

11,04

Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических сульфатов лития, натрия и калия в предпереходной температурной области ниже структурного фазового перехода

© А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2019 г.

Принята к публикации 11 апреля 2019 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфатах лития (Li_2SO_4), натрия (Na_2SO_4) и калия (K_2SO_4). Наблюдается понижение параметра порядка в низкотемпературной фазе при приближении к фазовому переходу, что, например, типично для фазового перехода первого рода, близкого ко второму. Показано существование предпереходной области в исследованных сульфатах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

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

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47980.382

1. Введение

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах, в том числе и в сульфатах, в последние годы уделяется большое внимание [1–16]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода „кристалл–расплав“ имеют место явления предплавления [17,18]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [19–22]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [23–26].

Подобные предпереходные явления могут наблюдаться при фазовых переходах первого и второго рода [27], в частности, при некоторых структурных фазовых переходах 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 работах [28–31] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах KPr_2Br_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, KPr_2Cl_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ методом дупреломления. В высокотемпературной фазе вдали от фазового перехода ($T - T_s = 100\text{--}200\text{ K}$) зависимости физических свойств определяются тепловым расширением и близки к линейным. Здесь T_s — температура структурного фазового перехода. При приближении к фазовому переходу ($T - T_s = 30\text{--}70\text{ K}$) в недрах высокотемпературной фазы начинается случайное образование небольших скоплений (флуктуаций) низкотемпературной фазы. В связи с этим здесь может наблюдаться λ -образное отклонение от линейных зависимостей физических свойств. Этот факт назван в [28–31] предпереходными явлениями. В низкотемпературной фазе

($T_s - T = 30\text{--}130\text{ K}$) также наблюдается аномальное поведение дупреломления. Считается, что флуктуации существуют и в низкотемпературной фазе, но их вклад в сопутствующую фазовому переходу аномалию физических свойств маскируется вкладами от появившегося параметра перехода η . В [27,32] показано, каким образом можно разделить эти вклады.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работах [33–36]. В последние годы представления о предпереходной области развиты в работах [37–42].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [43,44]. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы. Этими параметрами являются положение максимума (частота ν) 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 (ν , w) этой системы.

Поэтому исследование предпереходной области при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при структурном фазовом превращении. Тем более что при исследовании фазовых переходов типа „порядок–беспорядок“ в нитратах щелочных металлов обнаружен предпереход, изучение которого важно для понимания динамики процессов разупорядочения и ориентационного плавления в области растянутых фазовых переходов

дов [45,46]. С точки зрения структуры рассматриваемых фаз, некоторые превращения в твердом состоянии оказываются чрезвычайно важными для исследования и интерпретации процессов плавления.

В наших предыдущих работах мы исследовали область предплавления в кристаллах с многоатомными ионами методом колебательной спектроскопии [47]. При этом было 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 нами были выбраны сульфаты лития (Li_2SO_4), натрия (Na_2SO_4) и калия (K_2SO_4). Указанные соли содержат симметричный молекулярный сульфат-ион SO_4^{2-} , имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи структурного превращения позволит обнаружить предпереходную область при температурах ниже температуры фазового перехода ($T < T_s$). Исследование фазового перехода в сульфатах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах [48–53]. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в сульфатах щелочных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР сульфатов лития, натрия и калия в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область при температурах ниже температуры фазового перехода ($T < T_s$).

2. Объекты исследования

Сульфат лития Li_2SO_4 представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решеткой пространственной группы $P2_1/c$. Переход в кубическую форму пространственной группы $I43m$ происходит при температуре $T_s = 848\text{--}859\text{ K}$, температура плавления равна $T_m = 1131\text{--}1133\text{ K}$ [54–56]. По нашим данным $T_s = 847\text{ K}$ (рис. 1), $T_m = 1130\text{ K}$ [13].

Сульфат натрия Na_2SO_4 представляет собой бесцветный кристалл, известный в четырех полиморфных модификациях. При температурах ниже 458 K имеет место ромбическая α -модификация пространственной группы $Fddd$. В интервале температур $458\text{--}514\text{ K}$ существует ромбическая β -модификация. При температурах $514\text{--}870\text{ K}$ устойчива гексагональная γ -модификация пространственной группы $P6_3mc$. При температурах выше 870 K имеет место ромбическая модификация [54]. По данным [55,56] структурный фазовый переход происходит при $T_s = 520\text{--}522\text{ K}$, по нашим данным $T_s = 524\text{ K}$ (рис. 1). Температура плавления $T_m = 1157\text{ K}$ [54–57], по нашим данным $T_m = 1157\text{ K}$ [13].

