

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Горон Богдан Ігорович

УДК 535.323, 538.915, 535.5, 538.911

ДИСЕРТАЦІЯ
ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ
ФТОРБЕРИЛАТУ АМОНІЮ

105 Прикладна фізика та наноматеріали

10 Природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Горон Б. І.

(підпис)

Науковий керівник Стадник Василь Йосифович, доктор фізико-математичних наук, професор

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 двоприменезаломлення, 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 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 eV , а в сегнетоелектричній фазі — 6.79 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 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 NH_4 та 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 cm^{-1}) для механічно вільного кристалу, а також для одновісно затиснутого кристалу. З'ясовано, що тільки низькоенергетична частина спектру, яка відповідає коливанням тетраедрів BeF_4 , чутлива до прикладання тисків, тоді як високоенергетична частина спектру, яка відповідає коливанням тетраедрів 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 2.5×10^3 . 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 NH_4 and 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 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 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 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 2.5×10^3 , 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.

Зміст

Анотація	2
Abstract	7
Список опублікованих праць	12
Зміст	15
Список умовних скорочень	18
Вступ	19
1 Літературний огляд	26
1.1 Кристалічна структура	26
1.2 Діелектричні властивості	27
1.3 Оптичні властивості	30
1.3.1 Двопроменезаломлення кристалів ФБА	30
1.3.2 Оптична активність	32
1.3.3 ІЧ спектри кристалів ФБА	35
1.3.4 Баричні зміни двопроменезаломлення в кристалах ФБА .	36
1.4 Фазові переходи в кристалах ФБА	38
1.5 Результати та висновки до розділу 1	41
2 Методика досліджень	42
2.1 Вирощування кристалів	42

2.2	Методи вимірювання спектрів дзеркального відбивання в ІЧ ділянці спектру	44
2.3	Методика дослідження п'єзооптичних коефіцієнтів	47
2.4	Основні наближення при розрахунку зонної структури	49
2.5	Теорія функціоналу густини	52
2.5.1	Теорема Гогенберга–Кона	53
2.5.2	Підхід Кона–Шема	56
2.5.3	Обмінно-кореляційна енергія	58
2.5.4	Розв'язування рівнянь Кона–Шема	59
2.6	Алгоритми оптимізації кристалічної структури	60
2.7	Результати та висновки до розділу 2	66
3	Зонна структура кристалів фторберилату амонію	68
3.1	Параелектрична фаза	68
3.1.1	Кристалічна структура	68
3.1.2	Зонно-енергетична структура	72
3.1.3	Оптичні спектри кристалів ФБА	79
3.1.4	Пружні властивості кристалів	80
3.2	Сегнетоелектрична фаза	87
3.2.1	Кристалічна структура	87
3.2.2	Зонно-енергетична структура	89
3.2.3	Оптичні спектри	91
3.3	Температурна залежність показників заломлення і двопрорене- заломлення кристалів ФБА	94
3.4	Результати та висновки з розділу 3	106
4	Оптичні та діелектричні властивості	108
4.1	Кількісний аналіз діелектричної проникності в безпосередній близькості до фазових переходів	108

4.2	Якісний аналіз діелектричної проникності в околі фазових переходів	122
4.3	Інфрачервоні спектри одновісно затиснутих кристалів фторберилату амонію	130
4.4	Пружнооптичні властивості кристалів ФБА	135
4.5	Результати та висновки з розділу 4	139
	Основні результати і висновки	142
	Список використаних джерел	145
	ДОДАТКИ	161
	А СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	162

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ІЧ — інфрачервоний

ЛС — модель Леванюка–Саннікова

ПЛФ — модель Преловшека–Левстіка–Філіпіча

ПОЕ — п'єзооптичний ефект

ПОК — п'єзооптичні коефіцієнти

ПрОК — пружнооптичні коефіцієнти

ПрОЕ — пружнооптичний ефект

СА — сульфат амонію

ФБА — фторберилат амонію

ФП — фазовий перехід

УФ — ультрафіолетовий

DFT — теорія функціоналу густини

DOS — густина станів

LDA — наближення локальної густини

GGA — наближення узагальненого градієнта

ВСТУП

Актуальність теми.

Важливим напрямком вирішення завдань сучасної прикладної фізики та матеріалознавства є пошук та дослідження матеріалів, які володіють високими механічною міцністю, термічною стійкістю, оптичною пропускнуою здатністю, кращими технологічними та експлуатаційними параметрами, а також дешевиною 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.

Кристали фторберилату амонію (ФБА, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) є одними з класичних представників діелектричних кристалів групи A_2BX_4 . За кімнатної температури кристали ФБА є орторомбічними і перебувають в параелектричній фазі. З пониженням температури вони зазнають фазових переходів в несумірно модульовану, а потім в сумірну сегнетоелектричну фази. Для них також характерним є явище інверсії знаку двопротенезаломлення, при якому кристал за фіксованої температури та довжини хвилі зазнає трансформації оптичної індикатриси з оптично двовісного в оптично одновісний, а потім знову в оптично двовісний.

Фізичні параметри цих сполук можна ефективно змінювати під дією катіонного заміщення в аніонній підґратці. Установлений вплив ізовалентного катіонного заміщення у межах аніонної підґратки дає можливість розробити фізико-технологічні основи виготовлення ефективних та надійних твердотільних елементів для відновлювальної енергетики (сонячні та вітрові електростанції). Отримані нові відомості про явища і процеси в таких сполуках, безперечно, стануть основою для подальших досліджень у цій галузі та будуть орієнтиром для світових і вітчизняних вчених.

Одним із методів зовнішнього впливу на кристали і, відповідно зміни їх фізичних властивостей, є механічне напруження. Останнім часом суттєво збільшилась кількість робіт присвячених вивченню фотопружності (п'єзо- і пружно-оптичний ефект) в кристалах, що мають різні класи симетрії. Це обумовлено пошуком нових оптичних матеріалів з високою акустооптичною ефективністю.

Дана робота присвячена порівняльному вивченню оптико-електронних параметрів кристалів фторберилату амонію, отриманих експериментально та теоретично розрахованих, та встановленню характеру їх змін в області фазових переходів (з параелектричної в несумірну та з несумірної в сегнетоелектричну фази).

Для цього нами було синтезовано кристали фторберилату амонію та експериментально досліджено спектральні й температурні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення; проведено розрахунки зонно-енергетичної структури, повної та парціальної густин, а також оптичних властивостей в параелектричній та сегнетоелектричній фазах за допомогою теорії функціоналу густини; проведено вимірювання спектральної поведінки дзеркального відбивання в інфрачервоній ділянці спектра для механічно вільного та одновісно затиснутого кристала. У роботі також проведено апроксимацію даних про діелектричну проникність поблизу фазових переходів у кристалах фторберилату амонію за допомогою моделей, які описують термодинамічну поведінку криста-

лів фторберилату амонію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка: у рамках виконання:

держбюджетної теми: «Трансформація оптико-електронних параметрів і структура нових кристалічних матеріалів для сенсорної техніки та оптоелектроніки» (№ д.р. 0120U102320) (2020–2022 р.);

гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0211 «Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням» (підтримка досліджень відомих та молодих вчених) (2020–2023 рр.).

Мета і завдання роботи.

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.

Для досягнення поставленої мети було розв'язано такі **завдання**:

1. Синтезувати кристали фторберилату амонію та експериментально дослідити спектральні й температурні залежності показників заломлення і двопронезаломлення.
2. Обрахувати зонно-енергетичну структуру, повну та парціальну густини станів, а також оптичні властивості кристалів фторберилату амонію в параелектричній та сегнетоелектричній фазах за допомогою теорії функціоналу густини.
3. Виміряти спектральну поведінку дзеркального відбивання в інфрачервоній ділянці спектру для механічно вільного та одновісно затиснутого кристала фторберилату амонію.

4. Провести апроксимацію даних щодо діелектричної проникності поблизу фазових переходів у кристалах фторберилату амонію за допомогою існуючих моделей, які описують термодинамічну поведінку кристалів фторберилату амонію.
5. З'ясувати характер поведінки діелектричної проникності в області фазових переходів у рамках існуючих феноменологічних моделей.

Об'єктом дослідження є кристали $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

Предметом дослідження є зонно-енергетична структура кристалів фторберилату амонію, їхні оптичні властивості, а також фазові переходи.

У роботі використано наступні **методи дослідження**: досліджувані кристали отримані методом повільного випаровування розчинника із розчину солей за сталої температури; імерсійний метод Обреїмова для визначення дисперсії показників заломлення; спектральний метод для визначення двозаломлення; теорія функціоналу густини для розрахунку зонно-енергетичної структури; вимірювання спектру дзеркального відбивання; вимірювання п'єзооптичних та пружнооптичних коефіцієнтів за допомогою інтерферометра Маха–Цендера.

Наукова новизна одержаних результатів визначається тим, що в дисертаційній роботі вперше:

1. Досліджено діелектричні властивості кристалів ФБА в параелектричній, неспівмірно модульованій і співмірній сегнетоелектричній фазах. Експериментальні результати для неспівмірної фази кристала ФБА розглянуто в рамках чотирьох феноменологічних теорій.
2. Спектральними методами досліджено показники заломлення та двопронезаломлення кристалів в широкому діапазоні температур.
3. Уперше проведено теоретичний розрахунок зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній та сегнетоелектричній фазах з

використанням першопринципових розрахунків у рамках теорії функціоналу густини.

4. Визначено температурну область навколо фазового переходу T_i , де критичні флуктуації малі та застосовна класична теорія середнього поля.
5. Теоретично розраховано коефіцієнти пружності C_{ij} , матрицю пружної податливості, модуль Юнга E , коефіцієнти Пуассона ν , а також полікристалічні об'ємні модулі B і модулі зсуву G кристала ФБА. Побудовано тривимірні поверхні просторового розподілу модуля Юнга E та об'ємного модуля B .
6. Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала ФБА для трьох поляризацій світла в широкому спектральному діапазоні $500 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Практичне значення отриманих результатів

1. Вивчення температурних характеристик оптичної індикатриси ФБА дозволило знайти дві кавзіізотропні точки, температурні положення T_0 яких практично не залежать від довжини світлової хвилі, що має практичне значення у випадку використання даного кристала в якості кристалооптичного датчика температури.
2. Інтерферометричним методом визначено усі компоненти π_{im} тензора абсолютних п'єзооптичних констант кристалів ФБА, на основі яких оцінено акустооптичну ефективність M_2 , яка виявилась порівняної з кристалами кварцу та борату стронцію. Це дозволяє віднести фторберилат амонію до кращих акустооптичних матеріалів для ультрафіолетової області спектру, оскільки нижня межа спектру пропускання ФБА знаходиться у глибокій УФ області $\sim 250 \text{ нм}$.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні та розрахункові результати, що наведені в дисертаційній роботі, отримано автором як самостійно, так і у співпраці з іншими співавторами. Напрямок і об'єкт досліджень, поставлену мету і основні завдання дисертаційної роботи автором обрано спільно з науковим керівником.

Автором безпосередньо синтезовано кристали фторберилату амонію.

Розрахунки зонно-енергетичної структури кристалів фторберилату амонію проведено в працях [1, 2]. Аналіз теоретичних моделей, які описують поведінку кристалів фторберилату амонію протягом фазових переходів, проведено в працях [3–6]. Вимірювання впливу одновісних тисків на спектр дзеркального відбивання кристалів фторберилату у інфрачервоній ділянці спектра проведено в [7–9]. Вимірювання та аналіз показників заломлення та двопронезаломлення кристала проведено у [10, 11]. Вимірювання та обрахунок матриць п'єзооптичних та пружнооптичних коефіцієнтів проведено у [12]. Висновки аналізу температурної поведінки діелектричної функції кристалу ФБА до ширшої проблеми врахування діелектричного фону при аналізі фазових переходів застосовано в [13].

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, подані в дисертаційній роботі, доповідались та обговорювались на таких міжнародних наукових конференціях: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика” (м. Львів, Україна, 2022), XI Міжнародний науковий семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (м. Ужгород, Україна, 2022), XII Міжнародний науковий семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (м. Ужгород, Україна, 2023), VII Всеукраїнська науково-практична конференція здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, Україна, 2022), XI International Conference «Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optic Processes and Materials» (м. Луцьк, Укра-

їна, 2022), 2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) (м. Львів, Україна, 2021), а також звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка за 2020–2023 рр.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, з них 8 статей у фахових виданнях та 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатка. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок включно зі списком використаних джерел, що містить 139 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 43 рисунках і 13 таблицях.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Кристалічна структура

Кристали фторберилату амонію (ФБА) мають хімічну формулу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ і відомі, як одні з класичних представників групи A_2BX_4 (інші кристали з цієї групи: сульфат калію K_2SO_4 , селенат калію K_2SeO_4 , хлорцинкат калію K_2ZnCl_4 сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тощо). Кажуть, що ФБА належать до кристалів групи амоній сульфату разом з селенатом калію [14].

За кімнатної температури кристали ФБА орторомбічні і перебувають в параелектричній фазі, точкова група симетрії mmm , просторова група симетрії $Pnma-D_{2h}^{16}$ [14]. У 1960–1970-их рр. в літературі існували сумніви щодо того, чи справді кристал ФБА за кімнатної температури ізоморфний до сульфату амонію [15], проте пізніші дослідження показали, що ці сумніви не мають підстав [16]. Згідно з [17] параметри ґратки кристала за температури 200 К складають $a = 7.531 \text{ \AA}$, $b = 5.874 \text{ \AA}$, $c = 10.399 \text{ \AA}$, об'єм елементарної комірки $V = 460.0 \text{ \AA}^3$.

За низьких температур (температура переходу в сегнетоелектричну фазу $T_C \sim 175 \text{ K}$) ФБА переходить у сегнетоелектричну фазу з полярною віссю c [17] (якщо виходити з нотації $b > a > c$ в параелектричній фазі, якою користуються в ряді статей, то полярною віссю вважають b). Перехід супроводжується подвоєнням сталої ґратки вздовж осі a , кристал залишається орторомбічним, але просторова група симетрії змінюється з $Pnma$ на $Pna2_1$. Для 20 К в літературі

наведені такі параметри ґратки [17]: $a = 14.997 \text{ \AA}$, $b = 5.860 \text{ \AA}$, $c = 10.402 \text{ \AA}$, об'єм елементарної комірки $V = 914.1 \text{ \AA}^3$. Ці параметри, а також наведені вищі параметри для параелектричної фази отримані за допомогою техніки нейронної дифракції.

Групи амонію NH_4^{2+} та фторберилату BeF_4^{2-} є тетраедричні і за низьких, і за високих температур, єдине, що змінюється при переході з параелектричної у сегнетоелектричну фазу — їхнє взаємне розташування, йони обертаються зі зменшенням температури, внаслідок чого в елементарній комірці зникає дзеркальна симетрія і виникає суперкомірка [17].

ФБА відомий як перший відкритий «невласний» сегнетоелектрик. Це означає, що під час фазового переходу в сегнетоелектричну фазу спонтанна поляризація є не основним, а побічним параметром порядку термодинамічного потенціалу [18, 19]. Зовнішніми виявами цієї властивості є те, що діелектрична аномалія є невеликою порівняно, наприклад, з діелектричними аномаліями власних сегнетоелектриків тригліцеринсульфату (ТГС) чи титанату барію BaTiO_3 [20].

Еластичні властивості кристалів ФБА за допомогою техніки брілюєнівського розсіювання досліджено в [21].

1.2 Діелектричні властивості

Вперше діелектрична проникність ФБА була виміряна у [22]. Температурна залежність діелектричної проникності наведена на рис. 1.1. У тій же статті були вперше наведені дані для спонтанної поляризації (див. рис. 1.2).

Пізніше виміряну діелектричну проникність наведено в [23] (рис. 1.3). Крім того, діелектричну проникність також досліджували в [20, 24, 25].

Найдетальніше досліджували діелектричну проникність в кристалі ФБА в роботі Струкова [26]. Тут доволі прискіпливо проміряна діелектрична про-

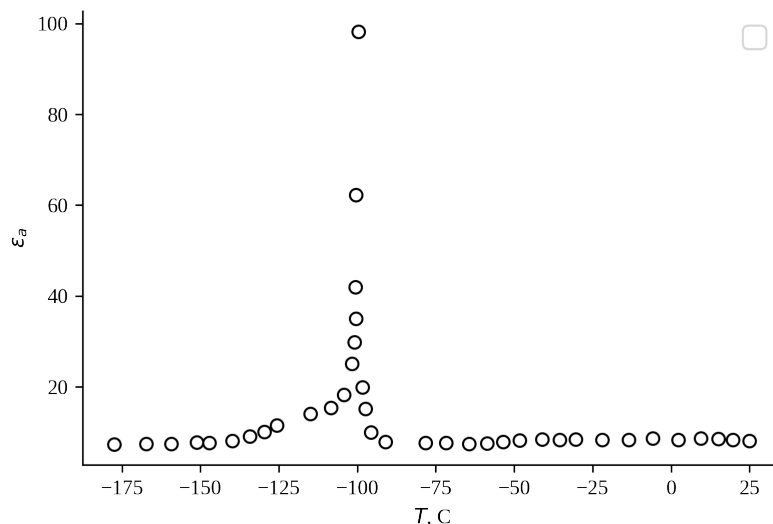


Рис. 1.1. Температурна залежність діелектричної сталої $\varepsilon_a(T)$ кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ [22].

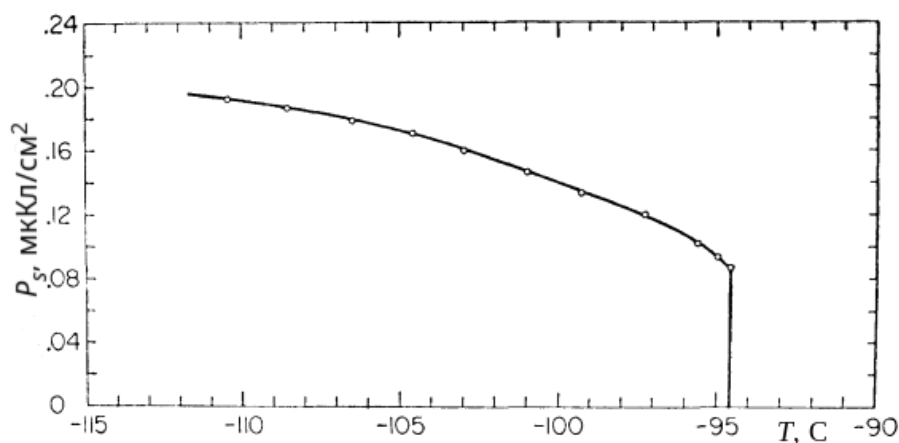


Рис. 1.2. Спонтанна поляризація $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в околі точки Кюрі [22].

никність навколо температури фазового переходу, що дозволяє робити припущення про природу фазового переходу з несумірної фази в сегнетоелектричну фазу ФБА. Діелектрична проникність, виміряна в [26], наведена на рис. 1.4. Саме тут детально показано, що під час переходу з параелектричної в несумірну фазу діелектрична проникність не має аномалії, аномалія спостерігається лише під час переходу з несумірної в сегнетоелектричну фазу. Видно, що температура К'юрі цього фазового переходу 177.2 К. Щоправда, у цій статті мало уваги присвячено гістерезису діелектричної проникності, детальніше про це написано в більш пізній статті [27].

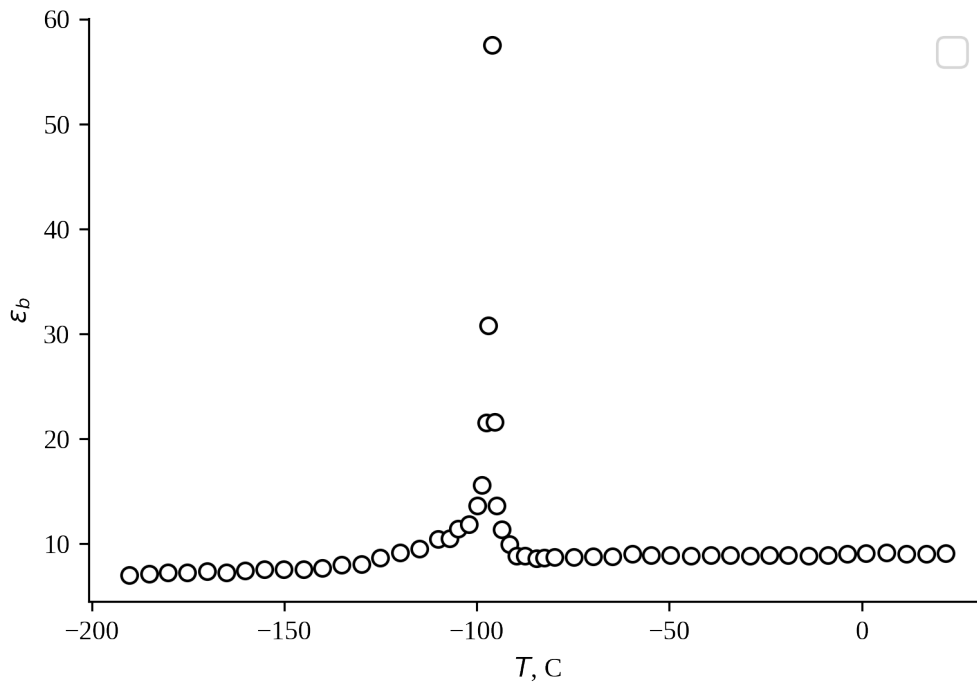


Рис. 1.3. Діелектрична проникність діелектричної сталюї кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ [23].

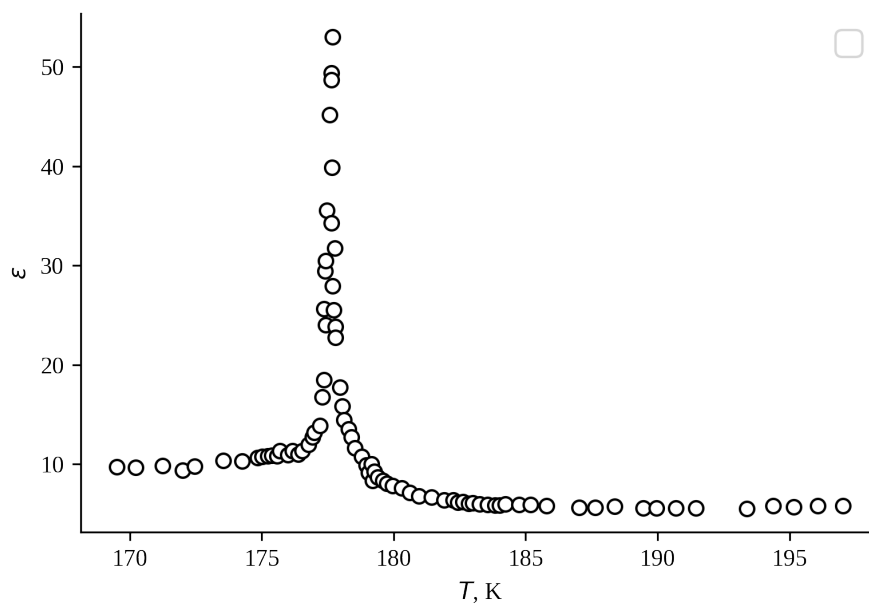


Рис. 1.4. Діелектрична проникність у вузькому околі точки переходу з несумірної в сегнетоелектричну фазу ФБА [26].

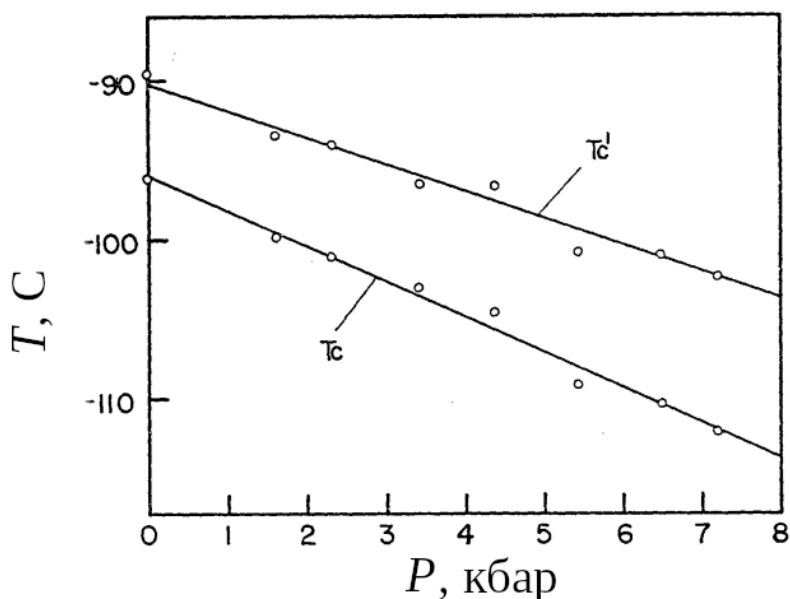


Рис. 1.5. Залежність температур ФП від гідростатичного тиску [25].

У роботах [25] та [24] також було досліджено вплив гідростатичного тиску на фазові переходи в ФБА. В обох роботах показано, що зі збільшенням тиску точка ФП з несумірної в сегнетоелектричну фазу зміщуються в бік низьких температур. Залежності точок ФП від величину гідростатичного тиску наведені на рис. 1.5.

1.3 Оптичні властивості

1.3.1 Двопроменезаломлення кристалів ФБА

Оптичні властивості ФБА досліджені не надто детально. Це не давало змоги з оптичної точки зору дослідити природу фазових переходів у кристалі (наприклад, обчислити першу флуктуаційну поправку до теорії середнього поля Ландау), проте деякі уявлення про спектральні та температурні характеристики показників заломлення та двопроменезаломлення, а також нелінійнооптичні, електрооптичні властивості та оптичну активність кристалу можна скласти.

Вперше двопроменезаломлення кристалів ФБА для усіх трьох осей було виміряне в роботі [28] у доволі широкому діапазоні температур. Окрім того, у

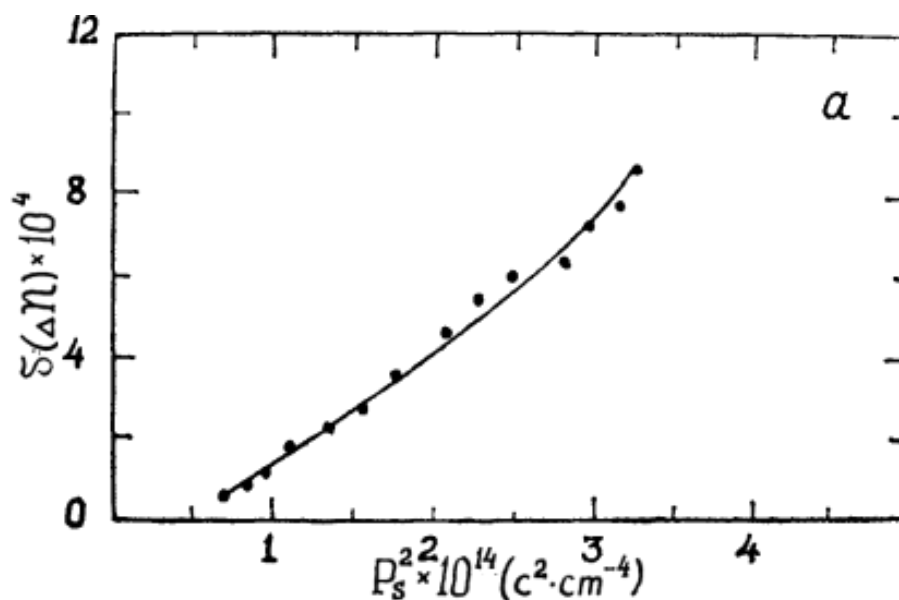


Рис. 1.6. Залежність зміни двопронезаломлення $\delta(\Delta n)$ від спонтанної поляризації P_s [30].

цій роботі був спрогнозований хід показників заломлення ФБА.

Доволі детально двопронезаломлення вздовж усіх трьох основних кристалічних напрямків досліджено в роботі [29]. Тут варто зазначити, що за рік до цього вийшла робота Аністратова [30], в якій наведена залежність зміни двопронезаломлення від спонтанної поляризації (див. рис. 1.6). На рис. 1.7 зображені температурні залежності двопронезаломлення вздовж осей x , y та z . Видно, що для кожної з осей поведінка двопронезаломлення змінюється за температури $T \approx 177$ К. Найкраще це помітно для двопронезаломлення вздовж осі y : якщо до 177 К двопронезаломлення зростає, то після проходження цієї температури починає спадати. Для напрямків x та z двопронезаломлення продовжує спадати, але швидкість спадання після проходження 177 К змінюється. Саме ці доволі детальні дані навколо точки переходу дозволяють зіставити зміну в поведінці двопронезаломлення (тобто, виникнення спонтанної складової) з переходом з параелектричної в несумірну фазу.

Натомість спонтанне двопронезаломлення змінює знак своєї похідної за температурою поблизу точок переходів [31] (див. рис. 1.8). У цій же статті автори за допомогою оптичних даних доводять, що найімовірніше ФБА —

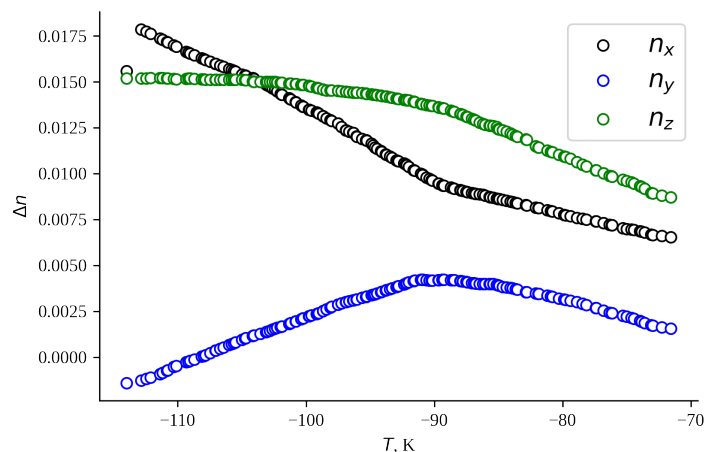


Рис. 1.7. Температурні зміни двоприменезаломлення фторберилату амонію, виміряні вздовж напрямків x (чорні кола), y (сині кола) та z (зелені кола) [29].

невласний сегнетоелектрик. Так у випадку, якщо б ФБА був власним сегнетоелектриком, то електрооптичний ефект у ньому був би спричинений лише значеннями квадратичних електрооптичних коефіцієнтів у параелектричній фазі. Проте насправді цей електрооптичний ефект більший, що непрямо вказує на те, що кристал ймовірно невластний сегнетоелектрик. У роботі [32] показано, що найбільший вклад у спонтанне двоприменезаломлення (порівняно з вкладом м'якої моди та електрооптичних коефіцієнтів) дають еластооптичні коефіцієнти.

1.3.2 Оптична активність

У роботі [33] була досліджена оптична активність кристалу ФБА, а також двоприменезаломлення Δn на довжині хвилі $\lambda = 491.3$ нм. Зокрема було виявлено, що ФБА проявляє оптичну активність уже в несумірній фазі, і такий ефект спостерігався вперше. На рис. 1.9 зображені поверхні гірації ФБА у несумірній та сегнетоелектричній фазах. Як відомо з теорії, кристал, який має центр симетрії, не може бути оптично активним, тому тензор гірації g фторберилату амонію в параелектричній фазі є нульовим. Але в сегнетоелектричній фазі існує елемент тензору гірації g_{13} . Було встановлено [34], що цей елемент продовжує

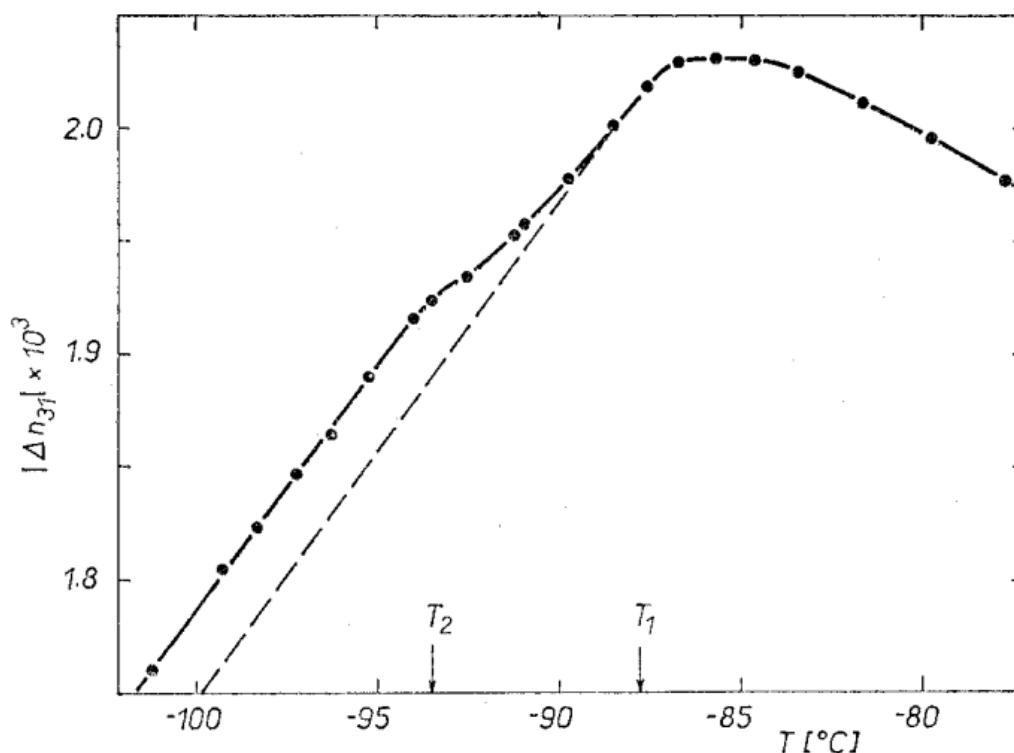


Рис. 1.8. Температурна залежність двоприменезаломлення Δn_{31} поблизу обох фазових переходів [31].

існувати також в несумірній фазі (хоча різко спадає до нуля в точках переходів). На рис. 1.11 зображена температурна поведінка елемента тензора гірації g_{12} . Видно, що g_{12} виникає при T_i і зростає зі спаданням температури, тоді дещо відхиляється від попереднього ходу при T_C , а потім продовжує зростати нижче T_C . Вимірні значення показника заломлення не розходяться з результатами інших робіт.

На рис. 1.10 зображено температурну залежність елемента g_{13} тензора гірації g_{13} , виміряного за допомогою високоточного універсального поляриметра на довжині хвилі $\lambda = 6.328 \text{ \AA}$. З рисунку видно, що, схоже, він зникає в точках фазових переходів, але поза тим зростає зі спаданням температури. Як і передбачалося (і як видно також зі залежності для g_{12} , параелектрична фаза не є оптично активною).

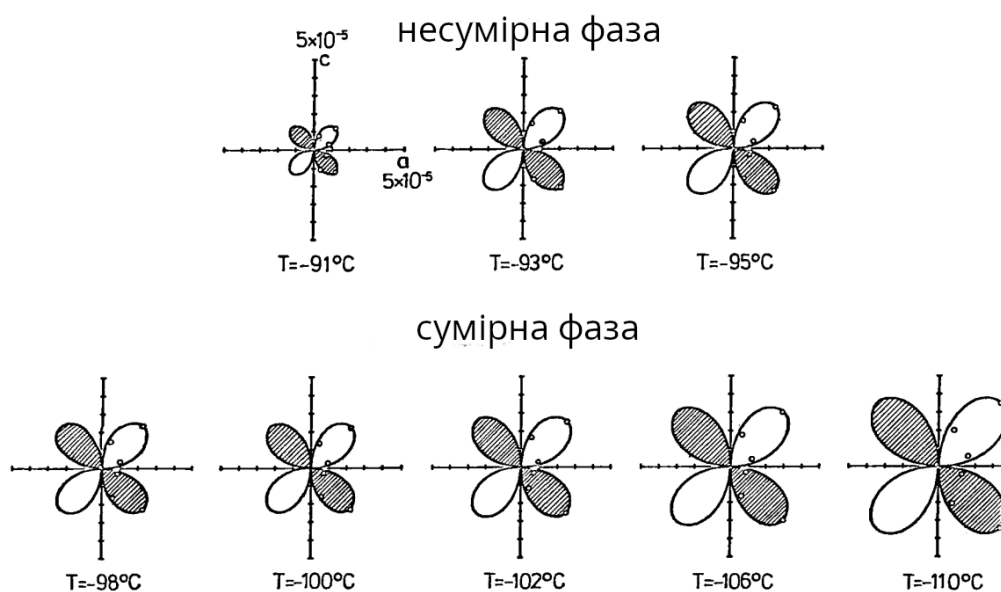


Рис. 1.9. Поверхні ґрації кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у несумірній та сегнетоелектричній фазах [33].

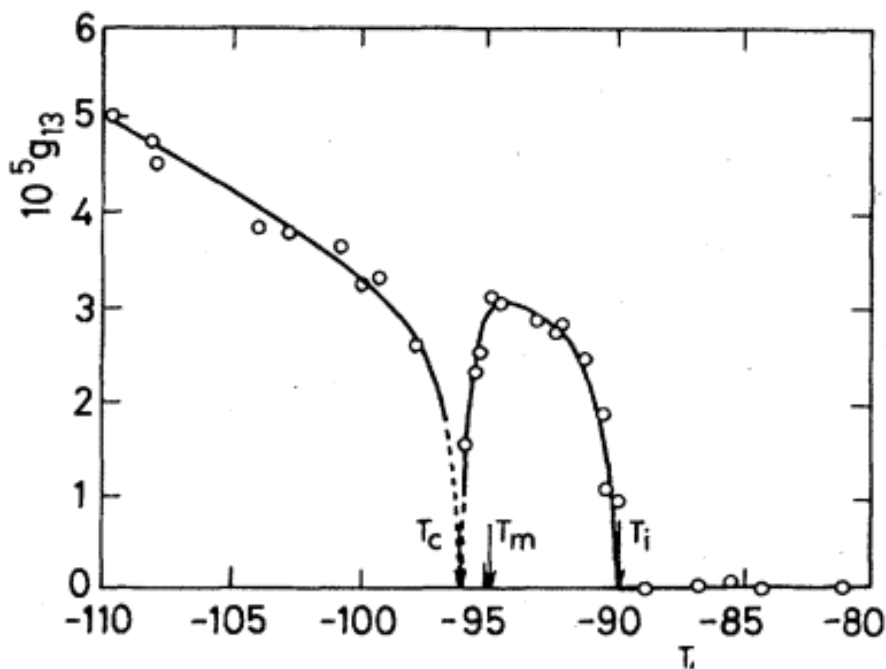


Рис. 1.10. Температурна залежність елемента тензора ґрації g_{13} кристала ФБА [34].

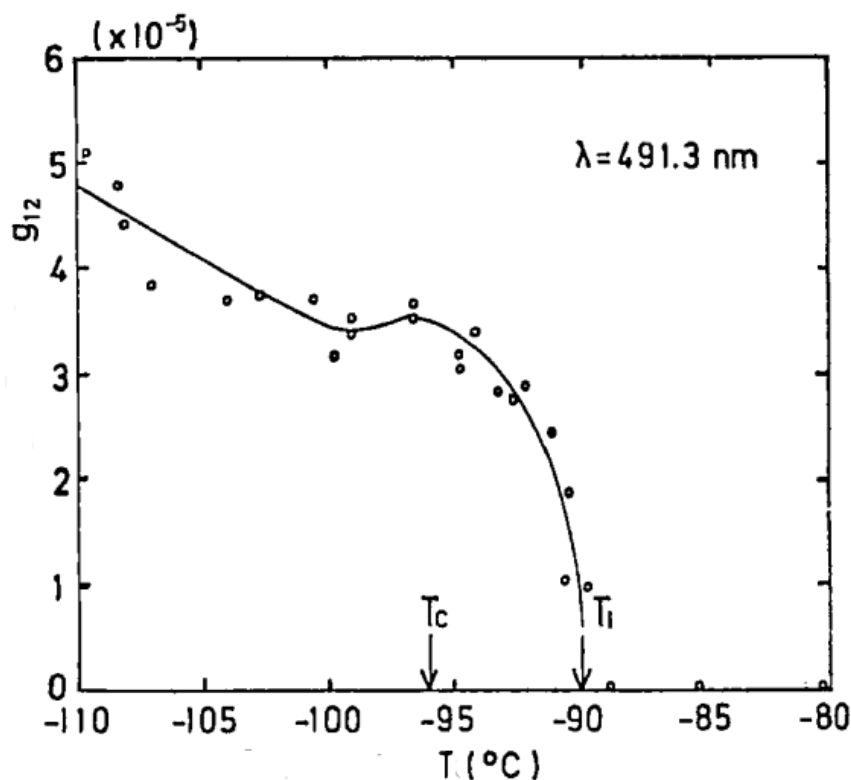


Рис. 1.11. Температурна залежність елемента тензора гірації g_{12} [33].

