

## **Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития**

**М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, И. В. Бирюкова,  
О. Б. Щербина, В.Т. Калинин**

---

Для улучшения технико-экономических показателей технологии получения монокристаллов ниобата лития исследованы процессы синтеза однофазной гранулированной шихты ниобата лития с высоким насыпным весом. Проведено сравнение разных способов получения гранулированной шихты ниобата лития с высоким насыпным весом. Показана эффективность использования гранулированной шихты с высоким насыпным весом в производстве монокристаллов ниобата лития.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, гранулированная шихта, ниобат лития, выращивание монокристаллов

---

A research into synthesis of granulated lithium niobate charge with a high bulk weight is presented. Using a high-bulk weight lithium niobate granulated charge is attractive both economically and technically, which is demonstrated in this work. Comparative studies of various approaches to the production of high-bulk weight lithium niobate granulated charge have been carried out.

**Key words:** solid-phase synthesis, granulated charge, lithium niobate, single crystal growth.

---

### **Введение**

Главной проблемой при получении шихты ниобата лития является реализация методов синтеза, позволяющих получить высокочистый однофазный продукт с высокой степенью химической однородности и структурного совершенства, точно заданным соотношением основных компонентов, высоким насыпным весом и однородным составом гранулированной шихты.

Наиболее распространенный способ получения шихты ниобата лития включает твердофазное взаимодействие пентаоксида ниобия с карбонатом лития при нагревании в интервале температур 600 – 1100°C. Недостаток твердофазного синтеза заключается в сложности получения монофазного конечного продукта с абсолютно воспроизводимым отношением щелочной металл/ниобий. Полнота протекания реакции, степень однофазности и состав конечного продукта при этом зависят от величины зерен, однородности смеси, пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. Возможность неполного

прохождения твердофазного взаимодействия особенно актуальна в случае синтеза больших количеств исходной смеси, когда газоотвод из реакционной зоны затруднен. Присутствие примесных фаз вызывает образование неоднородностей плотности кластерного типа в монокристаллах и ухудшение физических характеристик оптических устройств, изготавливаемых на их основе.

Ниобат лития имеет широкую область гомогенности. Внутри нее электрофизические, оптические и нелинейнооптические свойства монотонно изменяются при изменении отношения щелочной металл/ниобий [1]. При твердофазном синтезе может иметь место неконтролируемое изменение этого отношения в конечном продукте, что обусловлено, в частности, неконтролируемой нестехиометрией пентаоксида ниобия по кислороду [2].

Другие известные способы получения ниобатов щелочных металлов (в частности, из водных перикислых или оксалатных растворов, а также из алколюлятов или фенолятов ниобия и щелочных металлов [3 – 7]) далеко не всегда позволяют устранить

недостатки твердофазного синтеза. Остается трудность получения строго заданного соотношения щелочной металл/ниобий, не всегда удается решить вопрос устранения примесных фаз. Использование органических растворителей ведет к повышенному содержанию углерода в продуктах синтеза, значительно удорожает процесс, делает его экологически небезопасным, особенно при массовом производстве. Метод синтеза ниобатов щелочных металлов в водных растворах электролитов [7] позволяет получить шихту достаточно высокой степени однородности, но не может гарантировать строго заданного соотношения основных компонентов.

В связи с вышеизложенным особенно актуально исследование процессов синтеза однофазной, химически однородной гранулированной шихты ниобата лития с высоким насыпным весом с целью улучшения технико-экономических показателей технологии производства монокристаллов ниобата лития. В настоящей работе проведены сравнительные исследования разных способов получения гранулированной шихты ниобата лития с высоким насыпным весом.

## Результаты и их обсуждение

В работе [8] нами были изучены процессы взаимодействия компонентов при образовании шихты ниобата лития в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  с применением методов термического анализа (дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА)), рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасного (ИК) спектроскопического и масс-спектрометрического анализов, определены режимы синтеза шихты ниобата лития.

