

Р.С. БРЕЗВІН,¹ О.Я. КОСТЕЦЬКИЙ,¹ В.Й. СТАДНИК,¹ П.А. ЩЕПАНСЬКИЙ,^{1,2}
О.М. ГОРІНА,^{2,3} М.Я. РУДИШ,^{1,2,4,5} А.О. ШАПРАВСЬКИЙ¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
(Вул. Драгоманова, 19, Львів 79023; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net)

² Національний університет "Львівська Політехніка"
(Вул. С. Бандери, 12, Львів 79000)

³ Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
(Вул. Клепарівська, 35, Львів 79007)

⁴ Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові
(Ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова, 42-201, Польща; e-mail: rudysh.tyron@gmail.com)

⁵ Волинський національний університет імені Лесі Українки
(Вул. Потапова, 9, Луцьк, 43025)

ДИЛАТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІВ LiNH_4SO_4 З ДОМІШКОЮ МАРГАНЦЮ

УДК 53.096, 535

Синтезовано кристал літій-амоній сульфату з домішкою марганцю Mn (5%) та уточнено його структуру (координати атомів та параметри елементарної ґратки). Встановлено, що введення домішки призводить лише до зміни абсолютних значень термічного розширення $\Delta l/l_0$, не змінюючи його характеру, притому вздовж напрямку Z в околі точки фазового переходу виявлено негативне термічне розширення. Показано, що введення домішки приводить до зміщення точки фазового переходу в бік нижчих температур з 461 K (для чистого) до 455,7 K (для домішкового), до зменшення величини коефіцієнта лінійного розширення α_l в області позитивного термічного розширення, та його збільшення в області негативного термічного розширення, а також спричиняє зростання температурного інтервалу існування ділянки негативного термічного розширення. Побудовано вказівні поверхні коефіцієнта термічного розширення в сегнето- та параелектричній фазах. Проведено незалежне вивчення та підтвердження фазового переходу методом диференціального термічного аналізу.

Ключові слова: кристал, домішка, термічне розширення, фазовий перехід, диференціальний термічний аналіз.

1. Вступ

Останнім часом значну увагу приділяють дослідженню фізичних властивостей кристалів сімейства літій сульфату ABSO_4 ($A, B = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ або NH_4), які володіють низкою цікавих фізичних властивостей (сегнетоелектричність та сегнетоеластичність, генерація другої гармоніки, швид-

ка іонна провідність за високих температур тощо). Варто зазначити, що зміна катіона в кристалі викликає значні зміни послідовності фазових переходів (ФП). Для цих кристалів ФП є типу лад-безлад і пов'язаний, головню, з динамікою та орієнтацією тетраєдрів SO_4 , а катіони A і B визначають характер ФП.

Типовими представниками цього класу є кристали LiNH_4SO_4 (ЛАС), які залежно від умов росту, можуть перебувати у двох α - і β -модифікаціях. Для чистих кристалів LiNH_4SO_4 β -модифікації (β -ЛАС) було досліджено оптичні, діелектричні, пруж-

© Р.С. БРЕЗВІН, О.Я. КОСТЕЦЬКИЙ,
В.Й. СТАДНИК, П.А. ЩЕПАНСЬКИЙ,
О.М. ГОРІНА, М.Я. РУДИШ,
А.О. ШАПРАВСЬКИЙ, 2022

жно механічні, теплові властивості та вплив на них гідростатичного чи одновісного тисків, ядерний магнітний резонанс (ЯМР), розсіювання Брілюена тощо [1–12].

У цих кристалах виявлені цікаві ФП. При атмосферному тиску за температури $T_1 = 461$ К кристал β -ЛАС зазнає ФП з параелектричної $Pmcn$ до сегнетоелектричної фази $Pc2_1n$. У високотемпературній фазі тетраедри SO_4 та LiO_4 мають спільні кути, утворюючи псевдогексагональні шестиланкові кільця перпендикулярно осі c . У центрах великих міжшарових порожнин, утворених цими кільцями, розташовані групи NH_4 . Після переходу з параелектричної до сегнетоелектричної фаз, тетраедри SO_4 , які перебували в двох конфігураціях, впорядковуються в одній із них з ймовірністю 0,9. Характерною ознакою сегнетоелектричної фази є існування доменної структури вздовж орторомбічної осі b [13–21].

Для чистого кристала β -ЛАС під час дилатометричних досліджень виявлено області з нульовим та негативним термічним розширенням (НТР) [23]. НТР зустрічається в різних типах функціональних матеріалів і є важливим, насамперед, для практичного їх застосування, оскільки більшість існуючих матеріалів промислового класу мають позитивний коефіцієнт термічного розширення, що негативно впливає на їх продуктивність за вищих «екстремальних» температур. Застосування матеріалів з нульовим та НТР може допомогти запобігти пошкодженню композитних матеріалів, таких як, наприклад, компоненти комп'ютерного чіпа, які відчують раптові зміни температури [23, 24].

