



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012129111/05, 10.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.07.2012

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **МАСЛОБОВА С.М., КАЛИННИКОВ В.Т. Новые технологические подходы к получению легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов, Химическая технология: Сб. тез. докл. IV Всероссийской конференции по химической технологии, 18-23 марта 2012 г., Межд. Ассоциация Академий наук РАН, т.1. - М., 2012, с.64-66. SU 1724581 A1, 07.04.1992. SU 1275931 A1, 15.11.1993. SU 361677 A, 15.08.1974. UA 16591 A1, 29.08.1997.**

Адрес для переписки:

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,  
Академгородок, 26а, ФГБУН Институт  
химии и технологии редких элементов и  
минерального сырья им. В.И. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, патентный  
отдел, В.П. Ковалевскому

(72) Автор(ы):

**Палатников Михаил Николаевич (RU),  
Маслобоева Софья Михайловна (RU),  
Арутюнян Лариса Геннадьевна (RU),  
Кравченко Оксана Эдуардовна (RU),  
Бирюкова Ирина Викторовна (RU),  
Макарова Ольга Викторовна (RU),  
Ефремов Илья Николаевич (RU),  
Калинников Владимир Трофимович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии и  
технологии редких элементов и  
минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра Российской  
академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ**

(57) Реферат:

(57) Изобретение относится к способу получения соединений редких элементов, в частности шихты ниобата лития, которая может быть использована для выращивания монокристаллов методом вытягивания из расплава. В высокочистый ниобийсодержащий раствор вводят оксид магния в количестве, обеспечивающем его содержание 3-6 мол.% в шихте ниобата лития, согласно соотношению  $Nb_2O_5:MgO=1:0,0091-0,0186$ . В полученный раствор добавляют раствор аммиака до обеспечения pH 12-13. Отделяют

гидроксидный осадок и промывают его деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:2-5 до pH промывного раствора 7-8. Промытый гидроксидный осадок прокаливают при температуре 1100-1350°C с образованием легированного магнием порошкообразного пентаоксида ниобия, который смешивают с карбонатом лития в мольном соотношении 1,04-1,09:1. Смесь пентаоксида ниобия и карбоната лития подпрессовывают под давлением 5-10 Н/см<sup>2</sup>, а затем подвергают термической обработке при температуре 1200-

1240°С с получением шихты ниобата лития. Способ позволяет получить гранулированную, легированную магнием гомогенную шихту ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , имеющую

конгруэнтный состав и повышенный насыпной вес. Из синтезированной шихты получают монокристаллы ниобата лития с улучшенными сегнетоэлектрическими характеристиками. 3 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2502672 C1

RU 2502672 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01G 33/00* (2006.01)  
*C01D 15/00* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012129111/05, 10.07.2012**

(24) Effective date for property rights:  
**10.07.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **10.07.2012**

(45) Date of publication: **27.12.2013 Bull. 36**

Mail address:

**184209, Murmanskaja obl., g. Apatity,  
Akademgorodok, 26a, FGBUN Institut khimii i  
tehnologii redkikh ehlementov i mineral'nogo  
syr'ja im. V.I. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo  
tsentra RAN, patentnyj otdel, V.P. Kovalevskomu**

(72) Inventor(s):

**Palatnikov Mikhail Nikolaevich (RU),  
Masloboeva Sof'ja Mikhajlovna (RU),  
Arutjunjan Larisa Gennad'evna (RU),  
Kravchenko Oksana Ehduardovna (RU),  
Birjukova Irina Viktorovna (RU),  
Makarova Ol'ga Viktorovna (RU),  
Efremov Il'ja Nikolaevich (RU),  
Kalinnikov Vladimir Trofimovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut khimii i tehnologii  
redkikh ehlementov i mineral'nogo syr'ja im.  
I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo tsentra  
Rossijskoj akademii nauk (IKhTREhMS KNTs  
RAN) (RU)**

