

RAZİM BABA oğlu BAYRAMOV

**$K_{1-x}Rb_xNO_3$ VƏ $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$)
MONOKRİSTALLARINDA QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ**

2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKI -2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərləri:

Fizika-riyaziyyat
elmləri doktoru, professor

Y. Q. Əsədov

Fizika-riyaziyyat
elmləri doktoru, professor

V. İ. Nəsirov

Rəsmi opponentlər:

Akademik, fizika-riyaziyyat elmləri
doktoru, professor

B. H. Tağıyev

Kimya elmləri
doktoru, professor

S. T. Əmirov

**Aparıcı təşkilat: Azərbaycan MEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun
“Seqnetoelektriklərin radiasiya fizikası” laboratoriyası**

Dissertasiyanın müdafiəsi « ____ » _____ 2017-ci il saat ____ -da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D01.011 Dissertasiya Şurasının iclasında olacaq.

Ünvan: AZ1143, Bakı ş. H. Cavid prospekti 131.

E-mail: director@ physics.ab.az.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “ ____ ” _____ 2017-ci ildə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

D.H. Arash

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Müxtəlif materialların quruluş sabitliyinin xarici təsirlərdən asılı olaraq öyrənilməsi müasir kristallar fizikasının mühüm problemlərindəndir. Həmin xarici təsirlərə temperatur, təzyiq, radiasiya, elektromaqnit sahəsi və s. daxildir. Xarici termodinamik şəraitdən asılı olaraq bərk cisimlərdə baş verən hadisələrdən biri də kristal quruluşunun dəyişməsi və ya polimorf çevrilmələrdir.

Polimorf çevrilmələrin mexanizminin aydınlaşdırılması materialşünaslıq və materiallar texnologiyası qarşısında geniş perspektivlər açır. Belə ki, bu çevrilmələrin mexanizmini aydınlaşdırmaqla praktiki məqsədlər üçün lazımı fiziki xassələrə malik maddələr əldə etmək olar. Polimorf çevrilməyə məruz qalan maddə müxtəlif kristal quruluşuna malik olub, fiziki və mexaniki xassələrinə görə biri-birindən kəskin surətdə fərqlənə bilər.

Polimorfizmin kəşfindən sonra onun öyrənilməsinə çoxsaylı tədqiqat işlərinin həsr olunmasına baxmayaraq prosesin mexanizminin təyininə dair məlumatlar kifayət qədər deyildir. Məhz buna görə də bu problemin bu günə kimi quruluş aspektindən bitkin nəzəriyyəsi yoxdur. Həmin nəzəriyyənin formalaşması polimorf çevrilmələrin quruluş aspektindən tədqiqini, çoxsaylı təcrübə materialların toplanmasını tələb edir. Polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmaq üçün bu çevrilmələr zamanı yaranan kristal böyüməsinin morfoloqiyasını, prosesin kinetikasını, qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini tədqiq etmək lazımdır. Belə tədqiqatları aparmaq üçün isə tədqiqat obyektini kimi optik-şəffaf kristalların seçilməsi təbiiyədir.

Belə ki, optik-şəffaf kristallarda polimorf çevirmə zamanı yeni kristal rüseyiminin yaranması və böyüməsini optik mikroskop vasitəsi ilə birbaşa müşahidə etmək olur. Məhz buna görə də təqdim olunan iş qələvi metalların nitrat birləşməsinin bərk məhlullarında polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsinin mexanizminin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrin tədqiqi tək-cə elmi deyil, həm də böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, hər şeydən əvvəl bu proses polimorfizmə malik qarışıq tərkibli materialların alınma texnologiyası ilə sıx bağlıdır. Bərk fazadan kristal böyüməsi ilə maye fazadan kristal böyüməsi arasındakı analogiyanı nəzərə alsaq, kristallaşma, polimorf çevirmə, nizamlanma proseslərinin qanunauyğunluqlarının tədqiqi quruluş-xassə probleminin həlli üçün çox mühüm əhəmiyyətə malikdir. Digər tərəfdən qələvi metalların nitrat birləşmələri geniş tətbiqlərə malik olub, pirotexnikada, bərk raket yanacağı, dərman preparatları texnologiyasında komponentlərdən

biri kimi geniş istifadə olunur. Beləliklə, bu baxımdan dissertasiyanın mövzusu aktualdır və aparılan tədqiqatlar nəticəsində alınan nəticələr elmi-praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Dissertasiya işinin məqsədi. $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) monokristallarının yetişdirilməsi, optik mikroskopiya və rentgenoqrafiya üsulları ilə həmin kristallarda quruluş faza keçidləri və polimorf çevrilmələrin mexanizminin müəyyən edilməsidir.

Bu məqsədlə dissertasiya işində aşağıdakı məsələlər həll olunmuşdur:

- $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) bərk məhlul monokristallarının yetişdirilməsi;
- Tədqiqat obyektlərinin otaq temperaturunda kristalloqrafik parametrlərinin təyin edilməsi;
- $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında optik mikroskop vasitəsi ilə polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsinin morfolojiyasının tədqiq olunması;
- Tədqiq olunan nümunələrdə polimorf çevrilmələr yüksək temperaturlu rentgendifraktometrik üsulla tədqiq olunması;
- Tədqiq olunan nümunələrdə II→III polimorf çevrilməsi zamanı III-faza kristalının böyümə sürətinin temperaturdan asılı olaraq ölçülməsi;
- Sürət ölçmələrinin nəticəsi olaraq tədqiq olunan nümunələrdə II→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin hesablanması.

Dissertasiya işinin elmi yeniliyi:

İlk dəfə olaraq $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) monokristalları yetişdirilmiş və alınan kristallarda polimorf çevrilmələrin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

- Tədqiq olunan nümunələrdə $\sim 300\text{--}650\text{K}$ temperatur intervalında II→III çevrilmənin tarazlıq temperaturu (T_0) təyin edilmişdir.
- Tədqiq olunan kristallarda $T_\varphi > T_0$ temperaturda rombik→romboedrik, $T_\varphi < T_0$ temperaturda isə romboedrik→rombik çevrilmələrinin baş verdiyi müəyyən edilmişdir.
- Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan bütün nümunələrdə polimorf çevrilmələr ana kristal daxilində yeni kristalın rüşeyiminin yaranması və böyüməsi ilə baş verir. Böyümə prosesi əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətində gedir və bu istiqamətdə proses başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir.
- KNO_3 kristallarında K^+ ionlarının Rb^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması çevrilmə temperaturunu $\sim 50 \pm 6$ dərəcə artırır.

- Tədqiq olunan nümunələrdə III-fazanın II→III çevrilməsi zamanı böyümə sürətinin temperaturdan asılılığı üçün empirik münasibət müəyyən edilmişdir.
- Tədqiq olunan nümunələrdə polimorf çevirmə monokristal→ monokristal tipli olub, enantiotropdur.
- Müəyyən edilmişdir ki, KNO₃-də mövcud olunan aralıq faza tədqiq olunan bərk məhlul kristallarda mövcud deyildir.

