

УДК 541.57

В.П. ЖУКОВ, В.М. ЖУКОВСКИЙ, В.М. ЗАЙНУЛЛИНА, Н.И. МЕДВЕДЕВА

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
В ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ ОКСИДА ВИСМУТА**

Первопринципным самосогласованным методом ЛМТО в приближении сильной связи и полуэмпирическим методом Хюккеля исследована электронная структура α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , γ - Bi_2O_3 фаз. Получены полные парциальные плотности состояний и малликовские заселенности перекрытия. На основе расчетов полной энергии кристалла обсуждается стабильность полиморфных модификаций оксида висмута. Анализ химической связи показывает доминирующую роль взаимодействия $\text{Bi} - \text{O}$. Металлическая связь $\text{Bi} - \text{Bi}$ практически отсутствует. Обсуждаются механизмы миграции ионов кислорода и возможность стабилизации структуры суперионного проводника δ - Bi_2O_3 .

ВВЕДЕНИЕ

Полиморфизм оксида висмута является объектом внимания многих исследователей [1–6]. В настоящее время существует множество публикаций, посвященных изучению кристаллической структуры α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , δ - Bi_2O_3 методами рентгеновской и нейтронной дифракции [7, 8]. Однако имеются лишь единичные примеры исследования электронной зонной структуры δ - Bi_2O_3 методами теории функционала электронной плотности [9–11].

Особое место среди полиморфных модификаций оксида висмута занимает δ - Bi_2O_3 . Кубический оксид висмута относится к классу ионных проводников со структурным разупорядочением. Твердые электролиты на его основе являются перспективными материалами, которые могут использоваться в качестве кислородных насосов, гальванических ячеек, датчиков кислорода [12].

δ - Bi_2O_3 образуется из моноклинной фазы α - Bi_2O_3 при температуре 730 °С и устойчив до температуры плавления 824 °С. Известно, что тетрагональная (β - Bi_2O_3) и кубическая объемно-центрированная (γ - Bi_2O_3) кристаллографические модификации существуют ниже 650 °С как метастабильные. Эти фазы превращаются в α - Bi_2O_3 в температурном интервале 500–650 °С [7].

Поскольку температурный интервал, в котором кристаллическая структура δ - Bi_2O_3 стабильна, очень узкий, проводят стабилизацию кубической структуры оксидами иттрия, редкоземельных металлов, ванадия, ниобия. Ионная проводимость стабилизированного δ - Bi_2O_3 уменьшается, но тем не менее на порядок превышает проводимость широко используемого в технике стабилизированного оксида циркония [12, 13].

В настоящее время существует несколько структурных моделей δ - Bi_2O_3 , основанных на различном расположении вакансий и распределении атомов кислорода в флюоритовой решетке [7]. В соответствии с моделью Силлена [1] шесть возможных позиций кислорода заняты, а две вакансии упорядочены в направлении {111}. Другая модель [3] учитывает высокую степень разупорядочения кислород-

ной подрешетки, с которой связано большое значение ионной проводимости. Авторы рассматривают статистическое заполнение всех восьми позиций кислорода с фактором заполнения $3/4$. В модели Виллиса [14] учитываются ангармонические колебания анионной подрешетки, и четыре атома кислорода локализованы в положениях $[xxx]$, где $x = 1/4 + \delta$, $\delta = 0,066$. В результате анионы статистически распределены по граням тетраэдра висмута с вероятностью заполнения $3/16$.

