

М.Я. РУДИШ,¹ М. ПЯСЕЦЬКИЙ,² А.І. КАШУБА,³ Р.С. БРЕЗВІН¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79000; e-mail: rudysh.myron@gmail.com)

² Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові
(Ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова 42-200, Польща)

³ Національний університет "Львівська Політехніка"
(Вул. Степана Бандери, 12, Львів 79000)

КОЛИВНІ СПЕКТРИ КРИСТАЛА (NH₄)₂BeF₄ У ПАРАЕЛЕКТРИЧНІЙ ФАЗІ

УДК 539

Досліджено коливні спектри кристала (NH₄)₂BeF₄ в парелектричній фазі (просторова група симетрії № 62). У рамках теоретико-групового аналізу здійснено класифікацію симетрії коливань в кристалі. Виходячи із перших принципів, в рамках теорії функціонала густини та теорії збурення функціонала густини проведено розрахунки дисперсії фононів та частот коливного спектра кристала (NH₄)₂BeF₄. Для цього використано узагальнене градієнтне наближення для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів. Виявлено, що в коливному спектрі кристала присутні 180 коливних мод. Розраховано інфрачервоні спектри та спектри комбінаційного розсіювання кристала (NH₄)₂BeF₄ і порівняно їх з експериментальними спектрами.

Ключові слова: фонон, фторберилат амонію, DFPT, теорія груп, інфрачервоні спектри, спектри комбінаційного розсіювання, густина фононних станів.

1. Вступ

Кристал фторберилату амонію (NH₄)₂BeF₄ (ФБА) є діелектричним матеріалом ізоморфним до сульфату амонію ((NH₄)₂SO₄). Він є цікавим об'єктом дослідження через наявність у його складі атомів легких хімічних елементів, таких як водень та берилій. Також атоми фтору мають найбільшу електронегативність серед інших хімічних елементів, що може відображатись у властивостях матеріалів на їхній основі. Кристали (NH₄)₂BeF₄ вирощують з водного розчину методом випаровування розчинника [1] або методом пониження температури [2].

Вихідною речовиною є сіль (NH₄)₂BeF₄, яку розчиняють у демінералізованій воді. Відомо, що кристал є прозорим та безбарвним. За кімнатної температури кристали (NH₄)₂BeF₄ мають просторову групу симетрії *Pnma* (група № 62) з параметрами ґратки $a = 7,531 \text{ Å}$, $b = 5,874 \text{ Å}$, $c = 10,399 \text{ Å}$, $V = 460,02 \text{ Å}^3$, $Z = 4$ [3]. Ця фаза кристала є парелектричною [4]. Зі зниженням температури відбувається два фазові переходи за $T = 182$ та 175 K [3, 5] (рис. 1). Між вказаними температурами кристал перебуває у фазі з несумірно-модульованою структурою з вектором модуляції $\mathbf{q} = 0,5 \mathbf{a}^*$ [6]. За температури 175 K відбувається фазове перетворення структури кристала з подвоєнням комірки ($a = 2a_0$) у структуру з просторовою групою симетрії *Pcn2₁*: $a = 14,997 \text{ Å}$, $b = 5,860 \text{ Å}$, $c = 10,402 \text{ Å}$, $V = 914,1 \text{ Å}^3$ [3]. Низькотемпературна фаза є сегнетоелектричною.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла є ефективним методом аналізу динамі-

Цитування: Рудиш М.Я., Пясецький М., Кашуба А.І., Брезвін Р.С. Коливні спектри кристала (NH₄)₂BeF₄ у парелектричній фазі. *Укр. фіз. журн.* **70**, №7, 482 (2025).
© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025.
Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



Рис. 1. Схема температурного розміщення фаз та фазових переходів кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

ки кристалічної ґратки та молекул речовин. Разом з інфрачервоними спектрами такі дослідження дають змогу вивчити та проаналізувати оптичні коливання структурних елементів кристалів. Ці два методи є комплементарними та в сукупності дають інформацію про різні типи коливань у матеріалі. Раніше інфрачервоні спектри кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ досліджувались у роботі [1] в широкій спектральній області. М. Вада та ін. проводили температурні дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла в діапазоні частот від 0 до 200 см^{-1} [7].

Незначна кількість експериментальних досліджень, проведених у вузькій спектральній області частот та з низьким розділенням, не дозволяють у повній мірі вивчити коливний спектр кристала. Теоретичні розрахунки коливного спектра кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ дотепер не проводились.

У цій роботі проводиться теоретичне вивчення коливного спектра кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній фазі. За допомогою теоретико-групового аналізу здійснюється симетрична класифікація фононних мод. У рамках теорії функціонала густини (DFT) та теорії збурення функціонала густини (DFPT) проводиться розрахунок коливного спектра кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, отримано інфрачервоні спектри та спектри комбінаційного розсіювання з використанням узагальненого градієнтного наближення (GGA).

