

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-6>

**Мирон РУДИШ**

кандидат фізико-математичних наук, доцент інституту фізики, Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, м. Ченстохова, Польща, 42-200

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-5431-5652>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 55858314300

**Міхал ПЯСЕЦЬКИЙ**

доктор габілітований, професор інституту фізики, Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, м. Ченстохова, Польща, 42-200

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0003-1040-8811>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 7004429911

**Андрій КАШУБА**

кандидат фізико-математичних наук, докторант, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79000

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0003-3650-3892>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 57188864596

**Владислав КАРНАУШЕНКО**

доктор філософії з фізики, молодший науковий співробітник кафедри експериментальної фізики, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, м. Львів, Україна, 79000

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-9739-9809>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 57221495764

**Бібліографічний опис статті:** Рудиш, М., Пясецький, М., Кашуба, А., Карнаушенко, В. (2024). Першопринципні дослідження електронної будови кристала  $TlSbSe_2$ . *Фізика та освітні технології*, 1, 48–56, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-6>

## ПЕРШОПРИНЦИПНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ КРИСТАЛА $TlSbSe_2$

У роботі проведено дослідження електронної структури кристала  $TlSbSe_2$  у моноклінній фазі з перших принципів. Дослідження структури електронних рівнів у даному кристалі раніше не проводились, тому такі дослідження є важливими та актуальними з огляду на можливість його потенційного практичного застосування. Для моделювання властивостей кристала використано програму CASTEP, що базується теорії Кона-Шема. В якості наближення, для опису обмінно-кореляційної взаємодії використано узагальнене градієнтне наближення з параметризацією Пердю-Бурке-Ернзергофа. Енергія плоских хвиль обмежувалась значенням 450 еВ. З метою отримання структури в основному стані попередньо проводилась геометрична оптимізація кристалічної ґратки з використанням методу Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно. Вперше проведено геометричну оптимізацію кристалічної структури та з'ясовано, що найкраще узгодження з експериментальними результатами дає параметр ґратки  $a$  (відхилення  $\delta a = 0,6\%$ ). Максимальне відхилення оптимізованого параметра ґратки від експериментального значення отримане для параметра  $c$  і становить 4,8%. З аналізу кристалічної ґратки показано також збільшення кута  $\beta$  на  $30^\circ$  при застосуванні GGA функціоналу. Вперше розраховано зонно-енергетичну структуру кристала  $TlSbSe_2$  у структурі моноклінної симетрії. З її аналізу показано, що зона провідності та вершина валентної зони кристала утворені широкими смугами. Дно зони провідності знаходиться на сегменті  $\Gamma \rightarrow Y$  першої зони Бріллюена. Вершина валентної зони розташована в точці  $Z$  утворюючи заборонену зону не прямого типу. Розраховане значення  $E_g$  становить 0,99 еВ. З'ясовано, що зона провідності утворена  $s$ - та  $p$ -станів атомів  $Tl$ ,  $Sb$  та  $Se$  а вершина валентної зони формується  $s$ -станами сурми та  $p$ -станами селену. Найінтенсивніший пік у спектрах DOS/PDOS відповідає локалізованим  $d$ -станам атомів  $Tl$ .

**Ключові слова:** напівпровідник, теорія функціоналу густини; халькогенід, зонна структура; діелектрична функція.

**Myron RUDYSH**

*Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Częstochowa, 13/15, Armii Krajowej Al., Częstochowa, Poland, PL-42-200*

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-5431-5652>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 55858314300

**Michał PIASECKI**

*Doktor Habilitatus, Professor of Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Częstochowa, 13/15, Armii Krajowej Al., Częstochowa, Poland, PL-42-200*

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0003-1040-8811>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 7004429911

**Andrii KASHUBA**

*Candidate of Physical and Mathematical Sciences, doctoral student Lviv Polytechnic National University, 12 Banders Str., Lviv, Ukraine, 79000*

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0003-3650-3892>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 57188864596

**Vladyslav KARNAUSHENKO**

*Doctor of Philosophy in Physics, Junior Research Fellow of Experimental Physics Department, Ivan Franko national University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodii Str., Lviv, Ukraine, 79000*

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-9739-9809>

**SCOPUS-AUTHOR ID:** 57221495764

**To cite this article:** Rudysh, M., Piasecki, M., Kashuba, A., Karnaushenko, V. (2024). Pershopryntsypni doslidzhennia elektronnoi budovy krystalu TlSbSe<sub>2</sub> [Ab-initio studies of the electronic structure of the TlSbSe<sub>2</sub> crystal]. *Physics and Educational Technology*, 1, 48–56, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-6>

## AB-INITIO STUDIES OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE TlSbSe<sub>2</sub> CRYSTAL

*The paper investigates the electronic structure of the TlSbSe<sub>2</sub> crystal in the monoclinic phase from the first principles. Studies of the structure of electronic levels in this crystal have not been carried out before, so such studies are important and relevant in view of the possibility of its potential practical application. The CASTEP program, based on the Kohn-Sham theory, was used to model the properties of the crystal. As an approximation, the generalized gradient approximation with Perdew-Burke-Ernzerhoff parameterization was used to describe the exchange-correlation interaction. The plane wave energy was limited to 450 eV. In order to obtain the structure in the ground state, the geometric optimization of the crystal lattice was previously carried out using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno method. For the first time, the geometric optimization of the crystal structure was carried out and it was found that the best agreement with the experimental results is given by the lattice parameter  $a$  (deviation  $\delta a = 0.6\%$ ). The maximum deviation of the optimized lattice parameter from the experimental value obtained for parameter  $c$  is 4.8%. The analysis of the crystal lattice also shows an increase in the  $\beta$  angle by 30' when the GGA functional is used. The band-energy structure of the TlSbSe<sub>2</sub> crystal in the structure of monoclinic symmetry was calculated for the first time. Its analysis shows that the conduction band and the top of the valence band of the crystal are formed by wide bands. The bottom of the conduction band is located on the segment  $\Gamma \rightarrow Y$  of the first Brillouin zone. The top of the valence band is located at point Z, forming a forbidden band of a non-direct type. The calculated value of  $E_g$  is 0.99 eV. It was found that the conduction band is formed by  $s$ - and  $p$ -states of Tl, Sb, and Se atoms, and the top of the valence band is formed by  $s$ -states of antimony and  $p$ -states of selenium. The most intense peak in the DOS/PDOS spectra corresponds to localized  $d$ -states of Tl atoms.*

**Key words:** semiconductor, density functional theory, chalcogenide, band structure, dielectric function.

**Вступ.** Напівпровідникові матеріали групи  $A^{III}B^{V}C_2^{IV}$  є цікавими об'єктами дослідження та привертають значну увагу науковців через їхні фізичні властивості. Відомо, що представники цієї групи є перспективними матеріалами

для використання в термоелектриці, електрооптиці, сенсоріці, оптоелектроніці, володіють надпровідністю тощо. Потенціал практичного використання матеріалів вказаної групи зумовлює актуальність їхнього дослідження як

експериментальними, так і теоретичними методами. Сполука  $\text{TlSbSe}_2$  є представником цієї групи матеріалів. Її отримують як у вигляді тонких плівок, так і моно/полі кристалів. У роботі [1], методом термічного випаровування синтезовано плівки сполуки  $\text{TlSbSe}_2$  товщиною 2500 Å. Автори роботи показали, що отримана плівка сполуки  $\text{TlSbSe}_2$  характеризується ромбічною кристалічною ґраткою з параметрами  $a = 4,18 \text{ Å}$ ,  $b = 4,50 \text{ Å}$ ,  $c = 12,0 \text{ Å}$  [1]. Дослідження кристалічної структури сполуки  $\text{TlSbSe}_2$  на об'ємних зразках проводилось у роботах [1–3]. Відомо, що сполука  $\text{TlSbSe}_2$  може перебувати у кількох кристалічних структурах. Автори Вакер та ін. повідомляють про фазу кристала, що існує за кімнатної (rt-фаза) [2]. У цій фазі кристали належать до моноклінної системи з просторовою групою симетрії  $P2_1 (C_2^2)$ . Для неї отримано такі параметри кристалічної ґратки:  $a = 9,137 \text{ Å}$ ,  $b = 4,097 \text{ Å}$ ,  $c = 12,765 \text{ Å}$ ,  $\beta = 111,75^\circ$ . За високої температури спостерігається високотемпературна фаза (ht-фаза). Також, між високотемпературною та фазою за кімнатної температури повідомляють про існування ще однієї додаткової фази, що є частково впорядкованою [4]. Дослідженню цих фаз не приділено значної уваги науковців.

У роботі [3] авторами проводились дослідження оптичних фононів за допомогою вимірювання спектрів відбивання у частотних діапазонах  $50\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$  та  $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Електричні, термоелектричні, оптичні властивостей кристалів  $\text{TlSbSe}_2$  вивчалися у працях [3,5–7].

Авторами [8] проводились дослідження електронної структури кристала  $\text{TlSbSe}_2$  в фазі з кубічною симетрією, тоді як для моноклінної фази, що існує за кімнатної фази подібні дослідження нам не відомі. З огляду на це, актуальним є дослідження електронної структури та властивостей кристала  $\text{TlSbSe}_2$  в моноклінній кристалічній фазі за кімнатної температури.

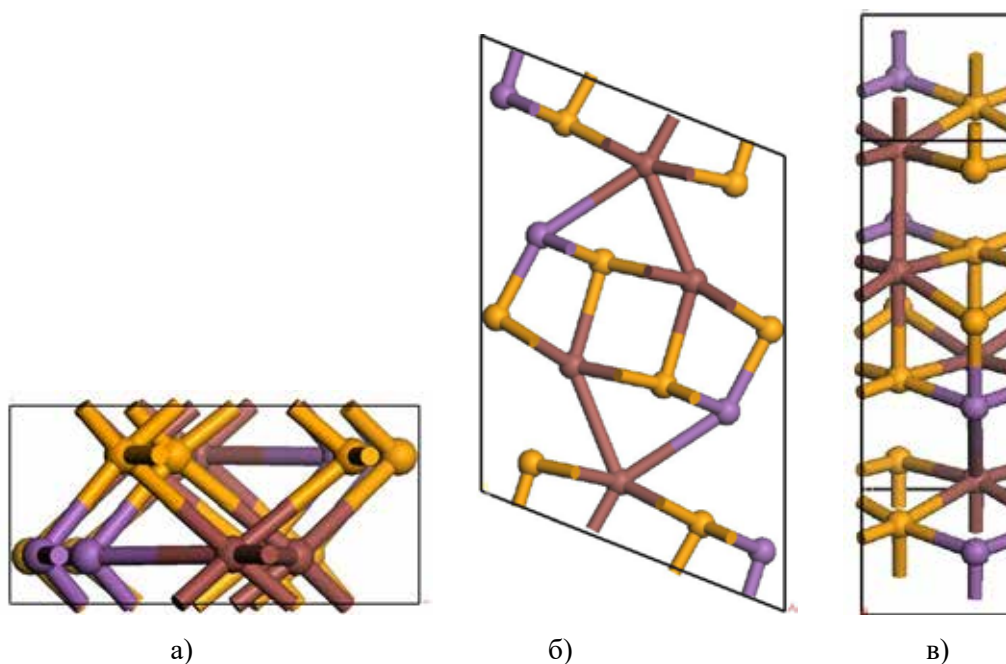
У цій роботі проведено першопринципні розрахунки оптико-електронних властивостей кристала  $\text{TlSbSe}_2$  у кристалічній структурі з симетрією  $P2_1$ . Розрахунки проводяться самоузгоджено в рамках теорії функціоналу густини (DFT). На основі теоретичних розрахунків з'ясовано особливості будови електронних рівнів кристала, та їхнє походження.

Робота складається з трьох розділів. У розділі 2 зібрано деталі проведених розрахунків та використані параметри. Третій розділ містить основні результати, отримані в роботі, та їхнє обговорення. Наприкінці статті подано головні висновки, подяки та список цитованої літератури.

**Методика розрахунків.** Першопринципні розрахунки проводились з використанням програми Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [9]. Програма є реалізацією теорії функціоналу густини (DFT) [8], яка базується на теоремах Хоенберга-Кона [10]. Енергії електронних станів та хвильові функції електронів отримували як власні значення та власні функції системи рівнянь Кона-Шема. Електрони атомів описувались у вигляді плоских хвиль Блохівського типу. Для опису валентних електронів досліджуваної системи використано наступну електронну конфігурацію: Se  $4s^2 4p^4$ ; Sb  $5s^2 5p^3$ ; Tl  $5d^{10} 6s^2 6p^1$ . Енергія відсікання плоских хвиль  $E_{\text{cut}}$  становила 450 еВ. Врахування квантових ефектів обміну та кореляції здійснено в рамках наближення узагальненого градієнтного наближення (GGA) [11] з параметризацією Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) [11,12]. Ядро атомів разом з остовними електронами описувався за допомогою псевдопотенціалів. В роботі використано ультрам'який псевдопотенціал Вандербільта [13], що потребують меншої кількості плоских хвиль. Під час розрахунків простір розбивався а  $k$ -сітку, по якій відбувалось інтегрування. Побудова зонно-енергетичної структури та інтегрування проводилось по  $k$ -сітці першої зони Бріллюена розміром  $3 \times 5 \times 2$ . Геометрична оптимізація проводилась з використанням BFGS алгоритму [14], для якої застосовувано такі параметри збіжності: енергія –  $5 \cdot 10^{-6}$  еВ/атом; максимальна сила –  $10^{-2}$  еВ/Å; максимальний тиск –  $2 \cdot 10^{-2}$  ГПа; максимальне зміщення –  $5 \cdot 10^{-4}$  Å.

### Результати і обговорення

**Структура кристалічної ґратки.** Для розрахунків властивостей кристала  $\text{TlSbSe}_2$  у якості входних параметрів використовувалась інформація про кристалічну структуру, взята з роботи [2]. Ці кристали належать до моноклінної симетрії з просторовою групою симетрії  $P2_1$ . У ґратці кристала  $\text{TlSbSe}_2$  міститься 16 атомів. Вигляд кристалічної ґратки зображено на рисунку 1. Як видно з рисунка,



**Рис. 1. Структура кристалічної ґратки кристала TlSbSe<sub>2</sub>: а) площина *xу*; б) площина *xz*; в) площина *уз***

Примітка: атоми зображені кульками з таким кольорами: Tl – коричневий; Sb – фіолетовий; Se – жовтий

Таблиця 1

**Експериментальні [2, 5] та оптимізовані з використанням GGA-функціонала кристалографічні параметри кристала TlSbSe<sub>2</sub> у моноклінній фазі**

Параметр	Ехр. [2]	Ехр. [5]	GGA
<i>a</i> , Å	9,137	9,130	9,197
<i>b</i> , Å	4,097	4,100	4,146
<i>c</i> , Å	12,765	12,750	13,379
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	443,830	477,270	472,229
$\alpha$ , °	90	90	90
$\beta$ , °	111,75	111,63	112,25
$\gamma$ , °	90	90	90

кристалічна структура характеризується шаруватістю, з шарами, що знаходяться в площині *xz*.

Параметри кристалічної ґратки та координати атомів взяті з роботи [2] зібрано у табл. 1 та 2. Перед розрахунком властивостей досліджуваного кристала проводилась процедура геометричної оптимізації [15,16]. Вона приводить до отримання релаксованої структури якій відповідає рівноважний стан системи. У роботі, враховуючи симетрію, оптимізувались як параметри ґратки, так і координати атомів. Теоретичні кристалографічні параметри зібрано у табл. 1 та 2. Оптимізовані Теоретичні параметри ґратки характеризуються незначним

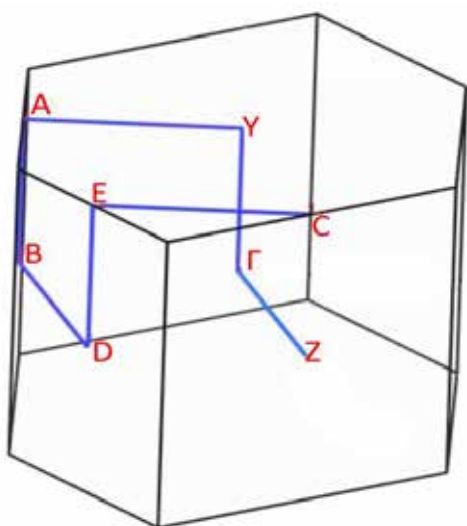
завищенням порівняно з експериментальними даними робіт [2,5], що відповідає відомій особливості GGA функціоналу. Як видно з таблиці, найкраще узгодження теоретично розрахованого параметра ґратки відповідає параметру *a* (відхилення  $\delta a = 0,6\%$ ). Найбільше відхилення спостерігається для параметра *c* ( $\delta c = 4,8\%$ ), тоді як для параметра *b* завищення також є незначним і становить  $\delta b = 1,2\%$ . Водночас, варто зазначити, що оптимізована структура володіє на 30° більшим кутом  $\beta$  за експериментальний. Об'єм теоретичної ґратки отриманої після оптимізації є на 6,4 % більшим за експериментальний, що також вказує на узгодження теорії та експерименту.

**Експериментальні [2] та оптимізовані з використанням GGA-функціонала відносні координати атомів у комірі кристала  $TlSbSe_2$**

Атом	Експ. [2]			GGA		
	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Tl1	0.699261	0.222587	0.638385	0.698700	0.237700	0.644900
Tl2	0.540578	0.255044	0.862328	0.544700	0.250000	0.859500
Tl3	-0.699261	0.722587	-0.638385	-0.698700	0.737700	-0.644900
Tl4	-0.540578	0.755044	-0.862328	-0.544700	0.750000	-0.859500
Sb1	0.187972	0.226143	0.604651	0.192300	0.241000	0.611300
Sb2	0.071279	0.270134	0.891370	0.075300	0.246000	0.887500
Sb3	-0.187972	0.726143	-0.604651	-0.192300	0.741000	-0.611300
Sb4	-0.071279	0.770134	-0.891370	-0.075300	0.746000	-0.887500
Se1	0.731818	0.262042	0.114027	0.723700	0.249000	0.118400
Se2	0.049568	0.231983	0.394489	0.050700	0.241000	0.394900
Se3	0.608543	0.228691	0.392763	0.600600	0.245000	0.392100
Se4	0.167770	0.255075	0.101099	0.165400	0.242000	0.104100
Se5	-0.731818	0.762042	-0.114027	-0.723700	0.749000	-0.118400
Se6	-0.049568	0.731983	-0.394489	-0.050700	0.741000	-0.394900
Se7	-0.608543	0.728691	-0.392763	-0.600600	0.745000	-0.392100
Se8	-0.167770	0.755075	-0.101099	-0.165400	0.742000	-0.104100

**Електронна структура кристала  $TlSbSe_2$ .**

Зонно-енергетична структура кристала  $TlSbSe_2$  розраховувалась з використанням GGA функціоналу в точках високої симетрії та вздовж ліній, що їх з'єднують за такими напрямками:  $Z \rightarrow \Gamma \rightarrow Y \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow C$ . Структура першої зони Бріллюена для досліджуваного кристала зображена на рисунку 1. Координати



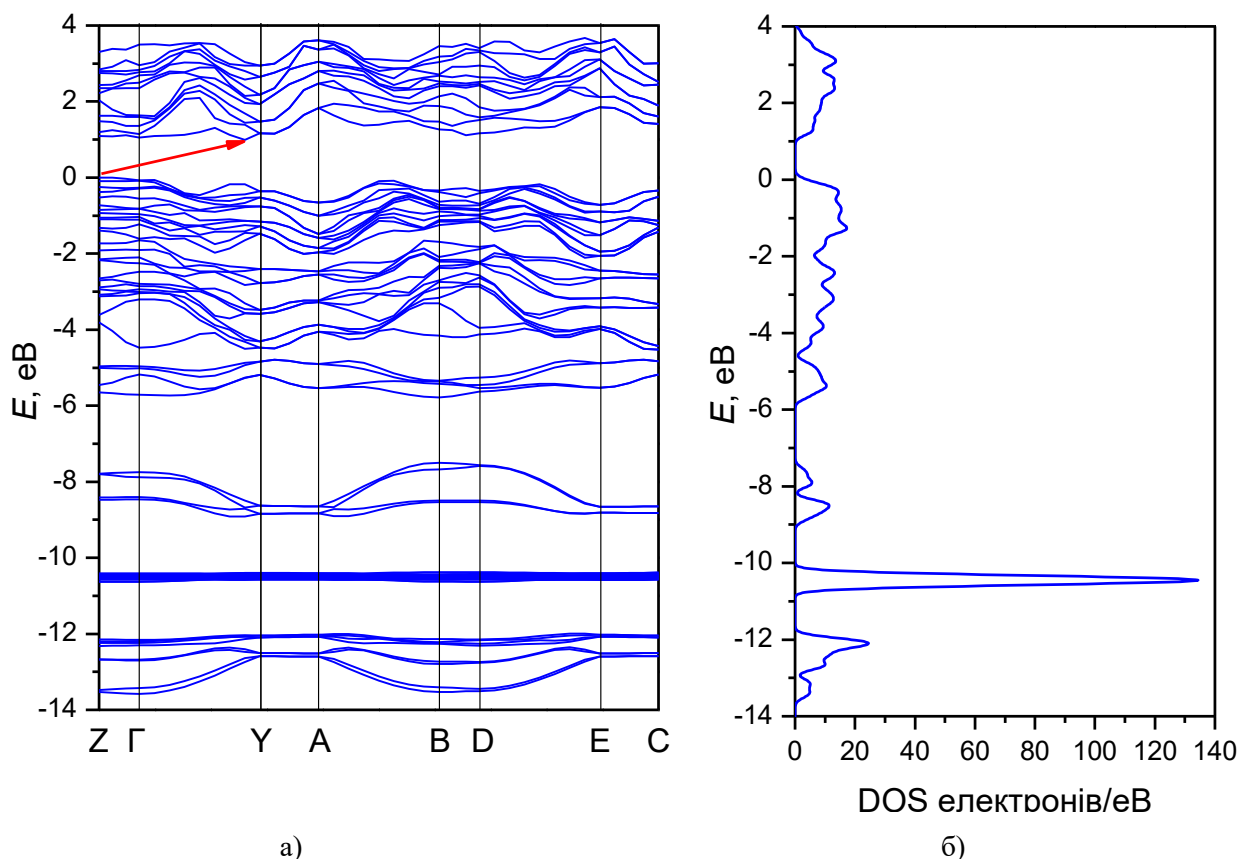
**Рис. 2. Структура першої зони Бріллюена для кристала  $TlSbSe_2$  у моноклінній фазі**

Примітка: координати точок високої симетрії такі:  $Z(0\ 0\ 1/2)$ ;  $\Gamma(0\ 0\ 0)$ ;  $Y(0\ 1/2\ 0)$ ;  $A(-1/2\ 1/2\ 0)$ ;  $B(-1/2\ 0\ 0)$ ;  $D(-1/2\ 0\ 1/2)$ ;  $E(-1/2\ 1/2\ 1/2)$ ;  $C(0\ 1/2\ 1/2)$ .

точок високої симетрії у першій зоні Бріллюена наведені в підписі до рисунка.

Розрахована зонно-енергетична структура кристала  $TlSbSe_2$  представлена на рисунку 3 а. Енергетична відмітка 0 еВ відповідає вершині валентної зони та є суміщена з рівнем Фермі. Зона провідності утворена широкою смугою, що складається з низки близько розташованих електронних рівнів, які частково перекриваються між собою. Рівні зони провідності характеризуються помірною дисперсією. Дно зони провідності знаходиться на сегменті  $\Gamma \rightarrow Y$  зони Бріллюена.

Вершина валентної зони формується широкою смугою, що знаходиться на проміжку від 0 до -5,8 еВ. Рівні, що формують вершину валентної зони характеризуються дисперсією, подібною до дисперсії рівнів зони провідності. У напрямках  $Z \rightarrow \Gamma$ ,  $Y \rightarrow A$  та  $E \rightarrow C$  електронні рівні вироджені, тоді як для інших напрямків спостерігається їхнє розщеплення. Така характеристика притаманна як для рівнів валентної зони, так і для рівнів зони провідності. За нижчих енергій спостерігаються три групи рівнів, які чітко відокремлені на повній густині станів (DOS) (рис. 3 б). За енергії близько -8 еВ смуга утворена двома близько розташованими рівнями, які розщеплюються в чотири. Смуга поблизу -10,5 еВ відповідає групі рівнів, що володіють найменшою дисперсією, та є сильно



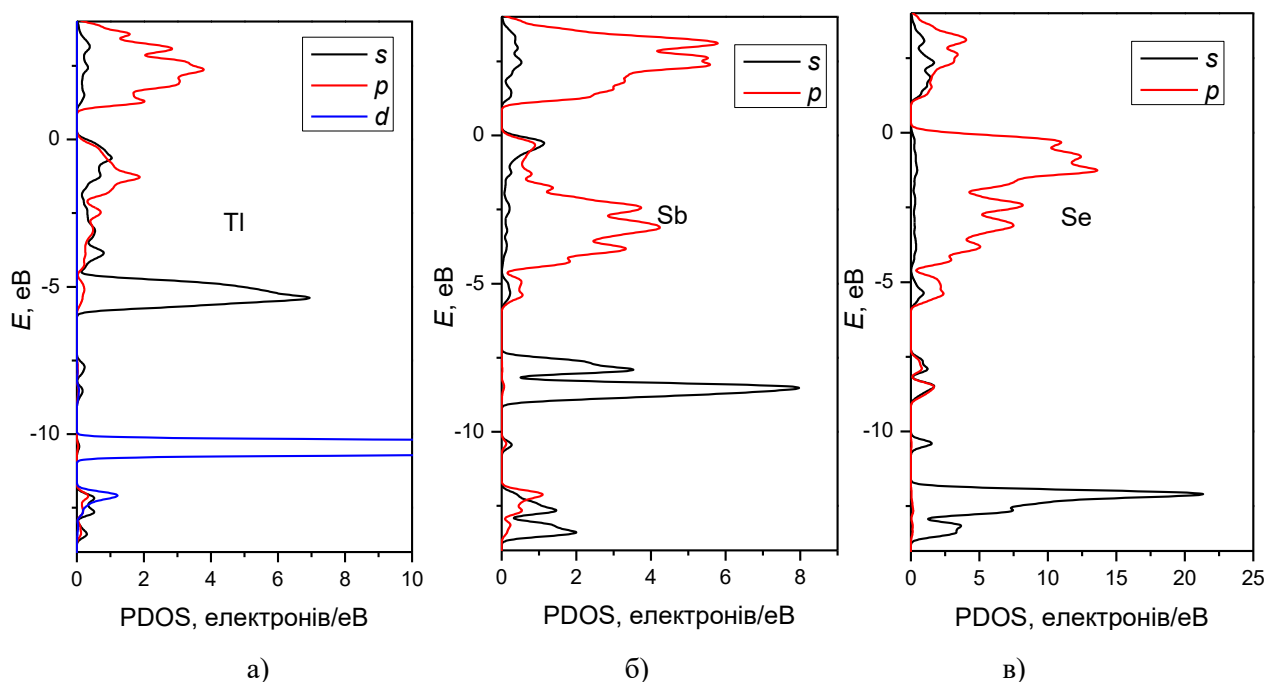
**Рис. 3.** Зонно-енергетична структура кристала  $\text{TlSbSe}_2$  у моноклінній фазі розрахована з використанням GGA-функціонала

локалізованими. У спектрі DOS цій смузі відповідає найінтенсивніша вузька смуга. За енергій від  $-12$  до  $-13,5$  eV також знаходиться група близько розташованих підрівнів. Вершина валентної зони знаходиться в точці Z першої зони Бріллюена. Підсумовуючи вище сказане, заборонена зона кристала  $\text{TlSbSe}_2$  є не прямого типу. Розрахована з використанням GGA функціоналу ширина забороненої зони становить  $E_g = 0,99$  eV. Як і для дослідженої раніше сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [17], очікується зниження значення ширини забороненої зони, що притаманне для методу теорії функціоналу густини з використанням градієнтного наближення для опису обмінно-кореляційної взаємодії.

На рисунку 4 зображено розраховану парціальну густину електронних станів кристала  $\text{TlSbSe}_2$  для внесків окремих атомів. Зона провідності досліджуваного кристала утворена сукупністю  $s$ - та  $p$ -станів атомів Tl, Sb та Se. Вершина валентної зони утворена  $s$ -станами атомів Sb та  $p$ -станами атомів Se. Широка смуга у спектрі DOS, що формує вершину валентної зони формується смугою  $p$ -електронів атомів Se, що дає

основний внесок на проміжку від  $0$  до  $-2$  eV, та  $p$ -станами Sb для якого основний максимум припадає на проміжок від  $-2$  до  $-4,6$  eV. Смуга поблизу  $-5$  eV утворена  $s$ -станами талію.  $s$ -електрони Sb формують дві вузькі близько розташовані смуги за енергій  $-7,8$  та  $-8,5$  eV. За енергій  $-10,4$  eV знаходиться сильно локалізована смуга великої інтенсивності, що відповідає  $d$ -станам атомів Tl. Припускаємо, що для досліджуваного кристала може спостерігатись незначний зсув  $d$ -станів Tl пов'язаний сильною локалізацією  $d$ -електронів. За енергій  $-12$  eV спостерігається смуга  $s$ -станів атомів Se.

**Висновки.** В рамках теорії функціоналу густини проведено першопринципне дослідження електронної структури кристала  $\text{TlSbSe}_2$  у моноклінній фазі. Проведено геометричну оптимізацію кристалічної структури та з'ясовано, що найкраще узгодження з експериментальними результатами дає параметр ґратки  $a$  (відхилення  $\delta a = 0,6\%$ ), а найбільше відхилення отримано для параметра  $c$ , для якого відхилення становить  $4,8\%$ . Для оптимізованої ґратки зареєстровано збільшення кута  $\beta$  на  $30^\circ$ .



**Рис. 4.** Парціальна густина станів кристала  $\text{TiSbSe}_2$  у моноклінній фазі розрахована з використанням GGA-функціонала

Як наслідок незначного завищення параметрів ґратки, об'єм теоретичної комірки кристала зростає на 6,4 % від експериментального значення отриманого в роботі [2]. Вперше розрахована зонно-енергетична структура кристала  $\text{TiSbSe}_2$  у моноклінній фазі та проведено її обговорення. Виявлено, що зона провідності та вершина валентної зони кристала утворені широкими смугами, що складається з близько розташованих електронних рівнів. Дно зони провідності знаходиться на сегменті  $\Gamma \rightarrow Y$  зони Бріллюена, а рівні, що формують вершину валентної зони характеризуються дисперсією, подібною до дисперсії рівнів зони провідності. Вершина валентної зони знаходиться в точці Z першої зони Бріллюена утворюючи з найнижчим рівнем зони провідності заборонену зону не прямого типу. Ширина забороненої зони становить  $E_g = 0,99$  eV. За допомогою парціальної густини станів встановлено, що зона

провідності утворена  $s$ - та  $p$ -станів атомів Ti, Sb та Se. Вершина валентної зони формується  $s$ -станами сурми та  $p$ -станами селену. Широка смуга у спектрі DOS, що формує вершину валентної зони формується смугою  $p$ -електронів атомів Se, яка дає основний внесок на проміжку від 0 до  $-2$  eV, та  $p$ -станами Sb для якого основний максимум припадає на проміжок від  $-2$  до  $-4,6$  eV. Найінтенсивніший пік у спектрах DOS/PDOS відповідає локалізованим  $d$ -станам атомів Ti.

**Подяки.** Результати, представлені у цій роботі, отримані за підтримки проекту молодих вчених 0123U100599 Міністерства освіти і науки України. Частина результатів отримана в рамках проекту Національного центру науки Польщі, грант № NCN 2018/31/B/ST4/00924. (This work was partially supported by the National Science Centre (NCN), Poland, grant number: NCN 2018/31/B/ST4/00924.)

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Deger D., Ulutas K., Yildirim S., Kalkan N. Relaxation spectrum of the  $\text{TiSbSe}_2$  thin films, *Physica B: Condensed Matter*. 2009. 404. P. 5231–5233.
2. Wacker K., Salk M., Decker-Schultheiss G., Keller E. Die Kristallstruktur der geordneten Phase der Verbindung  $\text{TiSbSe}_2$ , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1991. 606. P. 51–58.
3. Syrbu N. N., Krasovsky V. T., Grincheshen I. N. Optical Phonons and Chemical Bonding in  $\text{TiSbS}_2$ ,  $\text{TiSbSe}_2$ , and  $\text{Ti}_3\text{SbS}_3$  Crystals, *Crystal Research and Technology*. 1993. 28. P. 371–380.
4. Gervais F. Infrared and Millimeter Waves, 8th ed., Academic Press, New York, P. 1983.

5. Chrissafis K., Ozer M., Vinga E., Polychroniadis E., Chatzistavrou X., Paraskevopoulos K. M. Characterization and phase transformation study of TlSbSe<sub>2</sub> crystals, *J Therm Anal Calorim.* 2006. 86. P. 839–843.
6. Ren J., Whangbo M. H., Bengel H., Cantow H. J., Magonov S. N. Interpretation of the scanning tunneling and atomic force microscopy images of layered compound TlSbSe<sub>2</sub> by electron density calculations, *Chemistry of Materials.* 1993. 5. P. 1018–1023.
7. Banys J., Grigas J., Valiukenas V., Wacker K. Microwave dielectric properties of TlSbSe<sub>2</sub> crystals, *Solid State Communications.* 1992. 82. P. 633–636.
8. Hoang K., Mahanti S. Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides: Ab initio calculations, *Physical Review B.* 2008. 77. P. 205107.
9. 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, *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials.* 2005. 220. P. 567–570.
10. Lee J. G. Computational Materials Science: An Introduction. *CRC Press.* 2013. P. 269.
11. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 1981. 23. P. 5048–5079.
12. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 1996. 77. P. 3865–3868.
13. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 1990. 41. P. 7892–7895.
14. Pfrommer B. G., Côté M., Louie S. G., Cohen M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *Journal of Computational Physics.* 1997. 131. P. 233–240.
15. Chrunik M., Majchrowski A., Ozga K., Rudysh M. Ya., Kityk I. V., Fedorchuk A. O., Stadnyk V. Yo., Piasecki M. Significant photoinduced increment of reflectivity coefficient in LiNa<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>30</sub>, *Current Applied Physics.* 2017. 17. P. 1100–1107.
16. Chen J. – A., Piasecki M., Yang C. – C., Rudysh M., Liu W. – R. Synthesis, luminescent properties and ab initio study of yellow-emitting Sr<sub>8</sub>MgGa(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors for white light-emitting diodes, *Journal of Luminescence.* 2021. 235. P. 117982.
17. Rudysh M. Y., Myronchuk G. L., Fedorchuk A. O., Marchuk O. V., Kordan V. M., Kohan O. P., Myronchuk D. B., Smitiukh O. V. Electronic structure and optical properties of the Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> crystal: experimental and DFT studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. 25. P. 22900–22912.

#### REFERENCES:

1. Deger, D., Ulutas, K., Yildirim, S., & Kalkan, N. (2009). Relaxation spectrum of the TlSbSe<sub>2</sub> thin films, *Physica B: Condensed Matter.* 404. P. 5231–5233.
2. Wacker, K., Salk, M., Decker-Schultheiss, G., & Keller, E. (1991). Die Kristallstruktur der geordneten Phase der Verbindung TlSbSe<sub>2</sub>, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 606. P. 51–58.
3. Syrbu, N.N., Krasovsky, V.T., Grincheshen, I.N. (1993). Optical Phonons and Chemical Bonding in TlSbS<sub>2</sub>, TlSbSe<sub>2</sub>, and Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> Crystals, *Crystal Research and Technology.* 28. P. 371–380.
4. Gervais, F. Infrared and Millimeter Waves, 8th ed., Academic Press, New York, P. 1983.
5. Chrissafis, K., Ozer, M., Vinga, E., Polychroniadis, E., Chatzistavrou, X., & Paraskevopoulos, K.M. (2006). Characterization and phase transformation study of TlSbSe<sub>2</sub> crystals, *J Therm Anal Calorim.* 86. P. 839–843.
6. Ren, J., Whangbo, M.H., Bengel, H., Cantow, H.J., & Magonov, S.N. (1993). Interpretation of the scanning tunneling and atomic force microscopy images of layered compound TlSbSe<sub>2</sub> by electron density calculations, *Chemistry of Materials.* 5. P. 1018–1023.
7. Banys, J., Grigas, J., Valiukenas, V., & Wacker, K. (1992). Microwave dielectric properties of TlSbSe<sub>2</sub> crystals, *Solid State Communications.* 82. P. 633–636.
8. Hoang, K., & Mahanti, S. (2008). Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides: Ab initio calculations, *Physical Review B.* 77. P. 205107.
9. Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., Refson, K., & Payne, M.C. (2005). First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials.* 220. P. 567–570.
10. Lee, J.G. (2013). Computational Materials Science: An Introduction. *CRC Press.* P. 269.
11. Perdew, J.P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23. P. 5048–5079.
12. Perdew, J.P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77. P. 3865–3868.
13. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 41. P. 7892–7895.



14. Pfrommer, B.G., Côté, M., Louie, S.G., & Cohen, M.L. (1997). Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *Journal of Computational Physics*. 131. P. 233–240.
15. Chrunik, M., Majchrowski, A., Ozga, K., Rudysh, M.Ya., Kityk, I.V., Fedorchuk, A.O., Stadnyk, V.Yo., & Piasecki, M. (2017). Significant photoinduced increment of reflectivity coefficient in  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ , *Current Applied Physics*. 17. P. 1100–1107.
16. Chen, J.-A., Piasecki, M., Yang, C.-C., Rudysh, M., & Liu, W.-R. (2021). Synthesis, luminescent properties and ab initio study of yellow-emitting  $\text{Sr}_8\text{MgGa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphors for white light-emitting diodes, *Journal of Luminescence*. 235. P. 117982.
17. Rudysh, M.Y., Myronchuk, G.L., Fedorchuk, A.O., Marchuk, O.V., Kordan, V.M., Kohan, O.P., Myronchuk, D.B., & Smitiukh, O.V. (2023). Electronic structure and optical properties of the  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  crystal: experimental and DFT studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25. P. 22900–22912.