

УДК 546.882'662'46 : 541.12.01

Исследование фазового состава пентаоксидов ниобия, допированных катионами Mg^{2+} и Gd^{3+}

С.М. Маслбоева, Г.И. Кадырова, О.А. Залкинд, В.Я. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация. В работе методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучен фазовый состав лигатур $Nb_2O_5:Mg$ и $Nb_2O_5:Gd$ в диапазоне концентраций $0.05 \div 1$ мас.% Mg в Nb_2O_5 и $0.1 \div 4$ мас.% Gd в Nb_2O_5 . Определено значение содержания магния в пентаоксиде ниобия, при котором начинается образование второй фазы $MgNb_2O_6$. Показано, что в исследуемой области концентраций гадолиния существует только низкотемпературная модификация Nb_2O_5 . Результаты имеют большое значение для получения монофазной шихты ниобата лития и выращивания из нее однородных легированных монокристаллов с улучшенными свойствами.

Abstract. In this work the XPA method and IR spectroscopy have been used to study the phase composition of $Nb_2O_5:Mg$ and $Nb_2O_5:Gd$ alloys in the concentration range of $0.05 \div 1$ mass.% Mg in Nb_2O_5 and $0.1 \div 4$ mass.% Gd in Nb_2O_5 . The content of magnesium in niobium pentoxide at which the second phase, $MgNb_2O_6$, begins to form has been determined. It has been shown that in the studied gadolinium concentration range there exists only a low-temperature Nb_2O_5 modification.

Ключевые слова: ниобат лития, пентаоксид ниобия, легирующая примесь, магний, гадолиний, фазовый состав
Key words: lithium niobate, niobium pentoxide, doping impurity, magnesium, gadolinium, phase composition

1. Введение

Ниобат лития (НЛ) относится к материалам, сочетающим в себе уникальные акустооптические, электрооптические и нелинейные свойства, которые существенно можно изменять за счет введения различных легирующих катионов металлов, например Mg^{2+} , Zn^{2+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Gd^{3+} , Er^{3+} и т.д. (Кузьминов, 1975; 1987; Сидоров и др., 2003). Существуют различные способы подготовки шихты для выращивания легированных монокристаллов НЛ (Палатников и др., 2000; Маслбоева и др., 2011). Однако получение кристаллов оптического качества с высокой однородностью состава и заданной концентрацией легирующей примеси представляет собой сложную технологическую задачу. Как правило, в литературе основное внимание уделяется параметрам роста и термодинамическим свойствам расплава. В то же время, генезис исходных компонентов и технология синтеза шихты ниобата лития могут оказывать существенное влияние на оптические свойства и однородность распределения допирующих примесей в кристалле.

Для получения гомогенно легированной примесью Mg^{2+} и Gd^{3+} шихты ниобата лития, используемой в дальнейшем для выращивания монокристаллов НЛ, были предложены способы, подробно описанные в работе (Маслбоева и др., 2011). В этом случае получали лигатуры $Nb_2O_5:Mg$ и $Nb_2O_5:Gd$ с различным содержанием магния и гадолиния в пентаоксиде ниобия.

Данная работа посвящена изучению фазового состава лигатур $Nb_2O_5:Mg$ и $Nb_2O_5:Gd$ с концентрациями допирующих примесей $Mg^{2+} \leq 1$ мас.% в Nb_2O_5 или ≤ 5.24 мол.% в $LiNbO_3$ и $Gd^{3+} < 4$ мас.% в Nb_2O_5 или < 3.5 мас.% в $LiNbO_3$.



Рис. 1. Схема получения образцов пентаоксидов ниобия, допированных катионами Mg^{2+}

