

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>

М. Я. Рудиш<sup>1,2</sup>, А. И. Кашуба<sup>1</sup>, В. И. Стадник<sup>1</sup>, Р. С. Брезвин<sup>1</sup>,  
П. А. Щепанский<sup>1,2\*</sup>, В. М. Габа<sup>3</sup>, З. А. Когут<sup>3</sup>

УДК 544.223.22,544.18

<sup>1</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко,

79000, Львов, ул. Драгоманова, 19, Украина; e-mail: pavloshchepanskyi@gmail.com

<sup>2</sup> Институт физики, Университет им. Яна Длугоша в Ченстохове, 42200, Ченстохова, Польша

<sup>3</sup> Национальный университет “Львовская политехника”, 79013, Львов, Украина

(Поступила 11 июня 2018)

Исследованы колебательные спектры кристаллов  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> в сегнетоэлектрической фазе (пространственная группа № 33). С помощью теоретико-группового анализа проведена классификация симметрии колебаний. С использованием подхода из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности, а также теории возмущений проведен расчет частот колебаний структурных элементов кристалла. Рассчитаны спектры комбинационного рассеяния света кристаллами  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> и проведено их сравнение с экспериментальными данными. На основании теоретических расчетов обсуждаются основные структурные соединения, которые играют одну из определяющих ролей в оптических исследованиях.

**Ключевые слова:** фононный спектр, теория групп, теория функционала плотности, спектр комбинационного рассеяния света.

The vibrational spectra of  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> crystals in the ferroelectric phase (space group No. 33) are studied. On the basis of group-theoretical analysis, a classification of the vibrational symmetry is performed. Using the first-principle approach within the framework of the electron density functional theory, as well as the perturbation theory, the vibrational frequencies of the structural elements of the crystal are calculated. The Raman scattering spectra of the  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> crystal are calculated and compared with the experimental literature data. Based on the theoretical calculations, the main structural components playing one of the major roles for optical studies are discussed.

**Keywords:** phonon spectrum, group theory, density functional theory, Raman scattering spectrum.

**Введение.** Кристаллы литий-аммоний сульфата LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (ЛАС) — типичные представители группы  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но интерес к их изучению не уменьшается. Это обусловлено прежде всего большой вариативностью структурных типов кристалла LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> и их физическими свойствами. Последние работы посвящены структурным особенностям [1, 2], расчетам электронной структуры методами теории функционала электронной плотности [3], экспериментальным исследованиям рентгеновских фотоэлектронных (XPS) и эмиссионных (XES) спектров, а также диэлектрических свойств [4], дисперсионной и температурной зависимостей показателей преломления [5], двулучепреломления и влияния на него одноосных напряжений, пьезооптических свойств [6]. Время релаксации спина исследовано в [7], механические и электрические свойства кристалла при фазовых переходах — в [8].

Кристаллы ЛАС в зависимости от условий выращивания могут кристаллизоваться в метастабильной  $\alpha$ -фазе или стабильной  $\beta$ -фазе. Кристаллы  $\alpha$ -ЛАС имеют пространственную группу симмет-

RAMAN SCATTERING SPECTRA OF  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> CRYSTALS

M. Ya. Rudysh<sup>1,2</sup>, A. I. Kashuba<sup>1</sup>, V. Yo. Stadnyk<sup>1</sup>, R. S. Brezvin<sup>1</sup>, P. A. Shchepanskyi<sup>1,2\*</sup>, V. M. Gaba<sup>3</sup>,  
Z. A. Kohut<sup>3</sup> (<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv, 19 Drahomanova Str., 79005 Lviv, Ukraine; e-mail: pavloshchepanskyi@gmail.com; <sup>2</sup> Institute of Physics, J. Dlugosh University, PL-42-201, Czestochowa, Poland; <sup>3</sup> National University “Lviv Politechnic”, 79013 Lviv, Ukraine)

рии  $Pca2_1$  (№ 29) с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.193 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.9967 \text{ \AA}$  и  $c = 17.127 \text{ \AA}$ ,  $V = 872.3 \text{ \AA}^3$ , число формульных единиц  $Z = 8$ , плотность  $D = 1.8427 \text{ г/см}^3$  [9]. Кристаллы  $\beta$ -ЛАС при комнатной температуре являются сегнетоэлектриками и имеют параметры элементарной ячейки  $a = 5.280 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.140 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.786 \text{ \AA}$ ,  $V = 424.005 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  [10].

