

Динаміка ґратки кристалу Ag_3SnSe_6

І.В. Семків^{1,*}, Г.А. Ільчук¹, А.І. Кашуба², Р.Ю. Петрусь¹, В.В. Кусьнеж¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

(Одержано 28.04.2016, опубліковано online 03.10.2016)

Проведено рентгеноструктурні дослідження аргіродиту Ag_3SnSe_6 , які показали, що матеріал кристалізується у орторомбічній структурі з просторовою групою $Rmn2_1$. Проведено теоретичний розрахунок спектрів комбінаційного розсіяння (СКР) та фононних спектрів аргіродиту. Проведено ідентифікацію піків, що проявляються у ІЧ-спектрах та СКР. Показано позицію атомів в елементарній комірниці Ag_3SnSe_6 .

Ключові слова: Халькогеніди, Аргіродит, Фононні спектри, Правила відбору, Фононні моди.

DOI: [10.21272/jnep.8\(3\).03005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03005)

PACS numbers: 63.20.D, 71.15.Mb, 71.20.Nr

1. ВСТУП

Стрімкий розвиток комп'ютерної техніки стимулює вчених до пошуку матеріалів з кращими властивостями, в порівнянні з тими, що уже використовуються, які можуть бути використані при створенні інтегральних схем, флеш пам'яті, електродів для сонячних елементів та ін. Зокрема у резистивній пам'яті з довільним доступом (RRAM), що характеризується низьким енергоспоживанням і високою швидкістю роботи [1]. В якості матеріалів для сучасної іоніки та електроніки можуть використовуватись напівпровідникові халькогенідні сполуки зі змінною фазою [2], до яких належать аргіродити.

Інтенсивне вивчення аргіродитів почалося з публікації [3]. З часом цікавість до таких сполук дещо спала, але в останні роки збільшується кількість робіт, що стосуються багатокомпонентних халькогенідів, вказуючи на нову зацікавленість до таких сполук [4, 5]. Матеріали з загальною формулою $\text{A}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}$), що носять назву аргіродити, є напівпровідниковими сполуками [3] з високою іонною провідністю [6] та низькоемпературним фазовим переходом [7], що викликає особливий інтерес. Аргіродити володіють широким спектром електропровідності (від чисто іонної до змішаної електронно-іонної) та можуть бути також використані як іон-селективні електроди, твердотільні електроліти у різних електричних батареях, датчиках тощо [8].

Тому в якості подальшого практичного використання аргіродиту Ag_3SnSe_6 необхідно знати основні фізичні властивості сполуки, зокрема структурні та оптичні (спектри комбінаційного розсіяння) властивості.

В роботі [9] представлені теоретичні розрахунки фононних спектрів аргіродиту. В даній роботі більш детально розглянуто правила відбору для спектрів комбінаційного розсіяння (СКР) та інфрачервоного поглинання (ІЧ) сполуки Ag_3SnSe_6 . Проведено розрахунок дисперсії фононних мод аргіродиту.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Сполуку Ag_3SnSe_6 синтезують шляхом прямого плавлення стехіометричної суміші Ag, Sn і Se висо-

кого ступеня чистоти у вакуумованій (10^{-5} Торр) кварцовій ампулі. Синтез проводили в однозонній печі, обладнаній елементами обертання і вібрації об'єкта. Ампулу нагрівали з швидкістю 90°C до 1050 K і витримували при цій температурі протягом 4 год для забезпечення гомогенності сполуки. Процес нагріву був виконаний з проміжними витримками температури відповідно до [10]. Перша витримка (500 K) проводиться для плавлення елементарного селену. При температурі 550 K (друга витримка) відбувається утворення подвійних сполук селену з елементарними сріблом та оловом. За температури 720 K (третя витримка) відбувається реакція між подвійними сполуками Ag_2Se та SnSe_2 з утворенням аргіродиту Ag_3SnSe_6 . Після цього зразок охолоджують до кімнатної температури. Маса утвореного злитка після реакції узгоджується зі значенням вихідних елементів, виміряних перед реакцією, що свідчить про загальну стехіометрію зразка. Таким чином, синтез сполуки Ag_3SnSe_6 є менш часозатратним у порівнянні з відомим раніше аналогічним підходом синтезу складних халькогенідів срібла [11].

