

УДК 66.091:548.55:546.34

Оригинальная статья

## АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ , СИНТЕЗИРОВАННОЙ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

С.М. Маслобоева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального  
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а

<sup>2</sup>Филиал Мурманского арктического государственного университета в г. Апатиты  
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, ул. Лесная, 29  
sofia\_masloboeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.662

**Аннотация:** Проведен анализ исследований получения шихты ниобата лития, используемой для выращивания методом Чохральского кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ . Шихта синтезирована на основе прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$  разного генезиса. Приведены результаты исследований шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  методами рентгенофазового анализа, атомно-эмиссионного спектрографического анализа, газовой хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Установлено, что в изученных системах наблюдается равномерное распределение примеси магния в шихте, что приводит к получению кристаллов высокого оптического качества с коэффициентами распределения примеси выше единицы. Показано, что присутствие органических включений позволяет ввести больше магния в растущий кристалл. Результаты имеют важное значение в технологии выращивания монокристаллов ниобата лития при выборе способа синтеза шихты с целью использования полученных из нее кристаллов в конкретных областях техники.  
**Ключевые слова:** пентаоксид ниобия, генезис, легирование магнием, синтез шихты ниобата лития, распределение примеси, монокристалл, оптическое качество.

### 1. Введение и постановка задачи

К универсальным сегнетоэлектрическим материалам относится ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$ , который обладает превосходными электрооптическими, нелинейными и пьезоэлектрическими свойствами [1-3]. Известно, что нелегированный  $\text{LiNbO}_3$  обладает высокой фоторефракцией [4], которую можно существенно понизить за счет введения различных примесей металлов, например  $\text{Mg}$ , в концентрации, соответствующей «пороговому» значению ~5 мол.% [5-8]. В связи с этим в высокомошных лазерных устройствах используются легированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ , которые характеризуются более высоким порогом повреждения с сохранением их хороших оптических свойств. Опыт исследований показывает, что в технологии получения легированных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  важное значение имеет качество шихты, из которой осуществляют выращивание ниобата лития методом Чохральского. Шихта должна быть не только монофазной, но она должна

характеризоваться химически однородным распределением допирующей примеси. Метод, основанный на введении в шихту  $LiNbO_3$  примеси в виде ее оксида или другого соединения перед наплавлением тигля, не всегда позволяет получить оптически однородные монокристаллы, в которых концентрация примеси практически не меняется во всем объеме кристалла. В этом случае из-за дефектности структуры кристаллы  $LiNbO_3$  требуют дополнительной обработки, а также значительной отбраковки отдельных частей. Актуальным является использование в синтезе легированной шихты  $LiNbO_3$  метода гомогенного легирования [9], основанного на получении прекурсоров  $Nb_2O_5$ , в которые примесь вводится в процессе выделения  $Nb_2O_5$  из высокочистых ниобий содержащих растворов.

Данная работа посвящена изучению влияния генезиса прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$  на характеристики шихты  $LiNbO_3:Mg$ , синтезированной на их основе, что является важным для разработки эффективной технологии получения материалов на основе ниобата лития с целью их использования в различных областях науки и техники.

## 2. Результаты и обсуждение

Легированную шихту  $LiNbO_3:Mg$  для выращивания монокристаллов синтезировали из прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$ , полученных в различных системах. Для выделения  $Nb_2O_5$  использовали:

1. Раствор, содержащий  $Nb_2O_5 \sim 145$  г/л,  $F^- \sim 145$  г/л (система I), который получали растворением в  $HF$  (ос. ч.)  $Nb_2O_5$  (ос. ч.).

