

## Температурні дослідження структурних перетворень у кристалах $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>

М.Я. Рудиш<sup>1,2,3</sup>, П.А. Щепанський<sup>1,2</sup>,  
В.Й. Стадник<sup>1</sup>, Р.С. Брезвін<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

<sup>2</sup> Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша в  
Ченстохові  
Ал. Армії Крайової, 13/15, 12-201 Ченстохова, Польща

<sup>3</sup> Східноєвропейський національний університет імені  
Лесі Українки  
Вул. Потапова, 9, 43021 Луцьк, Україна

Методом випаровування водного розчину синтезовано діелектричний монокристал LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>  $\beta$ -поліморфної модифікації. Уточнено кристалічну структуру синтезованого кристала та отримано його кристалографічні параметри. Дослідження температурних змін двопронезаломлення підтвердило наявність фазового переходу другого роду за температури  $T = 461$  К, який додатково підтверджено диференціальним термічним аналізом.

**Ключові слова:** кристалічна структура, фазовий перехід, двопронезаломлення, калориметрія.

## 1. Вступ

Дослідження фізичних властивостей матеріалів має на меті з'ясування можливостей їх використання для вирішення прикладних проблем. Сьогодні, одним з основних завдань для фізиків, хіміків та матеріалознавців є пошук нових функціональних матеріалів, а також вивчення вже відомих, з метою визначення можливостей їх практичного застосування, а також шляхів прогнозування нових матеріалів.

Відомо, що діелектричні кристали групи  $A_2BX_4$  є важливим класом матеріалів, через їх цікаві фізичні властивості. Зокрема, повідомляється, що низка кристалів цієї групи, таких як LiKSO<sub>4</sub>, LiRbSO<sub>4</sub>, LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, RbNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, RbKSO<sub>4</sub> тощо, володіють ізотропними точками у видимій ділянці спектра за кімнатної температури

та нормального тиску [1–5]. Зі зміною температури ізотропні точки можуть зміщуватися в короткохвильову або довгохвильову ділянку спектра. Повідомляється, що під дією одновісних тисків такі кристали змінюють свої оптичні властивості, що дає змогу застосовувати їх як сенсори тиску [6]. Кристали (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> є одним найкращих фотопружних кристалічних матеріалів, оскільки володіють дуже великими значеннями п'єзооптичних  $\pi_{im}$  та пружнооптичних  $p_{in}$  коефіцієнтів. Також для цього кристала отримано дуже велике значення акустооптичної якості  $M_2$  [7]. З огляду на широке застосування таких матеріалів, дослідження кристалів групи A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> є актуальним.

Кристали літій амоній сульфату (LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>) є представниками групи A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>. Їм притаманний поліморфізм, вони можуть утворюватися у двох поліморфних  $\alpha$ - та  $\beta$ -модифікаціях [8, 9]. Відомо, що кристали  $\alpha$ -модифікації ростуть за кімнатної температури, вони належать до просторової групи симетрії  $Pca2_1$  з параметрами ґратки  $a = 10,196 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,96 \text{ \AA}$  та  $c = 17,100 \text{ \AA}$  і мають шарувату структуру. Кристали  $\beta$ -модифікації належать до просторової групи  $Pc2_1n$  з параметрами ґратки  $a = 9,140 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,280 \text{ \AA}$  і  $c = 8,786 \text{ \AA}$ . Кристали  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> не мають центра симетрії, тому можуть бути використані як нелінійнооптичні матеріали для генерації другої гармоніки [10]. Також важливо для практичного застосування отримати інформацію про наявність та характеристики фазових переходів матеріалів для передбачення можливих режимів роботи пристроїв, побудованих на їхній основі.

## 2. Методика дослідження

Синтез кристала LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> у  $\beta$ -модифікації проводився шляхом кристалізації із розчину при повільному випаровуванні розчинника. Як розчинник використовували дистильовану воду. Вихідними реагентами використано хімічно чисті солі сульфату літію (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та сульфату амонію ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) у молярному співвідношенні:



Розчинені у дистильованій воді солі перемішували впродовж двох годин магнітною мішалкою. Перелічені компоненти попередньо неодноразово перекристалізували. Безпосередня кристалізація кристалів у  $\beta$ -модифікації відбувалася у кристалізаторі, в якому температуру контролювали термостатом з точністю 0,1 К. Середня швидкість росту кристалів становила  $0,5 \pm 0,1$  мм/добу.

