

18,12

# Вклад $\pi$ -связей в эффективные заряды, энергию когезии и силовые константы графеноподобных соединений

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2015 г.

В окончательной редакции 29 июня 2015 г.)

Для 14 двумерных гексагональных соединений IV–IV и III–V методом связывающих орбиталей Харрисона получены аналитические выражения для вклада  $\pi$ -взаимодействия в полярность межатомных связей, эффективные атомные и динамические поперечные заряды и их зависимости от деформации, энергии связи и когезии, центральные и нецентральные силовые константы.

## 1. Введение

Уникальные свойства графена [1] вызвали интерес к другим возможным двумерным (2D) соединениям, (см. обзорные статьи [2–5] и ссылки, приведенные там). Среди таковых выделяются 2D-аналоги тетраэдрических полупроводников  $A_N B_{8-N}$  — графеноподобные структуры IV–IV, III–V, свойства которых исследовались в работах [6–14]. В этих работах путем расчетов в рамках различных вариантов метода функционала плотности было показано, что такие графеноподобные соединения (ГПС) энергетически устойчивы, т.е. теоретически могут существовать, хотя до сих пор еще не реализованы практически.

В работах [15,16] мы рассмотрели упругие и диэлектрические характеристики двумерных соединений  $A_N B_{8-N}$ , используя метод связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [17–20], включающий в качестве исходных параметров только межатомные расстояния  $d$  и энергии  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  атомных  $s$ - и  $p$ -уровней. При этом, однако, учитывались только  $\sigma$ -связи, образованные  $sp^2$ -орбиталями, что соответствует чисто двумерной плоской структуре. Возможность присутствия построенных на  $sp^3$ -орбиталях  $\sigma$ -связей, приводящая к образованию реконструированной („измятой“, не плоской) гексагональной структуры [6,10,11–13], а также вероятность образования тетрагональной структуры [11–13] в соединениях III–V (см. далее), нами не рассматривалась. Здесь мы обсудим эти обстоятельства, но главная цель работы состоит в том, чтобы выяснить, как учет  $\pi$ -связей влияет на различные физические характеристики ГПС  $A_N B_{8-N}$ .

## 2. Полярность $\sigma$ - и $\pi$ -связей

Важными характеристиками МСО являются ковалентность  $\alpha_c$  и полярность  $\alpha_p$  связи  $AB$ , определяемые как  $\alpha_c = V_2/R$  и  $\alpha_p = V_3/R$ , где  $R = (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$  ( $\alpha_c^2 + \alpha_p^2 = 1$ ), ковалентная энергия  $V_2 = \eta_2 \hbar^2 / md^2$  ( $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m$  — мас-

са свободного электрона,  $\eta_2 = 3.26$  и  $3.22$  для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации [18,20]), полярная энергия  $V_3 = |\varepsilon_h^A - \varepsilon_h^B|/2$  (энергия гибридной орбитали  $\varepsilon_h^k = (\varepsilon_s + k\varepsilon_p)/(k+1)$  для случая  $sp^k$ -гибридизации). Значения  $\alpha_c$  и  $\alpha_p$  определяют распределение электронной плотности вдоль связи  $AB$ : для одной  $\sigma$ -связи доля электронов, относящейся к катиону  $A$ , есть  $1 - \alpha_p$ , аниону  $B$  принадлежат  $1 + \alpha_p$  электронов. В табл. 1 и 2 приведены значения полярности  $\sigma$ -связей, образованной  $sp^2$ -орбиталями, что соответствует чисто двумерной плоской структуре (flat structure—FS). Здесь и ниже значения межатомных расстояний  $d$  брались из работ [6,10], энергии  $s$ - и  $p$ -состояний — из таблиц Манна [19,20].

Имеются, однако, теоретические работы (см., например, [6,10,11–13]), в которых установлено, что некоторые III–V соединения имеют не плоскую, а определенным образом перестроенную структуру, где атомы, чередуясь, располагаются не в одной, а в двух достаточно близко (по сравнению с  $d$ ) расположенных плоскостях. Такую структуру иногда называют измятой (rumpling, buckling), но по-прежнему считают как бы двумерной. При этом вместо  $sp^2$ -гибридизации логично ввести суперпозицию  $sp^2$ - и  $sp^3$ -орбиталей. В настоящей работе мы для простоты рассмотрим предельный случай измятой структуры, а именно тетраэдрическую структуру (TS), которой отвечают  $\sigma$ -связи, образованные

**Таблица 1.** Гексагональные 2D-соединения IV–IV и II–VI: полярности связей и эффективные заряды

Соединение	SiC	GeC	GeSi	ZnS	ZnSe
$\alpha_p, \sigma, FS$	0.24	0.25	0	0.71	0.68
$\alpha_p, \sigma, TS$	0.24	0.25	0.01	0.68	0.65
$\tilde{\alpha}_p, \pi$	0.89	0.91	0.24	0.99	0.99
$\tilde{\delta}_p$	0.45	0.47	0	0.70	0.72
$\tilde{\delta}_p^*$	0.64	0.59	0.27	0.12	0.15
$Z_C^*, FS$	1.48	1.54	0.14	1.10	1.00
$e_T^*, FS$	2.48	2.54	0.28	1.16	1.08
$e_T^*, 3D$ -эксперимент [17]	2.57	—	—	2.15	2.03

**Таблица 2.** Гексагональные 2D-соединения III–V: полярности связей и эффективные заряды

Соединение	BN	BP	BA <sub>s</sub>	AlN	AlP	AlAs	GaN	GaP	GaAs
$\alpha_p, \sigma, \text{FS}$	0.32	0.18	0.16	0.56	0.49	0.47	0.57	0.46	0.44
$\alpha_p, \sigma, \text{TS}$	0.29	0.16	0.13	0.54	0.46	0.44	0.55	0.43	0.41
$\bar{\alpha}_p, \pi$	0.90	0.57	0.35	0.98	0.96	0.96	0.98	0.96	0.95
$\delta_p$	0.58	0.35	0.31	0.77	0.74	0.73	0.77	0.73	0.71
$\bar{\delta}_p$	0.62	0.66	0.40	0.23	0.60	0.39	0.20	0.36	0.42
$Z_C^*, \text{FS}$	0.72	-0.08	-0.39	1.62	1.25	1.29	1.65	1.27	1.19
$e_T^*, \text{FS}$	1.90	0.78	0.28	2.89	2.66	2.58	2.91	2.55	2.47
$e_T^*, \text{3D-эксперимент [17]}$	2.47	—	—	2.75	2.28	2.3	3.2	2.04	2.16

$sp^3$ -гибридами. Значения полярностей связей для ГПС с такой структурой приведены в табл. 1 и 2. Сравнение полярностей  $\sigma$ -связей  $\alpha_p$  показывает, что их значения для FS- и TS-структур достаточно близки, что связано с малым различием параметров  $\eta_2$  для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -орбиталей. На этом же основании мы не рассматриваем здесь возможную тетрагональную структуру соединений III–V [11–13] и в дальнейшем приводим только результаты для ГПС, расположенных в плоскости  $(x, y)$ .