2. Методика розрахунку коливних спектрів

Розрахунки коливних спектрів кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ проводились за допомогою програми CASTEP [8,9], що є програмною реалізацією теорії функціонала густини [10]. Для розрахунків вихідними параметрами були кристалографічні дані для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, отримані в роботі [3]. Енергія системи отримувалась із самоузгодженого розв'язання рівнянь Кона–Шема [11]. Хвильові функції валентних електронів описувались

плоскими функціями Блохівського типу [12]. Електронна конфігурація валентних електронів була такою: Н $1s^1$; Ве $2s^2$; N $2s^2 2p^3$; F $2s^2 2p^5$. Енергія обрізання плоских хвиль становила $E_{\text{cut}} = 850\text{ eV}$. Для опису остовних електронів застосовувався метод нормозберігаючого псевдопотенціалу [13]. Обмінно-кореляційна взаємодія описувалась узагальненим градієнтним наближенням (GGA) з параметризацією Пердю–Бурке–Ернзергофа (PBE). Інтегрування проводилось по k -сітці $4 \times 5 \times 4$, яка вибиралась по методу Монхорста–Пака [14]. Фононний спектр розраховувався методом скінченного зміщення в рамках теорії збурення функціонала густини [15]. Для побудови дисперсії фононів $\omega(q)$ досліджуваного матеріалу розрахунки частот проводились для різних q -точок першої зони Брілюєна. Перед розрахунком фононного спектра структура кристалічної ґратки оптимізовувалась. Для цього до експериментальної ґратки застосовувався алгоритм Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шенно (BFGS) [16]. Критерії збіжності для оптимізації були такими: збіжність самоузгодженого поля – 10^{-6} eV/атом ; енергія – $5 \cdot 10^{-6}\text{ eV/атом}$; максимальна сила – $1 \cdot 10^{-2}\text{ eV/\text{Å}}$; максимальний тиск – $2 \cdot 10^{-2}\text{ ГПа}$; максимальне зміщення атомів – $5 \cdot 10^{-4}\text{ \text{Å}}$.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Структура кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

Для розрахунків коливних спектрів вихідними даними служать кристалографічні параметри кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Інформацію про структуру досліджуваного матеріалу взято з роботи [3], у якій проведено X-променеві дослідження. Параметри ґратки кристала та відносні координати атомів зібрано у табл. 1 та 2. На рис. 2 зображено вигляд кристалічної ґратки $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Тут кульки синього, білого, зеленого та червоного кольорів відповідають атомам азоту, водню, берилію та фтору, відповідно. З рисунка видно, що атоми у комі-

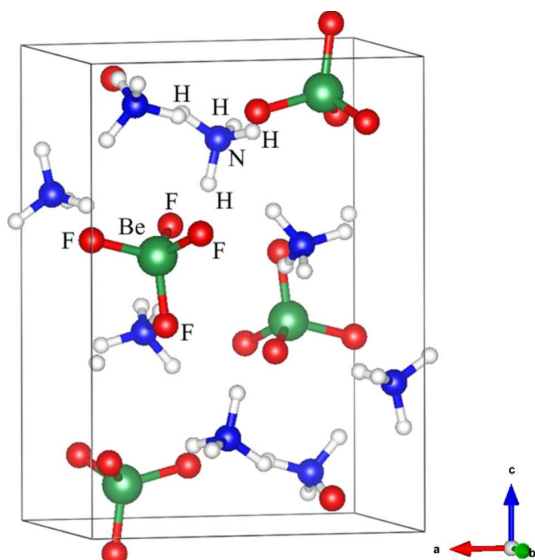


Рис. 2. Вигляд кристалічної ґратки кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, отриманий за допомогою програми VESTA [17]

ці формують два типи тетраедричних комплексів, а саме катіонну групу $[\text{NH}_4]^+$ та аніонну групу $[\text{BeF}_4]^{2-}$. Обидва комплекси складаються з двох типів хімічних елементів, які мають відносно малу масу. Наявність таких ізолюваних комплексів нашоує на думку, що ці особливості матеріала можуть проявлятися у його властивостях, зокрема електронній структурі та в коливних спектрах.

Перед розрахунком коливних властивостей проводилася обов'язкова геометрична оптимізація структури. Цей етап є важливим для отримання добре релаксованої структури кристала і як наслідок – отримання коректних результатів. У цій 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 фіксованою. Параметри кристалічної ґратки кристала фторберилату амонію, отримані методом геометричної оптимізації, наведені в табл. 1. Тут для порівняння наведено експериментальні дані X-променевого аналізу, взяті з літератури [3].

Як видно з табл. 1, оптимізовані за допомогою GGA-PBE функціональні параметри кристалічної ґратки близькі до експериментальних. Для оптимізованої структури спостерігається завищення параметрів ґратки і, як наслідок, збільшення

об'єму елементарної комірки. Раніше таке завищення спостерігалось для низки інших кристалів [18–20], і його можна віднести до загальної характеристики оптимізації на основі GGA-PBE. Параметр ґратки a кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ майже збігається з експериментальними даними (відхилення $<1\%$). Параметри b і c демонструють більше відхилення, що рівне 16% і 5% , відповідно. Об'єм оптимізованої кристалічної ґратки є більшим за експериментально отримане значення на 23% .

