

18,12

Вклад π -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 π -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 ε_s и ε_p атомных s - и p -уровней. При этом, однако, учитывались только σ -связи, образованные sp^2 -орбиталями, что соответствует чисто двумерной плоской структуре. Возможность присутствия построенных на sp^3 -орбиталях σ -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 π -связей влияет на различные физические характеристики ГПС $A_N B_{8-N}$.

2. Полярность σ - и π -связей

Важными характеристиками МСО являются ковалентность α_c и полярность α_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 α_c и α_p определяют распределение электронной плотности вдоль связи AB : для одной σ -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 σ -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 σ -связи, образованные

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

Соединение	SiC	GeC	GeSi	ZnS	ZnSe
α_p, σ, FS	0.24	0.25	0	0.71	0.68
α_p, σ, 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 _s	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
δ_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^*, FS	0.72	-0.08	-0.39	1.62	1.25	1.29	1.65	1.27	1.19
e_T^*, 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 σ -связей α_p показывает, что их значения для FS- и TS-структур достаточно близки, что связано с малым различием параметров η_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 π -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 π -связей $\bar{\alpha}_p$ значительно превосходят соответствующие значения α_p для σ -связей, что, в первую очередь,

объясняется малой величиной параметра $\eta_{pp\pi}$ по сравнению с η_2 . Если вообще пренебречь π -взаимодействием, получим $\bar{\alpha}_p = 1$.

Перейдем к исследованию влияния деформации на ковалентность и полярность связи. Рассмотрим для начала, как на величины α_c и α_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 π -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 δ_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 α_c и α_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 σ -связь, равен ϑ , то изменение ковалентной энергии $\Delta V_2 = -\lambda V_2 \vartheta^2$ [17,18,20], причем для FS-структур

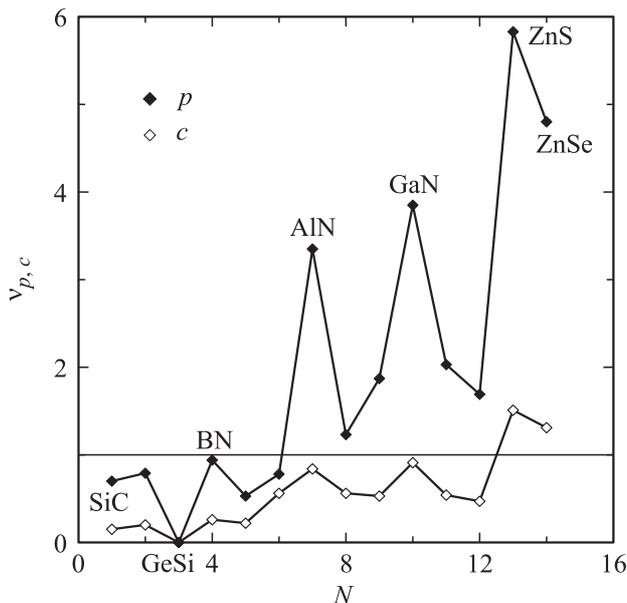


Рис. 1. Отношения $v_{p(c)} = \delta_{p(c)}/\bar{\delta}_{p(c)}$ (c) для ГПС. N : 1 — SiC, 2 — GeC, 3 — GeSi, 4 — BN, 5 — BP, 6 — BA_s, 7 — AlN, 8 — AlP, 9 — AlAs, 10 — GaN, 11 — GaP, 12 — GaAs, 13 — ZnS, 14 — ZnSe.

$\lambda = 0.66$ [21],¹ 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 π -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 π -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, α_p и $\bar{\alpha}_p$ отвечают σ - и π -связям. Здесь учтено, что на три π -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 ξ_C представлены на рис. 2. Как следует из рис. 2, наименьшими значениями ξ_C обладают соединения GeSi и ВАс, что определяется малой полярностью связей; наибольшим значениям ξ_C отвечают соединения Al, затем по степени убывания следуют соединения Ga, Zn и С. Из выражения (5) и рис. 1 следует, что вклады σ -связей значительно превосходят вклады π -связей для ГПС алюминия, галлия и цинка. Для соединений бора и IV–IV вклады σ - и π -связей сравнимы по величине.