1.3.3 ІЧ спектри кристалів ФБА

Інфрачервоний спектр ФБА в сегнетоелектричній і параелектричній фазах досліджено в [35]. На рис. 1.12 зображено ІЧ-спектри для температур 119 К та 300 К. У таблиці 1.1 наведені частоти смуг коливання для порошку ФБА за кімнатної та низької температури. Можна бачити, що низькоенергетичні піки ($\omega < 1000 \text{ cm}^{-1}$ відповідають лібраційним та коливним модам тетраедра BeF_4 , тоді як у високоенергетичній частині спектра ($\omega > 1000 \text{ cm}^{-1}$) спостерігаємо винятково коливання, які пов'язані з тетраедрами NH_4 . Зокрема широка смуга, пік якої лежить трохи вище 3000 cm^{-1} , складається з трьох компонентів (2860 , 3040 та 3240 cm^{-1}) і відповідає розтягуванню зв'язків N–H у тетраедрі амонію. Оцінено, що частота лібрації для NH_4 складає приблизно 370 та 385 cm^{-1} відповідно у парафазі та сегнетофазі. Такого самого порядку значення отримано для частоти лібрації NH_4 в СА [36]. Зменшення лібраційної частоти зі зниженням температури вказує на те, що у сегнетоелектричній фазі посилюються гідроген-

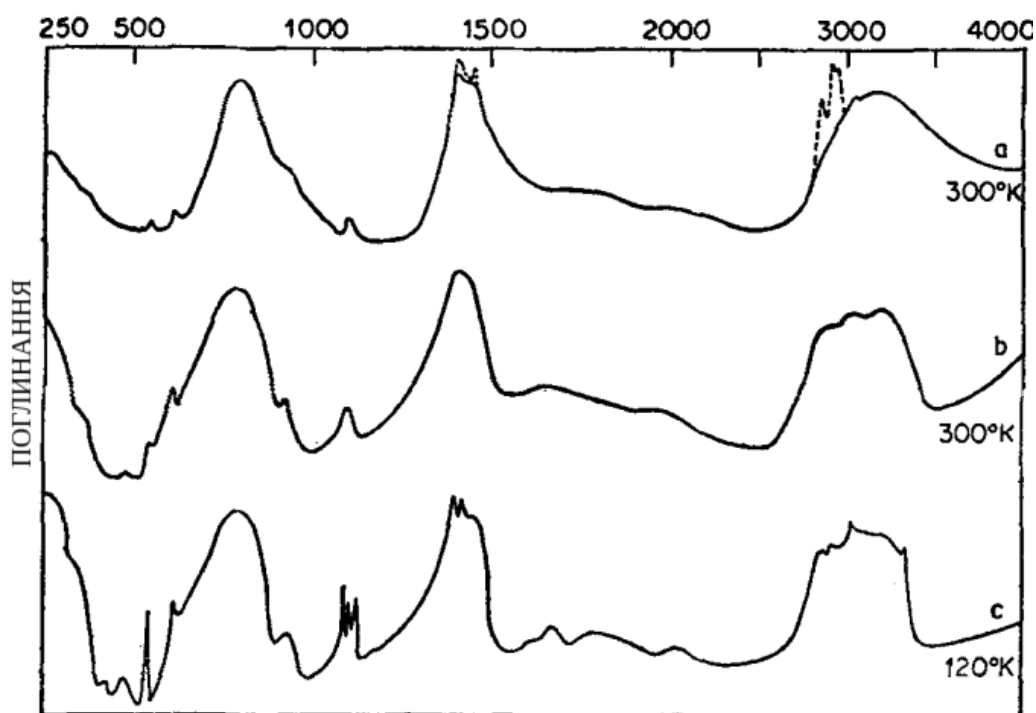


Рис. 1.12. Інфрачервоний спектр порошку ФБА (а) *nujol* mull (b) і (с) мікрокристалічної слабо розсіювальної плівки на плиті AgCl [35].

нові зв'язки між нітрогеном і гідрогеном. Для тетрадрів фторберилату частоти лібрації складає приблизно 100 cm^{-1} .

Далекий ІЧ спектр ФБА було також досліджено окремо в одній з найперших робіт про структуру ФБА [37]. У цій роботі серед іншого показано, що розщеплення піку на 1410 cm^{-1} , який відповідає коливанням тетраедра амонію, та піку на 785 cm^{-1} , який відповідає коливанням тетраедра берилію, вказує на деформацію цих тетрадрів під часу переходу в сегнетоелектричну фазу. А також показано виникнення смуг, які пов'язані з існуванням торсійної моди.

1.3.4 Баричні зміни двопронезаломлення в кристалах ФБА

У [38] вивчалася поведінка показників заломлення фторберилату амонію (а також літій рубідій сульфату LiRbSO_4 та літій калій сульфату LiKSO_4) під дією одновісних тисків. Серед іншого показано, що двопронезаломлення Δn і досить чутливе до одновісного напруження, що прикладається вздовж головних кристалофізичних напрямків, і менш чутливе до напруження, що прикладається

3240	$v_3^n/v_2^n + v_4^n$	3315 3260 3180
	$v_2^n + v_4^n/v_3$	3100 3035 2980
2860	$2v_4^n$	2920 2850
2040	$v_2^n + l^n$	2065
1795	$v_4^n + l^n$	1845 1805 1780
1675	v_2^n	1675
1465		1484 1456 1436
1415	v_4^n	1420 1397
1372		1370
930	$v_1^b + v_4^b$	950 920
790	v_3^b	845 800 750
655	$v_2^b + v_4^b$	670
553	v_1^b	553
472	$v_4^b + l^b$	474 430
370	v_4^b	370

Табл. 1.1: Частоти смуг в ІЧ частині спектра порошку ФБА за кімнатної температури (≈ 300 К) і низької температури (≈ 120 К) між $4000\text{--}250$ cm^{-1} [35].

вздовж бісектрис кутів між ними. Спостерігається така закономірність: однакові напруження вздовж взаємно перпендикулярних кристалофізичних напрямів призводять до протилежних ознак зміни подвійного загірвання. Як правило, двопроменезаломлення всіх досліджуваних кристалів стає більш чутливим до впливу напруги зі зменшенням довжини хвилі.

У [39] було розглянуто спектр поглинання та розраховано кристалічне поле ФБА в параелектричній фазі з домішкою Кобальту Co^{2+} . Кристали з домішкою Кобальту вважаються перспективними як оптичні поглиначі, які потрібні для пасивних модуляцій лазерного променя.

1.4 Фазові переходи в кристалах ФБА

Фазовий перехід з параелектричної в несумірну фазу характеризується розтягуванням вздовж осі a на період $\sim 2a$ [17, 40]. Передбачення, що ця фаза може бути несумірною, було зроблене з точки зору теорії невласних сегнетоелектриків у [18]. Як показано в [26] перехід у несумірну фазу не демонструє аномалій діелектричної проникності, але його можна знайти вимірюючи температурну залежність питомої теплоємності кристала, зокрема, при сталому тиску. Перехід з несумірної фази в сегнетоелектричну в свою чергу характеризується появою спонтанної поляризації вздовж осі b [22] і появу надструктури вздовж осі a . Так, у сегнетоелектричній фазі елементарна комірка містить вже не 4 (як у параелектричній фазі), а 8 формульних одиниць [40]. Рід фазового переходу з несумірної в сегнетоелектричну фазу до кінця не з'ясований. Наявність подвійного гістерезису вказує на те, що перехід зі сегнетоелектричної в несумірну фазу мав би бути переходом першого роду [22], однак залежність спонтанної поляризації від температури навпаки є ознакою фазового переходу другого роду [15]. Під дією електричного поля гістерезис демонструє тенденцію до звуження, хоча сама точка переходу не розмивається [27, 41]. Під дією тиску

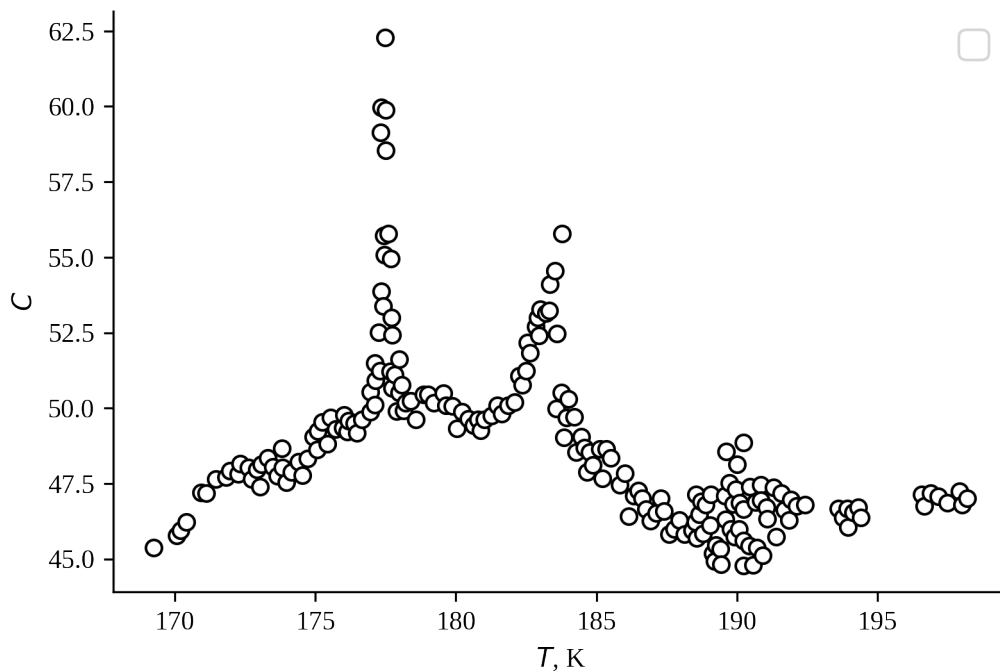


Рис. 1.13. Температурна залежність теплоємності кристала ФБА поблизу точок фазових переходів [26].

вздовж осі z точка переходу в низькотемпературну фазу зміщується в бік високих температур, але не дуже стрімко (~ 2 градуси), а під дією тисків вздовж осей x та y – навпаки, в бік низьких температур і більш стрімко (~ 4 градуси) [42]. Набагато суттєвіше точки фазового переходу зміщуються під дією гідростатичного тиску [24]. Крім того, при збільшенні тиску від атмосферного до 6.9 кбар максимальне значення діелектричної проникності ϵ_{max} теж зростає, після чого починає зменшуватись. Природа сегнетоелектричного переходу також цілком не встановлена. Наприклад, згідно з [43] фазовий перехід відповідає виникненню локальної та глобальної поляризованостей, натомість в [17, 44] припускалося, що спонтанна поляризація пов'язана з посиленням гідрогенних зв'язків. Поява суперґратки з подвоєною віссю a і зникнення дзеркальної симетрії спричинено повертанням іонів BeF_4^{2-} і NH_4^+ , а спонтанна поляризація пов'язана з посиленням гідрогенних зв'язків [17].

У [44] було досліджено несумірну фазу в дейтерованому ФБА $(\text{ND}_4)_2\text{BeF}_4$.

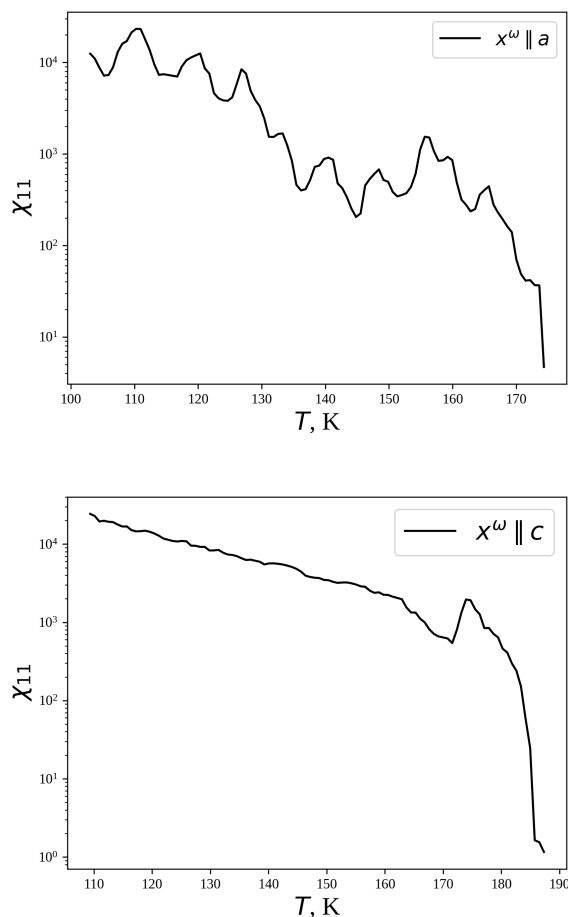


Рис. 1.14. Температурні залежності $I^{2\omega}$ у кристалах ФБА для напрямків поширення світла вздовж осі a (коефіцієнт χ_{233}) та осі b (коефіцієнт χ_{211}) [45].

Показано, що зі заміною гідрогену на дейтерій у тетраедрах NH_4 температури ФП зсуваються в низькотемпературну область приблизно на 8–10 К: перехід з параелектричної в несумірну фазу відбувається при 173 К, а перехід з несумірної в сегнетоелектричну фазу — при 163.5 К. Температурний діапазон, який займає несумірна фаза, в зростає від приблизно 7 К в недейтерованому кристалі до приблизно 10 К для $(\text{ND}_4)_2\text{BeF}_4$.

Фазові переходи в ФБА були досліджені також за допомогою техніки генерації другої гармоніки в [45]. Результати (див. рис. 1.14) показали, що в несумірній фазі поблизу T_C виникає однополярна доменна структура. Вона пов'язана зі спотворенням хвилі модуляції і може виникати як наслідок пришпилювання (pinning) доменних стінок до дефектів.

Кристал ФБА, як класичний приклад, до якого застосовують теоретичні

передбачення, використаний у ряді статей [18, 19, 46–51].

1.5 Результати та висновки до розділу 1

1. Результати досліджень фторберилату амонію вказують на те, що він може існувати в трьох фазах: високотемпературній параелектричній ($T > 185$ К), низькотемпературній сегнетоелектричній ($T < 177$ К) та проміжній несумірній фазі. Просторова група симетрії високотемпературної фази $Pnma$, низькотемпературної — $Pn2_1a$. Перехід з параелектричної в сегнетоелектричної фази відбувається з подвоєнням період ґратки вздовж осі a . У сегнетоелектричній фазі вісь c є полярною віссю.
2. Показано, що в літературі не повно представлені дослідження оптичних параметрів кристалу, зокрема відсутні залежності показників заломлення від температури. З іншого боку, вимірювання температурної поведінки діелектричної проникності доволі вичерпні, однак детальних вимірювань діелектричної проникності саме в області фазових переходів обмаль.
3. З'ясовано, що розрахунки зонно-енергетичної структури кристалів фторберилату амонію та спектрів діелектричної проникності раніше не проводилися. Також у літературі не вдалося знайти інформації про вимірювання ширини забороненої зони ні в параелектричній, ні в сегнетоелектричній фазах.
4. ІЧ-спектр поглинання фторберилату амонію достатньо добре вивчений. Низькоенергетичну частину спектру утворюють смуги, які пов'язані з коливаннями тетраедрів BeF_4 , тоді як високоенергетичну частину спектру — смуги, які пов'язані з коливаннями тетраедрів NH_4 . Показано, що в літературі не представлені дослідження впливу одновісних тисків на поведінку ІЧ-спектру.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вирощування кристалів

Досліджувані в даній роботі кристали $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ були отримані автором на кафедрі загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Вони ростуть з водного розчину як методом випаровування, так і методом зниження температури.

Термостат для вирощування кристалів показано на рис. 2.1. Відмінною особливістю його від відомих [52] є те, що він оснащений системою підігріву дна кристалізатора і кришки для попередження випадання паразитів і випаровування розчинника, відповідно. Контактні термометри забезпечували точність підтримування температури ± 0.05 К, пониження температури кристалізатора проводилося автоматично за допомогою електродвигуна з редуктором, вал якого з'єднано з магнітною головкою контактного термометра. В процесі росту кристалу збільшувалась швидкість пониження температури. В залежності від конкретного кристалу швидкість пониження температури кристалізатора могла змінюватися від 0.05 К/добу на початку росту до 1.0 К/добу в кінці. Графік пониження температури встановлювався окремо. Відмінна властивість термостату для вирощування кристалів методом випаровування є відсутність годинникового механізму, який понижує температуру, і наявність отвору з регульованим діаметром з метою збільшення швидкості випаровування води в процесі росту кристалу. Для вирощування кристалів використовували затравки, котрі отри-

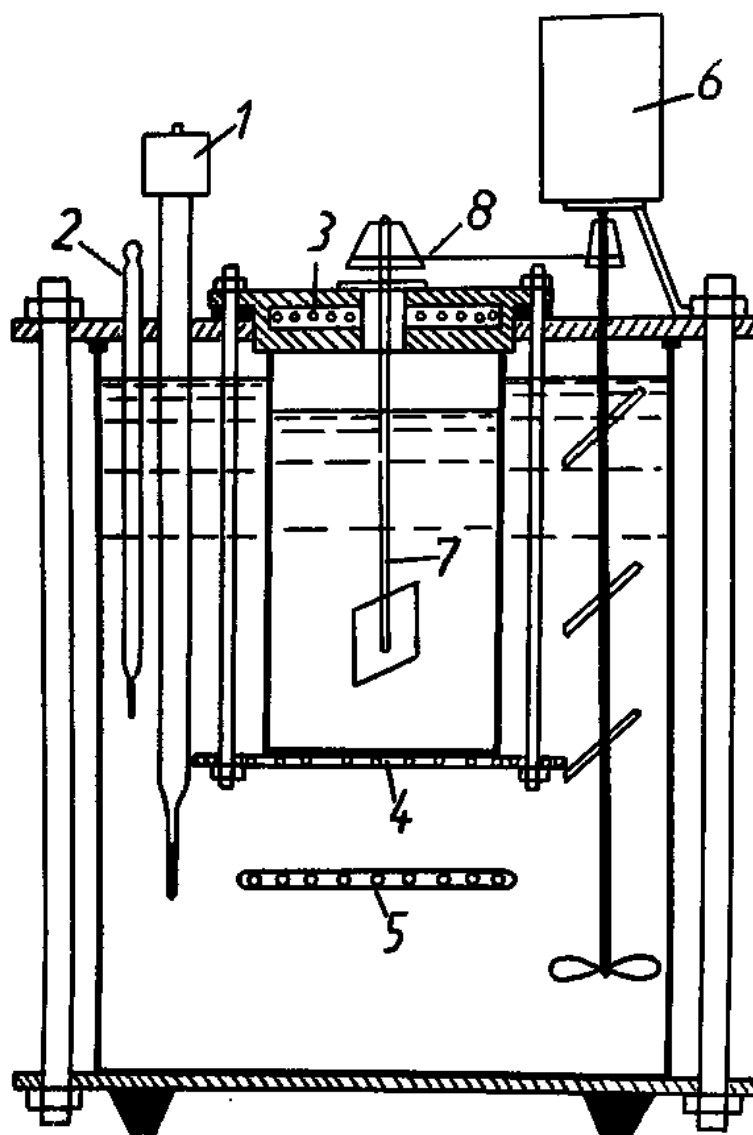


Рис. 2.1. Установа для вирощування кристалів із водного розчину: 1 — контактний термометр, 2 — контрольний термометр, 3 — нагрівна пластинка, 4, 5 — система підігріву дна кристалізатора і кришки, 6 — електродвигун для перемішування води в термостаті, 7 — фторопластова нитка, 8 — редуктор.

мували в процесі попередньої кристалізації, які поміщали у розчин на фторопластовій нитці.

Для приблизного визначення температури насичення розчину використовувався метод спостереження за концентраційними потоками [52]. Точна температура насичення враховувала відсутності спотворень ліній трафарету, які спостерігаються через дворик кристалізації. Вирощені кристали $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ були хорошої оптичної якості мали добре розвинуту огранку. Орієнтація кристалів

проводилась методом погасання під мікроскопом і за виглядом коноскопічних картин.

2.2 Методи вимірювання спектрів дзеркального відбивання в ІЧ ділянці спектру

Експериментальне дослідження впливу одновісних тисків на ІЧ-спектри ФБА проводилось на спеціально змонтованій приставці до ІЧ-спектрофотометра UR-20 (рис. 2.2). Оскільки ІЧ-спектрофотометр UR-20 не пристосований для дослідження спектрів відбивання, то вимірювання відбивання здійснювалось з використанням приставки для одержання спектрів порушеного повного внутрішнього відбивання. Використано приставку ATR-2 на основі дзеркально-лінзової оптики (рис. 2.3), де замість призми повного внутрішнього відбивання встановлено спеціальний тримач досліджуваного кристалу, який дозволяв створювати одновісний тиск вздовж вибраного напрямку.

Прилад UR-20 є призмовим автоматизованим спектрофотометром з призмами з KBr, NaCl і LiF. Загальний діапазон хвильових чисел, який він охоплює становить $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ ($25\text{--}2\text{ мкм}$), причому для призми з KBr це $400\text{--}850\text{ см}^{-1}$ ($25\text{--}11.75\text{ мкм}^{-1}$), для призми NaCl — $670\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ($14.9\text{--}2.5\text{ мкм}^{-1}$) і для призми з LiF $1600\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ ($6.25\text{--}2\text{ мкм}^{-1}$). Зміна призм є автоматичною. Реєстрація і відлік хвильових чисел відбувається в лінійному масштабі. Абсолютна похибка хвильового числа становить: при 400 см^{-1} : $\pm 4\text{ см}^{-1}$, при 700 см^{-1} : $\pm 1.5\text{ см}^{-1}$, при 4000 см^{-1} : $\pm 10\text{ см}^{-1}$ і при 5000 см^{-1} : $\pm 14\text{ см}^{-1}$. Реєстрація цифрового значення пропускання є лінійною. Похибка показів величини пропускання: $\pm 1\%$ в діапазоні від 20% до 80% ; $\pm 1.5\%$ в діапазоні від 0 до 20% і від 80% до 100% . Джерелом випромінювання є силітовий стрижень (глобар), виготовлений з карбїду кремнію з потовщеними кінцями, які з метою підвищення електропровідності є металізованими на 25 мм . Опір стрижня в хо-

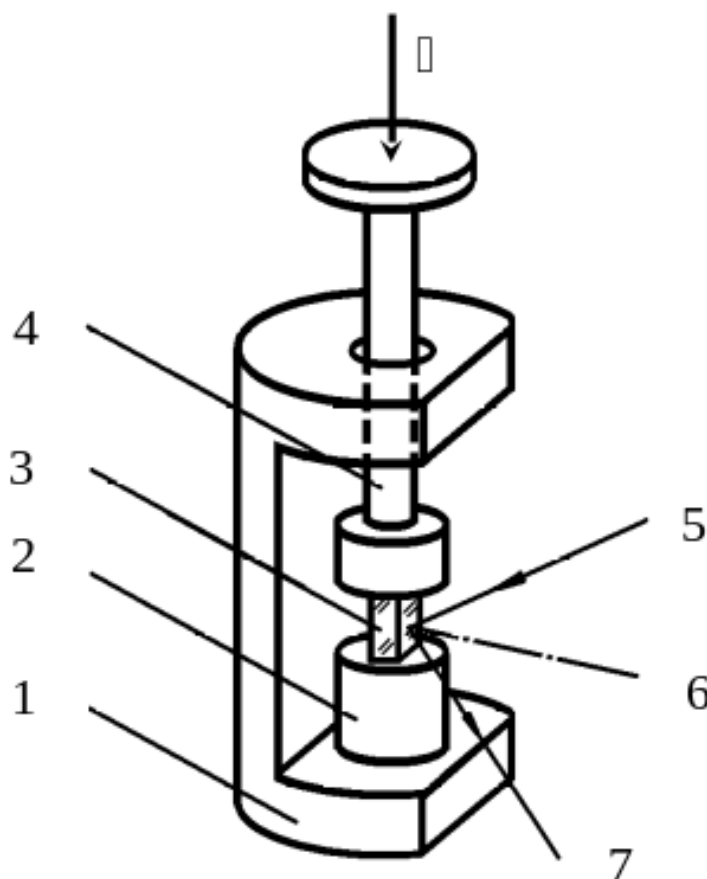


Рис. 2.2. Тримач зразка, який дозволяє створювати на нього одновісний тиск: 1 — металева основа, 2 — підставка під зразок, 3 — досліджуваний кристал, 4 — шток, для створення одновісного тиску, 5 — падаючий промінь, 6 — нормаль до зразка, 7 — відбитий промінь.

лодному стані 6 Ом, а під час горіння він зростає. Приймачем випромінювання є термоелектричний стовпчик з поверхнею 0.5 мм^2 , який поміщено у скляну колбу.

Наші дослідження пролягали в ділянці $700\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. Цей діапазон охоплюють призми LiF і NaCl.

Призму, виготовлену з NaCl дуже часто застосовують на практиці, через те, що вона дає можливість проводити виміри зі задовільною дисперсією у широкій ділянці ІЧ спектру — від 680 до 4000 см^{-1} . Однак найбільш вигідна ділянка застосування призми NaCl лежить нижче 2000 см^{-1} .

Для перевірки градування відлікового пристрою хвильових чисел (см^{-1}) використано спектр поглинання плівки полістиролу. У процесі градування

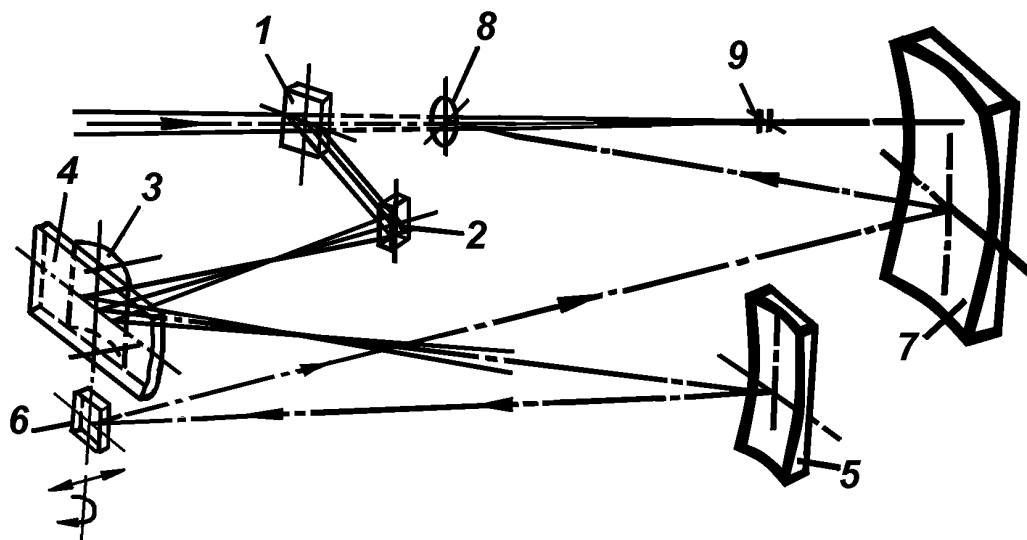


Рис. 2.3. Оптична схема приставки, для дослідження спектрів відбивання: 1,2,6,8 — плоскі дзеркала, 3 — призма ППВВ, 4 — зразок, 5,7 — сферичні дзеркала, 9 — вхідна щілина спектрофотометра.

відбувалося записування спектру півки полістиролу та порівняння результатів з даними про спектри полістиролу, наведеними в літературі. В результаті було виявлено зміщення по всьому спектру на 15 см^{-1} в бік зростання хвильового числа, яке враховувалось у подальших дослідженнях.

Для отримання достовірних результатів також необхідно перевіряти шкалу пропускання. Це зроблено за допомогою нейтральних фільтрів, що дозволило виявити незначні відхилення в допустимих межах.

Спектрограф UR-20 проводить запис лише на паперову стрічку. Для подальших розрахунків результати вимірювань слід занести у комп'ютер, що вносить додаткові похибки у кінцевий результат. З метою уникнення цих незручностей виготовлено узгоджуючий пристрій, який дозволив записувати результати безпосередньо у комп'ютер.

2.3 Методика дослідження п'єзооптичних коефіцієнтів

Для дослідження п'єзооптичного ефекту (ПОЕ) і п'єзооптичних коефіцієнтів (ПОК) використана експериментальна установка на основі однопрохідного інтерферометра Маха–Цендера, зображена на рис. 2.4 [53, 54]. Якщо під дією одновісного тиску на зразок, розміщений в одному з плечей інтерферометра, зміна оптичного шляху досягає $\delta\Delta k = \lambda/2$ ($\lambda = 632.8$ нм — довжина світлової хвилі), то вираз для визначення ПОК π_{im} має вигляд [55, 56]:

$$\pi_{im} = -\frac{\lambda}{n_i^3 \sigma_{im}^o + 2S_{km} \frac{n_i - 1}{n_i^3}}, \quad (2.1)$$

де n_i — показник заломлення, S_{km} — коефіцієнт пружної податливості, $\sigma_{im}^o = \sigma_{im} d_k$ — керуюче напруження, σ_{im} — півхвильове напруження, d_k — товщина зразка в напрямку поширення променя. Геометрія експерименту відповідає індексам i , k та m , які вказують напрямки поляризації і поширення світла та напрямок дії одновісного тиску відповідно.

Вираз 2.1 справедливий для зразка прямих зрізів, коли грані зразка є перпендикулярними до кристалофізичних осей X , Y , Z (осей оптичної індикатриси). Відповідні ПОК π_{im} ($i, m = 1, 2, 3$) називають головними ПОК. Для визначення ПОК π_{44} , π_{55} і π_{66} слід використовувати зразки $X/45^\circ$ -, $Y/45^\circ$ - та $Z/45^\circ$ -зрізів. Формули для визначення цих ПОК наведено в [56, 57]. Наприклад, для умов експерименту $k = \bar{4}$ (напрямок поширення світла), $i = 4$, $m = 4$ отримано вираз:

$$\pi_{22} + \pi_{23} + \pi_{32} + \pi_{33} + 2\pi_{44} = -\frac{4\lambda}{n_4^3 \sigma_{44}^o} + 2(S_{22} + 2S_{23} + S_{33} - S_{44}) \frac{n_4 - 1}{n_4^3}, \quad (2.2)$$

де $\sigma_{44}^o = \sigma_{44} d_{\bar{4}}$ — керуюче напруження, σ_{44} — півхвильове напруження, $d_{\bar{4}}$ — товщина зразка в напрямку $k = \bar{4}$.

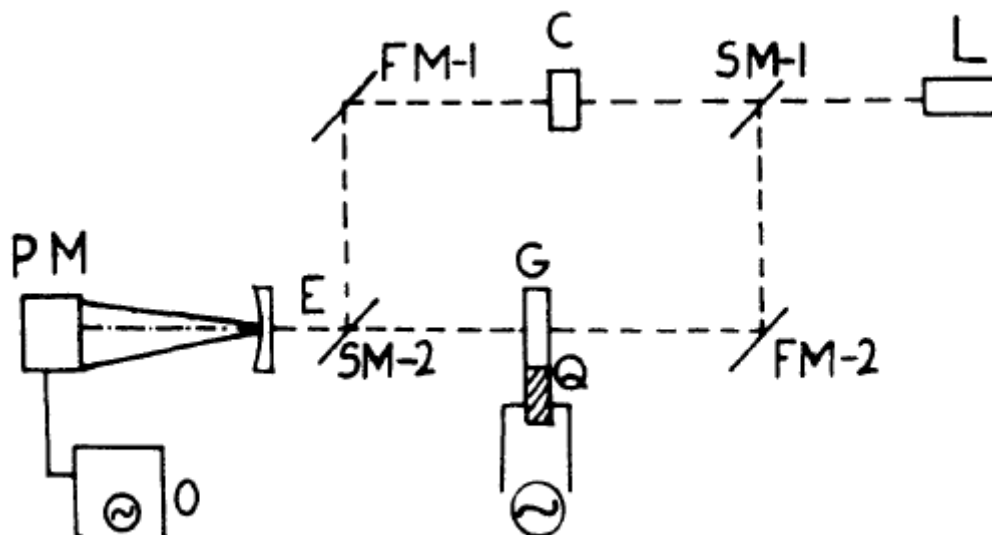


Рис. 2.4. Схема інтерферометричної установки для вивчення ПОЕ в кристалах: L — лазер, $SM - 1, 2$ — напівпрозорі дзеркала, C — скляний компенсатор, $FM - 1, 2$ — відбиваючі дзеркала, G — зразок, Q — кварцевий двигун, PM — фотопомножувач, O — осцилоскоп [54]

Для симетричних умов експерименту ($k = 4, i = \bar{4}, m = \bar{4}$) в [56] отримано вираз, тотожний виразу 2.3 із заміною σ_{44}^o на $\sigma_{\bar{4}\bar{4}}^o$, тобто маємо дві геометрії експерименту для визначення коефіцієнта π_{44} .

На цьому зразку можна визначити також суму ПОК $\pi_{12} + \pi_{13}$. Для цього використовуємо умови експерименту $k = \bar{4}, i = 1, m = 4$, для яких:

$$\pi_{12} + \pi_{13} = -\frac{2\lambda}{n_1^3 \sigma_{14}^o} + (S_{22} + 2S_{23} + S_{33} - S_{44}) \frac{n_1 - 1}{n_1^3}, \quad (2.3)$$

де $\sigma_{14}^o = \sigma_{14} d_{\bar{4}}$ — керуюче напруження, σ_{14} — півхвильове напруження.

Зауважимо, що порівнюючи суму ПОК, що входить в 2.3, із такою ж сумою незалежних ПОК, визначених на зразку прямих зрізів, можемо доводити достовірність цих ПОК і п'єзооптичну ідентичність досліджених зразків.

Аналогічні вирази можна записати для визначення ПОК π_{55} та суми $\pi_{21} + \pi_{23}$ на зразку $Y/45^\circ$ -зрізу, а також для ПОК π_{66} і суми $\pi_{31} + \pi_{32}$ на зразку $Z/45^\circ$ -зрізу. Для цього слід скористатися методом перетину оптичної індикатрисы прямою, яка відповідає напрямку поляризації світла за дії на індикатрису

головних $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ чи зсувних $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$ компонент тензора механічних напружень. Метод детально описаний, наприклад, в роботі [58]. Значно простіше можна записати аналоги виразів 2.3 і 2.4 для зразків $Y/45^\circ$ - та $Z/45^\circ$ -зрізів, використовуючи метод циклічної перестановки індексів. Якщо зробити циклічну перестановку індексів: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 5, \bar{4} \rightarrow \bar{5}$, то можна знайти умови експерименту для визначення ПОК π_{55} : $k = \bar{5}, i = 5, m = 5$. А застосувавши цю ж перестановку індексів до виразу 2.3, отримуємо вираз для визначення ПОК π_{55} :

$$\pi_{11} + \pi_{13} + \pi_{31} + \pi_{33} + 2\pi_{55} = -\frac{4\lambda}{n_5^3 \sigma_{55}^0} + 2(S_{11} + 2S_{13} + S_{33} - S_{55}) \frac{n_5 - 1}{n_5^3}. \quad (2.4)$$

Для дослідження виготовлено зразки у вигляді кубиків із розмірами $\sim 6 \times 6 \times 6$ мм та високою паралельністю оптичних граней: відхилення товщини зразків по усій площі таких граней не перевищує 1–2 мкм. В цьому випадку відсутня похибка визначення π_{im} , зумовлена мікроклиновидністю оптичних граней зразків.

2.4 Основні наближення при розрахунку зонної структури

Вихідним рівнянням для обчислення зонної структури є рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.5)$$

В задачі багатьох тіл оператор Гамільтона набуває вигляду:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.6)$$

де перший доданок відповідає за кінетичну енергію електронів, другий — за взаємне кулонівське відштовхування електронів, третій — за взаємне кулонівське притягання електронів і ядер, четвертий — за кінетичну енергію електронів і п'ятий — за взаємне кулонівське відштовхування ядер [59]. Цей оператор можна також записати у формі суми операторів:

$$\hat{H} = \hat{T}_i + \hat{V}_{ij} + \hat{V}_{iI} + \hat{T}_I + \hat{V}_{IJ}. \quad (2.7)$$

Таке рівняння точно розв'язується в обмеженому числі випадків (для електрона в безкінечній та скінченній потенціальних ямах, атома Гідрогену тощо), а для складніших систем потрібно використовувати різні спеціалізовані підходи (теорію збурень, статистичні методи, і т.д.). Крім того, хвильова функція багатьох тіл тільки в найпростішому випадку поводить, як добуток окремих хвильових функцій (якщо тіла вважати взаємно незалежними).

Наближення, які використовують для спрощення рівняння Гамільтона 2.5 можна поділити на кілька груп:

- наближення для зменшення кількості членів рівняння, щоб спростити його подальше розв'язання;
- наближення для явного запису потенціальної енергії в операторі Гамільтона 2.6, зокрема це стосується доданків, які мають квантову природу;
- аналітичні методи розрахунків.

Основним наближенням для зменшення кількості членів рівняння можна вважати адіабатне наближення (апроксимація Борна–Опенгеймера), яке часто є вихідним при розв'язуванні задач: воно полягає в тому, що, оскільки ядра набагато важчі за електрони, то можна розділити систему на дві підсистеми — легку і важку — і розв'язувати рівняння 2.6 і 2.7 окремо для кожної з них. При чому спершу розв'язуються рівняння для електронів, а потім для

ядер, які рухаються в самоузгодженому полі електронів. У випадку адіабатного наближення енергія має вигляд:

$$E = E_{el} + E_{nuc}, \quad (2.8)$$

а хвильова функція:

$$\psi(\bar{r}, \bar{R}) = \psi_{el}(\bar{r}, \bar{R}) \times \psi_{nuc}(\bar{R}),$$

де \bar{r} і \bar{R} — координати електронів і ядер відповідно.

Також існують методи зменшення кількості електронів, які входять в легку підсистему, так у методі псевдопотенціалів більшість електронів, які входять в ядерний каркас і перебувають на заповнених рівнях, не враховують і представляють за допомогою псевдопотенціалу.

Після використання апроксимації Борна–Опенгеймера можна використовувати наближення для легкої підсистеми, які стосуються потенціальної енергії, наприклад, розглядати рух валентних електронів як рух Фермі-газу вільних електронів. У такому випадку їхні хвильові функції матимуть вигляд плоских хвиль, а в операторі Гамільтона 2.6 залишиться тільки доданок, який відповідає за кінетичну енергію. Це наближення дає змогу пояснити ряд явищ, які спостерігаються в більшості металів, але не дуже підходить для опису напівпровідників та діелектриків [60], крім того вона має труднощі при передбаченні значень коефіцієнту Гола, магнітоопору, термоелектричного поля, температурної залежності електричної провідності змінного струму, не враховуючи фундаментальних питань, які не вирішуються в рамках цієї моделі: від чого залежить кількість електронів провідності та чому не всі елементи є металами [61]?

Оскільки навіть для металів вплив позитивно зарядженого іонного каркасу суттєвий, модель вільних електронів розвивають до моделі слабкозв'язаних електронів — в ній вплив іонного каркасу моделюється слабким періодичним потенціалом, відповідно до теореми Блоха [60, 61].

Існують також наближення, які стосуються не всієї потенціальної енергії, а тільки якогось конкретного її члена, наприклад, доданка, який відповідає за обмінно-кореляційну взаємодію, до його апроксимації існує, як мінімум, три основних підходи: наближення локальної густини (local density approximation, LDA), наближення зваженої густини (weighted density approximation, WDA) і наближення узагальнених градієнтів (generalized gradients approximation, GGA) [59].

Серед аналітичних методів можна виділити, наприклад, апроксимацію Венцеля–Крамерса–Брілюена, а також метод функцій Гріна, теорію збурень, яку часто застосовують (щонайменше застосовували) для отримання наближених розв’язків, а також модель Кроніга–Пенея, наприклад, для задачі руху частинки в періодичному потенціалі.

Якщо бути точним, то важко сказати, що всі названі наближення обов’язково використовуються для обрахунку зонної структури безпосередньо, але в більшості своїй вони в тій чи іншій формі присутні в різних підходах, тому тяжко узагальнити, наскільки той чи інший метод самостійний або навпаки — існує тільки в рамках певної моделі.

2.5 Теорія функціоналу густини

Вихідною точкою теорії функціоналу густини є припущення про те, що будь-яку властивість системи багатьох частинок можна розглядати як функціонал густини заряду (електронної густини) основного стану $n_0(\vec{r})$, тобто, що одна скалярна функція, яка залежить від координат, повністю визначає інформацію для основного стану та всіх збуджених станів.

Наступним кроком для формулювання теорії функціоналу густини було виведення теорем Гогенберга–Кона, які стосуються для будь-якої системи частинок, що взаємодіють, в зовнішньому потенціалі $V_{ext}(\vec{r})$, де гамільтоніан

можна записати

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\bar{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}.$$

2.5.1 Теореми Гогенберга–Кона

Теорема I. Для будь-якої системи частинок, що взаємодіють в зовнішньому потенціалі $V_{ext}(\bar{r})$, це потенціал визначається єдиним чином з точністю до константи густиною заряду основного стану $n_0(\bar{r})$.

Висновок I. Таким чином, якщо гамільтоніан повністю визначений з точністю до константи, то визначені також хвильові функції багатьох тіл для основного і збуджених станів. Тобто, всі властивості системи повністю визначаються тільки густиною заряду основного стану $n_0(\bar{r})$.

Доведення теореми I.

Припустимо, що є два зовнішні потенціали $V_{ext}^{(1)}(\bar{r})$ і $V_{ext}^{(2)}(\bar{r})$, які відрізняються не тільки на константу і які стосуються однієї і тієї ж густини основного стану $n(\bar{r})$. Існування двох зовнішніх потенціалів приводить до існування двох різних гамільтоніанів $\hat{H}^{(1)}$ і $\hat{H}^{(2)}$, які мають різні хвильові функції основного стану $\Psi^{(1)}$ і $\Psi^{(2)}$, які, згідно з гіпотезою, мають однакову густину основного стану $n_0(\bar{r})$. Оскільки $\Psi^{(2)}$ не є основним станом $\hat{H}^{(1)}$, значить

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.9)$$

Строга нерівність означає, що основний стан невироджений. Останній член в 2.9 можна записати

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\bar{r}) - V_{ext}^{(2)}(\bar{r})] n_0(\bar{r}), \end{aligned}$$

тож

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\bar{r}) - V_{ext}^{(2)}(\bar{r})] n_0(\bar{r}). \quad (2.10)$$

З іншого боку, якщо ми трактуватимемо $E^{(2)}$ таким самим чином, ми отримуємо таке ж рівняння, з верхніми індексами, поміняними місцями

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Тепер, якщо ми додамо 2.10 і 2.11, то отримуємо суперечність $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$. Це означає, що не може бути два різних зовнішніх потенціали, які відрізняються більш, ніж на константу, які стосуються густини заряду одного і того ж невиродженого стану. Отже, густина єдиним чином визначає зовнішній потенціал з точністю до константи. В принципі, хвильову функцію будь-якого стану можна отримати, якщо розв'язати рівняння Шредінгера з цим гамільтоніаном. Серед усіх розв'язків для певної густини, хвильова функція основного стану відповідає найменшій енергії.