В работах [9—11] линейным методом ЛМТО в приближении перекрывающихся атомных сфер (ЛМТО—ПАС) и полнопотенциальным методом ЛМТО (ЛМТО—ПП) исследованы электронная структура, химическая связь и энергетика образования вакансий в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Расчеты $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ проведены для кубической структуры флюорита с разным расположением вакансий и в широком интервале изменения концентрации кислорода. Наиболее устойчивой оказалась структура с двумя вакансиями на элементарную ячейку с предпочтительной ориентацией вакансий вдоль направления $\{111\}$. Значение энергии сцепления максимально (по абсолютной величине) для данной конфигурации. Полупроводниковая щель по результатам расчетов ЛМТО—ПАС, ЛМТО—ПП отсутствует. Запрещенная щель величиной около 2,7 эВ появляется при рассмотрении зонной структуры гипотетического Bi_2O_4 , в котором все возможные позиции кислорода заняты с фактором заполнения 1. Это позволило авторам [11] не связывать факт отсутствия щели с использованием формализма функционала электронной плотности или с образованием волн спиновой плотности, как предполагалось в [9], а объяснить его особенностями кристаллической структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а именно, статистическим заполнением $3/4$ всех кислородных позиций. Высокая подвижность кислорода в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ объясняется слабой гибридизацией $2p$ -состояний O и $6p, 5d\text{-Bi}$, а стабилизация структуры — с наличием металлических связей Bi—Bi . Исследование зонной структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на основе модели Силлена и Гетто неточно описывает структуру оксида висмута (отсутствует полупроводниковая щель, проводится расчет гипотетического соединения состава Bi_2O_4). Фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ практически не исследованы первопринципными методами.

В настоящей работе на основе расчета электронной структуры и параметров химической связи $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ детально анализируется стабильность фаз и механизм фазовых переходов в системе Bi—O . Проводится структурное моделирование $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, сопоставляются особенности электронной структуры в кристаллических моделях Виллиса и Силлена. Полученные результаты используются для изучения механизма ионной проводимости в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, исследуется стабилизирующее влияние примесей.

1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Исследование электронной структуры $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ проведено линейным методом ЛМТО в приближении перекрывающихся атомных сфер (ЛМТО—ПАС), в варианте базисных орбиталей сильной связи [15] и полуэмпирическим зонным методом Хюккеля (РМХ) [16]. Наряду с полными и парциальными плотностями состояний были построены дифференциальные маликеновские заселенности перекрывания связей Bi—Bi , Bi—O . Расчеты $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в рамках метода ЛМТО проведены для двух моделей. В модели Силлена две вакансии размещали вдоль кристаллографических осей $\{111\}$. В модели Виллиса 6 атомов кислорода разместили случайным образом по 32 свободным позициям в структуре флюорита.

Расчеты проводились для α - Bi_2O_3 моноклинной фазы ($P2_1/c$, $a = 5,85 \text{ \AA}$, $b = 8,16 \text{ \AA}$, $c = 7,51 \text{ \AA}$, $\beta = 112,977$) с составом элементарной ячейки $\text{Bi}_8\text{O}_{12}\text{E}_{10}$ и β - Bi_2O_3 с тетрагональной кристаллической структурой ($P42_1c$, $a = 7,74 \text{ \AA}$, $c = 5,61 \text{ \AA}$) с элементарной ячейкой $\text{Bi}_8\text{O}_{12}\text{E}_{10}$. Учитывались $6s$ -, $6p$ -состояния висмута, $2p$ -состояния кислорода и s -состояния пустых сфер (так называемые экstrasферы). Атомные орбитали $6d$ -, $5f$ -Bi, $3s$ -, $3d$ -O и p -, d -состояния экstrasфер учитывались только в рамках методики

"down-folding" [17], основанной на теории возмущения Левдина [18]. Расчеты выполняли для 64 k -векторов на зону Бриллюэна. Радиусы атомных сфер определялись из условия заполнения этими сферами объема бездефектного кристалла по автоматической процедуре, описанной в [19]. Детальное исследование химической связи и природы взаимодействий в полиморфных модификациях оксида висмута невозможно сделать в рамках метода ЛМТО—ПАС, поэтому мы выполнили расчеты полуэмпирическим зонным методом Хюккеля. Стандартные значения параметров табулированы в [20] и представлены в табл. 1.