**(54) METHOD OF OBTAINING LITHIUM NIOBATE CHARGE FOR GROWING MONOCRYSTALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining compounds of rare elements, in particular charge of lithium niobate, which can be applied for growing monocrystals by method of extraction from melt. Magnesium oxide is introduced into highly pure niobium-containing solution in quantity, which ensures its content 3-6 mol % in charge of lithium niobate, according to ratio  $Nb_2O_5:MgO=1:0.0091-0.0186$ . Ammonia solution is added into obtained solution until pH 12-13 is obtained. Hydroxide sediment is separated and washed with deionised water in ratio S:L=1:2-5 until pH of washing solution is 7-8. Washing hydroxide solution is tempered at

temperature 1100-1350°C with formation of alloyed by magnesium powder-like niobium pentaoxide, which is mixed with lithium carbonate in molar ratio 1.04-1.09:1. Mixture of niobium pentaoxide and lithium carbonate is pressed by pressure 5-10 N/cm<sup>2</sup>, and then subjected to thermal processing at temperature 1200-1240°C with obtaining lithium niobate charge. Monocrystals of lithium niobate with improved ferroelectric characteristics are obtained from synthesised charge.

EFFECT: method makes it possible to obtain granulated, alloyed by magnesium homogeneous charge of lithium niobate  $LiNbO_3:Mg$ , which has congruous composition and increased bulk weight.

4 cl, 4 ex

Изобретение относится к способу получения соединений редких элементов, в частности шихты ниобата лития, которая может быть использована для выращивания монокристаллов методом вытягивания из расплава.

5 В настоящее время в области выращивания монокристаллов большой интерес представляют монокристаллы ниобата лития, легированные магнием до его пороговых концентраций 6 мол.%. Однако активное применение таких легированных монокристаллов ограничено тем, что в процессе их выращивания по традиционной технологии, когда легирование монокристаллов ниобата лития осуществляется путем  
10 добавления оксида магния в шихту перед наплавлением тигля, имеет место неоднородное распределение легирующей примеси магния как в продольном, так и в поперечном сечениях кристалла, что проявляется в образовании полос и колец роста. При получении шихты ниобата лития из легированного пентаоксида ниобия и соединения лития не всегда удается достичь монофазности и гомогенности шихты, что  
15 является важным условием выращивания высококачественных монокристаллов.

Известен способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов (см. А.с. 1275931 СССР, МПК<sup>5</sup> С30В 29/30, 15/00, 1993), включающий прокаливание окиси ниобия и углекислого лития соответственно при  
20 температурах 1150-1200°C и 130-140°C, их смешивание в стехиометрическом соотношении и обжиг порошкообразной смеси при 1100-1150°C.

Недостатком данного способа является то, что он не предусматривает введения легирующих компонентов в состав шихты. Обжиг при температуре 1150°C и менее  
25 обеспечивает получение порошкообразной шихты, имеющей низкий насыпной вес, который в 2,15-2,5 раза меньше насыпного веса гранулированной шихты, что затрудняет газоотвод выделяющихся газов и приводит к образованию примесных фаз в процессе получения шихты. Это ведет к нарушению стехиометрии компонентов шихты и их гомогенности и ухудшает характеристики получаемых монокристаллов  
30 ниобата лития.

Известен также принятый в качестве прототипа способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов (см. Маслобоева С.М. Новые технологические подходы к получению легированной шихты ниобата лития для  
35 выращивания монокристаллов / С.М.Маслобоева, В.Т.Калинников // Химическая технология: Сб. тез. докл. Межд. конференции ХТЧ2, 18-23 марта 2012 г. - М.: Межд. Ассоциация Академий наук РАН, 2012. - С.64-66), включающий введение оксида магния в высокочистый ниобийсодержащий раствор в количестве, обеспечивающем его содержание 0,05-5,2 мол.% в шихте ниобата лития, добавление в него раствора  
40 аммиака, отделение образовавшегося гидроксидного осадка и его прокаливание при температуре 900-1000°C с получением легированного магнием порошкообразного пентаоксида ниобия  $Nb_2O_5:Mg^{2+}$  заданного состава. Затем легированный магнием пентаоксид ниобия смешивают с карбонатом лития и осуществляют твердофазное взаимодействие при нагревании в интервале температур 900-1150°C с получением  
45 шихты ниобата лития.