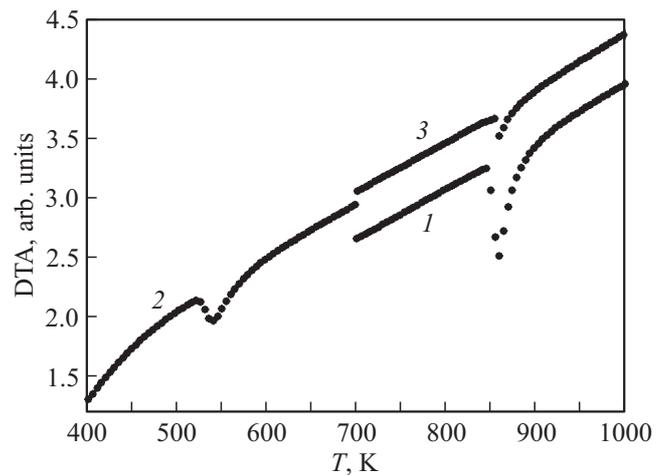


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа (DTA) для сульфатов лития Li_2SO_4 (1), натрия Na_2SO_4 (2) и калия K_2SO_4 (3).

Сульфат калия K_2SO_4 есть бесцветный кристалл ромбической сингонии пространственной группы $Pnam$. Переход в гексагональную модификацию пространственной группы $P6_3/mmc$ происходит при $T_s = 856\text{--}857\text{ K}$ [54–56], по нашим данным $T_s = 854\text{ K}$ (рис. 1). Температура плавления равна $T_m = 1342\text{--}1347\text{ K}$ [54–57], по нашим данным $T_m = 1343\text{ K}$ [13].

Выбранные сульфаты обладают существенно различными структурами и фазовыми диаграммами. Если мы выявим предпереходную область во всех трех сульфатах, то это будет указывать на универсальность такого поведения ионно-молекулярных кристаллов в области структурных фазовых переходов.

3. Эксперимент

Дифференциальный термический анализ DTA проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter („NETZSCH“) при скорости нагрева 20 K/min в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1) в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы „NETZSCH“.

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован 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 смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

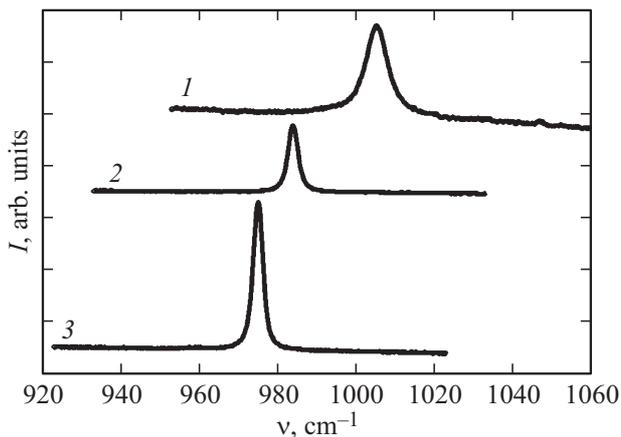


Рис. 2. Спектры КР сульфатов лития Li_2SO_4 (1), натрия Na_2SO_4 (2) и калия K_2SO_4 (3) в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ сульфат-иона SO_4^{2-} при температурах $T = 298$ (1), 293 К (2, 3) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 (1), 100 μm (2, 3).

В то же время, изменения 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 $\lambda = 488$ nm и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до 1100 cm^{-1} в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ сульфат-иона $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 960\text{--}1006$ cm^{-1} в температурном интервале 293–883 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до 150 μm . Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью ± 0.5 cm^{-1} , а их ширины с точностью ± 0.1 cm^{-1} . Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью ± 0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [58–63].

