

Посвящается памяти Н.В. Белова

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛ ↔ МОНОКРИСТАЛЛ В $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$

© 2011 г. В. И. Насиров, А. Ф. Хазиева, Ю. Г. Асадов

Институт физики НАН Азербайджана

E-mail: yusifasadov@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.11.1010 г.

Методом оптической микроскопии исследована морфология роста кристаллов IV, III, II и I модификаций при полиморфных превращениях $\text{IV} \leftrightarrow \text{III} \leftrightarrow \text{II} \leftrightarrow \text{I}$ в $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$. Определены температуры равновесия между IV и III ($T_0 = 393 \pm 0.5$ К), III и II ($T_0 = 421 \pm 0.5$ К), II и I ($T_0 = 497 \pm 0.5$ К) фазами исследуемого кристалла. Установлено, что превращения идут по типу монокристалл ↔ монокристалл и происходят с образованием и ростом зародышей новых кристаллов внутри матричных.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей полиморфного превращения в нитратовых соединениях щелочных металлов имеет не только научный, но и практический интерес, так как этот процесс тесно связан с вопросами технологии получения монокристаллов смешанного состава, обладающих полиморфизмом.

Известно, что в интервале температур от комнатной до температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 587$ К) у RbNO_3 установлены четыре различных модификации. При комнатной температуре IV-модификация имеет тригональную решетку с симметрией $P3_1$ [1]. При температуре $T > 437$ К тригональная модификация превращается в кубическую III-модификацию с симметрией $O_h^1 - Pm3m$ [2]. При температуре $T > 492$ К III-кубическая модификация превращается в ромбоэдрическую II-модификацию с симметрией $R3m$ [3] и при $T > 546$ К эта модификация в свою очередь превращается в кубическую I-модификацию с симметрией $O_h^5 - Fm3m$ [4]. Превращения $\text{IV} \leftrightarrow \text{III} \leftrightarrow \text{II} \leftrightarrow \text{I}$ в нитрате рубидия относятся к числу энантиотропных.

Нитрат цезия при комнатной температуре кристаллизуется в ромбической псевдотригональной сингонии с симметрией $R3/m$ (II-модификация) [5]. Эта модификация при $T > 434$ К превращается в кубическую I-модификацию с симметрией $Pa3$ [6]. Превращения II ↔ I в CsNO_3 также относятся к числу энантиотропных.

На основании полученных данных о морфологии и кинетике полиморфных превращений в нитратах рубидия и цезия выявлено существование новой x -модификации между III и IV-модификациями в RbNO_3 , и I и II-модификациями в CsNO_3 [7, 8].

В [9] молекулярно-динамическим моделированием исследованы структурные фазовые превращения в нитратах рубидия и цезия. А в [10] методом ДСК составлена фазовая диаграмма системы $\text{RbNO}_3 - \text{CsNO}_3$. Исследования твердых растворов CsNO_3 в RbNO_3 показывают, что I и II фазы исчезают из твердых растворов при $\text{CsNO}_3 \sim 25$ мол. % [11].

Для выяснения закономерностей структурных фазовых превращений в твердом растворе CsNO_3 в RbNO_3 запланирована серия исследований. Целью этих исследований является установление влияния частичных замещений ионов Rb^{1+} ионами Cs^{1+} в RbNO_3 на механизм полиморфных превращений в исследуемых образцах.

Настоящая работа является продолжением [12, 13] и посвящена исследованию морфологии роста кристаллов при превращениях $\text{IV} \leftrightarrow \text{III} \leftrightarrow \text{II} \leftrightarrow \text{I}$ в $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$. Морфология роста кристаллов в этих твердых растворах ранее не исследовалась.

Методика эксперимента

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы IV-модификации $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$ получены из водного раствора при комнатной температуре. Для совершенства и чистоты полученных монокристаллов реактивы RbNO_3 и CsNO_3 марок “ХЧ” подвергались дополнительной очистке путем многократной кристаллизации. Полученные хорошо ограненные кристаллы имели разнообразные внешние формы. Были использованы монокристаллы, имеющие форму

плоской пластинки или игл, натянутых в кристаллографическом направлении [001] матричного кристалла, размерами в среднем $1 \times 0.5 \times 5$ мм. Морфологические исследования проведены методом оптической микроскопии, предложенным в [14].