Теорема II. Універсальний функціонал для енергії $E[n]$ від густини $n(\vec{r})$ можна визначити єдиним чином для будь-якого зовнішнього потенціалу $V_{ext}(\vec{r})$. Для будь-якого конкретного зовнішнього потенціалу $V_{ext}(\vec{r})$ точна енергія основного стану є глобальним мінімумом цього функціоналу, і густина, за якої цей мінімум досягається, є точною густиною заряду основного стану $n_0(\vec{r})$.

Висновок II. Тільки функціоналу $E[n]$ достатньо для визначення точної густини та енергії основного стану. В загальному випадку, збуджені стани електронів мають визначатися з інших міркувань. Проте, робота Мерміна показала, що властивості для тіла, яке перебуває в температурній рівновазі, так як питома теплоємність, визначаються безпосередньо з функціоналу густини для вільної енергії.

Доведення теореми II.

Оригінальне доведення Гогенберга–Кона обмежене густинами $n(\vec{r})$, які є густинами основного стану гамільтоніану для електронів для деякого зовнішнього потенціалу $V_{ext}(\vec{r})$. Такі густини називаються « V -представленням». Це визначає простір можливих густин, в якому можна збудувати

функціонали густини. Оскільки всі властивості, такі як кінетична енергія тощо, визначаються єдиним чином для заданої густини заряду $n(\bar{r})$, будь-яку таку властивість можна розглядати як функціонал $n(\bar{r})$, включно з функціоналом для повної енергії

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\bar{r})n(\bar{r}) + E_{II} = \\ &= F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\bar{r})n(\bar{r}) + E_{II}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

де E_{II} є енергією взаємодії ядер. Функціонал $F_{HK}[n]$, визначений в 2.12, включає всі внутрішні енергії, кінетичну та потенціальну енергій, системи електронів, що взаємодіють,

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n],$$

який має бути універсально (однаковим чином для всіх систем електронів, незалежно від зовнішнього потенціалу $V_{ext}(\bar{r})$) складений, так як кінетична енергія і енергія взаємодії частинок є функціоналами тільки густини.

Розглянемо систему з густиною основного стану $n^{(1)}(\bar{r})$ відповідно до зовнішнього потенціалу $V_{ext}^{(1)}(\bar{r})$. Функціонал Гогенберга-Кона рівний очікуваній величині гамільтоніана в єдиному основному стані, який має хвильову функцію $\Psi^{(1)}$

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle.$$

Тепер розглянемо іншу густину $n^{(2)}(\bar{r})$, яка відповідає іншій хвильовій функції $\Psi^{(2)}$. Отже, енергія $E^{(2)}$ цього стану більша, ніж $E^{(1)}$, тож

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}.$$

Таким чином, ця енергія, отримана з 2.12 через члени функціоналу Гогенберга-Кона, обрахована для точної густини заряду основного стану $n_0(\bar{r})$ є обов'язково меншою, ніж значення енергії для будь-якої іншої густини $n(\bar{r})$.

Отже, якщо відомий функціонал $F_{HK}[n]$, тоді мінімізуючи повну енергію системи 2.12, відповідно до варіацій функції густини $n(\bar{r})$, можна знайти точну густину та енергію основного стану.

Теореми Гогенберга–Кона, фактично, замикають причинно-наслідкове коло: виявляється, що зовнішній потенціал не просто визначає густину заряду основного стану, але і визначає єдиним чином, тобто, ми не тільки можемо його вивести з функції густини заряду, але і вважати, що він породжений цією функцією, що має фізичний зміст.

2.5.2 Підхід Кона–Шема

Підхід Кона–Шема стосується іншої сторони цієї проблеми: замінити складну систему багатьох тіл допоміжною системою, яка розв'язується простіше. Оскільки невідомо, якою має бути ця допоміжна система, Кон і Шем припустили, що основний стан вихідної системи багатьох тіл, що взаємодіють, мав би дорівнювати основному стану якоїсь системи тіл, що не взаємодіють. Така система розв'язуватиметься, а вся ігнорована взаємодія тіл упакується в обмінно-кореляційний функціонал густини. В такому випадку, гамільтоніан допоміжної системи повинен містити звичайний оператор кінетичної енергії та ефективний локальний потенціал $V_{eff}^\sigma(\bar{r})$, що діє на електрон зі спіном σ в точці \bar{r} ¹. Допоміжний гамільтоніан матиме вигляд:

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^\sigma(\bar{r}).$$

Враховуючи спінову координату, густину заряд допоміжної системи можна записати

$$n(\bar{r}) = \sum_{\sigma} n(\bar{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\Psi_i^\sigma(\bar{r})|^2,$$

¹Локальність потенціалу не є обов'язковою, а тільки корисним спрощенням.

кінетична енергія T_s вільних частинок

$$T_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\nabla \Psi_i^{\sigma}|^2,$$

і енергія Гартрі

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\bar{r})n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|}.$$

Тоді функціонал Гогенберга–Кона 2.12 для системи тіл, які взаємодіють, можна переписати так:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\bar{r} V_{ext}(\bar{r})n(\bar{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n]. \quad (2.13)$$

Всі ефекти обміну та кореляції містяться в обмінно-кореляційній енергії E_{xc} . Враховуючи, що мова йде про одну і ту ж густину заряду, відповідно, повну енергію, якщо порівняти вирази 2.12 і 2.13, то можна отримати записати обмінно-кореляційну енергію $E_{xc}[n]$ як функціонал густини:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) = \\ &= \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n]. \end{aligned}$$

Як можна було передбачити, обмінно-кореляційна енергія — це різниця між кінетичною і внутрішньою енергіями взаємодії системи багатьох тіл, які взаємодіють та допоміжної системи тіл, які не взаємодіють, де електрон-електронна взаємодія замінена енергією Гартрі. Використовуючи варіаційний принцип до функціонал Кона–Шема можна отримати рівняння Кона–Шема у шрьодінгерівському вигляді:

$$(H_{KS}^{\sigma} - \epsilon_i^{\sigma})\Psi_i^{\sigma}(\bar{r}) = 0, \quad (2.14)$$

де ϵ_i^{σ} — власні значення, H_{KS} — ефективний гамільтоніан

$$H_{KS}^{\sigma}(\bar{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\bar{r}), \quad (2.15)$$

в якому

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma(\bar{r}) &= V_{ext}(\bar{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\bar{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\bar{r}, \sigma)} = \\ &= V_{ext}(\bar{r}) + V_{Hartree}(\bar{r}) + V_{xc}^\sigma(\bar{r}). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Рівняння 2.14, 2.15 і 2.16 також відомі як рівняння Кона–Шема [59].

2.5.3 Обмінно-кореляційна енергія

На відміну від інших членів потенціальної частини гамільтоніану системи багатьох частинок 2.13 має не класичну, а квантову природу. Обмінна взаємодія виникає через те, що хвильова функція при перестановці місцями двох електронів може змінювати свою поведінку, ставати з симетричної антисиметричною або навпаки. Кореляційна взаємодія з'являється через те, що правило заборони Паулі змушує електрони триматися одне від одного подалі, що можна приблизно трактувати як відштовхування між ними. Через вплив цих ефектів навколо електрона утворюється обмінно-кореляційна діра в електронній густині.

Підхід Кона–Шема дозволяє зібрати ці два доданки в один, визначення якого стає ключовим для явного формулювання гамільтоніану 2.13 і його подальшого розв'язання.

Точний вираз для обмінно-кореляційної енергії з точки зору парної кореляційної функції має вигляд [62]:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \int \int d\bar{r} d\bar{r}' \frac{n(\bar{r})n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \bar{g}[n, \bar{r}, \bar{r}'] = \\ &= \int \int d\bar{r} d\bar{r}' \frac{n(\bar{r})\bar{n}_{xc}[n, \bar{r}, \bar{r}']}{|\bar{r} - \bar{r}'|}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

де \bar{g} — це середня константа зв'язку (coupling constant average) парної кореляційної функції електронного газу, а \bar{n}_{xc} — константа зв'язку усередненої обмінно-кореляційної діри.

Існує три основні наближення, які використовують для спрощення виразу 2.17 і запису в явному вигляді обмінно-кореляційної енергії:

- Наближення локальної густини (Local Density Approximation, LDA), в якому використовується така заміна:

$$n(\bar{r}')\bar{g}[n, \bar{r}, \bar{r}'] \rightarrow n(\bar{r})\bar{g}^h(n(\bar{r}), |\bar{r} - \bar{r}'|),$$

де \bar{g}^h є функцією \bar{g} однорідного електронного газу;

- Наближення зваженої густини (Weighted Density Approximation, WDA), який намагається позбутися локальності, вводячи модельну функцію \bar{g}^w :

$$n(\bar{r}')\bar{g}[n, \bar{r}, \bar{r}'] \rightarrow n(\bar{r}')\bar{g}^w(\bar{n}(\bar{r}), |\bar{r} - \bar{r}'|),$$

де $\bar{n}(\bar{r})$ є зваженою густиною, яка визначається за таким правилом:

$$\int d\bar{r}' n(\bar{r}') [\bar{g}^w(\bar{r}, |\bar{r} - \bar{r}'|) - 1] = -1;$$

- Наближення узагальненого градієнта (Generalized Gradient Approximation, GGA) — вводяться як LDA, але локальна функція включає не тільки густину (чи спінові густини в LSDA (Local Spin Density Approximation)), але також локальний градієнт густини (або градієнти спінових густин).

2.5.4 Розв'язування рівнянь Кона–Шема

Самоузгоджена процедура розв'язування рівнянь Кона–Шема має такий вигляд [59, 62]:

1. Попереднє припущення про вигляд електронної густини n .
2. Обрахунок ефективного потенціалу (потенціалу Кона–Шема):

$$V_{KS}^\sigma = V_{ext}(\hat{r}) + V_{Hartree}[n] + V_{xc}[n].$$

3. Безпосереднє розв'язування рівняння Кона–Шема:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^\sigma \right] \Psi_i^\sigma(\hat{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\hat{r}).$$

4. Обрахунок електронної густини:

$$n^\sigma(\hat{r}) = \sum_i f_i^\sigma |\Psi_i^\sigma(\hat{r})|^2.$$

5. Якщо різниця вхідної та вихідної електронних густин недостатня, то вихідна густина подається як вхідна на крок 2, в іншому випадку переходимо до наступного кроку.

6. Обрахунок вихідних величини: енергія, сили, власні значення тощо.

Хвильові функції, які входять у рівняння Кона–Шема 2.14 (т.зв. орбіталі Кона–Шема) можна розкласти за вибраним базисом:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_\alpha c_{i\alpha} \psi_\alpha(\vec{r}),$$

де $\psi_\alpha(\vec{r})$ — функції базису, а $c_{i\alpha}$ — відповідні коефіцієнти. Ці коефіцієнти будуть єдиними змінними в задачі, і в такому випадку розв’язком рівняння 2.14 стануть такі $c_{i\alpha}$, для яких значення повної енергії буде мінімальним.

Тоді рівняння Кона–Шема 2.14 можна переписати в матричному вигляді (і отримати секулярне рівняння):

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0, \quad (2.18)$$

де \mathbf{H} — матриця гамільтоніана Кона–Шема, \mathbf{S} — матриця перекриття, а \mathbf{c}_i — вектор коефіцієнтів. Тобто, фактично, розв’язування рівняння Кона–Шема 2.14 перетворюється в розв’язування матричного рівняння 2.18, що є більш-менш зрозумілим з точки зору лінійної алгебри [62].

2.6 Алгоритми оптимізації кристалічної структури

Задача оптимізації в загальному випадку полягає в знаходженні стаціонарних точок функції, де її перша похідна дорівнюватиме нулю. Ця точка буде

мінімумом, якщо всі другі похідні функції додатні, або максимумом, якщо всі другі похідні — від'ємні. У випадку, якщо другі похідні в певному напрямку від'ємні, а в решті додатні, ми маємо справу з сідловою точкою. Найменший мінімум серед набору мінімумів називається глобальним мінімумом, решта — локальними мінімумами, аналогічно для максимумів.

У випадку оптимізації кристалічної структури, функцією, мінімум якої шукають, є залежність енергії E системи від розміщення її атомів, т. зв. поверхня потенціальної енергії. Відповідні похідні першого порядку $-\frac{\partial E}{\partial \vec{r}}$ мають зміст сил, які діють між атомами, тобто, фактично, ми знаходимо таке взаємне розташування атомів, коли ці сили мінімальні (дорівнюють нулю в граничному випадку).

Якщо координати входять в функції енергії квадратично, пошук стаціонарних точок зводиться до розв'язування лінійних рівнянь за допомогою стандартних матричних технік. У випадку нелінійної залежності використовують ітеративні методи, які, в свою чергу, діляться на методи пошуку мінімумів і методи пошуку сідлових точок. Зазвичай, критеріями досягнення мінімуму виступає значення градієнта або зміна значення функції між двох ітерацій (якщо ці значення менші, ніж певне порогове значення, значить, оптимізація функції досягнена) [63]. Але варто врахувати також те, що вищенаведені критерії працюють тільки для гладких функцій (тобто, функцій, які мають перші та другі похідні), і не виконуються для негладких (non-smooth) функцій.

В математичному плані, методи оптимізації зазвичай оперують матрицями, векторами, векторними просторами, градієнтами (вектор перших похідних по векторній функції) і матрицями Гесе (Hessian matrix) (матриця других похідних по векторній функції), лінійними функціями та рядами Тейлора [64].

Найпростішим підходом є мінімізація кожної окремої змінної, тоді як решта змінних залишаються сталими, але у випадку, якщо ці змінні не є взаємно незалежними, потрібно проходитися набором змінних кілька разів, що непра-

критично для функцій з великою кількістю змінних. У симплекс-методі зі значень функції в просторі параметрів будується правильний багатогранник (симплекс) з $n + 1$ вершиною для n -вимірному простору, який може стискатися чи розширюватися для покращення збіжності. Цей багатогранник рухається в просторі параметрів, поки не досягне мінімуму; його рух відбувається таким чином: відносно вершини, в якій значення функції серед інших вершин найменша, на одній ітерації, відбувається відображення багатогранника на наступній ітерації [64]. Пізніше метод був розширений і для неправильних багатогранників. Щоправда, такий метод, хоч він і більш ефективний, ніж метод мінімізації кожної змінної по черзі, занадто повільний для багатовимірних функцій. Тому цими методами, які виражають загальні підходи, не користуються.

Існує три найбільш широкоживаних методів оптимізації для пошуку мінімуму:

- Метод найкрутішого спуску (steepest descent): насправді, він схожий на метод мінімізації кожної змінної по черзі, тобто, оцінювання функції в якомусь певному напрямку (line search), але тут рух відбувається за іншим принципом — якщо градієнт вказує напрямок найбільшого зростання функції, то, слідуючи в протилежному напрямку (напрямку від'ємного градієнта), можна отримати мінімум. Серед його переваг те, що кожна наступна ітерація завжди даватиме менше значення функції, а, отже, цей ітеративний рух збіжний і в якийсь момент мінімум буде досягнуто (що є досить рідкісною характеристикою). Інша перевага полягає в тому, що він простий у реалізації, а для розрахунку наступного кроку потрібна тільки наявність в пам'яті значення градієнта з попереднього кроку і нічого більше. З іншого боку, хоч метод найкрутішого спуску непогано себе проявляє в місцях, які далеко від точки мінімуму, але його рух суттєво сповільнюється в області, близькій до точки мінімуму; фактично, цим

методом неможливо досягнути точного мінімуму, тільки безкінечно наближається до нього. Крім того, з цього видно, що метод найкрутішого спуску погано проявлятиме себе для лінійних функцій, де кривизна однакова, але досить непогано поводить себе у випадку квадратичних функцій. А також існує проблема того, що кожен наступний пошук напрямку завжди перпендикулярний попередньому, навіть, якщо напрямок градієнта вказує в іншу сторону, і виходить, що метод сам відмінює частину роботи, яку робить. Тому цей метод зазвичай використовують, як допоміжний, при складніших алгоритмах [63][64].

$$\bar{d}^{(k)} = -\bar{g}^{(k)} + \beta^{(k)}\bar{d}^{(k-1)},$$

- **Методи сполучених градієнтів (conjugate gradients):** пошук по напрямку проводиться не вздовж поточного градієнта, а вздовж лінії, яка є певним чином сполученням попередніх напрямку пошуку. Перша ітерація аналогічна до першої ітерації методу найкрутішого спуску, але наступні ітерації проводяться не вздовж від'ємного градієнта, а вздовж лінії, яка визначається, як суміш від'ємного градієнта і напрямку попереднього пошуку, де $\bar{d}^{(k)}$ та $\bar{d}^{(k-1)}$ — це поточний і попередній напрямки пошуку мінімуму, $g^{(k)}$ — поточний градієнт, а $\beta^{(k)}$ — коефіцієнт змішування, які визначаються по-різному в різних методах (Флетчера–Рівза, Полака–Ріб'єра, Гестенеса–Стіфеля тощо). В такій формі методи сполучених градієнтів покликані вирішувати проблему з відмінювання частини проробленої роботи, характерну для методу найкрутішого спуску, зберігаючи його переваги (хоча тепер доводиться зберігати не тільки поточне значення градієнта, а і попереднє, але зараз це не дуже велика проблема). Проте, для неквадратичних функцій властивість збіжності не виконується, крім того, в реальних розрахунках доводиться вручну перезапускати алгоритм (тобто, прирівнювати до нуля β) протягом оптимізації, а також методи сполучених градієнтів

не можуть досягнути точного значення мінімуму, тільки наближатися до нього.

- Метод Ньютона–Рафсона: у цьому методі функцію розкладають в ряд Тейлора з точністю до другого порядку біля точки $\bar{x}^{(k)}$:

$$f(\bar{x}^{(k)} + \bar{\delta}) \approx q^{(k)}(\bar{\delta}) = f^{(k)}(\bar{x}_0) + \bar{g}^{(k)T} \bar{\delta} + \frac{1}{2} \bar{\delta}^T \mathbf{G}^{(k)} \bar{\delta},$$

де $\bar{\delta} = \bar{x} - \bar{x}^{(k)}$, $q^{(k)}$ — квадратична апроксимація для k -ої ітерації, $\bar{g}^{(k)T}$ — транспонований вектор-рядок градієнта, а $\mathbf{G}^{(k)}$ — матриця Гесіана (тобто, матриця других похідних функції $f(\bar{x})$). Тоді наступний крок $x^{(k+1)}$ береться як $x^{(k)} + \delta^{(k)}$, де $\bar{\delta}^{(k)}$ є мінімумом $q^{(k)}(\bar{\delta})$. Метод вимагає, щоб нульова, перша і друга похідні можна було розрахувати в довільній точці. Також, через те, що $q^{(k)}(\bar{\delta})$ є мінімумом тільки, якщо $\mathbf{G}^{(k)}$ є додатньою, метод можна використовувати тільки за таких умов. В такому випадку $\bar{\delta}^{(k)}$ визначається з умови, що $\nabla q^{(k)}(\bar{\delta}^{(k)}) = 0$, тож k -ий крок методу Ньютона–Рафсона можна записати таким чином

а. розв'язати рівняння $\mathbf{G}^{(k)} \bar{\delta} = -\bar{g}^{(k)}$ для $\bar{\delta} = \bar{\delta}^{(k)}$,

б. задати $\bar{x}^{(k+1)} = \bar{x}^{(k)} + \bar{\delta}^{(k)}$.

Крок а. вимагає розв'язання системи лінійних рівнянь розмірності $n \times n$, зазвичай її розв'язують факторизацією $\mathbf{G} = \mathbf{L}\mathbf{D}\mathbf{L}^T$, де матриці \mathbf{L} і \mathbf{D} — нижня трикутна і діагональна, відповідно, що дозволяє також перевіряти умову на додатність матриці Гесе. Це вимагає $\frac{1}{6}n^3 + O(n^2)$. Звичайний метод Ньютона може не дуже підходити для загальних цілей, так як $\mathbf{G}^{(k)}$ може не бути додатньою на далекій відстані від точки мінімуму, крім того функція $f^{(k)}$ може не спадати. Тому цей метод розширюють до методу Ньютона з пошуком по напрямку, де напрямок визначають за формулою:

$$\bar{d}^{(k)} = -\mathbf{G}^{(k)-1} \bar{g}^{(k)}.$$

Щоправда, в такому випадку залишається проблема з тим, що $\mathbf{G}^{(k)}$ не буде додатньою. Тому, як варіант, можна користуватися методом найкрутішого спуску у випадках, коли матриця Гесе не відповідає цій умові, а потім переходити до методу Ньютона–Рафсона, коли метод найкрутішого спуску почне сповільнювати свій рух. Існують і інші модифікації методу Ньютона–Рафсона, наприклад, Мюрея, Гебдена, Фіако–МакКорміка, Флетчера–Фрімана, МакКорміка–Голдфарба тощо; а також квазі-ньютонівські методи з іншим підходом до матриць Гесе [64];

- Квазі-ньютонівські методи: це методи типу Ньютона з пошуком по напрямку, де матриця $\mathbf{G}^{(k)-1}$ апроксимується симетричною додатною матрицею $\mathbf{H}^{(k)}$, яка коректується або перевизначається з кожним кроком. k -ий крок в загальному випадку має вигляд

а. задати $\bar{d}^{(k)} = -\mathbf{H}^{(k)}\bar{g}^{(k)}$;

б. пошук по напрямку $\bar{d}^{(k)}$ за формулою $\bar{x}^{(k+1)} = x^{(k)} + \alpha^{(k)}\bar{d}^{(k)}$;

в. перерахунок $\mathbf{H}^{(k)}$ до $\mathbf{H}^{(k+1)}$.

Вихідна матриця $\mathbf{H}^{(1)}$ може бути довільною симетричною і додатною, тому зазвичай її визначають як одиничну матрицю. Перевагами квазі-ньютонівського методу (порівняно з методом Ньютона–Рафсона) полягають в тому, що, по-перше, для обрахунку потрібні тільки перші похідні, по-друге, $\mathbf{G}^{(k)}$ може бути невизначеною, так як $\mathbf{H}^{(k)}$ додатна визначена, і, по-третє, вимагає $O(n^2)$ множень на крок (n^3). Але основна цікавість метод міститься в формулі перерахунку $\mathbf{H}^{(k)}$ в $\mathbf{H}^{(k+1)}$, який можна проводити по-різному, хоча бажано, щоб формула задовільняла дві вимоги: підтримувала матрицю $\mathbf{H}^{(k)}$ наближеною до $\mathbf{G}^{(k)-1}$; і виконувалось рівняння

$$\mathbf{H}^{(k+1)}\bar{\gamma}^{(k)} = \bar{\delta}^{(k)},$$

де $\bar{\delta}^{(k)} = \alpha^{(k)} \bar{d}^{(k)} = \bar{x}^{(k+1)} - \bar{x}^{(k)}$, а $\bar{\gamma}^{(k)} = \bar{g}^{(k+1)} - \bar{g}^{(k)}$, ця рівняння також називають квазі-ньютонівською умовою. Існують різні способи задовільнити цю умову. Наприклад, у методі Девідсона–Флетчера–Пауела:

$$\mathbf{H}_{DFP}^{(k+1)} = \mathbf{H}^{(k)} + \frac{\bar{\delta} \bar{\delta}^T}{\bar{\delta}^T \bar{\gamma}} - \frac{\mathbf{H}^{(k)} \bar{\gamma} \bar{\gamma}^T \mathbf{H}^{(k)}}{\bar{\gamma}^T \mathbf{H}^{(k)} \bar{\gamma}},$$

відома, як формула Девідсона–Флетчера–Пауела. Цей метод свого часу показав себе краще, ніж методи найкрутішого спуску і сполучених градієнтів. Інші важлива формула — формула Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шано має вигляд:

$$\mathbf{H}_{BFGS}^{(k+1)} = \mathbf{H}^{(k)} + \left(1 + \frac{\bar{\gamma}^T \mathbf{H}^{(k)} \bar{\gamma}}{\bar{\delta}^T \bar{\gamma}} \right) \frac{\bar{\delta} \bar{\delta}^T}{\bar{\delta}^T \bar{\gamma}} - \left(\frac{\bar{\delta} \bar{\gamma}^T \mathbf{H}^{(k)} + \mathbf{H}^{(k)} \bar{\gamma} \bar{\delta}^T}{\bar{\delta}^T \bar{\gamma}} \right).$$

Формула Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шано працює, можливо, навіть краще, ніж формула Девідсона–Флетчера–Пауела і вважається (хоча це питання спірне) "найкращим" квазі-ньютонівським методом² [64].

2.7 Результати та висновки до розділу 2

1. Змонтовано установку для вирощування кристалів з сольового розчину методом повільного випаровування. Вирощено кристали $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ хорошої оптичної якості.
2. Освоєно методику розрахунку зонної структури, густин станів (повної та парціальних), спектри оптичних властивостей та діелектричних проникності в рамках теорії функціоналу густини.
3. Освоєно методику вимірювання інфрачервоних спектрів відбивання механічного вільного та одновісного затиснутого кристалів.

²дискусія щодо цього якраз і наведена в книзі Флетчера Practical Methods of Optimization, в розділі 3.5.1

4. Вимірювання показників заломлення проводилося з використанням методу Обреїмова. Вимірювання двопроменезаломлення в околі фазового переходу проводилися за допомогою методу Сенармона, тому у відповідних графіках фігурують відносні «прирости двопроменезаломлення», а не абсолютні значення.
5. Освоєно методику вимірювання п'єзооптичних коефіцієнтів за допомогою інтерферометра Маха–Цендера.

РОЗДІЛ 3

ЗОННА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ ФТОРБЕРИЛАТУ АМОНІЮ

3.1 Параелектрична фаза

3.1.1 Кристалічна структура

Розрахунок електронної структури та фізичних властивостей кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ проводили за допомогою програми CASTEP [65], яка заснована на теорії функціоналу густини (DFT) [66, 67]. Метод, реалізований у програмі, поєднує підхід псевдопотенціалу разом із плоскими хвилями, що робить його швидким і широко використовуваним у хімії та фізиці твердого тіла. Для опису іонного ядра використано ультрам'який псевдопотенціал. Для валентних електронів використано наступну електронну конфігурацію: $\text{H } 1s^1$; $\text{Be } 2s^2$; $\text{N } 2s^2 2p^3$; $\text{F } 2s^2 2p^5$. Гранична енергія, яка контролює кількість плоских хвиль, була встановлена на рівні 400 еВ. Інтегрування по 1-ій зоні Бріллюена проводилося в точках k -сітки $3 \times 3 \times 2$, вибраних за схемою Монкхорста–Пака [68]. Значення енергії відсікання та k -сітки, використані для розрахунків, були отримані з попередніх тестів збіжності. Розв'язок рівнянь Кона–Шема є самоузгодженим у методі. Самоузгоджену процедуру виконували до досягнення попередньо встановленого критерію 2×10^{-7} еВ. Для опису квантових ефектів обміну та кореляції використано узагальнену градієнтну апроксимацію (GGA) разом із параметризацією Пердью–Берке–Ернзерхофа (PBE) [69]. Метод добре перевірено на ряді ізоморфних до ФБА кристалів групи A_2BX_4 , показуючи хорошу

узгодженість розрахункових результатів з наявними експериментальними даними (див., наприклад, посилання [70]). Кристалічна структура була оптимізована перед розрахунками електронної структури та фізичних властивостей. Для оптимізації експериментальної структури було застосовано алгоритм Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно (BFGS) [71]. Процедуру проводили з таким критерієм збіжності: максимальна сила 3×10^{-2} еВ/Å; максимальне напруження 5×10^{-3} ГПа; максимальне зміщення атомів 1×10^{-4} Å.

По-перше, розглянемо структурні особливості ізоморфного ФБА кристала сульфату амонію (СА), фізичні властивості якого є набагато більш вивченими. Кристалічна структура сполуки СА у фазі кімнатної температури $[\text{NH}_4]_2[\text{SO}_4]$ rt, oP28,62 [72] така ж, як і в низькотемпературній фазі $[\text{NH}_4]_2[\text{SO}_4]$ lt, oP36,33 [73] і може бути представлена як стек іонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ (помаранчеві тетраедри) та $[\text{NH}_4]^+$ (блакитні тетраедри). Відповідно, друге координаційне оточення (ДКО [74]) атомів аніонів для цих сполук має форму гексагонального аналога кубоктаедра, представленого на рис. 3.1. Як видно з рис. 3.1, найближче координаційне оточення (НКО [74]) атомів аніонів в обох сполуках має форму деформованої тригональної призми з одним додатковим атомом біля бічної грані.

Структура сполуки ФБА $[\text{NH}_4]_2[\text{BeF}_4]$ rt, oP28,62 [17] або її розщепленої версії $[\text{NH}_4]_2[\text{BeF}_4]$, oP76,62 [75] представлена подібним другим координаційним оточенням і найближчою координацією оточення для атомів аніонів. Зі зниженням температури відбувається зниження симетрії в однакових просторових груп як у $[\text{NH}_4]_2[\text{BeF}_4]$ lt, oP56,33 [17], так і у відповідному сульфаті. Як видно з НКО атомів катіонів у ДКО аніонів кристалів $[\text{NH}_4]_2[\text{BeF}_4]$ rt та $[\text{NH}_4]_2[\text{SO}_4]$ rt (рис. 3.2), при майже однакових іонних радіусах F^- та O^{2-} між-атомні відстані F–H зменшені порівняно з відповідними відстанями O–H. Це може свідчити про різні умови розташування катіонів $[\text{NH}_4]^+$ в межах одного типу аніонних підґраток, що можна простежити на прикладі досліджених

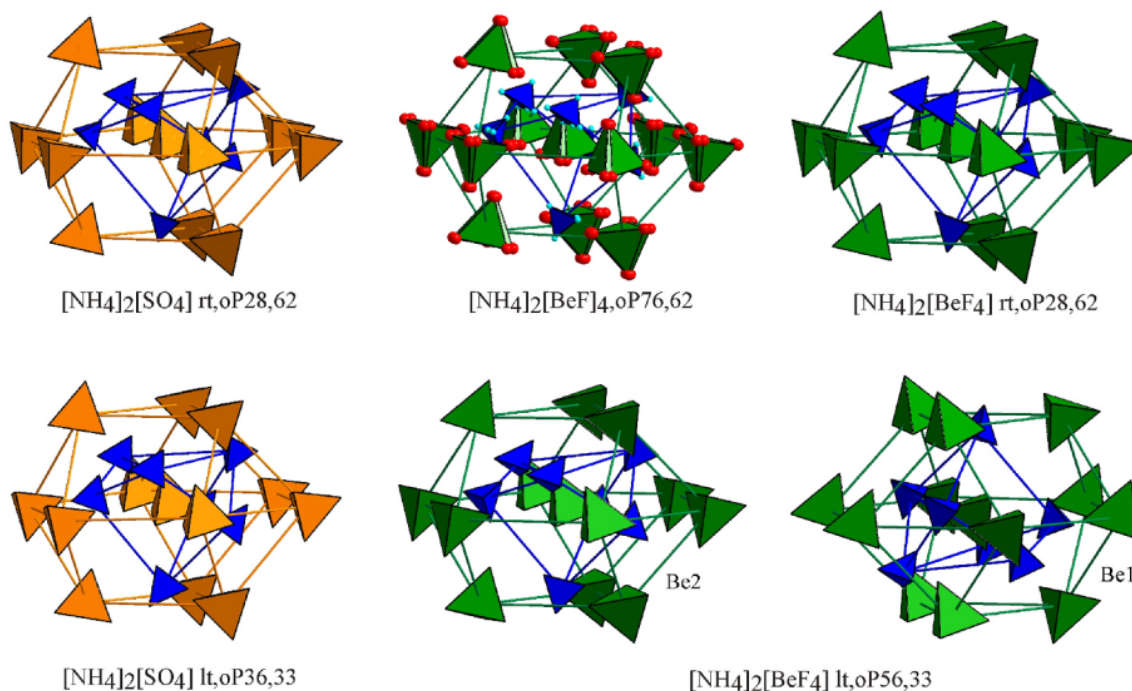


Рис. 3.1. Стекінг атомів у межах ДКО у структурі сполук $[\text{NH}_4]_2[\text{SO}_4]$ та $[\text{NH}_4]_2[\text{BeF}_4]$

фізичних властивостей матеріалів на основі цих сполук.

Перед розрахунком електронних параметрів, таких як густина станів і зонно-енергетична структура, а також інших фізичних властивостей матеріалу, проводилася обов'язкова геометрична оптимізація структури. У даній роботі виконано повну геометричну оптимізацію, яка включає пошук рівноважних параметрів ґратки та координат атомів, які відповідають основному стану системи. Під час процедури оптимізації симетрія елементарної комірки була обмежена. Параметри кристалічної ґратки кристала фторберилату амонію, отримані методом геометричної оптимізації, наведені в табл. 3.1. Тут для порівняння наведено експериментальні дані рентгеноструктурного аналізу, взяті з літератури [17].

Як видно з табл. 3.1, оптимізовані за допомогою GGA функціональні параметри кристалічної ґратки близькі до експериментальних. Для оптимізованої геометрії спостерігається завищення параметрів решітки і, як наслідок, збільшення об'єму комірки. Раніше таке завищення спостерігалось для кристалів LiNH_4SO_4 [70], K_2SO_4 [76], $\text{LiNaMo}_9\text{O}_{30}$ [77] та ін., і його можна віднести до

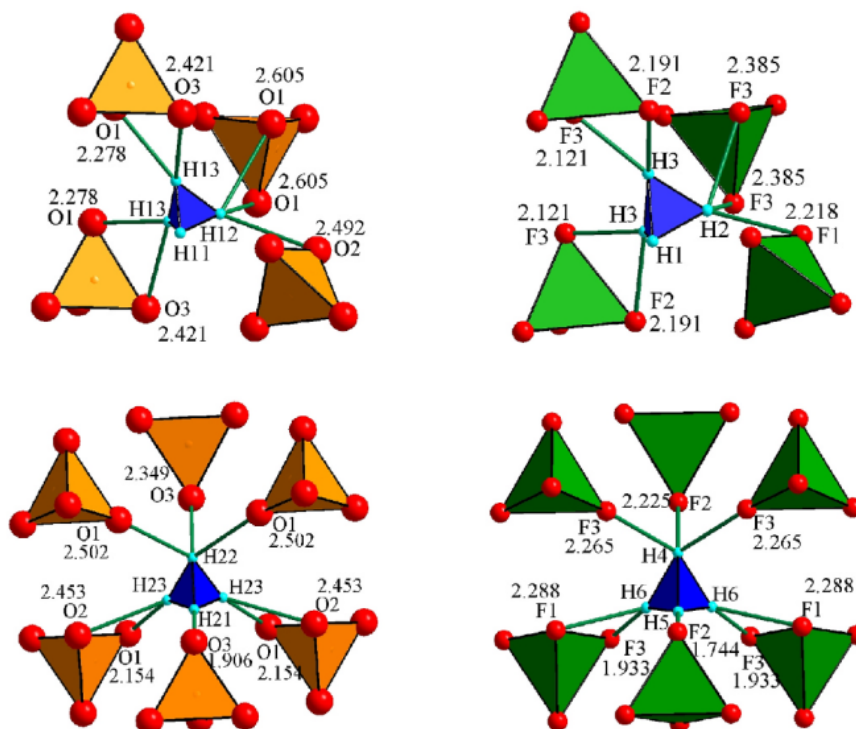


Рис. 3.2. НКО атомів катіонів у складі ДКО аніонів у структурі сполук $[\text{NH}_4]_2[\text{SO}_4]$ rt та $[\text{NH}_4]_2[\text{BeF}_4]$ rt.

Табл. 3.1: Експериментальні та оптимізовані параметри елементарної комірки кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в параелектричній фазі.

Параметр	Експеримент [17]	Розрахунок (GGA)
Номер просторової групи	62	62
a , Å	7.531	7.587
b , Å	5.874	6.830
c , Å	10.399	10.941
V , Å ³	460.02	566.95
Z	4	4

загальної характеристики оптимізації на основі GGA. Параметр ґратки a кристала ФБА майже збігається з експериментальними даними (відхилення $< 1\%$). Параметри b і c демонструють більше відхилення, 16% і 5% , відповідно. Це може вказувати на сильну взаємодію між іонами в напрямку a -параметра, тоді як найслабші зв'язки лежать вздовж b -параметра, що призводить до деформації елементарної комірки у відповідному напрямку. Загальне відхилення об'єму решітки оптимізованої кристалічної структури становить 23% .

Структура електронної зони визначає більшість фізичних процесів у матеріалах. Її вивчення є корисним для пояснення та інтерпретації вже отриманих експериментальних результатів ФБА. Для розрахунку зонної структури за вихідні дані були взяті оптимізовані структурні параметри кристала (процедура оптимізації описана вище). Зонну структуру $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ розраховано в точках високої симетрії зони Бріллюена та вздовж ліній, що з'єднують їх у напрямку: $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow S \rightarrow X \rightarrow U \rightarrow R$.

3.1.2 Зонно-енергетична структура

Зонно-енергетична структура кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розрахована за допомогою функціоналу GGA, показана на рис. 3.3. Структура першої зони Бріллюена зображена на вставці до рис. 3.3. Зонна структура побудована в діапазоні енергій від -22 еВ до 15 еВ, і цей діапазон можна розділити на дві області. Валентна зона складається з набору вузьких смуг, розташованих поблизу значень -20 еВ, -16 еВ, -5 еВ та в діапазоні енергій від 0 до -3 еВ. Ці смуги стають ширшими з наближенням до вершини валентної зони. Найширшою у валентній зоні є найбільш верхня смуга. Усі рівні валентної зони майже плоскі. Враховуючи низьку дисперсію рівнів, можна зробити висновок, що вершина валентної зони розташована в точці Γ зони Бріллюена. Низька дисперсія енергетичних рівнів була раніше показана для інших кристалів групи A_2BX_4 , таких як LiNH_4SO_4 (α - і β -модифікації), LiNaSO_4 , $\text{K}_{1.75}(\text{NH}_4)_{0.25}\text{SO}_4$, K_2SO_4 тощо, і

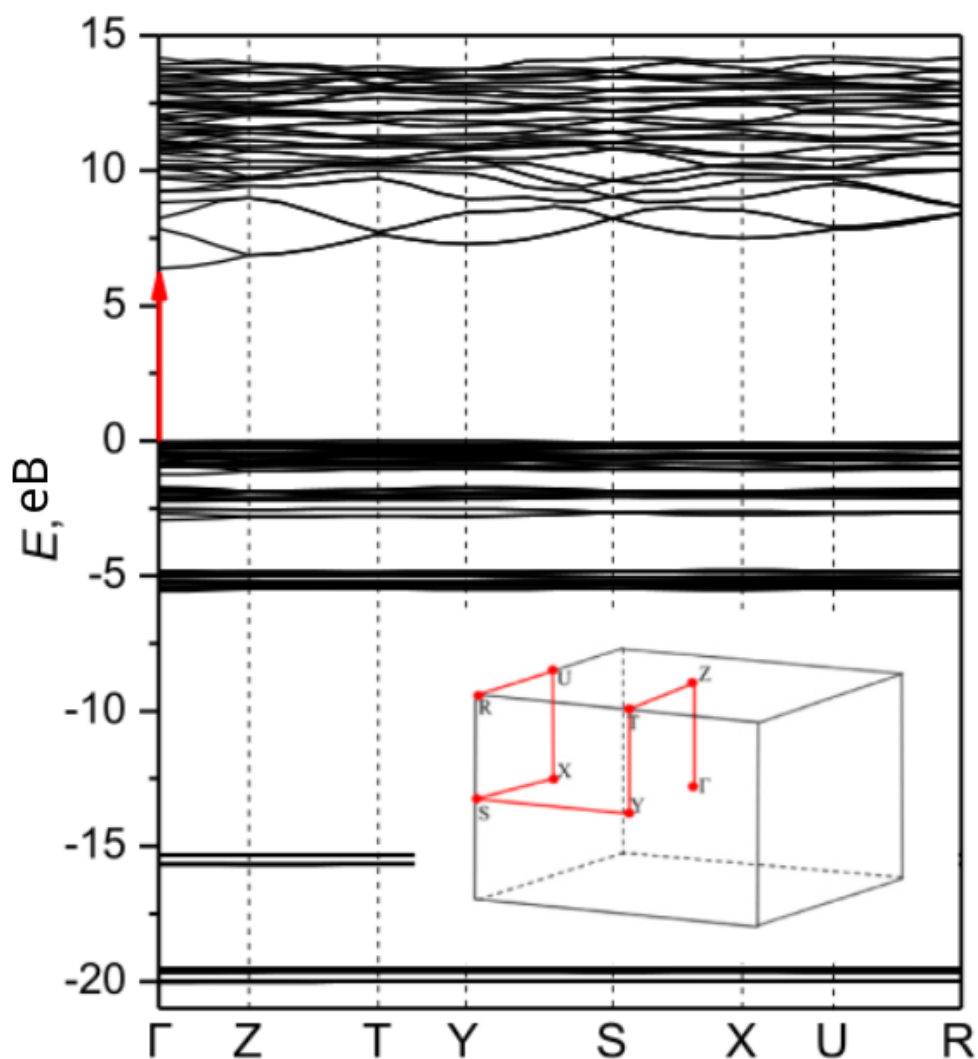


Рис. 3.3. Розрахована зонна структура кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. На вставці наведена структура зони Бріллюена для ромбічного кристала, також обхід, вздовж якого проводився розрахунок. Координати точок високої симетрії: Γ (0; 0; 0); Z (0; 0; 0.5); T (-0.5; 0; 0.5); Y (-0.5; 0; 0); S (-0.5; 0.5; 0); X (0; 0.5; 0); U (0; 0.5; 0.5); R (-0.5; 0.5; 0.5).

