

Маник О. Н. канд. физ.-мат. наук,^{1,2}
Маник Т. О. канд. физ.-мат. наук,^{1,2}
Билинский-Слотыло В. Р. канд. физ.-мат. наук^{1,2}

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина,
e-mail: anatysh@gmail.com

МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ Bi_2Te_3

Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллах теллуридов висмута. На основе квантовомеханического и квантостатистического подходов проведены расчеты энергии Ферми, эффективных зарядов, эффективных радиусов, а также перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО). Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе теллуридов висмута, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ. 11, Рис. 3, Табл. 1.

Ключевые слова: химическая связь, силовые и энергетические характеристики, энергия Ферми, эффективный заряд, эффективные радиусы, энергия диссоциации, неэквивалентные гибридные орбитали.

Введение

Теллурид висмута среди термоэлектрических материалов считается наиболее изученным.

У него высокие термоэлектрические параметры; путем легирования его можно получить как *n*-, так и *p*-тип. Кроме того, теллурид висмута проще всего приготовить в виде достаточно совершенных монокристаллов. Однако, несмотря на многолетнее изучение его физико-химических свойств ряд существенных вопросов до конца не выяснен. Открытыми остаются вопросы химической связи, а теоретическое осмысливание многочисленных эмпирических зависимостей связано с пересмотром системы сложившихся взглядов на проблему межатомного взаимодействия, т.е. с появлением качественно новых, нестандартных представлений, которые не всегда являются результатом развития существующих теорий, а зачастую отрицают некоторых из них [1].

В связи с этим прогнозирование физико-химических свойств материалов на основе висмута и теллура путем теоретического анализа их электронного строения является актуальной задачей термоэлектрического материаловедения.

Необходимость проведения комплексных исследований вызвана тем, что различные феноменологические подходы основываются на подгонке определенной интерпретационной модели к результатам экспериментальных исследований и не позволяют объединить многочисленные эмпирические зависимости с целью поиска технологических режимов получения материалов с прогнозируемыми свойствами.

Поэтому в настоящей работе была поставлена задача: на основе квантово механического и квантово статистического подходов разработать комплексный метод расчетов параметров электронного строения исследуемых материалов с целью дальнейшего применения полученных результатов при решении технологических задач.

Квантостатистические модели электронного строения Bi и Te

Для решения поставленной задачи необходимо в первую очередь установить взаимосвязь энергетических параметров исходных компонентов (висмута и теллура) с энергией образования (разрушения) химических связей в кристаллах теллуридов висмута. Для этого в приближении модели электронного газа в металле необходимо было найти максимальную энергию электрона, когда рассматриваемый электронный газ находится в основном состоянии.

В основу этой модели положено две идеи: одна заимствована из квантовой механики, другая из квантовой статистики.

Мы начнем с квантово-механической части нашей задачи. Согласно стандартным исходным предположениям в квантовой механике, энергия электронов в металле, имеющем форму куба размером L определяется формулой [2]:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (1)$$

где n_1, n_2, n_3 , – натуральные числа.

Так как в рассматриваемом металле мы должны распределить очень большое число электронов, то необходимо воспользоваться методами квантовой статистики. Обозначим через n расстояние от начала координат до рассматриваемой точки, тогда

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n^2, \quad (2)$$

и можно написать, что число точек первого октанта с целочисленными координатами заключенными между сферами радиуса n и $n+dn$, равно:

$$\frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \frac{\pi}{2} n^2 dn. \quad (3)$$

«Помещая» в каждую из этих точек по два электрона с противоположной ориентацией спинов (в силу принципа Паули), получаем, что между n и $n+dn$ имеются $\pi n^2 dn$ электронов. Учитывая далее, что энергия (1) зависит только от n можно записать:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad dE = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n dn. \quad (4)$$

Число электронов, энергии которых заключены между значениями E и $E+dE$, находим по формуле:

$$dN = \pi n^2 dn = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE. \quad (5)$$

Максимальная энергия электрона, когда электронный газ находится в основном состоянии, определяется полным числом электронов N :

$$N = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE. \quad (6)$$

Если ввести в рассмотрение плотность

$$W = \frac{N}{L^3}, \quad (7)$$

то получим формулы, в которые не входит объем рассматриваемого металла:

$$W = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (8)$$

или

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 W)^{2/3}. \quad (9)$$

Поскольку $W = \rho/m$, где m – масса атома рассматриваемого металла, то формула (8) дает численные значения максимальной энергии электрона, которую называют энергией Ферми электронного газа.