İşin elmi və praktiki əhəmiyyəti:

Təcrübi yolla müəyyən edilən bərk fazadan kristal böyüməsi qanunauyğunluqları parladıcı maddələr, dərman preparatları və polimerlərin texnologiyasının fiziki əsaslarının işlənməsi üçün çox əhəmiyyətlidir. Alınan təcrübi nəticələr qabaqcadan verilmiş quruluşa, tərkibə və xassələrə malik kristalların alınma metodikasının işlənməsində tətbiq oluna bilər.

Bundan əlavə kristal böyüməsi morfolojiyası və kinetikasının tədqiqindən alınan nəticələrin polimorfizmin quruluş nəzəriyyəsinin daha da mükəmməlləşdirilməsində və çevirmə prosesin mexanizminin aydınlaşdırılmasında mühüm əhəmiyyəti ola bilər.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. K_{1-x}Rb_xNO₃ və K_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,015; 0,035; 0,045) birləşmələrinin izotermik kristallaşma üsulu ilə monokristallarının alınması, alınan kristalların T_c<T₀ temperaturda rombik, T_c>T₀ temperaturda isə romboedrik qəfəsdə kristallaşmasının səbəbi.
2. Tədqiq olunan kristallarda rombik→romboedrik çevrilməsində ana kristalı defektlərində yeni faza rüşeyiminin yaranması və böyüməsi məsələsi.
3. K_{1-x}Rb_xNO₃ və K_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,015; 0,035; 0,045) kristallarında kalium nitratın II→III çevrilməsi üçün xarakterik olan ritmik böyümənin müşahidə edilməməsi məsələsi.
4. Yaranan rüşeyimlərin sayından və temperatur rejimindən asılı olaraq tədqiq olunan nümunələrdə monokristal↔monokristal və monokristal →polikristal aqreqat formalarının yaranması.
5. Kalium nitratda K⁺ ionlarının Rb⁺ və Cs⁺ ionları ilə qismən əvəz olunmuş nümunələrdə II→III keçidi temperaturunun ~50 dərəcə artması.
6. Tədqiq olunan nümunələrdə II↔III çevrilməsi zamanı kristal böyüməsinin iki ölçülü rüşeyim mexanizm ilə baş vermə səbəbləri.

Nəşrlər. Dissertasiya mövzusunda aid 18 elmi əsər nəşr olunmuşdur. Onlardan 11-i elmi məqalə və 7 konfrans materialıdır.

Dissertasiya işinin müzakirə dərəcəsi:

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda qeyd olunan beynəlxalq və respublika konfranslarında müzakirə edilmişdir:

BDU-nun “Fizikanın aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı-2013), AMEA-nın kimya problemləri institutu “Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans” (Bakı-2013), SDU-də “Седьмой международной научно-технической конференции (Bakı-2013), BDU-nun “Fizikanın müasir problemləri” mövzusunda VIII Respublika konfransı (Bakı-2014), “H.Əliyevin anadan olmasının 93-cü illiyinə həsr edilmiş” Gənc Tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı-2016), Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti “Metallar fizikasının müasir problemləri” II Beynəlxalq elmi-praktik konfransı (Bakı-2016), Bakı Dövlət Universiteti “Fizikaya müasir baxış” Beynəlxalq Elmi Konfrans (Bakı-2017).

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu:

Dissertasiya işi 172 səhifədən ibarətdir. Bura giriş, beş fəsil, nəticələr, istifadə olunan ədəbiyyat siyahısı daxildir. İşə 64 şəkil, 17 cədvəl, 21 qrafik daxil edilmiş və 187 sayda ədəbiyyatdan istifadə olunmuşdur.

Dissertasiyanın **girişində** mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, alınan nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti verilmişdir.

Birinci fəsilə kristallarda polimorfizmin tarixi xülasəsi verilərək qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrə baxılmışdır. Bu fəsilə eyni zamanda qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında da polimorfizmdən bəhs olunmuş və bu istiqamətdə aparılan işlərin kritik təhlili verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, qələvi metalların nitrat birləşmələri və onların bərk məhlul kristallarında polimorf çevrilmələrin ümumi qanunauyğunluqları ilə yanaşı müəyyən fərqli cəhətləri də mövcuddur. Həmin ziddiyyətlər bu fəsilə təhlil olunaraq qiymətləndirilmişdir.

Ədəbiyyat xülasəsinin təhlili göstərmişdir ki, qələvi metalların nitrat birləşmələrində quruluş çevrilmələrinin tədqiqinə həsr olunan tədqiqat işlərinin sayı kifayət qədər çox olsa da, əksər hallarda prosesin mexanizminin araşdırılması həmin tədqiqatçıların diqqət mərkəzindən kənar qalmışdır. Məhz bu məqam təqdim olunan dissertasiya işinin aktuallığını bir daha sübut edir.

İkinci fəsil qələvi metalların nitrat birləşmələrinin, habelə onların bərk məhlul kristallarının yetişdirilməsi və optik şəffaf kristallarda polimorf çevrilmələrin tədqiqat üsullarının şərhinə həsr olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, qələvi metalların bərk məhlullarının monokristallarını əldə etmək üçün ən əlverişli üsul həmin maddələrin suda məhlulundan izotermik kristallaşma üsuludur.

Tədqiq olunan nümunələr “ЧДА” markalı KNO_3 və “ХУ” markalı RbNO_3 və CsNO_3 -ün suda məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə,

yəni həlledicinin sabit temperaturda buxarlandırılması yolu ilə alınmışdır. Təcrübə zamanı müxtəlif ölçülü, lövhəşəkilli və iynəvari kristallar alınmış, iynələrin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətində yönəlmişdir. Morfoloji tədqiqatlar aparmaq üçün həm iynəvari və həm də müstəvi lövhəşəkilli nümunələrdən istifadə etmək olar. Bu məqsədlə $1 \times 0,5 \times 5 \text{ mm}^3$ ölçülü kristallar seçilərək götürülmüşdür. Alınan kristallar arasında müstəvi lövhə şəkillilər olsa da, tədqiqat üçün tərəfimizdən iynəvari kristallar seçilmişdir.

Bu fəsildə polimorf çevrilmələrin tədqiqat üsullarına baxılmış, tədqiq olunan maddələr üçün optik mikroskopik və rentgenoqrafik üsulların üstünlüyü əsaslandırılmışdır. Optik mikroskop vasitəsilə polimorf çevrilmə zamanı kristal böyüməsinin morfolojiya və kinetikasının, habelə rentgenoqrafik üsulla qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin təyini üsulları bu fəsildə verilmişdir.

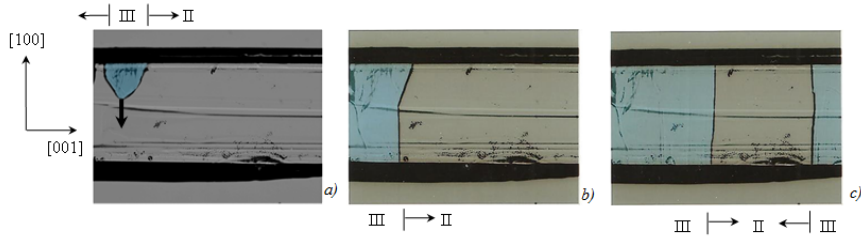
Üçüncü fəsil $K_{1-x}M_xNO_3$ ($M=Rb, Cs, x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında aparılan morfoloji tədqiqatların nəticələri verilmişdir.

