

## СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА ЛИТИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЕ

А.Р. Алиев<sup>2</sup>, И.Р. Ахмедов<sup>2</sup>, М.Г. Какагасанов<sup>2</sup>, М.М. Гафуров<sup>1,2</sup>, К.Ш. Рабаданов<sup>2</sup>,  
М.Б. Атаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского НЦ РАН,

e-mail: [amilaliev@rambler.ru](mailto:amilaliev@rambler.ru)

## SUPERIONIC CONDUCTIVITY AND RAMAN SPECTRA OF CRYSTALLINE LITHIUM SULFATE IN THE HIGH-TEMPERATURE PHASE

A.R. Aliev<sup>2</sup>, I.R. Ahmedov<sup>2</sup>, M.G. Kakagasanov<sup>1</sup>, M.M. Gafurov<sup>1,2</sup>, K.S. Rabadanov<sup>2</sup>,  
M.B. Ataev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Analytical Center for collective use of the Dagestan Scientific Center, RAS

<sup>2</sup> Institute of physics n.a. Kh. I. Amirhanova of Dagestan Scientific Center, RAS,

e-mail: [amilaliev@rambler.ru](mailto:amilaliev@rambler.ru)

The effect of high-voltage pulse electric discharge (HVPED) on Raman (R) spectra of fused salts and salt solutions [1] has been discovered in our previous works. As for solid electrolytes this is unclearly how adequate the HVPED activation will show in R spectra since the factors forming vibration band lines and corresponding mechanisms of realignment and relaxation of vibrationally excited states in crystals are directly connected with its defect structure and phonon spectrum and considerably differing from liquids [2]. Therefore this is seems worthwhile to fix preliminarily on detailing of different vibration band broadening mechanisms in spectra of crystals containing molecular ions.

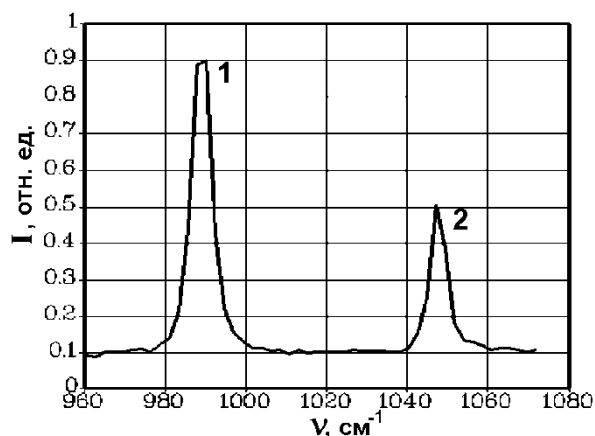
В наших предыдущих работах обнаружено влияние высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на спектры комбинационного рассеяния (КР) солевых расплавов и растворов [1]. Что касается твердых электролитов, то неясно, насколько адекватно проявится активация ВИЭР в спектрах КР, поскольку в кристаллах причины, формирующие контуры колебательных полос и соответствующие механизмы переориентации и релаксации колебательно-возбужденных состояний, непосредственно связаны с его дефектной структурой, фононным спектром и существенно отличны от жидкостей [2]. В этой связи представляется целесообразным предварительно остановиться на детализации различных механизмов уширения колебательных полос в спектрах кристаллов, содержащих молекулярные ионы.

Известно, что форма контуров колебательных полос, отвечающих внутримолекулярным колебаниям (ВМК) сложных ионов в кристаллах, определяется как реориентационными движениями молекул, так и процессами распада рассматриваемого колебания на другие колебания с участием фононов решетки [2]. При этом, распадный механизм реализуется при условии:  $|\omega_i - \omega_j| < \omega_n$ , где  $\omega_i$ ,  $\omega_j$  – частоты ВМК изучаемой молекулы, а  $\omega_n$  – предельная частота фононного спектра кристалла [2]. Для исследуемых кристаллов индивидуальных солей указанное условие не всегда выполняется. Например, разница в частотах двух ближайших ВМК  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в кристаллах нитратов составляет величину порядка  $250 \text{ см}^{-1}$ , что делает процесс распада колебания  $\nu_1$  с последующим возбуждением  $\nu_2$  и нескольких решеточных колебаний маловероятным. Тем не менее, оценка вклада распадного механизма уширения полос ВМК в