Недостатком известного способа является то, что он не позволяет синтезировать гомогенную шихту ниобата лития по причине получения немонофазного пентаоксида ниобия при прокалике гидроксидного осадка в интервале температур 900-1000°C в  
50 связи с неравномерным распределением легирующей примеси магния в объеме пентаоксида ниобия. Твердофазное взаимодействие компонентов при температуре 900-1150°C приводит к образованию порошкообразной шихты с пониженным насыпным весом и не обеспечивает гранулирования шихты, а также ведет к появлению

примесных фаз, что снижает качество получаемых монокристаллов ниобата лития.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата, заключающегося в получении гомогенной, монофазной, легированной магнием гранулированной шихты ниобата лития, что обеспечивает получение монокристаллов ниобата лития с улучшенными характеристиками.

Технический результат достигается тем, что в способе получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов, включающем введение магния в виде оксида в высокочистый ниобийсодержащий раствор, добавление в него раствора аммиака, отделение гидроксидного осадка, его прокалку с образованием легированного магнием порошкообразного пентаоксида ниобия, смешивание пентаоксида ниобия с карбонатом лития и термическую обработку смеси с получением шихты ниобата лития, согласно изобретению оксид магния вводят в количестве 3-6 мол.% по отношению к содержанию ниобата лития в шихте, раствор аммиака добавляют до обеспечения pH раствора 12-13, перед прокалкой гидроксидный осадок промывают деионизированной водой до pH промывного раствора 7-8, прокалку гидроксидного осадка проводят при температуре 1100-1350°C, перед термической обработкой смесь пентаоксида ниобия и карбоната лития подпрессовывают под давлением 5-10 Н/см<sup>2</sup>, а термическую обработку смеси ведут при температуре 1200-1240°C.

Достижению технического результата способствует также то, что оксид магния вводят в ниобийсодержащий раствор согласно соотношению  $Nb_2O_5:MgO=1:0,0091-0,0186$ .

Достижению технического результата способствует также и то, что промывку гидроксидного осадка осуществляют при соотношении Т:Ж=1:2-5.

Достижению технического результата способствует и то, что порошкообразный пентаоксид ниобия смешивают с карбонатом лития в мольном соотношении 1,04-1,09:1.

Существенные признаки заявленного изобретения, определяющие объем правовой охраны и достаточные для получения вышеуказанного технического результата, выполняют функции и соотносятся с результатом следующим образом.

Введение оксида магния в высокочистый ниобийсодержащий раствор в количестве, обеспечивающем его содержание 3-6 мол.% в шихте ниобата лития, позволяет упорядочить катионную подрешетку выращиваемого из шихты монокристалла и ограничить количество заряженных структурных дефектов, что улучшает характеристики монокристалла, в частности повышает стойкость к оптическому повреждению лазерным излучением. Введение оксида магния в количестве, обеспечивающем его содержание в шихте менее 3 мол.%, является недостаточным для улучшения характеристик получаемого монокристалла, а введение оксида магния в количестве, обеспечивающем его содержание более 6 мол.%, нежелательно по причине его неполного растворения в ниобийсодержащем растворе и образования новых фаз при прокалке гидроксидного осадка.

Введение раствора аммиака в ниобийсодержащий раствор до обеспечения pH 12-13 позволяет увеличить концентрацию аниона  $OH^-$  и тем самым достичь максимально полного осаждения гидроксида магния совместно с гидроксидом ниобия, что способствует получению заданного содержания магния в шихте. Предпочтительно использовать 25% раствор аммиака. Введение раствора аммиака до обеспечения pH менее 12 ведет к неполноте осаждения гидроксидов магния и ниобия, а pH более 13 технологически нецелесообразно по причине введения в раствор избыточного количества катионов аммония.

Промывка гидроксидного осадка перед прокалкой деионизированной водой до рН промывного раствора 7-8 позволяет очистить осадок от ионов аммония и сопутствующих ионов фтора, входящих в состав ниобийсодержащего раствора. При этом снижается вероятность образования других фаз под воздействием высоких температур в процессе прокалки гидроксидного осадка и термической обработки смеси пентаоксида ниобия и карбоната лития, а также исключается образование агрессивных сред, вызывающих коррозию нагревательного оборудования. Промывка гидроксидного осадка до рН промывного раствора менее 7 невозможна по причине использования для промывки деионизированной воды, а промывка до рН промывного раствора более 8 приведет к неполной очистке гидроксидного осадка.

