

Національна академія наук України  
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

На правах рукопису

**РАДЧЕНКО ТАРАС МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 53.092:536.7:537.311:538.9

**ВПЛИВ УПОРЯДКУВАННЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ  
НА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНИХ КРИСТАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація  
на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Науковий консультант:  
**Татаренко Валентин Андрійович,**  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

Київ – 2015

## ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	20
1.1 Кристалічні 3D-структури за високих тисків і температур (на прикладі чистого заліза та залізонікелевого стопу)	20
1.2 Графенова 2D-гратниця та структурні дефекти в ній	27
1.2.1 Щільникова гратниця та її фізична стійкість (стабільність)	27
1.2.2 Точкові дефекти та їх просторові розподіли	29
1.2.3 Протяжні (лінійні) дефекти та їх орієнтаційна кореляція	36
1.3 Висновки до розділу 1	40
РОЗДІЛ 2 ВПОРЯДКУВАННЯ АТОМІВ У ЩІЛЬНОПАКОВАНИХ (ГЦК- і ГЦП-) СТОПАХ	42
2.1 Модель стопу на основі ГЦП-гратниці	42
2.2 (Над)структура $D0_{19}$ -типу	46
2.3 Структурне фазове перетворення лад–безлад $\alpha \rightarrow \alpha_2$ -Ti–Al	51
2.4 Кінетика далекого порядку фази $D0_{19}$ -Ti–Al	54
2.5 Кінетика впорядкування пермалою	58
2.5.1 Релаксація близького порядку в стопі ГЦК-Ni <sub>0,765</sub> Fe <sub>0,235</sub>	59
2.5.2 Релаксація далекого порядку фази $L1_2$ -Ni–Fe	62
2.6 Перерозподіл атомів Н в ГЦП-гратниці металу	73
2.7 Висновки до розділу 2	78
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ТИСКУ НА (ПЕРЕ)РОЗПОДІЛ АТОМІВ У ЩІЛЬНОПАКОВАНИХ (ГЦК- і ГЦП-) СТОПАХ	79
3.1 Слабка залежність об’єму стопу від далекого порядку	79
3.1.1 Умови термодинамічної рівноваги в $L1_2$ -фазі	79
3.1.2 Рівняння рівноваги для параметра порядку $D0_{19}$ -фази	84
3.1.3 Характеристики фазового перетворення типу лад–безлад	87
3.2 Істотна залежність об’єму стопу від $L1_2$ -впорядкованості	93
3.2.1 Рівноважні міжатомові віддалі за нульового тиску	93

3.2.2	Рівняння рівноваги за ненульового тиску	95
3.2.3	Ефекти тиску при фазовому перетворенні лад–безлад	99
3.3	Кінетика (роз)упорядкування фаз $L1_2$ і $DO_{19}$ під тиском	104
3.4	Порівняння теоретичних результатів з експериментальними	108
3.5	Висновки до розділу 3	110
РОЗДІЛ 4 ПЕРЕРОЗПОДІЛ АТОМІВ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ГРАФЕНОВОЇ (ЩІЛЬНИКОВОЇ) ГРАТНИЦІ		112
4.1	Розчин заміщення	112
4.1.1	Міжатомові взаємодії в графеновій ґратниці	112
4.1.2	Статистично-термодинамічні моделі надструктур заміщення	114
4.1.3	Термодинамічна стабільність надструктур заміщення	119
4.1.4	Кінетика релаксації далекого порядку заміщення	127
4.2	Розчин втілення	134
4.2.1	Міжвузловини графенової ґратниці та взаємодії атомів у них	134
4.2.2	Статистична термодинаміка надструктур втілення	138
4.2.3	Стабільність надструктур втілення	139
4.2.4	Кінетика релаксації далекого порядку втілення	144
4.3	Порівняння енергетичної вигідності надструктур заміщення та втілення однакового складу	152
4.4	Висновки до розділу 4	155
РОЗДІЛ 5 ЕФЕКТИ ПРОСТОРОВИХ КОНФІГУРАЦІЙ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ЕЛЕКТРОННОМУ ТРАНСПОРТІ В ГРАФЕНІ		157
5.1	Обчислювальна реалізація квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда	157
5.2	Електронні стани, дифузія електронів та їх провідність	162
5.2.1	Дельта-подібний розсіювальний потенціал: сильний і слабкий	162
5.2.2	Гауссів потенціал розсіяння: знаковмінний і знакосталий	169
5.3	Дефекти заміщення: домішки (N) та їх комплекси з вакансіями	172
5.4	Адсорбційні дефекти: допувальні адатоми (K)	178
5.5	Порівняння з експериментом і аналітичними результатами	187

5.6	Висновки до розділу 5	189
<b>РОЗДІЛ 6 ЕФЕКТИ ОРІЄНТАЦІЙНОЇ КОРЕЛЯЦІЇ ЛІНІЙНИХ</b>		
	<b>ДЕФЕКТІВ У ЕЛЕКТРОННОМУ ТРАНСПОРТІ У ГРАФЕНІ</b>	192
6.1	Потенціал розсіяння на заряджених лінійних дефектах (у самоузгодженому наближенні Томаса–Фермі)	192
6.2	Особливості електропровідності за випадкової орієнтації протяжних дефектів	195
6.3	Анізотропія та поліпшення електронного транспорту внаслідок орієнтаційної кореляції лінійних дефектів	198
6.4	Одночасна наявність і взаємочин точкових і лінійних дефектів	203
6.5	Висновки до розділу 6	207
<b>ЗАГАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ</b>		209
<b>ДОДАТОК А МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ (НА C++)</b>		217
A.1	Розрахунок густини електронних станів і залежного від часу коефіцієнта дифузійності	217
A.2	Тридіагоналізація Гамільтоніанової матриці	219
A.3	Метода неперервних (ланцюгових) дробів	220
A.4	Високоточний чисельний розв’язок Шредингерового рівняння	221
A.5	Розмір початкового хвильового пакета й усереднення за реалізаціями конфігурацій дефектів	223
<b>ДОДАТОК Б ПЕРЕНОРМОВАНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ ТОМАСА–ФЕРМІ ДЛЯ ЗАРЯДЖЕНОЇ ЛІНІЇ У ГРАФЕНІ</b>		226
B.1	Ефективний потенціал нескінченної зарядженої лінії	226
B.2	Самоузгодженість розрахунків електропровідності	227
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>		229



## ВСТУП

**Актуальність теми дослідження.** Відомо, що властивості змішаних кристалів [1] визначаються не лише кількісним складом компонентів, але і розподілом атомів по вузлах кристалічної ґратниці.<sup>‡</sup> Взаємодія між атомами різного сорту в процесі росту приводить до відхилів від їх випадкового розподілу і виникненню близького (кореляція) або далекого порядків. Зміни ступеня досконалости кристалічної ґратниці, пов'язані з процесами близького чи далекого впорядкувань атомів у стопах, помітно впливають на їх властивості: структурні, механічні, теплові, електричні, магнетні й оптичні; тому при впорядкуванні можна одержати набір властивостей, що оптимально поєднує, наприклад, низький електроопір, високу міцність, необхідні магнетні та оптичні характеристики [2]. Застосування впорядкованих стопів у якості функціональних чи конструкційних матеріалів є привабливим тому, що зміною ступеня впорядкованості (параметра атомового порядку) можна регулювати тим набором якостей матеріалів. Для створення ж необхідних (рівноважних чи метастабільних або взагалі нерівноважних) станів розподілу атомів використовуються різні види обробки матеріалів та чинники на них, зокрема зовнішній (над)високий тиск [3, 4].

Крім суто металознавчих задач, при дослідженні атомового впорядкування виникають питання, важливі для розуміння фундаментальних аспектів фізики твердого тіла. Протягом багатьох десятиліть виконувалися дослідження (бінарних) стопів. У численних роботах вивчалися типи впорядкованих кристалічних структур, точки фазових перетворень, області стабільності фаз, переходи від далекого порядку до суто близького й навпаки, вплив (не)рівноважних станів, що реалізуються при фазових перетвореннях типу лад–безлад, на властивості матеріалів [2]. Досліджувалися деякі проблеми кінетики впорядкування, а також вплив упорядкування на еволюцію властивостей матеріалів. Проблемам атомового порядку стопів присвячено багато монографій й оглядів [2–31] (див.

---

<sup>‡</sup> Застосовуємо «харківський» правопис: Правописний словник: Близько 40000 сл. / Г. К. Голоскевич (13-е вид.). — Київ: Унів. вид-во ПУЛЬСАРИ, 2006. — 464 с.; Українсько-англійсько-німецько-російський словник фізичної лексики: Біля 30000 лексем / В. Козирський, В. Шендеровський. — Київ: Видавництво «Рада», 1996. — 934 с.

також посилення в [2]), що узагальнюють попередні теоретичні й експериментальні дослідження природи цього явища, бібліографія яких сягає декількох тисяч публікацій. Проте, чимало особливостей фазового перетворення типу лад–безлад залишилися нез’ясованими належним чином. Наявні в цій галузі проблеми знаходять своє відображення в тім, що наразі багато знаних наукових колективів у світі продовжують дослідження стопів з різним ступенем порядку в них. Традиційно фазові співвідношення, поведінка стану ладу (безладу) й кінетика впорядкування стопу розглядаються в якості залежних від температури й концентрації компонентів. Проте є дослідження, що вказують на суттєву залежність процесів впорядкування в багатьох змішаних твердих тілах як від температури, складу, магнетних характеристик, так і від тиску. Цілком природно, це стосується й глибинних надр Землі, а саме, її внутрішнього ядра — найбільшого кристалу в Земних умовах. Головною речовиною у внутрішній частині ядра Землі є стоп Fe–Ni з концентрацією Ni у  $\cong 5\text{--}15\%$  [32–34]. Втім і наявність в ядрі ділянок з іншими (не інварними) залізоніклевими концентраціями не заперечується. Натомість за розрахунками О. Є. Красовського [35], принаймні, один сферичний прошарок внутрішнього ядра Землі може містити Ni–Fe-стоп пермалойового хемічного складу типу  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  в екстремально стиснутому стані. Вивчення електронних і магнетних [35–37], пружних і термічних [38] властивостей, а також структурно-фазових перетворень типу лад–безлад в стопах Ni–Fe за високих тисків і температур є також відправною точкою для досягнення розуміння природи ядра Землі та її глибин в цілому. Експериментальні дані [39–43] вказують на те, що в широких інтервалах температур й тисків, що відповідають екстремальним умовам в ядрі Землі, структура Земного ядра складається з ГЦК- і ГЦП-модифікацій Fe–Ni-стопів. Це слугувало додатковою мотивацією розглянути термодинаміку та кінетику атомового порядку фаз типу  $L1_2$  і  $D0_{19}$  на основі щільнопакованих ГЦК- і ГЦП-ґратниць, відповідно, перш за все, крізь призму можливості їх утворення в стопах Fe–Ni за високих тисків і температур. До того ж для більшої строгости та коректності в побудові статистично-термодинамічного і кінетичного моделей слід враховувати взаємодію усіх ато-

мів системи, а не лише найближчих сусідніх, як це було зроблено в піонерських теоретичних роботах з упорядкування ГЦК-фаз заміщення під тиском О. К. Кानюки, В. І. Рижкова, В. В. Гейченка й А. А. Смирнова [4, 9, 44–52]. Коректний виклад статистично-термодинамічного моделю для ГЦП-стопу з атомовим порядком типу  $D0_{19}$  є необхідним не лише за умови перебування стопу під тиском, а й за нульового тиску, оскільки в літературі очевидними є прогалини у даному питанні: для одержаних в роботі [53] функцій атомового розподілу для надструктур з ГЦП-гратницею не було обчислено параметри далекого порядку, а функції просторового розподілу атомів для надструктури  $D0_{19}$ , що містяться у роботах [18, 54, 55], як і зображення цієї надструктури в книзі [56], є взагалі хибними, не зважаючи на вірність вказаних там (в [56]) координат атомового розподілу вказані вірно. Вплив же тиску на кінетику далекого порядку типу ГЦК- $L1_2$  чи ГЦП- $D0_{19}$  не досліджувався раніше взагалі.

Можливість управління процесом упорядкування чи, принаймні, кореляції у просторовому розподілі домішкових атомів (або адатомів чи вакансій) відкриває додаткові можливості й для використання нанорозмірних твердих розчинів, зокрема, на графеновій основі, які наразі валять увагу фізиків, хеміків, матеріалознавців своєю перспективністю використання. На графеновій основі вже створено надчутливі сенсори, мініатюрні конденсатори високої ємності, швидкодіючі елементи енергонезалежної пам'яті нового покоління, модулятори випромінювання, прозорі сенсорні екрани [57]. Обнайдливими є спроби застосування графену в медицині при лікуванні ракових пухлин. Втім на перешкоді появи серійних графенових польових транзисторів, що могли б у перспективі масово замінити кремнієві, стоїть відсутність у чистому графені забороненої зони, що робить його вольт-амперну характеристику симетричною відносно нуля напруги і ускладнює одержання двох станів, співвіднесених до логічного «0» та «1». Заборонену зону в графені намагаються індукувати на різний спосіб, наприклад, вводячи контрольовані дефекти, зокрема, домішкові (ад)атоми, вакансії та їх комплекси. Дослідження ж впливу конфігурацій дефектів на розсіяння різного роду хвиль (зокрема, електронних) було мотивовано не лише традиція-

ми започаткованими А. А. Смирновим в рідному для дисертанта відділі теорії твердого тіла і продовженими В. Б. Молодкіним. В нещодавній експериментальній роботі [58] збільшення провідності графену, допованого калієм, було пояснено підвищенням кореляції в просторовому розподілі адсорбованих йонів К. Це було майже синхронно підтверджено в [59], а також в [60], аналітичними результатами в рамках Больцманного підходу в Борновому наближенні. Тож, постала задача перевірити та порівняти результати напівкласичних аналітичних наближень з високоточними чисельними розрахунками. Проте, захопившись, дисертант пішов далі й окрім кореляції точкових дефектів розглянув ще й випадки їх упорядкування, орієнтаційну кореляцію лінійних дефектів, а також найреалістичніший випадок одночасної наявності в графені обох типів дефектів. Як показав час, таке «теоретичне» захоплення виявилось не даремним. Адже, якщо наявність кореляції в просторовому розподілі адатомів Калію в графені вперше було виявлено експериментально в 2011 р. [58], кореляцію атомів заміщення Нітрогену бачили в експерименті в 2012 р. [61], орієнтаційну кореляцію одновимірних дефектів, таких як нанобрижі, атомові сходинки й тераси, вперше спостерігали теж у 2012 р. [62, 63] та пізніше в 2015 р. [64], то впорядковані надструктури точкових дефектів (адатомів Гідрогену) на поверхні графену виявили експериментально зовсім нещодавно — у 2015 р. [65].

Не зважаючи на більш ніж десятилітній період з часу відкриття графену [66], його перспективність, а тому й світову популярність як об'єкта досліджень, в Україні графеновою тематикою займаються поки що одиниці вчених, втім їх внесок у графенову фізику є помітний. Ще наприкінці 1980-х років В. Г. Литовченком з колегами досліджувалася поява забороненої зони в деформованих ультратонких графітових плівках, яких тепер прийнято розглядати як багаточаровий графен [67]. У 2005 р. В. П. Гусинін і С. Г. Шарапов передбачили незвичайний цілочисловий квантовий Голлів ефект для графену [68]. Експериментальне підтвердження цього ефекту [69, 70] стало прямим доказом безмасового характеру електронів і дірок у графені. Також В. П. Гусинін і С. Г. Шарапов теоретично передбачили низку інших важливих ефектів [71–83], які зокре-

ма можуть мати застосування в оптоелектронних пристроях на основі графену. В. М. Локтєв і Ю. В. Скрипник, досліджуючи дефектний (домішковий) графен [84–93], передбачили реконструкцію його зонного спектру та появу в ньому енергетичної щілини. Ф. Т. Васько та М. В. Стріха є (спів)авторами низки робіт [94–103] з фізики нерівноважних носіїв у графені. М. В. Стріха досліджував також явища, що відкривають можливість створення швидкодіючої енергонезалежної пам'яті та бістабільних оптичних систем і модуляторів випромінювання інфрачервоного діяпазону на основі графену на сегнетоелектричному підложжі [104–111]. Останнім часом результати досліджень електронної структури й транспорту в графені з домішками Cr і N знайшли своє відображення в роботах [112, 113] С. П. Репецького з учнями та колегами.

Отже, зусилля для вивчення даних питань є наразі не лише актуальними, а й, на думку дисертанта, взагалі потребують ще більшої потуги. Для того щоб повною мірою використовувати всі можливості застосування твердих розчинів (в тому числі з наномасштабною структурою) в приладах, необхідно мати найбільш повну інформацію як про ефекти впливу атомового впорядкування на їх властивості, так і про вплив на саме впорядкування зовнішніх чинників, зокрема, зовнішнього (над)високого тиску, як зазначалося вище. Саме такий підхід сприятиме розробці методик додаткового регулювання властивостей матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертацію виконано у відділі теорії твердого тіла (№ 06) Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України як частину Комплексної програми фундаментальних досліджень «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» НАН України за темою № 29/05-Н (06) та науково-дослідних робіт із наступних відомчих (пошуково-прикладних) тем відділу: «Ефекти дифузного розсіювання в динамічній дифракції та діагностиці нанорозмірних дефектів у кристалах та виробках нанотехнологій» (держреєстраційний № 0105U000183, 2006–2007 рр.), «Фізико-технологічні основи створення нових металевих матеріалів з метою цілеспрямованого формування їх фізико-механічних властивостей» (етап 2008 року), «Закономірності атомної і електронної будови металевих систем та їх

вплив на формування фізико-хімічних та механічних властивостей матеріалів для потреб сучасної техніки» (етап 2009 року), «Нові підходи, методи та принципи радикального підвищення на основі ефектів багатократності розсіяння чутливості та інформативності дифракційних досліджень функціональних матеріалів» (2013–2017 рр.). До того ж різні частини дисертаційної роботи виконувались також в рамках різних науково-дослідницьких робіт, проектів, грантів та стипендій. Серед них — Реінтеграційний грант НАТО (NATO RIG 981326, 2005–2007 рр.), стипендія Всесвітньої федерації вчених (WFS) за напрямом «Глобальний моніторинг Планети — землетруси» для молодих науковців (2006–2007 рр.), стипендія Київського міського голови для обдарованої молоді (свідомство № 30 від 24.07.2007 р.), проекти НДР молодих вчених НАН України (договори №№ 4Г/30.07, 4Г/30.08, 6Г/30-09, 6Г/30-10, 2007–2010 рр.), українсько-польський дослідницький проект в рамках співробітництва між НАН України та Польською академією наук на 2015–2017 рр. (розпорядження № 793 від 15.12.2004 р.). Частина результатів дисертації було одержано під час досліджень проведених дисертантом в лабораторії фізики та матеріалознавства Руанського університету (м. Руан, Франція, 2003–2004 рр.) в рамках наукового проекту «Чисельні розрахунки фазових діаграм та кінетичних процесів у системах на основі Ti–Al», у Геоінституті при Байройтському університеті (м. Байройт, Німеччина, квітень–травень 2008 р.), а також у відділі твердотільної електроніки Лінчепінгського університету (м. Норрчепінг, Швеція, 2010–2012 рр.) в рамках наукового проекту «Вивчення графенових електронних і транспортних властивостей».

**Метою досліджень** в рамках дисертаційної роботи був розвиток теорії впорядкування структури кристалів з точковими та/або лінійними дефектами як опосередковуючого механізму впливу на їхні властивості. Механізм визначено як опосередковуючий тому, що досліджувалися, по-перше (1), вплив певного зовнішнього чинника на структурний порядок, а по-друге (2), — вплив останнього (себто впорядкування) на певні властивості розглядуваних матеріалів. В якості таких зовнішніх чинників в дисертації виступають прикладений ззовні

тиск і температура термостата, а в якості властивостей — електротранспортні та неелектронні транспортні (мікродифузійні). Задля прикладу у першому випадку (1) такими дефектними кристалами слугували тривимірні (3D) короткоперіодні шаруваті (над)структури типу ГЦК- $L1_2$  ( $Ni_3Fe$ ) і ГЦП- $D0_{19}$  ( $\alpha_2-Ti_3Al$ ), а в другому (2) — тривимірні (3D) короткоперіодні шаруваті (над)структури типу орієнтаційно впорядкованого розчину втілення Lu–H або пермалою ГЦК- $L1_2$  ( $Ni_3Fe$ ) та двовимірні (2D) (над)структури на основі графенової щільникової ґратниці. Під упорядкуванням структури змішаних кристалічних тіл в дисертації розуміється впорядкований просторовий (пере)розподіл їхніх структурних одиниць, перш за все, точкових дефектів: домішкових атомів заміщення чи втілення у випадку бінарних ГЦК- і ГЦП-стопів, домішкових (ад)атомів заміщення або втілення та вакансій для щільникових структур на графеновій основі. Окрім того, для останніх розглядалися й кореляція (у випадку неідеального далекого впорядкування) точкових дефектів і орієнтаційної кореляції лінійних (протяжних) дефектів, якими проявляють себе нанобрижи в одержаному осадженням хемічної пари (CVD) графені та атомові сходинки й тераси у епітаксимальному графені.

Для досягнення поставленої мети були визначені такі **завдання**:

а) *оглянути й проаналізувати* наявні теоретичні й експериментальні літературні дані, щодо впливу, насамперед, тиску на впорядкування стопів та впливу різних конфігурацій у розподілі точкових (0D) і лінійних (1D) дефектів на електронний транспорт в графені;

б) *з'ясувати* роль міжатомових взаємодій та як початкові умови впливають на кінцеве (рівноважне) значення параметра далекого порядку в релаксаційній кінетиці далекого впорядкування короткоперіодних шаруватих (над)структур за нульового тиску;

в) з урахуванням міжатомових взаємодій в усіх (а не лише в першій чи перших двох, як було дотепер) координаційних сферах *дослідити* вплив тиску на поточне та рівноважне значення параметра далекого порядку в стопах під тиском, зокрема вплив останнього на температуру структурного фазового перетво-

рення типу лад–безлад;

г) *побудувавши* статистично-термодинамічний та кінетичний моделі далекого порядку в твердих розчинах заміщення та втілення на основі графенової ґратниці з урахуванням як лише короткосяжних, так і далекосяжних взаємодій атомів, *визначити* умови енергетичної стабільності графенових надструктур в термінах енергетичних параметрів міжатомових взаємодій;

д) *створивши* комп'ютерний C++-програмний пакет й *імплементувавши* (високоточну) чисельну методу розрахунку електротранспортних властивостей графену в рамках квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда, *дослідити* вплив різних (випадкових, корельованих і впорядкованих) просторових конфігурацій точкових дефектів (домішкових (ад)атомів, вакансій та їх комплексів) на електронний транспорт у графені;

е) окремо *дослідити* вплив лінійних (протяжних) дефектів (нанобрижів, атомових сходинок або терас) на електронний транспорт у графені, розглянувши їх випадкове розташування та орієнтаційну кореляцію, а також найбільш реалістичний випадок одночасної наявності обох ( $0D$  і  $1D$ ) типів дефектів.

*Об'єктами дослідження* в дисертаційній роботі є структурні стани і їх перетворення та відповідні фізичні властивості твердих розчинів, що впорядковуються за надструктурним типом ГЦК- $L1_2$  або ГЦП- $D0_{19}$  на основі щільнопакованих  $3D$ -ґратниць, а також дефектовмісного графенового шару на основі щільникової  $2D$ -ґратниці.

*Предметом дослідження* в дисертації є статистична термодинаміка та фізична кінетика далекого атомового порядку стопів заміщення й втілення, впливу зовнішніх термодинамічних умов (тиску й температури) на нього, а також комп'ютерне моделювання залежності електротранспортних властивостей від характеру взаємного розташування  $0D$ - та/або  $1D$ -дефектів — невпорядкованого, близько впорядкованого чи то далеко впорядкованого.

Вибір **методик дослідження** був обумовлений розв'язуваними задачами. Для теоретичної аналізи статистичної термодинаміки та фізичної кінетики далекого порядку, зокрема опису просторового розподілу дефектів по вузлах чи



міжвузловинах двовимірної і тривимірної ґратниць, застосовувалися методи статичних концентраційних (флюктуаційних) хвиль, наближення самоузгодженого поля (в тому числі середнього), обчислювальні методи матричної алгебри та розв'язування систем лінійних, нелінійних і диференціальних рівнянь. Чисельна обробка усіх експериментальних даних здійснювалася нелінійною мето́дою найменших квадратів за алгоритмом Левенберґа–Марквардта. Теоретичні підходи в дослідженні електронних та електротранспортних властивостей графену ґрунтувалися на квантово-механічному формалізмі Кубо–Грінвуда в наближенні сильного зв'язку. Для проведення розрахунків дисертантом було власноруч побудовано програмні коди на мові програмування C++. В чисельних розрахунках використано Чебишову методу для розв'язування Шрединґерового рівняння, методу неперервних дробів і тридіагоналізацію Гамільтоніанової матриці для обчислення першого діагонального елементу матричної Грінової функції. Для оптимізації розрахунків проводилися усереднення по реалізаціях (конфігураціях) дефектів, а розмір початкового хвильового пакета зіставлявся з розміром вибраного досліджуваного зразка графенової ґратниці.

**Наукова новизна** проведеного дослідження й **одержаних** в дисертації **результатів** полягає у *вперше* сформульованих на їх основі висновках і **наукових положеннях**, яких наведено нижче.

I. *Продемонстровано*, що релаксація далекого атомового порядку в шаруватих (над)структурах типу  $L1_2$  і  $D0_{19}$  (на основі ГЦК- й ГЦП-ґратниць відповідно) описується єдиним кінетичним рівнянням, в якому визначальним фактором надструктурного типу фази є енергетичний параметер міжатомової взаємодії, що певним чином виражається через енергії змішання атомів на *всіх* координаційних сферах, а початкові умови релаксації впливають на кінцеве (рівноважне) значення параметра далекого порядку лише в околі точки фазового перетворення лад–безлад.

II. *Показано*, що врахування міжатомових взаємодій в *усіх* (а не лише в першій або перших двох, як було дотепер) координаційних сферах у розвинутих статистично-термодинамічному та кінетичному моделях далекого атомового

порядку за типами  $L1_2$  і  $D0_{19}$  в стопах (на основі ГЦК- й ГЦП-гратниць відповідно) під тиском дається взнаки в описі еволюції їхніх структурних властивостей і приводить до визначення *нового виду* залежностей параметра далекого порядку від часу, тиску та температури: підвищення чи пониження ступеня впорядкованості зі збільшенням тиску та сприяння чи пригнічення переходу системи з неупорядкованого стану в упорядкований (чи навпаки) й поверненню у вихідний стан, а відповідно, до можливості прояву двох точок фазового перетворення лад–безлад.

III. В рамках побудованих статистично-термодинамічного та кінетичного моделей далекого атомового порядку в твердому розчині на основі графену, *доведено*, що врахування лише короткосяжних взаємодій атомів унеможлиблює обґрунтувати деякі із *передбачених* надструктур заміщення та втілення в щільниковій гратниці, які набувають стабільності саме завдяки далекосяжності міжатомових взаємодій. Втім для стабілізації певної надструктури переважальним має бути внесок від взаємодії атомів на тих координаційних «колах», для яких пониженою є Фур'є-компонента енергії змішання. *З'ясовано*, що немонотонність кінетики релаксації параметрів далекого порядку спричинено домінуванням міжпідгратницевих над внутрішньопідгратницевими міжатомовими взаємодіями у їхній конкуренції між собою.

IV. З використанням власноруч розробленого програмного пакета (на C++) для розрахунку електротранспортних властивостей графенових зразків реалістичних розмірів *виявлено*, що просторові розподіли їхніх точкових дефектів (домішкових (ад)атомів, вакансій та їх комплексів) можуть спричиняти ряд ефектів: змінювати тип основних носіїв струму, індукувати заборонену зону в їхньому енергетичному спектрі, істотно модифікувати вигляд електронно-концентраційної залежності електропровідності, поліпшувати функціональність графенового шару, змінюючи електропровідність у десятки разів, посилювати чи послаблювати (й навіть повністю пригнічувати) асиметрію в електронній і дірковій провідностях.

V. *Проілюстровано*, що в найбільш реалістичному випадку наявності в

графені, окрім точкових дефектів, ще й лінійних (нанобрижів, атомових сходиночок і/або терас) може, окрім зміни вигляду електронно-концентраційної залежності провідності, виявлятися ряд нових ефектів: підвищуватися електропровідність у декілька разів за орієнтаційної кореляції лінійних дефектів чи в сотні разів у випадку ще й упорядкування точкових, посилюватися анізотропія електропровідності та протидія чи, навпаки, сприяння електронно-дірковій асиметрії, яку спричиняють точкові дефекти.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані в роботі теоретичні результати про вплив тиску на атомовий далекий порядок, кінетику його релаксації та фазове перетворення типу лад–безлад в щільнопакованих стопах заміщення–втілення можуть слугувати для оцінювання зміни точки фазового переходу лад–безлад під дією прикладеного тиску (навантаження), що вказує шлях до поліпшення структурних властивостей тривимірних (3D) кристалічних структур: «сприяння» впорядкуванню або «пригнічення» його, поява двох точок фазового перетворення лад–безлад, зміна роду фазового переходу та симетрії кристалічної ґратниці, пов’язана з переходом від однієї (над)структури до іншої. А різноманітність просторових конфігурацій точкових і лінійних дефектів у двовимірних (2D) графенових структурах слугує додатковим інструментом не просто впливу на їхні електротранспортні властивості, а й цілеспрямованого регулювання них, а саме: відкривання забороненої зони в енергетичному спектрі, підвищення чи, навпаки, пониження електропровідності в десятки чи навіть сотні разів у випадку сумісної кореляції чи впорядкування точкових і лінійних дефектів, зміна електронно-концентраційної поведінки провідності та пригнічення чи, навпаки, посилення асиметрії в електронній і дірковій провідностях.

**Особистий внесок здобувача.** У дисертації представлено результати досліджень, яких автор виконував самостійно або зі співавторами, перш за все, з науковим консультантом проф. В. А. Татаренком. Автор займався апробуванням ідей, розробляв математичні й фізичні моделі, будував алгоритми і програмні коди для проведення комп’ютерних розрахунків, яких й проводив особисто, а також писав статті [114–143], готував усні та стендові доповіді для апробації

одержаних результатів на семінарах і конференціях, на лівій частці яких доповідав особисто. Внесок здобувача в статтях [126, 127], де він один автор, є очевидним, а його особистий внесок в роботах [114–125, 128–143], опублікованих у співавторстві, потребує конкретизації. В роботі [124] автором розраховано енергії обмінної взаємодії та змішання, концентраційні залежності намагнетованості, температур Кюрі та Курнакова, стрибка параметра далекого порядку та його часової залежності. В огляді [129], окрім його оформлення, авторові даної дисертації належить написання розділів 1, 2 і 7 (що складає більше 50% об'єму статті) та висновків. Додаток в оглядовій статті [130] був особисто написаний дисертантом, а її рукопис оформлений ним відповідно до вимог журналу. В статті [135] авторові належить побудова статистично-термодинамічного моделю, опис впорядкованих розподілів домішок заміщення по вузлах графенової ґратниці, розрахунок енергій змішання та ділянок енергетичної стабільності графенових надструктур. За участю здобувача відбувався вибір об'єктів і предметів досліджень у роботі [137], обґрунтовувалися одержані в ній результати розрахунків густини електронних станів і перспективи цілеспрямованого застосування розглянутих в роботі домішок для функціоналізації графену. Першому автору належать ідеї праць [139–143], в яких він будував моделі й алгоритми, писав комп'ютерні C++-коди для розрахунків густини електронних станів і електропровідності, а реалізувавши їх, особисто писав статті (окрім аналітичної частини в [139] і результатів розрахунку за методом функціоналу густини в [141]). Окрім розроблених здобувачем комп'ютерних пакетів на операційній системі (ОС) Linux, третім автором статей [140, 141, 143] було побудовано ще й відповідні коди для ОС Windows задля верифікації виявлених ефектів (й одержання нових результатів). Внесок автора в решту статей [114–123, 125, 128, 131–134, 136, 138] є ще вагомий: услід настановам свого наукового консультанта, здобувач здійснював пошук та аналізу літератури, ставив задачі та генерував ідеї для їх розв'язання, обробляв експериментальні дані, створював й імплементував аналітичні й чисельні моделі, виводив формули та розв'язував рівняння, будував програмні коди та проводив комп'ютерні експе-

рименти, аналізував і обґрунтовував одержані результати, безпосередньо писав зазначені статті, оформляючи їх у відповідності до вимог вітчизняних і закордонних наукових видавництв, та відповідав на слушні зауваження, корекції та запитання їх рецензентів.

**Апробація результатів дисертації.** Основний зміст дисертаційної роботи, її результати та висновки було висвітлено й обговорено на численних наукових конференціях, семінарах, симпозіумах. Серед них — VIII–XI Міжнародні конференції ‘Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials’ — ICHMS’2003, ICHMS’2005, ICHMS’2007, ICHMS’2009 (Судак, Севастополь, Ялта, Крим, Україна, 2003, 2005, 2007, 2009 pp.); Дискусійний з’їзд з термодинаміки стопів — TOFA-2004 (Відень, Австрія, 2004 p.); IV Харківська конференція молодих науковців «Радіофізика та НВЧ електроніка» (Харків, Україна, 2004 p.); Міжнародна конференція з дифузії в твердих тілах і рідинах — DSL-2005 і 2007 (Авейру й Алгарве, Португалія, 2005 і 2007 pp.); I і II Міжнародні конференції з основ дифузії ‘Diffusion Fundamentals’ (Лейпциг, Німеччина, 2005 p. і Л’Аквіла, Італія, 2007 p.); Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, Україна, 2006 p.); XII Міжнародна конференція з хемії високотемпературних матеріалів — HTMC-XII (Відень, Австрія, 2006 p.); Міжнародна конференція ‘Clusters and Nanostructured Materials’ (Ужгород, Україна, 2006 p.); Київська конференція молодих вчених «Новітні матеріали та технології» (Київ, Україна, 2006 p.); II і IV Міжнародні конференції «Наноразмерные системы: строение–свойства–технологии» — НАНСИС-2007 і 2013 (Київ, Україна, 2007 і 2013 pp.); дві Міжнародні конференції Європейського матеріалознавчого товариства ‘E-MRS-2008, 2012, 2015’ (Варшава, Польща, 2008, 2015 pp; Страсбург, Франція, 2012 p.); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики металів» (Київ, Україна, 2008 p.); Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (Київ, Україна, 2008 p.; I і II українсько-французькі школи-семінари ‘Carbon Nanomaterials: Structure and Properties’ (Берегове, Крим, Україна, 2009 і 2013 pp.); III–V українсько-німецькі симпозіуми з фізики та хемії на-

ноструктур і нанобіотехнології (Берегове, Крим, 2010, 2012 рр.; Київ, Україна, 2015 р.); II Міжнародна наукова конференція «Наноструктурные материалы — 2010: Беларусь—Россия—Украина» (Київ, Україна, 2010 р.); VI Міжнародна конференція з фундаментальної науки про графен і застосувань приладів на його основі — ‘Graphene Week 2012’ (Делфт, Нідерланди, 2012 р.); Міжнародна конференція з електронної структури та електронної спектроскопії, присвяченій пам’яті академіка НАН України В. В. Немошкаленка (Київ, Україна, 2013 р.); I і III Міжнародні науково-практичні конференції «Нанотехнології та наноматеріали» — НАНО-2013 і 2015 (Буковель і Львів, Україна, 2013 і 2015 рр.); IX Торунський симпозіум з Карбону ‘Carbon Materials in Science and Technology’ (Торунь, Польща, 2014 р.). Окрім того, матеріали дисертації доповідалися на семінарах в університетах м. Руан (Франція, 2003, 2004 рр.), м. Байройт (Німеччина, 2008 р.), м. Бохум (Німеччина, 2009 р.), м. Норрчепінг (Швеція, 2010–2012 рр.), в Інституті теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України (Київ, 2013 р.), а також в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, зокрема й на загальноінститутській звітній конференції у 2015 р.

**Публікації.** Результати дисертації надруковано вітчизняними й закордонними видавництвами у 30 публікаціях [114–143]. Серед них — 26 оригінальних [114–118, 120–128, 131–140, 142, 143] та 3 оглядових [119, 129, 130] статей у рецензованих фахових наукових виданнях, а також 1 розділ у колективній монографії [141]. Окрім статей, дисертаційні результати стисло містяться ще й у 36 тезах, опублікованих в збірниках матеріалів вищезазначених конференцій.

**Подяки.** Дисертант *сердечно* дякує своїй родині, особливо батькам Михайлу Івановичу та Катерині Василівні Радченкам за виховання, очікування та всіляку підтримку, а також Тетяні Михайлівні Зарицькій за терпіння, компроміси та насагу. Дисертант також дякує: академіку НАН України О. М. Івасишину, члену-кореспонденту НАН України В. Б. Молодкіну та професору В. М. Надутову (усі троє — з Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) за корисні коментування матеріалів даної дисертації та підтримку роботи на всіх етапах її виконання; д-ру Н. Zapolsky (Rouen University, France) за допо-

могу і консультування під час виконання досліджень дисертантом у постдокторантурі в Rouen University; д-рам L. S. Dubrovinsky та G. Steinle-Neumann (обидва — з Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Germany) за надану можливість виконання частини досліджень у Bayerisches Geoinstitut; професору I. V. Zozoulenko (Linköping University, Sweden) та д-ру A. A. Shylau (Technical University of Denmark) за консультування та плідне співробітництво під час проведення досліджень дисертантом в Linköping University; д-ру В. Д. Храновському (Linköping University, Sweden) за ознайомлення з його експериментальними дослідженнями; академіку НАН України В. М. Локтеву, члену-кореспонденту НАН України В. П. Гусиніну, д-ру С. Г. Шарапову (усі троє — з Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України), професору М. В. Стрісі (Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України) і д-ру Ю. В. Скрипнику (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) за обговорення, дискусії й дотепні рекомендації у виконанні досліджень; професору Ю. І. Прилуцькому та його аспіранту І. Ю. Сагалянову (обидва — з Київського національного університету імені Тараса Шевченка) за тісне співробітництво, завдяки якому певні доповняльні (й одержані за іншими, окремо побудованими комп'ютерними кодами на ОС іншого сімейства) результати задіяні І. Ю. Сагаляновим у захищеній ним дисертації «Електропровідність графену з різними розподілами дефектів заміщення та адсорбованих атомів» на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла (26 жовтня 2015 р. у спеціалізованій вченій раді Д 26.001.23 при Київському національному університеті імені Тараса Шевченка). *Особлива подяка* — науковому консультанту здобувача професору В. А. Татаренку за професійні консультації, слушні коментарі та пропозиції при виконанні досліджень і поза ними.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Історичні епохи можна поділити за матеріалами у виробництві: від кам'яного, бронзового та залізного віків до сучасних часів сталі і, останні 60–70 років, кремнію. Ці матеріали визначають цілі людські цивілізації. Наразі ми знаходимось на порозі нової ери домінування одного з найбільш поширених у природі елементів — Карбону, зокрема, його вуглецевої двовимірної алотропної модифікації. Така послідовність історичних епох корелює з еволюцією пізнання людством природи та відкриття її законів від макро- до мікро- й наносвіту — світу наноматеріалів і нанотехнологій. Дотримуючись хронології проведених дисертантом досліджень, розпочнімо літературний огляд, як і наступні два розділи (2 і 3) дисертації, з розгляду *3D*-об'єктів макросвіту, а продовжимо й завершимо дослідження в ній *2D*-об'єкту наносвіту (розділи 4–6).

Для людства на Землі найбільш недоступною зоною планети є її ядро. Люди не мають зразків з її ядра й не очікують їх одержати. Знання ж про його склад і фізичний стан черпаються з аналізу (інтерпретації) результатів непрямих спостережень у лабораторних експериментах або з теоретичних результатів моделювання. За результатами досліджень космохімії й науки про метеорити (висока поширеність заліза у Всесвіті), сейсмології (близькість густин ядра і заліза за відповідних умов), геохімії (вичерпаність запасів заліза в Земній корі й мантії), геомагнетизму і геодинаміки (наявність довготривалого динамічного магнетного поля) головним компонентом в ядрі Землі є стоп Fe–Ni інварних складів [32–34], втім, без заперечення наявності в ній ділянок (прошарків) й елінварів чи пермалоїв, натомість, навіть з передбаченням останніх [35].

#### **1.1 Кристалічні *3D*-структури за високих тисків і температур (на прикладі чистого заліза та залізонікелевого стопу)**

Кристалічна структура чистого заліза за (над)високих тисків ( $p$ ) і температур ( $T$ ) була предметом численних досліджень. Фазову діаграму (рис. 1.1) та фізичні властивості Fe в таких умовах  $p$ – $T$ , зокрема, специфічних для внутріш-



нього ядра Землі, в значній мірі було вивчено в багатьох роботах, серед яких виділимо низку: [32–39, 144–158] (див. також їх бібліографію). Як видно з рис. 1.1, за звичайних («нормальних») зовнішніх умов тиску стабільною кристалічною фазою Fe є ОЦК-структура. Ця фаза ( $\alpha$ -Fe) перетворюється в ГЦК-структуру ( $\gamma$ -Fe) із зростанням температури вище 1185 К, а потім — в іншу фазу також з ОЦК-структурою ( $\delta$ -Fe) перед топленням. За високого тиску обидві ОЦК- і ГЦК-фази Fe перетворюються в ГЦП-фазу ( $\epsilon$ ), що має широку ділянку стабільності. ГЦП-структура Fe вважається наявною в умовах внутрішньої частини Земного ядра [39].

На відміну від чистого заліза, бінарні стопи Fe–Ni за високих  $p$  й  $T$  досліджувалися набагато рідше. З квазігідростатичним стисненням стопу  $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$  в роботі [159] було досягнуто тиску, що має місце в ядрі Землі, але мірювання вико-

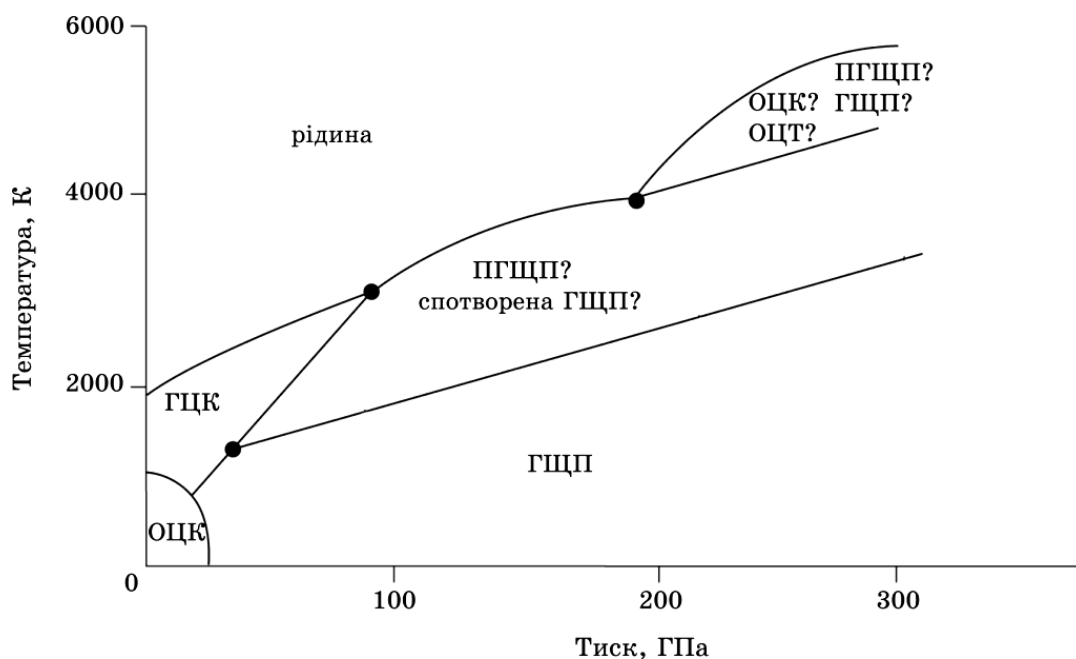


Рисунок 1.1 Схематична фазова діаграма [39] однокомпонентної кристалічної структури в широкому інтервалі тисків і температур,  $p$ – $T$ , побудована за експериментальними і теоретичними результатами для чистого заліза. Указано такі кристалічні структури: ОЦК (об'ємноцентровану кубічну), ГЦК (гранецентровану кубічну), ГЦП (гексагональну щільнопаковану), ОЦТ (об'ємноцентровану тетрагональну), ПГЦП (подвійну гексагональну щільнопаковану). На ділянках низьких  $p$ – $T$  фазова діаграма задовільно описує цілий ряд експериментальних даних, узгоджених між собою. Втім, досі ведуться дискусії стосовно фазової діаграми Fe на ділянках, що відповідають високим  $p$  і  $T$ : 130–310 ГПа і 3000–7000 К.

нувалися за температури навколишнього середовища на поверхні Землі. Як показали дослідження з іншого боку, Ni стабілізувався у ГЦК-структурі й за високих тисків [40, 41]. Експериментальні дані для стопів Fe–35 ваг.% Ni вказують на те, що ядро Землі може складатися і з ГЦК-, і з ГЦП-модифікацій їх [39, 42], але ці результати потребують ще екстраполяції до умов усередині ядра.

В роботі [41] також виконано експерименти з Fe–10 ваг.% Ni при набагато вищих температурах. Одержані результати показали, що внутрішня частина ядра має ГЦП-структуру [41]; це стало важливим задля екстраполяції концентраційних ефектів Ni на фазовій діаграмі стопу Fe–Ni за високих  $p$  й  $T$  для оцінювання його властивостей в умовах, наближених до умов Земного ядра [43].

В роботі ж [43] було досліджено три збагачених залізом стопи Fe–Ni. Стопи Fe–15 ваг.% Ni (14,3% молів Ni) і Fe–20 ваг.% Ni (19,2% молів Ni) відносяться до синтетичних, а стоп Fe–5 ваг.% Ni (5,2% молів Ni) є природнім втіленням у зразках «залізного» метеорита Negrillos [43]. Границі стійкості двофазної зони ГЦП + ГЦК були визначені через реєстрацію зміни картини дифракції Рентгенових променів у зразках за високих  $p$  й  $T$ . З підвищенням  $T$  спостерігалось перетворення ГЦП-фази в суміш фаз ГЦП + ГЦК, а потім у ГЦК-фазу. Лінії перетворень ГЦП  $\rightarrow$  ГЦП + ГЦК та ГЦП + ГЦК  $\rightarrow$  ГЦК було визначено для трьох концентрацій Ni (рис. 1.2, а). На двофазній ділянці різниця питомих об'ємів ( $\Delta V_{\text{ГЦК+ГЦП}}$ ) збагаченої ніклем ГЦК-фази і співіснуючої, збідненої на Ni, ГЦП-фази становить  $\cong 1\text{--}3\% V_{\text{ГЦП}}$ , збільшуючись із підвищенням  $p$  й  $T$ . Це відповідає різниці вмісту Ni в ГЦК- і ГЦП-фазах приблизно у 10 ваг.% (рис. 1.2, б). Попереднє дослідження Fe–10 ваг.% Ni дало різницю  $\Delta V_{\text{ГЦК+ГЦП}}$  у  $1\% V_{\text{ГЦП}}$  при  $p \cong 40$  ГПа і  $T \approx 1602$  К [41].

Згідно з рис. 1.2, збільшення концентрації Ni сприяє стабілізації ГЦК-фази за відносно низьких  $T$  і високих  $p$ . Навіть 5 ваг.% Ni істотно стабілізують ГЦК-структуру в порівнянні з чистим Fe, а збільшення тиску сприяє підсиленню цього ефекту. Результати [43] (рис. 1.2) якісно збігаються з результатами попередніх досліджень стопу Fe–Ni [39–] і результатами дослідження, яке виконано з чистим Fe [148]. Проте, попереднє дослідження для високих концентрацій Ni

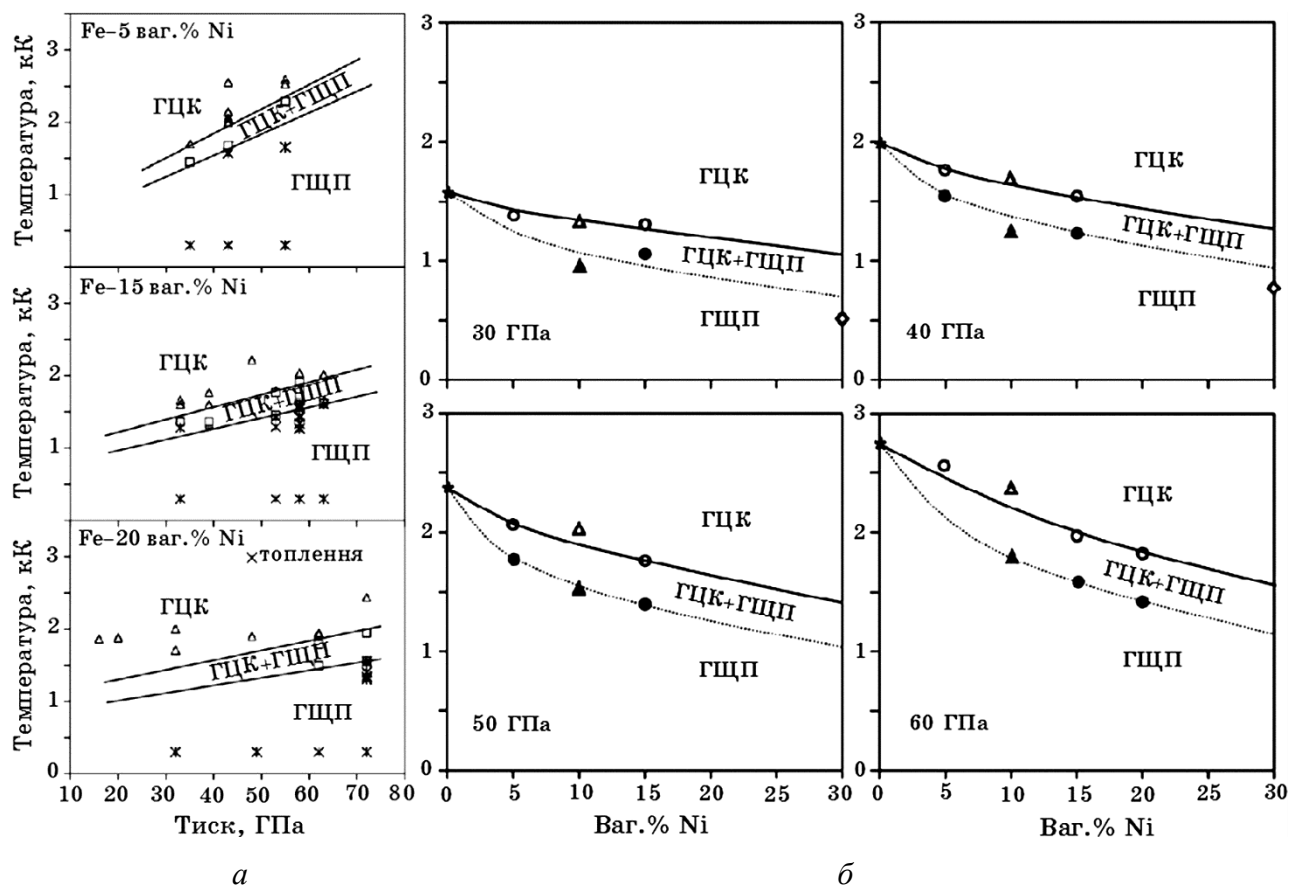


Рисунок 1.2 Співвідношення кристалічних структур (фазових меж) бінарного стопу (Fe–Ni) під тиском [43]. Прямі (а) та криві (б) визначають межі двофазної ГЦП + ГЦК-області. (а) \*, □, Δ, × належать ділянкам різних фаз, а (б) ○, ●, Δ, ▲, ◇ є результат інтерполяції експериментальних даних [43] при фіксованій концентрації легувальної компонента (Ni).

(до 35 ваг.%) свідчить про те, що лінія перетворення ГЦП + ГЦК → ГЦК має місце за більш низьких температур, ніж ті, яких слід очікувати, екстраполюючи дані [43] до високого вмісту Ni [42]. Напевне, для побудови фазової діаграми з вищими вмістами Ni слід виконати додаткові мірювання. Розбіжність між результатами праць [42, 43] може бути пов'язаною з кінетикою процесів фазових перетворень, і це є важливим особливо для ГЦК-фази [43].

У роботах [160, 161] стверджується, що ОЦК-структура Fe може виявитися стабільною в умовах внутрішнього ядра Землі. Натомість, як зазначалося, легування ніклем «пригнічує» ОЦК-фазу в збагачених залізом стопах Fe–Ni і сприяє стабілізації ГЦК-фази. І робота [43] свідчить, що Ni стабілізує ГЦК-фазу навіть в умовах високих  $p$  й  $T$ . Отже, можна очікувати, що наявність Ni має протидіяти утворенню гіпотетичної ОЦК-фази, про яку йдеться в [160, 161], за високих  $p$  і

$T$ , а не стабілізувати її.

Тож, на перший погляд, наслідком теоретичних (чисельних) прогнозувань для чистого Fe стали цікаві спекуляції щодо внутрішньої частини ядра Землі [43]. Для вірогідного підтвердження чи спростування зазначеного впливу Ni на стабільність фаз необхідно було виконати додаткові експериментальні дослідження в умовах, наближених до умов внутрішнього ядра [43]. Адже навіть з урахуванням експериментальних досліджень [43] в літературі все ще бракувало інформації про вплив нікелю на стабільність фаз заліза (навіть поблизу 0 К). Саме це й мотивувало авторів роботи [162] для з'ясування впливу Ni на фазову стабільність ОЦК-, ГЦК- й ГЦП-фаз Fe виконати *ab initio* обчислення при 0 К.

Результати в [162] для чистого заліза підтверджують висновки в [163–166], що антиферомагнетна фаза є найстабільнішою для ГЦП-структури за низьких тисків. І оскільки ОЦК–ГЦП-фазове перетворення відбувається при тисках, нижчих за 50 ГПа (експериментально встановлено, що це тиски  $y \cong 10\text{--}15$  ГПа [162]), на цей процес магнетизм впливає. (Але магнетна структура може не проявлятися за тисків, сумірних з тисками у Земному ядрі, оскільки при тисках, вищих за  $\cong 50$  ГПа, намагнетованість ГЦП-структури зникає.)

Фазове перетворення заліза з ОЦК-структури в ГЦП-структуру було змодельоване із використанням феромагнетної структури ГЦП-Fe. Це дало можливість обчислити «тиск перетворення»  $y \cong 10$  ГПа, що приблизно відповідає експериментальному значенню (див., наприклад, [155]). А за даними роботи [162] «тиск перетворення» між ОЦК-структурою й антиферомагнетною ГЦП-структурою чистого заліза — трохи менший ( $\cong 6$  ГПа), що свідчить про більшу стабільність саме антиферомагнетної ГЦП-структури.

Зрозуміло, що додавання нікелю в систему призводить до стабілізації антиферомагнетної ГЦП-фази по відношенню до ОЦК-фази при тисках 0–20 ГПа й при 0 К [162]. Маючи на увазі атермічність, що припускається в розрахунках [162], не можна прогнозувати, що буде відбуватися за високих температур. Враховуючи цей факт, автори [162] лише припустили, що нікель і легкі елементи, такі як кремній («прихильний» до ОЦК-структури), конкурують у сприянні

структурній стабільності заліза за високих  $p$ ,  $T$  (що є цілком адекватним).

Очевидно, що для розв'язання проблеми впливу легування заліза необхідно проаналізувати повний (Гіббсів) термодинамічний потенціал системи за високих  $p$ ,  $T$ , виконавши відповідні обчислення.

Чутливим до тиску є явище поліморфізму [167], адже за поліморфного перетворення відбувається й зміна об'єму стопу. Цікаві результати з цього приводу було одержано в роботі [168]. Дубровінський зі співавторами експериментально досліджували стоп  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  [168], застосовуючи дифракцію Рентгенових променів у нагрітому зсередини діамантовому ковадлі (diamond anvil cell) та міряючи електричний опір в екстремальних умовах надвисоких тисків і температур ( $\cong 240$  ГПа і 3500 К). Автори [168] встановили, що за  $p > 225$  ГПа і  $T > 3400$  К кристалічна структура  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  зазнає поліморфного перетворення з ГЦП- в ОЦК-ґратницю. Підґрунтям для такого висновку слугував той факт, що за тиску  $p \cong 230$  ГПа спостерігався розрив (як пишуть автори [168]) кривої залежності електроопору від температури (див. рис. 1.3) в інтервалі  $T \in [3300\text{--}3400]$  К (хоча на рис. 1.3 це більше схоже на перегин). Така поведінка електроопору не може бути пов'язаною з топленням, бо тоді електричний контакт виразно зник би, або з хемічною реакцією, бо зразки було загартовано до кімнатних умов і досліджено Рентгеновою дифракційною метою й сканувальною електронною мікроскопією, але ніякої ознаки хемічних реакцій не було виявлено

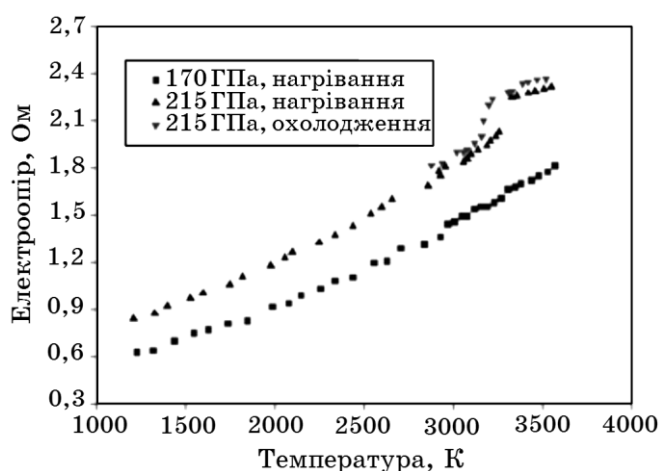


Рисунок 1.3 Температурна залежність електричного опору в стопі  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  за двох тисків: 196 ГПа (квадратики) і 240 ГПа (трикутники) [168].

[168]. В зв'язку з цим були виконані додаткові дифракційні експерименти [168].

За тиску  $p \cong 10$  ГПа і кімнатної температури  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  з початковою ОЦК-структурою перетворюється в ГЦП-структуру, близьку до чистого заліза або інших стопів Fe–Ni з низьким вмістом Ni [159, 42, 43, 168, 169, 170]. При нагріві (електричним чи лазерним) ГЦП-фаза перетворюється (спочатку частково, а за високих температур повністю) у ГЦК-структуру. ГЦК-структуру можна легко загартувати [170], й при стисненні за кімнатної температури вона зберігається до тисків понад 200 ГПа [168]. Проте, найвищі тиск і температура, за яких спостерігалася ГЦК-фаза  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  (разом з ГЦП-фазою) становили  $132 \pm 10$  ГПа і  $3100 \pm 100$  К [171]. Взагалі-то дані [168] щодо фазової межі ГЦП–ГЦК для стопу  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  збігаються з результатами, одержаними авторами [41].

Коли ГЦП-фазу  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  нагрівали при тисках, вищих за 200 ГПа, вона залишалася, принаймні, до 2900 К [168]. При тиску  $225 \pm 10$  ГПа й температурі  $3400 \pm 100$  К спостерігалася [168] повне її перетворення в ОЦК-фазу. Це структурне перетворення відбувалося за тисків і температур, близьких до тих, за яких відбувався розрив (злам) кривої температурної залежності електричного опору [168]. При зниженні температури ОЦК-структура повністю перетворювалася знов у ГЦП-структуру.

Наявність ОЦК-фази чистого Fe за дуже високих тисків було передбачено й раніше [172, 173], але не було одержане остаточне підтвердження цього. ГЦП–ОЦК-перетворення, виявлене в [168], відбувається за умов, близьких до тих, про яких йшлося в роботах [172, 173] ( $202 \pm 2$  ГПа і  $4400 \pm 300$  К для заліза); очікувані в [173] зміни густини  $\gamma \cong 0,7\%$  також близькі до тих, які спостерігалися в [168]. Такі результати роботи [168] не лише підтверджують результати [173, 174], але й дають можливість припустити, що стопи на основі Fe з геохімічними складами (тобто з Ni, S чи Si [161]) мають ОЦК-структуру. Експерименти [168] свідчать, що ГЦП–ОЦК-перетворення стопу  $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$  відбувається за трохи нижчої температури в порівнянні з температурою такого перетворення в чистому залізі [172, 173], себто Ni стабілізує ОЦК-фазу в стопах заліза у порівнянні з чистим залізом.

## 1.2 Графенова 2D-гратниця та структурні дефекти в ній

### 1.2.1 Щільникова гратниця та її фізична стійкість (стабільність)

Графенова гратниця є двовимірною «щільниковою» структурою з правильних шестикутників (рис. 1.4, *a*). Середня віддаль між найближчими вузлами (атомами С) у гексагонах складає  $a_0 \cong 0,142$  нм [187–189]. Графенову гратницю зручно розглядати, як дві взаємно проникні еквівалентні гексагональні підгратниці Браве, зміщені одна відносно другої вектором  $\mathbf{h} = \mathbf{a}_1/3 + 2\mathbf{a}_2/3$ , де  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$  є основні вектори трансляції вздовж напрямків  $[1\ 0]$  і  $[0\ 1]$  косокутної плоскої системи координат. Параметр трансляції гратниці —  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_0$ , що

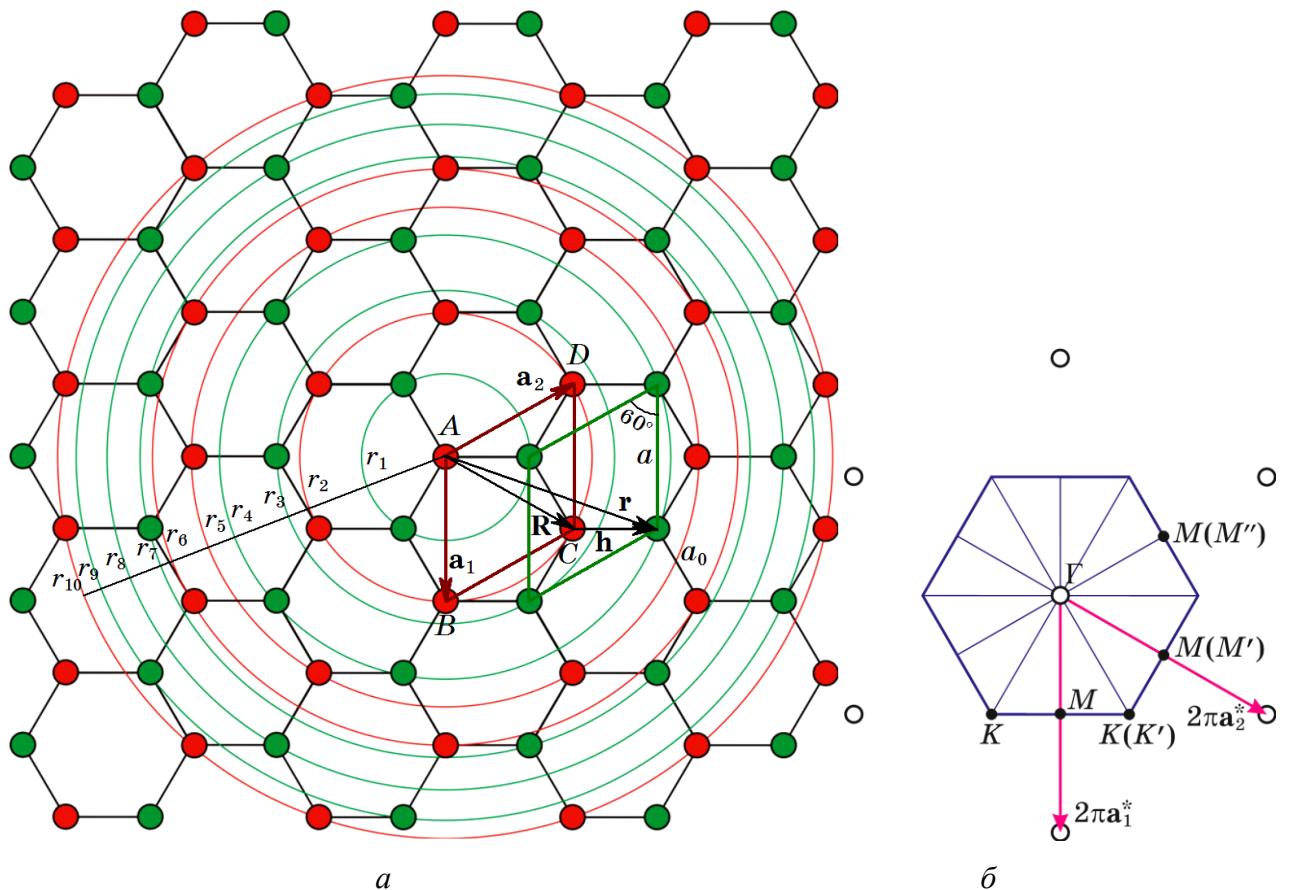


Рисунок 1.4 (*a*) Щільникова гратниця:  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$  — її основні вектори трансляції,  $ABCD$  — примітивна елементарна комірка,  $a$  — параметр трансляції гратниці,  $a_0$  — віддаль між найближчими вузлами; кола позначають перші десять координаційних «сфер» (а точніше, «кіл») відносно початку (у вузлі  $A$ ) косокутної системи координат. (*б*) Перша Бріллюєнова зона оберненого простору щільникової гратниці, де  $\Gamma$ ,  $K$  ( $K'$ ) і  $M$  ( $M'$ ,  $M''$ ) — її нееквівалентні точки високої симетрії,  $\mathbf{a}_1^*$  і  $\mathbf{a}_2^*$  — основні вектори трансляції оберненої гратниці, а  $\circ$  відповідають вузлам останньої.

становить  $\cong 0,246$  нм. У примітивній елементарній комірці  $ABCD$  («об'ємом», тобто площею,  $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a^2/2 = 3\sqrt{3}a_0^2/2$ ) графенової ґратниці знаходяться два вузли (рис. 1.3, *a*). Положення кожного вузла  $\mathbf{r}$  характеризується сумою двох векторів:  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ ; вектор  $\mathbf{R}$  визначає початковий («нульовий») вузол примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться зазначений вузол, а вектор  $\mathbf{h}_p$  — положення вузла  $p$ -ї підґратниці ( $p = 1, 2$ ) відносно «нульового» вузла комірки. Оскільки початок системи координат співпадає з одним із вузлів, то з рис. 1.4, *a* легко бачити, що для першої підґратниці  $\mathbf{h}_1 = \mathbf{0}$ , а для другої  $\mathbf{h}_2 = \mathbf{h}$ . Радіус-вектор  $\mathbf{R}$  визначається основними векторами трансляції:  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ , де  $n_1, n_2$  — цілі числа. Перші десять вузлових координаційних «кіл» ґратниці на рис. 1.4, *a* мають радіуси:  $r_1 = a_0$ ,  $r_2 = \sqrt{3}a_0$ ,  $r_3 = 2a_0$ ,  $r_4 = \sqrt{7}a_0$ ,  $r_5 = 3a_0$ ,  $r_6 = 2\sqrt{3}a_0$ ,  $r_7 = \sqrt{13}a_0$ ,  $r_8 = 4a_0$ ,  $r_9 = \sqrt{19}a_0$ ,  $r_{10} = \sqrt{21}a_0$ .

Обернений простір кожної з  $2D$  гексагональних підґратниць і щільникової ґратниці в цілому є теж двовимірним з Бріллюєнвою зоною ( $BZ$ ) у вигляді правильного шестикутника (рис. 1.4, *б*). Для будь-якого вектора цього простору:  $\mathbf{k} = (k_x; k_y)^T = 2\pi(k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^*) = \{k_1, k_2\}$ , де  $\mathbf{a}_1^*$  і  $\mathbf{a}_2^*$  — основні трансляційні вектори оберненої ґратниці (вздовж напрямків  $[1\ 0]$  і  $[0\ 1]$  у ній відповідно), а  $k_1$  і  $k_2$  — деякі числа. Вектори  $\mathbf{a}_1^*$  і  $\mathbf{a}_2^*$  пов'язані з параметром трансляції щільникової ґратниці,  $|\mathbf{a}_1^*| = |\mathbf{a}_2^*| = 2/(\sqrt{3}a^2)$ , а «об'єм» елементарної комірки її оберненої ґратниці —  $|\mathbf{a}_1^* \times \mathbf{a}_2^*| = 2/(\sqrt{3}a^2) = 2/(3\sqrt{3}a_0^2)$ .

Після відкриття способів одержання ізолюваного графену [66] першою постала фундаментальна фізична проблема щодо можливості стабільного існування правильних двовимірних ( $2D$ ) кристалічних структур. Строга термодинамічна аналіза, основана на сумуванні флюктуацій положень атомів у такій структурі [175–177], приводить до висновку про нестійкість як одновимірних ( $1D$ ), так і  $2D$ -кристалічних структур. Цей висновок, підтверджений результатами більш пізніх досліджень [178, 179], на перший погляд, суперечить самому факту існування графену. Втім, зазначені вище висновки про нестійкість двовимірних кристалічних утворень одержано за використання ряду наближень, до



яких в першу чергу відноситься гармонічне наближення й припущення про абсолютно пласку структуру двовимірного кристалу. Схоже, що відмова від будь-якого з указаних припущень знімає заборону на існування стабільних двовимірних кристалів. Про це говорять, зокрема, результати експерименту [180], в якому виявлено тенденцію вільно підвішеного графену утворювати хвилясту структуру (зі «зморшками» близько 1 нм на його поверхні). Очевидячки, сформульована вище заборона не діє у відношенні до подібної непласкої структури. Результати цитованого експерименту знаходяться у якісній відповідності з виконаними методом молекулярної динаміки розрахунками [181], які також вказують на хвилясту структуру поверхні графену. Вплив ангармонізму на термодинамічну стійкість двовимірних кристалічних мембран атомарної товщини детально обговорюється в роботах [182–184], де робиться висновок про те, що врахування ангармонізму знімає заборону на існування двовимірних кристалів. Слід відмітити, що абсолютно повної зрозумілості в даному питанні не досягнуто й можна надіятися, що запроваджені в багатьох лабораторіях активні експериментальні й теоретичні (зокрема, розрахункові) дослідження, призведуть до розуміння природи стійкості двовимірних кристалів, найбільш яскравим представником (чи представницею — королевою  $2D$ -матеріалів, як її називають [185]) яких є графен.

### ***1.2.2 Точкові дефекти та їх просторові розподіли***

Складно надіятися, що графеновий лист достатньо великого розміру буде мати досконалу (бездефектну) структуру. Наявність певного вмісту дефектів в кристалічних матеріалах диктується [186] самим другим законом термодинаміки. Різного роду дефекти присутні в графенових шарах із-за недосконалостей методу синтезу, процесів оброблення й виробництва. В залежності від температури й інших умов поверхня графену містить структурні дефекти, які, зокрема, змінюють його електронний спектр, слугуючи центрами розсіювання електронів, що й відображається на його характеристиках і властивостях, зокрема електронних і транспортних [186–190].

В графені, як і в тривимірних (3D) кристалах, дефекти відносяться до *власних*, якщо кристалічний порядок зазнає змін без наявності «чужих» (домішкових) атомів. Останні становлять *зовнішні* дефекти. В макроскопічних кристалах дефекти мають різні розмірності, від нульвимірних (0D) до тривимірних (3D), натомість останніх не існує в графені. Найбільш поширеними структурними дефектами в графені є точкові (0D) [186]: *вакансії* (поодинокі, подвійні), дефекти Стоуна–Уельса (заміна пари шестикутників парною п'ятикутником–семикутником), атоми ізотонічного чи хемічного *заміщення*, *адсорбційні* дефекти (адатоми Карбону чи домішки, адсорбовані молекули). Домішкових атомів *втілення*, наприклад, в центрах щільників графенової ґратниці, наразі ще не спостерігалося. Це обумовлено потребою достатньо великої енергії для розташування домішкового атома безпосередньо в графеновій площині [186]: замість порушення локальної структури у двох вимірах йому енергетично вигідніше вибрати третій вимір, посівши положення в адсорбційному вузлі на певній (адсорбційній) висоті від поверхні графену.

Серед уже спостережених в експерименті чи лише теоретично досліджених домішок, чий (ад)атом може проявляти себе як атом заміщення у графеновій ґратниці (наприклад, В [191–198], N [61, 195–204], від Al до S [205–207] у Менделєєвій Періодичній таблиці, від Sc до Zn [208–211] у Періодичній таблиці, Pt [211, 212], Au [211, 212], Bi [213]), лише Нітроген і Бор є природньо найбільш придатними кандидатами для заміщення Карбону безпосередньо у вузлах ґратниці із-за її мінімального спотворення при такому заміщенні. Це обумовлено близькістю розмірів атомів С та сусідніх по Періодичній таблиці атомів N і В.

Допування графену Нітрогеновими атомами заміщення є одним із шляхів цілеспрямованої зміни його властивостей з метою їх використання в польових транзисторах, сонячних і паливних елементах, елементах живлення, літій-йонних батареях, ультраконденсаторах, біосенсорних і прозорих електродах, високоефективних фотокаталізаторах, тощо (див. огляд [214] та літературу в нім). Для дослідження структурних змін у графенових зразках з Нітрогеновими

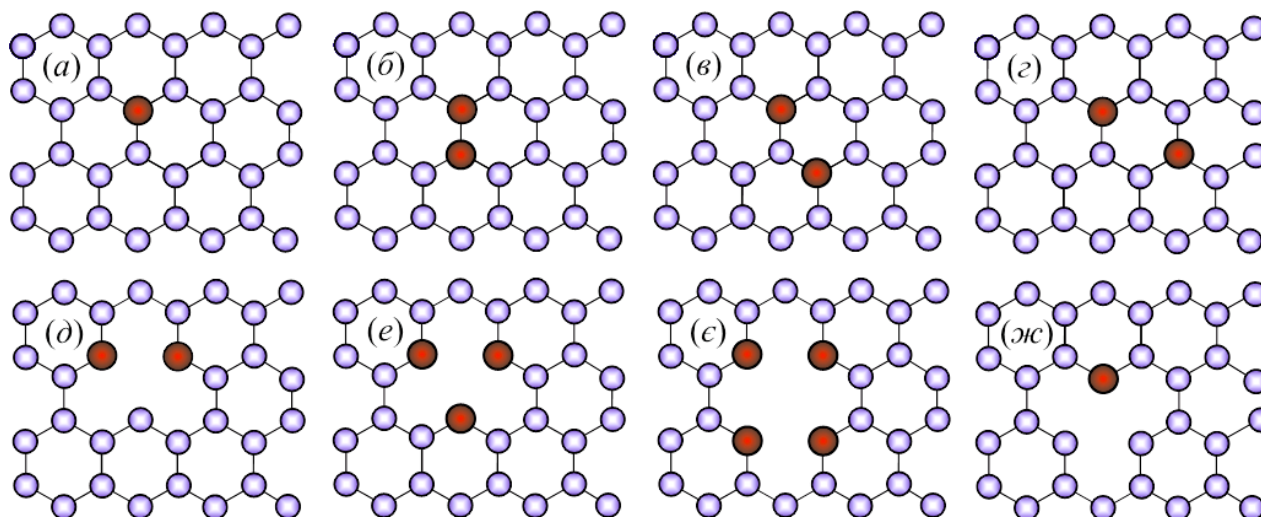


Рисунок 1.5 Графітові (*a–г*) та піридинові (*д–ж*) типи дефектів у графеновій ґратниці з поодиноким (*a*) або подвійним (*б–г*) заміщенням атомами Нітрогену атомів Карбону, а також з утворенням комплексних димерізованих (*д*), тримерізованих (*е*), тетрамерізованих (*є*) чи мономерізованих (*ж*) дефектів з вакансіями.

дефектами, — поодинокими чи подвійними атомами заміщення N без вакансій або у комплексах з ними, — було проведено серію експериментів [61, 196–201]. Вони показали, що електронні властивості такого (N-допованого) графену залежать від конфігурацій атомів N: з поодиноким (рис. 1.5, *a*) чи подвійним (рис. 1.5, *б–г*) заміщенням, або у комплексах з вакансіями (рис. 1.5, *д–ж*), включаючи моновакансії (рис. 1.5, *д, е, ж*) чи дівакансії (рис. 1.5, *є*). Найбільш поширеними Нітрогеновими дефектами в графені є графітоподібні (рис. 1.5, *a–г*), що становлять  $\cong 75\text{--}80\%$  серед усіх експериментально ідентифікованих [61, 196–201]. Причому переважною більшістю з них є подвійні (парні) заміщення атомами N, які, містяться в одній підґратниці, є наступними за найближчими сусідами у кожній парі [61] (див. рис. 1.5, *в*).

При поодиноких і подвійних заміщеннях (рис. 1.5, *a–г*) атоми N проявляють себе як донорні домішки, здійснюючи внесок у електронний (*n*-) тип провідності в графені. У випадку ж комплексних дефектів з вакансіями (рис. 1.5, *д–ж*) атоми N проявляють себе як акцептори, а провідність стає дірковою (*p*-типу) [196, 200, 201]. Обидва (графітоподібні та піридиноподібні) типи дефектів спостерігалися в графені, одержаному осадженням хемічної пари (CVD) на різних підложжях [61, 197, 200] (рис. 1.6). За результатами розрахунків енергії

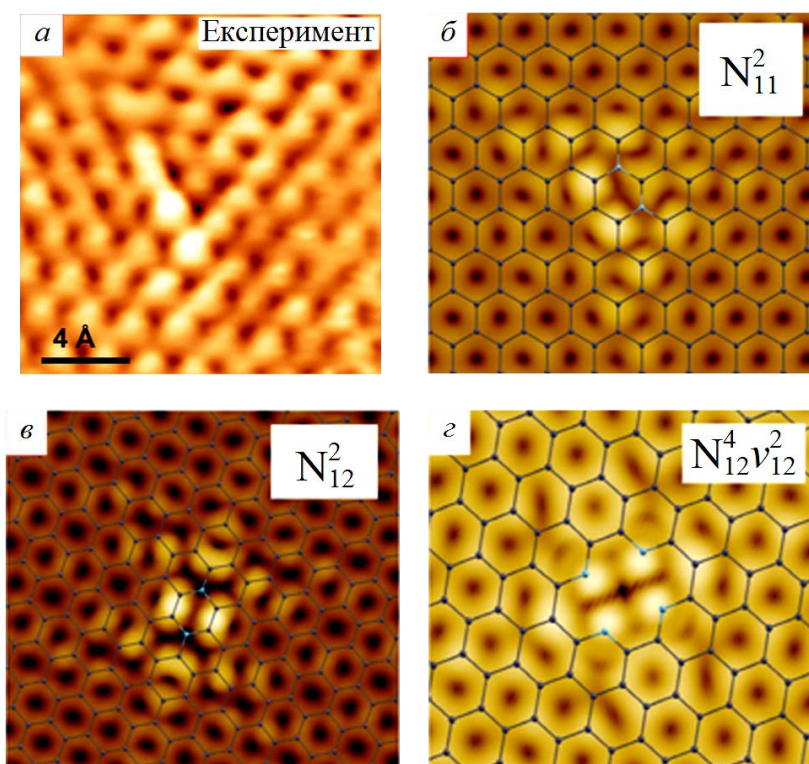


Рисунок 1.6 Зображення допованих Нітрогеном графенових плівок, одержані за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (STM) [61], за різних конфігурацій графітових ( $a$ – $c$ ) і піридинових ( $d$ ) дефектів. Верхні та нижні індекси позначають кількість Нітрогенових атомів (N) чи вакансій (v) на STM-картинці та номери підґратниць, в яких вони містяться, відповідно.

утворення [202] найбільш енергетично вигідними (стабільними) серед усіх конфігурацій N-дефектів на рис. 1.5 є поодинокі (графітоподібні) заміщення на рис. 1.5,  $a$ . Для утворення піридинових конфігурацій (рис. 1.5,  $d$ – $ж$ ) потрібна більша енергія утворення, проте вони є стабільними за наявності окрім атомів Нітрогену ще й вакансій, притягуючи один одного й підвищуючи ймовірність їх взаємної генерації [203]. Перші чисельні розрахунки електропровідності допованого Нітрогеном графену для найпростішого (хоча й найтипівішого) випадку поодинокого випадкового заміщення (рис. 1.5,  $a$ ) було виконано в роботі [215], де автори, зокрема, виявили асиметрію в електронній та дірковій провідностях відносно Діракової точки (нульової напруги).

Ще одним (напевне, найбільш важливим) прикладом точкових дефектів у графені є адсорбовані атоми (й молекули) [216]. Їх адсорбція слугує ще одним інструментом цілеспрямованої модифікації і контролю структури і властивостей графену. Саме тому останні декілька років вивчення адсорбції як металевих

[64, 208, 211, 212, 217–255], так і неметалевих [65, 198, 251–260] атомів на графеновій площині привертає значну увагу у графеновій фізикохімії. Левову частку теоретичних, зокрема, чисельних, досліджень систем графен–адатоми присвячено розрахункам із перших принципів (*ab initio*) за теорією функціоналу густини (DFT), які потребують високих розрахункових потужностей обчислювальних кластерів, а тому в таких розрахунках розміри графенових комп'ютерних зразків обмежені періодичними надкомірками й локальними фрагментами, які містять відносно малі числа атомів (вузлів). Незважаючи на це, першопринципні розрахункові методи зручні та плідні, а тому й поширені наразі в літературі, для обчислення енергетичних, структурних і магнетних параметрів: енергію адсорбції (зв'язку) та висоту адсорбції, енергію дифузійного (міграційного) бар'єра, поздовжні та поперечні амплітуди спотворення графенової ґратниці, перенесення заряду, електричний дипольний момент, магнетний момент ізольованого атома і системи графен–адатоми в цілому, тощо [65, 198, 208, 211, 228–259].

В силу гексагональної симетрії графенової (щільникової) ґратниці усі можливі вузли для адсорбції атомів поділяються на три типи — у позиціях високої симетрії: так звані адсорбційні вузли типу *H* (hollow) — над центрами шестикутників (щільників), типу *B* (bridge) — над центрами містків між сусідніми вузлами, і типу *T* (top) — безпосередньо над вузлами, як показано на рис. 1.7. Найбільш (енергетично) вигідний (стабільний) тип адсорбційних вузлів для певного сорту атомів визначається шляхом оптимізації структури й розрахунку мінімальних енергій і атомових сил. В результаті найбільша енергія зв'язку (адсорбції) відповідає найбільш вигідному адсорбційному вузлу.

Проаналізувавши результати *ab initio* DFT розрахунків майже для всієї періодичної системи елементів [208, 211, 228–256], можна стверджувати наступне. По-перше, для металів, найбільш стабільними (енергетично вигідними) адсорбційними вузлами є вузли *H*-типу, потім *B*-типу й нарешті *T*-типу. Втім, енергетична різниця між *H*- і *B*- чи *T*-вузлами є дуже малою для лужних металів і металів III-ї групи, зокрема, й для калію (див. табл. 1.1), який розглядається

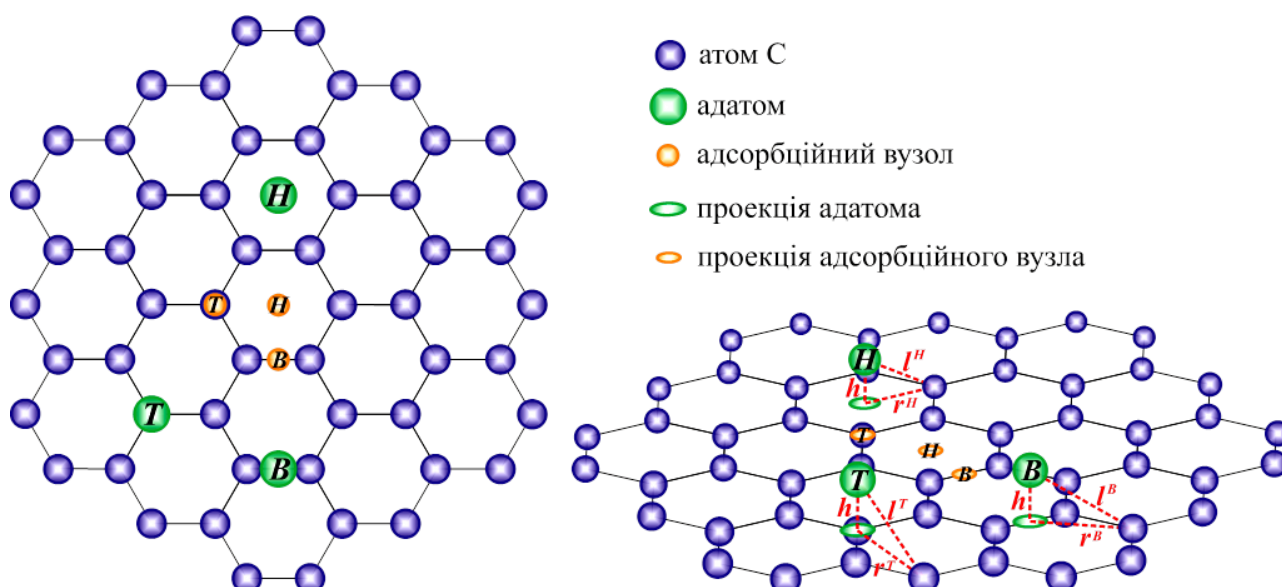


Рисунок 1.7 Типові позиції адатомів над графеновим шаром: види зверху (ліворуч) та у перспективі (праворуч) графенової ґратниці з адсорбційними вузлами типу  $H$  (hollow), типу  $B$  (bridge) і типу  $T$  (top), де  $h$  позначає висоту адсорбції, а  $l^H$  ( $l^B$ ,  $l^T$ ) і  $r^H$  ( $r^B$ ,  $r^T$ ) позначають відда-лі від певного вузла у площині графену до адсорбційного вузла  $H$ -типу ( $B$ -,  $T$ -типу) та його проекції на графенову площину відповідно.

