

**ПОЛИМОРФНЫЕ IV↔III↔II↔I ПРЕВРАЩЕНИЯ В Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub>**

**В.И.НАСИРОВ, А.Ф.ХАЗИЕВА, Ю.Г.АСАДОВ**

*Институт Физики НАН Азербайджана  
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Методами оптической микроскопии и рентгенографии исследованы полиморфные IV↔III↔II↔I превращения в Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub>. Определены температуры равновесия между IV и III, III и II, II и I фазами исследуемого кристалла. Показано, что в исследуемых кристаллах IV↔III↔II↔I превращения происходят с образованием и ростом зародышей дочерних кристаллов внутри матричных, и превращения идут по типу монокристалл↔ монокристалл.

Известно, что в интервале температур от комнатной до температуры плавления ( $T_{пл}=587\text{K}$ ) у нитрата рубидия установлены четыре различные модификации. При комнатной температуре IV-модификация имеет ромбоэдрическую решетку с симметрией  $R3_1$  [1]. При температуре  $T>437\text{K}$  ромбоэдрическая модификация превращается в кубическую III-модификацию с симметрией  $Fm3m$  [2]. При температуре  $T>492\text{K}$  III-кубическая модификация превращается в ромбоэдрическую II-модификацию с симметрией  $R3m$  [3], и при  $T>564\text{K}$  эта модификация, в свою очередь, превращается в кубическую I-модификацию с симметрией  $Fm3m$  [4]. Превращения IV→III→II→I относятся к числу энантиотропных.

Нитрат цезия при комнатной температуре кристаллизуется в ромбической псевдотригональной сингонии с симметрией  $R3/m$  (II-модификация) [5], и эта модификация при  $T>434\text{K}$  превращается в кубическую (I-модификация) с симметрией  $Ra3$  [6]. Превращение II→I в нитрате цезия относится к числу энантиотропных. Исследование морфологии роста кристаллов при полиморфных превращениях IV↔III в нитрате рубидия и II↔I в нитрате цезия показывает сходство в механизме роста кристаллов при указанных превращениях [7, 8].

В [9] показано, что при достаточно высоких давлениях фазы I и II нитрата рубидия исчезают, и в качестве высокотемпературной фазы остается только III фаза. Таким же образом, фазы I и II исчезают из твердых растворов нитратов цезия и рубидия при концентрации соли цезия ~25 мол% [10].

Каково влияние частичного замещения ионов  $Rb^{1+}$  в нитрате рубидия ионами  $Cs^{1+}$  на морфологию роста кристаллов при полиморфных превращениях в  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$ ? Для того чтобы ответить на этот вопрос нами запланирована серия исследований, и настоящая работа является одной из них и посвящена исследованию морфологии роста кристаллов при IV→III→II→I превращениях в  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$ . Исследования проведены методами оптической микроскопии и рентгенографии, предложенными в [11].

Исследуемые кристаллы IV-модификации  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$  размерами в среднем  $1\times 0,5\times 10\text{мм}$  были получены из водного раствора при комнатной температуре. Для совершенства и чистоты получаемых кристаллов нитраты рубидия и цезия марки "ХЧ" подвергались дополнительной очистке путем многократной кристаллизации. Полученные хорошо ограненные совершенные монокристаллы имели разнообразные внешние формы. Нами использованы кристаллы, имеющие форму плоской пластинки или игл, вытянутых в кристаллографическом направлении [001].

На нагревательном столике микроскопа, обеспечивающем полное термостатирование исследуемых кристаллов, нами прежде всего тщательно измерены температуры равновесия IV и III фаз ( $T_0=393\text{K}$ ), III и II фаз ( $T_0=421\pm 0,5\text{K}$ ) и II и I фаз ( $T_0=497\pm 0,5\text{K}$ ). Температура кристаллов измерялась