Прокалка гидроксидного осадка при температуре 1100-1350°C позволяет получить монофазный порошкообразный пентаоксид ниобия, легированный магнием, и стабилизировать его состав. Это дает возможность точно определить необходимое соотношение карбоната лития и пентаоксида ниобия для получения шихты ниобата лития конгруэнтного состава. Температура прокалки гидроксидного осадка менее 1100°C не позволяет получить монофазный пентаоксид ниобия. Прокалка гидроксидного осадка при температуре свыше 1350°C приводит к частичному спеканию и оплавлению частиц порошкообразного пентаоксида ниобия.

Подпрессовывание смеси порошкообразных пентаоксида ниобия и карбоната лития под давлением 5-10 Н/см<sup>2</sup> перед термической обработкой позволяет увеличить контакт между частицами в ходе термической обработки. Давление менее 5 Н/см<sup>2</sup> недостаточно для получения компактной смеси компонентов, а подпрессовывание смеси под давлением более 10 Н/см<sup>2</sup> затрудняет газоотвод из реакционной зоны.

Проведение термической обработки смеси пентаоксида ниобия и карбоната лития при температуре 1200-1240°C позволяет получить химически гомогенную, монофазную, легированную магнием гранулированную шихту ниобата лития с высоким насыпным весом. Термическая обработка смеси при температуре менее 1200°C не позволяет получить гранулированную шихту ниобата лития, а при температуре обработки более 1240°C будет происходить частичное спекание и оплавление частиц ниобата лития.

Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для достижения технического результата изобретения, заключающегося в получении гомогенной, монофазной, легированной магнием гранулированной шихты ниобата лития, что обеспечивает получение монокристаллов ниобата лития с улучшенными характеристиками.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие конкретные операции и режимные параметры.

Введение оксида магния в ниобийсодержащий раствор согласно соотношению Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MgO=1:0,0091-0,0186 обеспечивает содержание магния в шихте ниобата лития в количестве 3-6 мол.%, что улучшает характеристики получаемого монокристалла.

Промывка гидроксидного осадка деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:2-5 обеспечивает достижение рН промывного раствора 7-8. Промывка при величине жидкой фазы менее 2 не позволяет снизить рН до требуемого значения, что ведет к неполной очистке осадка от ионов аммония и других сопутствующих ионов, входящих в состав ниобийсодержащего раствора. Проведение промывки при величине жидкой фазы более 5 является технологически нецелесообразным с точки зрения излишнего расхода деионизированной воды и увеличения объема материальных потоков.

Смешивание порошкообразного пентаоксида ниобия с карбонатом лития в мольном соотношении 1,04-1,09:1 обеспечивает конгруэнтное плавление шихты ниобата лития при совпадении составов расплава и получаемого кристалла.

Предпочтительно использовать предварительно прокаленный при температуре 200-250°C карбонат лития. При мольном соотношении пентаоксида ниобия к карбонату лития менее 1,04:1 увеличивается число комплексных дефектов. При мольном соотношении пентаоксида ниобия к карбонату лития более 1,09:1 в кристаллах возникают кислородные вакансии. В каждом из этих случаев изменяются такие физические свойства кристаллов ниобата лития, как температура Кюри, двулучепреломление и т.п.

Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме с точки зрения получения гомогенной, монофазной, гранулированной шихты ниобата лития конгруэнтного состава.

Сущность и преимущества предлагаемого изобретения могут быть пояснены следующими примерами конкретного выполнения изобретения.

В общем случае способ осуществляют следующим образом. В высокочистый ниобийсодержащий раствор вводят оксид магния согласно соотношению  $Nb_2O_5:MgO=1:0,0091-0,0186$ , что обеспечивает содержание магния 3-6 мол.% в шихте ниобата лития, добавляют раствор аммиака до обеспечения pH 12-13, отделяют гидроксидный осадок, промывают его деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:2-5 до обеспечения pH промывного раствора 7-8, прокаливают промытый осадок при температуре 1100-1350°C с образованием легированного магнием пентаоксида ниобия, затем смешивают его с карбонатом лития в мольном соотношении 1,04-1,09:1. Порошкообразную смесь пентаоксида ниобия и карбоната лития подпрессовывают под давлением 5-10 Н/см<sup>2</sup> и осуществляют термическую обработку смеси при температуре 1200-1240°C с получением шихты ниобата лития. Оценку качества шихты (монофазность, концентрация магния, гомогенность, содержание микропримесей) осуществляли на 12 выборках проб шихты с помощью рентгенофазового, количественного спектрального анализа, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и методом пирогидролита.

