического анализа ацетатного синтеза шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$

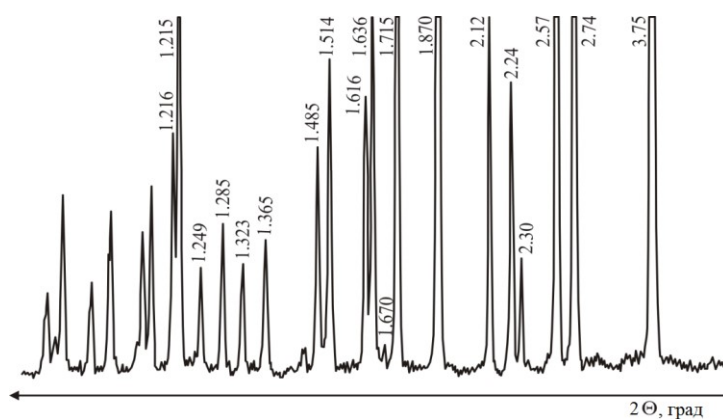


Рис. 3. Дифрактограмма шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$, синтезированной жидкофазным методом при 1 100 °С. 2θ — угол Брэгга (град)

Исходя из полученных результатов, шихта $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$, синтезированная в соответствии с разработанной технологической схемой, удовлетворяет всем требованиям, необходимым для ее использования при выращивании монокристаллов ниобата лития двойного легирования методом Чохральского.

Выводы

В соответствии с проведенными исследованиями разработана технологическая схема жидкофазного синтеза легированной в заданном количестве двумя примесями магнием и гадолинием шихты ниобата

лития с определением оптимальных условий на каждой стадии осуществляемых процессов. Получена монофазная высокочистая шихта $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$, которая может быть использована для выращивания монокристаллов оптического качества. Результаты важны при выборе промышленной технологии получения кристаллов ниобата лития с улучшенными электрофизическими и оптическими свойствами для различных областей техники с более высоким экономическим эффектом.

Список источников

1. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and properties of Pr^{3+} doped LiNbO_3 crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification // *Optical Materials*. 2020. Vol. 105. P. 109893. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893>.
2. Маслобоева С. М., Бирюкова И. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А. Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком // *ЖНХ*. 2020. Т. 65, № 6. С. 856–864. doi:10.31857/S0044457X20060100. 65. N 6. P. 924–931. doi: 10.1134/S0036023620060108].
3. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 85. P. 30502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317>.
4. Zhang T., Wang B., Ling F. R., Fang Sh. Q., Xu Y. H. Growth and optical property of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric LiNbO_3 crystal // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. V. 83. P. 350–353.
5. Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:LiNbO_3 crystals with various Li/Nb ratios // *J. Crystal Growth*. 2010. Vol. 312. P. 1875–1878. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001>.
6. Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Налбантов Н. Н., Козин А. С. Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно активированных кристаллов LiNbO_3 с концентрационными профилями ионов Yb^{3+} и Er^{3+} // *Автометрия*. 2017. Т. 53, № 1. С. 94–99. <https://doi.org/10.15372/AUT20170111>.
7. Zhen X., Wang R., Zheng W., Zhao L., Xu Yu. Optical Properties of Zn,Er-Codoped Li-rich LiNbO_3 Crystal // *Proc. SPIE. Optoelectr., Mater., Devices Commun.* 2001. Vol. 4580. P. 548–550. <https://doi.org/10.1117/12.445013>.
8. Pernas P. L., Hernandez M. J., Ruiz E., Cantelar E., Nevado R., Morant C., Lifante G., Cusso F. Zn-Vapor Diffused Er:Yb: LiNbO_3 Channel Waveguides Fabricated by Means of SiO_2 Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2000. Vol. 161. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00147-1).
9. Kovacs L., Rebouta L., Soares J.C., Da Silva M.F. Lattice site of Er in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, Er crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1991. Vol. 119–121, № 1. P. 445–450. <https://doi.org/10.1080/10420159108224918>.
10. Yang W. S., Suh S. J., Yoon D. H. Growth and characterization of MgO:Er:LiNbO_3 single crystal fibers // *Journal of Materials Science Letters*. 2002. Vol. 21. P. 1227–1229. <https://doi.org/10.1023/A:1016580715595>.
11. Du W-Y, Zhang Zi-Bo, Ren Sh., Wong W.H., Yu D.Y., Pun E., Zhang De-L. Electro-optic property of $\text{Mg}^{2+}/\text{Er}^{3+}$ -Codoped LiNbO_3 crystal: Mg^{2+} concentration threshold effect // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. P. 286–292. doi:10.1111/jace.14574.
12. Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2017. 38(64). С. 34–43.

