

# Кинетика IV → III полиморфного превращения в монокристаллах $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$ ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ )

© А.Ф. Хазиева<sup>1</sup>, В.И. Насиров<sup>1,2</sup>, Ю.И. Алыев<sup>2</sup>, С.Г. Джабаров<sup>2,3,†</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Азербайджанский государственный педагогический университет, AZ1000 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Азербайджанский государственный экономический университет, AZ1001 Баку, Азербайджан

† E-mail: sakin@jinr.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 10 января 2022 г.

Принята к публикации 10 января 2022 г.

Методом оптической микроскопии измерена скорость роста кристаллов III-модификации от температуры при превращении IV → III в монокристаллах  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ). Показано, что скорость роста кристаллов III-модификации в зависимости от температуры при превращении IV → III описывается эмпирической формулой  $v_{IV \rightarrow III} = (-0.486\Delta T + 0.592\Delta T^2 - 0.0015\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$  см/с для  $x = 0.025$ ,  $v_{IV \rightarrow III} = (-0.49\Delta T + 0.563\Delta T^2 - 0.0018\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$  см/с для  $x = 0.005$  и  $v_{IV \rightarrow III} = (-0.437\Delta T + 0.484\Delta T^2 - 0.0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$  см/с для  $x = 0.1$ , где  $\Delta T = T_r + T_0$ . Вычислена энергия активации процесса IV → III превращения, которая равна  $E = 85.5$  кДж/моль для  $x = 0.025$ ,  $E = 82.8$  кДж/моль для  $x = 0.005$  и  $E = 84.8$  кДж/моль для  $x = 0.1$ .

**Ключевые слова:** кристаллы, полиморфные превращения, энергия активации.

DOI: 10.21883/FTP.2022.05.52345.9796

## 1. Введение

Полупроводниковые соединения широко изучаются из-за их различных физических свойств. Изучение структурных превращений, происходящих в этих материалах под действием внешних воздействий, важно для изучения их других физических свойств [1–5]. В сложных оксидах могут наблюдаться различные фазовые переходы. Сегнетоэлектрические–параэлектрические и ферромагнитные–парамагнитные фазовые переходы в этих материалах широко исследуются [6–9]. Среди сложных оксидов нитраты занимают особое место. Происходящие в них структурные фазовые переходы изучены недостаточно.

Известно, что в области температур от комнатной температуры до температуры плавления у нитрата рубидия установлены четыре, а нитрата цезия две различные модификации [10–12]. Структурные данные отдельных модификаций и температурные интервалы их существования приведены в табл. 1.

В работах [13,14] представлены результаты исследований морфологии и кинетики роста кристаллов при полиморфных превращениях в нитратах рубидия и цезия. На основании полученных данных о морфологии и кинетике выявлена новая модификация в исследуемых кристаллах. В результате исследований установлена общность механизма роста кристаллов новой модификации внутри матричного в нитратах рубидия и цезия.

По данным работы [15] при достаточно высоких давлениях высокотемпературные фазы I и II нитрата

рубидия исчезают, а в качестве высокотемпературной фазы остается III фаза. Таким же образом фазы I и II исчезают из твердых растворов нитрата цезия в нитрате рубидия при концентрации соли цезия  $\sim 25$  мол% [16]. В работе [17] методами ультразвуки изучено фазовое поведение нитрата цезия при облучении  $\gamma$ -квантами.

Для выяснения механизма полиморфных превращений в твердых растворах нитрата цезия в нитрате рубидия нами запланирована серия исследований по морфологии и кинетике роста кристаллов, и настоящая работа является одной из них. Она посвящена исследованию кинетики роста кристалла III-модификации в функции температуры при превращении IV → III в  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ).

## 2. Детали эксперимента

Скорость роста зародыша кристалла III-модификации внутри кристалла IV-модификации измерялась на одной и той же грани ( $hkl$ ) растущего кристалла по методике, предложенной в работе [18], т.е. измерение скорости роста производилось при разных температурах на выбранных участках в одном и том же кристалле размером  $1 \times 0.5 \times 10$  мм (рис. 1).