3.2. Симетрійна класифікація коливних мод кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

На практиці найбільш цікавими для вивчення є фононні спектри першого порядку, при цьому збу-

Таблиця 1. Експериментальні та оптимізовані з використанням GGA-PBE функціонала параметри ґратки кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній фазі

Параметр	Експеримент [3]	Розрахунки
Просторова група №	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

Таблиця 2. Відносні координати атомів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у кристалічній ґратці взяті з роботи [3] та отримані з GGA-PBE функціоналом

Атом	Розрахунки (GGA-PBE)			Експеримент [3]		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
N1	0,1850	0,2500	0,09900	0,1804(6)	0,25	0,0968(4)
N2	0,4610	0,2500	0,80440	0,4687(6)	0,25	0,8059(4)
Be	0,2505	0,2500	0,41840	0,2466(7)	0,25	0,4180(5)
F1	0,0531	0,2500	0,38170	0,0502(4)	0,25	0,3933(3)
F2	0,2747	0,2500	0,56390	0,2856(4)	0,25	0,5620(3)
F3	0,3354	0,0348	0,36380	0,3278(3)	0,0365(3)	0,3588(2)
H1	0,3137	0,2500	0,12440	0,288(7)	0,25	0,108(4)
H2	0,0996	0,2500	0,17110	0,109(7)	0,25	0,156(5)
H3	0,1639	0,1137	0,04970	0,167(4)	0,115(5)	0,048(3)
H4	0,4897	0,2500	0,71060	0,491(7)	0,25	0,739(5)
H5	0,5686	0,2500	0,85960	0,547(7)	0,25	0,856(5)
H6	0,3854	0,1174	0,82380	0,392(4)	0,115(5)	0,823(3)

джують коливні моди кристала, що є близькими до центра зони Бріллюена (точки Γ). За таких досліджень величина хвильового вектора світла є значно меншою за величину першої зони Бріллюена кристала. Як наслідок, аналіз фононних спектрів у більшості випадків зосереджений у центрі зони Бріллюена ($\mathbf{k} = 0$).

Симетрійна класифікація коливних мод молекул та кристалічних матеріалів дозволяє з'ясувати можливі типи коливань в структурі, знайти їхню кількість, симетрію, виродження, та, за правилами відбору, з'ясувати дозволені переходи. Класифікація коливних спектрів проводиться з використанням методів теорії груп, описаних в роботі [21]. Загальний метод класифікації коливань використовує теорію характерів незвідних представлень, і базується на знаходженні повного коливного представлення з подальшим його розкладом за незвідними представленнями фактор-групи кристала. Характер повного коливного представлення $\chi(R)$ визначається так:

$$\chi(R) = n_0(R)(\pm 1 + 2 \cos \theta_R), \quad (1)$$

де R – елемент симетрії фактор-групи кристала, $n_0(R)$ – кількість атомів, що після дії операції симетрії R залишаються на місці з точністю до вектора примітивної трансляції, θ_R – кут повороту при дії операції симетрії R . Знак у виразі вибирають додатним для власних обертань і від'ємним для невластних.

Характер повного представлення $\chi(R)$ містить характери як акустичних, так і оптичних коливань:

$$\chi_a(R) = \pm 1 + 2 \cos \theta_R, \quad (2)$$

$$\chi_{\text{опт.}}(R) = (n_0(R) - 1)(\pm 1 + 2 \cos \theta_R). \quad (3)$$

За допомогою формули приведення, характер представлення оптичних коливань може бути розкладений за незвідними представленнями точкової групи G_0 кристала так:

$$m_i = \frac{1}{h} \sum_R N_j \chi_{\text{опт.}}(R_j) [\chi^i(R_j)], \quad (4)$$

тут m_i – число, що показує, скільки разів i -те незвідне представлення групи G_0 міститься в коливному представленні $\chi_{\text{опт.}}(R)$, h – порядок групи G_0 , $\chi^i(R_j)$ – характер j -го незвідного представлення для операції R_j , N_j – кількість операцій j -го класу.

Як згадувалось раніше, кристалічна ґратка $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ належить до орторомбічної сингонії з просторовою групою симетрії $Pnma$ (№62). Вона є ізоморфною до точкової групи симетрії D_{2h} . Порядок цієї групи $h = 8$. Для ґратки кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній фазі є такі оператори симетрії:

$$\begin{aligned} &\{(x, y, z)|(0, 0, 0)\}; \\ &\{(-x, -y, -z)|(0, 5, 0, 0, 5)\}; \\ &\{(-x, y, -z)|(0, 0, 5, 0)\}; \\ &\{(x, -y, -z)|(0, 5, 0, 5, 0, 5)\}; \\ &\{(-x, -y, -z)|(0, 0, 0)\}; \\ &\{(x, y, -z)|(0, 5, 0, 0, 5)\}; \\ &\{(x, -y, z)|(0, 0, 5, 0)\}; \\ &\{(-x, y, z)|(0, 5, 0, 5, 0, 5)\}. \end{aligned}$$

Елементарна комірка кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ містить $Z = 4$ формульних одиниць, тому кількість атомів, що в ній міститься знаходиться як $N = 15 \cdot Z = 15 \cdot 4 = 60$, де N – кількість атомів в формульній одиниці. При симетрійному аналізі $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ бралась до уваги ціла ґратка, оскільки дана структура не містить примітивної ґратки. Відтак, для опису коливань потрібно враховувати $N = 60$ атомів, що в підсумку дають $3N = 180$ різних нормальних мод у фононному спектрі кристала.

