УДК 34.882.4.536.361 *Оригинальная статья*

Процессы структурного разупорядочения в твердом растворе $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$

Н.А. Теплякова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
n.tepliakova@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.164

Аннотация: Исследованы температурные изменения в спектрах комбинационного рассеяния света в твердом растворе $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ в низкочастотной области, где располагаются полносимметричные либрации кислородных октаэдров как целого, колебания катионов *Li*, *Na* в кубооктаэдрических пустотах, а также колебания катионов *Nb*, *Ta* в октаэдрических пустотах в диапазоне температур 22-400°C. С увеличением температуры обнаружено значительное уширение линий спектра комбинационного рассеяния света, указывающее на разупорядочение структуры твердого раствора, при этом наблюдается «смягчение» (уменьшение частоты) линии в области 50-80 $см^{-1}$, соответствующей полносимметричным либрациям кислородных октаэдров как целого. Этом факт указывает на разориентацию в структуре твердого раствора $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ кислородных октаэдров, при этом увеличиваются возможности для транспорта ионов Li при высокой температуре. В диапазоне 110-160 $см^{-1}$ обнаружено преимущественное уширение (по сравнению с остальными линиями спектра) и уменьшение интенсивности линий, соответствующих колебаниям катионов Na^+ и Li^+ в полиэдрах Li/NaO_{12}, указывающие на «плавление» подрешетки щелочного металла. Подобное поведение линий спектра комбинационного рассеяния света указывает на существование фазового перехода в состояние с суперионной проводимостью в исследованных твердых растворах $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$.

Ключевые слова: керамические твердые растворы, фазовый переход, суперионная проводимость, комбинационное рассеяние света.

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник сектора колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН».

Original paper

Processes of structural disordering in the solid solution $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$

N.A. Teplyakova

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», Apatity, Russia
n.tepliakova@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.164

Abstract: Temperature-induced changes in the Raman spectra of the $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ solid solution have been studied in the low-frequency region. This region encompasses the fully symmetric librations of the oxygen octahedra as a whole, vibrations of the *Li* and *Na* cations in the cuboctahedral voids, and vibrations of the *Nb* and *Ta* cations in the octahedral voids in the temperature range of 22-400°C. As the temperature increases, a significant broadening of the Raman spectrum bands appears. This indicates disordering of the solid solution structure. However, a "softening" (decrease in frequency) of the band in the 50-80 cm^{-1} region corresponding to the totally symmetric librations of

© Н.А. Теплякова, 2026

the oxygen octahedra as a whole is also observed. This fact indicates a misorientation in the structure of the $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ solid solution of oxygen octahedra, while the possibilities for transport of *Li* ions at high temperatures increase. A predominant broadening (compared to other spectral bands) and a decrease in band intensity have been detected In the 110-160 cm^{-1} range. These bands correspond to vibrations of Na^+ and Li^+ cations in Li/NaO_{12} polyhedra. This indicates "melting" of the alkali metal sublattice. Such behavior of the Raman spectrum bands indicates the existence of a phase transition to a state with superionic conductivity in the studied $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ solid solutions.
Keywords: ceramic solid solutions; phase transition; superionic conductivity; Raman scattering.

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Leading Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Поступила в редакцию/received: 26.05.2026; после рецензирования/revised: 17.06.2026; принята/accepted: 20.06.2026.

