УДК 536.42;538.958;544.015.4

СОСТОЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Li₂SO₄, ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЕ ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДУ І РОДА

© 2020 г. А. Р. Алиев^{1, *}, И. Р. Ахмедов¹, М. Г. Какагасанов¹, З. А. Алиев¹

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, ул. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

> *e-mail: amilaliev@rambler.ru Поступила в редакцию 25.03.2019 г. После доработки 22.07.2019 г. Принята к публикации 06.08.2019 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфате лития Li₂SO₄. Установлено, что в кристаллическом сульфате Li₂SO₄ структурный фазовый переход первого рода носит размытый характер. Обнаружено существование предпереходной области в Li₂SO₄.

Ключевые слова: ионные кристаллы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предпереход

DOI: 10.31857/S0002337X20020025

введение

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1–3]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода кристалл расплав имеют место явления предплавления [4]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [5]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [6].

Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [7, 8].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (**KP**) света. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы [9–20]. Этими параметрами являются положение максимума (частота v) и ширина w спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах (v, w) этой системы [21–23].

Ранее [24, 25] исследована область предплавления в кристаллах с многоатомными ионами методом колебательной спектроскопии. При этом установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше симметрия молекулярного иона. В соответствии с этим в настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран сульфат лития Li₂SO₄.

Сульфат лития Li₂SO₄ представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решеткой (пр. гр. $P2_1/c$). Переход в кубическую форму (пр. гр. I43m) происходит при температуре $T_s = 848-859$ К, температура плавления равна $T_m = 1131-1133$ К [26–28]. Высокотемпературная кристаллическая фаза является суперионной [29]. По нашим данным, $T_s \approx 850$ К, $T_m = 1130$ К [21].

Указанная соль содержит симметричный молекулярный сульфат-ион SO_4^{2-} , имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях [29]. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи структурного превращения позволит обнаружить предпереходную область. Исследование фазового перехода в сульфатах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах. В литературе мало данных, посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений,



Рис. 1. Кривая ДТА для сульфата лития.



Рис. 2. Температурная зависимость v(T) положения максимума спектрального контура $v_1(A)$ аниона SO₄^{2–} в кристаллическом сульфате лития.

поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в сульфатах щелочных металлов методом КР является актуальной задачей.

Цель настоящей работы — исследование спектров КР сульфата лития в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на приборе синхронного терми-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 3 2020

ческого анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) при скорости нагрева 20 К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1) в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук (АЦКП ДНЦ РАН). Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы NETZSCH.

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях использовли анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах КР твердой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смещением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

В то же время, изменение структуры и динамики твердой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488$ нм и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до 1100 см⁻¹ в области полносимметричного колебания $v_1(A)$ сульфат-иона $v_1(SO_4^{2-}) \approx 986-1006$ см⁻¹ в температурном интервале 293–913 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и равными 150 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью ± 0.5 см⁻¹, а их ширины с точностью ± 0.1 см⁻¹. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью ± 0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описаны в [30–34].

На рис. 2, 3 представлены температурные зависимости частот v (рис. 2), ширин w и интенсивностей I (рис. 3) контура v₁(A) колебания SO₄^{2–} в кристалле Li₂SO₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Повышение температуры кристаллов от комнатной до температуры фазового перехода приводит к изменению параметров практически всех наблюдаемых в спектре полос. Общим свойством для всех спектров является смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

На рис. 1 представлена кривая ДТА для Li_2SO_4 . Из анализа этих данных мы сделали вывод о том, что температура структурного фазового перехода $T_s \approx 850$ K.

На рис. 2 представлена температурная зависимость v(T) положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $v_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в Li₂SO₄. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при T = 650-700 К на зависимости v(T) имеют место определенные особенности. При дальнейшем увеличении температуры частота уменьшается быстрее. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 850$ K) частота резко уменьшается. Таким образом, интервал температур от 650 до 850 K соответствует предпереходной области в Li₂SO₄.