Рентгеновські дослідження структури аргіродиту були проведені з використанням дифрактометра ДРОН-3М у випромінюванні $\text{Cu K}\alpha$. Зразки для досліджень поміщали на скляну підкладку, а діапазон фокусування променів 2θ , що використовувався при вимірюванні становив $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Крок зйомки становив $0,05^\circ$ з експозицією в точці 10 сек . Кристалічна структура була визначена за допомогою програми FullProfSuite (3.0) [12].

Теоретичні розрахунки фононних спектрів кристалу проводились згідно методик викладених в роботах [13 - 15]. Опис обмінно-кореляційного потенціалу відбувався з використанням методу узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). У роботі [14] наведені представлення цього потенціалу з використанням параметризації Пердью-Бурке-Ернзергофа. Використовуючи такі першопринципні розрахунки електронних і структурних властивостей твердих тіл, можна отримати кристалічну структуру матеріалу, параметри ґратки та інші статичні і динамічні властивості.

* Semkiv.Igor.5@gmail.com

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Проведені рентгеноструктурні дифрактометричні дослідження аргіродиту Ag_8SnSe_6 (рис. 1) показали, що сполука кристалізується у орторомбічній структурі. Встановлено, що потрійна сполука Ag_8SnSe_6 належить до просторової групи $Pmn2_1$. За результатами уточнення параметри кристалічної ґратки мають наступні значення: $a = 7,89052 \text{ \AA}$, $b = 7,78976 \text{ \AA}$, $c = 11,02717 \text{ \AA}$, $V = 677,78784 \text{ \AA}^3$. Розраховані параметри ґратки показують добре узгодження з раніше проведеними дослідженнями [10, 16].

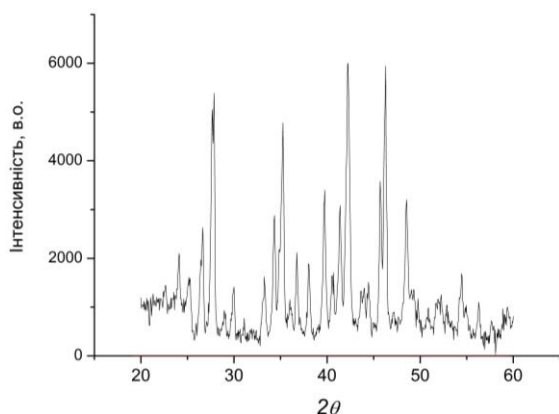


Рис. 1 – Рентгенівська дифрактограма потрійної сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6

Таблиця 1 – Характери незвідних представлень $Pmn2_1$

C_{2v}	E	C_2	σ_v'	σ_v''	Правила відбору	
	h_1	h_4	h_{26}	h_{27}		
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2
B_1	+1	-1	+1	-1	x	R_y, xz
A_2	+1	+1	-1	-1		R_z, xy
B_2	+1	-1	-1	+1	y	R_x, yz
M	90	0	14	0		

Для здійснення загального обчислення характерів представлень Γ_v необхідно для кожної операції R встановити відповідне число інваріантних атомів N_R елементарної комірки та помножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску (табл. 2).