İlkin təcrübi tədqiqatlar qızdırıcı ilə təmin olunmuş МИИ-8 polarizasiya mikroskopunda aparılmışdır. Müşahidələr mikroskopun okulyarına qoşulmuş “Levenhuk C 310NK” markalı kinokamera ilə aparılaraq nəticələr kompüterdə qeydə alınmışdır. Kristalın temperaturu ucu kristal səthinə toxunan termocüt vasitəsi ilə ölçülmüşdür. Temperaturun ölçmə dəqiqliyi 373K-də $\pm 0,5K$ olmuşdur. Mikroskopun stolu üzərində qoyulmuş qızdırıcıda tədqiq olunan nümunənin temperaturunun sabit saxlanılması tam təmin olunmuşdur.

Hər şeydən əvvəl II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu ölçülmüş və $T_0=456 \pm 1K$ alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, II→III çevrilməsi həmişə $T > T_0$ temperaturda baş verir. II→III çevrilməsi zamanı temperatur yubanması KNO_3 kristalı üçün $\Delta T = \pm 5$ dərəcə olduğu halda, $K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$ kristalı üçün $\Delta T = \pm 1$ dərəcə olmuşdur.

II↔III çevrilməsi zamanı aparılan morfoloji tədqiqatlar göstərmişdir ki, III-modifikasiya kristalının rüşeyimi əvvəlcə ana kristalın [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür (şəkil 1 a), bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra isə hər iki tərəfdən [001] istiqamətində davam edir və həmişə $v_{[100]} \gg v_{[001]}$ olur (şəkil 1 b, d).

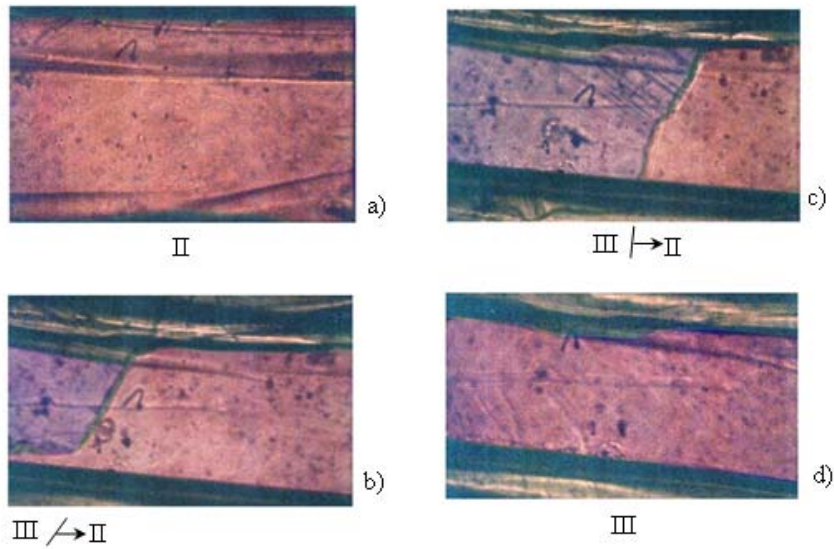
$K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ və $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ monokristallarında təcrübi olaraq II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu ölçülmüş və uyğun olaraq $T_0=452 \pm 1K$ və $T_0=450 \pm 1K$ alınmışdır. Aparılan təcrübələr göstərir ki, hər iki nümunədə polimorf çevrilmə zamanı II-modifikasiya kristalı daxilində III-modifikasiya kristalının rüşeyimi yaranaraq sürətlə ana kristalın [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir.



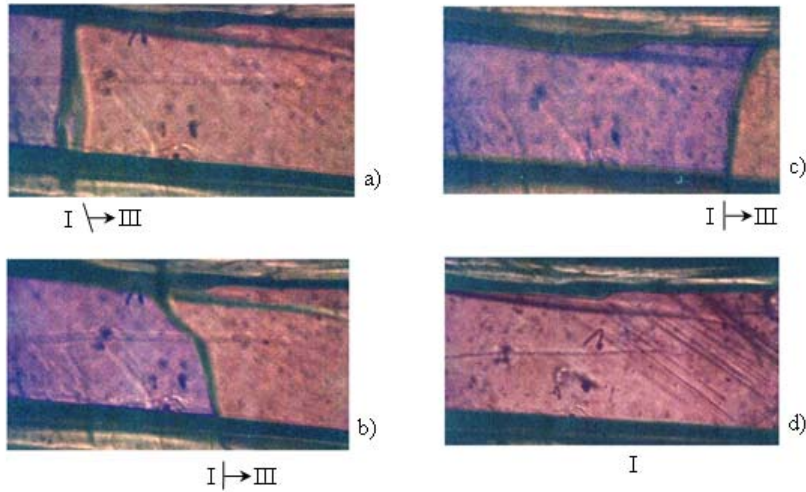
Şəkil 1. II-modifikasiya kristalı daxilində III-modifikasiya kristalı rüseyiminin yaranması və böyüməsini əks etdirən optik mikrofotoqrafiyalar. Böyütmə 90 dəfə.

Digər kristalda aparılan təcrübə də göstərmişdir ki, tədqiq olunan nümunələrdə kristal böyüməsi iki fazanın qeyri-düzxətli sərhəddinin hərəkəti ilə baş verir (şəkil 2). Tədqiq olunan nümunənin temperaturunun sonrakı artırılması nəticəsində $T=630\text{K}$ temperaturda daha bir quruluş çevrilməsi baş verir ki, bu çevrilmənin morfolojiyası II→III çevrilmənin morfolojiyasından demək olar ki, fərqlənir (şəkil 3).

İlk dəfə müşahidə olunan və I modifikasiya kimi işarələnən yüksək temperatur modifikasiyasının kristal quruluşu rentgenoqrafik olaraq təyin olunmuş və təcrübələrin nəticələri Fəsil IV-də verilmişdir.



Şəkil 2. $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristallarında II↔III çevrilməni nümayiş etdirən optik mikrofotoqrafiyalar. Böyütmə 90 dəfə.



Şəkil 3. $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristallarında $III \rightarrow I$ çevrilməsi zamanı I-modifikasiya kristalının böyüməsini əks etdirən optik mikrofotografiyalar. Böyütmə 90 dəfə.

Onu da qeyd edək ki, nümunə soyudularkən $T < 630K$ temperaturda $I \rightarrow III$ və $T < 450K$ temperaturda isə $III \rightarrow II$ çevrilməsi baş verir. Başqa sözlə desək, $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristallarında $I \rightarrow III \rightarrow II$ əks polimorf çevrilmələri baş verir.