С помощью (8) была рассчитана энергия Ферми висмута и теллура, которые оказались равными:

$$E_F^{Bi} = 2.71241 \text{ eV}, \quad (10)$$

$$E_F^{Te} = 3.47835 \text{ eV}, \quad (11)$$

и в дальнейшем использовались при рассмотрении процессов формирования химических связей в кристаллах теллуридов висмута, анализа диаграмм состояния, фазовых переходов и полиморфных превращений.

Квантовохимические модели электронного строения Bi_2Te_3

Настоящая работа является продолжением начатых в работе [3] исследований квантовохимических моделей и приенения их к решению задач формирования межатомного

взаимодействия в кристаллах $A^V B^{VI}$. Согласно [4], наиболее полезными при поисках решения задачи о связи эффективных радиусов R_u с числом электронов n на орбиталях атомов оказались зависимости $tg\alpha = \Delta \lg R_u / \Delta n$. Взаимосвязь тангенса угла наклона прямолинейных зависимостей логарифма R_u от n исключает возможность произвольного изменения составляемых величин. Хорошее согласование комплекса опытных данных даёт система уравнений [4]:

$$\lg R_{uA}^x = \lg R_{uA}^0 - xtga_A, \quad (12)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + xtga_B, \quad (13)$$

$$\alpha_1 = R_{uA}^x + R_{uB}^{-x}, \quad (14)$$

где $R_{uA(B)}^0$ – радиус атома в невозбужденном состоянии, а x – валентность. Система уравнений (12 – 14) записана в предположении, что абсолютные значения зарядов взаимодействующих атомов равны. При этом сложный процесс перестройки электронных оболочек взаимодействующих атомов сводится к передаче электронов с орбиталей одного на орбитали другого. Поэтому необходимы дополнительные критерии, позволяющие кристаллохимическую систему уравнений (12 – 14) перевести на язык квантовой химии. Согласно [3] для этого необходимо проанализировать зависимость межатомных расстояний от эффективных зарядов: $d_1 = f(z_{ef})$. Изменение значений z_{ef} атомов должно осуществляться так, чтобы обеспечивалось равенство плотностей состояний на границах соответствующих ионов: удаление электронов ($+\Delta q$) или их локализация ($-\Delta q$) на данном направлении связи одинаково изменяет значения зарядов, которые имела данная пара атомов при $d_1 = d_{\min}, z_{ef A(B)} = z_{\min A(B)} + \frac{\Delta q}{2}$.

При таком подходе система (12 – 14) принимает вид:

$$d_1 = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \quad (15)$$

$$\lg R_{uA}^{zA} = \lg R_{uA}^0 - \left(z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2} \right) tga_A \quad (16)$$

$$\lg R_{uB}^{zB} = \lg R_{uB}^0 - \left(z_{\min B} + \frac{\Delta q}{2} \right) tga_B \quad (17)$$

Следует отметить, что функция $d_1 = f(z_{ef})$ в приближении ($x_A = -x_B$) корректна только при $d_1 = d_{\min}$, но этого достаточно чтобы система (15 – 17) решилась при известном d_1 . На этом основывается использование неэквивалентных гибридных орбиталей (НОГ) для описания межатомного взаимодействия в настоящей работе.

Квантовомеханические модели межатомного взаимодействия и энергии диссоциации НГО

Вывод полуэмпирических зависимостей, которые можно использовать для вычисления энергий связей между однородными атомами в размерных молекулярных и кристаллических группировках, является одной из важных задач теории материаловедения. Использование НГО для изучения взаимодействия в соединениях, различающихся по стехиометрии, структуре, типу химической связи и физико-химическим свойствам позволяет перейти к решению задач

прогнозирования в материаловедении. С учетом приведенных выше замечаний в настоящей работе стало возможным описать зависимость энергий связи НГО от межатомных расстояний и электронных конфигураций взаимодействующих атомов одним общим выражением:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{C_1(R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(tg\alpha_A + tg\alpha_B)} \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{uA}^{(i)} R_{uB}^{(i)}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (18)$$

где R_{uA}^0 , d_i , $tg\alpha_A$ – коэффициенты уравнений (12–14); C_1 – коэффициент, отражающий взаимосвязь размерных и энергических характеристик и имеет размерность энергии (эВ); C_2 – отражает тип кристаллической структуры и количественную взаимосвязь между коэффициентами $tg\alpha_{Bi}$, $tg\alpha_{Te}$ и величинами $(\frac{R_{uBi}}{R_{uTe}})$. В отличие от работ [3] и [4] в настоящей работе построение формулы (18) выполнено с учетом того, что числа подобия должны быть безразмерными величинами. Поэтому коэффициент C_2 в формуле (18) является безразмерной величиной и при решении самосогласованной вариационной задачи в первом приближении выбирается равным единице.