На рис. 2 показаны спектры КР твердых систем Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 в области колебания $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние) и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 3–8 представлены температурные зависимости частот ν (рис. 3, 5, 7), ширин w и интенсивностей I (рис. 4, 6, 8) контура $\nu_1(A)$ колебания SO_4^{2-} в кристаллах Li_2SO_4 (рис. 3, 4), Na_2SO_4 (рис. 5, 6) и K_2SO_4 (рис. 7, 8). На этих рисунках мы отметили линейные вклады, связанные с температурным расширением кристаллической решетки, и температуры T_s структурных фазовых переходов.

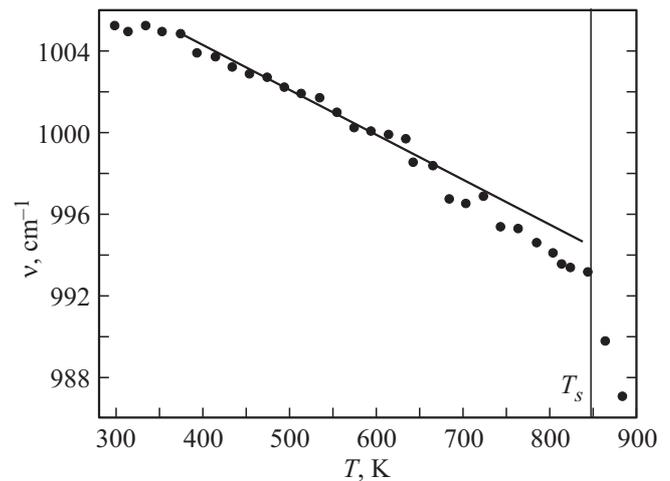


Рис. 3. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате лития Li_2SO_4 .

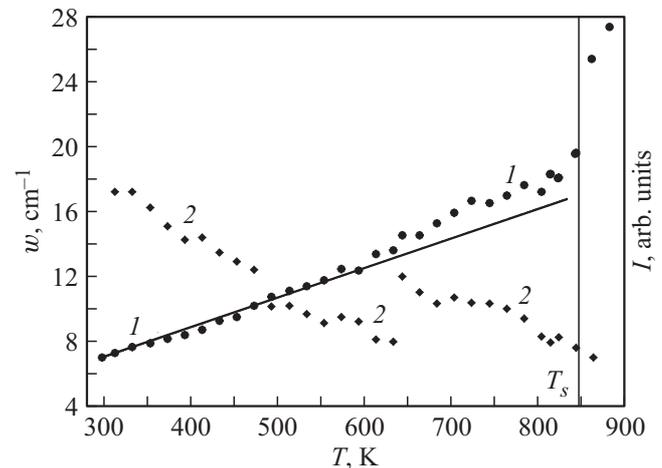


Рис. 4. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате лития Li_2SO_4 .

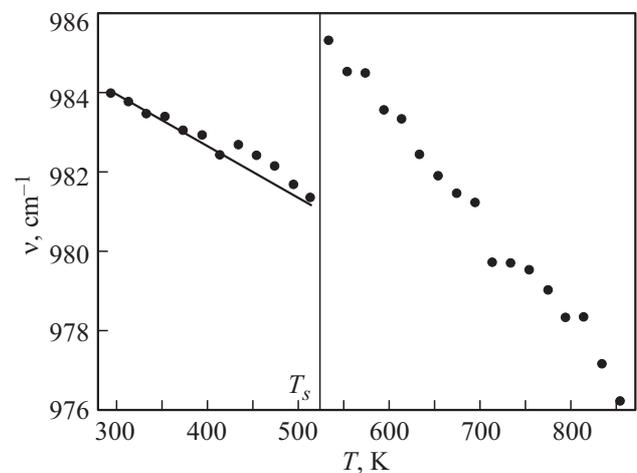


Рис. 5. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате натрия Na_2SO_4 .

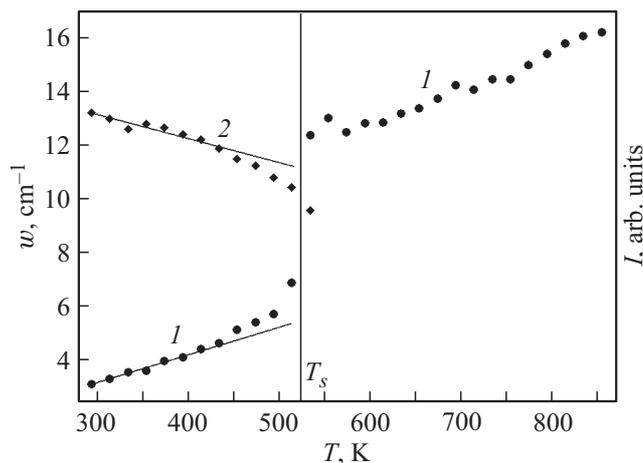


Рис. 6. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате натрия Na_2SO_4 .