Для того чтобы кристалл находился в термостатированном состоянии, нагревательный элемент плотно закрывали теплоизоляционным колпачком. Температура кристалла измерялась термопарой, спайка которой касалась поверхности кристалла. Точность измерения при  $100^\circ$  составляла  $\sim 0.5^\circ$ .

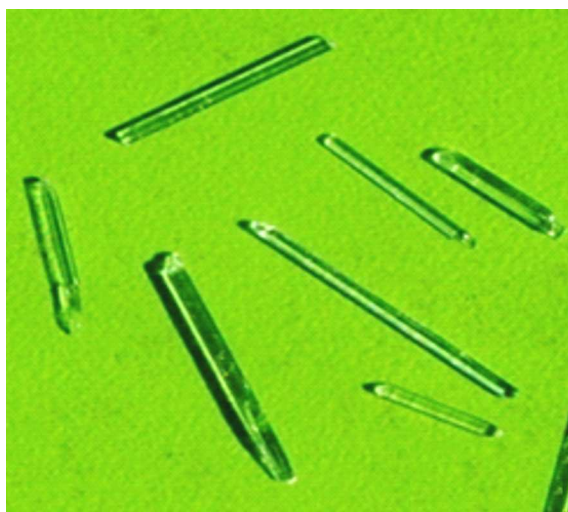
**Таблица 1.** Структурные данные модификаций нитратов рубидия и цезия и их температурные интервалы существования

Вещество	Модификация	Симметрия	Параметры решетки			Пространственная группа	Температурный интервал существования, T, К	Литература
			a, Å	b, Å	c, Å			
RbNO <sub>3</sub>	I	Кубическая	7.32	10.71	10.71	<i>Fm3m</i>	564–587	[1]
	II	Ромбоэдрическая	5.48			<i>R3m</i>	492–564	[2]
	III	Кубическая	4.35			<i>Fm3m</i>	437–492	[3]
	IV	Ромбоэдрическая	10.48	7.45	<i>P3<sub>1</sub></i>	Ниже 437	[4]	
CsNO <sub>3</sub>	I	Ромбическая	10.87	7.76	<i>P3/m</i>	434–687	[5]	
	II	Кубическая	8.98		<i>Pa3</i>	Ниже 434	[6]	

**Таблица 2.** Результаты измерений скорости роста кристалла III-модификации при полиморфном превращении IV → III в Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>NO<sub>3</sub> (x = 0.025, 0.05, 0.1)

ΔT, К	$\frac{1}{T_0 \Delta T} \times 10^{-4} \text{ K}^{-2}$	Rb <sub>0.975</sub> Cs <sub>0.025</sub> NO <sub>3</sub>			Rb <sub>0.95</sub> Cs <sub>0.05</sub> NO <sub>3</sub>			Rb <sub>0.90</sub> Cs <sub>0.10</sub> NO <sub>3</sub>		
		$\bar{v}_{\text{exp}} \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}$	$v_{\text{calc}} \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}$	ln v	$\bar{v}_{\text{exp}} \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}$	$v_{\text{calc}} \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}$	ln v	$\bar{v}_{\text{exp}} \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}$	$v_{\text{calc}} \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}$	ln v
1	15.1	0.98	0.104	-4.68	0.064	0.071	-7.35	0.063	0.045	-7.7
2	12.7	1.35	1.38	-4.30	0.98	1.26	-4.62	1.15	1.051	-4.55
3	8.48	3.67	3.83	-3.30	3.65	3.55	-3.31	3.23	3.007	-3.5
4	6.36	7.45	7.43	-2.59	5.64	6.93	-2.82	5.28	5.90	-2.82
5	5.08	12.84	12.18	-2.05	12.4	11.4	-2.08	9.37	8.77	-2.43
6	4.24	18.15	18.07	-1.70	16.8	16.9	-1.78	14.68	14.49	-1.93
7	3.63	24.65	25.09	-1.40	22.2	23.5	-1.50	20.81	20.17	-1.60
8	3.18	35.6	33.23	-1.09	32.5	31.2	-1.12	24.97	26.76	-1.31
9	2.82	41.82	42.48	-0.87	39.3	39.8	-0.93	33.89	34.25	-1.07
10	2.54	50.98	52.84	-0.67	46.7	49.6	-0.76	43.46	42.63	-0.85