Таблиця 2 – Характери представлень χ_v і χ_a

Ag_8SnSe_6	E	C_2	σ_v'	σ_v''
θ_R , град.	0	180	0	0
$2\cos\theta_R$	2	-2	2	2
$\pm 1 + 2\cos\theta_R$	3	-1	1	1
N_R	30	0	14	0
χ_a	90	0	14	0

В примітивній комірни аргіродиту знаходиться 15 атомів, кожен з яких володіє трьома ступенями свободи ($3 \times 15 = 45$). Відомо, що елементарна комірка Ag_8SnSe_6 складається із двох формульних одиниць то в кристалі проявлятимуться $2 \times 45 = 90$ мод. Мо-

величина хвильового вектора світлової хвилі ($k \sim \lambda^{-1}$) значно менша за розміри зони Бріллюена ($\sim a^{-1}$), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, близьких до центра зони Бріллюена. Тому розрахунок фононних спектрів можна проводити обмежуючись Γ -точкою ($k = 0$). При цьому важливим є знання точкових груп кристалу, що досліджується. Зокрема найбільший теоретичний та експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку.

Моди в Γ -точці зони Бріллюена є фундаментальними нормальними коливаннями, при яких відбувається зміщення по фазі всіх конгруентних атомів ґратки. Тому для класифікації мод достатньо проводити розрахунки у примітивній комірни кристала [17].

Використовуючи стандартну методику [18] при формуванні симетричної теоретико-групової класифікації фононних мод було обчислено характери вібраційного представлення Γ_v , що відповідають коливанням комірки як єдиного цілого. Для акустичних мод, число інваріантних частинок рівне $N = 1$, тобто об'єктом дослідження є примітивна комірка.

У роботі [9], за допомогою теоретико-групового аналізу проведено класифікацію коливних мод ґратки β' - Ag_8SnSe_6 :

$$\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$$

та подано характери незвідних представлень для просторової групи $Pmn2_1$ (табл. 1).

лекула не є лінійною, тому має три поступальні, три обертові та $90 - 6 = 84$ коливні ступені свободи. Розклад за характерами незвідних представлень показує наявність 3 акустичних мод серед 87 оптичних (табл. 3).

Таблиця 3 – Коефіцієнти розкладу представлень Γ_v і Γ_a

Ag_8SnSe_6	A_1	B_1	A_2	B_2
a_i	26	26	19	19
a_a	1	1	0	1

Представлення Γ_i активні в спектрах ГЧ поглинання, якщо:

$$\frac{1}{h} \sum_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) \alpha_a(R) \neq 0$$

Отже, в спектрах ГЧ-поглинання будуть активними тільки моди A_1, B_1, B_2 .

В СКР фононні коливання будуть активні, якщо

відповідні представлення Γ_i знаходяться в представленні отриманому складовими симетричного тензора:

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

В результаті чого у СКР активними будуть коливання $A_1(z)$, A_2 , $B_1(x)$, $B_2(y)$.

З табл. 1 можна представити трансляційні коливання:

$$\Gamma_T = A_1 + B_1 + B_2$$

а обертові коливання, будуть представлені:

$$\Gamma_R = B_1 + A_2 + B_2$$

З представлень Γ_T і Γ_R можна отримати симетрію нормальних коливань:

$$\Gamma_o = 25A_1 + 24B_1 + 18A_2 + 17B_2$$

Симетрія компонентів дипольного моменту та симетрія відповідних трансляцій збігається. Із таблиці характеристик незвідних представлень знаходимо:

$$\Gamma_\mu = A_1 + B_1 + B_2$$

Характери зображення Γ_a знаходять за формулою [19]:

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

Для групи $C_{2v} = Pmn2_1$ характери $\chi_a(R)$ наведені в табл. 4.

Таблиця 4 – Характери зображення Γ_a

C_{2v}	E	C₂	σ_v'	σ_v''
$2 \cos \theta_R$	2	-2	2	2
E	6	2	2	2

Розклавши Γ_a за характеристиками незвідних представлень групи $Pmn2_1$ одержуємо:

$$\Gamma_a = 3A_1 + B_1 + A_2 + B_2$$

При визначенні симетрії компонент тензора поляризованості використовуємо наступні матричні елементи:

$$A_1 = \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & a_{xy} & 0 \\ a_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ a_{xz} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{yz} \\ 0 & a_{yz} & 0 \end{pmatrix}$$

A_1 – повно симетричне представлення (симетрія відносно всіх представлень); A_2 – симетричний, щодо осі C_2 , антисиметрична щодо σ_v' , σ_v'' ; B_1 та B_2 – антисиметричні щодо C_2 , симетричні/антисиметричні щодо площин σ_v' , σ_v'' .