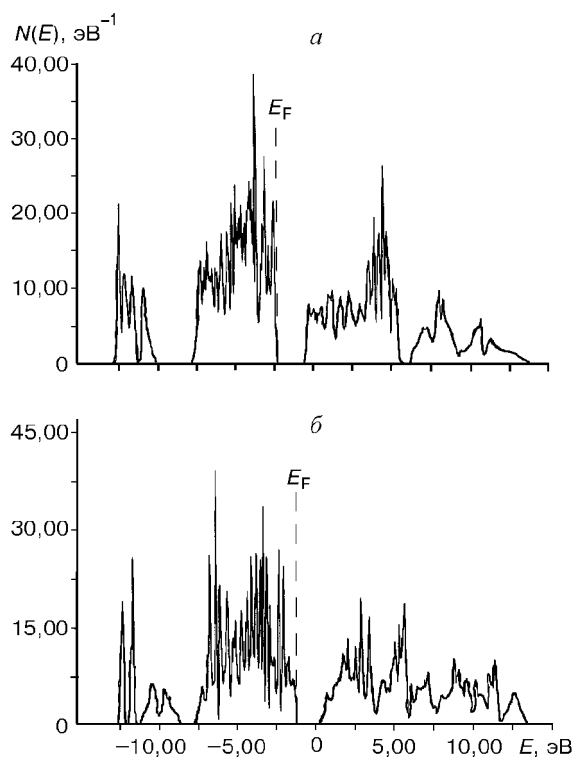
Т а б л и ц а 1

Атомные параметры, использованные в расчетах по методу Хюккеля при экспонентах в выражении для атомных орбиталей слэтеровского типа

Атом	Орбиталь	H_{ii}	$\xi_i(c_i)$
Bi	$6s$	-15,19	2,560(1,0)
	$6p$	-7,79	2,072(1,0)
O	$2s$	-32,30	2,275(1,0)
	$2p$	-14,80	2,275(1,0)

П р и м е ч а н и е. H_{ii} — потенциалы ионизации валентных орбиталей; ξ_i — показатели экспонент; c_i — весовые коэффициенты при экспонентах.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ



Полная плотность состояний α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 представлена на рис. 1. δ - Bi_2O_3 анализировали по модели Силлена и модели Виллиса (рис. 2). Полные и парциальные плотности состояний α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , δ - Bi_2O_3 характеризуются сходным расположением и формой электронных зон. Наблюдается четкое разделение электронного энергетического спектра на три зоны (см. рис. 2). Низкоэнергетической зоне (около -12,5 эВ) соответствуют $6s$ -состояния Bi. Плотность состояний в диапазоне энергий от -8 до -3 эВ обусловлена гибридизацией $2p$ -состояний кислорода и $6p$ -со-

Рис. 1. Полная плотность состояний $N(E)$ α - Bi_2O_3 (а), β - Bi_2O_3 (б)