На нагревательном столике поляризационного микроскопа марки МИН-8, обеспечивающем полное термостатирование исследуемых образцов, прежде всего тщательно измерены температуры равновесия между IV и III ($T_0 = 393 \pm 0.5$ К), III и II ($T_0 = 421 \pm 0.5$ К) и II и I фазами ($T_0 = 497 \pm 0.5$ К). Температура кристаллов измерялась термопарой, спайка которой непосредственно касалась поверхности образцов. Точность измерения температуры при 373 К составляла ± 0.5 К.

Проведенные наблюдения под оптическим микроскопом за ростом кристаллов при полиморфных превращениях IV \leftrightarrow III в $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$ показывают, что при температуре $T > 393$ К рост кристаллов III-модификации происходит с образованием и ростом зародыша данной модификации. Зародыш III-модификации, образовавшийся в невидимой под оптическим микроскопом области кристалла IV-модификации, растет со своими собственными огранками (рис. 1б, 1в). При температуре $T < 393$ К происходит обратный процесс, т.е. III \rightarrow IV превращение. В результате этого перехода внутри монокристалла III-модификации растет кристалл IV-модификации. В обоих переходах температура задержки ΔT составляла $\sim \pm 1$ К. Здесь $\Delta T = T_{\text{пр}} - T_0$, где $T_{\text{пр}}$ – температура превращения, T_0 – температура равновесия. Зародыш дочерней модификации сначала растет по кристаллографическому направлению [100] матричного кристалла, когда рост по этому направлению прекращается, т.е. достигается другой границы матричного кристалла, начинается медленный рост по направлению [001] матричного кристалла, и всегда соотношение скоростей роста $v_{[100]} > v_{[001]}$. Многочисленные наблюдения показывают, что промежуточная χ -модификация, обнаруженная между IV и III-модификациями RbNO_3 , в данном случае не обнаруживается.

При $T > 421$ К кубическая III-модификация превращается в ромбоэдрическую II-модификацию. И в этом случае $\Delta T \approx \pm 1$ К. Рост кристаллов II-модификации при III \rightarrow II превращении имеет разнообразную морфологию. Одна из них представлена на рис. 2б, 2в, где в процессе превращения граница раздела II и III фаз за счет внутренних напряжений и поверхностных дефектов искривляется. В результате III \rightarrow II превращения образуются линии деформации, которые почти параллельны между собой и перпендикулярны границе раздела фаз, и на местах этих линий граница раздела фаз искривлена. А сама граница раз-