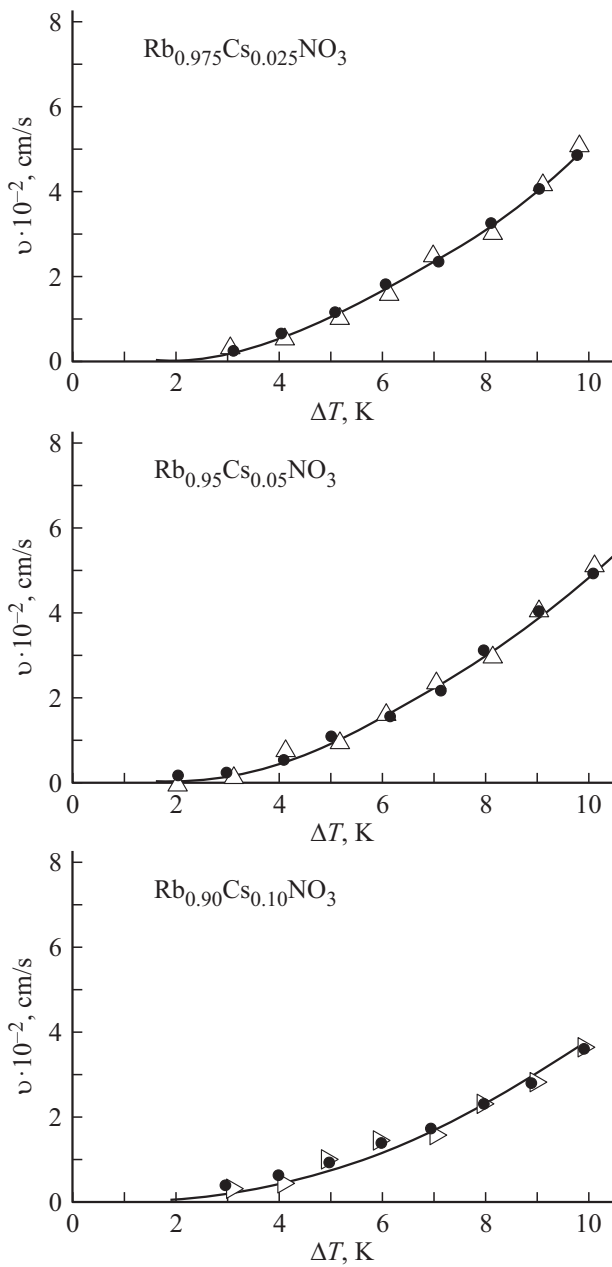
При помощи окулярной сетки в кристалле выделялся участок длиной 1 мм. После измерения скорости на одном из микроскопов при температуре  $T_1 = T_0 + \Delta T_1$ , образец переносили на нагревательный столик другого

**Рис. 1.** Монокристаллы Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>NO<sub>3</sub> (x = 0.025, 0.05, 0.1), полученные из водного раствора при комнатной температуре.

микроскопа, имеющего температуру  $T_2 = T_0 + \Delta T_2$ , где  $\Delta T_2 > \Delta T_1$ . Здесь  $T_0$  — температура равновесия между III- и IV-модификациями,  $\Delta T$  — температура задержки превращения. Для монокристаллов Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>NO<sub>3</sub> (x = 0.025, 0.05, 0.1) температура равновесия между фазами IV- и III-модификации  $T_0 = 397$  К. Таким образом, последовательно на одном и том же кристалле измерялась скорость роста одной и той же грани кристалла III-модификации при превращении IV → III. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2.