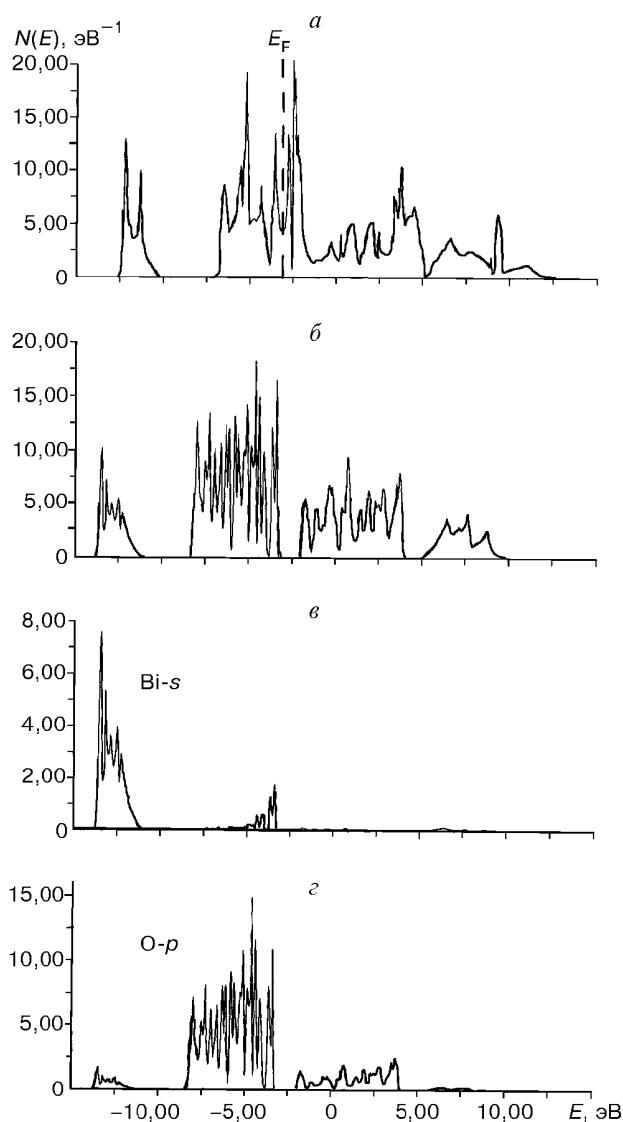


Рис. 2. Полная и частичная плотности состояний $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по модели Силлена (а) и Виллиса (б, в, г)

стояний висмута. Зона проводимости имеет металлический характер и состоит в

Т а б л и ц а 2

Ширина запрещенной щели (E_g) в оксиде висмута

Фаза	E_g , эВ	
	Расчетная	Экспериментальная
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	1,68	2,5 [21]
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	1,43	2,6—1,74 [22]
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	1,33	3,10 [23]

основном из p -состояний Вi. Уровень Ферми располагается на краю полностью заполненной валентной зоны. Ширина запрещенной щели в ряду $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ монотонно уменьшается (табл. 2) и находится в удовлетворительном соответствии с экспериментом [21—23]. Хотя экспериментальная тенденция изменения запрещенной щели не совпадает с ее изменением в наших расчетах,

тем не менее полупроводниковый характер полиморфных модификаций оксида висмута воспроизводится впервые в нашем исследовании. Расчеты, выполненные из первых принципов для $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, показывают справедливость модели Виллиса и неприменимость модели Силлена, по которой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является металлом. Появление полупроводниковой щели при использовании модели Виллиса объясняется, вероятно, сильной гибридизацией атомных орбиталей висмута и кислорода в результате смещения кислорода из центра тетраэдра Bi_4 к его граням.

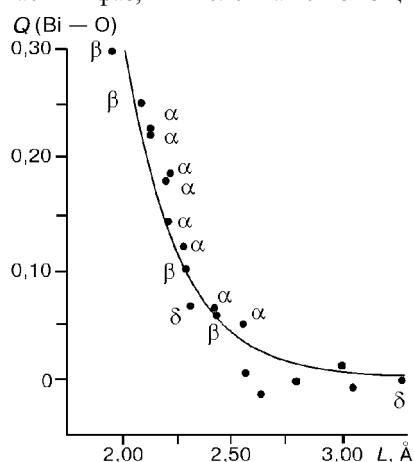
Некоторые дополнительные сведения о характере химических взаимодействий в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были получены из расчетов по методу Хюккеля. Результаты анализа по Малликену для полиморфных модификаций оксида висмута представлены в табл. 3. Ковалентная составляющая связи $\text{Bi}-\text{Bi}$ для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ мала и монотонно уменьшается в рассматриваемом ряду до нуля для $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Таким образом, возможность существования суперионного проводника $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ нельзя объяснить наличием металлических связей, как в предыдущих работах [9, 10]. Главную роль в химическом связывании играют взаимодействия $\text{Bi}-\text{O}$.

В обобщенном виде зависимость заселенности перекрытия висмут—кислород от длины связи $\text{Bi}-\text{O}$ представлена на рис. 3. В $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ существует два типа атомов висмута с ближайшим окружением из 5 и 6 атомов кислорода. Рассчитанные индексы связей для кристаллографически неэквивалентных атомов висмута показали наличие трех сильных взаимодействий висмут—кислород. Для $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ максимальное связывание наблюдается для двух ближайших атомов кислорода из четырех возможных. Анализ заселенности связи $\text{Bi}-\text{O}$ в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по модели Виллиса указывает на существование трех взаимодействий, которые слабее взаимодействий в $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Средняя заселенность связи $\text{Bi}-\text{O}$ в ряду $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ постепенно падает и оказывается минимальной для флюоритоподобной структуры оксида висмута. Слабое связывание в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ соответствует возможности наиболее свободного движения кислорода в структуре кубической фазы оксида висмута по сравнению с другими фазами. Полная энергия рассматриваемых фаз, вычисленная с помощью метода Хюккеля, повышается в ряду $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (–514,122 эВ), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (–513,867 эВ по модели Виллиса), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (–513,105 эВ), что отвечает понижению стабильности полиморфных модификаций оксида висмута.