Рассмотрим теперь  $\pi$ -связи, образованные  $p_z$ -орбиталями ближайших соседей, и введем характеризующие их ковалентность  $\bar{\alpha}_c = \bar{V}_2/\bar{R}$  и полярность  $\bar{\alpha}_p = \bar{V}_3/\bar{R}$ , где  $\bar{R} = (\bar{V}_2^2 + \bar{V}_3^2)^{1/2}$ ,  $\bar{V}_2 = \eta_{pp\pi}(\hbar^2/md^2)$ ,  $\eta_{pp\pi} = 0.63$  [18] и  $\bar{V}_3 = |\epsilon_p^A - \epsilon_p^B|/2$ . Отметим, что значения  $\bar{\alpha}_p$ , одинаковые для FS- и TS-структур, приведены в табл. 1 и 2. Полярности  $\pi$ -связей  $\bar{\alpha}_p$  значительно превосходят соответствующие значения  $\alpha_p$  для  $\sigma$ -связей, что, в первую очередь,

объясняется малой величиной параметра  $\eta_{pp\pi}$  по сравнению с  $\eta_2$ . Если вообще пренебречь  $\pi$ -взаимодействием, получим  $\bar{\alpha}_p = 1$ .

Перейдем к исследованию влияния деформации на ковалентность и полярность связи. Рассмотрим для начала, как на величины  $\alpha_c$  и  $\alpha_p$  влияют всестороннее растяжение или сжатие в плоскости  $(x, y)$ . Так как такая деформация изменяет только длину связи, оставляя углы между связями неизменными, рассмотрим зависимость  $\partial\alpha_{c,p}/\partial d$ . Введем относительные параметры  $\delta_{c,p}$ , определив их как

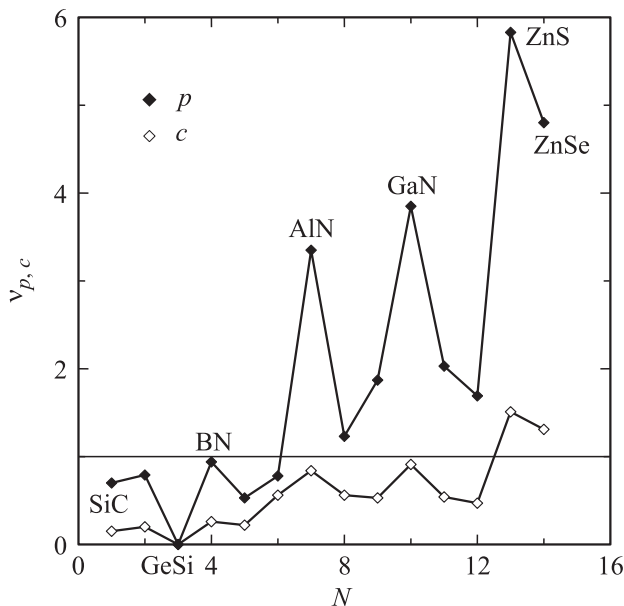
$$\delta_c = d_0 \left( \frac{\partial\alpha_c}{\partial d} \right)_{d_0} = -2\alpha_c\alpha_p^2,$$

$$\delta_p = d_0 \left( \frac{\partial\alpha_p}{\partial d} \right)_{d_0} = 2\alpha_p\alpha_c^2, \quad (1)$$

где  $d_0$  есть равновесное значение  $d$  (далее в конечных выражениях индекс 0 будем, как правило, опускать). Так как  $\delta_c < 0$  и  $\delta_p > 0$  растяжение связи увеличивает ее полярность и снижает ковалентность. При этом максимум распределения электронной плотности смещается к аниону. Легко показать, что максимальные значения функций  $|\delta_c(\alpha_c)|$  и  $\delta_p(\alpha_p)$ , равные  $|\delta_c^{\max}| = \delta_p^{\max} = 4/3\sqrt{3}$ , реализуются при  $\alpha_c^* = \alpha_p^* = 1/\sqrt{3}$ . Выражения (1) справедливы и для реакции  $\pi$ -связей на изменения их длины: заменив в (1) величины  $\alpha_{c,p}$  на  $\bar{\alpha}_{c,p}$ , получим  $\bar{\delta}_c$  и  $\bar{\delta}_p$ .

Как следует из табл. 1 и 2, наибольшими значениями  $\delta_p$  обладают соединения Al и Ga и Zn, а наименьшим (нулевым) — GeSi. Максимальными значениями  $\bar{\delta}_p$  характеризуются карбиды Si и Ge, фосфиды B и Al и BN, минимальными — соединения Zn. На рис. 1 представлены значения отношения  $v_{p(c)} = \delta_{p(c)}/\bar{\delta}_{p(c)}$  для структур FS, которые понадобятся нам в дальнейшем.

Рассмотрим теперь, как на величины  $\alpha_c$  и  $\alpha_p$  влияют чисто сдвиговые деформации. В МСО таким деформациям отвечает жесткий поворот трех  $sp^2$ -орбиталей в плоскости 2D-листа относительно оси  $z$ , перпендикулярной листу и проходящей через рассматриваемый атом. Если угол разориентации двух орбиталей, образующих  $\sigma$ -связь, равен  $\vartheta$ , то изменение ковалентной энергии  $\Delta V_2 = -\lambda V_2 \vartheta^2$  [17,18,20], причем для FS-структур



**Рис. 1.** Отношения  $v_{p(c)} = \delta_{p(c)}/\bar{\delta}_{p(c)}$  ( $c$ ) для ГПС.  $N$ : 1 — SiC, 2 — GeC, 3 — GeSi, 4 — BN, 5 — BP, 6 — BA<sub>s</sub>, 7 — AlN, 8 — AlP, 9 — AlAs, 10 — GaN, 11 — GaP, 12 — GaAs, 13 — ZnS, 14 — ZnSe.

$\lambda = 0.66$  [21],<sup>1</sup> а для TS-структур  $\lambda = 0.88$  [18,20]. Тогда легко показать, что

$$\begin{aligned} \tau_c &= \left( \frac{\partial^2 \alpha_c}{\partial \vartheta^2} \right)_0 = -2\lambda \alpha_c \alpha_p^2, \\ \tau_p &= \left( \frac{\partial^2 \alpha_p}{\partial \vartheta^2} \right)_0 = 2\lambda \alpha_p \alpha_c^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где индекс 0 означает отсутствие разориентации орбиталей. Таким образом,  $\tau_c = \lambda \delta_c$  и  $\tau_p = \lambda \delta_p$ . Легко показать, что для  $\pi$ -связей  $\bar{\tau}_{c,p} = (\partial^2 \alpha_{c,p} / \partial \vartheta^2)_0 = 0$ , так как вращение  $p_z$ -орбиталей вокруг оси  $z$  не изменяет энергии  $\pi$ -связи.

### 3. Эффективный атомный заряд

Для тетраэдрических полупроводников в рамках МСО эффективный атомный заряд катиона (аниона) равен  $Z_{C(A)}^* = Z_{C(A)} = 4 \pm 4\alpha_p$ , где  $Z_{C(A)}$  — номер столбца периодической системы, к которому принадлежит катион (анион). В случае ГПС следует записать

$$Z_{C(A)}^* = Z_{C(A)} - 4 \pm 3\alpha_p \pm \bar{\alpha}_p, \quad (3)$$

где, как и выше,  $\alpha_p$  и  $\bar{\alpha}_p$  отвечают  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям. Здесь учтено, что на три  $\pi$ -связи приходится только одна электронная пара (резонансная связь по Полингу (см. подробнее [18]).