Структури вирощеного кристала вивчали за допомогою X-променевої дифрактометричних досліджень. Для цього монокристал обережно розтирали в агатовій ступці і отриманий порошок наносили рівномірним шаром на полімерну плівку, поміщали у кювету на проходження та фіксували другою плівкою. Дифрактограми досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма «STOE Cie GmbH», Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження (CuK $\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монокроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta$   $10,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,305^\circ$  з кроком  $0,015^\circ$ ; крок детектора  $0,480^\circ$ , час сканування в кроці 275–350 с, температура при зйомці  $T = 23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ,  $U = 40$  кВ,  $I = 37$  мА).

Дослідження двопронезаломлення кристала в  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  проведено з використанням спектроскопічного методу [1, 2]. Для отримання та реєстрації спектра використано спектрограф ДФС-8 з дисперсією  $0,5 \text{ nm} \times \text{mm}^{-1}$  і розділенням  $0,5 - 1,0 \text{ nm}$ . Загальна похибка вимірювання двопронезаломлення становила  $\delta\Delta n_i = \pm 2 \times 10^{-5}$ . Як джерело світла використано лампу неперервного спектра. Для отримання температурних змін двопронезаломлення досліджуваній зразок поміщали у пічку в діагональне положення між схрещеним поляризатором та аналізатором. У випадку проходження через таку систему світла, відбувається інтерференція результатом чого є чергування світлих і темних смуг у фокальній площині спектрографа. Положення екстремумів задовольняють умову:

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \quad (2)$$

де  $d$  – товщина зразка,  $k$  – інтерференційний порядок,  $\lambda$  – довжина хвилі  $n_i - n_j$  – двопронезаломлення. У разі зміни температури та  $n(T)$  – і  $d(T)$  – залежностей, положення інтерференційних екстремумів зміщуються. Тоді двопронезаломлення розраховують з рівняння

$$\Delta n_i(\lambda, T) = k\lambda/d_i(T), \quad (3)$$

де  $d$  – товщина зразка,  $T$  – температура,  $k$  – порядок інтерференційного мінімуму,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $\Delta n$  – двопронезаломлення,  $i$  – напрям проходження світла в кристалі ( $X$ ,  $Y$  та  $Z$ ). Температуру під час вимірювання стабілізували впродовж 3–5 хв, а її значення вимірювали за допомогою термомпари.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) кристала  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  у  $\beta$ -модифікації проведено термоаналізатором Linseis STA PT 1600 (Німеччина). Дослідження проведено в атмосфері аргону при швидкості нагрівання та охолодження  $10 \text{ K/хв}$ . Точність вимірювання температури становила  $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3. Результати та обговорення

Відомо, що кристали  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\beta$ -модифікації отримують під час вирощування за температури вищої  $303 \text{ K}$  [11, 12], тоді  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\alpha$ -модифікації ростуть за кімнатної температури [12, 13]. Отриманий у цій роботі кристал  $\beta$ - $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  вирощувався описаним вище методом упродовж 30–40 діб за температури  $T = 305 \text{ K}$ . Як наслідок отримано оптично однорідний, прозорий кристал об'ємом приблизно  $3 \text{ cm}^3$ . Вирощування проводили зі спонтанно утвореного зародка, що мав псевдо-гексагональну форму. Вирощений кристал мав хорошу оптичну якість, а також добре розвинене кристалографічне огранення. Фотографію кристала  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  у  $\beta$ -модифікації зображено на рис. 1.

З метою ідентифікації вирощеного кристала досліджено дифракцію X-променів. Зразки підготовлені у вигляді білого порошку. Отримана дифрактограма для досліджуваної сполуки представлена на рис. 2. Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм, індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW [14] та PowderCell [15] методом порівняння рентгенівських профілів, одержаних експериментальних дифрактограм, між собою та з теоретичними або наявними експериментальними дифрактограмами можливих фаз досліджуваної системи.