пов'язана з досить значною ізоляцією структурних комплексів у кристалах. Для кристала ФБА такими комплексами є тетраедри NH_4 і BeF_4 . Зокрема, це можна пояснити тим, що атоми всередині комплексів NH_4 і BeF_4 зв'язані міцними ковалентними зв'язками, а отже, відповідні тетраедри взаємодіють за допомогою іонного зв'язку.

Зона провідності кристала складається з широкої смуги від 6.3 eV до 14 eV і характеризується значною дисперсією чотирьох нижчих енергетичних рівнів. Рівні електронів при енергіях вище 10 eV подібно до рівнів валентної зони

демонструють низьку дисперсію. Нижня частина зони провідності розташована в центрі зони Бріллюена. Отже, можна зробити висновок, що край поглинання кристала утворений прямими електронними переходами $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$. Значення забороненої зони, оцінене за розрахованою за допомогою GGA функціональної зонної структури, дорівнює 6.39 еВ. На жаль, експериментальне дослідження краю поглинання, з якого можна отримати точне значення ширини забороненої зони, наразі невідоме.

Відомо, що при розрахунку зонно-енергетичної структури в рамках формалізму теорії функціоналу густини з використанням функціоналу GGA ширина забороненої зони занижується [77, 78]. Ця недооцінка, як повідомляється в літературі, може досягати 50% справжнього значення, отриманого в результаті експерименту. У деяких випадках для вузькосмугових напівпровідників він може помилково давати нульове значення E_g . У посил. [79] досліджено зонно-енергетичну структуру кристала β -LiNH₄SO₄ і було оцінено, що значення недооцінки ширини забороненої зони для матеріалів групи A₂BX₄ близько 2 еВ. Тому ми прогнозуємо, що значення ширини забороненої зони E_g для кристала (NH₄)₂BeF₄ має бути близьким до 8 еВ. Будь-які інші теоретичні дослідження кристала (NH₄)₂BeF₄ за кімнатної температури (параелектрична фаза) в літературі відсутні, однак раніше проводились розрахунки для кристала ФБА у сегнетоелектричній фазі. Для низькотемпературної фази кристала, розраховане з використанням того самого підходу, значення ширини забороненої зони становить $E_g = 6.79$ еВ [1]. З цього випливає, що при підвищенні температури і переході від сегнетоелектричної фази до параелектричної фази через несумірну фазу ширина забороненої зони кристала збільшується.

Загалом зонна структура кристала (NH₄)₂BeF₄ дуже схожа на структуру нещодавно досліджених кристалів сульфатної групи. Тут теоретичні дослідження LiNH₄SO₄ [79], LiNaSO₄ [80], K_{1.17}[NH₄]_{0.25}SO₄ [81] та інших кристалів групи ABSO₄ показали подібну плоскість валентних зон. Найнижчі рівні зон провідно-

сті цих кристалів також виявляють найвищі дисперсії з дном зони провідності, розташованим у точці Г.

Попереднє експериментальне дослідження спектрів ретгенівської фотоелектронної спектроскопії та рентгенівської емісійної спектроскопії для LiNH_4SO_4 в α - [70] та β - [79] модифікаціях та кристали K_2SO_4 [82] показали ідеальний збіг експериментальних спектрів з розрахованими за допомогою GGA функціональними зонними структурами та спектрами парціальної густини станів, що підтверджує високу придатність застосованого методу для дослідження таких матеріалів. Зонна структура ізоструктурного до ФБА кристала сульфата амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ має досить подібну дисперсію, одна заборонена зона в СА непрямого типу. Найменше розраховане значення ширини забороненої зони для кристала СА дорівнює 4.6 еВ, що на 1.79 еВ менше, ніж для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Тому спостерігається збільшення ширини забороненої зони при заміщенні $\text{SO}_4 \rightarrow \text{BeF}_4$.

Розраховані за допомогою функціоналу GGA повна густина станів (DOS) і парціальні густини станів (PDOS) зображено на рис. 3.4. Основний пік для атома N у спектрах PDOS розташований при -5 еВ і відповідає $2p$ -електронам. $2s$ -стани азоту біля -15 еВ представлені піком низької інтенсивності. $1s$ -стани N гібридизовані зі станами азоту лежать у валентній зоні при -5 еВ та -16 еВ. Основний внесок атомів водню припадає на зону провідності. Основний внесок атомів берилію представлений $2s$ -станами в нижній частині зони провідності. Стани F- $2s$ представлені в спектрі при -20 еВ інтенсивним піком. Стани F- $2p$ утворюють найвищі валентні рівні. Як свідчать спектри PDOS, край поглинання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, ймовірно, утворюється шляхом переходу від $2p$ -станів фтору до $2s$ -станів берилію.

Як додаткове дослідження електронних властивостей ФБА, були розраховані заряди заселеності Маллікена та заряди заселеності зв'язків. Це дозволяє отримати корисну інформацію про хімічний зв'язок, яку можна витягти з атом-

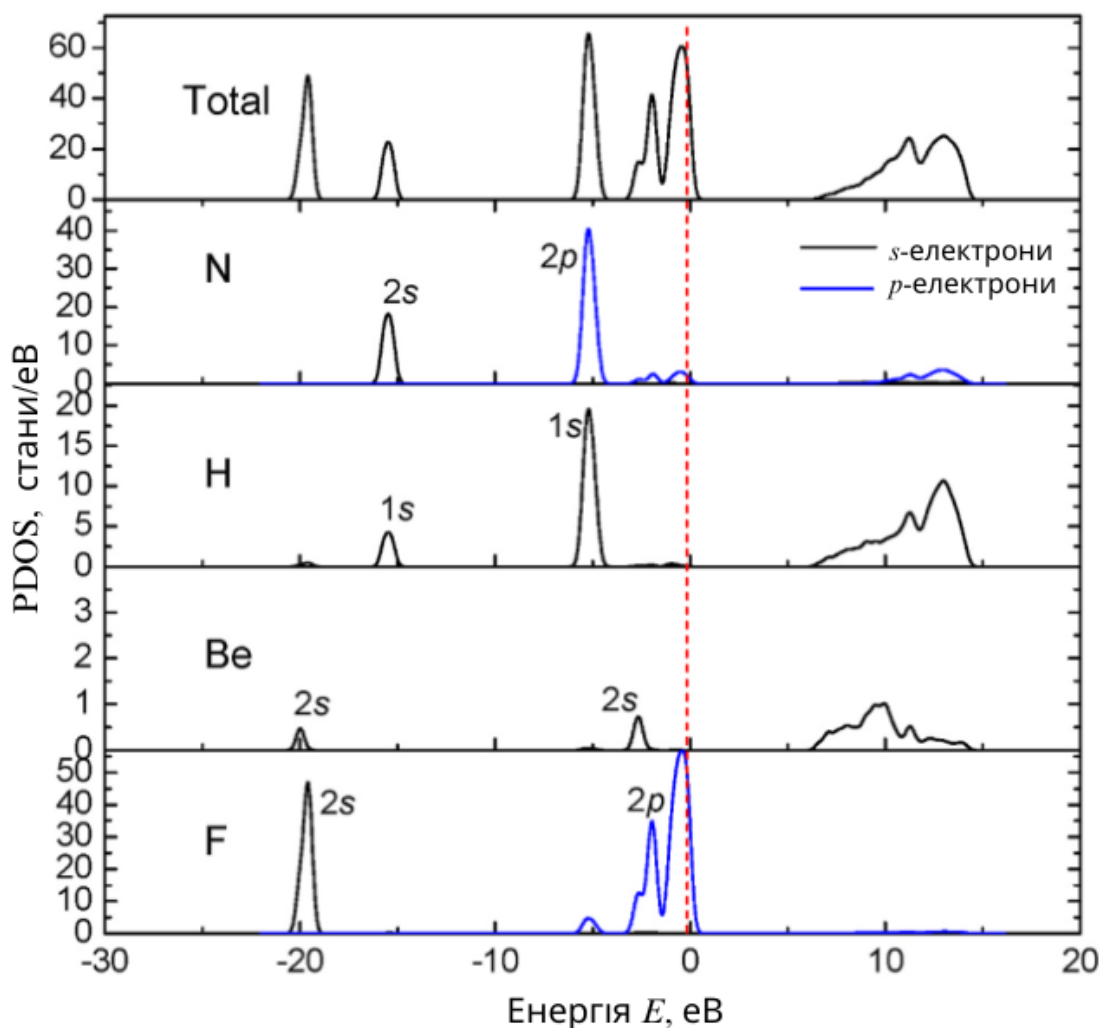


Рис. 3.4. Парціальні та загальна густини станів кристалів ФБА у параелектричній фазі.

них зарядів і аналізу заселеності зв'язків за допомогою формалізму Маллікена. Розрахунок зарядів базується на методі лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO), а реалізація цього методу була здійснена та описана в Seagall et al. [83, 84]. Атомні заселеності кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ розраховано за допомогою функціонала GGA та зібрано в таблиці 3.2. Відхилення ефективних зарядів у кристалі від очікуваних за хімічною формулою може свідчити про домінуючий ковалентний характер хімічного зв'язку та сильну гібридизацію зв'язку в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

Найкоротші катіон–аніонні відстані для складових атомів сполуки $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ разом із заселеностями перекриття зв'язків, розрахованими за допомогою фун-

Види	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Сумарно	Заряд (e)
H	0.58	0.00	0.00	0.58	0.42
Be	0.17	0.56	0.00	0.72	1.28
N	1.66	4.36	0.00	6.01	-1.01
F	1.95	5.71	0.00	7.66	-0.66

Табл. 3.2: Атомні заселеності (за Маллікеном) (в одиницях заряду протона) атомів, що входять до складу кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

Зв'язок	Заселеність	Довжина (Å)	f_h
H — N	0.62	1.04759	0.46
Be — F	0.31	1.60791	0.89

Табл. 3.3: Довжини та заселеності найкоротших атомних зв'язків та іонність зв'язків кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

кціоналу GGA, зібрані в таблиці 3.3. Максимальна заселеність зв'язку N–H в ФБА становить 0.62. У той же час зв'язки Be–F мають заселеність 0.31. Щоб додатково проаналізувати тип зв'язку, ми розрахували іонність зв'язків за допомогою формули

$$f_h = 1 - \exp\left(-\frac{|P_c - P|}{P}\right), \quad (3.1)$$

тут P — заселеність перекривання, а P_c — заселеність перекривання чисто ковалентного кристала і дорівнює 1. Рівність параметра f_h одиниці вказує на тип іонного зв'язку, тоді як нульове значення вказувало б на тип чистого ковалентного зв'язку. Розрахункові значення іонності зв'язків також наведені в табл. 3.3. Як видно з таблиці, кристал має ковалентно-іонний тип хімічного зв'язку з великим внеском іонної складової. Атоми в структурних комплексах $[\text{NH}_4]$ і $[\text{BeF}_4]$ з'єднані ковалентним зв'язком, хоча тетраедри $[\text{BeF}_4]$ виявляють високий ступінь іонної складової у зв'язку Be–F. Комплекси $[\text{BeF}_4]$ і $[\text{NH}_4]$ взаємодіють один з одним за допомогою іонних зв'язків.

Подібні висновки можна зробити, розглядаючи електронегативність атомів. Для тетраедрів NH_4 різниця електронегативностей атомів N і H складає $\Delta\chi = 0.9$. Невелике значення різниці електронегативності свідчить про значну частку ковалентності хімічного зв'язку N–H у відповідних тетраедрах. Для

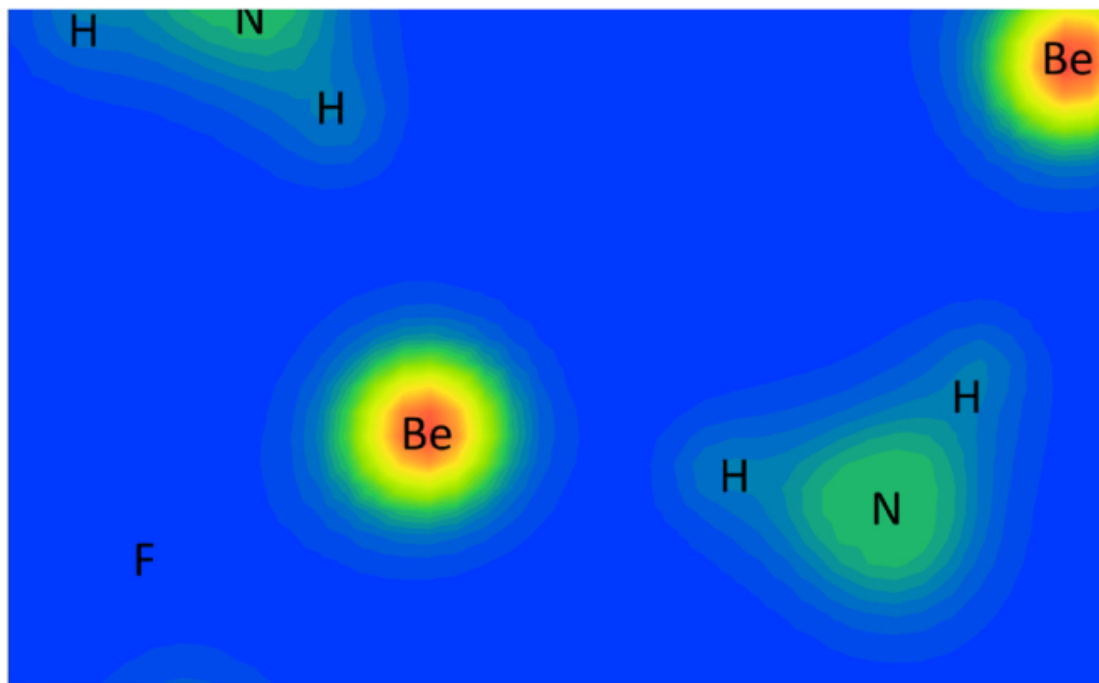


Рис. 3.5. Перерізи щільності заряду зв'язків N–H і Be–F кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховані за допомогою функціоналу GGA.

комплексів BeF_4 різниця електронегативності атомів Be і F становить $\Delta\chi = 2.5$, що є звичайним для зв'язків зі значною іонністю. Розгляд характеру хімічного зв'язку показує узгодженість між обчисленням заселеності зв'язку та аналізом різниці електронегативності.

Для наочності розраховано розподіл зарядів біля відповідних структурних одиниць. На рис. 3.5 показано переріз густини заряду вздовж зв'язків N–H та Be–F. Як бачимо, розподіл електронного заряду в тетраедрах NH_4 характеризується деформацією разом із сильним перекриттям електронних хмар атомів N та H відповідно. Такий розподіл характерний для спрямованого ковалентного типу хімічного зв'язку. У тетраедрах BeF_4 щільність заряду має сферичну форму, що підтверджує майже чисто іонний зв'язок між атомами F і Be. Цей факт узгоджується з результатами аналізу заселеності заряду зв'язку та аналізу електронегативності.

Відомо, що ФБА є прозорим діелектричним кристалом [85]. Відповідно до симетрії кристал є двовісним і його оптична індикатриса характеризується

трьома різними показниками заломлення. На жаль, в літературі відсутні експериментальні дослідження ФБА в широкому спектральному діапазоні.

Діелектрична функція, що описує анізотропію кристалічних матеріалів, є тензорною величиною. Відповідно до симетрії $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ кристал повинен характеризуватися трьома різними значеннями ε_x , ε_y та ε_z . На рис. 3.6 показано розраховані в цій роботі діелектричні функції кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ для поляризованого світла та в діапазоні енергій 0–35 еВ. Як бачимо, діелектрична функція має значну анізотропію. Її значення близькі для напрямків X і Z в області низьких енергій і для напрямків Y і Z за вищих енергій. Статична діелектрична проникність ($\omega \rightarrow 0$) підпорядковується наступній нерівності $\varepsilon_x > \varepsilon_z > \varepsilon_y$ і дорівнює $\varepsilon_x = 1.255$, $\varepsilon_y = 1.236$ і $\varepsilon_z = 1.250$. Основний пік уявної діелектричної функції $\varepsilon_2(\omega)$, що відноситься до переходу електрона з верхньої частини валентної зони в нижню частину зони провідності при поглинанні кванта світла з енергією, що відповідає ширині забороненої зони, має енергію ~ 7.9 еВ. Це відповідає переходу $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$. Ця особливість позначена як a на спектрах $\varepsilon_2(\omega)$ (рис. 3.6б). Аналізуючи зонну структуру, можна зробити висновок, що низькочастотні піки, позначені як a і b , відповідають переходу електрона $2p \rightarrow 2s$ між атомами фтору та берилію відповідно. Особливості c і d , які складають частку спектрів $\varepsilon_2(\omega)$ за вищих енергій, відповідають переходам електронів $2p \rightarrow 1s$ від атомів азоту до водню всередині тетраедрів NH_4 відповідно. Можна зробити висновок, що комплекси BeF_4 дають основний внесок у $\varepsilon_2(\omega)$ в низькоенергетичному діапазоні спектра. Результати, отримані для кристала ФБА за кімнатної температури, досить близькі до результатів, отриманих нами для сегнетоелектричної фази кристала ФБА за низьких температур [1].

3.1.3 Оптичні спектри кристалів ФБА

На рис. 3.7 наведено спектральну залежність показників заломлення $n(\omega)$ в спектральному діапазоні від 200 до 800 нм. Показники заломлення кри-

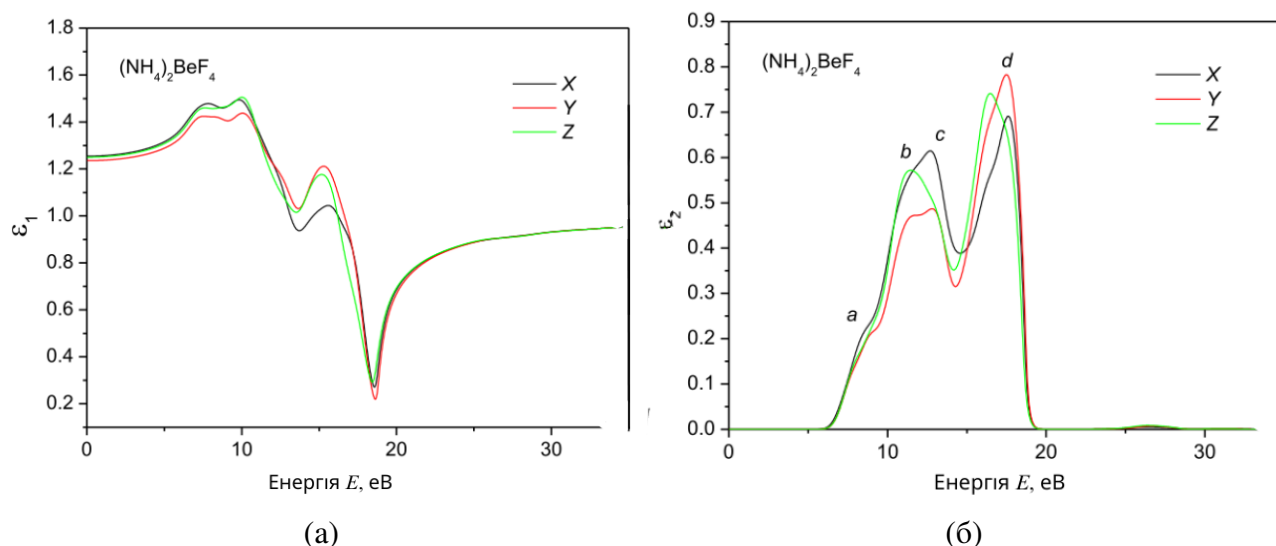


Рис. 3.6. Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричних функцій кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховані за допомогою функціоналу GGA.

стала у цій спектральній області підпорядковуються наступній послідовності $n_z > n_x > n_y$, а дисперсія показників заломлення є нормальною ($dn_i/d\lambda < 0$, для $i = X, Y$ і Z). Показники заломлення для напрямків X і Z близькі один до одного і мають майже однакову дисперсію у всьому спектральному діапазоні. Така характеристика може вказувати на можливість індукувати зміну знака двопророзаломлення або ізоспектральності в кристалі шляхом зміни температури, застосування напруг чи електричного поля.

3.1.4 Пружні властивості кристалів

Розраховані коефіцієнти пружності C_{ij} , отримані для кристала ФБА з використанням функціоналу GGA, наведені в таблиці 3.4. Для перевірки меха-

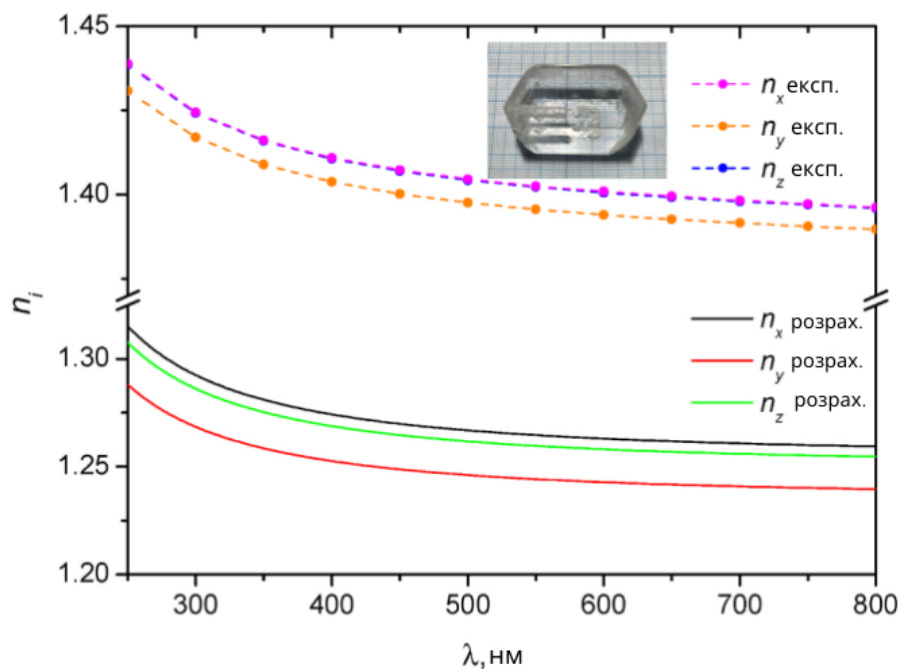


Рис. 3.7. Розрахунковий та експериментальний показники заломлення кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

нічної стійкості кристалічної структури використовувався критерій Борна [86]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \quad (3.2)$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \quad (3.3)$$

$$(C_{11} + C_{12} - 2C_{12}) > 0 \quad (3.4)$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \quad (3.5)$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (3.6)$$

З аналізу таблиці 3.4, бачимо, що коефіцієнти еластичності задовольняють критерію Борна 3.2. Це означає, що кристал механічно стійкий. Низькі значення коефіцієнтів пружності вказують на те, що кристал $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ відносно механічно м'який. Максимальна складова коефіцієнтів пружності $C_{33} = 55.9$ ГПа, а найменша — $C_{66} = 5.11$ ГПа. Основні коефіцієнти еластичності взаємовідносяться таким чином: $C_{33} > C_{11} > C_{22}$. Як бачимо, зсувні складові значно менші за компресійні.

Про експериментальне дослідження пружних властивостей ФБА повідомили А. Garg et al. [87]. У таблиці 3.4 для порівняння наведено експериментальні

Табл. 3.4: Коефіцієнти пружності C_{ij} (у ГПа) кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховані за допомогою функціоналу GGA.

Метод	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	GGA	Експеримент [87]	GGA [88]	Експеримент [89]
C_{11}	36.8	38.2	43.9	35.2
C_{22}	39.4	35.6	50.8	29.7
C_{33}	55.9	24.5	28.0	36.0
C_{44}	6.2	9.6	2.7	9.5
C_{55}	7.6	10.1	3.4	7.0
C_{66}	5.1	7.9	7.4	10.3
C_{12}	10.1	17.8	18.4	14.1
C_{13}	22.5	15.2	11.1	15.7
C_{23}	19.3	14.1	15.1	17.3

Табл. 3.5: Коефіцієнти пружної податливості S_{ij} (у ГПа⁻¹) кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховані за допомогою функціоналу GGA.

Метод	GGA	Експеримент [87]
S_{11}	0.0362	0.0390
S_{22}	0.0308	0.0410
S_{33}	0.0267	0.0600
S_{44}	0.1622	0.1040
S_{55}	0.1320	0.0990
S_{66}	0.1957	0.1270
S_{12}	0.0026	0.0130
S_{13}	0.0136	0.0170
S_{23}	0.0096	0.0150

коефіцієнти пружності кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Як бачимо, обидва набори даних доволі схожі, що вказує хорошу узгодженість між розрахованими значеннями C_{ij} і наданими раніше даними. У таблиці 3.4 наведено для порівняння також відповідні розрахункові та експериментальні коефіцієнти пружності ізоструктурного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Матриця пружної податливості пов'язана з матрицею коефіцієнтів пружності як $C_{ij} = S_{ij}^{-1}$. Розраховані та повідомлені раніше експериментальні компоненти пружної податливості перераховані в таблиці 3.5.

Модулі Юнга E_x , E_y та E_z можна отримати з коефіцієнтів пружної по-

Табл. 3.6: Модулі Юнга E_i ($i = x, y, z$) (у ГПа) і співвідношення Пуасона ν_{ij} ($i, j = x, y, z$) розраховані для кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ з використанням GGA.

i	E_i	ν_{ij}		ν_{ij}	
x	27.62	ν_{xy}	0.071	ν_{xz}	0.377
y	32.51	ν_{yx}	0.084	ν_{yz}	0.312
z	37.47	ν_{zx}	0.511	ν_{zy}	0.360

Табл. 3.7: Пружний об'єм B і модуль зсуву G для полікристалічного $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (у ГПа) та експериментальні дані для порівняння.

Параметр	Войгт	Експ.	Ройсс	Експ.	Гіл	Експ.
	Розрах.		Розрах.		Розрах.	
B	26.20	21.40	23.81	20.2	25.00	20.8
G	9.12	9.50	7.70	9.0	8.41	9.3

датливості S_{ij} , використовуючи такі співвідношення: $E_x = S_{11}^{-1}$, $E_y = S_{22}^{-1}$, $E_z = S_{33}^{-1}$. Коефіцієнти Пуассона розраховуються таким чином: $\nu_{ij} = S_{ij}/S_{ii}$. Отримані характеристики для ФБА наведені в табл. 3.6.

Для характеристики пружних властивостей полікристалічного матеріалу часто використовують модуль пружності. Для цього слід розрахувати об'ємний модуль B і модуль зсуву G . Зазвичай, ці модулі оцінюються за моделлю Войгта–Ройса–Гіла (VRH). Схема Войгта та Ройса визначає відповідно максимальні та мінімальні межі цих модулів. У таблиці 3.7 наведено об'ємні модулі B і модулі зсуву G , отримані за схемами Войгта і Ройса. Для порівняння наведені наявні експериментальні дані. Значення Гіла є середнім арифметичним значень Войгта та Ройса. Розраховані B_V , B_R , B_H та G_V , G_R , G_H добре узгоджуються з літературними даними.

Коефіцієнт Пу'ю B_H/G_H відображає крихкість або пластичність матеріалу, і його критичне значення становить 1.75. Якщо коефіцієнт Пу'ю більше 1.75, матеріал є пластичним; інакше він крихкий. Розраховане для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ співвідношення $B_H/G_H = 2.97$, що вказує на те, що кристал пластичний.

Для оцінки ступеня анізотропії пружних властивостей матеріалу розраховували коефіцієнти анізотропії A_1 , A_2 , A_3 , універсальний індекс анізотропії

A_U , а також об'ємні індекси анізотропії A_B і зсуву A_G . Значення A_1, A_2, A_3 для ізотропної структури дорівнюють одиниці, а їх відхилення від одиниці є мірою ступеня анізотропії механічних властивостей. Розраховані значення коефіцієнтів анізотропії для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$: $A_1 = 0.514, A_2 = 0.535, A_3 = 0.365$. Тому анізотропія зсуву в площинах зсуву (100) і (010) у кристалі майже однакова. Нижче значення A_3 демонструє сильніше відхилення та вищу анізотропію в площині (001). Тут A_B і A_G дорівнюють 0 для ізотропного матеріалу, тоді як для високоанізотропного матеріалу ці значення можуть збільшуватися майже до 100 %. Для індексів анізотропії $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ $A_B = 4.8 \%$ і $A_G = 8.4 \%$, що вказує на те, що зсувна анізотропія більша, ніж об'ємна анізотропія. Розрахункове значення $A_U = 1.02051$ для $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ свідчить про значну анізотропію пружних властивостей цього матеріалу.

Додатковим простим методом для зображення анізотропії пружних властивостей матеріалу є побудова тривимірних поверхонь модуля Юнга та об'ємного модуля. Просторовий розподіл модуля Юнга та модуля об'ємної пружності для ФБА показано на рис. 3.8. Як видно, модуль Юнга має значну анізотропію, яка перевищує анізотропію об'ємного модуля. Площинні проекції модуля Юнга мають квіткоподібну форму. Видно, що модуль Юнга в площині (001) має більшу анізотропію, ніж у площинах (100) і (010). З планарних проекцій легко побачити, що проекції площин (100) і (010) майже ідентичні і мають велику анізотропію. При цьому модуль об'ємної пружності в площині (001) має менше значення, ніж у двох інших площинах, і має форму кола, що відповідає ізотропній поведінці модуля об'ємної пружності.

У роботі вперше виконано теоретичне дослідження зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у парелектричній фазі з використанням першопринципових розрахунків у рамках теорії функціоналу густини. Встановлено, що кристал фторберилату амонію є прямозонним діелектричним кристалом із забороненою зоною в точці Γ . Розраховане значення ширини забороненої зо-

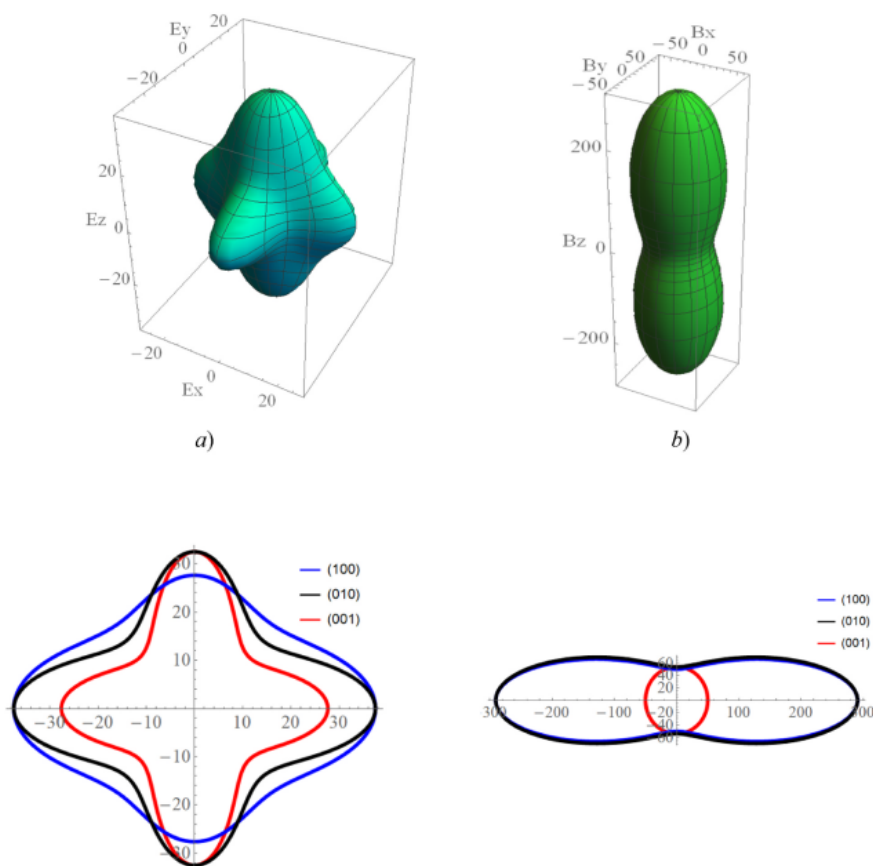


Рис. 3.8. Тривимірне представлення поверхні модуля Юнга E (a) і модуля об'ємної пружності B (b), а також плоских проєкцій площин (100), (010) і (001) модуля Юнга E (c) і модуля об'ємної пружності B (d) кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, нанесеного на графік пружної податливості, розрахованої за допомогою GGA.

ни становить 6.39 еВ. Встановлено, що заміна структурних комплексів $[\text{SO}_4]$ на $[\text{BeF}_4]$ призводить до збільшення величини забороненої зони, отриманої методом GGA, на 1.79 еВ. Походження енергетичних зон у кристалі було визначено з розрахунку парціальної густини електронних станів. Було виявлено, що верхня частина валентної зони утворена $2p$ -станами фтору, а нижня частина зони провідності утворена $2s$ -станами берилію. Таким чином, край фундаментального поглинання кристала повинен бути утворений переходом $\text{F-}2p \rightarrow \text{Be-}2s$, який відбувається всередині тетраєдрів BeF_4 .

Як видно з зарядів Міллікена та популяції зв'язків у кристалі, зв'язки всередині комплексів NH_4 і BeF_4 є ковалентними з іонною часткою. Зв'язок Be-F виявляє вищу іонність, ніж зв'язок N-H . Ці твердження додатково під-

тверджуються розрахованим розподілом електронної густини та аналізом електронегативності.

Розраховані оптичні функції для кристала демонструють значну анізотропію. Статична діелектрична проникність $\omega \rightarrow 0$ підпорядковується наступній нерівності $\varepsilon_x > \varepsilon_z > \varepsilon_y$ і дорівнює $\varepsilon_x = 1.255$, $\varepsilon_y = 1.236$ і $\varepsilon_z = 1.250$. Показано, що дійсна частина діелектричної функції та показники заломлення в оптичній області спектру в напрямках X і Z близькі один до одного, і можна очікувати, що інверсія знака двопроменезаломлення або ізоспектральність кристала буде індукована зміною температури, напруги або електричного поля. Проведено експериментальне дослідження спектральної залежності показників заломлення вирощеного кристала ФБА. Розрахункові значення показників заломлення виявилися меншими за експериментальні, але положення дисперсійних кривих узгоджується з експериментальними, а дисперсійні зміни кількісно близькі як для розрахункових, так і для експериментальних результатів.

Коефіцієнти пружності та матриця пружної податливості були отримані в результаті теоретичного дослідження пружних властивостей кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Показано, що отримані значення C_{ij} добре узгоджуються з раніше опублікованими експериментальними даними. За отриманими результатами для кристала розраховано модуль Юнга E , коефіцієнти Пуассона ν , а також полікристалічні об'ємні модулі B і модулі зсуву G .

Тривимірні поверхні просторового розподілу модуля Юнга E та об'ємного модуля B показують, що модуль Юнга має вищу анізотропію, ніж об'ємний модуль. Найбільша анізотропія модуля Юнга спостерігається для площини (001).

3.2 Сегнетоелектрична фаза

3.2.1 Кристалічна структура

Першопринципні дослідження електронної структури кристалів групи A_2BX_4 було проведено в рамках DFT [90]. Результати показали, що ці кристали мають ширину забороненої зони $E_g > 5$ еВ. Це означає, що матеріали групи A_2BX_4 належать до групи широкозонних діелектриків. Заборонена зона досліджуваних кристалів є прямою і розташована в центрі зони Бріллюена. Виявлено, що вершина валентної зони кристалів сульфату утворена p -станами кисню, а нижня частина зони провідності складається з s -електронів катіонів [70, 90]. Отримано X -фотоелектронні та емісійні спектри кристалів $K_2SO_4:Cu$ та $LiNH_4SO_4$ α - та β -модифікацій. Ці спектри підтвердили результати першопринципних теоретичних розрахунків [70, 79].

На сьогодні кристал ФБА залишається майже не вивченим із цієї точки зору. Відомо, що кристал фторберилату амонію виростає з водного розчину шляхом випарювання розчинника [35]. Крім того, оскільки кристал має позитивну розчинність, великі монокристали можна отримати методом зниження температури [91].

У цьому дослідженні зонна структура кристала ФБА в низькотемпературній сегнетоелектричній фазі була розрахована за допомогою програмного пакету CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [65, 66], який базується на теорії функціоналу густини [67, 92]. У програмі використовувався метод псевдопотенціалу з розкладанням хвильової функції на плоскі хвилі. Взаємодія між іонами та валентними електронами описана надм'яким псевдопотенціалом Ван-дер-Більта [69]. Обмінно-кореляційну взаємодію між електронами враховували за допомогою узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) з параметризацією Перд'ю–Бурке–Ернзергофа (PBE) [93, 94]. Орбіталі $H-1s^1$, $Be-2s^2$, $N-2s^2$, $N-2p^3$ та $F-2s^2 2p^5$ розглядалися як валентні стани.

Енергетичний розрахунок системи проводився шляхом самоузгодженого розв'язування рівнянь Кона–Шема. Отримання різниці між власними значеннями $E \leq 2 \times 10^{-2}$ еВ/Å та збіжність повної енергії 10^{-5} еВ на двох послідовних ітераціях були прийняті як критерії збіжності самоузгодженого циклу. Граничне значення енергії для системи було прийнято як $E_{cut} = 400$ еВ. Інтегрування по першій зоні Бріллюена проводили за допомогою сітки к-точок $2 \times 3 \times 2$, обраній за схемою Монкхорста–Пака [68]. Для оптимізації геометрії, яка проводилася перед усіма обчисленнями, використано алгоритм Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно (BFGS) [95–98], що дозволяє оптимізувати геометрію кристалічної комірки відносно її повної енергії. Для оптимізації використано наступні критерії збіжності: максимальна сила 3×10^{-2} еВ/Å, максимальний тиск 5×10^{-3} ГПа та максимальне зміщення атомів 1×10^{-4} Å. У процесі оптимізації як позиції іонів, так і постійні решітки були змінені. Метою такої оптимізації було досягнення положень атомів і параметрів решітки, за яких енергія системи ставала мінімальною. Це дозволяє отримати густину заряду в основному стані. Симетрія кристала в процесі оптимізації була підкорегована без системних спотворень і фазових переходів.

Результати проведених раніше досліджень кристалічної структури ФБА наведено в [40]. Сегнетоелектричний АФБ має орторомбічну симетрію. Просторова група кристалічної решітки $Pna2_1$. Елементарна комірка має наступні параметри ґратки: $a = 15.017(6)$ Å, $b = 5.876(3)$ Å, $c = 10.418(4)$ Å. Об'єм комірки $V = 919.28$ Å³. Загальний вигляд елементарної комірки кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у сегнетоелектричній фазі наведено на рис. 3.9. Як показано на рис. 3.9, тетраедри є основними структурними елементами кристалічної ґратки. Атоми азоту і водню утворюють амонієві тетраедри NH_4 , а атоми берилію і фтору утворюють фторберилієві тетраедри BeF_4 . Половина тетраедрів BeF_4 повернена вгору вздовж осі c , а інша половина спрямована вниз.