Значения  $Z_C^*$  приведены в табл. 1 и 2, откуда следует, что значения эффективных зарядов атомов ГПС несколько превосходят (в среднем) величины атомных зарядов соответствующих объемных соединений [17] (см. табл. 9.4). Отметим, что  $Z_C^* < 0$  как для двумерных, так и для объемных соединений ВР и ВАс.

Зависимость эффективного атомного заряда от изменения длины связи равна

$$\xi_{C(A)} = \left( \frac{\partial Z_{C(A)}^*}{\partial d} \right)_{d_0} = \pm 3\delta_p \pm \bar{\delta}_p. \quad (5)$$

Отсюда следует, что с растяжением связей величины зарядов катиона и аниона растут. Результаты расчета  $\xi_C$  представлены на рис. 2. Как следует из рис. 2, наименьшими значениями  $\xi_C$  обладают соединения GeSi и ВАс, что определяется малой полярностью связей; наибольшим значениям  $\xi_C$  отвечают соединения Al, затем по степени убывания следуют соединения Ga, Zn и С. Из выражения (5) и рис. 1 следует, что вклады  $\sigma$ -связей значительно превосходят вклады  $\pi$ -связей для ГПС алюминия, галлия и цинка. Для соединений бора и IV–IV вклады  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей сравнимы по величине.

<sup>1</sup> Отметим, что в работе [21] мы рассматривали только  $\sigma$ -связи, образованные  $sp^2$ -орбиталями. Поворот тройки таких орбиталей, принадлежащих одному атому, приводит к разориентации на угол  $\vartheta$  орбиталей ближайших соседей, образующих  $\sigma$ -связи, но не затрагивает  $\pi$ -связи. Таким образом, матричный элемент  $V_{pp\pi}$  остается неизменным. Следовательно, учет  $\pi$ -связей не меняет значения  $\lambda$ , вычисленного в работе [21].

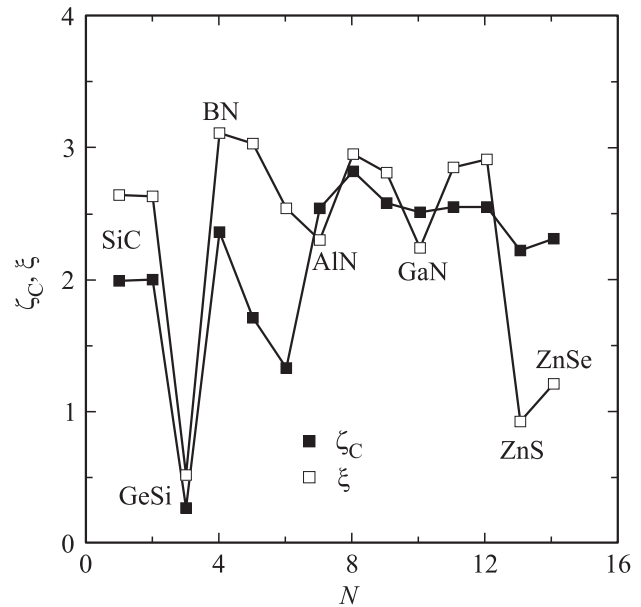


Рис. 2. Значения функций  $\xi_C$  и  $\xi$ . Нумерация ГПС та же, что и на рис. 1.

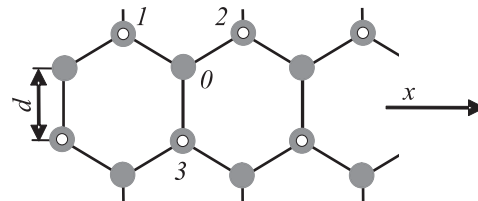


Рис. 3. Кристаллическая структура ГПС.

В случае угловой разориентации орбиталей, образующих  $\sigma$ -связь, аналогично (3) получим

$$\left( \frac{\partial^2 Z_{C(A)}^*}{\partial \vartheta^2} \right)_0 = \pm 3\lambda \delta_p, \quad (6)$$

где учтено, что  $\bar{\tau}_p = 0$ . Характер изменений этой производной в ряду ГПС легко усмотреть из табл. 1 и 2.

Перейдем к изучению влияния одноосных деформаций на эффективный атомный заряд. Будем следовать работе [21] и рассмотрим растяжение структуры, изображенной на рис. 3, вдоль оси  $x$ , полагая, что атомы с координатами  $x_i$  испытывают смещения  $u_i = \varepsilon x_i$ , где  $\varepsilon$  — постоянная деформация. Предположим, что „светлые“ атомы 1 и 2 смещаются в противоположные стороны и те же смещения испытывают ближайшие „темные“ соседи атома 3, находящиеся на рис. 3 ниже атома 3. При этом атомы 0 и 3 горизонтальных смещений не испытывают, но вследствие растяжения смещаются вертикально (атом 0 вверх, атом 3 вниз) на величину  $v = \varepsilon \xi d/2$ , где  $\xi$  — параметр относительных смещений Клейнмана. Можно показать [21], что при такой деформации растяжение связей 01 и 02

равно  $\Delta d^{(1)} = \varepsilon[u(\sqrt{3}/2) - v/2] = (\varepsilon d/4)(3 - \xi)$ , а растяжение связи  $O3$  есть  $\Delta d^{(2)} = v$ . С учетом (1) изменение полярности  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей равно соответственно  $\Delta\alpha_p^{(1,2)} = \delta_p(\Delta d^{(1,2)}/d)$  и  $\Delta\bar{\alpha}_p^{(1,2)} = \bar{\delta}_p(\Delta d^{(1,2)}/d)$ . Вызванное деформацией относительное смещение атомов  $O$  и  $3$ , которые для определенности будем считать катионом и анионом, эквивалентно затравочному дипольному моменту, пропорциональному  $Z_C^* \varepsilon \xi d$ . Однако вследствие растяжения связей  $O1$  и  $O2$  их полярность возрастает, что приводит к увеличению заряда  $Z_C^*$ . Пренебрегая, как и в [17],<sup>2</sup> разориентацией образующих  $\sigma$ -связь орбиталей, получим выражение для эффективного атомного заряда при растяжении вдоль оси в виде

$$\tilde{Z}_{CX}^* = Z_C^* + \left( \delta_p + \frac{1}{3} \bar{\delta}_p \right) \frac{3 - \xi}{2\xi}, \quad (7)$$

где вновь учтен резонансный характер  $\pi$ -связей в ГПС.

