

Научная статья
УДК 546.34'882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.006

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ЛЕГИРОВАННОЙ МАГНИЕМ И ИТТРИЕМ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$

**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

Приведены результаты исследований по синтезу легированного одновременно магнием и иттрием пентаоксида ниобия ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$) и полученной на его основе шихты ниобата лития ($\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$). Разработана технологическая схема и определены оптимальные условия на каждой стадии процесса, в соответствии с которыми синтезирована монофазная шихта заданного состава, предназначенная для выращивания кристаллов ниобата лития высокого оптического качества.

Ключевые слова:

пентаоксид ниобия, ниобат лития, шихта, легирование

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н. Технологические подходы к получению легированной магнием и иттрием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 38–43. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.006

Original article

TECHNOLOGICAL APPROACHES TO OBTAINING MAGNESIUM AND YTTRIUM-DOPED LITHIUM NIOBATE CHARGE FOR GROWING $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ SINGLE CRYSTALS

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

^{1, 2, 3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the 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

The results of studies on the synthesis of niobium pentoxide ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$) simultaneously doped with magnesium and yttrium and a charge of lithium niobate ($\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$) obtained on its basis have been presented. A technological scheme has been developed and optimal conditions have been determined at each stage of the process. In accordance with them, a monophase charge of a given composition has been synthesized. The charge is intended for growing lithium niobate crystals of high optical quality.

Keywords:

niobium pentoxide, lithium niobate, charge, doping

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0016.

For citation:

Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N. Technological approaches to obtaining magnesium and yttrium-doped lithium niobate charge for growing $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ single crystals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 38–43. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.006

Введение

Ниобат лития конгруэнтного состава является универсальным диэлектриком, интегрированным в оптоэлектронные и лазерные устройства. Он перспективен для использования в новых разработках оптических датчиков и быстрой оптической связи. Основным недостатком этого материала является низкий порог оптического повреждения [1–4], который может быть значительно увеличен за счет введения в кристалл LiNbO_3 легирующих катионов с постоянной валентностью (нефоторефрактивных катионов) [5]. Исследование и создание технологий оптических материалов на основе активно-нелинейных кристаллов, активированных редкоземельными элементами (Ln), Mg, Zn и др. в сочетании друг с другом, является задачей большой научной и практической значимости. Известно, что концентрация легирующих компонентов в кристаллических порошках LiNbO_3 , их однородность, дисперсность и монофазность определяют свойства получаемых на их основе материалов. Так, легирование кристаллов ниобата лития Ln улучшает их эмиссионные свойства, такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов. При этом свойства неразрывно связаны с расположением примеси в решетке кристалла и особенностями упорядочения структуры вдоль полярной оси [6]. Поэтому поиск новых, более эффективных способов синтеза $\text{LiNbO}_3\text{:Me:Ln}$, изучение особенностей влияния легирующей добавки и способа легирования на композиционную однородность и оптические свойства монокристаллов LiNbO_3 весьма актуальны и способствуют созданию материалов с высокой структурной и оптической однородностью, тем самым расширяя области их использования.

Целью данной работы является разработка технологической схемы синтеза монофазной шихты ниобата лития, легированной одновременно магнием и иттрием в заданных концентрациях с химически однородно распределенной примесью.

Методика

Задачей исследования являлось получение шихты ниобата лития с содержанием легирующих примесей $[\text{Mg}] = 4,5$ мол. % и $[\text{Y}] = 0,4$ мас. %. Синтез $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ проводили с использованием метода гомогенного легирования [7].

Легированные магнием и иттрием пентаоксиды ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ (прекурсор) получали в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. В исследованиях использовали растворы состава, г·л⁻¹: Nb_2O_5 — 145,3, F⁻ — 141,5, которые получали при растворении оксида Nb_2O_5 (ос. ч.) в HF (ос. ч.). Добавку магния в виде его оксида MgO (ос. ч.) осуществляли в высокочистый фторидный ниобиевый раствор [8]. Из Nb-Mg-содержащего раствора 25 %-м раствором NH_4OH (ос. ч.) осаждали гидроксидный осадок до pH ~ 11–12, который отфильтровывали на нутч-филтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T : V_{\text{ж}} = 1 : 3$. Подсушенный до влажности 60–70 % при 90 °C гидроксидный остаток смешивали при $T : V_{\text{ж}} = 1 : 2$ с азотнокислым раствором Y. Смесь перемешивали в течение 3 ч. Образовавшуюся пульпу отфильтровывали, осадок промывали деионизированной водой при $T : V_{\text{ж}} = 1 : 2$, сушили при 110 °C и прокаливали при 1000 °C в течение 3 ч в электропечи сопротивления «СНОЛ 6/12-В». В ходе проведенных операций получали прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$. Расчетное значение MgO в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ равнялось 1,37 мас. % MgO. С учетом потерь Mg с фильтрами и промывными водами избыток Mg составлял 1 %. Допирующую примесь Y вводили в гидроксидный осадок, используя его азотнокислый раствор, который приготавливали путем растворения оксида Y_2O_3 (ос. ч.) в HNO_3 (ос. ч.). Расчетные значения Y_2O_3 в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ составляли 0,56 мас. % Y_2O_3 .