Анализ данных РФА, ДТА, ТГ, ИК-спектрокопии, а также результатов обработки кинетики реакций с помощью формально-кинетической процедуры позволил предложить режимы синтеза порошковой шихты ниобата лития:

1. Отжиг пентаоксида ниобия при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, что позволяет существенно понизить концентрацию технологических примесей в пентаоксиде ( $\text{F}^-$  или  $\text{Cl}^-$  в зависимости от способа производства пентаоксида). Кроме того, при высокотемпературном отжиге происходит стабилизация пентаоксида в высокотемпературной полиморфной модификации, что сводит погрешность при взвешивании исходной реакционной смеси ( $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), связанную с дефицитом кислорода в  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  [2] к постоянной систематической ошибке.

2. Просушивание исходного карбоната лития до постоянного веса путем прокаливания в сушильном шкафу при  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

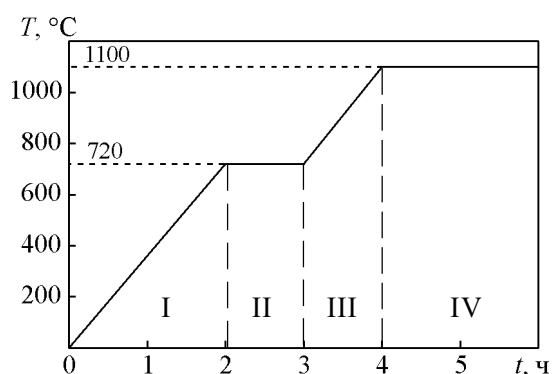


Рис. 1. Режим синтеза порошковой шихты ниобата лития из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48,6$  мол. %.

3. Взвешивание исходной реакционной смеси ( $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) с концентрацией  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48,6$  мол. %

$\left( \frac{[\text{Li}_2\text{O}]}{[\text{Nb}_2\text{O}_5]} \approx 0,946 \right)$ . Смешение и гомогенизация реакционной смеси в смесителе.

4. Легкое подпрессовывание смеси в тигель при помощи пуансона из органического стекла.

Синтез шихты происходит в следующем температурном режиме (рис. 1):

I. нагрев от  $T_{\text{комн}}$  до  $720^\circ\text{C}$  в течение 2 часов;  
 II. выдержка при  $\sim 720^\circ\text{C}$  в течение одного часа, что позволяет интенсифицировать процесс химического взаимодействия в присутствии жидкой фазы (плавление карбоната лития);

III. нагрев от  $\sim 720$  до  $1100^\circ\text{C}$  в течение 1 часа;  
 IV. выдержка при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. При этой температуре завершается синтез и происходит компактирование порошковой шихты ниобата лития.

Необходимость получения гранулированной шихты для производства монокристаллов ниобата лития обусловлена двумя основными факторами:

1. Возможностью неполного прохождения твердофазного взаимодействия даже при прокаливании шихты при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , особенно в случае синтеза больших количеств исходной смеси в замкнутом объеме, когда газоотвод из реакционной зоны затруднен. При этом в шихте наблюдается появление примесных фаз, обогащенных по ниобию ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ) и, соответственно, остается некоторое количество непрореагировавшего щелочного компонента. Последнее часто приводит к коррозии платинового тигля в процессе наплавления и появлению в расплаве платины (в некоторых случаях до 0,03 вес. %). Сама возможность получения гранулированной шихты обусловлена реологическими закономерностями спекания порошковых компактов, которые опре-

деляют температурные области уплотнения заготовок и перекристаллизации зерен, сопровождающейся резким увеличением их размеров. Процедура высокотемпературной грануляции во всех случаях приводит к получению однофазного, гомогенного (вследствие интенсификации диффузионных процессов в температурной области предплавления) продукта с однородным гранулированным составом. Образование в шихте крупных (до 1 мм), отделенных друг от друга гранул снимает проблему газоотвода из реакционной зоны и синтез проходит наиболее полно. Кроме того, процедура грануляции приводит к определенной “стандартизации” свойств шихты различного происхождения (за исключением, разумеется, примесного состава по катионной составляющей). В то же время, высокотемпературный отжиг шихты (~ 1250 °С) не приводит к заметному испарению лития. Состав гранулированной шихты, определяемый по  $T_{\text{Кюри}}$  (измеренной методами ДТА) в пределах ошибки измерения, соответствовал составу исходной порошковой шихты.