Комбинационное рассеяние (КР) света — один из наиболее эффективных методов изучения структуры и динамики материалов. Традиционно КР используется для анализа спектров оптических колебаний кристаллов или их аналога — валентных колебаний в случае неупорядоченных конденсированных сред. В [11] детально рассмотрены температурные изменения спектров КР с целью изучения структурных превращений. Важным аспектом является определение основных структурных образований, ответственных за колебательные спектры и направления колебаний. Однако большой объем исследований не позволил сосредоточиться на рассмотрении спектров колебаний при комнатной температуре. Также отсутствуют теоретическая интерпретация колебательных спектров и расчеты спектров КР.

Цель настоящей работы — теоретико-групповой анализ колебательных спектров и классификация симметрии колебаний в кристалле ЛАС, а также с использованием первопринципных подходов в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) установление колебательных частот и их симметрии и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными. Для расчетов использованы приближения локальной плотности LDA и обобщенных градиентов GGA, поскольку эти функционалы дают параметры структуры ячейки, близкие к экспериментальным.

**Расчеты.** Расчеты колебательных спектров и диэлектрических свойств кристаллов ЛАС проведены в рамках теории функционала плотности [12] с помощью программы CASTEP, которая является модулем Materials Studio 8.0, базируясь на формализме Кона—Шэма. Для расчетов свойств кристалла  $\beta$ -ЛАС использована кристаллическая структура из [10]; для описания обменно-корреляционных свойств кристаллов — приближения GGA и LDA. Для получения сходимости результатов предварительно исследована сходимость полной энергии модели кристалла относительно изменений параметров, использованных при расчетах, таких как  $\mathbf{k}$ -сетка и энергия обрезания плоских волн ( $E_{\text{cut-off}} = 380 \text{ эВ}$ ). Интегрирование проводилось по  $\mathbf{k}$ -сетке  $3 \times 3 \times 3$  зоны Бриллюэна. Перед расчетом частот колебаний ионов проводилась полная оптимизация кристаллической структуры с помощью алгоритма BFGS [13]. В табл. 1 приведены экспериментальные и оптимизированные с использованием LDA и GGA параметры кристаллической структуры. Экспериментальные параметры элементарной ячейки и полученные в результате оптимизации модели кристалла находятся в хорошем согласии, что свидетельствует о близости модели к его реальной структуре. Использованы следующие критерии: сходимость полной энергии  $5 \cdot 10^{-6} \text{ эВ/ат.}$ , максимальная действующая на ион сила  $1 \cdot 10^{-2} \text{ эВ/\AA}$ , максимальное давление  $0.02 \text{ ГПа}$  и максимальное смещение  $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ . Колебательные спектры рассчитаны в рамках теории возмущений функционала плотности (DFPT).

**Т а б л и ц а 1.** Экспериментальные и оптимизированные параметры элементарной ячейки кристалла  $\beta$ -ЛАС

Источник	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$Z$
[10]	5.280	9.140	8.786	424.005	4
Эксперимент	5.2987	9.2410	8.7741	429.626	4
LDA	5.2650	9.1381	8.7986	423.325	4
GGA	5.3313	9.3716	8.9300	446.176	4

**Кристаллическая структура LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>.** Структура кристалла ЛАС исследована рентгеновским дифракционным методом на кристаллах  $\beta$ -модификации. Кристаллы выращивались методом медленного испарения из водного стехиометрического раствора солей сульфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сульфата лития Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в термостате при  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные кристаллы прозрачные, бесцветные и хорошего оптического качества. На рис. 1 приведена дифрактограмма кристалла ЛАС, из которой с помощью программы WinCSD и метода Ритвельда уточнены позиции атомов в элементарной ячейке. На рис. 2 показана кристаллическая структура ЛАС  $\beta$ -модификации. Видно, что ячейка состоит из анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Атомы лития размещены в полостях, образованных тетраэдрами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