$K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında da morfoloji tədqiqatlar qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturunu təyin etməklə başlanmış və alınan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

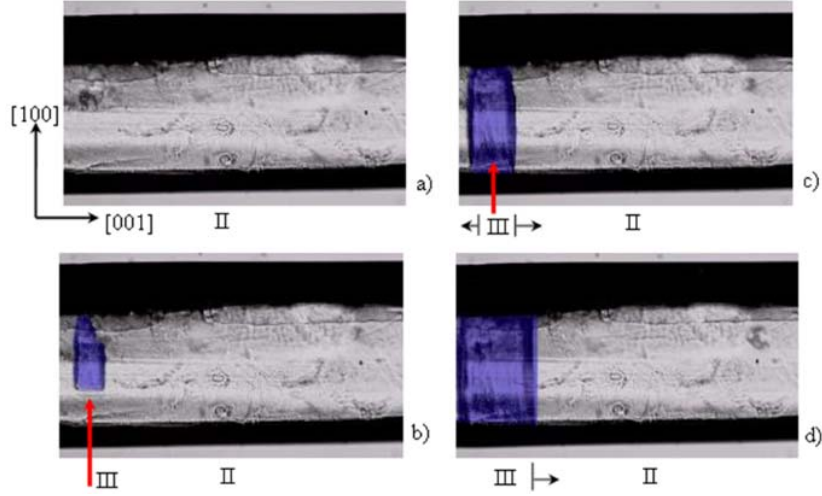
Cədvəl 1. $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarının II və III modifikasiyalarının tarazlıq temperaturu.

Kristal	Çevrilmə	Tarazlıq temperaturu
$K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$	II \rightarrow III	$450 \pm 1K$
$K_{0,965}Cs_{0,035}NO_3$	II \rightarrow III	$452 \pm 1K$
$K_{0,955}Cs_{0,045}NO_3$	II \rightarrow III	$455 \pm 1K$

Morfoloji tədqiqatlar göstərir ki, hər üç nümunədə polimorf çevrilmələr $T_{\text{çev}} > T_0$ temperaturda baş verir. Bu çevrilmələr ana kristalın defektli yerində yeni yaranan kristalın (III modifikasiya) rüşeyiminin əmələ gəlməsi və böyüməsilə gedir. Həmin defekt yeni kristalın böyüməsinə bir çox hallarda istiqamətləndirici təsir göstərir. Şəkil 4-də bu qeyd etdiklərimiz mikrofotografiyalar vasitəsilə təsdiq olunur.

Onu da qeyd edək ki, KNO_3 -də II→III çevrilmənin temperaturu 400K olduğu halda $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında bu 450K-dir. Deməli, kalium nitratda K atomlarının Cs atomları ilə qismən əvəz olunması çevrilmə temperaturunun ~50 dərəcə artmasına səbəb olmuşdur.

Çoxsaylı müşahidələr göstərmişdir ki, KNO_3 -də olduğu kimi $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında III və II modifikasiyalar arasında I-aralıq modifikasiya mövcud deyildir.



Şəkil 4. $\text{K}_{0,985}\text{Cs}_{0,015}\text{NO}_3$ kristalında II→III çevrilməni əks etdirən optik mikrofotoqrafiyalar. Böyütmə 90 dəfə. Foto b-də II-kristal daxilində III kristalın rüşeyimi oxla göstərilmişdir.

Beləliklə, $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ və $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) mono-kristallarında aparılan morfoloji tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək göstərmək olar:

- KNO_3 kristalında K^+ ionlarının Rb^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması alınan nümunədə II→III çevrilməsinin temperaturunun artmasına səbəb olur;
- Tədqiq olunan kristallarda II→III və III→II çevrilməsi ana kristal daxilində defektli yerdə yeni yaranan kristalın rüşeyiminin yaranması və böyüməsi ilə baş verir. KNO_3 -də olduğu kimi bu kristallarda da yeni kristal rüşeyimi əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir;
- KNO_3 -də II→III çevrilmənin yubanma temperaturu 5-10 dərəcə olduğu halda, tədqiq olunan kristallarda bu ~1 dərəcədir. $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$

- kristalında $T > 630\text{K}$ temperaturda yeni modifikasiya aşkar edilmiş və fəsil IV görəcəyimiz kimi həmin modifikasiya kub quruluşlu kristal qəfəsinə malikdir;
- Temperatur rejiminin seçilməsindən asılı olaraq tədqiq olunan kristalların keyfiyyəti yaxşılaşa bildiyi kimi, pisləşə də bilər. Ümumiyyətlə isə bu kristallarda polimorf çevrilmə zamanı yeni modifikasiya kristalının üzlənmiş böyüməsi çətinləşir.
 - KNO_3 -də II→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi tədqiq olunan kristalların heç birində müşahidə olunmur;
 - Tədqiq olunan nümunələrin hamısında polimorf çevrilmələr enantiotrop olub, monokristal↔monokristal tiplidir.

Dördüncü fəsil $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{NO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}, x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında aparılan rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələrinə həsr olunmuşdur. Həmin fəsildə ayrı-ayrı nümunələrin polimorf modifikasiyalarının kristal qəfəsi parametrləri verilmiş, II→III çevrilmənin monokristal→monokristal tipli olduğu göstərilmişdir. Eyni zamanda rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində göstərilmişdir ki, tədqiq olunan nümunələrin hamısında II↔III çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri mövcuddur. Həmin əlaqə ana kristaldan qalan dayanıqlı defektlərin varlığı ilə izah olunmuşdur.

Təcrübələr müasir D8 ADVANCE tipli rentgendifraktometrində CuK_α ($\lambda=1.54051\text{Å}$) şüalanmada, 40kV, 40mA rejimdə, TTK723K yüksək temperatur kamerasında $300\text{K} < T < 700\text{K}$ temperatur intervalında aparılmışdır. Tətbiq olunan qurğu ovuntu rentgendifraktometri olduğundan, alınan monokristallar ovuntu şəkilinə salınmışdır və onlardan hər 20K-dən bir difraktoqramlar alınmışdır. Nümunə üçün $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$ bərk məhlul kristallarından alınmış difraktoqramlar verilmişdir (şəkil 5).

Alınan difraksiya əksönlümlərinin indekslənməsi TOPAS və EVA proqramları əsasında həyata keçirilmiş, qəfəs parametrləri hesablanmış və keçid temperaturları müəyyən edilmişdir.

Beləliklə, $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{NO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}, x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında otaq temperaturdan ərimə temperaturuna kimi quruluş faza çevrilməsinin aşağıdakı sxem üzrə baş verdiyi müəyyən edilmişdir:

$\text{K}_{0,985}\text{Rb}_{0,015}\text{NO}_3$	rombik	456±1 K ↔	romboedrik
	$a=5.4328\text{Å}$ $b=9.1904\text{Å}$ $c=6.5404\text{Å}$ fəza qr. $Pmcn$		$a=5.425\text{Å}$ $c=9.836\text{Å}$ fəza qr. $R\bar{3}m$

$K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$	rombik	452±1 K ↔	heksaqonal
	$a=5,417 \text{ \AA}$ $b=9,168 \text{ \AA}$ $c=6,432 \text{ \AA}$ fəza qr. $Pmcn$		$a=5,413 \text{ \AA}$ $c=9,716 \text{ \AA}$ fəza qr. $R\bar{3}m$

$K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$	rombik	450K ↔	romboedrik	630K ↔	kubik
	$a=6,388 \text{ \AA}$ $b=5,425 \text{ \AA}$ $c=9,185 \text{ \AA}$ f. qr. $Pmcn$		$a=4,423 \text{ \AA}$ $c=9,802 \text{ \AA}$ f. qr. $R\bar{3}m$		$a=8,474 \text{ \AA}$ f. qr. $I\bar{4}3d$