ся в дисертаційній роботі в якості прикладу адсорбату. По-друге, вигідніші адсорбційні вузли для металевих і неметалевих атомів мають менші адсорбційні висоти у порівнянні з висотами менш вигідних вузлів адсорбції.

Літературні дані щодо адсорбції атомів К на графені зібрано в табл. 1.1. З них видно, що величини адсорбційної енергії відрізняються майже на 100%, а

Таблиця 1.1 Літературні дані щодо розрахованих енергій та висот адсорбції адатомів К, що містяться в різних адсорбційних вузлах графенової ґратниці.

Обчислений параметер	Тип адсорбційного вузла		
	$H$	$B$	$T$
Енергія адсорбції, eV	0,785 [248]	0,726 [248]	0,720 [248]
	0,802 [249]	0,739 [249]	0,733 [249]
	1,461 [250]	1,403 [250]	1,405 [250]
	0,810 [251]		
Висота адсорбції, Å	2,62 [248]		
	2,60 [249]	2,67 [249]	2,67 [249]
	2,52 [250]	2,59 [250]	2,55 [250]
	2,58 [251]		



різниця адсорбційних висот сягає 5%. Про розбіжності літературних даних також йдеться в роботі [242], де в табл. 1 адсорбційні енергії та висоти для кластерів К-графенових кластерів різняться в декілька (до 400%) раз і на декілька відсотків відповідно. Подібні суперечності літературних даних трапляються й для інших елементів Періодичної таблиці. Наприклад, Cu і Sn розміщуються у *T*-вузлах адсорбції (на висотах 2,12 Å і 2,82 Å відповідно) за результатами розрахунків у роботах [236] і [249], проте у *B*-вузлах (2,03 Å і 2,42 Å) згідно з результатами статей [244] і [251]. Такі розбіжності в розрахунках енергії стабільності для різних вузлів адсорбції, з одного боку, піднімають питань щодо точності теоретичних моделей і розрахунків, застосованих у тих дослідженнях. З іншого боку, це мотивує на нові дослідження для з'ясування як розташування адатомів у кожному з трьох (*H*, *B* і *T*) типів вузлів впливає на електротранспортні властивості графену в порівнянні з їх розміщенням у двох інших типах.

Просторові розподіли (ад)атомів по (ад)вузлах графенової ґратниці не завжди випадкові, як у більшості випадків для 3D-металів і стопів, де сам процес легування (ад)атомами є, зазвичай, випадковим [227]. Точкові дефекти є не завжди стаціонарними, мігруючи з певною рухливістю, що визначається активційним бар'єром і температурою. Така їх міграція і релаксація до рівноважного стану, поряд з особливостями технологічного процесу вирощування графенових плівок, може при призводити до їх просторової кореляції [58–60] чи навіть упорядкування [65, 261–265] (див. рис. 1.8). До того ж, в силу двовимірнос-

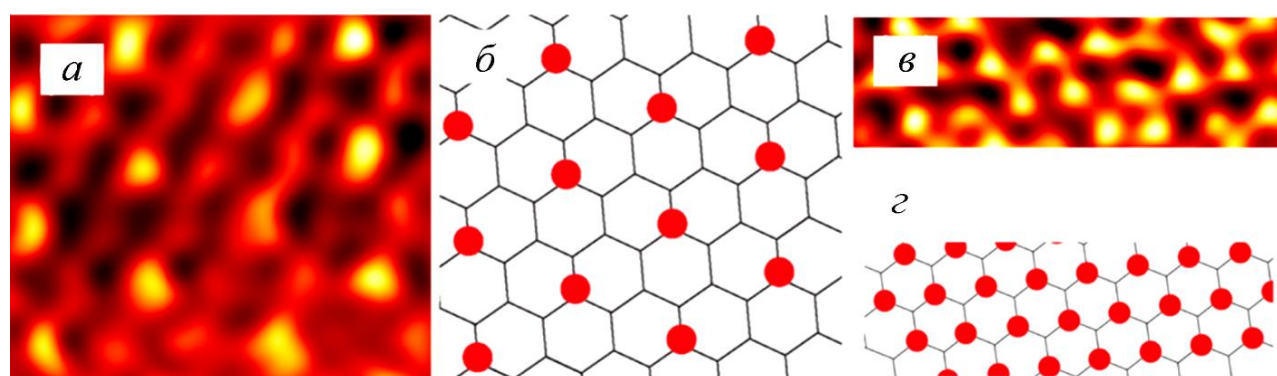


Рисунок 1.8 STM-зображення [65] впорядкованих конфігурацій водневих адатомів на графенових зразках двох розмірів:  $1,4 \times 1,2$  нм (*a*, *b*) і  $1,9 \times 0,6$  нм (*в*, *г*).

ти графену, (ад)атоми можуть бути розміщені на його поверхні за допомогою сканувального тунельного (STM) [266] або просвітлого (трансмісійного) електронного (STEM) [267] мікроскопів, які уможливають конструювати (ад)атомові конфігурації і впорядковані (над)структури з атомарним розрізненням. Нещодавно за допомогою автоемісійного сканувального електронного мікроскопа (FESEM) спостерігали [64] специфічний порядок кластерів Pd і наночастинок на графеновій поверхні, а STM-спостереження [65] виявили декілька впорядкованих конфігурацій із адатомів H (рис. 1.8).

### ***1.2.3 Протяжні (лінійні) дефекти та їх орієнтаційна кореляція***

Окрім точкових графенові зразки, вирощені CVD-методом чи епітаксіяльно, можуть містити і протяжні (лінійні,  $1D$ ) дефекти дислокаційного типу [186]: межі зерен (рис. 1.9, *а*), квазіперіодичні нанобрижі (рис. 1.9, *з*), атомові сходи-нки і тераси (рис. 1.9, *б* і *д*).

Фундаментальним при дослідженні транспортних властивостей графену є питання: що обмежує рухомість носіїв заряду в ньому? У випадку CVD-графену його транспортні властивості істотно залежать від наявних в нім заряджених лінійних дефектів [268]. Зазвичай вирощування графену CVD-методом потребує використання металевої поверхні гексагональної симетрії, наприклад, (111) кубічних або (0001) гексагональних кристалів [186]. Невідповідність між металевим підложжям і графеновою плівкою спричинює напруги в останній, реконструює хемічні зв'язки між атомами C і приводить до утворення  $2D$ -доменів (рис. 1.9, *а*) різної кристалічної орієнтації, відокремлених  $1D$  (лінійними) дефектами [186, 269–271]. Зародження графенових фаз відбувається одночасно в різних місцях, що й призводить до утворення незалежних  $2D$ -доменів, відповідним зернам на підложжі. Лінійний дефект з'являється при зростанні (коалесценції) двох графенових зерен різної орієнтації, причому чим сильніша взаємодія між графеновою плівкою та підложжям, тим енергетично вигідніше утворюватися лінійним дефектам. Ці лінійні дефекти акумулюють локалізовані стани, захоплюючи електрони й, тим самим, породжуючи лінії нерухомих зарядів, які й розсіюють Діракові ферміони в графені.



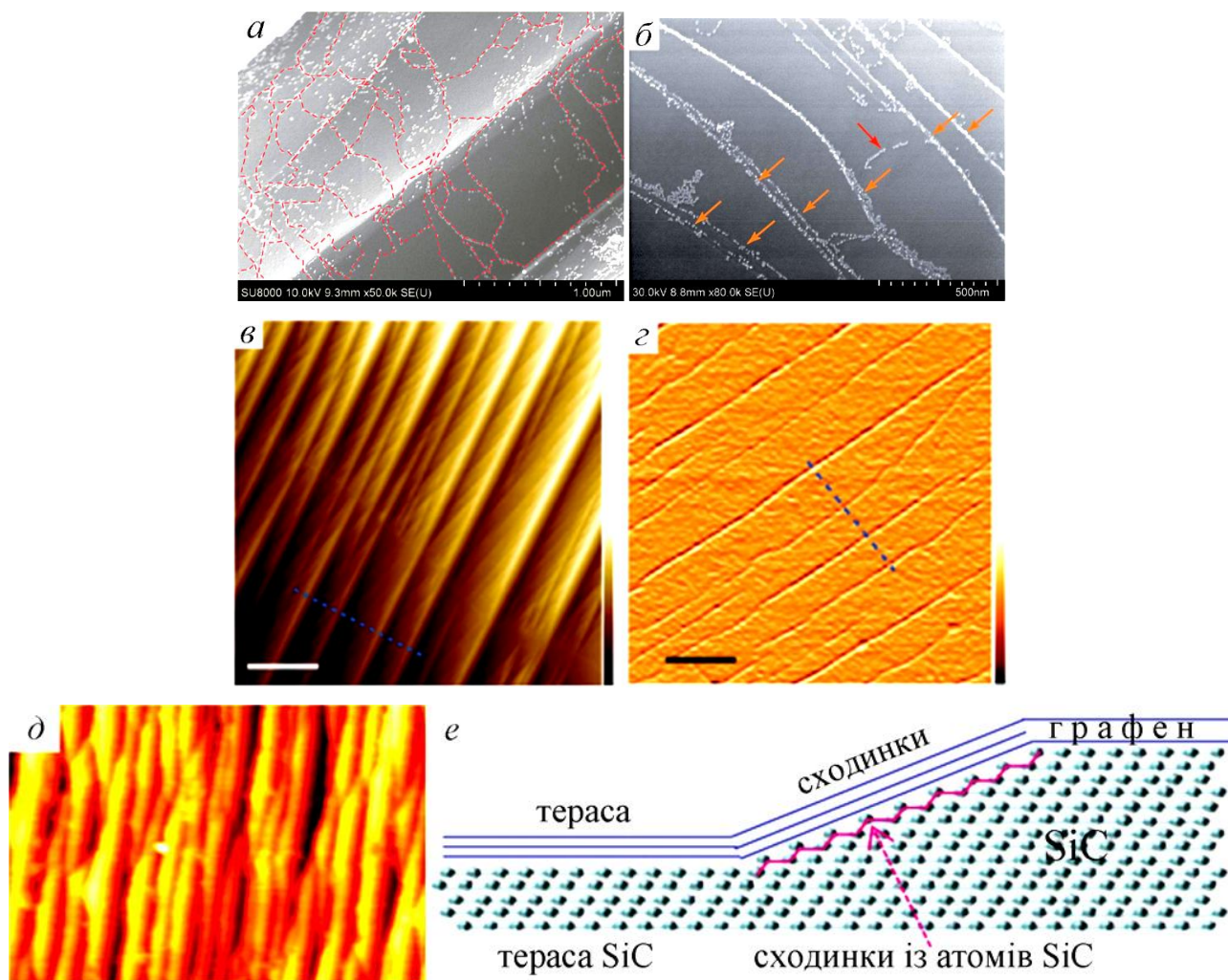


Рисунок 1.9 (а, б) STM-зображення [64] дефектів на поверхні графену за допомогою Pd-наночастинок; (в, г) AFM-зображення [62] поверхні Cu-підложжя (в) з монокристалічними сходами і CVD-графену (г) на ньому зі спричиненими ними нанобрижами; (д, е) AFM-зображення [63] епітаксіального графену (д) і його схематична структура на SiC-підложжі (е).

Добре відомо, що наявність зерен і їхніх меж в 3D-полікристалах може чинити сильний вплив на їх електронні й транспортні властивості. А для 2D матеріалів, зокрема, графену, такий вплив може бути суттєво сильнішим, бо навіть один лінійний дефект може спотворити графеновий зразок до його повного розриву навпіл [186].

Серія нещодавніх експериментів [272, 273] свідчить, що відповідальними за нижчу рухомість зарядів у CVD-графені в порівнянні з їх рухомістю в експлозіційно вирощених графенових зразках, є саме лінійні дефекти [274–276]. Причому вони мають не завжди випадкову просторову орієнтацію. Практично паралельна орієнтація монокристалічних сходинок на підложжі (рис. 1.9, в)

спричинює подібну орієнтацію і протяжних квазіперіодичних нанобрижів, які проявляють себе як лінійні дефекти у CVD-графені (рис. 1.9, *з*). Така їх орієнтація обумовлює виявлену анізотропію електронного транспорту в нім [62, 277]. Протяжні дефекти були експериментально виявлені не лише у графенових плівках, вирощених CVD-методом на підложжях, наприклад, Cu [273], Ni [278], Ir [279], але й у моношарі графену після його опромінення електронами [280] та на графітових поверхнях високої орієнтації [281].

Спричинені морфологією підложжя поверхневі атомові сходинки в епітаксіальному графені (рис. 1.9, *б, д, е*) також проявляють себе як лінійні розсіювачі носіїв заряду [282]. У графені, вирощеному епітаксією на підложжі (субстраті), розсіяння електронів пов'язане з електростатичним «допуванням» атомових сходинок — скупченням (локалізацією) вздовж них носіїв заряду (електронів) внаслідок контакту з металевим чи напівпровідниковим субстратом [283–285]. Іншим джерелом розсіяння слугують захоплені кремнієві атоми, схильні до агрегації на межах атомових сходинок [286]. Для адатомових сходинок в епітаксіальному графені характерна просторова орієнтаційна кореляція, як на рис. 1.9, *а–д*. Епітаксіальні графенові плівки, вирощені (шляхом розпаду карбїду кремнію) на SiC [282, 287] або (CVD-методом) на Ru [288] містять дві різні окремі самоорганізовані періодичні ділянки тераси і сходинки, що утворюють впорядковані графенові домени [288]. Як і поодинокі дефекти, межі сходинок можна візуалізувати, окрім вже згаданих сканувального тунельного (STM) й атомово-силового (AFM) мікроскопів, за допомогою Кельвінового силового (відомого також як поверхневого потенційного) зонда/мікроскопа (KPFM) [287, 289]. Зокрема, ширина AFM-спостережених атомових сходинок лишалась сталою, близько 10 нм [282], однак їх висота за KPFM- і STM-даними варіювалась в інтервалах 0,09–0,75 нм [287] і 0,5–1,5 нм [290]. Мірювання локального електричного потенціалу (густини потоку струму через графеновий зразок) за допомогою сканувального тунельного потенціометра (STP) продемонстрували [290], що локальні збурення, спричинені атомовими сходинками, є критичними в електронному транспорті в графені. Наразі ж STP-мірювання уможливлють інформа-

цію не лише в мікро- й наномасштабах [290], але також і у мезоскопічних [291], де, вочевидь, проявляє себе квантова природа електронного транспорту.

Експериментальні мірювання засвідчили також збільшення електроопору при скупченні [292], збільшенні густини [293] й висоти [290] сходинки в епітаксимальному графені. В нім також виявлено анізотропію електропровідності в паралельному та перпендикулярному до атомових сходинки напрямках, що обумовлено численністю дефектів на ділянках сходинки [282, 286] (див. рис. 1.9, *д і е*). Наявність сходинки спричинює збільшення опору в декілька разів у порівнянні з їх відсутністю [290]. За оцінкою відношення рухомості електронів на ділянках терас до рухомості на ділянках сходинки становить  $\cong 10:1$  [282]. Не зважаючи на сильне викривлення графену в околі сходинки, така структурна деформація чинить малий внесок у розсіяння електронів [283]. У випадку SiC-підложжя домінуючою в розсіянні є різка зміна потенціалу в околі сходинки, спричинена електростатичним допуюванням з боку підложжя, найміцніше зв'язаного з графеном саме на ділянках сходинки [283].

В теоретичних дослідженнях [294–300] електронного транспорту в графені, зокрема, з одним [294–296] чи багатьма [297] лінійними дефектами, мало уваги приділялося (спричиненому самодопуюванням) ефекту акумуляції заряду на них. В роботі [268] транспортні властивості графену з зарядженими лінійними дефектами досліджувалися у Больцманновому підході в рамках першого Борнового наближення. Проте, аналітичний підхід є не завжди адекватним для опису електронного транспорту в графені навіть при скінченних (ненульових) густинах електронів [136, 301–303].

Серед можливих застосувань наявності саме лінійних дефектів у графені виділяються такі: фільтрація «долин», основана на 1D-розсіювачах [304], феромагнетне впорядкування в лінійних дефектах [305, 306], поліпшення електронного транспорту [307] чи хемічної реакційної здатності [308] із-за додаткових каналів провідності й локалізованих станів вздовж лінійних дефектів, контрольовані напругою на затворі квантові канали, вбудовані нижче самого лінійного дефекту [309], і корельовані магнетні стани в протяжних дефектах [310].

### 1.3 Висновки до розділу 1

Розділ 1 містить літературні дані, яких опубліковано й проаналізовано в оглядах [128, 130, 119], у главі 7 книги [141], а також у вступних частинах ряду оригінальних статей дисертанта [114, 127, 124–139, 115–142].

Завдяки аналізу літературних джерел можна стверджувати таке.

1. За високих тисків і температур Fe–Ni-стопи мають щільнопаковану кристалічну структуру (на основі ГЦП- і ГЦК-ґратниць). Підвищення концентрації Ni сприяє стабілізації ГЦК-фази за відносно низьких температур і високих тисків. Навіть 5 ваг.% Ni істотно стабілізують ГЦК-структуру в порівнянні з чистим залізом, а підвищення тиску сприяє підсиленню цього ефекту. Для розв’язання проблеми опису таких структурних змін очевидною є потреба у теоретичних розрахунках. Це можна зробити, змодельовавши вирази для повного Гіббсового термодинамічного потенціалу певних (над)структур й порівнявши їхні значення, обчислені за даних  $p$ – $T$ . У таких (і не лише таких) розрахунках визначальними є значення енергетичних параметрів взаємодії атомів (енергій «змішання») усіх компонентів стопу.
2. Враховуючи незвичайні властивості графену, першоджерелом яких є двовимірність структури та наявність у ній точкових і лінійних дефектів в силу особливостей процесу його приготування, ці два типи дефектів можна використати як додаткові інструменти для його функціоналізації, тобто модифікування й ефективного впливу на його, зокрема, електронні і неелектронні транспортні властивості та цілеспрямованого регулювання них. Для цього, окрім власне набору різних легувальних хемічних елементів, потужним засобом є керована просторова конфігурація їхніх атомів, утворення різних складних комплексів з них, а також їх взаємочин за (найбільш реалістичного випадку) одночасної присутності обох (0D і 1D) типів дефектів.
3. Не зважаючи на плідність *ab initio* розрахунків за теорією функціоналу густини, які потребують високих комп’ютерних потужностей, в літературі наявні розбіжності серед результатів, одержаних в рамках таких та й інших обчислень з перших принципів. Однією з причин тих невідповідностей (розбіжностей і

протиріч) є використання в згаданих комп'ютерних розрахунках обмежених за розміром графенових зразків з відносно малими числами вузлів. Використання ж аналітичного Больцманного підходу в рамках першого Борнового наближення є не завжди адекватним для опису електронного транспорту в реалістичних шарах графену навіть за скінченних густин електронів. Вочевидь постає потреба застосування високоточних чисельних розрахунків для перевірки вже одержаних в літературі результатів (в рамках двох зазначених вище підходів), а також для одержання нових. Це й реалізовано в даній дисертаційній роботі.

## РОЗДІЛ 2

### ВПОРЯДКУВАННЯ АТОМІВ У ЩІЛЬНОПАКОВАНИХ (ГЦК- І ГЦП-) СТОПАХ

Першим кроком в дослідженні мікроструктури та кінетики дифузійних процесів у системі є побудова статистико-термодинамічного моделю. Функції атомового розподілу для надструктур з ГЦП-гратницею було одержано в роботі [53], проте без обчислення параметрів далекого порядку. А функції розподілу атомів для надструктури  $D0_{19}$ , що містяться у роботах [18, 54, 55], як і зображення цієї надструктури в книзі [56], є взагалі хибними, хоча координати атомового розподілу в [56] вказано вірно. Коректне викладення статистично-термодинамічного моделю для ГЦП-стопу з атомовим порядком типу  $D0_{19}$  є необхідним. Наслідуючи роботи [15, 117–122], цей модель розвинуто нижче.

#### 2.1 Модель стопу на основі ГЦП-гратниці

Як відомо [15], ГЦП-гратниця є складною гратницею, яку розглядають, як дві взаємно проникні гексагональні підгратниці Браве, зміщені одна відносно другої на вектор  $\mathbf{h} = 2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$ , де  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  є основні вектори трансляції (базові вектори) ГЦП-гратниці вздовж напрямків  $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$  відповідно в косокутній кристалографічній системі координат (рис. 2.1). Кожний вузол  $\mathbf{r}$  такої гратниці характеризується векторами  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{h}_p$ :  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$  [15]; вектор  $\mathbf{R}$  визначає «початок» примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться вузол  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{h}_p$  — радіус-вектор даного вузла відносно «початку» комірки, а індекс  $p = 1, 2$  вказує номер підгратниці. Легко бачити з рис. 2.1, що  $\mathbf{h}_1 = \mathbf{0}$ , а  $\mathbf{h}_2 = 2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$ .

В наближенні самоузгодженого поля, конфігураційно-залежну частину функціоналу вільної енергії бінарного стопу ГЦП- $A-B$ , записуємо як [15]:

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w_{pq} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_p(\mathbf{R}) P_q(\mathbf{R}) + \\ & + k_B T \sum_{q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}} \left[ P_q(\mathbf{R}) \ln P_q(\mathbf{R}) + (1 - P_q(\mathbf{R})) \ln (1 - P_q(\mathbf{R})) \right], \end{aligned} \quad (2.1)$$

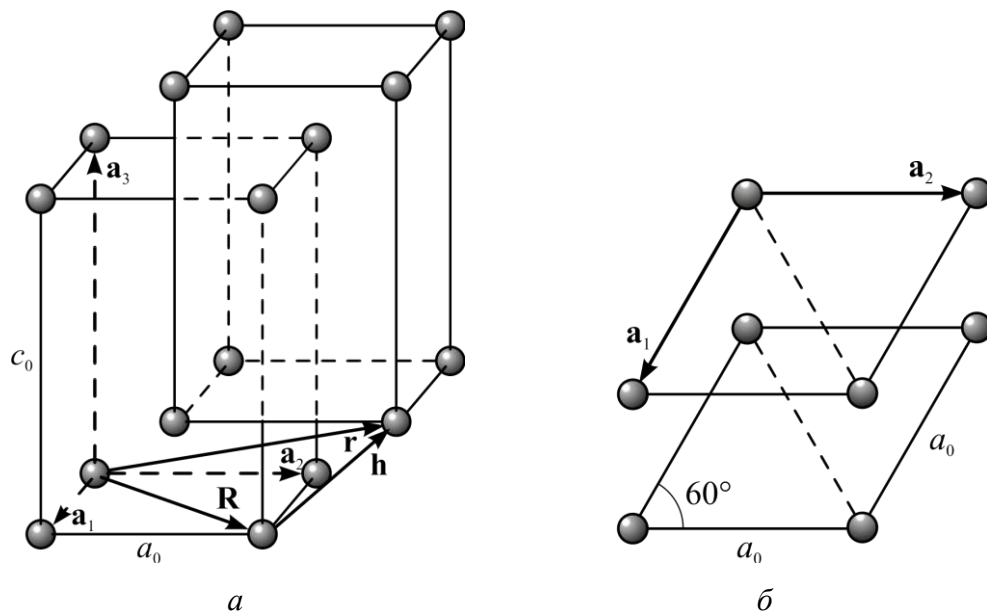


Рисунок 2.1 ГЦП-гратниця: тривимірне зображення (а) та вид зверху (б).

де індекси  $p$  і  $q$  позначають підгратницю ( $p, q = 1, 2$ ),  $k_B$  — Больцманнова стала. Одночастинкова функція ймовірності  $P_p(\mathbf{R})$  ( $P_q(\mathbf{R})$ ) являє собою ймовірність знаходження атома сорту  $B$  в елементарній комірці з центром  $\mathbf{R}$   $p$ -ї ( $q$ -ї) підгратниці. В останньому виразі підсумовування проводиться по всіх примітивних елементарних комірках ( $\mathbf{R}, \mathbf{R}'$ ) і підгратницях, тобто по всіх вузлах Ізінгової гратниці.

В бінарному твердому розчині  $w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  визначає енергію «змішання» (яку в літературі ще називають енергією «впорядкування») [9, 15]:

$$w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv W_{pq}^{AA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W_{pq}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W_{pq}^{AB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (2.2)$$

де  $W_{pq}^{AA}$ ,  $W_{pq}^{BB}$  і  $W_{pq}^{AB}$  — енергії взаємодії пар атомів  $A-A$ ,  $B-B$  і  $A-B$  відповідно, що знаходяться у підгратницях  $p$  й  $q$  в елементарних комірках, розділених віддаллю  $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ . Радіус-вектор  $\mathbf{R}$  пов'язаний з основними векторами трансляції:  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , де  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$  — координати центру елементарної комірки в косокутній системі координат ГЦП-гратниці,  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0$ ,  $|\mathbf{a}_3| = c_0$ ,  $a_0$  та  $c_0$  — параметри гратниці (рис. 2.1). (В розділі розглядаємо модель за нульового тиску, тому для скорочення запису не пишемо біля енергетичних параметрів індекс «0».)

Для визначення функції просторового розподілу атомів  $P_q(\mathbf{R})$  користувати-

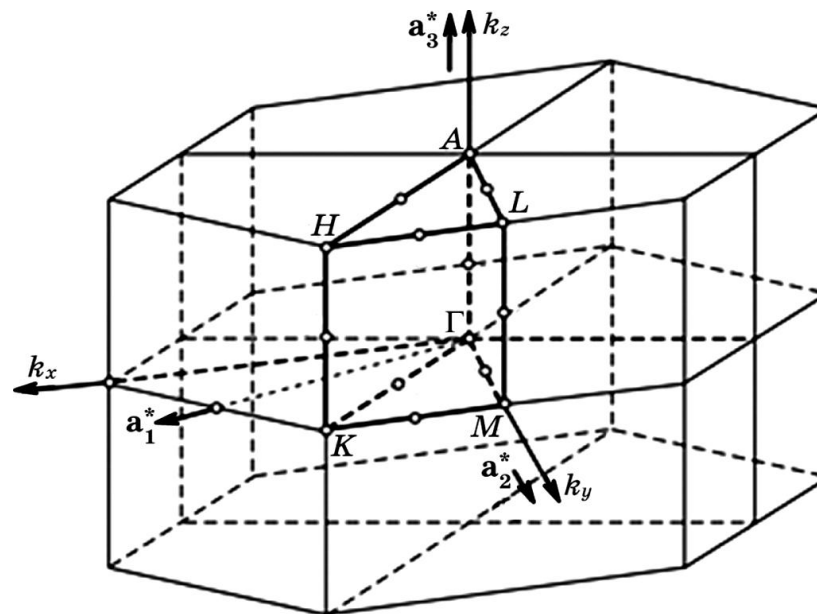


Рисунок 2.2 Перша Бріллюєнова зона для ГЦП-кристалу та високосиметрійні точки ( $\Gamma$ ,  $A$ ,  $K$ ,  $H$ ,  $M$ ,  $L$ ) й напрямки в ній. Жирною лінією вказано незведену частину зони. Декартові компоненти хвильового вектора позначено як  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ .

мемось методом статичних концентраційних хвиль [15], за якою функцію розподілу представимо лінійною суперпозицією статичних концентраційних хвиль [15]:

$$\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q, \mathbf{R}) = v_{\sigma}(q, \mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (2.3)$$

де  $\mathbf{k}$  — ненульовий хвильовий вектор у першій Бріллюєновій зоні (рис. 2.2),  $\|v_{\sigma}(q, \mathbf{k})\|$  — одиничний «вектор поляризації»  $\sigma$ -ї концентраційної хвилі,  $\sigma$  вказує «номер поляризації». Функцію  $P_q(\mathbf{R})$  записуємо як ряд Фур'є [15]:

$$P_q(\mathbf{R}) = c + \sum_s \sum_{\sigma=1}^2 \eta_{s,\sigma} \sum_{j_s} \left[ \gamma_{s,\sigma}(j_s) v_{\sigma}(q, \mathbf{k}_{j_s}) e^{i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}} \right]. \quad (2.4)$$

У цій виразі  $c$  — концентрація атомів сорту  $B$  у стопі (твердому розчині)  $A_{1-c}B_c$ ;  $v_{\sigma}(q, \mathbf{k}_{j_s}) \exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R})$  — статична концентраційна хвиля з надструктурним хвильовим вектором  $\mathbf{k}_{j_s}$ , що описує впорядковану структуру (індекс  $j_s$  позначає промені  $s$ -ї зірки хвильових векторів у першій Бріллюєновій зоні);  $\{\eta_{s,\sigma}\}$  — параметри далекого порядку (0 чи то 1 у невпорядкованім стані або повністю впорядкованім відповідно);  $\gamma_{s,\sigma}(j_s)$  — коефіцієнти, що визначають симетрію ймовірнісних функцій,  $P_q(\mathbf{R})$ , тобто симетрію надструктури. Підсумовування в останнім виразі провадиться по всіх променях  $\{j_s\}$  зірки  $\{\mathbf{k}^s\}$  і по всіх «поляризаціях»  $\{\sigma\}$  [15].



Концентраційні хвилі  $\|\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q, \mathbf{R}')\|$  є власними функціями матриці енергії змішання  $\|w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\|$  [15]:

$$\sum_{q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}'} w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q, \mathbf{R}') = \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) \varphi_{\sigma\mathbf{k}}(p, \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

де  $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$  — власне значення матриці  $\|w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\|$ . «Поляризаційний номер»  $\sigma$  можна називати номером гілки в спектрі  $\{\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})\}$ . Підстановка виразу (2.3) у вираз (2.5) дає рівняння [15]:

$$\sum_{p=1}^2 \tilde{w}_{pq}(\mathbf{k}) v_{\sigma}(p, \mathbf{k}) = \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) v_{\sigma}(q, \mathbf{k}), \quad (2.6)$$

де Фур'є-перетвір енергії змішання позначено як

$$\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}. \quad (2.7)$$

Оскільки матриця  $\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\|$  є Ермітовою, то всі її власні значення є дійсними, а власні вектори  $\|v_{\sigma}(p, \mathbf{k})\|$  є ортогональними один одному,

$$\sum_{q=1}^2 v_{\sigma}^*(q, \mathbf{k}) v_{\sigma'}(q, \mathbf{k}) = \delta_{\sigma\sigma'}.$$

Матриця  $\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\|$  має такий вигляд [15, 17, 18, 25]:

$$\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\| = \begin{pmatrix} \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \\ \tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

де  $\tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})$  є комплексно спряжене до  $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})$ , а також враховано, що для твердих розчинів заміщення на основі ГЦП-гратниці  $\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{22}(\mathbf{k})$ ,  $\tilde{w}_{21}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})$ , [18, 53, 54].

Матриці енергії змішання  $\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\|$  відповідають наступні власні значення  $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$  й відповідні їм власні вектори  $\mathbf{v}_{\sigma}(\mathbf{k})$ :

$$\lambda_1(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) + |\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|, \quad \lambda_2(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) - |\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|, \quad (2.9a)$$

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})}{|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})}{|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|} \end{pmatrix}. \quad (2.9b)$$

Температура абсолютної втрати стабільності неупорядкованого стану

(критична температура) для складної Ізінгової ґратниці дорівнює [15]

$$T_c = -(1/k_B)c(1-c) \min_{\sigma,s} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^s), \quad (2.10)$$

де  $\min_{\sigma,s} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^s)$  — абсолютний мінімум  $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^s)$ . Фазовий перехід генерується  $\mathbf{k}^s$ -зіркою, чий промені  $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$  та «поляризаційні вектори»  $\|v_{\sigma}(q, \mathbf{k})\|$  забезпечують такий мінімум величини  $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k}_{j_s})$ .

## 2.2 (Над)структура $D0_{19}$ -типу

Розглянемо (над)структуру типу  $D0_{19}-A_3B$ , де атоми впорядкованим чином розташовані по вузах ГЦП-ґратниці. Елементарна комірка такої структури містить 8 атомів у наступних позиціях (рис. 2.3):

$$\left\{ \begin{array}{l} A: (010), (100), (110); \\ A: \left( \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \right), \left( \frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \right), \left( \frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{2} \right); \\ B: (000), \left( \frac{2}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{2} \right). \end{array} \right.$$

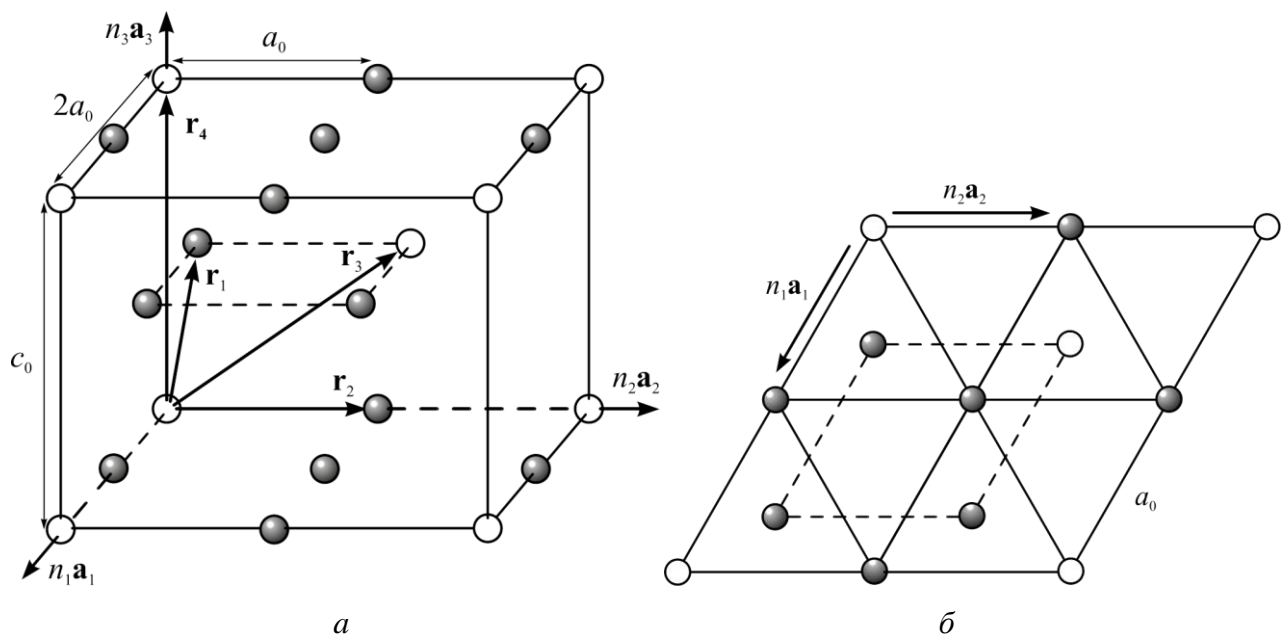


Рисунок 2.3 Елементарна комірка надструктури типу  $D0_{19}$ : три- (а) та двовимірне (б) зображення. «Світлі» кульки — атоми сорту  $B$ , а «темні» — атоми сорту  $A$ . Модулі радіусів-векторів перших чотирьох координаційних сфер ( $|\mathbf{r}_1|$ ,  $|\mathbf{r}_2|$ ,  $|\mathbf{r}_3|$ ,  $|\mathbf{r}_4|$ ) відповідають випадку 2 в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 Залежність радіусів перших чотирьох координаційних сфер,  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  і  $r_4$ , від параметрів,  $a_0$  і  $c_0$ , ГЦП-гратниці.

	Співвідношення між параметрами ГЦП-гратниці	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$
1	$a_0 < \frac{\sqrt{6}c_0}{4}$	$a_0$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$c_0$
2	$\frac{\sqrt{6}c_0}{4} < a_0 < \frac{3c_0}{4}$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$a_0$	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$c_0$
3	$\frac{3c_0}{4} < a_0 < c_0$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$a_0$	$c_0$	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$
4	$c_0 < a_0 < \frac{3c_0}{2}$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$c_0$	$a_0$	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$
5	$a_0 > \frac{3c_0}{2}$	$c_0$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$	$a_0$	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3} + \frac{c_0^2}{4}}$

Параметри гратниці визначають віддалі між найближчими атомами, наступними за найближчими і так далі, тобто радіуси координаційних сфер. Залежність радіусів перших чотирьох координаційних сфер від параметрів ( $a_0$  і  $c_0$ ) ГЦП-гратниці наведено в табл. 2.1, в якій випадку 2 відповідає рис. 2.3. Якщо  $c_0/a_0 \approx 1,633$ , то маємо так звану «ідеальну» ГЦП-гратницю, в якій  $r_1 = r_2$ , а при відхилі  $c_0/a_0$  від 1,633, коли  $r_1 \neq r_2$  (рис. 2.3), так звана умова щільного пакування порушується [10].

Для будь-якого вектора  $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$  оберненого простору ГЦП-гратниці має місце рівність  $\mathbf{k} = 2\pi(k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^* + k_3\mathbf{a}_3^*)$ , де  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  й  $\mathbf{a}_3^*$  є вектори трансляції оберненої гратниці вздовж напрямків  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  і  $\langle 001 \rangle$  відповідно, причому  $|\mathbf{a}_1^*| = |\mathbf{a}_2^*| = 1/a_0$ ,  $|\mathbf{a}_3^*| = 1/c_0$ .

Користаючись (2.7), запишемо вирази для елементів матриці (2.8):

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \cong w_2 \left[ e^{2\pi i k_1} + e^{2\pi i k_2} + e^{-2\pi i k_1} + e^{-2\pi i k_2} + e^{2\pi i(k_1+k_2)} + e^{-2\pi i(k_1+k_2)} \right] + \\ + w_4 \left[ e^{2\pi i k_3} + e^{-2\pi i k_3} \right] + \dots, \end{aligned} \quad (2.11a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \cong w_1 \left[ 1 + e^{-2\pi i k_3} + e^{-2\pi i k_1} + e^{-2\pi i(k_1+k_3)} + e^{-2\pi i(k_1+k_2)} + e^{-2\pi i(k_1+k_2+k_3)} \right] + \\ + w_3 \left[ e^{2\pi i k_2} + e^{2\pi i(k_2-k_3)} + e^{-2\pi i k_2} + e^{-2\pi i(k_2+k_3)} + e^{-2\pi i(2k_1+k_2)} + e^{-2\pi i(2k_1+k_2+k_3)} \right] + \dots, \end{aligned} \quad (2.11б)$$

де  $w_1 = w_1(r_1)$ ,  $w_2 = w_2(r_2)$ ,  $w_3 = w_3(r_3)$ ,  $w_4 = w_4(r_4)$  є енергії змішання (відповідно) в першій, другій, третій, четвертій координаційних сферах з радіусами  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  відповідно (рис. 2.2).

Структура типу  $D0_{19}$  «генерується» променями  $\{\mathbf{k}_{jM}\}$  надструктурного хвильового вектора  $\mathbf{k}^M$  [15, 17, 18, 25, 53] (рис. 2.3):

$$\mathbf{k}_{1M} = \pi \mathbf{a}_1^* = \left(\frac{1}{2}; 0; 0\right), \quad \mathbf{k}_{2M} = \pi \mathbf{a}_2^* = \left(0; \frac{1}{2}; 0\right), \quad \mathbf{k}_{3M} = \pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) = \left(-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0\right).$$

Використовуючи вирази (2.11а) і (2.11б), запишемо елементи матриці енергій змішання (2.8) для наведених вище хвильових векторів, а також для нульового ( $\mathbf{k}^\Gamma = 0$ ) хвильового вектора:

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) = 6w_2 + 2w_4 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) = 6w_1 + 6w_3 + \dots; \quad (2.12a)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1M}) = -2w_2 + 2w_4 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1M}) = -2w_1 + 6w_3 + \dots; \quad (2.12б)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2M}) = -2w_2 + 2w_4 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2M}) = 2w_1 - 6w_3 + \dots; \quad (2.12в)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3M}) = -2w_2 + 2w_4 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3M}) = 2w_1 - 6w_3 + \dots. \quad (2.12г)$$

Підстановка виразів (2.12) у вирази (2.9а) дає:

$$\lambda_1(\mathbf{0}) = 6w_2 + 2w_4 + |6w_1 + 6w_3| + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{0}) = 6w_2 + 2w_4 - |6w_1 + 6w_3| + \dots; \quad (2.13a)$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{1M}) = -2w_2 + 2w_4 + |2w_1 - 6w_3| + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{1M}) = -2w_2 + 2w_4 - |2w_1 - 6w_3| + \dots; \quad (2.13б)$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{2M}) = -2w_2 + 2w_4 + |2w_1 - 6w_3| + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{2M}) = -2w_2 + 2w_4 - |2w_1 - 6w_3| + \dots; \quad (2.13в)$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{3M}) = -2w_2 + 2w_4 + |2w_1 - 6w_3| + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{3M}) = -2w_2 + 2w_4 - |2w_1 - 6w_3| + \dots. \quad (2.13г)$$

З виразів (2.13) легко бачити, що

$$\begin{aligned} \lambda_1(\mathbf{k}_{1M}) &= \lambda_1(\mathbf{k}_{2M}) = \lambda_1(\mathbf{k}_{3M}) \equiv \lambda_1(\mathbf{k}^M), \\ \lambda_2(\mathbf{k}_{1M}) &= \lambda_2(\mathbf{k}_{2M}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{3M}) \equiv \lambda_2(\mathbf{k}^M). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Як видно з рис. 2.3, в надструктурі типу  $D0_{19}$  найближчими сусідами кожного атома сорту  $B$  є лише атоми сорту  $A$ . Тому, парна енергія взаємодії сусідніх атомів  $B$  і  $A$  є від'ємною. З виразу (2.2) випливає, що енергія змішання є додатною в першій координаційній сфері, що є типовим для всіх систем, які зазнають атомового впорядкування (див., наприклад, [9]),  $w_1 > 0$ . Вважаючи, що  $w_1 > 3w_3$  та використовуючи вирази (2.9) і (2.13), одержуємо:

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}), & \lambda_2(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{0}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{0}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix};\end{aligned}\quad (2.15a)$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}), & \lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{1_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{1_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix};\end{aligned}\quad (2.15б)$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}), & \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}), \\ \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{2_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{2_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix};\end{aligned}\quad (2.15в)$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}), & \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{3_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{3_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (2.15г)$$

Із застосуванням методу статичних концентраційних хвиль, вираз (2.4) набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} &= c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_{\Gamma 2} \frac{\gamma_{\Gamma 2}(\mathbf{k}^\Gamma)}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \\ &+ \frac{\eta_{M1}}{\sqrt{2}} \left[ \gamma_{M1}(\mathbf{k}_{1_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{R}} \right] + \frac{\eta_{M2}}{\sqrt{2}} \left[ \gamma_{M2}(\mathbf{k}_{1_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\pi \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{R}} \right] + \\ &+ \frac{\eta_{M1}}{\sqrt{2}} \left[ \gamma_{M1}(\mathbf{k}_{2_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\pi \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{R}} \right] + \frac{\eta_{M2}}{\sqrt{2}} \left[ \gamma_{M2}(\mathbf{k}_{2_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{R}} \right] + \\ &+ \frac{\eta_{M1}}{\sqrt{2}} \left[ \gamma_{M1}(\mathbf{k}_{3_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) \cdot \mathbf{R}} \right] + \frac{\eta_{M2}}{\sqrt{2}} \left[ \gamma_{M2}(\mathbf{k}_{3_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) \cdot \mathbf{R}} \right].\end{aligned}\quad (2.16)$$

В повністю впорядкованому стопі зі стехіометричним складом  $c = 1/4$ , при  $T = 0$  К, коли параметри далекого порядку  $\eta_{M1}$  і  $\eta_{M2}$  дорівнюють 1, функція  $P_q(\mathbf{R})$  дорівнює 0 або 1 в усіх вузлах ГЦП-гратниці. Ця умова дозволяє обчислити коефіцієнти симетрії,  $\gamma_{\Gamma 2}(\mathbf{k}_0)$ ,  $\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{1_M})$ ,  $\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{1_M})$ ,  $\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{2_M})$ ,  $\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{2_M})$ ,  $\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{3_M})$ ,  $\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{3_M})$ , для всіх типів структур на основі ГЦП-гратниці зі стехіометрією  $c = 1/4$ .

Беручи до уваги властивості базисних векторів, одночастинковий ймовірнісний функції атомового розподілу,  $P_q(\mathbf{R})$ , для надструктури типу  $D0_{19}$  надаємо наступного (кінцевого) вигляду:

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c + \eta \begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (2.17a)$$

де  $E_1$  і  $E_2$  визначаються як

$$\begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \left[ \zeta_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\pi \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{R}} + \zeta_2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{R}} + \zeta_3 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) \cdot \mathbf{R}} \right], \quad (2.17b)$$

де  $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 1$ ,  $\zeta_1 = -\zeta_2 = -\zeta_3 = 1$ ,  $-\zeta_1 = \zeta_2 = -\zeta_3 = 1$ ,  $-\zeta_1 = -\zeta_2 = \zeta_3 = 1$ . Функція (2.17) залежить від параметра далекого порядку,  $\eta$ , й приймає два значення,  $c - \eta/4$  і  $c + 3\eta/4$ , на всіх вузлах ґратниці, тим самим задовольняючи сформульований А. Г. Хачатуряном [15] критерій за яким функція атомового розподілу повинна приймати на множині всіх вузлів Ізінгової ґратниці таке число різних значень, яке на одиницю більше за число параметрів далекого порядку.

Підстановка виразу (2.17) у вираз (2.1) дає конфігураційно-залежну вільну енергію (на одну комірку) впорядкованої фази типу  $DO_{19}$ , як функцію температури, концентрації й параметра далекого порядку:

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{3}{32} \eta^2 \lambda_2(\mathbf{k}^M) + \\ & + \frac{1}{4} k_B T \left[ \left( c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( c + \frac{3\eta}{4} \right) + \left( 1 - c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c - \frac{3\eta}{4} \right) + \right. \\ & \left. + 3 \left( c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( c - \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( 1 - c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c + \frac{\eta}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Припустивши  $\eta \equiv 0$ , маємо конфігураційну частину вільної енергії (на одну комірку) неупорядкованої фази:

$$\Delta F(\eta \equiv 0) \cong \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (2.19)$$

Параметри міжатомової взаємодії  $\lambda_1(\mathbf{0})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  (власні значення матриці енергії змішання), які входять до виразів (2.18) і (2.19), визначають області впорядкованої та неупорядкованої фаз на фазовій діаграмі конкретного стопу. Для визначення цих енергетичних величин можна піти різними шляхами. Наприклад, можна застосувати дані розсіяння випромінювання (Рентгенових променів

або теплових нейтронів) [15, 26, 311–320], можна обчислити їх з перших принципів (*ab initio*-методом) [321–323] або виконати підгонку параметрів взаємодії до наявної експериментальної фазової діаграми [117–122]. В наступному підрозділі вибрано останній шлях.

### 2.3 Структурне фазове перетворення лад–безлад $\alpha \rightarrow \alpha_2$ -Ti–Al

Згідно з експериментальною фазовою діаграмою [324–326] на рис. 2.4 є концентраційно-температурний інтервал, де (псевдо)рівноважний стан системи Ti–Al відповідає неупорядкованому твердому стану —  $\alpha$ -фазі. Зі збільшенням вмісту Al і/або зменшенням температури ця неупорядкована фаза стає нестабільною та з'являється впорядкована  $\alpha_2$ -фаза.

Для розрахунку рівноважного параметра далекого порядку  $\eta_{eq}$  слід використати умову мінімуму вільної енергії при рівноважному параметрі далекого порядку. Для  $c = 1/4$  така умова, виконана за різних температур, дає криву  $A-B-E$  на рис. 2.5, *a*. З іншого боку рівноважний параметр далекого порядку  $\eta_{eq}$  повинен задовольняти умову локального мінімуму  $\partial F / \partial \eta = 0$ , з якої слідує рівняння:

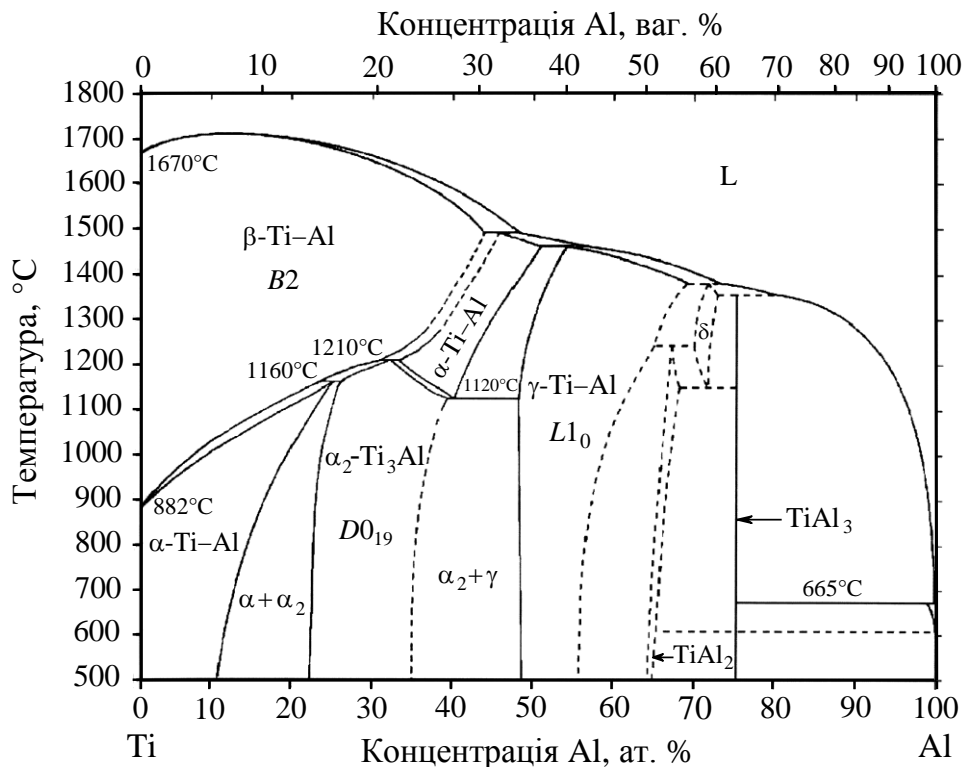


Рисунок 2.4 Фазова діаграма ступу Ti–Al [324–326].

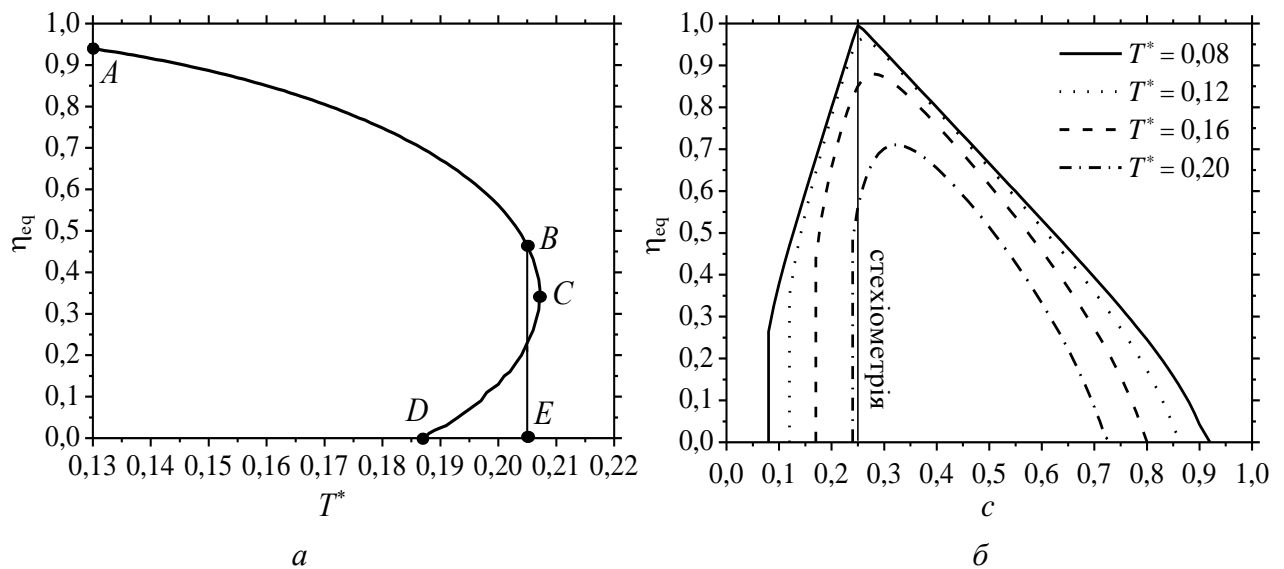


Рисунок 2.5 Залежність рівноважного параметра далекого порядку  $\eta_{eq}$  від зведеної температури  $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)|$  за стехіометрії  $c = 1/4$  (а) та від концентрації (б) у фазі типу  $D0_{19}$ .

$$\frac{\eta_{eq}}{T^*} = \ln \frac{(c - \eta_{eq}/4)(1 - c - 3\eta_{eq}/4)}{(c + 3\eta_{eq}/4)(1 - c + \eta_{eq}/4)}, \quad (2.20)$$

де зведену температуру позначено як  $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)|$ .

Нижче деякої температури  $T_K$  рівняння (2.20) поряд з розв'язком  $\eta(T, c) \equiv 0$  має ненульовий розв'язок, який відповідає мінімуму вільної енергії. Це означає, що в точці  $T_K$  (точка Курнакова) відбувається перехід із неупорядкованого стану в упорядковану фазу ( $D0_{19}$ ). Чисельний розв'язок рівняння (2.20) для виділеної концентрації  $c = 1/4$  описується кривою  $A-B-C-D$  на рис. 2.5, а. На цій кривій ділянка  $A-B$  відповідає абсолютному мінімуму вільної енергії, тобто можливим рівноважним впорядкованим станом стопу. Перехід на цю ділянку супроводжується стрибком параметра далекого порядку і відповідає фазовому перетворенню типу лад-безлад першого роду. Гілка  $B-C$  відповідає локальному мінімуму вільної енергії, більшому, ніж її значення для неупорядкованого стану, тобто описує метастабільний стан. Ділянка кривої  $C-D$  відповідає максимуму вільної енергії, і відповідні лабільні стани не реалізуються.

З рівняння  $\partial F / \partial \eta = 0$  також можна знайти концентраційну залежність рівноважного параметра далекого порядку  $\eta_{eq} = \eta_{eq}(c)$ . Криві на рис. 2.5, б є чисельними розв'язками такого рівняння за різних зведених температур  $T^*$ .



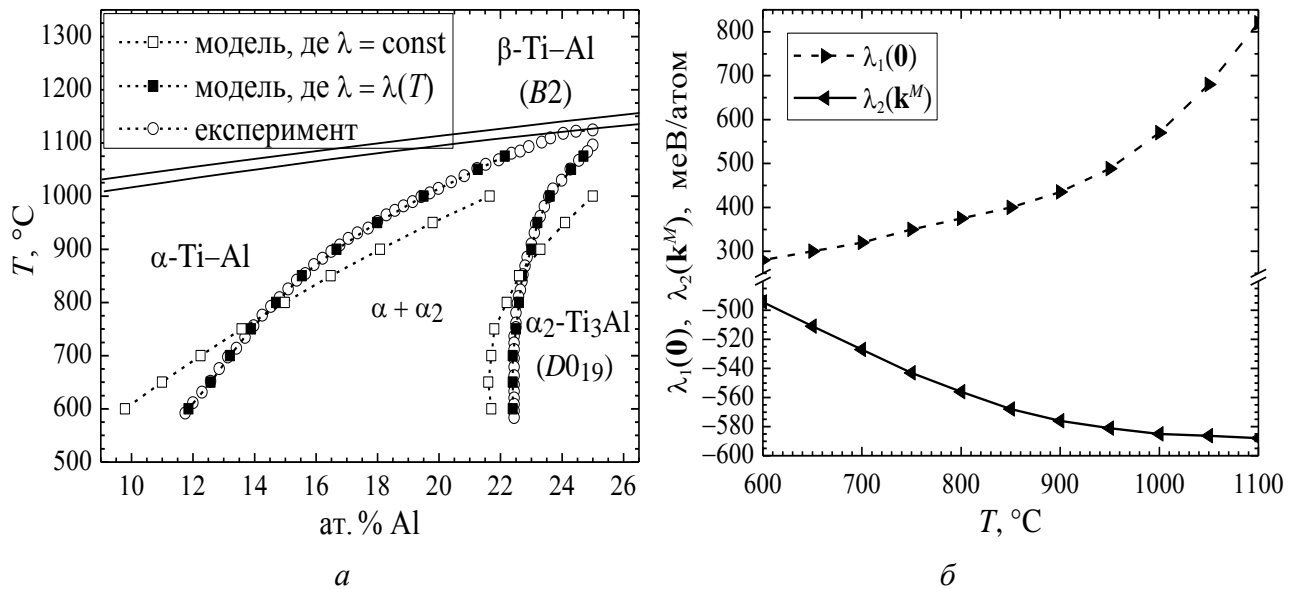


Рисунок 2.6 Розрахована й експериментальна [324] фазові діаграми (а) та температурна залежність параметрів міжатомової взаємодії (б) для ступу ГЦП-Ti-Al.

Якщо відомий  $\eta_{eq}$ , можна розрахувати конфігураційну вільну енергію як функцію температури й концентрації. Рівноважні концентрації співіснування впорядкованої інтерметалевої  $\alpha_2$ -фази і впорядкованої  $\alpha$ -фази можна розрахувати чисельно побудовою спільної дотичної. В такий методі параметри  $\lambda_1(\mathbf{0})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}_1)$  у виразах (2.18) і (2.19) є припасувальними, яких можна обчислити нелінійною методою найменших квадратів за алгоритмом Левенберга-Марквардта [327–331]. Таку процедуру було реалізовано для двох випадків (моделів): коли параметри міжатомових взаємодій незалежні та залежні від температури (рис. 2.6, а).

У випадку їх незалежності від температури розраховані для них значення відносяться до всього температурного інтервалу 600–1000°C:  $\lambda_1(\mathbf{0}) \approx 462,36$  меВ/атом і  $\lambda_2(\mathbf{k}_1) \approx -555,91$  меВ/атом. У випадку їх залежності від температури функції  $\lambda_1(\mathbf{0}) = \lambda_1(\mathbf{0}, T)$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}_1) = \lambda_2(\mathbf{k}_1, T)$  подано на рис. 2.6, б. Легко бачити з рис. 2.6, а, що в моделю з температуро-залежними енергіями міжатомових взаємодій розраховані фазові межі практично співпадає з експериментальними. В моделю з температуро-незалежними енергіями міжатомових взаємодій відповідність між розрахованою фазовою діаграмою та експериментальною гірша. Розрахунки не проводилися вище  $T = 1075^\circ\text{C}$  оскільки при вищих температурах фаза типу  $\text{Ti}_3\text{Al}$  вже співіснує з  $\beta$ -фазою на основі ОЦК-гратниці.

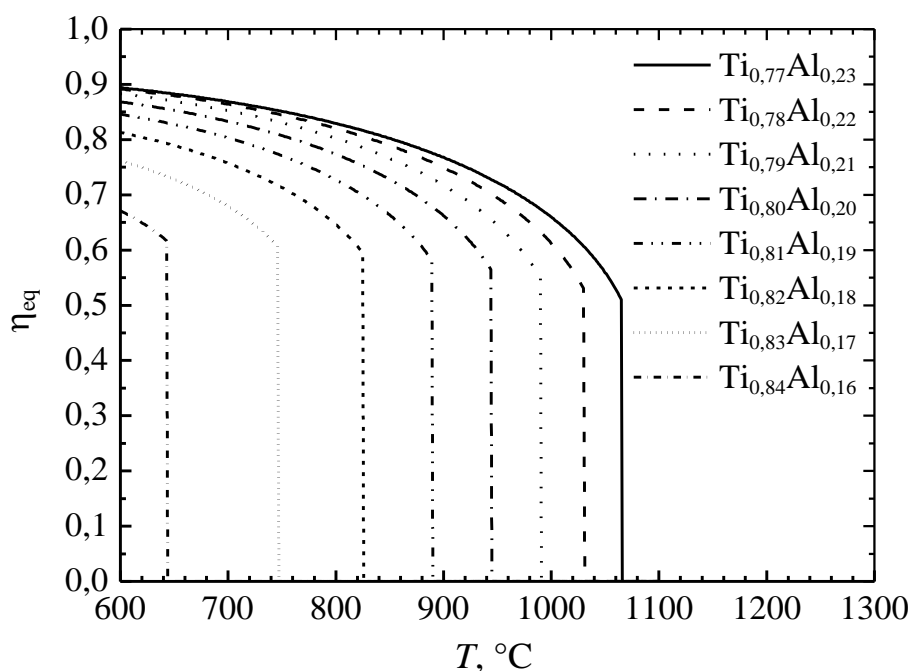


Рисунок 2.7 Рівноважний параметер далекого порядку як функція температури в нестехіометричній фазі  $D0_{19}$ -типу для різних складів Ti–Al.

Розраховані величини  $\lambda_2(\mathbf{k}_1)$  уможливають розрахунок  $T$ -залежності рівноважного  $\eta$  в нестехіометричній фазі типу  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (рис. 2.7). Рисунки 2.4, а та 2.7 підтверджують, що фазове перетворення неупорядкованої фази ГЦП твердого розчину у впорядковану  $D0_{19}$ -фазу є фазовим переходом 1-го роду. Це стосується, зокрема, і фазового переходу  $\alpha \rightarrow \alpha_2$  у ГЦП-Ti–Al.

Неявна залежність енергій міжатомових взаємодій від  $T$  і  $c$  обумовлена, зокрема, зміною з температурою і концентрацією параметрів ГЦП-гратниці,  $a_0$  і  $c_0$ . Зосібна, відповідальними за температурну залежність  $\lambda_1(\mathbf{0})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}_1)$  є теплове розширення, температурна залежність пружності та розм'якшення коливних мод.

## 2.4 Кінетика далекого порядку фази $D0_{19}$ -Ti–Al

Розглянемо випадок обмінного (кільцевого) механізму дифузії [15, 332–338] в процесі кінетики далекого впорядкування бінарного ГЦП-твердого розчину заміщення. У фазі типу  $D0_{19}$  ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) переважає цього дифузійного механізму обумовлюється дуже низькою концентрацією вакансій [339]. Наприклад, кількість вакансій відносно повного числа вузлів у строго стехіометричній фазі  $\text{Ti}_3\text{Al}$  при  $850^\circ\text{C}$  становить 0,0009 [339]. Це означає, що ступінь атомового по-

рядку, як і наявність антиструктурних атомів, майже повністю обумовлено відхилом від стехіометрії та умовами обробки зразка. Для дослідження кінетики впорядкування атомів у (нерівноважному) твердому розчині  $\text{ГЦП-}A_{1-c}B_c$  застосуємо модель на основі мікроскопічного дифузійного рівняння Онсагерового типу [15]. Швидкість зміни одночастинкових ймовірностей для атомів  $B$  (у 1-й і 2-й координаційних підгратницях) визначається рівнянням:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1(\mathbf{R}, t)}{dt} \cong & -\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} \left\{ \left[ c^2 L_{11}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{11}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta \Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}', t)} + \right. \\ & \left. + \left[ c^2 L_{12}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{12}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta \Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}', t)} \right\}, \end{aligned} \quad (2.21a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_2(\mathbf{R}, t)}{dt} \cong & -\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} \left\{ \left[ c^2 L_{11}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{11}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta \Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}', t)} + \right. \\ & \left. + \left[ c^2 L_{12}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{12}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta \Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}', t)} \right\}, \end{aligned} \quad (2.21б)$$

де час позначено через  $t$ ,  $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  є матриця кінетичних коефіцієнтів чиї елементи представляють собою обмінні ймовірності елементарних дифузійних стрибків пари атомів,  $\alpha$  і  $\beta$ , між вузлом  $\mathbf{r}$   $p$ -ї підгратниці і вузлом  $\mathbf{r}'$   $q$ -ї підгратниці за одиницю часу ( $\alpha, \beta = A, B$ ;  $p, q = 1, 2$ ). Така ймовірність для пари вузлів  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$  і  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}_q$  є інваріантною щодо трансляцій Браве і залежить від різниці векторів трансляції Браве  $(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ . У випадку обмінного дифузійного механізму достатньо розглядати міграцію, наприклад, лише атомів  $B$ , оскільки сума ймовірностей заповнення вузлів атомами  $A$  і  $B$  є тотожно рівною одиниці. В останніх двох рівняннях (для фази типу  $D0_{19}$  поблизу рівноваги) постулюються і враховуються Онсагерові співвідношення взаємності:  $L_{11}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{22}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ,  $L_{11}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{22}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ,  $L_{12}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{21}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ,  $L_{12}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{21}^{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ .

Оскільки повне число атомів  $B$  ( $A$ ) в системі фіксоване,  $N_B = \text{const}$  ( $N_A = \text{const}$ ), має місце обмеження для кінетичних коефіцієнтів:

$$\sum_{p=1}^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{dP_p(\mathbf{R})}{dt} = \frac{dN_B}{dt} \equiv 0, \text{ тобто } \sum_{p=1}^2 \sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0, \quad (2.22)$$

З виразу (2.1) термодинамічні рушійні сили  $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}', t)$  подаємо як

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}')} \cong \sum_{\mathbf{R}} [w_{11}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')P_1(\mathbf{R}) + w_{12}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')P_2(\mathbf{R})] + k_B T \ln \frac{P_1(\mathbf{R}')}{1 - P_1(\mathbf{R}')}, \quad (2.23a)$$

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}')} \cong \sum_{\mathbf{R}} [w_{11}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')P_2(\mathbf{R}) + w_{12}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')P_1(\mathbf{R})] + k_B T \ln \frac{P_2(\mathbf{R}')}{1 - P_2(\mathbf{R}')}. \quad (2.23b)$$

Величина  $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R})$  має таку ж симетрію, як і функція  $P_q(\mathbf{R})$ . Тому у випадку далекого впорядкування величину  $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R})$ , як і  $P_q(\mathbf{R})$ , можна представити у вигляді суперпозиції тих самих статичних концентраційних хвиль [15]:

$$\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}) \cong \tilde{c}(\eta) + \tilde{\eta}(\eta)E_q(\mathbf{R}), \quad P_q(\mathbf{R}) \cong c + \eta E_q(\mathbf{R}) \quad (q = 1, 2); \quad (2.24)$$

тут  $E_q(\mathbf{R})$  для структури типу  $D0_{19}$  подається у виразом (2.17). Поєднуючи вирази (2.23) і (2.24), а також приймаючи до уваги що  $E_q(\mathbf{R})$  набуває лише двох значень ( $-1/4$  і  $3/4$ ) на всіх вузлах ГЦП-гратниці, одержуємо вирази для функції  $\tilde{c}(\eta)$  і  $\tilde{\eta}(\eta)$ :

$$\tilde{c}(\eta) \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{k_B T}{4} \ln \frac{(c - \eta/4)^3(c + 3\eta/4)}{(1 - c + \eta/4)^3(1 - c - 3\eta/4)}, \quad (2.25a)$$

$$\tilde{\eta}(\eta) \cong \eta\lambda_2(\mathbf{k}^M) + k_B T \ln \frac{(c + 3\eta/4)(1 - c + \eta/4)}{(1 - c - 3\eta/4)(c - \eta/4)}. \quad (2.25b)$$

Підставляючи вирази (2.24) у рівняння (2.21), комбінуючи вирази (2.22) і (2.25) та застосовуючи перетворення Фур'є до обох частин рівняння (2.21), одержуємо диференціальне кінетичне рівняння для шуканого параметра далекого порядку  $\eta$ :

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(c + 3\eta/4)(1 - c + \eta/4)}{(1 - c - 3\eta/4)(c - \eta/4)} \right], \quad (2.26)$$

де кінетичні коефіцієнти пов'язані виразом

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^M) = \frac{c}{1 - c} [\tilde{L}_{11}^{BB}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BB}(\mathbf{k}^M)] - [\tilde{L}_{11}^{BA}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BA}(\mathbf{k}^M)]. \quad (2.27)$$

Легко бачити, що обмін місцями атомів одного сорту теж впливає на зміну  $\eta$ , втім якщо  $c \ll 1$ , то такого впливу немає. Рівняння (2.26) зручно розв'язувати в термінах зведених часу  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$  і температури  $T^* = k_B T/|\lambda_2(\mathbf{k}^M)|$ .

Чисельними розв'язками рівняння (2.26) за різних початкових значень па-

раметра порядку,  $\eta_0 = \eta(t = 0)$ , різних температур відпалу та складів ГЦП фази типу  $DO_{19}$  в стопі Ti–Al слугують кінетичні криві на рис. 2.8, *a–г*.

Криві на рис. 2.8, *a* відповідають випадку температурної незалежності параметрів міжатомових взаємодій (коли  $\lambda_2(\mathbf{k}^M) = -555,91$  меВ/атом), а криві на рис. 2.8, *б* розраховані, коли  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  є функцією температури як показано на рис. 2.6, *б*. З рисунків 2.8, *a* і *б* видно, що у цих двох випадках різняться не лише

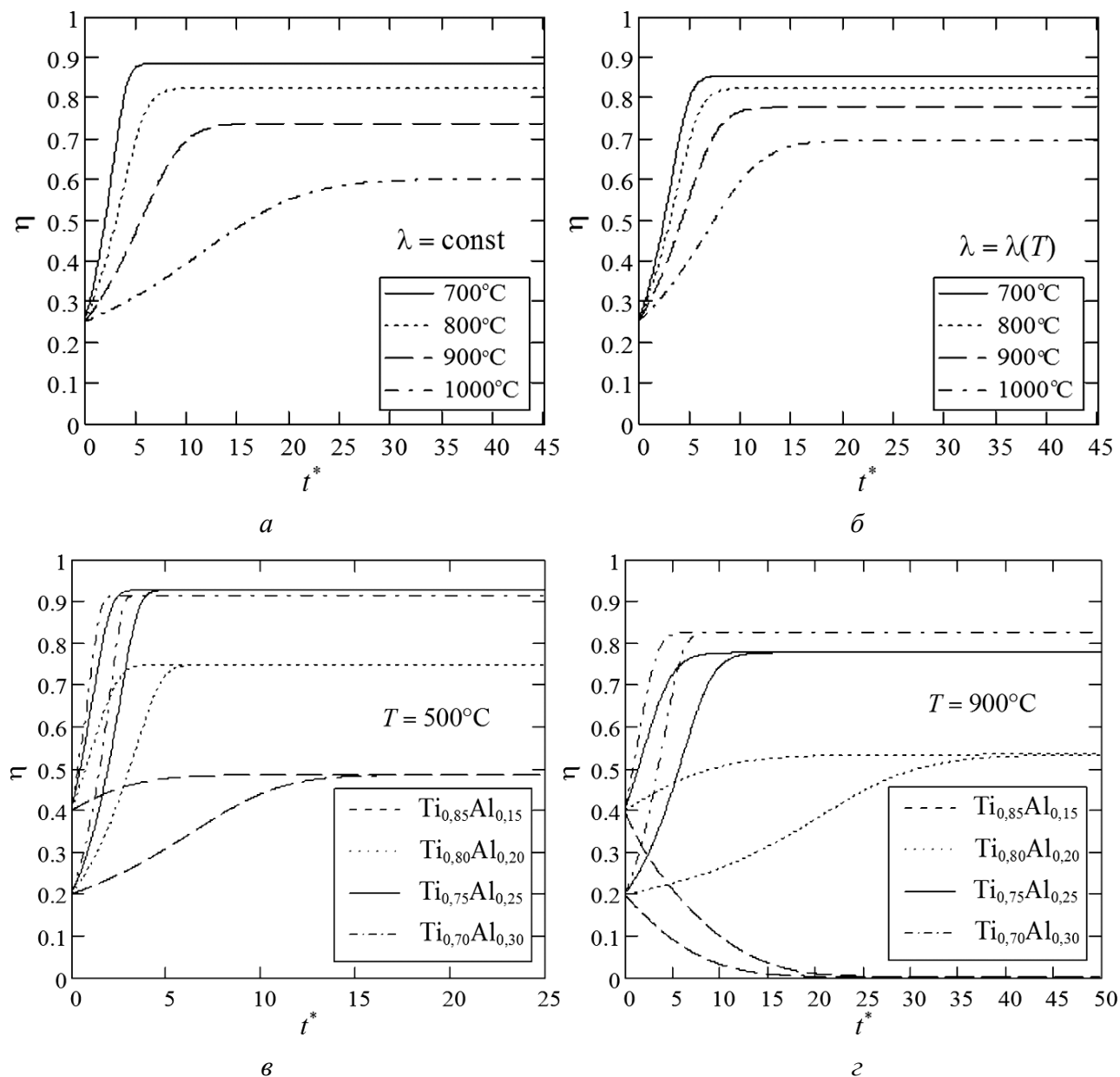


Рисунок 2.8 Залежність параметра далекого порядку від (зведеного) часу для (*a*), (*б*) стехіометричної ( $c = 1/4$ ) та (*г*), (*з*) нестехіометричних фаз  $DO_{19}$ -типу в  $\text{Ti}_{1-c}\text{Al}_c$  за (*a*), (*б*) різних та (*г*), (*з*) фіксованих температур в моделях з (*a*) температуро-незалежними ( $\lambda = \text{const}$ ) та (*б*)–(*з*) температуро-залежними ( $\lambda = \lambda(T)$ ) параметрами міжатомових взаємодій.

профілі релаксаційних кривих, а й рівноважні значення  $\eta_{eq}$ . У порівнянні з рис. 2.8, *а*, на рис. 2.8, *б* зменшується час релаксації параметра далекого порядку при вищих (900 і 1000°C) температурах, а криві розташовуються щільніше. Це означає, що зі зміною температури врахуванню її впливу на міжатомові взаємодії відповідає послаблення її впливу безпосередньо на поточні та рівноважні значення параметрів порядку.

Криві на рис. 2.8, *в* і *г* одержано вже з урахуванням  $T$ -залежності параметра  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  для різних концентрацій Al в стопі Ti–Al. Концентрації  $c$  належать ділянкам фазової діаграми Ti–Al на рис. 2.4, де присутня ГЦП структура, себто двофазній області  $\alpha + \alpha_2$  і однофазній  $\alpha_2$ . Рисунки 2.8, *а* і *б* демонструють незалежність рівноважного значення параметра порядку  $\eta_{eq}$  від його початкового значення  $\eta_0$ :  $\eta_{eq}$  однакове для всіх  $\eta_0$  за даного  $T$ , хоча на час релаксації  $\eta_0$  впливає. За нижчої температури (500°C на рис. 2.8, *в*) рівноважний параметер далекого порядку в нестехіометричних стопах  $Ti_{1-c}Al_c$  (при  $c < 1/4$  або  $c > 1/4$ ) завжди менший за  $\eta_{eq}$  у стехіометричному стопі (при  $c = 1/4$ ). Однак, підвищення температури (до 900°C на рис. 2.8, *г*) призводить до того, що рівноважний параметер далекого порядку в нестехіометричних стопах (при  $c > 1/4$ ) може бути вищим за  $\eta_{eq}$  у стехіометричному (при  $c = 1/4$ ). Це підтверджується і статистично-термодинамічними результатами на рис. 2.5, *б*.

Як видно з рис. 2.8, *г*,  $\eta_{eq} = 0$  для  $Ti_{0,85}Al_{0,15}$  при 900°C. Це відповідає експериментальній фазовій діаграмі [324–326] на рис. 2.4, де відповідна точка належить області повністю неупорядкованого стану  $Ti_{0,85}Al_{0,15}$ . Натомість, рівноважний розподіл атомів в стопах  $Ti_{0,80}Al_{0,20}$ ,  $Ti_{0,75}Al_{0,25}$  і  $Ti_{0,70}Al_{0,30}$  при 500°C і 900°C є впорядкованим ( $\eta_{eq} \neq 0$ ), що також погоджується з експериментальною фазовою діаграмою [324–326] на рис. 2.4.

## 2.5 Кінетика впорядкування пермалою

Як можна черпати інформацію про мікро- і макрохарактеристики з незалежних даних про кінетику релаксації близького й далекого порядків. Про це йдеться в даному підрозділі.

### 2.5.1 Релаксація близького порядку в стоні ГЦК-Ni<sub>0,765</sub>Fe<sub>0,235</sub>

Найбільш зручними інструментами для дослідження кінетики близького порядку є рентгеноструктурна і нейтроннографічна методи [15, 311]. Дифузне розсіяння випромінення (Рентгенових променів і/або теплових нейтронів) обумовлено флюктуаціями атомових конфігурацій, тобто атомовим близьким порядком. Релаксація близького порядку призводить до релаксації дифузного розсіяння. Елементарні дифузійні акти можна дослідити за даними про інтенсивність дифузного розсіяння випромінення. Якщо коефіцієнти дифузії в бінарному твердому розчині  $A-B$  істотно відрізняються, то можна уявити, що «швидкі» атоми одного сорту утворюють квазірівноважну «атмосферу» навколо «повільних» атомів іншого сорту. Тому, цілком достатньо розглядати часову еволюцію «повільних» атомів сорту  $\alpha$  ( $\alpha = A$  чи  $B$ ) [15, 26, 316, 317, 340, 341]. Це припущення дозволяє використовувати кінетичний модель першого порядку для часової залежності інтенсивності дифузного розсіяння,  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)$ :

$$\frac{I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)}{I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)} \approx e^{-2\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})t}, \quad \tau \approx \frac{1}{2\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})}; \quad (2.28)$$

тут  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)$  — інтенсивність дифузного розсіяння в рівноважному твердому розчині, хвильовий вектор  $\mathbf{k}$  характеризує віддаль точки мірювання від найближчого вузла оберненої ґратниці в  $\mathbf{k}$ -просторі кристалу,  $\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})$  представляє собою Фур'є-перетвір (зі знаком «мінус») ймовірностей стрибків атомів  $\alpha$  в даний вузол  $\mathbf{R}$  за одиницю часу,  $t$  — поточний час,  $\tau$  — час релаксації розподілу інтенсивності (у  $\mathbf{k}$ -просторі). Отже, дані про кінетику дифузного розсіяння дозволяють оцінити час релаксації  $\tau$  й обчислити  $\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})$ . А якщо відомо  $\{-\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})\}$ , то можна одержати Фур'є-оригінал,  $-\Lambda_\alpha(\mathbf{R})$ , що представляє собою сумарну ймовірність стрибків атомів  $\alpha$  за одиницю часу в даний вузол  $\mathbf{R}$  з усіх навколишніх вузлів  $\{\mathbf{R}'\}$  в полі «потенціалу» взаємодії  $\psi_\alpha(\mathbf{R}')$ . «Потенціал»  $\psi_\alpha(\mathbf{R}')$  у вузлі  $\mathbf{R}'$  «генерується» концентраційними неоднорідностями у твердому розчині, наприклад, через розташування атома  $\alpha$  у «нульовому» вузлі. Таким чином,  $\psi_\alpha(\mathbf{R}')$  — дія «потенціального» поля, створеного концентраційними неоднорідностями

(близьким порядком) в неідеальному твердому розчині. У випадку відсутності такого поля будемо вважати твердий розчин ідеальним.

Використовуючи обернений Фур'є-перетвір, можна одержати [342, 343]

$$\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}) \cong \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} \Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \psi_{\alpha}(\mathbf{R}') c_{\alpha} (1 - c_{\alpha}), \quad (2.29)$$

де  $k_B$  — Больцманнова стала,  $T$  — температура,  $-\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — ймовірність стрибка атома  $\alpha$  у вузол  $\mathbf{R}$  з будь-якого вузла  $\mathbf{R}'$  за одиницю часу,  $c_{\alpha}$  — концентрація  $\alpha$ -атомів. В ідеальному твердому розчині «потенціал»  $\psi_{\alpha} \equiv k_B T / [c_{\alpha} (1 - c_{\alpha})]$ . Величини  $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$  залежать від розташування вузлів у кристалі даної сингонії, тобто від усіх можливих різниць  $\{\mathbf{R} - \mathbf{R}'\}$  для кожного  $\mathbf{R}$ . Припустимо, що вплив «потенціальних» полів обмежений. Це означає, що величини  $\psi_{\alpha}(\mathbf{R})$  є ненульовими лише для деяких координаційних сфер.

У випадку вакансійного механізму дифузії можна враховувати атомові стрибки лише на найближчі віддалі між вузлами. У випадку більш складного механізму дифузії слід розглядати набір величин  $\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_I)$ ,  $\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_{II})$  і т.д. Індекси I, II і т.д. означають стрибки у вузол  $\mathbf{R}$  з найближчих вузлів  $\{\mathbf{R}'_I\}$ , наступних за найближчими  $\{\mathbf{R}'_{II}\}$  і т.д.

Аналогічні моделі було розглянуто в [317, 342, 343], але в [317] запропонована лише схема визначення ймовірностей стрибків, без оцінки коефіцієнтів дифузії, а в [342] до уваги приймалися стрибки лише найближчих атомів.

Припустимо, що «потенціальне» поле поширюється на шість координаційних сфер навколо центрального («нульового») вузла, а стрибки атомів  $\alpha$  можливі в межах двох координаційних сфер:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{0}) = \Lambda_{\alpha 0}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{\alpha}^0(R_I) = \Lambda_{\alpha I}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{\alpha}^0(R_{II}) = \Lambda_{\alpha II}^0 \neq 0, \\ \psi_{\alpha}(\mathbf{0}) = \psi_{\alpha 0} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_I) = \psi_{\alpha I} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{II}) = \psi_{\alpha II} \neq 0, \\ \psi_{\alpha}(R_{III}) = \psi_{\alpha III} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{IV}) = \psi_{\alpha IV} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_V) = \psi_{\alpha V} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{VI}) = \psi_{\alpha VI} \neq 0, \end{aligned}$$

де  $R_I, R_{II}$  і т.д. є радіусами першої, другої і т.д. координаційних сфер відповідно (інші ймовірності  $\Lambda_{\alpha III}^0, \Lambda_{\alpha IV}^0$  і т.д. та «потенціальні» функції  $\psi_{\alpha VII}, \psi_{\alpha VIII}$  і т.д. дорівнюють нулю). Для визначеності будемо вважати, що атом  $\alpha$  розташований в



«нульовому» вузлі. Тоді можна записати наступні рівняння для  $\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_n(lmn))$  ( $lmn$  — координати вузлів у звичайній кубічній системі координат з векторами трансляції вздовж осей  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  відповідно), враховуючи 8 найближчих (до «нульового» вузла) координаційних сфер і для  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$ :

$$\begin{aligned}
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_0(000)) &\cong 12\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 6\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_I(110)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \\
&\quad + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{II}(200)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \\
&\quad + 4\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{III}(211)) &\cong 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \\
&\quad + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{IV}(220)) &\cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_V(310)) &\cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{VI}(222)) &\cong 3\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 3\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{VII}(321)) &\cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{VIII}(400)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right].
\end{aligned}$$

В цих виразах  $-\Lambda_0\alpha_0$  є ймовірність атома  $\alpha$  лишатися в даному вузлі впродовж

одиниці часу,  $\psi_{\alpha 0}$  — «потенціальна» функція у «нульовому» вузлі, зазначимо також, що координати  $(lmn)$  подано в одиницях  $a_0/2$  — напівпараметра ГЦК-гратниці. За даними експерименту [344], в рамках моделю кінетики (2.28), було обчислено величини  $\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k}^x)$  для неупорядкованого пермалойового ГЦК-стопу  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ . Величини  $\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_n(lmn))$  можна розрахувати, використовуючи Фур'є-оригінал ймовірностей стрибків атомів у вузол  $\mathbf{R}$  кубічної гратниці:

$$\Lambda_\alpha(\mathbf{R}) = K(lmn) \sum_{k_1 k_2 k_3} \lambda_1(k_1 k_2 k_3) \cos(2\pi k_1 l) \cos(2\pi k_2 m) \cos(2\pi k_3 n),$$

де  $K$  — геометричний коефіцієнт, залежний від  $\mathbf{R}(lmn)$ .

Ймовірності атомових стрибків дають можливість обчислити макроскопічні дифузійні характеристики, тобто коефіцієнти дифузії та самодифузії «повільних» атомів  $\alpha$ . Граничний перехід від дискретних до континуальних процесів і припущення, що стрибки атомів у вузли однієї координаційної сфери являються рівноймовірними, дають формулу для коефіцієнтів дифузії в ідеальному ( $D_\alpha^*$ ) й неідеальному ( $D_\alpha$ ) кубічному розчині [26, 115, 316, 317, 345]:

$$D_\alpha^* \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_\alpha^0(R_n) R_n^2 Z_n, \quad D_\alpha \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_\alpha(R_n) R_n^2 Z_n, \quad (2.30)$$

де  $Z_n$  — координаційне число для  $n$ -ї координаційної сфери.

Описану вище схему обчислення мікро- й макродифузійних характеристик застосовано для пермалою  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ , склад якого близький до  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Fe}$ .

На рисунку 2.9 представлено ймовірності стрибків «повільних» атомів  $\alpha$  (в нашому випадку «повільних» атомів Fe в «атмосфері» «швидких» атомів Ni [346]) в ідеальному стопі  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  за температур 776 К і 783 К. Перший стовпчик на рис. 2.9, *a* показує ймовірність «повільного» атома залишатися в даному вузлі. Величини цих ймовірностей ( $\approx 0,024 \text{ с}^{-1}$  і  $0,033 \text{ с}^{-1}$  при 776 К і 783 К відповідно), як і дві інші ймовірності для першої та другої координаційних сфер, менші, ніж відповідні ймовірності для ГЦК-Ni-Mo ( $\approx 0,6 \text{ с}^{-1}$  [343]).