2. Высокочистые ниобий содержащие реэкстракты, полученные с использованием экстракционной технологии [10, 11] при переработке фторидно-сернокислых растворов состава, г/л:  $Nb_2O_5 \sim 140$ ,  $Li_2O \sim 46$ ,  $F^- \sim 145$ ,  $Fe \sim 0,05$ ,  $Ta \sim 0,25$ ,  $Ti \sim 0,52$ ,  $H_2SO_4 \sim 400$  (система II); и фторидно-солянокислых растворов состава, г/л:  $Nb_2O_5 \sim 137$ ,  $Li_2O \sim 44$ ,  $F^- \sim 96$ ,  $Fe \sim 0,32$ ,  $Ta \sim 0,2$ ,  $Ti \sim 0,44$ ,  $HCl \sim 92,5$  (система III). Экстрагентом служила смесь: 35% диметиламидов карбоновых кислот фракции  $C_{10} - C_{13}$ , 30% октанола-1, 35% разбавителя Эскайд.

Содержание примесей в реэкстракте (система II) составляло (в г/л):  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Co$   $(1-2) \cdot 10^{-4}$  и менее,  $Ta - 0,008 - 0,015$ ,  $Fe - (2-4) \cdot 10^{-4}$  при концентрации  $Nb_2O_5 \sim 100-120$ ,  $F^- \sim 100-120$ . В реэкстракте (система III) при концентрации  $Nb_2O_5 \sim 50-60$ ,  $F^- \sim 50$  г/л фиксировались аналогичные данные, как и в системе II, кроме  $Fe$   $(0,5 - 3 \cdot 10^{-3}$  г/л). Использовался метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе ELAN 9000 DRC-e.

На рис. 1 представлена технологическая схема получения шихты  $LiNbO_3:Mg$  для всех исследуемых систем. Примесь вводили в высокочистые  $Nb$ -содержащие растворы в виде  $MgO$  (ос. ч.), а затем проводили осаждение гидроксида ниобия 25%-ным раствором аммиака при значении  $pH=11\div 12$ . После фильтрации осадок промывали, сушили и прокаливали при  $1000^\circ C$ . Количество добавляемого в раствор  $MgO$  рассчитывали, исходя из заданного содержания в шихте ниобата лития и с учетом его потерь с фильтратом и промывными водами при получении прекурсора  $Nb_2O_5:Mg$ . Из результатов предварительно проведенных исследований с учетом потерь магния с фильтратом и промывными водами избыток  $MgO$  составлял 3% от расчетного значения [12].

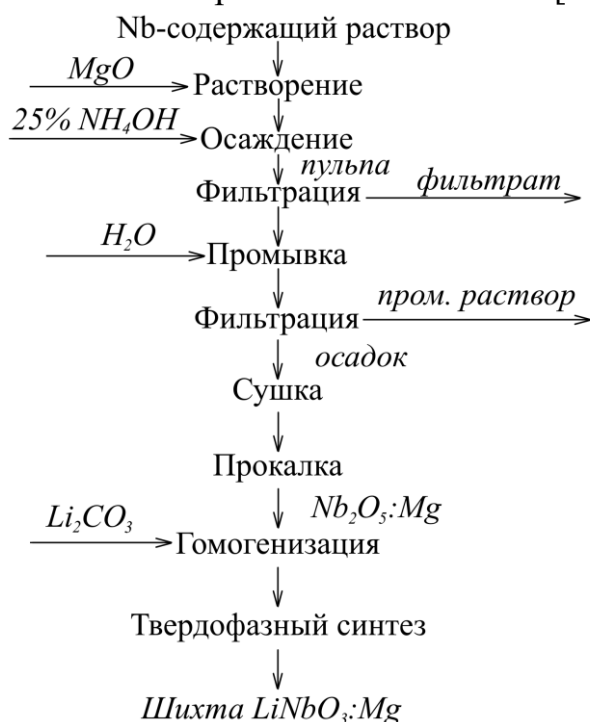


Рис. 1. Технологическая схема синтеза шихты  $LiNbO_3:Mg$  для выращивания монокристаллов.

По методике, представленной в [13], проводили синтез легированной магнием шихты ниобата лития путем добавления к прекурсор  $Nb_2O_5:Mg$  карбоната лития  $Li_2CO_3$  в количестве, соответствующем мольному отношению  $[Li_2O/Nb_2O_5] = 0,946$  (в пересчете на чистый  $Nb_2O_5$ ). Во всех системах получена гранулированная шихта  $LiNbO_3:Mg$  с высокой насыпной плотностью ( $\sim 2,8 - 3,4 \text{ г/см}^3$ ) и размером гранул около 1 мм.