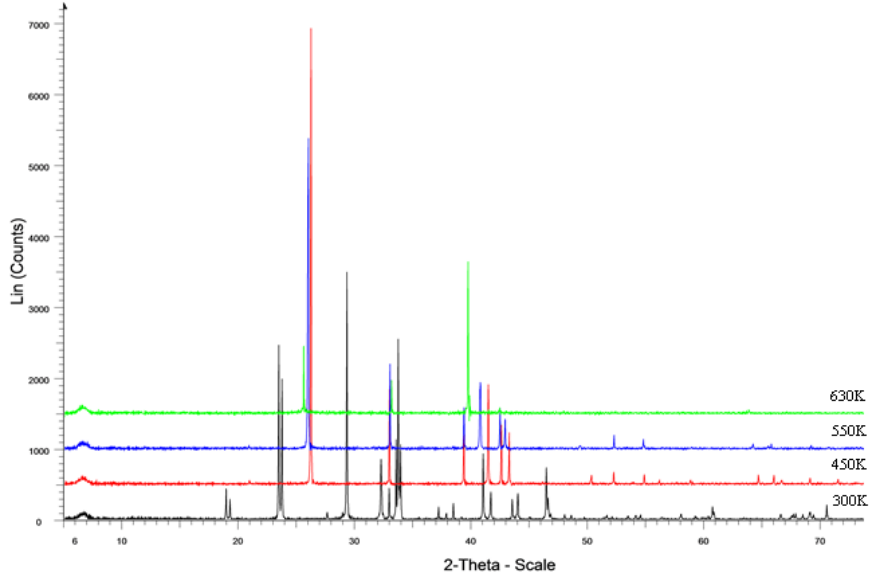
$K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$	rombik	450±1 K ↔	heksaqonal
	$a=5.4317 \text{ \AA}$ $b=6.4437 \text{ \AA}$ $c=9.1776 \text{ \AA}$ fəza qr. $Pmcn$		$a=5.4334 \text{ \AA}$ $c=9.8426 \text{ \AA}$ fəza qr. $R\bar{3}m$

$K_{0,965}Cs_{0,035}NO_3$	rombik	452±1 K ↔	heksaqonal
	$a=5.4104 \text{ \AA}$ $b=6.4267 \text{ \AA}$ $c=9.1654 \text{ \AA}$ fəza qr. $Pmcn$		$a=5.4295 \text{ \AA}$ $c=9.7756 \text{ \AA}$ fəza qr. $R\bar{3}m$

$K_{0,955}Cs_{0,045}NO_3$	rombik	455±1 K ↔	heksaqonal
	$a=5,4199 \text{ \AA}$ $b=6,4363 \text{ \AA}$ $c=9,1648 \text{ \AA}$ fəza qr. $Pmcn$		$a=5,4250 \text{ \AA}$ $c=9,8360 \text{ \AA}$ fəza qr. $R\bar{3}m$

$K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristalında qəfəs parametri $a=8,474 \text{ \AA}$, fəza qrupu $I\bar{4}3d$ olan yeni kub quruluşlu modifikasiyanın mövcudluğundan bəhs olunmuş və III və II modifikasiyalar arasındakı I aralıq modifikasiyanın mövcud olmadığı göstərilmişdir. Tədqiq olunan kristallarda monokristal→monokristal, monokristal→polikristal çevrilmələrin alınma şərtləri də bu fəsilə təhlil olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, $T>450K$ temperaturda rombik qəfəs parametrləri: $a=4,423 \text{ \AA}$, $c=9,802 \text{ \AA}$, fəza qrupu $R\bar{3}m$ olan romboedrik, $T=630K$ temperaturda həmin bu romboedrik qəfəs parametri $a=8,474 \text{ \AA}$, fəza qrupu $I\bar{4}3d$ olan kub qəfəsə çevrilir.



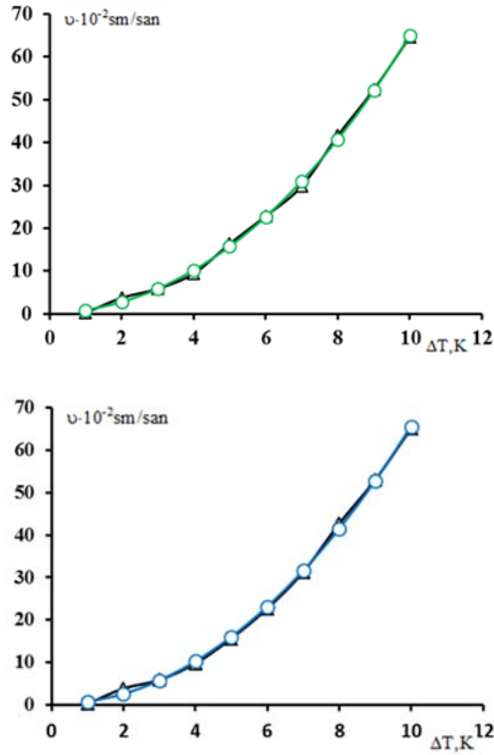
Şəkil 5. $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristalında müxtəlif temperaturlarda çəkilmiş difraksiya mənzərəsi.

Alınan təcrübi nəticələr göstərir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə əvəz olunmasının $x=0,045$ qiymətində alınan nümunədə kub qəfəslə yeni yüksək temperatur modifikasiyası yaranır. Altı nümunədə aparılan rentgenoqrafik tədqiqatların heç birində KNO_3 -kristalının III və II modifikasiyaları arasında mövcud olan I-romboedrik qəfəs müşahidə edilməmişdir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ və ya Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması alınan kristallarda çevrilmə temperaturunun artmasına səbəb olmuşdur. Rentgenoqrafik tədqiqatlar bu kristallarda polimorf çevrilmələrin enantiotrop olduğunu, yəni morfoloji tədqiqatların doğruluğunu bir daha sübut etmişdir.

Bəşinci fəsil $K_{1-x}M_xNO_3$ ($M=Rb, Cs, x=0,015, 0,035, 0,045$) bərk məhlul kristallarında polimorf çevrilmələrin kinetikasının tədqiqinə həsr olunmuşdur. Fəsilin əvvəlində polimorf çevrilmələrin xətti sürətinə nəzəri baxış və polimorf çevrilmələrin sürətinə təsir göstərən amillər nəzərdən keçirilmişdir. Hər tərkibdən altı nümunədə II→III çevrilməsi zamanı III modifikasiya kristallarının böyümə sürəti temperaturdan asılı olaraq ölçülmüşdür. Alınan təcrübi nəticələr "MATLAB" proqramı ilə işlənərək II→III çevrilmə zamanı $v \sim f(\Delta T)$ asılılığı üçün $(v=(a\Delta T+b\Delta T^2+c\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{ sm/san})$ formalı empirik münasibət müəyyən

edilmişdir. Burada, a , b , c sabit əmsallardır, $\Delta T = T_{\text{çev}} - T_0$ olub, $T_{\text{çev}}$ -polimorf çevrilmə temperaturu, T_0 -tarazlıq temperaturudur, ΔT -temperatur yubanmasıdır. a , b , c sabitləri müxtəlif çevrilmələr və tərkiblər üçün müxtəlif qiymətlərə malikdir.