Шихту $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ конгруэнтного состава (мольное отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) получали методом твердофазного синтеза из гомогенизированной смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ и Li_2CO_3 (ос. ч.). Расчет необходимого количества Li_2CO_3 проводили с учетом содержания Mg и Y в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$. Процесс синтеза шихты осуществляли в электропечи сопротивления «СНОЛ 6/12-В» при температуре 1100 °C в течение 3 ч.

Содержание ниобия в $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ анализировали гравиметрическим методом с предварительным переводом твердых образцов в раствор. Определяли: концентрацию катионных примесей в прекурсорах и шихте — методом спектрального анализа на приборе ДФС-13; содержание

в них легирующих примесей Mg и Y — методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-GV»; фтор в легированной шихте — методом пирогидролиза; концентрацию Li в шихте — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).



Рис. 1. Технологическая схема получения шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ методом гомогенного легирования

Рентгенофазовый анализ (РФА) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ проводили на дифрактометре XRD 6100 (Shimadzu). Для идентификации фаз использовали базу данных “JCPDS-ICDD 2021” (Международный центр дифракционных данных).

Результаты

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, концентрация легирующих примесей в прекурсор и шихте составила, мас. %: Nb_2O_5 : 0,774 Mg : 0,447 Y, LiNbO_3 : 0,697 Mg : 0,388 Y. Это соответствует заданным значениям в пределах погрешности используемого метода анализа.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подтверждено, что при выбранных условиях синтеза шихты ниобата лития в соответствии с разработанной технологической схемой остаточное содержание иттрия в фильтратах и промывных водах находилось на уровне следовых количеств, что свидетельствует о практически полном переводе легирующей примеси Y из его азотнокислого раствора в пентаоксид ниобия (таблица). При этом суммарные потери магния с фильтратами и промывными водами значительны, но они учитываются при введении избытка оксида магния.

Содержание Mg и Y в фильтратах и промывных растворах в процессе получения прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$

Определяемый элемент	Единица измерения	$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$	
		Фильтрат	Промывной раствор
Mg	мг/л	0,79	0,56
Y	мкг/л	0,150	0,066

Установлено, что концентрация катионных примесей в мас. % составила в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ — Mo, Zr, Al, Ti, Co $< 5 \cdot 10^{-4}$; Fe $\leq 3 \cdot 10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V $< 2 \cdot 10^{-4}$; Cr, Pb, Sn $< 3 \cdot 10^{-4}$; Ca, Si $\leq 1 \cdot 10^{-3}$; в шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ — Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \cdot 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \cdot 10^{-3}$; Ta $< 1 \cdot 10^{-2}$. Содержание фтора в синтезированных продуктах находилось ниже чувствительности используемого в определении метода пирогидролиза ($< 0,001$ мас. %). Данные химического и АЭС-ИСП анализов подтвердили, что по концентрации ниобия (62,26 мас. %) и лития (4,39 мас. %) составы шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ соответствуют составу конгруэнтного плавления.

Результаты РФА показали (рис. 2), что прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ не является монофазным. В образцах $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$ присутствуют фазы: Nb_2O_5 (карточка 00-030-0872), MgNb_2O_6 (карточка 04-001-7552) и фаза YNbO_4 (карточка 04-01-084-8167). Однако данные РФА свидетельствуют, что шихта $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$, синтезированная на основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$, представляет собой монофазный продукт, соответствующий соединению LiNbO_3 (рис. 3, карточка 04-009-5526).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что шихта $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$ может быть использована в процессе выращивания монокристаллов методом Чохральского.

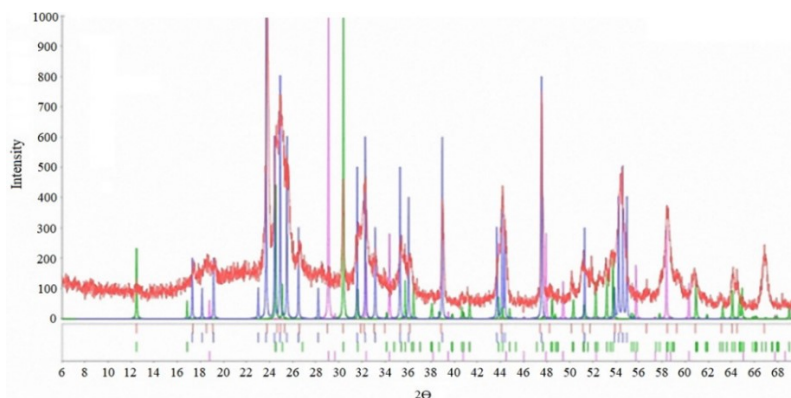


Рис. 2. Дифрактограмма прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Y}$