Уведення домішок є ефективним інструментом зміни фізичних параметрів кристалів: зміщення точок ФП, розширення (звуження) температурного інтервалу існування фаз, зміни температурних діапазонів з нульовим та негативним термічним розширенням.

Попередні дослідження спектрів поглинання в діапазоні 600–1350 нм кристалів ЛАС з домішками іонів міді, виявили появу трьох нових піків при ~ 7500 cm^{-1} , ~ 10000 cm^{-1} і ~ 12500 cm^{-1} , а смуга при 12070 cm^{-1} зміщується в короткохвильову ділянку спектра на 66 cm^{-1} порівняно з чистим кристалом [25].

Шляхом дослідження температурної залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ вивчено вплив домі-

шок іонів металічного Cs^+ на положення точок ФП кристала ЛАС. Виявлено, що для легованого цезієм кристала ЛАС є суттєві зміни точки ФП, при цьому пік $C_p(T)$ під час ФП стає гострішим зі зростанням концентрації домішки і зміщується в бік нижчих температур. Автори припустили, що введення домішки спричиняє розширення критичного температурного діапазону, зміни термодинамічних параметрів та зменшення енергії збудження диполів [3, 22, 25, 32].

Виявлено, що введення домішки приводить до двох протилежних ефектів. Для малих концентрацій домішки може відбуватись незначне розорієнтування доменних стінок біля дефекту залежно від його полярності, що призводить до зміни енергії доменної стінки і відповідно енергії диполів. У випадку високих концентрацій може відбуватись затискання доменної структури, що призводить до зменшення енергії доменних стінок, і відповідно енергії диполів [26–29].

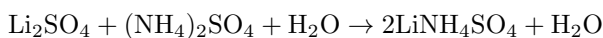
Раніше для ізоморфних кристалів K_2SO_4 досліджено вплив домішки перехідного матеріалу міді Cu на їхні оптико-електронні параметри [30–32]. Встановлено, що введення домішки приводить до зменшення абсолютних величин показників заломлення n_i , зміни абсолютних величин двозаломлення, збільшення температурної залежності $\Delta n_i(T)$, незначного зменшення термічного розширення $\Delta l/l_i$, суттєвої зміни величини стрибка під час ФП та зміщення точки ФП у бік нижчих температур.

Відповідних робіт щодо кристала ЛАС раніше не проводили. Тому виникло питання встановити вплив домішки на дилатометричні параметри даного кристала. У даній роботі досліджено вплив домішки марганцю Mn на термічне розширення та положення точки ФП кристалів ЛАС з метою встановлення можливості керування фізичними властивостями цих кристалів.

2. Методика експерименту

Досліджувані кристали LiNH_4SO_4 : Mn β -модифікації вирощено з водного розчину шляхом повільного випарювання розчинника [33]. Ріст відбувався за сталої температури 318 К, яка підтримувалася термостатом з точністю 0,1 К. Вихідними сполуками були хімічно чисті солі сульфат літію (Li_2SO_4) та сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у еквімолярному

співвідношенні:



та кристалогідрат сульфат марганцю $\text{MnSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Для забезпечення максимальної якості отриманих кристалів попередньо проведено кількарразову перекристалізацію сполук. Вирощування проводилось зі спонтанно утворених зародків з псевдо-гексагональною морфологією. Впродовж 30–35 діб отримано оптично якісні кристали у вигляді шестигранних призм з добре розвиненою кристалографічною огранкою. Середня швидкість росту становила $0,15 \pm 0,05$ мм/добу. Кристалічні огранки вирощеного кристала β -ЛАС з домішкою Mn та без домішки не відрізняються.

З метою ідентифікації вирощених кристалів проведено дослідження дифракції X-променів на автоматичному дифрактометрі STOE STADI. Для досліджень кристалики розтиралися до утворення порошку. Вимірювання проводили в діапазоні кутів від $5,0^\circ$ до $103,865^\circ$ з кроком $0,015^\circ$, запис дифрактограми проводився зі швидкістю 400 с/крок. У ролі джерела випромінювання використано Cu K α -перехід з $\lambda = 1,54060$ Å за напруги 40 кВ та струму 35 мА. Вимірювання проведено за температури $24,0^\circ\text{C}$.

Термічне розширення кристалів досліджували за допомогою кварцового дилатометра. Установка дає можливість досліджувати зразки з оптимальними лінійними розмірами порядку 1 см і максимальним лінійним видовженням – 0,1 мм. Досліджуваний зразок мав розміри $d_x = 3,79$ мм, $d_y = 3,08$ мм, $d_z = 3,59$ мм. Кварцовий шток забезпечує зменшення вертикального градієнта температури між зразком та індикатором. Вимірюють температурну зміну показів індикатора з досліджуваним зразком та за відсутності зразка (для врахування величини лінійного розширення кварцового стержня), при цьому виставляючи “0” на шкалі дилатометра для кімнатної температури для обох випадків. Їх різниця – термічне видовження зразка за даної температури. Точність вимірювання абсолютних значень розмірів зразка становить $\pm 0,001$ мм. Кожну температурну точку витримували протягом 10–15 хвилин.