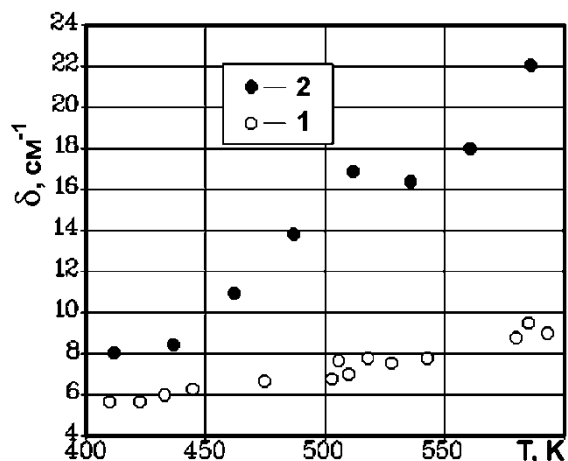
спектрах исследуемых кристаллов важна при интерпретации результатов расчета молекулярно-релаксационных параметров. Анализ формы контура колебательной полосы спектра индивидуальной соли не позволяет однозначно приписать наблюдаемую ширину линии поворотнo-релаксационным или распадным процессам в кристалле. Такая возможность, на наш взгляд [2], имеет место, если исследовать спектр бинарной солевой системы, содержащей два сорта молекулярных анионов с близкими частотами ВМК.

С этой целью проанализирован спектр КР системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3$  в области частот полносимметричных колебаний  $\text{NO}_3^-$  ( $\nu_1 \sim 1060 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\nu_1 \sim 990 \text{ см}^{-1}$ ). В такой бинарной системе, в принципе, возможна диссипация колебательной энергии ВМК  $\text{NO}_3^-$  с последующим возбуждением соответствующего колебания  $\text{SO}_4^{2-}$  и рождением решеточного фонона. В данном случае разница в частотах полносимметричных ВМК составляет величину порядка  $70 \text{ см}^{-1}$ , что попадает в область высокой плотности фононного спектра исследуемых кристаллов [2].

Рис. 1 иллюстрирует спектр КР системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3$  в области  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  и  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ . Анализ температурной зависимости ширин соответствующих контуров выявил наличие характерных для структурных фазовых переходов индивидуальных солей скачков в изменении их величин, что может быть связано с присутствием в исследуемой системе фрагментов с однокомпонентным составом. Сравнение ширины спектра колебания  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в бинарной смеси с соответствующими данными для  $\text{KNO}_3$  показывает (рис. 2), что их величины и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3$ . Это означает, что в  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3$  имеют место факторы, способствующие увеличению скорости колебательной релаксации моды  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  по сравнению с  $\text{KNO}_3$ . По нашему мнению, объяснение данному факту можно найти, если допустить наличие сильного взаимодействия между разными анионами с близкими частотами ВМК, при котором реализуется распадный механизм уширения по выше указанной схеме. Таким образом, в исследуемых кристаллах индивидуальные вклады диссипативных факторов в уширение полос ВМК не могут играть доминирующей роли, и потому обсуждение полученных результатов в рамках поворотнo-релаксационного механизма уширения является достаточно обоснованным. С этой точки зрения, ниже приведем обсуждение результатов активации ионпроводящей фазы кристалла  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .



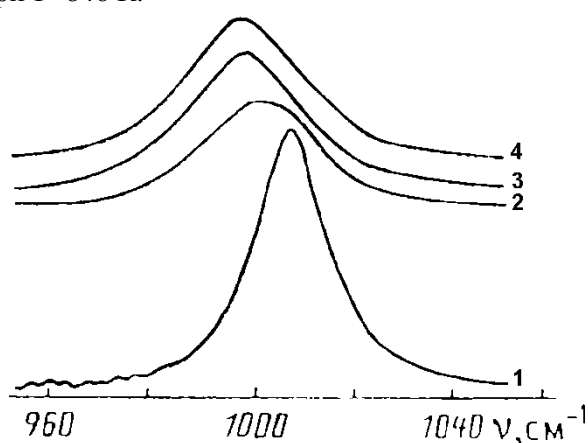
**Рис. 1.** Спектр КР бинарной солевой системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3$  при  $T = 290 \text{ К}$ . 1 –  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ ; 2 –  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ .



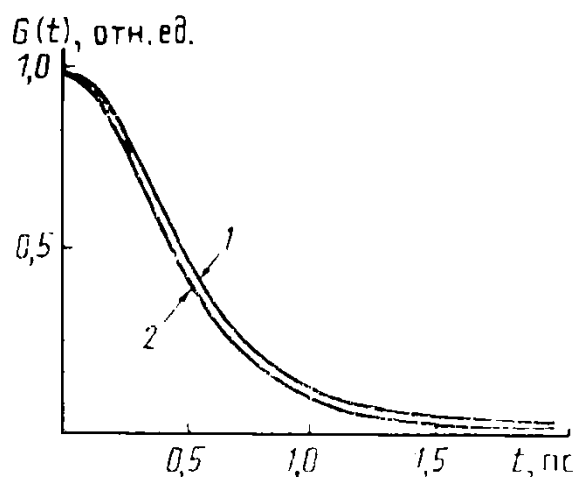
**Рис. 2.** Температурная зависимость ширины спектральной полосы, соответствующей моде  $\nu_1(A)$ : 1 –  $\text{KNO}_3$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3$ .

Спектры КР сульфатов изучены в широком интервале температур, включающем кристаллические фазы и расплавленное состояние. Выявлены некоторые особенности спектрального проявления полиморфного превращения в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Кристалл  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную (фаза II) моноклинную структуру с пространственной группой симметрии  $P2_1/c$  и высокотемпературную (фаза I - суперинное

состояние) структуру, с пространственной группой симметрии F23. Переход II-I происходит при  $T=846$  К.



**Рис. 3.** Спектры КР поликристаллического сульфата лития в области колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $SO_4^{2-}$  при  $T=869$  К: 1 – до активации, 2 – после различных температурах: 1 – 739, 2 – 823, 3 – 858, 4 – 869 К.



**Рис. 4.** Временные корреляционные функции  $\nu_1(A)$   $SO_4^{2-}$  в фазе I  $Li_2SO_4$  при  $T=869$  К: 1 – до активации, 2 – после активации (напряжение разряда 4.2 кВ).

Рис. 3 иллюстрирует вид спектра КР двух кристаллических модификаций  $Li_2SO_4$  в интервале частот, отвечающих колебанию  $\nu_1(SO_4^{2-})$ . Контур линии  $\nu_1$  в спектрах обеих фаз имеет форму, промежуточную между лоренцовой и гауссовой. Это дает основание считать, что в формирование контура  $\nu_1$  в спектре  $Li_2SO_4$  одновременно вносят вклады процессы, обуславливающие однородное и неоднородное уширение колебательных полос. Спектральные ( $\nu$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $I_{max}$ ,  $M_2$ ) и колебательно-релаксационные ( $\tau$ ,  $\tau_c$ ,  $\Delta\omega_h^2$ ,  $\Delta\omega_i^2$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_i$ ) характеристики колебания  $\nu_1$  приведены в табл. 1. Там же для сравнения даны соответствующие значения после активации ВИЭР. Интенсивность в максимуме  $I_{max}$  с ростом температуры кристалла уменьшается. В области фазового перехода наблюдается небольшое увеличение  $I_{max}$ . Второй спектральный момент колебательной полосы растет с температурой, а уменьшение  $\tau_{vib}$  свидетельствует об увеличении скорости колебательной релаксации. Вклады  $\delta_h$ ,  $\delta_i$  одновременно увеличиваются с ростом температуры в пределах фазы II, а в фазе I наблюдается небольшое уменьшение  $\delta_i$ . Уширение  $\nu_1$  в фазе I, по-видимому, всецело связано с увеличением  $\delta_i$ . ВИЭР активация твердого электролита приводит к незначительному изменению спектральных параметров (положение максимума контура  $\nu_1$  смещается в низкочастотную область, ширина полосы и второй спектральный момент увеличиваются), наблюдается также незначительное увеличение скорости колебательно-релаксационных процессов (рис. 4).