Як зазначалося вище, атомові стрибки в неідеальному стопі (рис. 2.9, *б*) визначаються «потенціальними» функціями (рис. 2.10), обумовленими концентраційними неоднорідностями. Ці функції мають осцилюючий характер, а їх аб-

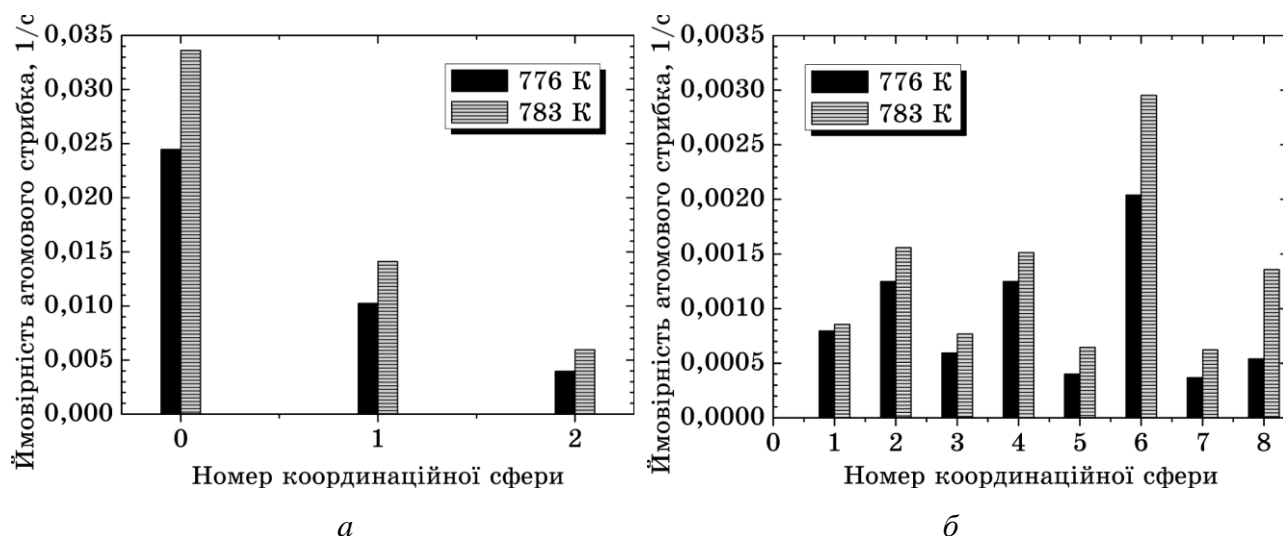


Рисунок 2.9 Ймовірності атомових стрибків за одиницю часу в ідеальнім (а) й неідеальнім (б) неупорядкованім стопі  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ . Висоти стовпчиків визначають зазначені в тексті величини  $-\Lambda_{\alpha}^0(R_n)$  (а) і  $-\Lambda_{\alpha}(R_n)$  (б).

солютна величина зменшується в цілому при збільшенні віддалі від концентраційної неоднорідності в «нульовому» вузлі (рис. 2.10). У «нульовому» вузлі (для «нульової» координаційної сфери),  $\psi_{\alpha}(R_n)/\psi_{\alpha 0} = \psi_{\alpha 0}/\psi_{\alpha 0} = 1$ .

Коефіцієнти дифузії й самодифузії атомів Fe в стопі  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ , обчислені за формулами (2.30), наведено в табл. 2.2. Коефіцієнти взаємної дифузії в останньому стовпчику екстрапольовано з високотемпературних мірянь [344]. Також було обраховано повні енергії активації коефіцієнтів дифузії й самоди-

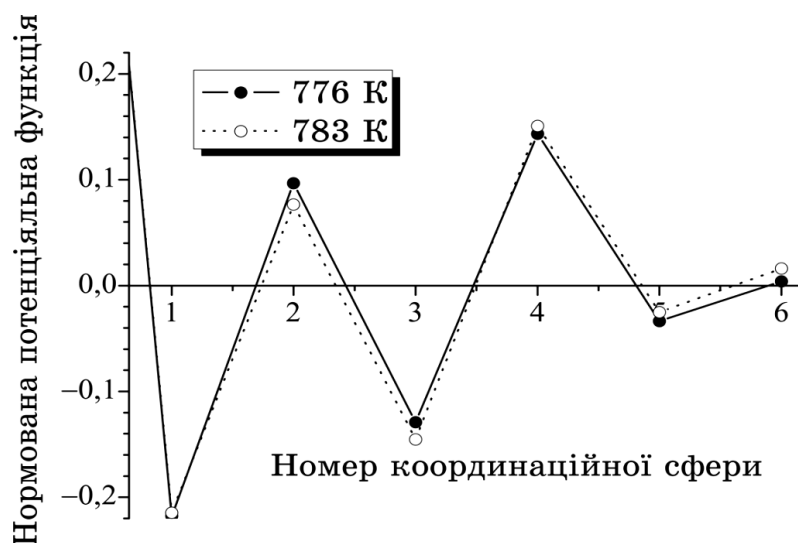


Рисунок 2.10 Значення нормованих «потенціальних» функцій,  $\psi_{\alpha}(R_n)/\psi_{\alpha 0}$  для різних координаційних сфер в стопі  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ .

Таблиця 2.2 Коефіцієнти дифузії  $D_{\text{Fe}}$ , самодифузії  $D_{\text{Fe}}^*$  і взаємної дифузії  $D$  (за вакансійним механізмом атомових стрибків) у ГЦК- $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ .

$T, \text{K}$	$D_{\text{Fe}}, \text{cm}^2/\text{с}$	$D_{\text{Fe}}^*, \text{cm}^2/\text{с}$	$D, \text{cm}^2/\text{с} [344]$
776	$4,49 \cdot 10^{-17}$	$1,81 \cdot 10^{-17}$	$2,49 \cdot 10^{-18}$
783	$6,90 \cdot 10^{-17}$	$2,55 \cdot 10^{-17}$	$3,56 \cdot 10^{-18}$

фузії атомів Fe: 3,21 еВ і 2,56 еВ відповідно.

З одержаних в данім пункті результатів можна стверджувати наступне.

В ідеальному стопі  $\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  ймовірність атомового стрибка у даний вузол  $\mathbf{R}$  з будь-якого найближчого вузла (навколо  $\mathbf{R}$ ) менша за величину  $-\Lambda_{\alpha}(\mathbf{0})/2$ , а з будь-якого наступного за найближчим вузлом ця ймовірність ще менша (рис. 2.9, а). Це означає, атомові стрибки відбуваються переважно в межах першої координаційної сфери, що має місце головним чином за вакансійного механізму дифузії, що й приймалося (припускалося).

В неідеальному стопі  $\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  ймовірність стрибка атома  $\alpha$  у вузол  $\mathbf{R}$ ,  $-\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$ , визначається «потенціальним» полем у вузлі  $\mathbf{R}$ . Тому ймовірність стрибка атома  $\alpha$  у вузол  $\mathbf{R}$  змінюється немонотонно (рис. 2.9, б): вона вища для вузлів, в яких розташування атомів  $\alpha$  є енергетично вигіднішим.

Якщо розмістити один атом Fe у куті елементарної комірки ГЦК-гратниці, то за наявності близького порядку «типу  $L1_2(\text{Ni}_3\text{Fe})$ », інші атоми Fe будуть намагатися розташуватися переважно в кутах куба (тобто у II-й, IV-й, VI-й, VIII-й координаційних сферах навколо «нульового» вузла, що збігається з вершиною кута куба), а атоми Ni розташуються у центрах граней. Отже, в нашому випадку, близький порядок «типу  $L1_2$ » характеризується розміщенням атомів Ni у центрах граней, бо це більш вигідно енергетично. Очевидно, що саме тому ймовірності стрибків атомів  $\alpha$  (Fe) у вузли  $\{\mathbf{R}_{\text{II}}\}, \{\mathbf{R}_{\text{IV}}\}, \{\mathbf{R}_{\text{VI}}\}, \{\mathbf{R}_{\text{VIII}}\}$  (рис. 2.9, б) вищі за ймовірності стрибків у вузли  $\{\mathbf{R}_{\text{I}}\}, \{\mathbf{R}_{\text{III}}\}, \{\mathbf{R}_{\text{V}}\}, \{\mathbf{R}_{\text{VII}}\}$ . У ці вузли атоми  $\alpha$  (Fe) стрибають із вузлів I-ї, III-ї, V-ї, VII-ї координаційних сфер, які є найближчими й енергетично менш вигідними для атомів  $\alpha$  (Fe). Таким чином, ймовірності на рис. 2.9, б не суперечать вакансійному механізмові дифузії.

Залежність нормованої «потенціальної» функції від радіуса координацій-

ної сфери,  $R_n$ , немонотонна (рис. 2.10). Для деяких  $R_n$  значення функції позитивні, а для інших — негативні. Це визначає термодинамічну «вигідність» чи «невигідність» для атома знаходитись у відповідних вузлах  $\{\mathbf{R}_n\}$ .

Хоча підвищення температури сприяє підвищенню ймовірності стрибків взагалі (рис. 2.9), але зменшення дії «потенціального» поля (що створюється атомами певного сорту й обумовлюється їхніми концентраційними неоднорідностями) у вузлах на далеких віддалях (координаційних сферах) сприяє підвищенню ймовірності стрибків атомів (цього сорту) насамперед у більш далекі від «джерела» неоднорідності вузли (рис. 2.10).

### 2.5.2 Релаксація далекого порядку фази $L1_2$ -Ni-Fe

Кінетичне рівняння для релаксації параметра далекого порядку  $L1_2$ -типу виводиться аналогічно до того, як це було зроблено у попереднім підрозділі для надструктури  $D0_{19}$ . Розглянемо обмінний (кільцевий) механізм дифузії в процесі впорядкування ГЦК-стопу нижче температури (Курнакова) фазового перетворення типу лад–безлад [15, 115, 332–338] на прикладі  $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$ . Використовуючи методу статичних концентраційних хвиль, наближення середнього самоузгодженого поля і кінетичне Онсагерове рівняння у припущенні, що швидкість магнетного впорядкування набагато перевищує атомове (тобто нехтуючи часовою залежністю магнетних порядків, які майже відразу стають практично рівноважними), виводимо рівняння часової еволюції параметра далекого порядку  $\eta(t, T, c)$  типу  $L1_2$ :

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^X) \left[ \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(c + 3\eta/4)(1 - c + \eta/4)}{(1 - c - 3\eta/4)(c - \eta/4)} \right], \quad (2.31)$$

де  $\mathbf{k}^X = (k_1 k_2 k_3) = (1 0 0)$  — хвильовий вектор, що «генерує» надструктуру типу  $L1_2$  (рис. 2.11, а) й належить точці  $X$  на поверхні Бріллюєнової зони ГЦК-гратниці (рис. 2.11, б);  $\tilde{L}(\mathbf{k}^X)$  — Фур'є-компонента кінетичних Онсагерових коефіцієнтів,  $\tilde{w}(\mathbf{k}^X)$  ( $\cong -0,37$  еВ для  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ) — Фур'є-компонента енергії змішання, яку для пермалою  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  було обчислено в роботі [319].

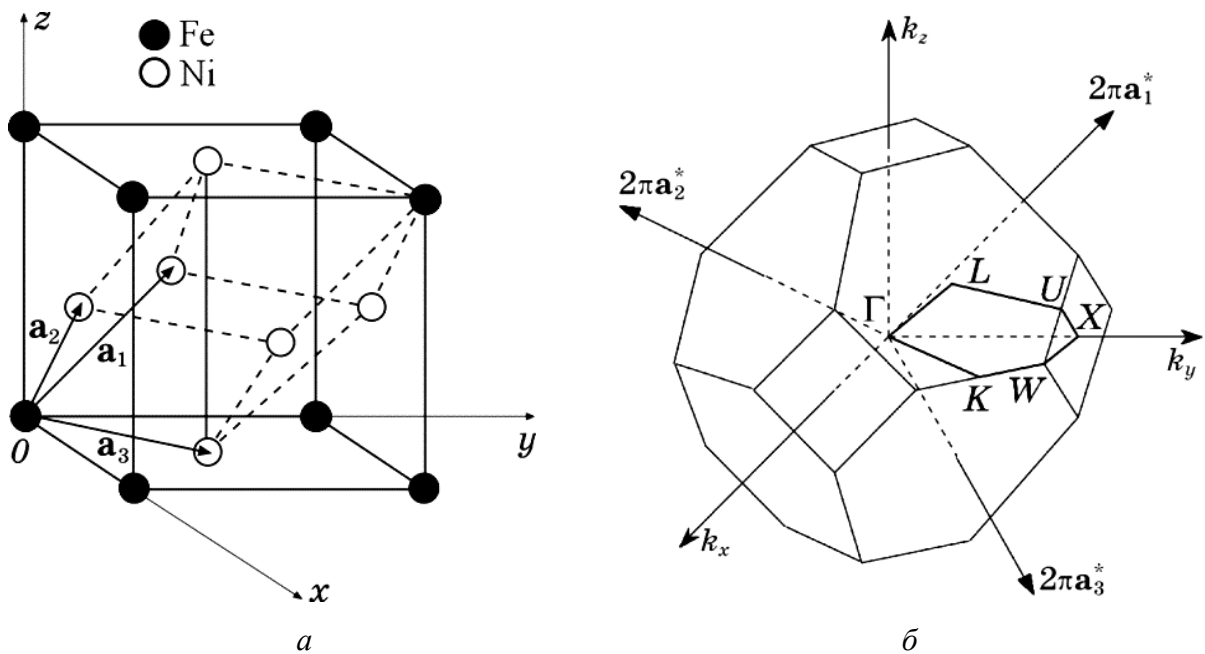


Рисунок 2.11 Елементарна комірка ГЦК-гратниці (а) з базисними векторами  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  (● і ○ позначають надструктуру  $L1_2$ - $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ) і перша Бріллюєнова зона ГЦК-гратниці (б) з високосиметрійними точками  $\{\Gamma, X, W, L, K(U)\}$  й основними векторами трансляції оберненої гратниці  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$ ,  $\mathbf{a}_3^*$ .

Неявний розв'язок  $t = t(\eta)$  рівняння (2.28) подається виразом

$$t \cong -\frac{1}{c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^x)} \int_{\eta_0}^{\eta} \left( \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^x)}{k_B T} \eta' + \ln \frac{(c + 3\eta'/4)(1 - c + \eta'/4)}{(1 - c - 3\eta'/4)(c - \eta'/4)} \right)^{-1} d\eta', \quad (2.32)$$

де  $\eta_0$  — початкове (нерівноважне) значення параметра далекого порядку (при  $t = 0$ , коли починається релаксація після загартування стопу). Якщо взяти до уваги стрибки атомів лише у найближчі вузли ГЦК-гратниці й застосувати умову сталості загального числа атомів у системі, то можна записати:

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^x) \approx -4L(R_1)[3 - \cos(\pi k_1)\cos(\pi k_2) - \cos(\pi k_2)\cos(\pi k_3) - \cos(\pi k_3)\cos(\pi k_1)], \quad (2.30)$$

де  $-L(R_1)$  пропорційне ймовірності обміну місцями пари найближчих атомів у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  за одиницю часу ( $R_1 = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ ).

За експериментальними даними [347] (рис. 2.12) і виразом (2.32), оцінюємо величини  $\tilde{L}(\mathbf{k})$  при 673 і 743 К (табл. 2.3). З виразу (2.30) обчислюємо величини  $-L(R_1)$  (табл. 2.4). Підставляючи  $-L(R_n)$  (за умови  $-L(R_n) \equiv 0$  для  $n \geq \Pi$ ) замість  $-\Lambda_\alpha(R_n)$  у вираз (2.30), (грубо) оцінюємо коефіцієнти дифузії (при її обмінному механізмові) пар атомів Fe й Ni в стопі  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  (табл. 2.4). Енергія активації ди-

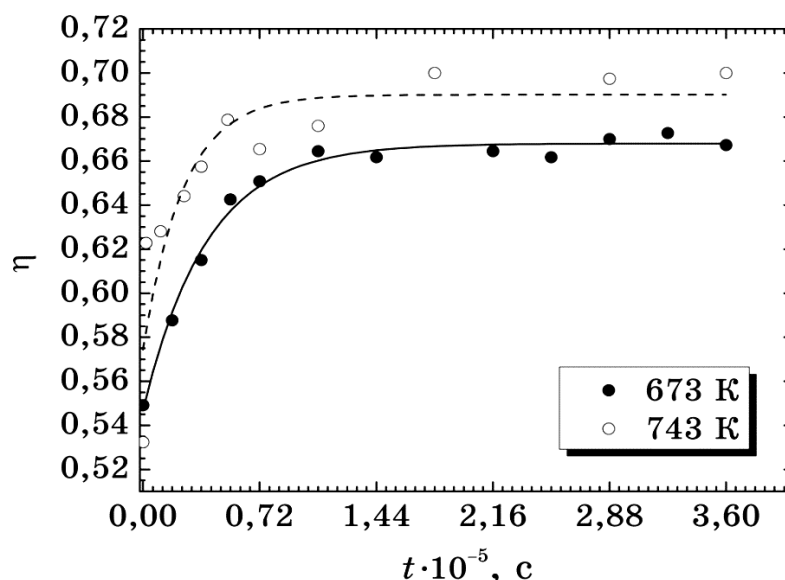


Рисунок 2.12 Параметер далекого порядку як функція часу в пермалой  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  при двох температурах, де експериментальні точки (○ і ●) [347] згладжено експоненційними кривими.

фузії атомів Fe (й Ni) становить 1,6 eV (відповідно до Арреніусової формули).

Відпалювання стопу  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  при 673 і 743 K приводить до укрупнення (збільшення розмірів) доменів (кластерів) з близьким порядком в них [347]. Їх розміри при 673 K збільшуються порівняно повільно, сягаючи 3,5 нм, тоді як при 743 K, вони сягають 20 нм під час відпалу протягом  $3,6 \cdot 10^5$  с в обох випадках [347].

Стадія збільшення розміру доменів є більш тривалою, аніж встановлення близького порядку в самих доменах. В стопах заміщення далекий порядок утворюється шляхом розростання близького порядку [15]. Тому повільний ріст  $\eta$  при 673 K, видимо, обумовлено швидкістю розростання самих доменів (з уже наявним близьким порядком в них). В моделю кінетики з однією експонентою (див. криві на рис. 2.12), час релаксації при 743 K становить  $\approx 2,5 \cdot 10^4$  с, а при 673 K —  $\approx 3,9 \cdot 10^4$  с. Після відпалу протягом  $3,6 \cdot 10^5$  с при 743 K  $\eta \approx 0,70$ , а при 673 K  $\eta \approx 0,67$  (рис. 2.12) [347]. Принаймні, це означає, що в експерименті [347] при 673 K не було досягнуто *рівноважного* далекого порядку.

Останнє твердження яскраво демонструє рис. 2.13, на якому теоретичні залежності  $\eta = \eta(t)$  одержано чисельним розв'язуванням рівняння (2.31), де  $\tilde{L}(\mathbf{k})$  оцінено в табл. 2.4. З рисунка 2.13 видно, що при малих часах відпалу поточні (*нерівноважні*) значення  $\eta$  при 673 K менші за відповідні значення при 743 K.

Таблиця 2.3 Онсагерові кінетичні коефіцієнти (оптимізовані за експериментальними даними про  $S_l^*$  [347] за різних часів відпалювання  $t_l$ ;  $l = 1, 2, \dots$ ) для стопу  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  за двох температур відпалу.

$t_l \cdot 10^{-5}, \text{ c}$	$T = 673 \text{ K}$	$T = 743 \text{ K}$
	$S_l \cdot 10^6, \text{ c}^{-1}$	$S_l \cdot 10^6, \text{ c}^{-1}$
0,02		615,0
0,11		108,9
0,18	14,53	
0,25		55,09
0,36	12,41	43,68
0,52		36,15
0,54	11,72	
0,72	9,572	23,43
1,08	7,259	17,09
1,44	5,312	
1,80		12,42
2,16	3,630	
2,52	3,035	
2,88	2,855	7,605
3,24	2,597	
3,60	2,231	6,212
	$\tilde{L}(\mathbf{k}^X) \cong (1/11) \sum_{l=1}^{11} S_l = 6,832 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$	$\tilde{L}(\mathbf{k}^X) \cong (1/10) \sum_{l=1}^{10} S_l = 9,256 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$

$$^* S_l \equiv -16/(3t_l) \int_{\eta_0}^{\eta_l} \left[ \eta' \tilde{w}(\mathbf{k}^X) / (k_B T) + \ln \left( (1 + 3\eta')(3 + \eta') / (3(1 - \eta')^2) \right) \right]^{-1} d\eta' \quad (c = 1/4).$$

Втім, довготривале відпалювання призводить до вищого (близького до рівно-важного)  $\eta$  при 673 K, аніж при 743 K.

Криві на рис. 2.14 є чисельними розв'язками рівняння (2.31) для широкого концентраційно-температурного інтервалу. Вони зображують залежність  $\eta$  від зведеного,  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$  (a) і (б), та реального,  $t$  (в) і (г), часу як за двох зведених температур,  $T^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k}^X)| = 0,08$  й  $0,16$  (a) і (б), так і за двох реальних температур,  $T = 673 \text{ K}$  і  $T = 743 \text{ K}$  (в) і (г). Для одержання залежності  $\eta$  від реального часу  $t$  в нестехіометричних пермалогах  $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$  ( $c < 1/4$ ) рівняння (2.31) розв'язувалося із використанням обчислених величин  $\tilde{L}(\mathbf{k}^X)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}^X)$ . Початкові



Таблиця 2.4 Фур'є-компонента Онсагерових кінетичних коефіцієнтів  $\tilde{L}(\mathbf{k})$ , ймовірність обміну вузлами пари найближчих сусідніх атомів  $-L(R_1)$  і коефіцієнт дифузії  $D$  для пермалою  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  при двох температурах  $T$ .

$T, \text{K}$	$\tilde{L}(\mathbf{k}), \text{c}^{-1}$	$-L(R_1), \text{c}^{-1}$	$D, \text{cm}^2/\text{c}$
673	$6,832 \cdot 10^{-6}$	$4,270 \cdot 10^{-7}$	$1,084 \cdot 10^{-21}$
743	$9,256 \cdot 10^{-5}$	$5,785 \cdot 10^{-6}$	$1,469 \cdot 10^{-20}$

умови,  $\eta(0) \equiv \eta_0$ , для кривих на рис. 2.14 не перевищували  $\eta_0 = 0,6$ , бо при впорядкуванні  $\eta_0$  не може перевищувати рівноважне значення  $\eta_{\text{eq}}(T, c)$ .

Обчислений (в кінетичній моделі) рівноважний параметр далекого порядку (рис. 2.15, а) можна перевірити в рамках статистично-термодинамічного моделю, розв'язуючи рівняння рівноваги для конфігураційної частини вільної енергії,  $\partial \Delta F / \partial \eta = 0$ . Легко бачити, що рівноважні величини параметра далекого порядку на рис. 2.15, б підтверджують асимптотичні величини на рис. 2.15, а. Чисельний розв'язок рівняння  $\partial \Delta F / \partial \eta = 0$  за різних зведених температур дає концентраційні залежності  $\eta_{\text{eq}} = \eta_{\text{eq}}(c)$ , які збігаються з кривими на рис. 2.5, б, але з іншим визначенням зведеної температури ( $T^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k}^X)|$  замість  $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)|$ ). Залежності ж  $\eta_{\text{eq}} = \eta_{\text{eq}}(c)$  за двох реальних температур подано на рис. 2.15, в.

З одержаних у цій підрозділі результатів можна стверджувати наступне.

Оцінені повні енергії активації дифузії і самодифузії «повільних» атомів

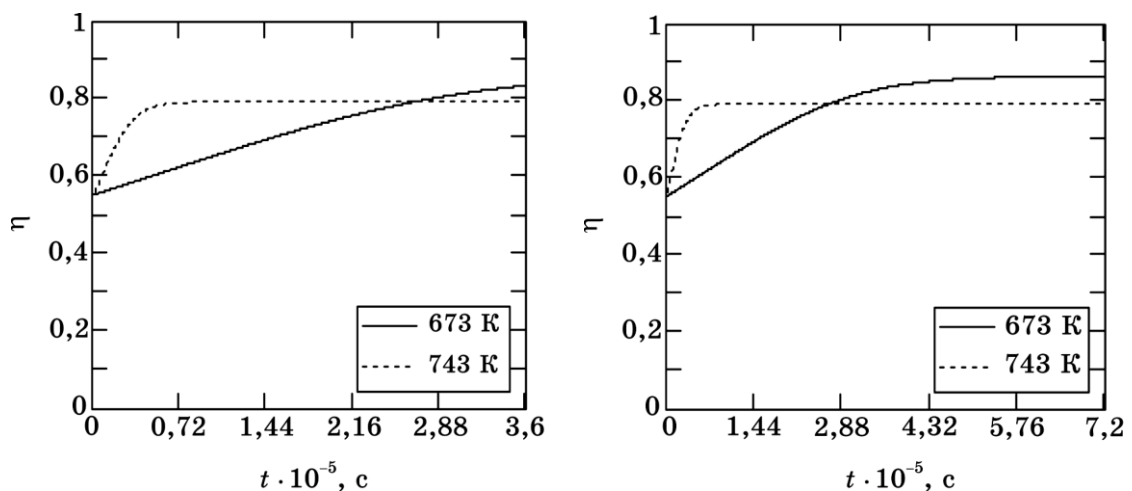


Рисунок 2.13 Теоретично розраховані криві часової еволюції параметра далекого порядку в  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  за двох температур. Рисунки ліворуч і праворуч відрізняються лише часовою шкалою.

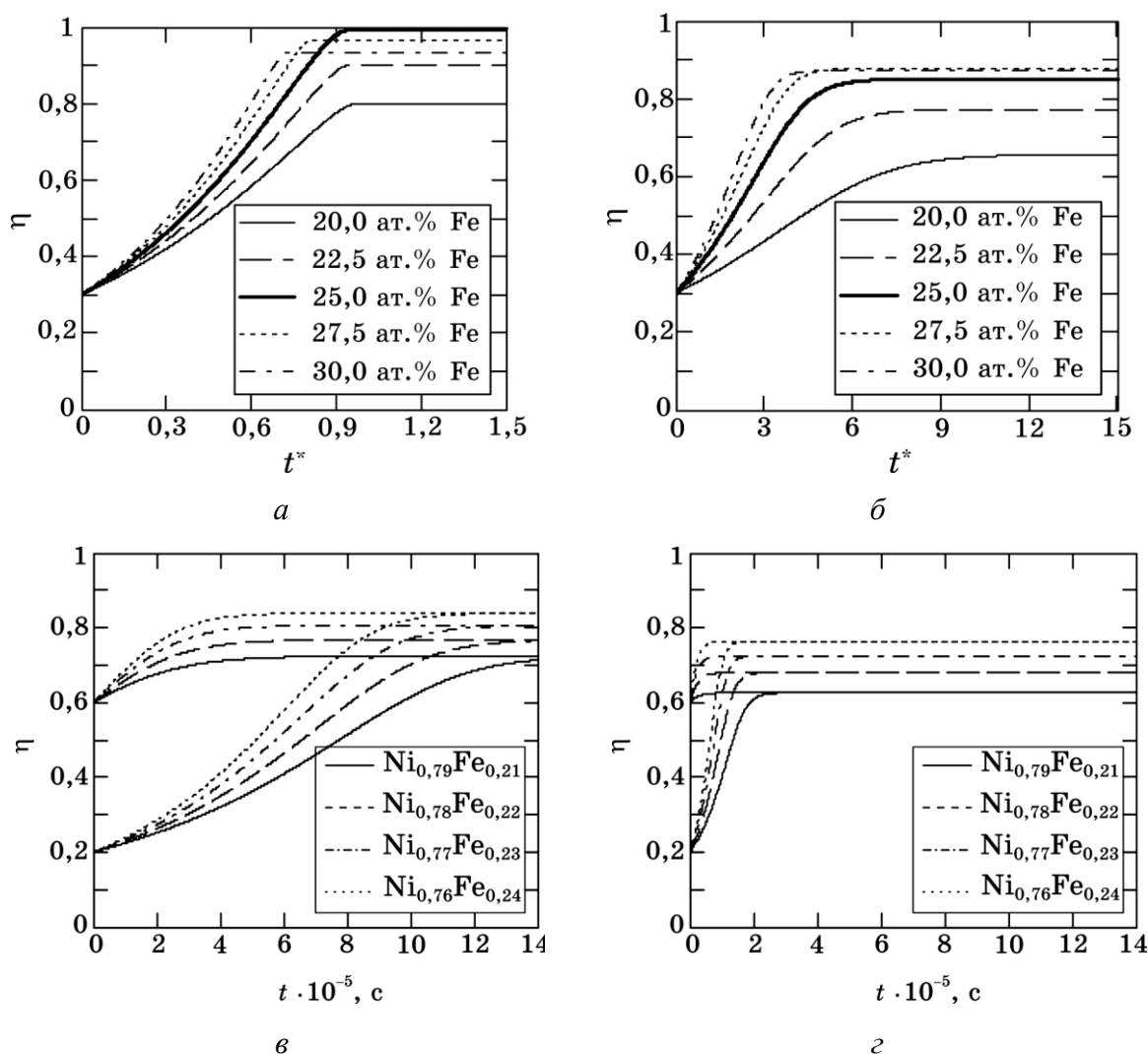


Рисунок 2.14 Залежність параметра далекого порядку від зведеного (*a*) і (*б*) та реального (*в*) і (*г*) часу для пермалоїв  $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$  за різних зведених,  $T^* = 0,08$  (*a*) і  $T^* = 0,16$  (*б*), та реальних,  $T = 673$  К (*в*) і  $T = 743$  К (*г*), температур.

(Fe) в неупорядкованому  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  становлять 3,21 еВ і 2,56 еВ відповідно. Оцінена енергія активації міграції за обмінного механізму дифузії атомів Fe і Ni в упорядкованому  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  становить 1,60 еВ. Перші дві величини вищі, ніж третя, бо остання не включає в себе енергію утворення вакансії; енергію міграції в  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  оцінено в моделю за відсутності вакансій в стопі, в рамках якого енергія утворення вакансії складає 50% і 38% від загальної енергій активації дифузії й самодифузії «повільних» атомів (Fe) відповідно.

Оскільки  $|L(R_I)| < |\Lambda_\alpha(R_n)|$ , то коефіцієнти дифузії в табл. 2.4 менші за коефіцієнти дифузії в табл. 2.2. На це є декілька причин. По-перше, змішання («впорядкування») залежить від температури й концентрації. По-друге, впоряд-

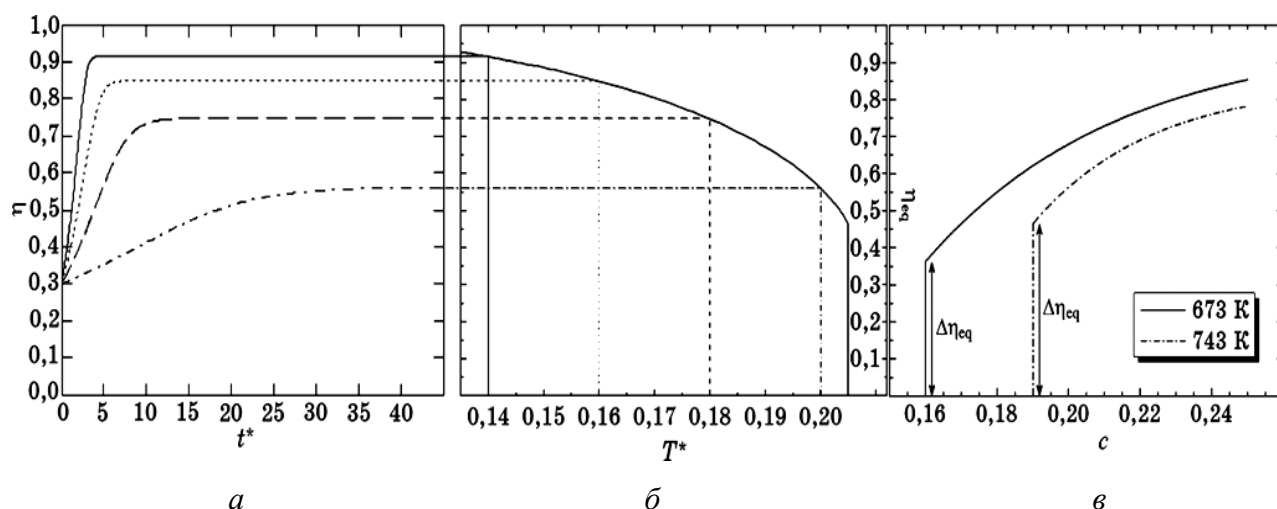


Рисунок 2.15 (а) Залежність параметра далекого порядку  $\eta$  від зведеного часу  $t^*$  за різних зведених температур  $T^*$  та (а), (б) залежності його рівноважного значення  $\eta_{eq}$  від (б) зведеної температури  $T^*$  у стехіометричній ( $c = 1/4$ ) фазі  $L1_2$  і (в) концентрації легувального компонента  $c$  у  $Ni_{1-c}Fe_c$  при двох реальних температурах.

кована фаза розглядалася за нижчих температур, ніж неупорядкована (що цілком природно). По-третє, нижче температури фазового перетворення ладбезлад механізм дифузії в стопі, що впорядковується, може зазнавати зміни, а це може вплинути на величину  $D$ . Насправді, ймовірність обмінного («кільцевого») механізму дифузії є меншою, ніж для вакансійного, про що й свідчать оцінені величини кінетичних коефіцієнтів Онсагерового типу.

Теоретичні криві на рис. 2.13 не заходяться в хорошій відповідності з експериментальними точками [347] на рис. 2.12. На це є дві причини. По-перше, для обчислення й побудови кривих еволюції  $\eta = \eta(t)$  використано оптимізовані («середні») величини (з табл. 2.3, 2.4) Фур'є-компонент кінетичних коефіцієнтів Онсагерового типу  $\tilde{L}(\mathbf{k}^x, T)$ , оцінених з експериментальних даних [347] про  $\eta$  в різні моменти часу  $t$ . По-друге, всі експериментальні значення  $\eta$  (на рис. 2.12) є лише поточними (*миттєвими*) і не є повністю рівноважними (особливо при 673 K). Навіть після відпалу протягом  $3,6 \cdot 10^5$  с експериментальне значення  $\eta$  не сягнуло свого рівноважного значення; саме тому воно менше за теоретичне на рис. 2.13.

Нерівноважні значення параметра далекого порядку пермалою  $Ni_3Fe$  після відпалу протягом  $3,6 \cdot 10^5$  с при 743 K і особливо при 673 K (рис. 2.12) підтвер-

джують, що будь-які дані експерименту про структурні й фізичні властивості твердих розчинів містять інформацію лише про їх поточні (*миттєві*) характеристики. Передбачення ж їх *рівноважних* значень можливе лише з теоретичної екстраполяції (рис. 2.13); одержати кількісно коректні величини фізичних характеристик можна лише з асимптотичного оцінювання їх рівноважних значень за даними експерименту про кінетику їх релаксації [26, 341].

За низьких температур рівноважний параметер далекого порядку в пермалох ГЦК-Ni-Fe, де  $c_{\text{Fe}} < 1/4$  і  $c_{\text{Fe}} > 1/4$ , завжди менший, ніж при стехіометричній концентрації ( $c_{\text{Fe}} = 1/4$ ). Втім, за високих температур в нестехіометричних пермалох, де  $c_{\text{Fe}} > 1/4$ , рівноважний параметер далекого порядку може бути вищим, ніж в стехіометричному, де  $c_{\text{Fe}} > 1/4$  (див. рис. 2.14). (Аналогічний результат було виявлено і в попереднім підрозділі для ГЦП-Ti-Al.)

Рисунок 2.14 демонструє, що концентрація легувального компонента (Fe) і температура відпалу істотно впливають на якісні й кількісні зміни кінетичної й рівноважної частин: різні концентрації й температури дають не лише різні профілі релаксаційних кривих, але також різні значення рівноважного параметра далекого порядку. Якщо концентрація легувального компонента зменшується (нижче стехіометричного складу), то швидкість зміни параметра далекого порядку зменшується й час релаксації збільшується. На початковій стадії відпалу швидкість зміни параметра далекого порядку вища. Зменшення початкового значення параметра далекого порядку сприяє підвищенню цієї швидкості і ніяк не впливає на його рівноважне значення — не поблизу точки фазового переходу лад–безлад воно однакове для всіх  $\eta_0$  при фіксованій температурі (рис. 2.14).

Результати аналізу кінетичного моделю (рис. 2.14 і 2.15, *а*) підтверджуються результатами статистично-термодинамічного (рис. 2.15, *б*). Обидва моделі (рис. 2.15) дають однакові точки фазового перетворення лад–безлад і однакові рівноважні значення параметра далекого порядку (за інших рівних умов).

В підрозділі показано, як можна одержати характеристики «макродифузії» з «мікродифузійних» характеристик, використовуючи незалежні дані про кінетику близького й далекого порядків в пермалох з фіксованим об'ємом.

## 2.6 Перерозподіл атомів Н в ГЦП-гратниці металу

Розглянуті в попередніх підрозділах (пере)розподіли атомів у кристалічних гратницях, стосуються твердих розчинів заміщення. Даний же підрозділ присвячено впорядкуванню атомів втілення в ГЦП-гратниці, на прикладі атомів водню (Н) в ГЦП-структурі металу (*Me*).

Атомове (близьке та далеке) впорядкування чинить суттєвий вплив на багато фізичних властивостей рідкісноземельних металів з домішками водню в них [348, 349]. Досліджуючи в роботах [114, 118] кінетику близького порядку водневих атомів в ГЦП-Lu-H за експериментальними даними про релаксацію залишкового електроопору [114] чи теплоємності [118], були визначені мікроскопічно-дифузійні характеристики атомів водню в ГЦП-гратниці лютетію, передбачена спричинена релаксацією близького порядку еволюція картин дифузного розсіяння, а також виявлена єдина «природа», — релаксація близького порядку, — що обумовлює кінетику релаксації теплоємності та залишкового електроопору в ГЦП-Lu-H, принаймні, за низьких температур. Нижче ж пропонується модель кінетики далекого впорядкування атомів водню в ГЦП-*Me*, яке пов'язане з їх так званим орієнтаційним перерозподілом поміж вузлів гратниці металу [123].

Атоми водню посідають тетраедричні міжвузловини гратниці рідкісноземельного ГЦП-металу, яка складається з двох взаємно проникних гексагональних гратниць Браве, зміщених одна відносно іншої на основні періоди трансляцій —  $a_0$  і  $c_0$  (рис. 2.16). Кожна примітивна елементарна комірка, що має об'єм  $(\sqrt{3}/2)a_0^2c_0$  й побудована на основних векторах трансляції  $\mathbf{a}_1 \equiv (a_0, 0, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 \equiv (-a_0/2, a_0\sqrt{3}/2, 0)$ , і  $\mathbf{a}_3 \equiv (0, 0, c_0)$  в Декартовій системі координат  $Oxyz$  містить два йони *Me*: один з них міститься в центрі елементарної комірки й має радіо-вектор  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{0}$ , а інший міститься в її вузлі з радіусом-вектором [25, 350]  $\mathbf{r}_2 = 2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2 = (a_0/2, a_0/(2\sqrt{3}), c_0/2)$ . Тетраедричні міжвузловини у ГЦП-гратниці *Me* утворюють чотири взаємно проникні підгратниці (рис. 2.16).

Застосовуючи методологію статичних концентраційних хвиль [15], запи-

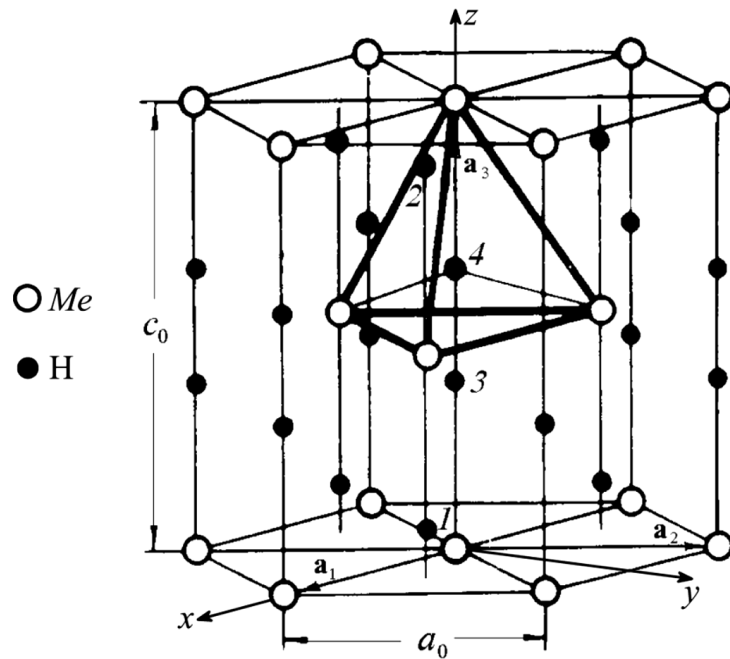


Рисунок 2.16 Вузли ( $\circ$ ) ГЦП-ґратниці металу ( $Me$ ), що утворюють дві взаємно проникних підґратниці, та тетраедричні міжвузловини ( $\bullet$ ) в ній, які утворюють чотири взаємно проникних підґратниці ( $p, q = 1, \dots, 4$ ).  $a_0$  і  $c_0$  позначають параметри ґратниці, а  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  і  $\mathbf{a}_3$  — основні вектори трансляції в ній.

шемо вирази для одночастинкових ймовірнісних функцій  $P_p(\mathbf{R})$  перебування атома водню у тетраедричній міжвузловині  $p$ -ї підґратниці ( $p = 1, \dots, 4$ ) з примітивною елементарною коміркою, що бере свій початок («центр») у вузлі  $\mathbf{R} = H_1\mathbf{a}_1 + H_2\mathbf{a}_2 + H_3\mathbf{a}_3$  ( $H_1, H_2, H_3$  — цілі числа) [25, 350]:

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \\ P_3(\mathbf{R}) \\ P_4(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c + \frac{1}{2}\eta \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

де  $c$  — атомова доля атомів втілення Н,  $\eta$  — параметр орієнтаційного далекого порядку,  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  — хвильовий вектор оберненого простору ГЦП-ґратниці, який «генерує» орієнтаційно впорядковану надструктуру [15, 25, 123, 350].

Кінетика впорядкування атомів Н по міжвузловинах ґратниці є дифузійно-опосередкований процес, що відбувається в масштабах міжатомових віддалей. Тому застосування для опису такого процесу моделю на основі кінетичного рівняння Онсагерового типу [15] є цілком адекватним і в даному випадку (див.

також підрозділ 2.4). В такому моделю кінетика орієнтаційного впорядкування атомів Н по вакантних тетраедричних міжвузловинах ( $\otimes$ ) описується швидкістю зміни записаних вище одночастинкових ймовірнісних функцій  $dP_p(\mathbf{R},t)/dt$ , яка пропорційна термодинамічним рушійним силам  $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}',t)$  ( $\Delta F$  — конфігураційна вільна енергія, а  $P_p(\mathbf{R}) + P_p^\otimes(\mathbf{R}) \equiv 1$ ):

$$\begin{aligned} \frac{dP_p(\mathbf{R},t)}{dt} \cong & -\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} \left\{ \left[ c^2 L_{p1}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{p1}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta\Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}',t)} + \right. \\ & + \left[ c^2 L_{p2}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{p2}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta\Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}',t)} + \\ & + \left[ c^2 L_{p3}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{p3}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta\Delta F}{\delta P_3(\mathbf{R}',t)} + \\ & \left. + \left[ c^2 L_{p4}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - c(1-c) L_{p4}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \frac{\delta\Delta F}{\delta P_4(\mathbf{R}',t)} \right\}, \quad (p = 1, \dots, 4); \end{aligned} \quad (2.34)$$

кінетичні коефіцієнти  $L_{pq}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  і  $L_{pq}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ , пропорційні ймовірності обміну місцями «атомів» Н і  $\otimes$  у вузлах  $(q, \mathbf{R}')$  і  $(p, \mathbf{R})$  за одиницю часу.

Фіксоване загальне число водневих атомів в системі ( $N_H$ ) накладає обмеження на кінетичні коефіцієнти:

$$\sum_{p=1}^4 \sum_{\mathbf{R}} \frac{dP_p(\mathbf{R})}{dt} = \frac{dN_H}{dt} \equiv 0 \Rightarrow \sum_{p=1}^4 \sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv 0 \text{ і } \sum_{p=1}^4 \sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv 0. \quad (2.35)$$

Термодинамічні рушійні сили  $\delta\Delta F/\delta P_p(\mathbf{R}')$  подаємо у вигляді

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P_p(\mathbf{R}')} \cong \sum_{\mathbf{R}} \sum_{q=1}^4 w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_q(\mathbf{R}) + \ln \frac{P_p(\mathbf{R}')}{1 - P_p(\mathbf{R}')}, \quad (2.36)$$

де енергії змішання  $w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  визначаються парними енергіями міжатомових взаємодій [25],

$$w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv W_{pq}^{HH}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W_{pq}^{\otimes\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W_{pq}^{H\otimes}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \quad (2.37)$$

Фур'є-компонентами енергій змішання (для  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ )

$$\tilde{w}_{pq}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (2.38)$$

є елементи матриці міжатомових взаємодій [350]

$$\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{0})\| = \left\| \begin{pmatrix} \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}) \\ \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) \\ \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) \\ \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) \end{pmatrix} \right\|, \quad (2.39)$$

з власними значеннями [350]

$$\begin{aligned} \lambda_1(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}), \\ \lambda_3(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}), \\ \lambda_2(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}), \\ \lambda_4(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{13}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{14}(\mathbf{0}). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Величини  $\delta F/\delta P_p(\mathbf{R}')$  володіють такою ж симетрією, як і функції  $P_p(\mathbf{R}', t)$  [15]; тому при далекому орієнтаційному впорядкуванні вони теж можуть бути представлені у вигляді суперпозиції статичних концентраційних хвиль:

$$\begin{pmatrix} \delta F/\delta P_1(\mathbf{R}) \\ \delta F/\delta P_2(\mathbf{R}) \\ \delta F/\delta P_3(\mathbf{R}) \\ \delta F/\delta P_4(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \cong \tilde{c}(\eta) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tilde{\eta}(\eta). \quad (2.41)$$

Комбінація виразів (2.36) і (2.41) дає

$$\frac{\delta F}{\delta P_1(\mathbf{R})} = \frac{\delta F}{\delta P_3(\mathbf{R})} \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{2}\eta\lambda_4(\mathbf{0}) + k_B T \ln \frac{c + \eta/2}{1 - c - \eta/2} \cong \tilde{c} + \frac{1}{2}\tilde{\eta}, \quad (2.42a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta P_2(\mathbf{R})} = \frac{\delta F}{\delta P_4(\mathbf{R})} \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) - \frac{1}{2}\eta\lambda_4(\mathbf{0}) + k_B T \ln \frac{c - \eta/2}{1 - c + \eta/2} \cong \tilde{c} - \frac{1}{2}\tilde{\eta}, \quad (2.42b)$$

з чийх суми та різниці впливають вирази для функцій  $\tilde{c}(\eta)$  і  $\tilde{\eta}(\eta)$ :

$$\tilde{c} \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{(c - \eta/2)(c + \eta/2)}{(1 - c - \eta/2)(1 - c + \eta/2)}, \quad (2.43a)$$

$$\tilde{\eta} \cong \eta\lambda_4(\mathbf{0}) + k_B T \ln \frac{(c + \eta/2)(1 - c + \eta/2)}{(c - \eta/2)(1 - c - \eta/2)}. \quad (2.43b)$$

Підставляючи вираз (2.36) у рівняння (2.34), використовуючи рівності (2.35) і (2.43b), а також здійснюючи Фур'є-перетвори обох (лівої та правої) частин рівняння (2.34), нарешті одержуємо шукане кінетичне рівняння для орієнтаційного далекого порядку ( $\eta$ ) атомів Н з визначеним нижче коефіцієнтом  $\tilde{L}(\mathbf{0})$ :



$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \eta \frac{\lambda_4(\mathbf{0})}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta/2)(1-c + \eta/2)}{(c - \eta/2)(1-c - \eta/2)} \right], \quad (2.44)$$

$$\tilde{L}(\mathbf{0}) = \sum_{q=1}^4 (-1)^{q+1} \left[ \frac{c}{1-c} \tilde{L}_{1q}^{\text{HH}}(\mathbf{0}) - \tilde{L}_{1q}^{\text{H}\otimes}(\mathbf{0}) \right].$$

Легко бачити, що, по-перше, навіть обмін місцями атомів Н змінює  $\eta$ , втім такої зміни не відбувається при  $c \ll 1$ , а по-друге, розв'язувати кінетичне рівняння (2.44) зручно в термінах зведених часу  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{0})t$  і температури  $T^* = k_B T / |\lambda_4(\mathbf{0})|$ .

Чисельні розв'язки рівняння (2.44) відображено кривими на рис. 2.17 з початковими значеннями параметра порядку  $\eta_0 \equiv \eta(t=0) = 0,1$  і  $\eta_0 = 0,2$ . За цими кривими можна робити висновки, які характерні й для структур заміщення  $L1_2$  і  $DO_{19}$ , одержані в попередніх підрозділах. Концентрація водню і температура суттєво впливають на кінетичний процес і рівноважне значення  $\eta$ . Кожній з чотирьох концентрацій і кожній з трьох температур відповідає свій профіль кривої й вихід на рівновагу. Збільшення вмісту водню має результатом збільшення швидкості зміни  $\eta$  і, як наслідок, зменшення релаксаційного часу. Зменшення  $\eta_0$  ініціює збільшення швидкості зміни  $\eta$  і, як вже очікувалося, не впливає на кінцеве (рівноважне) значення  $\eta = \eta_{\text{eq}}$ , яке є однаковим за обох величин  $\eta_0$  при фіксованій температурі. Очевидно, що зростання температури понижує поточні й рівноважні значення  $\eta$  і навіть призводить до повного розупорядкування у рі-

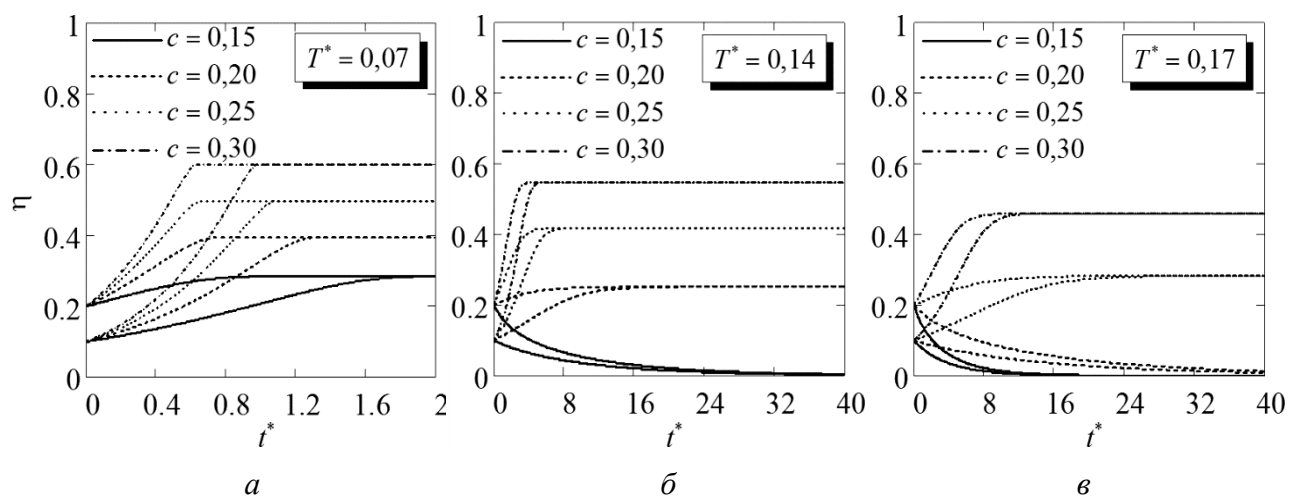


Рисунок 2.17 Параметер орієнтаційного далекого порядку  $\eta$  як функція зведеного часу  $t^*$  при деяких вмістах водню в твердому розчині ГЦП- $MeH_{2c}$  за різних зведених температур  $T^*$ .

вноважному стані (рис. 2.17, б і в). Причому за нижчих концентрацій водню температурний ефект є потужнішим, що, на нашу думку, обумовлено попарним розподілом атомів водню, зокрема, в ГЦП-гратниці рідкісноземельних металів.

## 2.7 Висновки до розділу 2

Розділ 2 містить результати, яких опубліковано в ряді праць [114–124]. В них виконано наступне.

1. Послідовно виведено одночастинкові ймовірнісні функції розподілу атомів у (над)структурі типу  $D0_{19}$  на основі ГЦП-гратниці, що уможливило позбутися наявної в літературі неоднозначности щодо їх вигляду.
2. Чисельно оцінено параметри міжатомових взаємодій (власні значення матриці енергій «змішання») та спрогнозовано частину фазової діаграми для стопу Ti–Al, а саме, рівноважний склад співіснування впорядкованої  $\alpha_2$ -фази та неупорядкованої  $\alpha$ -фази у двох моделях: незалежності й залежності енергії «змішання» (яка визначається енергіями парних міжатомових взаємодій) від температури.
3. Для обох моделей побудовано криві часової еволюції (над)структурного параметра далекого порядку типу  $D0_{19}$  чи  $L1_2$  за різних складів і температур. Включення температурної залежності енергій міжатомових взаємодій пришвидшує релаксацію параметра далекого порядку та послаблює вплив температури на неї.
4. Оцінено дифузійні характеристики (Онсагерові й мікродифузійні коефіцієнти) упорядкованого пермалою ГЦК- $\text{Ni}_3\text{Fe}$  за незалежними експериментальними даними про часову залежність його параметра далекого атомового порядку.
5. З'ясовано роль початкового (нерівноважного) значення параметра далекого атомового порядку в його релаксації до свого рівноважного значення. За віддалених від точки фазового перетворення лад–безлад температур кінцеве (рівноважне) значення параметра далекого порядку лишається однаковим за будь-яких його початкових значень. Натомість, в околі точки фазового переходу лад–безлад саме початкове значення параметра порядку може виявитися визначальним у виборі системою сценарію своєї еволюції — подальше упорядкування чи розупорядкування.

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ ТИСКУ НА (ПЕРЕ)РОЗПОДІЛ АТОМІВ У ЩІЛЬНОПАКОВАНИХ (ГЦК- І ГЦП-) СТОПАХ

Зазвичай при побудові теорії впорядкування стопів вважалося, що енергії парної взаємодії атомів є деякими константами, бо в цих теоріях не враховувалася зміна віддалі між атомами. Втім, ці віддалі (а тому й енергії взаємодії) змінюються як при зміні параметра порядку й складу стопу, так і під впливом прикладеного тиску [4, 44–52]. Тому при побудові теорії впорядкування стопів, що враховує вплив тиску, потрібно брати до уваги зміни віддалей між атомами. Виявилося, що характер впливу тиску на впорядкування різний для стопів, об'єм яких слабо залежить від параметрів порядку і складу (цією залежністю можна нехтувати, вважаючи об'єм сталим), і для стопів, де така залежність істотна й має враховуватися [44–52]. У наступних двох підрозділах (і пунктах в них) розглянуто згадані два випадки та ряд ефектів, що виникають під тиском у ГЦК- і ГЦП-стопах, які впорядковуються за типом  $L1_2$  чи  $D0_{19}$  відповідно.

### 3.1 Слабка залежність об'єму стопу від далекого порядку

#### 3.1.1 Умови термодинамічної рівноваги в $L1_2$ -фазі

Розглянемо бінарний стоп ГЦК- $A-B$ , що має структуру  $L1_2$ -типу (як у  $Ni_3Fe$ ). Відносна атомової концентрація  $c = N_B/N$  ( $1 - c = N_A/N$ );  $N_A + N_B = N$ . Ступінь (параметер) далекого порядку  $\eta = (P(1) - c)/(1 - c_{st}) = 4(P(1) - c)/3$ , де  $c_{st} = 1/4$ , а  $P(1)$  — ймовірність заміщення вузла 1-го типу «законним» для нього  $B$ -атомом [4, 9, 10,].

Припустимо, що залежність енергій парних взаємодій  $W^{AA}$ ,  $W^{BB}$ ,  $W^{AB}$  від міжатомової віддалі  $r_Z$  є наближено квадратичною [44–52]:

$$W^{AA}(r_Z) \approx W^{AA}(r_{Zeq}^{AA}) + \alpha_Z^{AA} (r_Z - r_{Zeq}^{AA})^2, \quad (3.1a)$$

$$W^{BB}(r_Z) \approx W^{BB}(r_{Zeq}^{BB}) + \alpha_Z^{BB} (r_Z - r_{Zeq}^{BB})^2, \quad (3.1б)$$

$$W^{AB}(r_Z) \approx W^{AB}(r_{Zeq}^{AB}) + \alpha_Z^{AB} (r_Z - r_{Zeq}^{AB})^2; \quad (3.1в)$$

тут  $Z$  позначає номер координаційної сфери,  $W^{AA}(r_{Zeq}^{AA})$ ,  $W^{BB}(r_{Zeq}^{BB})$  і  $W^{AB}(r_{Zeq}^{AB})$  є сталі частини енергій взаємодії, що дорівнюють парним енергіям взаємодії при рівноважних для пар віддалях  $r_Z = r_{Zeq}^{AA}$ ,  $r_Z = r_{Zeq}^{BB}$  і  $r_Z = r_{Zeq}^{AB}$ ;  $\alpha_Z^{AA}$ ,  $\alpha_Z^{BB}$ ,  $\alpha_Z^{AB}$  — коефіцієнти, які не залежать (у прийнятому наближенні) від концентрації і параметра далекого порядку. (В наступному підрозділі буде показано, що перші дві з величин  $r_{Zeq}^{AA}$ ,  $r_{Zeq}^{BB}$ ,  $r_{Zeq}^{AB}$  дорівнюють віддалі між атомами в  $Z$ -й координаційній сфері в «чистих» кристалах  $A$  і  $B$  відповідно, а третя — значенню віддалі між атомами в повністю впорядкованому стопі стехіометричного складу.)

За всебічного тиску  $p$  відмінні від рівноважних міжатомові віддалі  $r_Z$  змінюються. Цілком реально припустити (принаймні, на певному інтервалі тиску), що вони лінійно змінюється з  $p$  [44–52]:

$$r_Z \approx r_Z(0)(1 - \chi p/3) = r_Z(0) - \gamma p, \quad (3.2)$$

де  $r_Z(0)$  є значення  $r_Z$  при  $p = 0$  ГПа,  $\chi = -(1/V)(\partial V/\partial p)$  є стискання стопу об'ємом  $V$ ,  $\gamma$  є додатна константа (за даного складу). Припустимо також, що  $\gamma p \ll |r_Z(0)|$ , а  $r_Z(0)$  і  $\gamma$  не залежать від параметра порядку.

Враховуючи вирази (3.1)–(3.2), енергії змішання

$$w(r_Z) \equiv W^{AA}(r_Z) + W^{BB}(r_Z) - 2W^{AB}(r_Z) \quad (3.3)$$

можна записати у вигляді

$$w(r_Z) = w_0(r_Z) \left( 1 + \frac{\beta_Z \gamma p}{w_0(r_Z)} + \frac{\alpha_Z \gamma^2 p^2}{w_0(r_Z)} \right), \quad (3.4a)$$

де

$$w_0(r_Z) \equiv W^{AA}(r_{Zeq}^{AA}) + W^{BB}(r_{Zeq}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{Zeq}^{AB}) + \\ + \alpha_Z^{AA}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AA})^2 + \alpha_Z^{BB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{BB})^2 - 2\alpha_Z^{AB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AB})^2 \quad (3.4b)$$

є енергія змішання в  $Z$ -й координаційній сфері при  $p = 0$  ГПа,

$$\beta_Z = -2 \left[ \alpha_Z^{AA}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AA}) + \alpha_Z^{BB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{BB}) - 2\alpha_Z^{AB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AB}) \right], \quad (3.4b)$$

$$\alpha_Z = \alpha_Z^{AA} + \alpha_Z^{BB} - 2\alpha_Z^{AB}. \quad (3.4g)$$

Рівноважний параметер порядку визначається з рівняння рівноваги  $\partial \Delta G / \partial \eta = 0$ , де

конфігураційний термодинамічний Гіббсів потенціал  $\Delta G = \Delta F + pV$  (в перерахунку на атом) для надструктури  $L1_2$ -типу має вигляд [15, 119]:

$$\begin{aligned} \Delta G \cong & \frac{1}{2}(1-2c)\tilde{W}^{AA}(\mathbf{0}) + c\tilde{W}^{AB}(\mathbf{0}) + \frac{1}{2}c^2\tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{3}{32}\eta^2\tilde{w}(\mathbf{k}^X) + \\ & + \frac{k_B T}{4} \left[ \left( c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( c + \frac{3\eta}{4} \right) + \left( 1 - c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c - \frac{3\eta}{4} \right) + \right. \\ & \left. + 3 \left( c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( c - \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( 1 - c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c + \frac{\eta}{4} \right) \right] + p \frac{V}{N}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Рівняння рівноваги у моделю незалежності  $r_Z(0)$  і  $\gamma$  (а тому й  $V$ ) від  $\eta$  дають

$$\ln \frac{\left( c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4} \right)}{\left( c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4} \right)} = \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T} \eta_{\text{eq}}. \quad (3.6)$$

Враховуючи взаємодію, наприклад, лише в перших двох координаційних сферах ( $Z=1, Z=2$ ), та взявши до уваги вираз (3.4а), одержуємо рівняння

$$\begin{aligned} \ln \frac{\left( c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4} \right)}{\left( c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4} \right)} = & \eta_{\text{eq}} \frac{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)}{k_B T} \times \\ & \times \left( 1 + \frac{(-4\beta_1 + 6\beta_2)\gamma}{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)} p + \frac{(-4\alpha_1 + 6\alpha_2)\gamma^2}{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)} p^2 \right), \end{aligned} \quad (3.7)$$

або, увівши позначення

$$p' = \frac{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)}{(-4\beta_1 + 6\beta_2)\gamma}, \quad (3.8a)$$

$$n = (-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)) \frac{(-4\alpha_1 + 6\alpha_2)}{(-4\beta_1 + 6\beta_2)^2} \quad (3.8b)$$

( $p'$  має розмірність тиску,  $n$  — безрозмірна величина), маємо:

$$\ln \frac{\left( c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4} \right)}{\left( c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4} \right)} = \eta_{\text{eq}} \frac{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)}{k_B T} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right]. \quad (3.8b)$$

Можна спростити останнє рівняння, враховуючи міжатомову взаємодію лише в 1-й координаційній сфері (як у роботах [44–52]); тоді у виразах (3.8а), (3.8б) і рівнянні (3.8в) слід покласти  $w_0(r_2) = \alpha_2 = \beta_2 = 0$ . Або навпаки, можна ускладнити його, врахувавши міжатомову взаємодію, наприклад, в перших чотирьох координаційних сферах:

$$\ln \frac{\left(c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right) \left(1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right) \left(1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)} =$$

$$= \eta_{\text{eq}} \frac{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2) - 8w_0(r_3) + 12w_0(r_4)}{k_B T} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right], \quad (3.9a)$$

але тут введені позначення

$$p' = \frac{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2) - 8w_0(r_3) + 12w_0(r_4)}{(-4\beta_1 + 6\beta_2 - 8\beta_3 + 12\beta_4)\gamma}, \quad (3.9б)$$

$$n = \frac{(-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2) - 8w_0(r_3) + 12w_0(r_4))}{(-4\beta_1 + 6\beta_2 - 8\beta_3 + 12\beta_4)^2} \frac{-4\alpha_1 + 6\alpha_2 - 8\alpha_3 + 12\alpha_4}{\gamma}. \quad (3.9в)$$

Залежно від наявності даних про енергії взаємодії (з експерименту чи то з теоретичних розрахунків) можна враховувати міжатомову взаємодію в довільній кількості координаційних сфер або взагалі в усіх сферах, використовуючи Фур'є-компоненти енергії змішання. Тоді рівняння рівноваги для параметра далекого порядку набуває вигляду:

$$\ln \frac{\left(c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right) \left(1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right) \left(1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)} = \eta_{\text{eq}} \frac{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^x)}{k_B T} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right], \quad (3.10a)$$

де

$$p' = \frac{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^x)}{\gamma \tilde{\beta}(\mathbf{k}^x)}, \quad n = \tilde{w}_0(\mathbf{k}^x) \frac{\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^x)}{\tilde{\beta}^2(\mathbf{k}^x)}, \quad (3.11)$$

тут  $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^x)$  — Фур'є-компонента енергії змішання за нульового тиску ( $p=0$ ), а  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^x)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^x)$  — Фур'є-компоненти величин  $\alpha(\mathbf{R})$  і  $\beta(\mathbf{R})$ ,

$$\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) = -4\beta_1 + 6\beta_2 - 8\beta_3 + 12\beta_4 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \beta(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}^X \cdot \mathbf{R}}, \quad (3.12)$$

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) = -4\alpha_1 + 6\alpha_2 - 8\alpha_3 + 12\alpha_4 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}^X \cdot \mathbf{R}}. \quad (3.13)$$

Отже, врахування тиску при атомовому впорядкуванні проявляється у появі лінійного,  $\propto p/p'$ , й квадратичного,  $\propto (p/p')^2$ , членів у рівнянні рівноваги для параметра далекого порядку в рамках статистично-термодинамічного моделю, що враховує взаємодії усіх атомів системи. Для побудови графічних залежностей за рівнянням (3.10a) (чи (3.9a)) можна припустити  $n = 1$  [44], що відповідає чисельним оцінкам параметрів у роботі [351]. Відомо, що у випадку фазового переходу 1-го роду із невпорядкованого стану в упорядкований не всі розв'язки рівняння (3.10a) (чи (3.9a)) відповідають стійкому рівноважному стану.

Зростання параметра далекого порядку зі зниженням температури (при фіксованому  $p$ ) відбувається спочатку стрибкоподібно від нуля до деякого скінченного значення  $\Delta\eta_{\text{eq}}$ , а потім неперервно до максимально можливого в даному стопі значення [9, 10, 44]. Температура й тиск, за яких відбувається фазовий перехід першого роду, визначаються з системи рівнянь

$$\Delta G(\Delta\eta_{\text{eq}}, T_K, p_0) = \Delta G(0, T_K, p_0), \quad \left. \frac{\partial \Delta G(T_K, p_0)}{\partial \eta} \right|_{\eta=\Delta\eta_{\text{eq}}} = 0. \quad (3.14)$$

Розв'язуючи їх чисельно для стехіометричного складу ( $c = 1/4$ ) одержуємо:

$$\Delta\eta_{\text{eq}} \approx 0,464; \quad \frac{k_B T_K}{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)} \approx -0,205 \left[ 1 + \frac{p_0}{p'} + n \left( \frac{p_0}{p'} \right)^2 \right]; \quad (3.15)$$

тут  $T_K$  і  $p_0$  — температура (Курнакова) й тиск відповідно у точці фазового переходу лад–безлад,  $p'$  і  $n$  визначаються з (3.11). Розв'язок системи (3.14) показує, що тиск *не впливає* на величину стрибка параметра далекого порядку  $\Delta\eta_{\text{eq}}$  в точці фазового перетворення типу лад–безлад. Тиск лише *зміщує* температуру цього фазового перетворення ( $T_K$ ) в бік більших або менших значень, залежно від знаків параметрів  $p'$  і  $n$ , а точніше,  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$  (див. (3.11)). Для стопів, які впорядковуються, Фур'є-компонента енергії змішання за нульового тиску  $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)$  вважається від'ємною [119, 319].

### 3.1.2 Рівняння рівноваги для параметра порядку $DO_{19}$ -фази

Наслідуючи роботи [9, 10, 352–354], дослідимо як видозміниться статистико-термодинамічний модель при врахуванні зовнішнього тиску в ГЦП-гратниці з атомовим порядком типу  $DO_{19}$ .

Розглянемо бінарний стоп  $A-B$ , що впорядковується, причому, вважаємо можливим як випадок («ідеальної» ГЦП-гратниці)  $r_1 = r_2$ , так і («неідеальної»)  $r_1 \neq r_2$  (рис. 2.1, 2.3). Склад стопу, що складається з  $N^A$  атомів сорту  $A$  й  $N^B$  атомів сорту  $B$  ( $N^A + N^B = N$ ), характеризується відносними атомовими концентраціями  $c = N^B/N$  і  $1 - c = N^A/N$ . Ймовірності заповнення вузлів ГЦП-гратниці дорівнюють  $P_q^A(\mathbf{R}) = N_q^A / N_q$ ,  $P_q^B(\mathbf{R}) = N_q^B / N_q$ , де  $N_q^A$  ( $N_q^B$ ) є число атомів сорту  $A$  ( $B$ ) на  $q$ -й підгратниці,  $q = 1, 2$ . Параметер (ступінь) далекого порядку вводиться звичайним чином (як у попереднім пункті):  $\eta = 4(P_q(\mathbf{R}) - c)/3$ .

Залежність енергій парних взаємодій  $W_{pq}^{AA}$ ,  $W_{pq}^{BB}$ ,  $W_{pq}^{AB}$  від міжатомової віддалі  $r_Z$  врахуємо в квадратичному наближенні [352]:

$$W_{pq}^{AA}(r_Z) \approx W_{pq}^{AA}(r_{Zeq}^{AA}) + \alpha_Z^{AA}(r_Z - r_{Zeq}^{AA})^2, \quad (3.16a)$$

$$W_{pq}^{BB}(r_Z) \approx W_{pq}^{BB}(r_{Zeq}^{BB}) + \alpha_Z^{BB}(r_Z - r_{Zeq}^{BB})^2, \quad (3.16б)$$

$$W_{pq}^{AB}(r_Z) \approx W_{pq}^{AB}(r_{Zeq}^{AB}) + \alpha_Z^{AB}(r_Z - r_{Zeq}^{AB})^2; \quad (3.16в)$$

тут  $W_{pq}^{AA}(r_{Zeq}^{AA})$ ,  $W_{pq}^{BB}(r_{Zeq}^{BB})$ ,  $W_{pq}^{AB}(r_{Zeq}^{AB})$  — енергії взаємодії відповідних пар за рівноважних віддалей  $r_Z = r_{Zeq}^{AA}$ ,  $r_Z = r_{Zeq}^{BB}$ ,  $r_Z = r_{Zeq}^{AB}$ ; коефіцієнти  $\alpha_Z^{AA}$ ,  $\alpha_Z^{BB}$ ,  $\alpha_Z^{AB}$  для простоти вважаємо незалежними від  $c$  і  $\eta$ ;  $Z$  — номер координаційної сфери.

Прикладений зовнішній тиск,  $p$ , призводить до зміни віддалей між атомами в стопі, тобто  $r_Z = r_Z(p)$ . Обмежимося інтервалом тисків, за яких віддаль  $r_Z$  між атомами лінійно змінюється з  $p$ :

$$r_Z \approx r_Z(0)[1 - l_Z p] = r_Z(0) - \gamma_Z p, \quad (3.17)$$

де  $r_Z(0)$  є віддаль між атомами в  $Z$ -координаційній сфері за нульового тиску  $p = 0$ , а  $l_Z$  пов'язані зі стисканням стопу у відповідних кристалографічних напрямках. Також обмежимося випадком, коли  $r_Z(0)$  і  $l_Z$  слабо залежать від  $\eta$  і тому цією за-



лежністю можна нехтувати.

Енергію змішання  $w_{pq}(r_Z) = w(r_Z) = W_{pq}^{AA}(r_Z) + W_{pq}^{BB}(r_Z) - 2W_{pq}^{AB}(r_Z)$  записуємо з урахуванням виразів (3.16)–(3.17):

$$w(r_Z) = w_0(r_Z) \left( 1 + \frac{\beta_Z \gamma_Z p}{w_0(r_Z)} + \frac{\alpha_Z \gamma_Z^2 p^2}{w_0(r_Z)} \right), \quad (3.18a)$$

де

$$w_0(r_Z) = W_{pq}^{AA}(r_{Zeq}^{AA}) + W_{pq}^{BB}(r_{Zeq}^{BB}) - 2W_{pq}^{AB}(r_{Zeq}^{AB}) + \\ + \alpha_Z^{AA}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AA})^2 + \alpha_Z^{BB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{BB})^2 - 2\alpha_Z^{AB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AB})^2, \quad (3.18б)$$

є енергії змішання для віддалей  $r_1, r_2$  відповідно (тобто в 1-й та 2-й координаційних сферах) за нульового тиску,

$$\beta_Z = -2 \left[ \alpha_Z^{AA}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AA}) + \alpha_Z^{BB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{BB}) - 2\alpha_Z^{AB}(r_Z(0) - r_{Zeq}^{AB}) \right], \quad (3.18в)$$

$$\alpha_Z = \alpha_Z^{AA} + \alpha_Z^{BB} - 2\alpha_Z^{AB}. \quad (3.18г)$$

В прийнятому наближенні, коли  $V$  не залежить від  $\eta$ , умова рівноваги  $\partial \Delta G / \partial \eta = \partial \Delta F / \partial \eta = 0$  (див.  $\Delta F$  в (2.18), а  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  — в (2.14)) зводиться до рівняння

$$\ln \frac{\left( c - \frac{\eta_{eq}}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4} \right)}{\left( c + \frac{3\eta_{eq}}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4} \right)} = \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_{eq}. \quad (3.19)$$

Враховуючи взаємодію атомів лише в перших двох координаційних сферах з радіусами  $r_1$  і  $r_2$  (див. вирази (2.12б) і (2.15б) та рис. 2.3), маємо:

$$\ln \frac{\left( c - \frac{\eta_{eq}}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4} \right)}{\left( c + \frac{3\eta_{eq}}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4} \right)} = \frac{-2w(r_1) - 2w(r_2)}{k_B T} \eta_{eq}. \quad (3.20)$$

Беручи до уваги (3.18a), перепишемо рівняння (3.20):

$$\ln \frac{\left( c - \frac{\eta_{eq}}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4} \right)}{\left( c + \frac{3\eta_{eq}}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4} \right)} = \eta_{eq} \frac{-2w_0(r_1) - 2w_0(r_2)}{k_B T} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right], \quad (3.21a)$$

де

$$p' = \frac{w_0(r_1) + w_0(r_2)}{\beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2}, \quad n = (w_0(r_1) + w_0(r_2)) \frac{\alpha_1(\gamma_1)^2 + \alpha_2(\gamma_2)^2}{(\beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2)^2}. \quad (3.21б)$$

Якщо врахувати атомову взаємодію в перших чотирьох координаційних сферах, то рівняння рівноваги для  $\eta_{eq}$  набуде вигляду:

$$\begin{aligned} & \ln \frac{\left(c - \frac{\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = \\ & = \eta_{eq} \frac{-2w_0(r_1) - 2w_0(r_2) + 6w_0(r_3) + 2w_0(r_4)}{k_B T} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (3.22a)$$

але тут введено позначення

$$p' = \frac{-2w_0(r_1) - 2w_0(r_2) + 6w_0(r_3) + 2w_0(r_4)}{-2\beta_1\gamma_1 - 2\beta_2\gamma_2 + 6\beta_3\gamma_3 + 2\beta_4\gamma_4}, \quad (3.22б)$$

$$n = (-2w_0(r_1) - 2w_0(r_2) + 6w_0(r_3) + 2w_0(r_4)) \frac{-2\alpha_1\gamma_1^2 - 2\alpha_2\gamma_2^2 + 6\alpha_3\gamma_3^2 + 2\alpha_4\gamma_4^2}{(-2\beta_1\gamma_1 - 2\beta_2\gamma_2 + 6\beta_3\gamma_3 + 2\beta_4\gamma_4)^2} \quad (3.22в)$$

Аналогічні рівняння рівноваги для рівноважного параметра далекого порядку,  $\eta_{eq}$ , можна одержати, беручи до уваги взаємодію атомів в довільній кількості координаційних сфер або (найреалістичніше) в усіх сферах:

$$\ln \frac{\left(c - \frac{\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = \eta_{eq} \frac{\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right], \quad (3.23a)$$

де  $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M) = \tilde{w}_{11}^0(\mathbf{k}^M) + \tilde{w}_{12}^0(\mathbf{k}^M)$  — власне значення матриці (2.8) при  $p=0$ , а

$$p' = \frac{\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)}{B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)}, \quad n = \lambda_2^0(\mathbf{k}^M) \frac{A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)}{[B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2}, \quad (3.23б)$$

де величину  $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)$  можна вважати від'ємною [117–122], а

$$B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) = -2\beta_1\gamma_1 - 2\beta_2\gamma_2 + 6\beta_3\gamma_3 + 2\beta_4\gamma_4 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \beta(\mathbf{R})\gamma(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}^M \cdot \mathbf{R}}, \quad (3.23в)$$

$$A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) = -2\alpha_1\gamma_1^2 - 2\alpha_2\gamma_2^2 + 6\alpha_3\gamma_3^2 + 2\alpha_4\gamma_4^2 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R})[\gamma(\mathbf{R})]^2 e^{-i\mathbf{k}^M \cdot \mathbf{R}}. \quad (3.23г)$$

Таким чином, лінійний,  $\propto p/p'$ , і квадратичний,  $\propto (p/p')^2$ , члени за тиском появляються також при його врахуванні в процесі виведення рівняння рівноваги для параметра далекого порядку типу  $DO_{19}$  у ГЦП-стопі (як і в рівнянні (3.10a) для стопу ГЦК- $L1_2$ ).

### 3.1.3 Характеристики фазового перетворення типу лад–безлад

Рівняння (3.10) і (3.12) для ГЦК- $L1_2$  та (3.23) для ГЦП- $DO_{19}$  типів порядків дають можливість знайти величину рівноважного далекого порядку  $\eta_{eq}$  як функцію температури, тиску і концентрації легувального компонента в стопі, а також визначити залежність температури впорядкування не лише від складу стопу, а й від тиску. Зазначимо, що при істотно малих тисках доданком  $(p/p')^2$  в тих рівняннях можна нехтувати. І навпаки, доданок  $(p/p')^2$  буде відігравати суттєву роль при достатньо великих тисках, а доданком  $p/p'$  можна нехтувати. Проте, в дисертаційних розрахунках не нехтується жоден з доданків.

Дослідимо вплив тиску на параметер далекого порядку для стопу стехіометричного складу. При побудові графічних залежностей в рівняннях (3.10a) і (3.12) (чи (3.23a)) припускаємо, що  $n = 1$  (таке припущення не суперечить чисельним розрахункам в роботі [351]; див. також роботи [44–52]).

Для  $\eta_{eq} > \Delta\eta_{eq} \approx 0,464$  рівняння (3.10a) (як і (3.23a)) при  $c = 1/4$  визначає рівноважне значення  $\eta$  як функції  $p$  і  $T$ . Як відомо, значення  $\eta_{eq} < \Delta\eta_{eq}$  можуть відповідати як метастабільним станам стопу, так і станам, в яких термодинамічний потенціал (як функція  $\eta$ ) має максимум [9, 10, 44]. Ділянки кривих на рис. 3.1 і 3.2, що відповідають таким станам, позначено штриховою лінією. Тобто, штрихові ділянки кривих (на рис. 3.1 і 3.2) відповідають значенням  $\eta_{eq} < \Delta\eta_{eq}$  і зображують стани стопу, що не реалізуються практично.

На рисунках 3.1 представлено залежність рівноважного параметра далекого порядку  $\eta_{eq}$  від зведеної температури при фіксованих значеннях зведеного тиску для ГЦК і ГЦП стопів з  $L1_2$  і  $DO_{19}$  типами параметрів далекого порядку. З рисунків видно, що при від'ємній парі параметрів  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^x)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^x)$  чи  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$

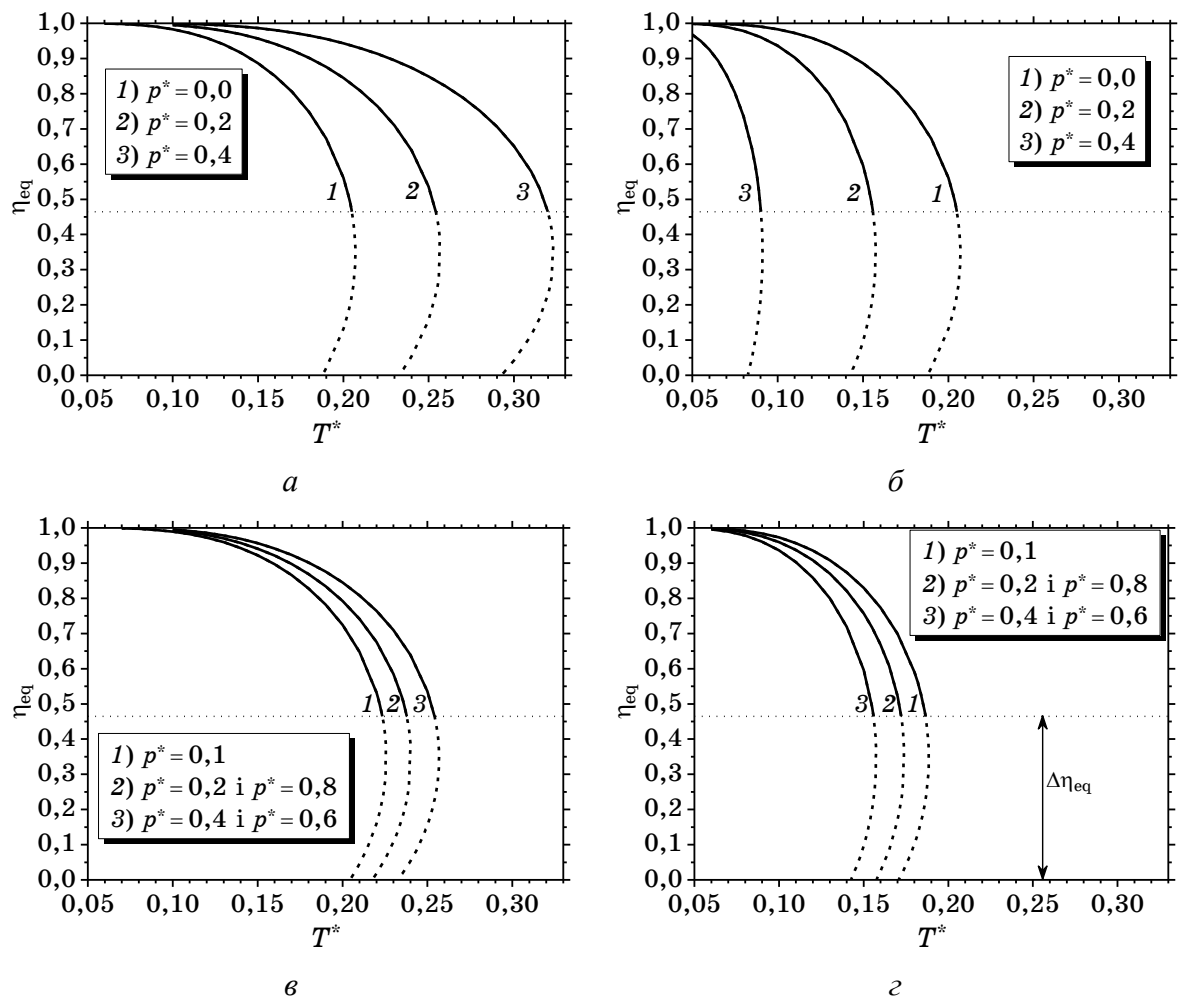


Рисунок 3.1 Залежність рівноважного параметра далекого порядку від зведеної температури  $T^*$  для стехіометричних ( $c = 1/4$ ) ГЦК- $L1_2$  або ГЦП- $D0_{19}$  стопів за різних зведених тисків  $p^* = p/p'$  (див. (3.10) і (3.23)) і знаків модельних параметрів. Для ГЦК- $L1_2$  фази  $T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$ ; (а)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ ; (б)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ ; (в)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ ; (г)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ . А для ГЦП- $D0_{19}$  фази  $T^* = k_B T / |\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$ ; (а)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ; (б)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ; (в)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ; (г)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ .

і  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$  тиск підвищує температуру фазового перетворення лад–безлад  $T_K$ . При додатних — навпаки понижує  $T_K$ . За різних знаків вказаних параметрів залежність  $T_K$  від  $p$  є немонотонною.

На рисунках 3.2 наведено залежності  $\eta_{eq}$  від  $p^*$  при фіксованих температурах. При від'ємних  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$  ( $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$  і  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ ) тиск підвищує параметр далекого порядку (рис. 3.2, а). Існує такий тиск, за якого невпорядкований раніше стоп (при фіксованій температурі) стає упорядкованим. Величина

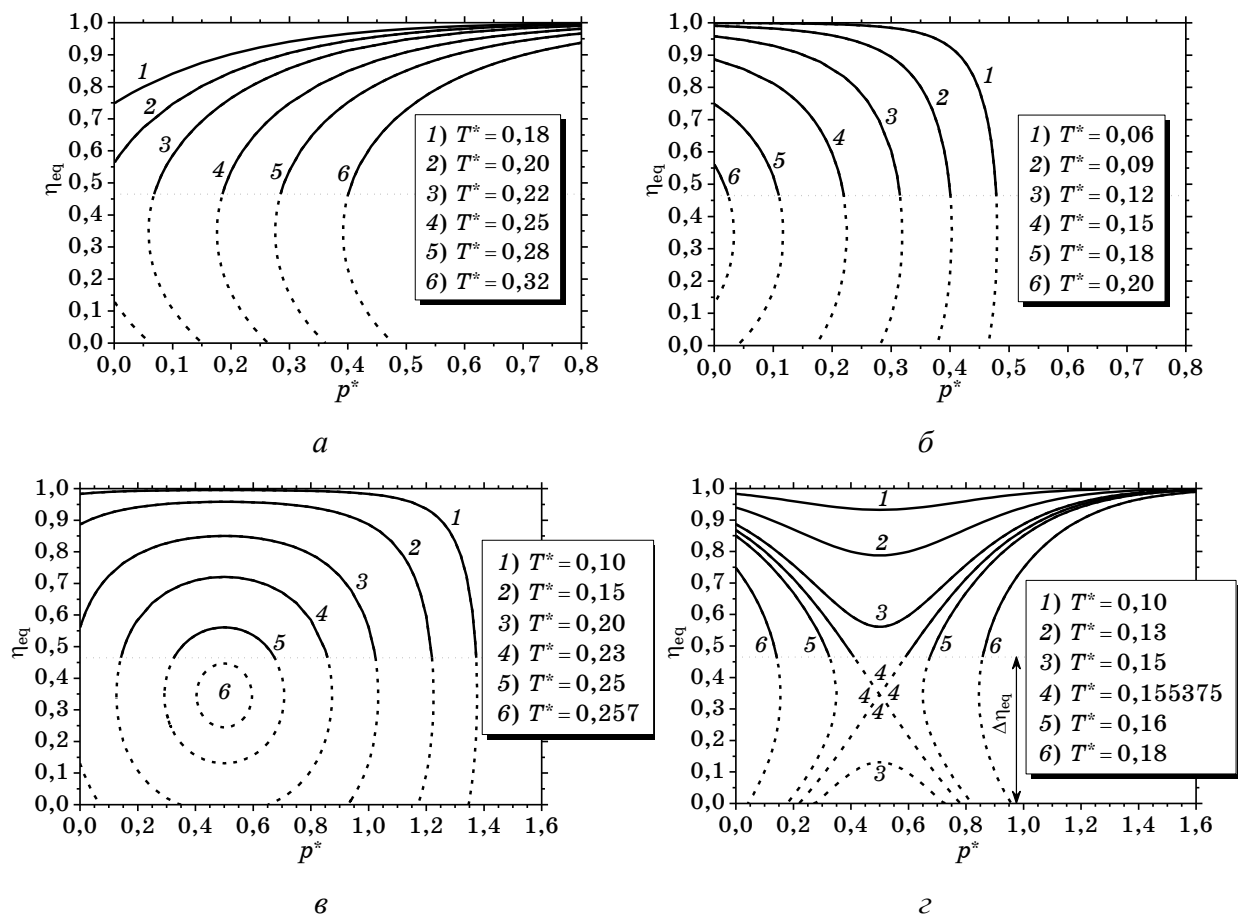


Рисунок 3.2 Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але залежність  $\eta_{eq}$  від зведеного тиску  $p^* = p/p'$  за різних зведених температур  $T^*$ .