На рис. 3 представлены температурные зависимости ширины и интенсивности спектральной полосы, соответствующей колебанию $v_1(A)$ анио-

на SO_4^{2-} в Li₂SO₄. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650–700 К на температурных зависимостях *w*(*T*) и *I*(*T*) наблюдаются определенные особенности. Интенсивность резко возрастает при 650 К, а затем постепенно уменьшается. Ширина при *T* ≈ 650 К начинает увеличиваться медленнее и резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода (*T_s* ≈ 850 K). Таким образом, интервал температур от 650 до 850 К соответствует предпереходной области в Li₂SO₄.

В интервале от 650 К до $T_s \approx 850$ К наблюдается отклонение температурных зависимостей частоты (рис. 2), ширины и интенсивности (рис. 3) от линейных, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при T = 650 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от 650 К до $T_s \approx 850$ К как предпереходную область.

С другой стороны, предпереходные явления никак не проявляются в ДТА (рис. 1), который имеет дело с тепловыми макроскопическими величинами.

В противоположность этому, спектральные величины (частота, ширина и интенсивность спектральной полосы) — это микроскопические параметры. Частота v (положение максимума спектральной полосы) определяется энергией основного внутримолекулярного колебательного перехода сульфат-иона. Ширина w спектральной полосы обратно пропорциональна времени т релаксации колебательно возбужденного состоя-



Рис. 3. Температурные зависимости ширины w(T) (*1*) и интенсивности I(T) (*2*) спектрального контура $v_1(A)$

аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате лития.

ния сульфат-иона: $w = (\pi c \tau)^{-1}$, $c = 3 \times 10^{10}$ см/с. Время релаксании имеет порядок $\tau \sim 10^{-12}$ с. Эти параметры V, w характеризуют отдельные сульфат-ионы. Они также зависят от того, в каком окружении находится отдельный анион SO_4^{2-} . Если окружение сульфат-иона меняется, то меняются также частота, ширина и интенсивность спектральной полосы. Эти микроскопические величины более чувствительны, чем тепловые макроскопические параметры. Микроскопичность спектральных параметров заключается в том, что каждый отдельный сульфат-ион имеет частоту внутреннего колебания и время колебательной релаксации. В эксперименте мы наблюдаем их усредненные значения. В отличие от этого тепловые величины являются макроскопическими, так как отдельный сульфат-ион не обладает тепловыми величинами. Только у совокупности большого числа молекул или ионов появляются тепловые параметры, и в этом смысле они являются макроскопическими.

Из рис. 2 и 3 видно, что при T > 650 К наблюдаются изменения на температурных зависимостях частоты, ширины и интенсивности спектральной полосы. Эти изменения тем сильнее, чем ближе к температуре фазового перехода. Такие спектральные изменения связаны со структурными изменениями в окружении сульфатиона на микроскопическом уровне, которые тем сильнее, чем ближе к температуре фазового перехода. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что при T > 650 К наблюдаются предпереходные явления и проявляются они тем сильнее, чем ближе к температуре фазового перехода. Следовательно, в интервале температур от 650 К до $T_s \approx 850$ К в сульфате лития имеет место предпереходная область.