### 3. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, полученные от 3-х кристаллов и обработанные при помощи программы „MATLAB“ [19], дают функциональную зависимость скорости роста кристалла III-модификации от температуры в виде  $v_{\text{IV} \rightarrow \text{III}} = (-0.486\Delta T + 0.592\Delta T^2 - 0.0015\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$  для Rb<sub>0.975</sub>Cs<sub>0.025</sub>NO<sub>3</sub>,  $v_{\text{IV} \rightarrow \text{III}} = (-0.49\Delta T + 0.563\Delta T^2 - 0.0018\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$  для Rb<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>NO<sub>3</sub> и  $v_{\text{IV} \rightarrow \text{III}} = (-0.437\Delta T + 0.484\Delta T^2 - 0.0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$  для Rb<sub>0.90</sub>Cs<sub>0.10</sub>NO<sub>3</sub>, где  $\Delta T = T_{\text{tr}} - T_0$ . На рис. 2 показаны графики скорости роста кристалла III-модификации от температуры, построенные по экспериментальным данным и данным



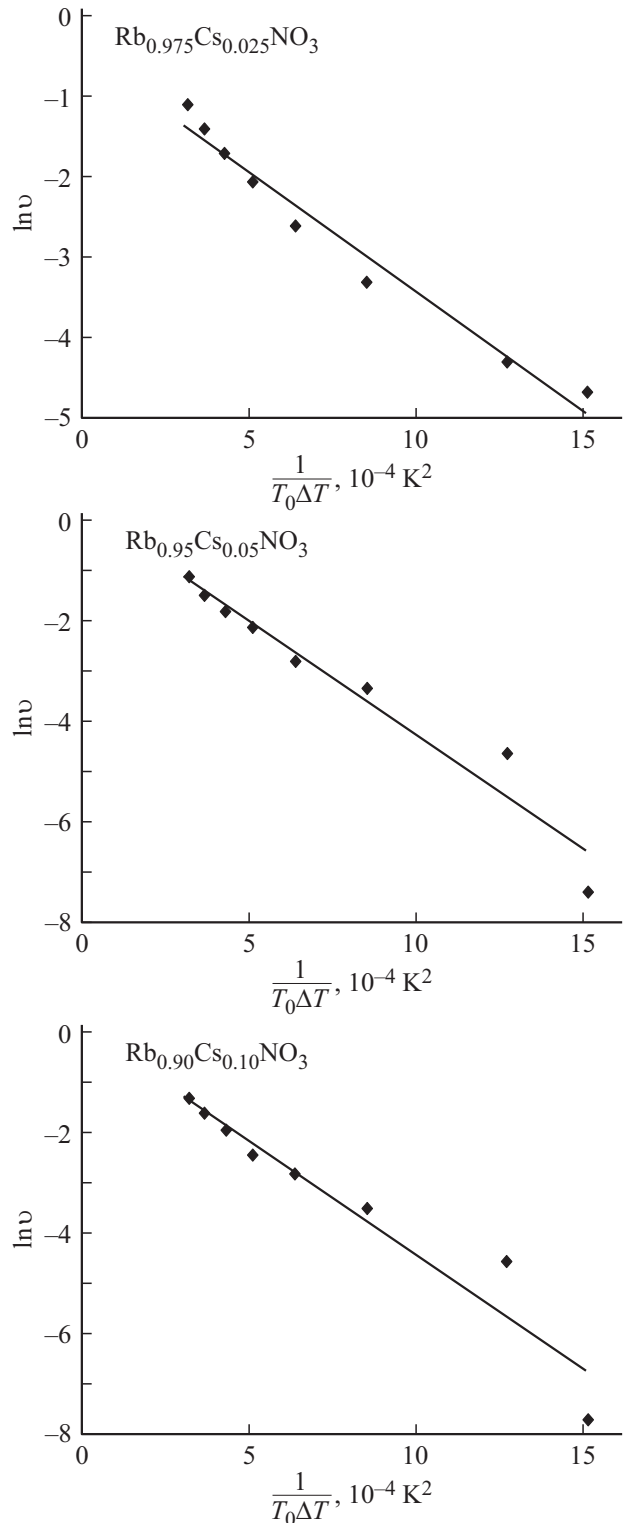
**Рис. 2.** Зависимость скорости роста IV-кристалла при превращении IV → III  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ): треугольники — эмпирические данные, кружки — экспериментальные данные.