цього «тиску впорядкування»  $p_0$  визначається з рівняння (3.12) для ГЦК-стопу:

$$p_0 \approx -\frac{\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)}{2\gamma\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 19,51 \frac{\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)k_B}{\tilde{\beta}^2(\mathbf{k}^X)} (T_K^0 - T_K)} \right) \quad (3.24a)$$

або з аналогічного рівняння для ГЦП-стопу:

$$p_0 \approx -\frac{[B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2}{2B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 19,51 \frac{A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)k_B}{[B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2} (T_K^0 - T_K)} \right), \quad (3.24б)$$

де  $T_K^0 \approx 0,205|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|/k_B$  або  $T_K^0 \approx 0,205|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|/k_B$  — температура (Курнакова) фазового перетворення типу лад–безлад за нульового тиску (див. рис. 3.3 і 3.4). Цікаво, що за умови еквівалентності всіх кристалографічних напрямків ґратниці ( $\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_Z = \dots$ ) рівняння (3.24б) перетворюється у (3.24а). При додатних  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$  та  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$  (чи  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$  та  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ ) тиск знижує параметер далекого порядку (рис. 3.2, б). За певної температури можливий такий тиск  $p_0$  за

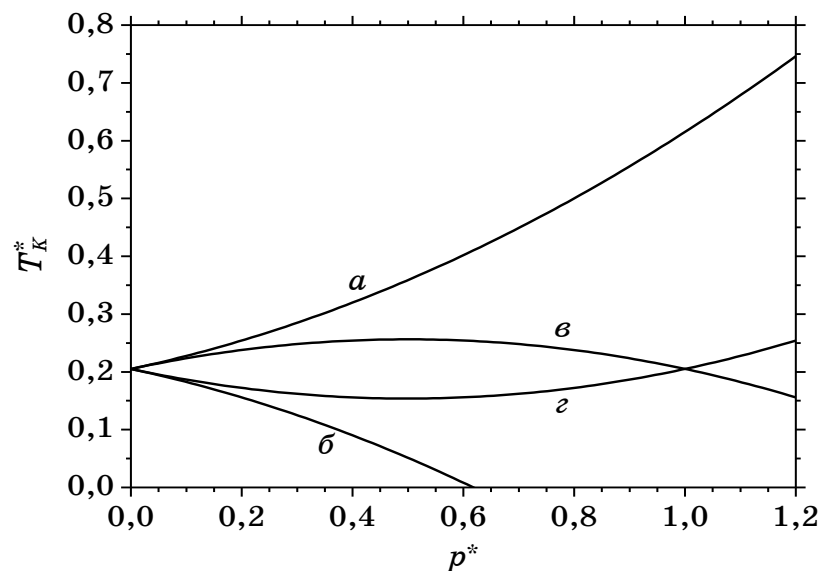


Рисунок 3.3 Зведена температура (Курнакова)  $T_K^*$  фазового переходу типу лад–безлад як функція зведеного тиску  $p^* = p/p'$  у стехіометричних ( $c = 1/4$ ) ГЦК і ГЦП стопах, які впорядковуються за типом  $L1_2$  ( $T_K^* = k_B T_K / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$ ) або  $D0_{19}$  ( $T_K^* = k_B T_K / |\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$ ). Для ГЦК- $L1_2$ -фази: (а)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ ; (б)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ ; (в)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ ; (г)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ . Для ГЦП- $D0_{19}$ -фази: (а)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ; (б)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ; (в)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ; (г)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ .

якого стоп, що знаходився в упорядкованому стані, стрибком переходить в неупорядкований стан зі значенням параметра далекого порядку  $\eta_{eq} = \Delta\eta_{eq} \cong 0,464$ .

Якщо пара параметрів  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$  чи  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$  і  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$  мають однакові знаки, то можливе лише одне додатне значення  $p_0$ , зі знаком «плюс» перед коренем у виразах (3.24а) і (3.24б). У випадку різних знаків зазначених пар параметрів, (при певній температурі) можливі два додатних значення  $p_0$ , що відповідають двом точкам переходу. Залежність  $\eta_{eq}$  від  $p$  в останньому випадку немонотонна (рис. 3.2, в і г).

Отже, в рамках даного моделю, залежність параметра далекого порядку від тиску при сталій температурі має різний вигляд за різних комбінацій знаків пари параметрів,  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$  чи  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$  і  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ , які входять до моделю. Зображені на рис. 3.2 різні типи таких залежностей показують, що зміна параметра порядку з тиском може бути монотонною й немонотонною: якщо вищевка-

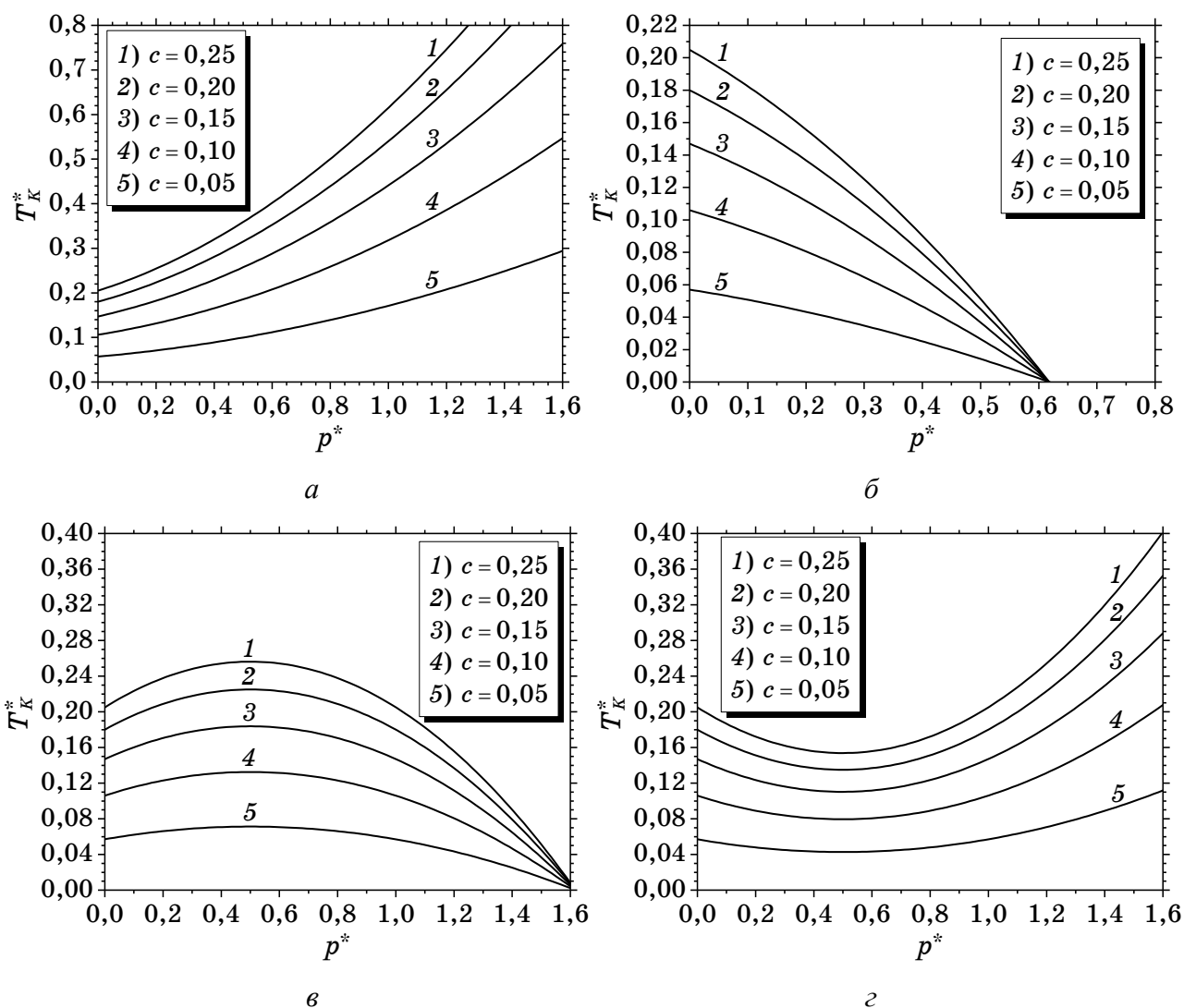


Рисунок 3.4 Те ж саме, що й на попереднім рисунку, але для нестехіометричних ГЦК- і ГЦП-стопів, які впорядковуються за типом  $L1_2$  чи  $DO_{19}$  відповідно.

зані константи мають однаковий знак, то залежність  $\eta(p)$  є *монотонною*, а якщо різний, то ця залежність є *немонотонною*.

За монотонної залежності  $\eta_{eq}(p)$  тиск може як сприяти впорядкуванню (рис. 3.2, а), так і протидіяти йому (рис. 3.2, б). Така ж ситуація можлива й при немонотонній залежності, але з більш цікавою поведінкою. До певного тиску стоп є невпорядкованим, потім впорядковується й залишається таким впорядкованим у певній інтервалі тиску, а потім знову стає невпорядкованим (рис. 3.2, в). Також можливий випадок, коли з ростом тиску впорядкування зникає, далі стоп залишається невпорядкованим до певного значення тиску, а потім далекий порядок знову з'являється й росте з ростом тиску, прямуючи до одиниці (рис. 3.2, г).

Отже, в розгляданій моделі (при  $T = \text{const}$ ) за збільшення тиску можливі один (як на рис. 3.2, *а* і *б*) або два (як на рис. 3.2, *в* і *г*) фазових перетворення лад–безлад при деяких значеннях тиску ( $p_0$ ), котрі (за аналогією з температурою впорядкування  $T_K$ ) можуть бути названі «тиском впорядкування».

Залежність температури фазового перетворення  $T_K$  від тиску у стехіометричному стопі за різних комбінацій знаків пар величин  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^x)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^x)$  чи  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$  і  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$  зображено на рис. 3.3, а у нестехіометричних стопах — на рис. 3.4.

Взагалі графіки на рис. 3.1–3.4 відповідають моделі, що враховує міжатомову взаємодію в довільній кількості координаційних сфер; залежно від кількості цих «задіяних» координаційних сфер буде лише по-різному визначатися зведена температура. Зокрема, якщо в ГЦК- $L1_2$ -стопі взяти до уваги взаємодію лише найближчих атомів, припускаючи, що енергія змішання в усіх координаційних сферах, крім 1-ї, рівна нулю, то в якості такої зведеної температури на рис. 3.1–3.4 слід вважати величину  $T^* = k_B T / |4w_0(r_1)|$  ( $T_K^* = k_B T_K / |4w_0(r_1)|$ ), причому (*а*)  $\alpha_1 > 0$ ,  $\beta_1 > 0$ ; (*б*)  $\alpha_1 < 0$ ,  $\beta_1 < 0$ ; (*в*)  $\alpha_1 < 0$ ,  $\beta_1 > 0$ ; (*г*)  $\alpha_1 > 0$ ,  $\beta_1 < 0$ . Якщо ж в ГЦК- $D0_{19}$ -стопі взяти до уваги взаємодію лише найближчих атомів й наступних за найближчими, припускаючи, що енергія змішання в усіх інших координаційних сферах, крім перших двох, дорівнює нулю, то в якості зведеної температури на рис. 3.1–3.4 слід обрати величину  $T^* = k_B T / |2(w_0(r_1) + w_0(r_2))|$ , а  $T_K^* = k_B T_K / |2(w_0(r_1) + w_0(r_2))|$ , причому: (*а*)  $p' > 0$ ,  $n > 0$ ; (*б*)  $p' < 0$ ,  $n < 0$ ; (*в*)  $p' > 0$ ,  $n < 0$ ; (*г*)  $p' < 0$ ,  $n > 0$ , що визначаються з виразів (3.21б).

Наведені вище розрахунки можуть бути застосовані лише для тих стопів, для яких квадратичний член у залежності  $r(p)$  (див. вирази (3.2) і (3.17)) незначний (тобто, ним можна знехтувати). Однак, як засвідчив додатково проведений розрахунок [44], навіть для тих стопів, в яких залежність  $r(p)$  істотно відрізняється від лінійної, одержані вище якісні висновки про можливість немонотонної зміни температури фазового перетворення типу лад–безлад і параметра далекого порядку з тиском залишаються в силі.



### 3.2. Істотна залежність об'єму стопу від $L1_2$ -впорядкованості

Зазвичай, в теорії впорядкування вважається, що енергії взаємодії між атомами є сталими, тобто не залежать від складу й порядку розташування атомів. Проте, в реальних стопах зі зміною складу й атомового порядку змінюється параметер ґратниці, тобто змінюються віддалі між атомами, а це означає, що за таких обставин енергії взаємодії атомів, які є функціями цих віддалей, теж можуть змінюватись і залежати від складу й параметрів порядку (які в рівновазі є функціями  $T$  і  $c$ ) [4, 10].

У випадку, коли віддалі між атомами суттєво залежать від складу й параметра порядку, задача ускладнюється. Дійсно, в такому випадку міжатомова віддаль  $r$  або віддалі  $r_i$ , якщо необхідно вводити декілька таких віддалей, не є відомими, а, як і параметер далекого порядку  $\eta$  (або параметри  $\eta_j$ ), мають визначатися з умов рівноваги, тобто з наступної системи:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r_i} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial \eta_j} = 0. \quad (3.25)$$

Залежність  $r_i$  (а тому і  $V$ ) від складу і параметрів порядку проявляється у нових ефектах при дослідженні впливу тиску на процес упорядкування стопів [4, 10].

#### 3.2.1 Рівноважні міжатомові віддалі за нульового тиску

Припустимо, що тиск дорівнює нулю, а віддалі між атомами змінюються з атомовим порядком і складом [4, 10, 355,] (кореляція в стопі, геометричні спотворення ґратниці та теплове розширення не враховуються). В такому наближенні віддалі  $r_1$  між усіма парами найближчих атомів однакові в даному стані стопу й енергії взаємодії цих пар  $W^{AA}$ ,  $W^{BB}$  і  $W^{AB}$  є функціями  $r_1$  з мінімумами при деяких рівноважних для кожної пари віддалях  $r_{1eq}^{AA}$ ,  $r_{1eq}^{BB}$  і  $r_{1eq}^{AB}$ . Розкладаючи енергії  $W^{AA}$ ,  $W^{BB}$  і  $W^{AB}$  в ряди по відхилам віддалі  $r_1$  між найближчими сусідами, обмежуємося квадратичними наближеннями (3.1).

Конфігураційна вільна енергія  $\Delta F$  структури типу  $L1_2$  на основі ГЦК-ґратниці є функцією двох змінних — параметра далекого порядку  $\eta$  й міжатомової віддалі  $r_1$  в стопі. В зв'язку з цим маємо дві умови рівноваги:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial r_1} = 0. \quad (3.26)$$

Ця система дає можливість знайти рівноважні значення  $\eta$  і  $r$ . Перша з умов (3.26) дає звичайне за видом рівняння для визначення рівноважних значень параметра далекого порядку (див. (3.6)–(3.10)). А друга з умов (3.26), з урахуванням наближень (3.1), призводить до виразу для залежності рівноважної віддалі між найближчими атомами в стопі від складу й параметра порядку:

$$r_{\text{leq}} = \frac{(1/2 - c)\alpha_1^{AA} r_{\text{leq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{\text{leq}}^{AB} + 6(\alpha_1^{AA} r_{\text{leq}}^{AA} + \alpha_1^{BB} r_{\text{leq}}^{BB} - 2\alpha_1^{AB} r_{\text{leq}}^{AB})(c^2 - \eta^2/16)}{(1/2 - c)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6(\alpha_1^{AA} + \alpha_1^{BB} - 2\alpha_1^{AB})(c^2 - \eta^2/16)}. \quad (3.27)$$

Цей вираз уможливорює дослідити особливості залежності рівноважної віддалі  $r_{\text{leq}}$  від  $c$  і  $\eta$  в різних частинних випадках.

Легко бачити з (3.27), що  $r_{\text{leq}}$  дорівнює  $r_{\text{leq}}^{AA}$ ,  $r_{\text{leq}}^{BB}$  і  $r_{\text{leq}}^{AB}$  в чистому стопі  $A$ , в чистому стопі  $B$  і в повністю впорядкованому стопі  $A$ – $B$  стехіометричного складу ( $c = 1/4$ ) відповідно, оскільки

$$r_{\text{leq}} = \begin{cases} r_{\text{leq}}^{AA}, & \text{якщо } c = 0 \text{ і } \eta = 0; \\ r_{\text{leq}}^{BB}, & \text{якщо } c = 1 \text{ і } \eta = 0; \\ r_{\text{leq}}^{AB}, & \text{якщо } c = 1/4, \text{ а } \eta = 1. \end{cases} \quad (3.28)$$

Енергія змішання («впорядкування») у першій координаційній сфері  $w(r_1)$ , як і енергія змішання в будь-якій координаційній сфері чи її Фур'є-компонента, є складною функцією складу й параметра далекого порядку, а саме, підставляючи (3.1) у (3.3) і враховуючи залежність рівноважної віддалі між атомами в стопі від концентрації  $c$  й параметра порядку  $\eta$  у відповідності з (3.27), маємо для енергії впорядкування:

$$w(r_1) = w_0(r_1) + \alpha' - 2\alpha'' \frac{(1/2 - c)\alpha_1^{AA} r_{\text{leq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{\text{leq}}^{AB} + 6\alpha''(c^2 - \eta^2/16)}{(1/2 - c)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6\alpha_1(c^2 - \eta^2/16)} + \\ + \alpha_1 \left( \frac{(1/2 - c)\alpha_1^{AA} r_{\text{leq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{\text{leq}}^{AB} + 6\alpha''(c^2 - \eta^2/16)}{(1/2 - c)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6\alpha_1(c^2 - \eta^2/16)} \right)^2, \quad (3.29a)$$

де введено наступні позначення:

$$w_0(r_1) = W^{AA}(r_{1eq}^{AA}) + W^{BB}(r_{1eq}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{1eq}^{AB}), \quad (3.29б)$$

$$\alpha' = \alpha_1^{AA}(r_{1eq}^{AA})^2 + \alpha_1^{BB}(r_{1eq}^{BB})^2 - 2\alpha_1^{AB}(r_{1eq}^{AB})^2, \quad (3.29в)$$

$$\alpha'' = \alpha_1^{AA}r_{1eq}^{AA} + \alpha_1^{BB}r_{1eq}^{BB} - 2\alpha_1^{AB}r_{1eq}^{AB}, \quad (3.29г)$$

а  $\alpha_1$  визначається з (3.4г). Величина  $w_0$  є сталою частиною енергії «впорядкування», що не залежить від параметра порядку і складу. При  $\alpha_1^{AA} = \alpha_1^{BB} = \alpha_1^{AB} = 0$ , тобто при нехтуванні залежністю енергій парних взаємодій атомів від  $\eta$  й  $s$ , енергію «впорядкування»  $w_0$  також виражаємо за формулою (3.29б).

### 3.2.2 Рівняння рівноваги за ненульового тиску

Віддаль між найближчими атомами ґратниці представляємо у вигляді

$$r_1 = r_1(0) - \Delta r_1, \quad (3.30)$$

де  $r_1(0)$  — значення  $r_1$  при  $\eta = 0$  і  $p = 0$ ,  $\Delta r_1$  — зміна  $r_1$  при впорядкуванні і всебічному стисканні з  $p > 0$ . Для тисків, за яких  $|\Delta r_1| \ll r_1(0)$ , у виразі для об'єму стопу  $V$  обмежимося лінійним за  $\Delta r_1$  доданком:

$$V = Nr_1^3 / \sqrt{2} \cong N(r_1^3(0) - 3r_1^2(0)\Delta r_1) / \sqrt{2}; \quad (3.31)$$

врахування членів більш високого порядку за  $\Delta r$  призведе до малих поправок, що є несуттєвим у подальшій аналізі [356] (за тисків, що спричиняють зміни міжатомових віддалей, значно менші, ніж самі ці віддалі).

Підставляючи (3.1) і (3.30) у вираз (3.3) для енергії змішання в першій координаційній сфері, одержуємо:

$$w(r_1) = w_0(r_1) + \beta_1 \Delta r_1 + \alpha_1 (\Delta r_1)^2, \quad (3.32а)$$

де (як і в попередньому підрозділі)

$$w_0(r_1) \equiv W^{AA}(r_{1eq}^{AA}) + W^{BB}(r_{1eq}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{1eq}^{AB}) + \\ + \alpha_1^{AA}(r_1(0) - r_{1eq}^{AA})^2 + \alpha_1^{BB}(r_1(0) - r_{1eq}^{BB})^2 - 2\alpha_1^{AB}(r_1(0) - r_{1eq}^{AB})^2 \quad (3.32б)$$

є значення  $w$  при  $\eta = 0$ ,  $p = 0$ , а

$$\beta_1 = -2 \left[ \alpha_1^{AA}(r_1(0) - r_{1eq}^{AA}) + \alpha_1^{BB}(r_1(0) - r_{1eq}^{BB}) - 2\alpha_1^{AB}(r_1(0) - r_{1eq}^{AB}) \right], \quad (3.32в)$$

$$\alpha_1 = \alpha_1^{AA} + \alpha_1^{BB} - 2\alpha_1^{AB}. \quad (3.32г)$$

Рівноважні значення зміни віддалі між найближчими атомами ґратниці  $\Delta r_1$  і параметра порядку  $\eta$  за даних значень тиску і температури,  $p$  і  $T$ , визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу  $\Delta G$  (3.5):

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta r_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial \eta} = 0. \quad (3.33)$$

З першої з цих умов одержуємо:

$$\Delta r_1 = \frac{\left(\frac{1}{2} - c\right) \alpha_1^{AA} (r_1(0) - r_{\text{leq}}^{AA}) + c \alpha_1^{AB} (r_1(0) - r_{\text{leq}}^{AB}) - 3\beta_1 \left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right) + \frac{3r_1^2(0)p}{2\sqrt{2}}}{\left(\frac{1}{2} - c\right) \alpha_1^{AA} + c \alpha_1^{AB} + 6\alpha_1 \left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)}. \quad (3.34)$$

У відповідності з прийнятим визначенням величини  $r_1(0)$  при  $p = 0$  і  $\eta = 0$  одержуємо  $\Delta r_1 = 0$ . Тому з виразу (3.34) маємо:

$$r_1(0) = \frac{\left(\frac{1}{2} - c\right) \alpha_1^{AA} r_{\text{leq}}^{AA} + c \alpha_1^{AB} r_{\text{leq}}^{AB} + 6c^2 (\alpha_1^{AA} r_{\text{leq}}^{AA} + \alpha_1^{BB} r_{\text{leq}}^{BB} - 2\alpha_1^{AB} r_{\text{leq}}^{AB})}{\left(\frac{1}{2} - c\right) \alpha_1^{AA} + c \alpha_1^{AB} + 6c^2 (\alpha_1^{AA} + \alpha_1^{BB} - 2\alpha_1^{AB})}, \quad (3.35)$$

що збігається з виразом (3.27) при  $\eta = 0$ .

Беручи до уваги (3.35), вираз (3.34) можна записати у вигляді

$$\Delta r_1 = \frac{\frac{3}{8} \beta_1 \eta^2 + \alpha_1^* \gamma_1^* p}{\alpha_1^* - \frac{3}{4} \alpha_1 \eta^2}, \quad (3.36a)$$

де

$$\alpha_1^* = (1 - 2c) \alpha_1^{AA} + 2c \alpha_1^{AB} + 12c^2 \alpha_1, \quad \gamma_1^* = \frac{3r_1^2(0)}{\alpha_1^* \sqrt{2}} \quad (3.36b)$$

Підстановка виразу (3.36a) у вираз (3.32a) дає

$$w(r_1) = w_0(r_1) \left[ 1 - \frac{\beta_1^2}{4\alpha_1 w_0(r_1)} + \frac{\beta_1^2}{4\alpha_1 w_0(r_1)} \left( \frac{1 + 2\gamma_1^* \frac{\alpha_1}{\beta_1} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_1}{\alpha_1^*} \eta^2} \right)^2 \right], \quad (3.37)$$

або, ввівши позначення

$$p'_1 = \frac{w_0(r_1)}{\beta_1 \gamma_1^*}, \quad n_1 = \frac{\alpha_1 w_0(r_1)}{\beta_1^2}, \quad (3.38a)$$

$$w(r_1) = w_0(r_1) \left[ 1 - \frac{1}{4n_1} + \frac{1}{4n_1} \left( \frac{1 + 2n_1 \frac{p}{p'_1}}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_1}{\alpha_1^*} \eta^2} \right)^2 \right]. \quad (3.38b)$$

Аналогічні вирази можна одержати й для 2-ї координативної сфери, а також для будь-яких інших сфер. Зокрема, для енергії змішання в 2-й координативній сфері маємо:

$$w(r_2) = w_0(r_2) \left[ 1 - \frac{1}{4n_2} + \frac{1}{4n_2} \left( \frac{1 + 2n_2 \frac{p}{p'_2}}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_2}{\alpha_2^*} \eta^2} \right)^2 \right]; \quad (3.39a)$$

$$p'_2 = \frac{w_0(r_2)}{\beta_2 \gamma_2^*}, \quad n_2 = \frac{\alpha_2 w_0(r_2)}{\beta_2^2}. \quad (3.39b)$$

Отже, ефект тиску в упорядкуванні проявляється не просто у появі лінійного й квадратичного членів по тиску у виразі для енергії змішання (як у моделю з незалежним від параметра порядку і складу об'ємом стопу), а суттєво ускладнює рівняння.

Друга з умов рівноваги (3.33) в рамках моделю взаємодій лише найближчих атомів породжує рівняння

$$\ln \frac{\left(c - \frac{\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = -4\eta_{eq} \frac{w_0(r_1)}{k_B T} \left[ 1 - \frac{1}{4n_1} + \frac{1}{4n_1} \left( \frac{1 + 2n_1 \frac{p}{p'_1}}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_1}{\alpha_1^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 \right], \quad (3.40)$$

де  $n_1$  і  $p'_1$  визначаються з (3.38a); а в рамках моделю міжатомової взаємодії в перших 2-х координативних сферах —

$$\ln \frac{\left(c - \frac{\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{eq}}{4}\right) \left(1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = \eta_{eq} \frac{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)}{k_B T} \times$$

$$\times \left[ 1 - \frac{\frac{-4\beta_1^2}{4\alpha_1} + \frac{6\beta_2^2}{4\alpha_2}}{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)} + \frac{\frac{-4\beta_1^2}{4\alpha_1}}{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)} \left( \frac{1 + 2\gamma_1^* \frac{\alpha_1}{\beta_1} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_1}{\alpha_1^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 + \right. \quad (3.41)$$

$$\left. + \frac{\frac{6\beta_2^2}{4\alpha_2}}{-4w_0(r_1) + 6w_0(r_2)} \left( \frac{1 + 2\gamma_2^* \frac{\alpha_2}{\beta_2} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_2}{\alpha_2^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 \right].$$

Таким чином, врахування взаємодії всіх атомів дає:

$$\ln \left( \frac{c - \frac{\eta_{eq}}{4}}{c + \frac{3\eta_{eq}}{4}} \right) \left( \frac{1 - c - \frac{3\eta_{eq}}{4}}{1 - c + \frac{\eta_{eq}}{4}} \right) = \eta_{eq} \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T} \left[ 1 - \frac{\frac{-4\beta_1^2}{\alpha_1} + \frac{6\beta_2^2}{\alpha_2} - \frac{8\beta_3^2}{\alpha_3} + \frac{12\beta_4^2}{\alpha_4} \dots}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} + \right.$$

$$+ \frac{\frac{-4\beta_1^2}{\alpha_1}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} \left( \frac{1 + 2\gamma_1^* \frac{\alpha_1}{\beta_1} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_1}{\alpha_1^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 + \frac{\frac{6\beta_2^2}{\alpha_2}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} \left( \frac{1 + 2\gamma_2^* \frac{\alpha_2}{\beta_2} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_2}{\alpha_2^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 +$$

$$+ \frac{\frac{-8\beta_3^2}{\alpha_3}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} \left( \frac{1 + 2\gamma_3^* \frac{\alpha_3}{\beta_3} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_3}{\alpha_3^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 + \frac{\frac{12\beta_4^2}{\alpha_4}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} \left( \frac{1 + 2\gamma_4^* \frac{\alpha_4}{\beta_4} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_4}{\alpha_4^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 + \dots \Bigg] =$$

$$= \eta_{eq} \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T} \left[ 1 - \frac{1}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} \sum_Z \frac{C_Z \beta_Z^2}{\alpha_Z} + \frac{1}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)} \sum_Z \frac{C_Z \beta_Z^2}{\alpha_Z} \left( \frac{1 + 2\gamma_Z^* \frac{\alpha_Z}{\beta_Z} p}{1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_Z}{\alpha_Z^*} \eta_{eq}^2} \right)^2 \right], \quad (3.42)$$

де факторизаційні коефіцієнти  $C_1 = -4$ ,  $C_2 = 6$ ,  $C_3 = -8$ ,  $C_4 = 12$ , ... відповідають хвильовому вектору  $\mathbf{k}^X$  для ГЦК-гратниці [15].

Таким чином, в рамках даного моделю (що враховує залежність об'єму від параметра далекого порядку й складу стопу), рівняння, що визначає рівноважні значення параметра порядку  $\eta_{eq}$  є істотно складнішим за те, що в попередньому підрозділі в моделю, що не враховує залежність  $V$  від  $\eta$  і  $c$ , причому його неможливо «згорнути», як це було зроблено в попередньому підрозділі. Як видно з

рівнянь (3.40)–(3.42), вплив тиску залежить не лише від знаків коефіцієнта при лінійному й квадратичному за тиском членах (як у моделю в попередньому підрозділі), а й від знаку коефіцієнта при параметрі далекого порядку.

### 3.2.3 Ефекти тиску при фазовому перетворенні лад–безлад

Для спрощення кількісних модельних розрахунків візьмемо до уваги взаємодії лише найближчих атомів. В області фазового перетворення 1-го роду за «тиску перетворення»  $p = p_0$  температура впорядкування  $T_K$  й стрибок параметра далекого порядку  $\Delta\eta_{eq}$  в точці переходу визначаються із рівнянь

$$\Delta G(\Delta\eta_{eq}, T_K, p_0) = \Delta G(0, T_K, p_0), \quad \left. \frac{\partial \Delta G(T_K, p_0)}{\partial \eta} \right|_{\eta=\Delta\eta_{eq}} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Delta G(T_K, p_0)}{\partial \Delta r_1} \right|_{\eta=\Delta\eta_{eq}} = 0. \quad (3.43)$$

Виключаючи з цієї системи рівнянь  $\Delta r_1(p_0, \Delta\eta_{eq})$ , яке визначається з (3.36а), одержуємо (з урахуванням попередніх виразів у підрозділі) два рівняння, що пов'язують між собою значення  $p_0$ ,  $T_K$  і  $\Delta\eta_{eq}$  в точці фазового перетворення типу лад–безлад. Значення однієї з цих величин однозначно визначає значення двох інших. Таким чином, перехід в упорядкований стан відбувається при строго визначеній температурі  $T_K$  і параметер далекого порядку  $\eta_{eq}$  зростає при цьому стрибком від нуля до певного значення  $\eta_{eq} = \Delta\eta_{eq}$ . Чисельний розв'язок системи рівнянь (3.43) дає можливість прослідкувати як тиск впливає на температуру фазового перетворення типу лад–безлад та стрибок параметра далекого порядку в точці фазового перетворення. Для цього слід знати значення чи, принаймні, знаки параметрів  $n_1$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^*$ , що входять у (3.40).

В роботі [356] при дослідженні впливу тиску на впорядкування ОЦК-стопів типу  $\beta$ -лятуні аналогічні параметри теж були невідомі. Автори роботи [356] припустили, що аналогічні параметри дорівнюють 1 і 1,2 відповідно. В нашому випадку за таких порядків зазначених параметрів система (3.43) не має розв'язків або має нефізичні розв'язки. Для модельної побудови графічних залежностей температури Курнакова та стрибка рівноважного параметра далекого порядку від тиску припускаємо, що параметри  $n_1$  і  $\alpha_1/\alpha_1^*$  в (3.40) такі:  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0,013$ . Розглянемо

чотири можливих випадки комбінацій знаків: а)  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0,013$ ; б)  $n_1 = -25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = -0,013$ ; в)  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = -0,013$ ; г)  $n_1 = -25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0,013$ .

Залежності  $T_K^*$  і  $\Delta\eta_{eq}$  від  $p^*$  для стехіометричного ( $c = 1/4$ ) стопу за різних комбінацій знаків  $n_1$  і  $\alpha_1/\alpha_1^*$  зображено на рис. 3.5. А на рисунку 3.6 ці ж залежності представлено у тривимірній системі координат. Як видно з тих рисунків,  $\Delta\eta_{eq}$  не обов'язково рівне 0,464, як в попередньому підрозділі в моделю, де об'єм не залежить від  $\eta$  (та взагалі в моделях з нульовими тисками).  $\Delta\eta_{eq}$  може

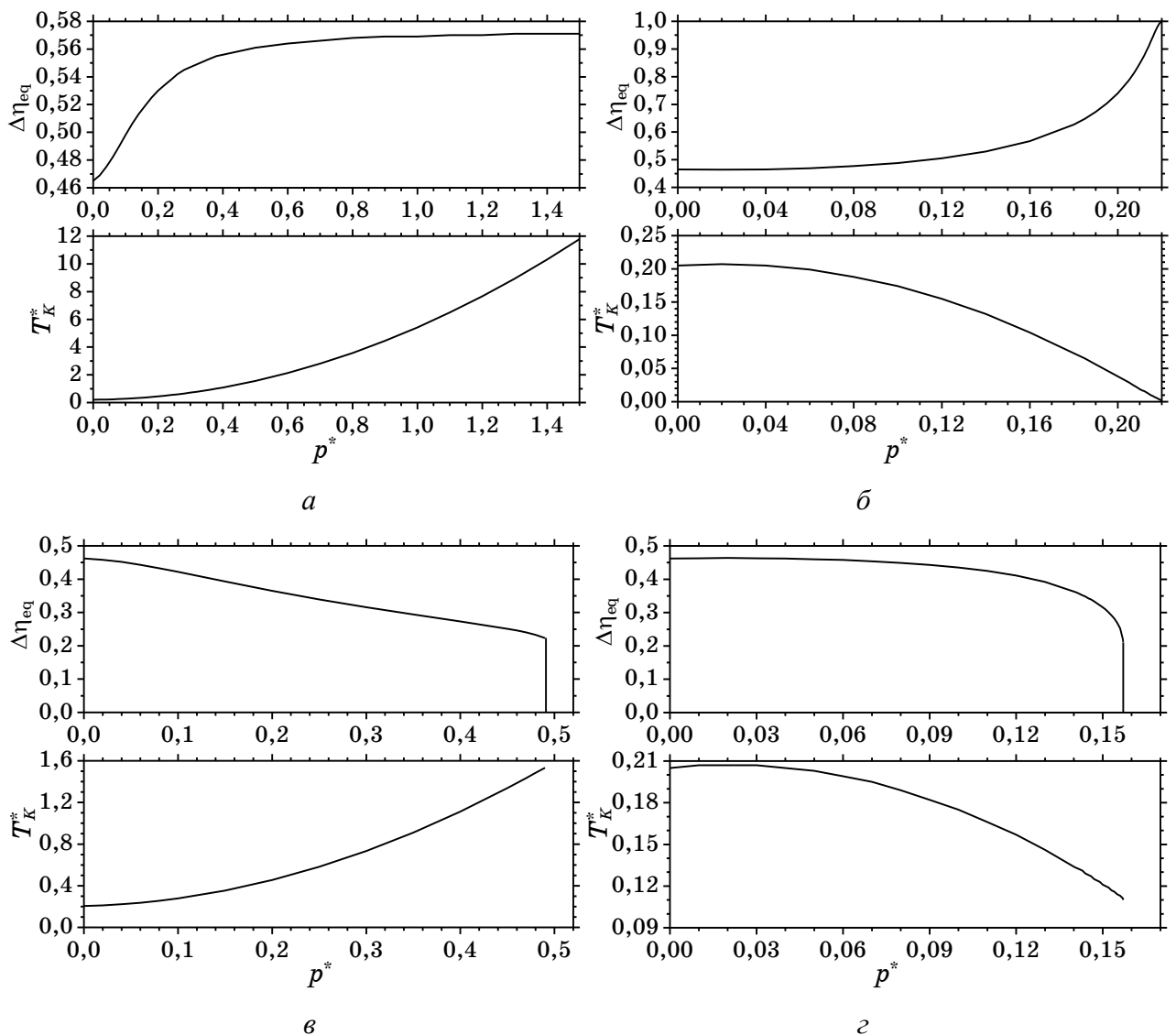


Рисунок 3.5 Залежність (зведеної) температури фазового перетворення типу лад–безлад,  $T_K^* = k_B T / |4w_0(r_1)|$ , і стрибка параметра далекого порядку  $L1_2$ -типу,  $\Delta\eta_{eq}$ , в точці переходу від (зведеного) тиску  $p^* = p/p_1'$  в стехіометричному ( $c = 1/4$ ) ГЦК-стопі: (а)  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0,013$ ; (б)  $n_1 = -25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = -0,013$ ; (в)  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = -0,013$ ; (г)  $n_1 = -25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0,013$ .



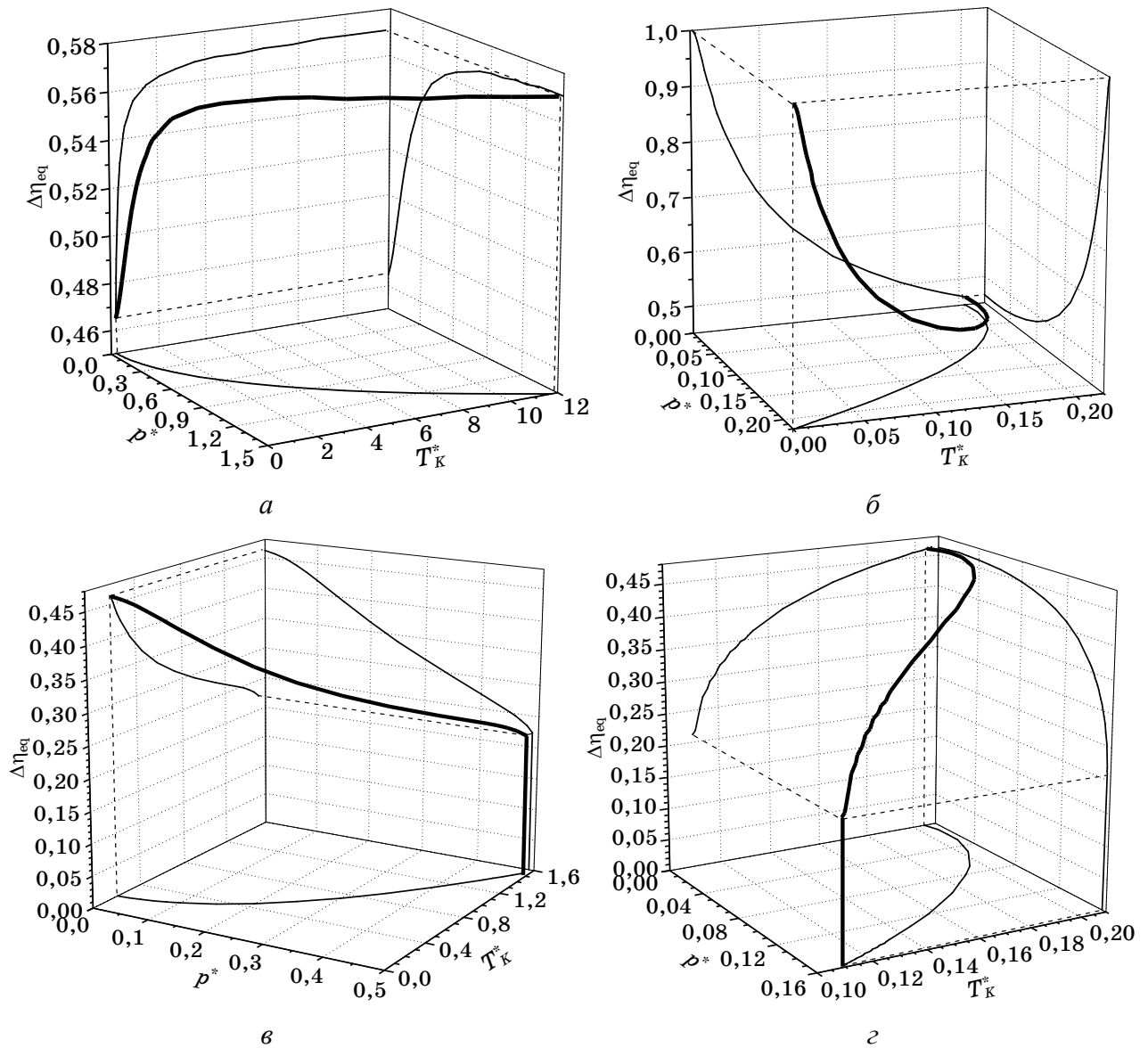


Рисунок 3.6 Те ж саме, що й на рис. 3.5, але у трикоординатному представленні. Тонкі суцільні криві — проєкції тривимірної («жирної») кривої на відповідні площини.

як збільшуватись, так і зменшуватись з ростом  $p$ , а залежність температури впорядкування від тиску є знову нелінійною.

На рисунках 3.7 та 3.8 наведені деякі типові залежності  $\eta_{eq}$  від  $T$  ( $T^*$ ) при  $p = \text{const}$  і  $\eta_{eq}$  від  $p$  ( $p^*$ ) при  $T = \text{const}$ , що визначаються рівнянням (3.40). Позначені штриховою лінією частини кривих відповідають значенням  $\eta_{eq} < \Delta\eta_{eq}$  й відображають стани стопу, що не реалізуються практично, оскільки при температурі впорядкування (розупорядкування) або при тиску впорядкування (розупорядкування) значення параметра далекого порядку змінюється стрибкоподібно від нуля до  $\Delta\eta_{eq}$  (або від  $\Delta\eta_{eq}$  до нуля). Оскільки в даному моделю стрибок

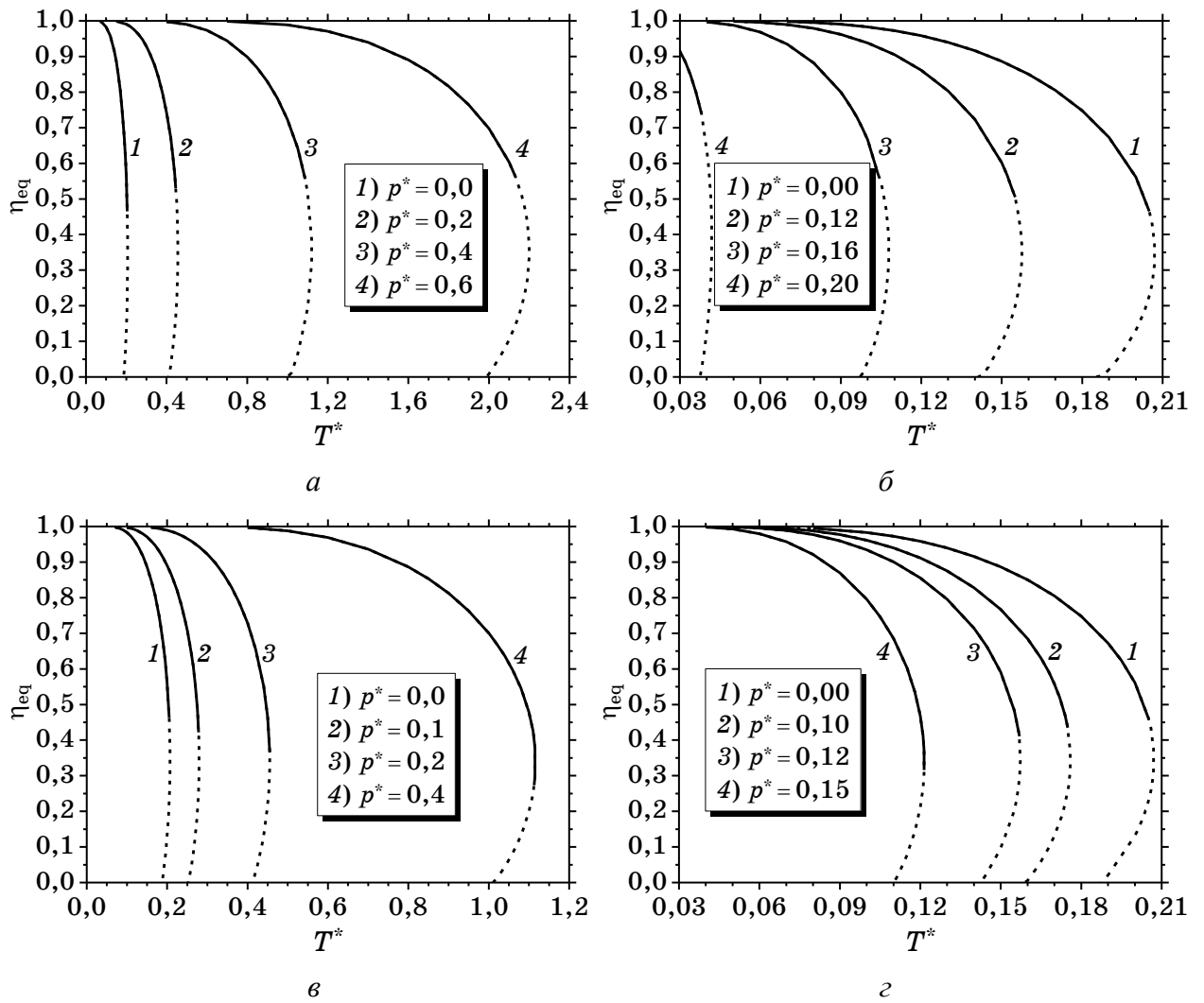


Рисунок 3.7. Температурна ( $T^* = k_B T / |4w_0(r_1)|$ ) залежність рівноважного параметра далекого порядку  $L1_2$ -типу в стехіометричному ( $c = 1/4$ ) ГЦК-стопі за різних тисків ( $p^* = p/p_1'$ ): (а)  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0.013$ ; (б)  $n_1 = -25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = -0.013$ ; (в)  $n_1 = 25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = -0.013$ ; (г)  $n_1 = -25$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^* = 0.013$ .

параметра далекого порядку у точці переходу типу лад–безлад не є сталим, то рівні переходу штрихових частин кривих у суцільні (й навпаки, суцільних — у штрихові) на рис. 3.7 і 3.8 різні.

Однак візуально залежності  $\eta_{eq} = \eta_{eq}(T^*)$  при однакових  $p^*$  не відрізняються на рис. 3.7, а і в (як і на рис. 3.7, б і г), а залежності  $\eta_{eq} = \eta_{eq}(p^*)$  при однакових  $T^*$  візуально не відрізняються на рис. 3.8, а і в (як і на рис. 3.8, б і г), тобто візуально не відрізняються криві з однаковими коефіцієнтами  $n_1$ . І хоча, насправді незначна відмінність між відповідними кривими існує (відповідні значення  $\eta_{eq}$  відрізняються між собою другим або навіть третім знаком після коми, що майже неможливо помітити «неозброєним» оком на рис. 3.7, 3.8), проте, немає ні-

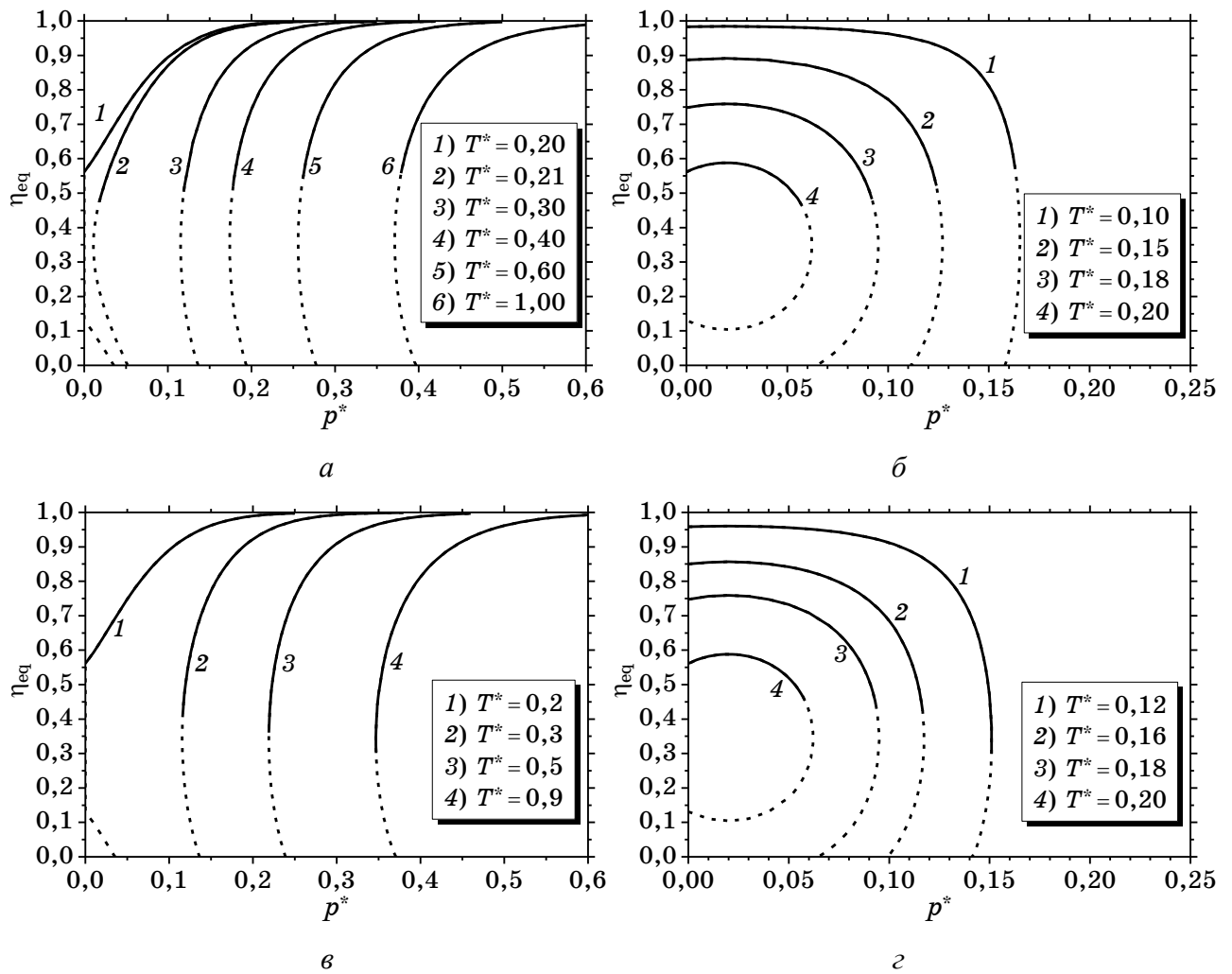


Рисунок 3.8. Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але залежність  $\eta_{eq}$  від зведеного тиску  $p^* = p/p'$  за різних зведених температур  $T^*$ .

чого дивного, адже з рівняння (3.40) легко бачити, що «визначальну» роль у поведінці параметра далекого порядку відіграє саме коефіцієнт  $n_1$ , а не  $\alpha_1/\alpha_1^*$ . Цей висновок є однією з відмінностей даного моделю від моделю, де  $V$  не залежить від  $\eta_{eq}$  (див. попередній підрозділ, зокрема, рівняння (3.10а)).

Таким чином, в моделю, що враховує залежність  $V$  від  $\eta_{eq}$ , (на відміну від моделю, що не враховує таку залежність) стрибок параметра далекого порядку  $\Delta\eta_{eq}$  (в точці фазового перетворення першого роду) залежить від  $p$  (при фазових перетвореннях, спричинених зміною  $T$ ) і від  $T$  (при фазових перетвореннях, спричинених зміною  $p$ ). Тиск може як підсилювати, так і послаблювати впорядкування в рамках обох моделів.

На завершення цього підрозділу зазначимо, що на наш погляд, з наведених

на рис. 3.2–3.4, 3.5–3.8 чотирьох випадків найбільш реалістичним (тим, що реалізовується, зокрема, в екстремальних умовах надвисоких тисків і температур), є випадок  $a$ , коли тиск «підсилює» впорядкування (тобто, сприяє підвищенню температури фазового перетворення лад–безлад), а стрибок (рівноважного) параметра далекого порядку або сталий, як у попереднім підрозділі ( $\Delta\eta_{eq} \approx 0,464$ ), або монотонно підвищується до певного граничного значення, як у даному підрозділі (випадки  $a$  на рис. 3.5 і 3.6,  $\Delta\eta_{eq} \approx 0,571$ ). Це відбувається при додатних значеннях параметрів  $n_1$ ,  $\alpha_1/\alpha_1^*$  у рівнянні рівноваги (3.40).

### 3.3 Кінетика (роз)упорядкування фаз $L1_2$ і $D0_{19}$ під тиском

В розділі 2 (підрозділи 2.4 і 2.5) розглянуто фізичну кінетику впорядкування надструктур  $L1_2$ - і  $D0_{19}$ -типу за нульового (атмосферного) тиску. В даному ж підрозділі аналізується вплив (ненульового) тиску на кінетику релаксації далекого атомового порядку в таких (ГЦК- $L1_2$  і ГЦП- $D0_{19}$ ) фазах. Такий мідель може бути корисним для застосування, зокрема, в стопах Fe–Ni за (екстремальних) умов (над)високих тисків  $p$  і температур  $T$ , як у ядрі Землі, де в залізоніклевих стопах у певних інтервалах  $p$ – $T$  стабілізується ГЦК- або ГЦП-фаза чи навіть їх суміш [39–43] (див. також огляд [119] і посилання в ній).

Застосовуючи мікроскопічне дифузійне рівняння Онсагерового типу [15, 332–338] й припускаючи, що швидкість магнетного впорядкування набагато перевищує атомове (себто нехтуючи часовою залежністю магнетних порядків, які майже відразу стають практично рівноважними), можна одержати диференційне рівняння часової залежності параметра далекого  $L1_2$ - або  $D0_{19}$ -порядку, що за нульового (атмосферного) тиску має вигляд (2.26) або (2.31). Для одержання аналогічного рівняння за ненульового (високого) тиску врахуємо залежність від тиску енергетичного параметра (міжатомових взаємодій) в рівняннях (2.26) і (2.31). Тоді, в припущенні незалежності (або слабкої залежності) об'єму стопу від параметра далекого порядку й складу, диференційне рівняння кінетики релаксації параметра далекого порядку для стопу під високим тиском набуває привабливого вигляду:

$$\frac{d\eta}{dt^*} \cong -c(1-c) \left\{ \frac{\eta}{T^*} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right] + \ln \left[ \frac{\left( c + \frac{3\eta}{4} \right) \left( 1 - c + \frac{\eta}{4} \right)}{\left( c - \frac{\eta}{4} \right) \left( 1 - c - \frac{3\eta}{4} \right)} \right] \right\}, \quad (3.44)$$

де  $p'$  і  $n$  визначаються з (3.106) або (3.266) для  $L1_2$ - або  $DO_{19}$ -фази відповідно, а зведені час  $t^*$  і температура  $T^*$  визначаються як  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$  і  $T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$

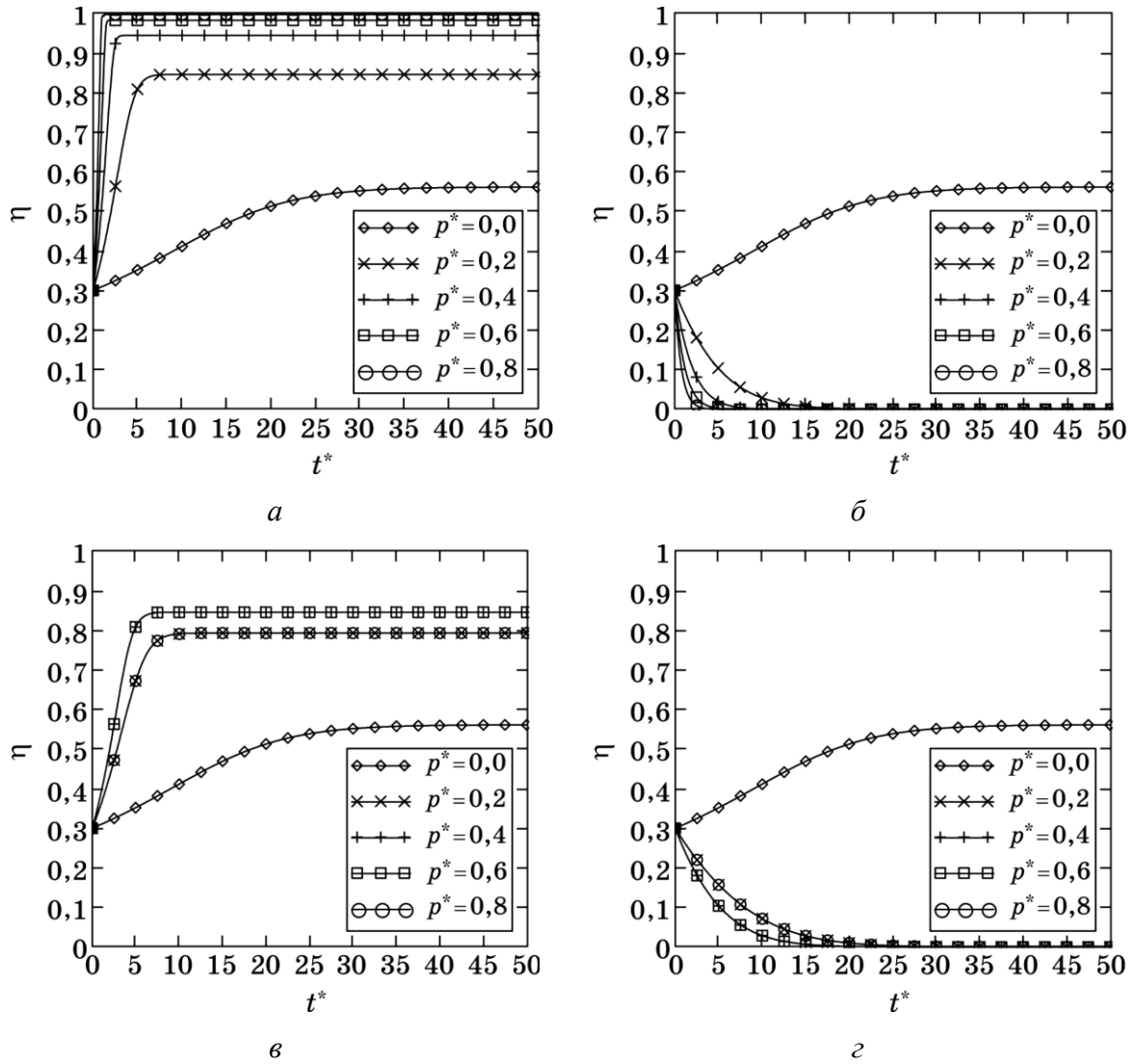


Рисунок 3.9. Залежність параметра далекого порядку,  $\eta$ , від зведеного часу  $t^*$  в стехіометричних ( $c = 1/4$ ) ГЦК- $L1_2$   $T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$  і ГЦП- $DO_{19}$   $T^* = k_B T / |\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$  стопах при зведеній температурі  $T^* = 0,2$  і різних зведених тисках  $p^* = p/p'$  (див. (3.10) і (3.23)). Для ГЦК- $L1_2$  стопу: (а)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ ; (б)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ ; (в)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ ; (г)  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ ,  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ . Для ГЦП- $DO_{19}$  стопу: (а)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ; (б)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ; (в)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ; (г)  $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ ,  $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ .

або  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$  і  $T^* = k_B T / |\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$  для  $L1_2$ - або  $D0_{19}$ -фази відповідно.

Криві на рис. 3.9 і 3.10 є чисельними розв'язками останнього рівняння за різних зведених тисків,  $p^* = p/p'$ , та за двох зведених температур  $T^* = 0,2$  (рис. 3.9) і  $T^* = 0,25$  (рис. 3.10). Як показано на рис. 3.9 і 3.10, тиск істотно впливає на кінетику релаксації далекого порядку. Різні значення тиску й температури (відпалювання) дають не лише різні профілі кривих релаксації, які свідчать про час релаксації, але й різні рівноважні значення параметра далекого порядку.

Кінетичні криві, зображені на рис. 3.9 і 3.10, підтверджують всі висновки, котрі слідують з рівноважних кривих на рис. 3.1–3.4. За різних знаків параметрів  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^x)$  і  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^x)$  кінетичні криві можуть збігатися при певних значеннях тиску,  $p^* = 0,2$  і  $p^* = 0,8$  та  $p^* = 0,4$  і  $p^* = 0,6$  (в і г на рис. 3.9, 3.10), як і «рівноважні»

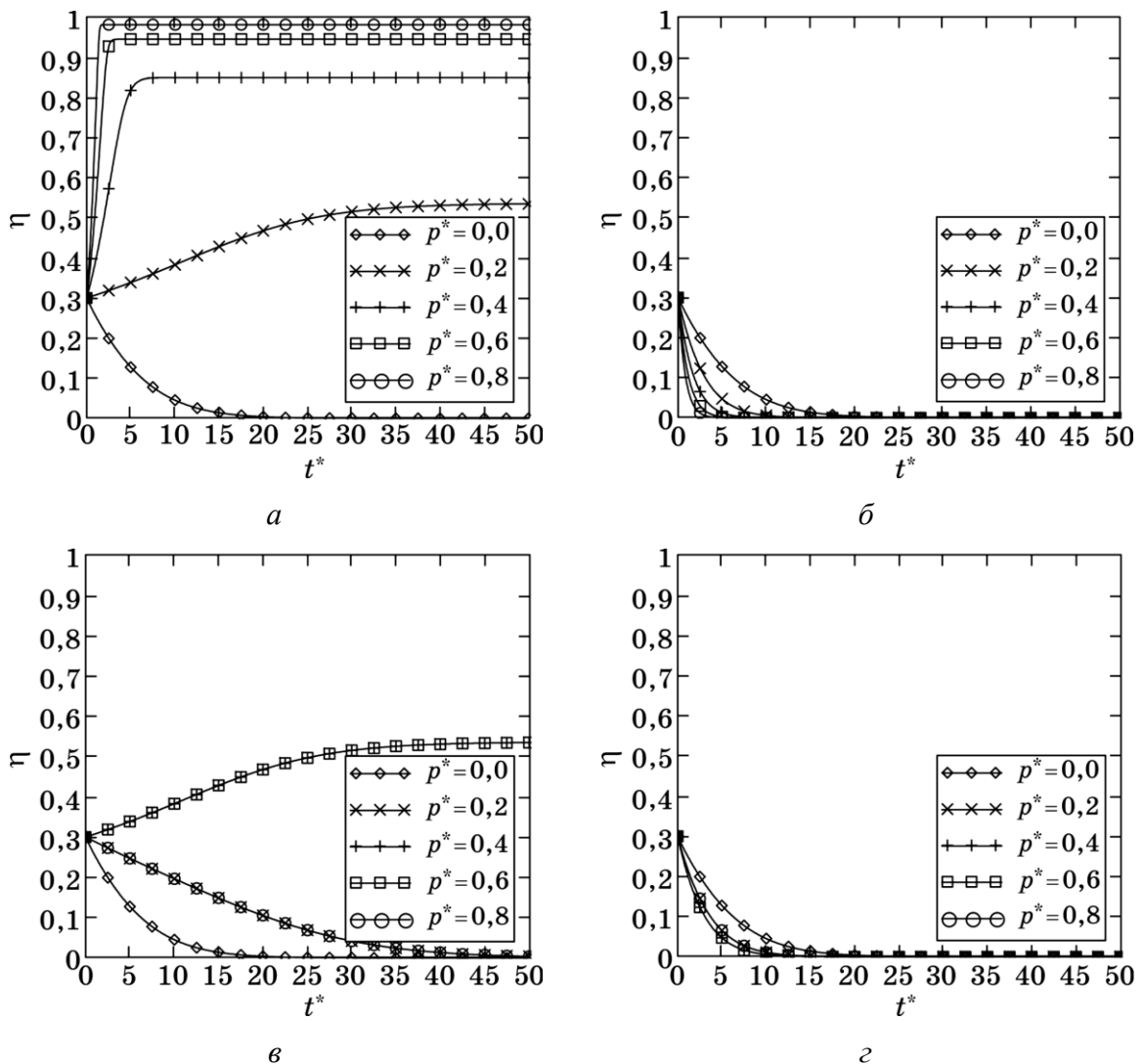


Рисунок 3.10 Те ж саме, що й на рис. 3.9, але за іншої (зведеної) температури  $T^* = 0,25$ .

криві на рис. 3.1, *в* і *г*. В обох випадках це спричинено лише припущенням  $n = 1$  при чисельних розв'язках відповідних рівнянь.

Як видно з рис. 3.9, *б* і *г* та рис. 3.10, *а* і *в*, тиск може змінювати знак швидкості зміни  $\eta$ . Тобто, в тих випадках, коли за нульового (атмосферного) тиску система впорядковується (рис. 3.9, *б* і *г*) прикладання тиску призводить до її розупорядкування, або навпаки, в тих випадках, коли за нульового (атмосферного) тиску система розупорядковується (рис. 3.10, *а* і *в*) прикладання тиску спричинює її впорядкування. Це пояснюється зміною температури фазового перетворення лад–безлад під дією (прикладеного) тиску (див. рис. 3.3 і 3.4).

Проаналізувавши рис. 3.9 і 3.10, можна стверджувати, що тиск і температура можуть однаково й по-різному впливати на процес впорядкування в стопі. Наприклад, підвищення температури (до  $T^* = 0,25$  на рис. 3.10) «протидіє» впорядкуванню, тобто, понижує параметер далекого порядку (зокрема, до нуля за нульового тиску, як видно на рис. 3.10). Але, якщо  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^x) < 0$  або  $B_{py}(\mathbf{k}^M) < 0$  (випадки *а*, *в* на рис. 3.9, 3.10), то саме завдяки прикладеному тискові швидкість зміни параметра далекого порядку (в процесі відпалу стопу) може стати не від'ємною, як при  $p = 0$  (рис. 3.9, *а* і *в*), а додатною, і тому рівноважний параметер далекого порядку — ненульовим (див. рис. 3.10, *а* і *в*). В цьому випадку температура й тиск є «конкуруючими» («взаємно протидіючими») факторами.

Проте, якщо  $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^x) > 0$  (випадки *б*, *г* на рис. 3.9, 3.10), то підвищення тиску, як і температури (до  $T^* = 0,25$  на рис. 3.10), «протидіє» впорядкуванню, зменшуючи час релаксації параметра далекого порядку до його нульового рівноважного значення. Тоді тиск і температура однаково впливають на процес впорядкування, протидіючи йому.

Оскільки за невисоких тисків внесок від лінійного доданку,  $p/p'$ , в (3.44) є набагато «вагомішим», ніж від квадратичного,  $\propto (p/p')^2$ , то ненульове значення рівноважного параметра далекого порядку в стопі під тиском можливе у випадках *а* і *в* на рис. 3.9, тобто за додатного знаку перед лінійним доданком ( $\propto p/p'$ ) в рівнянні (3.44), в якому  $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^x)$  і  $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)$  вважаються від'ємними.

### 3.4 Порівняння теоретичних результатів з експериментальними

Розвинені моделі впливу тиску на атомовий порядок у стопах, за результатами яких можливий ряд нових ефектів, звичайно потребують співставлення з наявними в літературі експериментальними результатами. Навіть дотепер в літературі обмаль експериментальних даних про вплив тиску на впорядкування атомів у стопах, зокрема на характер зміни з прикладеним тиском (Курнакової) точки фазового перетворення в (роз)упорядкований стан. Експериментальні дослідження залежності температури фазового переходу лад–безлад від тиску провадилися лише для таких стопів як Cu–Au [357, 358], Mg–Cd [359],  $\beta$ -мосяж (Cu–Zn) [357, 360] і  $\alpha$ -Co–Fe [361]. Зупинимось на експериментальних результатах для перших двох з них, оскільки саме вони впорядковуються за типами  $L1_2$  і  $D0_{19}$  відповідно, що й належить до об'єкту досліджень в дисертації.

Рисунок 3.11 ілюструє міряні залежності Курнакової температури від тиску для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  і  $\text{Cd}_3\text{Mg}$ . За початкових (невисоких) значень тиску залежності  $T_K = T_K(p)$  близькі до лінійних. На лінійних ділянках кривих зміщення температури впорядкування під дією всебічного стискання  $dT_K/dp$  становить 13 К/ГПа для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [358] і 24,5 К/ГПа для  $\text{Cd}_3\text{Mg}$  (33,7 К/ГПа для  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ ) [359]. Зі збі-

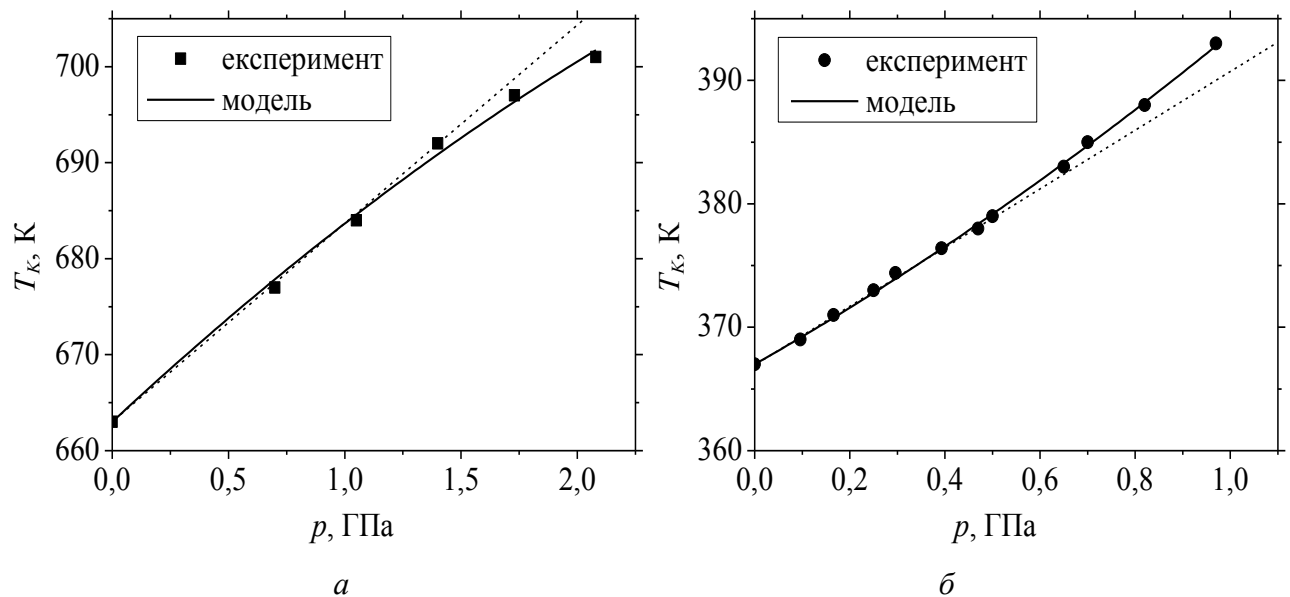


Рисунок 3.11 Експериментальні (■ [358], ● [359]) й теоретичні залежності температури (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад  $T_K$  від тиску  $p$  для стопів ГЦК- $\text{Cu}_3\text{Au}$  (а) і ГЦП- $\text{MgCd}_3$  (б). Пунктирні лінії вказують на відхилення залежностей  $T_K = T_K(p)$  від лінійних.



льшенням тиску спостерігаються відхилення від лінійності: в бік сублінійності для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (рис. 3.11, *а*) і в бік надлінійності для  $\text{Cd}_3\text{Mg}$  (рис. 3.11, *б*).

Зазначимо, що на ділянці температур  $T < T_K$  і  $T > T_K$  баричні коефіцієнти електроопору  $\rho^{-1}d\rho/dp$  в стопах  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  ( $\text{MgCd}_3$ ) мають різні знаки: в упорядкованім стані  $\rho^{-1}d\rho/dp$  від'ємний, а в неупорядкованім стані  $\rho^{-1}d\rho/dp$  має додатний знак [359]. Зазвичай зменшення електричного опору металів при гідростатичному стисканні пояснюють зміною сил взаємодії між електронами й пружними коливаннями кристалічної ґратниці, обумовленою підвищенням Дебайової характеристичної температури [359]. Підвищення ж електричного опору металів при збільшенні тиску пов'язують зі зміною їх електронної енергетичної структури, яка обумовлена тим, що всебічне стискання призводить до зміни в перекриванні різних енергетичних зон [359].

Експериментальні точки на рис. 3.11 були апроксимовані теоретичною залежністю  $T_K = T_K(p)$ , яка одержується в рамках моделю зі слабкою (а тому знехтуваною) залежністю об'єму стопу від параметра порядку і впливає з рівняння (3.12) для фази  $L1_2$ ,

$$T_K \approx -0,205 \frac{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)}{k_B} \left[ 1 + \frac{p}{p'} + n \left( \frac{p}{p'} \right)^2 \right], \quad (3.45)$$

і аналогічного рівняння для фази  $DO_{19}$ , в якому енергетичний параметер  $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)$  в (3.45) замінюється на  $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)$  (див. також (3.10а) і (3.23а)). Припасувальними параметрами в таких теоретичних функціях слугують  $p'$  і  $n$ , а параметри енергій міжатомових взаємодій,  $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) \approx -0,279$  еВ і  $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M) \approx -0,154$  еВ, розраховані з умов значення Курнакової температури за нульового тиску:  $T_K(p=0) = 663$  К ( $390^\circ\text{C}$ ) для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  і  $367$  К ( $94^\circ\text{C}$  для  $\text{MgCd}_3$ ). На рисунку 3.11, *а* припасувальними параметрами (для  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) є  $p' = 29,39$  ГПа і безрозмірне  $n = -2,47$ . Припасувальні параметри на рис. 3.11, *б* (для  $\text{MgCd}_3$ ):  $p' = 16,73$  ГПа,  $n = 3,66$ .

Виявлений експериментально нелінійний характер зміни температури фазового переходу лад-безлад з тиском, пояснюється теорією, наведеною вище в цій розділі в рамках обох моделей (у підрозділах 3.1, 3.2). Цікаво, що (в моделю

зі знехтуваною залежністю об'єму стопу від параметра далекого порядку й складу і за обрахованих вище припасувальних параметрів) за екстремальних умов надвисокого тиску в самому центрі Земного ядра,  $p \approx 362,24$  ГПа [39], температура упорядкування ГЦП-стопу  $\text{MgCd}_3$  в надструктуру типу  $D0_{19}$  становила б  $T_K \approx 6,38 \cdot 10^5$  К; а оскільки температура в центрі ядра Землі становить  $T \approx 4,8 \cdot 10^3$  К [39], то  $\text{MgCd}_3$ -стоп лишався б і там упорядкованим, яким він є на її поверхні за кімнатної температури й атмосферного тиску.

Аналогічне оцінювання температури фазового перетворення лад–безлад для близького до складу  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  пермалою за екстремального тиску (як в центрі Земного ядра) дає  $T_K$  такого ж порядку  $\sim 10^5$ – $10^6$  К.

### 3.5 Висновки до розділу 3

Результати розділу 3 опубліковано в статтях [119, 127] (загальним об'ємом 176 с.). Завдяки модифікованим і розвинутим аналітичним моделям *встановлено* наступне.

1. За слабкої залежності об'єму стопу від ступеня упорядкування (тобто коли нею можна знехтувати) тиск не впливає на величину стрибка рівноважного параметра далекого атомового порядку в точці фазового перетворення лад–безлад, а лише зміщує останню в бік більших або менших температур залежно від знаків певних параметрів, що визначаються в статистично-термодинамічному моделю. Якщо знаки тих параметрів однакові, то залежності температури фазового перетворення й параметра далекого порядку від тиску монотонні, а інакше — немонотонні, а отже, виявляються дві точки фазового перетворення лад–безлад.
2. Якщо залежність об'єму стопу від параметра далекого атомового порядку є істотною (й не нехтується), то зі зміною тиску змінюється не лише температура переходу лад–безлад, а й стрибок параметра далекого порядку: він може як збільшуватися (добігаючи певного граничного значення), так і зменшуватися, залежно від знаків модельних параметрів.
3. В обох моделях тиск може змінювати знак швидкості зміни параметра дале-

кого атомового порядку; тому стоп, який впорядковується (розупорядковується) за нульового (атмосферного) тиску, може зазнати розупорядкування (впорядкування) під дією тиску. Вирішальною же у виборі стопом сценарію атомового перерозподілу в ньому є очевидна «конкуренція» температури й тиску як чинників. Зокрема, за певних знаків м'одельних параметрів підвищення температури може «компенсуватися» підвищенням тиску таким чином, що в процесі релаксації параметер далекого порядку буде не лише не добігати нуля, а й взагалі не понизиться. За таких обставин температура й тиск є «конкурувальними» («взаємно протидіючими») чинниками.

4. Серед наведених м'оделів атомового впорядкування найреалістичнішим є той, в якому тиск підвищує температуру переходу лад–безлад (тим самим «підсилюючи» впорядкування), а стрибок рівноважного параметра далекого порядку сталий або монотонно підвищується до певного граничного значення, що відповідає випадку слабкої чи істотної залежностей об'єму стопу від параметра порядку відповідно. Такий м'одель є, зокрема, найбільш придатним для опису фазових перетворень типу лад–безлад в ГЦК- та ГЦП-Fe–Ni за екстремальних умов надвисоких тисків і температур.

5. За надвисоких тисків і температур істотно зменшується час релаксації параметра далекого атомового порядку до свого рівноважного значення. Тому, навіть в межах зробленого (реалістичного) припущення про істотну перевагу за швидкістю магнетного впорядкування над атомовим, уможлиблюється зміна послідовности структурного (лад–безлад) та магнетного (магнетик–парамагнетик) перетворень і, зокрема, їх одночасність. Враховуючи, що перехід стопу Fe–Ni, що впорядковується, із магнетного стану в парамагнетний може відбуватися зі стрибкоподібним зникненням намагнетованостей кожної з двох підсистем компонентів і їх розчину в цілому, що властиво фазовому переходу 1-го роду, коли такий випадок матиме місце у головному компоненті внутрішньої частини ядра Землі, — інварі Fe–Ni за екстремальних умов надвисоких тисків і температур, — це провокуватиме додаткові внески у спричинення землетрусів.

## РОЗДІЛ 4

### ПЕРЕРОЗПОДІЛ АТОМІВ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ГРАФЕНОВОЇ (ЩІЛЬНИКОВОЇ) ГРАТНИЦІ

Розділ присвячено теоретичному (статистично-термодинамічному, симетрійному та кінетичному) підходу до передбачення можливих впорядкованих розподілів атомів заміщення та втілення по вузлах і міжвузловинах (центрах щільників) графенової (щільникової) ґратниці, зокрема, із застосуванням умов їх (низькотемпературної) стабільності, та кінетики релаксації далекого порядку з початку нерівноважних структур заміщення–втілення, які є стійкими щодо виникнення антифазних зсувів і подрібнення їх на антифазні домени. Запропоновані нижче моделі є також адекватними для адсорбованих атомів, розташованих безпосередньо над вузлами ґратниці або над центрами щільників, тобто коли адатоми проявляють себе як атоми заміщення чи втілення відповідно.

#### 4.1 Розчин заміщення

##### 4.1.1 Міжатомові взаємодії в графеновій ґратниці

Взаємодії атомів у ґратницевому 2D-розчині С–А на основі щільникової ґратниці на рис. 1.3, *a* врахуємо за допомогою енергій змішання домішки А і матричних атомів графену С [15]:

$$w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv W_{pq}^{CC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W_{pq}^{AA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W_{pq}^{CA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'); \quad (4.1)$$

тут індекси  $p, q$  нумерують підґратниці вузлів, де можуть розташовуватися відповідні атоми;  $W_{pq}^{CC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ,  $W_{pq}^{AA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ,  $W_{pq}^{CA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — енергії ефективної взаємодії атомів у парах С–С, А–А, С–А відповідно, що знаходяться у вузлах підґратниць  $p, q = 1, 2$  в елементарних комірках з «центрами» у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$ , тобто на віддалі  $|\mathbf{R} + \mathbf{h}_p - \mathbf{R}' - \mathbf{h}_q|$  один від іншого (див. рис. 1.3, *a*).

Для статистично-термодинамічного врахування взаємодії атомів у всіх (а не лише у 1-й чи найближчих, як часто є в літературі) координаційних «колах» зручно користатися її описом у термінах матриць Фур'є-компонент енергій змішання

Таблиця 4.1 Вирази для енергетичних параметрів «сферично»-симетричних міжатомових взаємодій, де  $\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}^s)$  і  $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^s)$  є Фур'є-компоненти (для надструктурних зірок  $s = \Gamma, M, K$  квазіхвильових векторів  $\mathbf{k}^\Gamma, \mathbf{k}^M, \mathbf{k}^K$  відповідно) внутрішньопідгратницевих і міжпідгратницевих енергій змішання атомів ( $w_1, w_2, \dots$  в усіх координаційних «колах») на вузлах графенової ґратниці.

	$\mathbf{k}^s$	$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}^s)$	$\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^s)$	$\lambda_1(\mathbf{k}^s) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}^s) +  \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^s) $	$\lambda_2(\mathbf{k}^s) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}^s) -  \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^s) $
$\Gamma$	$\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$	$6w_2 + 6w_5 + 6w_6 + 12w_{10} + \dots$	$3w_1 + 3w_3 + 6w_4 + 6w_7 + 3w_8 + 6w_9 + \dots$	$6w_2 + 6w_5 + 6w_6 + 12w_{10} + 3w_1 + 3w_3 + 6w_4 + 6w_7 + 3w_8 + 6w_9 + \dots$	$6w_2 + 6w_5 + 6w_6 + 12w_{10} - 3w_1 - 3w_3 - 6w_4 - 6w_7 - 3w_8 - 6w_9 - \dots$
$M$	$\mathbf{k}^M = \left\{ \frac{1}{2}, 0 \right\}$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} + \dots$	$w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} +  w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots  + \dots$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} -  w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots  + \dots$
	$\mathbf{k}^{M'} = \left\{ 0, \frac{1}{2} \right\}$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} + \dots$	$-w_1 + 3w_3 - 2w_4 - 2w_7 + 3w_8 - 2w_9 + \dots$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} +  w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots  + \dots$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} -  w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots  + \dots$
	$\mathbf{k}^{M''} = \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} + \dots$	$w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} +  w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots  + \dots$	$-2w_2 - 2w_5 + 6w_6 - 4w_{10} -  w_1 - 3w_3 + 2w_4 + 2w_7 - 3w_8 + 2w_9 + \dots  + \dots$
$K$	$\mathbf{k}^K = \left\{ \frac{2}{3}, -\frac{1}{3} \right\}$	$-3w_2 + 6w_5 - 3w_6 - 6w_{10} + \dots$	0	$-3w_2 + 6w_5 - 3w_6 - 6w_{10} + \dots$	$-3w_2 + 6w_5 - 3w_6 - 6w_{10} + \dots$
	$\mathbf{k}^{K'} = \left\{ \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right\}$	$-3w_2 + 6w_5 - 3w_6 - 6w_{10} + \dots$	0	$-3w_2 + 6w_5 - 3w_6 - 6w_{10} + \dots$	$-3w_2 + 6w_5 - 3w_6 - 6w_{10} + \dots$

$\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k}^s)\|$  [15, 25]. Загальні вирази для цих матриць, їх власних значень  $\lambda_1(\mathbf{k})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k})$  та власних векторів  $\mathbf{v}_1(\mathbf{k})$  і  $\mathbf{v}_2(\mathbf{k})$  співпадають з виразами (2.8), (2.9) для ГЦП-ґратниці, але  $\mathbf{k}$  є хвильовий вектор у оберненому  $2D$ -просторі (рис. 1.3, б), котрий «генерує» відповідну двовимірну впорядковану (над)структуру (див. табл. 4.1).

В наближенні центрально-симетричних міжатомових взаємодій маємо такі вирази для елементів матриці енергій змішання (2.8) за формулою (2.7):

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \cong w_2 \left[ e^{2\pi k_1 i} + e^{2\pi k_2 i} + e^{-2\pi k_1 i} + e^{-2\pi k_2 i} + e^{2\pi(k_1+k_2)i} + e^{-2\pi(k_1+k_2)i} \right] + \dots, \quad (4.2a)$$

$$\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \cong w_1 \left[ 1 + e^{2\pi k_2 i} + e^{2\pi(k_1+k_2)i} \right] + w_3 \left[ e^{2\pi k_1 i} + e^{-2\pi k_1 i} + e^{2\pi(k_1+2k_2)i} \right] + \dots, \quad (4.2б)$$

де  $w_1, w_2, w_3$  — енергії змішання на віддальх, що дорівнюють радіусам 1-ї, 2-ї, 3-ї координаційних «кіл» відповідно. Рисунок 1.3, а наглядно демонструє, що в 1-му координаційному «колі» стосовно до виділеного «центрального» вузла з деякої підґратниці містяться 3 вузли іншої підґратниці, у 2-му «колі» — 6 вузлів тієї ж підґратниці, в 3-му «колі» — 3 вузли іншої підґратниці й т.д.