Рассмотрим теперь растяжение вдоль оси  $y$ , совпадающей с направлением связи  $3O$ , характеризующееся смещениями  $v_i = \varepsilon y_i$ . Легко показать [21], что в  $v^{(1)} = \varepsilon d/2$  и направлено вверх для атомов  $1$  и  $2$ ,  $v^{(2)} = \varepsilon d$  и направлено вниз для атома  $3$ . При этом удлинение связей  $O1$  и  $O2$  равно  $\Delta d^{(1)} = \varepsilon d/4$ , удлинение связи  $O3$  есть  $\Delta d^{(2)} = \varepsilon d$ . Отсюда находим

$$\tilde{Z}_{CY}^* = Z_C^* + \frac{1}{2} \left( \delta_p + \frac{1}{3} \bar{\delta}_p \right). \quad (8)$$

Если полностью пренебречь угловыми деформациями, то параметр Клейнмана  $\xi = 1$ . Для графена, силицена и германена с учетом нецентральных сил имеем  $\xi = (1 - \lambda)/(1 + \lambda)$ , откуда получаем  $\xi = 0.2$  [21]. Следует отметить, однако, что при нахождении параметра  $\xi$  путем минимизации упругой энергии в [17,20,21] допускается известная непоследовательность: при записи упругой энергии рассматриваются изменения углов между  $sp^3$ - или  $sp^2$ -орбиталями, принадлежащими одному атому, тогда как при расчете  $\lambda$  эти углы считаются неизменными, а деформация сводится к разориентации орбиталей, принадлежащих ближайшим соседям. Не усложняя на данном этапе задачу, будем просто считать установленным, что изменения атомных зарядов под действием одноосных деформаций  $\Delta Z_{CX}^* = (\tilde{Z}_{CX}^* - Z_C^*)$  и  $\Delta Z_{CY}^* = (\tilde{Z}_{CY}^* - Z_C^*)$  пропорциональны  $(v + 1/3)$ , причем  $\Delta Z_{CX}^* > \Delta Z_{CY}^*$ . Таким образом, из выражений (7), (8) и рис. 1 следует, что соотношение деформационных вкладов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей такое же, как и в случае  $\xi_C$ .

#### 4. Динамический поперечный заряд

Перейдем к расчету динамического поперечного заряда  $e_T^*$  (или эффективного заряда Борна), определяющего

<sup>2</sup> Здесь имеется в виду, что при рассмотрении задач о перераспределении электронной плотности под действием деформации в [17] учитывается явно только центральное взаимодействие, всегда превосходящее по величине взаимодействие нецентральное. Вклад нецентральных сил, однако, учитывается в параметре Клейнмана.

различие продольной  $\omega_{LO}$  и поперечной  $\omega_{TO}$  оптических частот в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна [17,20]. Этот заряд называется поперечным, так как определяет связь между поперечными колебаниями решетки и световыми волнами.

Рассмотрим взаимное смещение  $u$  подрешеток „темных“ и „светлых“ атомов вдоль оси  $x$  (рис. 3). Если бы при таком смещении отсутствовал перенос заряда, вызванный деформацией связей, то возникшая поляризация была бы пропорциональна  $Z_C^* u$ , а заряд  $e_T^*$  был бы равен заряду  $Z_C^*$ . Учет деформации связей, однако, увеличивает значение заряда. Действительно, смещение уменьшает длину связи  $O2$  и увеличивает длину связи  $O1$  на величину  $\Delta d = u\sqrt{3}/2$ . В соответствии с (1) растяжение связи увеличивает ее полярность, а сжатие уменьшает. Изменение полярности  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в обоих случаях равно соответственно  $\Delta\alpha_p = \delta_p(u\sqrt{3}/2d)$  и  $\Delta\bar{\alpha}_p = \bar{\delta}_p(u\sqrt{3}/2d)$ . Если атом  $O$  является катионом, то можно считать, что части  $\Delta\alpha_p$  и  $\Delta\bar{\alpha}_p/3$  соответственно  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов аниона  $2$  переходят на него. Одновременно та же часть электронов с катиона  $O$  переходит на анион  $1$ . Таким образом, имеет место перенос  $\Delta\alpha_p$  электронов с аниона  $2$  на анион  $1$ , расстояние между которыми  $a_{12} = d\sqrt{3}$ . Возникает диполь, величина которого пропорциональна  $(\Delta\alpha_p + \Delta\bar{\alpha}_p/3)a_{12}$ . Этот дипольный момент складывается с дипольным моментом, возникающим от смещения катиона  $O$  как целого. Учтем далее, что вертикальные дипольные моменты взаимно компенсируются, так как деформацией связи  $O3$  можно пренебречь. Тогда получим

$$e_T^* = Z_C^* + \frac{3}{2} \left( \delta_p + \frac{1}{3} \bar{\delta}_p \right), \quad (9)$$

откуда следует, что  $e_T^* = Z_C^* + \xi_C/2$ . Так как  $(e_T^* - Z_C^*) \propto (v + \frac{1}{3})$ , из выражения (9) и рис. 1 следует, что соотношение деформационных вкладов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей такое же, как и в случае атомного эффективного заряда (см. (7) и (8)).

Легко показать, что при смещении  $v$  катиона  $O$  вдоль оси  $y$  также получим выражение (5). Действительно, при этом имеет место растяжение связи  $3O$  на  $v$ , сжатие связей  $O1$  и  $O2$  на  $v/2$ , а перенос заряда осуществляется на расстояние  $3d/2$ . Можно показать также, что, как и в случае тетраэдрических кристаллов [17], разориентации  $sp^2$ -орбиталей рассматриваемых атомов не приводят к возникновению дипольного момента. Отметим, что при смещении атома перпендикулярно плоскости ГПС асимметрии зарядов у ближайших соседей не возникает, так что  $e_T^* = Z_C^*$ .

Результаты расчета  $e_T^*$  приведены в табл. 1 и 2 и сопоставлены с экспериментальными данными для объемных соединений (см. табл. 9.4 в [17] или [22]). Сопоставление показывает, что, за исключением соединений цинка, вычисленные значения  $e_T^*$  достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Из выражения (9) следует, что  $2(e_T^* - Z_C^*)/3 = \bar{\delta}_p(v + 1/3)$ . Воспользовавшись данными табл. 1 и 2, легко оценить значения  $\Delta Z_{CX}^*$  и  $\Delta Z_{CY}^*$  для ГПС.

Рассмотрим, как изменение длины связи влияет на поперечный заряд, определив параметр

$$\xi = d_0 \left( \frac{\partial e_T^*}{\partial d} \right) = \xi_C + 3\delta_p(1 - 3\alpha_p^2) + \bar{\delta}_p(1 - 3\bar{\alpha}_p^2). \quad (10)$$

Результаты расчета  $\xi$  представлены на рис. 2, откуда следует, во-первых, что наибольшие значения  $\xi$  имеют BN и BP, а наименьшие — GeSi, ZnS и ZnSe. Во-вторых, наблюдается соответствие между функциями  $\xi_C(N)$  и  $\xi(N)$ , за исключением арсенида бора и нитрида алюминия.

