

$K_{1-x}Na_xNO_3$ ($x=0.035, 0.045$) KRİSTALLARINDA POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏR**A.F. KAZIMOVA¹, V.İ. NƏSİROV²**¹*Elm və Təhsil Nazirliyi H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
Az-1073, Bakı, H.Cavid prospekti 131*²*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti**E-mail: aygun-kazimova-1981@mail.ru*

Təqdim olunan işdə KNO_3 və $NaNO_3$ -ün suda məhlulundan $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$, $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ kristalları yetişdirilmiş, rentgenoqrafik və DSK üsulları ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarını Na^+ ionları ilə qismən izomorf əvəz olunması alınan nümunələrdə polimorf çevrilmələrin xarakterik xüsusiyyətlərinə nəzərə çarpacaq təsir göstərmir.

Açar sözlər. Polimorf çevrilmələr, izomorf əvəzləmə, fazaçevrilməsi temperaturu, modifikasiya, kristal qəfəsi, laueqram, difraktoqram.

PACS: 61.50.Ks

Giriş

Polimorf çevrilmələrin mexanizmini müəyyən etmək üçün çevrilmələr zamanı yeni kristal böyüməsinin morfolojiyasını, qarşılıqlı çevirmə modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini, habelə prosesin kinetikasını tədqiq etmək lazımdır. Morfoloji tədqiqatların aparılması üçün optik şəffaf kristallardan tədqiqat obyektini kimi istifadə etmək əlverişlidir [1]. Belə ki, bu tip kristallarda polimorf çevirmə zamanı yeni faza kristalının istənilən mərhələdə böyüməsinin visual olaraq müşahidə etmək və onun fotosunu əldə etmək olar. Qeyri-optik şəffaf kristallarda bu tədqiqatlar əsasən rentgenoqrafik üsullarla aparılır [2]. Bu baxımdan qələvi metalların nitrat birləşmələri əlverişli olduğundan, həmin kristallarında quruluş çevrilmələrinin tədqiqinə çoxsaylı tədqiqat işləri həsr olunmuş və alınan nəticələrin xülasəsi [3]-də öz əksini tapmışdır.

Qələvi metalların nitrat birləşmələri içərisində KNO_3 kristalı polimorf çevrilmələr və bir sıra fiziki hadisələr baxımından daha zəngin olub, böyük elmi-praktiki əhəmiyyətə malikdir. Məhz bu kristalda ilk dəfə polimorf çevrilmələr zamanı ritmik böyümə [4], qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanılması, $\alpha \leftrightarrow \beta$ çevrilmələr zamanı böyümə sürətinin ossilyasiyası müşahidə edilmiş və prosesin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır [5]. KNO_3 kristalında K^+ ionlarının digər qələvi metal atomları ilə qismən əvəz olunmasının həmin hadisələrə və polimorf çevrilmənin xarakterinə təsirinin öyrənilməsi böyük elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Məhz buna görə də, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ və Cs^+ ionları, habelə $RbNO_3$ -də Rb^+ ionlarının Cs^+ ionları ilə qismən izomorf əvəz olunması nəticəsində alınan kristallarda təcrübəmizdən bir sıra tədqiqat işləri aparılmışdır [6-8]. Təqdim olunan bu iş həmin işlərin davamı olub, KNO_3 -də K^+ ionlarının Na^+ ionları ilə qismən əvəz olunmasından alınan $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$ və $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ kristallarında polimorf çevrilmənin xarakterinə təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Məlumdur ki, KNO_3 otaq temperaturunda Pnma simmetriyalı araqonit quruluşuna malikdir (II-faza) [9].