#### 4.1.2 Статистично-термодинамічні моделі надструктур заміщення

На рисунку 4.1 зображено примітивні елементарні комірки надструктур заміщення  $CA$ ,  $C_3A$ ,  $C_7A$ , «згенерованих»  $M$ -зіркою квазіхвильового вектора  $\mathbf{k}^M$   $\{M, M', M''\}$  і/або  $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ , та надструктур типу  $C_2A$ ,  $C_5A$ , «згенерованих» Дірако-

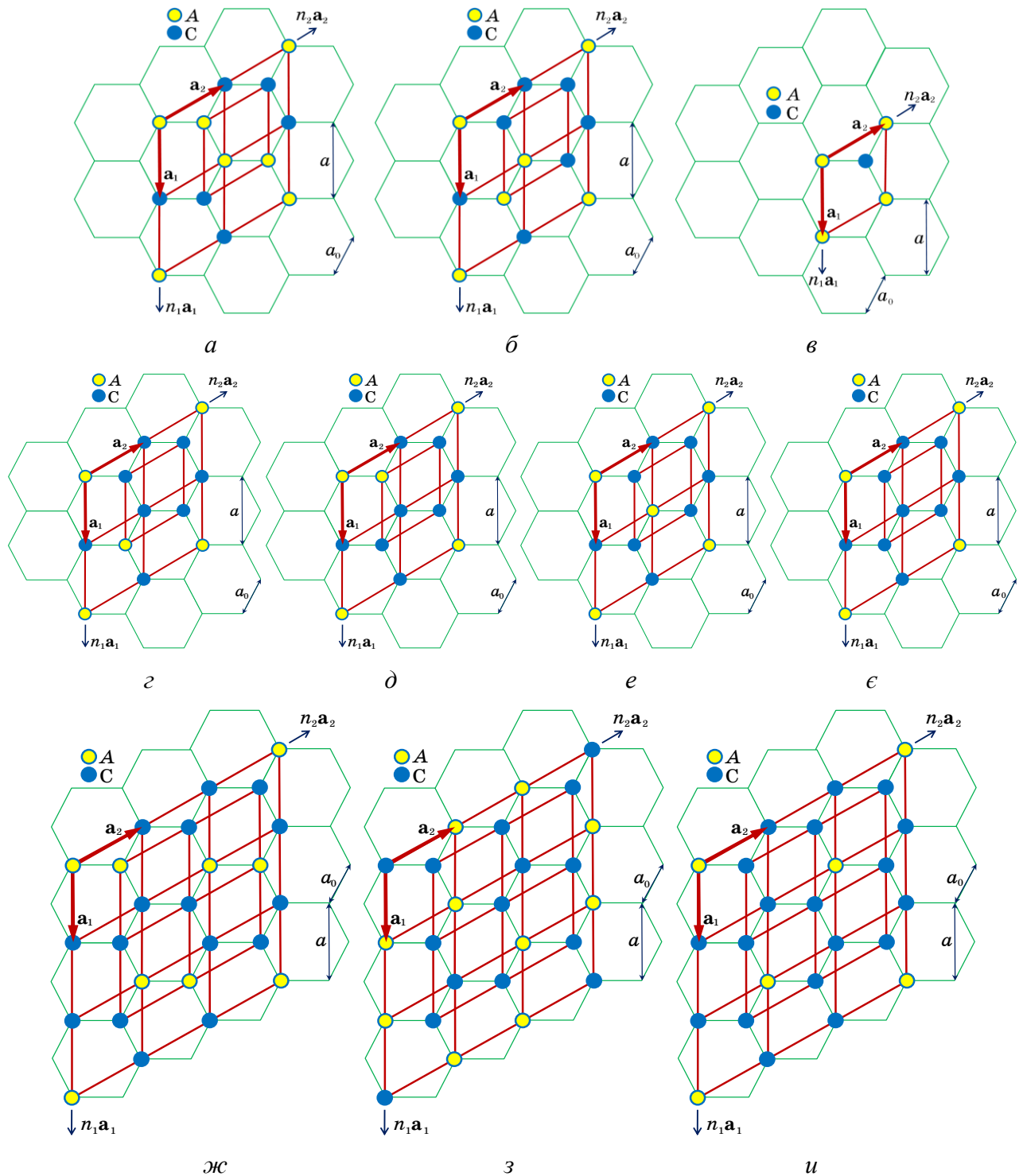


Рисунок 4.1 Примітивні елементарні комірки графенових надструктур заміщення зі стехіометріями  $1/2$  (*a*)–(*в*),  $1/4$  (*г*)–(*е*),  $1/8$  (*е*),  $1/3$  (*ж*) і (*з*),  $1/6$  (*и*).

вою  $K$ -зіркою квазіхвильового вектора  $\mathbf{k}^K \{K, K'\}$  і  $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$  (див. табл. 4.1).

Одержані за методом статичних концентраційних хвиль (2.4) ймовірнісні функції  $\{P_p(\mathbf{R})\}$ , що характеризують впорядковані фази розчину  $C_{1-c}A_c$  ( $c$  — до-

Таблиця 4.2 Ймовірнісні функції розподілу у графенових (над)структурах заміщення, де  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ ;  $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1, \xi_1 = -\xi_2 = -\xi_3 = 1, -\xi_1 = \xi_2 = -\xi_3 = 1, -\xi_1 = -\xi_2 = \xi_3 = 1$  для  $C_3A$  і  $C_7A$ ;  $\xi_1 = \pm 1$  і  $\xi_2 = \pm 1$  для  $CA$ .

Надструктура	Функція розподілу
$CA$ (рис. 4.1, а)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1), \quad \begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2)$ $\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2))$
$CA$ (рис. 4.1, б)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1), \quad \begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2)$ $\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2))$
$CA$ (рис. 4.1, в)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
$C_3A$ (рис. 4.1, г)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \eta_{\text{I}}^{\text{I}} \left[ \xi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \xi_3 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right]$
$C_3A$ (рис. 4.1, д)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[ \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right]$ $\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[ \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right]$ $\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[ \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right]$
$C_3A$ (рис. 4.1, е)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[ \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \cos(\pi n_1)$ $\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[ \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \cos(\pi n_2)$ $\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[ \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \cos(\pi(n_1 - n_2))$
$C_7A$ (рис. 4.1, є)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{8} \xi_1 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} +$ $+ \frac{1}{8} \xi_2 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right] +$ $+ \frac{1}{8} \xi_3 \eta_{\text{I}}^{\text{III}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right]$

Таблиця 4.2 (продовження)

Надструктура	Функція розподілу
$C_2A$ (рис. 4.1, ж)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \eta_I^I \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \left[ \cos \left( 2\pi \left( \frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \cos \left( 2\pi \left( \frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right]$
$C_2A$ (рис. 4.1, з)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} - \frac{1}{6} \left[ \eta_I^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \times$ $\times \left[ \cos \left( 2\pi \left( \frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \cos \left( 2\pi \left( \frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right]$
$C_5A$ (рис. 4.1, и)	$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{6} \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{6} \left[ \eta_I^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \times$ $\times \left[ \cos \left( 2\pi \left( \frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \cos \left( 2\pi \left( \frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right]$

ля атомів домішки) надструктурних типів на рис. 4.1, наведено в табл. 4.2, де  $P_p(\mathbf{R})$  — ймовірність знаходження допованого в щільникову ґратницю атома  $A$  у вузлі  $p$ -ї підґратниці в примітивній елементарній комірці з «нульовим» вузлом  $\mathbf{R}$ ,  $\eta_\sigma^{\aleph}$  ( $\sigma = 0, 1, 2$ ) — параметри далекого атомового порядку, а  $\aleph = \text{I, II, III}$  означає їх кількість для даного типу (над)структури ( $0 \leq \eta_\sigma^{\aleph} \leq 1$ ). Усі функції в табл. 4.2 задовольняють двом умовам (критеріям, встановленим А. Г. Хачатуряном [15]): по-перше, описують лише нееквівалентні розподіли атомів по вузлах; по-друге, набувають на множині всіх вузлів графенової ґратниці таку кількість різних значень, котра на одиницю більша за загальну кількість параметрів далекого порядку. Такі умови «відсіяти» більшість з одержаних функцій, що їх не задовольняють. (Цікаво, що без урахування вищезазначених двох критеріїв А. Г. Хачатуряна [15], кількість таких функцій могла б зрости, зокрема, для (над)структури типу  $CA$  їх могло б бути 68, в тому числі з одним параметром порядку — 12, з двома — 32, а з трьома — 24.)

Для стехіометрій  $1/2$  ( $CA$ ) і  $1/4$  ( $C_3A$ ) існує по три (енергетично) нееквівалентних розподіли атомів, кожен з яких описується одним параметром далекого порядку. Стехіометрія  $1/3$  ( $C_2A$ ) характеризується двома нееквівалентними розподілами, які описуються одним чи трьома параметрами порядку. А для решти,  $1/6$  ( $C_5A$ ) і  $1/8$  ( $C_7A$ ), стехіометрій існує по одному розподілу, які описуються трьома параметрами порядку.



Таблиця 4.3 Питомі конфігураційні вільні енергії графенових (над)структур заміщення, де енергетичні параметри  $\lambda_1(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_1(\mathbf{k})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k})$  мають вирази, яких наведено в табл. 4.1.

Надструктура	Конфігураційна вільна енергія (на один вузол)
CA (рис. 4.1, а)	$\Delta F_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (\eta_1^I)^2\lambda_1(\mathbf{k}^M)/8 + (k_B T/2) \left[ (c + \eta_1^I/2) \ln(c + \eta_1^I/2) + \right. \\ \left. + (1 - c - \eta_1^I/2) \ln(1 - c - \eta_1^I/2) + (c - \eta_1^I/2) \ln(c - \eta_1^I/2) + (1 - c + \eta_1^I/2) \ln(1 - c + \eta_1^I/2) \right]$
CA (рис. 4.1, б)	$\Delta F_2 = \Delta U_2 - T\Delta S_2 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (\eta_2^I)^2\lambda_2(\mathbf{k}^M)/8 + (k_B T/2) \left[ (c + \eta_2^I/2) \ln(c + \eta_2^I/2) + \right. \\ \left. + (1 - c - \eta_2^I/2) \ln(1 - c - \eta_2^I/2) + (c - \eta_2^I/2) \ln(c - \eta_2^I/2) + (1 - c + \eta_2^I/2) \ln(1 - c + \eta_2^I/2) \right]$
CA (рис. 4.1, в)	$\Delta F_3 = \Delta U_3 - T\Delta S_3 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (\eta_0^I)^2\lambda_2(\mathbf{0})/8 + (k_B T/2) \left[ (c + \eta_0^I/2) \ln(c + \eta_0^I/2) + \right. \\ \left. + (1 - c - \eta_0^I/2) \ln(1 - c - \eta_0^I/2) + (c - \eta_0^I/2) \ln(c - \eta_0^I/2) + (1 - c + \eta_0^I/2) \ln(1 - c + \eta_0^I/2) \right]$
C <sub>3</sub> A (рис. 4.1, з)	$\Delta F_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + 3(\eta_2^I)^2\lambda_2(\mathbf{k}^M)/32 + (k_B T/4) \left[ (c + 3\eta_2^I/4) \ln(c + 3\eta_2^I/4) + \right. \\ \left. + (1 - c - 3\eta_2^I/4) \ln(1 - c - 3\eta_2^I/4) + 3(c - \eta_2^I/4) \ln(c - \eta_2^I/4) + 3(1 - c + \eta_2^I/4) \ln(1 - c + \eta_2^I/4) \right]$
C <sub>3</sub> A (рис. 4.1, д)	$\Delta F_2 = \Delta U_2 - T\Delta S_2 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (2(\eta_1^II)^2\lambda_1(\mathbf{k}_1^M) + (\eta_2^II)^2\lambda_2(\mathbf{k}_1^M))/32 + (k_B T/4) \times \\ \times \left[ (c + (2\eta_1^II + \eta_2^II)/4) \ln(c + (2\eta_1^II + \eta_2^II)/4) + (1 - c - (2\eta_1^II + \eta_2^II)/4) \ln(1 - c - (2\eta_1^II + \eta_2^II)/4) + \right. \\ \left. + 2(c - \eta_2^II/4) \ln(c - \eta_2^II/4) + 2(1 - c + \eta_2^II/4) \ln(1 - c + \eta_2^II/4) + \right. \\ \left. + (c - (2\eta_1^II - \eta_2^II)/4) \ln(c - (2\eta_1^II - \eta_2^II)/4) + (1 - c + (2\eta_1^II - \eta_2^II)/4) \ln(1 - c + (2\eta_1^II - \eta_2^II)/4) \right]$
C <sub>3</sub> A (рис. 4.1, е)	$\Delta F_3 = \Delta U_3 - T\Delta S_3 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + ((\eta_0^III)^2\lambda_2(\mathbf{0}) + (\eta_1^III)^2\lambda_1(\mathbf{k}^M) + (\eta_2^III)^2\lambda_2(\mathbf{k}^M))/32 + \\ + (k_B T/4) \left[ (c + (\eta_0^III + \eta_1^III + \eta_2^III)/4) \ln(c + (\eta_0^III + \eta_1^III + \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (1 - c - (\eta_0^III + \eta_1^III + \eta_2^III)/4) \ln(1 - c - (\eta_0^III + \eta_1^III + \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (c + (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/4) \ln(c + (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (1 - c - (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/4) \ln(1 - c - (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (c + (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/4) \ln(c + (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (1 - c - (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/4) \ln(1 - c - (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (c + (-\eta_0^III - \eta_1^III + \eta_2^III)/4) \ln(c + (-\eta_0^III - \eta_1^III + \eta_2^III)/4) + \right. \\ \left. + (1 - c - (-\eta_0^III - \eta_1^III + \eta_2^III)/4) \ln(1 - c - (-\eta_0^III - \eta_1^III + \eta_2^III)/4) \right]$
C <sub>7</sub> A (рис. 4.1, є)	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + ((\eta_0^III)^2\lambda_2(\mathbf{0}) + 3(\eta_1^III)^2\lambda_1(\mathbf{k}^M) + 3(\eta_2^III)^2\lambda_2(\mathbf{k}^M))/128 + \\ + (k_B T/8) \left[ (c + (\eta_0^III + 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) \ln(c + (\eta_0^III + 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + (1 - c - (\eta_0^III + 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) \ln(1 - c - (\eta_0^III + 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + 3(c + (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/8) \ln(c + (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + 3(1 - c - (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/8) \ln(1 - c - (\eta_0^III - \eta_1^III - \eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + (c + (-\eta_0^III - 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) \ln(c + (-\eta_0^III - 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + (1 - c - (-\eta_0^III - 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) \ln(1 - c - (-\eta_0^III - 3\eta_1^III + 3\eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + 3(c + (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/8) \ln(c + (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/8) + \right. \\ \left. + 3(1 - c - (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/8) \ln(1 - c - (-\eta_0^III + \eta_1^III - \eta_2^III)/8) \right]$

Таблиця 4.3 (продовження)

Надструктура	Конфігураційна вільна енергія (на один вузол)
$C_2A$ (рис. 4.1, ж)	$\Delta F_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (\eta_1^I)^2\lambda_2(\mathbf{k}^K)/9 +$ $+ (k_B T/3) \left[ (c + 2\eta_1^I/3) \ln(c + 2\eta_1^I/3) + (1 - c - 2\eta_1^I/3) \ln(1 - c - 2\eta_1^I/3) + \right.$ $\left. + 2(c - \eta_1^I/3) \ln(c - \eta_1^I/3) + 2(1 - c + \eta_1^I/3) \ln(1 - c + \eta_1^I/3) \right]$
$C_2A$ (рис. 4.1, з)	$\Delta F_3 = \Delta U_3 - T\Delta S_3 \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (\eta_0^{III})^2\lambda_2(\mathbf{0})/18 + ((\eta_1^{III})^2 + (\eta_2^{III})^2)\lambda_2(\mathbf{k}^K)/36 +$ $+ (k_B T/6) \left[ (c + \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) \ln(c + \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) + \right.$ $+ (1 - c - \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) \ln(1 - c - \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) +$ $+ 2(c + \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) \ln(c + \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) +$ $+ 2(1 - c - \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) \ln(1 - c - \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) +$ $+ (c - \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) \ln(c - \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) +$ $+ (1 - c + \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) \ln(1 - c + \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) +$ $+ 2(c - \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) \ln(c - \eta_0^{III}/3 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) +$ $\left. + 2(1 - c + \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) \ln(1 - c + \eta_0^{III}/3 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) \right]$
$C_5A$ (рис. 4.1, и)	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \cong c^2\lambda_1(\mathbf{0})/2 + (\eta_0^{III})^2\lambda_2(\mathbf{0})/72 + ((\eta_1^{III})^2 + (\eta_2^{III})^2)\lambda_2(\mathbf{k}^K)/36 +$ $+ (k_B T/6) \left[ (c + \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) \ln(c + \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) + \right.$ $+ (1 - c - \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) \ln(1 - c - \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/3) +$ $+ 2(c + \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) \ln(c + \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) +$ $+ 2(1 - c - \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) \ln(1 - c - \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} + \eta_2^{III})/6) +$ $+ (c - \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) \ln(c - \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) +$ $+ (1 - c + \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) \ln(1 - c + \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/3) +$ $+ 2(c - \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) \ln(c - \eta_0^{III}/6 - (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) +$ $\left. + 2(1 - c + \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) \ln(1 - c + \eta_0^{III}/6 + (\eta_1^{III} - \eta_2^{III})/6) \right]$

Для одержання в табл. 4.3 питомих (на один вузол) конфігураційних вільних енергій різних надструктурних типів на графеновій основі застосовуємо наближення самоузгодженого поля і загальний вираз (2.1) для конфігураційної частини вільної (Гельмгольцової) енергії  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$  ( $\Delta U$  і  $\Delta S$  є конфігураційні внутрішня енергія й ентропія) [15].

Підстановка функцій  $\{P_p(\mathbf{R})\}$  у формулу (2.1) і дає (табл. 4.3) за циклічних крайових умов Борна–Кармана вирази для конфігураційно-залежних частин вільних енергій (на один вузол) надструктурних типів на рис. 4.1.

### 4.1.3 Термодинамічна стабільність надструктур заміщення

При  $T \cong 0$  К, коли внесок ентропії ( $\Delta S$ ) у вільну енергію ( $\Delta F$ ) малий, термодинамічна стабільність структури визначається її внутрішньою енергією ( $\Delta U$ ) [15, 17, 18, 25]. Якщо нехтувати можливістю утворення механічної суміші чистих компонентів і/або різних надструктур, то за низьких температур стабільною буде фаза з найменшою (порівняно з іншими фазами того ж складу) внутрішньою енергією. Тому для визначення умов низькотемпературної стабільності надструктур, стійких щодо подрібнення їх на антифазні домени, застосовуватимемо достатню умову, — мінімальність конфігураційної внутрішньої енергії  $\Delta U|_{T=0\text{ К}}$ , — покладаючи у виразах в табл. 4.3  $T = 0$  К, а  $\eta_{\sigma}^{\text{с}} = 1$  для відповідного стехіометричного складу [15, 17, 18, 25], та необхідну для появи будь-якої (над)структури умову, — позитивність температури втрати стійкості невпорядкованого стану «твердого розчину заміщення» С–А щодо утворення далекого порядку в атомовому розподілі:  $T_s = -k_B^{-1} c(1-c) \min \lambda_{\omega}(\mathbf{k}) > 0$ , тобто, насамперед,  $\min \lambda_{\omega}(\mathbf{k}) < 0$  ( $\omega = 1, 2$ ;  $\mathbf{k} \in BZ$ ) [15]. Ці умови реалізуються на певних ділянках значень тих параметрів міжатомових взаємодій, які містяться у виразах для конфігураційної вільної (внутрішньої) енергії. В цьому контексті високолеговані (високодоповані) 2D-структури, що належать до надструктурних типів СА, С<sub>3</sub>А або С<sub>2</sub>А, є найцікавішими, бо за кожної зі стехіометрій 1/2, 1/4 і 1/3 можливі декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів легувальних атомів по вузлах щільникової ґратниці (рис. 4.1, а–е, ж, з).

Розглянемо спочатку випадок короткосяжних міжатомових взаємодій, взявши до уваги енергії змішання лише в перших трьох координаційних «колах» ( $w_1, w_2, w_3$ ), нехтуючи взаємодією атомів в інших (більш віддалених) «колах». Враховуючи вищезазначену необхідну умову стабільності, — позитивність температури втрати стійкості, що відповідає негативності енергетичного параметра  $\lambda_{\omega}(\mathbf{k})$  (див. рис. 4.2), — ділянки стабільності надструктур СА, С<sub>3</sub>А, С<sub>2</sub>А у просторі параметрів  $\{w_2/w_1, w_3/w_1\}$  міжатомових взаємодій можна зобразити рисунками 4.3–4.5. Розрахунки виконувалися для двох випадків: позитивної та

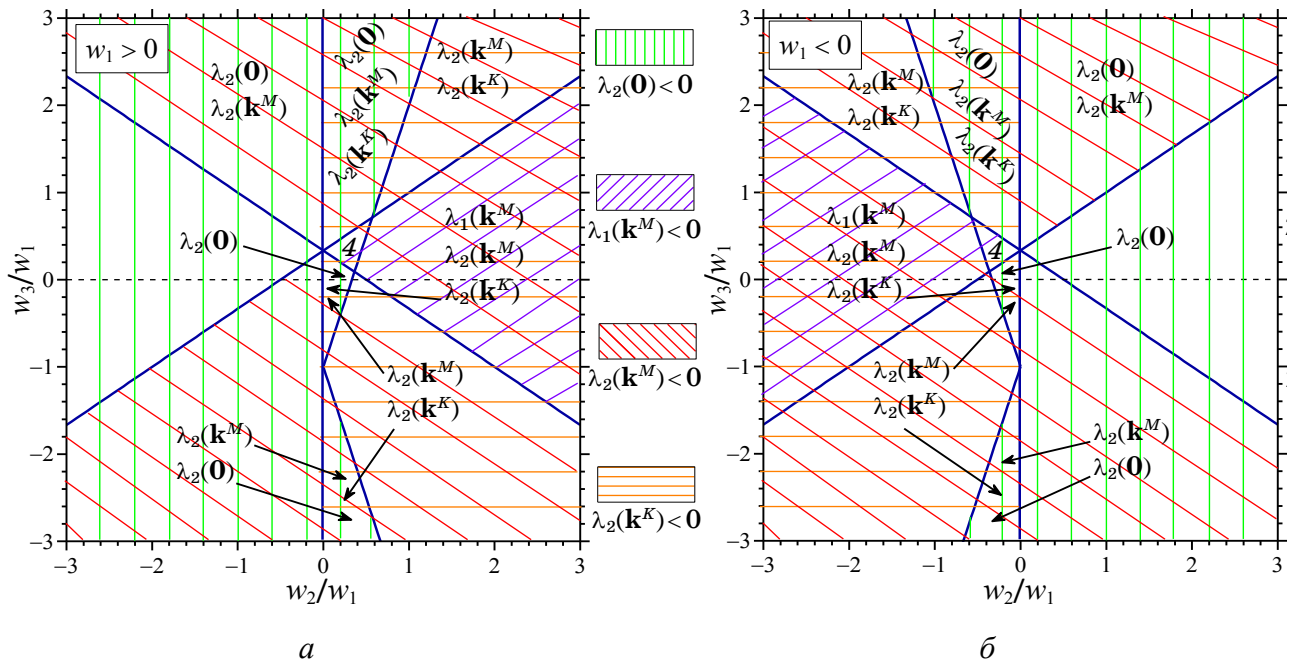


Рисунок 4.2 Діаграми значень параметрів міжатомових взаємодій  $w_2/w_1$  і  $w_3/w_1$  з негативними енергетичними параметрами  $\lambda_2(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$ , а тому й позитивними температурами втрати стійкості неупорядкованого стану щодо перетворення його у відповідний впорядкований  $T_s = -k_B^{-1} c(1-c) \min \lambda_{\omega}(\mathbf{k})$  (4 — ділянка, де негативними є всі чотири параметри).

негативної енергії змішання в першому координаційному «колі»  $w_1$ .

На рисунках 4.3–4.5 ділянки енергетичної вигідності надструктур одержано порівнянням конфігураційних внутрішніх енергій ( $\Delta U_1$ ,  $\Delta U_2$ ,  $\Delta U_3$ ) відповідних впорядкованих фаз однакової стехіометрії [15, 17, 18, 25]. Ділянки, позначені через 1, 2, 3, відповідають трьом випадкам на рис. 4.3, 4.4, —  $\Delta U_1 < \Delta U_2$  і  $\Delta U_1 < \Delta U_3$ ,  $\Delta U_2 < \Delta U_1$  і  $\Delta U_2 < \Delta U_3$ ,  $\Delta U_3 < \Delta U_1$  і  $\Delta U_3 < \Delta U_2$ , — та двом випадкам на рис. 4.5, —  $\Delta U_1 < \Delta U_3$  або  $\Delta U_3 < \Delta U_1$ , — де  $\Delta U_1$ ,  $\Delta U_2$ ,  $\Delta U_3$  представлено у виразах в табл. 4.3 для (над)структур типу  $CA$ ,  $C_3A$ ,  $C_2A$ . На границях ділянок 1–2, 1–3, 2–3 внутрішні енергії відповідних фаз зрівнюються:  $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ,  $\Delta U_1 = \Delta U_3$ ,  $\Delta U_2 = \Delta U_3$ .

Аналіза моделю для еквіатомового складу показує (рис. 4.3), що певні значення енергій міжатомових взаємодій забезпечують енергетичну вигідність і стабільність не лише для станів складу  $CA$ , в яких легувальні атоми оточені лише сусідами того ж сорту, а й для надструктури типу  $CA$ , в якій домішкові атоми  $A$  оточені одним атомом  $A$  і двома атомами  $C$ . Однак, якщо атом домішки сусідить лише з двома атомами того ж сорту, то надструктура  $CA$  є енергетично невигідною і

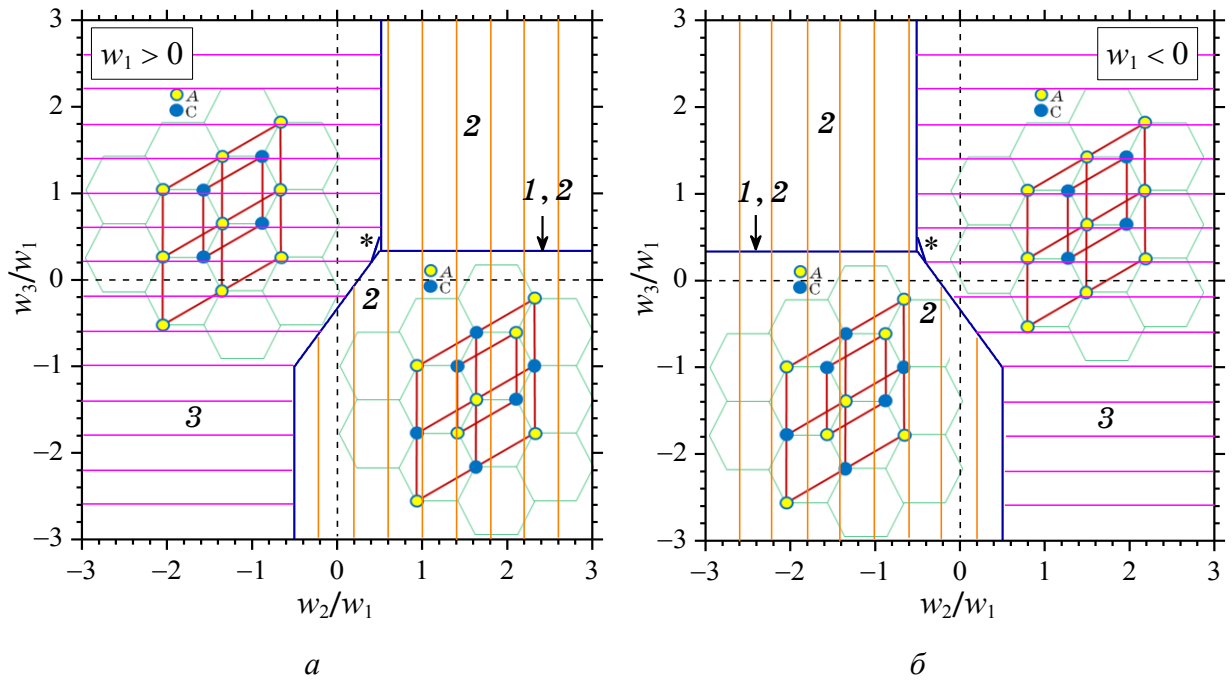


Рисунок 4.3 Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що «забезпечують» низькотемпературну стабільність надструктур заміщення типу СА, які описуються одним параметром далекого порядку та мають різні конфігураційні внутрішні енергії, які, крім  $\lambda_1(\mathbf{0})$ , визначаються лише одним параметром міжатомових взаємодій:  $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$  (1),  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  (2) або  $\lambda_2(\mathbf{0})$  (3). Зірочка «\*» позначає діляночку, якій відповідає надструктура (3), що визначається параметром  $\lambda_2(\mathbf{0})$  і енергетичній вигідності якої «заважає»  $\lambda_2(\mathbf{0}) > 0$ , себто  $T_s = -k_B^{-1}c(1-c)\min\lambda_w(\mathbf{k}) < 0$ .

нестабільною за будь-яких значень енергій взаємодій атомів (за винятком вищезазначеного окремого випадку, коли  $w_3/w_1 = 1/3$ ).

Аналіза моделю для складу  $C_3A$  свідчить (рис. 4.4), що, якщо легувальні атоми А оточені сусідами лише сорту С, надструктури типу  $C_3A$  енергетично вигідніші за довільних і стабільні за певних значень енергій змішання (за винятком обумовленого самим моделю окремого випадку при  $w_3/w_1 = 1/3$ , коли  $\Delta U_1 = \Delta U_2 < \Delta U_3$ ). Проте, якщо хоча б один з найближчих сусідів атомів домішки є теж домішковим, то надструктура типу  $C_3A$  енергетично стає невигідною і нестабільною за будь-яких значень енергій змішання (за винятком вищезазначеного окремого випадку при  $w_3/w_1 = 1/3$ ).

Як видно з рис. 4.5, обидві з передбачених надструктур типу  $C_2A$  енергетично вигідні й стабільні в рамках обраного моделю за певних значень енергій міжатомових взаємодій, взагалі-то ненульових у межах трьох координаційних

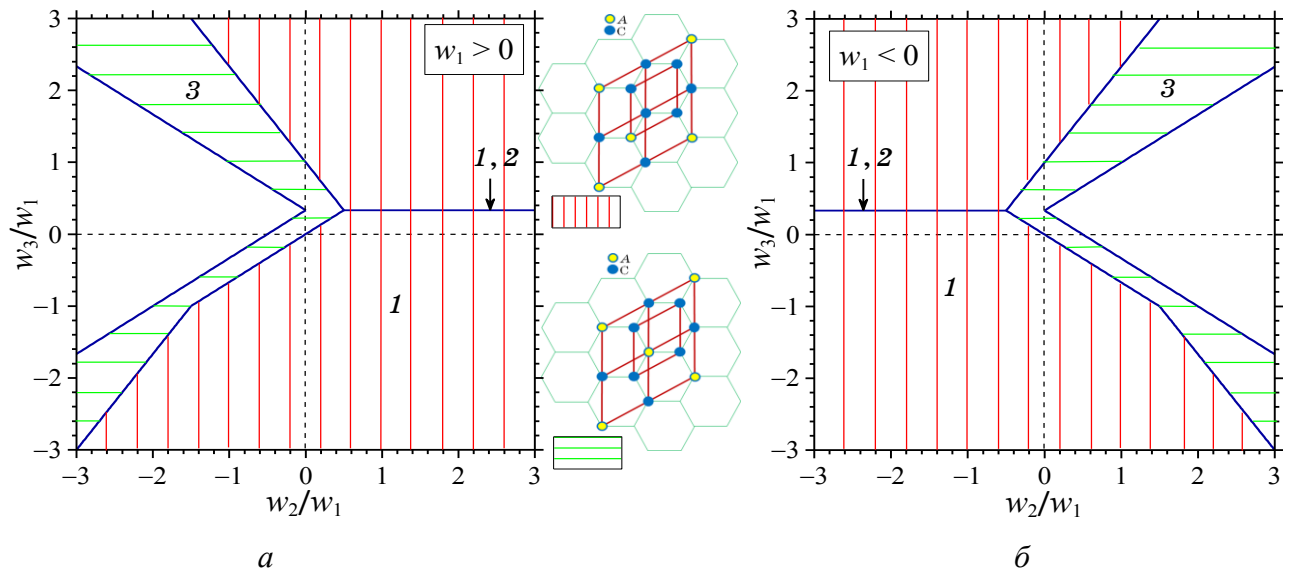


Рисунок 4.4 Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що «забезпечують» низькотемпературну стабільність надструктур заміщення типу  $C_3A$ , які описуються одним (1), двома (2) або трьома (3) параметрами далекого порядку, в рамках моделю, що враховує взаємодію атомів лише в перших трьох координаційних «колах» графенової ґратниці. Незаштрихований ділянки (метастабільності) відповідає надструктура (3), що характеризується трьома параметрами порядку і яка була б найвигіднішою енергетично, проте, на ній  $\lambda_2(\mathbf{k}^M) > 0$ .

«кіл». А в рамках моделю, який враховує взаємодію атомів лише в першому координаційному «колі», жодна з надструктур  $C_2A$  на рис. 4.1, ж, з (як і надструктура  $C_5A$  на рис. 4.1, и) не є можливою (стабільною) за будь-яких значень енергій взаємодій атомів. В такому моделю температура втрати стійкості невпорядкованого стану [15]  $T_s = -k_B^{-1}c(1-c)\min\lambda_\omega(\mathbf{k}^K) = 0$ , оскільки  $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^K) = 0$  (табл. 4.1) і конфігураційна вільна енергія (а тому і (не)стабільність) визначається лише внутрішньопідґратницевими ( $w_2, w_5, w_6, w_{10}$  і т.д.), але не й міжпідґратницевими ( $w_1, w_3, w_4, w_7, w_8, w_9, \dots$ ) енергіями змішання, навіть за ненульових енергій взаємодій у парах атомів з різних підґратниць в цих структурах.

Отже, врахування взаємодії атомів лише в перших трьох координаційних «колах» «забезпечує» стабільність надструктур (на рис. 4.1, в, г, е, з), у яких легувальні атоми заміщення А оточені найближчими сусідами сорту С. Натомість врахування лише таких (надто короткосяжних) взаємодій є неадекватним для виявлення й опису саме стабільних надструктур (рис. 4.1, а і д), в яких деякі з легувальних атомів містяться у найближчих сусідніх вузлах ґратниці. А модель

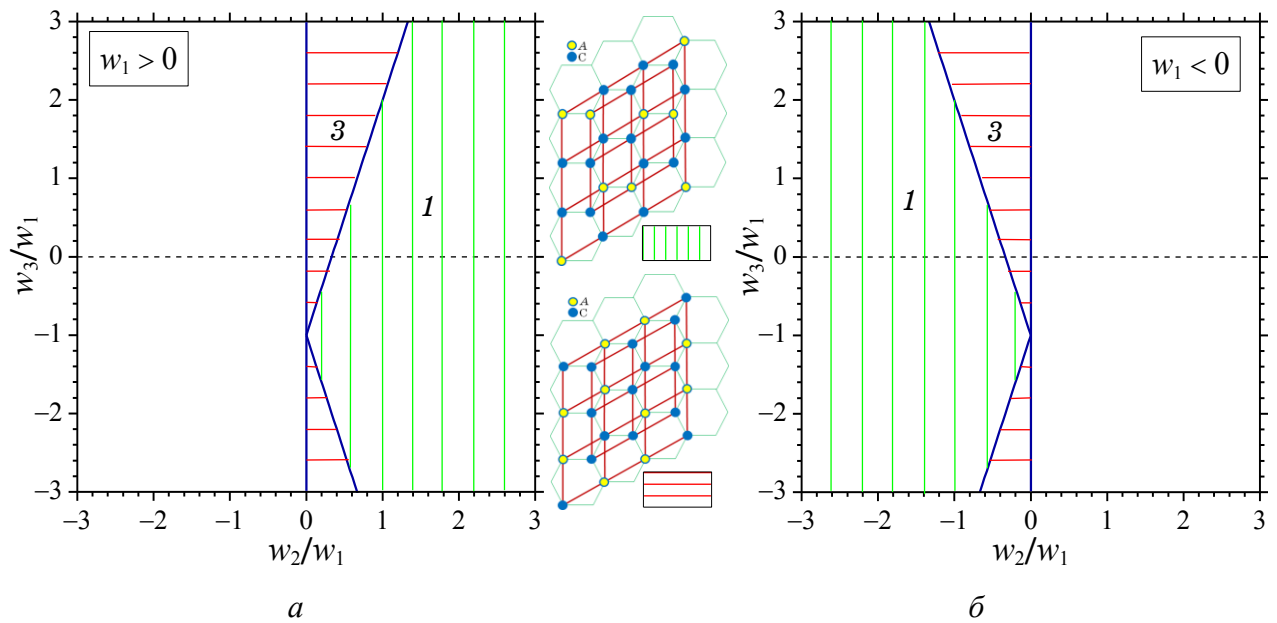


Рисунок 4.5 Те ж саме, що й на попереднім рисунку, але для надструктур заміщення типу  $C_2A$ , які описуються одним (1) або трьома (3) параметрами далекого порядку. Незаштрихованій ділянці (метастабільності) відповідає надструктура (3), що описується трьома параметрами далекого порядку, енергетичній вигідності якої «заважає»  $\lambda_2(\mathbf{k}^K) > 0$ .

взаємодії лише найближчих сусідніх атомів взагалі унеможлиблює передбачення впорядкування за стехіометрії  $1/3$  (як і  $1/6$ ).

Наразі порівняємо ділянки (мета)стабільності, зображені на рис. 4.3–4.5, з ділянками найменших негативних значень параметрів міжатомових взаємодій  $\lambda_2(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}^K) = \lambda_1(\mathbf{k}^K)$  (що характеризують статистичну термодинаміку впорядкування [15]), яких зображено на рис. 4.6; ділянки першого й другого типів подано у площині однакових координат — енергетичних параметрів  $w_2/w_1$  і  $w_3/w_1$ . Легко бачити, що саме «конкуренція» цих параметрів між собою «забезпечує» енергетичну вигідність (стабільність) тієї чи іншої фази, адже саме їх лінійні комбінації визначають внутрішню, а тому й вільну, енергію системи. З порівняння ж рис. 4.6 з рис. 4.3 видно, що ділянки, де найменшими є  $\lambda_2(\mathbf{0})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ , співпадають з ділянками стабільності надструктур з еквіатомовим складом, конфігураційна вільна енергія яких, окрім параметра  $\lambda_1(\mathbf{0})$  (що входить у всі вирази (4.3)–(4.7) та «характеризує» неупорядкований стан змішаної системи), залежить ще лише від одного із зазначених параметрів (тут не береться до уваги ділянка мінімуму параметра  $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$  на рис. 4.6, оскільки еквіатомові

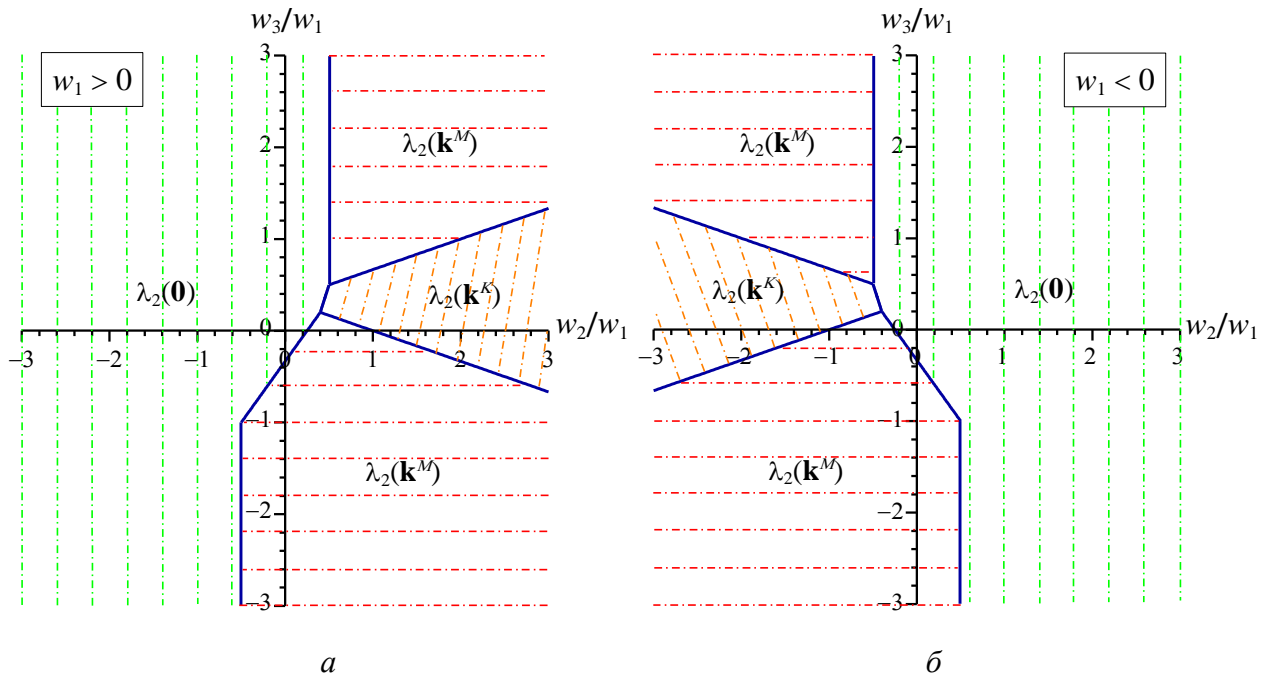


Рисунок 4.6 Ділянки значень відношень енергій змішання ( $w_2/w_1$  і  $w_3/w_1$ ), за яких найменшим негативним є якийсь один з параметрів міжатомових взаємодій:  $\lambda_2(0)$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  чи  $\lambda_2(\mathbf{k}^K) = \lambda_1(\mathbf{k}^K)$ .

надструктури ним не характеризуються).

Отже, для визначення надструктури заміщення на графеновій основі, енергетично найвигіднішої серед тих, що мають однакову (наприклад, еквіатомову) стехіометрію і описуються одним параметром далекого порядку, мінімум певного параметра міжатомових взаємодій із зазначених вище може бути необхідною і достатньою умовами стабільності визначуваної надструктури (при  $T \approx 0$  К). Натомість мінімум якогось одного енергетичного параметра не є ані необхідною, ані достатньою умовою для визначення ділянок стабільності надструктур, що мають однакову стехіометрію, але описуються різними кількостями параметрів далекого порядку.

Ці результати для ґратниці з базисом узгоджуються з твердженнями авторів [17, 18], які вказали на недостатність умови (низькотемпературної) стабільності (над)структур, що запропонував автор [15]. Порівнюючи чисельно визначені ділянки реалізації мінімумів та найменшого значення Фур'є-образу енергій змішання з ділянками стабільності впорядкованих фаз на основі ґратниць Браве, автори [17, 18] показали, що Фур'є-образ енергій змішання не може мати одночасно саме мінімум у всіх тих точках оберненого простору, які відповіда-



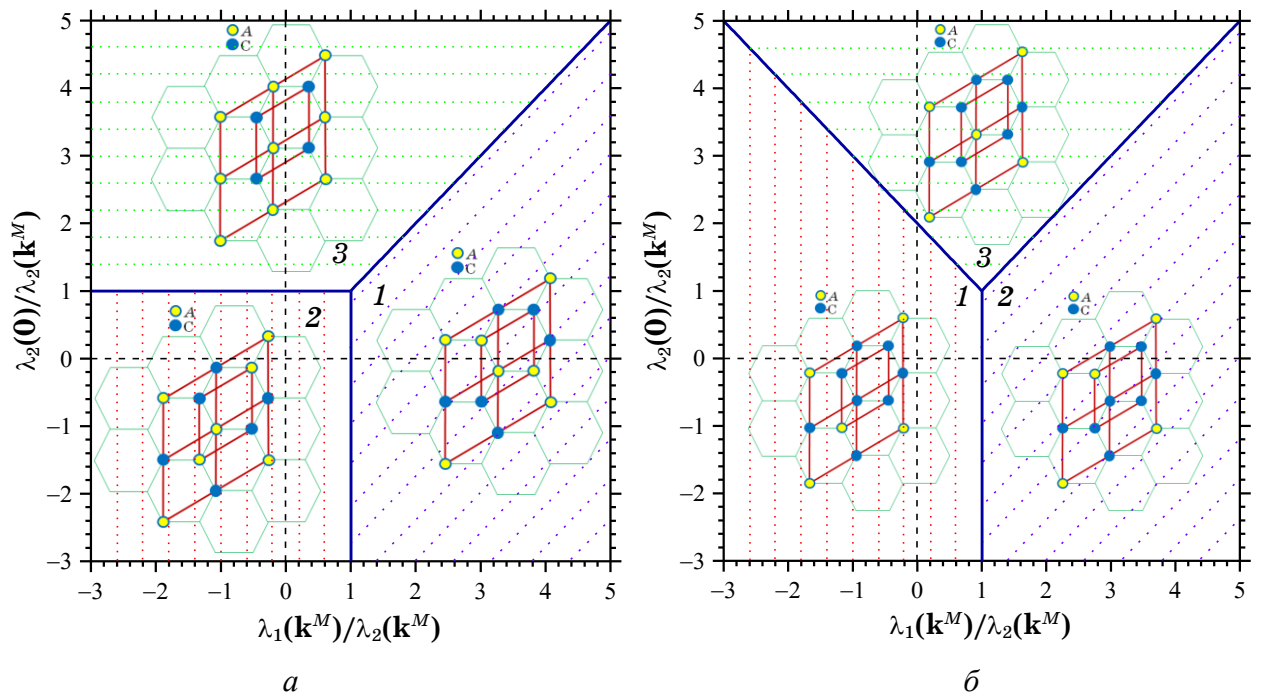


Рисунок 4.7 Діаграми значень параметрів міжатомових взаємодій, за яких (при  $T \approx 0$  К) стабільними є надструктури заміщення типу СА (а) і  $C_3A$  (б). Надструктури СА-типу (а) описуються одним параметром порядку та мають різні конфігураційні внутрішні енергії, які, крім  $\lambda_1(\mathbf{0})$ , визначаються ще лише одним параметром міжатомових взаємодій:  $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$  (1),  $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$  (2) або  $\lambda_2(\mathbf{0})$  (3). Надструктури  $C_3A$ -типу (б) описуються одним (1), двома (2) або трьома (3) параметрами далекого порядку. (Взаємодію атомів враховано в усіх координаційних «колах».)

ють кінцям надструктурних векторів, що утворюють канал фазового перетворення типу безлад–лад, а наведена в [15] умова стабільності (над)структур є однією з необхідних, але не достатньою.

Результати розгляду більш реалістичного моделю, коли врахована взаємодія атомів у всіх координаційних «колах» щільникової ґратниці, містяться на рис. 4.7 і 4.8. Як і для 3D-ГЦП-ґратниці у розділі 2, для впорядкування знак, принаймні, одного з енергетичних параметрів  $\lambda_2(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_1(\mathbf{k})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k})$  ( $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ ), які характеризують статистичну термодинаміку впорядкування, має бути негативним, інакше розподіл атомів лишатиметься невпорядкованим за будь-яких  $T$  і  $c$ . Розрахунки виконано за умови  $\lambda_2(\mathbf{k}) < 0$ , що й надає моделю реалістичності; негативним параметром  $\lambda_2(\mathbf{k})$  визначено зведену температуру  $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k})|$  і точку втрати стійкості щодо впорядкування [15]  $T_s = -k_B^{-1} c(1-c) \min \lambda_2(\mathbf{k})$ , що має бути позитивною.

Як і в рамках моделю з короткосяжними міжатомовими взаємодіями, коли

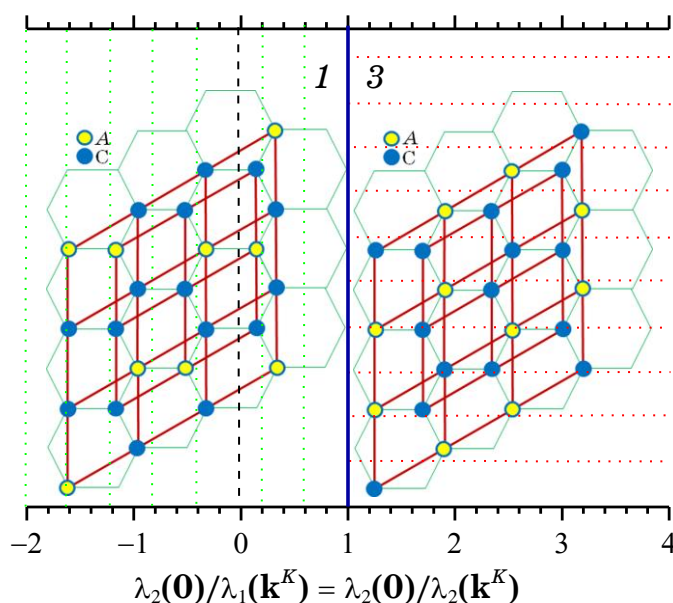


Рисунок 4.8 Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але для надструктур  $C_2A$ , які описуються одним (1) або трьома (3) параметрами далекого порядку.

враховуються взаємодії атомів лише в перших трьох координаційних «колах», в моделю з далекосяжними міжатомовими взаємодіями ділянки низькотемпературної стабільності надструктур одержано порівнянням конфігураційних внутрішніх енергій ( $\Delta U_1$ ,  $\Delta U_2$ ,  $\Delta U_3$ ) впорядкованих фаз однакової стехіометрії. На границях ділянок 1–2, 1–3, 2–3 конфігураційні внутрішні енергії відповідних фаз зрівнюються ( $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ,  $\Delta U_1 = \Delta U_3$ ,  $\Delta U_2 = \Delta U_3$ ), а у «потрійній» точці на рис. 4.7  $\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$ .

Зазначимо, що в моделю з міжатомовими взаємодіями в усіх координаційних «колах» енергетична вигідність однієї з двох можливих надструктур типу  $C_2A$  визначається співвідношенням між двома параметрами:  $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$  ( $= \lambda_1(\mathbf{k}^K)$ ) і  $\lambda_2(\mathbf{0})$  (рис. 4.8). Якщо  $\lambda_2(\mathbf{0}) < \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ , то  $\Delta U_3 < \Delta U_1$ , і тому вигіднішою є надструктура на рис. 4.1, з. А якщо  $\lambda_2(\mathbf{0}) > \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ , то  $\Delta U_3 > \Delta U_1$ , і вигіднішою є надструктура на рис. 4.1, ж.

Як видно з рис. 4.7 і 4.8, врахування далекосяжних міжатомових взаємодій відкриває нові результати порівняно з результатами попередніх моделей з (короткосяжними) взаємодіями атомів лише в першій або навіть в перших трьох координаційних «колах»: будь-яка з передбачених надструктур на рис. 4.1 може бути стабільною за певних («відповідних») значень енергій міжатомових взає-

модій. Легко пересвідчитися, що, оскільки  $\lambda_2(\mathbf{k}) < 0$ , всі зазначені на рис. 4.7 і 4.8 ділянки стабільності надструктур задовольняють її необхідній умові — позитивності температури втрати стійкості неупорядкованого стану системи [15]:  $T_s = -k_B^{-1} c(1-c) \min \lambda_2(\mathbf{k}) > 0$ .

За кожної зі стехіометрій 1/6 і 1/8 можливе лише одне відповідне впорядковане розташування атомів заміщення на вузлах щільникової ґратниці (рис. 4.1,  $\epsilon$  і  $u$ ). Тому за низьких температур низьколеговані структури надструктурних типів  $C_5A$  і  $C_7A$  (на відміну від розглянутих вище (над)структур типу  $C_3A$ ,  $CA$  або  $C_2A$ ) не зазнають «енергетичної конкуренції» з боку структур інших надструктурних типів такого ж складу і є стабільними у всьому просторі значень енергетичних параметрів міжатомових взаємодій, що задовольняють вищезазначеній необхідній умові стабільності (рис. 4.2).

#### 4.1.4 Кінетика релаксації далекого порядку заміщення

Охарактеризуємо кінетику релаксації далекого атомового порядку, розглядаючи випадок обмінного механізму мікродифузії [15, 332–338] при впорядкуванні атомів у твердому розчині заміщення  $C_{1-c}A_c$ , нехтуючи вакансіями у вузлах щільникової ґратниці. Знову застосуємо мікродифузійне рівняння Онсагерового типу [15, 332–338]:

$$\frac{dP_p^\alpha(\mathbf{R}, t)}{dt} \cong -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta=C,A} \sum_{q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}'} c_\alpha c_\beta L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \frac{\delta \Delta F}{\delta P_q^\beta(\mathbf{R}', t)}, \quad (4.3)$$

де  $t$  — поточний час відпалювання,  $\|L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\|$  — матриця кінетичних коефіцієнтів, чий елементи представляють собою ймовірності елементарних обмінно-дифузійних стрибків пари атомів  $\alpha$  і  $\beta$  з вузла  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$   $p$ -ї підґратниці і вузла  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}_q$   $q$ -ї підґратниці відповідно впродовж одиниці часу ( $\alpha, \beta = C, A$ ;  $p, q = 1, 2$ ;  $c_A = c$ ,  $c_C = 1 - c$ ). Такі ймовірності для пар вузлів  $\mathbf{r}$  і  $\mathbf{r}'$  інваріантні щодо трансляцій Браве і залежать лише від різниці трансляційних векторів  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ .

Відмітимо, що кінетичне рівняння (4.3) можна застосовувати і для опису мікродифузії за іншими механізмами, оскільки воно є напівфеноменологічним і в ньому явно не відображено конкретний механізм мікродифузії [15]. Розгляд

будь-якого механізму не потребує зміни вигляду рівняння (4.3), але врахування його буде зводитися до розкриття конкретного змісту коефіцієнтів  $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ , тобто до встановлення зв'язку між  $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  та мікроскопічними характеристиками розчину (висотами енергетичних бар'єрів для атомових стрибків, частотами теплових коливань атомів у вузлах, концентрацією вакансій) та зовнішніми термодинамічними параметрами (температурою, тощо).

Часова еволюція параметрів далекого порядку ( $\eta_\sigma^\infty$ ) заміщення при упорядкуванні графенових (над)структур відображається диференціальними рівняннями в табл. 4.4. Їх виведено за умови збереження в системі числа атомів кожного сорту, за обов'язкового знаходження у кожному вузлі атома С або А, із використанням Онсагерових співвідношень взаємності, з представленням термодинамічної рушійної сили  $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}')$ , як і  $P_p(\mathbf{R})$ , у вигляді суперпозиції статичних концентраційних хвиль, і здійснивши Фур'є-перетвір до обох частин рівняння (4.3). Рівняння в табл. 4.4 можна мнемонічно записати як

$$\frac{d\eta_\sigma^\infty}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^s) \left( \eta_\sigma^\infty \frac{\lambda_\omega(\mathbf{k}^s)}{k_B T} + \ln Z(c, \eta_0^\infty, \eta_1^\infty, \eta_2^\infty) \right), \quad (4.4a)$$

де  $s = \Gamma, M$  чи  $K$ ,  $\tilde{L}(\mathbf{k}^s)$  — Фур'є-компонента певної залежної від концентрації комбінації кінетичних Онсагерових коефіцієнтів  $\{L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ ,

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^s) = \frac{c}{1-c} [\tilde{L}_{11}^{AA}(\mathbf{k}^s) + \tilde{L}_{12}^{AA}(\mathbf{k}^s)] - [\tilde{L}_{11}^{CA}(\mathbf{k}^s) + \tilde{L}_{12}^{CA}(\mathbf{k}^s)], \quad (4.4b)$$

$$\tilde{L}_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}^s) \equiv \sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp(-i\mathbf{k}^s \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')), \quad (4.4b)$$

вирази для  $\lambda_\omega(\mathbf{k}^s)$  див. в табл. 4.1, а ентропійний внесок  $Z = Z(c, \eta_0^\infty, \eta_1^\infty, \eta_2^\infty)$  відповідає підлогаритмічному виразу чи добутку їх двох в табл. 4.4.

Криві на рис. 4.9 є чисельними розв'язками рівнянь типу (4.4a) в термінах зведених часу  $t^* \equiv \tilde{L}(\mathbf{k}^s)t$  і температури  $T^* = k_B T / |\lambda_\omega(\mathbf{k}^s)|$  для впорядкованих систем надструктурних типів, СА, С<sub>3</sub>А і С<sub>7</sub>А (які «генеруються» надструктурними хвильовими векторами  $\mathbf{k}^M$  М-зірки; див. табл. 4.1) за певної зведеної температури  $T^*$  і конкретних, заданих для прикладу, значень параметрів міжатомових взаємодій  $\{\lambda_\omega(\mathbf{k}^M)\}$ . Ці значення  $\{\lambda_\omega(\mathbf{k}^M)\}$  відповідають певній точці (5/6; -5/8) на

діаграмах стабільності надструктур СА і С<sub>3</sub>А на рис. 4.7, *а* і *б* відповідно, яка указує на те, яка саме надструктура є енергетично найвигіднішою (стабільною) серед трьох можливих за даної стехіометрії.

Незважаючи на те, що діаграми стабільності (рис. 4.7) одержано для температури абсолютного нуля, а кінетичні криві (рис. 4.9) — для ненульової температури, легко бачити відповідність між результатами розгляду статистично-

Таблиця 4.4 Рівняння кінетики параметрів далекого порядку графенових (над)структур заміщення.

Структура	Диференційне рівняння
СА (рис. 4.1, <i>а</i> )	$\frac{d\eta_1^I}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \eta_1^I \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta_1^I/2)(1-c + \eta_1^I/2)}{(c - \eta_1^I/2)(1-c - \eta_1^I/2)} \right]$
СА (рис. 4.1, <i>б</i> )	$\frac{d\eta_2^I}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \eta_2^I \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta_2^I/2)(1-c + \eta_2^I/2)}{(c - \eta_2^I/2)(1-c - \eta_2^I/2)} \right]$
СА (рис. 4.1, <i>в</i> )	$\frac{d\eta_0^I}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \eta_0^I \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta_0^I/2)(1-c + \eta_0^I/2)}{(c - \eta_0^I/2)(1-c - \eta_0^I/2)} \right]$
С <sub>3</sub> А (рис. 4.1, <i>з</i> )	$\frac{d\eta_2^I}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^I + \ln \frac{(c + 3\eta_2^I/4)(1-c + \eta_2^I/4)}{(1-c - 3\eta_2^I/4)(c - \eta_2^I/4)} \right]$
С <sub>3</sub> А (рис. 4.1, <i>д</i> )	$\begin{aligned} \frac{d\eta_1^{II}}{dt} &\cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_1^{II} + \ln \frac{(c + \eta_1^{II}/2 + \eta_2^{II}/4)(1-c + \eta_1^{II}/2 - \eta_2^{II}/4)}{(c - \eta_1^{II}/2 + \eta_2^{II}/4)(1-c - \eta_1^{II}/2 - \eta_2^{II}/4)} \right] \\ \frac{d\eta_2^{II}}{dt} &\cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^{II} + \ln \frac{(c + \eta_1^{II}/2 + \eta_2^{II}/4)(c - \eta_1^{II}/2 + \eta_2^{II}/4)(1-c + \eta_2^{II}/4)^2}{(1-c - \eta_1^{II}/2 - \eta_2^{II}/4)(1-c + \eta_1^{II}/2 - \eta_2^{II}/4)(c - \eta_2^{II}/4)^2} \right] \end{aligned}$
С <sub>3</sub> А (рис. 4.1, <i>е</i> )	$\begin{aligned} \frac{d\eta_0^{III}}{dt} &\cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{III} + \ln \frac{(c + (\eta_0^{III} + \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)(c + (\eta_0^{III} - \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)}{(c + (-\eta_0^{III} + \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)(c + (-\eta_0^{III} - \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)} + \right. \\ &\quad \left. + \ln \frac{(1-c - (-\eta_0^{III} + \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)(1-c - (-\eta_0^{III} - \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)}{(1-c - (\eta_0^{III} + \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)(1-c - (\eta_0^{III} - \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)} \right] \\ \frac{d\eta_1^{III}}{dt} &\cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_1^{III} + \ln \frac{(c + (\eta_0^{III} + \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)(c + (-\eta_0^{III} + \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)}{(c + (\eta_0^{III} - \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)(c + (-\eta_0^{III} - \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)} + \right. \\ &\quad \left. + \ln \frac{(1-c - (\eta_0^{III} - \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)(1-c - (-\eta_0^{III} - \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)}{(1-c - (\eta_0^{III} + \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)(1-c - (-\eta_0^{III} + \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)} \right] \\ \frac{d\eta_2^{III}}{dt} &\cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^{III} + \ln \frac{(c + (\eta_0^{III} + \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)(c + (-\eta_0^{III} - \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)}{(c + (\eta_0^{III} - \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)(c + (-\eta_0^{III} + \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)} + \right. \\ &\quad \left. + \ln \frac{(1-c - (\eta_0^{III} - \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)(1-c - (-\eta_0^{III} + \eta_1^{III} - \eta_2^{III})/4)}{(1-c - (\eta_0^{III} + \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)(1-c - (-\eta_0^{III} - \eta_1^{III} + \eta_2^{III})/4)} \right] \end{aligned}$

Таблиця 4.4 (продовження)

Структура	Диференційне рівняння
$C_{7A}$ (рис. 4.1, $\epsilon$ )	$\frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} \right]$ $\frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} \right]$ $\frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)} \right]$
$C_{2A}$ (рис. 4.1, $\kappa$ )	$\frac{d\eta_1^{\text{I}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_1^{\text{I}} + \ln \frac{(c + 2\eta_1^{\text{I}}/3)(1-c + \eta_1^{\text{I}}/3)}{(c - \eta_1^{\text{I}}/3)(1-c - 2\eta_1^{\text{I}}/3)} \right]$
$C_{2A}$ (рис. 4.1, $\zeta$ )	$\frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2} \right]$ $\frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} \right]$ $\frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} \right]$

термодинамічного і кінетичного моделей.

Результати останнього підтверджують попередні; зокрема, у вищевказаній точці діаграм енергетично найвигіднішою є структура, для якої параметер далекого порядку релаксує до свого рівноважного значення, яке є найвищим се-

Таблиця 4.4 (продовження)

Структура	Диференційне рівняння
C <sub>5</sub> A (рис. 4.1, u)	$\frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2} \right]$
	$\frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} \right]$
	$\frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} + \right.$ $\left. + \ln \frac{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} \right]$

ред інших рівноважних, стаціонарних і поточних значень параметрів порядку структур даного складу: на рисунку 4.9, *a* (*б*) найбільшим є  $\eta_2^{\text{I}}$ , відповідно в точці (5/6; -5/8) на рис. 4.7, *a* (*б*) надструктура СА на рис. 4.1, *б* (C<sub>3</sub>A на рис. 4.1, *з*), яка характеризується параметром порядку  $\eta_2^{\text{I}}$ , є найстабільнішою.

Аналогічна ситуація є типовою й у для систем C<sub>2</sub>A і C<sub>5</sub>A (які «генеруються» *K*-зіркою надструктурних хвильових векторів  $\mathbf{k}^K$ ). На рисунку 4.10, *a* найбі-

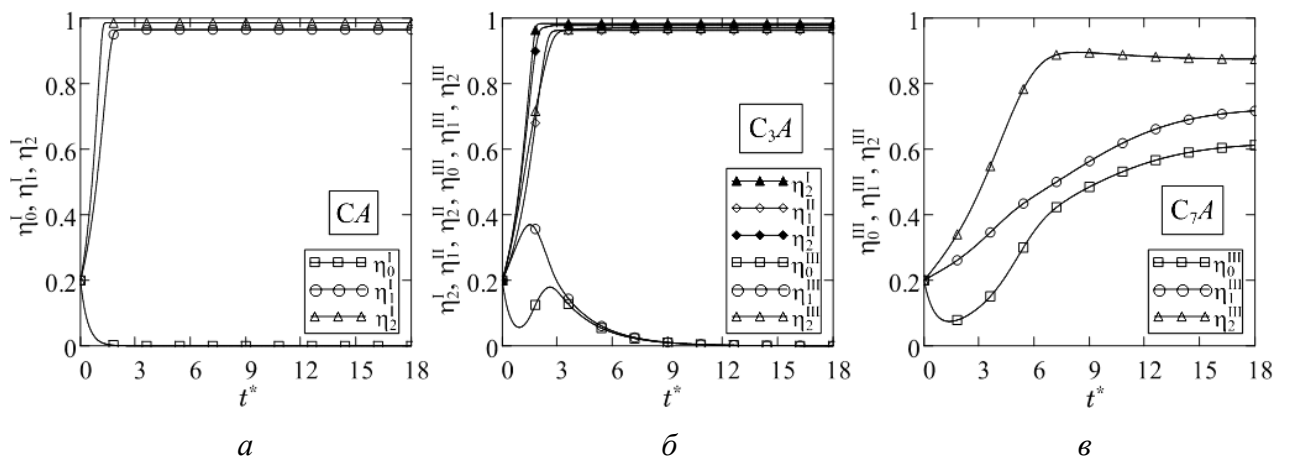


Рисунок 4.9 Часова еволюція параметрів далекого порядку систем типу допованих графенових за певних значень зведеної температури,  $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)| = 0,1$ , і параметрів взаємодій атомів:  $\lambda_1(\mathbf{k}^M) / \lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$ ,  $\lambda_2(\mathbf{0}) / \lambda_2(\mathbf{k}^M) = -5/8$  ( $\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$ ).

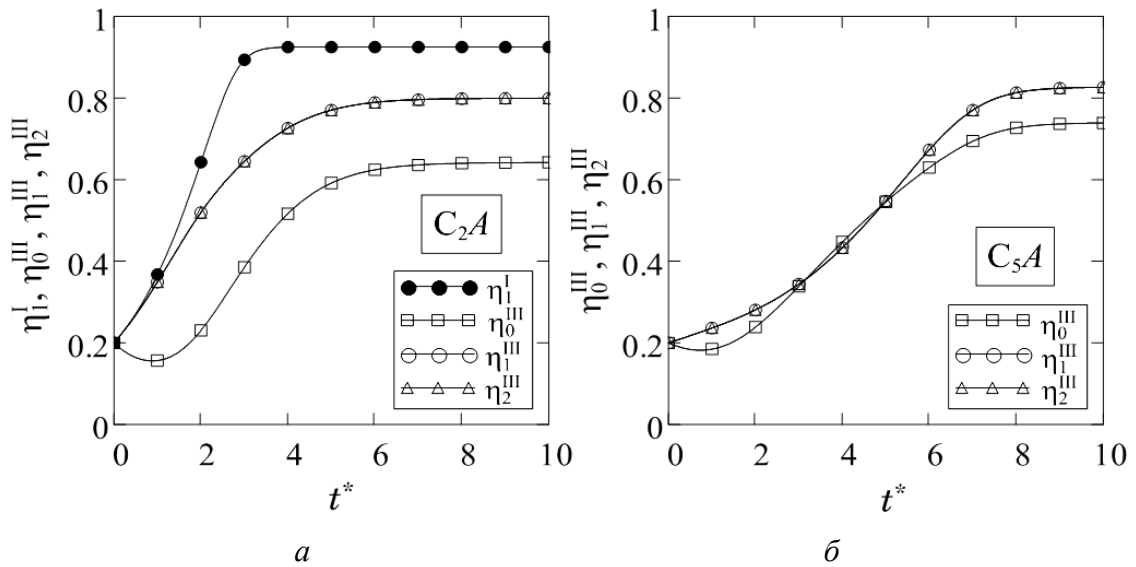


Рисунок 4.10 Теж саме, що й на попередньому рисунку, але для іншого типу допованих графенових систем, де  $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^K)| = 0,14$  ( $\lambda_2(\mathbf{k}^K) = \lambda_1(\mathbf{k}^K) < 0$ ), а  $\lambda_2(0)/\lambda_1(\mathbf{k}^K) = 7/12$ .

льшим параметром далекого порядку є  $\eta_I^I$ , відповідно в точці 7/12 на рис. 4.8 надструктура  $C_2A$  на рис. 4.1, ж, яка характеризується параметром порядку  $\eta_I^I$ , є стабільнішою за свою іншу «конкурентку» —  $C_2A$  на рис. 4.1, з.

Спільним на рис. 4.9 і 4.10 є і те, що параметри далекого порядку для тих структур заміщення, які характеризуються трьома параметрами, можуть релаксувати до своїх рівноважних значень *немонотонно*. Причому немонотонність може мати місце як за різних (рис. 4.9), так і за однакових (рис. 4.10) знаків параметрів міжатомових взаємодій. А релаксувати немонотонно може кожний з трьох параметрів далекого порядку,  $\eta_0^III$ ,  $\eta_I^III$  і  $\eta_2^III$ .

Таку немонотонність деяких кінетичних кривих спричинено наявністю двох підґратниць в графеновій (щільниковій) ґратниці, а точніше, конкуренцією (за значеннями енергій) *внутрішньопідґратницевих* і *міжпідґратницевих* міжатомових взаємодій: перші домінують лише на початковій стадії релаксації, *протидіючи* впорядкуванню, натомість останні домінують на більш далеких часах релаксації й у рівноважному стані, *сприяючи* впорядкуванню. Саме тому деякі кінетичні криві, що містяться на рис. 4.9 і 4.10, спочатку спадають, а потім зростають, виходячи на рівень «насичення» — рівноважного значення параметра далекого порядку.



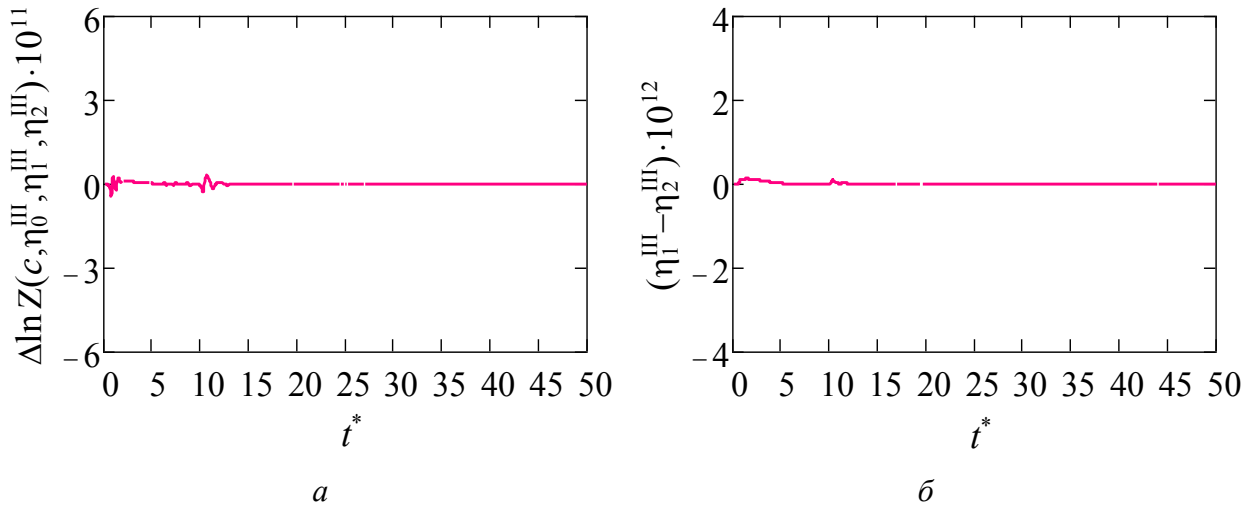


Рисунок 4.11 Часові залежності різниць ентропійних внесків у еволюцію двох (з трьох) параметрів далекого порядку,  $\Delta \ln Z(c, \eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$ , (а) та самих цих параметрів,  $\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}$ , (б) в графеновій структурі  $C_5A$ -типу, де  $\Delta \ln Z(c, \eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$  — різниця логаритмічних частин в кінетичних рівняннях для даної структури (див. табл. 4.4).

Втім, є й відмінність між результатами, яких представлено на рис. 4.9 і 4.10. Як видно з рис. 4.10, кінетичні криві для параметрів порядку  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$  кожної з двох структур  $C_2A$  і  $C_5A$  (практично) співпадають. Це спричинено тим, що, на відміну від (над)структур  $CA$ -,  $C_3A$ - і  $C_7A$ -типу, для яких  $\lambda_1(\mathbf{k}^M) \neq \lambda_2(\mathbf{k}^M)$ , для (над)структур  $C_2A$ - і  $C_5A$ -типу два з трьох параметрів міжатомових взаємодій рівні,  $\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ , завдяки чому є рівними внески від внутрішніх енергій цих систем.

Отже відмінність кінетичних кривих для притаманних графеновим системам  $C_2A$  і  $C_5A$  параметрів далекого порядку  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$  визначається лише відмінністю ентропійних внесків у кінетичний процес, себто різницею логаритмічних частин у відповідних кінетичних рівняннях для тих систем (в табл. 4.3). Часову залежність такої різниці, наприклад, для системи  $C_5A$  подано на рис. 4.11, а. Її мала величина та рівність внесків від внутрішніх енергій спричинюють ще меншу різницю параметрів далекого порядку  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$  в певний момент часу і протягом усього кінетичного процесу, яка, як показує рис. 4.11, б, в рівноважному стані прямує до нуля.

## 4.2 Розчин втілення

### 4.2.1 Міжвузловини графенової ґратниці та взаємодії атомів у них

Позначимо атоми втілення у графеновій (щільниковій) ґратниці через  $X$ , а залишені вакантними позиції для цих атомів у її міжвузловинах — через  $\emptyset$ .

Як видно з рис. 4.12, положення  $\mathbf{r}$  кожного втіленого у міжвузловину атома можна характеризувати сумою двох векторів:  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}$ , де  $\mathbf{R}$  визначає початковий («нульовий») вузол примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться розглядувана міжвузловина, а  $\mathbf{h}$  — її положення відносно «нульового» вузла

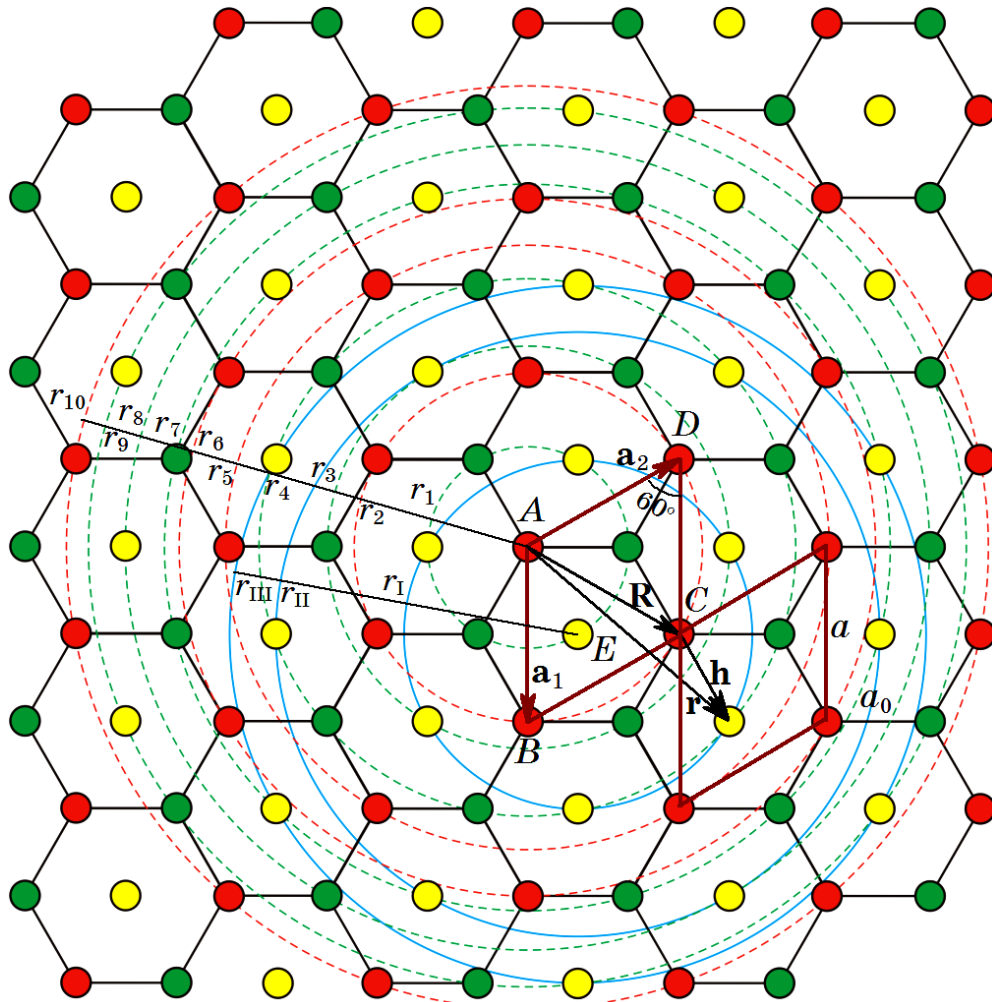


Рисунок 4.12 Взаємне розташування вузлів і міжвузловин (центрів щільників) у щільниковій ґратниці, де  $ABCD$  — примітивна елементарна комірка,  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$  — основні вектори трансляції ґратниці,  $a$  — її основний параметр,  $a_0$  — віддаль між найближчими вузлами. Кола позначають перші 10 вузлових (пунктирні) і 3 міжвузлових (суцільні) координаційних «сфер» («кіл») відносно початку (у вузлі  $A$ ) косокутньої системи координат і міжвузловини  $E$  відповідно.

комірки. Розташування компонентів втілення  $\alpha$  ( $\alpha = X, \emptyset$ ) по міжвузловинах щільникової ґратниці будемо описувати за допомогою одночастинкової функції розподілу  $P(\mathbf{R})$  — ймовірність знаходження атома втілення  $X$  у міжвузловині примітивної елементарної комірки з радіусом-вектором  $\mathbf{R}$  кристалічної ґратниці розчинника (рис. 4.12). Радіус-вектор  $\mathbf{R}$  пов'язаний з основними векторами трансляції  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$ :  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ , де  $n_1, n_2$  — цілі числа.

Якщо радіуси перших десяти вузлових координатних «кіл» щільникової ґратниці на рис. 4.12 становлять  $r_1 = a_0$ ,  $r_2 = \sqrt{3}a_0$ ,  $r_3 = 2a_0$ ,  $r_4 = \sqrt{7}a_0$ ,  $r_5 = 3a_0$ ,  $r_6 = 2\sqrt{3}a_0$ ,  $r_7 = \sqrt{13}a_0$ ,  $r_8 = 4a_0$ ,  $r_9 = \sqrt{19}a_0$ ,  $r_{10} = \sqrt{21}a_0$ , то радіуси перших трьох міжвузлових координатних «кіл» —  $r_I = r_2 = \sqrt{3}a_0$ ,  $r_{II} = r_5 = 3a_0$ ,  $r_{III} = r_6 = 2\sqrt{3}a_0$ , де  $a_0$  є віддаль між найближчими вузлами ґратниці.

Підґратниця міжвузловин (центрів щільників) геометрично еквівалентна кожній з двох взаємно проникних (еквівалентних між собою) гексагональних підґратниць, що утворюють саму щільникову ґратницю. Саме тому радіуси міжвузлових координатних «кіл» ( $r_I, r_{II}, r_{III}, \dots$ ) співпадають з внутрішньопідґратничевими радіусами вузлових координатних «кіл» ( $r_2, r_5, r_6, \dots$  відповідно). Отже, разом з вузлами втілення графенова ґратниця складається з трьох (а не з двох, як без них у попереднім підрозділі) взаємно проникних геометрично еквівалентних гексагональних підґратниць Браве, зміщених одна відносно іншої на певні вектори (рис. 4.12).

Нехай за означенням  $\kappa = N_X/N_{u.c.}$  — відносна концентрація домішки втілення, тобто частка доступних міжвузловин, зайнятих втіленими атомами,  $N_X$  — кількість втілених атомів сорту  $X$ , а  $N_{u.c.}$  — число примітивних елементарних комірок у щільниковій ґратниці, що дорівнює числу зазначених міжвузловин в ній;  $c = N_X/(N_X + N_C)$  — атомовою доля (концентрація) саме домішкових атомів від загальної кількості атомів, де  $N_C$  — кількість атомів Карбону (або ж вузлів за відсутності вакансій).

У наближенні самоузгодженого (зокрема, «середнього») поля [15] для функціоналу вільної (Гельмгольцової) енергії бінарного твердого розчину втілен-

ня на основі щільникової (графенової) ґратниці виділимо конфігураційно-залежну частину й представимо її у вигляді [25, 362]:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}') + \\ + k_B T \sum_{\mathbf{R}} [P(\mathbf{R}) \ln P(\mathbf{R}) + (1 - P(\mathbf{R})) \ln (1 - P(\mathbf{R}))], \quad (4.5)$$

$\Delta U$  — конфігураційно-залежна внутрішня енергія розчину,  $\Delta S$  — конфігураційно-залежна ентропія,  $P(\mathbf{R})$  — ймовірність знаходження атома втілення  $X$  у міжвузловині примітивної елементарної комірки з радіусом-вектором  $\mathbf{R}$  кристалічної ґратниці розчинника (рис. 4.12), а

$$w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv W^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W^{\emptyset\emptyset}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W^{X\emptyset}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (4.6)$$

— енергія змішання компонентів  $X$  і  $\emptyset$  підсистеми втілення, де  $W^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — енергія ефективно парної взаємодії «атомів» сортів  $\alpha$  і  $\beta$  ( $\alpha, \beta = X, \emptyset$ ), що займають міжвузловини у примітивних елементарних комірках з радіусами-векторами  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  відповідно. В рамках конфігураційного моделю [25] обмежимося врахуванням ефективних взаємодій лише пар частинок  $\alpha$ – $\beta$  ( $\alpha, \beta = X, \emptyset$ ) на міжвузловинах і, як вже зазначалося, використаємо наближення самоузгодженого поля. Сутність цих наближень полягає в тому, що «сумарне» внутрішнє поле, яке діє на «атом» у міжвузловині  $\mathbf{R}$  з боку інших атомів (втілених і матричних), замінюється на «самоусереднене» (самоузгоджене) поле, що відображає найбільш ймовірний результат сумарної взаємодії всіх атомів з виділенням за такого їх розподілу, який описується одночастинковою функцією  $P(\mathbf{R})$  і цим же (самоузгодженим) полем створюється [25]. Це «самоусереднене» (самоузгоджене) поле не містить внеску від флюктуацій в просторовому розподілі частинок, тобто як від близьких, так і від далеких міжатомових кореляційних ефектів, і може залежати лише від ступеня координаційного далекого порядку [25].

Для статистично-термодинамічного врахування взаємодії атомів (як матричних, так і втілених) у всіх координаційних «колах» зручно користатися її описом у термінах Фур'є-образів (Фур'є-компонент) енергій змішання [15, 25]:

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')], \quad (4.7)$$

Таблиця 4.5 Вирази для параметрів «сферично»-симетричних міжатомових взаємодій — Фур'є-компонент  $\tilde{w}(\mathbf{k}^s)$  (для надструктурних зірок  $s = \Gamma, M, K$  квазіхвильових векторів  $\mathbf{k}^\Gamma, \mathbf{k}^M, \mathbf{k}^K$  відповідно) енергій змішання компонентів ( $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$ ) на міжвузловинах щільникової ґратниці, та типи надструктур, що можуть «генеруватися»  $\Gamma$ -,  $M$ - або  $K$ -зіркою (рис. 1.3, б).

Зірка	$\mathbf{k}^s$	$\tilde{w}(\mathbf{k}^s)$	Можливі «згенеровані» надструктурні типи
$\Gamma$	$\mathbf{k}^\Gamma = 0$	$6w_I + 6w_{II} + 6w_{III} + \dots$	$C_2X$ ( $c_{st} = 1/3, \kappa_{st} = 1$ )
$M$	$\mathbf{k}^M = \left\{ \frac{1}{2}, 0 \right\}$	$-2w_I - 2w_{II} + 6w_{III} + \dots$	$C_4X$ ( $c_{st} = 1/5, \kappa_{st} = 1/2$ ) $C_8X$ ( $c_{st} = 1/9, \kappa_{st} = 1/4$ )
	$\mathbf{k}^{M'} = \left\{ 0, \frac{1}{2} \right\}$	$-2w_I - 2w_{II} + 6w_{III} + \dots$	
	$\mathbf{k}^{M''} = \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$	$-2w_I - 2w_{II} + 6w_{III} + \dots$	
$K$	$\mathbf{k}^K = \left\{ \frac{2}{3}, -\frac{1}{3} \right\}$	$-3w_I + 6w_{II} - 3w_{III} + \dots$	$C_6X$ ( $c_{st} = 1/7, \kappa_{st} = 1/3$ )
	$\mathbf{k}^{K'} = \left\{ \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right\}$	$-3w_I + 6w_{II} - 3w_{III} + \dots$	

де  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор у двовимірному оберненому просторі (рис. 1.3, б), який «генерує» відповідну двовимірну (над)структуру втілення (у разі далекого впорядкування). Будь-який вектор оберненого простору, в тому числі й надструктурні (табл. 4.5), подамо як  $\mathbf{k} = (k_x; k_y)^T = 2\pi(k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^*) = \{k_1, k_2\}$ , де  $\mathbf{a}_1^*$  і  $\mathbf{a}_2^*$  — основні трансляційні вектори оберненої ґратниці (вдovж напрямків  $[1\ 0]$  і  $[0\ 1]$  у ній відповідно), а  $k_1$  і  $k_2$  — деякі числа. Вектори  $\mathbf{a}_1^*$  і  $\mathbf{a}_2^*$  пов'язані з основним параметром трансляції ґратниці:  $|\mathbf{a}_1^*| = |\mathbf{a}_2^*| = 2/(\sqrt{3}a)$ .