**Таблица 1.** Спектральные и релаксационные параметры моды  $\nu_1(A)$  аниона  $SO_4^{2-}$  в  $Li_2SO_4$ .

$T$	$\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	$J_{max}$	$M_2$	$\tau_{vib}$	$\tau_c$	$\Delta\omega_h^2$	$\Delta\omega_i^2$	$\delta_h$	$\delta_i$
К	см <sup>-1</sup>		отн. ед.	см <sup>-2</sup>	10 <sup>-12</sup> с		см <sup>-2</sup>		см <sup>-1</sup>	
473	1015.9	12.5	12	106.7	0.95	0.112	71.3	35.3	3.0	14.0
523	1014.0	12.9	11	116.5	0.90	0.127	78.2	38.3	3.7	14.6
623	1010.2	15.5	10	140.0	0.81	0.137	94.6	45.8	4.9	15.9
727	1006.6	18.6	6	176.6	0.68	0.167	116.3	60.4	7.3	18.3
823	1000.3	25.9	5	209.8	0.53	0.292	108.1	101.6	11.9	23.7

$T$	$\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	$J_{\max}$	$M_2$	$\tau_{\text{vib}}$	$\tau_c$	$\Delta\omega_h^2$	$\Delta\omega_i^2$	$\delta_h$	$\delta_i$
К	$\text{см}^{-1}$		отн. ед.	$\text{см}^{-2}$	$10^{-12}$ с		$\text{см}^{-2}$		$\text{см}^{-1}$	
869	996.8	27.8	6	242.9	0.51	0.342	160.6	82.3	20.7	21.4
869*	996.4	28.4	5	255.0	0.50	0.310	174.5	79.7	21.2	21.0

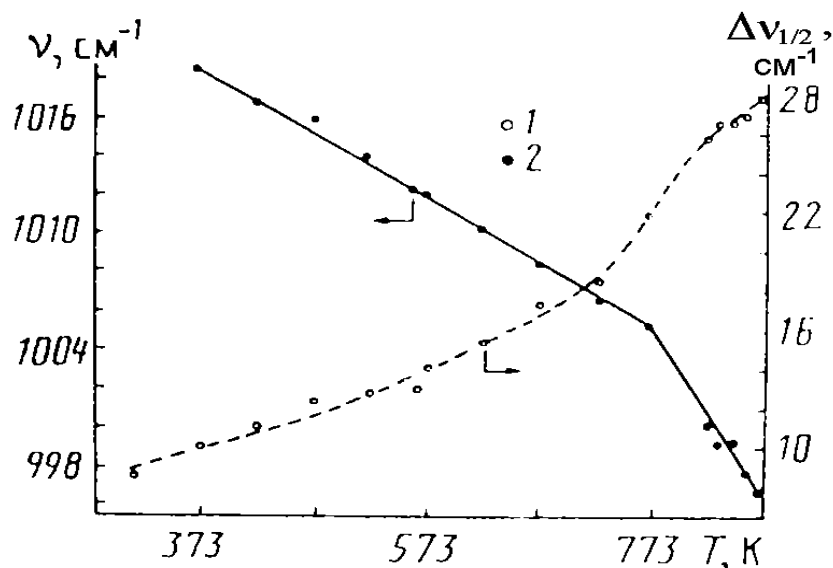
\* – образец предварительно активирован ВИЭР, напряжение разряда 4.2 кВ.

В целом можно сказать, что влияние ВИЭР активации на спектральные и молекулярно-релаксационные характеристики колебаний сложных ионов в твердых электролитах во многом схоже с тем, что имело место в случае расплавленных электролитов, хотя сам эффект выражен несколько слабее. Здесь, очевидно, сказывается действие дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний в кристаллах, о которых подробно сказано выше, и которые способствуют ускорению постактивационных процессов в твердом электролите.

Оценка временных и энергетических параметров переориентации  $\text{SO}_4^{2-}$  проведена по данным температурной зависимости ширины контура  $\nu_1(A)$  в спектре КР (рис. 5). Получены следующие значения: для фазы II  $\nu_L=87 \text{ см}^{-1}$ ,  $U_R=8,87 \text{ кДж/моль}$ ; для фазы I  $\nu_L=181 \text{ см}^{-1}$ ,  $U_R=14,93 \text{ кДж/моль}$ . В табл. 2 представлены поворотно-релаксационные параметры  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . С ростом температуры наблюдается ускорение процессов ориентационной релаксации. В области фазового перехода имеет место небольшой скачок в сторону увеличения  $\tau_R$ , а затем происходит опять его уменьшение. Момент инерции  $\text{SO}_4^{2-}$  симметрии  $T_d$   $I_0=1.283 \times 10^{-45} \text{ кг м}^2$ . Эффективный момент инерции  $I_{\text{eff}}$  переориентирующейся частицы и время между столкновениями  $\tau_{bc}$  уменьшаются с ростом температуры в обеих фазах, а непосредственно при фазовом переходе наблюдается скачкообразное уменьшение указанных параметров вместе с угловым шагом диффузии  $(\epsilon)\text{SO}_4^{2-}$ . Обнаруженные закономерности находят следующее объяснение.