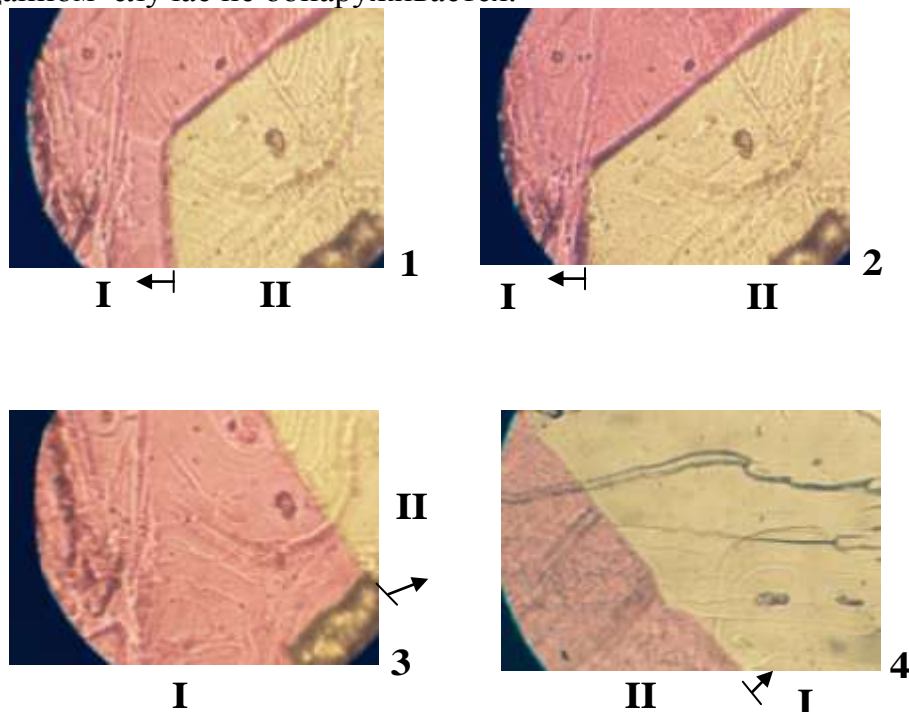
термопарой, спайка которой непосредственно касалась поверхности образцов. Точность измерения температуры при 100К составляла  $\sim \pm 1\text{K}$ .

Наблюдения, проведенные под оптическим микроскопом за ростом кристаллов при полиморфных превращениях, показывают, что  $\text{IV} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$  превращения в  $\text{Rb}_{0,95}\text{Cs}_{0,05}\text{NO}_3$  всегда происходят при температуре  $T_{\text{пр}} \geq T_0$ , где  $T_{\text{пр}}$  - температура превращения,  $T_0$  - температура равновесия. Разность температур  $\Delta T = T_{\text{пр}} - T_0$ , как показано в [7,8], при превращении  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  в нитрате рубидия  $\Delta T = \pm 4\text{K}$ , а при превращении  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  в нитрате цезия  $\Delta T = \pm 3\text{K}$ . В результате многочисленных наблюдений установлено, что величина  $\Delta T$  зависит от совершенства кристаллов, т.е. с увеличением совершенства кристаллов величина  $\Delta T$  также увеличивается и наоборот.

1. Наблюдения за превращениями  $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$  в  $\text{Rb}_{0,95}\text{Cs}_{0,05}\text{NO}_3$  показывают, что при температуре  $T_{\text{пр}} > T_0$  зародыш кристалла III-модификации, образовавшийся в невидимой под оптическим микроскопом области кристалла IV-модификации, растет со своими собственными огранками (Рис1, фото 1 и 2). Превращение  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  происходит почти без задержки, и разность температур  $\Delta T$  составляла примерно  $\sim 1\text{K}$ .

При температуре  $T_{\text{пр}} < T_0$ , т.е.  $\Delta T < 1\text{K}$  происходит обратный процесс, т.е.  $\text{III} \rightarrow \text{IV}$  превращение. В результате этого процесса внутри монокристалла III-модификации растет кристалл IV-модификации (Рис1, фото 3).