Nümunə üçün şəkil 6-da $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ və $K_{0,955}Cs_{0,045}NO_3$ kristallarında II→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristallarının böyümə sürətinin temperaturdan asılılığı qrafiki verilmişdir. Qrafikdən görüldüyü kimi təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələr bir-biri ilə kifayət qədər yaxşı uzlaşır.



Şəkil 6. $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ və $K_{0,955}Cs_{0,045}NO_3$ kristallarında $v=f(\Delta T)$ asılılıq qrafiki. Δ -təcrübi nəticələr, \circ -empirik düsturdan hesablanan nəticələr.

Digər tərəfdən alınan təcrübi nəticələr göstərir ki, kalium nitratda K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II→III çevrilmə sürətinin artmasına səbəb olur. Belə ki, $\Delta T=10K$ temperaturda KNO_3 -də II→III

çevrilmə sürəti $4,68 \cdot 10^{-2} \text{ sm/san}$, olduğu halda, $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$ -də $64,725 \cdot 10^{-2} \text{ sm/san}$, $\text{K}_{0,955}\text{Cs}_{0,045}\text{NO}_3$ -də $65,181 \cdot 10^{-2} \text{ sm/san}$, Başqa sözlə desək, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II→III polimorf çevrilmə sürətinin ~14 dəfə artmasına səbəb olur.

Termik aktiv prosesləri, o cümlədən polimorf çevrilmələri öyrənərkən prosesin aktivləşmə enerjisini təyin etmək vacibdir. $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{NO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$, $x=0,015, 0,035, 0,045$) bərk məhlul kristallarında II→III polimorf çevrilmələrinin aktivləşmə enerjisini təyin etmək üçün qaz və maye fazadan kristallaşma üçün alınan bir sıra kinetik tənliklər yoxlanılmışdır. Aparılan hesablamalar göstərmişdir ki, alınan təcrübi nəticələr M.Folmerin maye fazadan ikiölçülü rüşeymli mexanizmlə böyümə üçün verdiyi tənliklə yaxşı uzlaşır:

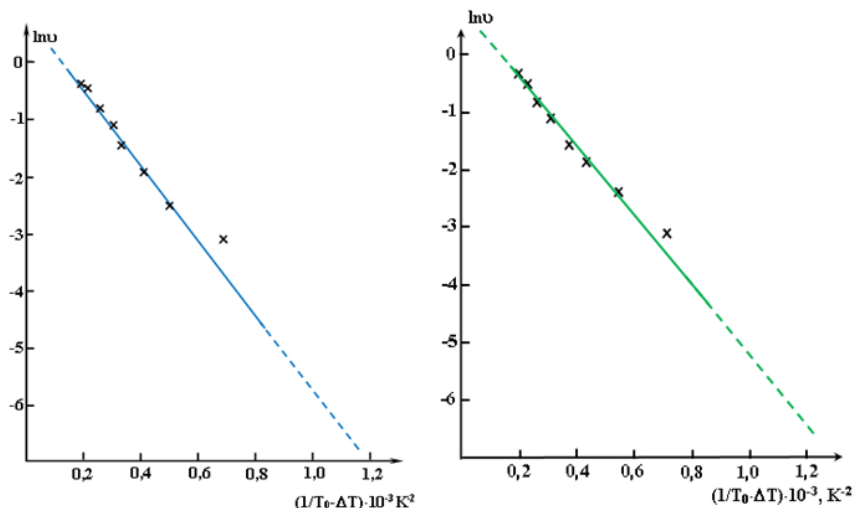
$$v = k_1 \exp\left(-\frac{k_2}{T_0}\right) \exp\left(-\frac{k_3}{T_0 \Delta T}\right)$$

Burada $k_1=Bv_d$ ilk yaxınlaşmada temperaturdan asılı olmayan əmsal kimi qəbul oluna bilər. $v=10^{12}-10^{13} \text{ san}^{-1}$ molekulların rəqs tezliyi, d –böyümə istiqamətində atomlararası məsafə, $B=10^7$ maye fazadan böyüyən kristal səthinə keçən molekulların sayı (polimorf çevrilmə halında ana kristaldan yeni böyüyən kristal səthinə keçən molekulların sayı), $k_2=E/R$ sabit olub, molekulların maye fazadan, bizim halda ana kristaldan yeni böyüyən kristal səthinə keçməsi üçün lazım olan enerji həddini müəyyən edir (E –1 mola düşən aktivləşmə enerjisi, R –universal qaz sabitidir). T_0 - iki faza arasındakı tarazlıq temperaturudur, ΔT -ifrat soyumadır (bizim halda qızdırılmadır). k_3 –kristalın ikiölçülü rüşeyminin yaranmasına sərf olunan enerjidir.

Tədqiq etdiyimiz $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{NO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$, $x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında uyğun olaraq II→III çevrilməsi üçün $\ln v$ -nin $\frac{1}{T_0 \Delta T}$ -dən asılılığı

düz xətt verir (şəkil 7). Daha doğrusu təcrübi nəticələr kifayət qədər bir düz xətt üzərində yerləşir. Həmin düz xəttin meyindən k_2 və k_3 əmsalları təyin edilir.

Müvafiq hesablamalar aparılaraq $\text{K}_{1-x}\text{M}_x\text{NO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$, $x=0,015, 0,035, 0,045$) kristallarında II→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Xatırladaq ki, KNO_3 -də II→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $97,2 \text{ kC/mol}$, olduğu halda $\text{K}_{0,985}\text{Rb}_{0,015}\text{NO}_3$ -də $103,6 \text{ kC/mol}$, $\text{K}_{0,965}\text{Rb}_{0,035}\text{NO}_3$ -də $100,8 \text{ kC/mol}$, $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$ -də $101,59 \text{ kC/mol}$, $\text{K}_{0,985}\text{Cs}_{0,015}\text{NO}_3$ -də $100,8 \text{ kC/mol}$, $\text{K}_{0,965}\text{Cs}_{0,035}\text{NO}_3$ -də $101,45 \text{ kC/mol}$, $\text{K}_{0,955}\text{Cs}_{0,045}\text{NO}_3$ -də $102,5 \text{ kC/mol}$ dur.



Şəkil 7. $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ və $K_{0,965}Cs_{0,035}NO_3$ kristalında II→III çevrilməsi üçün $\ln(v) \sim f(1/T_0 \Delta T)$ asılılığının qrafiki.