Для анізотропних кристалів коефіцієнт теплового розширення визначається як тензор другого рангу. Для кристалів ромбічної сингонії, до якої

відноситься досліджуваний кристал, треба знати коефіцієнт розширення в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, рівнобіжних осям другого порядку: $\alpha_{11} = \alpha_1$, $\alpha_{22} = \alpha_2$ і $\alpha_{33} = \alpha_3$. Лінійний коефіцієнт термічного розширення α_l розраховують за формулою:

$$\alpha_l = \frac{l - l_0}{l_0 \times (T - T_0)}, \quad \alpha_l = \frac{dl}{l_0 \times dT}. \quad (1)$$

Об’ємний коефіцієнт теплового розширення кристала буде дорівнювати сумі всіх трьох лінійних коефіцієнтів:

$$\beta = \alpha_V \sim \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (2)$$

Диференціальний термічний аналіз монокристалів проводили за допомогою синхронного термоаналізатора LINSEIS STA PT1600, що дозволяє проводити вимірювання зміни теплового потоку і маси матеріалу в контрольованій атмосфері залежно від температури або часу. Для досліджень зразки масою до 100 мг розтиралися до утворення порошку. Температурні дослідження проводили зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. в режимі нагрівання та охолодження в діапазоні $20\text{--}310^\circ\text{C}$. Точність вимірювання температури становить $\pm 0,001^\circ\text{C}$. На основі отриманих термограм, які дають можливість розрізнити ендотермічні і екзотермічні ефекти, не пов’язані з втратою ваги (плавлення і кристалізація) і пов’язані з нею (розпад сполуки), можна чітко визначити температуру структурного фазового переходу.

3. Результати та їх обговорення

X-променеві дослідження структури дозволили ідентифікувати стабільну в інтервалі температур $284\text{--}459,5$ К фазу – сполуку β - LiNH_4SO_4 . На основі моделі кристалічної структури [3, 30–33] та експериментально отриманих дифрактограм (рис. 1) уточнено структуру досліджуваної сполуки, координати атомів та параметри елементарної ґратки: кристал належить до орторомбічної сингонії та має просторову групу симетрії $Pna2_1$ (№ 33), елементарна ґратка з параметрами $a = 8,7741(4)$ Å, $b = 9,1251(4)$ Å, $c = 5,2785(3)$ Å містить чотири формульні одиниці ($Z = 4$). Використовуючи метод Рітвельда, на основі експериментально встановлених параметрів ґратки уточнено компонентний склад отриманих кристалів та підтверджено наявність домішки Mn. Вхідження Mn в

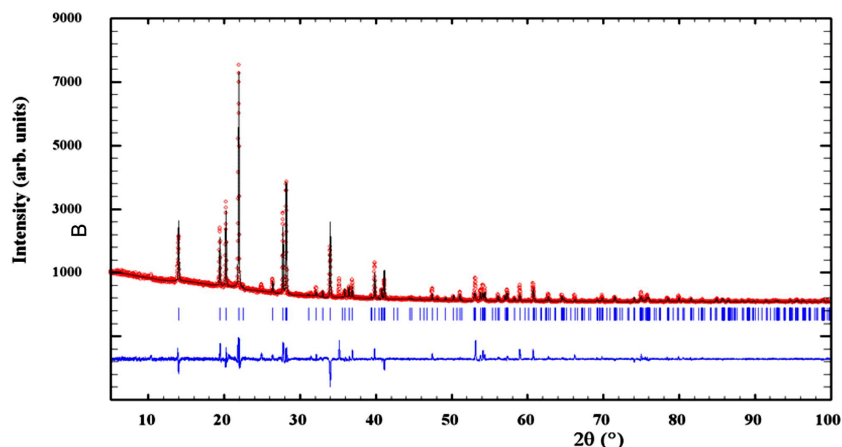


Рис. 1. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницєва (унизу) дифрактограма зразка $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4\text{:Mn}$ (5 wt.%)

структуру $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ відображається у зменшенні об'єму елементарної ґратки V на $0,84 \text{ \AA}^3$ до $422,62(3) \text{ \AA}^3$. На основі попередніх досліджень рефрактивних параметрів нами зроблено припущення про часткове заміщення атомів Li на атоми Mn (гетеровалентне заміщення 2 Li^+ на Mn^{2+}).