Из полученной шихты ниобата лития методом Чохральского на установке «Кристалл-2» были выращены монокристаллы, в которых отсутствовали полосы роста в продольном и поперечном сечениях кристаллов. Измерения концентрации магния в кристалле ниобата лития подтвердили, что примесь Mg распределена в нем равномерно. Экспресс-оценка по количеству центров рассеяния в единице объема показала их отсутствие, что свидетельствует о высоком оптическом качестве выращенных кристаллов. По результатам оптической микроскопии установлено, что на пластинах продольного X-среза отсутствовали полосы роста и другие макро- и микродефекты. Исследование кристаллов ниобата лития методом спектроскопии КРС подтвердило результаты оптической микроскопии и показало, что кристаллы обладают улучшенными сегнетоэлектрическими характеристиками: повышенной величиной дипольного момента и спонтанной поляризации кристалла.

Пример 1. Берут 2,38 л высокочистого ниобийсодержащего раствора с концентрацией  $Nb_2O_5$  124,16 г/л и  $F^-$  116,3 г/л, в который при перемешивании вводят оксид магния (осч) в количестве 4,816 г ( $Nb_2O_5:MgO=1:0,0163$ ). В полученный раствор добавляют при перемешивании 25% раствор аммиака до обеспечения pH 12. Гидроксидный осадок отделяют фильтрованием на нутч-фильтре. Объем фильтрата составляет 3,04 л с концентрацией MgO 0,9 мг/л. Гидроксидный осадок промывают

репульпацией деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:3,4 в течение 1 часа. Объем промывного раствора составляет 4,08 л, рН 8, концентрация MgO 0,6 мг/л.

Промытый осадок высушивают при 200°C и прокаливают при температуре 1325°C в течение 8 часов. Получают 292 г порошкообразного Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с концентрацией Mg 0,967

мас.%. К полученному пентаоксиду ниобия добавляют карбонат лития (осч), предварительно высушенный при температуре 250°C в течение 2,5 часов, в количестве 75,515 г (мольное отношение пентаоксида ниобия к карбонату лития составляет 1,0576). Полученную смесь перемешивают и гомогенизируют в смесителе в

течение 12 часов, помещают в платиновый тигель и подпрессовывают при помощи пуансона из органического стекла под давлением 7 Н/см<sup>2</sup>. Далее проводят термическую обработку смеси в камерной печи, нагревая ее со скоростью 200 град/час до 1100°C, выдерживают в течение 3 часов, затем со скоростью 20 град/час нагревают до температуры 1230°C и выдерживают в течение 1,5 часов. Получено 318,34 г

готового продукта - шихты ниобата лития. Выход ниобата лития составил 98,7%. Состав шихты, мас. %: Nb 62,28, Li 4,40, что соответствует области конгруэнтного плавления. Средний размер гранул шихты ниобата лития составляет 1,2 мм. По

данным рентгенофазового анализа получен монофазный продукт. Согласно

результатам химического анализа 12 порций шихты с массой каждой порции 0,1 г содержание Mg в ниобате лития составило 0,872-0,876 мас. % (5,18-5,23 мол. %), что свидетельствует о гомогенном распределении магния в шихте. Индивидуальное

содержание микропримесей в шихте, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее 2·10<sup>-4</sup>, Ca, Si менее 1·10<sup>-3</sup>, Ta менее 1·10<sup>-2</sup>, F менее 1·10<sup>-4</sup>.

Пример 2. Берут 2,5 л высокочистого ниобийсодержащего раствора с концентрацией Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 124,16 г/л и F<sup>-</sup> 116,3 г/л, в который при перемешивании вводят оксид магния (осч) в количестве 2,832 г (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MgO=1:0,0091). В полученный раствор добавляют при перемешивании 25% раствор аммиака до обеспечения рН 12.

Гидроксидный осадок отделяют фильтрованием на нутч-филт্রে. Объем фильтрата составляет 3,16 л с концентрацией MgO 0,8 мг/л. Гидроксидный осадок промывают репульпацией деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:2 в течение 1 часа, объем промывного раствора составляет 2,51 л, рН 8, концентрация MgO 0,7 мг/л.

