

## АНОТАЦІЯ

*Горон Б. І.* Оптико-електронні параметри кристалів групи фторберилату амонію. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії з галузі 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». — Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2024.

Дисертаційна робота присвячена з'ясуванню теоретично та експериментально отриманих оптичних і електронних параметрів, а також аналізу характеру фазових переходів з параелектричної в несумірну та з несумірної в сегнетоелектричну фази кристалів фторберилату амонію.

Важливим напрямком вирішення завдань сучасної прикладної фізики та матеріалознавства є пошук та дослідження матеріалів, які володіють високими механічною міцністю, термічною стійкістю, оптичною пропускну здатністю, кращими технологічними та експлуатаційними параметрами, а також дешевою отримання. Значний пласт у матеріалознавстві займають діелектричні кристали. Вони є одними з важливих конструкційних матеріалів у сучасній техніці, які широко використовують в оптоелектроніці, фотоніці, кристалооптичній сенсоріці, а також для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання. Область їх використання постійно розширюється залежно від умов експлуатації. Проблеми, що при цьому виникають, вимагають прогнозування поведінки та властивостей конструктивних матеріалів в екстремальних умовах, модифікації фізичних властивостей або ж створення нових матеріалів із специфічними характеристиками. Для напрямленої модифікації властивостей необхідно глибоке розуміння процесів впливу цих факторів на речовину.

Метою дисертаційної роботи є з'ясування природи змін оптико-електронних параметрів, експериментально визначених та теоретично розрахованих, кристалів фторберилату амонію в області фазових переходів з параелектричної в несумірну та з несумірної в сегнетоелектричну фази.

Об'єкт дослідження — монокристали фторберилату амонію.

Предмет дослідження — зонно-енергетична структура, температурна поведінка діелектричної проникності, показників заломлення та двопроренезаломлення, зокрема в області фазових переходів, ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та затиснутого кристалів фторберилату амонію.

Кристали фторберилату амонію — це класичні представники сполук класу  $A_2BX_4$  (де  $A$  —  $K$ ,  $Li$ ,  $NH_4$ ,  $B$  —  $S$ ,  $Zn$ ,  $Be$ ,  $X$  —  $O$ ,  $Cl$ ,  $F$ ). За кімнатної температури кристал ФБА є параелектричним, проте за низьких температур (нижче  $175\text{ K}$ ) він стає невластним сегнетоелектриком. Перехід з параелектричної в сегнетоелектричну фазу відбувається через проміжну несумірну фазу.

У роботі синтезовано кристал  $(NH_4)_2BeF_4$  шляхом повільного випаровування.

Уперше розраховано зонну структуру за допомогою теорії функціоналу густини для високотемпературної параелектричної та низькотемпературної сегнетоелектричної фаз. Також розраховані густина станів та парціальні густини станів. З'ясовано, що ширина забороненої зони в параелектричній фазі становить  $6.39\text{ eV}$ , а в сегнетоелектричній фазі —  $6.79\text{ eV}$ . Інших значних відмінностей між зонно-енергетичними структурами в різних фазах не знайдено. В обох фазах вершина зони валентності та дно зони провідності знаходяться в центрі зони Брілюена, що вказує на те, що кристал фторберилату амонію — прямозонний діелектрик. З'ясовано, що як в сегнетоелектричній фазі, так і в параелектричній фазі вершину зони валентності утворюють  $p$ -стани фтору, а дно зони провідності —  $s$ -стани берилію. Висловлено припущення, що край поглинання утворено переходами з  $p$ -станів фтору на  $s$ -стани берилію, отже, край

поглинання можна пов'язати з електронними переносом всередині тетраедрів  $\text{BeF}_4$ . Також розраховані дійсна та уявна складові діелектричної проникності, для параелектричної фази, спектральна поведінка показника заломлення, заряди Мілікена та заселеності зв'язків, еластичні властивості. Дійсна та уявна складові діелектричної проникності в різних фазах також відрізняються незначно, зокрема, в обох випадках низькоенергетична частина спектру (до 10 еВ) виявляє слабку дисперсію, тоді як на проміжку енергій між 10 еВ та 20 еВ дисперсія доволі суттєва. За допомогою розрахунків зарядів Мілікена та заселеності зв'язків для параелектричної фази показано, що зв'язки всередині тетраедрів  $\text{NH}_4$  та  $\text{BeF}_4$  є ковалентними з частковим ступенем іонності. Зв'язок між фтором і берилієм має більшу іонність, ніж зв'язок між нітрогеном і гідрогеном, що додатково підтверджується розрахованим розподілом електронної густини та аналізом електронегативності.