В образцах прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$  концентрация допирующей примеси магния составляла  $Mg \leq 1 \text{ мас.}\%$ . Из них была синтезирована шихта  $LiNbO_3:Mg$  с содержанием  $Mg \leq 5,24 \text{ мол.}\%$ .

Образцы  $Nb_2O_5:Mg$  и  $LiNbO_3:Mg$  были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии. Из результатов РФА установлено [14], что для прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$  при концентрации  $Mg$  0,14 – 0,3 мас.% характер рентгенограмм соответствует чистому пентаоксиду ниобия, но, начиная с концентрации 0,5 мас.%  $Mg$  в  $Nb_2O_5$ , фиксируется появление новой фазы состава  $MgNb_2O_6$  [15]. При дальнейшем увеличении концентрации  $Mg$  до 0,94 мас.% содержание фазы  $MgNb_2O_6$  в  $Nb_2O_5$  возрастает. ИК-спектры также подтверждают образование второй фазы в рассматриваемом концентрационном диапазоне. Полученные данные были характерны для всех трех изученных систем (I, II и III). Исследования методом РФА шихты  $LiNbO_3:Mg$ , синтезированной на основе прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$ , свидетельствовали, что в пределах погрешности метода все образцы шихты по фазовому составу для всех систем представляли собой монофазный продукт, соответствующий фазе  $LiNbO_3$  [16].

Методом атомно-эмиссионного спектрографического анализа (прибор ДФС-13) определена концентрация примесей в  $Nb_2O_5:Mg$  для систем I и II (в мас.%):  $Mo, Zr, Al, Ti, Co < 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $Mn, Ni, Cu, V < 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $Fe \leq 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $Cr, Pb, Sn < 3 \cdot 10^{-4}$ ;  $Ta \leq 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $Si (1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ ;  $Ca < 1 \cdot 10^{-3}$ . Аналогичные результаты были получены и для системы III, за исключением концентрации железа ( $[Fe] = 6 \cdot 10^{-3}$  мас.%), которая превышала в  $\sim 10$  раз результат для систем I и II. Индивидуальное содержание микропримесей в шихте  $LiNbO_3:Mg$  во всех системах находилось на уровне, мас.%:  $Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Al$  менее  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $Ta$  менее  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $Ca, Si$  менее  $1 \cdot 10^{-3}$ . Однако концентрация железа составляла  $[Fe] < 2 \cdot 10^{-4}$  мас.% (системы I и II) и  $[Fe] = 5 \cdot 10^{-3}$  мас.% (система III). Концентрация магния в образцах  $Nb_2O_5:Mg$  и  $LiNbO_3:Mg$  по данным МС-ИСП соответствовала заданным значениям. Состав шихты  $LiNbO_3:Mg$  во всех изученных системах соответствовал области конгруэнтного плавления. По данным гравиметрического анализа, проводимого на растворах, полученных из твердых образцов шихты, концентрации  $Nb$  в  $LiNbO_3:Mg$  варьировались от 62,1 до 62,34, а содержание  $Li$  составляло 4,38 – 4,4. Синтезированные образцы шихты  $LiNbO_3:Mg$  были исследованы на присутствие следов органических соединений методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на хромато-масс-спектрометре GCMS- QP2010 фирмы SHIMADZU с программным обеспечением для обработки данных и базами данных NIST 27. Результаты анализа свидетельствовали о наличии  $N,N$ -диметиламидов в образцах  $LiNbO_3:Mg$

систем II и III (см. рис. 2), в то время как в шихте (система I) они не были обнаружены, т.к. использовался  $Nb_2O_5$ , полученный по хлорной технологии при переработке лопаритового концентрата. Таким образом, даже высокие температуры ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ) при синтезе из прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$  (системы II и III) шихты  $LiNbO_3:Mg$  не повлияли на полное удаление органических включений в составе этих продуктов.