Дилатометричні дослідження кристалів є надійним експериментальним інструментом, за допомогою якого однозначно можна визначити температуру і характер ФП. Експериментально отримані результати температурної залежності відносного видовження допованого атомами Mn (5wt.%) та чистого [22] кристалів LiNH_4SO_4 в діапазоні температур 295–495 K наведено на рис. 2. Видно, що введення домішки Mn суттєво не змінює характеру поведінки температурного розширення для трьох напрямків, а приводить лише до зміни абсолютних значень $\Delta l/l_0$: в сегнетоелектричній фазі маємо зростання на $0,47 \cdot 10^{-3}$, $0,27 \cdot 10^{-3}$, $0,06 \cdot 10^{-3}$ вздовж Y , X та Z напрямків, відповідно. Вздовж напрямку Y , X спостерігаємо плавне, майже лінійне зростання розмірів зразка зі збільшенням температури від кімнатної до 450 K. Лінійні коефіцієнти температурного розширення в цих напрямках майже однакові як за знаком, так і за абсолютним значенням. Вздовж напрямку Z з ростом температури спостерігаємо плавний перехід від майже нульового розширення розмірів зразка до негативного, яке чітко проявляється в околі ФП (рис. 2).

Від'ємний коефіцієнт теплового розширення виникає в результаті далекодійних сил зв'язків в кристалі. Ці сили, які виникають під час поляризації

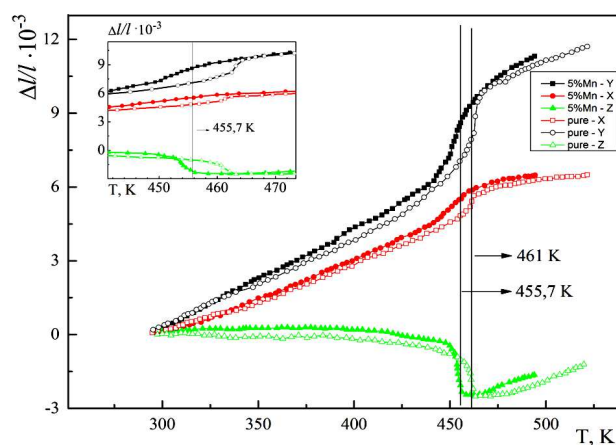


Рис. 2. Термічне розширення кристалів чистого та домішкового (Mn, 5 wt.%) кристала $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$

атомів, ведуть до пониження частот коливань акустичних мод фононного спектра поблизу границі зони Бріллюена. Значення коефіцієнта Грюнаїзена γ_i , які відповідають цим частотам, мають невеликі додатні значення для поздовжніх коливань та від'ємні значення для поперечних коливань. В результаті цього середнє значення параметра зменшується і може набути від'ємних значень у певному температурному інтервалі [3]. Відомо, що об'ємний коефіцієнт теплового розширення кристала β можна записати так:

$$\beta = \gamma_i \chi_T (C_V/V). \quad (3)$$

Тут V – молярний об'єм; C_V – молярна теплоємність; χ_T – коефіцієнт ізотермічної стисли-

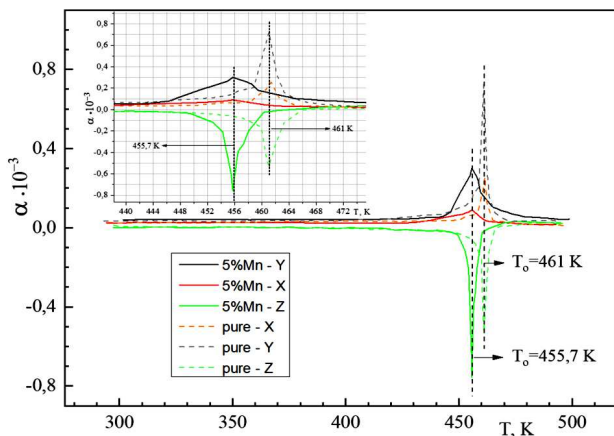


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнтів лінійного розширення кристалів чистого β - LiNH_4SO_4 :Mn (5 wt.%). На вставці – ця ж залежність в околі фазового переходу

вості кристала ($\chi_T = -1/V (\partial V/\partial P)_T$); $\gamma_i = -(\partial \ln T/\partial \ln V)_S$ – параметр Грюнаїзена, що характеризує зміну температури кристала під час адиабатичної зміни об’єму. З формули (3) бачимо, що НТР можливе лише за умови від’ємного значення параметра γ_i .

Механізм НТР у β - LiNH_4SO_4 зумовлений зміною зв’язків між частинками при наближенні до сегнетоелектричного ФП, що викликає зміну симетрії, зміщення масивних заряджених частинок та виникнення спонтанної поляризації. Температурна поведінка спонтанної поляризації безпосередньо визначає зміну об’єму елементарної комірки. Кристал β -ЛАС можна назвати одним із неправильних сегнетоелектриків [16], оскільки спонтанна поляризація зі зниженням температури зростає. НТР спостерігається також в ізоморфному до β -ЛАС кристалі сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у сегнетоелектричній фазі [35,36] вздовж осі a . Вздовж двох інших осей кристал володіє додатним розширенням. Вище ФП коефіцієнти термічного розширення є додатними вздовж усіх напрямів. Експериментально встановлено, що для кристалів даної групи сульфатів НТР безпосередньо пов’язане з наявністю сегнетоелектричної фази. Так, при ізоморфному заміщенні $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$ зникають сегнетоелектричні властивості, і для кристала Rb_2SO_4 не спостерігається НТР [29].