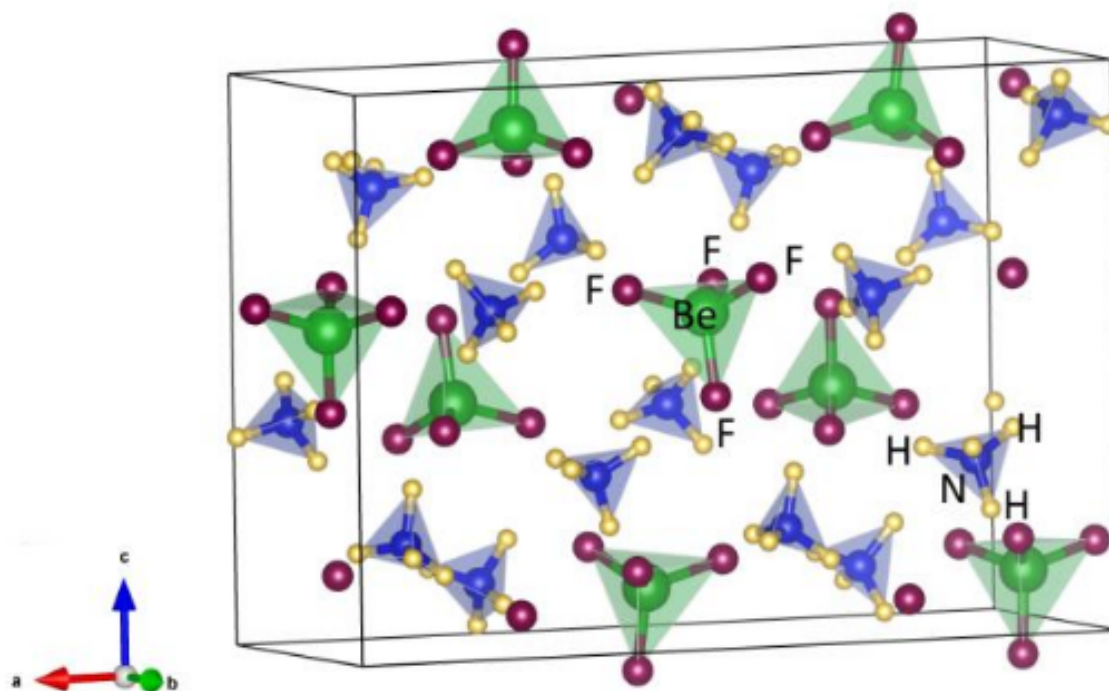
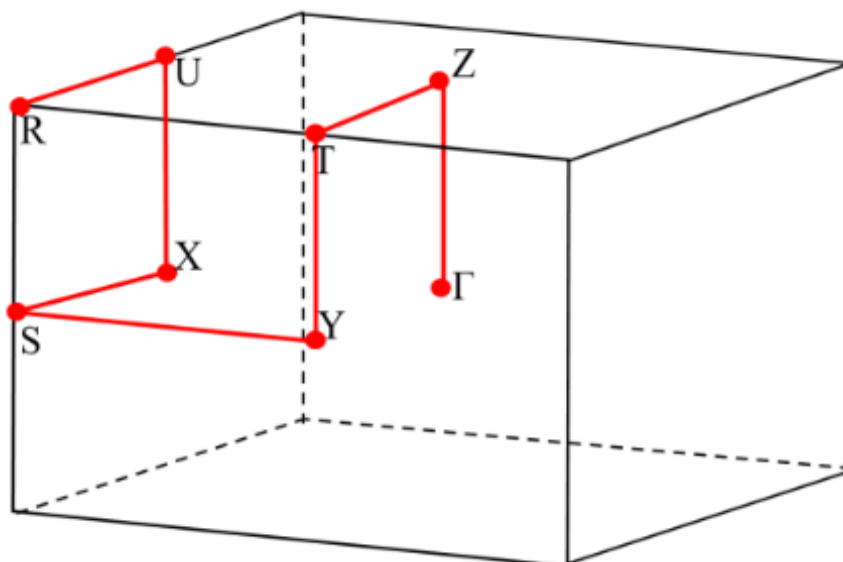


Рис. 3.9. Узагальнений вигляд елементарної комірки кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

3.2.2 Зонно-енергетична структура

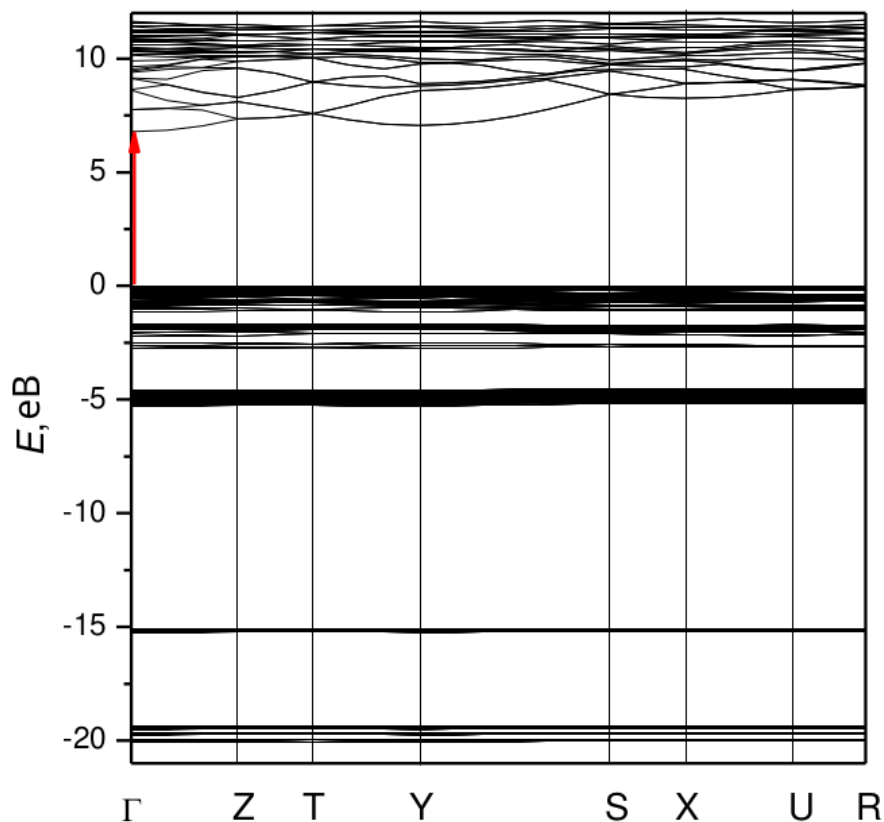
Зонна структура характеризує розподіл електронних рівнів по енергетичній шкалі та його залежність від хвильового вектора. Дослідження зонної структури дозволяє виявити положення зон і пояснити процеси, пов'язані з електронними переходами між енергетичними рівнями. Для кристала ФБА розраховано зонну структуру в точках високої симетрії першої зони Бріллюена та вздовж ліній сполучення між ними. На рис. 3.10 показано структуру першої зони Бріллюена для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Розрахована зонна структура кристала ФБА з використанням функціонала GGA наведена на рис. 3.11.

Як показано на рис. 3.11, зонна структура побудована для такої послідовності точок високої симетрії зони Бріллюена: $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow S \rightarrow X \rightarrow U \rightarrow R$. Зонна структура складається з двох частин: валентної зони та зони провідності, розділених енергетичною щілиною. Заборонена зона прямого типу (дно валентної зони і вершина зони провідності знаходяться в точці Γ). Величина забороненої зони $E_g = 6.79$ еВ. Варто зауважити, що інші кристали групи A_2BX_4 мають значення ширини забороненої зони ~ 5 еВ і вони занижені

Рис. 3.10. Перша зона Брілюена кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

на ~ 2 еВ (для кристала K_2SO_4 експериментальний $E_g = 7.2$ еВ і розрахунковий $E_g = 5.2$ еВ, для LiNH_4SO_4 (β -модифікація) експериментальний $E_g = 6.5$ еВ та розрахунковий $E_g = 5.27$ еВ [79, 99]). Подібні заниження спостерігалися також для деяких інших неорганічних матеріалів [81, 100–104]. Зонна структура кристала досить типова для кристалів групи A_2BX_4 . Аналіз зонних структур представників групи дозволяє зробити припущення, що така поведінка характерна для кристала, який складається з тетраедричних комплексів, утворених ковалентними зв'язками, оскільки ці зв'язки можна вважати відносно ізольованими. У випадку кристала ФБА тетраедри NH_4 і BeF_4 пов'язані іонними зв'язками. Варто зазначити, що валентна зона кристала має дуже низьку дисперсію. Це відповідає великим ефективним масам носіїв заряду і, як висновок, низькій електропровідності матеріалу. Зона провідності виявляє дисперсію рівнів.

Для більш детального аналізу зонної структури було розраховано повну (DOS) та парціальні густини станів (PDOS) в діапазоні від -25 еВ до 13 еВ. Вони представлені на рис. 3.12. Нульова енергія відповідає рівню Фермі, який знаходиться на вершині валентної зони. Як видно з рис. 3.11, вершина валентної зони утворена p -станами атомів фтору. Ці стани займають область енергій від 0 до -5 еВ, а вузький пік s -електронів розташований поблизу -20 еВ. s - та

Рис. 3.11. Зонна структура кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

p -стани берилію мають енергію ~ 2.5 eV і -20 eV відповідно. s -стани водню гібридизуються з p -станами азоту і представлені на рис. 3.12 як піки поблизу -5 eV. Пік при -15 eV також відповідає s -станам атомів азоту та водню.

Розрахунки зонної структури дозволяють отримати інформацію про оптичні спектри досліджуваного матеріалу [105]. Відповідний спектр для кристала ФБА отримано за допомогою чисельного підсумовування в k -просторі з урахуванням енергетичних відстаней між заповненими та незаповненими рівнями енергії.

3.2.3 Оптичні спектри

На рис. 3.13 наведено розраховані спектри дійсної $\varepsilon_1(\omega)$ (а) та уявної $\varepsilon_2(\omega)$ (б) частин діелектричної функції ФБА у спектральному діапазоні від 0 до 20 eV. Як видно з рис. 3.13, діелектрична функція виявляє велику анізотропію в трьох кристалографічних напрямках і в області низьких енергій ($E < 10$ eV)

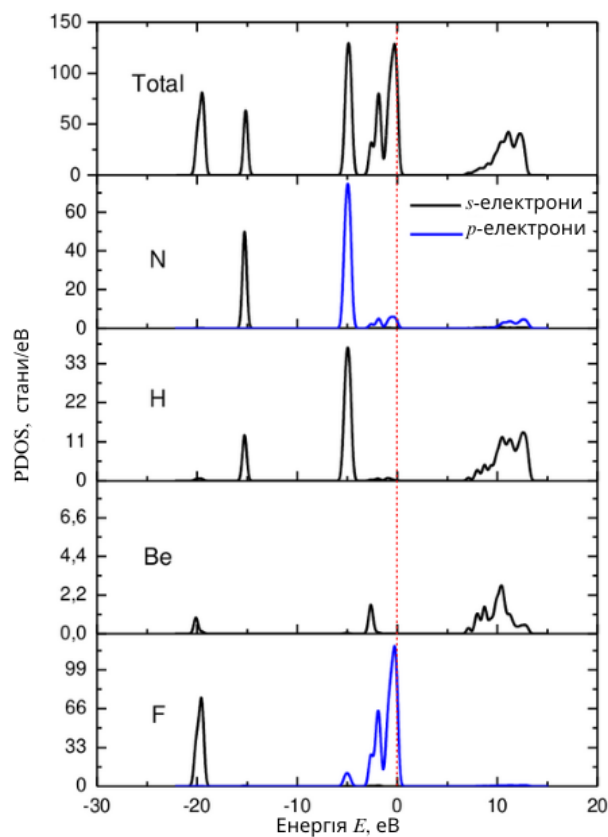


Рис. 3.12. Парціальна густина станів кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

задовольняє наступну нерівність $\varepsilon_y > \varepsilon_x > \varepsilon_z$. В області вищих енергій (~ 10 eV) спостерігається зростання анізотропії діелектричної функції. Статична діелектрична функція $\varepsilon_2(\omega)$ ($\omega = 0$) дорівнює $\varepsilon_x = 1.56$, $\varepsilon_y = 1.58$ і $\varepsilon_z = 1.54$.

Спектральна залежність уявної частини $\varepsilon_2(\omega)$ діелектричної функції містить послідовність піків різної інтенсивності (рис. 3.13 б). Ці піки позначені як a , b , c і d . Аналізуючи зонну структуру, можна зробити висновок, що низькочастотні піки a і b відповідають електронним переходам $2p \rightarrow 2s$ між атомами фтору та берилію. Це означає, що тетраедричні комплекси BeF_4 мають основний вплив на спектри оптичного діапазону. Піки c і d роблять свій внесок в область вищих енергій і відповідають $2p \rightarrow 1s$ електронним переходам атомів азоту та водню, відповідно.

Представлено теоретичне моделювання структури та оптичних властивостей фторберилату амонію в рамках DFT. Показано, що оптимізована кристалічна структура добре узгоджується з експериментальною. Заборонена зона

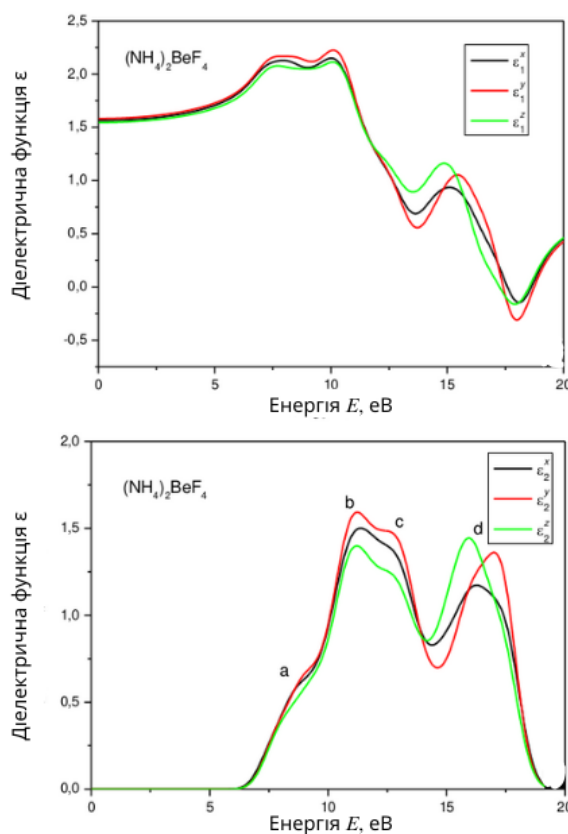


Рис. 3.13. Діелектричні проникності кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ $E_g = 6.79$ eV. Виявлено, що заборонена зона кристала є прямого типу. Вершина валентної зони і дно зони провідності, як і в інших кристалах групи A_2BX_4 , знаходиться в Γ -точці зони Бріллюена. Верхня частина валентної зони формується p -станами фтору, тоді як нижня частина зони провідності — s -станами берилію та водню. Отже, край поглинання в $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ утворюється перенесенням електронів з p -станів фтору в s -стани берилію всередині тетрадрів BeF_4 . Розраховано дійсну та уявну складові діелектричної функції $\varepsilon(\omega)$. Показано, що в низькочастотній області спектра діелектрична функція має слабку дисперсію, тоді як для більш високих частот дисперсія значно зростає. В оптичній області спектра виконується нерівність $\varepsilon_y > \varepsilon_x > \varepsilon_z$. Низькочастотні піки в спектрі уявної діелектричної функції відповідають процесам поглинання світла з електронним переходом $2p \rightarrow 2s$ для атомів фтору та берилію, відповідно. Піки з більш високою частотою відповідають переходам електронів $2p \rightarrow 1s$ між азотом і воднем, відповідно.

3.3 Температурна залежність показників заломлення і двопророменезаломлення кристалів ФБА

На рис. 3.14 показано температурні залежності показників заломлення ФБА в області 77–390 К. Можна побачити, що нерівність $n_y < n_x < n_z$ виконується для більшості температур у досліджуваній області. Цей факт і отримані нами значення показника заломлення задовільно узгоджуються з попередніми результатами дисперсії [2] і температури [106], але суперечать прогнозу $n_x < n_z < n_y$ [28]. Показники заломлення оптично двовісних кристалів ФБА при кімнатній температурі ($T = 293$ К) дорівнюють $n_g = n_x = 1.4038$, $n_m = n_z = 1.4304$ і $n_p = n_y = 1.3973$. Показник заломлення n_x досягає найвищого максимуму $n_x = 1.4085$ біля точки РТ T_i , тоді як інші показники при цій температурі становлять $n_y = 1.3980$ і $n_z = 1.4064$. Для порівняння, дослідження [106] передбачає зовсім інший результат, нерівність $n_z > n_x$ при T_i . Зауважте також, що показники заломлення n_x і n_z близькі один до одного, що вказує на те, що подвійне променезаломлення Δn_y має бути досить малим (див. нижче).

Згідно з [28], тільки один з показників заломлення ФБА повинен виявляти помітні зміни температури, тоді як два інших показники від температури залежать слабо. Однак з рис. 3.14 видно, що перше твердження стосується показників заломлення n_x і n_z , тоді як лише температурна залежність $n_y(T)$ є пологою. Як видно з рис. 3.14, єдина аномалія, яка спостерігається на залежностях $n_i(T)$, приблизно відповідає переходу з нормальної у несумірну фазу і виникає при ~ 182 -184 К. Тому можна відхилити гіпотезу [106] про те, що різні компоненти оптичної сприйнятливості можуть мати аномалії на T_i або T_C (див. також дані оптичного двопророменезаломлення нижче). Більше того, ми не можемо виявити

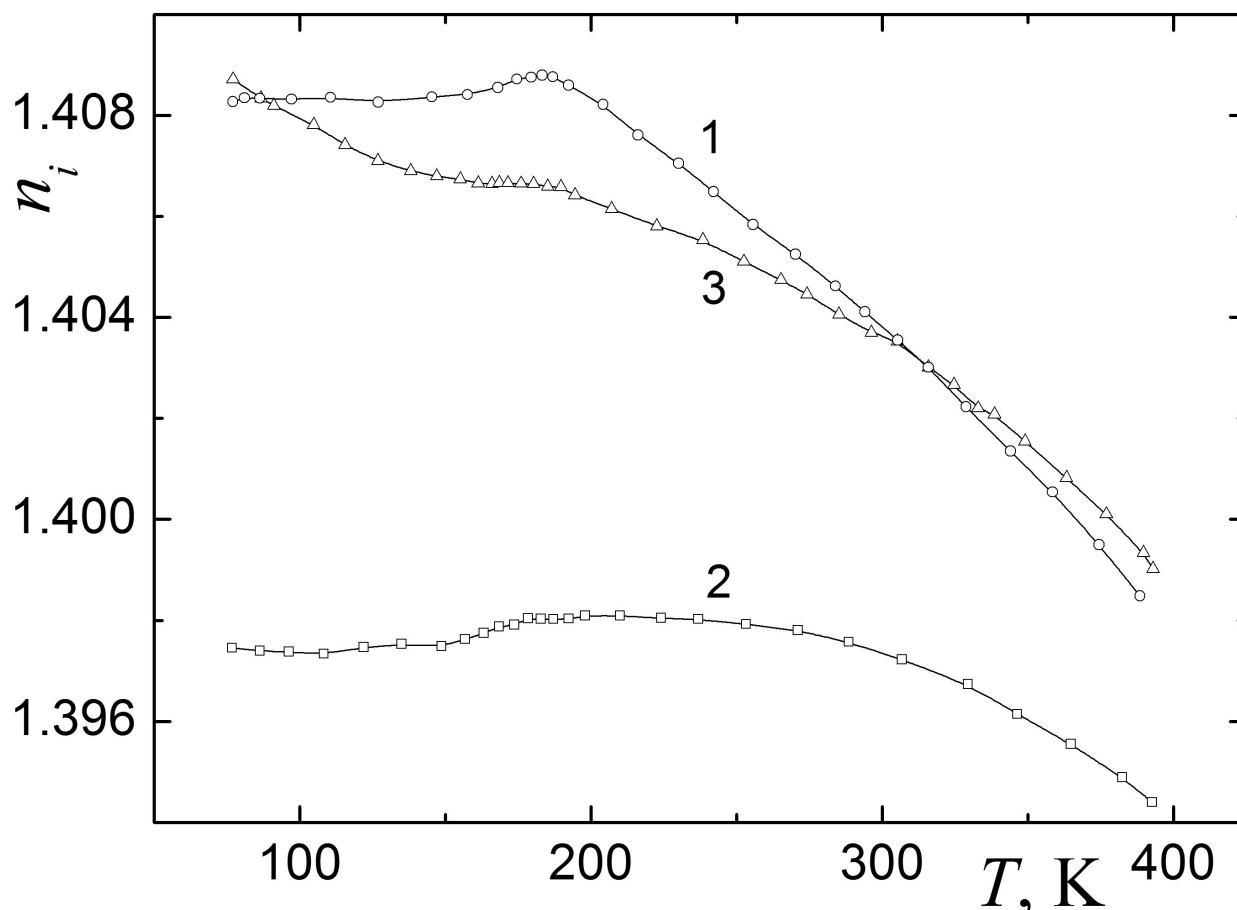


Рис. 3.14. Температурні залежності показників заломлення n_x (кола, крива 1), n_y (квадрати, крива 2) і n_z (трикутники, крива 3) кристалів ФБА.

жодних слідів ФП вище 200 К (пор. з посиланням [106]).

Іноді в літературі (див., наприклад, [106]) зазначено, що оптичні параметри повинні виявляти лінійні (або майже лінійні) зміни температури всередині нормальної фази. Рис. 3.14 вказує на те, що це може справджуватися лише у відносно вузьких температурних інтервалах, тоді як, загалом, не можна ігнорувати температурні нелінійності поведінки показників заломлення. Найкраще це підтверджує поведінка $n_y(T)$. Незважаючи на нелінійні температурні залежності показників заломлення вище T_i , наближені термічні коефіцієнти все ще можуть бути корисними (наприклад, для оцінки температурної стабільності). Маємо $\frac{dn_x}{dT} \approx -5.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\frac{dn_y}{dT} \approx -1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $\frac{dn_z}{dT} \approx -3.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Зазначимо, що ці результати відрізняються від результату $\frac{dn_z}{dT} > \frac{dn_x}{dT}$ [106].

Рис. 3.14 демонструє загальний температурний тренд, постійне наближе-

ння різних показників заломлення один до одного при найвищих температурах. Це залишає місце для припущень про існування гіпотетичної прафази з вищою симетрією (наприклад, гексагональної), яка дійсно зустрічається в деяких кристалах групи A_2BX_4 .

Нарешті, рис. 3.14 свідчить про те, що температурні криві $n_x(T)$ і $n_z(T)$ двічі перетинаються, утворюючи відповідні квазіізотропні точки $T_{01} \approx 87$ К ($n_{x,z} = 1.4083$) і $T_{02} \approx 312$ К ($n_{x,z} = 1.4032$), що відповідає довжині хвилі $\lambda = 500$ нм. Кристали ФБА стають оптично одновісними в точках (T_{0i}, λ) , при цьому головний напрямок y є оптичною віссю. Однак такий спосіб знаходження квазіізотропних точок є недостатньо точним через відносно низьку точність показника заломлення та малий кут перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$. Точніші положення квазіізотропних точок у кристалах ФБА будуть визначені на основі прямих і більш надійних даних двопронезаломлення.

Широкі діапазони температурних залежностей оптичного двопронезаломлення Δn_i в ФБА відображені на рис. 3.15. Вони відносяться до двох довжин хвиль світла, 300 і 500 нм. Як видно з рис. 3.15, значення Δn_x і Δn_z є великими і, відповідно, додатнім і від'ємним, тоді як Δn_y помітно менше і змінює свій знак двічі. Зауважте, що самоузгоджене визначення подвійних променезаломлень має означати умову

$$\sum_i \Delta n_i = 0. \quad (3.7)$$

Як наслідок, ми отримуємо наступні умови:

$$\Delta n_x = n_z - n_y, \quad (3.8)$$

$$\Delta n_y = n_x - n_z, \quad (3.9)$$

$$\Delta n_z = n_y - n_x. \quad (3.10)$$

Рівняння 3.7 можна використовувати як критерій надійних і коректних вимірювань подвійного променезаломлення. Ми наводимо приклад успішної перевірки

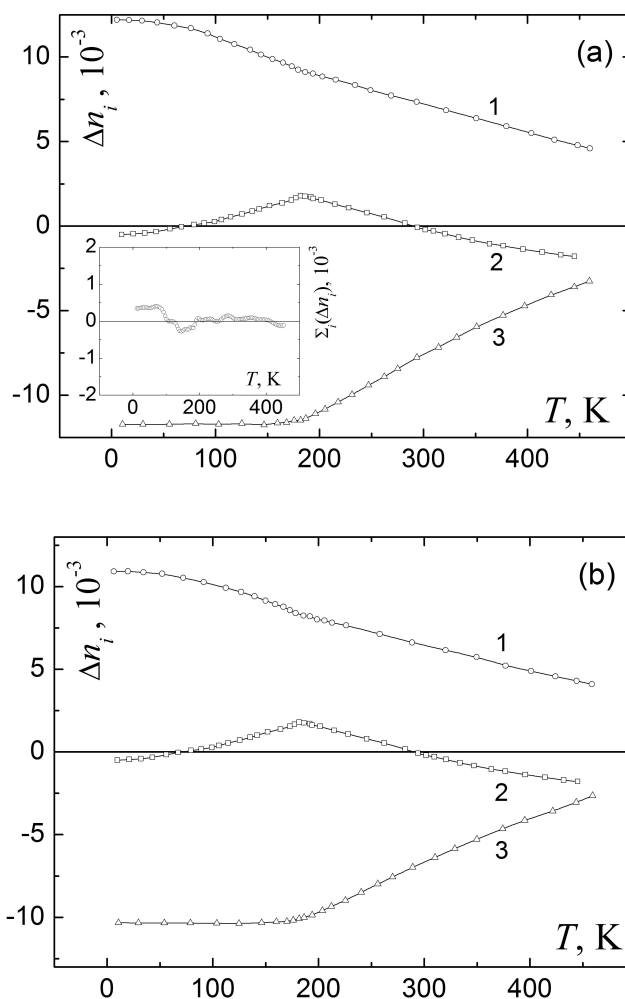


Рис. 3.15. Температурні залежності подвійного променезаломлення Δn_x (кола, криві 1), Δn_y (квадрати, криві 2) і Δn_z (трикутники, криві 3) кристалів ФБА, отримані при 300 нм (панель а) і 500 нм (панель б). Вставка на панелі (а) показує суму всіх подвійних променезаломлень Δn_i , яка має дорівнювати нулю відповідно до визначення (див. текст і рівняння 3.7).

за критерієм 3.7 наших експериментальних даних, отриманих при 300 нм (див. вставку на панелі (а) на рис. 3.15).

З іншого боку, усі двопронезаломлення, знайдені в дослідженні [28], включаючи Δn_z , є додатніми, що не узгоджується з рівнянням 3.7. Аналіз результатів [28] засвідчує, що помилкові висновки цієї роботи щодо показників заломлення (див. вище) можуть бути викликані непослідовним робочим визначенням $\Delta n_x = n_y - n_z$, прийнятим у роботі [28] разом з двома останніми формулами в рівнянні 3.8. До речі, всі значення Δn_i , виміряні в роботі [29]

(зокрема, двопронезаломлення Δn_z), також додатні. Однак після належного врахування різниці в знаках Δn_z результати [29] стають узгодженими з нашими результатами як за абсолютними значеннями (розбіжності менше 5%), так і за основними температурними трендами. Тим не менш, спонтанна зміна залежності $\Delta n_z(T)$, що відбувається нижче точок ФП [28], залишається досить відмінною від наших даних, навіть якщо взяти до уваги різницю в знаках Δn_z , згадану вище. Ми припускаємо, що в результатах $\Delta n_i(T)$ можуть бути деякі додаткові похибки [28].

Досить хороша відповідність наших результатів результатам [29] означає, що оптична дисперсія у видимому діапазоні або, принаймні, в області 500–633 відносно слабка. Іншим доказом цього висновку є різниця менше 13% між усіма нашими подвійними променезаломленнями, виміряними при 300 і 500 нм. Крім того, відповідні залежності $\Delta n_y(T)$ на рис. 3.15 практично однакові. Хочемо підкреслити, що практична відсутність дисперсії подвійного променезаломлення для напрямку поширення [010] не є новим результатом. Така ситуація є типовою для ряду кристалів A_2BX_4 поблизу їх квазіізотропних точок, де дисперсія може мати нормальний, аномальний або немонотонний характер або може бути просто нульовою (див., наприклад, [85]).

Достатньо детальні дані, отримані для оптичного двопронезаломлення, дозволяють знайти квазіізотропні точки в кристалах ФБА. Ми маємо дві такі точки для світла, що поширюється вздовж осі y : $T_{01} \approx 71.2$ К і $T_{01} \approx 290.4$ К при 300 нм, і $T_{01} \approx 71.4$ К і $T_{01} \approx 290.4$ К при 500 нм. Зауважте, що різниця температур у цих точках, знайдена на різних оптичних довжинах хвилі, становить менше 0.2 К, що близько до допустимої температури. Це ідеально узгоджується з майже вертикальними кривими квазіізотропних станів у координатах (T_0, λ_0) [85]. Іншими словами, квазіізотропні стани виникають приблизно при однакових температурах T_{0i} , незалежно від довжини хвилі. Існує ще один цікавий момент для наших даних T_{0i} . В [85] було продемонстровано, що координати

(T_0, λ_0) залежать від структурних дефектів, присутніх у зразках кристалів (вирощених, відпалених або зістарених, або кристалів, опромінених рентгенівськими променями), так що більш досконала та бездефектна структура виявляє нижчу температуру T_{0i} [85]. Оскільки наші значення T_{0i} значно нижчі за максимальні значення ~ 77 К і ~ 310 К, знайдені в [85], ми маємо непрямий доказ високої якості наших монокристалів. Нарешті, майже лінійна функція $\Delta n_y(T)$ в околі ізотропних точок T_{0i} в кристалах ФБА може бути перспективною для оптичної термометрії.

Тепер звернемо увагу на загальні характеристики температурної поведінки двопротенезаломлення в кристалах ФБА. Хоча в дослідженнях [28, 29, 31, 34] констатується лінійний характер залежностей $\Delta n_y(T)$ всередині нормальної фази, це є наслідком того, що у вищезгаданих роботах розглянуто більш вузькі температурні області. Фактично, на рис. 3.15 ми спостерігаємо деякі нелінійності, хоча введення (лінійних) термічних коефіцієнтів $\frac{d(\Delta n_i)}{dT}$ здається доцільним. Вони визначені $\frac{d(\Delta n_x)}{dT} \approx -1.5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\frac{d(\Delta n_y)}{dT} \approx -1.4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ і $\frac{d(\Delta n_z)}{dT} \approx 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ на довжині хвилі 500 нм. Зверніть увагу, що порядок величини цих параметрів такий же, як і лінійних теплових коефіцієнтів показників заломлення.

Перейдемо до розгляду впливу ФП в ФБА на його оптичні характеристики. На рис. 3.16 показано залежності $\delta(\Delta n_i)(T)$, отримані на довжині хвилі 632.8 нм методом Сенармона в ближчій області ФП. З рис. 3.16 видно, що лише нормальний–несумірний ФП на T_i впливає на двопротенезаломлення та викликає «перегини» в залежностях $\delta(\Delta n_i)(T)$. Цей факт узгоджується з попередніми експериментальними даними [28, 29].

Щоб знайти точки РТ з високою точністю, ми використовуємо підхід, заснований на температурних похідних $\xi(T) = \frac{d}{dT} \delta(\Delta n)(T)$ подвійного променезаломлення [107]. Коротко пояснимо цей підхід. Відповідно до симетрії кристала рівноважні спонтанні зміни Δn^S подвійного променезаломлення повинні бу-

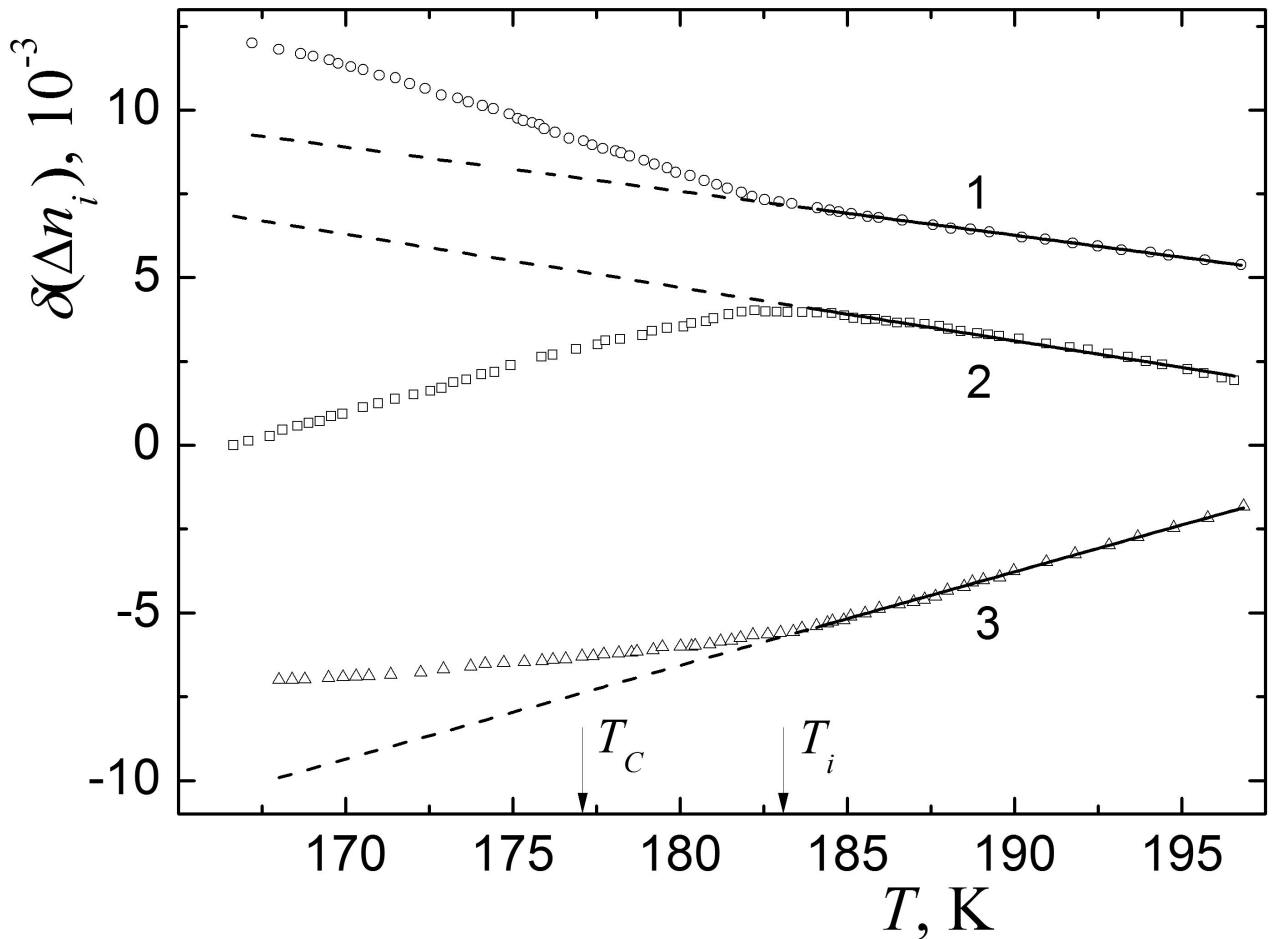


Рис. 3.16. Температурні залежності приростів подвійного променезаломлення $\delta(\Delta n_x)$ (кружечки, крива 1), $\delta(\Delta n_y)$ (квадрати, крива 2) та $\delta(\Delta n_z)$ (трикутники, крива 3) кристалів ФБА, отримані в області ФП при 632.8 нм. Для зручності візуалізації перші точки даних, виміряні при найнижчих температурах, поставлені як $\delta(\Delta n_x) = 12 \cdot 10^{-3}$, $\delta(\Delta n_y) = 0$ і $\delta(\Delta n_z) = -7 \cdot 10^{-3}$. Пунктирні лінії — лінійні відповідності всередині нормальної фази, а вертикальні стрілки вказують точки РТ.

ти пов'язані з макроскопічно усередненим параметром порядку η нормального-несумірного ФП, тобто маємо $\Delta n^S \sim \eta^2$. Загальне подвійне променезаломлення та його спонтанна частина пов'язані співвідношенням $\Delta n^S(T) = \Delta n(T) - \Delta n^B(T)$, причому фоновий елемент зазвичай апроксимується лінійною функцією температури ($\Delta n^B(T) = B_0 + B_1 T$), і $\Delta n(T) = \delta(\Delta n)(T) + const$. Тоді отримуємо [108]

$$\xi(T) \equiv \frac{d}{dt} \delta(\Delta n)(T) = \frac{d}{dt} \Delta n(T) = \frac{d}{dt} (\Delta n^S(T) + \Delta n^B(T)) \sim \frac{d}{dt} (\eta^2(T)) + \xi_B, \quad (3.11)$$

де $x_{iB} = B_1$ позначає сталий доданок фону. Тепер має бути прийнята відповідна теоретична модель для функції. Відомо, що в області відносно слабких флуктуацій навколо ФП цю функцію можна добре описати першою флуктуаційною поправкою до теорії Ландау [108] (див. також огляд [109]). Після розгляду рівняння 3.11, це дає наступні феноменологічні співвідношення, які найкраще виражаються через приведену температуру $\tau = (T - T_i)/T_i$:

$$\xi(\tau) = \xi_B + \xi_L + \lambda_- \tau^{-1/2} (\tau < 0), \quad (3.12)$$

$$\xi(\tau) = \xi_B + \lambda_+ \tau^{-1/2} (\tau > 0). \quad (3.13)$$

Тут ξ_B не залежить від РТ, хоча, загалом, не можна виключити його залежність від температури, позначає постійний «стрибок Ландау» $\xi(\tau)$, який виникає в нульовому наближенні теорії середнього поля, і λ_{\pm} є константами. Зазначимо, що зв'язок $\lambda_-/\lambda_+ = \sqrt{2}$ має місце для амплітуд λ_+ і λ_- у випадку ХУ-системи, яка є канонічною теоретичною моделлю для нормально–несумірних ФП.

Як можна побачити з рівнянь 3.12 функція $\xi(T)$ проявляє гострий пік у точці РТ T_i , який можна використовувати для знаходження цієї точки з максимально можливою точністю, яку дозволяють похибки експерименту. Більше того, альтернативний підхід (тобто знаходження температури РТ як точки, де функція Δn_i має «перегин») є некоректним [109, 110]. Приклади згладжених температурних залежностей $\xi_i(\tau)$, розрахованих за подвійним променезаломленням $\delta(\Delta n_x)$ і $\delta(\Delta n_z)$, показані на рис. 3.17. Можна отримати $T_i \approx 183.1$ К як середнє температурне положення піків $\xi_i(T)$. Оскільки несумірна–сегнетоелектрична РТ точка T_C навряд чи може бути визначена за температурними залежностями наших оптичних характеристик, ми беремо значення $T_C \approx 177$ К, знайдене раніше для наших зразків кристалів [4]. Зазначимо, що окрім аномалії при T_i , автори [31] знайшли слабку додаткову особливість залежності $\delta(\Delta n_y)$ при T_C . Однак ми не можемо вважати це надійним експериментальним фактом у наших функціях $\xi_i(T)$.

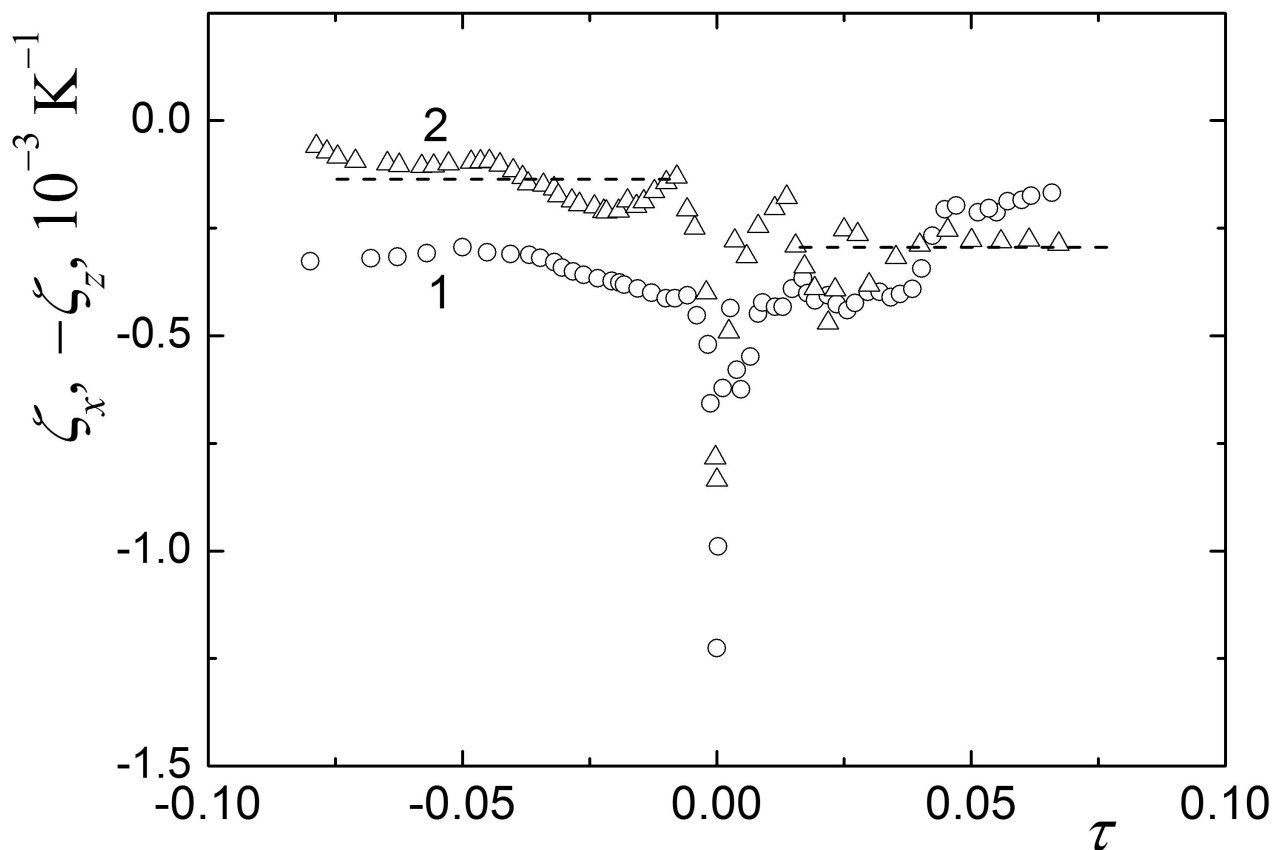


Рис. 3.17. Згладжені залежності температурних похідних $x i_x$ (кружки, 1) та $x i_z$ (трикутники, 2) двоприменезаломлень в ФБА від приведеної температури $\tau = (T - T_i)/T_i$, отримані за даними рис. 3.16. Штриховими лініями позначено наближені середні рівні $x i_B + x i_L$ і $x i_B$ похідної $x i_z$ у низькотемпературній (ліворуч) і нормальній (праворуч) фазах відповідно (див. Рівняння 3.12 і відповідні пояснення).