Знаючи симетрію компонент дипольного моменту (Γ_μ) і знаючи, активні коливання в ІЧ- спектрах, при яких змінюється будь-яка компонента дипольного моменту, можна показати, фундаментальні коливан-

ня, що будуть проявлятися в ІЧ- спектрах. Для досліджуваної нами групи компоненти дипольного моменту мають симетрію A_1 , B_1 і B_2 , тому в ІЧ- спектрах будуть активними всі коливання з такою симетрією (66 фундаментальних коливань).

В СКР будуть проявлятися коливання, симетрія яких збігається з симетрією компонент тензора поляризованості. Для аргіродиту в спектрах комбінаційного розсіювання будуть проявлятися всі 84 фундаментальні коливання.

Коливання типу B_1 і B_2 антисиметричні відносно осі C_2 . Це означає, що x , або y однозначно відмінні від нуля, тому похідні від них матимуть певне значення. Тому в інфрачервоному спектрі інтенсивними повинні бути саме коливання типу B_1 і B_2 .

Інтенсивність коливань типу A_1 , що є також дозволені в ІЧ- спектрах, також повинна бути порівняно високою, оскільки при коливаннях цієї симетрії змінюється компонента дипольного моменту m_z . Таким чином, усі фундаментальні коливання, що проявляються в ІЧ спектрах, повинні бути інтенсивні.

Інтенсивність піків у СКР можна описати формулою:

$$I_{кр} = I_0 \frac{\omega^4}{4\pi c^3} a_{ij}^2$$

Таким чином у спектрі комбінаційного розсіювання найбільш інтенсивними будуть повносиметричні коливання типу A_1 , які є поляризованими. Інші моди, дозволені в СКР, порівняно з A_1 будуть слабшими.

Теоретичні розрахунки фононного спектру проводились за допомогою методик описаних в роботах [14-16]. Обмінно-кореляційний потенціал описувався з використанням методу узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) та параметризацією Пердью-Бурке-Ернзергофа.

Розраховані криві дисперсії фононів для кристала β' - Ag_8SnSe_6 (рис. 2).

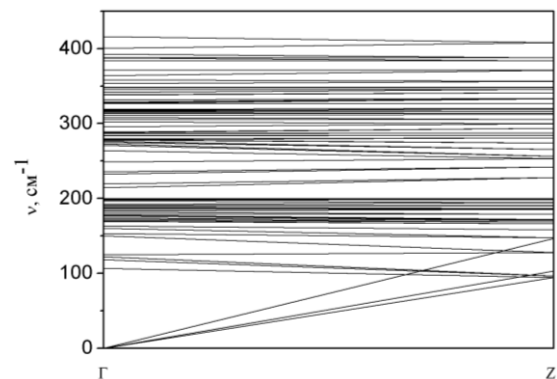


Рис. 2 – Фононий спектр аргіродиту Ag_8SnSe_6

На спектрі проявляється 90 гілок, що відповідають 30 атомам елементарної комірки аргіродиту. Три нижні гілки відповідають акустичним коливанням, усі решта є оптичними. Отримані під час розрахунку частоти фононів у Γ -точці зони Бріллюена, представлені у табл. 5 із позначенням типів нормальних коливань, що відповідають цим модам. Показано також активність кожної моди у спектрах комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектрах.