Для β - LiNH_4SO_4 , як і для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, НТР відбувається не у всій сегнетоелектричній фазі, а лише у вузькому інтервалі температур поблизу

ФП. Дослідження температурної поведінки двопронезаломлення [13, 14] та діелектричної проникності одночасно з оптичними спостереженнями поверхонь зразків показали, що ФП у номінально чистих кристалах β -ЛАС починається набагато нижче T_0 . Поблизу фазового переходу сегнето-параелектрична фаза виявила гетерофазну систему, яка проявляється в аномальній поведінці численних фізичних властивостей і визначає орієнтацію сегнетоелектричної доменної стінки [19, 20]. Різка зміна параметрів елементарної комірки вздовж усіх напрямків та найбільша анізотропія термічного розширення відбувається в температурному інтервалі існування цієї перехідної фази. Встановлено, що введення домішки Mn (5 wt.%) у кристал приводить до суттєвих змін $\Delta l/l_0$ в перехідній фазі: вздовж Y , X маємо зростання на $1,14 \cdot 10^{-3}$, $0,74 \cdot 10^{-3}$, відповідно, а вздовж Z – зменшення на $1,34 \cdot 10^{-3}$. Коефіцієнт термічного розширення вздовж Y , X є додатним, а вздовж Z – від’ємним: $\alpha_X = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_Y = 0,69 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_Z = -0,52 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3). Для домішкового кристала β -ЛАС маємо такі результати: $\alpha_X = 0,08 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_Y = 0,29 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_Z = -0,74 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. У парафазі лінійні коефіцієнти температурного розширення у трьох напрямках є додатними: зі зростанням температури об’єм елементарної комірки збільшується. Отже, перетворення з негативного на позитивне теплове розширення є наслідком зникнення спонтанної поляризації. Зокрема, для домішкових кристалів в порівнянні з чистими в ПФ вздовж усіх напрямків маємо майже однаковий приріст $\Delta l/l_0$: $0,34 \cdot 10^{-3}$, $0,33 \cdot 10^{-3}$, $0,47 \cdot 10^{-3}$ вздовж Y , X та Z напрямків, відповідно.

На рис. 3 зображено температурну залежність, а на рис. 4 – просторовий розподіл коефіцієнта термічного розширення α_i для кристала β - LiNH_4SO_4 з домішкою Mn, побудованих на основі експериментально отриманих залежностей $\Delta l/l_0(T)$. Як бачимо, в околі ФП видно чіткі піки в залежності $\alpha_i(T)$, які підтверджують наявність ФП в чистому та домішковому кристалах. Окрім того, в області позитивного термічного розширення введення домішки приводить до зменшення величини α_i під час ФП ($\alpha_i \sim 7,1 \cdot 10^{-4}$ та $\sim 1,2 \cdot 10^{-4}$ для чистого й домішкового кристала, відповідно). Тоді як для ділянки НТР є протилежний ефект: величина α_i за абсолютною величиною при введенні домішки

зростає з $\alpha_i \sim 5,0 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 7,8 \cdot 10^{-4}$ для чистого й домішкового кристала, відповідно. Також видно, що введення спричиняє розширення температурного інтервалу існування НТК: з ~ 8 К до ~ 10 К.

З рис. 4 бачимо, що в сегнетофазі вказівна поверхня коефіцієнта термічного розширення за кімнатної температури має форму видовженого вздовж осі Y тороїда, а зі зростанням температури – вздовж осі X . На всіх просторових фігурах спостерігається плавний перехід коефіцієнта термічного розширення вздовж осі Z від нульового до чітко вираженого негативного (червона область) за $T = 450$ К. У парафазі ($T = 475$ К) коефіцієнти термічного розширення вздовж усіх осей є додатними: орієнтовна поверхня коефіцієнта термічного розширення має форму тороїда, видовженого вздовж осі Z .

Введення домішки Mn приводить до зміщення ФП в область нижчих температур. У кристалах β -ЛАС: Mn (5 wt.%) за температури $T_c = 455,7$ К має місце ФП II-го роду сегнетоелектрична-параелектрична фази (у чистому кристалі ФП відбувається за 461 К). Це може бути наслідком внутрішніх напружень, які виникають при введенні домішки іншого атомного радіуса, напрямленість яких перешкоджає температурному повороту тетраедрів $(\text{SO}_4)^{2-}$. Сегнетоелектричний ФП, що викликає зміну симетрії та виникнення спонтанної поляризації, відбувається при цьому за нижчих температур. Це приводить також до зміщення в область нижчих температур температурного інтервалу існування проміжної фази, а отже і температурного інтервалу з НТР.

З метою додаткової перевірки фазового переходу в домішковому кристалі ЛАС нами проведено дослідження диференціального термічного аналізу в режимі нагрівання та охолодження за допомогою синхронного термоаналізатора LINSEIS STA RT 1600. Відомо, що ДТА є одним з найпоширеніших методів для реєстрації та вивчення ФП (їх теплових ефектів) та інтервалу стабільності сполук. Криву ДТА було отримано для зразків СК, попередньо віддалених за температури $T = 400$ К (швидкість нагрівання та охолодження становила 10 К/хв.). Результати ДТА сполуки літій-амоній сульфату (рис. 5) показали його існування до температури 550 К.