Тепер можна знайти межі температурної області навколо РТ, де застосовна перша флуктуаційна поправка до теорії Ландау та самої моделі Ландау. Він заданий модифікованим критерієм Гінзбурга [108]:

$$G \ll \tau \ll 1 \text{ (or } G \ll \tau \ll G^{1/3}), \quad (3.14)$$

яке виражається через число Гінзбурга G . Визначити G -параметр можна способом, запропонованим у роботі [108]. По-перше, можна приблизно обчислити параметр ξ_L , що входить до рівнянь 3.12 як різницю між «усталеними» значеннями похідної в несумірній та нормальній фазах. Тоді число Гінзбурга G можна знайти як значення τ , при якому відхилення від простої теорії Ландау (тобто доданка $\lambda_{\pm} \tau^{-1/2}$) дорівнює ξ_L . Використовуючи дані несумірної та па-

раелектричної фази на рис. 3.17 як для залежностей $\xi_x(\tau)$, так і для $\xi_z(\tau)$, ми отримуємо середнє значення $G \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$, яке відповідає області відносної температури $|T - T_i| \approx 0.5$ К навколо точки РТ. Зрештою, такий малий параметр Гінзбурга здається природним, оскільки піки функцій $\xi_i(\tau)$ дуже різкі (див. рис. 3.17). Відповідно до першої нерівності в рівняннях 3.14, ми оцінюємо межі застосовності як, наприклад, $0.02 < \tau < 0.1$. Це дає температурний інтервал $3.7 \text{ К} < (T_i - T) < 18 \text{ К}$ нижче точки РТ T_i . Оскільки ми маємо $G^{1/3} \approx 0.14$, друга формула в рівняннях 3.14 дає аналогічну оцінку.

Отримане значення G для наших кристалів ФБА заслуговує окремої розмови. По-перше, доречним видається порівняння з різними кристалами сімейства A_2BX_4 . Маємо $G \approx 3 \cdot 10^{-3}$ для Cs_2CdBr_4 і $G \approx 2 \cdot 10^{-3}$ для Cs_2HgBr_4 [110], $G \approx 5 \cdot 10^{-3}$ для K_2SO_4 , $G \approx 3 \cdot 10^{-2}$ для Rb_2SO_4 і $G \approx 7 \cdot 10^{-3}$ для Rb_2ZnCl_4 [109]. Іншими словами, отримане нами число Гінзбурга трохи менше, але однакове за порядком величини. По-друге, важливий факт полягає в тому, що кристали з недосконалістю та структурними дефектами зазвичай виявляють більші значення G . Наприклад, маємо $G \approx (2-3) \cdot 10^{-3}$ і $G \approx 7 \cdot 10^{-3}$ відповідно для високоякісних і недосконалих кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ [110]. Числа Гінзбурга для стехіометричних і нестехіометричних кристалів $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ також істотно відрізняються: відповідно $G \approx (5-10) \cdot 10^{-3}$ [107, 109] і $G \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ [109]. Це явище було пояснено [110] наступним чином: експериментальний G -параметр включає внутрішній (через флуктуації параметра порядку) і зовнішній (через структурні дефекти) внески, тобто дефекти викликають додаткове розширення критичних аномалій у поблизу температур РТ [111] (див. також рівняння 3.11). Тоді дуже малий параметр G , характерний для наших кристалів ФБА, повинен опосередковано означати низьку концентрацію їх дефектів і, отже, відносно високу досконалість кристала (див. також обговорення [4]).

Тепер, коли ми знаємо межі застосовності теорії середнього поля, стає можливим феноменологічний аналіз наших даних подвійного променезаломлення.

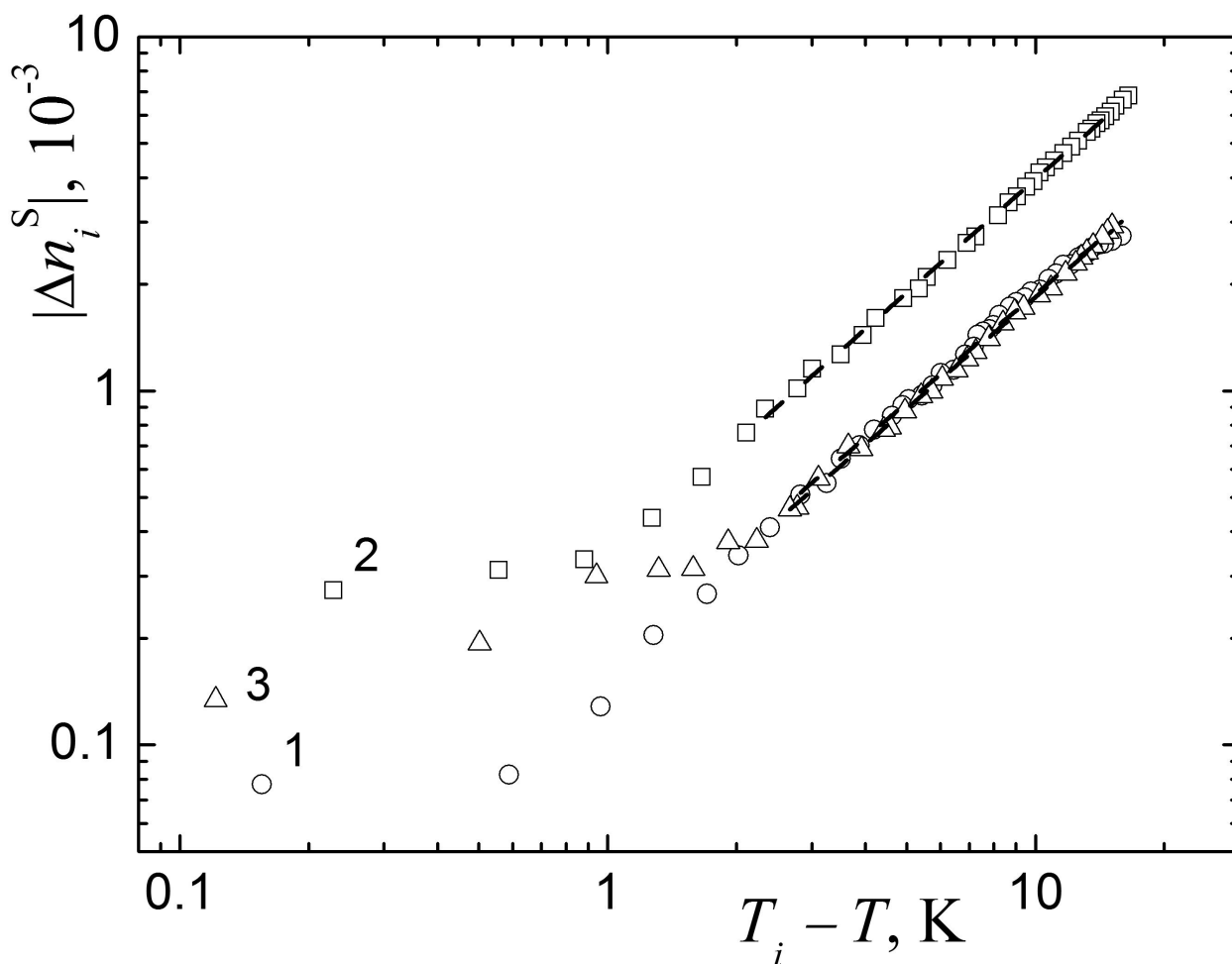


Рис. 3.18. Залежності абсолютних значень спонтанного подвійного променезаломлення (кружки, 1), (квадрати, 2) та (трикутники, 3) для кристалів ФБА від відносної температури ($T_i - T$) у подвійному логарифмічному масштабі, отримані з даних рис. 3.16 Пунктирні лінії позначають лінійні фітінги відповідно до рівняння 3.15 в області температур, де можна застосувати феноменологію середнього поля (див. текст).

Спонтанні прирости двоприменезаломлення $\Delta n^S(T)$ можна знайти, витягнувши лінійні фонові члени $\Delta n^B(T)$ (див. штрихові лінії на рис. 3.16) із залежностей $\delta(\Delta n_i)(T)$. На рис. 5 показано отримані криві в подвійному логарифмічному масштабі. Можна переконатися, що експериментальні дані добре підігнані прямими лініями в області $3 \text{ K} < (T_i - T) < 16 \text{ K}$, що добре корелює з теоретичною оцінкою. Нахили цих ліній для Δn_x^S , Δn_y^S і Δn_z^S приростів відповідно дорівнюють 1.00, 1.05 і 1.02.

Виходячи з наведених вище експериментальних даних, охарактеризуємо неспівмірний ФП. Нагадаємо стандартні співвідношення $\Delta n^S \sim \eta^2$ і $\langle \eta^2(T) \rangle \sim$

$(T_i - T)^{2\beta}$, де β — критичний індекс параметра порядку. Потім дані про спонтанне подвійне променезаломлення дозволяють нам знайти значення β за формулою

$$\Delta n^S \sim (T_i - T)^{2\beta}. \quad (3.15)$$

Відомо, що XY-модель прогнозує значення $\beta = 0.35$ в області критичної температури. Цілком природно, що це значення не узгоджується з нашими експериментальними результатами. З іншого боку, поведінка рівноважного параметра порядку η_0 поза критичною областю визначається простою формулою Ландау $\eta^2 \sim \eta_0^2 \sim (T_i - T)^{2\beta} = (T_i - T)$ з $\beta = 1/2$. Це класичне значення ідеально узгоджується з нашими експериментами, з яких випливає середній показник $2\beta \approx 1.02 \pm 0.03$. Цікаво, що проведені за такою ж методикою дослідження спонтанної інерції в кристалах сімейства $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ з власним сегнетоелектричним ФП виявили неklasичні критичні показники $\beta \approx 0.30\text{--}0.40$ [107, 112]. Зокрема, значення $\beta \approx 0.40\text{--}0.01$ було отримано для чистого $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [112], на відміну від того, що спостерігається для кристалів ФБА.

Нарешті, ми спробували інтерпретувати спонтанні зміни показників заломлення, незважаючи на набагато гірші експериментальні дані, доступні в області РТs (зазвичай від 4 до 5 точок даних, що лежать у температурних межах, визначених критерієм Гінзбурга – див. рис. 3.14). Ми не надаємо відповідних логарифмічних графіків, які дають критичний показник приблизно рівний $2\beta \sim 0.8\text{--}1.0$. Таким чином, наші результати щодо показника заломлення не суперечать основним висновкам щодо РТ, зроблених на основі даних подвійного променезаломлення.

Підсумовуючи, температурна поведінка оптичного подвійного променезаломлення в ФБА регулюється виключно нормально–несумірним РТ на T_i , який успішно описується канонічною теорією середнього поля. У цьому відношенні ми знову підкреслюємо, що не можна спостерігати вплив невласного сегнетоелектричного РТ на T_C на оптичні властивості ФБА. Фізичні причини такої

відмінності від поведінки діелектричних властивостей кристалів ФБА (див. [4]) ще потребують з'ясування. Нарешті, відзначимо, що були деякі спроби інтерпретувати спонтанні зміни $\Delta n^S(T)$ в кристалах ФБА з точки зору їх спонтанної поляризації $P_S(T)$, що виникає як вторинний ефект у невласній сегнетоелектричній фазі. Перша спроба [30] не виглядає переконливою, оскільки (і) залежність $\Delta n^S(T)$ від P_S^2 помітно нелінійна і, крім того, не проходить через точку $(0, 0)$; (ii) ця інтерпретація не узгоджується з подальшими експериментальними фактами, наведеними тим самим автором [29]. Інша спроба була зроблена завдяки роботі [31], де $\Delta n_y(T)$ пов'язано як з несумірним параметром порядку η , так і зі спонтанною поляризацією P_S . Однак відповідних експериментальних даних (див. рис. 2 у посиланні [31]) настільки мало, що важко визначити самі точки РТ, не кажучи вже про спонтанні прирости Δn^S .

3.4 Результати та висновки з розділу 3

1. Уперше проведено теоретичний розрахунок зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній та сегнетоелектричній фазах з використанням першопринципових розрахунків у рамках теорії функціоналу густини. Виявлено, що в обох фазах вершина валентної зони утворена $2p$ -станами фтору, тоді як нижня частина зони провідності — формується s -станами берилію та водню в сегнетоелектричній фазі, і $2s$ -станами берилію в параелектричній фазі.
2. Походження енергетичних зон у кристалі визначено з розрахунку парціальної густини електронних станів. Виявлено, що край поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ утворюється перенесенням електронів з p -станів фтору на s -стани берилію всередині тетраедрів BeF_4 . Встановлено, що кристал фторберилату амонію є прямозонним діелектричним кристалом із забороненою зоною в точці Γ , а розраховане значення ширини забороненої зони

становить 6.39 еВ (параелектрична фаза) і 6.79 еВ (сегнетоелектрична фаза).

3. Розрахунок зарядів Міллікена та заселеності зв'язків показав, що зв'язки всередині комплексів NH_4 і BeF_4 головню є ковалентними з частковим ступенем іонності. Зв'язок Be-F має вищу іонність, ніж зв'язок N-H , що додатково підтверджується розрахованим розподілом електронної густини та аналізом електронегативності.
4. У кристалах ФБА існують дві ізотропні точки $n_x = n_z$, одна виникає у низькотемпературній фазі при температурі $T_{01} \approx 71.2$ та 71.4 К, а інша — у високотемпературній фазі при температурах $T_{02} \approx 290.4$ та 290.4 К для довжин хвилі 300 та 500 нм відповідно.
5. Показники заломлення та двопротенезаломлення поводяться аномально лише при переході з параелектричної в несумірну фазу, при переході з несумірної в сегнетоелектричну фазу аномалії не зареєстровано. Число Гінзбурга для ФБА становить 2.5×10^{-3} . Це значення вказує на те, що теорія середнього поля, яка нехтує флуктуаціями, застосовна поблизу ФП лише на відстань до 0.5 К.
6. Показано, що критична експонента β , визначена з температурної поведінки критичної складової двопротенезаломлення, становить 0.50. Таке значення вказує на те, що цей ФП можна описати теорією середнього поля Ландау. Для XY-моделі, яку зазвичай застосовують для опису переходів з параелектричної в несумірну фазу, критична експонента β становить 0.35.

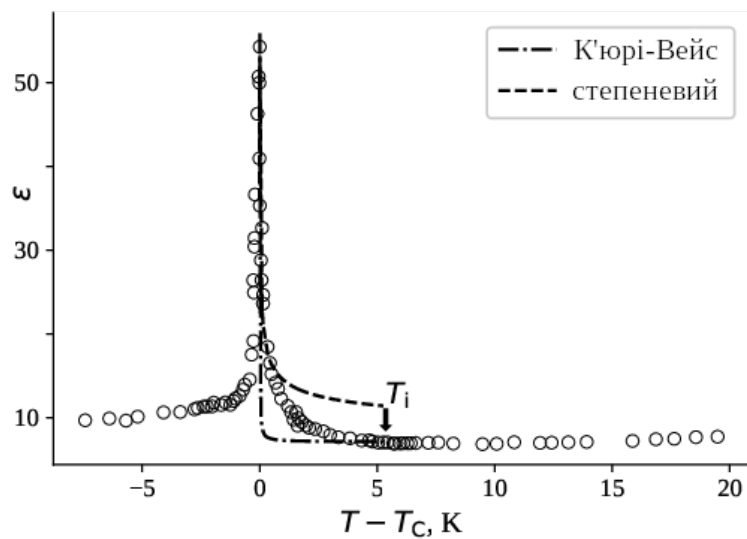
РОЗДІЛ 4

ОПТИЧНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

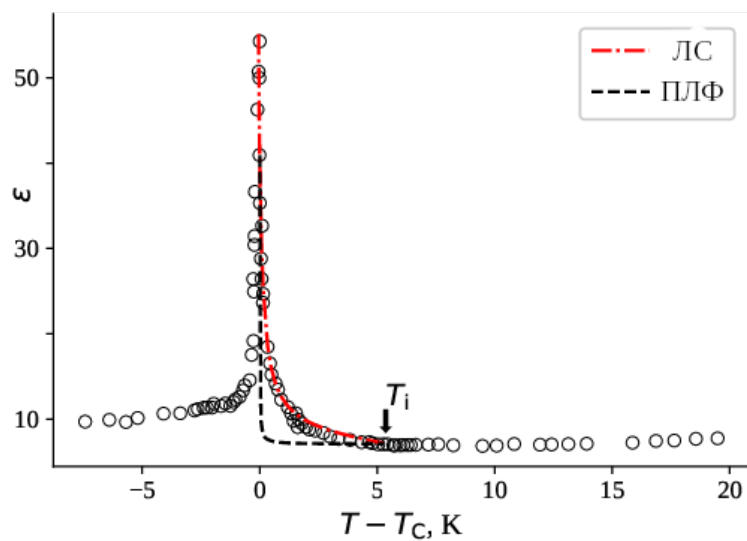
4.1 Кількісний аналіз діелектричної проникності в безпосередній близькості до фазових переходів

Монокристал ФБА для наших досліджень був вирощений із водного розчину стехіометричної суміші NH_4 і BeF_2 стандартним методом повільного охолодження. Діелектричну проникність вимірювали вздовж полярної осі автоматизованим ємнісним приладом (область температур 170–200 К, похибка вимірювання температури ~ 0.1 К, робоча частота 1 кГц). На рис. 4.1 показано експериментальну температурну залежність діелектричної проникності для кристалів ФБА. Як видно з рис. 4.1, у T_1 не видно жодної аномалії, відповідно до основної маси експериментальних даних, відомих з літератури.

Зазначимо також, що виявлена нами максимальна діелектрична проникність ($\epsilon_{\max} \approx 55$) добре корелює з даними, отриманими в попередніх вимірюваннях для невласних кристалів ФБА ($\epsilon_{\max} \approx 35\text{--}160$ [18, 23, 25–27, 46, 113]). На відміну від власних сегнетоелектриків, де часто виявляються значення $\epsilon_{\max} \sim 10^3\text{--}10^5$ (див. [19]). Такий невеликий пік ϵ_{\max} справді можна успішно інтерпретувати, використовуючи ідею, що діелектрична аномалія в невласних сегнетоелектриках є вторинним ефектом, тоді як справжній параметр порядку має симетрію, відмінну від симетрії спонтанної електричної поляризації. З тих



(а)



(б)

Рис. 4.1. Експериментальна температурна залежність $\varepsilon(T)$ діелектричної проникності для кристалів ФБА (кола) та її апроксимація (лінії) теоретичними моделями (1), (2) (панель а) та (3), (4) (панель б) всередині несумірної фази.

же або дещо інших причин слабкі діелектричні аномалії характерні також для сегнетоеластиків [114], мультифероїків [115] та сегнетоелектриків із помітною кількістю структурних дефектів [107, 116, 117].

Тепер перейдемо до феноменологічного розгляду діелектричних властивостей ФБА. Оскільки моделі Леванюка–Саннікова (ЛС) [18] і Преловшека–Левстіка–Саннікова [46] не розглядали функцію $\varepsilon(T)$ всередині сегнетоелектричної фази, ми аналізуватимемо діелектричні дані лише всередині несумірної та параелектричної фаз. Іншим важливим моментом є так звана «фонова» діелектрична проникність ε_b , яка може бути незалежною від ФП (див., наприклад, [13]). Проблема фону і аномалії, викликаної ФП, відома при дослідженні питомої теплоємності фероїків, оскільки відповідну аномалію часто можна порівняти з внеском ґратки [118, 119]. Однак це не так у випадку діелектричних досліджень власних сегнетоелектриків, де переважно спостерігаються величезні аномальні піки, тому нехтування фоном не заважає отримати високоточні дані апроксимації. Як наслідок, навіть постійний фоновий елемент ε_b рідко враховується в діелектричних дослідженнях сегнетоелектриків, не кажучи вже про залежний від температури фон $\varepsilon_b(T)$. Тим не менш, з літератури відомо декілька відповідних винятків [107, 120]. Звичайно, розгляд ε_b може стати дуже важливим, коли розглядаються невластні сегнетоелектрики, такі як ФБА. Нарешті, обидві моделі ЛС і ПЛФ [18, 46] розглядають діелектричну функцію як незалежну від температури всередині параелектричної фази, і це узгоджується як з нашими експериментальними результатами, так і з усією масою літературних даних (особливо з отриманими в широкому діапазоні температур [114]). Тому обмежимося найпростішим припущенням, що $\varepsilon_b = \text{const}$.

Далі, діелектрична проникність всередині несумірної фази загалом може бути описана однією з наступних теоретичних моделей.

Модель (1). Канонічний закон Кюрі–Вейса з постійним фоном ε_b і сталою

Кюрі C_{CW} :

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_b + \frac{C_{CW}}{T - T_C}. \quad (4.1)$$

Модель (2). Степеневий закон, що представляє узагальнення формули Кюрі–Вейса 4.1 з показником $\gamma > 1$:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_b + \frac{C_\gamma}{(T - T_C)^\gamma}. \quad (4.2)$$

Модель (3). Модель ЛС [18] для несумірної фази, яка фактично стверджує, що

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_b + \varepsilon_b^2 A t \frac{6 + t}{4 - t}, \quad (4.3)$$

де A — константа, а t — приведена температура:

$$t = \frac{T_i - T}{T_i - \theta},$$

де θ ($T_C < \theta < T_i$) є точкою нестабільності для параметра порядку. Його можна визначити через відстань ΔT від точки T_C ($\theta = T_C + \Delta T$). Звернемо увагу, що ΔT можна виразити через розширення вільної енергії [18].

Відповідно до формули 4.3 функція $\varepsilon(T)$ розходиться при $t = 4$ і прямує до $\varepsilon = \varepsilon_b$ при $T = T_i$. Оскільки модель передбачає те саме постійне значення $\varepsilon = \varepsilon_b$ у параелектричній фазі, діелектрична функція є неперервною при несумірному параелектричному ФП, тоді як нахил кривої $\varepsilon(T)$ різко змінюється при T_i . Хоча самі автори [18] визначили межі застосовності формули 4.3 як вузьку температурну область нижче точки T_i (наприклад, як область малих t в термінах, прийнятих у цій роботі), нами перевірено модель (3) у загальному діапазоні температурами між T_C та T_i .

Модель (4). Модель ПЛФ [46] для несумірної фази:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b}{c} \left\{ \frac{E(\tau)}{(1 - \tau^2)K(\tau)} - 1 \right\}, \quad (4.4)$$

де c константа, а $K(\tau)$ і $E(\tau)$ позначають повні еліптичні інтеграли першого і другого роду, відповідно. Автори [46] не пов'язали еліптичний модуль τ з параметрами ФП. Тим не менш, відношення $\tau = \frac{T_i - T}{T_i - T_C}$ можна постулювати завдяки

властивостям $\tau \rightarrow 0$ і $\tau \rightarrow 1$ зберігаються, відповідно, в $T \rightarrow T_i$ і $T \rightarrow T_C$ [46]. Відповідно до підходу ПЛФ [46], можна вважати, що формула 4.4 застосовна на всій несумірній фазі. Критичність при T_C у формулі 4.4 зумовлена поведінкою членів $(1 - \tau^2)$ і $K(\tau)$ при $\tau \rightarrow 1$. Оскільки рівність $K(\tau) = E(\tau)$ має місце при $\tau = 0$, маємо $\varepsilon = \varepsilon_b$ при $T = T_i$. Нарешті, точка T_i , яка відповідає експериментально виявленій аномалії питомої теплоємності, навряд чи помітна в діелектричній проникності. Подібно до моделі ЛС, єдиним результатом цього ФП є зміна нахилу $\varepsilon(T)$, яку можна виявити у згладженій температурній залежності $d\varepsilon(T)/dT$ (не показано на рис. 4.1).

Варто зауважити, що на відміну від моделей (1) і (2) у формули 4.3 і 4.4 введено незалежний від температури фон ε_b безпосередньо з розкладу вільної енергії Φ (фактично, через співвідношення $\Phi \sim P^2/(2\varepsilon_b)$, де P є електричною поляризацією [18]). Зауважимо також, що у випадку ФБА ми маємо різні експериментальні фонові рівні, знайдені в параелектричній та сегнетоелектричній фазах (див. рис. 4.1). Нарешті, теоретичні міркування [18] свідчать про те, що було б непотрібним зберігати будь-які залежні від температури члени $\varepsilon_b(T)$.

При виконанні нелінійної апроксимації даних моделями (1)–(2) ми обрали відомий алгоритм Левенберга–Марквардта [121], який реалізовано, наприклад, у бібліотеці LMFIT Python [122]. Цей алгоритм належить до широкого сімейства похідних методу Гаусса–Ньютона та являє собою комбінацію методу Гаусса–Ньютона та методу найкрутішого спуску. Він успадковує швидку квадратичну збіжність в області, близькій до мінімуму, від методу Гаусса–Ньютона. Крім того, він успадковує надійну лінійну збіжність в області, далекій від мінімуму цільової функції, від методу найкрутішого спуску.

Порівняно з алгоритмом Левенберга–Марквардта, його близький конкурент, симплексний метод Нелдера–Міда [123], виявляє деякі недоліки, оскільки (i) вимагає більшої кількості точок даних, (ii) сходиться повільніше (хоча завжди сходиться),

і (iii) не оцінює матрицю взаємної кореляції.

На жаль, підхід Левенберга–Марквардта стає відносно повільним щоразу, коли параметри моделі корельовані, що стосується моделі (1) (див. обговорення нижче).

Використовуючи алгоритм Левенберга–Марквардта, ми отримали оптимальні значення параметрів моделі. Щоб оцінити відповідність, до залишків (тобто різниці між теоретичними та експериментальними значеннями) було застосовано стандартні тести χ^2 -квадрат і Вальда–Вольфовица [124]. Цей тест має справу з послідовністю залишків, отриманих із заданої теоретичної моделі. Він порівнює кількість серій

$$n_0 = 2n_p n_n / (n_p + n_n) + 1,$$

яка очікується від стохастичної моделі (або нульової гіпотези) із спостережуваною кількістю n серій і використовує дисперсію

$$\sigma^2 = \frac{2n_p n_n (2n_p n_n - n_p - n_n)}{(n_p + n_n)^2 (n_p + n_n - 1)}.$$

Тут n_p і n_n позначають кількість позитивних і негативних залишків, відповідно. Виходячи зі значень n , n_0 та σ , відповідну Z -оцінку,

$$Z = [n - (n_0 \pm 0.5)] / \sigma$$

можна використовувати для визначення того, чи проходить модель статистичний тест.

Нарешті, ми оцінили межі похибки для параметрів моделі, яка демонструє найкращі результати в тестах χ^2 і Вальда–Вольфовица. Для цієї мети було використано метод бутстрепа [125]. У процедурі бутстрепа було оброблено 2000 синтетичних наборів даних.

Рис. 4.1 ілюструє результати апроксимації, а таблиця 4.1 відображає короткий опис основних параметрів моделі.

Табл. 4.1: Деякі параметри апроксимації залежності $\varepsilon(T)$, що відповідають феноменологічним моделям (1)–(4).

Модель	Результати	
	Параметр	Значення
(1)	C_{CW}	0.179
(2)	C_γ	7.392
	γ	0.326
(3)	A	0.0094
	$\Delta T, \text{K}$	4.01
(4)	c	30.373

Тепер, коли з'ясовано основні формальні відмінності між теоретичними моделями, ми можемо краще порівняти експеримент з усіма теоретичними прогнозами. Як видно з рис. 4.5а, експериментальна залежність $\varepsilon(T)$ без фону суттєво відхиляється від закону Кюрі–Вейса і, тим більше, від будь-якого іншого оберненого степеневому закону. Останній факт також очевидний з рис. 4.5б, оскільки нахил експериментальної кривої в подвійному логарифмічному масштабі безперервно змінюється. Звичайно, модель ПЛФ, яка передбачає майже зворотний степеневий закон, не зможе описати такі дані. Навпаки, модель ЛС (див. штрих-пунктирні лінії на рис. 4.5) регулюється комбінацією членів, лінійних за температурою, які входять як у чисельник, так і в знаменник формули 4.3. Ця математична структура забезпечує поступову зміну нахилу кривої ЛС як на рис. 4.5а, так і на рис. 4.5б і тому задовільно описує експериментальні дані.

Результати апроксимації експериментальних даних $\varepsilon(T)$ з теоретичними функціями (1) і (2), виконаними в цій роботі, показані на рис. 4.1б. Відповідні параметри моделі зібрані в таблиці 4.1. Для стислості, ми не перераховуємо в таблиці I всі ФП температури та діелектричний фон, отримані в рамках теоретичних моделей.

З рис. 4.1б видно, що модель (2), яка відповідає теорії ПЛФ, значно за-

нижує експериментальну діелектричну проникність. Тому її не можна застосувати. Іншу причину такого висновку підтверджує таблиця 4.2, де зібрано характеристики χ^2 процедур апроксимації та відповідні результати тесту Вальда–Вольфовіца. З таблиці II видно, що апроксимація, виконана з використанням теоретичної моделі (2), запропонованої ПЛФ, демонструє занадто мало партій, з яких дві негативні є короткими, а одна позитивна партія є надзвичайно довгою. Іншими словами, ПЛФ має бути відхилено, якщо виходити зі статистичних аргументів, насамперед зі значення Z -оцінки.

З іншого боку, з рис. 4.1 стає очевидним, що теоретична модель (1) надає дані, набагато ближчі до експериментальних, тоді як відповідні результати χ^2 -квадрат і тестів Вальда–Вольфовіца значно кращі (див. таблицю 4.1 та Таблиця 4.2).

Ще один цікавий висновок можна зробити з порівняння експериментальних і теоретичних даних (див. рис. 4.1). А саме, слід визнати, що теоретичний підхід, наданий моделлю ЛС, застосовний у значно ширшому діапазоні температур, ніж визначено самими авторами дослідження [18].

Тим не менш, розподіл залишків, отриманий в результаті теоретичної моделі ЛС, не є ідеальним (див. рис. 4.2). Незважаючи на те, що існує багато серій даних із протилежними знаками поблизу температури ФП, можна спостерігати достатньо тривалу додатню серію на відстані 2 – 5 К від точки ФП. Іншою можливою проблемою, яку можна виявити за допомогою теоретичної моделі ЛС, є помітна кореляція її основних параметрів, a і ΔT .

Незважаючи на зазначені вище недоліки, модель ЛС очевидно перевершує теоретичну модель ПЛФ. Цей переконливий висновок можна зробити, якщо виходити із загальної маси статистичних даних. Наприклад, відповідна фонові діелектрична проникність, отримана в результаті процедур апроксимації, $\varepsilon_b = 7.12$, фактично дорівнює середньому значенню, отриманому для 20 точок даних $\varepsilon(T)$, розташованих за найвищих температур у параелектричній фазі.

Табл. 4.2: Результати тестів χ^2 і Вальда–Вольфовіца для феноменологічних моделей (1)–(4).

Модель	Статистичні Тести	
	Параметр	Значення
(1)	χ^2	5252.33
	Приведене χ^2	165.22
	Z-оцінка	–3.45
(2)	χ^2	1525.25
	Приведене χ^2	47.66
	Z-оцінка	–4.85
	Кореляція(C_γ, γ)	–0.87
(3)	χ^2	320.87
	Приведене χ^2	9.72
	Z-оцінка	0.34
	Кореляція($A, \Delta T$)	–0.95
(4)	χ^2	2189.92
	Приведене χ^2	72.99
	Z-оцінка	–4.39

Табл. 4.3: Параметри моделі (3) отримані для кристалів ФБА та їх 95 % інтервали впевненості.

Параметр	Середнє значення	Інтервал впевненості
a	0.0094	–0.0053–0.0272
$\Delta T, \text{K}$	4.01	3.668–4.366

Температури параелектричного–несумірного і несумірного–сегнетоелектричного ФП у кристалах ФБА становлять $T_C = 177.64 \text{ K}$ і $T_i = 183.19 \text{ K}$. Тоді температурна точка, яка відповідає структурній нестабільності в кристалах ФБА, становить $\theta = 181.65 \text{ K}$.

Результати процедури бутстрепа, застосованої до моделі (3), зібрані в таблиці 4.3, тоді як на рис. 4.3 і рис. 4.4 представлено гістограми ненормалізованих функцій ймовірності маси для параметрів a і ΔT відповідно, які були розраховані за результатами процедури бутстрепа. Наведені вище функції ймовірності забезпечують статистично надійні дані для параметрів моделі.

Можна також побачити, що графіки масової ймовірності не є гауссови-

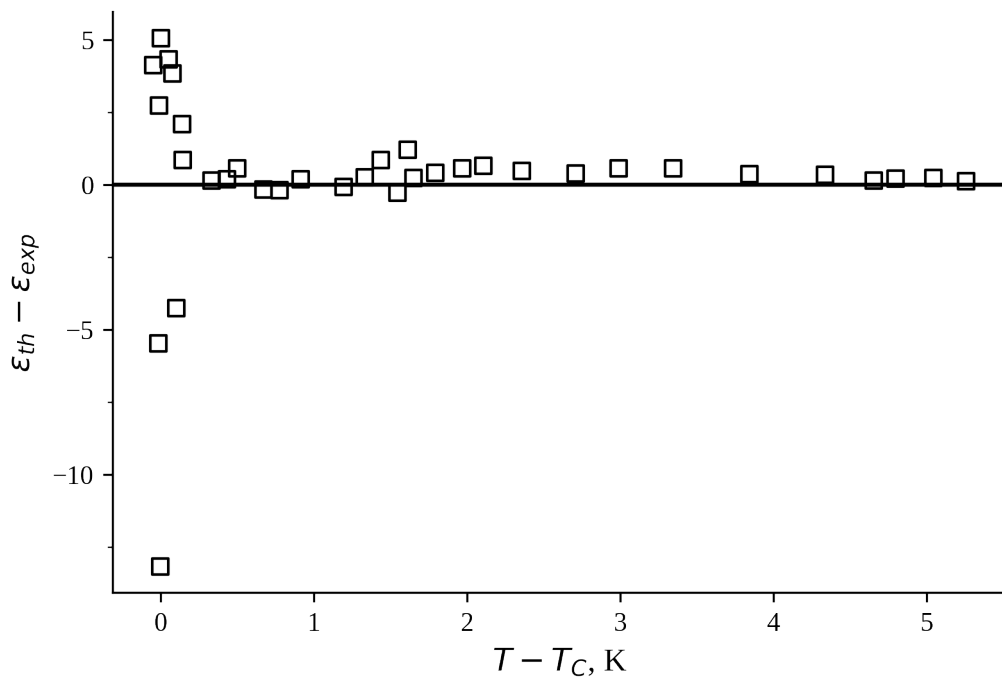


Рис. 4.2. Температурна залежність залишків, тобто різниць між теоретичними (ϵ_{th}) та експериментальними (ϵ_{exp}) діелектричними проникностями, отриманих для моделі Леванюка–Саннікова.

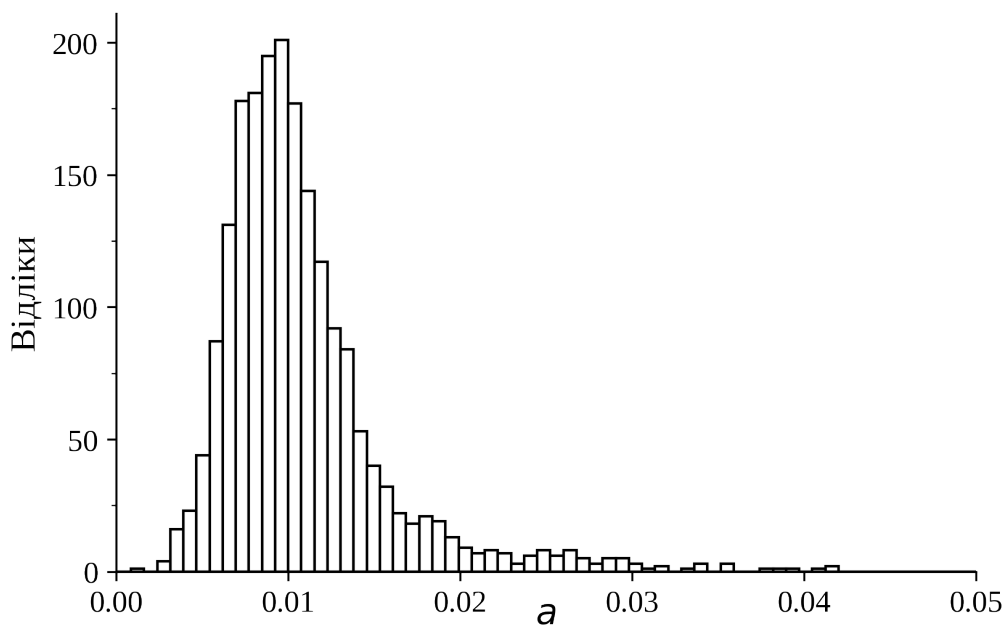


Рис. 4.3. Гістограма ненормалізованої функції маси ймовірності для параметра a нелінійної апроксимації, яка відповідає моделі ЛС.

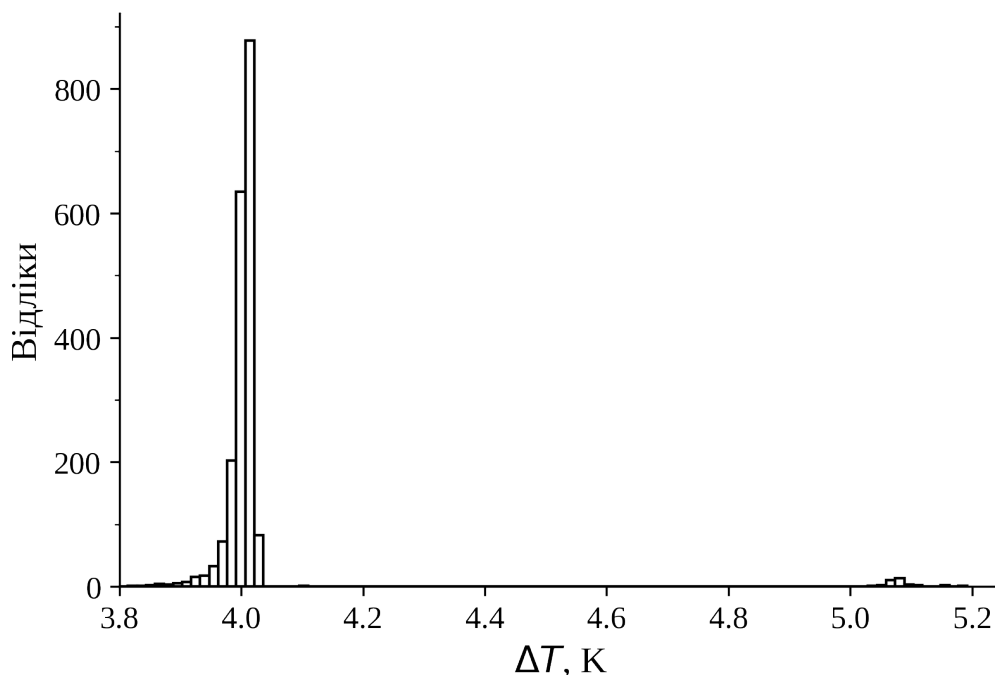


Рис. 4.4. Гістограма ненормалізованої функції маси ймовірності для параметра ΔT нелінійної апроксимації, яка відповідає моделі ЛС.

ми. Вони виявляють помітну асиметрію відносно середніх значень параметрів. Іншими словами, параметр моделі не можна статистично оцінити звичайним способом як його середнє плюс/мінус стандартне відхилення. Зрештою, це майже завжди стосується нелінійного апроксимації (див., наприклад, обговорення та деякі конкретні приклади, згадані в роботі [126]). Нарешті, невеликий сплеск імовірності, який спостерігається на рис. 4.4 при великих значеннях ΔT , пов'язаний з деяким локальним мінімумом цільової функції, який уловлює комп'ютерна програма.

Використовуючи ретельні статистичні підходи та оцінюючи довірчі інтервали для параметрів моделі, отриманих під час апроксимації, ми переконалися, що модель ЛС (1) забезпечує найменшу розбіжність між експериментом і теорією та найкращі результати χ^2 -квадрат і тестів Вальда–Вольфовіца. Іншими словами, це найкраща модель для опису діелектричних властивостей невластних сегнетоелектричних кристалів ФБА. Ця модель помітно перевершує новішу теорію ПЛФ, задану формулою 4.15. Більше того, формула ЛС 4.3 має значно

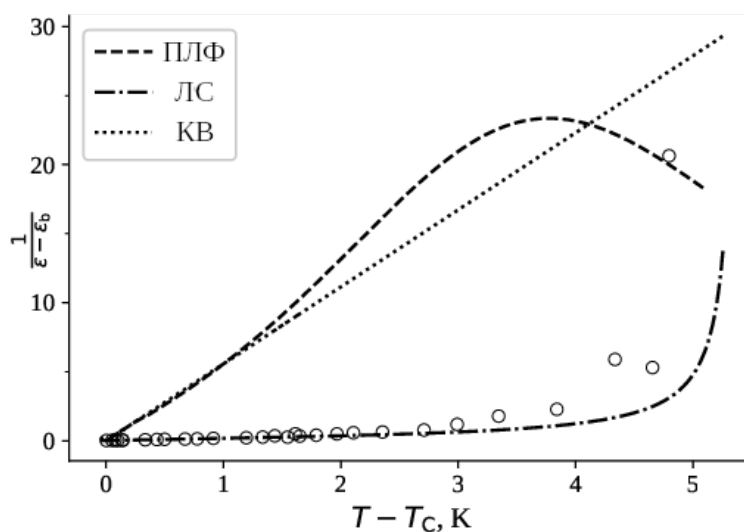
ширший діапазон застосування, ніж вважали автори [18].