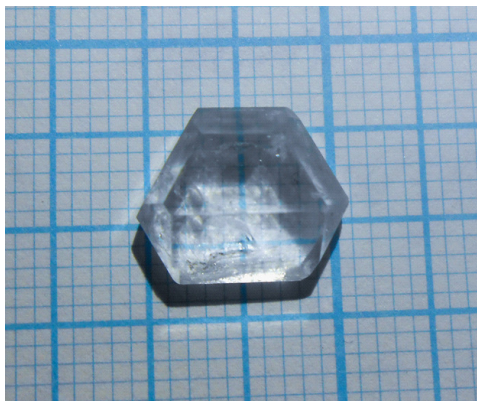
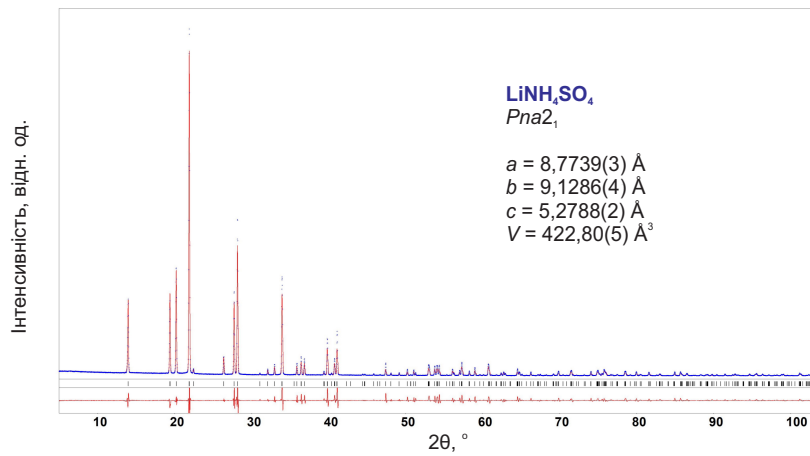


Рис. 1: Фотографія кристала  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, вирощеного з розчину методом повільного випаровування розчинника

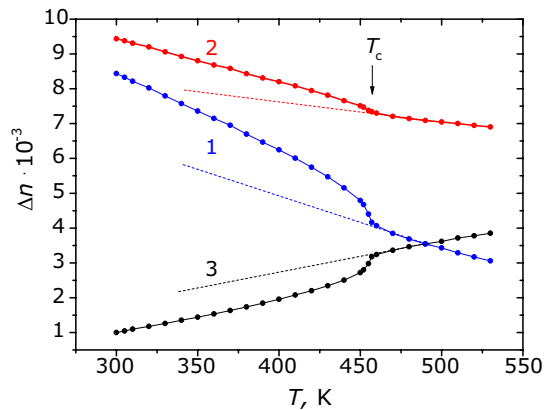
За допомогою експериментально отриманої дифрактограми, використовуючи програму Win CSD, уточнено параметри кристалічної структури: параметри ґратки та координати атомів. Уточнення здійснювалось методом Рітвельда [16]. Під час уточнення враховано такі параметри як асиметрія піків, поглинання, текстура, зсув тощо. Стандартні структурно-різницеві коефіцієнти дорівнюють відповідно  $R_I = 0,0424$ ,  $R_P = 0,0674$ ,  $R_{WP} = 0,0924$  і  $R_{exp} = 0,0461$ , тоді як параметр накладання  $GoF = 2,0$ . Уточнені параметри ґратки є такими:  $a = 8,7739(3)$  Å,  $b = 9,1286(4)$  Å,  $c = 5,2788(2)$  Å,  $V = 422,80(5)$  Å<sup>3</sup>. Розрахована густина кристала становить  $\rho = 1,8389(2)$  г/см<sup>3</sup>. Для кристала  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> у зразку присутня текстура з віссю [221] та параметром 0,40(3). Додатково визначено зайнятість положень атомів літію та азоту. Виявлено, що зайнятість  $N$  дорівнює 1,005 (5) а Li – 1,00 (2). Це свідчить про стехіометричність співвідношення літію та азоту в даному зразку. Отримані координати атомів показані у табл. 1.