Уперше виміряно спектральну залежність дзеркального відбивання ФБА у широкому інфрачервоному діапазоні (від 700 до 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) для механічно вільного кристалу, а також для одновісно затиснутого кристалу. З'ясовано, що тільки низькоенергетична частина спектру, яка відповідає коливанням тетраедрів  $\text{BeF}_4$ , чутлива до прикладання тисків, тоді як високоенергетична частина спектру, яка відповідає коливанням тетраедрів  $\text{NH}_4$ , до прикладання тисків майже не чутлива.

Проведено нелінійну апроксимацію діелектричної проникності кристалів ФБА відомими моделями (закон К'юрі–Вейса, узагальнений закон К'юрі–Вейса, модель Леванюка–Саннікова, модель Преловшека–Левстіка–Філіпіча). За допомогою низки статистичних тестів апроксимації показано, що модель Леванюка–Саннікова найкраще описує експериментальні дані щодо діелектричної проникності. Для перевірки точності отриманих параметрів апроксимації та оцінки інтервалів упевненості проведено процедуру бутстрепінгу з 2000 синтетичних датасетів. Ці результати можна вважати доволі неочікуваними, оскільки модель

Преловшека–Левстіка–Філіпіча виходить з більш точного розв'язання термодинамічного функціоналу, який описує термодинамічну поведінку кристалів фторберилату амонію, і саме вона була фаворитом на початку дослідження.

Аналіз термодинамічних потенціалів та розв'язків рівнянь Лагранжа–Ейлера, які були здійснені в рамках моделей Леванюка–Саннікова та Преловшека–Левстіка–Філіпіча, вказує на те, що модель Леванюка–Саннікова краще описує дані щодо діелектричної проникності, оскільки виходить з наближення слабкої анізотропії, яке дозволяє враховувати як анізотропію амплітуди параметра порядку, так і анізотропію фази параметра порядку. У моделі Преловшека–Левстіка–Філіпіча використано наближення постійної амплітуди, яке не враховує анізотропію амплітуди параметра порядку, яка у випадку кристалів фторберилату амонію дає значний внесок у критичну складову діелектричної проникності під час переходу з несумірної в сегнетоелектричну фази.

Досліджено температурні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення в широкому діапазоні температур. Підтверджено існування ізотропних точок за температур 87 К та 312 К. У цих точках зникає анізотропія вздовж кристалографічних напрямків  $X$  та  $Z$  і кристал стає оптично однорідним. Показано, що припущення про лінійну температурну поведінку показників заломлення в парафазі, матиме місце тільки за умови розгляду невеликих проміжків температур, тоді як у широкому діапазоні температур поведінку показників заломлення не можна вважати лінійною.

Досліджено температурні залежності приростів двопроменезаломлення в області температур поблизу фазового переходу. Показано, що в температурній поведінці двопроменезаломлення аномалія існує тільки під час переходу з параелектричної в несумірну фази. За допомогою температурних похідних визначено температуру переходу з параелектричної в несумірну фази, і вона становить приблизно 181.3 К. Також визначено число Гінзбурга, яке дорівнює  $2.5 \times 10^3$ . Це означає, що флуктуації починають переважати за відстані менше

0.5 К до фазового переходу. За допомогою даних щодо двопронезаломлення визначено значення критичної експоненти  $\beta \approx 0.50$ . Це свідчить про те, що фазовий перехід з параелектричної в несумірну фазу в кристалах фторбералиту амонію найімовірніше описується теорією середнього поля Ландау, оскільки в ХУ-моделі, яку зазвичай застосовують для опису переходів з параелектричної в несумірну фазу, ця величина дорівнює  $\beta \approx 0.35$ .