Таблиця характерів точкової групи симетрії D_{2h} зображена у табл. 3. Елементи цієї групи є такими: E – оператор тотожності; $C_2(x)$ – вісь симетрії другого порядку, напрямлена вздовж осі x ; $C_2(y)$ – вісь симетрії другого порядку, напрямлена вздовж осі y ; $C_2(z)$ – вісь симетрії другого порядку, напрямлена вздовж осі z ; i – оператор інверсії; $\sigma(xy)$ – площина симетрії, що відображає в площині xy ; $\sigma(xz)$ – площина симетрії, що відображає в площині xz ; $\sigma(yz)$ – площина симетрії, що відображає в площині yz . За допомогою стандартного методу [21] виконано теоретико-груповий аналіз коливного спектра та отримано таке незвідне представлення повного коливного спектра:

$$\begin{aligned} \Gamma = & 27A_g + 18B_{1g} + 27B_{2g} + 18B_{3g} + \\ & + 18A_u + 27B_{1u} + 18B_{2u} + 27B_{3u}. \end{aligned} \quad (5)$$

У результаті розкладу повного коливного представлення (6) розраховано характери коливних

Таблиця 3. Таблиця характеристик незвідних представлень для точкової групи D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Лінійні функції	Квадратичні функції
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	x^2, y^2, z^2
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	xy
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_x	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz

представлень Γ_v та акустичних коливань Γ_a та отримано таку їхню класифікацію:

$$\Gamma_v = 27A_g + 18B_{1g} + 27B_{2g} + 18B_{3g} + 18A_u + 26B_{1u} + 17B_{2u} + 26B_{3u}, \quad (6)$$

$$\Gamma_a = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}. \quad (7)$$

Моди B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} формують акустичні вітки та відповідають трансляціям T_x , T_y та T_z вздовж головних кристалографічних осей x , y , z (зовнішні моди). Моди A_g – повносиметричні коливання, B_{1u} , B_{2u} та B_{3u} – зовнішні трансляції. Коливні моди симетрій B_{1g} та B_{3g} є близькими до лібраційних.

Використовуючи теоретико-груповий аналіз можна отримати інформацію про структуру інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання світла. Фундаментальні коливання, котрі спостерігаються в інфрачервоних спектрах, можна отримати з аналізу симетрії компонент дипольного моменту μ . За такої класифікації беруть до уваги активні коливання, за яких відбувається зміна компоненти дипольного моменту. Для того щоб представлення Γ_i було активним в інфрачервоних спектрах повинна виконуватись така умова:

$$\frac{1}{h} \sum_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) a_a(R) \neq 0, \quad (8)$$

де h – порядок групи, θ_R – кут повороту за виконання операції симетрії R , a_a – коефіцієнти розкладу за характеристиками незвідних представлень для акустичних мод.

Компоненти дипольного моменту кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ мають симетрію B_{1u} , B_{2u} , та B_{3u} . З

огляду на це інфрачервоний спектр містить такі коливання:

$$\Gamma_\alpha = 26B_{1u} + 17B_{2u} + 26B_{3u}. \quad (9)$$

Звідси випливає, що інфрачервоні спектри будуть містити 69 коливних мод, що будуть відповідати фундаментальним коливанням у кристалічній ґратці.

Для спектрів комбінаційного розсіювання світла умова активності коливання кристалічної ґратки $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ є узгодження представлення Γ_i з представленням, отриманим складовими симетричного тензора:

$$\frac{1}{h} \sum_R [2 \cos \theta_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R)] a_i(R) \neq 0. \quad (10)$$

Таким чином, для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ спектри комбінаційного розсіювання будуть представлені A_g , B_{1g} , B_{2g} та B_{3g} активними модами, що в сукупності налічує фундаментальні коливання:

$$\Gamma_v = 27A_g + 18B_{1g} + 27B_{2g} + 18B_{3g}. \quad (11)$$

Варто зазначити, що коливні моди симетрії A_u є неактивними у коливному спектрі.

3.3. Фононний спектр кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

Дисперсія фононів кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ розраховувалася в точках високої симетрії першої зони Бріллюена та вздовж ліній, що їх з'єднують у такому напрямку: $\Gamma > Z > T > Y > S > X > U > R$. Структура першої зони Бріллюена зображена на

рис. 3. Для розрахунку фононного спектра за вихідні дані були взяті оптимізовані структурні параметри кристала, наведені у табл. 1 та 2.

Під час розрахунку фононного спектра кристалічних матеріалів важливим є використання добре оптимізованої кристалічної структури, що дозволить отримати якісні результати, які часто добре узгоджуються з експериментальними даними. Раніше дослідження фононного спектра з використанням першопринципних розрахунків в рамках методики, використаної в цій роботі, проводилося для кристала LiNH_4SO_4 у роботах [22, 23], та показало добре узгодження з експериментом.

На рис. 4. а зображено дисперсію фононів кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховану за інтегрування по першій зоні Бріллюена (рис. 3). Дисперсія фононів характеризується набором вузьких смуг оптичних віток фононів. З фононної густини станів видно, що коливні смуги володіють подібною інтенсивністю (рис. 4, б). Оптичні вітки володіють слабкою дисперсією. Причиною цього може бути згада на раніше ізолюваність структурних комплексів. Дисперсія фононів містить у спектрі 180 коливних мод, що узгоджується з теоретико-груповим аналізом кристалічної структури. Максимальна коливальна частота у спектрі становить 3202 см^{-1} . Велика частота коливних віток є зумовленою наявністю легких іонів у структурі кристала, які коливаються за високих частот ν ($\nu \sim 1/m$) ($m_{\text{F}} = 18,9$ а.о.м., $m_{\text{H}} = 1$ а.о.м., $m_{\text{N}} = 14$ а.о.м., $m_{\text{Be}} = 9$ а.о.м.). На вставці на рис. 4 зображено дисперсію фононів $\omega(q)$ в області частот від 0 до 100 см^{-1} . Як видно з рисунка, у спектрі кристала присутні 3 вітки, що відповідають акустичним фононам. Акустичні вітки прямують до нуля з наближенням до центра зони Бріллюена ($\omega > 0$ при $q > 0$). Відсутність уявних мод вказує на динамічну стабільність досліджуваного кристала. Анізотропія акустичних віток пов'язана з загальною анізотропією матеріалу, що узгоджується з дослідженнями інших фізичних властивостей [24, 25].