Для однозначного вивчення зміщення положення точки ФП вимірювання ДТА проводили двох

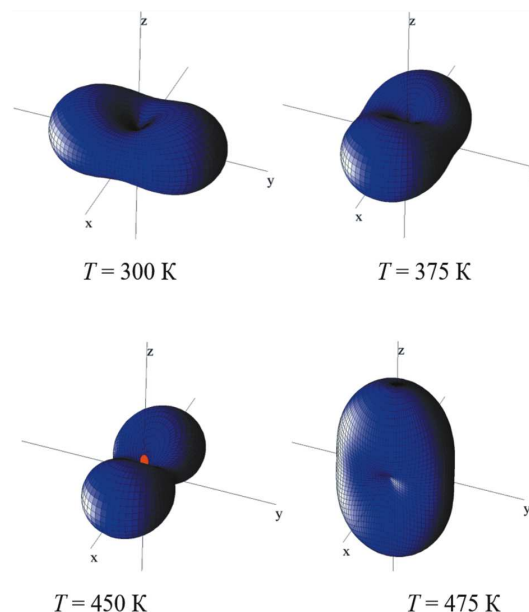


Рис. 4. Просторовий розподіл коефіцієнта термічного розширення α для кристала β - LiNH_4SO_4 з домішкою Mn

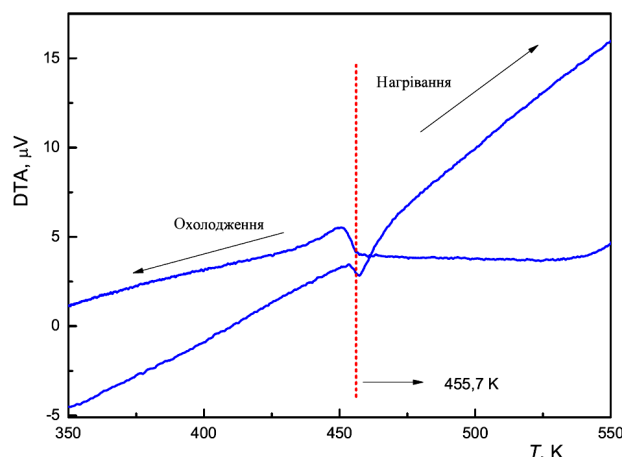


Рис. 5. Крива ДТА в режимі нагрівання та охолодження кристалів β - LiNH_4SO_4 з домішкою Mn (5 wt.%) в околі фазового переходу

режимів: нагрівання та охолодження в діапазоні температур 294–550 К. З рисунка бачимо, що у випадку нагрівання зразка спостерігається ендотермічний ефект на відрізках 450–460 °С. У випадку нагрівання виявлено чіткий пік за температури 455,9 К і 454,1 у випадку охолодження. Ці результати ДТА підтвердили наявність фазових перетворень в домішковій сполуці літій-амоній сульфату,

а також відповідне зміщення положення точки ФП у випадку внесення домішки.

4. Висновки

Таким чином, в роботі досліджено вплив домішки перехідного металу марганцю на термічні властивості кристалів літій-амоній сульфату в температурному діапазоні від кімнатної до 555 К.

Синтезовано та уточнено структуру досліджуваної сполуки, координати атомів та параметри елементарної ґратки: кристал належить до орторомбічної сингонії та має просторову групу симетрії $Pna2_1$, елементарна ґратка ($a = 8,7741(4) \text{ \AA}$, $b = 9,1251(4) \text{ \AA}$, $c = 5,2785(3) \text{ \AA}$) містить чотири формульні одиниці ($Z = 4$). Введення домішки приводить до зменшення об'єму елементарної ґратки, менші за атомним радіусом атоми Mn частково заміщають атоми Li.

Встановлено, що введення домішки Mn суттєво не змінює характеру поведінки температурного розширення, а приводить лише до зміни абсолютних значень $\Delta l/l_0$. Вздовж напрямків Y і X спостерігаємо плавне, майже лінійне зростання розмірів зразка зі збільшенням температури від кімнатної до 450 К, а вздовж напрямку Z з ростом температури спостерігаємо плавний перехід від майже нульового розширення розмірів зразка до негативного, яке чітко проявляється в околі ФП.

Введення домішки Mn (5 wt.%) приводить до зміщення ФП у бік нижчих температур з 461 К (для чистого) до 455,7 К (домішкового), що спричинене внутрішніми напруженнями, які виникають при введенні домішки іншого атомного радіуса і напрямленість яких перешкоджає температурному повороту тетраєдрів $(\text{SO}_4)^{2-}$.