Таблиця 5 – Частоти фононів у центрі зони Бріллюєна, що проявляються в ІЧ-спектрах та СКР

№	Частота, см ⁻¹	Мода	Активність в ІЧ	Активність в СКР	№	Частота	Мода	Активність в ІЧ	Активність в СКР
1	0	A ₁	-	-	46	278,505	A ₂	-	+
2	0,004	B ₁	-	-	47	278,514	B ₁	+	+
3	0,006	B ₂	-	-	48	279,626	B ₂	+	+
4	106,681	A ₁	+	+	49	283,612	B ₁	+	+
5	118,084	A ₁	+	+	50	284,129	A ₂	-	+
6	122,241	B ₁	+	+	51	286,374	B ₂	+	+
7	124,545	A ₂	-	+	52	286,855	A ₂	-	+
8	149,942	B ₁	+	+	53	288,195	A ₁	+	+
9	152,916	B ₂	+	+	54	288,645	B ₁	+	+
10	160,184	A ₁	+	+	55	295,806	B ₂	+	+
11	162,954	B ₁	+	+	56	302,097	A ₁	+	+
12	163,251	A ₂	-	+	57	305,034	B ₁	+	+
13	169,145	A ₂	-	+	58	308,126	A ₂	-	+
14	169,902	A ₁	+	+	59	310,613	A ₂	-	+
15	170,520	B ₂	+	+	60	310,935	B ₁	+	+
16	172,631	B ₁	+	+	61	313,798	B ₂	+	+
17	174,419	B ₂	+	+	62	314,926	A ₁	+	+
18	176,664	B ₁	+	+	63	315,760	B ₂	+	+
19	177,417	A ₁	+	+	64	315,825	A ₂	-	+
20	177,733	A ₂	-	+	65	317,073	A ₁	+	+
21	179,568	A ₁	+	+	66	317,985	B ₂	+	+
22	181,752	B ₁	+	+	67	318,921	A ₂	-	+
23	183,615	A ₂	-	+	68	318,934	B ₁	+	+
24	185,425	B ₂	+	+	69	326,338	B ₂	+	+
25	187,357	A ₂	-	+	70	326,487	A ₂	-	+
26	188,596	B ₁	+	+	71	327,204	B ₁	+	+
27	189,992	B ₂	+	+	72	328,110	A ₂	-	+
28	190,753	A ₁	+	+	73	328,661	A ₁	+	+
29	192,139	B ₁	+	+	74	331,720	B ₂	+	+
30	196,560	A ₁	+	+	75	338,132	A ₁	+	+
31	197,426	B ₂	+	+	76	338,755	B ₁	+	+
32	198,630	A ₁	+	+	77	341,670	B ₁	+	+
33	198,645	B ₁	+	+	78	345,419	A ₁	+	+
34	199,479	A ₂	-	+	79	347,943	A ₂	-	+
35	214,375	B ₂	+	+	80	348,770	B ₂	+	+
36	219,393	A ₁	+	+	81	353,530	A ₁	+	+
37	232,276	B ₁	+	+	82	358,403	B ₁	+	+
38	235,344	B ₁	+	+	83	363,783	B ₁	+	+
39	248,518	A ₁	+	+	84	371,135	A ₁	+	+
40	263,901	A ₁	+	+	85	383,587	B ₁	+	+
41	270,829	B ₂	+	+	86	387,745	B ₂	+	+
42	272,842	B ₁	+	+	87	388,075	A ₂	-	+
43	275,064	A ₂	-	+	88	392,566	A ₁	+	+
44	276,490	A ₁	+	+	89	400,505	B ₁	+	+
45	278,050	A ₁	+	+	90	416,036	A ₁	+	+

На рис. 3 зображено кристал аргіродиту β -Ag₈SnSe₆ в площині YZ із позначенням позицій атомів, а також приведено деякі основні з'єднання атомів між собою та приведена їхня міжатомна відстань для теоретично розрахованої координат атомів які приведені в роботі [10].