Наш вывод о том, что фазовый переход в кристалле Li₂SO₄ является размытым, согласуется с тем, что фазовому переходу в суперионное состояние всегда предшествует широкая предпереходная область, в которой происходит тонкая перестройка структуры кристалла с образованием в ней своеобразных каналов проводимости, по которым могут перемещаться легкие ионы лития [35, 36]. Обращает на себя внимание и то, что скачки в окрестности фазового перехода проявляются только в спектре КР (рис. 2 и 3). В то же время данные ДТА свидетельствуют о достаточно плавном поведении кристалла в предпереходной области (рис. 1), что говорит о наличии в ней низкоэнергетических тонких структурных перестроек, не фиксируемых ДТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектроскопии КР исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфате лития. Обнаружено, что в кристаллическом Li_2SO_4 структурный фазовый переход первого рода носит размытый характер. Показано существование предпереходной области в исследованном Li_2SO_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воронько Ю.К., Соболь А.А., Шукшин В.Е., Герасимов Я.В. Исследование строения и фазовых переходов в пиросиликатах редкоземельных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1120–1127. https://doi.org/10.7868/S0002337X15090201
- 2. Скутина Л.С., Вылков А.И., Гржегоржевский К.В., Чуйкин А.Ю., Остроушко А.А., Филонова Е.А. Кристаллическая структура и фазовые переходы в твердых растворах Sr₂Ni_{1-y}Mg_yMoO₆ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1325–1330. https://doi.org/10.7868/S0002337X17120119
- Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков Д.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю. Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометрических керамиках титаната натрия-висмута // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 785–789. https://doi.org/10.7868/S0002337X18070205
- Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 14. С. 80-86.
- 5. *Кизель В.А., Панин С.И*. Предпереходные явления в холестериках с малым шагом спирали // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 2. С. 74–77.
- 6. Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г., Пархоменко В.Д. Модуляция коротковол-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 3

новых атомных смещений в сплаве на основе TiNi, предшествующая мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19' // \Phi TT. 2004. T. 46. No 8. C. 1348-1355.$

 Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1191– 1201.

https://doi.org/10.21883/FTT.2018.06.45999.29M

- Максимов В.И., Максимова Е.Н., Суркова Т.П., Вохмянин А.П. О возможных состояниях кристаллической структуры, предшествующих фазовому переходу в кристаллах Zn_{1-x}V_xSe (0.01 ≤ x ≤ 0.10) // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 42–52. https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46892.169
- 9. Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1190–1197. https://doi.org/10.7868/S0002337X15100073
- Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М., Белецкий В.В., Шубин А.А. Высокотемпературная теплоемкость и колебательные спектры Eu₂Sn₂O₇ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 874–877.

https://doi.org/10.7868/S0002337X16080054

- Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Макарова О.В., Алешина Л.А., Кадетова А.В. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов LiNbO₃:ZnO (3.43–5.84 мол. %) // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 491–497. https://doi.org/10.7868/S0002337X17050177
- Бузанов О.А., Воронова М.И., Забелина Е.В., Козлова А.П., Козлова Н.С., Скрылева Е.А., Спасский Д.А., Щербачев К.Д. Оптические свойства, дефекты и состав кристаллов La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 505–512. https://doi.org/10.7868/S0002337X17050049
- Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А., Новикова Н.Н. Проявление структурных особенностей кристаллов LiNbO₃:Zn и LiNbO₃:Mg в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН⁻-групп // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 727–731. https://doi.org/10.7868/S0002337X17070107
- 14. Ильиных Н.И., Ковалёв Л.Е. Влияние фоновой примеси железа на ИК-поглощение и диэлектрический отклик высокоомных монокристаллов ZnSe // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 799–802. https://doi.org/10.1134/S0002337X18080080
- Ремпель С.В., Еселевич Д.А., Валеева А.А., Ремпель А.А. Исследование строения нанокомпозита ГАП/ТіО_у методами колебательной спектроскопии // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 949–954. https://doi.org/10.1134/S0002337X18090130
- Соболь А.А., Шукшин В.Е., Луканин В.И., Моисеева Л.В. Изучение тройной системы Li₂O-B₂O₃-MoO₃ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких температурах. І. Сравнение структурных особенностей расплавов молибдатов лития и калия // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1040-1045. https://doi.org/10.1134/S0002337X18100160

²⁰²⁰

17. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Комплексные дефекты и оптические свойства кристаллов ниобата лития двойного легирования // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. C. 1066-1070.

https://doi.org/10.1134/S0002337X18100159

18. Горелик В.С., Палатников М.Н., Пятышев А.Ю., Сидоров Н.В., Скрабатун А.В. Оптические свойства кристаллов ниобата лития, легированных ионами меди // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. C. 1071-1078.