За допомогою інтерферометричного методу визначено усі компоненти тензора абсолютних п'єзооптичних констант, а також фотопружних коефіцієнтів кристалів фторберилату амонію. Встановлено, що за величиною найбільших п'єзооптичних констант (між 8.86 та 13.47 Бр) ці кристали слід вважати одними з найкращих фотопружних матеріалів.

**Ключові слова:** кристалічна структура, зонно-енергетична структура, теорія функціоналу густини, інфрачервоний спектр, показник дзеркального відбивання, фазові переходи, ізотропна точка, сегнетоелектрики, несумірна фаза, показники заломлення, оптичне двопронезаломлення, діелектрична проникність, спектри відбивання.

## ABSTRACT

*Horon B. I.* Optical and electronic parameters of ammonium fluoroberyllate crystals. — Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the degree of the Doctor of Philosophy in specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials". — Ivan Franko Lviv National University, Lviv, 2024.

The dissertation is devoted to the elucidation of theoretically and experimentally obtained optical and electronic parameters, as well as the analysis of the nature of phase transitions from paraelectric to incommensurable and from incommensurable to ferroelectric phases of ammonium fluoroberyllate crystals.

An important direction in solving the problems of modern applied physics and materials science is the search and research of materials that have high mechanical strength, thermal stability, optical bandwidth, better technological and operational parameters, as well as low cost of production. Dielectric crystals occupy a significant layer in materials science. They are one of the important structural materials in modern technology, which are widely used in optoelectronics, photonics, crystal-optical sensors, as well as for acousto-optical modulation of ultraviolet radiation. The scope of their use is constantly expanding depending on the operating conditions. The problems that arise in this case require predicting the behavior and properties of structural materials in extreme conditions, modifying physical properties, or creating new materials with specific characteristics. For directed modification of properties, a deep understanding of the processes of influence of these factors on the substance is necessary.

The purpose of the dissertation is to clarify the nature of the changes in optical-

electronic parameters, experimentally determined and theoretically calculated, of ammonium fluoroberyllate crystals in the area of phase transitions from paraelectric to incommensurable and from incommensurable to ferroelectric phases.

A research object is single crystals of ammonium fluoroberyllate.

Ammonium fluoroberyllate crystals are canonical representatives of compounds of the  $A_2BX_4$  group (where  $A$  — K, Li,  $NH_4$ ,  $B$  — S, Zn, Be,  $X$  — O, Cl, F). At room temperature, the ammonium fluoroberyllate crystal is paraelectric, but at low temperatures (below 175 K) it becomes an improper ferroelectric. The transition from the paraelectric to the ferroelectric phase occurs through an intermediate incommensurate phase.

In the work, a  $(NH_4)_2BeF_4$  crystal was synthesized by means of slow evaporation.

For the first time, the band structure was calculated using the density functional theory for high-temperature paraelectric and low-temperature ferroelectric phases. The density of states and partial densities of states were also calculated. It was found that the width of the band gap in the paraelectric phase is 6.39 eV, and in the ferroelectric phase — 6.79 eV. No other significant differences between the band-energy structures in different phases were found. In both phases, the top of the valence band and the bottom of the conduction band are in the center of the Brillouin zone, indicating that the ammonium fluoroberyllate crystal is a direct-band dielectric. It was found that both in the ferroelectric phase and in the paraelectric phase, the top of the valence zone is formed by  $p$ -states of fluorine, and the bottom of the conduction zone is  $s$ -states of beryllium. It is assumed that the fundamental absorption edge is formed by transitions from the  $p$ -states of fluorine to the  $s$ -states of beryllium, therefore, the absorption edge can be associated with electron transfer inside the  $BeF_4$  tetrahedra. The real and imaginary parts of the dielectric constant, for the paraelectric phase, the spectral behavior of the refractive index, Milliken charges and bond populations, and elastic properties are also calculated. The real and imaginary parts of the dielec-

tric constant in different phases also differ slightly, in particular, in both cases the low-energy part of the spectrum (up to 10 eV) shows a weak dispersion, while the dispersion is quite significant in the range of energies between 10 eV and 20 eV. With the help of calculations of Milliken charges and bond populations for the paraelectric phase, it is shown that the bonds inside the  $\text{NH}_4$  and  $\text{BeF}_4$  tetrahedra are covalent with a partial degree of ionicity. The fluorine-beryllium bond has a higher ionicity than the nitrogen-hydrogen bond, which is further supported by the calculated electron density distribution and electronegativity analysis.