Для вимірювання двопронезаломлюючих властивостей кристала  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> зразок вирізали з великого монокристала у вигляді паралелепіпеда з довжинами ребер приблизно 2-5 мм з високим ступенем паралельності граней і орієнтували відносно кристалофізичних осей за допомогою поляризаційного мікроскопа та за видом коноскопічних картин. Зорієнтований зразок шліфували та полірували за допомогою алмазних паст різної зернистості. Чистоту поверхні і кількість створених під час обробки пошкоджень ми оцінювали за ступенем відбиття світлових хвиль.

Температурну залежність двопронезаломлення  $\Delta n_i(\lambda, T)$  кристала  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, отриману спектроскопічним методом для  $\lambda = 500$  нм, наведено на рис. 3. Дослідження проведені у температурному діапазоні 300–530 К. З рисунка видно, що  $\Delta n$  чутливе до зміни температури. Графік можна поділити на дві ділянки 300-461 К – ділянка I, та 461-530 К – ділянка II. З підвищенням температури  $\Delta n_x$  та  $\Delta n_y$  зменшується зі швидкістю  $d\Delta n_x/dT = -0,221 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> та  $d\Delta n_y/dT = -0,124 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> відповідно, тоді як  $\Delta n_z$  монотонно зростає зі швидкістю  $d\Delta n_z/dT = 0,099 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> (ділянка I). За температури приблизно  $T_c = 461$  К має місце ФП II – роду. Цей фазовий перехід відповідає перетворенню структури кристала з  $mm2$  симетрії

Рис. 2: Дифрактограма кристала LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> β-модифікації.

в *mmm* та характеризує перехід кристала з сегнетоелектричної у параелектричну фазу. За температури вище 461 К двопронезаломлення для трьох напрямків дещо змінює хід кривої (ділянка II). Після ФП швидкість зміни двопронезаломлення становить  $d\Delta n_x/dT = -0,135 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ;  $d\Delta n_y/dT = -0,048 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ;  $d\Delta n_z/dT = 0,083 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Характер поведінки двопронезаломлення повністю відповідає, вже опублікованим [12] даним для температурної зміни двопронезаломлення у β-LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> напрямку *Z*.

Рис. 3: Температурна зміна двопронезаломлення кристала β-LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> для довжини хвилі λ = 500 нм: 1 – X, 2 – Y, 3 – Z

За температури  $T = 489 \text{ K}$  відбувається перетин кривих  $\Delta n_x$  та  $\Delta n_z$ . Беручи до уваги, що  $\Delta n_x = n_z - n_y$  та  $\Delta n_z = n_y - n_x$  та рівність  $\Delta n_x = \Delta n_z$ , отримуємо, що двопронезаломлення у напрямку *Y* є в двічі більшим ніж у *X* та *Z*.

Для додаткового підтвердження наявності фазового переходу у кристалі β-

Табл. 1: Координати атомів та температурні параметри для уточненої структури кристала  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{is/eq})$
N1	0,0023(6)	0,2831(5)	0,481(3)	0,7(2)
Li1	0,3272(11)	0,394(2)	-0,043(4)	0,8(6)
S1	0,2027(2)	0,0855(3)	-0,0066(11)	0,94(7)
O1	0,0445(4)	0,0979(7)	0,022(2)	1,2(2)
O2	0,2278(6)	0,7079(6)	0,3848(12)	1,8(3)
O3	0,2469(5)	0,4747(6)	0,3273(11)	1,5(2)
O4	0,2607(5)	0,0516(6)	0,2636(10)	1,5(2)
H1	0,102(11)	0,344(9)	0,451(6)	1,000
H2	-0,021(12)	0,275(6)	0,672(4)	1,000
H3	0,015(16)	0,180(11)	0,400(7)	1,000
H4	-0,089(15)	0,339(10)	0,392(8)	1,000

LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> під час нагрівання ми провели дослідження диференціального термічного аналізу за допомогою синхронного термоаналізатора LINSEIS STA RT 1600. Відомо, що ДТА є найрозповсюдженішим методом для реєстрації та вивчення ФП (їх теплових ефектів) та інтервалу стабільності сполук. Крива ДТА отримана для зразка  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, відпаленого за температури  $T = 300$  К (швидкість нагрівання і охолодження 10 К/хв). Результати диференціального термічного аналізу сполуки  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 4) засвідчили її існування до температури 647 К. ДТА вимірювання проводили у двох режимах – нагрівання (червона лінія) та охолодження (синя лінія) у діапазоні температур 296-647 К. З рисунка видно, що під час нагрівання зразка спостерігається ендотермічний ефект на відрізках 453–510 °С, що збігається з отриманими для температурної зміни двопронезаломлення результатами. У випадку охолодження (синя крива рис. 4) спостерігається два близько розташованих піки (449-454 К та 439-418 К), що характеризують виділення певної кількості теплоти. Отже, результати ДТА підтвердили наявність фазових перетворень у кристалі  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>.

## Висновки

Синтезовано монокристали LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> методом повільного випаровування розчину за температури 305 К. Уточнено структуру кристала методом дифракції Х-променів на порошкових зразках. Підтверджено, що синтезований кристал належить до  $\beta$ -модифікації та отримано структурні параметри елементарної комірки, які відповідають просторовій групі симетрії  $Pna2_1$ . Дослідження температурної залежності двопронезаломлення  $\Delta n_i(T)$  спектроскопічним методом для  $\lambda = 500$  нм в діапазоні температур 300–530 К підтвердили наявність фазового переходу II-роду, який має місце за температури  $T = 461$  К. З'ясовано, що за температури  $T = 489$  К відбувається перетин кривих  $\Delta n_x$  та  $\Delta n_z$ . Наявність фазового переходу у кристалі  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> також підтверджено результатами диференціального термічного аналі-

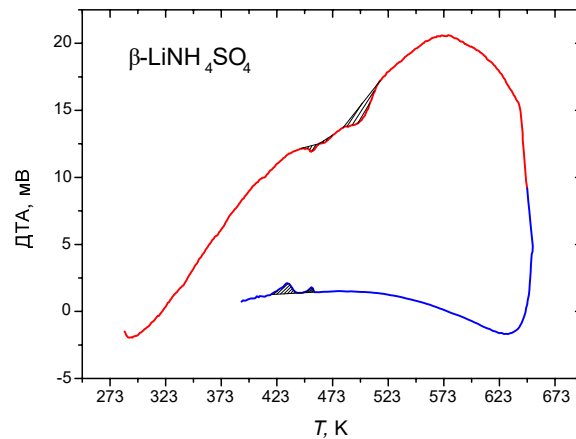


Рис. 4: Крива ДТА сполуки  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\beta$ -модифікації: нагрівання – червона лінія; охолодження – синя лінія

зу.

У температурному діапазоні 100–600 К виявлено аномалії  $\Delta n_i$  під час фазових переходів сегнетоелектрична – параелектрична фази.

1. Stadnyk V.Yo. On isotropic state  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  / V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudysh, P.A. Shchepanskii, V.M. Gaba, Z.A. Kohut // Optics and Spectroscopy. – 2014. – Vol. 117. – P. 756-758. doi:10.1134/S0030400X14110216.
2. Stadnyk V.Y. Behaviour of isotropic point in  $\text{LiKSO}_4$  crystals / V.Y. Stadnyk, M.O. Romanyuk and V.F. Vachulovich // Acta Physica Polonica A. – 1993. – Vol. 83. –P. 469-475.
3. Stadnyk V.Y. Refractometry of  $\text{LiRbSO}_4$  crystals / V.Y. Stadnyk, M.O. Romaniuk, L.T. Karpluk // Ukr. J. Phys. – 2004. –Vol. 49. – P. 805-811.
4. Romanyuk M.O. The refractometry of the uniaxially stressed ferroelectrics / M.O. Romanyuk, V.Yo. Stadnyk // Condensed Matter Physics. –1999. –Vol.2. – P. 711–720. doi:10.5488/CMP.2.4.711.
5. Shchepanskyi P.A. Energy band structure and optical properties of  $\text{LiNaSO}_4$  crystals / P.A.Shchepanskyi, V.Y. Stadnyk, M.Y. Rudysh, R.S. Brezvin, B.V. Andrievskii // Optics and Spectroscopy. –2018. –Vol.125. –P.353-357. doi: 10.1134/S0030400X18090217.
6. Stadnyk V.Yo. Birefringence properties of uniaxially compressed  $\text{K}_2\text{SO}_4$  crystals / V.Yo. Stadnyk, O.Z. Kashuba, R.S. Brezvin, I.M. Matviishyn, M.Y. Rudysh / Ukr. J. Phys. – 2013. – Vol. 58. – P. 853-856. doi: https://doi.org/10.15407/ujpe58.09.0853.
7. Mytsyk B. Photoelasticity of ammonium sulfate crystals /B. Mytsyk, V. Stadnyk, N. Demyanyshyn, Ya. Kost, P. Shchepanskyi // Optical Materials. – 2019. – Vol. 88. – P. 723-728. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.005.