Керамические твёрдые растворы (ТР) с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ представляют собой новый класс сегнетоэлектрических проводников со смешанным механизмом проводимости. Они перспективны как высокотемпературные суперионные проводники и как материалы с кросс-эффектами, обладающие как сегнетоэлектрическими (СЭ), так и полупроводниковыми свойствами [1, 2]. Сложные кристаллические структуры со смешанным типом проводимости в последнее время привлекают большое внимание исследователей [3-8]. Для установления механизмов проводимости в таких системах необходим комплексный подход с использованием различных методов изучения структуры и свойств ТР. Прикладное направление этих исследований связано с продвижением различных технологических разработок в области биоэлектронных и оптоэлектронных устройств, а также устройств накопления энергии нового поколения [3-6]. Кроме того, изучение и применение сегнетоэлектрических материалов в биомедицинской и биотехнологической областях — это новая и очень перспективная научная область [9] и ТР с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, не содержащие свинец, могут стать перспективным материалом для этих целей. ТР с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ обладают очень лабильной кристаллической структурой, зависящей от состава, и характеризуются многообразием концентрационных и термических фазовых переходов. В зависимости от концентрации компонентов ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ принадлежат или к типу сложных перовскитов или, как и кристаллы $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, имеют структуру псевдоильменита. В ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ в центральной части октаэдров O_6 находятся катионы Nb или Ta, определяющие дипольное упорядочение и сегнетоэлектрические свойства. Помимо октаэдрических пустот O_6, существуют гораздо большие по размерам кубооктаэдрические пустоты O_{12}, в которых располагаются ионы

Na и Li, что создает возможность проявления высокой ионной проводимости материалов по литию [1, 2, 10]. Несоответствие размеров ионов Na и Li (координационное число 12) и ионов Nb или Ta (координационное число 6) объему, занимаемых ими пустот, приводит к деформации кислородного каркаса в структуре твердого раствора. [1, 2]. Фазовые переходы (ФП) в суперионное состояние, происходящие для разных составов в диапазоне температур 400-460°С были обнаружены в ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,2}Nb_{0,8}O_3$, $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,4}Nb_{0,6}O_3$ и $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ [2, 10, 11]. Установлено, что в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) при увеличении температуры разупорядочение структуры происходит постепенно, оно относительно однородно и может достигать определенного равновесия по отношению к другим степеням свободы структуры. Увеличение трансляционной подвижности легких ионов Li облегчается разориентацией кислородных октаэдров Ta/NbO_6 как целого и их деформацией, при которой изменяется симметрия октаэдров. При приближении температуры к точке ФП в суперионное состояние (400-460°С) в спектрах ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($y = 0{,}2$; 0,4; 0,5) происходит исчезновение линий, соответствующих колебаниям катионов Na и Li в кубооктаэдрах Li/NaO_{12}, вследствие нарушения скоррелированного колебательного движения катионов Na и Li, что свидетельствует о «плавлении» подрешетки щелочного металла и хорошо согласуется с данными проводимости [2, 11]. Для суперионного ФП характерно наличие скачка проводимости и резкого уменьшения энергии активации проводимости (U_A). В области температур $t < 380$°С выполняется закон Аррениуса с энергией активации $U_A = 0{,}88$-0,95 эВ, а выше 400-460°С с $U_A = 0{,}32$ эВ [2, 11]. Процессы структурного разупорядочения, предшествующие ФП в суперионное состояние удобно исследовать по изменениям в спектрах КРС параметров линий, непосредственно связанных с колебаниями катионов Li и Na в кубооктаэдрах Li/NaO_{12}, Nb и Ta в октаэдрах Ta/NbO_6, а также с колебаниями кислородных октаэдров как целого и внутренними колебаниями кислородного каркаса ТР. В работах [2, 10] было показано, что изменение температуры ФП в суперионное состояние в ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ зависит от содержания тантала. ФП в СИ состояние для $Li_{0,12}Na_{0,88}NbO_3$ не был обнаружен. Очевидно, что разупорядочение структурных единиц в подрешетке Nb и Ta, а также неравноценность связей $Nb-O$ и $Ta-O$, понижают точку ФП и облегчают переход в суперионное состояние. Для составов ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($x \neq 0{,}12$) такие исследования не проводились. В ТР

$Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ возможно наличие морфотропных областей, где сосуществуют фазы с разной симметрией элементарной ячейки. Составу ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($y = 0{,}2;\ 0{,}4;\ 0{,}5$), для которого были обнаружены ФП в состояние с высокой литиевой проводимостью, сравнимой с проводимостью известных литиевых твердых электролитов ($\sigma \sim 110^{-2}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$) соответствует СЭ-СЭ морфотропная область. Составу ТР с $x = 0{,}015$ соответствует антисегнетоэлектрическая (АСЭ)-СЭ МО [2, 8], что возможно также будет приводить к приводить к изменению структуры и физических характеристик этого ТР.