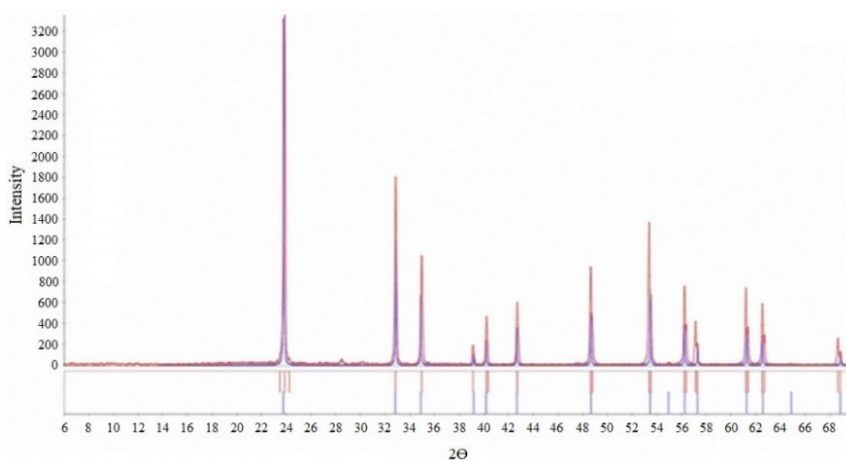


Рис. 3. Дифрактограмма шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$

Выводы

На основе проведенных исследований разработаны технологические подходы к получению пентаоксида ниобия и шихты ниобата лития на его основе, легированных одновременно двумя примесями — магнием и иттрием с заданными концентрациями допирующих примесей. Определены условия синтеза монофазной шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Y}$. Полученные результаты могут быть использованы для сравнительной оценки качества легированных магнием и иттрием кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты разного генезиса. Это является важным в ходе разработки промышленной технологии получения новых функциональных материалов на основе ниобата лития применительно к конкретным областям техники.

Список источников

1. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y., Minakata M. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO_3 single crystals with various $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. P. 3250. <https://doi.org/10.1063/1.351444>
2. Fontana M. D., Chah K., Aillerie M., Mouras R., Bourson P. Optical damage resistance in undoped LiNbO_3 crystals // *Opt. Mater.* 2001. V. 16. No. 1–2. P. 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00066-5)
3. Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke H. E. Increased optical damage resistance in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 44. P. 847–849. <https://doi.org/10.1063/1.94946>
4. Volk T. R., Rubinina N. M., Woehlecke M. Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1994. V. 11. P. 1681–1687. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001681>
5. Abdi F., Fontana M. D., Aillerie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties // *Appl. Phys. A.* 2006. V. 83. No. 3. P. 427–434. [doi:10.1007/S00339-006-3565-5](https://doi.org/10.1007/S00339-006-3565-5)
6. Volk T. R., Pryalkin V. I., Rubinina N. M. Optical-damage-resistant $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystal // *Opt. Lett.* 1990. V. 15. P. 996–998. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000996>
7. Masloboeva S. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Chufyrev P. G. Niobium(V) oxide doped with Mg^{2+} and Gd^{3+} cations: synthesis and structural studies // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2011. V. 56. No. 8. P. 1194–1198.
8. Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2017. № 38 (64). С. 34–43.

References

1. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y., Minakata M. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO_3 single crystals with various $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios. *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 72, p. 3250. <https://doi.org/10.1063/1.351444>
2. Fontana M. D., Chah K., Aillerie M., Mouras R., Bourson P. Optical damage resistance in undoped LiNbO_3 crystals. *Opt. Mater.*, 2001, vol. 16, no. 1–2, pp. 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00066-5)
3. Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke H. E. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, vol. 44, pp. 847–849. <https://doi.org/10.1063/1.94946>
4. Volk T. R., Rubinina N. M., Woehlecke M. Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, vol. 11, pp. 1681–1687. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001681>
5. Abdi F., Fontana M. D., Aillerie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties. *Appl. Phys. A*, 2006, vol. 83, no. 3. pp. 427–434. [doi:10.1007/S00339-006-3565-5](https://doi.org/10.1007/S00339-006-3565-5)
6. Volk T. R., Pryalkin V. I., Rubinina N. M. Optical-damage-resistant $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystal. *Opt. Lett.*, 1990, vol. 15, pp. 996–998. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000996>
7. Masloboeva S. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Chufyrev P. G. Niobium(V) oxide doped with Mg^{2+} and Gd^{3+} cations: synthesis and structural studies. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 8, pp. 1194–1198.
8. Masloboeva S. M., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Ivanenko D. V. Metody polucheniya legirovannoi shihty niobata litiya dlya vyrashchivaniya monokristallov [Methods for obtaining doped lithium niobate charge for growing single crystals]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2017, no. 38 (64), pp. 34–43. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Маслобоева — 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 (Technical), lead researcher;

L. G. Arutyunyan — lead engineer;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 09.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 09.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.