2. Вторым фактором является экономическая целесообразность использования гранулированной шихты вследствие ее высокого насыпного веса по сравнению с порошковой шихтой. Так, для подготовки цилиндрического тигля диаметром 120 мм к выращиванию монокристалла при использовании порошковой шихты требуется 4 наплавления. Для пополнения убыли расплава после выращивания кристалла требуется 2 наплавления. Таким образом, в технологически приемлемом цикле выращивания семи кристаллов из данной загрузки общее число наплавлений составляет шестнадцать. Помимо ускоренной амортизации платины, затрат на электроэнергию, потерь времени это приводит к необходимости увеличения количества платиновой оснастки, используемой в процессе выполнения определенной производственной программы выращивания кристаллов. Подобная ситуация с экономической точки зрения абсолютно неприемлема. С целью оптимизации технологии монокристаллов ниобата лития были подробно исследованы закономерности получения гранулированной шихты с высоким насыпным весом. Для ниобата лития температура аномальной рекристаллизации находится в температурной области предплавления (1240–1250 °С). Эксперименты проводили с целью определения температурных и временных режимов процесса, а также для определения условий получения гранулированной шихты с максимальным насыпным весом. Всего было проведено порядка 40 экспериментов по грануляции. Было установлено, что максимальный насыпной вес гранулированной шихты, больший в 2,5 раза насып-

ного веса порошковой шихты, получается при грануляции спеченных таблеток ниобата лития. Насыпной вес такой шихты составляет ~ 3,6 г/см<sup>3</sup>.

При грануляции предварительно синтезированной порошковой шихты ниобата лития насыпной вес гранулированной шихты был в 2,35 – 2,4 раза выше, чем у исходной порошковой.

И, наконец, при получении гранулированной шихты из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  в едином цикле синтез-грануляция ее насыпной вес оказался только в 2,15 – 2,25 раза выше, чем у порошковой шихты.

Таким образом, максимальный насыпной вес гранулированной шихты может быть достигнут при использовании таблеток ниобата лития, а наименьший — в цикле синтез-грануляция из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

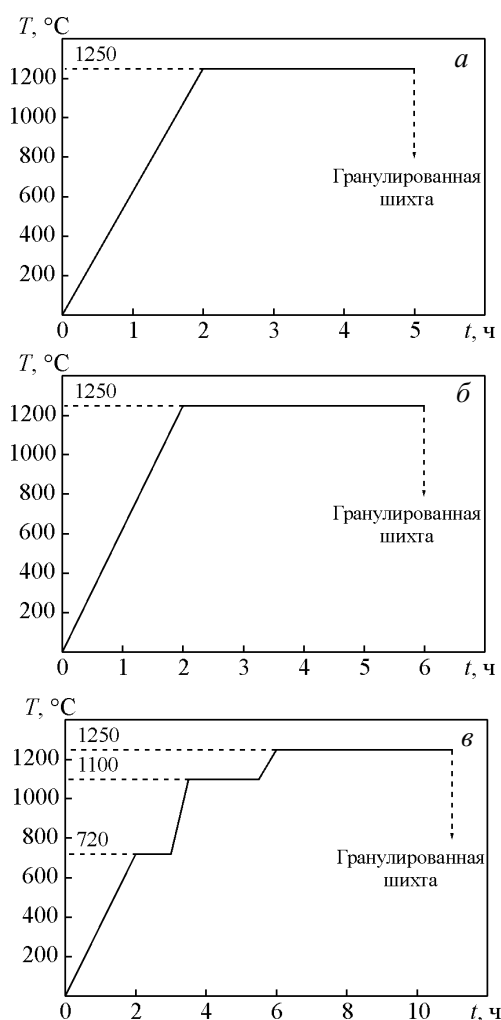


Рис. 2. Режим получения гранулированной шихты ниобата лития: а — из спеченных таблеток ниобата лития, б — из порошковой шихты ниобата лития, в — из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Температура грануляции во всех случаях находится в области предплавления и составляет 1240–1250°C. Время выдержки при максимальной температуре при грануляции таблеток — 3 часа, порошковой шихты — 4 часа и смеси пентаоксида ниобия и карбоната лития — 5 часов.

Были проведены испытания всех способов грануляции: из таблеток, шихты и смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ . Температурно-временные режимы процессов приведены на рис. 2 (а–в).