For the first time, the spectral dependence of specular reflection of ammonium fluoroberyllate was measured in a wide infrared range (from 700 to 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) for a mechanically free crystal, as well as for a uniaxially clamped crystal. It was found that only the low-energy part of the spectrum, which corresponds to the vibrations of the  $\text{BeF}_4$  tetrahedra, is sensitive to the application of pressures, while the high-energy part of the spectrum, which corresponds to the vibrations of the  $\text{NH}_4$  tetrahedra, is almost insensitive to the application of pressures.

Nonlinear approximation of the dielectric constant of ammonium fluoroberyllate crystals by known models (Curie–Weiss law, generalized Curie–Weiss law, Levanyuk–Sannikov model, Prelovšek–Levstik–Filipič model) was carried out. Using a number of statistical approximation tests, it is shown that the Levanyuk–Sannikov model best describes the experimental data on dielectric constant. To check the accuracy of the obtained approximation parameters and estimate the confidence intervals, a bootstrapping procedure was performed with 2000 synthetic datasets. These results can be considered quite unexpected, since the Prelovšek–Levstik–Filipič model comes from a more accurate solution of the thermodynamic functional, which describes the thermodynamic behavior of ammonium fluoroberyllate crystals, and it was the favorite at the beginning of the study.

The analysis of thermodynamic potentials and solutions of the Lagrange-Euler equations, which were carried out within the framework of the Levanyuk–Sannikov



and Prelovšek–Levstik–Filipič models, indicate that the Levanyuk–Sannikov model better describes the data on the dielectric constant, as it turns out from the weak anisotropy approximation, which allows taking into account both the anisotropy of the amplitude of the order parameter and the anisotropy of the phase of the order parameter. In the Prelovšek–Levstik–Filipič model, the constant amplitude approximation is used, which does not take into account the anisotropy of the amplitude of the order parameter, which in the case of ammonium fluoroberyllate crystals makes a significant contribution to the critical component of the dielectric constant during the transition from the incommensurate to the ferroelectric phase.

The temperature dependences of refractive indices and birefringence in a wide range of temperatures were studied. The existence of isotropic points at temperatures of 87 K and 312 K was confirmed. At these points, the anisotropy along the crystallographic directions  $X$  and  $Z$  disappears and the crystal becomes optically uniaxial. It is shown that the assumption of linear temperature behavior of the refractive indices in the paraphase will hold only if small temperature ranges are considered, while the behavior of the refractive indices cannot be considered linear in a wide temperature range.

The temperature dependence of birefringence increments in the temperature range near the phase transition was investigated. It is shown that in the temperature behavior of birefringence, the anomaly exists only during the transition from the paraelectric to the incommensurable phase. Using temperature derivatives, the transition temperature from the paraelectric to the incommensurate phase was determined, and it is approximately 181.3 K. Ginzburg's number, equal to  $2.5 \times 10^3$ , is also determined. This means that fluctuations begin to dominate at distances less than 0.5 K to the phase transition. Using data on birefringence, the value of the critical exponent  $\beta \approx 0.5$  is determined. This indicates that the phase transition from the paraelectric to the incommensurable phase in ammonium fluoroberyllate crystals is most likely described by the Landau mean field theory, since in the canonical XY-

model that usually is used in descriptions of the transitions from the paraelectric to the incommensurate phase, this value is equal to  $\beta \approx 0.35$ .

Using the interferometric method, all tensor components of absolute piezo-optical constants, as well as photoelastic coefficients of ammonium fluoroberyllate crystals were determined. It was established that by the value of the largest piezo-optical constants (between 8.86 and 13.47 Br), these crystals should be considered one of the best photoelastic materials.