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

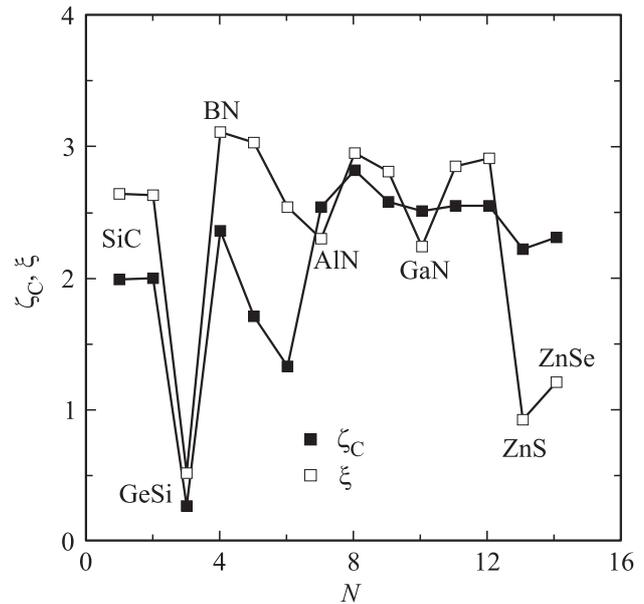


Рис. 2. Значения функций ξ_C и ξ . Нумерация ГПС та же, что и на рис. 1.

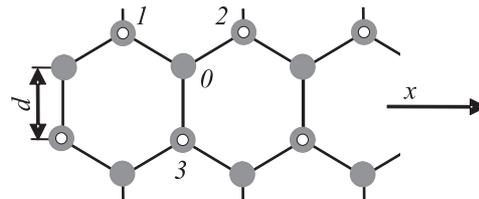


Рис. 3. Кристаллическая структура ГПС.

В случае угловой разориентации орбиталей, образующих σ -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 $u_i = \epsilon x_i$, где ϵ — 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 $v = \epsilon \xi d/2$, где ξ — 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 σ - и π -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],² разориентацией образующих σ -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 π -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 ξ 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 λ 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 σ - и π -связей такое же, как и в случае ξ_C .

4. Динамический поперечный заряд

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

² 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 ω_{LO} и поперечной ω_{TO} оптических частот в точке Γ 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 σ - и π -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 σ - и π -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 σ - и π -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 ΔZ_{CX}^* и ΔZ_{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 ξ представлены на рис. 2, откуда следует, во-первых, что наибольшие значения ξ 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 σ -связь и одну π -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 σ - и π -связей; третье слагаемое описывает металлизацию σ -связи [15], причем $V_1 = \sqrt{[(V_1^A)^2 + (V_1^B)^2]/2}$ и $V_1^{A,B} = (\epsilon_p^{A,B} - \epsilon_s^{A,B})/3$,³ S — интеграл перекрытия. Множитель 2 в первом слагаемом отвечает двухэлектронной σ -связи. Множитель $2/\sqrt{3}$ во втором слагаемом учитывает резонансный характер π -связи в ГПС, так что необходимо учесть следующее: 1) на три π -связи приходится одна электронная пара, что дает множитель $2/3$, 2) эффективный матричный элемент резонансного π -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_σ и S_π — интегралы перекрытия для σ - и π -связей, $\mu = \bar{V}_2/V_2\sqrt{3} = \eta_{pp\pi}/\eta_2\sqrt{3}$. Значения S_σ и S_π представлены на рис. 4.

³ 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 σ -связей.