В данной работе проведены температурные исследования спектров КРС ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$.

Синтез керамического ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ происходил по обычной керамической технологии, подробно описанной в работах [1, 13] в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты. Образцы для исследований спектров КРС были в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Для регистрации спектров КРС использовался спектрометр Ramanor *U*-1000. Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линий составляла, соответственно, ± 1 см$^{-1}$, ±1 см$^{-1}$ и 5%.

На рис.1 приведены температурные изменения в спектрах КРС ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ в низкочастотной области.

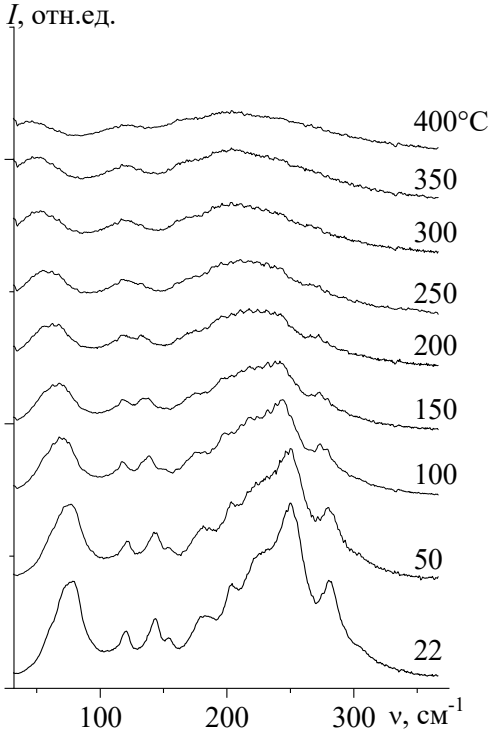

Рис. 1. Температурные изменения в спектрах КРС ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ в области 0-350 см$^{-1}$ (λ_B = 514,5 нм).

В области 50-350 см$^{-1}$ располагаются полносимметричные либрации кислородных октаэдров как целого (область 50-80 см$^{-1}$), колебания катионов лития и натрия в кубооктаэдрических пустотах (100-160 см$^{-1}$), а также колебания катионов ниобия и тантала в октаэдрических пустотах (200-300 см$^{-1}$).

Из рис. 1 видно, что в спектрах разупорядочение структуры ТР с повышением температуры проявляется постепенно. При этом линии значительно уширяются, а весь спектр с повышением температуры постепенно размывается. Однако размытия в крыло линии Рэлея линий спектра КРС в области 50-80 см$^{-1}$ не наблюдается (см. рис. 1), как это наблюдалось для ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ и $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,4}Nb_{0,6}O_3$ [2, 6]. Исчезновение из спектра КРС линии с частотой 80 см$^{-1}$ происходит в ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ и $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,4}Nb_{0,6}O_3$ уже при температурах 250 и 422°С, соответственно [2, 6], что указывает на полное нарушение в структуре скоррелированного либрационного движения кислородных октаэдров как целого. Было показано, что полная разориентация кислородных октаэдров, несомненно, облегчает быстрый ионный транспорт катионов лития и ФП в суперионное состояние.

В спектре КРС ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ с повышением температуры наблюдается «смягчение» (уменьшение частоты) линии, соответствующей полносимметричным либрациям кислородных октаэдров как целого (см. рис. 1). Этом факт указывает на разориентацию в структуре ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ кислородных октаэдров, при этом увеличиваются возможности для транспорта ионов лития при высокой температуре.