Густина коливних станів кристала отримується з інтегрування по першій зоні Бріллюена по усіх $3N$ коливних модах (N – кількість атомів у комірниці). Парціальна густина фононних станів отримується як внески окремих атомів i у коливний спектр:

$$N_i(E) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} |e_j(i)|^2 \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (12)$$

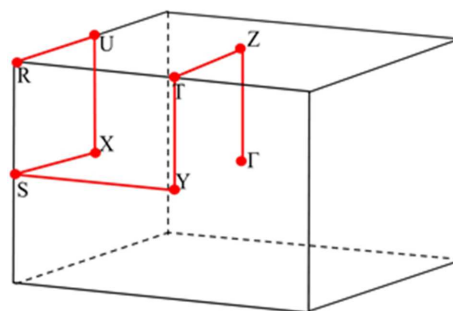


Рис. 3. Вигляд першої зони Бріллюена для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

де e_j – власний вектор, нормований до одиничної довжини, пов'язаний з коливною модою з енергією E_i . Сума парціальних внесків фононної густини станів дає повну густину фононних станів.

На рис. 5 зображено парціальну густину фононних станів (PhPDOS) кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ для внесків окремих атомів у коливний спектр, розраховану з перших принципів. Коливні стани, що відображають високочастотні моди у спектрі за частот від 2926 см^{-1} до 3218 см^{-1} та від 1407 см^{-1} до 1550 см^{-1} , а також від 1675 см^{-1} до 1751 см^{-1} відповідають коливанням легких NH_4 комплексів. Незначні внески коливних станів атомів азоту присутні за низьких частот ($0\text{--}250\text{ см}^{-1}$), а станів водню поблизу $\omega = 500\text{ см}^{-1}$. Фононні стани в діапазоні частот від 741 см^{-1} до 817 см^{-1} сформовані коливаннями берилію. Низькочастотні коливання в діапазоні $0\text{--}318\text{ см}^{-1}$, від 339 см^{-1} до 420 см^{-1} та від 477 см^{-1} до 590 см^{-1} сформовані, здебільшого, коливаннями атомів фтору комплексів BeF_4 . Незначні внески станів водню та азоту у низькочастотній області менше 500 см^{-1} пов'язані з взаємодією відповідних атомів комплексів NH_4^+ з групами BeF_4^{2-} , яка носить іонний характер.

На рис. 6 наведено коливання структури кристалічної ґратки кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ зі зображенням векторів коливання атомів у ґратці. Зелені стрілки вказують на напрямок руху атомів у структурі під час коливання, а довжина вектора є пропорційною амплітуді відповідних зміщень відносно положень рівноваги. Рисунок містить сім структур (позначених від (a) до (e), що відображають сім типів коливних мод: A_g , B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , B_{3g} , B_{1g} , B_{2g} . Також під кожним рисунком вказана частота відповідних коливань.

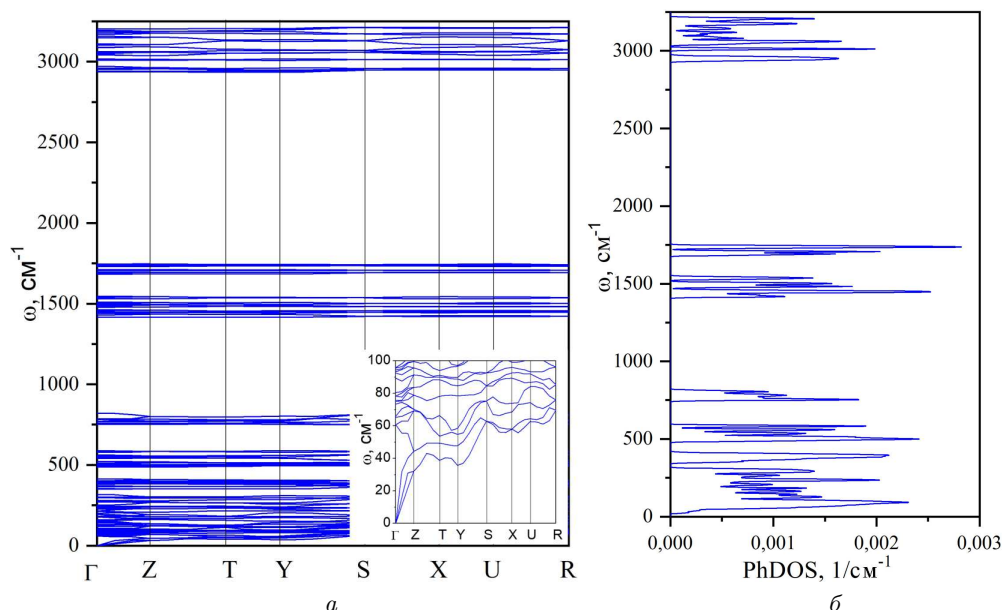


Рис. 4. Дисперсія фононів $\omega(q)$ (а) та густина фононних станів (б) кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розрахована з використанням GGA-PBE функціонала