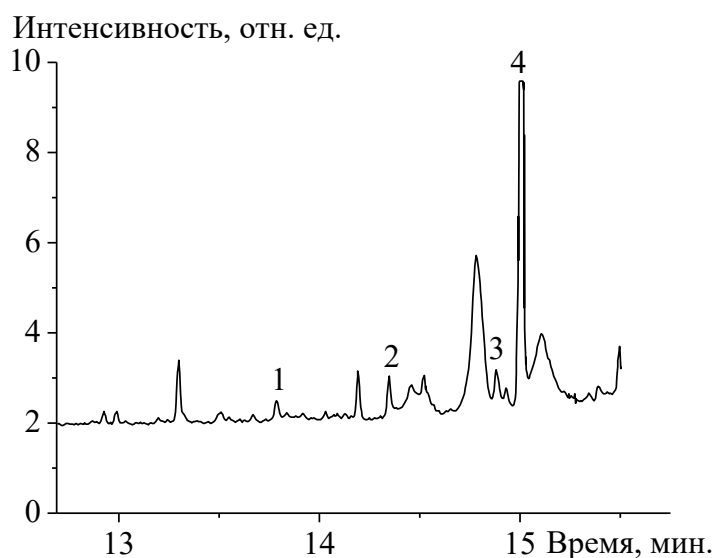


Рис. 2. Хроматограмма, полученная методом ГХ-МС на образце шихты  $LiNbO_3:Mg$  [4,61 мол.%  $Mg$ ] (система II). 1, 2, 3, 4 – следы  $N,N$ -диметламидов.

Из данных дифференциально-термического анализа, проведенного на синхронном анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур  $30 - 1400^\circ\text{C}$  при скорости нагрева образцов  $15$  град/мин в воздушной атмосфере, следует, что температура плавления шихты ниобата лития, соответствующая эндоэффектам на термограммах, для всех изученных систем при содержании магния в шихте  $LiNbO_3:Mg$  [ $Mg$ ] =  $4,54$  мол.% (система I), [ $Mg$ ] =  $4,61$  мол.% (система II) и [ $Mg$ ] =  $5,05$  мол.% система (III) находилась в пределах  $1267 - 1272^\circ\text{C}$ .

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) на приборе ELAN-9000 DRC-e) изучено распределение примеси магния во всех образцах шихты  $LiNbO_3:Mg$ . Результаты исследований показали, что значения среднеквадратичного отклонения результатов анализа  $S_r$ , по которым оценивали распределение легирующей примеси в  $LiNbO_3:Mg$ , составляло  $4,5 - 7\%$ , что не превышает погрешности данного метода (до  $10\%$ ). Дисперсия воспроизводимости интенсивности аналитического сигнала, определенная из величины относительного стандартного отклонения не зависела от скорости и шага сканирования; была не более, чем при анализе химически однородного

стандарта SRM NIST 612; не более, чем дисперсия результатов анализа стекол и шлифов геологических образцов при ЛА-МС-ИСП. Эти данные подтверждает химическую однородность исследуемых образцов шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  по макропримеси. На рис. 3 показано изменение аналитического сигнала изотопов  $\text{Mg}$  в ходе ЛА-ИСП-МС анализа. Аналогичный характер имели графики при анализе всех исследуемых образцов шихты, содержащих  $\text{Mg}$ .