Kristal qızdırılarkən $\sim 130^\circ C$ temperaturda R3c simmetriyalı kalsitə yaxın quruluşa çevrilir (III-faza). Nümunə soyudularkən çox böyük sürətlə III \rightarrow II çevrilməsi baş verir. Beləliklə, göründüyü kimi II \leftrightarrow III çevrilməsi enantiotrop xarakterlidir. Lakin III-modifikasiya soyudularkən bir çox hallarda iki monotrop çevrilmə müşahidə olunur [10]. $T \approx 124^\circ C$ -də III-faza R3m simmetriyalı yeni quruluşa çevrilə bilər (I-faza). Yalnız $T \approx 110^\circ C$ temperaturda I \rightarrow II çevrilməsi baş verir. [11]-ə görə $NaNO_3$ $T=298K$ temperaturunda qəfəs parametrləri: $a=5.069\text{Å}$, $c=16.82\text{Å}$, fəza qrupu R3c olan romboedrik qəfəsə malikdir. $T=563K$ temperaturda bu kristalın qəfəs parametrləri: $a=5.089\text{Å}$, $c=8.668\text{Å}$ və fəza qrupu R3m olan digər romboedrik qəfəsə çevrilir.

$(KNO_3)_{1-x}(NaNO_3)_x$ ($x=0.025;0.035;0.1$) bərk məhlullarında bəzi fiziki parametrlərdə təyin olunmuşdur. Belə ki, həmin birləşmələrdə dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığı öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -ün seqnetoelektrik III-fazası nümunə qızdırıldıqda müşahidə oluna bilər [12]. Bununla yanaşı $K_{1-x}Na_xNO_3$ və $Na_{1-x}K_xNO_3$ -kristallarında da dielektrik ölçümləri aparılmışdır [13, 14].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təcrübələrin ilk mərhələsində monokristalları məhluldan izotermik kristallaşma üsulu ilə $K_{1-x}Na_xNO_3$ yetişdirilmişdir. Bu məqsədlə tələb olunan nisbədə "ЧДА" markalı KNO_3 , "XЧ" markalı $NaNO_3$ götürülmüş, distillə olunmuş suda məhlulunda izotermik kristallaşma üsulu ilə müstəvi lövhə ($1 \times 2 \times 10$ mm ölçülü) və iynəvari şəkildə monokristallar alınmışdır. Rentgen tədqiqatları göstərilmişdir ki, iynənin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətindədir. Onu da qeyd edək ki, alınan nümunələr müxtəlif forma və ölçülərdə ola bilər.

Laue çəkilişi zamanı PKB rentgen kamerasından istifadə olunmuşdur. Təqdim olunan işdə təcrübələr iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə alınan nümunənin otaq temperaturunda laueqramını çəkilmişdir (Şəkil1). Şəkildən göründüyü kimi məhluldan alınan nümunələr monokristaldırlar.



a) $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$



b) $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$

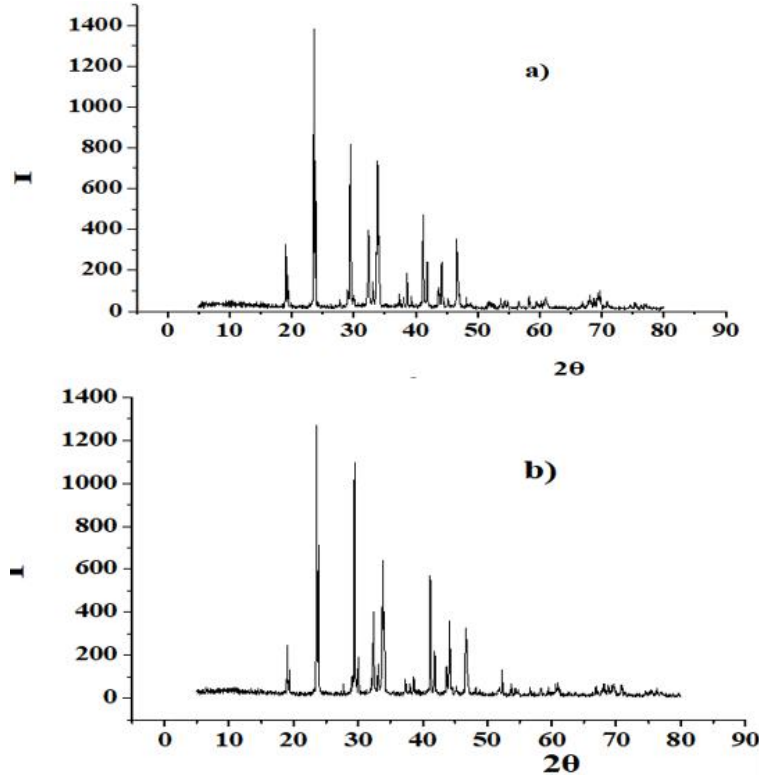
Şəkil 1. $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$ və $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ kristallarının otaq temperaturunda çəkilmiş laueqramları.