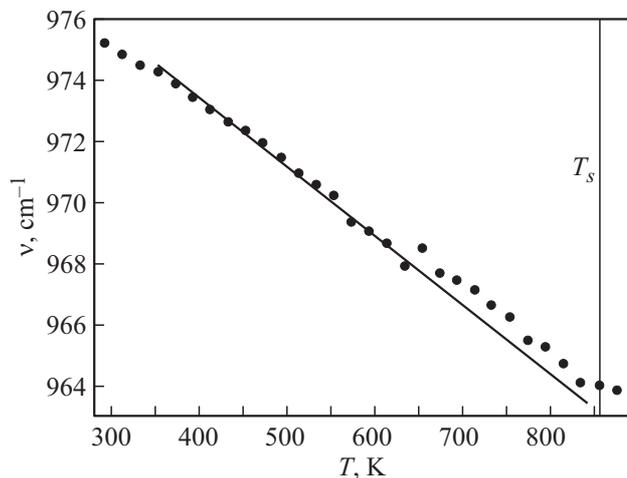


Рис. 7. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 .

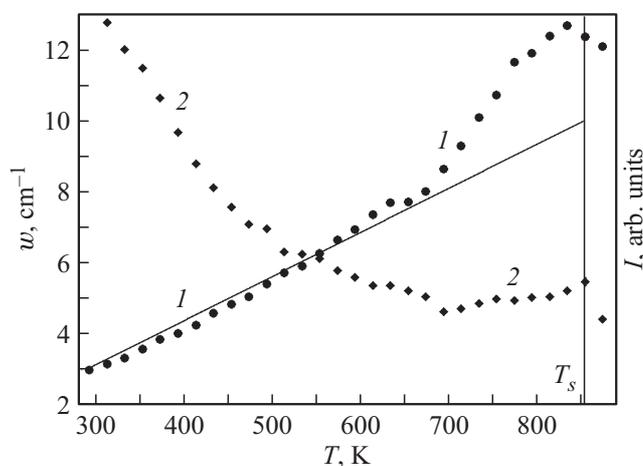


Рис. 8. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 .

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. Вместе с тем для каждого кристалла наблюдаются свои особенности изменения спектров при температурных изменениях и фазовых превращениях. Поэтому ниже приведем обсуждение применительно к каждой соли в отдельности.

4. Обсуждение

На рис. 3 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате лития Li_2SO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T = 650\text{--}700$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 847$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 4 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате лития Li_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при $650\text{--}700$ К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Интенсивность резко возрастает при 650 К, а затем постепенно уменьшается. Ширина при $T \approx 650$ К начинает увеличиваться быстрее и резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 847$ К).

В интервале температур от 650 до T_s мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 3) и ширины (рис. 4) от тех линейных зависимостей, которые характерны для более низких температур. Эти отклонения появляются при 650 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 650 до $T_s = 847$ К имеет место предпереходная область в сульфате лития Li_2SO_4 . Предпереходное поведение было выявлено в сульфате лития и в работе [49].

На рис. 5 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате натрия Na_2SO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 400 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке структурного фазового перехода первого рода

($T_s = 524$ К) частота резко увеличивается, уменьшаясь при дальнейшем увеличении температуры.

На рис. 6 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате натрия Na_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем 400 К, ширина $w(T)$ возрастает, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно. Ширина резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 524$ К). Аналогичная температурная зависимость ширины наблюдалась в работе [50].

В интервале температур от 400 до T_s мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 5) и ширины (рис. 6) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при 400 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 400 до $T_s = 524$ К имеет место предпереходная область в сульфате натрия Na_2SO_4 .

На рис. 7 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате калия K_2SO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) уменьшение частоты приостанавливается. В работе [53] также указывается, что при прохождении температуры фазового перехода заметного изменения рамановских частот не наблюдается.