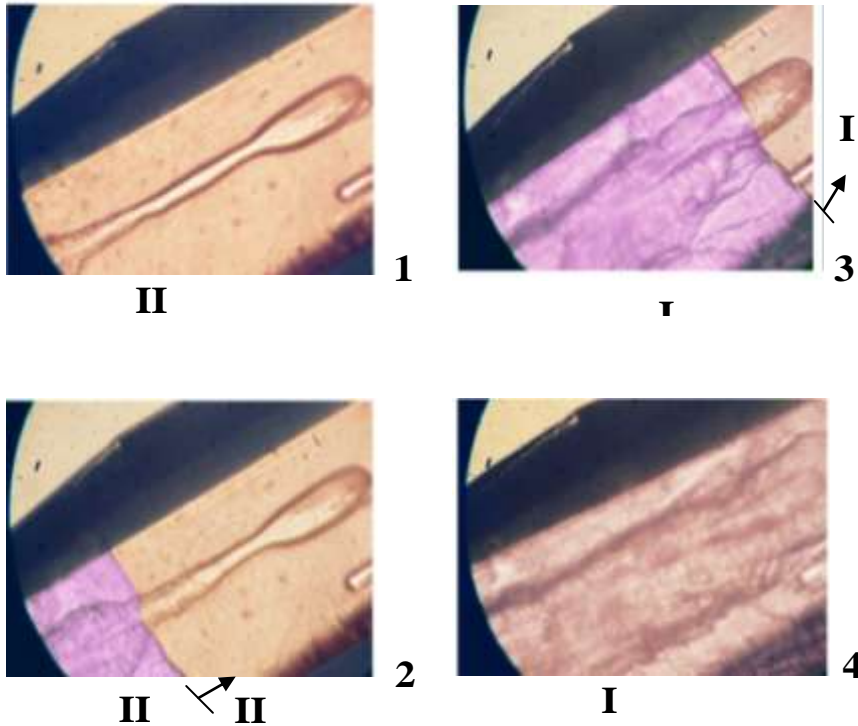
Наблюдается иная морфология роста кристалла III-модификации при превращении  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ , т.е. в процессе превращения граница раздела модификаций за счет внутренних напряжений и поверхностных дефектов искривляется. Как видно из Рис.1(фото4), параллельные между собой линии деформации перпендикулярны границе раздела фаз и на местах этих линий граница раздела фаз искривлена. Многочисленные наблюдения показывают, что промежуточная х-модификация, обнаруженная между IV и III модификациями нитрата рубидия, в данном случае не обнаруживается.



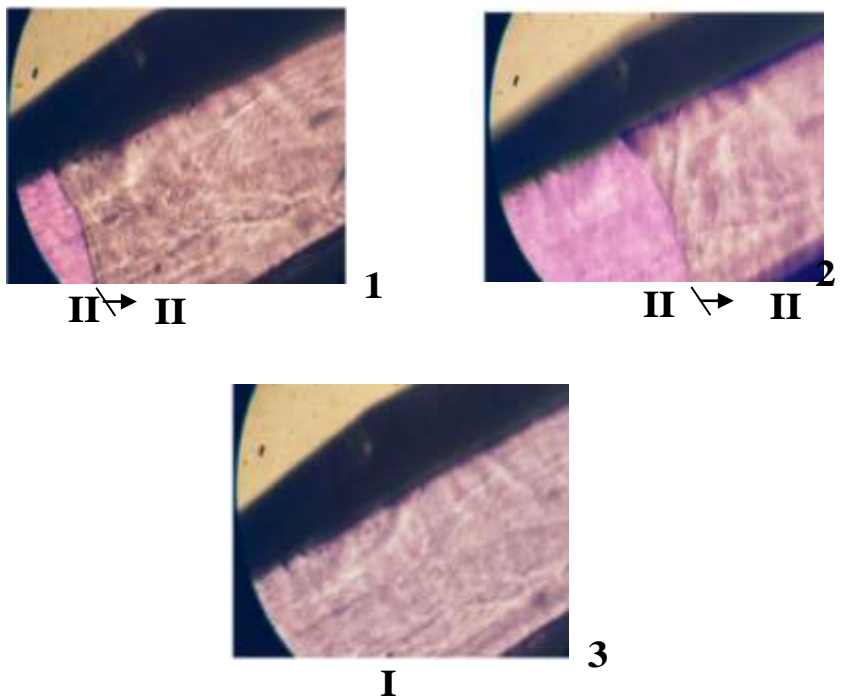
**Рис.1.**  
Микрофотографии  
последовательной  
стадии роста  $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$   
кристаллов при  
превращении  $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$  в  
 $\text{Rb}_{0,95}\text{Cs}_{0,05}\text{NO}_3$ , ув.90 $\times$ .

2. Превращение  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  в  $\text{Rb}_{0,95}\text{Cs}_{0,05}\text{NO}_3$  происходит при температуре  $T_{\text{пр}} > T_0$ , где  $T_0 = 421 \pm 0,5\text{K}$ . В этом случае зародыш кристалла II-модификации сначала растет по кристаллографическому направлению  $[100]$  матричного кристалла. Когда рост зародыша II-кристалла по направлению  $[100]$  прекращается, т.е. достигает другой

границы II-кристалла, начинается медленный рост по направлению матричного кристалла. Дефект в середине матричного кристалла искажает прямолинейную форму границы раздела фаз (Рис 2, фото 2 и 3). После полного III $\rightarrow$ II превращения наблюдается расширение ранее наблюдаемого дефекта (Рис 2, фото 4). При температуре T<421K происходит II $\rightarrow$ III превращение (Рис 3, фото 1 и 2) и после полного II $\rightarrow$ III превращения исходный дефект полностью исчезает (Рис 3, фото 3).