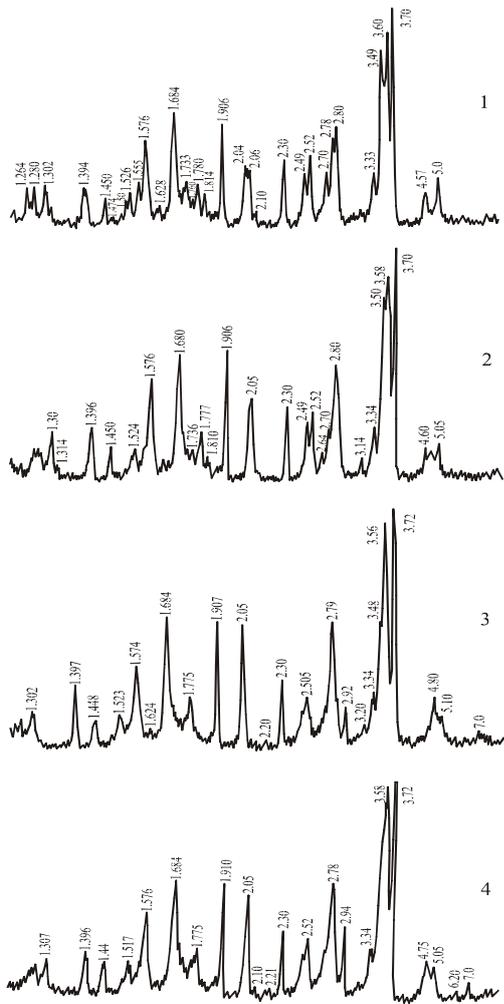


Рис. 2. Рентгенограммы образцов пентаоксида ниобия с примесью Mg^{2+}
 1 – Nb_2O_5 ; 2 – Nb_2O_5 ; 0.14 мас.% Mg;
 3 – Nb_2O_5 ; 0.5 мас.% Mg; 4 – Nb_2O_5 ; 0.94 мас.% Mg

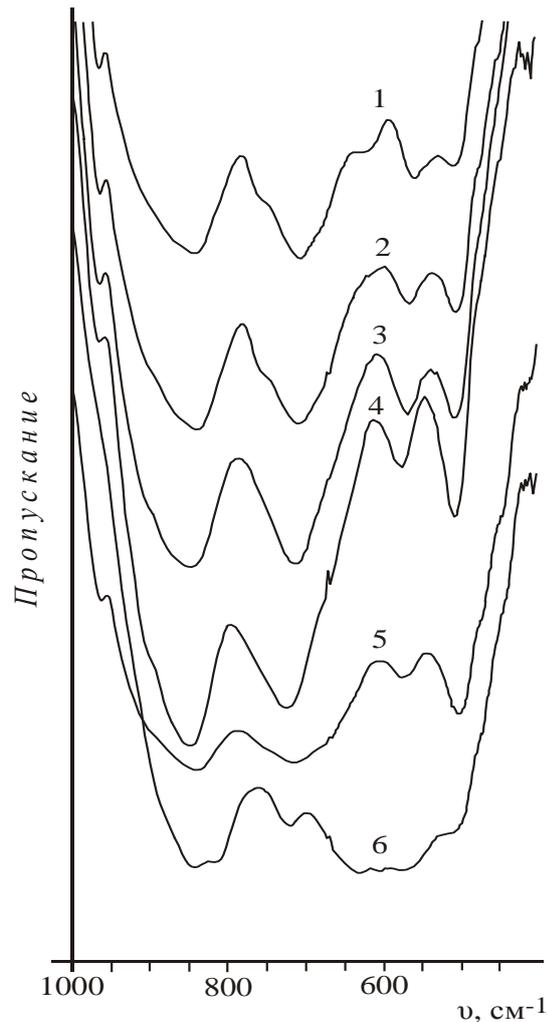


Рис. 3. ИК-спектры образцов пентаоксида ниобия с примесью Mg^{2+}
 1 – Nb_2O_5 ; 2 – Nb_2O_5 ; 0.14 мас.% Mg;
 3 – Nb_2O_5 ; 0.3 мас.% Mg; 4 – Nb_2O_5 ; 0.5 мас.% Mg;
 5 – Nb_2O_5 ; 0.94 мас.% Mg; 6 – Nb_2O_5 ; 1 мас.% Mg

2. Методы и результаты исследований

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr.

Образцы пентаоксида ниобия с примесью Mg^{2+} получали в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Оксид магния "осч" вводили в высокочистый реэкстракт из расчета его содержания $0.05 \div 1 \text{ мас.}\% \text{ Mg}$ в Nb_2O_5 . В выбранном диапазоне концентраций оксид магния полностью растворялся. Из раствора, содержащего магний, осаждали гидроксид ниобия 25%-ным раствором NH_4OH , который затем промывали деионизованной водой репульсацией 3 раза при отношении $T:V_{ж} = 1:3 \div 5$, сушили и прокаливали при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2, 3 представлены рентгенограммы и ИК-спектры образцов Nb_2O_5 с различным содержанием Mg соответственно. При концентрации Mg 0.14-0.3 мас.% характер рентгенограмм не меняется и соответствует чистому пентаоксиду ниобия (Kato, 1976). Однако, начиная с концентрации 0.5 мас.% Mg в Nb_2O_5 , на рентгенограммах фиксируются рефлексы 2.92 и 2.20, свидетельствующие о появлении новой фазы состава $MgNb_2O_6$ (рис. 2, кривая 3) (Horowitz, 1988). Другие рефлексы этой фазы накладываются на рефлексы основной фазы Nb_2O_5 . При дальнейшем увеличении концентрации Mg до 0.9 мас.% содержание фазы $MgNb_2O_6$ в Nb_2O_5 возрастает (рис. 2, кривая 4).