Промытый осадок высушивают при 200°C и прокаливают при температуре 1100°C в течение 8 часов. Получают 306 г порошкообразного Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с концентрацией Mg 0,545 мас.%. К полученному пентаоксиду ниобия добавляют карбонат лития (осч),

предварительно высушенный при температуре 250°C в течение 2,5 часов, в количестве 79,701 г (мольное отношение пентаоксида ниобия к карбонату лития составляет 1,0576). Полученную смесь перемешивают и гомогенизируют в смесителе в течение 12 часов, помещают в платиновый тигель и подпрессовывают при помощи

пуансона из органического стекла под давлением 5 Н/см<sup>2</sup>. Далее проводят термическую обработку смеси в камерной печи, нагревая ее со скоростью 200 град/час до 1100°C, выдерживают в течение 3 часов, затем со скоростью 20 град/час нагревают до температуры 1200°C и выдерживают в течение 3 часов. Получено 334,51 г готового

продукта - шихты ниобата лития. Выход ниобата лития составил 98,9%. Состав шихты, мас. %: Nb 62,67, Li 4,426, что соответствует области конгруэнтного плавления. Средний размер гранул шихты ниобата лития составляет 0,8 мм. По данным

рентгенофазового анализа получен монофазный продукт. Согласно результатам химического анализа 12 порций шихты с массой каждой порции 0,1 г содержание Mg в ниобате лития составило 0,495-0,504 мас. % (3,0-3,053 мол. %), что свидетельствует о



гомогенном распределении магния в шихте. Индивидуальное содержание микропримесей в шихте, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее  $2 \cdot 10^{-4}$ , Ca, Si менее  $1 \cdot 10^{-3}$ , Ta менее  $1 \cdot 10^{-2}$ , F менее  $1 \cdot 10^{-4}$ .

5       Пример 3. Берут 2,25 л высокочистого ниобийсодержащего раствора с концентрацией  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  124,16 г/л и  $\text{F}^-$  116,3 г/л, в который при перемешивании вводят оксид магния (осч) в количестве 5,186 г ( $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{MgO}=1:0,0186$ ). В полученный раствор добавляют при перемешивании 25% раствор аммиака до обеспечения pH 13. Гидроксидный осадок отделяют фильтрованием на нутч-фильтре. Объем фильтрата 10       составляет 3,56 л с концентрацией MgO 0,6 мг/л. Гидроксидный осадок промывают репульпацией деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:5 в течение 1 часа, объем промывного раствора составляет 5,69 л, pH 7, концентрация MgO 0,5 мг/л. Промытый осадок высушивают при  $200^\circ\text{C}$  и прокаливают при температуре  $1350^\circ\text{C}$  в 15       течение 8 часов. Получают 280 г порошкообразного  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с концентрацией Mg 1,1 мас. %. К полученному пентаоксиду ниобия добавляют карбонат лития (осч), предварительно высушенный при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 2,5 часов, в количестве 70,113 г (мольное отношение пентаоксида ниобия к карбонату лития составляет 1,09). Полученную смесь перемешивают и гомогенизируют в смесителе в 20       течение 12 часов, помещают в платиновый тигель и подпрессовывают при помощи пуансона из органического стекла под давлением  $10 \text{ Н/см}^2$ . Далее проводят термическую обработку смеси в камерной печи, нагревая ее со скоростью 200 град/час до  $1100^\circ\text{C}$ , выдерживают в течение 3 часов, затем со скоростью 20 град/час нагревают 25       до температуры  $1240^\circ\text{C}$  и выдерживают в течение 1,5 часов. Получено 303,11 г готового продукта - шихты ниобата лития. Выход ниобата лития составил 98,3%. Состав шихты, мас. %: Nb 62,32, Li 4,27, что соответствует области конгруэнтного плавления. Средний размер гранул шихты ниобата лития составляет 1,5 мм. По 30       данным рентгенофазового анализа получен монофазный продукт. Согласно результатам химического анализа 12 порций шихты с массой каждой порции 0,1 г содержание Mg в ниобате лития составило 0,994-1,005 мас. % (5,94-6,0 мол. %), что свидетельствует о гомогенном распределении магния в шихте. Индивидуальное содержание микропримесей в шихте, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее  $2 \cdot 10^{-4}$ , Ca, 35       Si менее  $1 \cdot 10^{-3}$ , Ta менее  $1 \cdot 10^{-2}$ , F менее  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Пример 4. Берут 2,5 л высокочистого ниобийсодержащего раствора с концентрацией  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  124,16 г/л и  $\text{F}^-$  116,3 г/л, в который при перемешивании вводят оксид магния (осч) в количестве 3,845 г ( $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{MgO}=1:0,0124$ ). В полученный раствор 40       добавляют при перемешивании 25% раствор аммиака до обеспечения pH 12. Гидроксидный осадок отделяют фильтрованием на нутч-фильтре. Объем фильтрата составляет 3,04 л с концентрацией MgO 0,9 мг/л. Гидроксидный осадок промывают репульпацией деионизированной водой при соотношении Т:Ж=1:4 в течение 1 часа, объем промывного раствора составляет 5,03 л, pH 7, концентрация MgO 0,8 мг/л. 45       Промытый осадок высушивают при  $200^\circ\text{C}$  и прокаливают при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Получают 310 г порошкообразного  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с концентрацией Mg 0,74 мас. %. К полученному пентаоксиду ниобия добавляют карбонат лития (осч), предварительно высушенный при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 2,5 часов, в 50       количестве 81,775 г (мольное отношение пентаоксида ниобия к карбонату лития составляет 1,04). Полученную смесь перемешивают и гомогенизируют в смесителе в течение 12 часов, помещают в платиновый тигель и подпрессовывают при помощи пуансона из органического стекла под давлением  $5 \text{ Н/см}^2$ . Далее проводят