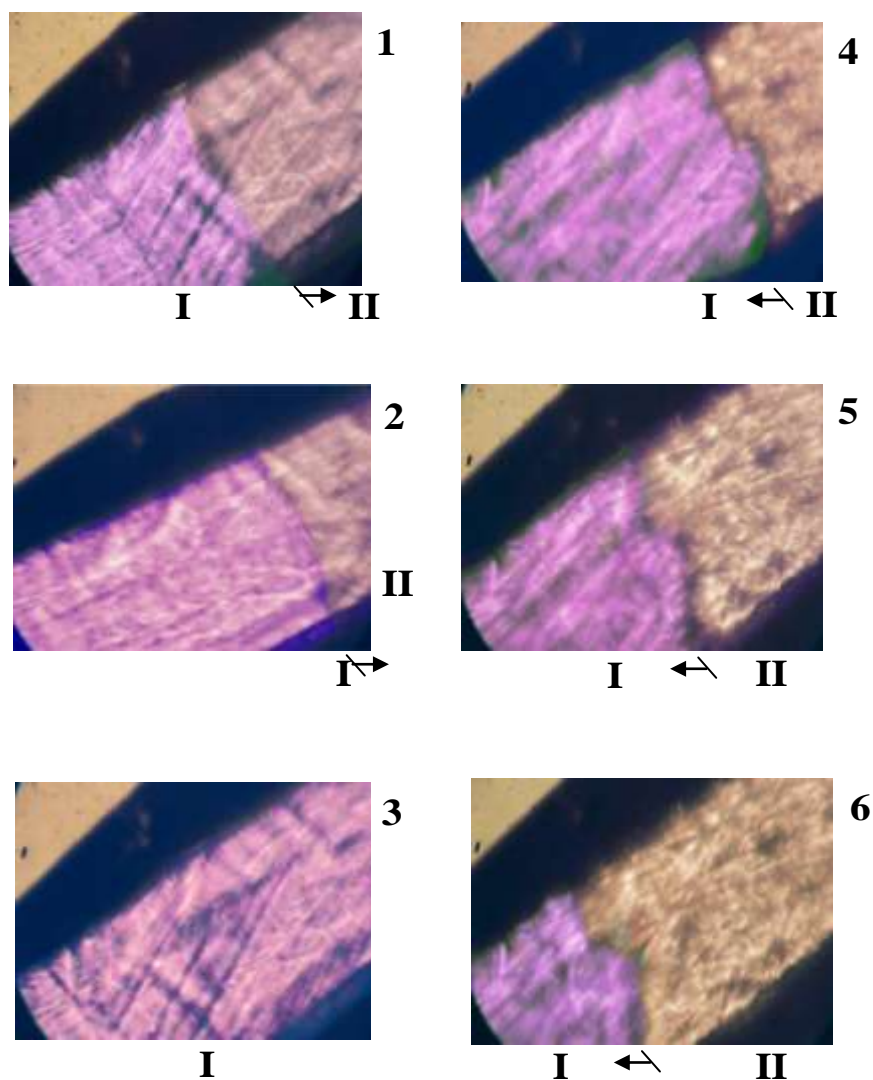
**Рис.2.**  
Микрофотографии, иллюстрирующие рост кристаллов II-модификации при превращении III $\rightarrow$ II в Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub>. Фото 1-кристалл III-модификации, фото 2 и 3-рост кристаллов II-модификации при превращении III $\rightarrow$ II, фото 4- II-кристалл после полного III $\rightarrow$ II превращения, ув.90<sup>x</sup>



**Рис.3.**  
Рост кристалла III-модификации внутри кристалла II-модификации. Фото 1 и 2-последовательные стадии роста кристаллов III-модификации при превращении II $\rightarrow$  III, фото 3- III-кристалл после полного II $\rightarrow$  III превращения. ув. 90<sup>x</sup>

3. При температуре T>497K происходит II $\rightarrow$ I превращение. Это превращение также идет в виде движения границы раздела II и I фаз. За счет накопленных в результате предыдущих превращений внутренних напряжений кристалла, эта граница немного искривлена (Рис 4, фото 1 и 2). Как видно из Рис 4(фото 3), после полного II $\rightarrow$ I превращения I кристалл принимает внешнюю форму II кристалла и

за границей раздела фаз в определенной области кристалла остаются линейные следы (Рис.4, фото 3). Эти линии деформации за счет релаксационных процессов исчезают.