Эффективные заряды и эффективные радиусы атомов неэквивалентных химических связей в кристаллах Bi_2Te_3

Вопросы химической связи Bi_2Te_3 достаточно широко дискутировались в литературе [1]. Но несмотря на это до сих пор её характер нельзя считать окончательно установленным.

Кристаллографические данные о соединении Bi_2Te_3 впервые были опубликованные Ланге [5]. Он описывал структуру Bi_2Te_3 как ромбоэдрическую с пространственной группой $D_{3d}^5(R_{3m})$ и параметрами $a_R = 10,43 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 24^\circ 8'$.

Более точные измерения на хорошо отоженных порошках стехиометрического состава приведены в работе [6]. При этом следует отметить работу [7], где было показано, что в неотожженных порошках интенсивность ряда рефлексов ослабляется, причем некоторые из них даже пропадают. Для получения надежных данных необходим отжиг при $T \approx 550^\circ \text{C}$.

Следует также обратить внимания на диаграмму состояния $Bi-Te$ [8]. Это типичная диаграмма систем, образующих химическое соединение. Линии ликвидуса и солидуса пересекаются в точке максимума (конгруэнтная точка, в которой составы расплава и твердой фазы совпадают). Диаграммы этого типа имеют две особенности, имеющие важное значение для технологии.

Одна из них состоит в том, что в химическом соединении могут растворяться исходные компоненты, а другой особенностью рассматриваемых диаграмм является смещение максимума меньше ликвидуса относительно стехиометрического состава. В этом случае при кристаллизации стехиометрического расплава твердая фаза обогащается компонентом, в сторону которого смещает максимум. Твердую фазу стехиометрического состава можно получить кристаллизацией в равновесных условиях расплава с избытком другого компонента или же быстрым охлаждением стехиометрического расплава и гомогенизирующим отжигом.

Как объяснить тот факт, что в химическом соединении могут растворяться исходные компоненты и какова роль отжига в технологических процессах с позиций имеющихся сведений о химической связи?

Согласно имеющимся сведениям, структуру Bi_2Te_3 можно представить в виде набора сложных слоев – квинтетов, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка [1]. Из-за наличия слоистой структуры Bi_2Te_3 легко скалывается по плоскостям (0001) в гексагональной ячейке. Атомы Te в решетке Bi_2Te_3 занимают две существенно различные позиции $Te^{(1)}$ и $Te^{(2)}$. Bi , соответственно, имеет три соседа $Te^{(2)}$ и три $Te^{(1)}$. Длины связей между ними приведены в таблице.

К сожалению, до сих пор нет каких-либо экспериментальных данных относительно распределения электронов по связям внутри квинтета.

Для решения поставленной задачи необходимо было сначала определить максимальную энергию электронного газа в основном состоянии (энергию Ферми) и провести сравнения её с энергией теплового движения ($kT = 0.048$ эВ при 500 К). Поэтому тепловое возбуждение может лишь незначительно изменить распределение электронов по энергиям.

Таблица

Эффективные заряды, эффективные радиусы и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей в кристаллах Bi_2Te_3

$R_U, \Delta q, D_j$ \ Φ_j	$\Phi_1 (Te_1-Te_2)$	$\Phi_2 (Bi-Bi)$	$\Phi_3 (Bi-Te_1)$	$\Phi_4 (Bi-Te_2)$	$\Phi_5 (Bi-Bi)$	$\Phi_6 (Te_1-Te_2)$
$d_j^{эксн} (\text{Å})$	–	–	3.12	3.22	–	3.57
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.88	3.1	3.12	3.22	3.5	3.57
$R_U^{Bi} (\text{Å})$	–	1.55	1.847	1.906	1.75	–
$R_U^{Te} (\text{Å})$	1.439	–	1.273	1.314	–	1.785
R_U^{Bi} / R_U^{Te}	–	–	1.4509	1.4505	–	–
Δq связи Φ_j	0.49	0.32	0.2	0.05	-0.45	-0.625
D_j (эВ)	2.393	2.577	2.27	2.198	2.283	1.929

В то же время оно может существенно повлиять на форму движения отдельных НГО: с повышением температуры происходит увеличение амплитуды колебаний атомов вдоль НГО, а это в свою очередь приводит к появлению прецессионно-вращательного движения отдельных НГО как целого и приводит как к полиморфным превращениям так и к фазовым переходам.