Узгодженість основних типів з'єднання та міжатомних відстаней із експериментальними даними приведеними в роботі [4, 16] підтверджує, що вибрана модель розрахунків може стати основою для прогнозування фізичних властивостей кристалу

β -Ag₈SnSe₆.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що кристал β -Ag₈SnSe₆, за кімнатної температури описується просторовою групою $Pmn2_1$. В статті теоретично визначено характер вібраційних представлень, які базуються на попередніх теоретичних дослідженнях.

На основі теоретико-групового аналізу здійснена симетрична класифікація фононних мод. Приведені

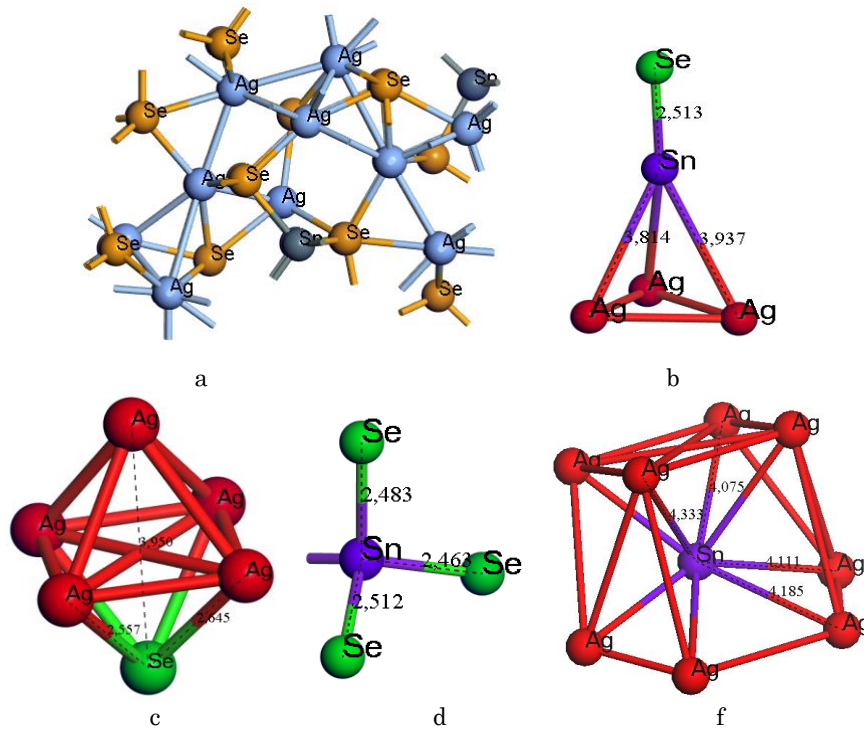


Рис. 5 – Проекція кристалічної структури $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ (a) в уз площини та основні з'єднання атомів (b, c, d, f) з позначенням міжатомних відстаней

правила відбору для даного кристалу. Встановлено інтенсивність мод які проявлятимуться в ГЧ- спектрах та СКР.

На основі методу псевдопотенціалу проведено самоузгоджені розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів. Приведено розрахунки кривих дисперсії фононів для кристала $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ які

добре узгоджуються із результатами теоретико-групового аналізу.

Показано основні типи зв'язку атомів в елементарній комірці та їхню міжатомну відстань, значення яких добре узгоджуються із експериментальними даними.

Динамика решетки кристалла Ag_8SnSe_6

И.В. Семкив¹, Г.А. Ильчук¹, А.И. Кашуба², Р.Ю. Пэтрусь¹, В.В. Кусьнеж¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка", ул. С. Бандери, 12, 79013 Львов, Украина

² Львовский национальный университет имени Ивана Франка, ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина

Проведено рентгеноструктурные исследования аргиродита Ag_8SnSe_6 , которые показали, что материал кристаллизуется в орторомбической структуре с пространственной группой $Pmn2_1$. Проведен теоретический расчет спектров комбинационного рассеяния (СКР) и фононных спектров аргиродита. Проведено идентификацию пиков, проявляющихся в ИК-спектрах и СКР. Показано позицию атомов в элементарной ячейке Ag_8SnSe_6 .