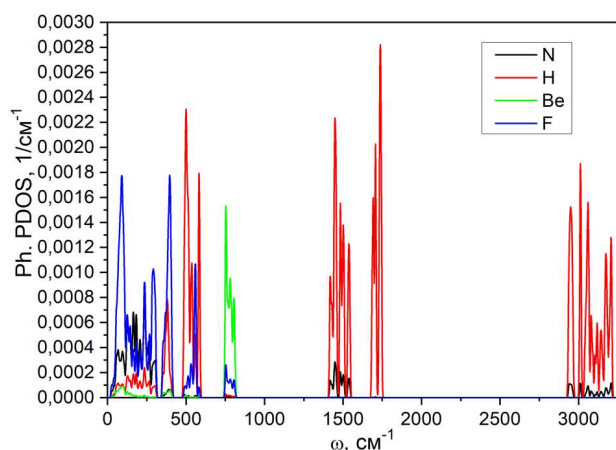


Рис. 5. Парціальна густина фононних станів кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній фазі

Через велику кількість коливних мод (180 частот у спектрі) ми не подаємо таблицю коливних частот у статті.

3.4. Інфрачервоні спектри та спектри комбінаційного розсіювання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

Першопринципні розрахунки використано для отримання інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання досліджуваного кри-

стала. На рис. 7 зображено розрахований спектр комбінованого розсіювання світла кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в параелектричній фазі. Розрахунки проводились для довжини хвилі збудження $\lambda_{\text{exc}} = 514$ нм та температури $T = 290$ К. Також використано лоренцівське розширення для опису розширення спектральних ліній. Згідно з теоретико-груповим аналізом кількість смуг в спектрі комбінаційного розсіювання має бути рівною 69. На практиці отриманий спектр містить передбачену кількість смуг, однак значна їх частина має слабку інтенсивність. Найбільш інтенсивною у спектрах комбінаційного розсіювання є смуга за $\omega = 3045$ cm^{-1} , яка відповідає A_g -моді повносиметричного коливання. Ця смуга формується симетричним коливанням катіонного комплексу NH_4^+ . Також, значну інтенсивність мають смуги в діапазоні частот від 2910 до 3220 cm^{-1} . Коливні смуги в спектрі комбінаційного розсіювання за нижчих частот мають значно меншу інтенсивність.

У літературі відомо лише про роботу [7], присвячену дослідженню спектрів комбінаційного розсіювання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. У цій роботі за високих температур отримано одну смугу в спектрі для діапазону частот 0–200 cm^{-1} . Експериментальний спектр містить широкую смугу приблизно від

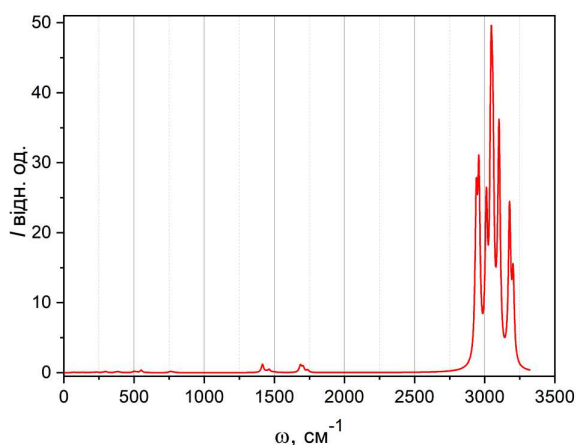
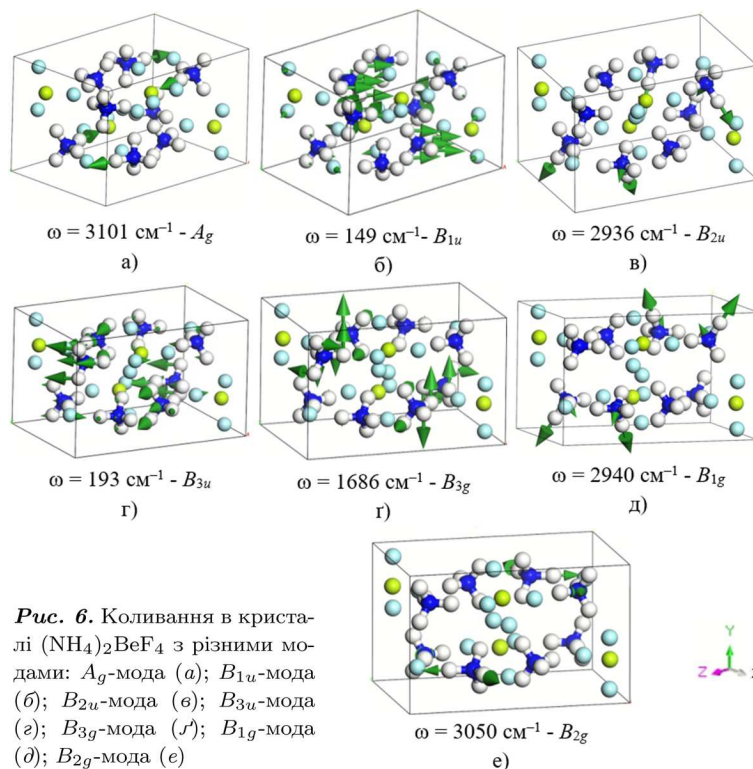