## 5. Энергия связи и силовые константы

Энергию  $E_b$ , приходящуюся на одну  $\sigma$ -связь и одну  $\pi$ -связь, представим в виде

$$E_b = -2R - \frac{2}{\sqrt{3}}\bar{R} - \frac{4}{3}\alpha_c^3 \frac{V_1^2}{V_2} + 2S \left( V_2 + \frac{\bar{V}_2}{\sqrt{3}} \right) + \Delta E_{rep}. \quad (11)$$

Здесь первые два слагаемых представляют выигрыш в энергии при образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей; третье слагаемое описывает металлизацию  $\sigma$ -связи [15], причем  $V_1 = \sqrt{[(V_1^A)^2 + (V_1^B)^2]/2}$  и  $V_1^{A,B} = (\epsilon_p^{A,B} - \epsilon_s^{A,B})/3$ ,<sup>3</sup>  $S$  — интеграл перекрытия. Множитель 2 в первом слагаемом отвечает двухэлектронной  $\sigma$ -связи. Множитель  $2/\sqrt{3}$  во втором слагаемом учитывает резонансный характер  $\pi$ -связи в ГПС, так что необходимо учесть следующее: 1) на три  $\pi$ -связи приходится одна электронная пара, что дает множитель  $2/3$ , 2) эффективный матричный элемент резонансного  $\pi$ -взаимодействия равен  $\sqrt{3}V_{pp\pi}$  (см. подробнее [18]). Последнее слагаемое в выражении (1) отвечает короткодействующему отталкиванию вида  $\Delta E_{rep} = C(d_0/d)^{12}$ , предложенному в [23–25] для тетраэдрических полупроводниковых соединений. Для простоты примем  $C = 0.20$  eV [24,25].

Полагая  $S \propto d^{-1}$  [18,20], из условия равновесия  $(\partial E_b/\partial d)_{d_0} = 0$  получим

$$\begin{aligned} S &= S_\sigma + S_\pi, \\ S_\sigma &= \frac{2\alpha_c}{3(1+\mu)} \left( 1 - 6 \frac{C}{\alpha_c V_2} - \frac{2}{3} \alpha_c^2 (1 - 3\alpha_p^2) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right), \\ S_\pi &= \frac{2\mu\bar{\alpha}_c}{3(1+\mu)}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $S_\sigma$  и  $S_\pi$  — интегралы перекрытия для  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей,  $\mu = \bar{V}_2/V_2\sqrt{3} = \eta_{pp\pi}/\eta_2\sqrt{3}$ . Значения  $S_\sigma$  и  $S_\pi$  представлены на рис. 4.

<sup>3</sup> В МСО поправка на металлизацию рассматривается по теории возмущений в предположении  $(V_1/R) \ll 1$ . Поэтому в [15] и более ранних работах мы использовали те же матричные элементы  $V_1^{A,B}$ , что и для тетраэдрических кристаллов. Здесь  $V_1^{A,B}$  учитываются точно, но во внимание принимается только металлизация  $\sigma$ -связей.

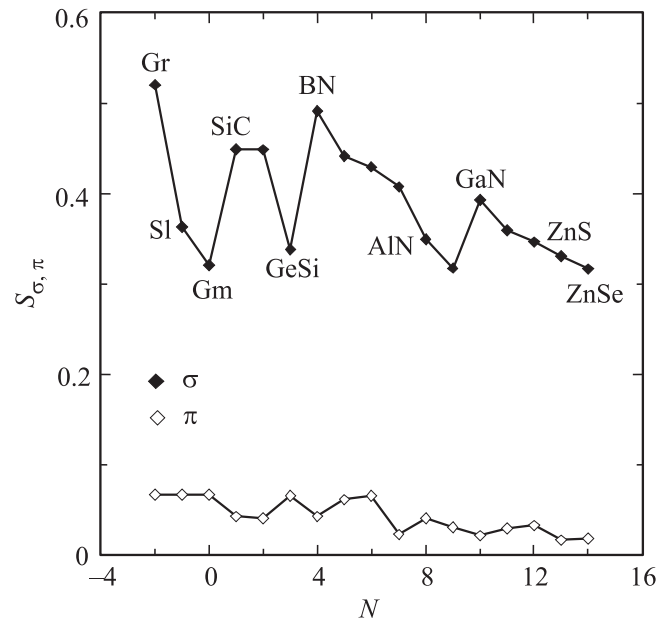


Рис. 4. Интегралы перекрытия  $S_\sigma$  и  $S_\pi$  для  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей.  $N$ :  $-2$  — графен (Gr),  $-1$  — силицен (Si),  $0$  — германен (Gm); остальные номера те же, что и на рис. 1.

Подставляя (12) в (11), найдем

$$\begin{aligned} E_b &= E_{b\sigma} + E_{b\pi}, \\ E_{b\sigma} &= -\frac{2V_2}{\alpha_c} \left( 1 - \frac{2}{3} \alpha_c^2 + 3\alpha_c \frac{C}{V_2} + \frac{2}{9} \alpha_c^4 (6\alpha_c^2 - 1) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right), \\ E_{b\pi} &= -\frac{2\bar{V}_2}{\bar{\alpha}_c \sqrt{3}} \left( 1 - \frac{2}{3} \bar{\alpha}_c^2 \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Отметим, что здесь, так же как и в [15], мы используем точное выражение для вклада металлизации в энергию  $E_b$ , а не приближенное, как в [25].

Для дальнейшего анализа перейдем от энергии связи  $E_b$ , приходящейся на одну  $\sigma$ - и  $\pi$ -связь, к энергии когезии  $E_{coh}$  (на два атома), которую можно представить как

$$\begin{aligned} -E_{coh} &= E_{pro} + 3E_b, \\ E_{pro} &= \epsilon_p^c - \epsilon_s^c + \epsilon_p^a - \epsilon_s^a + (Z_A - 4)(\epsilon_p^A - \epsilon_p^a), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $E_{pro}$  — энергия перевода (promotion) электрона из  $s$ - в  $p$ -состояние, индексы  $a$  и  $c$  обозначают соответственно анион и катион,  $Z_A$  — номер столбца аниона [23,24].

Результаты расчета энергий связи и когезии по формулам (13), (14) с использованием атомных термов Манна [18,20] представлены в табл. 3 и 4. Там же приведены результаты численных расчетов из первых принципов для ГПС [6], а также результаты [24], полученные в рамках МСО для объемных тетраэдрических соединений. Сопоставление показывает вполне удовлетворительное согласие между нашими значениями  $E_{coh}$  и энергиями когезии, вычисленными в [6], наблюдается также корреляция с данными [24].