İşdə rentgenoqrafik təcrübələr Bruker firmasının ADVANCE D8 difraktometrində aparılmışdır. Alınan monokristallar ovuntu şəkilinə salınaraq otaq temperaturunda CuK_{α} ($\lambda=1.54051\text{Å}$) şüalanmada, $10^{\circ}<2\theta<90^{\circ}$ bucaq intervalında 40kV, 40mA rejimdə çəkilişlər aparılmışdır. Difraktoqramda müşahidə olunan difraksiya əks olunmaları parametrləri: $a=6.4243\text{Å}$, $b=5.4122\text{Å}$, $c=9.1561\text{Å}$, fəza qrupu Pmcn olan rombik qəfəsdə indekslənmişdir (şəkil 2). Difraksiya əks olunmalarının indekslənməsi və işlənməsi zamanı TOPAS və EVA proqramlarından istifadə olunmuşdur.

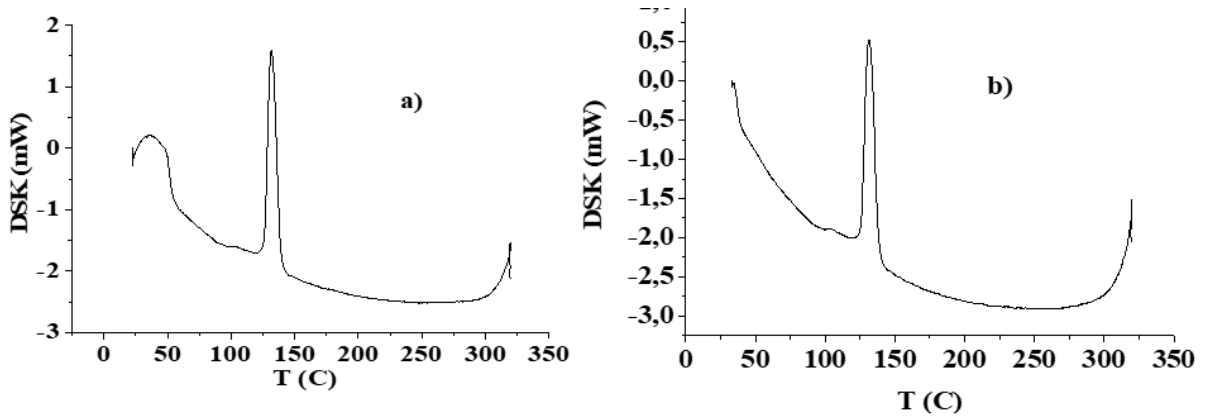
Diferensial Skanedicli Kalorimetriya (DSK) üsulu ilə nümunənin termik xüsusiyyətləri öyrənilmiş, təcrübələr $20\text{--}320^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında STA 3000 Sinxron Termal Analiz (Synchronous Thermal Analyzer) qurğusunda $5^{\circ}\text{C}/\text{dəq}$ qızdırılma sürətilə yerinə yetirilmişdir. Təcrübələr alüminium (Al) küveytlər-

dən istifadə olunaraq azot mühitində yerinə yetirilmişdir.