приведенной эмпирической формулы. Как видно из табл. 2, при  $\Delta T = 1$  К величина скорости роста кристалла III-модификации при превращении IV → III ничтожно мала. С повышением температуры скорость роста кристалла III-модификации увеличивается.

По данным работы [13] при  $\Delta T = 5$  К в нитрате рубидия скорость роста III-кристалла  $v = 2.46$  см/с, но в нашем случае  $v = 12.8$  см/с для  $Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$ ,  $v = 11.4$  см/с для  $Rb_{0.95}Cs_{0.05}NO_3$  и  $v = 8.77$  см/с для  $Rb_{0.90}Cs_{0.10}NO_3$ . Это свидетельствует о том, что частич-

ное замещение ионов  $Rb^{1+}$  в нитрате рубидия ионами  $Cs^{1+}$  приводит к увеличению значений скорости роста кристалла III-модификации при превращении IV → III.

Экспериментальные данные хорошо описываются формулой, полученной М. Фольмером [20] в предполо-



**Рис. 3.** Зависимость  $\ln v$  от  $\frac{1}{T_0 \Delta T}$  в  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ).

**Таблица 3.** Энергия активации и значения констант  $k_2, k_3$  при полиморфном превращении IV  $\rightarrow$  III в кристаллах  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ )

Состав	Полиморфное превращение	$k_2$ , град	$k_3$ , град <sup>2</sup>	Энергия активации, кДж/мол
$Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$	IV $\rightarrow$ III	10292	5433	85.5
$Rb_{0.95}Cs_{0.05}NO_3$	IV $\rightarrow$ III	10508	4491.7	82.8
$Rb_{0.90}Cs_{0.10}NO_3$	IV $\rightarrow$ III	10205	6620	84.8

жении, что рост двумерных зародышей, возникших на грани кристалла, происходит путем последовательного присоединения отдельных атомов или молекул:

$$v = k_1 \exp\left(\frac{k_2}{T_0}\right) \exp\left(\frac{k_3}{T_0 \Delta T}\right),$$

где  $k_1$  — в первом приближении можно принять независимым от температуры и равным  $k_1 = Bvd$  ( $v$  — частота колебаний молекул,  $d$  — межатомное расстояние,  $B$  — число молекул, переходящих из матричного кристалла на поверхность растущего кристалла),  $k_2 = E/R$  — константа, учитывающая энергетический порог для перехода молекул из матричного кристалла на поверхность растущей модификации,  $k_3$  — работа образования двумерного зародыша новой модификации,  $T_0$  — температура равновесия.

Из рис. 3 видно, что зависимость  $\ln v$  от представляет собой линейную функцию, т.е. экспериментальные точки укладываются на прямую линию. Из этих прямых были найдены значения  $k_2$  и  $k_3$  и вычислена энергия активации процесса IV  $\rightarrow$  III превращения для образцов  $Rb_{1-x}Cs_xNO$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) (см. табл. 3).

## 4. Заключение

Анализ экспериментальных данных показал, что с повышением температуры в исследованных кристаллах  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  скорость роста кристалла III-модификации при превращении IV  $\rightarrow$  III увеличивается за счет частичного замещения в нитрате рубидия ионов  $Rb^+$  ионами  $Cs^+$ . Следует отметить, что в случае кристалла  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  энергия активации IV  $\rightarrow$  III превращения меньше, чем в нитрате рубидия ( $E = 99.2$  кДж/мол).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] S.H. Jabarov, V.B. Aliyeva, T.G. Mammadov, A.I. Mammadov, S.E. Kichanov, L.S. Dubrovinsky, S.S. Babayev, E.G. Pashayeva, N.T. Dang. Mater. Sci.-Poland, **36** (2), 203–208 (2018).