В связи с этим следующим этапом исследований в настоящей работе был расчет межатомных расстояний в Bi_2Te_3 для ближайших соседей. Используя методику разработанную в [9–10] и примененную в работе [11] в настоящей работе был проведен расчет межатомных расстояний $d^{(1)}(Te^{(1)} - Te^{(1)})$, $d^{(2)}(Bi - Bi)$, $d^{(3)}(Bi - Te^{(1)})$, $d^{(4)}(Bi - Te^{(2)})$, $d^{(5)}(Bi - Bi)$, $d^{(6)}(Te^{(1)} - Te^{(1)})$.

Результаты расчетов также приведены в таблице (наряду с экспериментальными данными [1]).

Для установления зависимости эффективных зарядов от межатомных расстояний необходимо было записать систему уравнений (15 – 17) для каждой i -НГО, а затем путем решения обратной задачи по уже известным межатомным расстояниям $d_i (1 \leq i \leq 6)$ находить R_{UBi} , R_{UTe} , Δq .

Результаты расчетов приведены в таблице. Необходимые для составления систем уравнений (15 – 17) R_x , $\text{tg}\alpha_{Bi}$ и $\text{tg}\alpha_{Te}$ были найдены по методике [4]. В результате проведенных расчетов были получены численные значения: $R_{Bi}^o = 1.63\text{\AA}$; $R_{Te}^o = 1.57\text{\AA}$; $\text{tg}\alpha_{Bi} = 0.068$; $\text{tg}\alpha_{Te} = 0.076$.

С целью корректного использования формализма метода НГО в численных расчетах в настоящей работе была построена диаграмма $d_i = f(x)$ на рис. 1. приведена зависимость межатомных расстояний d_i связей $\varphi_i(Bi_x-Te_x)$ (в ангстремах) от эффективных зарядов x в диапазоне $-4 \leq x \leq 4$. Как следует из приведенных результатов минимум на этой зависимости реализуется при $d_{\min} = 3.2\text{\AA}$, что превышает реальные межатомные расстояния d_1 ; d_2 ; d_3 , приведенные в таблице. Все это привело к необходимости провести перерасчет эффективных зарядов Δq для каждой связи.

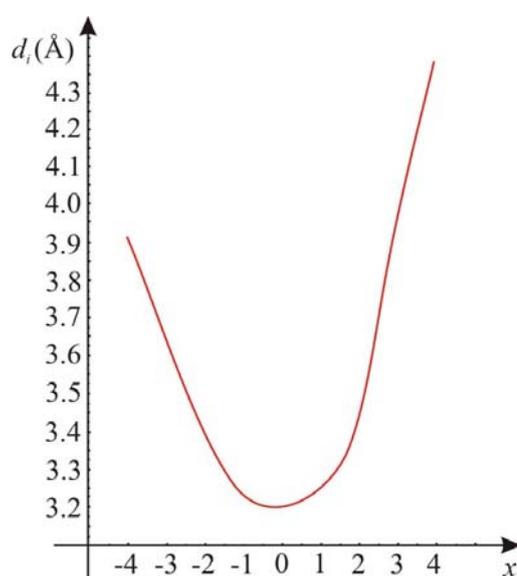


Рис. 1. Зависимость межатомных расстояний d_i от эффективных зарядов x Bi Te связи $\varphi_i(Bi_xTe_x)$

Далее с учетом вышеуказанных замечаний были рассчитаны R_U^{Bi} , R_U^{Te} и Δq для неэквивалентных гибридных орбиталей $1 \leq i \leq 6$.

Таким образом в результате учета квантово механической и квантово статической интерпретации эмпирического материала в едином количественном методе расчета параметров электронного строения в настоящей работе стало возможным описать зависимость энергий связи НГО от длин и электронных конфигураций атомов Bi_2Te_3 одним общим выраженным. В результате проведенных расчетов, согласно (18) были получены численные значения энергии связей НГО в кристаллах Bi_2Te_3 .

Результаты расчетов эффективных радиусов R_U^{Bi} , R_U^{Te} , перераспределения электронной плотности Δq_i , энергии диссоциации D_i приведены в таблице. С целью расширения возможностей применения формулы (18) для решения задач полиморфных превращений, фазовых переходов, условий термической обработки получаемых материалов в настоящей работе приведе

зависимости энергий диссоциации от атомных энергетических характеристик (отражаемых в коэффициенте c_1) рис. 2 и параметров чисел подобия (отражаемых в коэффициенте c_2) рис. 3.