Кроме того, обнаружено значительное увеличение ширины (по сравнению с остальными линиями спектра) и уменьшение интенсивности линий в диапазоне 110-160 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям щелочных катионов натрия и лития в кубооктаэдрах Li/NaO_{12} (см. рис. 1), указывающие на «плавление» подрешетки щелочного металла. Подобное поведение линий спектра КРС указывает на существование ФП в состояние с суперионной проводимостью в исследованных ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$. Результаты данного исследования не согласуются с результатами исследования проводимости в системе ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, проведенным авторами [2, 6], согласно которым СИ ФП наблюдаются только для ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ с $x = 0{,}12$ и $y = 0{,}3$-$0{,}8$.

Автор выражает благодарность Сидорову Н.В. за регистрацию спектров КРС ТР $Li_{0,015}Na_{0,985}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ и Палатникову М.Н. за предоставление образцов ТР для исследования. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2025-0055).

Библиографический список:

1. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинников. – СПб: Наука, 2002. – 304 с.
2. **Сидоров, Н.В.** Сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Синтез, структура, свойства / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, В.Т. Калинников. – М.: Наука, 2015. – 231 с.
3. **Zhang, G.** Recent advances in the development of electronically and ionically conductive metal-organic frameworks / G. Zhang, L. Jin, R. Zhang et al. // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – V. 439. – Art. № 213915. – 30 p. DOI: 10.1016/j. ccr.2021.213915.
4. **Papac, M.** Triple ionic–electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices / M. Papac, V. Stevanovi´c, A. Zakutayev, et al. // Nature Materials. 2021. – V. 20. – P. 301-313. DOI: 10.1038/s41563-020-00854-8.
5. **Zvonareva, I.** Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes / I. Zvonareva, X.-Z. Fu, D. Medvedev et al. // Energy and Environmental Science. –2022. – V. 15. – I. 2. – P. 439-465, DOI: 10.1039/D1EE03109K.
6. **Hboub, H.** Theoretical approach to study Li self-diffusivities dependence on composition in lithium niobate single crystals / H. Hboub, O. Zelmati, N. Masaif // Physica Scripta. – 2025. – V. 100. – I. 4. – Art. № 045916. – 23 p. DOI: 10.1088/1402-4896/adbb2c
7. **Deng, W.** Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes / W. Deng, X. Li, W. Shi, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 843. – Art. № 155942. – 17 p. DOI: 10.1016/j. jallcom.2020.155942.
8. **Fop, S.** High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite / S. Fop, K.S. McCombie, E.J. Wildman et al. // Nature Materials. – 2020. – V. 9. – P. 752-757. DOI: 10.1038/s41563-020-0629-4.
9. **Blázquez-Castro, A.** Biological applications of ferroelectric materials / A. Blázquez-Castro, A. García-Cabañes, M. Carrascosa // Applied Physics Reviews. 2018. – V. 5 – I. 4. – P. 041101-1-041101-19. DOI: 10.1063/1.5044472.
10. **Теплякова, Н.А.** Исследование ионной подвижности в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 1027-1029.
11. **Палатников, М.Н.** Литиевые суперионные проводники на основе сегнетоэлектрических твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ / М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Ю.А. Серебряков и др. // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. – № 9. – С. 1995-1998.
12. **Ефремов, В.В.** Микроструктура, фазовые состояния, диэлектрические и упругие свойства керамических твердых растворов $Li_{0,17}Na_{0,83}Ta_yNb_{1-y}O_3$, полученных при высоком давлении / В.В. Ефремов, О.Б. Щербина, Ю.В. Радюш и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 252-261. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.252.
13. **Палатников, М.Н.** Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинников // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 54-59.