Виявлено, що в області позитивного термічного розширення введення домішки приводить до зменшення величини коефіцієнта лінійного розширення α_i , тоді як в області негативного термічного розширення є протилежний ефект: величина α_i за абсолютною величиною зростає. Введення домішки також спричиняє розширення температурного інтервалу існування НТК: з $\sim 8 \text{ К}$ до $\sim 10 \text{ К}$.

Побудовано вказівні поверхні коефіцієнта термічного розширення в сегнето- та параелектричних фазах, що дозволить використовувати домішковий кристал ЛАС, як сполуку з НТР, в різних типах функціональних матеріалів і є важливим, насам-

перед, для практичного їх застосування, оскільки більшість існуючих матеріалів промислового класу мають позитивний коефіцієнт термічного розширення, що негативно впливає на їх продуктивність за вищих "екстремальних" температур.

1. P. Tomaszewski. Polytypism of α - LiNH_4SO_4 crystals. *Solid State Commun.* **81**, 333 (1992).
2. A. Pietraszko, K. Lukaszewicz. Crystal structure of α - LiNH_4SO_4 in the basic polytypic modification. *Polish J. Cem.* **66**, 2057 (1992).
3. H. Mashiyama, H. Kasano. Refined crystal structure of LiNH_4SO_4 including hydrogen atoms in phases II and III. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 155 (1993).
4. X. Solans, J. Mata, M.T. Calvet, M. Font-Bardia. X-ray structural characterization, Raman and thermal analysis of LiNH_4SO_4 above room temperature. *J. Phys: Condens. Matter.* **11**, 8995 (1999).
5. M. Polomska, B. Hilczer, J. Baran. FIR studies of α and β polymorphs of LiNH_4SO_4 single crystals. *J. Mol. Struct.* **325**, 105 (1994).
6. M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi. Energy band structure of LiNH_4SO_4 crystals. *Phys. Solid State* **57**, 53 (2015).
7. V.I. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudysh, P.A. Shchepanskyi, V.M. Gaba, Z.A. Kogut. On isotropic states in α - LiNH_4SO_4 crystals. *Opt. Spectr.* **117**, 756 (2014).
8. N.P. Sabalick, C. Guzmán-Afonso, C. González-Silgo, M.E. Torres, J. Pasán, J. del-Castillo, D. Ramos-Hernández, A. Hernández-Suárez, L. Mestres. Structures and thermal stability of the α - LiNH_4SO_4 polytypes doped with Er^{3+} and Yb^{3+} . *Acta Crystallogr. B* **73**, 122 (2017).
9. D. Komornicka, M. Wolczyk, A. Pietraszko. Polymorphism and Polytypism of α - LiNH_4SO_4 Crystals. Monte Carlo modeling based on X-ray diffuse scattering. *Cryst. Growth Des.* **14**, 5784 (2014).
10. T.I. Chekmasova, I.P. Aleksandrova. NMR investigation of the high-pressure phase in LiNH_4SO_4 . *Phys. Status Solidi A* **49**, K185 (1978).
11. B.O. Hildmann, Th. Hahn, L.E. Crossand, R.E. Newnham. Lithium ammonium sulphate, a polar ferroelastic which is not simultaneously ferroelectric. *Appl. Phys. Lett.* **27**, 103 (1975).
12. M.A. Gaffar, A. Abu El-Fadl. Electric, dielectric and optical studies of the lower phase transition of lithium ammonium sulphate single crystals. *Phys. B: Cond. Matter* **262**, 159 (1999).
13. M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, P.A. Shchepanskyi, R.S. Brezvin, J. Jedryka, I.V. Kityk. Specific features of refractive, piezo-optic and nonlinear optical dispersions of β - LiNH_4SO_4 single crystals. *Physica B: Condensed Matter* **508**, 411919 (2020).
14. M.Y. Rudysh, M.G. Brik, O.Y. Khyzhun, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk, P.A. Shchepanskyi, V.Y. Stadnyk, G. Lakshminarayana, R.S. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki. Ionicity and