Рис. 7. Спектри комбінаційного розсіювання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховані з використанням GGA-PBE функціонала

60 до 80 cm^{-1} . Водночас, теоретично розраховані частоти, що відповідають активним в спектрі комбінаційного розсіювання є такими: $60,72\text{ cm}^{-1} - A_g$, $65,29\text{ cm}^{-1} - B_{3g}$, $73,38\text{ cm}^{-1} - A_g$, $75,04\text{ cm}^{-1} - B_{1g}$, $75,72\text{ cm}^{-1} - B_{3g}$. Ці частоти узгоджуються положенням смуги в експериментальному спектрі. До-

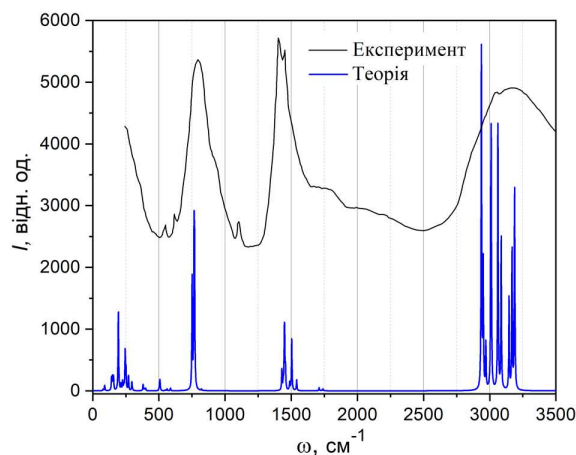


Рис. 8. Інфрачервоні спектри кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, розраховані з використанням GGA-PBE функціонала та, для порівняння, експериментальні спектри, отримані в роботі [1]

слідження спектрів комбінаційного розсіювання у ширшій області частот на сьогодні іншими авторами не проводились.

На рис. 8 зображено розрахований з перших принципів інфрачервоний спектр кристала

$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, в діапазоні частот від 0 до 3500 см^{-1} . Як видно з рисунка, найбільша інтенсивність у розрахованому спектрі припадає на спектральну область від 2936 до 3190 см^{-1} . У цьому спектральному діапазоні найінтенсивнішою є смуга, що відповідає B_{2u} моді, яка знаходиться за частоти $\omega = 2935\text{ см}^{-1}$. Поблизу 1500 см^{-1} присутня група піків невеликої інтенсивності, головно утворена коливаннями тетраедрів NH_4 . За частот $\omega = 765\text{ см}^{-1}$ та 769 см^{-1} є дві близько розташовані фононні смуги, що відповідають коливним модам симетрії B_{2u} та B_{1u} , відповідно. Їхня інтенсивність приблизно становить $0,5 I$ для найінтенсивніших смуг спектра поблизу 3000 см^{-1} .

З рисунків видно, що низькочастотні коливання від 60 до 300 см^{-1} головно відповідають інфрачервоним коливанням зі зміною дипольного моменту, тоді як у спектрах комбінаційного розсіювання інтенсивні смуги коливання головно присутні за великих частотах від 2936 до 3190 см^{-1} (див. рис. 7 та 8).

Експериментальні дослідження інфрачервоних спектрів кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ проводились у роботі [1]. Для порівняння теоретичного інфрачервоного спектра на рис. 8 зображено експериментальний спектр інфрачервоного поглинання, отриманий для діапазону частот від 250 до 4000 см^{-1} . Даний спектр отримано авторами за температури 300 К . Як видно з рис. 8, експериментальний спектр також має складну структуру і утворений щонайменше чотирма широкими смугами, що містять сукупність коливних мод. Положення теоретично розрахованих коливних рівнів добре співпадає з положеннями експериментальних смуг, отриманих в роботі [1].

Варто зазначити, що структура експериментальних спектрів є складнішою за теоретичну у зв'язку з наявністю смуг, утворених комбінаціями частот (поєднання частот), овертонів відповідних коливних комплексів NH_4 та BeF_4 , а також наявністю інших смуг, наприклад, пов'язаних з коливаннями комплексів O-H молекул кристалізаційної води ($\omega \approx 3200\text{--}3650\text{ см}^{-1}$), тощо.

4. Висновки

На основі теоретико-групової класифікації показано, що коливний спектр кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ містить 180 коливних мод, з яких 3 є акустичними вітками та 177 оптичними. Отримано механічне

представлення коливного спектра кристала та показано, що трьома акустичними вітками відповідають моди симетрії B_{1u} , B_{2u} , та B_{3u} . Розраховано представлення для оптичних мод в кристалі та отримано правила відбору для інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання. Коливні моди активні в інфрачервоному спектрі є неактивними у спектрах комбінаційного розсіювання. Мода A_u є неактивною в коливних спектрах. Проведено теоретичне дослідження фононного спектра кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній фазі з використанням теорії функціонала густини та теорії збудження функціонала густини. Отримано дисперсію фононів для точок $\Gamma > Z > T > Y > S > X > U > R$ першої зони Бріллюена. Показано, що фононний спектр кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ має складну структуру. Відсутність від'ємних частот в розрахованому спектрі свідчить про динамічну стабільність структури кристала. З'ясовано, що коливний спектр кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній фазі містить 180 коливних мод, що узгоджується з теоретико-груповим аналізом. З дисперсії фононів та фононної густини станів показано, що максимальна частота коливання в кристалі становить $3202,37\text{ см}^{-1}$. Густина фононних станів відображає смугову структуру коливного спектра, що вказує на відносну ізоляваність коливних мод тетраедричних груп BX_4 у кристалі. Показано, що теоретично розраховані інфрачервні спектри та спектри комбінаційного розсіювання узгоджуються з наявними в літературі експериментальними даними.