**Keywords:** crystal structure, band structure, density functional theory, infrared spectrum, reflectance index, phase transitions, isotropic point, ferroelectrics, incommensurate phase, optical birefringence, dielectric permittivity, reflectance spectra.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

**Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:**

1. **Horon B.**, Kushnir O., Shchepanskyi P., Stadnyk V. Temperature dependence of dielectric permittivity in incommensurately modulated phase of ammonium fluoroberyllate // Condensed Matter Physics. 2022. Т. 25, №3. С. 43704. DOI: 10.5488/CMP.25.43704. (Scopus, Q4)
2. **Horon B.**, Kushnir O., Stadnyk V. Temperature dependences of refractive indices and optical birefringence in ammonium fluoroberyllate // Ukr. J. Phys. Opt. 2023. Т. 25. С. 01020. DOI: 10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2024.01020. (Scopus, Q3)
3. Girnyk I., **Horon B.**, Kapustianyk V., Kushnir O., Shopa R. Nonlinear background correlations to dielectric permittivity of ferroics and multiferroics // Condensed Matter Physics. 2023. Т. 26, №4. С. 43604. DOI: 10.5488/CMP.26.43604. (Scopus, Q4).
4. Rudysh M. Y., Fedorchuk A. O., Stadnyk V. Y., Shchepanskyi P. A., Brezvin R. S., **Horon B. I.**, Khyzhun O. Y., Gorina O. M. Structure, electronic, optical and elastic properties of  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  crystals in paraelectric phase // Current Applied Physics. 2023. Т. 45. С. 76–85. DOI: 10.1016/j.cap.2022.11.005. (Scopus, Q2)
5. Rudysh M., **Horon B.**, Shchepanskyi P., Stadnyk V., Brezvin R. First principles calculation of band structure and physical properties of ferroelectric

$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  crystal // 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) Proceedings, 2021. С. 310–314. DOI: 10.1109/ELIT53502.2021.9501145. (Scopus)

6. **Horon B.**, Kushnir O., Stadnyk V., Kashuba A. Least-squares analysis of the dielectric permittivity for improper ferroelectric ammonium fluoroberyllate // 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) Proceedings, 2021. С. 261–264. DOI: 10.1109/ELIT53502.2021.9501126. (Scopus)
7. **Горон Б.**, Рудиш М., Стадник В., Брезвін Р., Щепанський П., Матвіїшин І. Вплив одновісного стискання на інфрачервоні спектри кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  // Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2022. Т. 59. С. 53–60. DOI: 10.30970/vph.59.2022.53.
8. Мицик Б., **Горон Б.**, Дем'янишин Н., Стадник В., Щепанський П., Кость Я. Пружнооптичні властивості кристалів фторберилату амонію // Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2023. Т. 60. С. 90–100. DOI: 10.30970/vph.60.2023.90.

#### **Наукові праці, які підтверджують апробацію матеріалів дисертації:**

1. **Horon B.**, Kushnir O., Stadnyk V. Comparison of Levanyuk–Sannikov and Prelovšek–Levstik–Fillipič model for incommensurate–ferroelectric phase transition in ammonium fluoroberyllate // XI International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». Uzhhorod, 2022.
2. **Horon B.**, Kushnir O., Standyk V., Rudysh M. Influence of structural defects on incommensurate–ferroelectric phase transition in ammonium fluoroberyllate // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2022». Львів, 2022.

3. **Горон Б.**, Рудиш М., Стадник В., Щепанський П. Інфрачервоні спектри кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  // VII Всеукраїнська науково-практична конференція здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи». Луцьк, 2022.
4. **Horon B. I.**, Stadnyk V. Y., Kushnir O. S. Refractive indices of ammonium fluoroberyllate crystals in a wide range of temperatures // Proceedings of XI International Conference «Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials». Lutsk, 2022.
5. **Horon B.**, Kushnir O., Stadnyk V. Measurements of optical anisotropy of ferroelectric fluoroberyllate crystals // XII International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». Uzhhorod, 2023.