8. Pietraszko A. Crystal structure of  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> in the basic polytypic modification / A. Pietraszko, K. Lukaszewicz // Polish journal of chemistry. – 1992. – Vol.66. – P. 2057-2061.
9. Sosnowska I. Polymorphism of LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> single crystals / I. Sosnowska, B. Hileczer, P. Piskunowicz // Solid State Commun. – 1990. – Vol. 74. – P. 1249– 1251. doi:10.1016/0038-1098(90)90985-K.
10. Rudysh M.Ya. Specific Features of Refractive, Piezo-optic and Nonlinear Optical Dispersions of  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> Single Crystals / M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, P.A. Shchepanskyi, R.S. Brezvin, J. Jedryka, I.V. Kityk // Physica B: Condensed Matter. –2020. – Vol. 508. – P. 411919. doi:10.1016/j.physb.2019.411919.
11. Rudysh M.Y. Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> single crystals / M.Y. Rudysh, M.G. Brik, V.Y. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi, A. Fedorchuk, M. Piasecki // Physica B: Condensed Matter. –2018. –Vol.528. –P. 37-46. doi:10.1016/j.physb.2017.10.085.
12. Melnikova S.V. Study of reconstructive phase transition between metastable ( $\alpha$ ) and stable ( $\beta$ ) modifications of NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> crystal / S.V. Melnikova, A.V. Kartashev, V.A. Grankina, I.N. Flerov // PSS. – 2003. – Vol. 45. – P. 1497–1502.
13. Pina C.M. Crystallization of  $\beta''$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in gels: growth morphology and epitaxy phenomena / C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, M. Prieto // Journal of Crystal Growth. – 1997. –Vol. 177. – P. 102–110.
14. STOE Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
15. Kraus W. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29. – P. 301-303. doi:10.1107/S0021889895014920.
16. Young R.A. (Ed.) The Rietveld Method // IUCr Monographs of Crystallography. N. 5. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993. 298 p.
17. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T.Roisnel // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123.

## References

1. V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudysh, et.al. Optics and Spectroscopy. 117, 756-758 (2014). doi:10.1134/S0030400X14110216.
2. V.Y. Stadnyk, M.O. Romanyuk and V.F. Vachulovich, Acta Physica Polonica A. 83, 469-475 (1993).
3. V.Y. Stadnyk, M.O. Romaniuk, L.T. Karpluk, Ukr. J. Phys. 49, 805-811 (2004).
4. M.O. Romanyuk, V.Yo. Stadnyk, Condensed Matter Physics. 2, 711–720 (1999). doi:10.5488/CMP.2.4.711.
5. P.A.Shchepanskyi, V.Y. Stadnyk, M.Y. Rudysh, R.S. Brezvin, B.V. Andrievskii, Optics and Spectroscopy. 125, 353-357 (2018). doi: 10.1134/S0030400X18090217.
6. V.Yo. Stadnyk, O.Z. Kashuba, R.S. Brezvin, I.M. Matviishyn, M.Y. Rudysh, Ukr. J. Phys. 58, 853-856 (2013). doi:10.15407/ujpe58.09.0853.