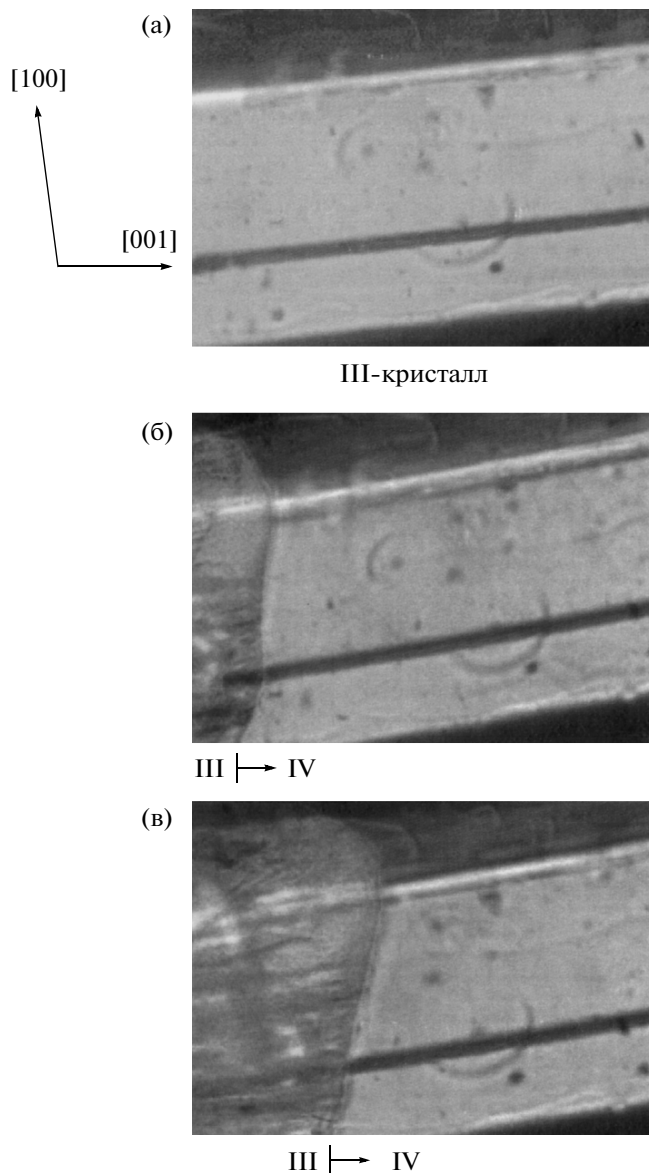


Рис. 1. Последовательные стадии роста кристалла III-модификации при полиморфном превращении IV \rightarrow III в $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$: а – кристалл IV-модификации; б, в – рост кристалла III-модификации при превращении IV \rightarrow III. Ув. $\times 90$.

дела фаз движется по кристаллографическому направлению [001] матричного кристалла. После полного III \rightarrow II превращения линии деформации за счет релаксационных процессов в основном снимаются и только остаются еле заметные следы. Аналогичная морфология наблюдается при IV \rightarrow III превращении в $\text{Rb}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{NO}_3$ [15]. Отметим, что в данном случае эллипсообразный дефект (этот дефект указан стрелкой) не влияет на форму границ раздела фаз (рис. 2в).

При температуре $T > 497$ К происходит II \rightarrow I превращение. Оно также происходит без задерж-