Ключевые слова: Халькогениды, Аргиродит, Фононные спектры, Правила отбора, Фононные моды.

Lattice Dynamic of Ag_8SnSe_6 Crystal

I.V. Semkiv¹, H.A. Ilchuk¹, A.I. Kashuba², R.Yu. Petrus¹, V.V. Kusnez¹

¹ Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera st., 79013 Lviv, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodiy st., 79005 Lviv, Ukraine

The synthesis and structure properties of Ag_8SnSe_6 argyrodite are described. Argyrodite belongs to the orthorhombic space group $Pmn2_1$ with 15 atoms per primitive cell. Classification of the main phonon modes of crystal carried out. First-principles phonon-dispersion curves for argyrodite Ag_8SnSe_6 are calculated. Peak position in Raman spectra and IR-spectra was clarified.

Keywords: Chalcogenides, Argyrodite, Phonon spectra, Selection rules, Phonon modes.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.-J. Lee, C.B. Lee, D. Lee, S.R. Lee, M. Chang, J.H. Hui, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D.H. Seo, S. Seo, U.-I. Chung, I.-K. Yoo, K. Kim, *Nat. Mater.* **10**, 625 (2011).
2. M.N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova, *IEEE T. Nanotechnol.* **4**, 331 (2005).
3. W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Schuenemann, *Mater. Res. Bull.* **14**, 241 (1979).
4. M.V. Chekaylo, V.O. Ukrainets, G.A. Il'chuk, Yu.P. Pavlovsky, N.A. Ukrainets, *J. Non-Crystall. Solids* **358**, 321 (2012).
5. M.V. Moroz and M.V. Prokhorenko, *Russ. J. Phys. Chem. A* **89** No 8, 1325 (2015).
6. S.N. Starostenko, *Deposited Doc. VINITI*, 3167-81, 288-291 (1981) (Russian).
7. O. Gorochov, *Bul. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2263 (1968).
8. А.К. Иванов-Шитц, И.В. Мурич, *Ионика твердого тела, Том 1* (Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета: 2000) (A.K. Ivanov-Shits, I.V. Murin, *Ionika tverdogo tela, Tom 1* (Sankt-Peterburg: Izdatel'stvo Sankt-Peterburgskogo universiteta: 2000)).
9. I.V. Semkiv, A.I. Kashuba, H.A. Pchuk., M.V. Chekaylo, *Phys. Chem. Solid State* **16** No 2, 257 (2015).
10. I.V. Semkiv, B.A. Lukyanets, H.A. Pchuk, R.Yu. Petrus, A.I. Kashuba, M.V. Chekaylo, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 1, 01011 (2016).
11. Z.M. Aliyeva, S.M. Bagheri, Z.S. Aliev, I.J. Alverdiyev, Y.A. Yusibov, M.B. Babanly, *J. Alloy. Compd.* **611**, 395 (2014).
12. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
13. A.I. Kasuba, S.V. Apunevych, *J. Nano- Electron. Phys.* **8**, No 1, 01010 (2016).
14. W.Kohn, W. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
15. Keith Refson, Paul R. Tulip, and Stewart J. Clark, *Phys. Rev. B* **73**, 155114 (2006).
16. L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk, O.V. Parrasyuk, *J. Alloy. Compd.* **339** No 1-2, 113 (2002).
17. A.I. Kashuba, O.M. Popel, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics.* **38**, 64 (2015).
18. А. Пуле, Ж.-П. Мат'е, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* (М: Мир: 1973) (A. Pule, Zh.-P. Mat'e, *Kolebatelnyye spektry i simmetriya kristallov* (M: Mir: 1973)).
19. Я.О. Довгий, С.В. Тернавська, А.В. Франів, *Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична* 36 (2003) (Ya.O. Dovhyu, S.V. Tarnov'ska, A.V. Franiv, *Visn. Lviv. Un-tu. Seriya fizychna* 36 (2003)).