ИК спектры образцов, содержащих $0 \div 0.3$ мас.% Mg, так же, как и рентгенограммы, идентичны друг другу (рис. 3, кривые 1-3). При концентрации Mg 0.5 мас.% увеличивается интенсивность полосы при 500 см^{-1} , а полоса при 707 см^{-1} смещается в коротковолновую область до 723 см^{-1} (рис. 3, кривая 4). Согласно данным РФА, наблюдаемые изменения в спектрах вызваны появлением новой фазы состава MgNb_2O_6 . Дальнейшее повышение концентрации Mg до 0.9 мас.% приводит к уширению полос при 836 см^{-1} и 723 см^{-1} , а также к значительному снижению интенсивности полос при 568 и 501 см^{-1} (рис. 3, кривая 5). Фиксируемые изменения можно объяснить аморфизацией структуры Nb_2O_5 с увеличением содержания новой фазы.

Образцы пентаоксида ниобия с примесью Gd^{3+} получали в диапазоне концентраций от 0.5 до 4 мас.% Gd в Nb_2O_5 в соответствии со схемой, приведенной на рис. 4. Из реэкстрактов осаждением 25%-ным раствором NH_4OH до значения $\text{pH} = 9-10$ выделяли высокочистый гидроксид ниобия и осуществляли его трехкратную промывку деионизованной водой от ионов аммония и фтора. Влажный (~65 %) гидроксид Nb смешивали с растворами $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, содержащими заданное количество Gd при соотношениях жидкой и твердой фаз $T:V_{\text{ж}} = 1:3 \div 5$. Процесс проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании в течение $t = 1$ ч. Полученную пульпу фильтровали; осадок промывали репульпацией деионизованной водой при $T:V_{\text{ж}} = 1:5$, сушили и прокаливали при $t = 1000$ °C.

По данным РФА, не обнаружено отличий в рентгенограммах образцов, содержащих Gd, от номинально чистого Nb_2O_5 , структура которого относится к ромбической сингонии (низкотемпературная модификация) с параметрами решетки: $a = 6.175$, $b = 29.175$, $c = 3.930$; пространственная группа *Pbam* (Kato, Tamura, 1975). Можно предположить, что в пределах концентраций $0.1 \div 4$ мас.% Gd в Nb_2O_5 образуются твердые растворы, в которых катион Gd^{3+} входит в структуру Nb_2O_5 , замещая Nb^{5+} . На это косвенно указывают результаты рентгенофлуоресцентного и масс-спектрометрического методов анализа (табл.), в соответствии с которыми примесь Gd практически полностью переходит в Nb_2O_5 .

Таблица. Распределение гадолиния в оксид ниобия(V) при получении $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Gd}$ (концентрация Nb_2O_5 в реэкстракте 101.2 г/л, объем реэкстракта – 20 мл)

№ опыта	Навеска Gd_2O_3 для приготовления раствора $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, г	Содержание Gd по расчету, мас.%		Содержание Gd в Nb_2O_5 по данным рентгенофлуоресцентного анализа, мас.%	Содержание Gd в Nb_2O_5 по данным масс-спектрометрического анализа, мас.%
		LiNbO_3	Nb_2O_5		
1	0.0026	0.1	0.11	0.105	0.12
2	0.013	0.5	0.55	0.566	0.497
3	0.026	1.0	1.1	0.934	0.97
4	0.042	1.84	1.77	1.80	1.87
5	0.08	3.0	3.3	3.454	3.56
6	0.094	3.5	3.85	4.08	3.90

На рис. 5 приведены ИК спектры допированных гадолинием пентаоксидов ниобия. На них также не обнаружено каких-либо изменений по сравнению со спектрами номинально чистого Nb_2O_5 , за исключением высоких содержаний Gd (свыше 3 мас.%), где наблюдается некоторое размытие полос поглощения Nb-O, что, по-видимому, свидетельствует о начинающейся аморфизации структуры Nb_2O_5 .

3. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при концентрации $\text{Mg} \geq 0.5$ мас.% наряду с основной фазой Nb_2O_5 образуется фаза MgNb_2O_6 , доля которой в пентаоксиде ниобия увеличивается с ростом содержания магния. Таким образом, для достижения "пороговых" концентраций магния в LiNbO_3 (5-6 мол.%), при которых существенно изменяются свойства ниобата лития (например, резко уменьшается значение фоторефрактивного эффекта), необходима разработка способа, позволяющего в лигатурах $\text{Nb}_2\text{O}_5:0.5 \div 1$ мас.% Mg получать монофазный продукт.