Т а б л и ц а 3

Средняя заселенность перекрытия связи $\text{Bi}-\text{Bi}$ в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Фаза	Длина связи, Å	Индекс связи
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	3,46	0,0531
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	3,98	0,0125
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	4,00	–0,0115



Полная плотность состояний и дифференциальные малликеновские заселенности перекрытия для $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 4. Зонные состояния в диапазоне от –17,5 эВ до –16,0 эВ

Рис. 3. Зависимость заселенности перекрытия связи (Q) $\text{Bi}-\text{O}$ в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от длины связи (L)

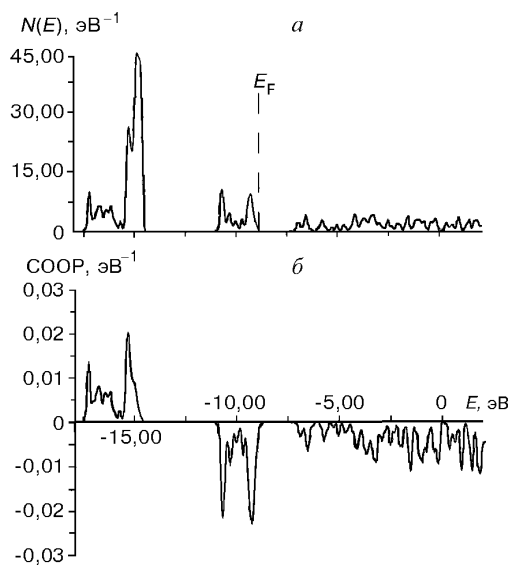


Рис. 4. Полные плотности состояний $N(E)$ (а) и малликовские заселенности перекрытия (COOP) (б) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по модели Виллиса (PMX расчеты)

построены преимущественно из $6s$ -состояний висмута. Интервал энергий от $-16,0$ до $-8,0$ эВ соответствует гибридным $2p$ -состояниям кислорода. Высокоэнергетической зоне от $-7,0$ до 5 эВ отвечают в основном $6p$ -состояния висмута. Широкая зона $2p$ -гибридных состояний кислорода расщепляется на узкие подзоны в результате сильной гибридизации $2p$ -атомных орбиталей

кислорода и $6s$ -, $6p$ -Bi. Дифференциальные заселенности перекрытия связи Bi—O (см. рис. 4) и схема образования гибридных связей в трехуровневой системе (рис. 5) позволяют понять характер взаимодействий в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В области энергий около $-10,0$ эВ располагаются две узкие зоны с доминирующим вкладом антисвязывающих состояний $6s\text{-Bi}-2p\text{-O}$ над $6p\text{-Bi}-2p\text{-O}$ связыванием. Пик плотности состояний с меньшей энергией (по абсолютной величине) отвечает π -взаимодействию между $6p$ -орбиталями Bi и $2p$ -орбиталями кислорода. Низкоэнергетическая подзона (ниже $-10,0$ эВ) характеризует σ -связывание p -орбиталей висмута и кислорода. Уровень Ферми располагается на вершине антисвязывающей зоны гибридных $2p$ -состояний кислорода. Такое положение уровня позволяет понять природу нестабильности оксида висмута. При введении двухзарядных катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} и др.) уровень Ферми сдвигается в область низких энергий и антисвязывание $6s\text{-Bi}-2p\text{-O}$ уменьшается. При добавлении высоковалентных ионов, не имеющих низкоэнергетических s -состояний (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), и трехвалентных катионов, не имеющих s -уровня с энергией ниже и близкой к энергии $2p$ -состояний кислорода (PЗЭ и Y), не происходит расщепления $2p$ -состояний кислорода в поле $6p\text{-Bi}$. Таким образом, перечисленные выше катионы могут быть использованы в качестве стабилизаторов кристаллической структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Добавки оксидов свинца, олова, сурьмы практически не изменяют зонную структуру чистого $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так как положение s -уровня данных элементов практически совпадает с $6s$ -зоной висмута. Примеси этих элементов не изменяют стабильности кубического оксида висмута.