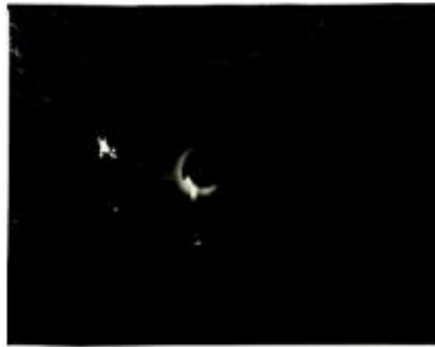
Təcrübələrin növbəti mərhələsində DSK ölçüləri aparılmışdır. Təcrübələr zamanı hər iki kristalın derivatogramında yalnız bir endoeffekt müşahidə olunmuşdur. Həmin endoeffektlərin mərkəzi $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$ -də 130.5°C -temperaturda müşahidə edilir (şəkil 3). Bu endoeffektin entalpiyası üçün $21.63\text{C}/\text{q}$ alınmışdır. $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ -də 129.5°C , endoeffektin entalpiyası $19.34\text{C}/\text{q}$ olmuşdur. Nəzərdən keçirdiyimiz DTA əyrisində müşahidə olunan endotermik effekt kristal quruluşunun dəyişməsilə izah oluna bilər. Doğrudanda məhluldan alınmış kristalın laueqramını otaq temperaturunda aldıqdan sonra, kristalın qaniometrik başlıqda vəziyyətini dəyişmədən temperaturunu 135°C -ə qaldıraraq bəzən çəkiliş aparmaqla əmin olundu ki, tədqiq olunan nümunələrdə quruluş çevrilməsi baş verir və bu monokristal→monokristal tiplidir (şəkil 4).



Şəkil 2. $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$ (a) və $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ (b) kristallarından otaq temperaturunda çəkilmiş difraktoqram.



Şəkil 3. Qızdırılma zamanı $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$ (a) və $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ (b) kristallarından alınan derivatoqramlar.



a) $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$



b) $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$

Şəkil 4. $K_{0.955}Na_{0.045}NO_3$ və $K_{0.965}Na_{0.035}NO_3$ kristallarının $T=135^\circ C$ temperaturda laueqramları.

Beləliklə, təcrübi nəticələrin təhlili göstərir ki, KNO_3 kristalında K^+ ionlarının Na^+ ionları ilə qismən əvəz olunması alınan kristalda quruluş çevrilmələrinin

sayına, eləcədə çevrilmə temperaturuna nəzərə cərpacaq təsir göstərmir.

- [1] A.M. Кутайгородский, Ю.В. Мнюх, Ю.Г. Асадов. Докл.АН СССР, 1963, т.48, № 5, стр.1065-1068.
- [2] G.M.Agamirzaeva., G.G.Guseynov etc. Advanced Physical Reash. vol.5, 1, 2023, p.19-25.
- [3] В.И. Насиров. Полиморфизм в оптически прозрачных кристалла. Баку, 1997, стр.166.
- [4] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. Докл. АН СССР. 1970, т.191, № 6, стр.128.
- [5] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. Кристаллография,1972, т.17, вып.5, с.991-994.
- [6] A.F. Həziyeva., Fəlsəfə doktoru dissertasiyası, Bakı, 2012.
- [7] V.İ. Nəsirov, R.B. Bayratov, A.F. Həziyeva. Fizikanın aktual problemləri Beynəlxalq konfransı. Bakı, BDU, 2013, səh.145-147.
- [8] В.И. Насиров, А.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов, А.С. Амиров. Докл.АН Азерб., 2011, № 2,стр.33-38.
- [9] P.E. Tahvonen. X-ray investigation of molecular rotation in potassium nitrate crystals. Ann. Acad. Sic. Fennicae,1947, № 44 ,p.20.
- [10] P.N. Brigman. ProcAnn.Acad. 51, 579, 1918.
- [11] N. Trappeniens. Le principe des etatscorrespondants et les diagrammes d'etat du tetrachlorure et du tetrabromure de carbone. Bruxelles: 1952. p.92.
- [12] H. Jendoubi, D. Hellali, H. Zamali et al. The phase diagram of KNO_3 - $RbNO_3$ Journal Therm. Analy. Cal., 2013. V.111, № 1, pp.877-883.
- [13] А.Ю. Милинский, Ю.О. Иванюк, С.В. Барышников. Физика и Электроника, 2012. т.14, № 4, с.141-147.
- [14] Y. Asao, J. Jukusi, A. Rinjiro et al. The electrical resistivities of $NaNO_3$ and KNO_3 crystals. J. Phys. Soc. Japan, 1962. v.17, № 3, p. 442-446.