Результаты анализа рентгенограмм и ИК-спектров как номинально чистого пентаоксида ниобия, так и допированного катионами Gd^{3+} , свидетельствуют, что в них практически отсутствуют какие-либо отличия. Полученные лигатуры $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Gd}$ могут быть непосредственно использованы для синтеза монофазной шихты ниобата лития и выращивания из нее монокристаллов конгруэнтного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта "Ведущие научные школы" (проект НШ 1937.2012.3).

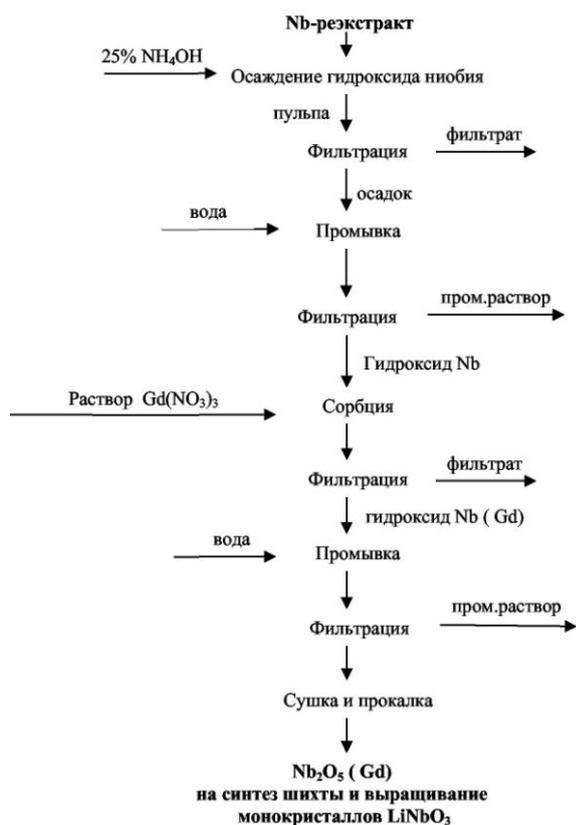


Рис. 4. Схема получения образцов пентаоксидов ниобия, допированных катионами Gd^{3+}

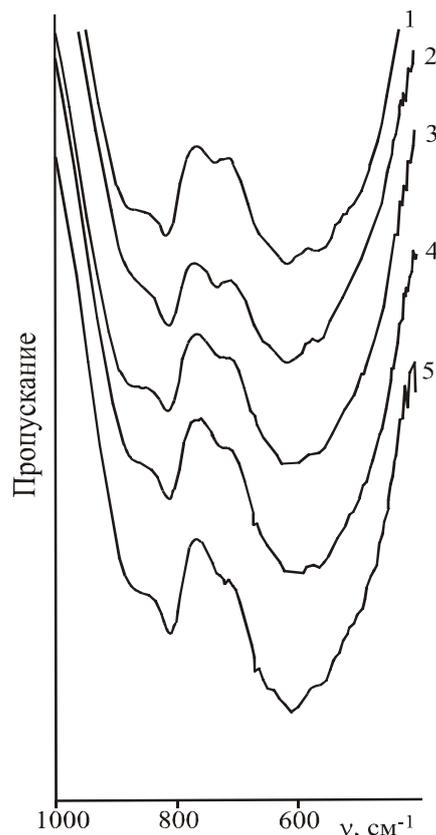


Рис. 5. ИК-спектры образцов пентаоксида ниобия с примесью Gd^{3+}
 1 – Nb_2O_5 ; 2 – Nb_2O_5 : ~0.5 мас.% Gd;
 3– Nb_2O_5 : ~1 мас.% Gd; 4 – Nb_2O_5 : ~1.8 мас.% Gd;
 5 – Nb_2O_5 : ~3.4 мас.% Gd

Литература

- Horowitz H.S.** Low-temperature synthesis route to $MgNb_2O_6$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, p.250-251, 1988.
- Kato K.** Structure refinement of $H-Nb_2O_5$. *Acta Crystallogr. Sec.B*, v. 32, p.764-767, 1976.
- Kato K., Tamura S.** Die Kristallstruktur von $T-Nb_2O_5$. *Acta Crystallogr. Sec.B*, v. 31, p.673, 1975.
- Кузьминов Ю.С.** Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. *М., Наука*, 224 с., 1975.
- Кузьминов Ю.С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. *М., Наука*, 264 с., 1987.
- Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г.** Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} . *Журнал неорганической химии*, т. 56, № 8, с.1-5, 2011.
- Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т.** Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов. *Цветные металлы*, № 10, с.54-60, 2000.
- Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. *М., Наука*, 250 с., 2003.