Aktivləşmə enerjisi üçün alınan qiymətlərdən görünür ki, tədqiq olunan nümunələrdə II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi demək olar ki, altı kristalın hamısı üçün eyni tərtibdədir. Bu, şübhəsiz ki, tədqiq olunan nümunələrin hamısında aşağı temperatur modifikasiyası rombik, yuxarı temperatur modifikasiyası isə romboedrik quruluşlu olması ilə müəyyən mənada əlaqədardır. Belə halda çevrilmə üçün təxminən eyni aktivləşmə enerjisi tələb olunur. Göründüyü kimi Folmer düsturunun maye fazadan kristal böyüməsi üçün alınmasına baxmayaraq, onu bərk fazada kristal böyümələrinin tədqiqinə tətbiq etmək olar. Lakin bu bərk fazadan kristal böyüməsinin sürət problemini həll etmir. Bərk cisimlərdə polimorf çevrilmələrin quruluş nəzəriyyəsini vermək, o çümlədən “sürət problemi” ni həll etmək üçün çoxsaylı təcrübi nəticələr əldə edib ümumiləşdirmələr aparmaq lazımdır. Təqdim olunan bu dissertasiya işi də həmin məqsədə xidmət edir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq izotermik kristallaşma üsulu ilə məhluldan $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) monokristalları yetişdirilərək rentgenoqrafik üsulla müəyyən edilmişdir ki, alınan nümunələr otaq temperaturunda ana kristalda olduğu kimi rombik quruluşa malikdir. Optik mikroskopik və rentgenoqrafik üsulla müəyyən edilmişdir ki, bütün nümunələrdə temperaturun təsiri ilə $T>455K$ temperaturda quruluş faza çevrilməsi baş verir.
2. İlk dəfə müəyyən edilmişdir ki, kalium nitratda K^+ ionlarının Rb^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması nəticəsində alınan bərk məhlul kristallarında II→III polimorf çevrilmə temperaturu ~ 50 dərəcə böyüyür.
3. Morfoloji tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında II→III çevrilməsi ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyiminin yaranması və böyüməsi ilə gedir. II↔III çevrilmələri zamanı ana kristal daxilində yaranan kristal rüşeyimi əvvəlcə ana kristalın [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir. Bu zaman $v_{[100]} \gg v_{[001]}$ olur.
4. Morfoloji tədqiqatlar göstərmişdir ki, KNO_3 , $RbNO_3$ və $CsNO_3$ kristalları üçün $\Delta T=5-10$ dərəcə olduğu halda tədqiq olunan kristallar üçün 1 dərəcədir. Nümunələrin heç birində KNO_3 -də olduğu kimi II→III çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi müşahidə olunmur.
5. Morfoloji və rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində:
 - a) ilk dəfə olaraq $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristalında $T>630K$ temperaturda qəfəs parametri $a=8,474\text{Å}$, fəza qrupu $I\bar{4}3d$ olan yeni kub quruluşlu modifikasiya aşkar olunmuşdur.
 - b) $K_{1-x}Rb_xNO_3$, $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015, 0,035, 0,045$) monokristallarında II↔III polimorf çevrilmələri monokristal↔monokristal tipli olub, qarşılıqlı çevrilən II və III modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri mövcuddur. Həmin əlaqənin mövcudluğu ana kristaldan qalan dayanıqlı defektlərin varlığı ilə izah olunmuşdur.
6. Tədqiq olunan kristallarda II→III polimorf çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürəti temperaturdan asılı olaraq ölçülmüş, və bu asılılıq üçün $v=(a\Delta T+b\Delta T^2+c\Delta T^3)\cdot 10^{-2}$ sm/san formasında empirik

düstur verilmişdir. Tədqiq olunan nümunələrdə sürət ölçmələrinin nəticələrinə görə maye fazadan kristalın iki ölçülü rüşeyimli mexanizmlə böyüməsi üçün verilən Folmer tənliyinin köməylə II→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır.

7. Müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması tədqiq olunan kristallarda polimorf çevrilmələrin morfolojiya və kinetikasına müəyyən dərəcədə təsir göstərsə də, prosesin ümumi xarakteri dəyişmir və çevrilmələr zamanı kristal böyüməsi ikiölçülü rüşeyimli mexanizmlə baş verir.

DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. Насиров В.И., Байрамов Р.Б., Асадов Ю.Г., Амиров А.С. Полиморфные превращения в монокристаллах $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$ // Докл. НАН Азерб. 2013, т. LXIX, №2, с.24-30.
2. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Həziyeva A.F. $\text{K}_{0,985}\text{Rb}_{0,015}\text{NO}_3$ kristallarında polimorf çevrilmələrin rentgenoqrafik tədqiqi / "Fizikanın akt. prob." Bey. Konf. mat. BDU, Bakı, 2013, s.145-147.
3. Насиров В.И., Байрамов Р.Б., Хазиева А.Ф. Рентгенографические исследования полимерных превращений в $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$ // АМЕА, Кимья prob. institutu, Кимья jur. 2013, cild II, s. 229-231
4. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V. Kalium nitrat kristallarında qismən kation əvəzlənməsinin quruluş faza çevrilmələrinin xarakterinə təsiri / Mat. VII Mejd. Nauchno-Tex. Konf. SDU, Bakı, 2013, s.152-154.
5. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Əsədov Y.Q. $\text{K}_{0,955}\text{Rb}_{0,045}\text{NO}_3$ kristallarında quruluş çevrilmələri // АМЕА Fizika İns. Fizika jur., 2013, v.19, N.2, s.89-92.
6. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V., Məmmədov İ.M. $\text{K}_{0,985}\text{Rb}_{0,015}\text{NO}_3$ kristallarında quruluş faza çevrilmələri // AAHDM-nin Elmi əsərlər, XXIII buraxılış, Bakı, 2014, s.67-70.
7. Nasirov V.I., Bairamov R.B., Asadov Yu.G., Khaziev A.F. Single Crystal↔Single Crystal Polymorphic Transformations in $\text{K}_{0,985}\text{Rb}_{0,015}\text{NO}_3$ // Crystallography Reports, 2014, v.59, N.7, p.1079-1084.
8. Nasirov V.I., Namazova N.M., Bairamov R.B., Guseinov G.G., Amirov A.S. The Influence of Vacuum on Polymorphic Transformations in

- Rubidium Nitrate // Crystallography Reports, 2014, v.59, N.7, p.1046-1049.
9. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V. $K_{0,955}Cs_{0,045}NO_3$ kristallarında II \leftrightarrow III polimorf çevrilmələri / “Fizikanın müasir problemləri” VII Res. Kon. mat. BDU, Bakı, 2014, s.213-215.
 10. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B. $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmənin kinetikasi // AMEA Fizika İns. Fizika jur., 2015, v.21, N.2, s.3-5.
 11. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V. $K_{0,965}Cs_{0,035}NO_3$ monokristallarında II \leftrightarrow III çevrilmələrin morfolojiyası // AAHDM-nin Elmi əsərlər, XXIV buraxılış, Bakı, 2015, s.99-102.
 12. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B. $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında quruluş faza çevrilmələri // AMEA Xəbərləri, 2015, cild 35, №5, s.112-118.
 13. Nasirov V.I., Bairamov R.B. and Nasirov E.V. Morphology and Kinetics og Polymorphic Transformations in $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ Single Crystals // Crystallography Reports, 2015, v.60, N.7, p.1-5.
 14. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V. $K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$ monokristalında II \leftrightarrow III çevrilmələr zamanı kristal böyüməsinin morfolojiyası / H.Əliyevin 93-cü il dönümünə həsr olunmuş Gənc Təd. III Bey. Konf., 2016, s.76-77.
 15. Nasirov V.I., Bairamov R.B. The kinetics of polymorphic transformation in $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) single crystals // AMEA Xəbərlər, 2016, cild LXXII, №1, s.29-33.
 16. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V. $K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmənin kinetikasi / “Meta. Fiz. Müasir Prob. V Bey. Konf., Bakı, 2016, s.265-266.
 17. Nəsirov V.İ., Bayramov R.B., Nəsirov E.V. $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) monokristallarında II \rightarrow III polimorf çevrilmənin kinetikasi // AMEA Fizika İns. Fizika jur., 2016, v.22, N.3, s.28-31.
 18. Bayramov R.B., Namazova N.M., Nasirov V.I., $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) Growing Crystals of Solid Solutions and Differential Thermal Analysis / BSU “Modern Trends in Physics” Intern. Conf., Bakı, 2017, s.108-110.