Несмотря на то, что наибольший насыпной вес может быть достигнут при получении гранулированной шихты из таблеток или порошковой шихты ниобата лития, эти способы не могут быть рекомендованы, поскольку требуют двух циклов нагрев-охлаждение (в первом случае, получение таблеток и, затем, грануляции, во втором — синтез шихты, и, затем, ее грануляция). Таким образом, процесс грануляции шихты занимает 2 дня, что в два раза снижает производительность синтеза шихты и существенно ухудшает экономические показатели технологии.

При использовании гранулированной шихты, полученной в едином цикле синтез – грануляция (то есть за один день) из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  даже при том, что такая шихта имеет меньший насыпной вес, чем полученная из спеченных таблеток или предварительно синтезированной шихты, может быть существенно снижено количество наплавлений при выращивании монокристаллов. Так, для цилиндрического тигля диаметром 120 мм достаточно двух наплавлений. Для компенсации потерь расплава после выращивания первого кристалла — одного. Таким образом, при выращивании 7 кристаллов из одной загрузки количество наплавлений составляет — 8, что в два раза меньше, чем при использовании порошковой шихты. Более того, наплавление тигля большого диаметра (180 мм) для выращивания кристаллов диаметром четыре дюйма осуществляется за один раз. Исходя из вышеизложенного, нами рекомендовано осуществлять синтез и грануляцию в одном технологическом цикле из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  по схеме, приведенной на рис. 2в.

## **Выводы**

С целью оптимизации технологии монокристаллов ниобата лития были подробно исследованы закономерности получения гранулированной шихты. Установлено, что для ниобата лития температура ано-

дальной рекристаллизации, позволяющей получить шихту ниобата лития с высоким насыпным весом, существенно улучшающую технико-экономические показатели технологии кристаллов, находится в температурной области предплавления (1240 – 1250°C). Показано, что максимальный насыпной вес гранулированной шихты может быть достигнут при использовании спеченных таблеток ниобата лития, несколько меньший при использовании порошковой шихты, а наименьший в цикле синтез-грануляция из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ . Тем не менее, исходя из временных параметров процесса грануляции рекомендовано осуществлять синтез и грануляцию в одном технологическом цикле из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ .

*Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00141.*

## **Литература**

1. Rauber A. Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current topics in material science. Amsterdam: North – Holland Publishing Company, 1978, p. 481 – 601.
2. Кузьминов Ю.А., Осико В.В. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития. Кристаллография. 1994, т. 39, № 3, с. 530 – 535.
3. Турова Н.Я., Яновская М.И. Оксидные материалы на основе алкоколятов металлов. Неорг.матер., 1983, т. 19, № 5, с. 693 – 706.
4. Kazumi K., Shideki M. Making composition of lithium and niobium at ratio of 1 to 1. Techno Jap. 1991, v. 24, no. 2, p. 80 – 88.
5. Туревская Е.П., Турова Н.Я., Новоселова А.В. Исследование образования этоксаниобатов лития и бария. Полимерия алкоколятов. Коор. Химия, 1983, т. 9, № 6, с. 755 – 761.
6. Shinichi H., Kazumi K. Synthesis of lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) by hydrolisis of metal alkoxides. Adv.Ceram. Mater., 1987, v. 2, no. 2, p. 142 – 145.
7. Иваненко В.И., Калинин В.Т., Маслбоев В.А., Удалова И.А., Локшин Э.П. Способ получения метаниобата и метатанталата лития. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. Патент 2088530. Российская Федерация, МКИ С 01 G33/00, 35/00, C01 D15/00. Опубл. 27.08.97. Бюл. № 24.
8. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. Санкт-Петербург: Наука, 2001 и 2002 (переиздание), 304 с.

**Палатников Михаил Николаевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий сектором. Специалист в области материаловедения функциональных материалов. E-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru.

**Сидоров Николай Васильевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), доктор физико-математических наук, ученое звание — старший научный сотрудник, заведующий сектором. Специалист в области материаловедения функциональных материалов, спектроскопии. E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru.

**Бирюкова Ирина Викторовна** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения функциональных материалов, выращивания монокристаллов. E-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru.

**Щербина Ольга Борисовна** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), научный сотрудник. Специалист в области материаловедения функциональных материалов. E-mail: shcerbina@chemy.kolasc.net.ru.

**Калинников Владимир Трофимович** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), академик, директор. Специалист в области материаловедения. E-mail: office@chemy.kolasc.net.ru.