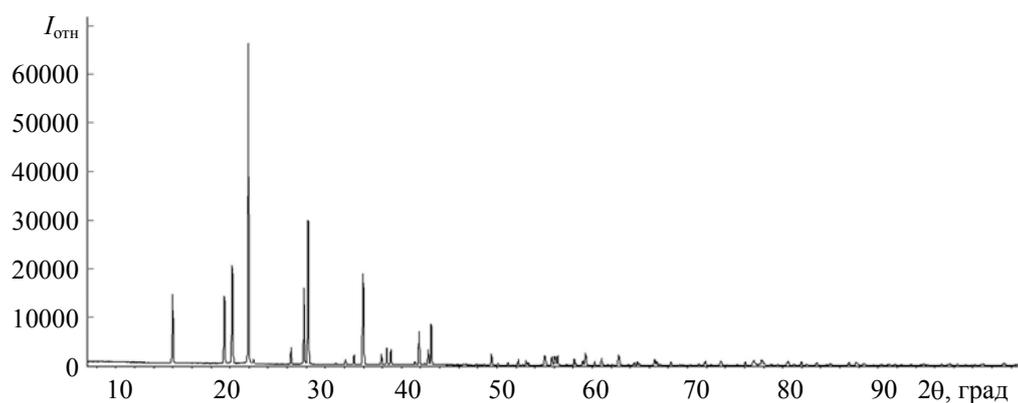


Рис. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа кристалла  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\beta$ -модификации

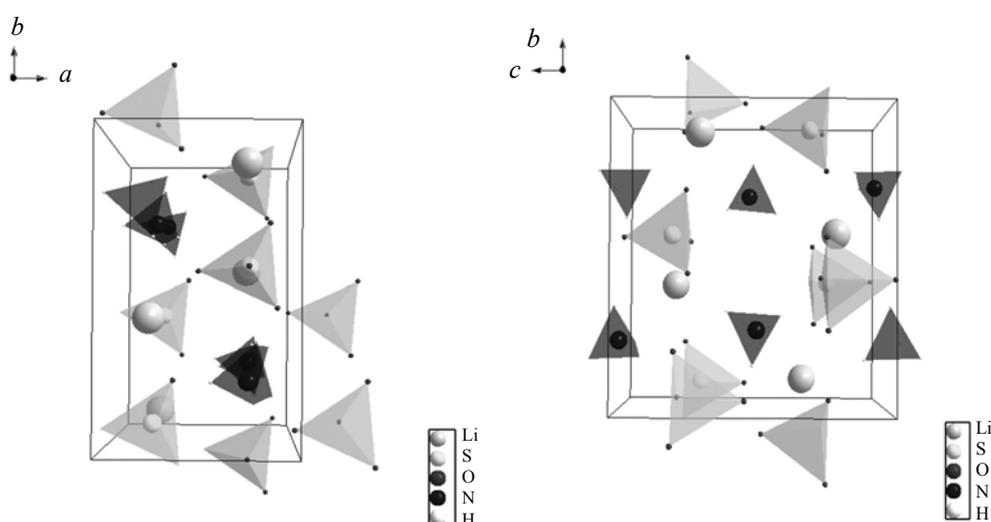


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры кристалла  $\beta$ -ЛАС на плоскости  $ab$  и  $cb$

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим фоновые спектры первого порядка, поскольку они представляют наибольший экспериментальный интерес. При этом ограничимся возмущением колебательных мод, близких к центру зоны Бриллюэна, что согласуется с тем, что величина волнового вектора световой волны ( $\mathbf{k} \propto \lambda^{-1}$ ) намного меньше размеров зоны Бриллюэна ( $\propto a^{-1}$ ). Таким образом, анализ фоновых спектров акцентирован на точке  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = 0$ ), что позволяет ограничиться анализом только фактор-групп исследуемых кристаллов.

Моды точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна — тип фундаментальных нормальных колебаний, когда все конгруэнтные атомы решетки смещаются синфазно. В этом случае для симметричной классификации за основу берут примитивную ячейку кристалла [14, 15].

Исследуемый кристалл  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  принадлежит к пространственной группе симметрии  $P2_1cn$ . Для него определены операции:  $h_1 = (x, y, z)$  — тождественное превращение,  $h_4 = (-x, -y, z+1/2)$ ,  $h_{26} = (-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$ ,  $h_{27} = (x+1/2, -y+1/2, z)$ . Фактор-группа ячейки  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  является изоморфной к точечной группе  $C_{2v}$ , порядок которой  $h = 4$ .