На рис. 8 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате калия K_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается и в интервале температур 650–850 К интенсивность остается почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 854$ К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при $T \approx 650$ К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ($T_s = 854$ К) рост ширины замедляется и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) имеет место уменьшение ширины.

В интервале температур от 650 до T_s мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 7) и ширины (рис. 8) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при 650 К и возрастают по мере увеличения

температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 650 до $T_s = 854$ К имеет место предпереходная область в сульфате калия K_2SO_4 .

Во всех трех исследованных сульфатах мы наблюдаем в предпереходной области отклонение температурной зависимости частоты и ширины от той линейной зависимости, которая характерна для более низких температур. Эти отклонения появляются за 100–200 К до температуры фазового перехода и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к переходу.

В сульфате натрия предпереходная область проявляется слабее, чем в сульфатах лития и калия. Возможно это связано с тем, что температуры фазовых переходов в сульфатах лития и калия существенно выше, чем температура изученного в данной работе фазового перехода в сульфате натрия.

В centrosимметричной орторомбической фазе с четырьмя формульными единицами в примитивной ячейке полносимметричное колебание должно расщепиться на четыре компонента, две из которых должны быть активны в спектре КР. Однако из исследованных нами спектров этого не видно, и мы затрудняемся дать этому какое-либо объяснение. Все измеренные нами спектры представляют собой одну колебательную полосу $\nu_1(A)$. Это говорит о том, что отмеченные выше две компоненты имеют очень близкие частоты.

5. Заключение

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфатах лития (Li_2SO_4), натрия (Na_2SO_4) и калия (K_2SO_4). Наблюдается понижение параметра порядка в низкотемпературной фазе при приближении к фазовому переходу, что, например, типично для фазового перехода первого рода, близкого ко второму. Показано существование предпереходной области в исследованных сульфатах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Предпереходная область проявляется сильнее при более высокотемпературных фазовых переходах.

Выбранные сульфаты обладают существенно различными структурами и фазовыми диаграммами. Наличие предпереходной области во всех трех сульфатах указывает на универсальность такого поведения ионно-молекулярных кристаллов в области структурных фазовых переходов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.В. Карпов, Т. Краевский, К.В. Тимофеев. ФТТ **37**, 2257 (1995).
- [2] М.Б. Смирнов, J. Hlinka. ФТТ **42**, 2219 (2000).