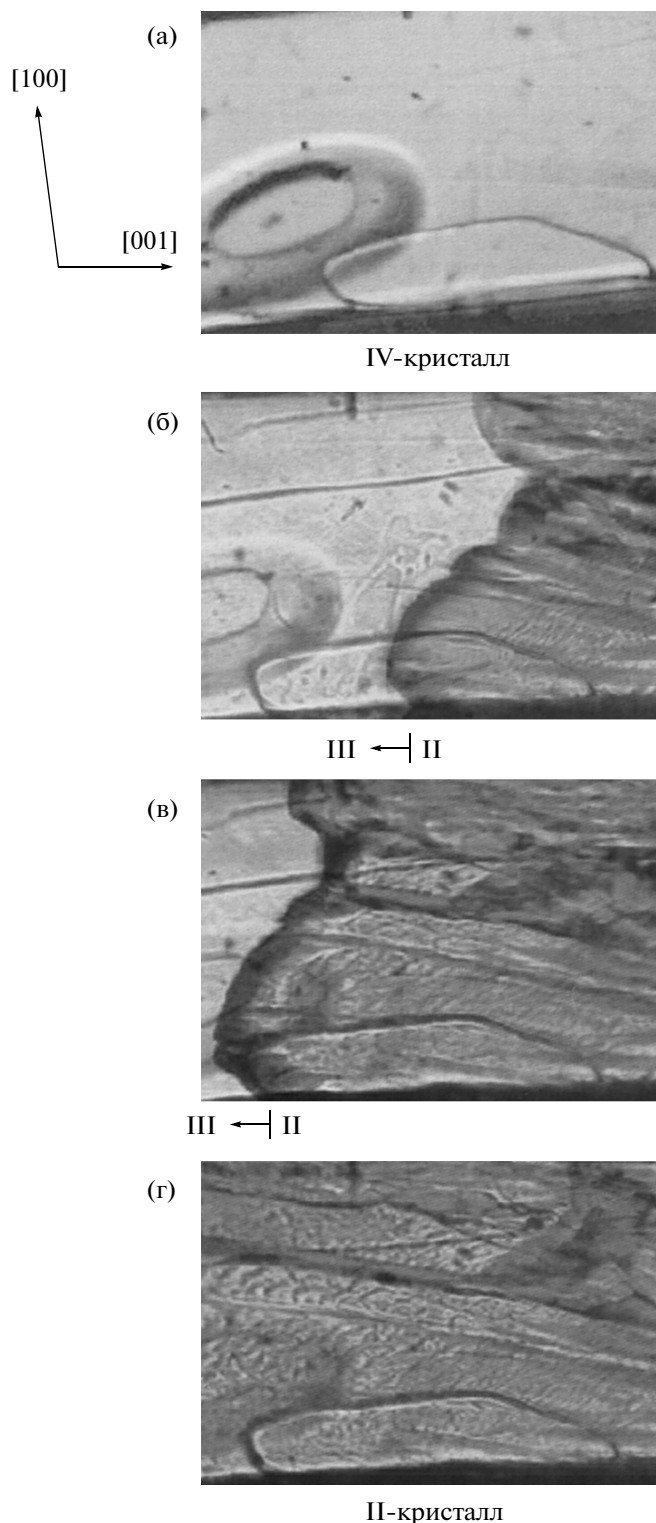


Рис. 2. Рост кристалла II-модификации при превращении III → II в $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$: а – кристалл III; б и в – рост кристалла II-модификации при полиморфном III → II превращении, г – кристалл II-модификации после полного III → II превращения. Ув. $\times 90$.

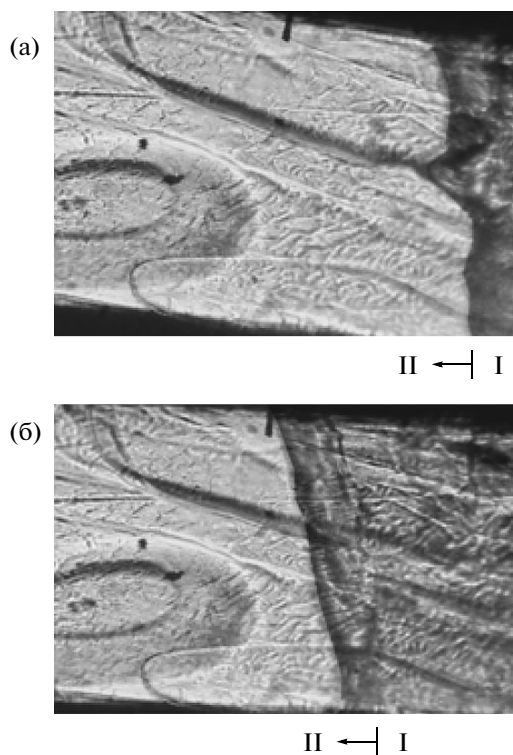


Рис. 3. Рост кристалла I-модификации при полиморфном II → I превращении. Ув. $\times 90$.

ки ($\Delta T \approx \pm 1$ К) с образованием и ростом зародыша дочерней модификации внутри матричного и сопровождается движением линейной границы II и I фаз в направлении [001] матричного кристалла (рис. 3а, 3б). Как видно из рисунка, в дефектном месте кристалла II-модификации граница раздела I и II фаз искривлена. В процессе превращения эта граница получает прямолинейную форму и составляет угол $\sim 80^\circ$ с направлением [001] матричного кристалла. При температуре $T < 497$ К ($\Delta T \approx \pm 1$ К) происходит обратный процесс, т.е. I → II превращение. Зародыш кристалла II-модификации, образованный в левом верхнем углу кристалла I, растет со своими собственными огранками (рис. 4а). Эти огранки оставляли заметные и параллельные между собой следы, напоминающие ламели при ритмическом росте [16]. В процессе превращения угол между следами границы и кристаллическим направлением [001] матричного кристалла увеличивается от 30° до 40° (рис. 4б).

После полного I → II превращения эти следы границы за счет релаксационных процессов полностью снимаются (рис. 5а), и при $T < 421$ К происходит II → III превращение. Как показывает рис. 5а, кристалл III-модификации начинает расти в дефектном месте кристалла II. За счет накопленных в результате предыдущих превращений внутренних напряжений кристалла эта граница