Представлені у цій роботі результати отримано в рамках виконання проекту молодих вчених "Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки" (номер державної реєстрації 0123U100599) за підтримки Міністерства освіти і науки України.

1. Y.S. Jain. Infrared spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *Proc. Indian Acad. Sci.* **87**, 45 (1978).
2. T. Hikita, T. Tsukahara, T. Ikeda. Ultrasonic study of ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ under hydrostatic high pressure. *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 2900 (1982).
3. R.C. Srivastava, W.T. Klooster, T.F. Koetzle. Neutron structures of ammonium tetrafluoroberyllate. *Acta Cryst. B* **55**, 17 (1999).
4. G.A. Smolenski. *Physica of Ferroelectric Phenomenons* (Science, 1985) [in Russian].

5. A. Garg, R.C. Srivastava. Ammonium tetrafluoroberyllate (II). *Acta Cryst. B* **35**, 1429 (1979).
6. M. Iizumi, K. Gesi. Incommensurate phase in $(\text{ND}_4)_2\text{BeF}_4$. *Solid State Commun.* **22**, 37 (1977).
7. M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi. Raman Spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 950 (1977).
8. M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2717 (2002).
9. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials* **220**, 567 (2005).
10. W. Korner, C. Elsasser. First-principles density functional study of dopant elements at grain boundaries in ZnO. *Phys. Rev. B* **81**, 085324 (2010).
11. W. Kohn, L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
12. J.G. Lee. *Computational Materials Science: An Introduction* (CRC Press, Taylor Francis Group, 2012).
13. D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
14. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
15. K. Refson, P.R. Tulip, S.J. Clark. Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics. *Phys. Rev. B* **73**, 155114 (2006).
16. B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen. Relaxation of crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* **131**, 233 (1997).
17. K. Momma, F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystall.* **44**, 1272 (2011).
18. M.Ya. Rudysh. Electronic structure, optical and elastic properties of AgAlS_2 crystal under hydrostatic pressure. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **148**, 106814 (2022).
19. M.Ya. Rudysh, A.O. Fedorchuk, M.G. Brik, J. Grechenkov, D. Bocharov, S. Piskunov, A. Popov, M. Piasecki. Electronic, optical, and vibrational properties of an AgAlS_2 crystal in a high-pressure phase. *Materials* **16**, 7017 (2023).
20. A.V. Franiv, A.I. Kashuba, O.V. Bovgyra, O.V. Futey. Elastic properties of substitutional solid solutions $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ and sound wave velocities in them, *Ukr. J. Phys.* **62**, 679 (2017).
21. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio. *Group Theory: Application to the physics of condensed matter* (Springer Science & Business Media, 2007).
22. M.Ya. Rudysh, A.I. Kashuba, V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi, V.M. Gaba, Z.O. Kohut. Raman scattering spectra of $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ crystals. *J. Appl. Spectrosc.* **85**, 1022 (2019).
23. M.Ya. Rudysh, M. Piasecki, G.L. Myronchuk, P.A. Shchepanskyi, V.Yo. Stadnyk, O.R. Onufriv, M.G. Brik. AgGaTe_2 – the thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features. *Infrared Physics & Technology* **111**, 103476 (2020).
24. M.G. Brik, I.V. Kityk. Spectroscopic and crystal field studies of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{Co}^{2+}$. *Solid State Commun.* **143**, 326 (2007).
25. N.J.M. Le Masson, Z. Czapla, A.J.J. Bos, J.C. Brouwer, C.W.E. van Eijk. Luminescence and OSL study of the inorganic compounds Tl^+ -doped $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. *Radiation Measurements* **38**, 549 (2004).

Одержано 01.11.24

M.Ya. Rudysh, M. Piasecki,
A.I. Kashuba, R.S. Brezvin

VIBRATIONAL SPECTRA OF THE $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ CRYSTAL IN THE PARAELECTRIC PHASE

The vibrational spectra of the $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystal in the paraelectric phase (the space group symmetry No.62) have been studied. In the framework of the group-theoretical analysis, the symmetry of vibrations in the crystal is classified. Using the first-principles approach and in the framework of the density functional theory and the density perturbation functional theory, the dispersion of phonons and the frequencies of the vibrational spectrum of the $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystal are calculated. To describe the exchange-correlation interaction of electrons, the generalized gradient approximation is applied. 180 vibrational modes are found in the vibrational spectrum of the examined crystal. The infrared and Raman spectra of the $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystal are calculated and compared with experimental ones.

Keywords: phonon, ammonium fluoroberyllate, DFPT, group theory, infrared spectra, Raman spectra, phonon density of states.