термическую обработку смеси в камерной печи, нагревая ее со скоростью 200 град/час до 1100°C, выдерживают в течение 3 часов, затем со скоростью 20 град/час нагревают до температуры 1220°C и выдерживают в течение 2 часов. Получено 337,91 г готового продукта - шихты ниобата лития. Выход ниобата лития составил 98,5%. Состав шихты, мас. %: Nb 62,39, Li 4,48, что соответствует области конгруэнтного плавления. Средний размер гранул шихты ниобата лития составляет 1,0 мм. По данным рентгенофазового анализа получен монофазный продукт. Согласно результатам химического анализа 12 порций шихты с массой каждой порции 0,1 г содержание Mg в ниобате лития составило 0,670-0,692 мас. % (4,0-4,1 мол. %), что свидетельствует о гомогенном распределении магния в шихте. Индивидуальное содержание микропримесей в шихте, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее  $2 \cdot 10^{-4}$ , Ca, Si менее  $1 \cdot 10^{-3}$ , Ta менее  $1 \cdot 10^{-2}$ , F менее  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Из вышеприведенных примеров осуществления изобретения следует, что заявляемый способ позволяет по сравнению с прототипом получить гранулированную легированную магнием гомогенную шихту ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  с повышенным насыпным весом. В предлагаемом диапазоне концентраций магния и температуры прокалики пентаоксида ниобия получается монофазная шихта ниобата лития конгруэнтного состава. Все это обеспечивает получение монокристаллов ниобата лития с улучшенными сегнетоэлектрическими характеристиками. Предлагаемый способ относительно прост и может быть реализован с использованием стандартного оборудования.

#### Формула изобретения

1. Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов, включающий введение магния в виде оксида в высокочистый ниобийсодержащий раствор, добавление в него раствора аммиака, отделение гидроксидного осадка, его прокалику с образованием легированного магнием порошкообразного пентаоксида ниобия, смешивание пентаоксида ниобия с карбонатом лития и термическую обработку смеси с получением шихты ниобата лития, отличающийся тем, что оксид магния вводят в количестве, обеспечивающем его содержание 3-6 мол. % в шихте ниобата лития, раствор аммиака добавляют до обеспечения pH 12-13, перед прокаликой гидроксидный осадок промывают деионизированной водой до pH промывного раствора 7-8, прокалику гидроксидного осадка проводят при температуре 1100-1350°C, перед термической обработкой смесь пентаоксида ниобия и карбоната лития подпрессовывают под давлением 5-10 Н/см<sup>2</sup>, а термическую обработку смеси ведут при температуре 1200-1240°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что оксид магния вводят в ниобийсодержащий раствор согласно соотношению  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{MgO}=1:0,0091-0,0186$ .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что промывку гидроксидного осадка осуществляют при соотношении Т:Ж=1:2-5.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что порошкообразный пентаоксид ниобия смешивают с карбонатом лития в мольном соотношении 1,04-1,09:1.