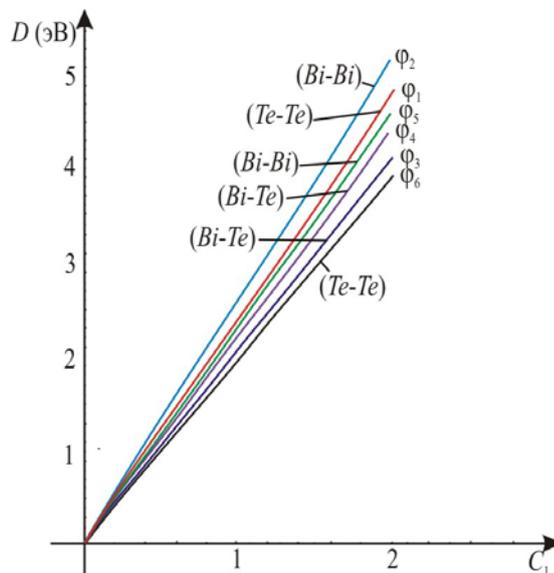


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации НГО от атомных энергетических характеристик c_1

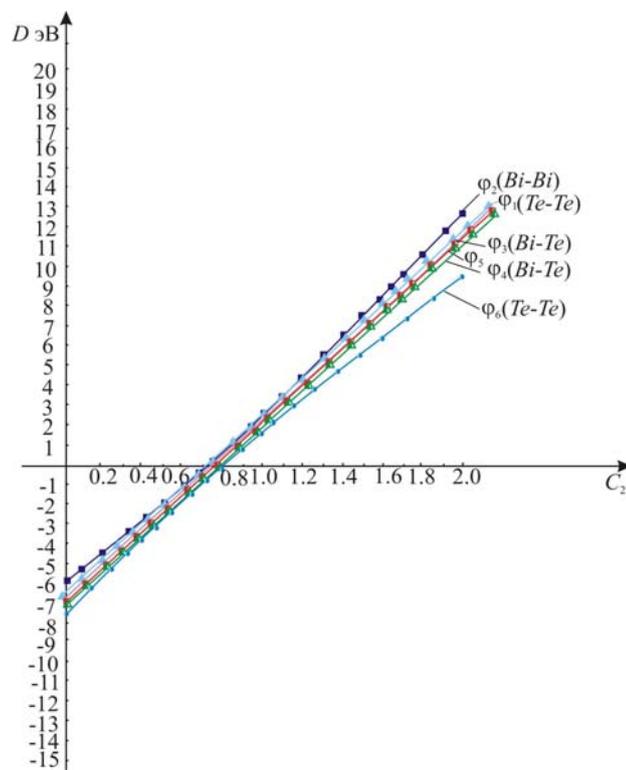


Рис. 3. Зависимость энергии диссоциации НГО от параметров чисел подобия c_2

Анализ этих зависимостей позволяет установить взаимосвязь физико-химических свойств получаемого материала с выбором исходных компонентов и технологических приемов синтеза новых термоэлектрических материалов на основе телурида висмута.

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов показал, что приведенные в работе зависимости можно использовать не только для расчетов энергии связей отдельных НГО в кристаллах Bi_2Te_3 , но и для разработки технологических режимов получения новых материалов системы $Bi-Te$ с прогнозируемыми набором свойств. Полученные в работе результаты согласуются с приведенными в [1] результатами исследований диаграмм состояния стабильного и метастабильного равновесия, уточняют возможности фазовых переходов и полиморфных превращений при формировании физико-химических свойств получаемых материалов.

Выводы

1. На основе комплексного подхода разработана методика применения формализма неэквивалентных гибридных орбиталей для расчетов межатомного взаимодействия в кристаллах Bi_2Te_3 .
2. Проведены расчеты перераспределения электронной плотности на НГО, которое сопровождается уходом электронов на другие направления межатомного взаимодействия, т.е. она становится донорной ($+\Delta q$) или акцепторной ($-\Delta q$).
3. С учетом квантовомеханической и кванвостатической интерпретации эмпирического материала разработана методика и проведены расчеты энергии разрыва неэквивалентных химических связей в кристаллах Bi_2Te_3 .
4. Полученные в работе результаты согласуются с особенностями диаграммы состояний $Bi-Te$ и могут быть использованы при разработке технологических режимов синтеза новых материалов на основе Bi_2Te_3 .