**Таблица 3.** Гексагональные 2D-соединения IV–IV и II–VI: межатомные расстояния ( $d, \text{\AA}$ ); ковалентные энергии для  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, полярные энергии ( $V_2$  и  $\bar{V}_2, V_3, \text{eV}$ ), энергии металлизации, связи и когезии ( $V_1, E_b$  и  $E_{coh}, \text{eV}$ ); отношения центральных  $K_0 = k_0(AB)/k_0(\text{Gr})$  и нецентральных  $K_1 = k_1(AB)/k_1(\text{Gr})$  силовых констант, модулей сжатия  $b = B(AB)/B(C)$ ,  $b' = B'(AB)/B'(C)$ , модулей сдвига  $s = C_s(AB)/C_s(\text{Gr})$ ,  $g = G(AB)/G(C)$  и Юнга  $y = Y(AB)/Y(C)$

Соединение	Gr	Sl	Gm	SiC	GeC	GeSi	ZnS	ZnSe
$d$	1.42	2.23	2.31	1.79	1.83	2.28	(2.19)	(2.21)
$V_2$	12.32	5.00	4.66	7.75	7.42	4.78	5.18	5.09
$\bar{V}_2$	2.38	0.97	0.90	1.50	1.43	0.92	5.22	4.72
$V_3$	0	0	0	1.93	1.95	0.03	5.22	4.72
$V_1$	2.77	2.40	2.61	2.80	2.69	2.51	3.08	3.01
$-E_b$	11.73	7.47	7.89	10.94	10.74	7.69	16.14	14.65
$E_{coh}$ , на 2 атома, настоящая работа	18.56	8.02	8.01	17.37	16.07	8.05	18.77	14.39
$E_{coh}$ , на 2 атома, 3D-эксперимент [24]	14.72 (алмаз)	9.28 (Si)	7.74 (Ge)	12.68	–	–	6.36	5.16
$E_{coh}$ , на 2 атома, 2D-теория [6]	20.08	10.32	8.30	15.25	13.23	9.62	–	–
$K_0$ , настоящая работа	1	0.23	0.19	0.43	0.41	0.19	0.23	0.24
$b$ , 3D-эксперимент	1 [26]	0.21 [26]	0.17 [26]	0.56 [26]	–	–	0.18 [17]	0.13 [17]
$b'$ , 2D-теория [6]	1	0.31	0.29	0.80	0.85	0.32	–	–
$y$ , 2D-теория [6]	1	0.19	0.14	0.50	0.42	0.17	–	–
$K_1$ , настоящая работа	1	0.05	–0.01	0.24	0.22	0.014	–0.03	–0.03
$s$ , 3D-эксперимент	1 [26]	0.11 [26]	0.08 [26]	0.26 [26]	–	–	0.04 [17]	0.03 [17]
$g$ , 2D-теория [6]	1	0.17	0.12	0.45	0.37	0.15	–	–

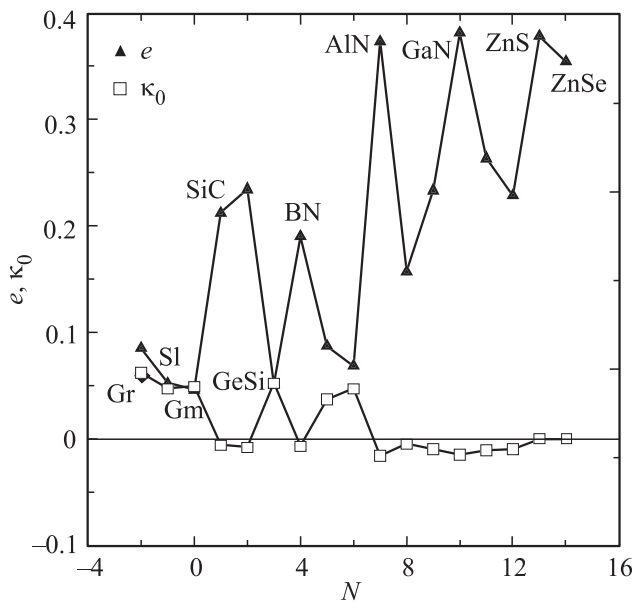
Примечание. Gr — графен, Sl — силицен, Gm — германен; значения длин связи  $d$ , стоящие вне скобок, взяты из работы [6], значения в скобках — из [10].

**Таблица 4.** Гексагональные 2D-соединения III–V: межатомные расстояния ( $d, \text{\AA}$ ); ковалентные энергии для  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, полярные энергии ( $V_2$  и  $\bar{V}_2, V_3, \text{eV}$ ), энергии металлизации, связи и когезии ( $V_1, E_b$  и  $E_{coh}, \text{eV}$ ); отношения центральных  $K_0 = k_0(AB)/k_0(\text{Gr})$  и нецентральных  $K_1 = k_1(AB)/k_1(\text{Gr})$  силовых констант, модулей сжатия  $b = B(AB)/B(C)$ ,  $b' = B'(AB)/B'(C)$ , модулей сдвига  $s = C_s(AB)/C_s(\text{Gr})$ ,  $g = G(AB)/G(C)$  и Юнга  $y = Y(AB)/Y(C)$

Соединение	BN	BP	BAAs	AlN	AlP	AlAs	GaN	GaP	GaAs
$d$	1.45	1.87	1.93	(1.78)	2.28	2.34	(1.82)	2.23	2.29
$V_2$	11.82	7.10	6.67	7.84	4.78	4.54	7.50	5.00	4.74
$\bar{V}_2$	3.93	1.31	1.09	5.30	2.70	2.46	5.17	2.5	2.33
$V_3$	2.28	1.37	1.29	1.52	0.92	0.88	1.45	0.9	0.92
$V_1$	3.15	2.57	2.63	3.15	2.57	2.63	3.23	2.67	2.72
$-E_b$	14.76	7.82	8.62	16.96	8.15	9.75	17.07	10.32	9.82
$E_{coh}$ , на 2 атома, настоящая работа	21.52	13.20	10.39	25.36	9.55	11.05	24.77	11.54	10.33
$E_{coh}$ , на 2 атома, 3D-эксперимент [24]	13.36	–	–	–	8.52	7.56	–	7.12	6.52
$E_{coh}$ , на 2 атома, 2D-теория [6]	17.65	13.26	11.02	14.30	–	–	12.74	8.49	8.48
$K_0$ , настоящая работа	0.80	0.37	0.36	0.40	0.24	0.22	0.38	0.25	0.23
$b$ , 3D-эксперимент	0.90 [27]	0.39 [28]	–	0.47 [27]	–	0.18 [28]	–	0.20 [17]	0.17 [28]
$b'$ , 2D-теория [6]	0.93	0.62	0.58	2.94	–	–	5.58	0.40	0.32
$y$ , 2D-теория [6]	0.80	0.40	0.36	0.35	–	–	0.33	0.18	0.14
$K_1$ , настоящая работа	0.65	0.21	0.16	0.07	0.01	–0.00	0.05	0.01	–0.00
$s$ , 3D-эксперимент	0.66 [27]	0.23 [28]	–	0.15 [29]	–	0.07 [28]	–	0.08 [28]	0.07 [28]
$g$ , 2D-теория [6]	0.76	0.37	0.32	0.28	–	–	0.26	0.15	0.12

Примечание. Значения длин связи  $d$ , стоящие вне скобок, взяты из работы [6], значения в скобках — из [10].





**Рис. 5.** Значения отношений  $e = E_{b\pi}/E_{b\sigma}$  и  $\kappa_0 = k_{0\pi}/k_{0\sigma}$ . Нумерация ГПС та же, что и на рис. 4.