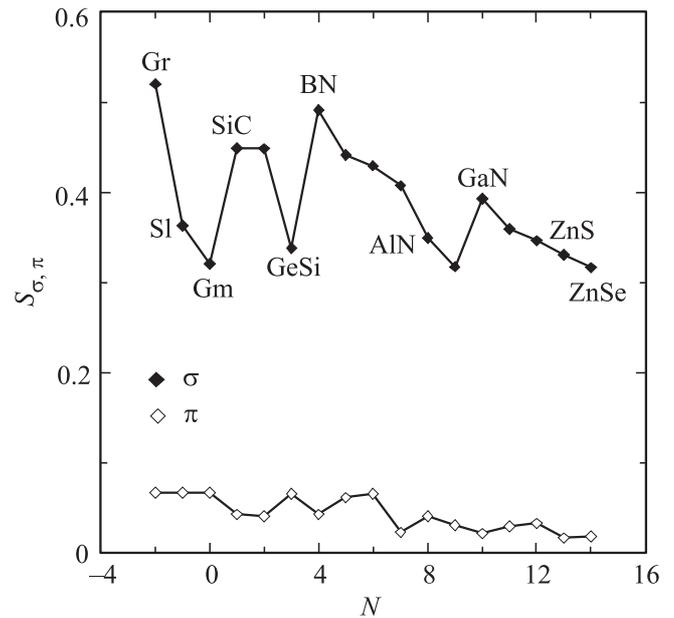


Рис. 4. Интегралы перекрытия S_σ и S_π для σ - и π -связей. N : -2 — графен (Gr), -1 — силицен (Si), 0 — германен (Gm); остальные номера те же, что и на рис. 1.

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 σ - и π -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 σ - и π -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}, 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	Si	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, Si — 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 σ - и π -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}, 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].

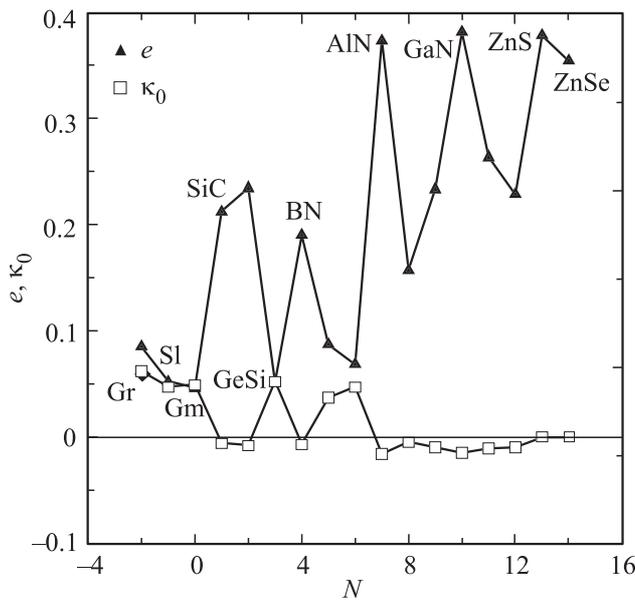


Рис. 5. Значения отношений $e = E_{b\pi}/E_{b\sigma}$ и $\kappa_0 = k_{0\pi}/k_{0\sigma}$. Нумерация ГПС та же, что и на рис. 4.

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 σ - и π -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 κ_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 κ_0 . То же наблюдается для боридов V группы, SiC, GeC и GeSi: малым значениям соответствуют большие значения κ_0 и наоборот (можно считать, что e и κ_0 находятся в „противофазе“). В ряду графен–силицен–германен, однако, e и κ_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 π -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 π -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]⁴ (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 ν , 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 $y = Y(AB)/Y(C)$.

⁴ 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 σ -связей α_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 π -связей $\bar{\alpha}_p$ значительно превосходят соответствующие значения α_p , что объясняется большим различием матричных элементов V_2 и $V_{pp\pi}$. Наибольшие изменения полярностей α_p и $\bar{\alpha}_p$ при вариации межатомного расстояния, описываемые величинами δ_p и $\bar{\delta}_p$, проявляют соединения AlN, GaN (σ -связи) и BP, SiC (π -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 ξ_C , обладают соединения Al. При этом вклады σ -связей значительно превосходят вклады π -связей. Результаты расчета функции ξ , описывающей реакцию поперечного заряда e_T^* на изменение длины связи AB , показывают, что наибольшие значения ξ 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 π - и σ -взаимодействий в энергию связи и центральную силовую константу, определяемых величинами e и κ_0 , показывает, что для гетерополярных ГПС максимальным значениям e (GaN, AlN, ZnS, ZnSe) соответствуют минимальные и отрицательные значения κ_0 , тогда как малым значениям e (бориды V группы, SiC, GeC и GeSi) отвечают большие значения κ_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, π -связи AlN и GaN обладают близкой к 1 полярностью $\bar{\alpha}_p$, их σ -связи „острее“ всех других реагируют на изменение межатомного расстояния (максимальные значения δ_p). Этим соединениям присущи максимальные значения эффективного поперечного заряда e_T^* , наибольший вклад π -взаимодействия в энергию связи (e) и наименьший вклад этого взаимодействия в центральную силовую константу (κ_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 σ - и π -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/
- [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.