Остаточне рішення щодо найкращої теоретичної моделі може залежати від досліджуваного зразка кристала, так що одна модель може краще описувати експериментальні дані для одного зразка, тоді як інша модель може виявитися більш прийнятною для іншого зразка. В принципі, це припущення не можна виключити, якщо дані про діелектрик значною мірою залежать від досконалості зразка та умов експерименту (нагрівання чи охолодження, швидкість зміни температури тощо). Однак ми вважаємо таку ситуацію малоюмовірною, хоча б тому, що моделі ЛС і ПЛФ були розроблені для бездефектних кристалів. Тоді застосування цих моделей до істотно недосконалих зразків кристалів могло б швидше призвести до відмови обох моделей, ніж до зміни балансу їх ефективності.

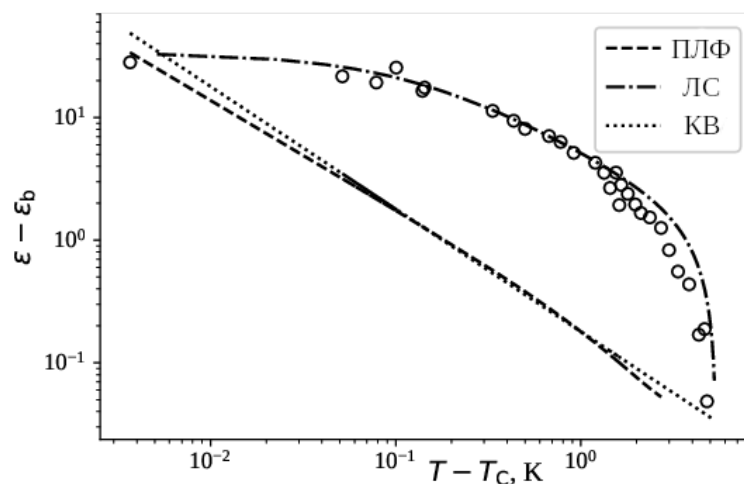
Закон Кюрі–Вейса недооцінює експериментальну криву $\varepsilon(T)$ при температурах, більш-менш віддалених від ФП (рис. 4.1а), і тому не вдається правильно підібрати діелектричну проникність. Крім того, апроксимація моделлю Кюрі–Вейса виявляє занадто великий Z -показник (див. табл. 4.2). Модель ПЛФ (4) має характеристики, подібні до закону Кюрі–Вейса (див. рис. 4.1б і табл. 4.2). Інша картина має місце для моделі (2), яка відповідає узагальненому степеневому закону для температурної залежності $\varepsilon(T)$. Тут апроксимована функція переоцінює більшість експериментальних значень точок даних і не вдається вловити фон (див. рис. 4.1а), тоді як Z -показник такий же великий, як і для інших згаданих вище моделей. Крім того, модель забезпечує значення γ , помітно менше одиниці (див. табл. 4.1). Отже, узагальнений степеневий закон для діелектричної проникності ФБА також є недостатнім.

Навпаки, теоретична крива, що відноситься до моделі ЛС (3), досить добре відповідає експериментальним даним, а відповідні статистичні тести дають цілком задовільні результати (рис. 4.1б, табл. 4.1 і табл. 4.2). Крім того, стає очевидним, що модель (3) насправді може бути застосована у всьому досліджуваному діапазоні температур [18]. Нарешті, виявляється, що член $\varepsilon_b = 7, 12$,

знайдений з апроксимації ЛС, дуже близький до експериментального діелектричного фону, усередненого за параелектричні фази. Іншими словами, феноменологія ЛС явно перевершує інші моделі. Для повноти ми перелічуємо точки ФП, отримані за допомогою моделі (3), які не були відображені в таблиці 4.1 для стислості: $T_C = 177.64$ К (визначено з діелектричного піку), $T_i = 183.19$ К і $\theta = 181.65$ К. Нарешті, довірчі інтервали для параметрів моделі A і ΔT задані відповідно $-0.0053 \div 0.0272$ і $3.668 \div 4.366$ (пор. з даними табл. 4.1).



(а)



(б)

Рис. 4.5. Температурні залежності зворотної діелектричної проникності (а) та логарифмічні графіки діелектричної проникності (б). Кружки відповідають експериментальним даним, а лінії – різним теоретичним моделям: Кюри-Вейса (КВ), ЛС і ПЛФ (див. легенду). В обох випадках фоновий термін ε_b було виділено з експериментальних даних.

З'ясуємо, чому, на відміну від моделі (3), моделі (1), (2) і (4) гірше узгоджуються з експериментальними результатами для кристалів ФБА. Для цього відобразимо як експериментальні, так і теоретичні дані $\varepsilon(T)$ або в координатах Кюрі–Вейса $(\varepsilon - \varepsilon_b)^{-1}$ від $(T - T_C)$ (див. рис. 4.5а) або в подвійному логарифмічному масштабі $\log(\varepsilon - \varepsilon_b)$ від $\log(T - T_C)$ (див. рис. 4.5б). Результати для цієї моделі відрізняються лише незначними деталями від зображених на рис. 4.5а і на рис. 4.5б для моделей (1) і (4).

Хоча дані на рис. 4.5 навряд чи можна використовувати для ретельної кількісної інтерпретації (див. обговорення нижче і в Посиланнях [127–129]), це добре ілюструє основні практичні тенденції для вищевказаних моделей. Закон Кюрі–Вейса для діелектричної проникності означає пряму лінію $(\varepsilon - \varepsilon_b)^{-1}$ від $(T - T_C)$ координати та пряма лінія з нахилом -1 у логарифмічному масштабі (див. пунктирні лінії на Рис. 4.5а та Рис. 4.5б). Ретельний аналіз поведінки теоретичної функції ПЛФ 4.4, що включає еліптичні інтеграли, свідчить про те, що існує температурна область, де модель (4) може бути приблизно зведена до оберненого степеневому закону, тобто сувідношення Кюрі–Вейса. А саме, це проміжна область вище температури ФП T_C , заданої $T - T_C \approx 10^{-1} - 10^0$ К (див. пунктирну лінію на рис. 4.5а і, особливо, на рис. 4.5б). Це відповідає помірно великим зниженим температурам τ ($\tau \sim 0.82 - 0.98$). Звернемо увагу, що формула 4.4 була використана в роботі [130] для інтерпретації діелектричних властивостей несумірних кристалів Rb_2ZnCl_4 , і автори [130] дійсно підтвердили, що, в області проміжних відносних температур $(T - T_C)$ співвідношення 4.4 дає результати, дуже близькі до закону Кюрі–Вейса.

При температурах, більш віддалених від T_C (тобто в області, визначеній нерівністю $(T - T_C) > 1$ К, або при $\tau \sim 0 - 0.82$), можна спостерігати значні відхилення моделі ПЛФ від оберненого степеневому закону (див. рис. 4.5а). Нарешті, прогнози моделі ПЛФ поступово відрізняються від передбачень закону Кюрі–Вейса також в області, визначеній як $(T - T_C) < 0, 1$ К, тобто при $\tau > 0.98$

(див. рис. 4.5б). Зрештою, як моделі Кюрі–Вейса, так і моделі ПЛФ не претендують на врахування флуктуаційних поправок у критичній області, оскільки вони відповідають теорії середнього поля, яка незастосовна в найближчій близькості до точок ФП.

4.2 Якісний аналіз діелектричної проникності в околі фазових переходів

Те, що модель ЛС краще описує діелектричну проникність кристалів ФБА, ніж модель ПЛФ, — несподіваний результат. Підхід ЛС виглядає простішим, ніж розроблена пізніше модель ПЛФ [46]. Автори [46] могли бути знайомі з результатами ЛС [18] і вони припускали, що їхня модель може бути застосовною у ширшій області температур несумірної фази, порівняно з моделлю ЛС. Щоб краще зрозуміти ці проблеми, з'ясуємо основні відмінності у фізичних припущеннях, що лежать в основі двох моделей. Для цього окреслимо основні моменти виведення формул 4.3 та 4.4.

Автори [18, 46] виходили з того самого розкладу вільної енергії в рамках теорії середнього поля. У полярних координатах це можна записати так:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta_1}{4}\rho^4 + \frac{\beta_2}{4}\rho^4 \cos 4\varphi - \sigma\rho^2 \frac{d\varphi}{dz} + \frac{\delta}{2} \left(\left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 + \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right) \\ & - EP + \frac{\kappa}{2}P^2 + a\rho^2 P \cos 2\varphi. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Тут $\alpha = \alpha'(T - \theta)$, ρ і φ , відповідно, амплітуда і фаза параметра порядку, E — електричне поле, P — поляризація, θ — температурна точка структурної нестабільності та α' , β_1 , β_2 , σ , δ , κ і a позначають незалежні від температури константи. Найбільш принциповим фактом є наявність у формулі 4.5 інваріанта Ліфшица, пропорційного σ , який допускається симетрією для несумірно модульованих середовищ. Завдяки ненульовому σ члену в 4.5 вихідна високо-температурна фаза не втрачає стабільності за умови $\alpha = 0$ (тобто при $T = \theta$).

Це відбувається щодо неоднорідних переміщень при якомусь іншому значенні $\alpha = \alpha_0 = \sigma^2/\delta$, що відповідає вищій параелектричній - несумірній температурі T_i .

Звернемо увагу, що член β_2 у формулі 4.5, який пов'язаний із просторовою анізотропією параметра порядку, значно ускладнює проблему пошуку стаціонарного розв'язку для вільної енергії. Оскільки наведений вище підхід зосереджений, насамперед, на деякому невеликому околі T_i , то сильно анізотропні члени вищого порядку в параметр порядку опущено в 4.5. Вони керують сумірним ФП на T_C , а не несумірним ФП при T_i (див., наприклад, роботу [130]).

Мабуть, основною відмінністю моделей ЛС та ПЛФ [18, 46] є підходи авторів до вирішення системи рівнянь Лагранжа-Ейлера

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \rho} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho'} = 0, \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi'} = 0, \quad (4.7)$$

де $\rho' = \frac{d\rho}{dz}$ і $\varphi' = \frac{d\varphi}{dz}$. Ця система рівнянь дозволяє знайти значення ρ і φ , що відповідають стаціонарному стану. ПЛФ використовує наближення постійної амплітуди, згідно з яким амплітуда параметра порядку не залежить від координат ($\rho(z) = \rho_0$):

$$\rho_0^2 = \frac{\alpha'}{\beta_1} (T_i - T). \quad (4.8)$$

Це дає змогу авторам [46] прийти до рівняння синус-Гордона, незалежного від часу,

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \frac{\beta_2}{4\delta} \rho_0^2 \sin 4\varphi. \quad (4.9)$$

Знайдено явний розв'язок цього рівняння для температурної поведінки фази φ (див. також [47–49]):

$$2\varphi = \text{am}(2qz, \epsilon), \quad (4.10)$$

де $q^2 = 2\beta_2\rho_0^2/(\delta\epsilon^2)$, $\epsilon^2 = 2\beta_2\rho_0^4/(C + \beta_2\rho_0^4)$ і C є сталою інтегрування. Тут $\text{am}(2qz, \epsilon)$ представляє еліптичну функцію Якобі з модулем ϵ ($0 \leq \epsilon \leq 1$). Такий підхід передбачав би повномасштабний розгляд анізотропії β_2 .

У рамках моделі ЛС ту саму проблему розв'язано іншим способом. Автори повністю нехтують анізотропією ($\beta_2 = 0$) на початковому етапі розв'язування, тому рівняння 4.9 спрощується до $d^2\varphi/dz^2 = 0$. Таким чином отримано стандартну формулу для області плоскої хвилі несумірної фази [131]:

$$\varphi = k_0z, \quad (4.11)$$

де хвильовий вектор $k_0 = |\sigma|/\delta$. З іншого боку, фактично модель ЛС також виходить з апроксимації постійної амплітуди 4.8 за умови $\beta_2 = 0$. Як наслідок, їхній підхід видається значно простішим, ніж підхід ПЛФ. Але після цього модель ЛС враховує поправки вищого порядку до формули 4.11, заданої степеневим рядом в β_2 (точніше, в параметрі $\Delta = \frac{\alpha'\delta|\beta_2|}{\sigma^2\beta_1}(T_i - T) = \frac{|\beta_2|}{\beta_1}t \ll 1$), найнижчий порядок якого пропорційний до Δ^2 [18]. Це відповідає наближенню слабкої анізотропії.

Оскільки діелектрична проникність ϵ визначається як $\epsilon = dP/dE$, отримуємо

$$\epsilon = \frac{1}{\kappa} - \frac{2a\rho}{\kappa} \left(\frac{\partial\rho}{\partial E} \cos 2\varphi - \frac{\partial\varphi}{\partial E} \rho \sin \varphi \right). \quad (4.12)$$

Очевидно, що, на відміну від моделі ПЛФ, фаза в 4.11 не залежить від теплових змін у наближенні $\Delta = 0$. Беручи похідні від 4.12, ми отримуємо незалежний від температури вираз $\epsilon(T)$, який збігається з виразом, отриманим для сумірної фази [18]:

$$\epsilon_{\text{com}}(T) = \frac{1}{\kappa} + \frac{2a^2}{\kappa^2(\beta'_1 - |\beta'_2|)}, \quad (4.13)$$

де β'_1 і β'_2 є перенормованими коефіцієнтами ($\beta'_1 = \beta_1 - 2a^2/\kappa$ і $\beta'_2 = \beta_2 - 2a^2/\kappa$). Залишивши нульове наближення, можна отримати більш складний вираз в деякому околі несумірного ФП (при $\Delta \ll 1$) [132]):

$$\epsilon_{\text{LS}}(T) = \frac{1}{\kappa} + \frac{a^2}{\kappa^2\beta'_1} t \frac{6+t}{4-t}, \quad (4.14)$$

Формула 4.14 збігається з 4.3, якщо вважати, що $\varepsilon_b = 1/\kappa$ і $A = a^2/\beta'_1$. Нарешті, формули 4.8, 4.10 і 4.12, отримані в рамках моделі ПЛФ, призводять до

$$\varepsilon_{\text{PLF}}(T) = \frac{1}{\kappa} + \frac{a^2}{\kappa^2 \beta'_1} \left(\frac{E(\tau)}{(1 - \tau^2)K(\tau)} - 1 \right), \quad (4.15)$$

де заміни $\varepsilon_b = 1/\kappa$ і $c = \kappa\beta'_1/a^2$ приведуть до формули 4.4.

Порівняємо фізичні основи моделей ЛС і ПЛФ для діелектричних властивостей ФБА. На перший погляд, результат ПЛФ 4.10, що лежить в основі формули 4.15, виглядає сильнішим порівняно з результатом, отриманого виходячи з формули 4.11, яка обмежена вузьким околom параелектричного–несумірного ФП. Однак, як зазначено в роботі [49], будь-яка феноменологічна модель, подібна до запропонованих ЛС і ПЛФ [18, 46], у будь-якому випадку застосовна лише поблизу точки ФП T_i , де просторова анізотропія досить мала. У певному сенсі апроксимації постійної амплітуди та слабкої анізотропії мають близькі області застосовності. Тоді рішення ПЛФ підтримувати точний розв'язок для фази φ і водночас обмежуватися межею $\rho(z) = \rho_0$ може виявитися частково непослідовним через видиме перевищення точності заданого наближення. Можливо, це головна причина меншої точності формули ПЛФ для опису функції $\varepsilon(T)$ для кристалів ФБА.

З іншого боку, той факт, що модель ЛС працює досить добре в загальному діапазоні несумірної фази, може бути, принаймні частково, завдяки такій обставині: у виразах змінної $(T_i - T_C)/T_i$, що характеризує температурну ширину цієї фази, остання дуже вузька (~ 0.03). Зрештою, цей фактор також погіршує потенційну перевагу моделі ПЛФ, пов'язану з урахуванням просторової анізотропії, яка відіграла б значнішу роль у ширшій температурній області. У цьому відношенні ми вважаємо, що ЛС-подібна модель навряд чи може бути успішною при описі діелектричних властивостей Rb_2ZnCl_4 , де несумірна фаза дуже широка ($(T_i - T_{\text{extrm}C})/T_i \sim 0.36$) і, крім того, експериментальних даних в околицях T_i мало [130].

Добре відомо, що несумірні фази в кристалах A_2BX_4 дуже чутливі до будь-яких структурних недосконалостей, напр. за рахунок закріплення фази параметра порядку [133]. Це означає, що діелектрична проникність може виявляти деяку залежність від зразків кристалів або експериментальних умов (нагрівання чи охолодження, швидкість зміни температури тощо). Це ставить питання про потенційний вплив цих явищ на наші дані та висновки. Наступне питання пов'язане з впливом флуктуацій параметра порядку на дані про діелектричну проникність.

Як підкреслювалося вище, моделі ЛС і ПЛФ сформовані в рамках підходів середнього поля. Температурна область $\delta T = T - T_C$ (або $\delta\tau'$ у термінах перевизначеної зниженої температури, $\delta\tau' = \delta T/T_C$) навколо точки фазового переходу, де флуктуації та критичні явища починають домінувати, і теорія Ландау більше не може бути використана, визначається так званим параметром Гінзбурга G : $\tau' \ll G$ або, принаймні, $\tau' < G$ — див. [108, 134]). Відповідні результати, отримані нами для ФБА за допомогою високочутливої техніки, заснованої на вимірюванні оптичного двоприменезаломлення (див. [135]), опубліковані нами у [11]. Тут ми лише стверджуємо, що вони дають у $G \sim 0.0026$, за умови $\delta T \ll 0.5$ К або $\delta T < 0.5$ К. Перевірка даних на рис. 4.1 (або, краще, на рис. 4.5б) засвідчує, що приблизно вісім точок даних відповідають області на 0.5 К вище T_C і лише три дані вказують на область 0.1 К. Іншими словами, наше дослідження не стосується безпосередньо області скейлінгу та включає, щонайбільше, область, де теорія середнього поля може бути застосована з невеликими поправками на флуктуації. Тоді коливання параметрів порядку навряд чи можуть вплинути на наші результати.

Наступний момент стосується «заморожених флуктуацій», тобто структурних дефектів (див. [111]). Не маючи прямих засобів для оцінки дефектного стану нашого зразка, ми будемо покладатися на непрямі методи. А саме, відомо, що вплив структурних дефектів може маскуватися під флуктуаційний

ефект у безпосередній близькості до ФП. Тому дефекти зазвичай розширюють область флуктуацій, тобто вони роблять адитивний внесок у параметр Гінзбурга (див. [107, 135]). Це дозволяє грубо порівняти структурну досконалість для різних зразків даного кристала: чим більше число Гінзбурга отримано для зразка кристала, тим вище концентрація дефектів у ньому. У цьому плані варто звернути увагу на такий факт. Порівнюючи наші результати з відповідними даними для інших кристалів групи A_2BX_4 [135], можна помітити, що параметр Гінзбурга для нашого кристала ФБА ($G \sim 0.003$) відносно малий (хоча такий же за порядком величини). Це опосередковано вказує на те, що характерна для нашого зразка структурна недосконалість не настільки висока, щоб домінувати в температурних залежностях його фізичних властивостей.

Крім того, дефекти з високими концентраціями можуть навіть «змазувати» аномалії розбіжності, виявлені в точках ФП. Однак ми не спостерігаємо такої ситуації з нашим зразком, тим самим підтверджуючи, що досліджувані нами ефекти не пов'язані з дефектами. Інший подібний аргумент проти значного внеску дефектів у діелектричну поведінку нашого кристала полягає в наступному.

Одним із поширених наслідків сильного впливу структурних дефектів є зменшення діелектричного піку ε_{\max} . Проте наш параметр $\varepsilon_{\max} \sim 55$ дуже близький до середнього значення $\varepsilon_{\max}^{\text{avg}} \sim 57$, знайденого [18, 23, 25–27, 46, 113] на сумірних електричних частотах. Це ще один доказ того, що структурні дефекти повинні відігравати лише другорядну роль у діелектричній поведінці нашого кристалічного зразка.

Можна відмітити, що температурна аномалія діелектричної проникності в несумірній фазі невластного сегнетоелектричного ФП поблизу точки T_C є «повільнішою» від тієї, що передбачена оберненим степеневим законом (див., наприклад, поступове зменшення нахилу — тобто «експоненти» степеневого закону — з наближенням до T_C , що видно на подвійному логарифмічному гра-

фіку на рис. 4.5б), хоча цей закон є звичайною закономірністю, відомою в теорії ФП. Можна згадати ситуацію, що має місце у власних одновісних сегнетоелектриках: там провідні залежні від температури члени також є «повільнішими», ніж ті, що задані законом оберненого степеня, які описуються логарифмічними поправками. Однак досі немає теорії, яка б передбачала таке «уповільнення» діелектричної розбіжності поблизу точки ФП в результаті структурних дефектів.

Нарешті, виникає важливе питання з огляду на потенційний вплив структурних дефектів на діелектричні властивості кристалів ФБА: чи модель ЛС універсально краща за модель ПЛФ — чи деякі експериментальні дані можна знайти в літературі. Оскільки ми не можемо повністю виключити вибіркочну залежність діелектричної проникності, було б важко очікувати однозначної відповіді. Однак ця ситуація виглядає малоімовірною, оскільки обидві моделі ЛС і ПЛФ відносяться до бездефектних кристалів. Тоді застосування цих моделей до принципово недосконалих зразків кристалів могло б швидше призвести до невдачі обох моделей, ніж до зміни балансу їх ефективності [3].

Досліджено діелектричні властивості невластних сегнетоелектричних кристалів ФБА в їх параелектричній, несумірно модульованій і сумірній сегнетоелектричних фазах. Подібно до попередніх експериментальних досліджень, на діелектричну проникність ФБА не впливає перехід з параелектричної в несумірну фазу в T_1 , але виникає слабкий пік у точці несумірно–сегнетоелектричного ФП T_C . Експериментальні результати для несумірної фази ФБА порівнювалися з даними чотирьох феноменологічних теорій: закону Кюрі–Вейса, узагальненого закону Кюрі–Вейса, моделей ЛС і ПЛФ [18, 46]. Встановлено, що модель ПЛФ забезпечує результати, дуже подібні до результатів обернених степеневих законів, заданих формулами Кюрі–Вейса та узагальненими формулами Кюрі–Вейса. Згідно з результатами строгих статистичних тестів, усі ці моделі забезпечують значно гіршу відповідність експериментальних даних, ніж модель ЛС. Крім

того, остання модель може бути успішно застосована в загальному діапазоні температур несумірної фази.

Аналіз експериментальних даних показує, що температурні нахили як оберненої діелектричної проникності з відніманням діелектричного фону, так і діелектричної проникності, представлені у подвійному логарифмічному масштабі, постійно змінюються з температурою. Однак будь-який обернений степневий закон мав би на увазі постійний нахил. Це формальна причина, чому моделі (1), (2) і (4) не описують результати експерименту. Навпаки, температурна залежність діелектричної проникності в рамках моделі ЛС (3) регулюється комбінацією членів, лінійних за температурою, включаючи дивергентний член у знаменнику. Тоді пік у ФП-точці T_C загасає під дією температурно-залежних членів у чисельнику. Ця математична структура забезпечує необхідну зміну нахилу і тому задовільно описує експериментальні дані.

Для більш детального порівняння різних феноменологічних моделей з'ясовуються основні фізичні гіпотези, що лежать в основі підходів ЛС і ПЛФ. Зокрема, наголошується, що модель ЛС базується на апроксимації слабкої просторової анізотропії параметра порядку та малих поправках до апроксимації постійної амплітуди параметра порядку. Ці наближення повністю виправдані лише всередині плоскохвильової області несумірної фази. З іншого боку, модель ПЛФ використовує наближення постійної амплітуди та знаходить точне рішення для фази параметра порядку, не беручи до уваги на припущення про слабку анізотропію. Однак ці два наближення частково суперечать одне одному, що може бути причиною меншої ефективності моделі ПЛФ порівняно з ЛС. Швидше за все, модель ЛС залишається застосовною на всій несумірній фазі в ФБА через дуже вузький діапазон температур останнього. Цей факт також підриває потенційну перевагу підходу ПЛФ, тобто його застосовність за межами області плоских хвиль, коли його використовують до несумірних кристалів, таких як ФБА.

Обговорено можливий внесок структурних дефектів і критичних флуктуацій у функцію $\varepsilon(T)$ досліджуваних кристалів ФБА. Показано, що вплив дефектів є незначним, тоді як флуктуації є характерними для вузького околу точки ФП, виходять за межі нашого дослідження і тому не можуть вплинути на його основні висновки.

4.3 Інфрачервоні спектри одновісно затиснутих кристалів фторберилату амонію

Вимірювання температурних залежностей кута між оптичними осями кристалу ФБА дало змогу встановити, що за кімнатної температури він — оптично від'ємний, бісектрисою гострого кута є вісь Y , площиною оптичних осей — площина XOY , кут між оптичними осями володіє слабкою спектральною залежністю і дорівнює 160° для 632.8 нм і 16.50° для 441 нм. При нагріванні зразка кут між оптичними осями зменшується і за температури 309 К кристал ФБА стає оптично одновісним практично в усьому досліджуваному спектральному діапазоні. За формою оптичної індикатриси кристала ФБА можна виділити три температурних діапазони: в першому $n_z > n_x > n_y$; в другому: $n_x > n_z > n_y$; при одновісних станах: $n_x = n_z > n_y$. Оптичний знак кристала при симетричних перетвореннях не змінюється, кристал весь час залишається від'ємним.

Дослідження впливу механічного навантаження на двопронезаломлюючі властивості кристалів ФБА показало, що спонтанні прирости $\delta(\Delta n_i)$ лінійно залежать від навантаження, причому гістерезис $\delta(\Delta n_i)$ відсутній [25, 91]. Ці ж залежності, проміряні в параелектричній фазі за тих же умов експерименту проявляють лінійний характер і відсутність гістерезису. Дослідження спектральних залежностей Δn_i кристалу ФБА для різних за величиною і напрямів тисків показало, що напруження σ_m ведуть до різних за величиною змін двопронезаломлення Δn_i . Криві $\delta(\Delta n_i)$ під дією тиску якісно не змінюються, однак їхня

дисперсія змінюється.

Раніше досліджували ІЧ-спектри кристалів ФБА в спектральному діапазоні $300 \div 4000 \text{ см}^{-1}$. Виявлено смуги, які відповідають різним внутрішнім коливанням іонів NH_4^+ і BeF_4^{2-} ($\sim 370 \text{ см}^{-1}$ і $\sim 100 \text{ см}^{-1}$), а також декілька смуг, зумовлених комбінацією цих мод [35].

Однак, досліджень впливу одновісного навантаження на поведінку ІЧ-спектрів цих кристалів не проведено.

Тому цікаво дослідити вплив одновісного тиску на ІЧ-спектри відбивання кристалів ФБА і порівняти їх з баричними змінами двопроменезаломлення.

На рисунках 4.6 та 4.7 зображено ІЧ-спектри відбивання кристалу ФБА в спектральному діапазоні $500 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ для X -поляризації світла. На рисунку видно декілька чітких смуг. В даному діапазоні в спектрах відбивання в кристалі ФБА для трьох поляризацій світла існує шість чітких смуг з максимумами при 3386 см^{-1} (смуга I), 2208 см^{-1} (смуга II), 1646 см^{-1} (смуга III, найбільш інтенсивна), 800 см^{-1} (смуга IV), 675 см^{-1} (смуга V) і 593 см^{-1} (смуга VI). Смуги I, II і III відповідають коливанням тетраедра NH_4^+ , а смуги IV, V і VI — коливанням тетраедра BeF_4 .

З попередніх досліджень відомо, що ділянка спектру $10 \div 400 \text{ см}^{-1}$ відповідає ґратковим коливанням NH_4^+ які є визначальними за сегнетоактивний стан даного кристалу, а ділянка спектру $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ відповідає внутрішнім коливанням іонів NH_4^+ і BeF_4^{2-} .

Згідно з теорією груп вільний радикал тетраедричної структури має симетрію T_d і 9 внутрішніх мод: одну поздовжню (ν_1), подвійну поперечну (ν_2), потрійну поздовжню (ν_3) і потрійну поперечну (ν_4), серед яких лише ν_3 і ν_4 є активними в ІЧ ділянці спектру. Моді ν_1 і ν_2 в кристалі зазнають розщеплення на неvierоджені моди і стають також активними в ІЧ ділянці.

Широка смуга в районі 3386 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням зв'язку N–H тетраедричної групи NH_4^+ , формується модами ν_3 і ν_4 . Смуга

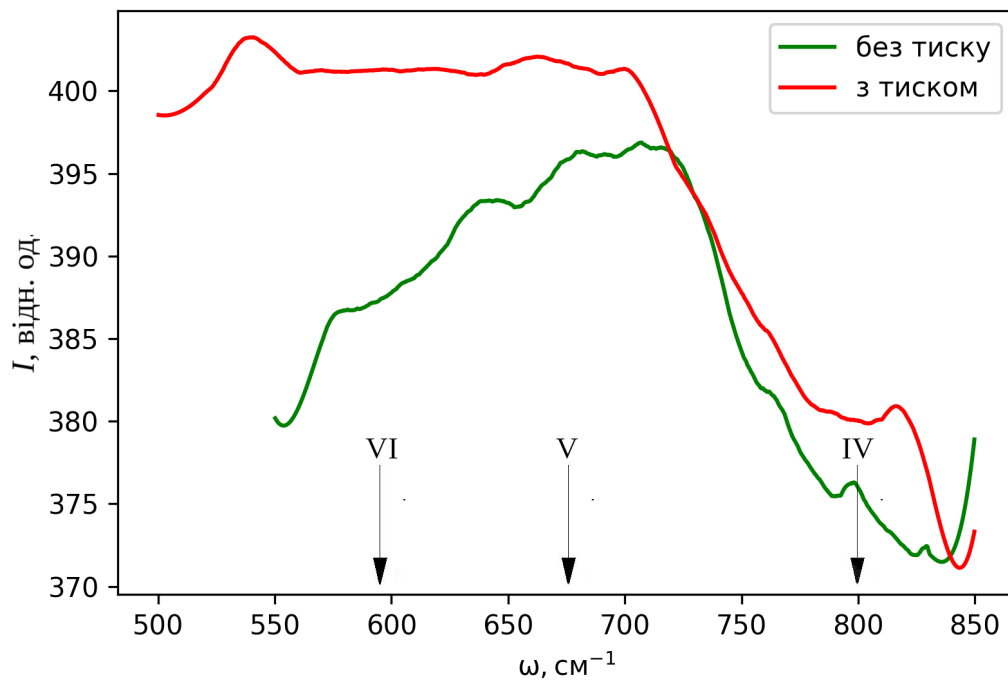


Рис. 4.6. ІЧ-спектр механічно вільного і затиснутого кристалів ФБА у спектральному діапазоні $500 \div 850 \text{ cm}^{-1}$.

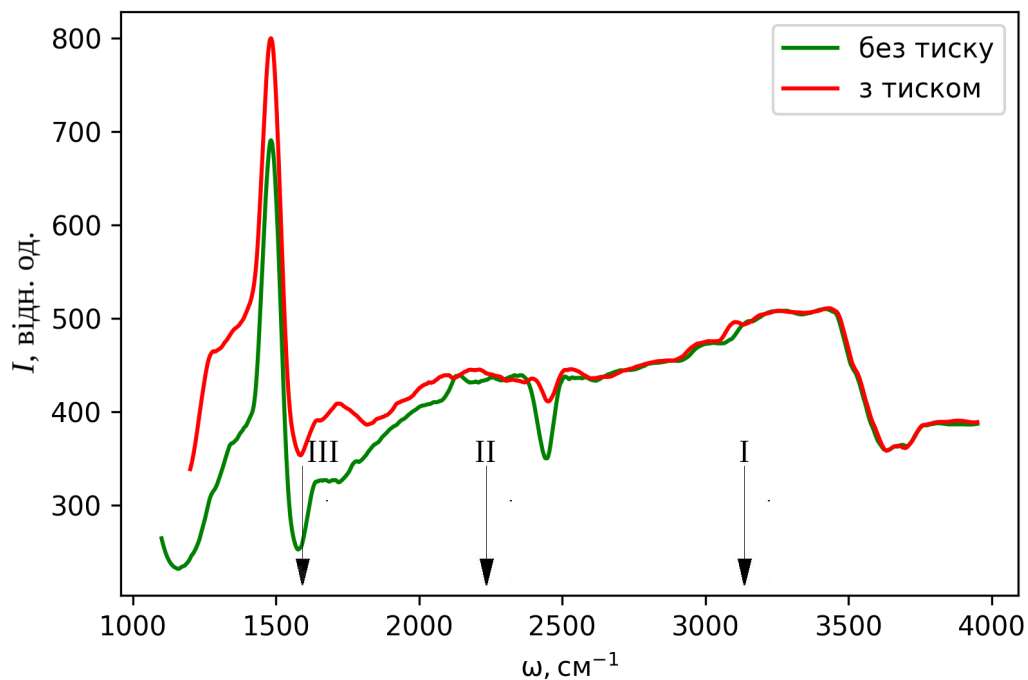


Рис. 4.7. ІЧ-спектр механічно вільного і затиснутого кристалів ФБА у спектральному діапазоні $1100 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$.

II формується $2\nu_4$ обертонами. Мода ν_4 проявляє себе інтенсивною смугою в околі 1646 см^{-1} (смуга III).

Смуга IV формується комбінацією мод $\nu_1 + \nu_4$, смуга V — мод $\nu_2 + \nu_4$, тоді як смуга VI визначається комбінацією поперечної ν_4 і лібраційної l мод $\nu_4 + l$.

На цьому ж рисунку показано ІЧ-спектри відбивання одновісно затиснутого кристалу $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ за кімнатної температури. Бачимо, що інтенсивності відбитого світла, особливо в ділянці спектру $500 \div 850 \text{ см}^{-1}$, а також незначного зміщення смуг відбивання. Найбільш чутливими до дії тисків є смуги, що відповідають за коливання тетраедра BeF_4 . Так смуги VI і V зміщуються у високоенергетичний бік до 558 см^{-1} і 626 см^{-1} , а смуга IV — в низькоенергетичний бік до 822 см^{-1} . Баричне зміщення смуг VI і V становить $d\nu/d\sigma \sim 0.4 \div 0.54 \text{ см}^{-1}/\text{бар}$.

Подібні зміни в інтенсивностях та баричних зміщень положення основних піків зафіксовані й для $Y-Z$ -поляризацій світла.

Смуги I і III практично не чутливі до дії одновісних навантажень, тоді як смуга III зміщується в низькоенергетичний бік до 2214 см^{-1} .

Така поведінка, на нашу думку, зумовлена впливом одновісного навантаження на структуру кристала ФБА. Відомо, що за кімнатної температури структура кристала описується просторовою групою симетрії $Pnma$ [14, 41]. При цьому тетраедричні групи BeF_4 дещо спотворені, а спотворення двох нееквівалентних амонійних іонів відрізняються досить сильно. Так, NH_4 (1), в околі якого п'ять BeF_4^{2-} іонів, спотворений порівняно слабо, тоді, як в NH_4 (2) (з шістьма BeF_4^{2-} групами в найближчому околі) спотворення суттєво сильніші. Загалом, структуру кристала ФБА в парафазі можна розглядати як частково розупорядкований стан відносно малих поворотів груп BeF_4^{2-} переважно навколо псевдогексагональної осі X [14, 23, 41].

Очевидно, що прикладання одновісного навантаження приводитиме до поворотів та зміщень тетраедричних груп NH_4 та BeF_4 . Значна чутливість до одновісного навантаження положення та інтенсивності смуг IVI, V і VI зумов-

лена, очевидно, значним впливом на розупорядкування малих поворотів групи BeF_4^{2-} . Оскільки великі баричні зміни як по інтенсивності так і по частоті виявлені для смуги ν_6 , яка відповідає за коливання тетраедра BeF_4^{2-} , то можна припустити, що ці коливання є визначальними за фізичні властивості даного кристала. Хоча не можна зменшити роль коливань тетраедричних груп NH_4^+ .

Раніше подібна поведінка в баричній зміні ІЧ-спектрів відбивання була виявлена для ізоморфних кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та LiNH_4SO_4 [136, 137]. Положення максимумів смуг відбивання ν_3 і ν_4 в X -напрямку кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ зміщуються на 5 см^{-1} і 4 см^{-1} в довгохвильову ділянку спектра, відповідно. Для кристала LiNH_4SO_4 положення смуги ν_3 зміщується на 14 см^{-1} в довгохвильову, а положення смуги ν_4 на 3 см^{-1} в короткохвильову ділянку спектра. Положення максимумів смуг відбивання ν_3 і ν_4 в Y -напрямку кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ зміщуються на 4 см^{-1} і 3 см^{-1} в короткохвильову ділянку, відповідно, тоді як для кристала ЛАС положення смуги ν_3 зміщується на 23 см^{-1} і 1 см^{-1} в довгохвильову, відповідно. У Z -напрямку кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смуги ν_3 і ν_4 зміщуються на 3 см^{-1} і 4 см^{-1} в короткохвильову ділянку, відповідно, а для кристала LiNH_4SO_4 смуга ν_3 зміщується на 17 см^{-1} в довгохвильову, а смуга ν_4 — на 6 см^{-1} в короткохвильову ділянку спектра, відповідно.

Таким чином, в роботі досліджено ІЧ-спектри відбивання кристала ФБА для трьох поляризацій світла в широкому спектральному діапазоні $500 \div 4000 \text{ см}^{-1}$. Виявлено шість смуг відбивання, що відповідають коливним деформаційним та лібраційним модам тетраедрів BeF_4^{2-} та NH_4^+ . Досліджено вплив одновісного тиску на поведінку ІЧ-спектрів відбивання даного кристалу. Виявлено значну зміну інтенсивностей та положення смуг VI, V (у високоенергетичний бік) та смуги IV (у низькоенергетичний бік), що відповідають за коливання тетраедра BeF_4 . Баричне зміщення смуг I, II і III, які відповідають коливанням тетраедричних груп NH_4 є незначним. Це свідчить про те, що коливання тетраедра BeF_4^{2-} є визначальними за фізичні властивості даного кристала.

4.4 Пружнооптичні властивості кристалів ФБА

Необхідні для розрахунку п'єзооптичних коефіцієнтів (ПОК) π_{im} та пружнооптичних коефіцієнтів (ПрОК) p_{ik} коефіцієнти пружної податливості S_{km} та коефіцієнти пружної жорсткості C_{mk} запозичені з роботи [87]. Пружні константи кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ визначено також в роботі [2], однак збіжність результатів, тобто рівність значень коефіцієнтів π_{11} , π_{22} , π_{33} , отриманих із різних геометрій експерименту, чи рівність сум ПОК типу $\pi_{11} + \pi_{12}$ з такими ж сумами незалежних ПОК π_{11} і π_{12} і т.п. є найкращою при використанні пружних коефіцієнтів із [87].

Показники заломлення, необхідні для розрахунку ПОК π_{im} , визначено в даній роботі імерсійним методом Обреїмова (для $\lambda = 632.8$ нм): $n_1 = 1.4001$, $n_2 = 1.3931$, $n_3 = 1.3997$. Значення показників заломлення вздовж напрямків 4, 5, 6 визначено на основі відомих виразів

$$n_4 = n_{\bar{4}} = \sqrt{2}/\sqrt{a_2 + a_3}, n_5 = n_{\bar{5}} = \sqrt{2}/\sqrt{a_1 + a_3}, n_6 = n_{\bar{6}} = \sqrt{2}/\sqrt{a_1 + a_2}, \quad (4.16)$$

де $a_i = 1/n_i^2$ ($i = 1, 2, 3$) — головні поляризаційні константи. Підставляючи в (4.16) вказані вище значення n_1 , n_2 та n_3 , знаходимо: $n_4 = 1.3964$, $n_5 = 1.3999$, $n_6 = 1.3966$.

В таблиці 1 подано умови експерименту та експериментально визначені відповідні керуючі напруження $\sigma_{im}^o = \sigma_{im} d_k(\sigma_{im} - \text{півхвильове напруження})$, які використані для розрахунку ПОК π_{im} .

Аналіз результатів, поданих в табл. 4.4 і 4.5 зведемо до наступних коментарів.

1. Кожен із коефіцієнтів π_{11} , π_{22} та π_{33} визначено із двох незалежних геометрій експерименту. Середньоарифметичні значення цих ПОК складають

№ п/п	Умови експерименту			σ_{im}^o , кг/см	$\pi_{im}, \sim \text{Бр}$
	m	k	i		
Зразок прямих зрізів					
1	1	2	1	$\sigma_{11}^o = 20$	$\pi_{11} = 7.97 \pm 1.19(15\%)$
2			3	$\sigma_{31}^o = 74$	$\pi_{31} = -0.61 \pm 0.37(61\%)$
3	1	3	1	$\sigma_{11}^o = 16$	$\pi_{11} = 9.74 \pm 1.49(15\%)$
4			2	$\sigma_{21}^o = 30$	$\pi_{21} = 3.01 \pm 0.83(28\%)$
5	2	1	2	$\sigma_{22}^o = 26$	$\pi_{22} = 5.40 \pm 0.94(17\%)$
6			3	$\sigma_{32}^o = 41$	$\pi_{32} = 1.95 \pm 0.60(31\%)$
7	2	3	2	$\sigma_{22}^o = 24$	$\pi_{22} = 5.59 \pm 1.02(18\%)$
8			1	$\sigma_{12}^o = 31$	$\pi_{12} = 3.21 \pm 0.79(25\%)$
9	3	1	3	$\sigma_{33}^o = 12.5$	$\pi_{33} = 13.87 \pm 1.90(14\%)$
10			2	$\sigma_{23}^o = 15.5$	$\pi_{23} = 10.46 \pm 1.56(15\%)$
11	3	2	3	$\sigma_{33}^o = 13.5$	$\pi_{33} = 13.06 \pm 1.76(13\%)$
12			1	$\sigma_{13}^o = 33.5$	$\pi_{13} = 2.65 \pm 0.74(28\%)$
Зразок X/45°-зрізу					
13	4	4	4	$\sigma_{44}^o = 21$	$*\pi_{44} = 2.08 \pm 2.66(128\%)$
14			1	$\sigma_{14}^o = 41$	$\pi_{12} + \pi_{13} = 6.93 \pm 1.48(21\%)$
Зразок Y/45°-зрізу					
15	5	5	5	$\sigma_{55}^o = 21.5$	$\pi_{55} = 4.75 \pm 2.66(56\%)$
16			2	$\sigma_{25}^o = 30$	$\pi_{21} + \pi_{23} = 10.97 \pm 1.83(17\%)$
Зразок Z/45°-зрізу					
17	6	6	6	$\sigma_{66}^o = 29$	$\pi_{66} = -4.58 \pm 2.17(47\%)$
18			3	$\sigma_{36}^o = 37.5$	$\pi_{31} + \pi_{32} = 1.91 \pm 1.62(85\%)$

Табл. 4.4: Керуючі напруження σ_{im}^o та п'єзооптичні π_{im} пружнооптичні коефіцієнти p_{in} кристалів фторберилату амонію кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ($\lambda = 632.8$ нм, $T = 20^\circ\text{C}$).