Литература

1. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. – М: Наука, 1972. – 320 с.
2. Флюгге З. Задачи по квантовой механике / З. Флюгге. – М.: Мир, Т 1974. – 317 с.
3. Маник О. Н. Особенности электронного строения гибридных орбиталей и межатомного взаимодействия в кристаллах антимонида кадмия. / О.Н. Маник, Т. О. Маник, В. Р. Билинский-Слотыло. // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С. 63–71.
4. Приходько Э. В. О взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения / Э. В. Приходько. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1991. – №2 – С. 1–4.
5. Lange P. W. Naturwiss / P. Lange., 1939. – 133 с. – (27).
6. M. H. Francombe. Brit. J. Appl. Phys. 9, 415 (1958).
7. R. Sato, J. Phys. Soc. (Japan) 18, 1344 (1963).
8. Н. Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина ЖНХ 3, 659 (1958).
9. Молекулярная модель и химическая связь теллура / А. А.Ащеулов, О. Н. Маник, Т. О. Маник,

- В. Р. Билинский-Слотыло. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – №5. – С. 46 – 50.
10. Особенности химической связи теллура / А. Ащеулов, О. Н. Маник, Т. А. Маник, Т. А. Билинский-Слотыло. // Физика и химия твердого тела.– 2011. – №2 – С. 389 – 394.
11. А. А. Ащеулов, О. Н. Маник, Т. А. Маник, В. Г. Билинский-Слотыло. Процесс получения монокристаллов теллура. // Пат. 60529 Украина, МПК СЗОВ 11/00, СЗОВ 29/30; заявник і власник патенту ЧНУ. – №4201013451; заяв. 12.11.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. №12.

Поступила в редакцию 19.07.2017

O.M. Manik, *Candidate Phys.-math. Sciences*
T.O. Manyk, *Candidate Phys.-math. Sciences*
V.R. Bilinsky-Slotylo, *Candidate Phys.-math. Sciences*

Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: anatykh@gmail.com

MODELS OF CHEMICAL BONDING IN Bi_2Te_3

A complex approach has been developed for calculating the electronic structure parameters of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry bismuth telluride crystals. On the basis of quantum mechanical and quantum statistical approaches, calculations of the Fermi energy, effective charges, effective radii, as well as redistribution of electron density and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) are performed. The obtained results can be used in the development of technological modes for the production of new materials based on bismuth tellurides, which have high sensitivity, stability, and characteristics identity, especially necessary for thermal converters of metrological application. Bibl. 11, Fig. 3, Table 1.

Key words: chemical bond, force and energy characteristics, Fermi energy, effective charges, effective radii, dissociation energy, nonequivalent hybrid orbitals.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov V.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Z.Flugge (1974). *Zadachi po kvantovoi mekhanike, T.2* [Problems on quantum mechanics Vol.2]. Moscow: Mir.
3. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Osobennosti elektronnoy stroeniya gibridnykh orbitalei i mezhatomnogo vzaimodeystviya v kristallakh antimonida kadmiya [Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 5, 63 – 71 [in Russian].

4. Prikhodko E.V. (1991). O vzaimosviasi termodinamicheskikh kharakteristik ionov s parametrami ikh elektronnoho stroieniia [On the relationship between thermodynamic properties of ions and parameters of their electronic structure]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaia metallurgii – Izvestiia. Ferrous Metallurgy*, 2, 1–4 [in Russian].
5. Lange P.W. (1939) *Naturwiss.*, 27, 133.
6. Francombe M.H. (1958). *Brit. J. Appl. Phys.*, 9, 415.
7. Sato R. (1963). *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1344.
8. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F. (1958). *Zhurnal neorganicheskoi khimii - Russian J. of Inorganic Chemistry*, 3, 659 [in Russian].
9. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2010). Molekuliarnaia model i khimichskaia sviaz tellura [Molecular model and chemical bond of tellurium]. *Tekhnologii i konstruirovaniie v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50 [in Russian].
10. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2011). Osoblyvosti khimichnoho zviazku teluru [Peculiarities of chemical bonding in tellurium]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 12(2), 389 – 394 [in Ukrainian].
11. Patent of UA 60529. Process of preparation of tellurium single crystals. A.A.Ashcheulov, O.N.Manik, T.O.Manik, V.R.Bilinsky-Slotylo.

Submitted 19.07.17