БАЙРАМОВ РАЗИМ БАБА ОГЛЫ

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $K_{1-x}Rb_xNO_3$ И $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$)

РЕЗЮМЕ

Методом оптической микроскопии и рентгенографии были исследованы структурные фазовые превращения в монокристаллах $K_{1-x}M_xNO_3$ (M- Rb, Cs, $x=0,015; 0,035; 0,045$).

Микроскопические исследования показывают, что превращения $II \leftrightarrow III$ в исследуемых монокристаллах происходят в основном путем образования и роста зародышей растущих фаз внутри матричного. Превращения $II \rightarrow III$ происходят при температуре $T_{пр} > T_0$. Температурная задержка составляет 1^0 .

В исследуемых кристаллах рост кристаллов при полиморфных превращениях в основном сопровождаются движением границ модификаций в кристаллографическом направлении $[001]$ матричного кристалла. При температуре $T_{пр} < T_0$ происходит обратный процесс таким же образом.

Экспериментально установлено, что I модификация обнаруженная между III и II модификациями в нитрате калия в кристаллах $K_{1-x}M_xNO_3$ (M=Rb, Cs, $x=0,015; 0,035; 0,045$) не обнаруживается. А также ритмический рост кристаллов новой фазы в рассматриваемых превращениях не наблюдается.

Микроскопические и рентгенографические исследования показывают, что во всех исследуемых кристаллах превращения $III \leftrightarrow II$ энантиотропный и происходят по типу монокристалл \leftrightarrow монокристалл. Установлено, что в этих кристаллах при полиморфных превращениях между II и III модификациями существуют кристаллографические ориентационные связи.

Высокотемпературными рентгенографическими исследованиями было обнаружено что, при $T > 630K$ в кристаллах $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ существует новая кубическая модификация с параметром $a=8.474\text{\AA}$, пр.гр. $I\bar{4}3d$

Методом оптической микроскопии измерена скорость роста кристаллов III модификации при превращении $II \rightarrow III$ в функции ΔT во всех исследуемых кристаллах.

Экспериментальные данные полученные от шести кристаллов от каждого состава и обработанные программой "MATLAB" дают функциональную зависимость скорости роста кристаллов III- модификации от температуры при превращении II→III в виде: $v=(a\Delta T+b\Delta T^2+c\Delta T^3)\cdot 10^{-2}$ см/сек. Константы a , b , c - имеют различные значения для каждого состава и превращения.

Для оценки энергии активации процесса превращения в исследуемых кристаллах были проверены кинетические уравнения роста кристаллов в жидкой и газовой среде.

Установлено, что экспериментальные данные хорошо описываются формулой М.Фольмера: $v = \kappa_1 \exp\left(-\frac{\kappa_2}{T}\right) \exp\left(-\frac{\kappa_3}{T_0 \Delta T}\right)$, полученной в предположении, что рост двумерных зародышей возникших на грани кристалла, происходит путем последовательного присоединения отдельных молекул. Пользуясь этим уравнением Фольмера вычислена энергия активации процесса превращения II→III для всех исследуемых кристаллов.

Полученные результаты показывают, что рост кристаллов II и III модификации при полиморфных превращениях II↔III в $K_{1-x}M_xNO_3$ (M- Rb, Cs, $x=0,015; 0,035; 0,045$) происходят по механизму двумерных зародышей.

BAIRAMOV RAZİM BABA

STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN $K_{1-x}Rb_xNO_3$ AND $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) MONOKRYSTALS

SUMMARY

The structural phase transformations in $K_{1-x}M_xNO_3$ (M-Rb, Cs, $x=0,015; 0,035; 0,045$) monocrystals were investigated by optical microscopy and X-ray diffraction methods.

Microscopic studies show that the II-III transformations in the investigated monocrystals mainly occur by the formation and growth of nucleus of growing phases within the matrix phase. Transformations II-III occur at the temperature $T_{tr}>T_0$, and the temperature delay is 1° . The growth of crystals is basically accompanied by the motion of the modification boundaries in the crystallographic direction [001] of the matrix crystal during polymorphic transformations. Reverse process occurs in the same way at a temperature $T_{tr}<T_0$.

It has experimentally been established that the modification I that was found between III and II modifications in potassium nitrate is not detected in crystals $K_{1-x}M_xNO_3$ (M-Rb, Cs, $x = 0,015; 0,035; 0,045$). And also the rhythmic growth of crystals of the new phase is not observed in considered transformations.

Microscopic and radiographic studies show that in all the investigated crystals, the II→III transformations are enantiotropic and occurred as a transformation from monocystal to monocystal. It has been established that crystallographic orientation bonds exist in polymorphic transformations between II and III modifications in these crystals. The high-temperature X-ray diffraction revealed that a new cubic modification with the parameter $a = 8.474\text{\AA}$ and with a symmetry group $I\bar{4}3d$ exists in $K_{0.955}Rb_{0.045}NO_3$ at $T > 630\text{K}$. In all the investigated crystals, the rate of growth of crystals of the III modification was measured by optical microscopy in the II→III transformation as a function of ΔT . The experimental data obtained from six samples of each composition and then processed in "MATLAB" give a functional dependence of the rate of growth of crystals of the III modification on temperature in the II→III transformation as: $v = (a\Delta T + b\Delta T^2 + c\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{sm/sec}$.

Constants a, b, c have different values for each composition and transformation. The kinetic equation of crystal growth from the liquid and gaseous media was checked to evaluate the activation energy of the transformation process. It has been established that in all the investigated crystals the experimental data are well described by the Volmer's formula:

$$v = \kappa_1 \exp\left(-\frac{\kappa_2}{T}\right) \exp\left(-\frac{\kappa_3}{T_0 \Delta T}\right)$$

under the assumption that the growth of two-dimensional nucleus that arising on the crystal face occurs by the sequential addition of the other molecules. The obtained results show that the growth of crystals of II and III- modifications occurs in the polymorphic transformations II↔III in $K_{1-x}M_xNO_3$ (M-Rb, Cs, $x = 0,015; 0,035; 0,045$) by the mechanism of two-dimensional nucleus.

Format 60x80 1/16
BMU-nin mətbəəsində çap olunub.
Sayı: 100 nüsxə.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Академика Г.М. Абдуллаева**

На правах рукописи

БАЙРАМОВ РАЗИМ БАБА оглы

**СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
МОНОКРИСТАЛЛАХ $K_{1-x}Rb_xNO_3$ И
 $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$)**

2223.01 - Кристаллография, физика кристаллов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по физике

БАКУ -2017