Примітка: зірочкою (*) вказано малий ПОК, менший, від похибки його визначення.

p_{11}	0.44 ± 0.06
p_{12}	0.31 ± 0.04
p_{13}	0.24 ± 0.03
p_{21}	0.37 ± 0.04
p_{22}	0.40 ± 0.05
p_{23}	0.38 ± 0.04
p_{31}	0.22 ± 0.03
p_{32}	0.25 ± 0.04
p_{33}	0.35 ± 0.05
$*p_{44}$	0.020 ± 0.026
p_{55}	0.048 ± 0.027
p_{66}	-0.036 ± 0.017

Табл. 4.5: Пружнооптичні коефіцієнти p_{in} кристалів фторберилату амонію кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ($\lambda = 632.8$ нм, $T = 20^\circ\text{C}$).

Примітка: зірочкою (*) вказано малий ПрОК, менший, від похибки його визначення.

(в од. Бр):

$$\pi_{11} = 8.86 \pm 1.34, \pi_{22} = 5.50 \pm 0.98, \pi_{33} = 13.47 \pm 1.83. \quad (4.17)$$

Кожен із результатів для зразків $X/45^\circ$ -, $Y/45^\circ$ - та $Z/45^\circ$ -зрізів також отримано із двох геометрій експерименту: прямих і симетричних. Наприклад, для визначення керуючого напруження σ_{44}^o використано умови $m = 4, k = \bar{4}, i = 4$, а для симетричних умов експерименту ($m = \bar{4}, k = 4, i = \bar{4}$) визначено керуюче напруження σ_{44}^o . У табл. 4.4 (рядок 13) внесено середньоарифметичне значення керуючого напруження σ_{44}^o . Це ж стосується усіх інших керуючих напружень, внесених в рядки 14–18 табл. 4.4. Отже, головні ПОК $\pi_{11}, \pi_{22}, \pi_{33}$ та поворотно-зсувні ПОК (цей термін введено в [138]) $\pi_{44}, \pi_{55}, \pi_{66}$ визначено із двох геометрій експерименту, що є одним із критерієм достовірності їх значень.

2. Достовірність вивчення п'єзооптичного ефекту (ПОЕ) в кристалах ФБА можна підтвердити також на основі визначених експериментально сум коефіцієнтів π_{im} . Наприклад, сума ПОК $\pi_{12} + \pi_{13}$ визначена на основі

керуючого напруження σ_{14}^o , складає 6.93 ± 1.48 Бр, а значення цієї суми, складеної із ПОК π_{12} і π_{13} , визначених на зразку прямих зрізів, становить 5.86 ± 1.08 Вр. Тобто, в межах похибки експерименту вказані суми ПОК є рівними, що підтверджує достовірність цих ПОК і доводить п'єзооптичну ідентичність зразків, вирізаних із різних частин кристалічної булі чи із різних буль.

3. Ще дві суми ПОК π_{im} отримані на основі геометрій експерименту, коли кут між вектором i поляризації світла та вектором m дії одновісного тиску складає 45° . Для поляризації світла $i = 1$ отримали експериментальне значення керуючого механічного напруження $\sigma_{16}^o = 24$ кг/см, а для поляризації світла $i = 2$ отримали $\sigma_{26}^o = 28$ кг/см. Підставивши вказані значення σ_{16}^o та σ_{26}^o у вирази (2.3) та (2.4) відповідно, отримаємо $\pi_{11} + \pi_{12} = 10.27 \pm 1.99$ Бр, $\pi_{21} + \pi_{22} = 7.75 \pm 1.74$ Бр. Якщо такі суми скласти на основі незалежних ПОК (див. табл. 4.4), то дістанемо суми $\pi_{11} + \pi_{12} = 12.07 \pm 1.56$ Бр і $\pi_{21} + \pi_{22} = 8.51 \pm 1.28$ Бр, які в межах похибок їх визначення збігаються із відповідними сумами, вказаними вище. Це додатково підтверджує достовірність вивчення ПОЕ в кристалах ФБА.
4. Похибки головних ПОК π_{im} визначено як середньоквадратичні значення похибок доданків, що входять у формулу 2.1. При цьому похибка першого доданка формується типовою похибкою (10%) визначення керуючого напруження σ_{im}^o , а похибка пружних коефіцієнтів бралася як 5%, оскільки розкид значень пружних коефіцієнтів для ряду кристалів за різними джерелами складає $\sim 2 - 5\%$. Із табл. 4.4 бачимо, що відносні похибки визначення головних ПОК π_{im} лежать переважно в межах $13 - 18\%$. Для ПОК π_{44} , π_{55} , π_{66} абсолютні і відносні похибки є набагато більші, ніж відповідні похибки головних ПОК π_{im} . Це зумовлено тим, що у вирази для розрахунку таких ПОК входять складні суми π_{im} та коефіцієнтів S_{km} ,

похибки яких додаються.

5. Кристал ФБА має три особливо великі коефіцієнти π_{im} (π_{11} , π_{23} та π_{33}), а за найбільшим значенням ПОЕ (13.47 Бр) він суттєво перевищує найбільшу величину ПОЕ в інших кристалах групи A_2BX_4 ($(NH_4)_2SO_4$ [57] та K_2ZnCl_4 [139]).
6. На основі всіх компонент π_{im} тензора ПОК розраховано усі пружнооптичні коефіцієнти p_{ik} кристалів $(NH_4)_2BeF_4$ (табл. 4.5). Бачимо, що найбільшими є коефіцієнти p_{11} та p_{22} . Кристали ФБА можуть бути придатними для АО пристроїв модуляції світла в УФ області спектру (нижня межа спектру пропускання ФБА лежить у глибокій УФ області ~ 250 нм [58]).

4.5 Результати та висновки з розділу 4

1. Досліджено діелектричні властивості невластних сегнетоелектричних кристалів ФБА в парелектричній (ПФ), несумірно модульованій (НФ) і сумірній сегнетоелектричній (СФ) фазах. Встановлено, що на діелектричну проникність не впливає на фазовий перехід у точці фазового переходу T_i , тоді як у точці T_C виявлено слабкий пік. Експериментальні результати для несумірної фази кристала ФБА розглянуто в рамках чотирьох феноменологічних теорій: закону Кюрі–Вейса, узагальненого закону Кюрі–Вейса, моделей Леванюка–Саннікова (ЛС) та Преловшека–Левстіка–Філіпіча (ПЛФ). Встановлено, що найкраще отримані експериментальні результати описує модель ЛС. Окрім того, ця модель може бути успішно застосована в широкому діапазоні температур існування несумірної фази.
2. Аналіз експериментальних даних показує, що температурні нахили оберненої діелектричної проникності й діелектричної проникності, наведеній у подвійному логарифмічному масштабі, є залежні від температури. Ви-

явлено, що температурна залежність діелектричної проникності в рамках моделі ЛС визначається комбінацією членів, лінійних за температурою.

3. Показано, що модель ЛС базується на апроксимації слабкої просторової анізотропії параметра порядку та малих поправках до апроксимації постійної амплітуди параметра порядку, які є повністю коректними лише всередині плоскохвильової області несумірної фази. Установлено, що модель ПЛФ використовує найближення постійної амплітуди та дозволяє знайти точне рішення для фази параметра порядку без припущення про слабку анізотропію.
4. Проаналізовано можливий внесок структурних дефектів і критичних флуктуацій у функцію $\varepsilon(T)$ кристалів ФБА. Показано, що вплив дефектів є незначним, тоді як флуктуації є значними в околі точки ФП.
5. Досліджено ІЧ-спектри відбивання кристала ФБА для трьох поляризацій світла в широкому спектральному діапазоні $500 \div 4000 \text{ см}^{-1}$. Виявлено шість смуг відбивання, що відповідають коливним деформаційним та лібраційним модам тетраедрів BeF_4 та NH_4 .
6. Досліджено вплив одновісного тиску на поведінку ІЧ-спектрів відбивання даного кристалу. Виявлено значну зміну інтенсивностей та положення смуг VI, V (у високоенергетичний бік) та смуги IV (у низькоенергетичний бік), що відповідають за коливання тетраедра BeF_4 . Баричне зміщення смуг I, II і III, які відповідають коливанням тетраедричних груп NH_4 є незначним.
7. Інтерферометричним методом визначено усі компоненти π_{im} тензора абсолютних п'єзооптичних констант (ПОК) кристалів ФБА. Встановлено, що за величиною найбільших ПОК ($8.86 - -13.47 \text{ Бр}$) ці кристали слід віднести до найкращих фотопружних матеріалів, найбільші значення ПОЕ

відповідають ПОК π_{11} , π_{23} , π_{33} . Це дозволяє віднести ФБА до кращих акустооптичних матеріалів для ультрафіолетової області спектру, оскільки нижня межа спектру пропускання ФБА знаходиться у глибокій УФ області ~ 250 нм.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Уперше проведено теоретичний розрахунок зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній та сегнетоелектричній фазах з використанням першопринципових розрахунків у рамках теорії функціоналу густини. Виявлено, що в обох фазах вершина валентної зони утворена $2p$ -станами фтору, тоді як нижня частина зони провідності формується s -станами берилію та водню в сегнетоелектричній фазі, і $2s$ -станами берилію в параелектричній фазі.
2. Походження енергетичних зон у кристалі визначено з розрахунку парціальної густини електронних станів. Виявлено, що край поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ утворюється перенесенням електронів з p -станів фтору на s -стани берилію всередині тетраедрів BeF_4 . Встановлено, що кристал фторберилату амонію є прямозонним діелектричним кристалом із забороненою зоною в точці Γ , а розраховане значення ширини забороненої зони становить 6.39 еВ (параелектрична фаза) і 6.79 еВ (сегнетоелектрична фаза).
3. Досліджено діелектричні властивості кристалів ФБА в параелектричній, несумірно модульованій і сумірній сегнетоелектричних фазах. Експериментальні результати для несумірної фази кристала ФБА розглянуто в рамках чотирьох феноменологічних теорій і встановлено, що найкраще отримані експериментальні результати описує модель Леванюка–Саннікова. Розраховано спектри дійсної та уявної частин діелектричної функції ФБА у спектральному діапазоні від 0 до 20 еВ. Показано, що в

низькочастотній області спектра діелектрична функція має слабку дисперсію, тоді як для вищих частот дисперсія значно зростає. Розраховані оптичні функції для кристала мають значну анізотропію. Статична діелектрична проникність задовільняє наступній нерівності: $\varepsilon_x > \varepsilon_z > \varepsilon_y$ (для параелектричної фази) і $\varepsilon_y > \varepsilon_x > \varepsilon_z$ (для сегнетоелектричної фази).

4. Показано, що дійсна частина діелектричної функції та показники заломлення в оптичній області спектра в напрямках X та Z близькі один до одного в параелектричній фазі. Виявлено низькочастотні піки, які відповідають електронним переходам $2p \rightarrow 2s$ між атомами фтору та берилію. Це означає, що тетраедричні комплекси BeF_4 мають основний вплив на спектри оптичного діапазону.
5. Показники заломлення та двопронезаломлення поведуться аномально лише під час переходу з параелектричної у несумірну фазу, тоді як під час переходу з несумірної у сегнетоелектричну фазу аномалії не виявлено. Розраховане число Гінзбурга для кристалу ФБА становить 2.5×10^{-3} , що вказує на можливість застосування теорії середнього поля, яка нехтує флуктуаціями, лише поблизу точки ФП на відстані до 0.5 К.
6. Теоретично розраховано коефіцієнти пружності C_{ij} , матриця пружної податливості, модуль Юнга E , коефіцієнти Пуассона ν , а також полікристалічні об'ємні модулі B і модулі зсуву G кристала ФБА. Побудовані тривимірні поверхні просторового розподілу модуля Юнга E та об'ємного модуля B показують, що модуль Юнга має вищу анізотропію, ніж об'ємний модуль. Найбільша анізотропія модуля Юнга спостерігається для площини (001).
7. Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала ФБА для трьох поляризацій світла в широкому спе-

ктральному діапазоні $500...4000 \text{ см}^{-1}$. Виявлено шість смуг відбивання, що відповідають коливним деформаційним та лібраційним модам тетраедрів BeF_4 та NH_4 . Виявлено значну зміну інтенсивностей та положення смуг VI, V (у високоенергетичний бік) та смуги IV (у низькоенергетичний бік), що відповідають за коливання тетраедра BeF_4 . Баричне зміщення смуг I, II і III, які відповідають коливанням тетраедричних груп NH_4 є незначним.

8. Інтерферометричним методом визначено усі компоненти π_{im} тензора абсолютних п'єзооптичних констант (ПОК) кристалів ФБА. Встановлено, що за величиною найбільших ПОК ($8.86 - -13.47 \text{ Бр}$) ці кристали слід віднести до найкращих фотопружних матеріалів, найбільші значення ПОЕ відповідають головним ПОК π_{11} , π_{23} , π_{33} . Це дозволяє віднести фторберилат амонію до кращих акустооптичних матеріалів для ультрафіолетової області спектру, оскільки нижня межа спектру пропускання ФБА знаходиться у глибокій УФ області $\sim 250 \text{ нм}$.

Список використаних джерел

1. 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.
2. 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 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystal in paraelectric phase // Current Applied Physics. 2023. Т. 45. С. 76–85. DOI: 10.1016/j.cap.2022.11.005.
3. Horon B. I., Kushnir O. S., Stadnyk V. Y., Kashuba A. I. Least-squares analysis of the dielectric permittivity for improper ferroelectric ammonium fluoroberyllate // 2021 12th IEEE International Conference on Electronics and Information Technolologis (ELIT) Proceedings. 2021. С. 261–264. DOI: 10.1109/ELIT53502.2021.9501126.
4. Horon B. I., Kushnir O. S., Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Y. Temperature dependence of dielectric permittivity in incommensurately modulated phase of ammonium fluoroberyllate // Condensed Matter Physics. 2022. Т. 25, № 4. С. 43704. DOI: 10.5488/CMP.25.43704.
5. Horon B., Kushnir O., Stadnyk V. Comparison of Levanyuk–Sannikov and Prelovsek–Levtsik–Filipic models for incommensurate–ferroelectric phase transi-

- tion in ammonium fluoroberyllate // XI International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». Uzhhorod, 2022.
6. Horon B., Kushnir O., Stadnyk 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.
 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. 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.
 9. 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. С. 41.
 10. 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.
 11. Horon B., Kushnir O., Stadnyk V. Temperature dependences of refractive indices and optical birefringence in ammonium fluoroberyllate // Ukr. J. Phys. Opt. 2024. Т. 25. С. 01020. DOI: 10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2024.01020.

12. 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.
13. Girnyk I., Horon B., Kapustianyk V., Kushnir O., Shopa R. Nonlinear background corrections to dielectric permittivity of ferroics and multiferroics // Condensed Matter Physics. 2023. Т. 26. С. 43604. DOI: 10.5488/CMP.26.43604.
14. Onodera A., Shiozaki Y. The Crystal Structure of Paraelectric Ammonium Fluoroberyllate at Room Temperature // Ferroelectrics. 1981. Т. 31. С. 27–36.
15. Okaya Y., Vedam K., Pepinsky R. Non-isomorphism of Ferroelectric Phases of Ammonium Sulfate and Ammonium Fluoroberyllate // Acta Cryst. 1958. Т. 11. С. 307.
16. Onodera A., Shiozaki Y. Reexamination of Super-Lattice Structure and Diffuse Scatterings in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // J. Phys. Soc. Japan. 1977. Т. 42, № 4. С. 1425–1426.
17. Srivastava R., Klooster W., Koetzle T. Neutron Structures of Ammonium Fluoroberyllate // Acta Cryst. B. 1999. Т. 55. С. 17–23. DOI: 10.1107/S010876819800737X.
18. Levanyuk A., Sannikov D. Theory of Phase Transitions in Ferroelectrics accompanied by the formation of a superstructure whose period is not equal to a multiple of initial period // Soviet Physics – Solid State. 1976. Т. 18. С. 423–428. (in Russian).
19. Strukov B., Levanyuk A. Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. С. 308. ISBN 978-3-642-64340-8.

20. Ohshima H., Nakamura E. Dielectric properties of ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ at 10 kc/s and 3.3 kMc/s // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Т. 27. С. 481–486.
21. Kudo S., Hikita T. Brillouin Scattering Study of Ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // J. Phys. Soc. Japan. 1978. Т. 45, № 5. С. 1775–1776.
22. Pepinsky R., Jona F. New Ferroelectric Crystal Containing No Oxygen // Physical Review. 1957. Vol. 105, no. 1. P. 344–345.
23. Hoshino S., Vedam K., Okaya Y., Pepinsky R. Dielectric and Thermal Study of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Transitions // Physical Review. 1958. Т. 112, № 2. С. 405–412.
24. Широков А., Скоморохова Т. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства фторбериллата аммония // Кристаллография. 1974. Т. 19, вып. 3. С. 580–583.
25. Gesi K., Ozawa K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // J. Phys. Soc. Japan. 1974. Т. 36. С. 1496. DOI: 10.1143/JPSJ.36.1496.
26. Strukov B., Skomorokhova T., Koptsik V., Boiko A., Izrailenko A. Thermal Properties of Ammonium Fluoroberyllate Crystals in Wide Range of Temperatures // Kristallographiya. 1973. Т. 18. С. 143–146. (in Russian).
27. Strukov B., Arutyunova V., Uesu I. Dielectric properties of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals in the vicinity of phase transformations into incommensurate state // Sov. Phys. — Solid State. 1982. Т. 24. С. 3061–3067. (in Russian).
28. Strukov B. Temperature dependence of birefringence in ammonium sulphate and fluoroberyllate crystals // Soviet Physics – Crystallography. 1961. Т. 6. С. 635–639. (in Russian).

29. Anistratov A., Melnikova S. Thermooptic and dielectric properties of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ in the vicinity of ferroelectric transition // Soviet Physics – Crystallography. 1973. T. 18, вип. 6. С. 1289–1291. (in Russian).
30. Anistratov A. Optical Properties of Ferroelectrics. Digressions from Phenomenological Theory // Revue de Physique Appliquée. 1972. T. 7, № 2. С. 77–78.
31. Koňak C., Matras J. Birefringent and Electrooptical Properties of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // Czech. J. Phys. 1976. T. 26. С. 577–584.
32. Koňak Č. Changer of Optical Properties at an Incommensurate–Commensurate Phase Transition in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // phys. stat. sol. (a). 1979. T. 54. С. 99.
33. Kobayashi J., Uesu Y., Yamada Y., Takehara H. Optical activity in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // Ferroelectrics. 1981. T. 36. С. 371–374.
34. Kobayashi J., Uesu Y., Ogawa J., Nishihara Y. Optical and x-ray studies on incommensurate phase transitions of ferroelectric ammonium fluoroberyllate $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // Physical Review B. 1985. T. 31, № 7. С. 4569–4575.
35. Jain Y. S. Infrared spectra of $(\text{NH}_4)\text{BeF}_4$ // Proc. Indian Acad. Sci. 1978. T. 87A, № 1. С. 45–48.
36. Venkateswarlu P., Bist H., Jain Y. S. Laser excited Raman spectrum of ammonium sulfate single crystal // J. Raman Spectrosc. 1975. T. 3. С. 143–151. DOI: 10.1002/jrs.1250030205.
37. Blinc R., Levstek I. NMR and IR study of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // J. Phys. Chem. Solids. 1960. T. 12. С. 295–297.
38. Stadnyk V., Romanuyk M. The Baric Changes of the Electron Polarisability of LiRbSO_4 , LiKSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Crystals // Ferroelectrics. 2005. T. 317. С. 63–68.

39. Brik M., Kityk I. Spectroscopic and crystal field studies of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4:\text{Co}^{2+}$ // *Solid State Commun.* 2007. T. 143. C. 326–330. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.05.042.
40. Onodera A., Shiozaki Y. X-Ray Study of Crystal Structures and Phase Transition in Ferroelectric Ammonium Fluoroberyllate $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1979. T. 46, № 1. C. 157–166.
41. Strukov B., Smirnov P. The order of commensurate-incommensurate phase transition in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals // *Ferroelectrics.* 1986. T. 66. C. 85–88. DOI: 10.1080/00150198608227875.
42. Romanyuk M., Stadnyk V. The refractometry of the uniaxially stressed ferroelectrics // *Condensed Matter Physics.* 1999. T. 2, № 4. C. 711–720.
43. Palatinus L., Smaalen S. The Ferroelectric Phase Transition and Modulated Valence Electrons in the Incommensurate Phase of Ammonium Tetrafluoroberyllate // *Ferroelectrics.* 2004. T. 305. C. 49–52. DOI: 10.1080/00150190490462388.
44. Iizumi M., Gesi K. Incommensurate phase in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // *Solid State Communications.* 1977. T. 22. C. 37–39.
45. Arutunyan A., Esayan S., Lemamov V. Optical Second Harmonic Study of the Incommensurate Phase of K_2SeO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // *Ferroelectrics Letters.* 1984. T. 2. C. 119–122.
46. Prelovšek P., Levstik A., Filipič C. Incommensurate phase of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ in an applied electric field // *Physical Review B.* 1983. T. 28, № 9. C. 6610–6612. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.6610.
47. Sannikov D. About phase transition between incommensurate and commensurate phases // *Soviet Physics — Solid State.* 1981. T. 23, № 4. C. 953–958. (in Russian).

48. Sannikov D. Phase transition between incommensurate and commensurate phases in weak anisotropy approximation // Soviet Physics — Crystallography. 1982. Т. 27, вип. 1. С. 5–10. (in Russian).
49. Sannikov D. Continuous incommensurate-commensurate phase transition in the weak anisotropy approximation // Solid State Communications. 1985. Т. 54, № 2. С. 173–175. DOI: 10.1016/0038-1098(85)91145-7.
50. Ishibashi Y. Incommensurate Phase Transitions in Ferroelectrics // Ferroelectrics. 1980. Т. 24. С. 119–126. DOI: 10.1080/00150198008238630.
51. Shiba H., Ishibashi Y. Incommensurate-Commensurate Phase Transitions in Ferroelectric Substances // Journal of Physical Society of Japan. 1978. Т. 40, № 5. С. 1592–1599.
52. Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Пунин Ю. О., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. Недра, 1983. 200 с.
53. Mytsyk B. Photoelasticity of anisotropic materials. Lviv : Liga-Press, 2012. 400 с.
54. Narasimhamurty T. S. Photoelastic and electrooptic properties of crystals. New York : Springer, 1981. 544 с.
55. Mytsyk B., Suhak Y., Demyanyshyn N., Buryy O., Syvorotka N., Sugak D., Ubizskii S., Fritze H. Full set of piezo-optic and elasto-optic coefficients of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals at room temperature // Appl. Opt. 2020. Т. 59. С. 8951–8958. DOI: 10.1364/AO.398428.
56. Mytsyk B., Demyanyshyn N., Martynyuk-Lototska I., Vlokh R. Piezo-optic, photoelastic, and acousto-optic properties of SrB_4O_7 crystals // Appl. Opt. 2011. Т. 50. С. 3889–3895. DOI: 10.1364/AO.50.003889.
57. Mytsyk B., Stadnyk V., Demyanyshyn N., Kost Y., Shchepanskyi P. Photoelasticity of ammonium sulfate crystals // Opt. Mat. 2019. Т. 88. С. 723–728. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.12.005.

58. Garg A., Srivastava R. Ammonium Tetrafluoroberyllate(II) // *Acta Cryst. B.* 1979. T. 35. C. 1429–1432.
59. Martin R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods.* Cambridge University Press, 2004. C. 624. ISBN 0521782856.
60. Kittel C. *Introduction to solid state physics.* New York : John Wiley & Sons, Inc., 1953. C. 396.
61. Ashcroft N. W., Mermin N. D. *Solid State Physics.* Harcourt College Publishers, 1976. C. 826. ISBN 0-03-083993-9.
62. Singh D. J., Nordström L. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method.* 2nd ed. New York : Springer Science+Business Media, Inc., 2006. C. 134. ISBN 0-387-29684-0 (e-book).
63. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry.* 3rd ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2017. C. 661. ISBN 9781118825990.
64. Fletcher R. *Practical Method of Optimization.* 2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2000. C. 236. ISBN 0 471 91547 5.
65. Clark S. J., Segall M. D., Pickard C. J., Hasnip P. J., Probert M. I. J., Refson K., Payne M. C. First principles methods using CASTEP // *Z. Krist-Cryst, Mater.* 2005. T. 220. C. 567–570.
66. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review.* 1964. T. 136, 3B. C. 864–871.
67. Kohn W., Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review.* 1965. T. 140, 4A. C. 1133–1138.
68. Monkhorst H. J., Pack J. D. // *Phys. Rev. B.* 1976. T. 13. C. 5188–5192.
69. Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. T. 77. C. 3865–3868.

70. Rudysh M. Y. [та ін.]. Ionicity and birefringence of α -LiNH₄SO₄ crystals: Ab initio DFT study, X-ray spectroscopy measurements // RSC Adv. 2017. Т. 7, № 12. С. 6889–6901.
71. Pfrommer B. G., Côté M., Louie S. G., Cohen M. L. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method // J. Comput. Phys. 1997. Т. 131. С. 233–240. DOI: 10.1006/jcph.1996.5612.
72. Gonzalez Siglo C., Solans X., Ruis Perez C., Martinez Sarrion M. L., Mestres L., Bocanegra E. H. Study on the mixed crystals [NH₄]_{2-x}K_xSO₄ // J. Phys. Condens. Matter. 1997. Т. 9. С. 2657–2669.
73. Ahmad S., Shamah A., Kamel R., Badr Y. Structural changes of (NH₄)₂SO₄ crystals // phys. stat. sol. (a). 1987. Т. 99, вип. 1. С. 131–140. DOI: 10.1002/PSSA.2210990116.
74. Fedorchuk A. O., Fedyna M. F., Kityk I. V. Nearest Coordination Environment of Atoms in Inorganic Compound Structures. Rodovid, 2013.
75. Yamada N., Ozawa T., Ikeda T. Disorder of BeF₄ in the normal phase of (NH₄)₂BeF₄ // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. Т. 54. С. 1394–1402. DOI: 10.1143/JPSJ.54.1394.
76. Andriyevsky B., Jaskólski M., Stadnyk V., Romanyuk M., Kashuba Z., Romanyuk M. Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K₂SO₄ crystal: ab initio study // Computational Materials Science. 2013. Т. 79. С. 442–447.
77. Chrunik M., Majchrowski A., Ozga K., Rudysh M. Y., Kityk I. V., Fedorchuk A. O., Stadnyk V. Y., Piasecki M. Significant photoinduced increment of reflectivity coefficient in LiNa₅Mo₉O₃₀ // Curr. Appl. Phys. 2017. Т. 17. С. 1100–1107. DOI: 10.1016/j.cap.2017.05.001.

78. Rudysh M. Y., Shchepanskyi P. A., Fedorchuk A. O., Brik M. G., Ma C.-G., Myronchuk G. L., Piasecki M. First-principles analysis of physical properties anisotropy for the Ag_2SiS_3 chalcogenide semiconductor // *J. Alloys Compd.* 2020. T. 826. C. 154232. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154232.
79. Rudysh M. Y., Brik M. G., Stadnyk V. Y., Brezvin R. S., Shchepanskyi P. A., Fedorchuk A., Khyzhun O. Y., Kityk I. V., Piasecki M. Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ single crystals // *J. Phys. B Condens. Matter.* 2018. T. 528. C. 37–46. DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.085.
80. Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Y., Rudysh M. Y., Brezvin R. S., Andrievskyi B. V. Energy band structure and optical properties of LiNaSO_4 crystals // *Opt. Spectrosc.* 2018. T. 125. C. 353–357. DOI: 10.1134/S0030400X18090217.
81. Shchepanskyi P. A., Kushnir O. S., Stadnyk V. Y., Fedorchuk A. O., Rudysh M. Y., Brezvin R. S., Demchenko P. Y., Krymus A. S. Structure and optical anisotropy of $\text{K}_{1.75}(\text{NH}_4)_{0.25}\text{SO}_4$ solid solution // *Ukrainian Journal of Physical Optics.* 2017. T. 18, № 4. C. 187–196.
82. Matviiv R. B., Rudysh M. Y., Stadnyk V. Y., Fedorchuk A. O., Shchepanskyi P. A., Brezvin R. S., Khyzhun O. Y. Structure, refractive and electronic properties of $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (3%) crystals // *Curr. Appl. Phys.* 2021. T. 21. C. 80–88. DOI: 10.1016/j.cap.2020.09.015.
83. Segall M. D., Lindan P. J. D., Robert M. J., Pickard C. J., Hasnip P. J., Clark S. J., Payne M. C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. T. 14. C. 2717–2744. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/301.
84. Sanchez-Portal D., Artacho E., Soler J. M. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals // *Solid State Commun.* 1995. T. 95. C. 685–690. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00341-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00341-X).

85. Romanyuk M. O., Stadnyk V. Y. The action of mechanical stress and other influences on birefringence inversion of LiKSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals // *Ferroelectrics*. 1997. T. 192. C. 235–241. DOI: 10.1080/00150199708216194.
86. Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_0 and IrN_3 from first principles // *Phys. Rev. B*. 2007. T. 76. C. 054115. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.054115.
87. Garg A., Srivastava R. C. Characteristic Debye temperature of ammonium fluoroberyllate, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // *Acta Cryst.* 1982. T. A38. C. 388–390.
88. Andriyevsky B., Doll K., Jansen M. First principles study of structural stability, electronic and related properties of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // *J. Phys. Chem. Solid.* 2010. T. 71. C. 357. DOI: 10.1016/j.jpacs.2009.12.090.
89. Luspain Y., Hauret G. Etude de l'effet Brillouin, a temperature ordinaire, dans le sulfate d'ammonium // *Compt, Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. (Paris)*. B. 1974. C. 995.
90. Engel E., Dreizler R. M. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Springer, 2011.
91. Hikita T., Tsukahara T., Ikeda T. Ultrasonic study of ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ under hydrostatic high pressure // *J. Phys. Soc. Japan.* 1982. T. 51, № 9. C. 2000–2009.
92. Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials // *Phys. Rev. Lett.* 1979. T. 43. C. 1494.
93. Ceperley D. M., Alder B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. 1980.
94. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B*. 1981. T. 23. C. 5048–5079.

95. Broyden C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations // *J. Inst. Mathem. Appl.* 1970. Т. 6. С. 76–90.
96. Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means // *Mathem. Comput.* 1970. Т. 24, № 109. С. 23–26.
97. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms // *Comp. J.* 1970. Т. 13. С. 317–322.
98. Shanno D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Mathem. Comput.* 1970. Т. 24, № 111. С. 647–656.
99. Gaffar M. A., El-Fadl A. Electric, dielectric and optical studies of the lower phase transition of lithium ammonium sulphate single crystals // *Physica B.* 1999. Т. 262. С. 159–169.
100. Majchrowski A., Chrunik M., Rudysh M., Piasecki M., Ozga K., Lakshminarayana G., Kityk I. V. Bi_3TeBO_9 : electronic structure, optical properties and photoinduced phenomena // *J. Mater. Sci.* 2018. Т. 53, № 2. С. 1217–1226.
101. Ilchuk H., Zmiiovska E., Petrus R., Lopatynskyi I., Kashuba F. Optical properties of CdMnTe film: Experimental and theoretical aspects // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2020. Т. 1. С. 01027.
102. Semkiv I. V., Lukiyanets B. A., Ilchuk H. A., Petrus R. Y., Kashuba A. I., Chekaylo M. V. Energy structure of β -phase of Ag_8SnSe_6 crystal // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. Т. 8. С. 1011–1.
103. Khyzhun O. Y., Bekenev V. L., Denysyuk N. M., Kityk I. V., Rakus P., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Parasyuk O. V. Single crystal growth and the electronic structure of TlPb_2Br_5 // *Opt. Mater. (Amst).* 2013. Т. 36, № 2. С. 251–258.

104. Andriyevsky B., Kashuba A. I., Kunyo I. M., Piekarski J., Piasecki M. Electronic Bands and Dielectric Functions of $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ Solid State Solution with Structural Defects // *Journal of Electronic Materials*. 2019. Т. 48, № 9. С. 5586–5594.
105. Petrus R. Y., Ilchuk H. A., Kashuba A. I. and Semkiv I. V., Zmiiovska E. O. Optical-energy properties of CdS thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering // *Optics and Spectroscopy*. 2019. Т. 126, № 3. С. 220–225.
106. Романюк М. О. Спектральна рефрактометрія групи тригліцин сульфату, сегнетової солі та кристалів калій сульфату // *J. Phys. Studies*. 2006. Т. 10. С. 358–380. DOI: 10.30970/jps.10.358.
107. Kushnir O., Shopa R., Vlokh R. Optical studies of order parameter fluctuations in solid solutions based on lead germanate crystals // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2008. Т. 9. С. 169–181.
108. Ivanov N. R., Levanyuk A. P., Minyukov S. A., Kroupa J., Fousek J. The critical temperature dependence of birefringence near the normal-incommensurate phase transition in Rb_2ZnBr_4 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. Т. 2. С. 5777–5786. DOI: 10.1088/0953-8984/2/26/015.
109. Романюк М. О., Андрієвський Б. В., Стадник В. Й., Кушнір О. С. Вивчення фероїків у електронній ділянці спектра // *Журнал фізичних досліджень*. 2013. Т. 17. С. 3701. DOI: 10.30970/jps.17.3701.
110. Kushnir O. S., Kityk A. V., Dzyubanski V. S., Shopa R. Y. Critical behaviour of optical birefringence near the normal-incommensurate phase transition in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ crystals under influence of hydrostatic pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. Т. 23. С. 225403.
111. Levanyuk A. P., Sigov A. S. *Defects and Structural Phase Transitions*. New York : Gordon, Breach, 1988.

112. Adamenko D. I., Vloh R. O. Critical exponents of the order parameter of diffuse ferroelectric phase transitions in the solid solutions based on lead germanate: studies of optical rotation // *Condens. Matter Phys.* 2022. T. 25. C. 43703. DOI: 10.5488/CMP.25.43703.
113. Jakubas R., Czapala Z. Dielectric dispersion in the microwave range of the incommensurate phase $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ // *Solid State Commun.* 1984. T. 51. C. 617–619. DOI: 10.1016/0038-1098(84)91072-X.
114. Kushnir O., Shopa Y., Polovynko I. Optical studies of ferroelectric phase transition in deuterated triglycine sulfate crystals // *Phase Transitions.* 2007. T. 80. C. 89–94. DOI: 10.1080/01411590601092761.
115. Kundys B., Lappas A., Viret M., Kapustianyk V., Rudyk V., Semak S., Simon C., Bakaimi I. Multiferroicity and hydrogen-bond ordering in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ featuring dominant ferromagnetic interactions // *Phys. Rev. B.* 2010. T. 81. C. 224434. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224434.
116. Girnyk I., Klymovych Y., Kushnir O., Shopa R. Dielectric Permittivity of Nonstoichiometric Lead Germanate Crystals // *Ferroelectrics.* 2014. T. 462. C. 55–63. DOI: 10.1080/00150193.2014.890856.
117. Otko A., Zapart W., Zapart M., Kapustianyk V., Kushnir O. Evolution of domain structure in $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ // *Ferroelectrics.* 1993. T. 141. C. 43–48. DOI: 10.1080/00150199308008418.
118. Uetani M., Yamamuro O., Inaba I., Matsuo T., Ichikawa M. Quantum effect in the phase transition of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystal: Calorimetric study // *J. Korean Phys. Soc.* 1998. T. 32. S397–S399.
119. Matsuo T., Tanaka N., Fukai M., Yamamuro O., Inaba A., Ichikawa M. Extended least-squares analysis of heat capacities incorporating the effect of phase transitions and its application to the deuteration-induced phase transition

- in $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ // *Thermochimica Acta*. 2003. Т. 403, вип. 1. С. 137–151. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00150-3.
120. Sandvold E., Courtens E. Logarithmic correction of the electric susceptibility in paraelectric tris-sarcosine calcium chloride // *Phys. Rev. B*. 1983. Т. 27. С. 5660–5668. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5660.
121. Moore J. J. *Lecture Notes in Mathematics*, vol. 630 // / за ред. G. A. Watson. Berlin : Springer Verlag, 1977. Гл. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory. С. 105–116.
122. Newville M., Stensitzki T., Allen D. B., Ingargiola A. LMFIT: non-linear least-square minimization and curve-fitting for Python (version 0.8.0) // Zenodo. 2014. DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.11813>. online.
123. Nelder J. A., Mead R. A simplex method for function minimization // *The Computer Journal*. 1965. Т. 7. С. 308–313.
124. Wald A., Wolfowitz J. On a test whether two samples are from the same population // *Ann. Math. Stat.* 1940. Т. 11. С. 147–168.
125. Davison A. C., Hinkley D. V. *Bootstrap Methods and Their Application*. Cambridge : Cambridge University Press, 1997.
126. Johnson M. L. Nonlinear least-squares fitting methods // *Meth. Cell. Biol.* 2008. Т. 84. С. 781–805.
127. Goldstein M., Morris S., Yen G. Problems with fitting to the power-law distribution // *Eur. Phys. J. B*. 2004. Т. 41. С. 255–258. DOI: 10.1140/epjb/e2004-00316-5.
128. Bauke H. Parameter estimation for power-law distributions by maximum likelihood methods // *Eur. Phys. J. B*. 2007. Т. 58. С. 167–173. DOI: 10.1140/epjb/e2007-00219-y.

129. Perline R. Strong, Weak and False Inverse Power Laws // *Statistical Science*. 2005. Т. 20, № 1. С. 68–88. DOI: 10.1214/088342304000000215.
130. Levstik A., Prelošek P., Filipič C., Žekš B. Dielectric constant in the incommensurate phase of Rb_2ZnCl_4 // *Phys. Rev. B*. 1982. Т. 25. С. 3416–3419. DOI: 10.1103/PhysRevB.25.3416.
131. Kushnir O. Crystal optical properties of incommensurate phases in the plane-wave modulation region // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997. Т. 9. С. 9259–9273. DOI: 10.1088/0953-8984/9/43/011.
132. Levanyuk A., Sannikov D. Phase transitions into inhomogeneous states // *Ferroelectrics*. 1976. Т. 14. С. 643–645. DOI: 10.1080/00150197608236689.
133. Cummins H. Experimental Studies of Structurally Incommensurate Crystal Phases // *Physics Reports*. 1990. Т. 185. С. 211–409.
134. Patashinskii A. Z., Pokrovsky V. L. *Fluctuation Theory of Critical Phenomena*. Oxford Pergamon, 1979.
135. Kushnir O. S., Kityk A. V., Dzyubanski V. S., Shopa R. Y. Critical behaviour of optical birefringence near the normal–incommensurate phase transition in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ crystals under the influence of hydrostatic pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. Т. 23. С. 225403. DOI: 10.1088/0953-8984/23/22/225403.
136. Stadnyk V. Y., Romanyuk M. O., Tuzyak N. R. Effect of uniaxial pressure on the infrared spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals // *Physics of the Solid State*. 2007. Т. 49, № 4. С. 696–700. DOI: 10.1134/S1063783407040166.
137. Stadnyk V. Y., Rudysh M. Y., Shchepanskii P. A. and Matviishyn I. M., Gaba V. M., Gorina O. M. The effect of uniaxial pressures on the infrared spectra of LiNH_4SO_4 single crystals // *Optics and spectroscopy*. 2018. Т. 24. С. 216–220. DOI: 10.1134/S0030400X18020169.

138. Mytsyk B. Methods for the studies of the piezo-optical effect in crystals and the analysis of experimental data. I. Methodology for the studies of piezo-optical effect // Ukr. J. Phys. Opt. 2003. Т. 4. С. 1–26. DOI: 10.3116/16091833/4/1/1/2003.
139. Stadnyk V. Y., Romanyuk M. O., Andrievsky B. V., Kogut Z. O. Baric changes in refractive indices of K_2ZnCl_4 crystals // Opt. Spectrosc. 2010. Т. 108. С. 753–760. DOI: 10.1134/S0030400X10050139.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ

ДИСЕРТАЦІЇ

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.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2022», Львів, жовтень 2022 (форма участі — дистанційна, усна доповідь).
2. XI International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Ужгород, 2022 (форма участі — дистанційна, усна доповідь).
3. VII Всеукраїнська науково-практична конференція здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», Луцьк, 2022 (форма участі — дистанційна, усна доповідь).
4. XI International Conference «Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials», Луцьк, 2022 (форма участі — дистанційна, усна доповідь).

5. XII International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Ужгород, 2023 (форма участі — дистанційна, стендова доповідь).
6. 2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), Львів, 2021 (форма участі — дистанційна, усна доповідь).
7. Звітні наукові конференції Львівського національного університету імені Івана Франка за 2020–2023 роки (форми участі — очна/дистанційна, усні доповіді).