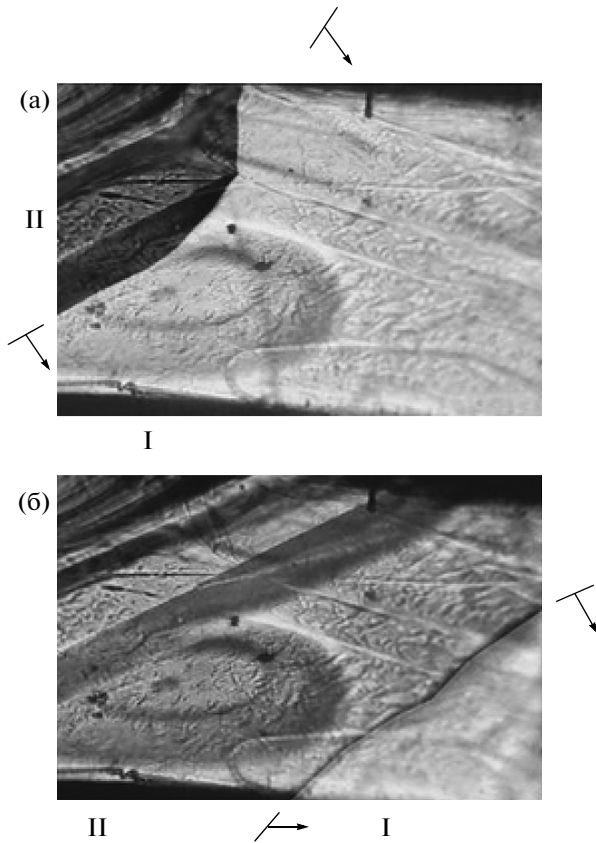


Рис. 4. Рост кристалла II-модификации при превращении I → II. Ув. ×90.

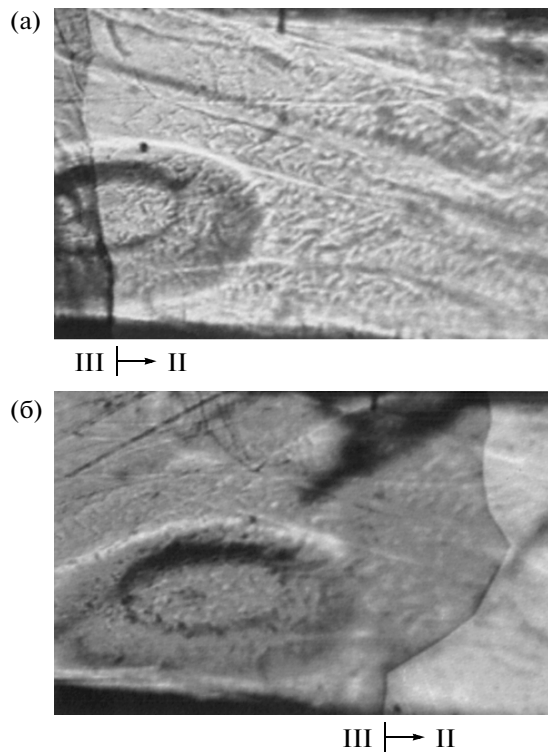


Рис. 5. Рост кристалла III-модификации при превращении II → III. Ув. ×90.

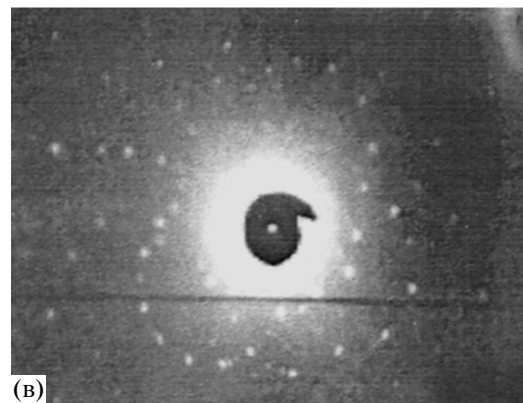
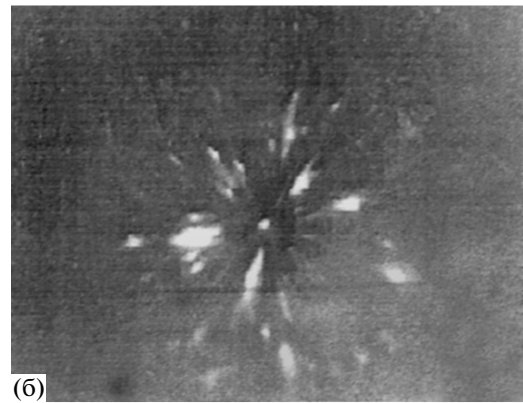
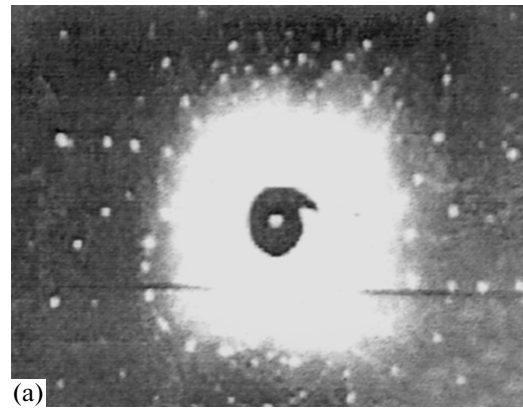


Рис. 6. Лауэграммы, иллюстрирующие монокристалл IV ↔ монокристалл III превращения в $Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$: а – IV-модификация при комнатной температуре; б – III-модификация после полного IV → III превращения; в – IV-модификация после обратного III → IV превращения при комнатной температуре.