7. B. Mytsyk, V. Stadnyk, N. Demyanyshyn, Ya. Kost, P. Shchepanskyi, *Optical Materials*. 88, 723-728 (2019). doi:10.1016/j.optmat.2018.12.005.
8. A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, *Polish journal of chemistry*. 66, 2057-2061 (1992).
9. I. Sosnowska, B. Hilczer, P. Piskunowicz, *Solid State Commun.* 74, 1249–1251 (1990). doi:10.1016/0038-1098(90)90985-K.
10. M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, P.A. Shchepanskyi, R.S. Brezvin, J. Jedryka, I.V. Kityk, *Physica B: Condensed Matter*. 508, 411919 (2020). doi:10.1016/j.physb.2019.411919.
11. M.Y. Rudysh, M.G. Brik, V.Y. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi, A. Fedorchuk, M. Piasecki, *Physica B: Condensed Matter*. 528, 37-46 (2018). doi:10.1016/j.physb.2017.10.085
12. S.V. Melnikova, A.V. Kartashev, V.A. Grankina, I.N. Flerov, *PSS*. 45, 1497–1502 (2003).
13. C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, M. Prieto, *Journal of Crystal Growth*. 177, 102–110 (1997).
14. STOE Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
15. W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* 29, 301-303 (1996). doi:10.1107/S0021889895014920.
16. Young R.A. (Ed.) *The Rietveld Method*, IUCr Monographs of Crystallography. N. 5. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993. 298 p.
17. T.Roisnel, *Mater. Sci. Forum*. 378–381, 118–123 (2001).

Статтю отримано: 02.06.2020  
Прийнято до друку: 01.10.2020

## Temperature study of structural transformation in $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> crystal

M.Ya. Rudysh<sup>1,2,3</sup>, P.A. Shchepanskyi<sup>1,2</sup>, V.Yo. Stadnyk<sup>1</sup>  
R.S. Brezvin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy St, 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

<sup>2</sup> Jan Dlugosz University in Czestochowa  
Armii Krajowej Al., 13/15, 42-201 Czestochowa, Poland

<sup>3</sup> Lesya Ukrainka Eastern European National University  
Potapova St., 9, 43021 Lutsk, Ukraine

The LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> dielectric single crystal of  $\beta$ -polymorphic modification was synthesized by the method of slow evaporation of the aqueous solution at constant temperature of 308 K. Chemically pure salts of lithium sulfate (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and ammonium sulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in an equimolar ratio were used as the starting reagents. In a result the optically homogeneous transparent crystals with a volume of approximately 3 cm<sup>3</sup> were obtained. In order to identify the grown crystals the X-ray diffraction studies were performed. The obtained structure was refined by the Rietveld method. Parameters such as peak asymmetry, absorption, texture, displacement, etc. were taken into account during the refinement. The crystal was confirmed to belong to the  $\beta$ -modification with orthorhombic symmetry of  $Pna2_1$  space group symmetry (No 33). The obtained lattice parameters are as follows:  $a = 8.7739(3)$  Å,  $b = 9.1286(4)$  Å,  $c = 5.2788(2)$  Å and  $V = 422.80(5)$  Å<sup>3</sup>. In order to study the structural transformations, the investigation of the birefringence dispersion of the crystal in the temperature range of 300–530 K was performed. It was found that the birefringence of the crystal is quite sensitive to temperature changes. The birefringences in  $X$ - and  $Y$ -directions decrease with temperature increase with the rate of  $-0.221 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup> and  $-0.124 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>, respectively, while in  $Z$ -direction it monotonically increases with the rate of  $0.099 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>. At the temperature of approximately  $T_c = 461$  K the phase transition of the second order takes place. This phase transition corresponds to the transformation of the crystal structure from symmetry  $mm2$  to  $mmm$  and characterizes the transition of the crystal from ferroelectric to paraelectric phase. At temperatures above 461 K the birefringence curves for all three directions slightly change the course. In order to confirm the presence of the phase transition in the  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> crystal during heating, we performed the differential thermal analysis using the simultaneous LINSEIS STA PT 1600 thermal analyzer. The DTA results confirmed the presence of the phase transformation in the  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> crystal.

**Key words:** crystal structure, phase transition, birefringence, calorimetry.