[2] N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov. Optoelectron. Adv. Mater. — Rapid Commun., **11** (5–6), 353 (2017).  
 [3] E. Kasumova, A. Aslanova. Adv. Phys. Res., **3** (2), 104 (2021).  
 [4] Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.O. Dashdemirov, M.R. Allazov, A.V. Trukhanov, Y.G. Asadov, S.H. Jabarov, N.T. Dang. J. Ovonic Res., **14** (2), 165 (2018).  
 [5] Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, R.D. Aliyeva, T.G. Naghiyev, S.H. Jabarov. Mod. Phys. Lett. B, **33** (11), 1850128 (2019).  
 [6] D.P. Kozlenko, N.T. Dang, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, A.M. Pashayev, A.I. Mammadov, S.H. Jabarov, L.S. Dubrovinsky, H.-P. Liermann, W. Morgenroth, R.Z. Mehdiyeva, V.G. Smotrakov, B.N. Savenko. Phys. Rev. B, **92** (13), 134409 (2015).  
 [7] N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, L.S. Dubrovinsky, A.I. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva, S.H. Jabarov, H.-P. Liermann, K.V. Glazyrin, T.N. Dang, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, B.N. Savenko. J. Alloys Compd., **684**, 352 (2016).  
 [8] S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, N.M. Belozeroва, S.H. Jabarov, R.Z. Mehdiyeva, E.V. Lukin, A.I. Mammadov, H.-P. Liermann, W. Morgenroth, L.S. Dubrovinsky, B.N. Savenko, I.P. Raevskii, N.T. Dang. Ferroelectrics, **520**, 22 (2017).  
 [9] S.H. Jabarov. Int. J. Mod. Phys. B, **33** (30), 1950357 (2019).  
 [10] R.N. Brown, A.C. McLaren. Acta Cryst., **15**, 977 (1962).  
 [11] R.N. Brown, A.C. McLaren. Proc. Roy. Soc. A, **266**, 239 (1962).  
 [12] U. Korhonen. Ann. Acad. Sci. Fennical. A, **1**, 150 (1953).  
 [13] Ч.М. Алекперов, В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов. Препринт № 4. ИФ АН Азербайджана (Баку, 1990) с. 38.  
 [14] В.И. Насиров. Изв. Пед. ун-та, **1**, 102 (1992).  
 [15] B. Cleaver, J.F. Williams. J. Phys. Chem. Solids, **29**, 877 (1968).  
 [16] E.C. Schlemper, W.C. Hamilton. J. Chem. Phys., **45**, 4498 (1966).  
 [17] В.Н. Беломестных, А.П. Мамонтов. Письма ЖТФ, **23**, 15 (1997).  
 [18] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. Кристаллография, **5**, 991 (1972).  
 [19] V.I. Nasirov, R.B. Bairamov. Reports. ANAS, **72**, 29 (2016).  
 [20] M. Volmer. Kinetik der Phasenbildung (Steinkopff, Dresden–Leipzig, 1939) v. 3, p. 38.

Редактор А.Н. Смирнов

**Kinetics of IV → III polymorphic transformation in  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) single crystals**

A.F. Haziyeva<sup>1</sup>, V.I. Nasirov<sup>1,2</sup>, Y.I. Aliyev<sup>2</sup>,  
S.H. Jabarov<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics  
of Azerbaijan National Academy of Sciences,  
AZ1143 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup> Azerbaijan State Pedagogical University,  
AZ1000 Baku, Azerbaijan

<sup>3</sup> Azerbaijan State University of Economics (UNEC),  
AZ1001Baku, Azerbaijan

**Abstract** Optical microscopy was used to measure the growth rate of III-modification crystals as a function of temperature during the IV → III transformation in  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) single crystals. It is shown that the growth rate of III-modification crystals depending on temperature during the IV → III transformation is described by the empirical formula:  
 $v_{IV \rightarrow III} = (-0.486\Delta T + 0.592\Delta T^2 - 0.0015\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$  cm/s,  
 $v_{IV \rightarrow III} = (-0.49\Delta T + 0.563\Delta T^2 - 0.0018\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$  cm/s,  
 $v_{IV \rightarrow III} = (-0.437\Delta T + 0.484\Delta T^2 - 0.0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$  cm/s  
where  $\Delta T = T - T_0$ . The activation energy of the process IV → III transformation was calculated, which is equal to  $E = 85.5$  kJ/mol,  $E = 82.8$  kJ/mol,  $E = 84.8$  kJ/mol.