Экспериментальные данные исследования ионной про-

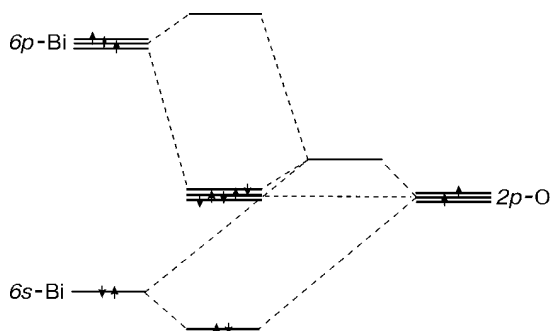


Рис. 5. Схема образования гибридных связей в трехуровневой системе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

водимости $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ показывают ее уменьшение при введении стабилизирующих добавок. Результаты расчетов заселенностей перекрытия связи по методу Хюккеля свидетельствуют об усилении взаимодействия между катионами, вводимыми в структуру, и ионами кислорода. Таким образом, подвижность ионов кислорода падает в стабилизированном $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Проводимость ионных и суперионных проводников определяется наличием достаточно большого количества свободных позиций в кристаллической структуре и малым значением потенциального барьера миграции подвижного иона. В $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеется 28 свободных тригональных позиций из 32 (по модели Виллиса) и 4 октаэдрические пустоты на элементарную ячейку, по которым может осуществляться быстрый транспорт ионов кислорода. Два механизма миграции анионов могут иметь место в флюоритоподобной структуре $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: по граням тетраэдров Bi_4 и через октаэдрические пустоты. Величина, характеризующая энергетику миграции в направлении октаэдрических положений, определялась из первопринципных расчетов как разница полных энергий кристалла с атомом кислорода в нормальном положении и кристалла с дефектом по Френкелю (атом кислорода помещали в октаэдрическую пустоту). Энергия перехода атома кислорода из узла кристаллической решетки в октаэдрическое междоузлие составила 3,06 эВ. Большая величина этой энергии показывает предпочтительность движения иона по тригональным положениям в кубическом $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Исследуя кристаллическую структуру $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, обнаружили интересную особенность. Вдоль кристаллографической оси c наблюдаются туннели диаметром, в несколько раз большим, чем размеры атомов кислорода. Этот факт показывает возможность ионного транспорта по свободным областям кристаллической структуры $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Однако вычисленное значение энергии перескока атома кислорода в туннель оказывается большим (7,01 эВ). Поместить кислород в проводящую область кристалла можно введением оксидов четырехвалентных элементов, но нестабильность данной фазы будет препятствовать допированию $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Таким образом, возможность ионного транспорта в данной модификации исключается.

ВЫВОДЫ

Описанное в данной статье исследование является, вероятно, первой попыткой изучения полиморфизма, стабильности, химической связи и характеристик ионной проводимости модификаций оксида висмута на базе первопринципного расчета электронного строения. Применяемый метод ЛМТО—ПАС — один из самых быстрых, хотя и не самый точный метод расчета зонной структуры. Показано, что, несмотря на ряд ограничений и сложностей, в частности с выбором радиусов атомных сфер и проблем с самосогласованием, точность расчета достаточна высока и воспроизводит полупроводниковый характер полиморфных модификаций оксида висмута. Модель Виллиса точнее описывает зонную структуру $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (появляется запрещенная щель), чем модель Силлена. Появление полупроводниковой щели является следствием сильной гибридизации атомных орбиталей висмута и кислорода при смещении кислорода из центра тетраэдра Bi_4 и статистического распределения кислорода по решетке.

Использование полуэмпирического метода Хюккеля позволило объяснить стабильность и фазовые превращения в системе Bi—O . В ряду $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стабильность уменьшается. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет минимальное значение полной энергии кристаллической структуры (по абсолютной величине) и является метастабильной фазой.