З означення (4.7) в наближенні центрально-симетричних («ізотропних») міжатомових взаємодій втілених атомів маємо наступний вираз для  $\mathbf{k}$ -ї Фур'є-компоненти енергій змішання:

$$\begin{aligned}
 \tilde{w}(\mathbf{k}) \cong & w_I \left[ e^{i2\pi k_1} + e^{i2\pi k_2} + e^{i2\pi(k_1+k_2)} + e^{-i2\pi k_1} + e^{-i2\pi k_2} + e^{-i2\pi(k_1+k_2)} \right] + \\
 & + w_{II} \left[ e^{i2\pi(k_1-k_2)} + e^{i2\pi(2k_1+k_2)} + e^{i2\pi(k_1+2k_2)} + e^{-i2\pi(k_1-k_2)} + e^{-i2\pi(2k_1+k_2)} + e^{-i2\pi(k_1+2k_2)} \right] + \\
 & + w_{III} \left[ e^{i4\pi k_1} + e^{i4\pi k_2} + e^{i2\pi(2k_1+2k_2)} + e^{-i4\pi k_1} + e^{-i4\pi k_2} + e^{-i2\pi(2k_1+2k_2)} \right] + \dots, \quad (4.8)
 \end{aligned}$$

де  $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$  — енергії змішання атомів  $X$  і пустих міжвузловин  $\emptyset$  на відда-

лях, що дорівнюють радіусам 1-го, 2-го, 3-го і т.д. міжвузлових координаційних «кіл» відповідно (рис. 4.12).

Як видно з рис. 1.4, б, нееквівалентним точкам високої симетрії  $M (M', M'')$  і  $K (K')$  відповідають промені «зірок»  $\{\mathbf{k}_{jM}\}$  і  $\{\mathbf{k}_{jK}\}$ , компоненти векторів яких у базисі  $2\pi\mathbf{a}_1^*, 2\pi\mathbf{a}_2^*$  є такими [25]:

$$\mathbf{k}_{1_M} = \pi\mathbf{a}_1^* = \left\{\frac{1}{2}, 0\right\}, \mathbf{k}_{2_M} = \pi\mathbf{a}_2^* = \left\{0, \frac{1}{2}\right\}, \mathbf{k}_{3_M} = \pi(-\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) = \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\};$$

$$\mathbf{k}_{1_K} = 2\pi\left(\frac{2\mathbf{a}_1^*}{3} - \frac{\mathbf{a}_2^*}{3}\right) = \left\{\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}\right\}, \mathbf{k}_{2_K} = 2\pi\left(\frac{\mathbf{a}_1^*}{3} + \frac{\mathbf{a}_2^*}{3}\right) = \left\{\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right\}.$$

Саме ці (надструктурні) хвильові вектори й можуть «генерувати» (над)структури втілення [25] на графеновій основі, які є термодинамічно стійкими щодо антифазних зсувів (чи то подрібнення на антифазні домени). Вирази для Фур'є-компонент енергій змішання для нульового ( $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ ) та ненульових ( $\{\mathbf{k}^M\}$  і  $\{\mathbf{k}^K\}$ ) надструктурних хвильових векторів наведено в табл. 4.5, з якої видно, що

$$\tilde{w}(\mathbf{k}_{1_M}) = \tilde{w}(\mathbf{k}_{2_M}) = \tilde{w}(\mathbf{k}_{3_M}) \equiv \tilde{w}(\mathbf{k}^M), \quad \tilde{w}(\mathbf{k}_{1_K}) = \tilde{w}(\mathbf{k}_{2_K}) \equiv \tilde{w}(\mathbf{k}^K).$$

#### 4.2.2 Статистична термодинаміка надструктур втілення

На рисунку 4.13 зображено чотири з можливих впорядкованих розподілів домішкових атомів  $X$  по міжвузловинах щільникової ґратниці, — центрах її щільників, — у вигляді примітивних елементарних комірок надструктур втілення стійких до антифазних зсувів (або подрібнення на антифазні домени). Кожна примітивна елементарна комірка на рис. 4.13 містить два вузли й одну міжвузловину — центр щільника. Одержані за методом статичних концентраційних хвиль та у наближенні самоузгодженого поля функцій розподілу домішки та конфігураційні вільні енергії (на одну міжвузловину) для всіх надструктур на рис. 4.13 містяться в табл. 4.6.

Цікаво, що якщо всі міжвузловини заповнити атомами домішки  $X$ , себто за її відносної концентрації  $\kappa = \kappa_{st} = 1$ , утвориться надструктура-кластер  $C_2X$  з примітивною елементарною коміркою на рис. 4.13, а і максимальною атомовою часткою легувальної (допувальної) домішки втілення:  $c = c_{st} = 1/3$ .

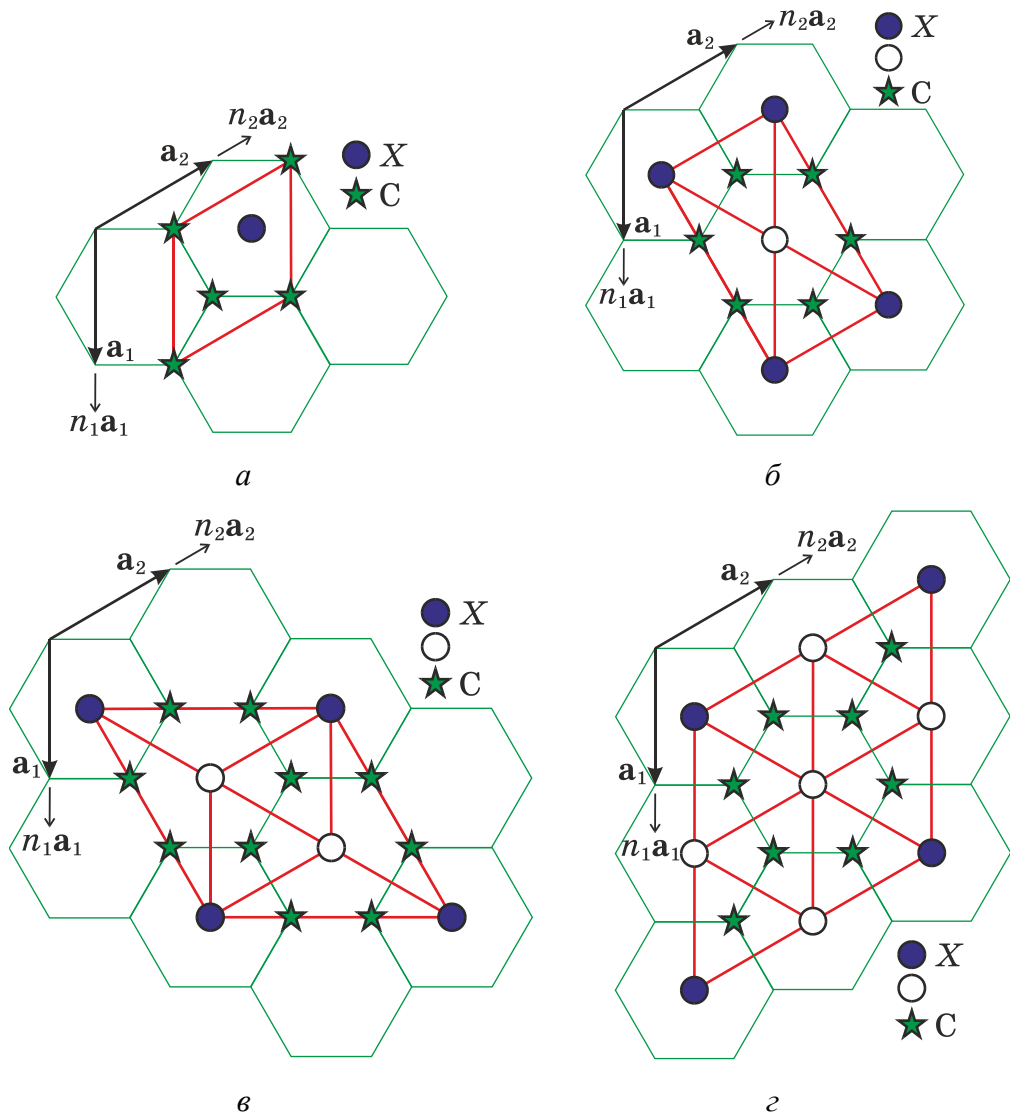


Рисунок 4.13 Примітивні елементарні комірки графенових надструктур втілення (а)  $C_2X$  ( $\kappa_{st} = 1$ , тобто  $c_{st} = 1/3$ ), (б)  $C_4X$  ( $\kappa_{st} = 1/2$ ,  $c_{st} = 1/5$ ), (в)  $C_6X$  ( $\kappa_{st} = 1/3$ ,  $c_{st} = 1/7$ ) і (г)  $C_8X$  ( $\kappa_{st} = 1/4$ ,  $c_{st} = 1/9$ ) на міжвузловинах щільникової ґратниці, де атоми Карбону позначено зірочками, а незаповнені (в надструктурі) міжвузловини —  $\circ$ .

#### 4.2.3 Стабільність надструктур втілення

Із зниженням температури до певного значення (так званої температури абсолютної втрати стійкості [15]) неупорядкований розподіл втілених атомів стає нестійким щодо появи певного порядку в їх розміщенні по міжвузловинах графенової ґратниці, і уможливорюється утворення структури втілення, впорядкованої за певним із зазначених надструктурним типом. Необхідною умовою впорядкування (та й кластеризації) домішкових атомів  $X$  по міжвузловинах графенової ґратниці є позитивність температури втрати стійкості неупорядко-

Таблиця 4.6 Ймовірнісні функції розподілу домішкових атомів  $X$  та питомі конфігураційні вільні енергії для графенових (над)структур втілення, де  $n_1$  і  $n_2 \in \mathbb{Z}$ , а енергетичні параметри  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$  мають вирази, яких наведено в попередній таблиці.

Надструктура	Функція розподілу	Конфігураційна вільна енергія (на один вузол)
$C_2X$ ( $\kappa_{st}=1$ ) (рис. 4.13, а)	$P(\mathbf{R}) = 1$	$\Delta F \cong \frac{1}{2} \tilde{w}(\mathbf{0})$
$C_4X$ ( $\kappa_{st}=1/2$ ) (рис. 4.13, б)	$P(\mathbf{R}) = \kappa + \frac{1}{2} \eta \cos(\pi n_1)$	$\Delta F \cong \frac{1}{2} \kappa^2 \tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{1}{8} \eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}^M) +$ $+ \frac{1}{2} k_B T \left[ \left( \kappa + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left( \kappa + \frac{1}{2} \eta \right) + \left( 1 - \kappa - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left( 1 - \kappa - \frac{1}{2} \eta \right) + \right.$ $\left. + \left( \kappa - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left( \kappa - \frac{1}{2} \eta \right) + \left( 1 - \kappa + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left( 1 - \kappa + \frac{1}{2} \eta \right) \right]$
$C_6X$ ( $\kappa_{st}=1/3$ ) (рис. 4.13, в)	$P(\mathbf{R}) = \kappa +$ $\frac{1}{3} \eta \left[ \cos \left( 2\pi \left( \frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \right.$ $\left. + \cos \left( 2\pi \left( \frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right]$	$\Delta F \cong \frac{1}{2} \kappa^2 \tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{1}{9} \eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}^K) +$ $+ \frac{1}{3} k_B T \left[ \left( \kappa + \frac{2}{3} \eta \right) \ln \left( \kappa + \frac{2}{3} \eta \right) + \left( 1 - \kappa - \frac{2}{3} \eta \right) \ln \left( 1 - \kappa - \frac{2}{3} \eta \right) + \right.$ $\left. + 2 \left( \kappa - \frac{1}{3} \eta \right) \ln \left( \kappa - \frac{1}{3} \eta \right) + 2 \left( 1 - \kappa + \frac{1}{3} \eta \right) \ln \left( 1 - \kappa + \frac{1}{3} \eta \right) \right]$
$C_8X$ ( $\kappa_{st}=1/4$ ) (рис. 4.13, г)	$P(\mathbf{R}) = \kappa + \frac{1}{4} \eta \left[ \cos(\pi n_1) \right.$ $\left. + \cos(\pi n_2) + \cos(\pi(n_1 - n_2)) \right]$	$\Delta F \cong \frac{1}{2} \kappa^2 \tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{3}{32} \eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}^M) +$ $+ \frac{1}{4} k_B T \left[ \left( \kappa + \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left( \kappa + \frac{3}{4} \eta \right) + \left( 1 - \kappa - \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left( 1 - \kappa - \frac{3}{4} \eta \right) + \right.$ $\left. + 3 \left( \kappa - \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left( \kappa - \frac{1}{4} \eta \right) + 3 \left( 1 - \kappa + \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left( 1 - \kappa + \frac{1}{4} \eta \right) \right]$

ваним станом розчину  $C-X$  щодо виникнення далекого порядку даного типу (або ж розшарування) в розподілі атомів  $X$ , що «генерується» зіркою надструктурного (чи то структурного) хвильового вектора  $\mathbf{k}^s \in BZ$  (див. рис. 1.3, б і табл. 4.5):  $T_s = -c(1-c)\tilde{w}(\mathbf{k}^s)/k_B > 0$ , де  $\tilde{w}(\mathbf{k}^s) = \min \tilde{w}(\mathbf{k}^s) < 0$  ( $\mathbf{k} \in BZ$ ) [15]. Ця умова реалізується для певних ділянок значень параметрів міжатомових взаємодій  $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$ , які містяться у виразах для конфігураційної вільної (а саме, внутрішньої) енергії, наведених у попередньому підрозділі.

Як показано в попереднім підрозділі, для високолегованих графенових (над)структур заміщення (зокрема, за певних стехіометрій  $C_3A, C_2A, CA$ ) є можливими декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів легувальних атомів ( $A$ ) по вузлах щільникової ґратниці. Для визначення умов виникнення і низькотемпе-



ратурної стабільності таких надструктур, стійких щодо подрібнення їх на антифазні домени, застосовувалася ще й достатня умова, — мінімальність конфігураційної внутрішньої енергії  $\Delta U|_{T=0\text{ К}}$ , — яка по суті розв'язувала проблему добору найстабільнішої з кількох надструктур одного складу в умовах «енергетичної конкуренції».

Натомість кожна з надструктурних стехіометрій втілення на основі щільникової ґратниці, —  $C_2X$ ,  $C_4X$ ,  $C_6X$ ,  $C_8X$  (як і стехіометрії «низьколегованих» надструктур заміщення  $C_5A$  і  $C_7A$ ), — передбачає лише один впорядкований розподіл втілених у міжвузловини атомів ( $X$ ), як показано на рис. 4.13. Отже, за фіксованого стехіометричного складу «конкуренція» з боку інших за симетрією надструктур того ж складу (з іншими нееквівалентними впорядкованими розподілами домішкових атомів втілення по міжвузловинах, що центрують щільники) відсутня.

Отже, для реалізації певної (над)структури втілення заданої стехіометрії на графеновій основі достатньо (і необхідно) щоб для неї було  $\tilde{w}(\mathbf{k}^s) < 0$ , де  $\tilde{w}(\mathbf{k}^s)$  міститься у виразі для конфігураційної вільної енергії тієї (над)структури. Ділянки від'ємних значень енергетичних параметрів  $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  у термінах значень відношень енергій змішання  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$  подано на рис. 4.14, а ділянки, на яких найменшим від'ємним у порівнянні з двома іншими є якийсь один з тих трьох параметрів, наведено на рис. 4.15. (Як і в першому, в другому випадку до уваги беруться міжатомові взаємодії на віддальх, які не перевищують радіуси перших трьох міжвузлових координаційних «кіл».)

Заштриховані ділянки на рис. 4.15 визначають допустимі значення відношень енергій змішання  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$ , за яких забезпечується найбільша енергетична вигідність (а тому й низькотемпературна стабільність) відповідних (стійких щодо виникнення антифазних зсувів) станів підсистеми втілення з центрально-симетричними та короткосяжними міжатомовими взаємодіями, коли достатньо враховувати взаємодію втілених атомів лише в перших трьох міжвузловинних координаційних «колах», зазначених на рис. 4.12 в розчиннику зі щільниковою ґратницею (тобто з  $w_{IV} = w_V = \dots = 0$ ).

Так, ділянці, позначеній на рис. 4.15 умовно через « $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$ » відповідає

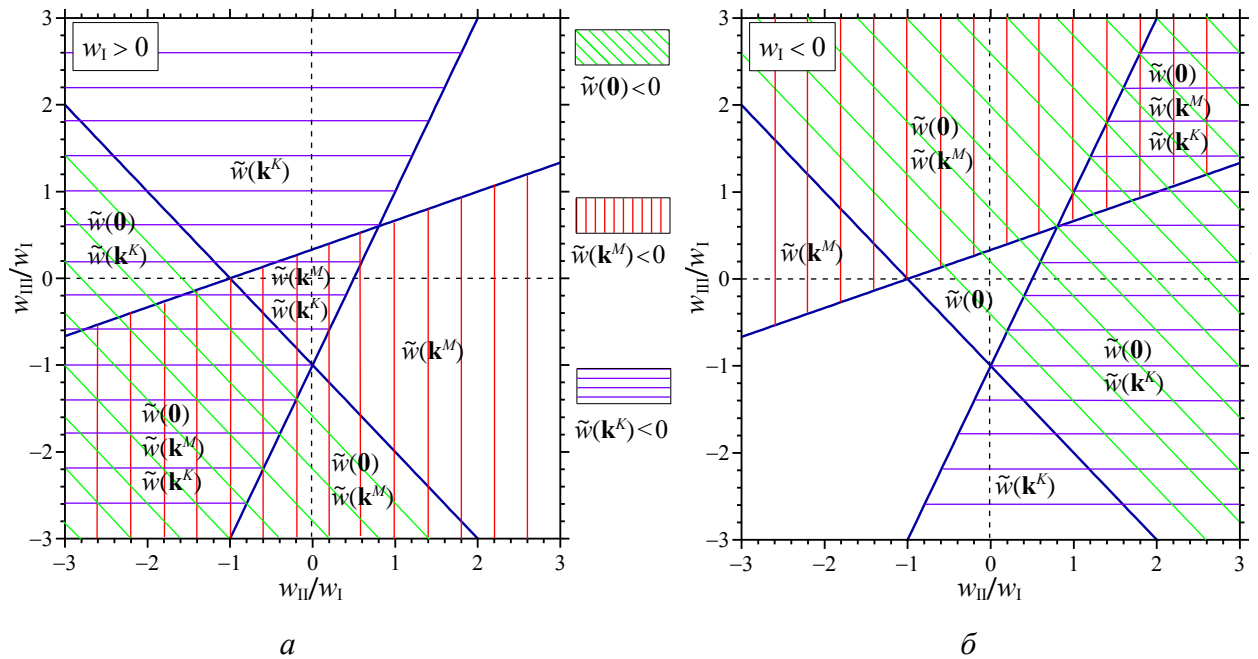


Рисунок 4.14 Ділянки значень відношень енергій змішання  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$ , що «забезпечують» від'ємність енергетичних параметрів  $\tilde{w}(0)$ ,  $\tilde{w}(k^M)$  і  $\tilde{w}(k^K)$ , а тому й позитивність відповідних температур втрати стійкості неупорядкованим станом підсистеми втілення щодо перетворення його у впорядкований (або ж кластеризований):  $T_s = -c(1-c)\tilde{w}(k^s)/k_B > 0$ . Незаштрихована ділянка вказує на неможливість впорядкованого (та й кластеризованого) стану за відповідних їй значень енергій змішання втілених атомів  $X$  і пустих міжвузловин  $\emptyset$  у трьох міжвузловинних координаційних «колах» ( $w_I$ ,  $w_{II}$ ,  $w_{III}$ ), оскільки для неї  $T_s < 0$ .

схильність підсистеми втілених атомів  $X$  до формування стану порядку, що «генерується»  $M$ -зіркою (рис. 1.3, б). Це означає, що значення енергій міжатомових взаємодій з тієї ділянки можуть «забезпечувати» енергетичну вигідність і стабільність (над)структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$  (див. рис. 4.13, б і г; табл. 4.5).

Аналогічно й відповідно до двох інших ділянок « $\tilde{w}(k^K)$ » і « $\tilde{w}(0)$ » на рис. 4.15, в твердому розчині втілення  $C-X$  можуть утворюватися впорядкований розподіл або ж розшарування на кластери атомів  $X$  з «домінантними» концентраційними хвилями, пов'язаними з  $K$ - чи  $\Gamma$ -зіркою (рис. 1.3, б) відповідно. Тобто значення енергій міжатомових взаємодій з ділянок « $\tilde{w}(k^K)$ » і « $\tilde{w}(0)$ » можуть «забезпечувати» енергетичну вигідність і стабільність (над)структури типу  $C_6X$  або надструктури-кластера типу  $C_2X$  відповідно (див. рис. 4.13, а і в; табл. 4.5).

Остання надструктура-кластер взагалі є цікавою не лише тому, що вона «уможлиблюється» екзотичним випадком заповнення усіх міжвузловин. Як видно з рис. 4.15, *а*, при  $w_I > 0$  для неї характерною є обставина, коли енергія змішання у першому міжвузловому координаційному «колі»  $w_I$  поступається за модулем енергіям змішання на інших, більш віддалених «колах»:  $w_{II}$ ,  $w_{III}$ , ... (що здається нереалістичним). Якщо ж  $w_I < 0$ , то, як видно з рис. 4.15, *б*, саме ця надструктура-кластер була б найвигіднішою енергетично серед інших надструктур втілення тієї ж стехіометрії. І це є очікуваним, адже саме при від'ємному значенні енергії змішання в першому міжвузловому координаційному «колі» найближчими міжвузловими сусідами є «атоми» компонентів одного сорту:  $X$  або  $\emptyset$  [363]. Саме  $\Gamma$ -зіркою і «генерується» надструктура-кластер такого типу. (У випадку структур заміщення на графеновій основі (див. попередній підрозділ)  $\Gamma$ -зірка одна або разом з  $M$ - чи  $K$ -зіркою може «генерувати» орієнтаційно впорядковані (над)структури, в яких домішкові атоми заміщення здебільше мі-

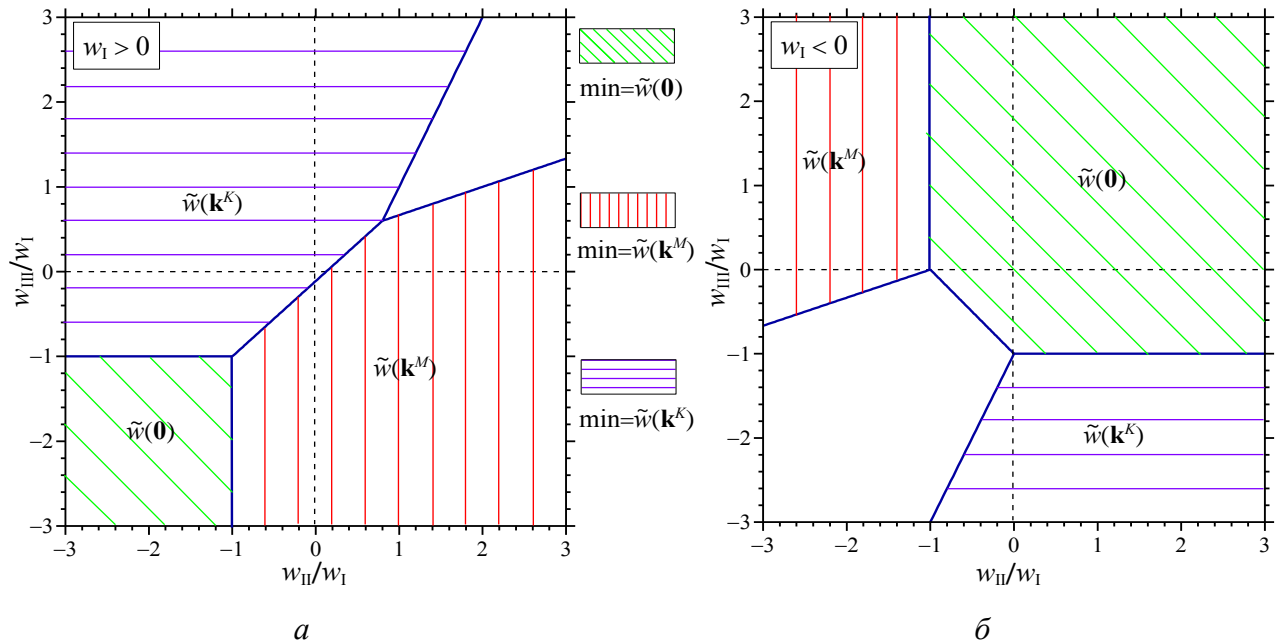


Рисунок 4.15 Ділянки значень відношень енергій змішання  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$ , за яких найменшим негативним є якийсь один з параметрів міжатомових взаємодій:  $\tilde{w}(k^M)$ ,  $\tilde{w}(k^K)$  або  $\tilde{w}(0)$ . Незаштрихована ділянка вказує на неможливість впорядкованого (та й кластеризованого) стану за відповідних їй значень енергій змішання втілених атомів  $X$  і пустих міжвузловин  $\emptyset$  у трьох міжвузлових координаційних «колах» ( $w_I$ ,  $w_{II}$ ,  $w_{III}$ ), оскільки для неї  $T_s < 0$ .

стяться на вузлах лише однієї з двох графенових підґратниць; зокрема, в еквіатомовій надструктурі, яку  $\Gamma$ -зірка «генерує» самостійно, матричні атоми теж займають вузли лише однієї підґратниці.)

Якщо брати до уваги міжатомові взаємодії лише в першому міжвузловому координаційному «колі» і припускати, що  $w_I \neq 0$ , а  $w_{II} = w_{III} = \dots = 0$ , то передбачення утворення певних (над)структур взагалі унеможлиблюється (див. рис. 4.14), а саме: якщо  $w_I > 0$ , то «неможливою» стає надструктура-кластер типу  $C_2X$  (рис. 4.13, *a*); якщо ж  $w_I < 0$ , то «унеможливлюються» (над)структури типу  $C_4X$ ,  $C_6X$  і  $C_8X$  (рис. 4.13, *б–г* відповідно).

#### 4.2.4 Кінетика релаксації далекого порядку втілення

Як і в попереднім підрозділі для твердого розчину заміщення, опис кінетики релаксації далекого порядку при (роз)упорядкуванні розчину втілення  $C_{1-c}X_c$  базується на мікродифузійному рівнянні Онсагерового типу (4.3), в якому кінетичний коефіцієнт  $L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  ( $\alpha, \beta = X, \emptyset$ ) представляє собою ймовірність елементарного одночасного стрибка (обміну місцями) пари «атомів»  $\alpha$ – $\beta$  (компонентів  $X$  і (або)  $\emptyset$ ) з вузлів (точніше, міжвузловин)  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}$  і  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}$  (див. рис. 4.12) відповідно впродовж одиниці часу ( $\kappa_X = \kappa$ ,  $\kappa_{\emptyset} = 1 - \kappa$ ). Такий підхід є придатним й для опису релаксаційної дифузії не лише за обмінного («кільцевого») механізму дифузії компонентів втілення  $X$  і  $\emptyset$  по міжвузловинах щільникової ґратниці, а й за інших дифузійних механізмів в силу напівфеноменологічності Онсагерового рівняння, в якому врахування конкретного механізму мікродифузії зводиться до розкриття змісту коефіцієнтів  $L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  шляхом встановлення зв'язку між ними й мікроскопічними характеристиками розчину та зовнішніми термодинамічними параметрами [15].

В рамках аналогічних до застосованих в попереднім підрозділі для твердого розчину заміщення наближень і припущень одержано (табл. 4.7) диференційні рівняння часової еволюції параметра далекого порядку  $\eta$  втілення для надструктур на рис. 4.13, *б–г* теж набувають мнемонічного вигляду:

Таблиця 4.7 Кінетичні рівняння для параметрів порядку графенових (над)структур втілення.

Надструктура	Диференційне рівняння
$C_4X$ ( $\kappa_{st}=1/2$ ) (рис. 4.13, б)	$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(\kappa + \eta/2)(1-\kappa + \eta/2)}{(\kappa - \eta/2)(1-\kappa - \eta/2)} \right]$
$C_6X$ ( $\kappa_{st}=1/3$ ) (рис. 4.13, в)	$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(\kappa + 2\eta/3)(1-\kappa + \eta/3)}{(\kappa - \eta/3)(1-\kappa - 2\eta/3)} \right]$
$C_8X$ ( $\kappa_{st}=1/4$ ) (рис. 4.13, г)	$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[ \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(\kappa + 3\eta/4)(1-\kappa + \eta/4)}{(\kappa - \eta/4)(1-\kappa - 3\eta/4)} \right]$

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa)\tilde{L}(\mathbf{k}^s) \left( \eta \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^s)}{k_B T} + \ln Z(\kappa, \eta) \right), \quad (4.9a)$$

де  $s = \Gamma, M$  або  $K$ , вирази для  $\tilde{w}(\mathbf{k}^s)$  подані в табл. 4.5, ентропійний внесок  $Z = Z(\kappa, \eta)$  відповідає підлогаритмічному виразу в табл. 4.7, а  $\tilde{L}(\mathbf{k}^s)$  є Фур'є-компонента комбінації кінетичних Онсагерових коефіцієнтів  $\{L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ ,

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^s) = \frac{\kappa}{1-\kappa} \tilde{L}^{XX}(\mathbf{k}^s) - \tilde{L}^{X\emptyset}(\mathbf{k}^s), \quad \tilde{L}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}^s) \equiv \sum_{\mathbf{R}} L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\mathbf{k}^s \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}. \quad (4.9б)$$

Для структур втілення зі стехіометричною відносною концентрацією  $1/2$  і  $1/4$  (типу  $C_4X$  і  $C_8X$ ), що «генеруються» хвильовими векторами  $M$ -зірки, визначи-

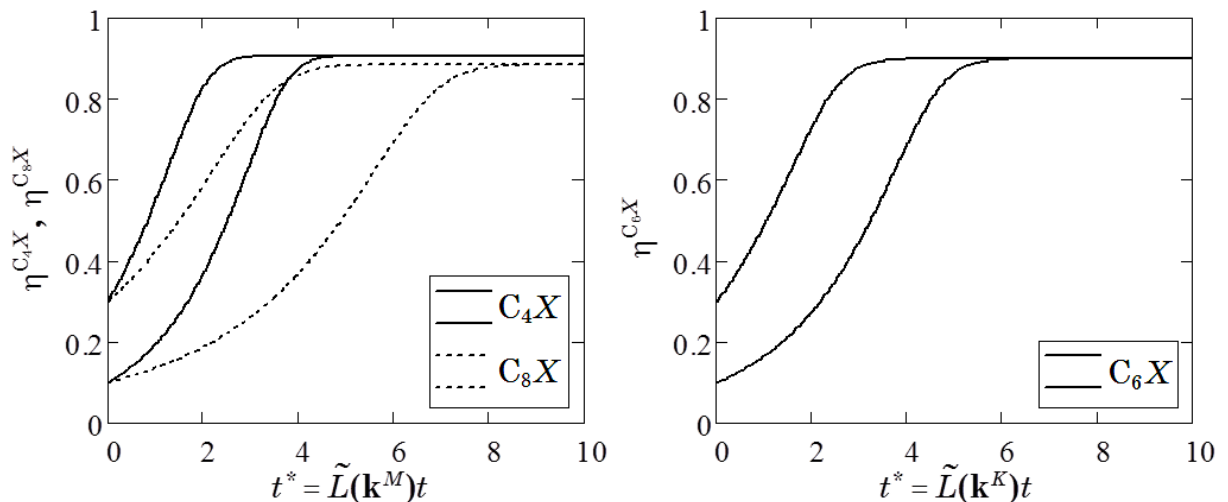


Рисунок 4.16 Часова еволюція параметрів далекого порядку для структур втілення типу  $C_4X$ ,  $C_8X$ ,  $C_6X$  на основі графенової ґратниці за зведеної температури  $T_M^* = T_K^* = 0,15$  і двох різних початкових умов. Абсолютна температура відпалювання  $T$  є однаковою для структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$ , натомість вона є іншою для структур типу  $C_6X$ .

мо зведені температуру й час як  $T_M^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k}^M)|$  і  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$ , а для структури втілення зі стехіометричною відносною концентрацією 1/3 (типу  $C_6X$ ), що «генерується» хвильовими векторами  $K$ -зірки, — як  $T_K^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k}^K)|$  і  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^K)t$ .

У кінетичних рівняннях в табл. 4.7 враховано взаємодію втілених атомів в усіх міжвузлових координаційних «колах». Розв'язки тих рівнянь, яких подано на рис. 4.16, демонструють релаксацію параметрів далекого порядку для структур втілення типу  $C_4X$ ,  $C_8X$ ,  $C_6X$  за зведеної температури  $T_M^* = T_K^* = 0,15$ . (Звісно, відповідна абсолютна температура відпалювання  $T$  для структур, що «генеруються» різними зірками ( $K$  і  $M$ ) надструктурних хвильових векторів, тобто для пар типу  $C_4X$  і  $C_6X$ ,  $C_8X$  і  $C_6X$ , є різною.) Рисунок 4.16 показує як впливає вміст легувальної домішки втілення  $X$  на час релаксації та асимптотично кінцеве («рівноважне») значення параметра далекого порядку: за однакових зведених температур ( $T_M^* = T_K^*$ ) більш високолеговані структури втілення на графеновій основі (як і структури заміщення) мають релаксувати швидше й до більш високого значення параметра далекого порядку, а його початкове значення  $\eta(0)$  ніяким чином не впливає на «рівноважне»  $\eta(t \rightarrow \infty)$ .

Для побудови кінетичних кривих (роз)упорядкування для вищезазначених структур втілення на графеновій основі за однакової абсолютної температури відпалювання  $T$  зручно користатися відношенням зведених температур  $T_M^*$  і  $T_K^*$  та виразами для  $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$  з табл. 4.7:

$$\frac{T_M^*}{T_K^*} = \frac{|\tilde{w}(\mathbf{k}^K)|}{|\tilde{w}(\mathbf{k}^M)|} \cong \frac{|-3 + 6(w_{II}/w_I) - 3(w_{III}/w_I)|}{|-2 - 2(w_{II}/w_I) + 6(w_{III}/w_I)|}, \quad (4.10)$$

де  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$ , зокрема, визначають ділянки від'ємності та мінімумів енергетичних параметрів  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$  на рис. 4.14 і 4.15. Припустимо, що  $w_I$ ,  $w_{II}$ ,  $w_{III}$  є однаковими для різних надструктурних типів:  $C_4X$ ,  $C_6X$  і  $C_8X$ . Тоді, задаючи певні значення відношень  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$  (див. рис. 4.14 і 4.15) та значення зведеної температури, наприклад,  $T_M^*$  для структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$ , з останнього виразу оцінюємо зведену температуру  $T_K^*$  для структури типу  $C_6X$ . Хоча за таких припущень беруться до уваги міжатомові взаємодії на віддаль, які не

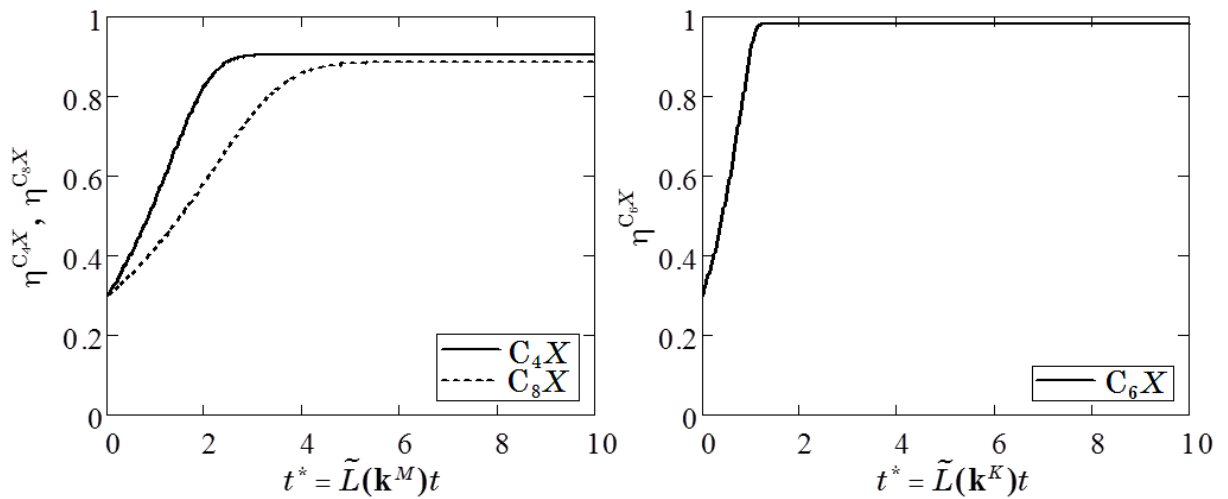


Рисунок 4.17 Те ж саме, що й на рис. 4.16, але за різних зведених температур  $T_M^* = 0,15$  і  $T_K^* = 0,1$ , що відповідає майже однаковій температурі  $T$  всіх трьох структур в моделю взаємодій атомів лише у першому міжвузловому координаційному «колі» ( $w_{II}/w_I = w_{III}/w_I = 0$ ).

перевищують радіуси трьох перших міжвузлових координаційних «кіл», одна-  
че, саме наведене вище співвідношення між зведеними температурами і дозво-  
ляє побудувати кінетичні криві для всіх трьох структур, впорядкованих за ти-  
пом  $C_4X$ ,  $C_8X$ ,  $C_6X$ , приблизно за однакової фіксованої абсолютної температури  
відпалювання  $T$ . Такі криві подано на рис. 4.17–4.19.

Якщо взяти до уваги міжатомові взаємодії лише в *першому* міжвузловому  
координаційному «колі», тобто прийняти, що  $w_I \neq 0$ , а  $w_{II} = w_{III} = \dots = 0$ , то ре-  
зультати такого кінетичного моделю (при заданих  $T_M^* = 0,15$  і  $T_K^* = 0,10$ ) зобра-  
жуються рис. 4.17. З нього видно, що за таких параметрів всі три фази доупоря-  
дковуються, що не суперечить рис. 4.14, *a*, за яким у нульовій точці (при  
 $w_{II}/w_I = w_{III}/w_I = 0$ )  $\tilde{w}(\mathbf{k}^M) < 0$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K) < 0$ , а тому  $T_M^* > 0$  і  $T_K^* > 0$ . Відповідне рівно-  
важне значення параметра далекого порядку для структури  $C_6X$  вище за рівно-  
важні значення параметрів порядку двох інших структур. Цьому сприяє те, що  
саме  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$ , — найменше від'ємне, а тому найбільше за модулем, за таких зна-  
чень  $w_{II}/w_I$  і  $w_{III}/w_I$  (рис. 4.15, *a*), — забезпечує нижчу температуру ( $T_K^* < T_M^*$ ).

Врахування міжатомових взаємодій, крім *першого*, ще й у *другому* міжвуз-  
ловому координаційному «колі» призводить до нових результатів, про що свід-  
чать кінетичні криві на рис. 4.18, побудовані для тієї ж абсолютної температури

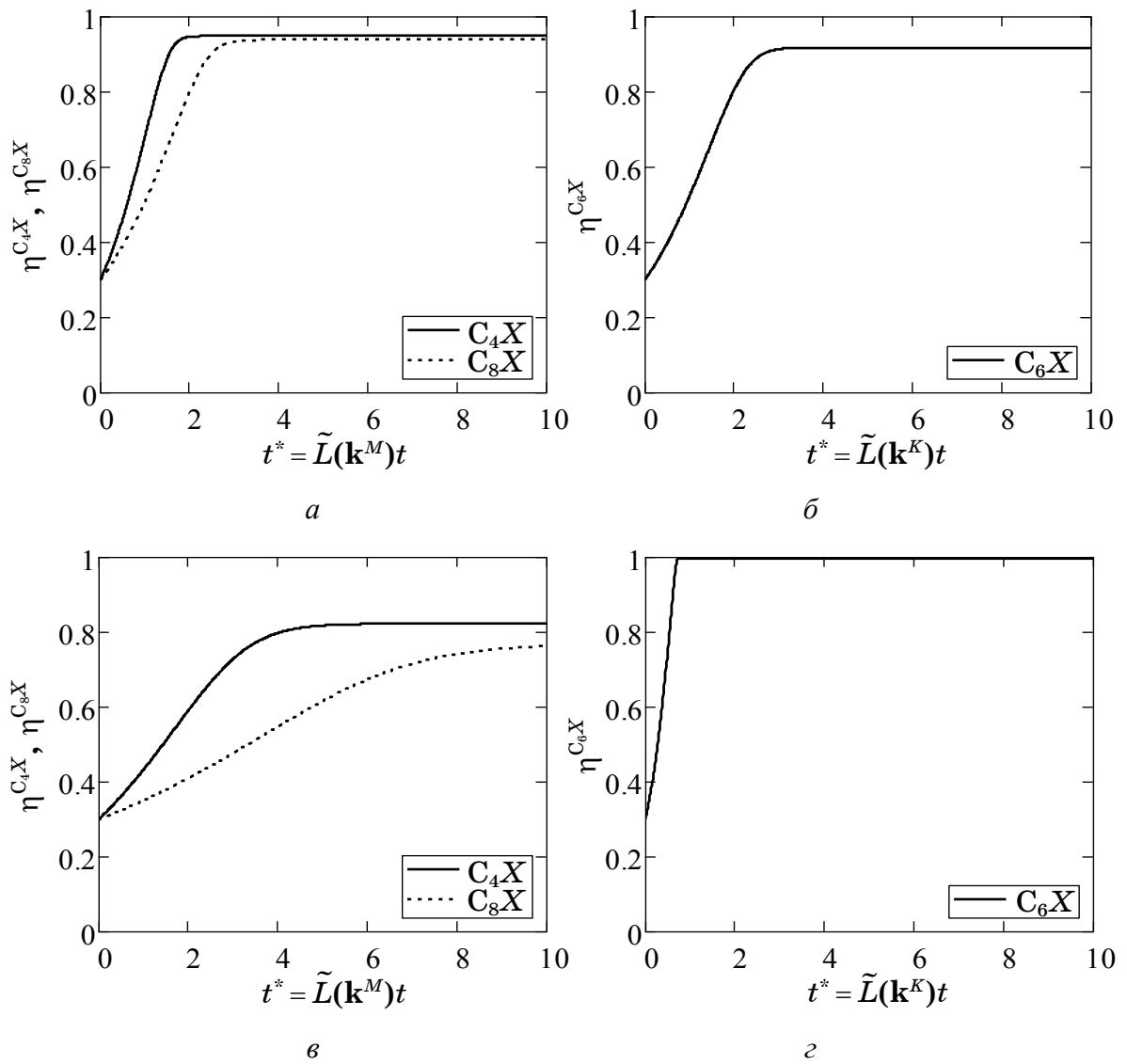


Рисунок 4.18 Те ж саме, що й на рис. 4.17, із врахуванням температури  $T$ , але при врахуванні міжатомових взаємодій, крім першого, ще й у другому міжвузловому координаційному «колі», причому тут:  $w_{II}/w_I = 0,15$ ,  $T_M^* = 0,13$ ,  $T_K^* = 0,143$  (а, б);  $w_{II}/w_I = -0,15$ ,  $T_M^* = 0,176$ ,  $T_K^* = 0,077$  (в, г).

відпалу  $T$ , що і рис. 4.17.

Якщо  $w_{II}/w_I > 0$ , то взаємодії атомів у другому міжвузловому координаційному «колі» *сприяють* впорядкуванню структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$ , понижуючи їх зведену температуру, а тому підвищуючи швидкість зміни параметра далекого порядку і його рівноважне значення, та *протидіють* впорядкуванню структури типу  $C_6X$ , підвищуючи її зведену температуру, а тому понижуючи швидкість зміни параметра порядку і його рівноважне значення (рис. 4.18, а, б). Якщо ж  $w_{II}/w_I < 0$ , то обставини змінюються навпаки: міжатомові взаємодії у другому «колі» *протидіють* впорядкуванню структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$  та *сприяють* впо-



рядкуванню структури типу  $C_6X$  (див. рис. 4.18, в, з). Задані на рис. 4.18 значення  $w_{II}/w_I$  належать відповідній ділянці на рис. 4.14, а у випадку  $w_I > 0$ . Це означає, що додатна (від'ємна) енергія змішання в другому міжвузловому координаційному «колі»  $w_{II}$  сприяє (протидіє) впорядкуванню структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$  та протидіє (сприяє) впорядкуванню структури типу  $C_6X$ .

Порівнюючи кінетичні криві на рис. 4.19 з тими, що на рис. 4.18, бачимо, що врахування міжатомових взаємодій ще й у третьому міжвузловому координаційному «колі» (поряд з першими двома) впливає на впорядкування аналогічним чином, як і їх врахування в другому «колі».

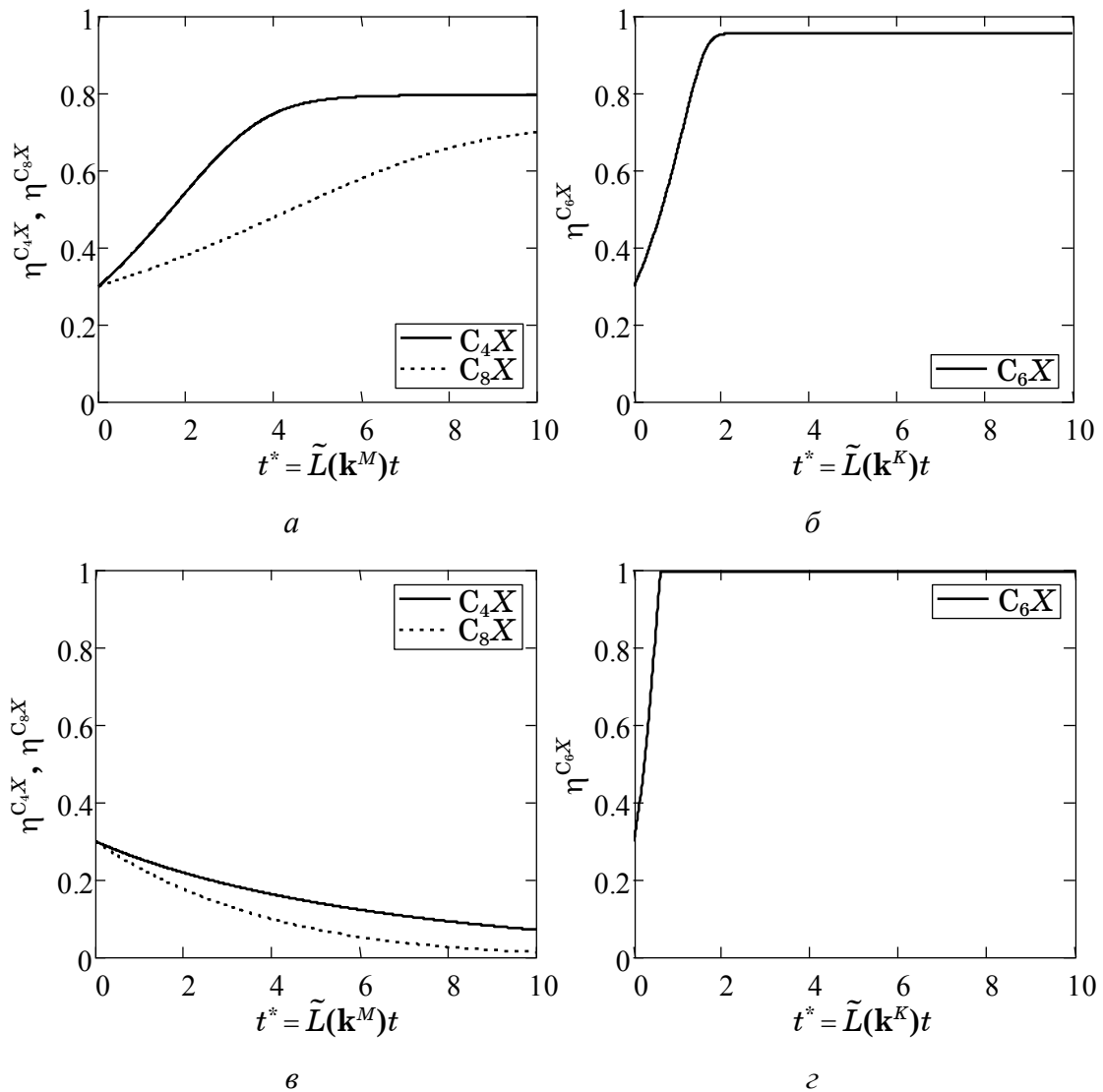


Рисунок 4.19 Те ж саме, що й на рис. 4.18 (за тієї ж температури  $T$ ), але із врахуванням взаємодій атомів ще й у третьому міжвузловинному координаційному «колі»:  $w_{II}/w_I = 0,15$ ,  $w_{III}/w_I = 0,11$ ,  $T_M^* = 0,183$ ,  $T_K^* = 0,123$  (а, б);  $w_{II}/w_I = -0,15$ ,  $w_{III}/w_I = 0,11$ ,  $T_M^* = 0,288$ ,  $T_K^* = 0,071$  (в, з).

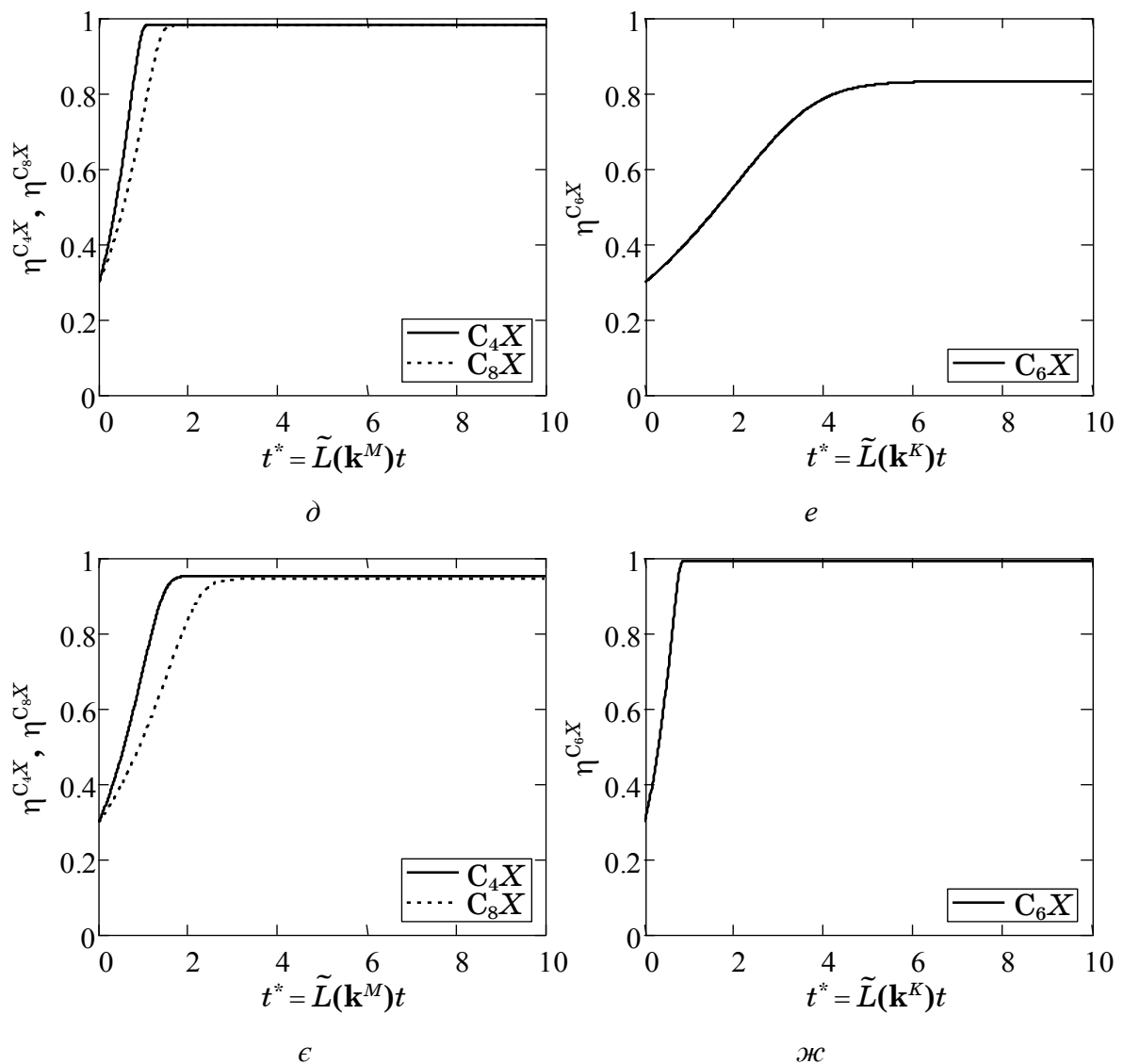


Рисунок 4.19 (продовження)  $w_{II}/w_I=0,15$ ,  $w_{III}/w_I=-0,11$ ,  $T_M^*=0,101$ ,  $T_K^*=0,169$  ( $\delta$ ,  $\epsilon$ );  $w_{II}/w_I=-0,15$ ,  $w_{III}/w_I=-0,11$ ,  $T_M^*=0,127$ ,  $T_K^*=0,084$  ( $\epsilon$ ,  $\text{ж}$ ).

Якщо  $w_{III}/w_I > 0$ , то  $w_{III}$  *протидіє* впорядкуванню структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$ , підвищуючи їх зведену температуру, а тому понижуючи швидкість зміни параметра порядку і його рівноважне значення (рис. 4.19, *а*, *в*), та *сприяє* впорядкуванню структури типу  $C_6X$ , понижуючи її зведену температуру й підвищуючи швидкість зміни параметра далекого порядку і його рівноважне значення (рис. 4.19, *б*, *г*).

Якщо ж  $w_{III}/w_I < 0$ , то, навпаки,  $w_{III}$  *сприяє* впорядкуванню структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$  (рис. 4.19, *д*, *є*) та *протидіє* впорядкуванню структури типу  $C_6X$  (рис. 4.19, *е*, *ж*). Задані на рис. 4.19 значення  $w_{III}/w_I$  належать відповідній ділянці на рис. 4.14, *а* у випадку  $w_I > 0$ .

Таким чином, *додатна (від'ємна)* енергія змішання в *третьому* міжвузловому координаційному «колі»  $w_{III}$  *протидіє (сприяє)* впорядкуванню структур типу  $C_4X$  і  $C_8X$  та *сприяє (протидіє)* впорядкуванню структури типу  $C_6X$ .

Ясно, що внесок від взаємодії домішкових атомів і в інших (як в першій, так і в більш віддалених за третю) міжвузлових координаційних «колах», який визначається енергіями змішання  $w_I, w_{IV}, w_V, w_{VI}$  і т.д., впливає на атомове впорядкування аналогічним чином: *сприяючи* чи *протидіючи* йому залежно від *знаку* останніх. Так, *додатна (від'ємна)* енергія змішання в *першому* міжвузловому координаційному «колі» *сприяє (протидіє)* впорядкуванню структур типу  $C_4X, C_8X, C_6X$ .

Такий «вплив» енергій змішання атомів на різних віддальях (від найближчих сусідніх до найвіддаленіших один від одного) легко зрозуміти, якщо звернути увагу на вирази для функцій  $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$  в табл. 4.5. Енергії змішання  $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$  входять до виразів для тих функцій з різними знаками, проте лише ті з величин  $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$  «*сприяють*» упорядкуванню, які *понижують* значення тих (від'ємних) функцій, забезпечуючи поглиблення їх мінімуму [15], що в свою чергу сприяє мінімізації конфігураційної внутрішньої енергії певної фази (див. вирази для  $\Delta F$  в табл. 4.6).

Отже, якщо внесок від взаємодії атомів втілення у певному координаційному «колі» *понижує* значення Фур'є-компоненти їх енергій змішання, з урахуванням *знаку* перед ним у її виразі (див. табл. 4.5), то він *сприяє* атомовому впорядкуванню, а інакше — *протидіє* йому, впливаючи відповідним чином на температури фазових перетворень безлад–лад, які за симетрією для розглянутих структур, що «генеруються» надструктурними хвильовими векторами  $\mathbf{k}^M$  чи  $\mathbf{k}^K$ , мають бути *фазовими перетвореннями першого роду*. Тому врахування міжатомових взаємодій і в більш віддалених координаційних «колах» є вагомим для адекватного опису статистичної термодинаміки зазначених структур.

На закінчення підрозділу зазначимо, що, оскільки кожна з розглянутих структур втілення описується одним параметром далекого порядку, кінетичні криві на рис. 4.16–4.19 монотонні й не зазнають впливу конкуренції різних каналів упорядкування (як для структур заміщення у попередньому підрозділі).

### 4.3 Порівняння енергетичної вигідності надструктур заміщення та втілення однакового складу

В першому підрозділі даного розділу досліджувалися можливі надструктури заміщення на основі графенової (щільникової) ґратниці, а саме, типу:  $SA$  (стехіометрія  $1/2$ ),  $C_2A$  (стехіометрія  $1/3$ ),  $C_3A$  (стехіометрія  $1/4$ ),  $C_5A$  (стехіометрія  $1/6$ ) і  $C_7A$  (стехіометрія  $1/8$ ), де  $A$  — легувальна (допувальна) домішка заміщення. В другому ж підрозділі цього розділу розглянуто можливі надструктури втілення на основі тієї ж ґратниці, а саме, типу:  $C_2X$  (стехіометрія  $1/3$ , що відповідає максимально можливій атомовій концентрації домішки втілення),  $C_4X$  (стехіометрія  $1/5$ ),  $C_6X$  (стехіометрія  $1/7$ ) та  $C_8X$  (стехіометрія  $1/9$ ), де  $X$  — допувальна домішка втілення. Наразі постає питання про те, яка надструктура (конфігурація атомів) є енергетично вигіднішою (при  $0\text{ K}$ ) за фіксованої стехіометричної атомової концентрації легувальної домішки та інших рівних умов: заміщення чи втілення. Іншими словами, який атомовий лад домішки (при  $0\text{ K}$ ) енергетично вигідніший за певного складу та за інших рівних умов: на вузлах чи на міжвузловинах (центрах щільників) графенової ґратниці? З вищезазначених стехіометричних складів лише за стехіометрії  $1/3$  можливі надструктури заміщення і втілення (при  $0\text{ K}$ ); тому саме цей випадок і розглядається.

На рисунках 4.1, *ж*, з і 4.13, *а* подано примітивні елементарні комірки надструктур заміщення (типу  $C_2A$ ) і втілення (типу  $C_2X$ ) на вузлах і міжвузловинах щільникової ґратниці відповідно з однаковими атомовими долями ( $c_{st}=1/3$ ) легувальних (допувальних) домішок ( $A$  і  $X$ ).

За низьких  $T$  ( $\cong 0\text{ K}$ ), коли всі параметри далекого порядку дорівнюють майже 1, конфігураційні частини питомих внутрішніх енергій надструктур заміщення  $C_2A$  типу на рис. 4.1, *ж* і з мають відповідно вигляд (див. табл. 4.3):

$$U_1 \cong E_{\text{disorder}}^{C_2A} + (1/18)[\lambda_1(\mathbf{0}) + 2\lambda_2(\mathbf{k}^K)], \quad (4.11)$$

$$U_3 \cong E_{\text{disorder}}^{C_2A} + (1/18)[\lambda_1(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{k}^K)], \quad (4.12)$$

де  $E_{\text{disorder}}^{C_2A}$  включає питому внутрішню енергію «розчину»  $N_C$  атомів  $C$  і  $N_C/2$  вакансій на вузлах щільникової ґратниці при  $0\text{ K}$ , а також питому роботу з уве-

дення в ці вакансії  $N_A = N_C/2$  домішкових атомів заміщення  $A$ , а параметри міжатомових взаємодій  $\lambda_1(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{0})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$  виражаються через  $w_1, w_2, w_3, \dots$  — центрально-симетричні (за припущенням) енергії змішання атомів заміщення  $A$  і  $C$  на 1-му, 2-му, 3-му і т.д. вузлових координаційних «колах» (яких зображено на рис. 4.12):

$$\lambda_1(\mathbf{0}) \cong 6w_2 + 6w_5 + 6w_6 + |3w_1 + 3w_3 + 6w_4 + \dots| + \dots, \quad (4.13a)$$

$$\lambda_2(\mathbf{0}) \cong 6w_2 + 6w_5 + 6w_6 - |3w_1 + 3w_3 + 6w_4 + \dots| + \dots, \quad (4.13б)$$

$$\lambda_2(\mathbf{k}^K) \cong -3w_2 + 6w_5 - 3w_6 + \dots \quad (4.13в)$$

Конфігураційна питома внутрішня енергія (на одну міжвузловину) надструктури-кластера втілення  $C_2X$  (рис. 4.13,  $a$ ) —

$$U \cong E_{\text{disorder}}^{C_2X} + \tilde{w}(\mathbf{0})/2, \quad (4.14)$$

де  $E_{\text{disorder}}^{C_2X}$  включає питому внутрішню енергію графенової ґратниці з  $N_C$  атомів  $C$  у вузлах при  $0\text{ K}$ , а також питому роботу з гіпотетичного уведення в її міжвузля (центри щільників)  $N_X = N_C/2$  домішкових атомів втілення  $X$ , а параметер міжатомових взаємодій  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  виражається через центрально-симетричні (за припущенням) енергії «змішання» «атомів» втілення  $X$  і  $\emptyset$  на I-й, II-й, III-й і т.д. міжвузлових координаційних «колах» (рис. 4.12)  $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$ :

$$\tilde{w}(\mathbf{0}) \cong 6w_I + 6w_{II} + 6w_{III} + \dots \quad (4.15)$$

Отже, якщо  $U < U_1$  і  $U < U_3$ , що відповідає нерівності виразів із енергетичних параметрів  $w(\mathbf{0}) < [\lambda_1(\mathbf{0}) + 2\lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$  і  $w(\mathbf{0}) < [\lambda_1(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$  (за «гіпотетичної» умови, що хоча б грубо  $E_{\text{disorder}}^{C_2A} \cong E_{\text{disorder}}^{C_2X}$ ), то за стехіометричної атомової долі домішки  $1/3$  надструктура втілення є енергетично вигіднішою, аніж зазначені надструктури заміщення (за інших рівних умов): домішковим атомам умовно вигідніше посідати у міжвузловини ґратниці. Натомість, якщо навпаки  $U > U_1$  або  $U > U_3$ , що відповідає нерівностям  $\tilde{w}(\mathbf{0}) > [\lambda_1(\mathbf{0}) + 2\lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0}) > [\lambda_1(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$  (за тієї ж «гіпотетичної» умови, що принаймні грубо  $E_{\text{disorder}}^{C_2A} \cong E_{\text{disorder}}^{C_2X}$ ), то енергетично вигіднішою є відповідна графенова надструктура заміщення, аніж зазначена надструктура втілення (за інших рівних

умов): домішковим атомам умовно вигідніше замінювати вузли щільникової ґратниці.

Тепер обмежимося врахуванням міжатомових взаємодій лише в перших шістьох вузлових координаційних «колах» і перших трьох міжвузлових координаційних «колах», оцінюючи енергетику надструктур заміщення та втілення  $C_{2A}$ - і  $C_{2X}$ -типу відповідно. Тоді, за певних припущень (насамперед, нехтуючи різницею між  $E_{\text{disorder}}^{C_2A}$  і  $E_{\text{disorder}}^{C_2X}$ , а також деформаційними взаємодіями домішкових атомів), виявляється можливим грубо оцінити значення відношень відповідних енергій змішання на певних координаційних «колах», за яких домішковим атомам енергетично вигідніше замінювати вузли чи втілюватися у міжвузловини щільникової ґратниці. Враховуючи, що міжвузловинна підґратниця і кожна з двох вузлових підґратниць щільникової ґратниці геометрично однакові (рис. 4.12), а тому радіуси міжвузлових координаційних «кіл» співпадають за величиною з відповідними радіусами внутрішньопідґратницевих вузлових координаційних «кіл», а саме,  $r_I = r_2$ ,  $r_{II} = r_5$ ,  $r_{III} = r_6$ , то в наближенні центрально-

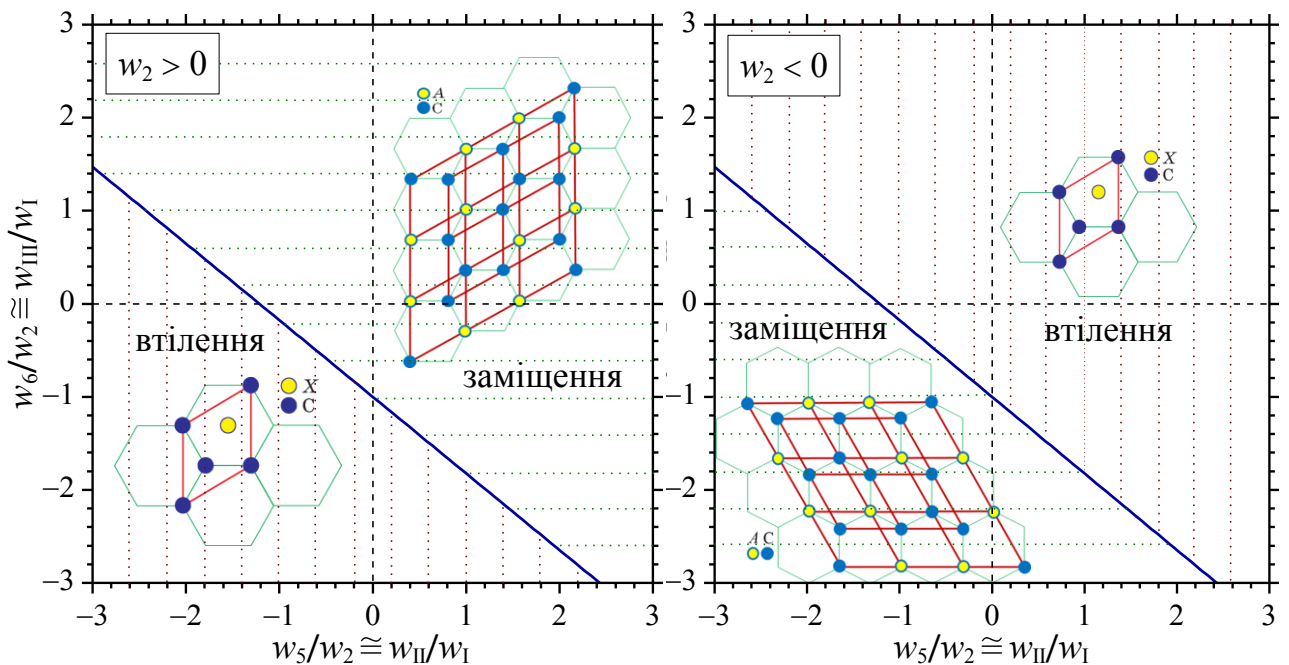


Рисунок 4.20 Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій (відношень енергій змішання  $w_5/w_2 \cong w_{II}/w_I$  і  $w_6/w_2 \cong w_{III}/w_I$ ), які за низьких ( $\cong 0$  K) температур, можливо, «сприяли б» енергетичній вигідності одній із двох ( $C_{2A}$  і  $C_{2X}$ ) надструктур з однаковим ( $c_{st} = 1/3$ ) вмістом легувальної домішки заміщення (A) чи втілення (X).

симетричних («ізотропних») міжатомових взаємодій (явно нехтуючи анізотропією деформаційних взаємодій домішок) уможлядно припустимо, що  $w_I \cong w_2$ ,  $w_{II} \cong w_5$ ,  $w_{III} \cong w_6$ , і грубо оцінимо:

$$\tilde{w}(\mathbf{0}) \cong 6w_2 + 6w_5 + 6w_6 \dots \quad (4.16)$$

З виразів (4.12)–(4.14) і (4.16) видно, що в рамках вищенаведених грубих наближень  $U$  і  $U_3$  виражаються лише через внутрішньопідгратницеві (для надструктури заміщення типу  $C_2A$ , яку зображено на рис. 4.1, з) енергії змішання  $w_2$ ,  $w_5$ ,  $w_6$ . А тому  $w_5/w_2$  і  $w_6/w_2$  можна використати як параметри, в термінах яких зображено діаграму низькотемпературної стабільності на рис. 4.20. Певним ділянкам такої діаграми відповідає енергетична вигідність домішковим атомам заміщувати матричні (C) чи втілюватися у міжвузловини (центри щільників), тим самим сприяючи стабільності надструктури заміщення типу  $C_2A$  на рис. 4.1, з чи втілення типу  $C_2X$  на рис. 4.13, а відповідно.

#### 4.4 Висновки до розділу 4

Більш детально матеріяли розділу 4 відображено в ряді опублікованих праць [125, 126, 128–135, 138, 141]. В них виконано наступне.

1. Побудовано статистично-термодинамічний та кінетичний моделі упорядкування атомів заміщення та втілення у щільниковій (графеновій) гратниці з урахуванням як лише короткосяжних, так і реалістичніших далекосяжних міжатомових взаємодій.
2. Визначено ділянки значень енергетичних параметрів, що відповідають стабільним (над)структурам на графеновій основі. Короткосяжні міжатомові взаємодії завжди забезпечують стабільність «привілейованого» порядку у (над)структурах, де всі атоми легувальної домішки сусідять з Карбоновими. Проте, лише далекосяжні взаємодії можуть спричинити утворення (над)структур та стабілізувати їх, якщо в них лише деякі домішкові атоми є найближчими сусідами.
3. Графенові (над)структури заміщення описано одним, двома чи трьома параметрами далекого атомового порядку, що уможлиблює декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів атомів заміщення за певного стехіометричного

складу. Така їх конкуренція між собою відображається й у кінетичнім процесі: немонотонність часової залежності параметрів порядку, спричинена наявністю двох підгратниць у графеновій ґратниці, а точніше, не просто різницею конкурвальних внутрішньопідгратницевих і міжпідгратницевих енергій «змішання» взаємодійних атомів, а домінуванням саме останніх у такій конкуренції.

4. На відміну від (над)структур заміщення, всі графенові (над)структури втілення описано лише одним параметром далекого порядку, а за певного стехіометричного складу можливий лише один впорядкований розподіл втілених атомів по міжвузловинах ґратниці. Це уможливорює розглядати позитивність температури втрати стійкості невпорядкованим станом щодо виникнення далекого порядку в розподілі втілених атомів, як необхідну й достатню умови термодинамічної стабільності.

5. Аналізою кінетичних кривих (роз)упорядкування продемонстровано, що внесок від взаємодій атомів на певній віддалі сприяє чи протидіє атомовому впорядкуванню залежно від знаку їх енергій «змішання» й у відповідності до симетрії структури. Утворенню кожного надструктурного типу сприятливими є внески від взаємодії атомів не в кожному координаційному «колі», а лише на певних міжвузлових (міжвузловинних) віддалях. Якщо внесок від взаємодії атомів на певному координаційному «колі» понижує (з урахуванням знаку) значення Фур'є-компоненти їхньої енергії «змішання», то він сприяє впорядкуванню, а інакше протидіє йому, впливаючи в обох випадках на температуру фазового перетворення лад–безлад.

6. Передбачено, що за скінченних температур, коли параметри далекого атомового порядку у виразах для конфігураційної вільної енергії вже не дорівнюють одиниці, окрім симетрійно-енергетичних чинників, стане важливим і ентропійний внесок. Це спричинить спотворення меж між визначеними ділянками енергетичних діаграм стабільності у інші, вже температурно- й концентраційнозалежні, натомість не порушить вирішальність впливу далекосяжних міжатомових взаємодій на утворення і стабільність (над)структур.



## РОЗДІЛ 5

### ЕФЕКТИ ПРОСТОРОВИХ КОНФІГУРАЦІЙ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ЕЛЕКТРОННОМУ ТРАНСПОРТІ В ГРАФЕНІ

#### 5.1 Обчислювальна реалізація квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда

Динаміку незв'язаних носіїв заряду в графені описуватимемо стандартним  $p$ -орбітальним Гамільтоніаном у наближенні сильного зв'язку [187–189]:

$$\hat{H} = -u \sum_{i,i'} c_i^\dagger c_{i'} + \sum_i V_i c_i^\dagger c_i, \quad (5.1)$$

де  $u \cong 2,7$  еВ [187–189] є інтеграл перескоку для сусідніх атомів С у вузлах  $i$  та  $i'$  на віддалі параметра ґратниці  $a_0 \cong 1,42$  Å [187–189],  $c_i^\dagger$  ( $c_i$ ) є оператор народження (знищення), що діє на (квази)частинку-носій заряду у вузлі  $i$  (сумування відбувається по всіх вузлах  $i$  та по сусідніх з ними  $i'$ ),  $V_i$  є (on-site) потенціал розсіяння на вузлі  $i$ , що описує розсіяння на ній через наявність там точкового дефекту — розсіювального центру.

Розглядатимемо короткосяжні та далекосяжні розсіювальні центри. Перші (короткосяжні) представлені нейтральними (ад)атомами й моделюються дельта-функціональним потенціалом [187–189]:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}} V_j \delta_{ij}, \quad (5.2)$$

де  $N_{\text{imp}}$  визначає число домішкових (impurity) (ад)атомів на графені. Цікаво, що за розрахунками *ab initio* та метою  $T$ -матриць (розширених граничних умов) для багатьох адатомів (наприклад, Н, F, О)  $V_j = V_0 \in [10\text{--}80]u$  [302, 364–366].

Далекосяжні розсіювальні центри відповідають зарядженим йонам на поверхні графену чи діелектричного підложжя. В літературі їх часто моделюють Гауссіан-потенціалом [187–189, 301, 303, 367, 368]:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}} U_j \exp\left(-\frac{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2}{2\xi^2}\right), \quad (5.3)$$

де  $\mathbf{R}_i$  ( $\mathbf{R}_j$ ) — радіус-вектор вузла  $i$  ( $j$ )  $\xi$  — ефективний радіус дії потенціалу (ефективна довжина екранування [301, 303]), а висота потенціалу  $U_j$  рівнорозподілена в інтервалі  $[-\Delta, \Delta]$  або  $[0, \Delta]$ , якщо вона *знакозмінна* або *знакостала*, відповідно, з максимальним значенням  $\Delta$ .

Розсіяння носіїв заряду (електронів) на точкових дефектах (домішкових (атомах чи адатомах) розглядалося для трьох можливих випадків їх взаємного розташування: випадкового, корельованого та впорядкованого.

У першому («тривіальному») випадку сумування в (5.2) і (5.3) проводиться по випадковим чином розподілених дефектах (домішках). У другому випадку (кореляції) вводиться парна функція розподілу [59, 60]  $P(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \equiv P(r)$ :

$$P(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ 1, & r \geq r_0, \end{cases} \quad (5.4a)$$

де  $r = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$  визначає віддаль між двома дефектами, а кореляційна довжина (радіус «блокування»)  $r_0$  визначає мінімальну віддаль, що віддаляє будь-які два з них. Цілком зрозуміло, що для випадкових (некорельованих) дефектів  $r_0 = 0$ . Не зважаючи на те, що кореляційна довжина є нечутливою до концентрації (густини) дефектів [58], максимальна кореляційна довжина  $r_{0\max}$  залежить як від концентрації дефектів, так і від зайнятих ними позицій, як це видно з табл. 5.1 на прикладі домішкових адатомів. У подальших розрахунках у випадку кореляції береться максимальний її радіус («блокування»)  $r_0 = r_{0\max}$  (рис. 5.1).

Нарешті у випадку впорядкування розглядаються надструктури, які утворюються дефектами. Наприклад, впорядковані домішкові адатоми проявляють себе як надструктури заміщення чи втілення залежно від типу адсорбційних ву-

Таблиця 5.1 Співвідношення між відносною концентрацією домішкових адатомів, що містяться в адсорбційних вузлах  $H$ -,  $B$ - чи  $T$ -типу (див. рис. 1.7), та максимальним радіусом кореляції («блокування»)  $r_{0\max}$ , вираженим в одиницях параметра графенової ґратниці  $a_0 = 0,142$  нм.

Тип вузла	$n_{\text{imp}}$	0,5%	1%	2%	3%	4%	5%
$H, B$	$r_{0\max}^{H,B} [a_0]$	18	13	9	7	6	5
$T$	$r_{0\max}^T [a_0]$	13	9	6	5	4	3

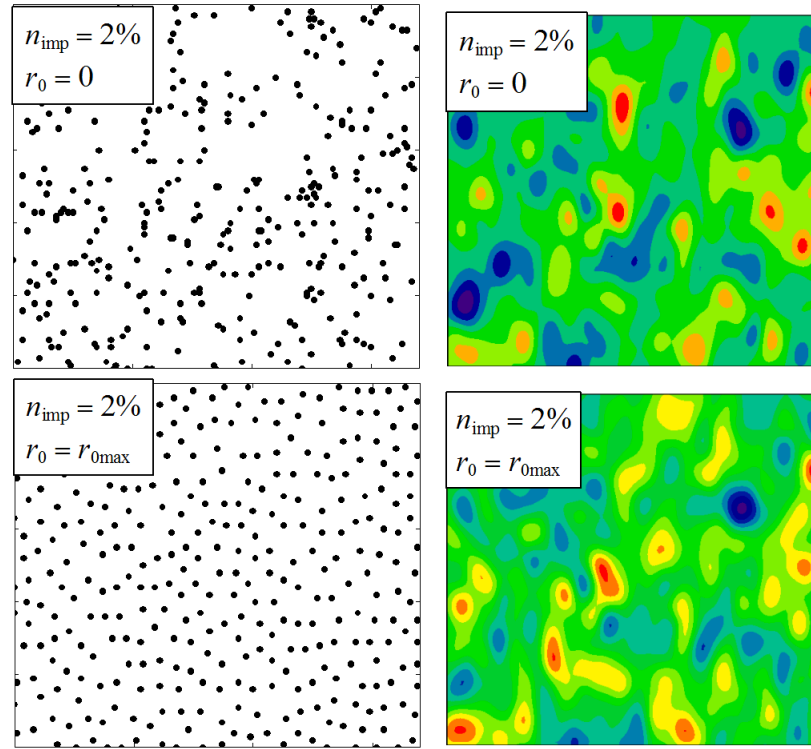


Рисунок 5.1 Фрагмент розподілу короткосяжного (ліворуч) і далекосяжного (праворуч) потенціалу розсіяння на 2% випадкових (вгорі) і корельованих (внизу) домішках в графені.

злів, які вони посідають (рис. 5.2). Надструктури на рис. 5.2 відповідають стехіометрії  $1/32 = 3,125\%$  домішкових адатомів. Такий впорядкований розподіл (ад)атомів можна описати одночастинковою функцією:

$$P(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1, & n_1 + n_2 = 4\mathbb{Z}, \\ 0, & n_1 + n_2 \neq 4\mathbb{Z}; \end{cases} \quad (5.46)$$

тут  $n_1, n_2$  і  $\mathbb{Z}$  є цілі числа, причому  $n_1$  і  $n_2$  визначають координати вузлів у косокутній системі координат з основними векторами трансляції  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$ , як показано на рис. 5.2, а  $\mathbf{R}$  визначає «початок» примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться розглядуваний вузол чи міжвузловина.

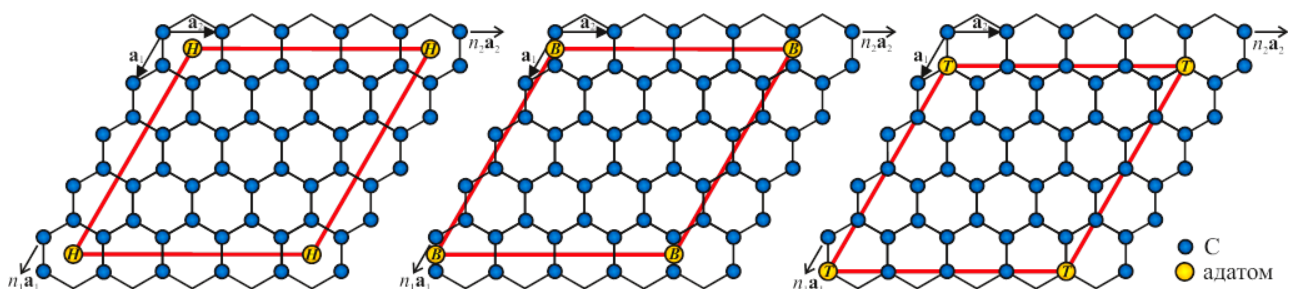


Рисунок 5.2 Графенова ґратниця з упорядкованими адатомами на різних адсорбційних вузлах.

Електротранспортні властивості графену розраховуються на основі нестационарного квантово-механічного моделю Кубо–Грінвуда в прямому просторі, коли електропровідність черпається з часової динаміки хвильового пакета, поширення якого на графеновій площині з плином часу визначається («керується») залежним від часу (тобто з урахуванням часових факторів) Шредингеровим рівнянням [215, 297, 369–381]. Така методологія охоплює всі три (балістичний, дифузійний і локалізаційний) транспортні режими та є обчислювально-ефективною, дозволяючи виконувати комп’ютерні розрахунки для графенових систем, наближених до реалістичних, себто з мільйонами атомів (вузлів). У більшості дисертаційних розрахунків розміри шарів графену становлять 1,7 мільйонів атомів, тобто  $\approx 210 \times 210 \text{ нм}^2$ , а максимальні сягали  $\approx 500 \times 500 \text{ нм}^2$ .

За формулою Кубо–Грінвуда для електропровідності [369]

$$\sigma = (2\hbar e^2 \pi / \Omega) \text{Tr} [\hat{v}_x \delta(E - \hat{H}) \hat{v}_x \delta(E - \hat{H})], \quad (5.5)$$

де  $\hat{v}_x$  є  $x$ -компонента оператора швидкості,  $E$  — енергія (Фермі) електрона,  $-e < 0$  — його заряд,  $\Omega$  є площа графенового зразка, а 2 враховує спінове виродження. Введемо середній квадрат розширення хвильового пакета (розташованого в початковий момент часу  $t$  в центрі площини графену) вздовж вісі  $x$  з енергією  $E$ :  $\langle \Delta \hat{X}^2(E, t) \rangle = \langle (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^2 \rangle$ , де  $\hat{X}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}(t)$  є оператор положення в Гайзенберговому представленні, а  $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$  є оператор часової еволюції. З математичних перетворень випливає вираз (Айнштайнове співвідношення) для компоненти  $x$  тензора питомої електропровідності [215, 297, 369–381]

$$\sigma_{xx}(E) = e^2 \tilde{\rho}(E) \lim_{t \rightarrow \infty} D_{xx}(E, t) \quad (5.6)$$

де  $\tilde{\rho}(E) = \rho / \Omega = \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})] / \Omega$  — густина (електронних) станів (DOS) на одиницю площі (й на один спін), а (дифузійність)  $D_{xx}(E, t)$  визначається через  $\Delta \hat{X}^2(E, t)$ :

$$D_{xx}(E, t) \propto \frac{\langle \Delta \hat{X}^2(E, t) \rangle}{t} = \frac{1}{t} \frac{\text{Tr} \{ [\hat{X}(t) - \hat{X}(0)]^2 \delta(E - \hat{H}) \}}{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]}. \quad (5.7)$$

Електронний транспортний коефіцієнт  $D_{xx}(E, t)$  має розмірність дифузійного і тому в літературі часто позначається як коефіцієнт дифузії електронів, яким він

і є в дифузійному режимі, але не є в бездифузійному (балістичному) режимі за відсутності будь-яких розсіянь. В подальшому (для скорочення запису) індекси біля тензорів  $\sigma$  і  $D$  опускаються та приймаються позначення  $\sigma_{xx} \equiv \sigma$  і  $D_{xx} \equiv D$ .

Деталі чисельних методів, які застосовувались для розрахунку DOS,  $D(E, t)$  і  $\sigma$ , містяться в роботі [136] і Додатку А, а саме: метода поліномів Чебишова для високоточного чисельного розв'язування Шредингерового рівняння, розрахунок перших діагональних елементів Грінових функцій за допомогою обривання неперервного дробу та процедури тридіагоналізації Гамільтоніанової матриці, усереднення по реалізаціях (конфігураціях) дефектів, вибір початкового розміру хвильового пакета, комп'ютерного (графенового) зразка та граничних умов, тощо. Для імплементації методології та проведення комп'ютерних розрахунків дисертантом було власноруч побудовано програмні коди на мові програмування C++.