Известно, что в результате структурного превращения II→I сульфат лития переходит в суперионное состояние. Проводимость в ион-проводящей фазе обусловлена подвижностью катионов лития. Увеличение подвижности катионов приводит к интенсификации анион-катионных столкновений и ускорению связанных с ними процессов колебательной релаксации, что подтверждается характером изменений соответствующих параметров (табл. 1, 2). Увеличение величин  $U_R$ ,  $\nu_L$ ,  $\tau_R$  при фазовом переходе II→I говорит о том, что в фазе I анион  $\text{SO}_4^{2-}$  оказывается как бы в более жестком окружении, затрудняющем его переориентацию, а уменьшение эффективного момента инерции свидетельствует о сокращении сферы влияния аниона.

Это согласуется с увеличением подвижности  $\text{Li}^+$  в суперионном состоянии. В ионпроводящей фазе часть  $\text{Li}^+$  участвует в переносе заряда, вследствие чего нарушается локальная компенсация электростатических сил, возмущающих анион, что в свою очередь может нарушить равновесную конфигурацию  $\text{SO}_4^{2-}$  с сопутствующими изменениями его поворотной подвижности. Некоторое уменьшение неоднородного вклада в ширину спектральной полосы при фазовом переходе можно приписать тому, что при переходе от моноклинной к кубической решетке симметрия кристалла повышается и структура становится более однородной и изотропной.



**Рис. 5.** Температурные зависимости ширины (1) и положения максимума (2) контура, соответствующего колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристаллическом сульфате лития.

В рамках этих рассуждений находит свое объяснение и влияние активации ВИЭР на спектральные и релаксационные характеристики колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в фазе I  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Под действием ВИЭР, превышающего энергию взаимодействия подвижного  $\text{Li}^+$  с решеткой, скорость ионов может резко увеличиваться. Естественно допустить, что в этих условиях снимается тормозящее влияние решетки и возрастает подвижность катионов. Увеличение при активации величины  $\delta_n$  и одновременно уменьшение  $\delta_i$ , очевидно, связано с разрушением неоднородностей кристалла под воздействием высоковольтного электрического разряда.

**Таблица 2.** Вращательные параметры моды  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Фазовое состояние	$T, \text{ K}$	$\tau_R, 10^{-12} \text{ c}$	$I_{\text{eff}}, 10^{-45} \text{ кг м}^2$	$\tau_{\text{BC}}, 10^{-12} \text{ c}$	$\tau, 10^{11} \text{ c}^{-1}$	$\epsilon, \text{ град.}$
Фаза II	323	5.24	69.3	0.495	2.54	7.19
	423	2.40	36.3	0.432	4.01	9.93
	523	1.48	25.0	0.389	5.38	12.0
	623	1.07	19.6	0.356	6.62	13.5
	673	0.940	18.0	0.343	7.19	14.1
	773	0.765	15.7	0.320	8.25	15.1
Фаза I	823	0.818	10.7	0.193	10.3	11.4
	843	0.776	10.3	0.190	10.6	11.6
	873	0.722	9.77	0.187	11.1	11.9

Таким образом, результаты экспериментов убеждают в том, что при переходе  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в суперионное состояние наряду с ростом трансляционной подвижности  $\text{Li}^+$  ослабляется анион-катионная связь, затрудняются переориентации  $\text{SO}_4^{2-}$  и уменьшается сфера его воздействия. Влияние ВИЭР на спектральные и релаксационные характеристики колебаний сложных ионов в твердых электролитах выражено несколько слабее по сравнению с расплавленными.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-96503 и № 13-03-00384), Федерального агентства по науке и инновациям РФ (Гос. контракт № 16.552.11.7092) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение № 14.В37.21.1163).

#### Список литературы

- [1]. A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. // Chem. Phys. Letters, v.353, p. 270 (2002).
- [2]. A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. // Chem. Phys. Letters, v. 359, p. 262 (2002).