Металлическая связь в трех модификациях оксида висмута оказалась слабой, и основная роль в химическом связывании принадлежит связям Bi—O . Мини-

мальная заселенность перекрывания связи висмут—кислород, полученная из РМХ расчетов, в δ - Bi_2O_3 подтверждает подвижность кислорода в структуре кубического оксида висмута, т.е. высокую ионную проводимость. Исследованы возможные модели проводимости в кубической структуре оксида висмута. Наиболее вероятно движение ионов кислорода по тетраэдрам из атомов висмута, а не по октаэдрическим междоузлиям, как во фторидах щелочноземельных элементов. Потолок заполненной верхней полосы определяется нескомпенсированным антисвязыванием $6s$ - Bi и $2p$ - O . Стабилизация структуры может быть достигнута либо сдвигом уровня Ферми в область меньших энергий (уменьшается антисвязывающий вклад), либо за счет понижения или отсутствия s -состояний стабилизирующих катионов на уровне около $2p$ -состояний кислорода.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 98-03-33188а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sillen L.G.* // Ark. Kemi. Mineral. Geol. – 1937. – **A12**. – P. 1 – 14.
2. *Schumb W.C., Rittner E.S.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1943. – **65**. – P. 1055 – 1060.
3. *Gattow G., Schröder H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1962. – **318**. – P. 176 – 189.
4. *Gattow G., Schütze H.* // Ibid. – 1964. – **328**. – P. 44 – 68.
5. *Levin E.M., Roth R.S.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1964. – **A68**. – P. 189 – 195.
6. *Rao C.N.R., Subba Rao G.V., Ramdas S.* // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**. – P. 672 – 683.
7. *Harwig H.A.* // Z. Anorg. Chem. – 1978. – **444**. – P. 151 – 166.
8. *Harwig H.A., Weenk J.W.* // Ibid. – P. 167 – 177.
9. *Медведева Н.И., Жуков В.П., Губанов В.А.* // ФТТ. – 1990. – **32**. – С. 1865 – 1867.
10. *Gubanov V.A., Medvedeva N.I.* // Physica B. – 1991. – **172**. – P. 285 – 288.
11. *Medvedeva N.I., Zhukov V.P., Novicov D.L. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. – 1996. – **57**. – P. 1243 – 1250.
12. *Жук П.П., Вечер А.А., Самохвал В.В.* // Вест. Белорусск. ун-та. – 1984. – **2**. – С. 8 – 15.
13. *Sulbarao E.C., Maiti H.S.* // Sol. St. Ion. – 1984. – **11**. – P. 317 – 338.
14. *Willis B.T.M.* // Pros. Roy. Soc. A. – 1963. – **274**. – P. 134 – 137.
15. *Andersen O.-K.* // Phys. Rev. B. – 1986. – **34**. – P. 5253 – 5269.
16. *Whangbo M.-H., Hoffman R.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – **100**. – P. 6093 – 6098.
17. *Lambrech W.R.L., Andersen O.-K.* // Phys. Rev. – 1986. – **B34**. – P. 2439 – 2449.
18. *Löwdin P.-O.* // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**. – P. 1396 – 1440.
19. *Жуков В.П.* // ФТТ. – 1996. – **38**. – С. 166 – 175.
20. *Alvarez S.* Tables of parameters for extended Huckel calculations. – Barcelona : Universitat de Barcelona, 1989.
21. *Debies T.R., Rabalais J.W.* // J. Chem. Phys. – 1977. – **20**. – P. 277 – 289.
22. *George J., Pradeep B., Joseph K.S.* // Phys. Status Sol. – 1987. – **A103**. – P. 607 – 615.
23. *Agasiev A.A., Zeinally A.Kh., Alekperov S.J., Guseinov Ya.Yu.* // Mat. Res. Bull. – 1986. – **21**. – P. 765 – 771.

Институт химии твердого тела
УрО РАН
E-mail: NTST@ihim.uran.ru

Статья поступила
13 июля 1998 г.