Для расчета принимаем векторы  $\mathbf{a}_i$  в основание для построения элементарной ячейки:

$$\mathbf{a}_1 = (2\tau_x, 0, 0), \quad \mathbf{a}_2 = (0, 2\tau_y, 0), \quad \mathbf{a}_3 = (0, 0, 2\tau_z), \quad (1)$$

где  $\tau_x$ ,  $\tau_y$  и  $\tau_z$  — координаты атомов в элементарной ячейке для  $x$ ,  $y$  и  $z$  направлений соответственно.

Фоновый спектр  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  имеет 84 ветки, три из них акустические, когда  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  и частота  $\omega \rightarrow 0$ , остальные 81 — оптические. Используя результаты исследований кристалла  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , представим размещение ионов в элементарной ячейке (табл. 2). Характеры неприводимых представлений приве-

дены в табл. 3. Здесь каждый элемент группы образует отдельный класс. Для формирования симметричной теоретико-групповой классификации фононных мод использована стандартная методика [14]. Рассчитаны характеры вибрационного представления  $\Gamma_v$ , соответствующего колебаниям ячейки как единого целого. С целью расчета характера представлений  $\Gamma_v$  для каждой операции  $R$  определено число инвариантных атомов  $N_R$  в элементарной ячейке. Полученное число умножалось на соответствующий коэффициент парциального вклада (табл. 4).

**Т а б л и ц а 2.** Координаты атомов в элементарной ячейке

АТОМ	$W$	$(x, y, z)$
N	4a	$(\tau_x/2, \tau_y/5, \tau_z/2)$
Li	4a	$(0, 2\tau_y/5, \tau_z/3)$
S	4a	$(0, 0, \tau_z/5)$
O(1)	4a	$(0, 0, 0)$
O(2)	4a	$(\tau_x/3, \tau_y/2, \tau_z/4)$
O(3)	4a	$(\tau_x/4, 0, \tau_z/4)$
O(4)	4a	$(\tau_x, \tau_y/5, \tau_z/4)$

**Т а б л и ц а 3.** Характеры неприводимых представлений  $P2_1cn$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	Правила отбора		
	$h_1$	$h_4$	$h_{26}$	$h_{27}$			
$A_1$	+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	84	-2	10	4			

**Т а б л и ц а 4.** Характеры представлений  $\chi_v$  и  $\chi_a$

LiNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	$E$	$C_2$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$\theta_R$ , град	0	180	0	0
$2\cos\theta_R$	2	-2	2	2
$\pm 1 + 2\cos\theta_R$	3	-1	1	1
$N_R$	28	2	10	4
$\chi_a$	84	-2	10	4

Особенность исследуемого кристалла — наличие в нем водорода, что усложняет расчеты. Это обусловлено тем, что не всегда можно экспериментально установить координаты атомов водорода [11]. Поэтому для теоретических расчетов приняты колебания H в совокупности с N в тетраэдре. Данное приближение использовано в [16—18]. Для определения количества активных мод в LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> учитываем три возможных направления колебаний ( $3 \times 7 = 21$ ). Известно, что элементарная и примитивная ячейка LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> состоит из четырех формульных единиц. В результате в кристалле проявляются  $4 \times 21 = 84$  моды. Поскольку молекула не является линейной, она обладает тремя поступательными, тремя вращательными и  $84 - 6 = 78$  колебательными степенями свободы. Разложение по неприводимым представлениям показывает наличие трех акустических и 81 оптической моды (табл. 5).

**Т а б л и ц а 5.** Коэффициенты разложений представлений  $\Gamma_v$  и  $\Gamma_a$

LiNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$
$a_i$	24	23	17	20
$a_a$	1	1	0	1

Таким образом получена следующая классификация колебательных мод ячейки  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ :

$$\begin{aligned}\Gamma_v &= 24A_1 + 23B_1 + 17A_2 + 20B_2, \\ \Gamma_a &= A_1 + B_1 + B_2, \\ \Gamma_{\text{опт}} &= \Gamma_v - \Gamma_a = 23A_1 + 22B_1 + 17A_2 + 19B_2.\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь  $A_1$  — полное симметричное представление (симметрия относительно всех представлений);  $A_2$  — симметричное представление относительно оси  $C_2$ , антисимметричное представление относительно  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$ ;  $B_1$  и  $B_2$  — антисимметричное представление относительно  $C_2$ , симметричные/антисимметричные представления относительно плоскостей  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$  [14].

Фундаментальные колебания, которые проявляются в ИК спектрах, можно определить из симметрии компонент дипольного момента, приняв во внимание активные колебания, при которых изменяется какая-то из компонент дипольного момента.

Условие активности представления  $\Gamma_i$  в ИК спектрах поглощения:

$$(1/h) \sum_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) a_a(R) \neq 0, \quad (3)$$

где  $h$  — порядок группы позиционной симметрии;  $\theta_R$  — угол поворота при действии операции симметрии  $R$ ;  $a_a$  — коэффициенты разложения неприводимых представлений акустических мод. Компоненты дипольного момента для группы, к которой принадлежит исследуемый кристалл, имеют симметрию  $A_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . Поэтому активны в ИК спектрах все колебания с такой симметрией (67 фундаментальных колебаний).

Условие активности фононных колебаний в спектрах КР — согласие представления  $\Gamma_i$  с представлением, полученным из составных симметричного тензора:

$$(1/h) \sum_R [2 \cos \theta_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R)] a_i(R) \neq 0, \quad (4)$$

где коэффициенты разложения  $a_i$  указывают на совокупность, а также тип всех фононных мод, в том числе акустических ( $a_a$ ). Отсюда следует, что в спектрах КР активны колебания  $A_1(z)$ ,  $A_2$ ,  $B_1(x)$ ,  $B_2(y)$ , т. е. в спектрах КР  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  присутствуют все 84 фундаментальных колебания.

Анализируя полученные результаты, отметим, что колебания типов  $B_1$  и  $B_2$  являются антисимметричными относительно оси  $C_2$ . Это означает, что  $x$  или  $y$  не равны нулю, а их производные имеют некоторое значение. Поэтому в ИК спектрах интенсивными должны быть колебания типов  $B_1$  и  $B_2$ .

Интенсивность колебаний типа  $A_1$ , разрешенных в ИК спектрах, должна быть сравнительно высокой, так как при колебаниях этой симметрии изменяется компонента дипольного момента  $m_z$ . Таким образом, все фундаментальные колебания, которые проявляются в ИК спектрах, должны быть интенсивными. Рассчитанная нами частота  $1211 \text{ см}^{-1}$  моды  $A_1$  хорошо совпадает с максимумом полосы при  $1210$ — $1214 \text{ см}^{-1}$ , полученным при исследовании ИК спектров отражения с помощью спектрофотометра UR-20 в диапазоне  $800$ — $1700 \text{ см}^{-1}$  [19]. Частота моды  $A_2$  при  $1470 \text{ см}^{-1}$  хорошо совпадает с экспериментальным максимумом полосы отражения при  $1455$ — $1476 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям тетраэдра  $\text{NH}_4$ .

Интенсивность пиков в спектрах КР рассчитывается по формуле:

$$I_{\text{КР}} = I_0 (\omega^4 / 4\pi c^3) a_{ij}^2, \quad (5)$$

где  $a_{ij}$  — тензор поляризуемости.

В спектрах КР наиболее интенсивны полносимметричные колебания типа  $A_1$ , которые являются поляризованными. Другие моды, разрешенные в спектрах КР, слабые по сравнению с  $A_1$ .

Проведены теоретические расчеты колебательного спектра кристалла ЛАС в рамках DFT с использованием функционалов GGA [20] и LDA [21, 22] для учета обменно-корреляционного взаимодействия между электронами. Указанные функционалы хорошо описывают большинство систем, состоящих из разных химических элементов. Они не требуют огромных ресурсов и времени для расчета элементарных ячеек с большим количеством атомов по сравнению с другими функционалами [23]. Следует отметить, что квантово-химические расчеты зонно-энергетической структуры и различных физико-химических свойств с использованием функционалов LDA и GGA проведены ранее для ряда кристаллов группы  $A_2\text{BX}_4$  (см., например, [24—26]). Полученные нами параметры структуры ячейки близки к экспериментальным (табл. 1).

Теоретические расчеты спектров КР кристалла  $\beta$ -ЛАС представлены на рис. 3. В интервале частот 0—1800  $\text{см}^{-1}$  наблюдается серия пиков, соответствующих колебательным модам структурных элементов кристалла. Для сравнения приведен экспериментальный спектр КР, полученный в [11] (кривая 1). Рассчитанные спектры КР хорошо согласуются с экспериментальными, но имеют незначительное смещение пиков, которое может быть связано с особенностями теории DFT, такими как переоценка/недооценка длин связей между атомами в тетраэдрических комплексах катионов и анионов.

Расчеты из первых принципов дали возможность построить дисперсионные кривые  $\omega(q)$  исследуемого кристалла для точек X,  $\Gamma$ , Z и T зоны Бриллюэна (рис. 4). Видно, что из точки  $\Gamma$  (при  $\omega = 0$ ) выходят три акустические ветки, которые соответствуют распространению звука как  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , и 129 оптических веток. Дисперсия фононов незначительна, за исключением центра зоны Бриллюэна, где она наибольшая. Наибольшая частота фононов 3187  $\text{см}^{-1}$  находится в точке X.

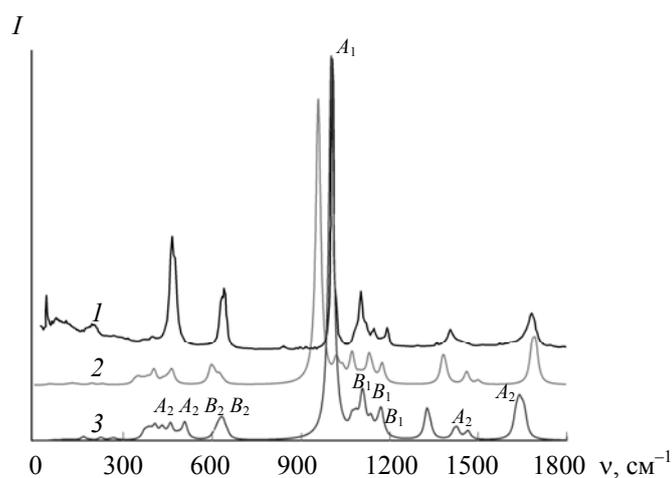


Рис. 3. Спектры КР кристалла  $\beta$ -ЛАС: 1 — эксперимент [11]; 2 — расчеты (GGA функционал); 3 — расчеты (LDA функционал)

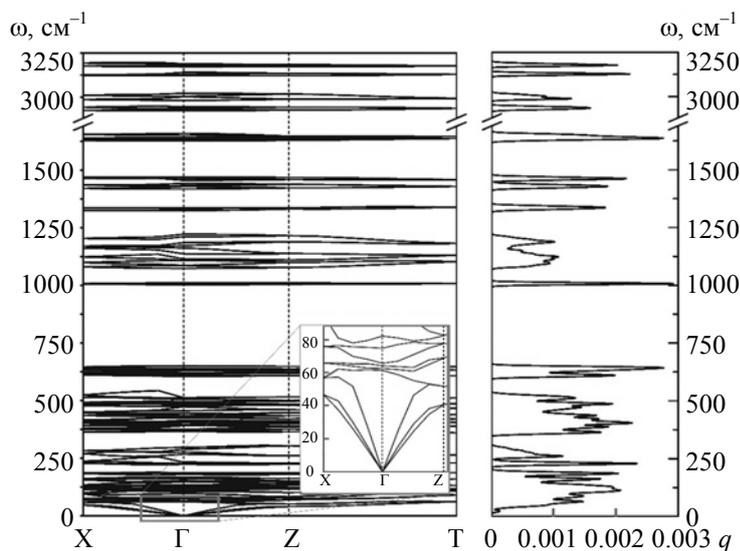


Рис. 4. Дисперсионные кривые  $\omega(q)$  фононного спектра кристалла  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, рассчитанные с использованием функционала GGA

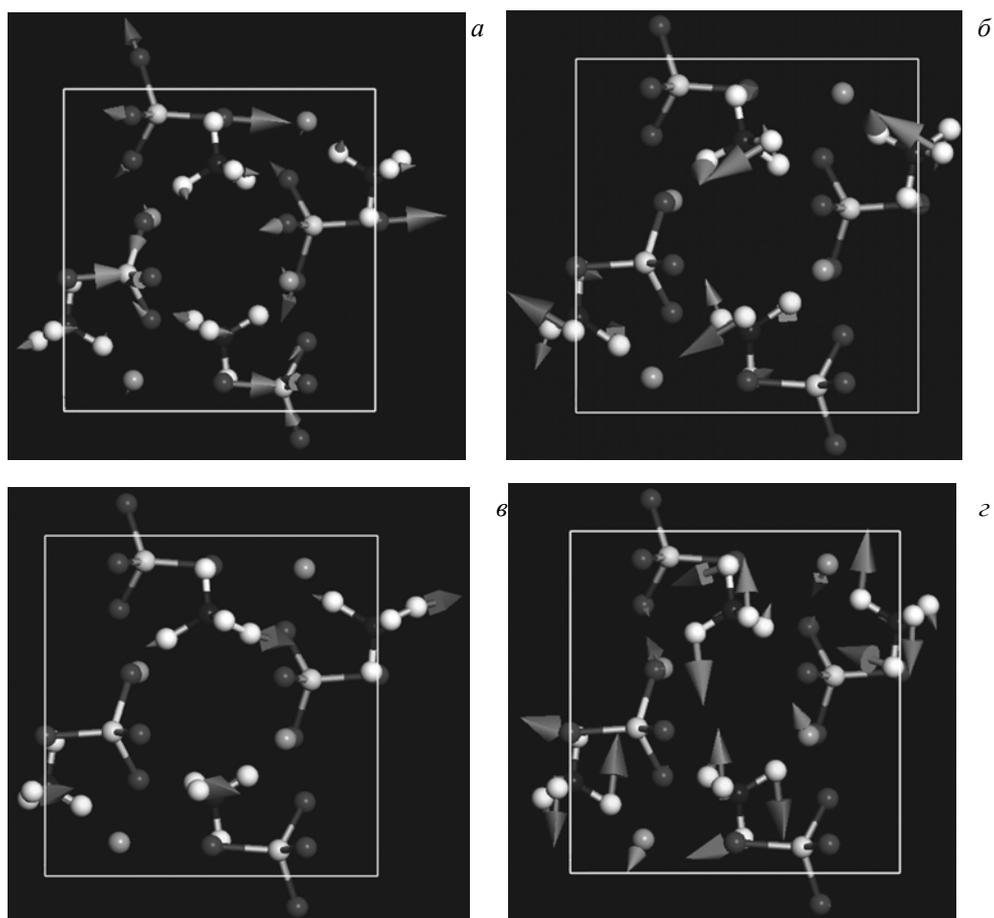


Рис. 5. Колебания в кристалле  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> с доминирующей модой  $A_1$  тетраэдров SO<sub>4</sub> (а) и модами  $A_2$  (б),  $B_1$  (в),  $B_2$  (г) тетраэдров NH<sub>4</sub>

На основании теоретических расчетов определено, что при частотах колебаний  $<1400\text{ см}^{-1}$  наибольший вклад в моду  $A_1$  дают симметричные валентные колебания в SO<sub>4</sub>; мода  $A_2$  определяется симметричными ножничными колебаниями в тетраэдре SO<sub>4</sub>, моды  $B_1$  и  $B_2$  — антисимметричными валентными и маятниковыми колебаниями в SO<sub>4</sub>. При высоких частотах определяющий вклад в моды вносят соответствующие колебания в тетраэдрах NH<sub>4</sub> (рис. 5).

**Заключение.** С помощью теоретико-группового анализа установлено, что наиболее интенсивная полоса соответствует моде  $A_1$ , обусловленной колебаниями тетраэдра SO<sub>4</sub>. Предполагается, что в эксперименте проявятся полосы колебаний данного тетраэдра, другие будут намного слабее по интенсивности. Методами теории функционала плотности рассчитаны фоновый спектр и частоты колебаний атомов в кристалле  $\beta$ -ЛАС. Установлено, что спектры комбинационного рассеяния, рассчитанные из первых принципов, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Расчеты проведены с использованием пакета программ Materials Studio 8.0 во Вроцлавском сетевом и суперкомпьютерном центре (гранты WCSS#10106944 и WCSS#10106945). Исследование проведено в рамках проекта “Young scientists 2017” Академии имени Яна Длугоша в Ченстохове (грант DSM/WMP/5536/2017) (М. Рудиш).

- [1] D. Komornicka, M. Wolczyk, A. Pietraszko. Cryst. Growth Des., **14**, N 11 (2014) 5784—5793
- [2] N. P. Sabalisk, C. Guzmán-Afonso, C. González-Silgo, M. E. Torres, J. Pasán, J. del-Castillo, D. Ramos-Hernández, A. Hernández-Suárez, L. Mestres. Acta Crystallogr. B, **73**, N 1 (2017) 122—133
- [3] M. Ya. Rudysh, V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, P. A. Shchepanskii. Phys. Solid State, **57**, N 1 (2015) 53—58

- [4] M. Ya. Rudysh, M. G. Brik, O. Y. Khyzhun, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, G. Lakshminarayana, R. S. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki. RSC Adv., 7 (2017) 6889
- [5] V. Stadnyk, R. S. Brezvin, M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskyi, V. M. Gaba, Z. A. Kogut. Opt. Spectr., 117, N 5 (2014) 756—758
- [6] V. Y. Stadnyk, R. S. Brezvin, M. Y. Rudish, P. A. Shchepanskii, V. Y. Kurlyak. Crystallogr. Rep., 60, N 3 (2015) 388—392
- [7] A. R. Lim, S.-E. Park, S.-Y. Jeong. Sol. State Commun., 113, N 7 (2000) 389—394
- [8] S. Krishnan, C. Justin Raj, R. Robert, A. Ramanand, S. Jerome. Sol. State Electron., 52 (2008) 1157—1161
- [9] D. Komornicka, M. Wolcyrz, A. Pietraszko. Cryst. Growth Des., 14, N 11 (2014) 5784—5793
- [10] W. A. Dollase. Acta Cryst., B25 (1969) 2298—2302
- [11] X. Solans, J. Mata, M. T. Calvet, M. Font-Bardia. J. Phys.: Condens. Matter, 11 (1999) 8995—9007
- [12] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne. Z. Kristallogr., 220, N 5–6 (2005) 567—570
- [13] B. G. Frommer, M. Cate, S. G. Louie, M. L. Cohen. J. Comput. Phys., 131, N 1 (1997) 233—240
- [14] А. Пуле, Ж.-П. Матъе. Колебательные спектры и симметрия кристаллов, Москва, Мир (1973)
- [15] A. I. Kashuba, S. V. Apunevych. J. Nano-Electron. Phys., 8, N 1 (2016) 01010—01012
- [16] O. S. Kushnir, Y. I. Shopa, O. G. Vlokh, I. I. Polovinko, S. A. Sveleba. J. Phys.: Condens. Matter, 5, N 27 (1993) 4759—4766
- [17] S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. M. Kunyo, O. V. Semotyuk, I. M. Katerynychuk, E. I. Phitsych, Yu. I. Pankivskiy. Crystallogr. Rep., 55, N 4 (2010) 652—656
- [18] В. Ю. Курляк, О. В. Бовгира, В. И. Стадник. Журн. прикл. спектр., 82, № 5 (2015) 697—702
- [19] V. I. Stadnyk, M. Ya. Rudish, P. A. Shchepansky, I. M. Matviishyn, V. M. Gaba, O. M. Gorina. Opt. Spectr., 124, N 2 (2018) 216—220
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865—3868
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45, N 7 (1980) 566—569
- [22] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B, 23 (1981) 5048—5079
- [23] J. G. Lee. Computational Materials Science: An Introduction, Taylor & Francis (2011)
- [24] B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk, M. Tuzyak, M. Romanyuk, V. Kurlyak. J. Phys. Chem. Solids, 68, N 10 (2007) 1892—1896
- [25] B. Andriyevsky, V. Kurlyak, V. Stadnyk, M. Romanyuk, V. Stakhura, M. Piasecki. Comput. Mater. Sci., 111 (2016) 257—262
- [26] O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, O. Z. Chyzh. Phys. Solid State, 48, N 7 (2006) 1268—1272