**Рис.4.**  
Последовательные стадии роста кристаллов I и II-модификаций при превращениях  $II \leftrightarrow I$  в  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$ . ув.90<sup>x</sup>. Фото 1 и 2-процесс превращения  $II \rightarrow I$ , фото 3-I-кристалл после полного  $II \rightarrow I$  превращения. Фото 4-6-рост кристаллов II-модификации при превращении  $I \rightarrow II$ .

При температуре  $T < 497K$   $II \rightarrow I$  превращение происходит очень быстро, и поэтому граница раздела фаз изгибается (Рис.4, фото 4). Дальнейшее увеличение скорости роста II-кристалла при превращении  $I \rightarrow II$  еще больше изгибает эту границу. Рентгенографические исследования показывают, что, несмотря на прямолинейную форму раздела фаз, во всех превращениях рост кристаллов происходит по типу монокристалл $\leftrightarrow$ монокристалл.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, эксперименты показывают, что рост кристаллов при  $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$  превращениях в  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$  происходит с образованием и ростом зародышей кристаллов дочерних модификаций внутри матричных.

При частичном замещении  $Rb^{1+}$  в нитрате рубидия ионами  $Cs^{1+}$  температура равновесия между IV и III, III и II и II и I-модификациями снижается. Температура задержки уменьшается, и превращение происходит почти без задержки. Частичное замещение  $Rb^{1+}$  ионами  $Cs^{1+}$  в нитрате рубидия отрицательно влияет на ограниченный рост дочернего кристалла внутри матричного. Кроме того, полный

цикл IV↔III↔II↔I превращения в одном и том же образце в большинстве случаев наблюдать не возможно. В результате этих последовательных превращений накопленные внутренние напряжения в последних стадиях цикла превращений приводят к разложению исследуемого образца. Несмотря на неограниченный, в некоторых случаях, рост кристаллов при полиморфных превращениях IV↔III↔II↔I превращения в Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub> происходят по типу монокристалл↔монокристалл и между IV и III модификациями не существует промежуточной х-модификации.

1. R.N.Brown, A.C.McLaren, *Acta. Cryst.*, **15** (1962) 977.
2. R.N.Brown, A.C.McLaren, *Proc.Roy.Soc.*, **A 266** (1962) 239.
3. U.Korhonen, *Ann. Acad. Sci. Fennical.*, **A1** (1951) 37.
4. L.Pauling, J.Sherman, *Z. Kristallogr. Kristalgeom.*, **84** (1933) 213.
5. C.Finback, O.Hassel, *Z. Physik.*, **5** (1937) 460.
6. U.Korhonen, *Ann. Acad. Sci. Fennical.*, **A1** (1953) 150.
7. В.И.Насиров, Ч.М.Алекперов, Ф.Г.Магеррамова, *Изв.Пед.Универс.*, **1, 2** (1995) 70.
8. Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ю.Г.Асадов, *Препринт №4. ИФАН Азерб.*, (1990) 38.
9. B. Cleaver, J.F.Williams, *J. Phys. Chem. Solids*, **29** (1968) 877.
10. E.O.Schlemper, W.C.Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 4498.
11. Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров, *Кристаллография*, **15** (1970) 1204.

**Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub> KRISTALLARINDA IV↔III↔II↔I POLIMORF ÇEVRİLMƏLƏR**

**V.İ.NƏSİROV, A.F.HƏZİYEVA, Y.Q.ƏSƏDOV**

Optik mikroskop və rentgenoqrafik metodlarla Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub>-də IV↔III↔II↔I polimorf çevrilmələri tədqiq olunmuş, IV və III, III və II, II və I modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan kristallarda IV↔III↔II↔I çevrilmələr ana kristallar daxilində yeni kristalların rüşeyminin əmələ gəlməsi və böyüməsilə baş verir və çevrilmə monokristal↔monokristal tiplidir.

**THE POLYMORPHIC IV↔III↔II↔I TRANSITION IN Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>NO<sub>3</sub>**

**V.I.NASIROV, A.F.HAZIEVA, Yu.G.ASADOV**

Optical microscopy has been used to study morphology in the polymorphic IV↔III↔II↔I transition. The equilibrium temperatures for the IV and III, III and II, II and I phases have been defined.

The data on the structure of the individual modifications and growth morphology of the crystals of one modification allowed the general mechanism of the phenomena have been revealed.

Редактор: Дж.Исмаилов