Для центральной силовой константы  $k_0 = (\partial^2 E_b / \partial d^2)_{d_0}$  из выражения (11) с учетом (12) получим

$$k_0 = k_{0\sigma} + k_{0\pi},$$

$$k_{0\sigma} = \frac{4}{d^2} \alpha_c V_2 \times \left[ 1 - 2\alpha_p^2 + 54 \frac{C}{\alpha_c V_2} - \frac{10}{3} \alpha_c^2 \left( 1 - 6\alpha_c^2 \alpha_p^2 - \frac{3}{5} \alpha_p^2 \right) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right],$$

$$k_{0\pi} = \frac{4}{d^2 \sqrt{3}} \bar{\alpha}_c \bar{V}_2 (1 - 2\bar{\alpha}_p^2). \quad (15)$$

Для сопоставления  $\sigma$ - и  $\pi$ -вкладов в энергию связи  $E_b$  и силовую константу центрального взаимодействия  $k_0$  введем отношения  $e = E_{b\pi}/E_{b\sigma}$  и  $\kappa_0 = k_{0\pi}/k_{0\sigma}$ . Результаты расчетов  $e$  и  $\kappa_0$  для ГПС представлены на рис. 5. Максимальные значения  $e$  характерны для GaN, AlN и соединений цинка. В то же время именно эти соединения характеризуются малыми (причем отрицательными) значениями  $\kappa_0$ . То же наблюдается для боридов V группы, SiC, GeC и GeSi: малым значениям соответствуют большие значения  $\kappa_0$  и наоборот (можно считать, что  $e$  и  $\kappa_0$  находятся в „противофазе“). В ряду графен–силицен–германен, однако,  $e$  и  $\kappa_0$  изменяются „синфазно“.

Как следует из выражений (14) и (15), для чисто ковалентного соединения ( $\alpha_c = \bar{\alpha}_c = 1, \alpha_p = \bar{\alpha}_p = 0$ ) получим

$$e = \mu \left( 1 + 9 \frac{C}{V_2} + \frac{10}{3} \frac{V_1^2}{V_2^2} \right)^{-1},$$

$$\kappa_0 = \mu \left( 1 + \frac{54C}{V_2} - \frac{10}{3} \frac{V_1^2}{V_2^2} \right)^{-1}. \quad (16)$$

В случае графена, пренебрегая в (16) последними слагаемыми в скобках (см. табл. 3), получаем  $e \sim \mu, \kappa_0 \sim \mu/2$ . Для преимущественно ионного соединения ( $\alpha_c \ll 1, \alpha_p \rightarrow 1, \bar{\alpha}_c \ll 1, \bar{\alpha}_p \rightarrow 1$ ) имеем

$$e \approx \mu \frac{\alpha_c}{\bar{\alpha}_c}, \quad \kappa_0 \approx -\frac{\bar{\alpha}_c \bar{V}_2}{54C\sqrt{3}}. \quad (17)$$

Так как  $\alpha_c/\bar{\alpha}_c = \sqrt{(1 - \alpha_p^2)/(1 - \bar{\alpha}_p^2)}$ , из табл. 1 и 2 следует, что отношение  $\alpha_c/\bar{\alpha}_c$  максимально для ZnS, ZnSe, GaN и AlN, что и проявляется на рис. 5. Из (16) следует, что  $|\kappa_0| \ll 1$ , а из (14) получаем, что  $\kappa_0 < 0$  для соединений с полярностью  $\bar{\alpha}_p > 1/\sqrt{2}$ .

То, что для ряда ионных ГПС константа  $\kappa_{0\pi} < 0$ , требует пояснений. По нашему мнению, такой результат связан с неучетом металлизации  $\pi$ -связей, что следует из сравнения выражений для  $\kappa_{0\pi}$  и  $\kappa_{0\sigma}$  в (15). Это, однако, нельзя рассматривать как нефизический результат, так как структура характеризуется силовой константой  $k_0$ , а не ее составляющими. Следует добавить, что благодаря малости вклада  $\pi$ -электронов в энергию связи графита, эти электроны называют несвязывающими [17].

Так как в МСО нецентральное взаимодействие не изменяет длины связи, то, исходя из (13), можно показать, что константа нецентрального взаимодействия  $k_1 = d_0^{-2}(\partial^2 E_b / \partial \vartheta^2)_0$  есть

$$k_1 = k_{1\sigma} + k_{1\pi},$$

$$k_{1\sigma} = \frac{4\lambda}{3d^2} \alpha_c V_2 \left[ 1 - 2\alpha_p^2 - \frac{2}{3} \alpha_c^2 (6\alpha_c^4 + 3\alpha_p^2 - 1) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right],$$

$$k_{1\pi} = 0. \quad (18)$$

В табл. 3 и 4 представлены результаты расчета отношений  $K_{0,1} = k_{0,1}(AB)/k_{0,1}(Gr)$ . Там же для соответствующих кубических 3D-соединений приведены экспериментальные значения отношений объемных модулей сжатия  $b = B(AB)/B(C)$ , где  $C$  обозначает алмаз,  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  и  $B(C) = 442$  ГПа [23], и модулей сдвига  $s = C_s(AB)/C_s(C)$ , где  $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$  и  $C_s = 478$  ГПа [23]<sup>4</sup> ( $C_{ij}$  — упругие постоянные второго порядка). Использованы также результаты расчетов [6] для модулей Юнга  $Y$  (в [6] модуль Юнга обозначен как  $C$ ) и отношений Пуассона  $\nu$ , по которым с помощью формул для изотропной среды [30]

$$B = \frac{Y}{3(1 - 2\nu)}, \quad G = \frac{Y}{2(1 + \nu)} \quad (19)$$

вычислены отношения модулей сжатия  $b' = B'(AB)/B'(C)$  и сдвига  $g = G(AB)/G(C)$ , где штрих у модуля сжатия означает его отношение к работе [6]. Приведены и относительные модули Юнга  $y = Y(AB)/Y(C)$ .

<sup>4</sup> Исключение составляют данные для нитрида алюминия: использованы значения экспериментального объемного модуля сжатия для гексагональной структуры [27] и теоретическое значение модуля сдвига для кубической структуры [30].

Сравнение полученных нами значений  $K_0$  с экспериментальными значениями  $b$  для объемных соединений показывает вполне удовлетворительное соответствие, тогда как теоретические значения  $b'$  заметно превышают полученные нами. Тут следует указать на аномально высокие  $b'$  для нитридов галлия и алюминия, для которых в [6] получены отношения Пуассона  $\nu = 0.48$  и  $0.46$ . Интересно отметить, что наши значения  $K_0$  близки к значениям  $u$ . Согласно (18),  $B = Y$  при  $\nu = 1/3$ , что приблизительно и наблюдается для целого ряда ГПС в [6].

Как показано в [17], модуль сдвига  $C_s$  однозначно определяется нецентральной силовой константой  $k_1$ . Сопоставление  $K_1$  с экспериментальными отношениями  $s$  достаточно хорошо согласуются для SiC, BN и BP. В остальных случаях  $K_1$  значительно ниже  $s$ . Более того, для германена, арсенидов галлия и алюминия, а также соединений цинка наш расчет дает  $k_1 < 0$ , что свидетельствует об упругой неустойчивости таких соединений (расхождение вычисленных здесь и в [15] значений  $k_1$  объясняется различием матричных элементов  $V_1$ , о чем указывалось выше). Отметим, что неустойчивость ZnS и ZnSe отмечалась в [15,16]. Сравнение с результатами работы [6] показывает, что, за исключением BN, значения  $K_1$  гораздо ниже  $g$ .