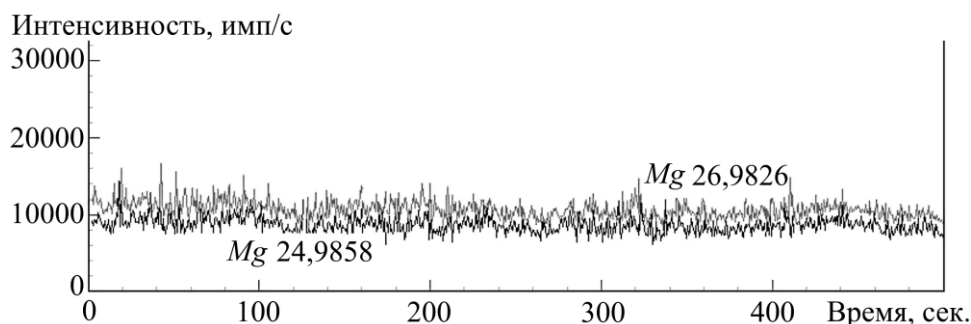


Рис. 3. Изменение интенсивности аналитического сигнала изотопов  $\text{Mg}$  при пошаговой лазерной абляции (шаг 7-9 мкм) по поверхности таблетированного образца:  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  [4,61 мол.%  $\text{Mg}$ ] (система II). Диаметр лазерного пучка 155 мкм, частота следования импульсов 8 Гц, мощность лазерного импульса 80%.

Из шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  с концентрациями  $[\text{Mg}] = 4,54$  мол.% (система I),  $[\text{Mg}] = 4,61$  мол.% (система II) и  $[\text{Mg}] = 5,0$  мол.% (система III) со скоростью вытягивания 1,1 мм/ч и скоростью вращения 14 об./мин в направлении (001) в одинаковых условиях выращены методом Чохральского монокристаллы ниобата лития диаметром 30 мм и длиной цилиндрической части ~40 мм. Установлено, что концентрация магния и эффективный коэффициент распределения выше в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , полученных с использованием систем II и III по сравнению с кристаллами (система I). В то же время, кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (система III) имели легкую красно-коричневую окраску, а кристаллы (система I и II) с концентрацией  $\text{Fe} \leq 2 \cdot 10^{-4}$  мас.% в исходной шихте были абсолютно бесцветны. Для всех кристаллов была характерна высокая оптическая однородность, что подтверждается результатами, приведенными в [11, 17].

### 3. Заключение

Установлено, что использование прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ , полученных в системах I и II, позволяет провести синтез шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  со значительно меньшим содержанием железа, чем в системе III. Однако сравнение данных по кристаллам, выращенным из шихты (системы II и III), показывает, что более высокое содержание примеси железа способствует более однородному вхождению магния в процессе роста

кристалла. Кроме того, кристаллы, содержащие железо, могут найти широкое применение в оптической голографии [18]. Показано, что присутствие органических соединений в шихте  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (системы II и III), для которых характерен ковалентный тип связи, по-видимому, приводит к разным структурам и размерам кластеров, образующихся в расплаве различного генезиса, что, в свою очередь, должно оказывать влияние на свойства выращенных кристаллов. Наиболее перспективной для разработки эффективной технологии получения материалов на основе легированного магнием ниобата лития является использование шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , синтезированной на основе прекурсоров, выделенных экстракционным методом. Однако, шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , полученная при переработке фторидно-сернокислых растворов (система II), имеет преимущества, т.к. область применения выращенных из нее легированных магнием кристаллов ниобата лития значительно шире, чем кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (система III) с повышенным содержанием железа.

#### Библиографический список:

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. Lines, M.E. Principles and applications of ferroelectrics and related materials / M.E. Lines, A.M. Glass. – Oxford: Clarendon Press, 1977. – 680 p. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
3. Volk, T. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
4. Сидоров, Н.В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
5. Коханчик, Л.С. Особенности формирования доменов под электронным лучом в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  / Л.С. Коханчик, Е.В. Емелин, М.Н. Палатников // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 6. – С. 669-674. DOI: 10.7868/S0002337X15060081.
6. Shur, V.Ya. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040604-1-040604-22. DOI: 10.1063/1.4928591.
7. Kemlin, V. Dual-wavelength source from 5 %  $\text{MgO}:\text{PPLN}$  cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals / V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray et al. // Optics Express. – 2013. – V. 21. – I. 23. – P. 28886-28891. DOI: 10.1364/OE.21.028886.
8. Murray, R.T. High average power parametric wavelength conversion at 3,31–3,48  $\mu\text{m}$  in  $\text{MgO}:\text{PPLN}$  / R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor // Optics Express. – 2017. – V. 25. – I. 6. – P. 6421-6430. DOI: 10.1364/OE.25.006421.
9. Маслобоева, С.М. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, Д.В. Иваненко // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 38 (64). – С. 34-43.
10. Маслобоева, С.М. Получение высокочистого оксида ниобия (V) при разложении ортониобата лития во фторидно-сернокислотной среде / С.М. Маслобоева, Л.Г. Арутюнян // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2010. – Т. 13. – № 4/2. – С. 907-912.
11. Palatnikov, M.N. Effect of the method used to prepare solid precursors  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$  on the Characteristics of  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  crystals produced on their basis / M.N. Palatnikov, S.M. Masloboeva, I.V. Biryukova et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 59. – I. 3. – P. 178-182. DOI: 10.1134/S0036023614030176.
12. Маслобоева, С.М. Синтез и строение оксида ниобия (V), легированного катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  /