- birefringence of $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ crystals: ab-initio DFT study and X-ray spectroscopy measurements. *RSC Advances* **7**, 6889 (2017).
15. S. Hirotsu, Y. Kumii, I. Yamamoto, M. Miyamoto, T. Mitsui. Brillouin scattering study of the ferroelectric phase transition in NH_4LiSO_4 . *Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3392 (1981).
 16. V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudysh, P.A. Shchepanskyi, V.Yu. Kurlyak. Piezooptic properties of LiNH_4SO_4 crystals. *Crystallogr. Rep.* **60**, 388 (2015).
 17. M. Polomska, W. Schranz, J. Wolak. Pretransitional effect below the ferroelectric–paraelectric phase transition in $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 4275 (1999).
 18. M.T. Sebastian, R.A. Becker, H. Klapper. X-ray diffraction study of lithium hydrazinium sulfate and lithium ammonium sulfate crystals under a static electric field. *J. Appl. Cryst.* **24**, 1015 (1991).
 19. T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroshi, M. Takashigi, K. Ito, S. Sawada. Ferroelectricity in NH_4LiSO_4 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 845 (1975).
 20. M. Polomska, N.A. Tikhomirova. Domain structure of $\text{LiN}/\text{H,D}/4\text{SO}_4$ revealed by liquid crystal decoration. *Ferroelectrics Letters* **44**, 205 (1982).
 21. S. Krishnan, S.J. Raj, R. Robert, S. Ramanand, A.J. Das. Mechanical, theoretical and dielectric studies on ferroelectric lithium ammonium sulphate (LAS) single crystals. *Solid-State Electronics* **52**, 1157 (2008).
 22. J. Chen, L. Hu, J. Deng, X. Xing. Negative thermal expansion in functional materials: Controllable thermal expansion by chemical modifications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3522 (2015).
 23. B.C. Venkata Reddy, G. Sankaiz Kupak, I. Aruna Kunari. Electronic absorption spectrum of Cu^{2+} ions doped in Lithium ammonium sulphate crystal. *Ferroelectrics Lett.* **7**, 43 (1987).
 24. M. Gaafar, M.E. Kassem, S.H. Kandil. Phase transition in lithium ammonium sulphate doped with cesium metal ions. *Solid State Commun.* **115**, 509 (2000).
 25. M.A. Gaffar, A. Abu El Fadl, A. Galal Mohamed. Specific heat and electrical resistivity of pure and doped lithium-ammonium sulphate single crystals. *Physica B* **217**, 274 (1996).
 26. M.A. Gaffar, Galal A. Mohamed, A. Abu El-Fadl, A.M. Mebed. Thermal properties of pure and doped lithium-ammonium sulphate single crystals. *Physica B* **205**, 224 (1995).
 27. A. Hadni, R. Thomas. Observation of domain wall motions in alanine doped triglycine sulphate ferroelectric crystal. *Appl. Phys.* **10**, 91 (1976).
 28. R. Hadni Thomas Localized irreversible thermal switching of spontaneous polarization in ferroelectrics by laser. *Ferroelectrics* **7**, 87 (1974).
 29. U. Robels, J.H. Calderwood. Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: An electrostatic model. *J. Appl. Phys.* **77**, 4002 (1995).
 30. R.B. Matviiv, M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, A.O. Fedorchuk, P.A. Shchepanskyi, R.S. Brezvin, O.Y. Khyzhun. Structure, refractive and electronic properties of $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (3%) crystals. *Current Appl. Phys.* **21**, 80 (2021).
 31. V.Yo. Stadnyk, R.B. Matviiv, M.Ya. Rudysh, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi, B.V. Andrievskii. Refractive parameters and band energy structure of K_2SO_4 crystals doped with copper. *J. Appl. Spectr.* **87**, 143 (2020).
 32. O.S. Kushnir, P.A. Shchepanskyi, V.Yo. Stadnyk, A.O. Fedorchuk. Relationships among optical and structural characteristics of ABSO_4 crystals. *Opt. Mater.* **95**, 109221 (2019).
 33. М.О. Романюк. *Практикум з кристалооптики і кристаллофізики* (Вид.-во ЛНУ ім. І. Франка, 2012).
 34. И.С. Новикова. *Термическое расширение твердых тел* (Наука, 1974).
 35. I.M. Shmytko, N.S. Afonikova, V.I. Torgashev. Anomalous states of the structure of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals in the temperature range 4.2–300 K. *Phys. Solid State* **44**, 2309 (2002).
 36. I.M. Shmytko, N.S. Afonikova, V.I. Torgashev. Anomalous states of the crystal structure of $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ solid solutions in the temperature range 4.2–300 K. *Phys. Solid State* **44**, 2165 (2002).

Одержано 25.05.22

*R.S. Brezvin, O.Ya. Kostetskyi,
V.Yo. Stadnyk, P.A. Shchepanskyi,
O.M. Horina, M.Ya. Rudysh, A.O. Shaprawskyi*

DILATOMETRIC STUDY OF LiNH_4SO_4 CRYSTALS WITH MANGANESE IMPURITY

A crystal of lithium-ammonium sulfate with a manganese impurity of 5% has been synthesized and its structural parameters (the atomic coordinates and the unit cell parameters) have been specified. The introduction of the impurity was found to change the absolute values of the thermal expansion coefficient $\Delta l/l_0$, but not its behavior. Furthermore, a negative thermal expansion along the specimen Z direction is revealed near the phase transition point. It is shown that the introduction of the impurity shifts the phase transition point toward lower temperatures from 461 K (for the pure crystal) to 455.7 K (for the impurity-doped crystal), reduces the linear expansion coefficient α_i in the interval of positive thermal expansion, increases it in the interval of negative thermal expansion, and extends the temperature interval, where the thermal expansion coefficient is negative. Indicative surfaces of the thermal expansion coefficient in the ferroelectric and paraelectric phases have been plotted. The independent study and the verification of the phase transition have been performed with the use of the method of differential thermal analysis.

Keywords: crystal, impurity, thermal expansion, phase transition, differential thermal analysis.