- [3] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. ФТТ **43**, 2193 (2001).
- [4] Jianjun Liu, Chun-gang Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. *J. Solid State Chem.* **163**, 294 (2002).
- [5] А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, А.С. Карначев. ФТТ **48**, 321 (2006).
- [6] Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников. ФТТ **51**, 65 (2009).
- [7] M. Pravica, Y. Wang, D. Sneed, Sh. Reiser, M. White. *Chem. Phys. Lett.* **660**, 37 (2016).
- [8] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **58**, 1129 (2016).
- [9] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **59**, 248 (2017).
- [10] Е.С. Иванова, Е.А. Петржик, Р.В. Гайнутдинов, А.К. Лашкова, Т.Р. Волк. ФТТ **59**, 550 (2017).
- [11] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. ФТТ **59**, 736 (2017).
- [12] В.С. Бондарев, Е.А. Михалева, И.Н. Флеров, М.В. Горев. ФТТ **59**, 1097 (2017).
- [13] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. ФТТ **60**, 341 (2018).
- [14] Nguyen Noai Thu'o'ng, A.C. Сидоркин, С.Д. Миловидова. ФТТ **60**, 553 (2018).
- [15] Е.А. Михалева, И.Н. Флеров, А.В. Карташев, М.В. Горев, М.С. Молокеев, Л.Н. Коротков, Е. Rysiakiewicz-Pasek. ФТТ **60**, 1328 (2018).
- [16] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **60**, 2014 (2018).
- [17] А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. Мир, М. С. 279 (1969).
- [18] Г.Д. Копосов, Д.Ю. Бардюг. Письма в ЖТФ **33**, 14, 80 (2007).
- [19] Е.И. Демихов, В.К. Долганов, В.М. Филев. Письма в ЖЭТФ **37**, 305 (1983).
- [20] М.А. Анисимов, Е.Е. Городецкий, В.Э. Поднек. Письма в ЖЭТФ **37**, 352 (1983).
- [21] Е.И. Демихов, В.К. Долганов. Письма в ЖЭТФ **38**, 368 (1983).
- [22] В.А. Кизель, С.И. Панин. Письма в ЖЭТФ **44**, 74 (1986).
- [23] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения. УрО РАН, Екатеринбург (1998). 367 с.
- [24] А.А. Клопотов, Т.Л. Чекалкин, В.Э. Гюнтер. ЖТФ **71**, 6, 130 (2001).
- [25] Е.И. Кузнецова. Модулированные структуры, предпереходные явления и свойства металлических сплавов (Ni–Al) и оксидов Y(Eu)–Ba–Cu–O. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург (2003). 115 с.
- [26] В.Н. Гришков, А.И. Лотков, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФТТ **46**, 1348 (2004).
- [27] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина. ФТТ **46**, 500 (2004).
- [28] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **47**, 319 (2005).
- [29] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапгаш. ФТТ **48**, 110 (2006).
- [30] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **48**, 2032 (2006).
- [31] С.В. Мельникова, Н.М. Лапгаш, К.С. Александров. ФТТ **52**, 2023 (2010).
- [32] F.J. Schäfer, W. Kleeman. *J. Appl. Phys.* **57**, 2606 (1985).
- [33] Е.Е. Слядников. ФТТ **46**, 1065 (2004).
- [34] Е.Е. Слядников. Письма в ЖТФ **31**, 5, 30 (2005).
- [35] Е.Е. Слядников. ФТТ **47**, 469 (2005).
- [36] Е.Е. Слядников. Предпереходные состояния и коллективные возбуждения в структурнонеустойчивых кристаллах. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск (2005). 259 с.
- [37] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, Н.С. Бордей. ЖТФ **84**, 7, 156 (2014).
- [38] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. ФТТ **56**, 2311 (2014).
- [39] В.И. Максимов, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко, Е.Н. Юшкова. ФТТ **58**, 633 (2016).
- [40] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ЖТФ **87**, 4, 624 (2017).
- [41] А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. ФТТ **60**, 1191 (2018).
- [42] В.И. Максимов, Е.Н. Максимова, Т.П. Суркова, А.П. Вохмянин. ФТТ **61**, 42 (2019).
- [43] А.Н. Втюрин, А. Белю, А.С. Крылов, М.Л. Афанасьев, А.П. Шебанин. ФТТ **43**, 2209 (2001).
- [44] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза и А.П. Леванюка. Наука, М. (1990). 414 с.
- [45] С.В. Карпов, А.А. Шулгин. ФТТ **17**, 2868 (1975).
- [46] Я.Я. Аболиныч, С.В. Карпов, А.А. Шулгин. ФТТ **20**, 3660 (1978).
- [47] M.M. Gafurov, A.R. Aliev, I.R. Akhmedov. *Spectrochim. Acta A* **58**, 2683 (2002).
- [48] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993). 287 с.
- [49] E. Cazzanelli, R. Frech. *J. Chem. Phys.* **81**, 4729 (1984).
- [50] R. Murugan, A. Ghule, H. Chang. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 677 (2000).
- [51] Byoung-Koo Choi, D.J. Lockwood. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6095 (2005).
- [52] S.M. Bobade, P. Gopalan, A.R. Kulkarni. *Ionics* **15**, 353 (2009).
- [53] M. Ishigame, S. Yamashita. *Phys. Status Solidi B* **116** (1983).
- [54] Химическая энциклопедия. Изд-во „Сов. энциклопедия“, М. Т. 2 (1990). С. 289, 608; Т. 3 (1992). С. 185.
- [55] C.W. Bale, A.D. Pelton. *CALPHAD* **6**, 255 (1982).
- [56] Y. Dessureault, J. Sangster, A.D. Pelton. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2941 (1990).
- [57] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand. *J. Chem. Thermodynamics* **39**, 942 (2007).
- [58] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. *Mol. Phys.* **100**, 3385 (2002).
- [59] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 262 (2002).
- [60] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. *Chem. Phys. Lett.* **353**, 270 (2002).
- [61] A.R. Aliev, A.Z. Gadzhiev. *J. Mol. Liquids* **107**, 59 (2003).
- [62] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. *Chem. Phys. Lett.* **378**, 155 (2003).
- [63] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. Оптика и спектроскопия **123**, 575 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов