

Енергетична структура β' -фази кристалу Ag_8SnSe_6

І.В. Семків^{1,*}, Б.А. Лукіянець¹, Г.А. Ільчук¹, Р.Ю. Петрусь¹, А.І. Кашуба², М.В. Чекайло¹

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 13.11.2015, опубліковано online 15.03.2016)

За допомогою рентгенівської дифрактометрії досліджено кристалічну структуру аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Встановлено, що сполука кристалізується в орторомбічній ґратці з параметрами $a = 7,89052 \text{ \AA}$, $b = 7,78976 \text{ \AA}$, $c = 11,02717 \text{ \AA}$. Проведено розрахунок зонної енергетичної структури β' -фази кристалу Ag_8SnSe_6 в усьому k -просторі. Встановлено, що β' -фаза кристала є – прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони $E_g = 0,765 \text{ eV}$, вершиною валентної зони та дном зони провідності, локалізованими в Γ - точці. Вершину валентної зони формують d -орбіталі Ag, а дно зони провідності, в основному, сформоване p - орбіталями Ag із вкладом p -орбіталей Se та Sn.

Ключові слова: Халькогеніди, Аргіродит, Енергетична структура, Густина станів, Заборонена зона.

PACS numbers: 61.50.Ah, 71.15.Dx, 71.20.Nr

1. ВСТУП

Інтенсивний розвиток сучасної електроніки, обмеженість властивостей елементарних і бінарних напівпровідників стимулює пошук нових складних сполук із ширшим спектром властивостей порівняно з тими, що вже знайшли використання. Тому увагу вчених привертають твердотільні матеріали зі змішаною (електронно-іонною) провідністю – тверді електроліти [1].

До твердих електролітів належать складні халькогеніди срібла, зокрема потрійна сполука аргіродиту Ag_8SnSe_6 , що є перспективними матеріалами для електроніки та іоніки твердого тіла завдяки своїм особливим властивостям.

Для розуміння можливих процесів в аргіродиті корисно мати повну інформацію про параметри кристалічної структури матеріалу, зокрема і про зонно-енергетичну структуру.

2. ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АРГІРОДИТУ

2.1 Синтез Ag_8SnSe_6

Досліджувані матеріали готували з шихти елементарного срібла (Ag), олова (Sn) та селену (Se) напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричних співвідношеннях, що відповідають потрібній Ag_8SnSe_6 та подвійним Ag_2Se та SnSe_2 сполукам. Отриману шихту поміщали у попередньо підготовану кварцову ампулу з внутрішнім діаметром 12 мм та вакуумували до тиску $P = 6 \cdot 10^{-7} \text{ мм.рт.ст.}$

Матеріал синтезували з урахуванням методик [2, 3]. Підготовлену ампулу з шихтою відповідних елементарних компонент нагрівали зі швидкістю 60 К/год. Під час нагрівання матеріалу проведено чотири температурні витримки (500, 550, 720 та 1050 К) для протікання проміжних реакцій. За температури 500 К (перша витримка) відбувається плавлення елементарного селену. Друга витримка (550 К) відповідає за зв'язування селену з елементарними сріблом та оловом та утворення подвійних

сполук. За температури 720 К (третя витримка) відбувається реакція подвійних сполук з утворенням аргіродиту Ag_8SnSe_6 . У процесі третьої витримки ампулу обертали з частотою 2 Гц для перемішування реагентів. При цьому ампулу встановлювали під кутом 45° до горизонту. Після закінчення витримки до ампули було застосовано вібрацію з частотою 50 Гц, щоб запобігти утворення у сполуці аргіродиту можливих бульбашок. Останню витримку за 1020 К, проводили для повної гомогенізації матеріалу. Після завершення нагрівання ампулу охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 50 К/год. У результаті отримано гомогенізовану потрійну сполуку аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

2.2 Рентгенівська дифрактометрія синтезованого матеріалу Ag_8SnSe_6

Фазовий склад синтезованої сполуки Ag_8SnSe_6 досліджували за допомогою методу рентгенівської дифрактометрії. Для рентгеноструктурних досліджень синтезований матеріал подрібнювали, розтирали в агатові ступці і просіювали. Розмір зерна одержаного порошку не перевищував 10 мкм. Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М у випромінюванні $\text{Cu } K_\alpha$. Компоненту випромінювання K_β обмежили нікелевим фільтром. У вимірвальній схемі було використано фокусування променів по Брег-Брентано – θ - 2θ , сканування проводили по точках з кроком зйомки $2 - 0,05^\circ$, час експозиції в точці – 10 с. Одержаний масив експериментальних даних кут-інтенсивність опрацьовано за допомогою пакету програм FullProf Suite (3.0) (рис. 1а) [4].

Кристалічну структуру низькотемпературної фази сполуки β' - Ag_8SnSe_6 описано в [5, 6].

Ці дані використано для уточнення кристалічної структури аргіродиту β' - Ag_8SnSe_6 . Структуру матеріалу вдалось уточнити за значення критерію структурного фактора $R_I = 4,23$, а також встановити її монофазність. Розрахункову і різницеву діаграму зображено на рис. 1б і 1г відповідно.

* Semkiv.Igor.5@gmail.com

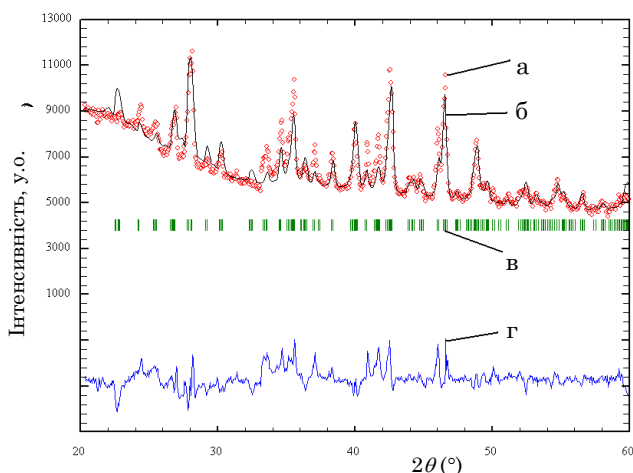


Рис. 1 – Рентгенівські дифрактограми синтезованого матеріалу β' -фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 за кімнатної температури (а – експериментальна, б – теоретична, в – діаграма брегівських піків, г – різницєва діаграма)

За результатами уточнення параметри кристалічної ґратки становлять: $a = 7,89052 \text{ \AA}$, $b = 7,78976 \text{ \AA}$, $c = 11,02717 \text{ \AA}$, $V = 677,78784 \text{ \AA}^3$. Встановлено, що потрійна сполука Ag_8SnSe_6 належить до просторової групи $R\bar{3}m2_1$.

Проведено дослідження коливань у елементарній комірниці [7]. Структура Ag_8SnSe_6 містить 30 атомів в елементарній комірниці, що приводить до існування 90 коливальних мод. Згідно теорії груп ці коливання атомів елементарної комірниці можна представити у вигляді суми незвідних зображень $\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$. Моди A_1, B_1, B_2 представляють акустичні вітки коливань. Відповідно, сума $\Gamma_v = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2$ відповідає оптичним коливальним модам.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1 Методика обчислення

Зонну структури та розподіл густини станів зонної структури аргіродиту Ag_8SnSe_6 розраховували з використанням методик описаних у прцях [8-10].

Для того, щоб виявити, різницю між експериментальними та рівноважними теоретичними параметрами ґратки, використано процедуру оптимізації моделі структури, яка полягає в знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об'єму елементарної комірниці кристала. Результати (рис. 2) апроксимували рівнянням стану Бірча-Мурнагана, та отримали рівноважні параметри: мінімум повної енергії E_0 та об'єм елементарної комірниці V_0 .

Для обчислення повної енергії для різних об'ємів елементарної комірниці проводили релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірниці. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими $0,05 \text{ eV/\AA}$, а об'ємне напруження – менше за $0,1 \text{ ГПа}$.

Розрахунки повної енергії кристалів проводили самоузгоджено в наближенні функціоналу локальної густини, а електронні енергії та густини визначено з рівнянь Кона-Шема [11]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано метод узагальненої

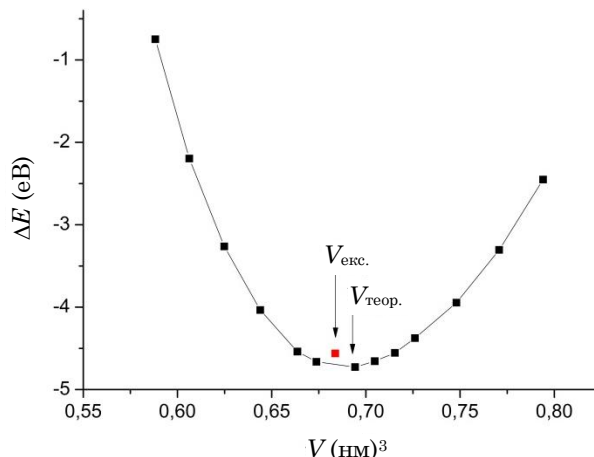


Рис. 2 – Залежність повної енергії (відрахованої від мінімального значення) кристала від об'єму елементарної комірниці β' -фази кристала Ag_8SnSe_6 : $V_{\text{екс.}}$, $V_{\text{теор.}}$ – об'єм елементарної комірниці, одержаний експериментально та за допомогою теоретичних розрахунків відповідно; $\Delta E = E + 19756 \text{ eV}$

градієнтної апроксимації (GGA). Представлення цього потенціалу наведено з використанням параметризації Пердью-Бурке-Ернзергофа [12]. Серед величин, які можна отримати на основі таких першопринципних розрахунків електронних і структурних властивостей твердих тіл, є їх кристалічна структура, параметри ґратки та інші статичні і динамічні властивості. Усі ці параметри можна отримати зі значення повної енергії системи.

У табл. 1 наведено експериментальні та розраховані значення рівноважних параметрів елементарної комірниці β' -фази кристала Ag_8SnSe_6 . Для визначення координат атомів було знайдено таку конфігурацію координат, за якої повна енергія комірниці мінімальна. У табл. 2 подано експериментальні [6] координати атомів в елементарній комірниці β' -фази кристала Ag_8SnSe_6 порівняно з відповідними значеннями, розрахованими теоретично.

Таблиця 1 – Експериментальні та рівноважні розрахункові параметри структури кристалів β' -фази кристала Ag_8SnSe_6

| Параметри | Експеримент | Теоретичні розрахунки |
|--------------------|-------------|-----------------------|
| $a, \text{ \AA}$ | 7,89052 | 7,824 |
| $b, \text{ \AA}$ | 7,78976 | 8,047 |
| $c, \text{ \AA}$ | 11,02717 | 11,363 |
| $V, \text{ \AA}^3$ | 677,78784 | 715,394 |
| $E_0, \text{ eV}$ | – | – 19760.87 |

3.2 Отримані результати

Використовуючи отримані теоретичні параметри ґратки проведено обчислення зонної структури β' фази кристала Ag_8SnSe_6 у рівноважному стані із застосуванням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта електрон-іонної взаємодії та певних апроксимацій для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів, а саме наближення локальної густини (LDA) [13] та узагальнено градієнтної апроксимації (GGA) [12].

Для опису псевдохвильових функцій використано базис плоских хвиль. При цьому максимальна кінетична енергія врахованих плоских хвиль $\frac{1}{2} |k+G|^2$ становила 300 eV .

Таблиця 2 – Експериментальні [6] та теоретичні відносні координати атомів в елементарній комірці кристалів β' -фази кристала Ag_8SnSe_6

| Атом | № | x/a | | y/b | | z/c | |
|------|----|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | | Експер. | Теор. | Експер. | Теор. | Експер. | Теор. |
| Se | 1 | 0.2378 | 0.229135 | 0.7566 | 0.760069 | 0.8981 | 0.882222 |
| Se | 2 | 0.2622 | 0.270865 | -0.7566 | -0.76007 | 1.3981 | 1.382222 |
| Se | 3 | 0.7578 | 0.729135 | -0.7566 | -0.76007 | 1.3981 | 1.382222 |
| Se | 4 | -0.2378 | -0.22914 | 0.7566 | 0.760069 | 0.8981 | 0.882222 |
| Se | 5 | 0.0 | 0.000000 | 0.9890 | 0.99112 | 0.6637 | 0.647728 |
| Se | 6 | 0.0 | 0.000000 | 0.5068 | 0.490225 | 0.6598 | 0.645817 |
| Se | 7 | 0.0 | 0.000000 | 0.8102 | 0.801164 | 0.2501 | 0.251742 |
| Se | 8 | 0.0 | 0.000000 | 0.2894 | 0.300326 | 0.9931 | 0.993872 |
| Se | 9 | 0.5 | 0.500000 | -0.9890 | -0.99112 | 1.1637 | 1.147728 |
| Se | 10 | 0.5 | 0.500000 | -0.5068 | -0.49023 | 0.1598 | 1.145817 |
| Se | 11 | 0.5 | 0.500000 | -0.8102 | -0.80116 | 0.7501 | 0.751742 |
| Se | 12 | 0.5 | 0.500000 | -0.2894 | -0.30033 | 1.4931 | 1.493872 |
| Ag | 1 | 0.1970 | 0.196137 | 0.5346 | 0.529260 | 0.2763 | 0.267096 |
| Ag | 2 | 0.1966 | 0.197735 | 0.1043 | 0.111791 | 0.8637 | 0.858365 |
| Ag | 3 | 0.1922 | 0.205854 | 0.1546 | 0.181198 | 0.1623 | 0.147554 |
| Ag | 4 | 0.3030 | 0.303863 | -0.5346 | -0.52926 | 0.7763 | 0.767096 |
| Ag | 5 | 0.3034 | 0.302265 | -0.1043 | -0.11179 | 1.3637 | 1.358365 |
| Ag | 6 | 0.3078 | 0.294146 | -0.1546 | -0.18120 | 0.6623 | 0.647554 |
| Ag | 7 | 0.6970 | 0.696137 | -0.5346 | -0.52926 | 0.7763 | 0.767096 |
| Ag | 8 | 0.6966 | 0.697735 | -0.1043 | -0.11179 | 1.3637 | 1.358365 |
| Ag | 9 | 0.6922 | 0.705854 | -0.1546 | -0.1812 | 0.6623 | 0.647554 |
| Ag | 10 | -0.1970 | -0.19614 | 0.5346 | 0.529260 | 0.2763 | 0.267096 |
| Ag | 11 | -0.1966 | -0.19774 | 0.1043 | 0.111791 | 0.8637 | 0.858365 |
| Ag | 12 | -0.1922 | -0.20586 | 0.1546 | 0.181198 | 0.1623 | 0.147554 |
| Ag | 13 | 0.0 | 0.000000 | 0.6197 | 0.627639 | 0.0507 | 0.045768 |
| Ag | 14 | 0.0 | 0.000000 | 0.7192 | 0.716375 | 0.4845 | 0.477991 |
| Ag | 15 | 0.5 | 0.500000 | -0.6197 | -0.62764 | 0.5507 | 0.545768 |
| Ag | 16 | 0.5 | 0.500000 | -0.7192 | -0.71638 | 0.9845 | 0.977991 |
| Sn | 1 | 0.0 | 0.000000 | 0.2505 | 0.240845 | 0.5211 | 0.507008 |
| Sn | 2 | 0.5 | 0.500000 | -0.2505 | -0.24085 | 1.0211 | 1.007008 |

Після визначення самоузгодженого потенціалу, для отримання зонно-енергетичних діаграм, значення енергій протабульовано в точках, локалізованих на гранях і на високосиметричних лініях незвідної однієї восьмої частини зони Бріллюена (рис. 3).

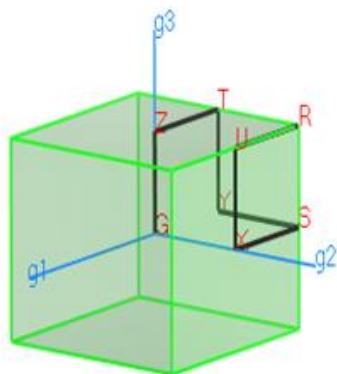


Рис. 3 – Структура зони Бріллюена для β' фази кристала Ag_8SnSe_6 : g_1 , g_2 , g_3 – вектори зворотної ґратки

Аналіз показує, що зони, які формують заборонений проміжок, виявляють досить слабку дисперсію, за винятком напрямків до центру зони Бріллюена. Най-

менші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Бріллюена (точка Γ). Отже, кристал характеризується прямою забороненою зоною.

Ширина забороненої зони в результаті розрахунків із використанням наближення LDA становить $E_g = 0.765$ eV, а у наближенні GGA – $E_g = 0.705$ eV. Ці значення отримано з використанням оператора Scissors, який для LDA становить 0,7 eV, а для GGA – 0,6 eV.

Усереднене значення ширини забороненої зони E_g становить 0.82 eV [5, 14]. Порівнюючи теоретичні результати з літературними експериментальними даними, бачимо, що розрахунки в наближеннях LDA і GGA для кристала занижують значення ширини забороненої зони. У зв'язку з цим можна припустити, що реальні значення ширини забороненої зони для кристала виявляться дещо вищими за величини, розраховані в рамках наближення GGA.

На рис. 5 та 6 зображено повну зонну енергетичну діаграму β' -фази кристала Ag_8SnSe_6 уздовж високосиметричних ліній тетрагональної зони Бріллюена. Тут енергія відрахована від рівня Фермі. Відомо, що залежність густини станів – інтеграла по першій зоні Бріллюена – відповідає залежності власних значень всіх k -векторів уздовж шляху по першій зоні Бріллю-

ена – енергетичного спектра. Наявність піків на залежності густини станів означає, що певні k -вектори мають однакові власні значення, тобто криві на залежності зонної структури перетинаються, або мають однакові значення енергії. З порівняння діаграм стану (рис. 4, 5) з енергетичним розподілом густини станів, перетин декількох кривих на зонно-енергетичній діаграмі відповідає положенням основних піків на графіку залежності густини станів.

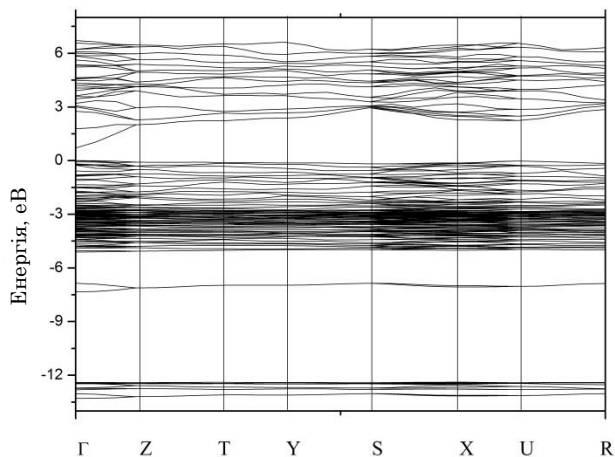


Рис. 4 – Зонно-енергетична діаграма, розрахована з використанням обмінно-кореляційного потенціалу GGA та оператора Scissors

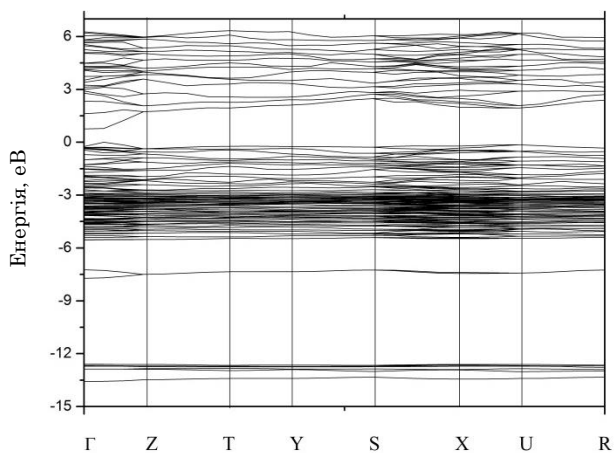


Рис. 5 – Зонно-енергетична діаграма, розрахована з використанням обмінно-кореляційного потенціалу LDA та оператора Scissors

Зонна структура складається з кривих, що визначають власні значення кожного з k -векторів уздовж шляху по першій зоні Бріллюена, власні значення кількох з них визначають рівень енергії Фермі, $E_F = 7,99$ eV. Враховуючи, що рівень Фермі попадає у вершину валентної зони, можна зробити висновок, що аргіродит є напівпровідником p -типу.

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей до функції повної густини станів (рис. 6), а також парціальних внесків окремих зон до електронної густини дав змогу визначити генезис валентних зон кристала. Найнижчі зони, розміщені поблизу -13 eV, зумовлені переміщенням s - станів Se та Sn.

Наступні валентні зони, розміщені поблизу -7 eV, сформовані p -станами Se та Sn. Формування зон в

околі енергетичних відміток від -6 до $-0,5$ eV для зразка значною мірою походить уже від d - орбіталей Ag.

У всьому k -просторі згадані зони пов'язані з p - станами електронів аргентуму, селену та стануму із “підмішуванням” s - станів.

Стани дна зони провідності в основному складаються з p -орбіталей Ag із вкладом p -орбіталей Se та Sn.

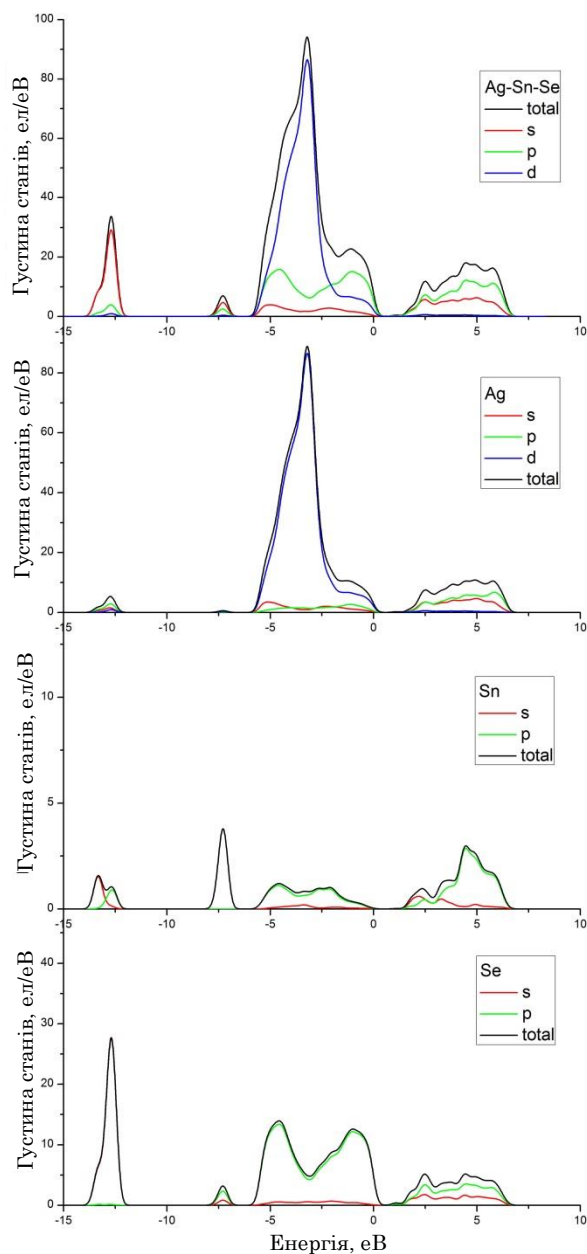


Рис. 6 – Енергетичний розподіл парціальних внесків окремих орбіталей та повної густини станів окремих іонів Se, Sn, Ag та їх спільної комбінації до зонної структури β' -фази кристала Ag_3SnSe_6

4. ВИСНОВКИ

На основі методу псевдопотенціалу проведено самоузгоджені розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів. Отримані теоретичні рівноважні параметри ґратки та іонні позиції в елемента-

рній комірці задовільно корелюють із експериментальними даними.

Розраховано зонно-енергетичну діаграму β' -фази кристалу Ag_8SnSe_6 . З положення рівня Фермі випли-

ває, що сполука аргіродиту Ag_8SnSe_6 є напівпровідником p -типу. Характер розподілу станів для зон, що формують заборонену зону, вказує на її прямозонну природу.

Энергетическая структура β' -фазы кристалла Ag_8SnSe_6

И.В. Семкив¹, Б.А. Лукиянец¹, Г.А. Ильчук¹, Р.Ю. Петрус¹, А.И. Кашуба², Н.В. Чекайло¹

¹ *Національний університет “Львівська політехніка”, ул. С.Бандэры, 12, 79013 Львов, Украина*

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

С помощью рентгеновской дифрактометрии исследована кристаллическая структура аргиродита Ag_8SnSe_6 . Установлено, что соединение кристаллизуется в орторомбической решетке с параметрами $a = 7,89052 \text{ \AA}$, $b = 7,78976 \text{ \AA}$, $c = 11,02717 \text{ \AA}$. Приведено результаты расчета зонно-энергетической структуры β' -фазы кристалла Ag_8SnSe_6 во всем k -пространстве. Установлено, что такая фаза является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0,765 \text{ эВ}$ с вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости, локализованными в Γ -точке. Вершину валентной зоны формируют d -орбитали Ag, а дно зоны проводимости в основном сформировано p -орбиталями Ag с вкладом p -орбиталей Se и Sn.

Ключевые слова: Халькогениды, Аргиродит, Энергетическая структура, Плотность состояний, Запрещенная зона.

Energy Structure of β' -phase of Ag_8SnSe_6 Crystal

I.V. Semkiv¹, B.A. Lukiyanets¹, H.A. Ilchuk¹, R.Yu. Petrus¹, A.I. Kashuba², M.V. Chekaylo¹

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 crystal structure of Ag_8SnSe_6 was investigated using X-ray diffraction. Argyrodite Ag_8SnSe_6 crystallizes in the orthorhombic unit cell with the lattice parameters $a = 7,89052 \text{ \AA}$, $b = 7,78976 \text{ \AA}$, $c = 11,02717 \text{ \AA}$. The energy band structure of Ag_8SnSe_6 is calculated from the first principles within both the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). Theoretical calculation of the relative coordinates of the atoms in the unit cell good agree with experimental results. Argyrodite is semiconductor with a direct energy gap at G of 0,765 eV. The electron density of state were calculated. The bottom of the conduction band is predominantly formed by the Ag p -states with the lower contribution by the Sn and Se p -states.

Keywords: Chalcogenides, Argyrodite, Energy structure, Density of state, Band gap.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- International Technology Roadmap for Semiconductors 2012 – ITRS 2012. <http://www.itrs.net/home.html>.
- М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрус, Пат. 107754, Україна, МПК С 30 В 29/46 (2006.01), опубл. 10.02.2015, бюл. № 3 (M.V. Chekaylo, V.O. Ukrainets, H.A. Ilchuk, N.A. Ukrainets, R.Yu. Petrus, Pat. 107754, Ukraine, MPK C 30 V 29/46 (2006.01), opubl. 10.02.2015, byul. No 3).
- М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, І.В. Семків, Н.А. Українець, А.В. Пашук, *Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка (Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського: 2014)* (M.V. Chekaylo, V.O. Ukrainets, H.A. Ilchuk, I.V. Semkiv, N.A. Ukrainets, A.V. Pashuk, *Napivprovodnykovi materialy, informatsiyni tekhnolohiyi ta fotovoltayika* (Kremen-chuk: Kremenchutskyyu natsionalnyu universytet imeni Mykhayla Ostrohradskoho: 2014)).
- <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- L.D. Gulay, I.D. Oleksceykand O.V. Parrasyuk, *J. Alloy. Compnd.* **339** No 1-2, 113 (2002).
- М.В. Чекайло, *Модифікація структури та властивос-*
- тей аргіродитів Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 для електроніки:* дис. канд. техн. наук: 01.04.07 / М.В. Чекайло. – Львів, 2012. – 162 с. (M.V. Chekaylo, *Modyfikatsiya struktury ta vlastyvostey arhirodytiv Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 dlya elektroniky:* dys. kand. tekhn. nauk: 01.04.07 / M.V. Chekaylo. – Lviv, 2012. – 162 p.).
- І.В. Семків, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло, *ФХТТ* **16** No 2, 257 (2015) (I.V. Semkiv, O.I. Kashuba, H.A. Ilchuk, M.V. Chekaylo, *Phys. Chem. Solid State* **16** No 2, 257 (2015)).
- Р. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* **136**, B864 (1964).
- О. Бовгира, М. Охримчук, А. Франів, *Вісник Львів. ун-ту, серія фіз.* **45**, 3 (2010) (O. Bovhyra, M. Okhrumchuk, A. Franiv, *Visnyk Lviv. Univer. Seriya Fiz.* **45**, 3 (2010)).
- V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, A.V. Dvornichenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **4** No 2, 02034 (2012).
- W. Kohn, W. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** No 7, 566 (1980).
- O. Gorochoy, *Bul. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2263 (1968).