https://doi.org/10.1134/S0002337X1810007X

- 19. Петьков В.И., Шипилов А.С., Боровикова Е.Ю., Ковальский А.М., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез, структурные, ИК-спектроскопические и ионопроводящие характеристики $Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_r(PO_4)_{3-r}//$ Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1079-1084. https://doi.org/10.1134/S0002337X18100135
- 20. Моисеенко В.Н., Брынза Н.П., Сал Б. Абу, Holze Rudolf, Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света в нанокомпозитах на основе синтетических опалов и нанокристаллической фазы Ві₂ТеО₅ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. C. 1320-1326.

https://doi.org/10.1134/S0002337X18120114

- 21. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Амиров А.М. Молекулярная релаксация в твердых бинарных системах LiNO₃-LiClO₄ и Li₂CO₃-Li₂SO₄ // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 2. C. 80-86.
- 22. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Колебательная релаксация в твердых бинарных системах NaNO₃-NaClO₄, NaNO₃-NaNO₂, Na₂CO₃-Na₂SO₄ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. C. 274-280. https://doi.org/10.7868/S0002337X18030089
- 23. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Процессы молекулярной релаксации в бинарных кристаллических системах KNO₃-KClO₄, KNO₃-KNO₂, K₂CO₃-K₂SO₄ // Журн. физ. химии. 2018. T. 92. № 3. C. 403–408. https://doi.org/10.7868/S0044453718030020
- 24. Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. Raman and Infrared Study of the Crystals with Molecular Anions in the Region of the Solid-Liquid Phase Transition // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. № 12. P. 2683-2692.

https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00014-8

25. Gafurov M.M., Aliev A.R. Molecular Relaxation Processes in the Salt Systems Containing Anions of Various Configurations // Spectrochim. Acta. Part A. 2004.

V. 60. № 7. P. 1549-1555. https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.06.004

- 26. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1990. С. 608.
- 27. Bale C.W., Pelton A.D. Coupled Phase Diagram and Thermodynamic Analysis of the 18 Binary Systems Formed Among Li₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, LiOH, KOH, NaOH, Li₂SO₄, K₂SO₄ and Na₂SO₄ // CALPHAD. 1982. V. 6. № 4. P. 255-278.
- 28. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. Coupled Phase Diagram / Thermodynamic Analysis of the Nine Common-Ion Binary Systems Involving the Carbonates and Sulfates of Lithium, Sodium, and Potassium // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2941-2950.
- 29. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б. Суперионная проводимость и спектры комбинационного рассеяния кристаллического сульфата лития в высокотемпературной фазе // Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы. Электронный журн. Кабардино-Балкарского государственного университета. 2015. № 2. С. 40-45. URL: http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/102-superionnaya-provodimost-i-spektry-kombinacionnogorasseyaniya-kristallicheskogo-sulfata-litiya-v-vysokotemperaturnoiy-faze
- 30. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman Spectra of Lithium Sulfate Crystals in Strong Electric Fields // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. № 3-4. P. 270-274. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00036-2
- 31. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Intermolecular Phonon Decay Mechanism of Vibrational Relaxation in Binary Salt Systems // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00685-1
- 32. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Molecular Relaxation in Molten Nitrate / Platinum Electrode Interfacial Region // Mol. Phys. 2002. V. 100. № 21. P. 3385-3388. https://doi.org/10.1080/00268970210153781
- 33. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. Raman Spectra and Vibrational Relaxation in Molten Thiocvanates // J. Mol. Liquids. 2003. V. 107. № 1-3. P. 59-67. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(03)00140-5
- 34. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman Study of Aqueous Sodium Nitrate, Activated by the High-Voltage Pulsed Electric Discharge // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 378. № 1-2. P. 155-160. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01263-6
- 35. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 2. М.: Мир, 1988. 336 c.
- 36. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ Nº 3 2020 том 56