References:

1. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. *Segnetoelektricheskie tverdye rastvory na osnove oksidnykh soedinenij niobiya i tantala: sintez, issledovanie strukturnogo uporyadocheniya i fizicheskikh kharakteristik* [Ferroelectric solid solutions on the basis of niobium and tantalum oxyde compounds: synthesis, investigation of structural ordering and physical characteristics]. Saint Petersburg, Nauka Publ., 2002, 304 p. (In Russian).
2. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Kalinnikov V.T. *Segnetoelektricheskie tverdye rastvory* $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. *Sintez, struktura, svojstva* [Ferroelectric solid solutions $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Synthesis, structure, properties]. Moscow, Nauka Publ., 2015. – 231 p. (In Russian).
3. Zhang G., Jin L., Zhang R. et al. Recent advances in the development of electronically and ionically conductive metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, vol. 439, art. no 213915, 30 p. DOI: 10.1016/j. ccr.2021.213915.
4. Papac M., Stevanovi´c V., Zakutayev A. et al. Triple ionic–electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices, *Nature Materials*, 2021, vol. 20, pp. 301-313, DOI: 10.1038/s41563-020-00854-8.
5. Zvonareva I., Fu X.-Z., Medvedev D. et al. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes, *Energy and Environmental Science*, 2022, vol. 15, issue 2,

pp. 439-465. DOI: 10.1039/D1EE03109K.
6. Hboub H., Zelmati O., Masaif N. Theoretical approach to study Li self-diffusivities dependence on composition in lithium niobate single crystals, *Physica Scripta*, 2025, vol. 100, no. 4, art. no. 045916, 23 p. DOI: 10.1088/1402-4896/adbb2c
7. Deng W., Li X., Shi W. et al. Enhancing ionic conductivity of glass-type electrolyte by strategically increasing the concentration of charge carrier, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 843, art. no. 155942, 17 p. DOI: 10.1016/j. jallcom.2020.155942.
8. Fop S., McCombie K.S., Wildman E.J. et al. High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite, *Nature Materials*, 2020, vol. 19, pp. 752-757. DOI: 10.1038/s41563-020-0629-4.
9. Blázquez-Castro A., García-Cabañes A., Carrascosa M. Biological applications of ferroelectric materials, *Applied Physics Reviews*, 2018, vol. 5, no. 4, pp. 041101-1-041101-19. DOI: 10.1063/1.5044472.
10. Teplyakova N.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Investigating ionic mobility in solid solutions of $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ Raman spectroscopy, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2014, vol. 78, issue 8, pp. 796-798.
11. Palatnikov M.N., Sandler Yu.A., Serebryakov Yu.A., et al., Litievye superionnye provodniki na osnove segnetoelektricheskikh tverdykh rastvorov $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ [Lithium superionic conductors based on ferroelectric solid solutions $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$], *Neorganicheskie Materialy [Inorganic Materials]*, 1992, vol. 28, no. 9, pp. 1995-1998. (In Russian).
12. Efremov V.V., Shcherbina O.B., Radyush Yu.V. et al. Mikrostruktura, fazovye sostoyaniya, dielektricheskie i uprugie svojstva keramicheskikh tverdykh rastvorov $Li_{0,17}Na_{0,83}Ta_yNb_{1-y}O_3$, poluchennykh pri vysokom davlenii [Microstructure, phase states, dielectric and elastic properties of ceramic solid solutions $Li_{0,17}Na_{0,83}Ta_yNb_{1-y}O_3$ obtained at higt pressure], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2018, no. 10, pp. 252-261. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.252 (In Russian).
13. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. Tehnologiya upravlyaemogo sinteza monokristallicheskikh i keramicheskikh materialov na osnove niobatov-tantalatov shchelochnykh metallov [The technology of controlled synthesis of single crystal and ceramic materials on the basis of alkali metal niobates-tantalates], *Czvetnye metally [Non-ferrous metals]*, 2000, no. 10, pp. 54-59. (In Russian).