## 6. Заключение

Итак, мы установили, что полярности  $\sigma$ -связей  $\alpha_p$  для FS и TS структур достаточно близки, что связано с малым различием ковалентных энергий  $V_2$  для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -орбиталей. В то же время полярности  $\pi$ -связей  $\bar{\alpha}_p$  значительно превосходят соответствующие значения  $\alpha_p$ , что объясняется большим различием матричных элементов  $V_2$  и  $V_{pp\pi}$ . Наибольшие изменения полярностей  $\alpha_p$  и  $\bar{\alpha}_p$  при вариации межатомного расстояния, описываемые величинами  $\delta_p$  и  $\bar{\delta}_p$ , проявляют соединения AlN, GaN ( $\sigma$ -связи) и BP, SiC ( $\pi$ -связи). Отношения  $\nu_{p(c)} = \delta_{p(c)}/\bar{\delta}_{p(c)}$  максимальны для ZnS и ZnSe.

Максимальной реакцией эффективного атомного заряда  $Z_C^*$  на изменение межатомного расстояния, описываемой функцией  $\xi_C$ , обладают соединения Al. При этом вклады  $\sigma$ -связей значительно превосходят вклады  $\pi$ -связей. Результаты расчета функции  $\xi$ , описывающей реакцию поперечного заряда  $e_T^*$  на изменение длины связи  $AB$ , показывают, что наибольшие значения  $\xi$  имеют BN и BP. Сами величины  $Z_C^*$  и  $e_T^*$  для ГПС того же порядка, что и соответствующие характеристики для объемных соединений.

Исследование отношений вкладов  $\pi$ - и  $\sigma$ -взаимодействий в энергию связи и центральную силовую константу, определяемых величинами  $e$  и  $\kappa_0$ , показывает, что для гетерополярных ГПС максимальным значениям  $e$  (GaN, AlN, ZnS, ZnSe) соответствуют минимальные и отрицательные значения  $\kappa_0$ , тогда как малым значениям  $e$  (бориды V группы, SiC, GeC и GeSi) отвечают большие значения  $\kappa_0$ . Сравнение полученных нами отношений

модулей сжатия  $K_0$  и сдвига  $K_1$  с соответствующими экспериментальными значениями показывает вполне удовлетворительное соответствие только для  $K_0$ . Отсюда следует, что в рамках принятой здесь схемы расчета нецентральной силовой константы  $k_1$  такие ГПС, как Gm, AlAs, GaAs, ZnS, ZnSe неустойчивы, а Si, AlP, GaN, GaP находятся на границе устойчивости. В отсутствии данных эксперимента остается неясным, связан ли этот результат исключительно с принятой схемой расчета, хотя необходимо подчеркнуть, что вопрос о нецентральных силах является дискуссионным и для объемных соединений [22,31–34].

Добавим несколько замечаний о соединениях III–N. Как следует из проведенного анализа,  $\pi$ -связи AlN и GaN обладают близкой к 1 полярностью  $\bar{\alpha}_p$ , их  $\sigma$ -связи „острее“ всех других реагируют на изменение межатомного расстояния (максимальные значения  $\delta_p$ ). Этим соединениям присущи максимальные значения эффективного поперечного заряда  $e_T^*$ , наибольший вклад  $\pi$ -взаимодействия в энергию связи ( $e$ ) и наименьший вклад этого взаимодействия в центральную силовую константу ( $\kappa_0$ ). Гексагональный нитрид бора характеризуется вторыми по величине (после графена) энергией когезии и упругостью (а также интегралом перекрытия) и максимально высоким откликом поперечного заряда на вариацию длины межатомной связи. В связи с этим следует отметить во многом аналогичные исследования для объемных соединений III–N [35–41].

Подводя итог, следует сказать, что МСО, являясь по сравнению с формализмом функционала плотности методом полуэмпирическим, весьма удобен для решения поставленной нами здесь задачи анализа сравнительных вкладов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Подчеркнем также, что этот метод позволил выявить тенденции изменения многих физических характеристик в ряду тетраэдрических полупроводников [17–20].

## Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, R.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [2] A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonen, L.C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou. Surf. Sci. Rep. **67**, 1 (2012).
- [3] A.H. Castro Neto, K. Novoselov. Rep. Prog. Phys. **74**, 082 501 (2011).
- [4] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. Nature **499**, 419 (2013).
- [5] M. Xu, T. Liang, H. Cheng. Chem. Rev. **113**, 3766 (2013).
- [6] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci. Phys. Rev. B **80**, 155 453 (2009).
- [7] M. Topsakal, S. Ciraci. Phys. Rev. B **81**, 024 107 (2010).
- [8] T. Suzuki, Y. Yokomizo. Physica E **40**, 2810 (2010).
- [9] S. Wang. J. Phys. Soc. Japan **79**, 064 602 (2010).
- [10] G. Mukhopadhyay, H. Behera. World J. Eng. **10**, 39 (2013).
- [11] H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig. Phys. Rev. B **87**, 165 415 (2013).



- [12] A.K. Singh, H.L. Zhuang, R.G. Henning. *Phys. Rev. B* **89**, 245 431 (2014).
- [13] C.-J. Tong, H. Zhang, Y.-N. Zhang, H. Liu, L.-M. Liu. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17 971 (2014).
- [14] V. Zoliomi, J.R. Wallbank, V.I. Fal'ko. *2D Materials* **1**, 011 005 (2014).
- [15] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 1065 (2013).
- [16] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **57**, 819 (2015).
- [17] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. Т. 1. Мир, М. (1983). 382 с.
- [18] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [19] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).
- [20] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников*. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб. (2007). Электронный адрес: [twirpx.com/file/1014608/](http://twirpx.com/file/1014608/)
- [21] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 172 (2010).
- [22] M. Kitamura, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **44**, 7941 (1991).
- [23] W.A. Harrison, E.A. Kraut. *Phys. Rev. B* **37**, 8244 (1988).
- [24] F. Bechstedt, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **38**, 5041 (1989).
- [25] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 821 (2012).
- [26] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов*. Наука, М. (1985). 254 с.
- [27] M. Levinshstein, S. Rumyantsev, M. Shur. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. V. 1, 2. World Scientific, London (1999). 88 p.
- [28] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3111 (1996).
- [29] A.F. Wright. *J. Appl. Phys.* **82**, 2833 (1997).
- [30] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 248 с.
- [31] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **41**, 6008 (1990).
- [32] R. Osgood III, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **43**, 14 255 (1991).
- [33] M. Kitamura, R. Muramatsu, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **46**, 1351 (1992).
- [34] S.-G. Shen. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8733 (1994).
- [35] S.Q. Wang, H.Q. Ye. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4475 (2005).
- [35] G. Bester, X. Wu, D. Vanderbilt, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 187 602 (2006).
- [37] G. Bester, A. Zunger, X. Wu, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **74**, 081 305(R) (2006).
- [38] M.A. Migliorato, D. Powell, A.G. Cullis, T. Hammerschmidt, G.P. Srivastava. *Phys. Rev. B* **74**, 245 332 (2006).
- [39] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **51**, 1161 (2009).
- [40] L.C. Lew Yan Voon, M. Willatzen. *J. Appl. Phys.* **109**, 031 101 (2011).
- [41] M.A. Caro, S. Schultz, E.P. O'Reilly. arXiv: 1502.05489.