References

1. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and properties of Pr^{3+} doped LiNbO_3 crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification. *Optical Materials*, 2020, Vol. 105, p. 109893. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893>.
2. Masloboeva S. M., Biryukova I. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A. Poluchenie i issledovanie kristallov niobata litiya, legirovannyh magniem i cinkom [Obtaining and studying lithium niobate crystals doped with magnesium and zinc]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2020, Vol. 65, No 6. pp. 856–864. (In Russ.).
3. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2019, Vol. 85, p. 30502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317>.
4. Zhang T., Wang B., Ling F. R., Fang Sh. Q., Xu Y. H. Growth and optical property of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric LiNbO_3 crystal. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, Vol. 83, pp. 350–353.
5. Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:LiNbO_3 crystals with various Li/Nb ratios. *J. Crystal Growth.*, 2010, Vol. 312, pp. 1875–1878. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001>.

6. Stroganova E. V., Galuckij V. V., Nalbantov N. N., Kozin A. S. Spektral'no-lyuminescentnye harakteristiki gradientno aktivirovannykh kristallov LiNbO₃ s koncentracionnymi profilyami ionov Yb³⁺ i Er³⁺ [Spectral-lyuminescent characteristics of gradiently activated LiNbO₃ crystals with concentration profiles of Yb³⁺ and Er³⁺ ions]. *Avtometriya* [Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing], 2017, Vol. 53, No 1, pp. 94–99. (In Russ.).
7. Zhen X., Wang R., Zheng W., Zhao L., Xu Yu. Optical Properties of Zn,Er-Codoped Li-rich LiNbO₃ Crystal. *Proc. SPIE. Optoelectr., Mater., Devices Commun.*, 2001, Vol. 4580, pp. 548–550. <https://doi.org/10.1117/12.445013>.
8. Pernas P. L., Hernandez M. J., Ruiz E., Cantelar E., Nevado R., Morant C., Lifante G., Cusso F. Zn-Vapor Diffused Er:Yb:LiNbO₃ Channel Waveguides Fabricated by Means of SiO Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, Vol. 161, pp. 123–134. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00147-1).
9. Kovacs L., Rebouta L., Soares J. C., Da Silva M. F. Lattice site of Er in LiNbO₃:Mg, Er crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1991, Vol. 119–121, no. 1, pp. 445–450. <https://doi.org/10.1080/10420159108224918>.
10. Yang W. S., Suh S. J., Yoon D. H. Growth and characterization of MgO:Er:LiNbO₃ single crystal fibers. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, Vol. 21, pp. 1227–1229. <https://doi.org/10.1023/A:1016580715595>.
11. Du W-Y, Zhang Zi-Bo, Ren Sh., Wong W. H., Yu D. Y., Pun E., Zhang De-L. Electro-optic property of Mg²⁺/Er³⁺-Codoped LiNbO₃ crystal: Mg²⁺ concentration threshold effect. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, Vol. 100, pp. 286–292. doi:10.1111/jace.14574.
12. Masloboeva S. M., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Ivanenko D. V. Metody polucheniya legirovannoj shihty niobata litiya dlya vyrashchivaniya monokristallov [Methods for obtaining alloyed lithium niobate charge for growing single crystals]. *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2017, 38 (64), pp. 34–43. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Маслбоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

Л. Г. Арутюнян — ведущий инженер;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Lead Researcher;

L. G. Arutyunyan — Lead Engineer;

M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 17.07.2025; принята к публикации 31.07.2025.
The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 17.07.2025; accepted for publication 31.07.2025.