- С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, П.Г. Чуфырев // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 8. – С. 1264-1268.
13. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб: Наука, 2002. – 304 с.
14. **Маслобоева, С.М.** Исследование фазового состава пентаоксидов ниобия, допированных катионами  $Mg^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  / С.М. Маслобоева, Г.И. Кадырова, О.А. Залкинд, В.Я. Кузнецов // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 123-126.
15. **Horowitz, H.S.** Low-temperature synthesis route to  $MgNb_2O_6$  / H.S. Horowitz // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – V. 71. – I. 5. – P. C-250-C-251. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05070.x.
16. **Hsu, R.** Synchrotron x-ray studies of  $LiNbO_3$  and  $LiTaO_3$  / R. Hsu, E.N. Maslen, D. du Boulay, N. Ishizawa // Acta Crystallographica Section B. Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 1997. – V. 53. – P. 420-428. DOI: 10.1107/S010876819600777X.
17. **Сидоров, Н.В.** Влияние способа легирования на однородность и оптические свойства кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  / Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 383-391. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.383.
18. **Никоноров, Н.В.** Голографические оптические компоненты на основе фоторефрактивных кристаллов и стекол: сравнительный анализ и перспективы развития / Н.В. Никоноров, В.М. Петров // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – № 4. – С. 385-392. DOI: 10.21883/OS.2021.04.50764.290-20.

#### References:

1. Kuz'minov Yu.S. *Elektroopticheskij i nelinejnoopticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 264 p. (In Russian).
2. Lines M.E., Glass A.M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford, Clarendon Press., 1977, 680 p. DOI:10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
3. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
4. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
5. Kokhanchik L.S., Emelin E.V., Palatnikov M.N. Domain formation in heavily doped  $LiNbO_3:Mg$  crystals exposed to an electron beam, *Inorganic Materials*. 2015, vol. 51, issue 6, pp. 607-612. DOI: 10.1134/S0020168515060084.
6. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040604-1-040604-22. DOI: 10.1063/1.4928591.
7. Kemlin V., Jegouso D., Debray J. et al. Dual-wavelength source from 5%  $MgO$  :PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals, *Optics Express*, 2013, vol. 21, issue 23, pp. 28886-28891. DOI: 10.1364/OE.21.028886.
8. Murray R.T., Runcorn T.H., Guha S., Taylor J.R. High average power parametric wavelength conversion at 3,31–3,48  $\mu m$  in  $MgO$ :PPLN, *Optics express*, 2017, vol. 25, issue 6, pp. 6421-6430. DOI: 10.1364/OE.25.006421.
9. Masloboeva S.M., Palatnikov M.N., Arutyunyan L.G., Ivanenko D.V. Metody polucheniya legirovannoj shikhty niobata litiya dlya vyrashchivaniya monokristallov [Methods for producing doped lithium niobate charge for growth of single crystals], *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2017, issue 38 (64), pp. 34-43. (In Russian).
10. Masloboeva S.M., Arutyunyan L.G. Poluchenie vysokochistogo oksida niobiya (V) pri razlozhenii ortonioabata litiya vo floridno-ternokislotnoj srede [Obtaining high-purity niobium (V) oxide by decomposition of lithium orthoniobate in a fluoride-sulfuric acid medium], *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Murmansk State Technical University], 2010, vol. 13, issue 4/2, pp. 907-912. (In Russian).
11. Palatnikov M.N., Masloboeva S.M., Biryukova I.V. et al. Effect of the method used to prepare solid precursors  $Nb_2O_5:Mg$  on the characteristics of  $LiNbO_3:Mg$  crystals produced on their basis, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 59, issue 3, pp. 178-182. DOI: 10.1134/S0036023614030176.
12. 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, issue 8, pp. 1194-1198. DOI: 10.1134/S0036023611080183.



13. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. *Segnetoelektricheskie tverdye rastvory na osnove oksidnykh soedinenij niobiya i tantala* [Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum], St. Petersburg, Nauka Publ., 2002, 304 p. (in Russian).
14. Masloboeva S.M., Kadyrova G.I., Zalkind O.A., Kuznetsov V.Ya. Issledovanie fazovogo sostava pentaoksidov niobiya, dopirovannykh kationami  $Mg^{2+}$  i  $Gd^{3+}$  [Investigation of the phase composition of niobium pentoxides doped with  $Mg^{2+}$  and  $Gd^{3+}$  cations], *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Murmansk State Technical University], 2013, vol. 16, issue 1, pp. 123-126. (In Russian).
15. Horowitz H.S. Low-temperature synthesis route to  $MgNb_2O_6$ , *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, vol. 71, issue 5, pp. C-250-C-251. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05070.x.
16. Hsu R., Maslen E.N., du Boulay D., Ishizawa N. Synchrotron x-ray studies of  $LiNbO_3$  and  $LiTaO_3$  // *Acta Crystallographica Section B. Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 1997, vol. 53, pp. 420-428. DOI: 10.1107/S010876819600777X.
17. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. Vliyanie sposoba legirovaniya na odnorodnost' i opticheskie svoystva kristallov  $LiNbO_3:Mg$  [Influence of the method of doping on uniformity and optical properties of  $LiNbO_3:Mg$  crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 383-391. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.383. (In Russian).
18. Nikonov N.V., Petrov V.M. Holographic optical components based on photorefractive crystals and glasses: comparative analysis and development prospects, *Optics and Spectroscopy*, 2021, vol. 129, issue 5, pp. 530-537. DOI: 10.1134/S0030400X21040172.

*Original paper*

**ANALYSIS OF INVESTIGATIONS OF THE LITHIUM NIOBATE CHARGE  $LiNbO_3:Mg$   
SYNTHESIZED ON THE BASIS OF  $Nb_2O_5:Mg$  PRECURSORS OF DIFFERENT GENESIS**

S.M. Masloboeva

*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

*Apatity branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.662

**Abstract:** An analysis was made of studies on the preparation of a charge of lithium niobate used for growing crystals  $LiNbO_3:Mg$  by the Czochralski method. The charge was synthesized on the basis of precursors  $Nb_2O_5:Mg$  of different genesis. The results of studies of the mixture by X-ray phase analysis, atomic emission spectrographic analysis, gas chromatography-mass spectrometry, mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation are presented. It has been established that in the studied systems, a uniform distribution of magnesium impurities in the charge is observed, which leads to the production of crystals of high optical quality with impurity distribution coefficients above unity. It has been shown that the presence of organic inclusions makes it possible to introduce more magnesium into the growing crystal. The results are of great importance in the technology of growing single crystals of lithium niobate when choosing a method for the synthesis of a charge in order to use the crystals obtained from it in specific areas of technology.

**Keywords:** niobium pentoxide, genesis, doping with magnesium, synthesis of lithium niobate charge, impurity distribution, single crystal, optical quality.

*Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»; доцент кафедры общих дисциплин Апатитского филиала Мурманского арктического государственного университета*

*Sofia M. Masloboeva – Ph. D., Assistant professor, Senior Researcher of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»; Assistant professor of the Department of General Disciplines Apatity Branch of the Murmansk Arctic State University*

Поступила в редакцию/received: 24.06.2022; после рецензирования/revised: 23.07.2022; принята/accepted 28.07.2022.