искривлена. Из сравнения рис. 2в и рис. 5б видно, что морфологии роста кристаллов при II → III и III → II превращениях похожи. Разница в том, что при превращении III → II ширина границы между III и II фазами больше, чем ширина границы этих фаз при превращении II → III. Видимо, это связано с разностью плотностей II и III фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, эксперименты показывают, что рост кристаллов при $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ превращениях в $Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$ происходит с образованием и ростом зародышей кристаллов дочерних модификаций внутри матричных, и в результате наблюдается монокристалл \leftrightarrow монокристалл превращения. Это подтверждается лауэвскими снимками, полученными от кристаллов до и после полиморфного превращения. Для иллюстрации сказанного на рис. 6 представлены лауэграммы IV-модификации при комнатной температуре, III-модификации после полного $IV \rightarrow III$ превращения и IV-модификации после обратного $III \rightarrow IV$ превращения при комнатной температуре.

Таким образом, при частичном замещении Rb^{1+} в $RbNO_3$ ионами Cs^{1+} температура задержки уменьшается, превращения происходят почти без задержки, и это замещение отрицательно влияет на ограниченный рост дочернего кристалла внутри матричного. В [14] показано, что с увеличением дефектности кристалла ΔT уменьшается. Значение ΔT для чистых $RbNO_3$ и $CsNO_3$ составляет ~ 5 К [7, 8], а для всех превращений в $Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$ — ~ 1 К. Это показывает, что с замещением Rb^{1+} в $RbNO_3$ ионами Cs^{1+} степень дефектности кристалла увеличивается.

Кроме того, в монокристаллах $Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$ полного цикла $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ превращений в одном и том же образце в большинстве случаев наблюдать невозможно, так как внутренние напряжения, накопленные в последних стадиях цикла превращений, приводят к разложению исследуемого образца. Многочисленные наблюдения по-

казывают, что между IV- и III-модификациями не существует x -модификация, как было указано в [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown R.N., McLaren A.C.* // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 977.
2. *Brown R.N., McLaren A.C.* // Proc. Roy. Soc. A. 1962. V. 266. P. 239.
3. *Korhonen U.* // Ann. Acad. Sci. Fennical. A. 1951. V. 1. P. 37.
4. *Pauling L., Sherman J.* // Z. Kristallogr. Kristalloggeom. 1933. B. 84. S. 213.
5. *Finback C., Hassel O.* // Z. Phys. 1937. B. 5. S. 460.
6. *Korhonen U.* // Ann. Acad. Sci. Fennical. A. 1953. V. 1. P. 150.
7. *Насиров В.И., Алекперов Ч.М., Магеррамова Ф.Г.* // Изв. АГПУ. 1995. Т. 1–2. С. 70.
8. *Алекперов Ч.М., Насиров В.И., Магеррамова Ф.Г., Асадов Ю.Г.* // Препринт № 4 ИФАН Азербайджана, 1990. С. 38.
9. *Lin J., Duan C.G., Ossowski M.M. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 16. № 1. P. 222.
10. *Secco E.A., Secco R.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 433.
11. *Schlemper E.C., Hamilton W.C.* // J. Chem. Phys. B. 1966. V. 408. P. 4498.
12. *Хазиева А.Ф., Асадов Ю.Г., Насиров В.И.* // Докл. НАН Азерб. 2009. Т. 65. С. 66.
13. *Насиров В.И., Хазиева А.Ф., Асадов Ю.Г.* // Изв. НАН Азерб. 2009. Т. 29. С. 157.
14. *Асадов Ю.Г., Насиров В.И.* // Кристаллография. 1970. Т. 17. № 5. С. 1204.
15. *Насиров В.И., Хазиева А.Ф., Асадов Ю.Г.* // Изв. НАН Азерб. 2009. № 5. С. 156.
16. *Асадов Ю.Г., Насиров В.И.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 6. С. 1280.