За виразом (5.8) з плином часу  $D(E, t)$  може перебувати в різних транспортних режимах: балістичному, дифузійному та режиму локалізації, що ілюструє рис. 5.3, *а*. Відповідні форми хвильових пакетів, що відповідають різним транспортним режимам, візуалізовано на рис. 5.3, *б–д* для певного характерного часу  $t = 5 \cdot 10^{-14}$  с = 50 фс. В чистій системі без дефектів (без домішок), електрони поширюються балістично, а хвильовий пакет розпливається із середнім квадратом  $\sqrt{\langle \Delta \hat{X}^2(E, t) \rangle} \simeq v_F t$ , де  $v_F$  — електронна швидкість Фермі. В результаті  $D(E, t)$  росте лінійно з нахилом  $v_F^2$ . При  $t = 50$  фс і  $n_{\text{imp}} = 2\%$  на рис. 5.3, *а* система перебуває в дифузійному режимі, коли  $D(E, t)$  сягає насичення й стає незалежним від часу. За більшого ж вмісту домішки ( $n_{\text{imp}} = 5\%$ ) реалізується режим локалізації, коли  $D(E, t)$  спадає з часом із-за квантових інтерференційних ефектів, які призводять до слабкої чи сильної локалізації [224, 375–377]. Наголосимо, що саме цей (дифузійний) режим і розглядається в усіх подальших розрахунках, коли  $D(E, t)$  сягає свого максимального значення. Тому, наслідуючи роботи [376, 377], у виразі (5.7) здійснюється заміна  $\lim_{t \rightarrow \infty} D(E, t) \rightarrow D_{\text{max}}(E)$ , а напівкласичний вираз для електропровідності набуває вигляду:

$$\sigma(E) = e^2 \tilde{\rho}(E) D_{\text{max}}(E). \quad (5.8)$$

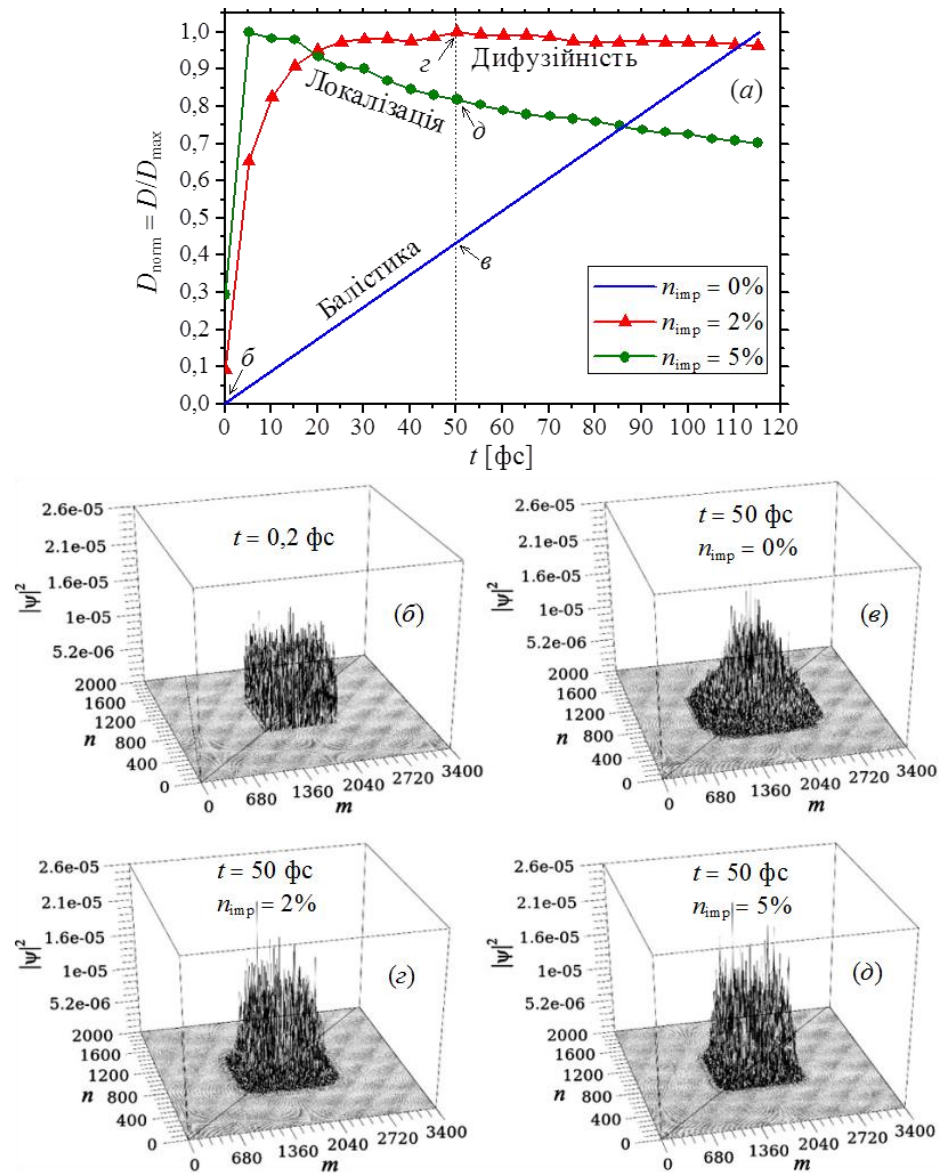


Рисунок 5.3 Часова залежність (нормованої) дифузійності за різних домішкових концентрацій ( $V_0 \approx 37u$ ,  $E = 0,2u$ ) (а) і поширення хвильового пакета на ґратниці графену із  $m \times n = 3400 \times 2000$  вузлів (б–д). Початковий розмір пакета  $1020 \times 600$  вузлів (б); через 50 фс (б–д) його форма і розміри змінюються, відповідаючи певному транспортному режиму залежно від вмісту домішки.

Слід відзначити, що з кінетичного Больцманного рівняння можна теж одержати вираз для провідності:  $\sigma_{\text{Boltz}}(E) = e^2 \tilde{\rho}(E) v_F^2 \tau / 2$ , де  $\tau$  є час розсіяння. Тоді з урахуванням (5.9) випливає, що довжина пружнього вільного пробігу електронів  $l_e = v_F \tau = 2D_{\text{max}}/v_F$ .

У більшості експериментів з графеном його електропровідність міряють як функцію густини (концентрації) носіїв заряду (електронів)  $n_e$ . Її можна розрахувати за формулою  $n_e(E) = \int_{-\infty}^E \tilde{\rho}(E) dE - n_{\text{ions}}$ , де  $n_{\text{ions}} = 3,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  є густина позити-

вних йонів, які компенсують негативний заряд  $p$ -електронів. Нагадаємо, що для чистого графену в Діраковій точці (нейтральності)  $n_e(E) = 0$ . Комбінуючи розраховані  $n_e(E)$  і  $\sigma(E)$ , одержуємо шукану електропровідність як функцію  $\sigma = \sigma(n_e)$ .

## 5.2 Електронні стани, дифузія електронів та їх провідність

У цій підрозділі наведено результати чисельних розрахунків для випадкового і корельованого розподілів розсіювальних центрів (домішок) з  $\delta$ -подібним (короткосяжним) (5.2) й Гауссовим (далекосяжним) (5.3) потенціалами розсіяння.

### 5.2.1 Дельта-подібний розсіювальний потенціал: сильний і слабкий

За аналітичними розрахунками у випадку короткосяжного ( $\delta$ -подібного) розсіювального потенціалу на електронно-концентраційну поведінку електропровідності графену, окрім концентрації домішки  $n_{\text{imp}}$ , суттєво впливає ще й режим розсіяння: слабкий чи сильний. Стандартний Больцманнів підхід (себто за його кінетичного рівняння) у Борновому наближенні передбачає незалежність провідності від густини (чи концентрації) електронів  $n_e$  [187–189, 302, 382]:

$$\sigma(n_{\text{imp}}) = \frac{8e^2}{h} \frac{(v_F \hbar)^2}{n_{\text{imp}} V_0^2}; \quad (5.9)$$

тут  $v_F \hbar = 3\mu a_0/2$ , а  $V_0$  подано виразом (5.2), де  $V_j = V_0$ . Поза Борновим наближенням провідність лінійно залежить від концентрації електронів  $n_e$  з точністю до логаритмічної поправки [382–384]:

$$\sigma(n_{\text{imp}}, n_e) = \frac{4e^2}{h} \frac{n_e}{n_{\text{imp}}} \left( \ln \sqrt{\pi n_e} R_0 \right)^2, \quad (5.10)$$

де  $R_0$  позначає радіус розсіювачів. Зазначимо, що обґрунтованість (адекватність) Борнового наближення (незбурювання хвильових функцій у нелегованій системі) у виразі (5.10) має місце при  $(|V_0|/u)^{-1} \ll \sqrt{n_e} \ln n_e$ , що за реалістичних електронних густин,  $n_e \lesssim 0,01$ , відповідає умові  $|V_0| \lesssim u$ , яка й береться за означення *слабкого* розсіяння. Умова  $|V_0| \gg u$  (коли вираз (5.11) є обґрунтованим) визначає режим *сильного* розсіяння, до якого відносяться і більшість графено-

вих адатомів з ефективним розсіювальним потенціалом  $V_0/u \approx 10\text{--}80$  [302].

Розглянемо випадок *сильних* ( $|V_0| \gg u$ ) розсіювачів з короткосяжним  $\delta$ -

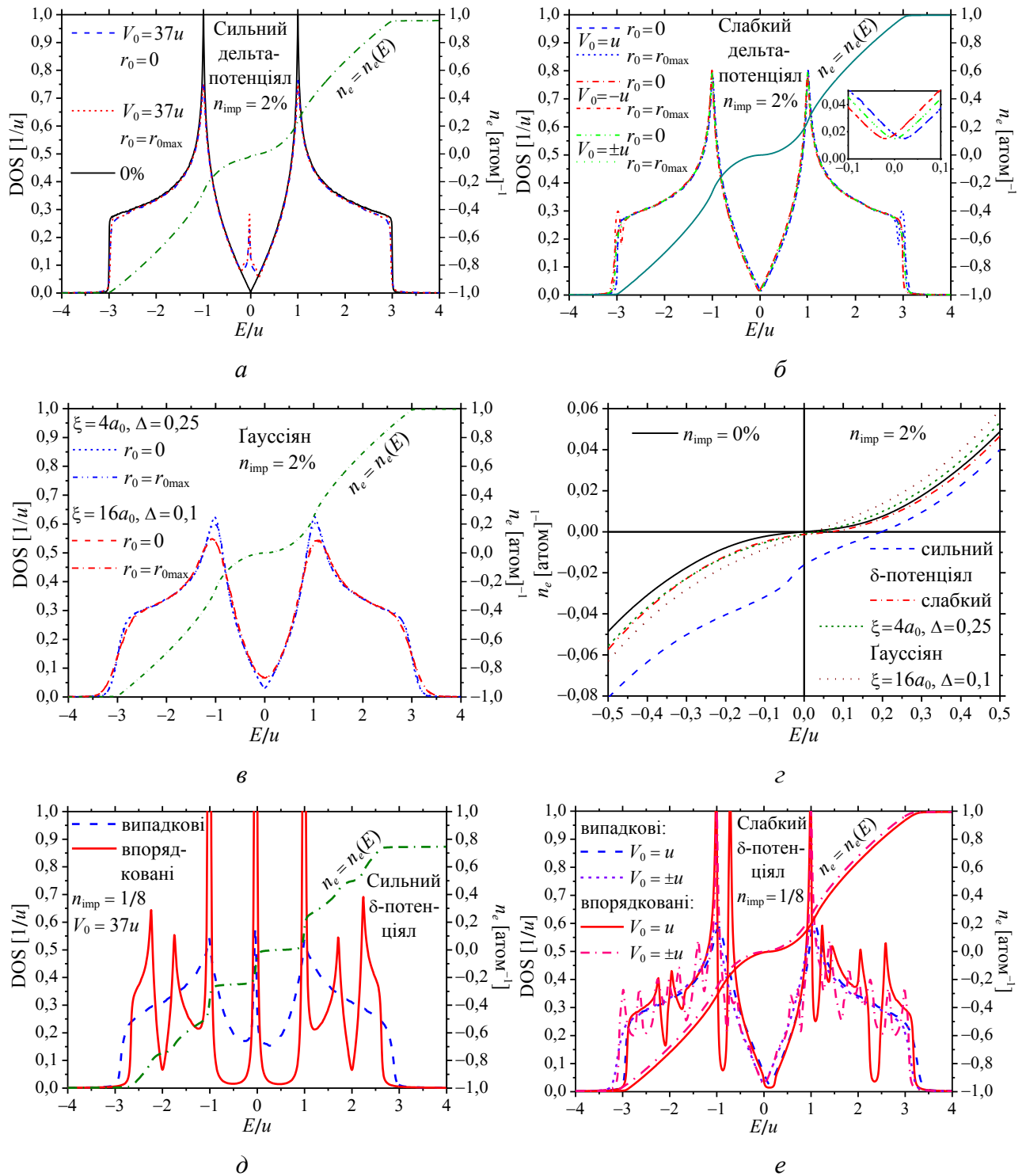


Рисунок 5.4 Енергетичні ( $E$ ) залежності густин електронних станів (DOS) та носіїв заряду  $n_e$  (число електронів на атом Карбону) для сильного ( $a, \delta$ ) та слабого ( $б, e$ )  $\delta$ -подібних потенціалів розсіяння, а також для Гауссового знакозмінного ( $-\Delta \leq U \leq \Delta$ ) розсіювального потенціалу ( $в$ ) за випадкових ( $r_0 = 0$ ), корельованих ( $r_0 = r_{0\max}$ ) і впорядкованих ( $д, e$ ) розсіювачів.



потенціалом. На рисунках 5.4, *a*, *z*, *д* подано густини електронних станів (DOS) і електронів ( $n_e = n_e(E)$ ) у графені з сильними ( $V_0 = 37u$ ) розсіювачами. Розраховані криві електронних станів практично ідентичні для випадкових і корельованих розсіювальних центрів (рис. 5.4, *a*), проте істотно різняться для впорядкування (рис. 5.4, *д*).

За високого (як для графену) вмісту домішки ( $n_{\text{imp}} = 1/8 = 12,5\%$ ) та сильного розсіювального потенціалу ( $V_0 = 37u$ ) енергетичні піки, що виникають ще за слабкого  $V_0 = \pm u$  (рис. 5.4, *e*), розширюються, перетворюючись у дискретні енергетичні рівні (рис. 5.4, *д*), на кшталт енергетичних рівнів Ландау [260]. Це є наслідком періодичності сумарного потенціалу (як і для модельного потенціалу Кроніга–Пенні), а «квазіосцилівний» характер DOS на рис. 5.4, *д* нагадує клонування додаткових Діракових точок у графенових надструктурах (надгратницях) [385]. Яскраво виражений пік поблизу Діракової точки,  $-0,3 \lesssim E/u \lesssim 0$ , свідчить про утворення домішкової зони [260]. Пік зсувається відносно точки  $E = 0$ , що спричинено знакосталістю (додатністю) розсіювального потенціалу,  $V_0 > 0$ . Зміщення домішкової зони на рис. 5.4, *a* відображається і на рис. 5.4, *z*, — в асиметрії залежності  $n_e = n_e(E)$ . Для чистого (бездомішкового) ж графену, пік в околі Діракової точки із-за домішок, як і «квазіосцилівні» піки із-за впорядкування, відсутні.

Рисунок 5.5, *a* показує часову залежність електронно-транспортного коефіцієнта (дифузійності)  $D(t)$  для різних концентрацій випадкових домішкових (ад)атомів. Часова еволюція  $D = D(t)$  демонструє, що при 1 і 2% домішки система досягає й перебуває у дифузійному транспортному режимі при  $t \gtrsim 70$  і 30 фс відповідно. При 0,5% домішки дифузійний режим настає за часів поза тих, що зображені на рис. 5.5, *a* ( $t \gtrsim 130$  фс), а при 5% домішки система майже відразу досягає режиму локалізації.

Задля аналізу електронно-концентраційної залежності провідності, для прикладу, вибрано 2% домішки і час  $t = 80$  фс, коли  $D(t)$  сягає насичення, відповідаючи добре усталеному дифузійному режиму (рис. 5.5, *б*). За випадкового

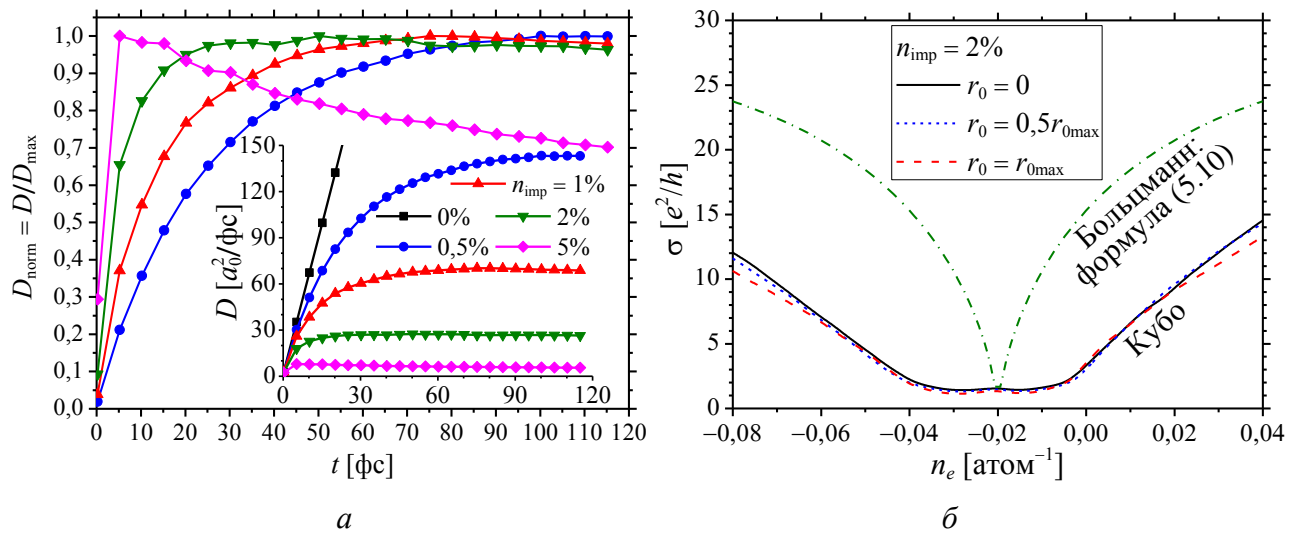


Рисунок 5.5 (а) Часова залежність дифузійності електронів за різних вмістів випадкових розсіювачів, змодельованих *сильним* ( $V_0 = 37u$ ,  $E = 0,2u$ )  $\delta$ -потенціалом (5.2). (б) Електропровідність як функція густини електронів при 2% випадкових і корельованих розсіювачів. Одержану за формулою (5.10) штрих-пунктирну криву (б) зміщено в бік точки нейтральності заряду на  $n_e \approx 0,02 \text{ атом}^{-1}$ .

розподілу домішок залежність  $\sigma = \sigma(n_e)$  є квазілінійною та добре збігається з чисельними результатами роботи [260], де застосовувався підхід, подібний до Кубо-методи. Теоретична (аналітична) крива на рис. 5.5, б істотно відхиляється від лінійності через логаритмічну поправку у формулі (5.10). Причому відхил значно перевищують експериментально спостережені [188]. Це пов'язано з тим, що експериментальні електронні густини нижчі за наші розрахункові. Саме за нижчих  $n_e$  у формулі (5.10) і проявляється квазілінійність у залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$ .

У цій підрозділі розглядаються електронні густини  $n_e \leq 0,06$  ( $n_e \leq 2,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ), що перевищує типові експериментальні  $n_e^{\text{exp}} \lesssim 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ атом}^{-1}$   $n_e^{\text{exp}} \lesssim 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) [5, 51]. Більшими за експериментальні беруться не лише густини електронів, а і вмісти модельних домішок,  $n_{\text{imp}} \leq 12,5\%$  ( $n_{\text{imp}} \leq 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ), хоча в експериментах  $n_{\text{imp}}^{\text{exp}} \lesssim 0,14\%$  ( $n_{\text{imp}}^{\text{exp}} \lesssim 5,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) [5, 51]. Такий вибір обумовлено тим, що за експериментально реалістичних домішкових концентрацій задля досягнення стабільного довготривалого дифузійного режиму слід було б проводити розрахунки на зразках з тисячами мільйонів атомів, що перевищувало наявні

межі комп'ютерно-обчислювальних (кластерних) потужностей.

В околі Діракової точки (на рис. 5.5, б) провідність вирівнюється (стабілізується), що пов'язано з транспортним режимом в силу утворення домішкової зони. Очевидно, що формула (5.10) не відтворює цей транспортний режим. При більших густинах поодаль Діракової точки чисельно розрахована крива провідності (Кубо) відрізняється у  $\cong 2$  рази від кривої провідності за формулою (5.10), яку зміщено ліворуч відносно точки  $n_e = 0$ , що спричинено асиметрією в залежності  $n_e = n_e(E)$  із-за домішкової зони (про яку йшлося вище).

На рисунку 5.5, б також міститься крива  $\sigma = \sigma(n_e)$  для випадку корельованого розподілу домішок за середнього ( $r_0 = 0,5r_{0\max}$ ) і максимального ( $r_0 = r_{0\max}$ ) радіусів кореляції («блокування»). Легко бачити, що кореляція практично не впливає на електропровідність навіть за максимального  $r_0 = r_{0\max}$ .

Наразі перейдемо до режиму *слабкого* ( $|V_0| \lesssim u$ ) розсіювання за короткосяжного ( $\delta$ -подібного) потенціалу, розглядаючи 2 випадки: *знакозмінний* ( $V_0 = \pm u$  з однаковим, рівним  $m \times n/2$ , числом значень  $V_0 > 0$  і  $V_0 < 0$ ) та *знакосталий* ( $V_0 = u$ ) потенціали. Енергетичні залежності DOS і електронної концентрації  $n_e$  подано на рис. 5.4, б, г, е. Як і за сильного розсіювання, кореляція (рис. 5.4, б) практично не впливає на DOS, проте (у протизагальному сильному розсіюванню) домішкова зона поблизу Діракової точки практично відсутня на DOS-кривих. Впорядкування ж, навпаки, істотно впливає на DOS (рис. 5.4, е), втім в силу слабкості потенціалу розсіювання слабшають і «квазіосциляції» порівняно з тими, що на рис. 5.4, д.

Рисунки 5.6, а і б демонструють залежності  $D = D(t)$  за різних концентрацій *слабочинних* випадкових розсіювачів. На відміну від *сильного* розсіювального потенціалу в даному випадку  $D$  сягає максимуму за одного й того ж часу  $t \approx 120$  фс незалежно від вмісту домішок,  $n_{\text{imp}}$ . За *знакозмінного* (симетричного відносно нульового значення) потенціалу розрахована й наведена на рис. 5.6, в провідність (Кубо) не залежить від густини носіїв заряду (окрім околу  $n_e = 0$ ), навіть відрізняючись у  $\cong 3$  рази від Больцманової провідності, одержаної аналітично за формулою (5.9).

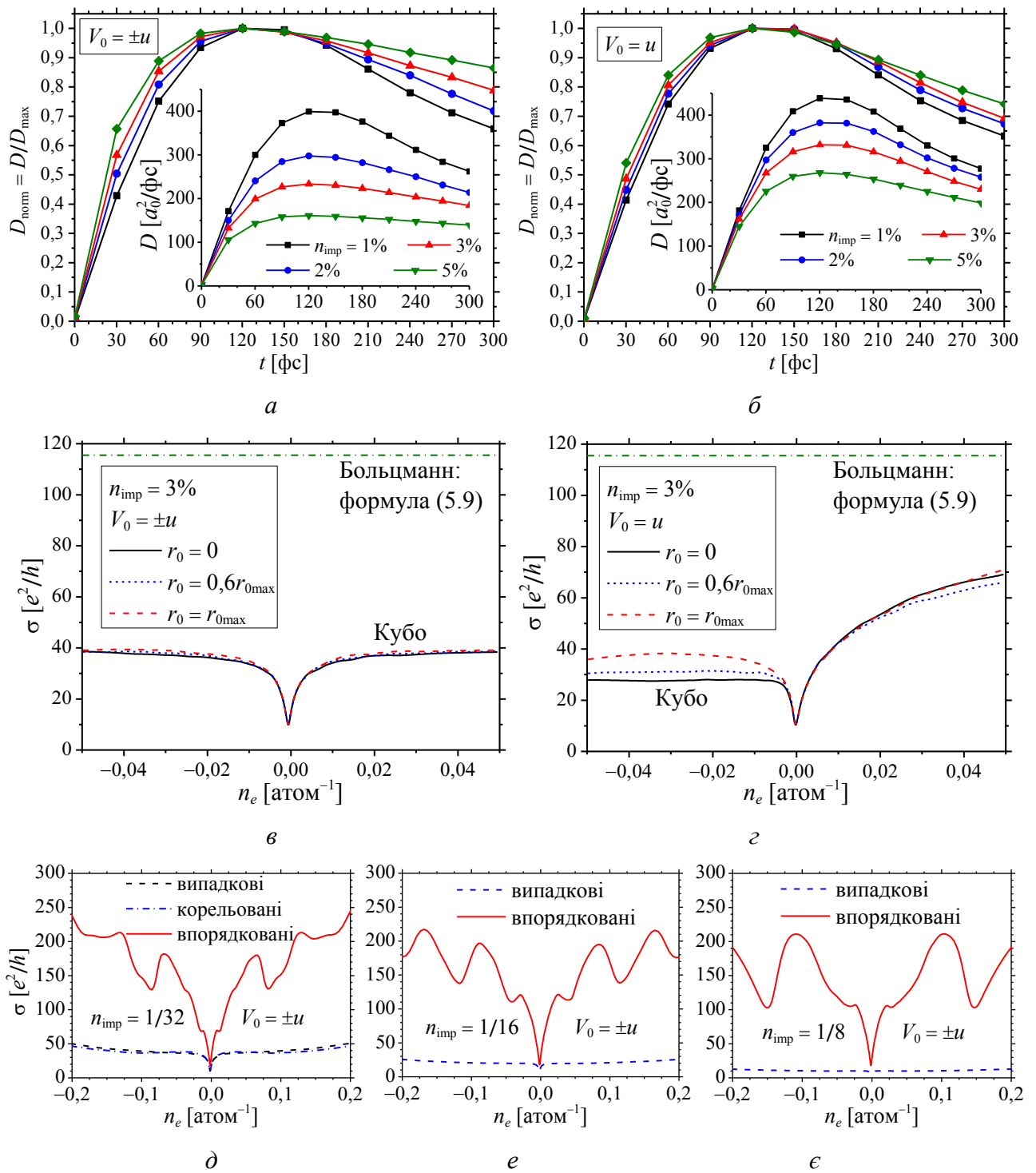


Рисунок 5.6 (а–г) Те ж саме, що і на рис. 5.5, але за *слабких* знакозмінного,  $V_0 = \pm u$  (а, в, д–є), і *знакосталого*,  $V_0 = u$  (б, г), потенціалів розсіяння, а також за різних стехіометрій упорядкованих розсіювачів (д–є). Штрих-пунктирні криві (в, г) є результат Больцманного моделю (5.9).

Легко бачити виразний провал кривої  $\sigma = \sigma(n_e)$  поблизу Діракової точки. Цікаво, що поблизу неї спостерігаються сильні неоднорідності густин електронів і дірок — електронно-діркові «калюжі» [386, 387]. Вони пов'язані з сильними (порівнянними з Фермійовою енергією) варіаціями значень потенціалу розсіяння,

що відповідають околу Діракової точки. За такого режиму електронно-діркової неоднорідності формула (5.9) взагалі є непридатною.

На рисунку 5.6, *в*, як і у випадку сильного розсіяння, кореляційного ефекту не спостерігається. Натомість, яскраво проявляється ефект упорядкування навіть при знакозмінному  $\delta$ -потенціалі розсіяння: по-перше, «квазиосцилівний» характер DOS на рис. 5.4, *е* для впорядкованих розсіювачів відображається і на відповідних  $\sigma$ -кривих на рис. 5.6, *д-є*, а по-друге, значення  $\sigma$  на цих кривих в десятки разів перевищують значення  $\sigma$  для випадкових розсіювачів. Причому чим більший їх вміст, тим більший відносний приріст провідності.

Залежність  $\sigma = \sigma(n_e)$  за *знакосталого* (асиметричного відносно нульового значення) розсіювального потенціалі (див. рис. 5.6, *з*) відрізняється від випадку його знакозмінності двома особливостями. По-перше, при від'ємних значеннях  $n_e$ , які відповідають в позначеннях у дисертації діркам ( $-n_e > 0$ ), розрахована  $\sigma$  не залежить від густини носіїв заряду, як це передбачає й Больцманнів підхід (формула (5.9)). Проте, при додатних значеннях  $n_e$  в розрахованій залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  спостерігається її сублінійність. По-друге, на ділянці  $n_e < 0$  (коли  $\sigma \approx \text{const}$ ) спостерігається приріст  $\sigma$  (до 30%) завдяки кореляції в розподілі (ад)атомів домішки, а при  $\sigma > 0$  такий (кореляційний) ефект відсутній.

Загалом, за теоретичними (аналітичними) результатами Больцманнового підходу електропровідність не залежить від знаку розсіювального потенціалу,  $\sigma_{\text{Boltz}}(V_0) = \sigma_{\text{Boltz}}(-V_0)$ , втім чисельні результати (Кубо) чутливі до знаку потенціалу розсіяння,  $\sigma_{\text{Kubo}}(V_0) \neq \sigma_{\text{Kubo}}(-V_0)$ . При зміні знаку потенціалу на протилежний (з додатного,  $V_0 = u$ , на від'ємний,  $V_0 = -u$ ), залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  на рис. 5.6, *з* зазнають дзеркальної симетрії відносно вісі ординат.

### ***5.2.2 Гауссів потенціал розсіяння: знакозмінний і знакосталий***

Розглянемо випадок (часто застосованого в літературі [187–189, 301, 303, 367, 368]) Гауссового розсіювального потенціалу (5.3). Варіюючи ефективний радіус дії  $\xi$  у формулі (5.3), можна поширювати дію Гауссіяна (5.3) на всю графенову площину, вважаючи тим самим його далекосяжним.

Вираз для електропровідності графену можна одержати із стандартного Больцманного підходу у Борновому наближенні [94, 301, 367]:

$$\sigma = \frac{4e^2}{h} \frac{\pi n_e \xi^2 e^{\pi n_e \xi^2}}{K I_1(\pi n_e \xi^2)} \propto \begin{cases} \text{const}, & |z| \ll 1; \\ n_e^{3/2}, & |z| \gg 1; \end{cases} \quad (5.11a)$$

$$(5.11b)$$

тут  $z \equiv \pi n_e \xi^2 = 2\pi\xi/\lambda$ ,  $I_1$  — модифікована Бесселева функція першого роду, а  $K \approx 40,5 n_{\text{imp}} (\Delta/u)^2 \xi / (\sqrt{3}a_0)^4$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі Фермі. Залежно від співвідношення між параметрами в (5.11) розглядають два режими розсіювання електронів. Умова  $|z| \ll 1$  описує, так званий [94, 301, 367], *квантовий* режим розсіювання, коли довжина хвилі Фермі більша за ефективний потенціальний радіус (ефективну довжину екранування),  $\lambda \gg \xi$ . Протилежна умова,  $|z| \gg 1$ , відповідає [94, 301, 367] *класичному* режиму розсіювання,  $\lambda \ll \xi$ . Оскільки напівкласичний Больцманів підхід передбачає два різні режими розсіювання, то в дисертаційних чисельних розрахунках досліджувались такі ділянки значень параметрів, які б відповідали цим двом режимам. Таким режимам відповідають значення  $\xi = 4a_0$  і  $16a_0$ , які (у вибраному для розрахунків інтервалі електронних густин  $n_e \leq 0,06$ ) відповідають  $|z| \lesssim 2$  і  $|z| \lesssim 35$  відповідно. Експериментальним мірванням відповідає режим (умова)  $|z| \lesssim 1$  оскільки протилежна умова,  $|z| \gtrsim 1$ , передбачає занадто високу для досягнення її в експерименті густину носіїв заряду [301, 303].

Криві для густини електронних станів (DOS) і залежність  $n_e = n_e(E)$  подано на рис. 5.4, *в* і *г*, для  $n_{\text{imp}} = 2\%$  розсіювачів, які описуються знакозмінним Гауссіаном (5.3). Гауссіан-потенціал істотно розмиває криві густини станів, особливо в області Ван-Говових сингулярностей. Як і у випадку короткосяжного ( $\delta$ -подібного) розсіювального потенціалу, кореляційний ефект у кривих DOS на рис. 5.4, *в* не спостерігається.

На рисунку 5.7 містяться результати розрахунків дифузійності електронів (див. рис. 5.7, *а, б*) і їх провідності (рис. 5.7, *в–е*) як функцій часу,  $D = D(t)$ , та густини електронів,  $\sigma = \sigma(n_e)$ , (відповідно) за різних (рис. 5.7, *а, б*) та фіксованих (4%) (рис. 5.7, *в–е*) Гауссіанових розсіювачів (5.3), розподілених випадково або корельовано.

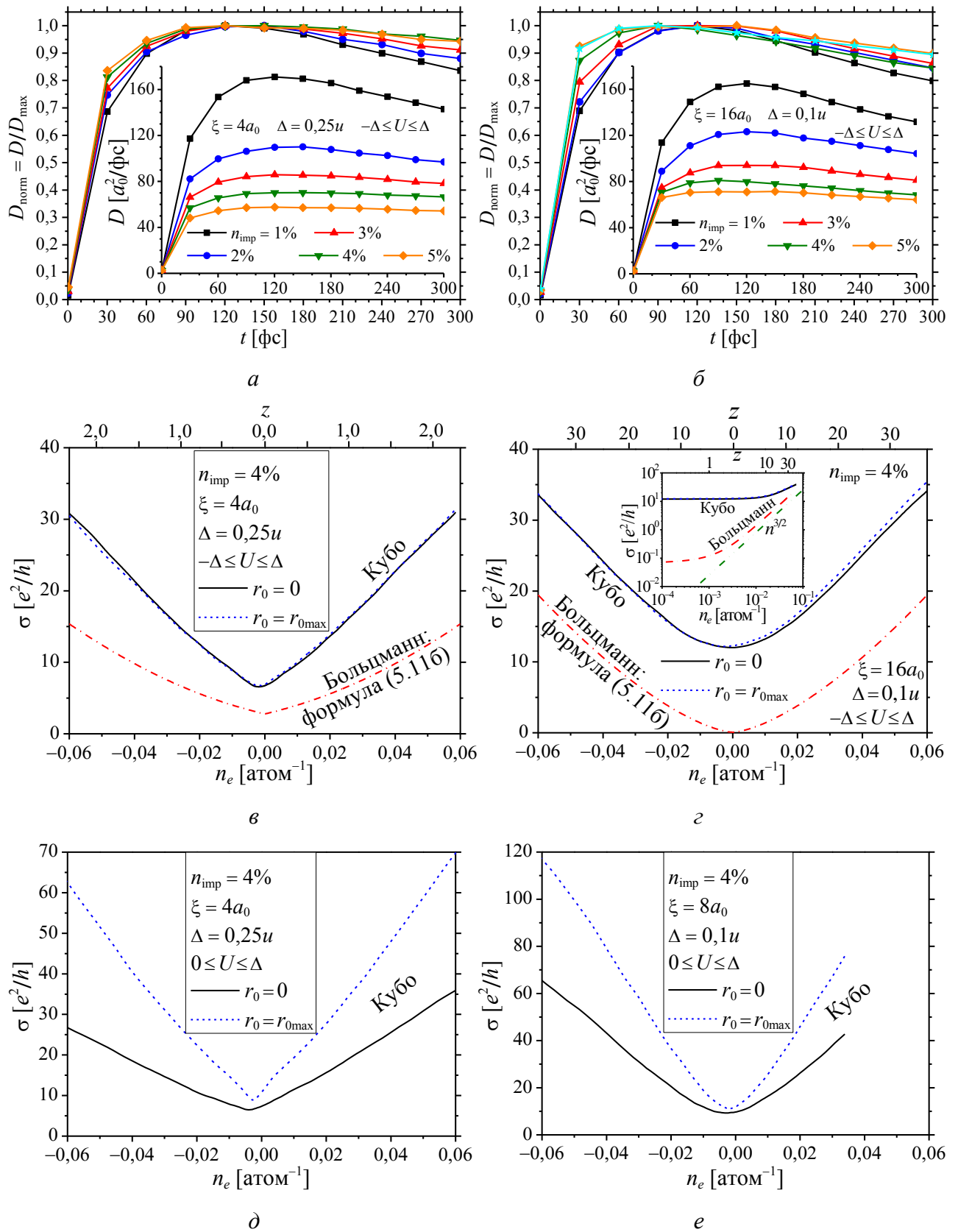


Рисунок 5.7 Залежності дифузійності електронів від часу (а, б) та провідності від їх густини (в–е) за різного (а, б) та фіксованого, 4% (в–е), вмістів випадкових і корельованих розсіювачів, змодельованих знакозмінним (а–г) і знакосталим (додатним) (д, е) Гауссієм (5.3). Штрихпунктирні криві (в, г) — результат Больцманового наближення (5.116).

Як і для слабкого  $\delta$ -потенціалу, транспортно-дифузійні коефіцієнти сягають свої максимумів  $D_{\max}$  за однаковий проміжок часу  $t$  для всіх розглянутих концентрацій  $1\% \leq n_{\text{imp}} \leq 5\%$ :  $t \approx 130$  і  $110$  фс для  $\xi = 4a_0$  і  $16a_0$  відповідно.

Залежність  $\sigma_{\text{Kubo}} = \sigma_{\text{Kubo}}(n_e)$  на рис. 5.7, в одержано при  $\xi = 4a_0$  в інтервалі електронних густин, задовольняючих нерівність  $|z| \lesssim 2$ . Лінійність одержаної залежності поширюється і на класичний режим  $|z| > 1$ . Це добре узгоджується з попередніми чисельними розрахунками [301, 388], де лінійну (чи квазілінійну) залежність  $\sigma = \sigma(n_e)$  одержано із використанням методології Грінових функцій. Натомість, одержана чисельно лінійна залежність  $\sigma_{\text{Kubo}} = \sigma_{\text{Kubo}}(n_e)$  суперечить результатам (5.11) у Больцманновому підході при  $|z| \ll 1$ , за якими  $\sigma_{\text{Boltz}} = \text{const}$ . Ця розбіжність пояснюється невинуватеністю стандартного Больцманнового підходу (за яким  $\sigma_{\text{Boltz}} = \text{const}$ ) через недостатню обґрунтованість Борнового наближення [301], зокрема, у випадку далекочинності розсіювачів.

Залежність  $\sigma_{\text{Kubo}} = \sigma_{\text{Kubo}}(n_e)$  на рис. 5.7, г одержано при  $\xi = 16a_0$  в інтервалі електронних густин, що задовольняють нерівність  $|z| \lesssim 35$ . Навіть за такого випадку розрахована провідність проявляє лінійну залежність:  $\sigma_{\text{Kubo}} \propto n_e$ . У випадку  $|z| \gg 1$  Больцманнів підхід передбачає надлінійну залежність  $\sigma \propto n_e^{3/2}$ , що візуалізовано в логаритмічній шкалі у вкладці на рис. 5.7, г. Втім, у вставці не досягнуто настільки високих густин електронів, щоб відобразити асимптотичну ділянку (режим високих електронних густин проаналізовано в [367]).

Як видно з рис. 5.7, в і г, навіть за максимального радіуса кореляції («блокування»)  $r_0 = r_{0\max}$  кореляція в розподілі домішкових (ад)атомів практично не впливає на електропровідність за знакозмінного розсіювального потенціалу. Проте за знакосталого (наприклад, додатного) потенціалу розсіяння кореляція спричинює підвищення провідності в  $\approx 2$  рази (рис. 5.7, д і е).

### 5.3 Дефекти заміщення: домішки (N) та їх комплекси з вакансіями

Як було зазначено в розділі 1 (пункт 1.2.2), найбільш підходящим кандидатом для заміщення Карбону безпосередньо у вузлах ґратниці (окрім Бору) є Нітроген через мінімальні спотворення при такому заміщенні з-за близькості ро-



змірів атомів С з атомами N, що (як і В) сусідять з С по Періодичній таблиці.

Проведена серія експериментів з допованим N-атомами графеном [61, 196–201] констатувала можливість утворення в нім різноманітних конфігурацій Нітрогенових дефектів: поодинокі (рис. 1.5, *а*) або подвійні (рис. 1.5, *б–г*) атоми заміщення, а також їх комплекси з вакансіями (рис. 1.5, *д–ж*), включаючи моновакансії (рис. 1.5, *д, е, ж*) та дівакансії (рис. 1.5, *є*). Дослідимо вплив цих конфігурацій на електронний транспорт допованого Нітрогеном графену.

Для розрахунку електропровідності графену користуємося квантово-механічним формалізмом Кубо–Грінвуда, схему імплементації якого наведено в підрозділі 5.1. Ключовою величиною в такому підході є вибір розсіювального потенціалу ( $V_i$ ), який входить до виразу для Гамільтонієвої матриці (5.1), моделюючи тим самим розсіяння на N-дефектах. Заподіємо його з результатів самоузгоджених *ab initio*-розрахунків роботи 389, де він енергія у/на вузлах залежить від віддалі  $r$  до атома N на вузлі  $i$ ,  $V = V(r) < 0$ , як показано на рис. 5.8, *а*. Як показують результати згладжування, профіль потенціалу розсіяння на рис. 5.8, *а* далекий від схожості з Кулоновим чи Гауссовим, яких часто використовують у літературі для моделювання заряджених домішок в графені. Натомість двоекспонентна апроксимація високоточно відтворює заподіяний потенціал. Такий потенціал проявляє властивості короткосяжності та, частково, далекосяжності [215]. Вакансію у певному вузлі ( $i$ ) ґратниці можна моделювати нульовим інтегралом перескоку в інші вузли або умовою  $V_i \rightarrow \infty$  [260]. В даних розрахунках вибрано перший спосіб.

На рисунку 5.8, *б* зображено розраховані криві густини електронних станів (DOS) і електронної густини (концентрації)  $n_e = n_e(E)$  в графені з  $n_N = 3,125\%$  домішкових атомів заміщення N, для випадків їх розподілу по/на вузлах ґратниці випадково (рис. 5.9, *а*), корельовано (рис. 5.9, *б*) і впорядковано (рис. 5.9, *г*). Через від’ємність розсіювального потенціалу Фермі-рівень зсунутий відносно точки  $E = 0$ . Розраховані DOS-криві за умови випадкового розподілу N-атомів, їх кореляції та впорядкування різняться лише піками, які з’являються у випадку кореляції в інтервалі  $-4 \lesssim E/u \lesssim -3$ , а у випадку впорядкування проявляють себе у всім інтервалі розглядуваних енергій. Як зазначалося в попереднім підроз-

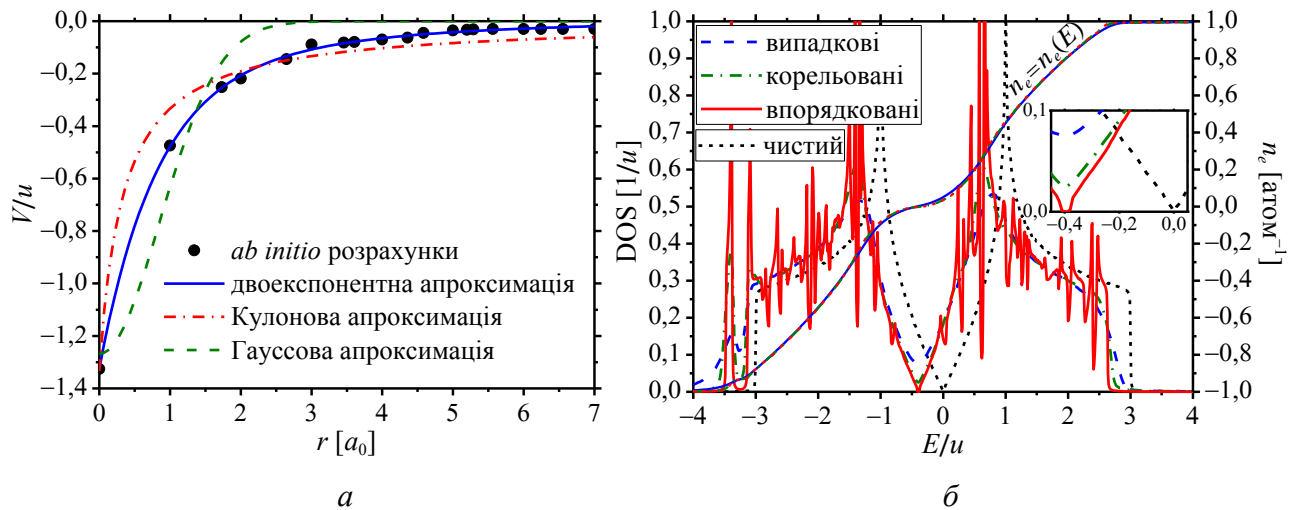


Рисунок 5.8 Розсіювальний потенціал для атомів заміщення N у графені (а) та густина електронних станів у ній при 3,125% N (б). *Ab initio*-розрахунки (●) заподіяні з [389] й апроксимовані різними функціями, а саме: Гауссіаном ( $V = U \exp[-r^2/(2\xi^2)]$ ) з припасувальними параметрами  $U = -1,27u$  і  $\xi = 0,85a_0$ , Кулоновоподібною ( $V = Q/(q + r)$  з  $Q = -0,44ua_0$  і  $q = 0,33a_0$ ) та двоекспонентною ( $V = U_1 \exp(-r^2/\xi_1) + U_2 \exp(-r^2/\xi_2)$  з  $U_1 = -1,07u$ ,  $\xi_1 = 0,79a_0$ ,  $U_2 = -0,25u$ ,  $\xi_2 = 2,72a_0$ ). Вкладка (б) містить збільшену ділянку DOS поблизу Діракової точки й енергетичної щілини.

ділі, ці піки (спричинені періодичністю розподілу розсіювального потенціалу, який в даному випадку описує надструктуру на рис. 5.9, з) можуть підсилюватися й навіть перетворюються у дискретні енергетичні рівні, розширюючись зі збільшенням вмісту домішок і/або підвищенням періодичного потенціалу [141].

На рисунку 5.8, б (у вкладці) спостерігається невелика заборонена зона (енергетична щілина). Її спричинено періодичним потенціалом (рис. 5.9, в), за якого утворюється впорядкований розподіл атомів N по вузлах лише однієї з двох підгратниць щільникової гратниці (рис. 5.9, з), тобто відбувається порушення симетрії графенової гратниці. Про відкриття такої забороненої зони йшлося також в роботах [390–392], а в роботі [393] щілина з'являлась навіть за випадкового розподілу атомів N, приналежних одній підгратниці.

На відміну від випадків випадкового та корельованого розподілів атомів N, за яких система відносно швидко досягає стійкого дифузійного режиму, у випадку впорядкування достатньо тривалий час вона перебуває у квазібалістичному режимі, як показано на рис. 5.9, д. Квазібалістична поведінка  $D(t)$  свідчить про дуже слабе розсіяння електронів, що подібне до випадку їх перебування голо-

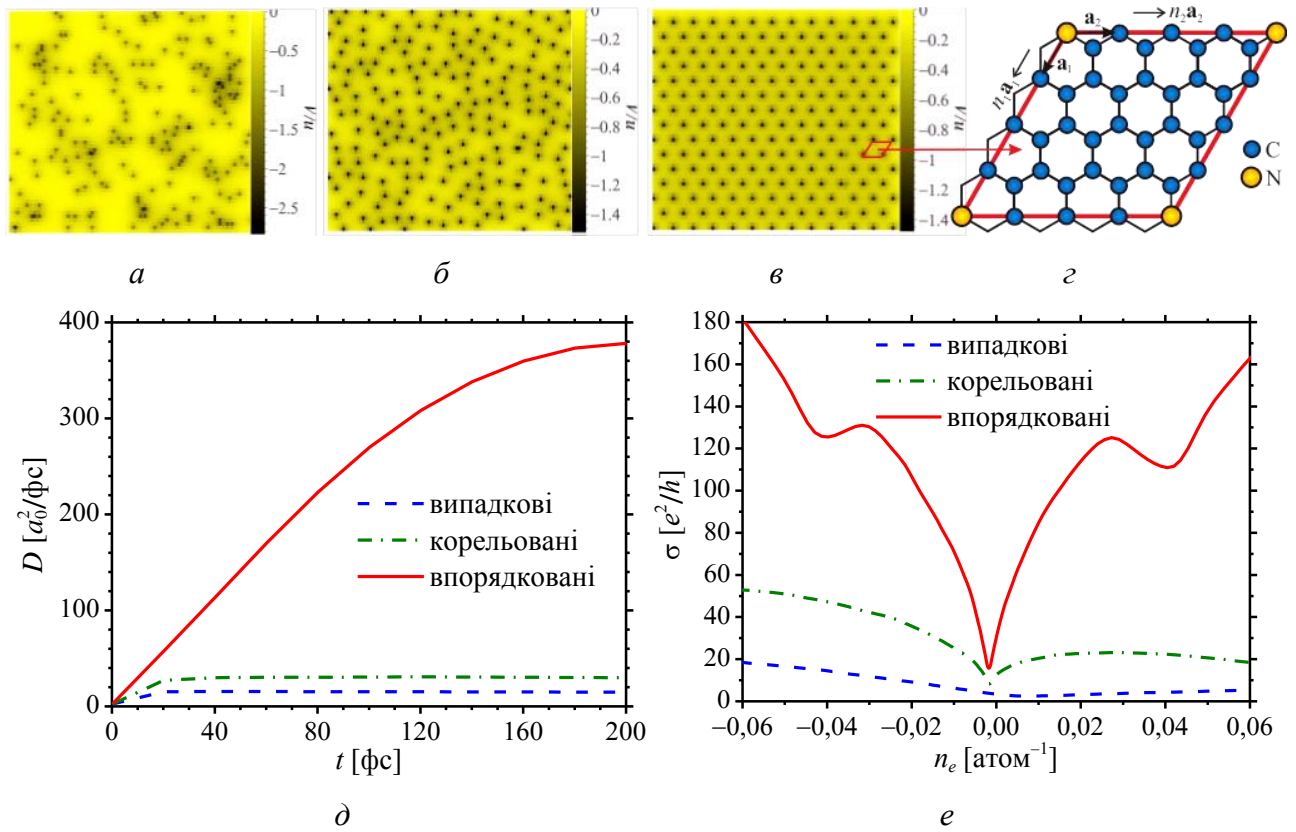


Рисунок 5.9 (а–в) Розподіл потенціалу розсіяння, часова залежність дифузійності при  $E = 0,2u$  (д) і електронно-концентраційна залежність провідності у графені з  $n_N = 3,125\%$  випадкових (а), корельованих (б) і впорядкованих (в, г) атомів заміщення Нітрогену. Впорядковані атоми N (в) утворюють надструктуру з одним N-атомом у примітивній елементарній комірці (г).

вним чином у підгратниці, яка не містить впорядкованих атомів N [393]. За не-  
досяжності дифузійного режиму, в принципі, неможливо визначити напівкла-  
сичну електропровідність (5.6). Втім,  $\sigma$  черпається, користаючись максималь-  
ним  $\max D(t) = D_{\max}$ , коли квазибалістична поведінка змінюється квазидифузій-  
ним режимом з майже насиченим коефіцієнтом дифузійності  $D(t)$ .

З електронно-концентраційних залежностей електропровідності графену  
на рис. 5.9, е видно, що кореляція та впорядкування N-допантів заміщення в нім  
поліпшують  $\sigma$  в декілька ( $\cong 3-6$ ) та десятки ( $\cong 20-30$ ) разів відповідно у порів-  
нянні з їх випадковим розподілом. Передбачається, що таке підвищення елект-  
ропровідності є характерним за будь-якого знакосталого ( $V > 0$  або  $V < 0$ ) роз-  
сіювального потенціалу, який моделює впорядковані заряджені йони чи нейт-  
ральні (ад)атоми домішки. Проте, цього не відбувається при знакозмінному  
( $V \geq 0$ ) потенціалі [136]. Відмітимо, що продемонстрований результатами чисе-

льними розрахунків ефект кореляції домішкових атомів у графені було також виявлено в експерименті [58] й підтверджено теоретичними (аналітичними) результатами в рамках напівкласичного Больцманного підходу у Борновому наближенні [59, 60]. Цікавим є також спостережене на рис. 5.9 *e* пригнічення (аж до повного нівелювання) асиметрії в електронній та дірковій провідностях, принаймні, за невеликих (а тому реалістичних) густинах носіїв заряду, спричинене впорядкуванням домішкових атомів Нітрогену в графені.

Рисунок 5.10 містить результати розрахунків залежностей  $\sigma = \sigma(n_e)$  у графені з Нітрогеновими дефектами, конфігурованими так, як на рис. 1.5. Задля порівняння кривих  $\sigma = \sigma(n_e)$  було вибрано дві показових концентрації точкових

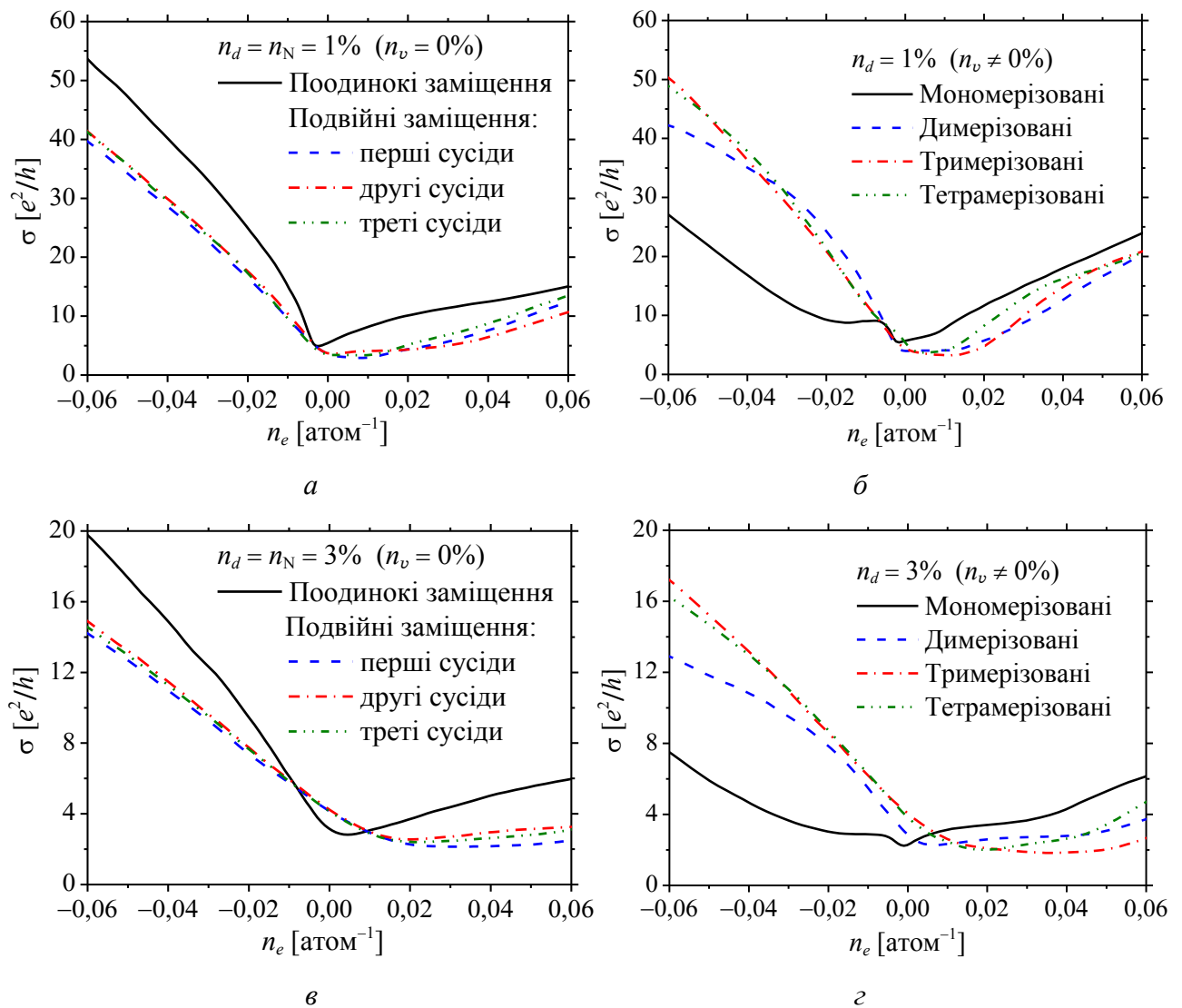


Рисунок 5.10 Залежність електропровідності від концентрації (густини) електронів у графені з 1% (*a, б*) і 3% (*в, з*) Нітрогенових графітових (*a, в*) і піридинових (*б, з*) дефектів (див. рис. 1.5).

дефектів, пов'язаних з Нітрогеном:  $n_d = n_N + n_v = 1\%$  і  $n_d = 3\%$ , де  $n_N$  і  $n_v$  — відносні концентрації Нітрогену і вакансій відповідно. У випадку графітоподібних дефектів (рис. 1.5, *a–z*)  $n_v = 0$ , а тому концентрація точкових дефектів  $n_d$  дорівнює концентрації атомів заміщення N  $n_N$  ( $n_d = n_N$ ). У випадку піридиноподібних дефектів (рис. 1.5, *д–ж*), коли концентрація вакансій  $n_v \neq 0$ , для мономеризованих дефектів  $n_N = n_v = n_d/2$ , для димеризованих і тетрамеризованих  $n_N = 2n_d/3$  і  $n_v = n_d/3$ , а для тримеризованих дефектів  $n_N = 3n_d/4$  і  $n_v = n_d/4$ .

Рисунок 5.10 наглядно демонструє як різні конфігурації графітоподібних і піридиноподібних N-дефектів у графені чинять якісні та кількісні зміни у поведінці його електропровідності. Зокрема, порівнюючи на рис. 5.10, *a* і *в* провідності при поодиноких і подвійних заміщеннях атомів C атомами N, уваги заслуговує наступне. За подвійних заміщень рівень Фермі зсувається поодаль від Діракової точки в бік додатних енергій  $E$ , що в дисертаційних позначеннях ( $n_e < 0$ ,  $-n_e > 0$ ) відповідає носіям заряду  $n$ -типу. Залежність  $\sigma = \sigma(n_e)$ , будучи сублінійною при поодинокому заміщенні, набуває лінійності при подвійних заміщеннях. Подвійні заміщення спричиняють пониження кривих провідності: зокрема, для електронних густин  $n_e > 0$  поодаль від Діракової точки зменшення  $\sigma$  сягає до  $\cong 50\%$  (рис. 5.10, *в*). Натомість,  $\sigma$  практично не залежить від того як атоми N сусідять: як найближчі (перші) сусіди (себто на віддалі радіуса першого координаційного «кола»), наступні за найближчими (другі) сусіди (на віддалі радіуса другого координаційного «кола») чи треті сусіди (на віддалі радіуса третього координаційного «кола»).

За наявності в графені піридиноподібних дефектів, — комплексів з атомів заміщення N і вакансій, — поведінка залежностей  $\sigma = \sigma(n_e)$  ускладнюється (рис. 5.10, *б* і *г*) у порівнянні з поведінкою кривих для графітоподібних дефектів (рис. 5.10, *a* і *в*). Ускладнення пов'язане з тим, що поведінка кривих  $\sigma = \sigma(n_e)$  починає залежати не лише від концентрації, конфігурації та типу (домішки чи вакансії) точкових дефектів, але й від типу ( $p$  або  $n$ ) носіїв заряду. Будучи, наприклад, надлінійною для електронної ( $n_e > 0$ ) провідності, залежність  $\sigma = \sigma(n_e)$

є сублінійною для діркової ( $-n_e > 0$ ) провідності (або навпаки) за інших рівних параметрів. Більш того, характер залежностей  $\sigma = \sigma(n_e)$  може змінюватися зі зміною густини носіїв заряду. Таку поведінку кривих  $\sigma = \sigma(n_e)$  обумовлено більш складним конфігураціями дефектів із-за наявності в них поодиноких (моно-) або подвійних (ді-) вакансій. Як видно з рис. 5.10, *г*, для діркової провідності, яка домінує над електронною у випадку піридинового типу дефектів [196, 200, 201], збільшення вмісту вакансій ( $n_v$ ) призводить до зменшення  $\sigma$  за однакової загальної концентрації точкових дефектів ( $n_d$ ). Аналогічний ефект спостерігається й на рис. 5.10, *б*, принаймні, за великих діркових густин. Ці ефекти погоджуються з результатами розрахунків енергії утворення (стабільності) Нітрогенових дефектів у графені [202]. За розрахунками [202] графітові конфігурації є найстабільнішими (енергетично найвигіднішими), менш стабільними є тримерізовані й тетрамерізовані дефекти з близькою енергією утворення, ще менш енергетично вигідними є димерізовані дефекти, а найменш енергетично вигідними (стабільними) є мономерізовані дефекти. Енергія утворення останніх є найбільша серед енергій утворення усіх розглянутих типів Нітрогенових дефектів у графені [202].

Криві  $\sigma = \sigma(n_e)$  на рис. 5.10 асиметричні відносно Діракової точки (нейтральності). Така асиметрія у провідностях електронів і дірок є наслідком природи (характеру) розсіювального потенціалу, який по-різному впливає на електрони та дірки через знакосталість (від'ємність),  $V < 0$ . Наявність вакансій в графеновій ґратниці пригнічує електронно-діркову асиметрію провідності. Цей ефект пригнічення найкраще проявляється у випадку мономерних дефектів (рис. 5.10, *б* і *г*), коли вміст вакансій відносно вмісту Нітрогену у графені є найбільшим серед різноманіття комплексних дефектів на рис. 1.5, *д–ж*.

#### 5.4 Адсорбційні дефекти: допувальні атоми (К)

Як було зазначено в розділі 1 (у пункті 1.2.2), адсорбовані атоми є, напевне, найбільш важливим прикладом точкових дефектів у графені задля цілеспрямованої модифікації і контролю його структури і властивостей [216]. Як по-

казано на рис. 1.7, можливими вузлами для адсорбції атомів є адсорбційні вузли (hollow) *H*-типу — над центрами шестикутників (щільників), (bridge) *B*-типу — над центрами містків між сусідніми вузлами, і (top) *T*-типу — безпосередньо над вузлами. Будучи додатково мотивованими розбіжностями в літературі щодо енергетичної вигідності певних адатомів посідати якийсь один з трьох типів адсорбційних вузлів, дослідимо як розташування адатомів у кожному з *H*, *B*, *T* типів вузлів адсорбції впливає на графенові електротранспортні властивості.

Для адатомів, що містяться в адсорбційних вузлах *H*-типу (див. рис. 1.7), потенціал розсіювання на домішках (адатомах), який входить у вираз для Гамільтоніяна (5.1), вводимо як (on-site) енергія  $V_i$  на/у вузлі  $i$ , яка змінюється з віддалю  $r$  до центра (гексагона) щільника, куди проектується адсорбційний вузол, де міститься адатом. Вигляд розсіювальної потенціальної функції  $V = V(r) < 0$ , подано на рис. 5.11, *a*, заподіявши з результатів самоузгоджених *ab initio* розрахунків [389] для адатомів Калію на висоті  $h \approx 2,4$  Å над графеновою площиною. Як показує апроксимація (підгонка) на рис. 5.11, *a*, розсіювальний потен-

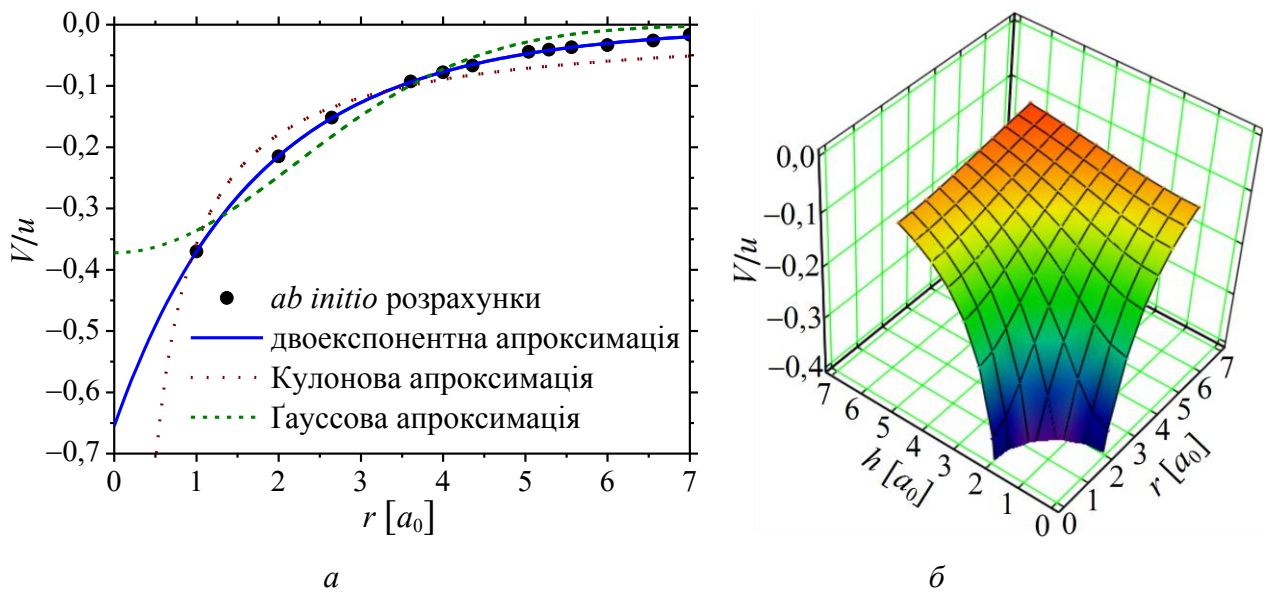


Рисунок 5.11 Розсіювальний потенціал для адатомів Калію у графені на фіксованій висоті адсорбції  $h = 2,4$  Å (*a*) та на різних висотах  $h$  (*б*). *Ab initio* розрахунки (●) заподіяні з [389] й апроксимовані різними функціями: Гауссіяном ( $V = U \exp[-r^2/(2\xi^2)]$  з припасувальними параметрами  $U = -0,37u$  і  $\xi = 2,21a_0$ ), Кулоною ( $V = Q/r$  з  $Q = -0,36ua_0$ ) та двоєкспонентною ( $V = U_1 \exp(-r^2/\xi_1) + U_2 \exp(-r^2/\xi_2)$  з  $U_1 = -0,45u$ ,  $\xi_1 = 1,47a_0$ ,  $U_2 = -0,2u$ ,  $\xi_2 = 2,73a_0$ ).



ціял відрізняється від Гауссіяна чи Кулонового, якими часто користаються в літературі для опису заряджених домішок у графені, натомість двоекспонентна функція відтворює його повністю. Такий потенціал проявляє властивості короткосяжності та, частково, далекосяжності [215], причому характеристики його короткосяжності проявляються сильніше для адатомів, які є не випадковими (корельованими чи впорядкованими) у їх просторовому розподілі, що візуалізує рис. 5.12.

Як видно з рис. 5.12, різні типи просторових розподілів адатомів зумовлюють різні розподіли сумарних розсіювальних потенціалів. Випадкове розташування адатомів уможливорює підвищити максимальне значення сумарного потенціалу розсіювання втричі, що унеможливорюється за корельованого розташу-

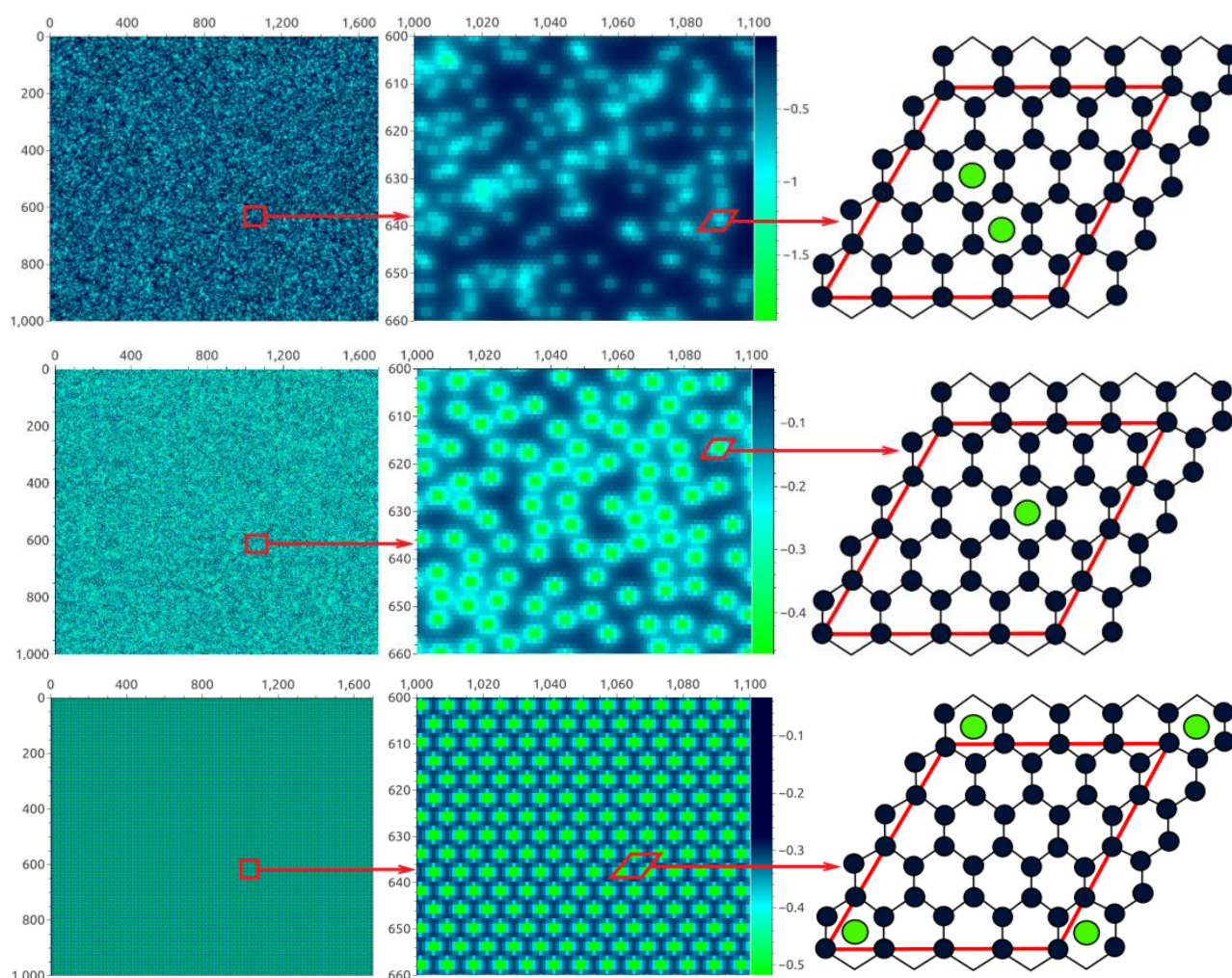


Рисунок 5.12 Розподіли сумарних розсіювальних потенціалів (в одиницях  $u$ ) за випадкового (верхній ряд рисунків), корельованого (середній ряд) та впорядкованого (нижній ряд) просторових розподілів адатомів К, розміщених у  $H$ -положеннях (над центрами щільників). Рисунок середнього стовпчика відтворюють збільшені ділянки рисунків лівого стовпчика.



вання адатомів або далекого порядку в їх взаємному розташуванні.

Перетворюючи потенціал  $V = V(r)$  у його залежність від віддалі безпосередньо до адатома,  $V = V(l)$ , де  $l^2 = r^2 + h^2$  (див. рис. 1.7), можна одержати його залежність від двох змінних,  $V = V(r, h)$ , що й представлено на рис. 5.11, б. Поклавши на рис. 5.11, б,  $r = a_0$ , а  $h = 2,4 \text{ Å} = 1,69a_0$ , маємо  $V = -0,37u$ , що очікувано збігається із значенням  $V(r = a_0)$  на рис. 5.11, а.

Для адатомів на адсорбційних вузлах  $B$ - і  $T$ -типу (рис. 1.7) використовується такий же розсіювальний потенціал  $V = V(r)$  як на рис. 5.11, а з різницею в тім, що  $r$  позначає віддаль від ґратничевого вузла до середини зв'язку  $C-C$  (ребра щільника/гексагона) та до вузла (атома  $C$ ) відповідно. Строго кажучи,  $V = V(r)$  для адатомів на  $H$ -,  $B$ - і  $T$ -позиціях (рис. 1.7) мусить бути різним, проте саме наближення одного й того ж самого потенціального профілю для цих трьох типів вузлів адсорбції уможливорює виявлення конфігураційних ефектів у транспортних властивостях графену.

Густини електронних станів для адсорбції атомів у  $H$ -,  $B$ - і  $T$ -типі адсорбційних вузлів слабо відрізняються; тому можна навести її лише для випадку розташування адатомів у  $H$ -положеннях (рис. 1.7), як найбільш ймовірних (див. табл. 1.1) для адатомів  $K$ . Через притягальний характер розсіювального потенціалу, криві густини електронних станів (DOS) зсуваються відносно нульової енергії  $E$ , що відповідає  $n$ -типу провідності. Як видно з рис. 5.13, а, адсорбції у  $H$ -положення відповідають майже еквівалентні криві DOS для усіх (випадкового, корельованого й упорядкованого) типів розподілу адатомів.

Індикатором впорядкованого просторового розподілу адатомів над графеновим шаром є набуття кривими DOS істотного «квазіосцилювального» характеру. Характерні для впорядкованого розташування адатомів  $K$  «квазіосциляції» кривих DOS набагато менші, аніж у випадку допування атомами заміщення  $N$ . Заборонена зона не виникає. Водночас, поблизу рівня Фермі криві густини електронних станів для корельованого та впорядкованого просторових розподілів майже дотикаються до нуля як і криві DOS для чистого графенового шару.

Адатоми  $K$  у  $H$ - і  $B$ -положеннях не призводять до відкриття забороненої

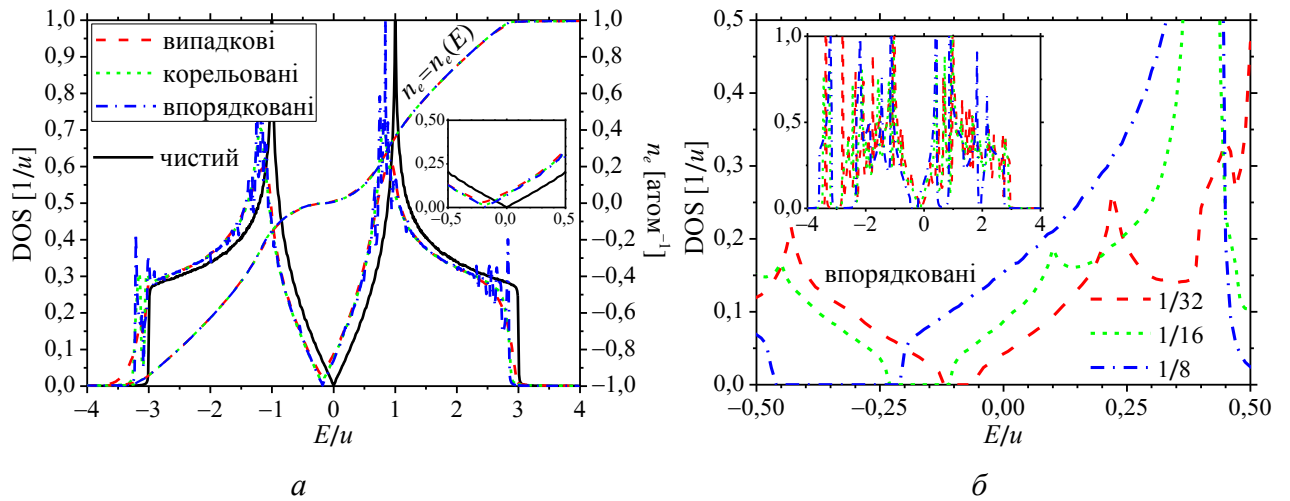


Рисунок 5.13 (а) Густина електронних станів (DOS) графену із 3,125% випадкових, корельованих і впорядкованих адатомів Калію над центрами щільників. (б) DOS графену із різними вмістами (стехіометріями) впорядкованих «Гауссіянових» розсіювачів (5.3) у вузлах ґратниці.

зони, але адсорбовані у  $T$ -положення Калійові атоми проявляють себе подібно до Нітрогенових атомів заміщення, яких розглянуто у попередньому підрозділі: у останньому випадку має місце відкриття забороненої зони. Для опису залежності ширини забороненої зони від концентрації домішкових адатомів доцільно скористатись потенціалом з малим радіусом дії, наприклад, модельним Гауссовим (5.3) з  $\xi < a_0$  (рис. 5.13, б). Відповідно до розглянутих стехіометрій (1/32, 1/16, 1/8), адсорбція домішки, модельованої таким потенціалом, припускалася у  $T$ -вузлах адсорбції, причому впорядковані адатоми належали лише однієї підґратниці. Збільшення концентрації адатомів призводить до більш виразного «квазіосцилювального» характеру кривих DOS і розширює заборонену зону, що спричинено періодичністю (сумарного) розсіювального потенціалу.

Заборонена зона в енергетичному спектрі може відкриватися лише для тих впорядкованих розташувань домішкових (ад)атомів, які описуються вельми короткосяжним розсіювальним потенціалом і проявляють себе як дефекти заміщення. Появу забороненої зони спричинено зміною симетрії ґратниці надструктури порівняно з симетрією ґратниці неупорядкованого твердого розчину (завдяки впорядкованому розташуванню таких дефектів переважно лише в одній підґратниці). На рисунку 5.13 б ширина забороненої зони становить 0,16, 0,32 і 0,67 еВ для відносних концентрацій у 3,125%, 6,25% і 12,5% адсорбованих до-

мішкових атомів відповідно.

У випадку впорядкування адатомів, які не посідають вузли  $T$ -типу й тим самим не проявляють себе як дефекти заміщення, заборонена зона в даних розрахунках не спостерігалася (із-за відсутності в такому випадку порушення симетрії ґратниці). Натомість в [262, 263] енергетична щілина з'являлася навіть за розподілів впорядкованих адатомів по вузлах  $H$ - [263] або  $B$ -типу [262].

На відміну від випадку випадкового розподілу адатомів, коли стійкий дифузійний режим досягається за відносно короткі часи (рис. 5.14, *а*), у випадку адатомової кореляції й (особливо) упорядкування, квазибалістичний режим є спостереженим протягом тривалого часу (рис. 5.14, *б* і *в*). В такому випадку, як і в попереднім підрозділі для атомів заміщення ( $N$ ),  $\sigma$  розраховується за максимального значення  $\max D(t) = D_{\max}$ , коли відбувається насичення дифузійності, а квазибалістичний режим стає квазидифузійним.

Залежності графенової електропровідності від концентрації носіїв заряду за умов різних (випадкового, корельованого, впорядкованого) просторових розподілів 3,125% адатомів по різних ( $H$ ,  $B$ ,  $T$ ) адсорбційних вузлах наведено на рис. 5.15. Задля візуальної зручності одержані дев'ять кривих розподілено у дві групи: рис. 5.15, *а–в* демонструє як кореляція та впорядкування впливають на  $\sigma$  для кожного з  $H$ -,  $B$ - і  $T$ -положення адатомів, в той час як рис. 5.15, *г–е* показує як ці три типи положень впливають на  $\sigma$  за випадкового, корельованого і впорядкованого адатомових розподілів. Причому у випадку адатомової кореляції

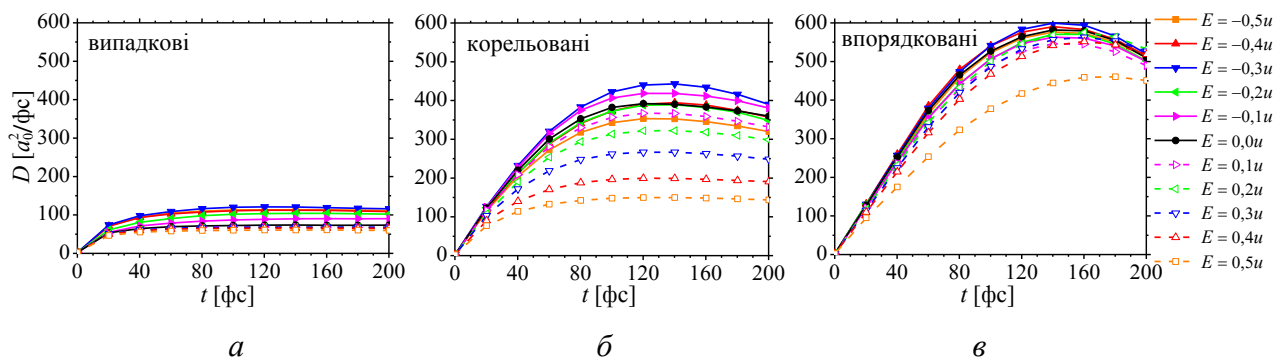


Рисунок 5.14 Часова еволюція електронної дифузійності (5.7) у графені в інтервалі енергій  $E \in [-0,5u, 0,5u]$  при  $n_K = 1/32 = 3,125\%$  випадкових (*а*), корельованих (*б*) чи впорядкованих (*в*) адатомів Калію (розташованих над центрами щільників).

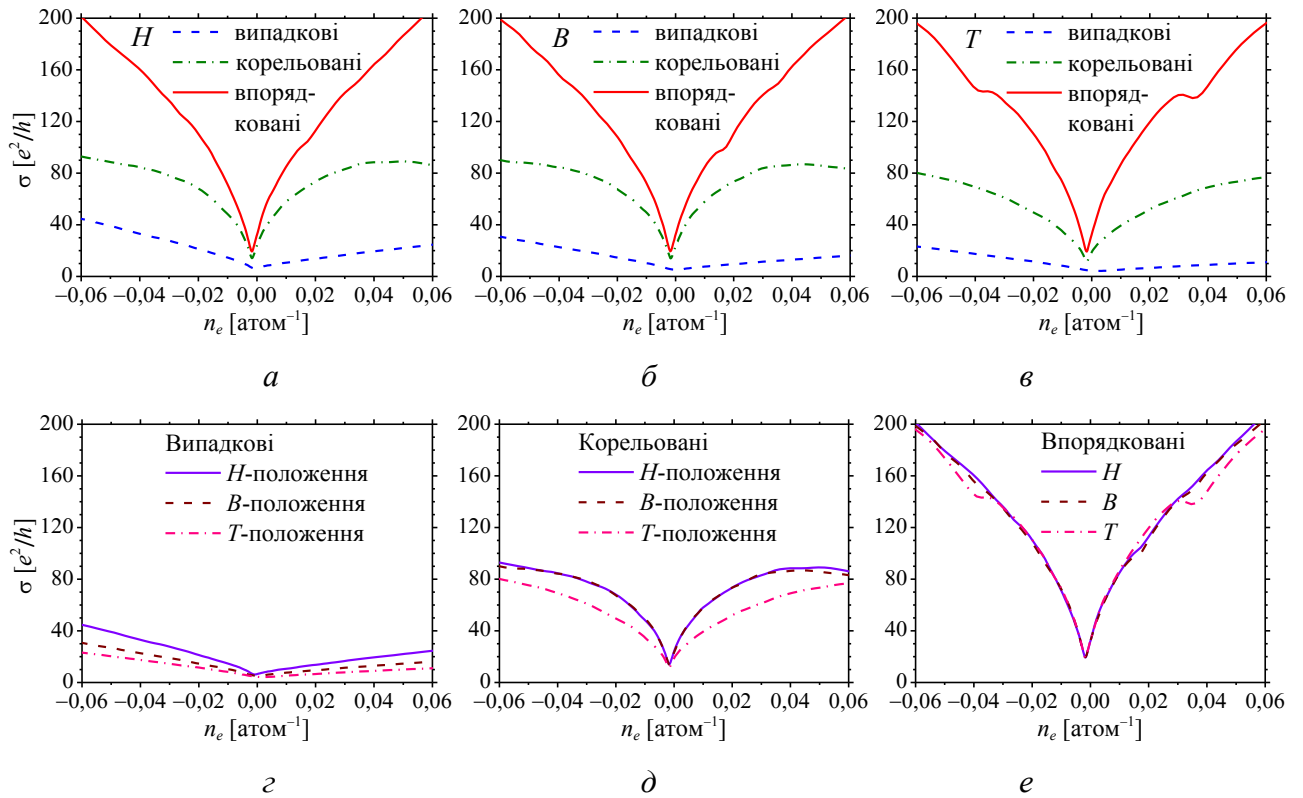


Рисунок 5.15. Провідність як функція електронної густини у графені з  $n_K = 1/32 = 3,125\%$  випадкових, корельованих чи впорядкованих атомів Калію, адсорбованих у вузли  $H$ - (а),  $B$ - (б) або  $T$ -типу (в), яких зображено на рис. 1.7. Нижні криві (г–е) повторюють верхні (а–в), але згруповані іншим чином для відокремлення конфігураційних ефектів, спричинених кореляцією чи упорядкуванням, від ефектів, зумовлених різними адсорбційними вузлами ( $H$ ,  $B$ ,  $T$ ).

береться максимум кореляційної довжини, точніше, радіуса «блокування»  $r_0 = r_{0\max}$ , чий значення за різних відносних концентрацій домішкових (ад)атомів наведено в табл. 5.1.

Залежно від типу просторового розподілу адатомів провідність демонструє лінійний чи нелінійний (точніше, сублінійний) характер поведінки  $\sigma(n_e)$ . Лінійність  $\sigma = \sigma(n_e)$  має місце за випадкового розподілу адатомів  $K$  і є ознакою домінування далекосяжного внеску в розсіювальний потенціал, натомість сублінійність має місце за не випадкових (корельованих і впорядкованих) адатомів  $K$  і слугує ознакою домінування короткосяжного внеску в потенціал розсіяння. Це узгоджується з багатьма іншими дослідженнями (див., наприклад, роботу [136] та посилання в ній), в яких явно виражена лінійність чи сублінійність кривих  $\sigma = \sigma(n_e)$  спостерігалась за далекосяжного чи короткосяжного розсіювальних потенціалів

Таблиця 5.2 Співвідношення між електропровідностями графенового адсорбенту, де верхні індекси позначають тип адсорбційних положень ( $H$ ,  $B$  чи  $T$ ), а нижні вказують на тип розподілу 3,125% атомів адсорбату ( $K$ ): випадковий (rnd), корельований (cor) чи впорядкований (ord).

Ефект кореляції у взаємному розташуванні	Ефект впорядкування взаємного розташування	Ефект типу адсорбційного осідку
$2 \leq \sigma_{\text{cor}}^H / \sigma_{\text{rnd}}^H \leq 5$	$3 \leq \sigma_{\text{ord}}^H / \sigma_{\text{rnd}}^H \leq 8$	$\sigma_{\text{rnd}}^T \leq \sigma_{\text{rnd}}^B \leq \sigma_{\text{rnd}}^H$
$2 \leq \sigma_{\text{cor}}^B / \sigma_{\text{rnd}}^B \leq 6$	$3 \leq \sigma_{\text{ord}}^B / \sigma_{\text{rnd}}^B \leq 9$	$\sigma_{\text{cor}}^T \leq \sigma_{\text{cor}}^B \equiv \sigma_{\text{cor}}^H$
$2 \leq \sigma_{\text{cor}}^T / \sigma_{\text{rnd}}^T \leq 7$	$4 \leq \sigma_{\text{ord}}^T / \sigma_{\text{rnd}}^T \leq 15$	$\sigma_{\text{ord}}^T \leq \sigma_{\text{ord}}^B \equiv \sigma_{\text{ord}}^H$

відповідно. Такі результати відображають проявлення контрастних розсіювальних механізмів за різних просторових розподілів (не)металевих адатомів.

Аналізуючи результати, яких наведено на рис. 5.15, можна зробити певні висновки у вигляді співвідношень між електричними провідностями, що відповідають різним розподілам адатомів (табл. 5.2). Збільшення провідності відбувається у  $\cong 2-7$  ( $\cong 3-15$ ) разів у випадку корельованого (впорядкованого) просторового розподілу адатомів. Положення для їхньої адсорбції даються взнаки у електропровідності лише для випадкового просторового розподілу (електропровідність графенового шару з адатомами в  $H$ -положеннях перевищує провідність його з адатомами в інших адсорбційних положеннях). У випадку адатомів, що впорядковуються, тип положення адсорбції перестає відігравати істотну роль, оскільки радіус дії розсіювального потенціалу Калію близький до параметра графенової ґратниці, і носіями слабше відчувається відмінність між адсорбційними положеннями за впорядкованого (та й корельованого) просторового розподілу таких адатомів.

Наведені в табл. 5.2 співвідношення виконуються для будь-якого розсіювального потенціалу, який має параметри, ідентичні до параметрів потенціалу, зображеного на рис. 5.11, *a*. Значну роль на користь співвідношень в третьому стовпчику таблиці має розподіл сумарного розсіювального потенціалу в околі атому домішки до найближчих сусідів. За адсорбції у  $H$ -положення число найближчих сусідів по вузлах складає шість; водночас,  $B$ -положенню відповідають два, а  $T$ -положенню — три найближчих сусіди по вузлах. Відповідно до цього, максимальні значення сумарного розсіювального потенціалу, залежно від типу

адсорбційного положення, враховують від двох до шістьох вузлів. У  $T$ -положеннях адсорбції адатоми діють подібно до атомів заміщення, адже, як видно з рис. 5.15, провідність у випадку корельованого розподілу домішки по цих положеннях поступається провідності за інших ( $B$  і  $H$ ) адсорбційних положень розсіювальних центрів. Також співвідношення між провідностями  $\sigma_{\text{сог}}^T$ ,  $\sigma_{\text{сог}}^B$ ,  $\sigma_{\text{сог}}^H$  корелюють зі значеннями максимально допустимих радіусів «блокування» для різних положень адсорбції. Впорядковані розташування адатомів по них утворюють надгратниці з однаковим періодом. Наслідком цього є майже однакова провідність графенового адсорбенту для усіх трьох типів адсорбційних положень (рис. 5.15,  $e$ ).

Окремою проблемою є дослідження залежності електропровідності  $\sigma$  від висоти  $h$  положення адатомів (рис. 5.16). В даному моделю збільшення чи зменшення адсорбційної висоти над поверхнею графенового шару призводить до послаблення чи підсилення (амплітуди) розсіювального потенціалу, що відповідає послабленню чи підсиленню режиму розсіяння електронів на (заряджених) домішкових адатомах (К). Хоча величини адсорбційної висоти,  $h$ , наведені в літературі для Калію, не різняться на стільки як значення адсорбційної енергії (див. табл. 1.1), задля модельної розрахункової завершеності  $h$  варіюється в широкому інтервалі значень (аж до  $h = 3,6$  Å), включаючи екзотичний випадок  $h = 0$ , за якого К-адатоми є атомами втілення. (Тут розглядається випадок по-

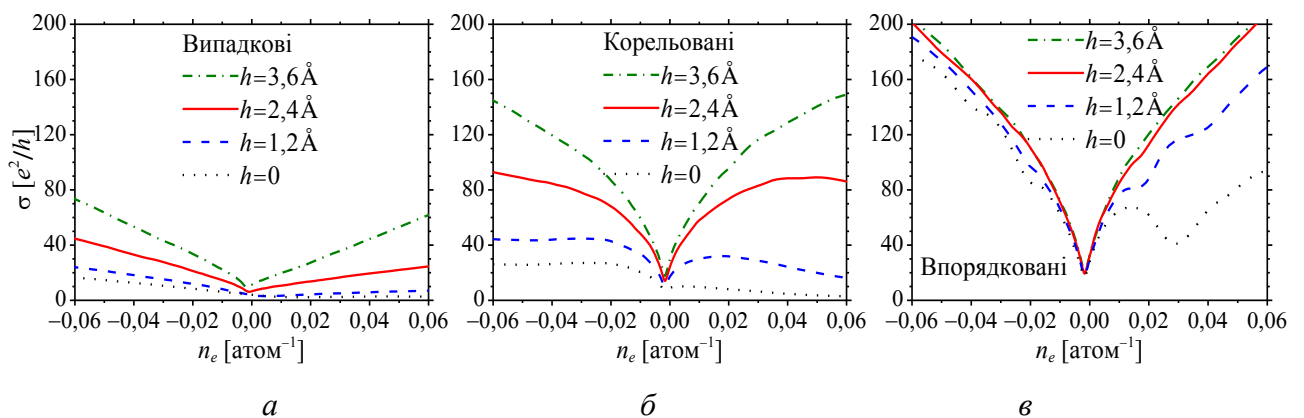


Рисунок 5.16 Електронно-концентраційно-залежна провідність графену за різних адсорбційних висот ( $0 \leq h \leq 3,6$  Å) 3,125% адатомів Калію, розподілених над центрами щільників графенової гратниці випадково ( $a$ ), корельовано ( $b$ ) чи впорядковано ( $c$ ).

ложення К-адатомів у вузлах  $H$ -типу, не розглядаючи інші два випадки положення атомів адсорбату у вузлах  $B$ - і  $T$ -типу, оскільки вони призводять до якісно аналогічних результатів.)

За результатами розрахунків провідності залежно від концентрації носіїв заряду для різних висот і типів просторового розподілу адатомів К, яких наведено на рис. 5.16, лінійний або нелінійний (сублінійний) характер кривих провідності зберігаються у всьому діапазоні розглянутих висот. Зі збільшенням висоти положення випадкових і корельованих адатомів над графеновою ґратницею провідність підвищується, причому це підвищення приблизно лінійно пропорційне збільшенню адатомової висоти:  $\sigma(h) = \sigma(0) + O(h)$ , де  $O(h)$  є нотація « $O$  великого від  $h$ » за Ландау. За впорядкованих адатомів зміна  $h$  слабо впливає на провідність дірок у всіх інтервалах їх концентрації ( $-n_e > 0$ ), а для електронної провідності її зростання зі збільшенням  $h$  майже відсутнє для реалістичних значень ( $n_e \leq 0,01$  атом $^{-1}$ ) густини вільних електронів у графеновому шарі (рис. 5.16, *в*). Це можна пов'язати з домінуванням короткосяжних розсіювачів у випадку їх впорядкованого стану, що згадувалося вище. Справді, Гауссова апроксимація на рис. 5.11, *а* дає ефективний радіус потенціалу  $\xi = 2,21a_0$ , порівнянний з розглядуваними адсорбційними висотами  $h$  (й навіть  $\xi < h = 3,6 \text{ \AA}$ ).

### 5.5 Порівняння з експериментом і аналітичними результатами

Порівняймо одержані нами чисельні результати, яким присвячено даний розділ, з іншими наявними в літературі результатами експериментальних і теоретичних досліджень. Особливості чисельно одержаних в розділі залежностей електропровідності від концентрації носіїв заряду,  $\sigma = \sigma(n_e)$ , узгоджуються з одержаними експериментально чи теоретично результатами для допованого (зокрема, N або K) графену в роботах [58–60, 215, 219]. Для залежностей  $\sigma = \sigma(n_e)$  спостерігаються певні характерні особливості: (а) при легуванні електропровідність спадає, а її залежність від густини носіїв заряду (контрольованої напругою на затворі  $V_g \propto n_e$  [188]) є лінійною (сублінійною) за вищої (нижчої) концентрації атомів домішки; (б) наявна електронно-діркова асиметрія в прові-

дності при знакосталому (від'ємному для  $N$  і  $K$ ) розсіювальному потенціалі (яка, втім, відсутня при знакозмінному потенціалі та може бути послаблена й навіть повністю пригнічена завдяки просторовій кореляції й, особливо, упорядкуванню (ад)атомів, а також із-за збільшення висоти шару-адсорбату над графеном-адсорбентом); (в) мінімум електропровідності  $\sigma_{\min} \approx 4e^2/h$  (див. рис. 5.17, а) зсувається (в точці нейтральності заряду) в бік додатних енергій  $E$ , що за дисертаційними позначеннями відповідає зарядженим носіям  $n$ -типу (тобто, від'ємній затворній напрузі); (г) при збільшенні ступеня кореляції у просторовому розподілі розсіювачів залежна від електронної концентрації провідність помітно зростає і позбувається лінійності, набуваючи сублінійності (аж до повного її насичення за високих електронних густин).

Перші ти особливості (а–в) не залежать від типів адсорбційних вузлів ( $H$ ,  $V$  і  $T$ ), а тому є очевидними і за випадкового розподілу адсорбованих атомів по/на випадкових вузлах адсорбції (рис. 5.17, а). Остання особливість (г) підтверджується теоретично [59, 60] із використанням напівкласичного Больцманного

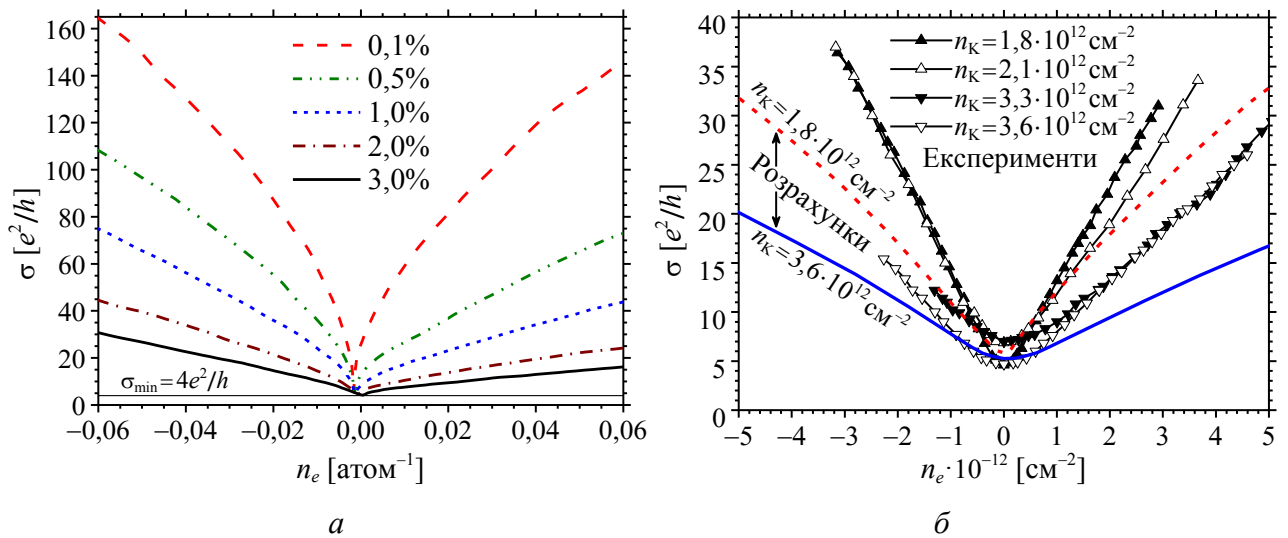


Рисунок 5.17 (а) Розрахована електропровідність графену як функція відносного вмісту електронів за різних (0,1–3,0%) концентрацій адатомів К, які випадковим чином посідають адсорбційні вузли графенової ґратниці. (б) Залежності експериментальної та розрахованої провідностей від реалістичної електронної густини за різних типових, експериментально спостережених вмістів домішкових адатомів К. Експериментальні дані  $\blacktriangle$  [219],  $\triangle$  [58],  $\blacktriangledown$  [58] та  $\triangledown$  [219] відповідають  $n_K = 0,047\%$ ,  $0,055\%$ ,  $0,086\%$  і  $0,094\%$  відповідно. Розраховані суцільна та пунктирна криві відповідають  $n_K = 0,047\%$  і  $0,094\%$  відповідно.



підходу у Борновому наближенні. Проте, зауважимо, що за даними чисельними розрахунками кореляційний ефект має місце лише за знакосталого ( $V > 0$  або  $V < 0$ ) розсіювального потенціалу, а за знакозмінного ( $V \geq 0$ ) потенціалу розсіювання кореляція розсіювальних центрів практично ніяким чином не впливає на транспорт носіїв заряду у графенових шарах.

Як і для модельних (неконкретизованих) домішок (підрозділ 5.2), у випадку адатомів К концентрації їх та концентрації електронів провідності перевищують відповідні експериментальні значення:  $n_{\text{imp}} \leq 3,125\%$  або  $n_{\text{imp}} \leq 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , а  $n_{\text{imp}}^{\text{exp}} \lesssim 0,14\%$  або  $n_{\text{imp}}^{\text{exp}} \lesssim 5,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [5, 51];  $n_e \leq 6 \cdot 10^{-2} \text{ атом}^{-1}$  або  $n_e \leq 2,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , а  $n_e^{\text{exp}} \lesssim 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ атом}^{-1}$  або  $n_e^{\text{exp}} \lesssim 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [5, 51]. Оскільки досягнення стабільного дифузійного режиму за типових в експериментах концентрацій домішок потребує проведення розрахунків для графенових зразків з набагато більшим числом атомів/вузлів, що вимагає набагато більших комп'ютерних потужностей і розрахункового часу, то з метою порівняння розрахункової провідності з експериментальною розміри графенового шару у комп'ютерних розрахунках збільшувалися до 10 мільйонів вузлів/атомів, що відповідає площі  $u \cong 500 \times 500 \text{ нм}^2$ , хоча й такі розміри не є цілком достатніми для встановлення довготривалої стабільності дифузійного режиму за дуже малих вмістів домішок. Експериментальна та розраховані електропровідності за типових густин електронів і домішкових адатомів К у графені наведено на рис. 5.17, б. Обидві (експериментальні й розраховані) залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  на рис. 5.17, б демонструють лінійну (чи то квазілінійну) поведінку, втім різняться кількісно. Останнє можна пов'язувати із внеском квазілокалізаційних ефектів через недостатньо великий розмір шару графену як для досягнення стабільного довготривалого дифузійного режиму при поширенні хвильового пакета, так і для неуможливлення відбивання таких хвиль на *вільних*, а не закріплених, кінцях зразка (тільки-но такі є).

## 5.6 Висновки до розділу 5

Підсумком опублікованих в роботах [136, 137, 140, 141, 143] результатів цього розділу слугують виявлені ефекти й сформульовані нижче висновки.

Для виявлення продемонстрованих в розділі ефектів було зроблено таке.

1. Власноруч побудовано комп'ютерну програму на мові програмування C++ в рамках квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда, що уможливорює чисельно розраховувати густину електронних станів, коефіцієнт транспорту (дифузійність) електронів та їх провідність у реалістичних графенових зразках (без обмежень на розміри останніх).

Результати комп'ютерних розрахунків *продемонстрували* наступне.

2. Для випадкового розташування розсіювальних центрів, домінувальним є далекочинне розсіювання ними носіїв заряду; водночас, для інших типів просторового розподілу розсіювачів (корельованого та/чи впорядкованого) домінувальним є короткочинне розсіювання. Це свідчить про різні механізми розсіювання для різних типів взаємного розташування розсіювачів носіїв заряду (електронів).

3. Заборонена зона в електронному енергетичному спектрі графену може відкриватися при впорядкуванні точкових дефектів заміщення та адсорбційних, якщо останні розташовані над вузлами графенової ґратниці і тим самим проявляють себе наче атоми заміщення та є короткодіючими. Чим більша (менша) амплітуда розсіювального потенціалу та/чи концентрація таких впорядкованих (ад)атомів, тим більша (менша) ширина забороненої зони.

4. Кореляція й далеке упорядкування розсіювальних центрів не впливають на провідність графену за будь-якого короткосяжного чи далекосяжного, слабого чи сильного знакозмінного розсіювального потенціалу. Натомість за знакосталого потенціалу розсіювання кореляція і далекий порядок у розташуванні розсіювачів підвищують провідність порівняно з їх випадковим розподілом в декілька (чи десятки) разів для потенціалу з малою (великою) амплітудою та великим (малим) ефективним радіусом дії. А за  $\delta$ -подібного («точкового») потенціалу ефект упорядкування проявляється, навіть якщо він знакозмінний.

5. На прикладах домішкових Нітрогенових атомів заміщення та Калійових атомів у графені встановлено, що взаємна кореляція та далеке упорядкування перших (N) можуть підвищувати електропровідність у декілька ( $\cong 3-6$ ) та десятки ( $\cong 20-30$ ) разів відповідно у порівнянні з їх випадковим розподілом. А ко-

реляція чи впорядкування других (K) можуть збільшувати електропровідність у  $\cong 2-7$  або  $\cong 3-15$  разів відповідно, причому ефекти кореляції та впорядкування даються взнаки сильніше (слабше) для тих адатомів, які проявляють себе наче атоми заміщення (втілення).

6. Наявність комплексних дефектів (домішки + вакансії) в графені приводить до кількісних та якісних змін у характері провідності: її електронно-концентраційна залежність може бути лінійною, сублінійною та суперлінійною залежно від вмісту допантів і вакансій, їх конфігурацій та типу носіїв — електронів або дірок. Як і упорядкування, наявність вакансій пригнічує електронно-діркову асиметрію провідності (відносно нульової напруги).

7. За неупорядкованого (випадкового чи корельованого) розподілу адатомів на малих (порівнянних з параметром ґратниці) висотах над графеном-адсорбентом його електропровідність  $\sigma$  *приблизно* лінійно залежить від їх адсорбційної висоти  $h$ :  $\sigma(h) = \sigma(0) + O(h)$  (де  $O(h)$  є нотація « $O$  великого від  $h$ »). Натомість за впорядкованого розподілу адатомів його електропровідність практично не залежить від висоти розташування шару-адсорбату (принаймні, для реалістичних значень ( $\leq 0,01$  атом<sup>-1</sup>) густини вільних електронів).

## РОЗДІЛ 6

### ЕФЕКТИ ОРІЄНТАЦІЙНОЇ КОРЕЛЯЦІЇ ЛІНІЙНИХ ДЕФЕКТІВ У ЕЛЕКТРОННОМУ ТРАНСПОРТІ У ГРАФЕНІ

#### 6.1 Потенціал розсіяння на заряджених лінійних дефектах (у самоузгодженому наближенні Томаса–Фермі)

Оскільки лінійні дефекти можна розглядати як лінії реконструйованих точкових дефектів [186, 269–271], 1D-дефект моделюється як точкові дефекти, орієнтовані вздовж фіксованого напрямку (що відповідає напрямку лінії) в щільниковій ґратниці. Вперше розсіяння на зарядженому лінійному дефекті у графені було описано (в [268]) ефективним (далекосяжним) потенціалом Томаса–Фермі, що виражається через звичайні й інтегральні синус і косинус й одержується з однойменного наближення (див. [139] і/або Додаток Б):

$$\Phi(x) = \frac{\lambda_l}{2\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ -\cos(q_{TF}x) \text{Ci}(q_{TF}x) + \sin(q_{TF}x) \left( \frac{\pi}{2} - \text{Si}(q_{TF}x) \right) \right], \quad (6.1)$$

де  $\epsilon_0$  ( $\epsilon$ ) — діелектрична проникність вакууму (середовища),  $\lambda_l$  — густина лінійного заряду (заряд на одиницю довжини),  $x$  — віддаль до лінії дефекту, хвильове число Томаса–Фермі  $q_{TF} = e^2 k_F / (\pi\epsilon_0\epsilon_r \hbar v_F)$  визначається електронною швидкістю Фермі  $v_F = 3ua_0/(2\hbar)$  і хвильовим числом (імпульсом) Фермі  $|k_F| = \sqrt{\pi|n_e|}$ , пов'язаним з густиною носіїв заряду (електронів), контрольованою напругою на затворі.

Функції (6.1) властива асимптотична поведінка:

$$\Phi(x) \rightarrow \begin{cases} \frac{\lambda_l}{2\pi\epsilon_0\epsilon} (q_{TF}x)^{-2}, & q_{TF}x \gg 1; \\ \frac{\lambda_l}{2\pi\epsilon_0\epsilon} \ln(q_{TF}x)^{-1}, & q_{TF}x \ll 1. \end{cases} \quad (6.2)$$

Оцінимо хвильове число Томаса–Фермі для типових в експериментах значень відносної густини (концентрації) електронів у графені,  $n_e^{\text{exp}} = 5 \cdot 10^{-5}$  атом<sup>-1</sup> ( $2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>). Враховуючи наведені вище вирази для  $q_{TF}$ ,  $v_F$  і  $k_F$ , а також  $n_e = n_e/S_a$

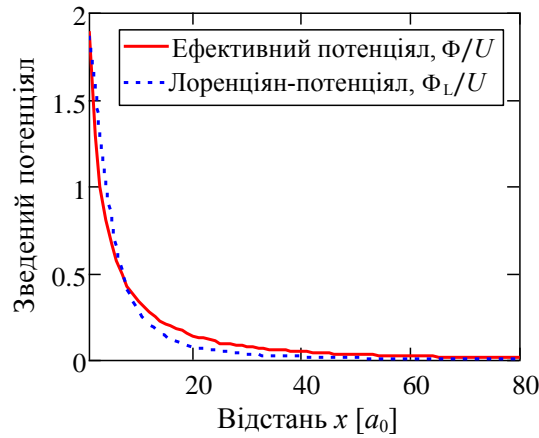


Рисунок 6.1 Потенціал Томаса–Фермі (6.1) з  $q_{\text{TF}}a_0 \approx 0,1$  ( $a_0 = 0,142$  нм — параметер ґратниці), апроксимований Лоренцієм (6.3) з припасувальними параметрами  $A = 33,57$  і  $B = 16,96$ .

$[\text{м}^2]$ , де площа, що припадає на один вузол щільникової ґратниці,  $S_a = 3\sqrt{3}a_0^2/4$ , а її параметер  $a_0 = 0,142$  нм, маємо:  $q_{\text{TF}}^{-1} \approx 10 [a_0]$ , тобто  $q_{\text{TF}} \approx 0,1 [1/a_0]$  або  $q_{\text{TF}}a_0 \approx 0,1$ .

Вираз (6.1) добре апроксимується (підганяється) Лоренцієм (рис. 6.1), що можна застосовувати в комп'ютерних розрахунках задля їх прискорення,

$$\Phi_L(x) = U \frac{A}{B + x^2}, \quad (6.3)$$

де амплітуда потенціалу —  $U = \lambda_l/(2\pi\epsilon_0\epsilon)$ , а припасувальні параметри  $A$  і  $B$  розраховуються за алгоритмом Левенберга–Марквардта [327–331].

Якщо ж графенова ґратниця містить  $N_{\text{lines}}$  заряджених ліній (1D-дефектів), то ефективний розсіювальний потенціал у вузлі  $i$  набуває вигляду:

$$V_{ij}(x_{ij}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{lines}}} U_j \left[ -\cos(q_{\text{TF}}x_{ij})\text{Ci}(q_{\text{TF}}x_{ij}) + \sin(q_{\text{TF}}x_{ij}) \left( \frac{\pi}{2} - \text{Si}(q_{\text{TF}}x_{ij}) \right) \right], \quad (6.4)$$

де  $x_{ij}$  — віддаль між вузлом  $i$  та лінією  $j$ . Розглядаються два випадки: знакозмінний потенціал ( $V_i \geq 0$ ), коли лінійні дефекти заряджені позитивно й негативно, та знакосталий ( $V_i > 0$  або  $V_i < 0$ ), коли лінійні дефекти заряджені лише позитивно або лише негативно. У першому випадку потенціальна висота рівнорозподілена в інтервалі  $U_j \in [-\Delta, \Delta]$ , а в другому — в інтервалі  $U_j \in [0, \Delta]$ . Значення максимальної потенціальної висоти  $\Delta$  беремо близьким до значень контактної різниці потенціалів на лінійних дефектах (спричиненими атомовими сходинками підложжя) епітаксialного графену [287, 290, 291]:  $\Delta = 0,25u = 0,627$  еВ.

Типові сумарні розподіли ефективних потенціалів розсіяння для обох випадків ( $V_i \geq 0$  і  $V_i > 0$ ) розподілу випадкових 1D-дефектів у графені див. на рис. 6.2.

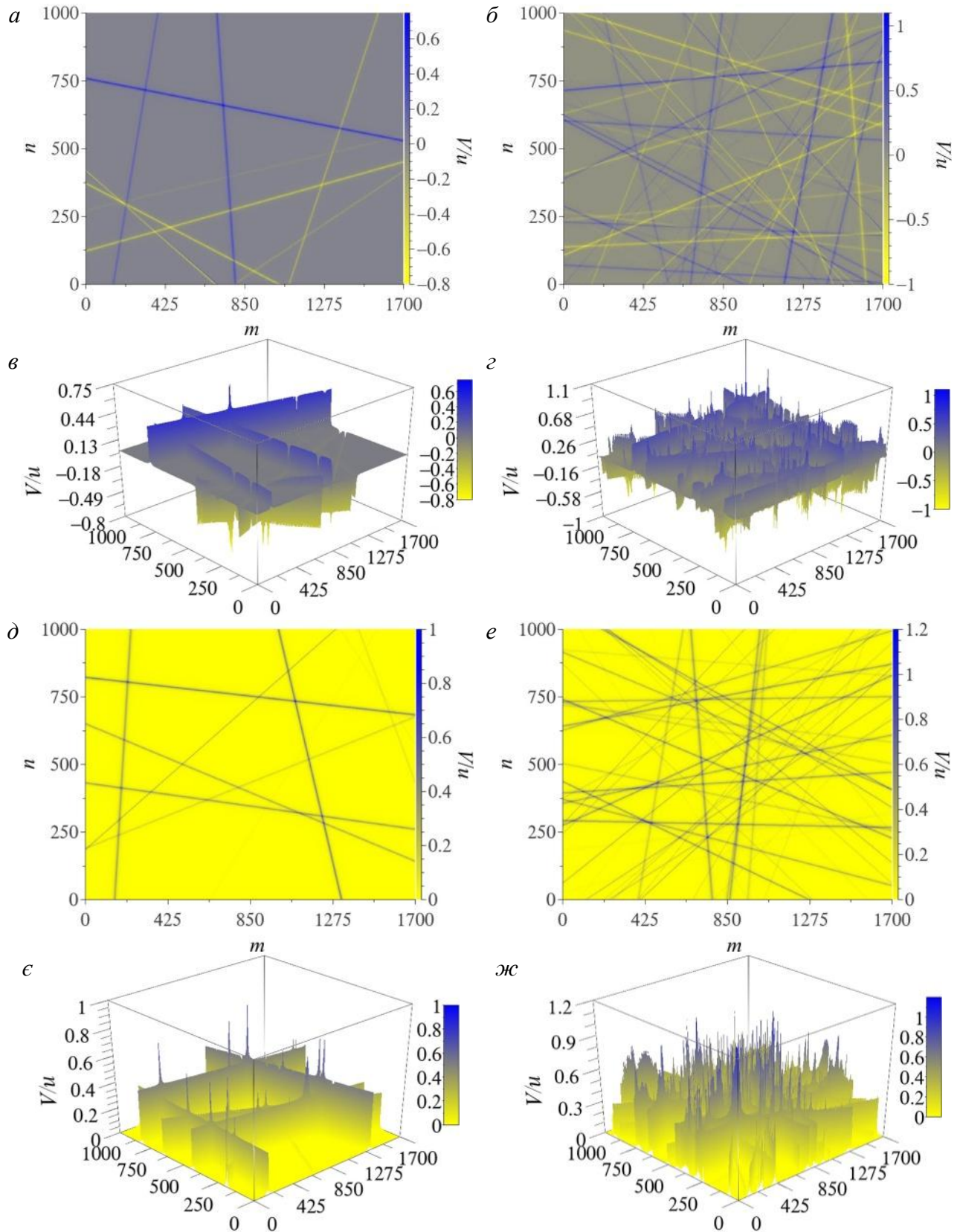


Рисунок 6.2 2D- (а, б, д, е) і 3D-зображення (в, г, є, ж) розподілів ефективних потенціалів розсіяння (6.4) в графені (розміром  $\approx 210 \times 210$  нм) з 10 (а, в, д, є) і 50 (б, г, е, ж) 1D-дефектами.

## 6.2 Особливості електропровідності за випадкової орієнтації протяжних дефектів

Електронно-транспортні розрахунки проводяться при 10 і 50 лінійних дефектах у графеновому («комп'ютерному») зразку з  $1700 \times 1000$  атомами (вузлами), що відповідає розміру  $\approx 210 \times 210$  нм (рис. 6.2). Це відповідає наявності в ньому приблизно 1% і 5% точкових дефектів. Моделюючи розсіювальний потенціал, покладаємо  $q_{TF}a_0 = 0,1$ , що відповідає типовим експериментальним значення електронних густин  $|n_e^{\text{exp}}| \cong 5 \cdot 10^{-5}$  атом $^{-1}$  ( $|n_e^{\text{exp}}| \cong 2 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$ ). Втім, хвильове число Томаса–Фермі  $q_{TF}$  не є константою, а слабо залежить від густини носіїв заряду:  $q_{TF} \propto \sqrt{|n_e|}$ . Враховуючи це, було додатково проведено розрахунки, користаючись різними  $q_{TF}$ , що відповідають різним (характерним) густинам електронів,  $1 \cdot 10^{-5} \lesssim |n_e| \lesssim 5 \cdot 10^{-5}$  атом $^{-1}$  (деталі див. в Додатку до [139]). В результаті таких розрахунків було виявлено, що (навіть за одного зарядженого лінійного дефекту в графені) розраховані з використанням високоточно наближеного самоузгодженого (тобто  $n_e$ -залежного) потенціалу (6.4) криві  $\sigma = \sigma(n_e)$  є сублінійні та якісно й кількісно близькі до одержаних за фіксованого  $q_{TF} = 0,1$  [ $1/a_0$ ] і з використанням апроксимувального Лоренціяна (6.3). Це й підтвердилося такими ж (самоузгодженими) розрахунками при 10 і 50 лініях заряду в графені.

Криві електропровідності на рис. 6.3 демонструють як енергетичні, так і електронно-концентраційні залежності електропровідності графену, що містить 10 і 50 лінійних дефектів, яких розподілено випадковим чином і які описуються знакозмінним і знакосталим розсіювальними потенціалами (6.3). Розрахованим залежностям  $\sigma = \sigma(E)$  і  $\sigma = \sigma(n_e)$  властиві певні особливості.

По-перше, відзначимо промовисту сублінійність усереднених кривих на рис. 6.3, в і е, що узгоджується з експериментальними результатами для графену, вирощеного CVD-методом [272, 394, 395], де залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  теж сублінійні. Це свідчить про домінування розсіяння носіїв заряду саме на лінійних дефектах у CVD-графені [268, 272, 394]. Відзначимо, що сублінійний характер кривих  $\sigma = \sigma(n_e)$  у випадку лінійних розсіювачів істотно різниться з випадками

розсіяння на точкових (короткочинних і далекочинних) розсіювачах, коли залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  близькі до лінійних [136, 260, 301, 302, 388].

По-друге, криві енергетичної (чи електронно-концентраційної) залежності електропровідності для однакових за розміром графенових зразків з різними випадковими конфігураціями одної й тої ж кількості лінійних дефектів істотно різняться між собою (див. рис. 6.3, *а, б, г, д*). Це ще одна відмінність від точкових розсіювачів, різні випадкові конфігурації яких не приводять до суттєвої різниці кривих  $\sigma = \sigma(n_e)$  [136]. Це пов'язано з тим, що, на відміну від точкових дефектів, лінійні характеризуються не лише своїми позиціями, а й напрямками (орієнтаціями) та перетинами (точніше, кутами перетинів). Такі додаткові характеристики спричиняють більше можливих картин сумарного розсіювального потенціалу, що й приводить до різноманітності кривих електропровідності.

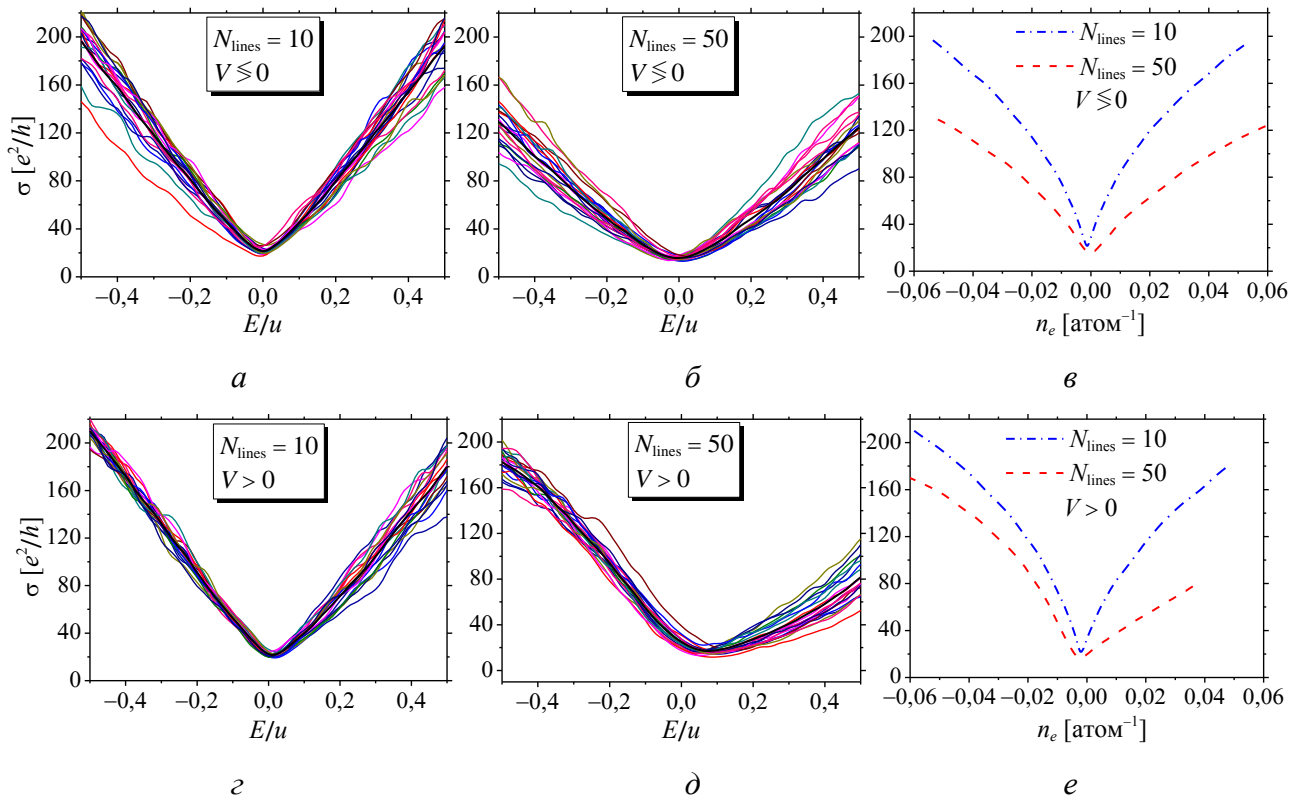


Рисунок 6.3 Енергетична (*а, б, г, д*) й електронно-концентраційна (*в, е*) залежності електропровідності графену з 10 і 50 випадково розподіленими лінійними дефектами в/на ній, зарядженими позитивно і негативно (*а–в*) або лише позитивно (*г–е*). Кожна з двадцяти кривих  $\sigma = \sigma(E)$  у кожному з випадків (*а, б, г, д*) відповідає певній конфігурації 1D-дефектів. Криві  $\sigma = \sigma(n_e)$  (*в, е*) усереднюють 20 відповідних кривих  $\sigma = \sigma(E)$  (*а, б, г, д*).



По-третє, за знакозмінного (симетричного відносно нульового значення) розсіювального потенціалу криві електропровідності є симетричними відносно (Діракової) точки нейтральності (рис. 6.3, в), в той час як знакосталий (асиметричний відносно нульового значення) потенціал спричинює асиметрію кривих провідності (рис. 6.3, е). Таку асиметрію в провідності електронів і дірок було виявлено в багатьох роботах, присвячених розрахункам транспорту носіїв заряду в графені з точковими дефектами, наприклад [136, 215, 302, 364, 365, 377]. Задля глибшого розуміння такого ефекту електронно-діркової асиметрії в провідності на рис. 6.4 побудовано криві залежності провідностей  $\sigma$  (рис. 6.4, а) та їх відносних різниць  $[\sigma(-E) - \sigma(E)] / [\sigma(-E) + \sigma(E)]$  (рис. 6.4, б) від максимальної потенціальної висоти (амплітуди)  $\Delta$  для двох значень енергії  $E = \pm 0,5u$ . Відносна різниця провідностей демонструє близьку до лінійної залежність від сили (величини) потенціалу для  $\Delta \lesssim 0,4u$  з послідуочим насиченням для більших значень  $\Delta$ . Це узгоджується й з аналітичними результатами [139], одержаними у другому Борновому наближенні для режиму слабого розсіяння.

На завершення даного підрозділу (задля порівняння) звернімо увагу на результати розрахунку електропровідності у великорозмірних полікристалічних CVD-зразках графену з невпорядкованими межами зерен [297], де автори теж користалися методологією Кубо–Грінвуда. Розглядаючи розсіяння на межах

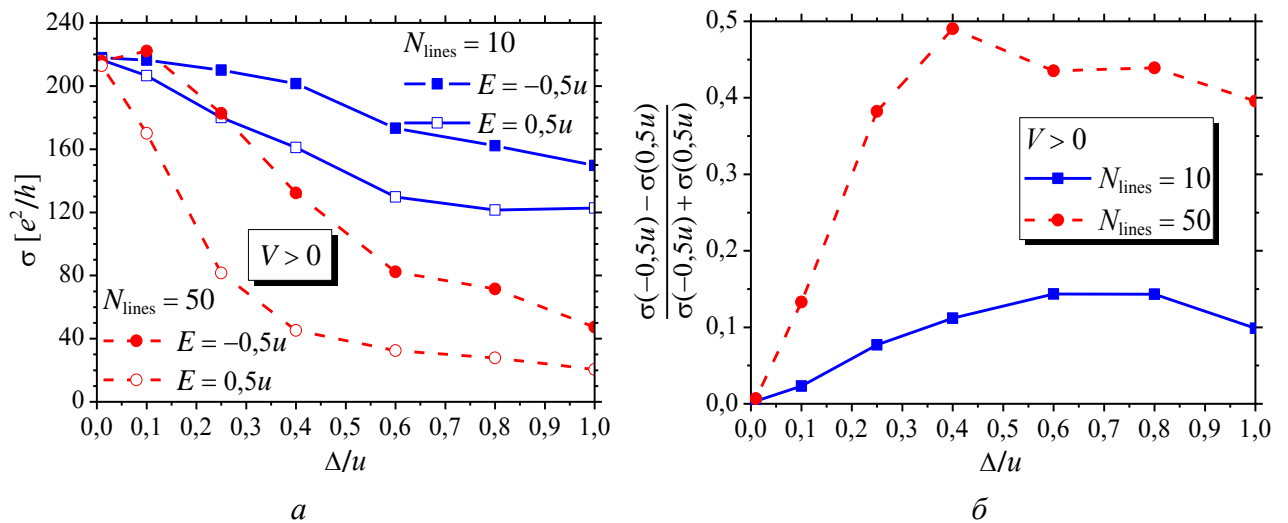


Рисунок 6.4 Залежності електропровідностей (а) та їх відносних різниць (б) від величини потенціалу розсіяння  $V \propto U \in [0, \Delta]$  для двох симетричних (відносно точки  $E = 0$ ) значень енергії.

2D-зерен (домен) з різними кристалографічними орієнтаціями, на відміну від нас, автори [297] не користалися ніяким розсіювальним потенціалом, прийнявши його нульові (on-site) значення на вузлах. Втім, навіть за таких обставин одержана залежність електропровідності графенових зразків приблизно лінійно залежить від енергії Фермі [296], що відповідає й результатам на рис. 6.3 *a*, *б*, *г*, *д*. Таким чином, можна прогнозувати, що лінійна енергетична (а тому сублінійна) електронно-концентраційна, оскільки  $E \propto \sqrt{|n_e|}$  залежність провідності є властивою для протяжних дефектів у CVD та епітаксіальних графенових шарах. Проте, для глибшого розуміння дане питання потребує більш систематичного розгляду із залученням різних розсіювальних потенціалів.

### 6.3 Анізотропія та поліпшення електронного транспорту внаслідок орієнтаційної кореляції лінійних дефектів

У моделюванні лінійних дефектів далекосяжним ефективним потенціалом (6.4) його сумарний розподіл на рис. 6.5 фактично видає положення ліній заря-

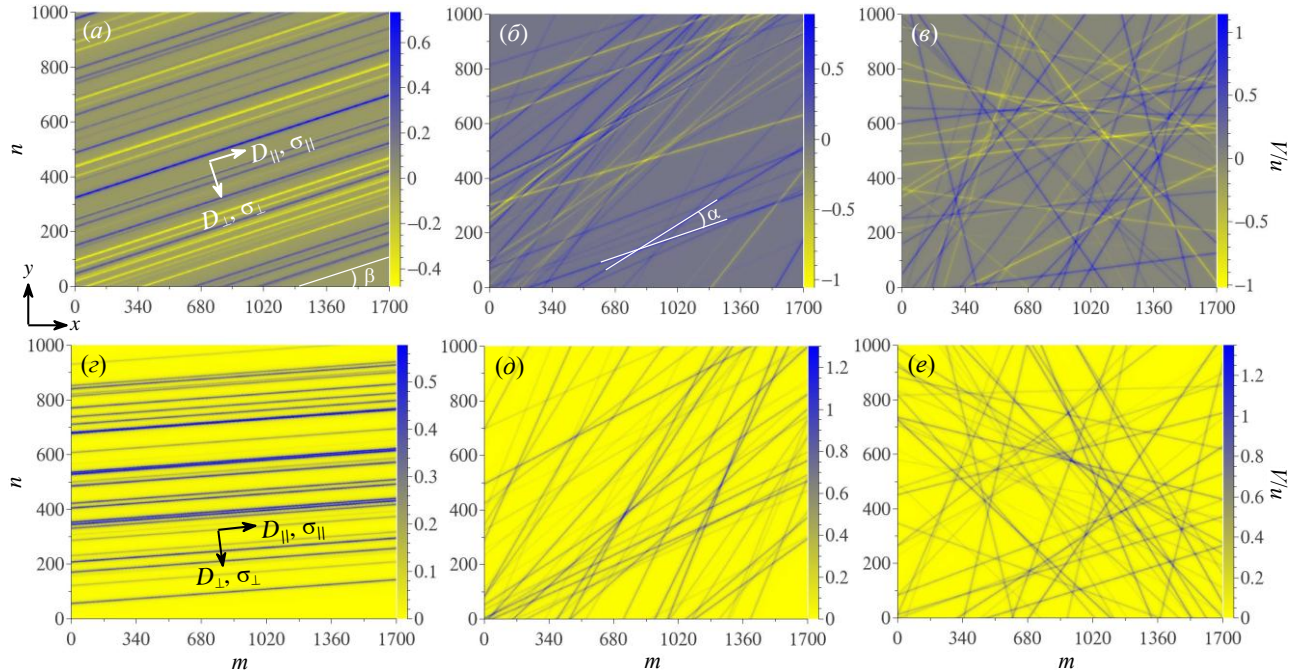


Рисунок 6.5 Сумарні розподіли знакозмінного ( $V \geq 0$ ) (*a–в*) і знакосталого ( $V > 0$ ) (*г–е*) розсіювальних потенціалів (6.4) у графені, що містить 50 орієнтаційно корельованих лінійних дефектів з різними кутами кореляції  $\alpha_{\max}$  — максимально можливий кут між будь-якими двома лініями):  $0^\circ$  (*a*, *г*),  $45^\circ$  (*б*, *д*) і  $90^\circ$  (*в*, *е*). Кути  $\alpha_{\max} = 0^\circ$  і  $\alpha_{\max} = 90^\circ$  відповідають випадкам паралельності і випадковості в розподілі та орієнтації ліній.

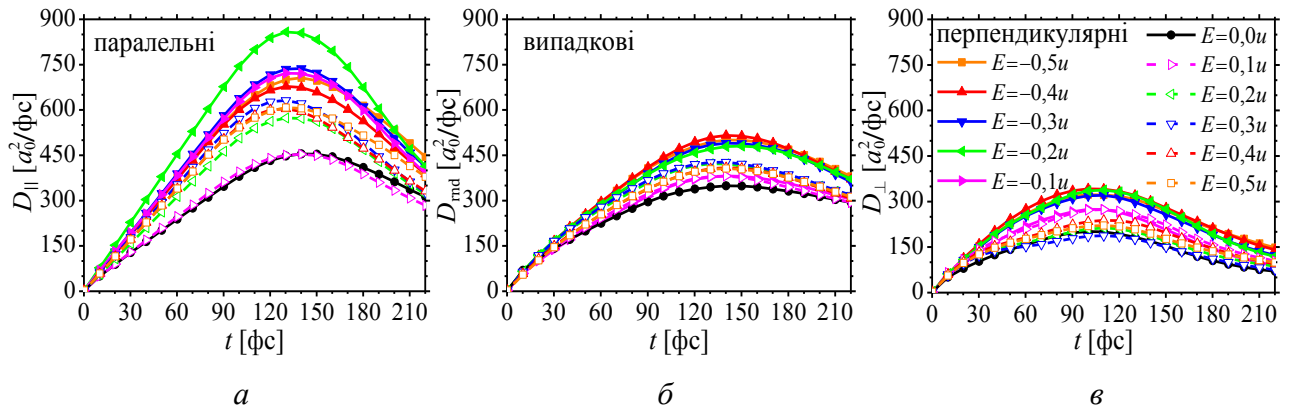


Рисунок 6.6 Кінетика електронних дифузійностей (5.7)  $D(E) = D(E, t)$  для  $E \in [-u/2, u/2]$  у графені з 50 лінійними дефектами, які моделюються знакозмінним розсіювальним потенціалом  $V \geq 0$  (6.4) і є (а) паралельні ( $D_{||}$ ), (б) випадкові ( $D_{\text{rnd}}$ ) чи (в) перпендикулярні ( $D_{\perp}$ ) до напрямку ( $x$ ) електронного транспорту.

джених дефектів у графені. Для опису орієнтаційної кореляції таких дефектів, тобто виділеного (домінуючого) напрямку в їх розташуванні, введемо кореляційний кут  $\alpha_{\text{max}}$  — максимально можливий кут між будь-якими двома лініями. Так, якщо  $\alpha_{\text{max}} = 0^\circ$ , то лінії паралельні, а якщо  $\alpha_{\text{max}} = 90^\circ$ , — повністю випадкові.

Рисунок 6.6 відображає еволюцію в часі транспортного електронного коефіцієнта дифузійності (5.7) в енергетичному інтервалі  $-0,5u \leq E \leq 0,5u$  для знакозмінного розсіювального потенціалу  $V \geq 0$  (6.4) і трьох різних випадків просторово-орієнтаційного розподілу 50 лінійних дефектів у графені. У першому й третьому випадках (рис. 6.6, а і в) дифузійності  $D_{||}$  і  $D_{\perp}$  розраховано вздовж та впоперек 50 паралельних лінійних дефектів з різними (випадковими) віддалями між ними. У другому випадку (рис. 6.6, б) лінійні дефекти розподілені (орієнтовані) випадково, що робить дифузійність ізотропною,  $D_{xx} \equiv D_{yy} \equiv D$ . Легко бачити з рис. 6.6, що максимальні (та й проміжні) значення в часовій еволюції дифузійності вздовж протяжних дефектів перевищують його значення в перпендикулярному до них напрямку:  $D_{\perp} < D_{\text{rnd}} < D_{||}$ .

Для з'ясування (можливого) ефекту анізотропії було розраховано електропровідності для п'ятих різних випадків просторової орієнтації лінійних дефектів у/на шарі графену. Електропровідності  $\sigma_{||}$  і  $\sigma_{\perp}$  на рис. 6.7, розраховані вздовж ліній заряду, паралельних ( $||$ ) або перпендикулярних ( $\perp$ ) до вісі  $Ox$ , ін-

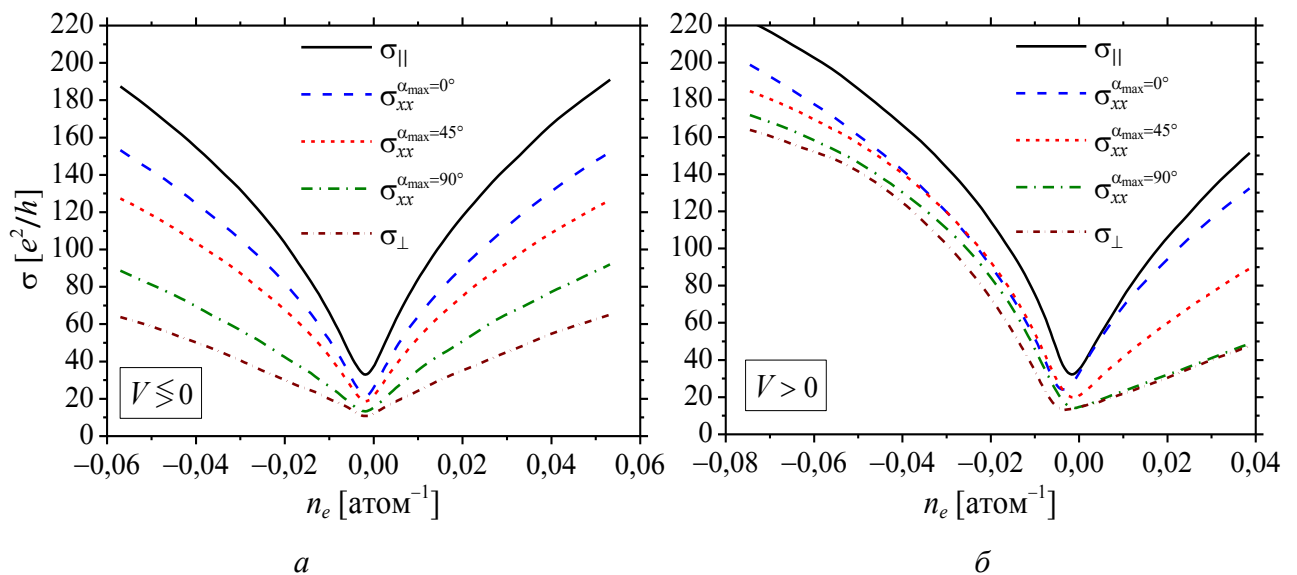


Рисунок 6.7 Електронно-концентраційні залежності провідностей  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}}$  при знакозмінному ( $V \leq 0$ ) (а) та знакосталому ( $V > 0$ ) (б) розсіювальних потенціалах за різних конфігурацій 50 лінійних дефектів у графені, де  $\sigma_{||}$  і  $\sigma_{\perp}$  — провідності в паралельному та перпендикулярному до паралельних ліній напрямках. Кожна крива усереднена по 50 різних реалізаціях дефектів з різними віддальми між лініями та різними переважальними орієнтаціями в кожній реалізації.

шими словами є провідностями вздовж і впоперек паралельно-орієнтованих лінійних дефектів. Окрім того, на рис. 6.7 містяться криві провідності вздовж  $x$ -вісі за різних кореляційних кутів для лінійних дефектів:  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ}$ ,  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=45^\circ}$  і  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ} = \sigma_{\text{rnd}}$  (див. також рис. 6.5). Мінімальне значення  $\alpha_{\max} = 0$  відповідає випадку, коли всі лінії паралельні в кожній з 50 реалізацій, але мають різні «привілейовані» (домінувальні) напрямки в кожній з реалізацій. За максимального значення  $\alpha_{\max} = 90^\circ$  всі лінії розподілені (орієнтовані) випадково в кожній реалізації. (Зазначимо, що рис. 6.5 ілюструє лише одну з можливих реалізацій 1D-дефектів за певних значень  $\alpha_{\max}$  і домінувальних напрямків у орієнтації.)

У випадку паралельних ліній заряду провідність вздовж них,  $\sigma_{||}$ , істотно переважає  $\sigma_{\perp}$  впоперек них за обох розсіювальних потенціалів: знакозмінного ( $V \geq 0$ ) і знакосталого ( $V > 0$ ). На рисунку 6.7 збільшення провідності ( $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ ) сягає 3,5 раз. Очевидно, що анізотропія обумовлена істотно слабшим розсіянням вздовж протяжних дефектів порівняно з поперечним напрямком. Як зазначалося в розділі 1, таку анізотропію було виявлено й експериментально [63, 286].

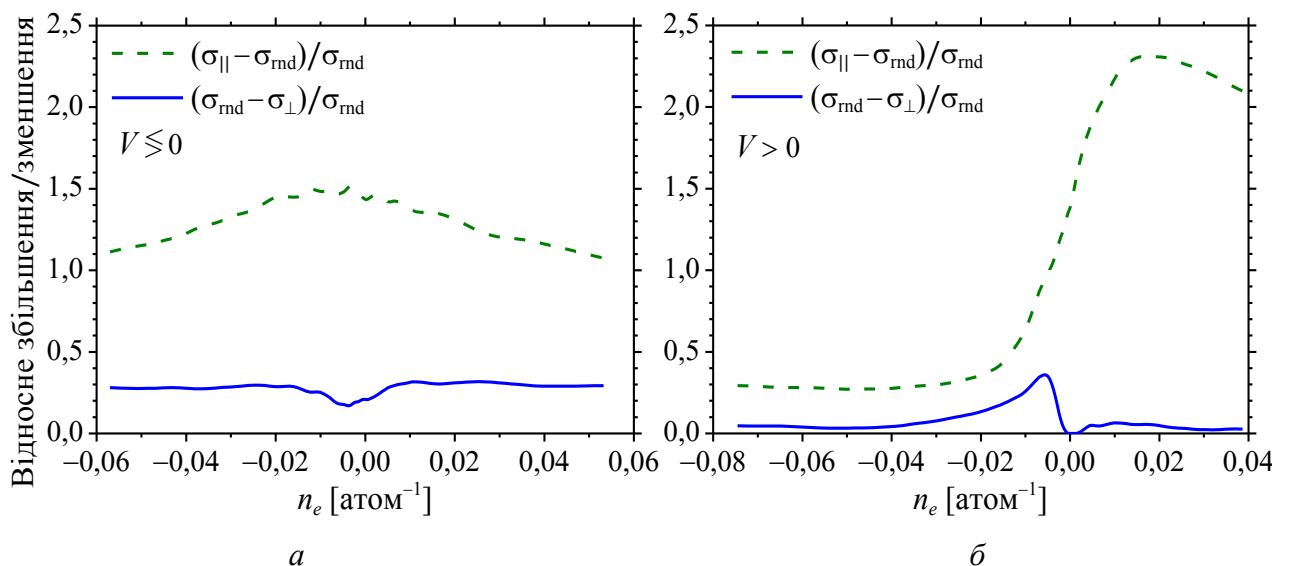


Рисунок 6.8 Відношення  $(\sigma_{||} - \sigma_{rnd})/\sigma_{rnd}$  і  $(\sigma_{rnd} - \sigma_{\perp})/\sigma_{rnd}$ , що відображають відносні збільшення (зменшення) провідності в паралельному (перпендикулярному) до 50 паралельних ліній напрямку порівняно з провідністю  $\sigma_{rnd} = \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$  вздовж вісі  $x$  за такого ж числа випадкових ліній.

Подібно до поведінки дифузійності, за випадкової орієнтації лінійних дефектів відповідна електропровідність  $\sigma_{rnd} = \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$  є також меншою за  $\sigma_{||}$ , але поступається  $\sigma_{\perp}$ . Цікаво, що, як видно з рис. 6.8, відношення  $(\sigma_{||} - \sigma_{rnd})/\sigma_{rnd}$  перевищує відношення  $(\sigma_{rnd} - \sigma_{\perp})/\sigma_{rnd}$  на всій розглядуваній ділянці електронних густин. Іншими словами, за повної випадковості в просторово-орієнтаційному розподілі лінійних дефектів, значення відповідної провідності  $\sigma_{rnd} = \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$  ближче до  $\sigma_{\perp}$  ніж до  $\sigma_{||}$ . (Звернімо увагу, що  $|\sigma_{||} - \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=45^\circ}| \cong |\sigma_{\perp} - \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=45^\circ}|$ .) Виявлена особливість електропровідності,  $|\sigma_{||} - \sigma_{rnd}| \neq |\sigma_{\perp} - \sigma_{rnd}|$ , пов'язується з тим, що за випадковості в просторово-орієнтаційному розподілі лінійних дефектів домінувальний внесок у розсіяння чинять найбільш «сильні» розсіювачі — перпендикулярні (або близькі до них) до розглядуваного напрямку транспорту носіїв заряду лінійні дефекти. При зменшенні кореляційного кута від максимального значення ( $\alpha_{\max} = 90^\circ$ ), через проміжне ( $\alpha_{\max} = 45^\circ$ ), до мінімального значення ( $\alpha_{\max} = 0^\circ$ ), електропровідність також поступово зменшується за обох (знакозмінного й знакосталого) розсіювальних потенціалів (рис. 6.7).

Отже, не зважаючи на те, що лінійні дефекти моделюються як «вишикувані» в ряди точкові, на відміну від останніх (див. попередній розділ), (орієнта-



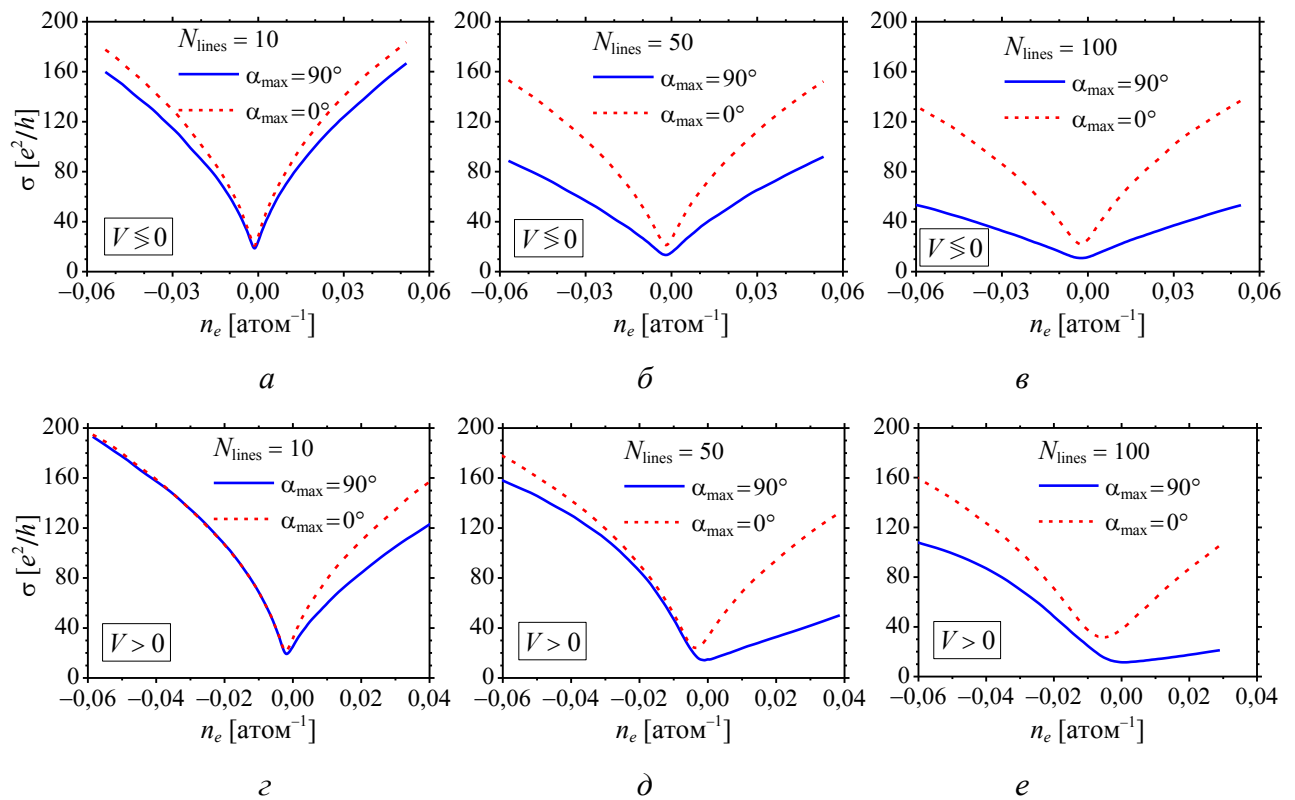


Рисунок 6.9 Електропровідності  $\sigma \equiv \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}}$  як функції густини носіїв заряду для знакозмінного ( $V \leq 0$ ) (а–в) і знакосталого ( $V > 0$ ) (з–е) розсіювальних потенціалів у графені з різними числами (10, 50 і 100) випадкових ( $\alpha_{\max} = 90^\circ$ ) і паралельних ( $\alpha_{\max} = 0^\circ$ ) лінійних дефектів

ційна) кореляція перших чинить істотний вплив на електронний транспорт, зокрема, електропровідність, у графені.

Задля з'ясування як графенова електропровідність залежить від вмісту (кількості) корельованих лінійних дефектів, було проведено комп'ютерні розрахунки для графенового шару з 1,7 мільйонами атомів/вузлів і різними кількостями лінійних дефектів у них. Такі кількості було вибрано із  $N_{\text{lines}} = 10, 50$  і  $100$   $1D$ -дефектами, орієнтованими випадково (і з різними віддальми між ними) та паралельно в кожній з 20 розглянутих реалізаціях. Усереднені по реалізаціях (конфігураціях) залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  на рис. 6.9 та відношення  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ} / \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$  на рис. 6.10 свідчать, що, за фіксованої електронної густини (концентрації), відносний приріст електропровідності у випадку орієнтаційно-корельованих лінійних дефектів порівняно з їх випадковим розподілом є вищим за більшого вмісту ( $1D$ ) дефектів. Наприклад, за знакозмінного потенціалу розсіяння для 10 ліній  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ} / \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ} \approx 1,15$ , а для 100 ліній  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ} / \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ} \approx 2,75$  (рис. 6.10, а). За

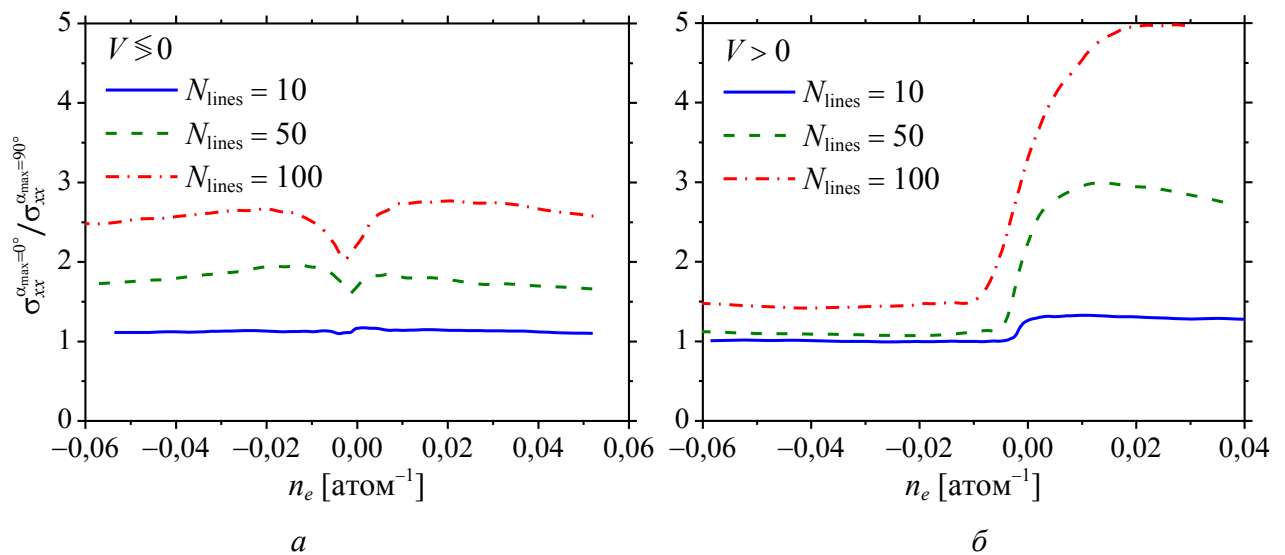


Рисунок 6.10 Приріст провідності (в термінах  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ} / \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$ ) завдяки орієнтаційній кореляції 10, 50 і 100 1D-дефектів за знакозмінного (а) і знакосталого (б) потенціалів розсіювання.

знакосталого ж розсіювального потенціалу відношення  $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ} / \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$  можуть сягати  $\approx 1,35$  і  $\approx 5$  для 10 і 100 ліній відповідно (рис. 6.10, б). Такий результат є цілком прогнозованим і очікуваним, адже, услід за ефектом упорядкування (див. розділи 1 і 2), ефект просторової кореляції проявляється сильніше за більшого числа «об'єктів» упорядкування — протяжних (1D) дефектів в даному випадку.

Очевидні промовисті сублінійності електронно-концентраційних залежностей електропровідності пов'язані з протяжною природою одновимірних заряджених дефектів [139, 142]. Однак, при збільшенні вмісту протяжних (лінійних) дефектів такі атипові сублінійності поступово набувають лінійності (див. рис. 6.9). Причому при знакосталому розсіювальному потенціалі (наприклад,  $V > 0$  на рис. 6.9, з-е),  $\sigma = \sigma(n_e)$  і лишається сублінійним при  $n_e < 0$  (тобто за діркових густин, коли ефект кореляції проявляється слабше), проте набуває лінійності при  $n_e > 0$  (тобто за електронних густин, коли кореляційний ефект проявляється сильніше).

#### 6.4 Одночасна наявність і взаємочин точкових і лінійних дефектів

Випадок наявності в графенових шарах обох (лінійних і точкових) типів дефектів (рис. 6.11) є, напевне, найбільш реалістичним. До того ж, за такого випадку можна очікувати більшого ефекту від просторових взаємних конфігура-

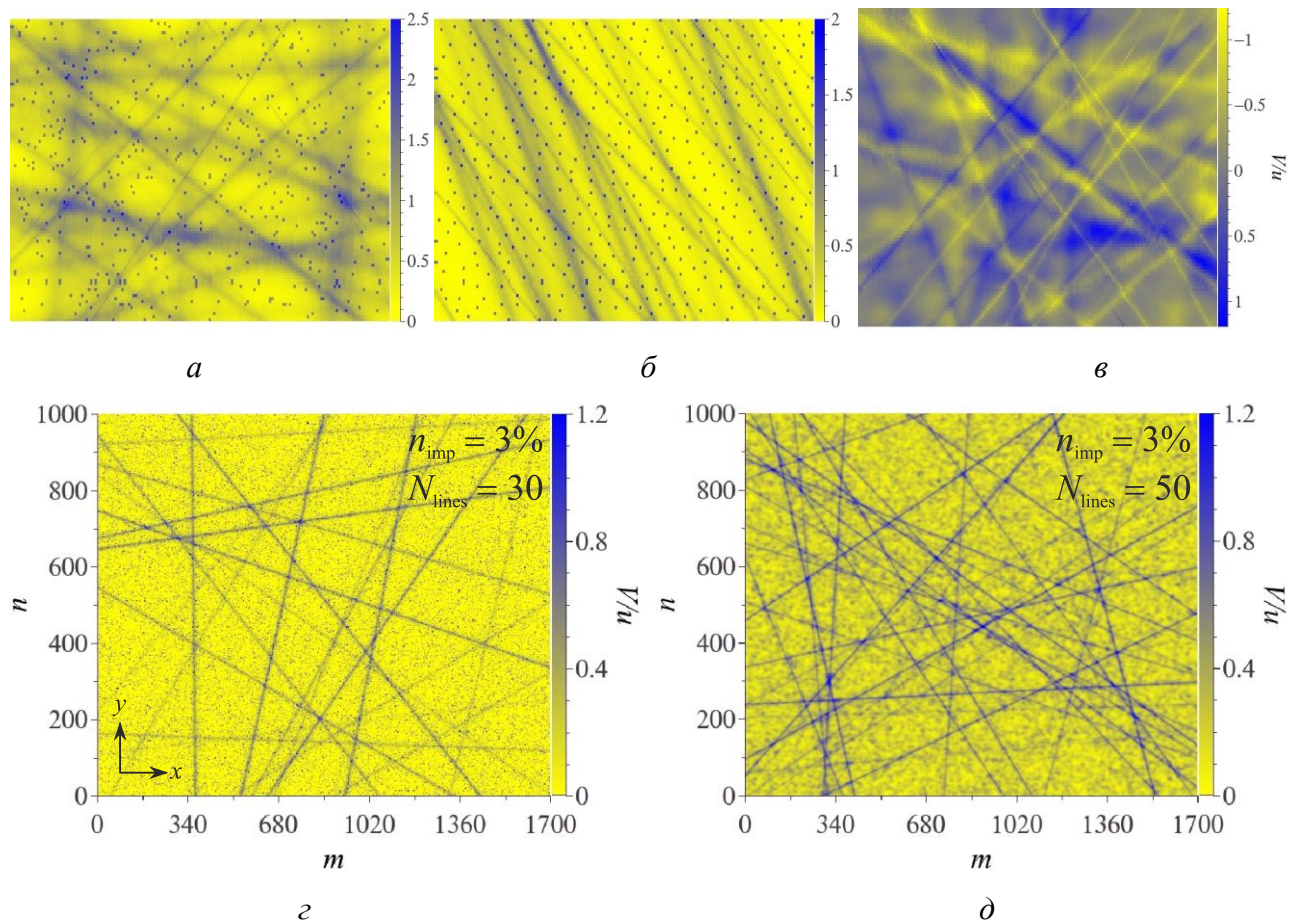


Рисунок 6.11 Розподіл сумарного потенціалу розсіяння за одночасної наявності точкових і лінійних розсіювачів (дефектів) у фрагменті графену (*a–в*) та його зразку з  $1700 \times 1000$  атомами (вузлами), що відповідає розміру  $\approx 210 \times 210$  нм (*г, д*). Точкові та лінійні дефекти розподілені випадково (*а, в, г, д*) або корельовано (*б*), причому точкові розсіювачі є короткочинні (*а, б, г*) або далекочинні (*в, д*), а лінійні — повсюди далекочинні. У випадках *г* і *д* у графені міститься  $n_{\text{imp}} = 3\%$  ( $N_{\text{imp}} = 51000$ ) точкових і  $N_{\text{lines}} = 30$  (*г*) або  $N_{\text{lines}} = 50$  (*д*) лінійних дефектів.

цій обох типів розсіювачів у графені, а тому з’являється більше можливостей для цілеспрямованого впливу на його електротранспортні властивості.

На рисунку 6.12 наведено результати розрахунку електропровідності графену з різними вмістами обох типів дефектів. Розсіяння на лінійних дефектах моделювалося за допомогою ефективного далекосяжного потенціалу (6.4), а на точкових — за допомогою розсіювальних потенціалів і параметрів, наведених у підрозділі 5.2. Саме співвідношенням розсіювальних потенціалів (і параметрів, що входять до їх виразів) для обох типів дефектів і визначається поведінка електропровідності в такому випадку (звісно, окрім відносного вмісту кожного типу дефектів). Проаналізувавши криві  $\sigma = \sigma(n_e)$  на рис. 6.12, можна стверджу-



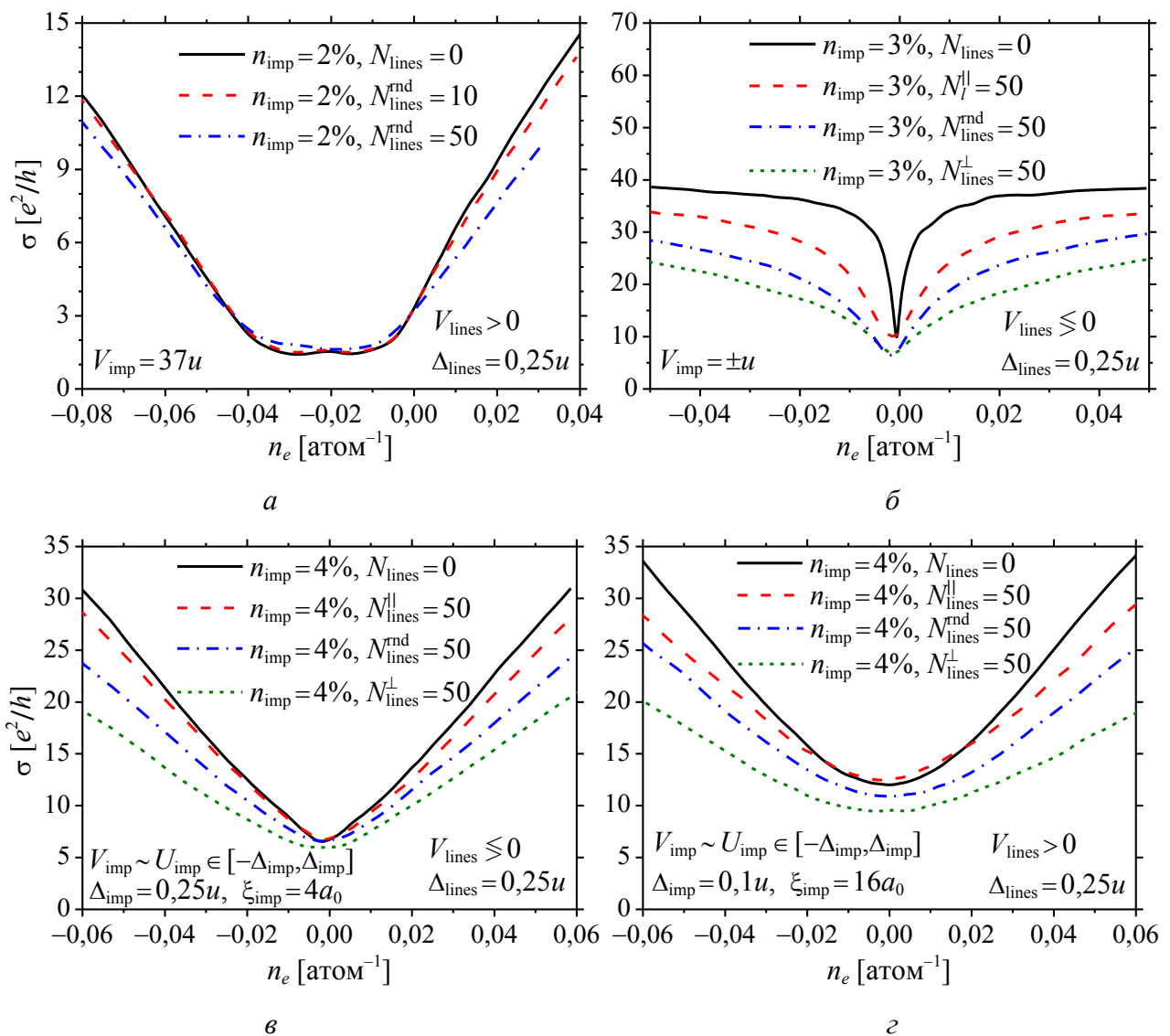


Рисунок 6.12 Електропровідність як функція концентрації носіїв заряду в графені з одночасною наявністю лінійних (6.4) і точкових дефектів. Останні моделюються сильним короткосяжним знакосталим (а), слабким короткосяжним знакозмінним (б) та Гауссіяновими розсіювальними потенціалами (в, г) з різними ефективними радіусами дії  $\xi$  і параметрами відповідно до квантового (в) та класичного (г) режимів розсіяння.

вати, що якщо розсіювальний потенціал точкових дефектів сильний і/або далекосяжний, то їх внесок є переважальним (домінуючим) в залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$ , підтримуючи її (квази)лінійною (рис. 6.12, а, в, г). Натомість за інших потенціалів розсіяння домінантним стає внесок лінійних дефектів, що призводить до сублінійності провідності (рис. 6.12, б).

Надалі зосередимося на ефекті електронно-діркової асиметрії провідності при знакосталому (додатному) потенціалі розсіяння лінійними дефектами (рис.

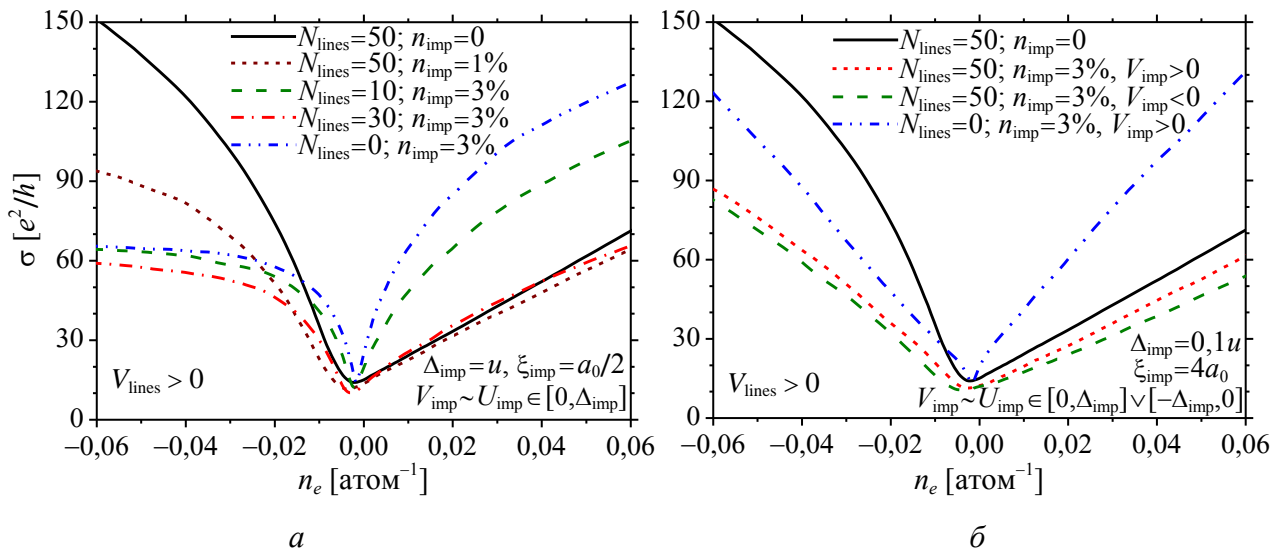


Рисунок 6.13 Електронно-концентраційно-залежна електропровідність графену з точковими короткочинними (а) або далекочинними (б) та лінійними далекочинними дефектами (а, б), які описуються розсіювальними потенціалами на рис. 6.11,  $\varepsilon$  і  $\delta$ , а саме:  $1D$ -розсіювачі змодельовано ефективним потенціалом (6.4), а  $0D$ -розсіювачі — Гауссієм (5.3) з ефективним потенціальним радіусом дії  $\xi_{\text{imp}} = 0,5a_0$  (а) або  $\xi_{\text{imp}} = 4a_0$  (б).

6.13). Точкові дефекти моделювалися Гауссієм  $V_{\text{imp}} = \sum_0^{N_{\text{imp}}} U_{\text{imp}} \exp[-r^2/(2\xi_{\text{imp}}^2)]$ , де  $U_{\text{imp}}$  вибиралося випадковим з інтервалу  $[0, \Delta_{\text{imp}}]$ . Для моделювання короткочинних точкових розсіювачів, таких як нейтральні (ад)атоми, ефективний потенціальний радіус брався рівним  $\xi = 0,5a_0$  (рис. 6.11,  $\varepsilon$  і рис. 6.13, а), а для моделювання далекочинних заряджених розсіювачів покладалося  $\xi = 4a_0$  (рис. 6.11,  $\varepsilon$  і рис. 6.13, б).

Нагадаємо, що електропровідність графену з точковими дефектами, які описуються знакосталим ( $V > 0$ ) потенціалом розсіяння, не є симетричною відносно Діракової точки. Така асиметрія є більш промовиста у випадку короткочинністю розсіювачів порівняно з їх далекочинністю (див. для порівняння криві (—) на рис. 6.13, а і б).

Розглянемо випадок наявності лінійних розсіювачів із *короткочинними* точковими (рис. 6.13, а). Звернімо увагу на електронно-діркову асиметрію кривих провідності на рис. 6.13, а для випадків наявності в графені дефектів лише одного ( $1D$ - або  $2D$ -) типу. Легко бачити (рис. 6.13, а), що асиметрія кривої (—) при  $N_{\text{lines}} = 50$ , а  $n_{\text{imp}} = 0$  протилежна до асиметрії кривої при  $N_{\text{lines}} = 0$ , а

$n_{\text{imp}} = 3\%$  (— · — · —). Отже, 1D- і 2D-розсіювачі приводять до протилежних асиметрій у провідностях електронів і дірок. Отже, залежно від відносної концентрації точкових і лінійних дефектів, електропровідність може бути збільшеною чи зменшеною залежно від знаку носіїв заряду (електронів чи дірок).

Розглянемо випадок лінійних розсіювачів із *далекочинними* точковими (рис. 6.13, б). На відміну від попередньо розглянутого випадку, характер електронно-діркової асиметрії провідності у цім випадку інший. Із-за слабого внеску в електронно-діркову асиметрію провідності *далекочинних* точкових розсіювачів асиметрія графенової провідності визначається домінуючим внеском в неї лінійних дефектів і не залежить від знаку потенціалу розсіяння на точкових дефектах.

## 6.5 Висновки до розділу 6

Матеріали даного розділу опубліковано в роботах [139, 141, 142]. В них за результатами комп'ютерних розрахунків *продемонстровано* наступне.

1. Анізотропія електронного транспорту в графені виникає за наявності в ньому орієнтаційно скорельованих (і тим паче повністю впорядкованих) лінійних дефектів. Залежно від їх кількості та природи утворення, що визначає їхню розсіювальну здатність, така кореляція лінійних розсіювачів може підвищувати провідність у декілька ( $\cong 4-5$ ) разів у порівнянні з випадком їх випадкового взаємного розподілу.
2. За одночасної наявності точкових і лінійних дефектів у графені характер його електропровідності визначається не лише вмістом дефектів кожного типу, а й співвідношенням відповідних обом типам дефектів розсіювальних потенціалів (зокрема, параметрів, що входять до їх виразів). Якщо потенціал розсіяння на точкових дефектах сильний і/або далекосяжний, то їхній внесок є превалювальним у електронно-концентраційній залежності провідності, підтримуючи її квазілінійною. Натомість за інших потенціалів розсіяння домінуювальним стає внесок лінійних дефектів, що приводить до сублінійності провідності.
3. Точкові та лінійні дефекти, яких змодельовано розсіювальними потенціалами

одного знаку, проявляються у протилежній електронно-дірковій асиметрії відносно нульової напруги (Діракової точки). Тому за однакових знаків потенціалів розсіяння носіїв заряду взаємочин точкових і лінійних розсіювальних центрів може пригнічувати (й навіть повністю нівелювати) електронно-діркову асиметрію в провідності графену, виявлену за наявності в ньому дефектів лише одного типу. Натомість за різних знаків потенціалів розсіяння точкових і лінійних дефектів зазначена асиметрія стає виразнішою.

## ЗАГАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

**I. Продемонстровано, що релаксація далекого атомового порядку в шаруватих (над)структурах типу  $L1_2$  і  $D0_{19}$  (на основі ГЦК- й ГЦП-гратниць відповідно) описується єдиним кінетичним рівнянням, в якому визначальним фактором надструктурного типу фази є енергетичний параметер міжатомової взаємодії, що певним чином виражається через енергії змішання атомів на всіх координаційних сферах, а початкові умови релаксації впливають на кінцеве (рівноважне) значення параметра далекого порядку лише в околі точки фазового перетворення лад–безлад.**

Задля обґрунтування цього дисертаційного положення виконано наступне.

1. Послідовно виведено одночастинкові ймовірнісні функції розподілу атомів у (над)структурі типу  $D0_{19}$  на основі ГЦП-гратниці, що уможливило позбутися наявної в літературі неоднозначности щодо їх вигляду.
2. Чисельно оцінено параметри міжатомових взаємодій (власні значення матриці енергій «змішання») та спрогнозовано частину фазової діаграми для стопу  $Ti-Al$ , а саме, рівноважний склад співіснування впорядкованої  $\alpha_2$ -фази та неупорядкованої  $\alpha$ -фази у двох моделях: незалежности й залежности енергії «змішання» (яка визначається енергіями парних міжатомових взаємодій) від температури.
3. Для обох моделей побудовано криві часової еволюції (над)структурного параметра далекого порядку типу  $D0_{19}$  чи  $L1_2$  за різних складів і температур. Включення температурної залежности енергій міжатомових взаємодій пришвидшує релаксацію параметра далекого порядку та послаблює вплив температури на неї.
4. Оцінено дифузійні характеристики (Онсагерові й мікродифузійні коефіцієнти) упорядкованого пермалою ГЦК- $Ni_3Fe$  за незалежними експериментальними даними про часову залежність його параметра далекого атомового порядку.
5. З'ясовано роль початкового (нерівноважного) значення параметра далекого атомового порядку в його релаксації до свого рівноважного значення. За віддалених від точки фазового перетворення лад–безлад температур кінцеве (рівноважне) значення параметра далекого порядку лишається однаковим за будь-

яких його початкових значень. Натомість, в околі точки фазового переходу лад–безлад саме початкове значення параметра порядку може виявитися визначальним у виборі системою сценарію своєї еволюції — подальше упорядкування чи розупорядкування.

**II. Показано, що врахування міжатомових взаємодій в усіх (а не лише в першій або перших двох, як було дотепер) координаційних сферах у розвинутих статистично-термодинамічному та кінетичному моделях далекого атомового порядку за типами  $L1_2$  і  $D0_{19}$  в стопах (на основі ГЦК- й ГЦП-ґратниць відповідно) під тиском дається взнаки в описі еволюції їхніх структурних властивостей і приводить до визначення *нового виду* залежностей параметра далекого порядку від часу, тиску та температури: підвищення чи пониження ступеня впорядкованості зі збільшенням тиску та сприяння чи пригнічення переходу системи з неупорядкованого стану в упорядкований (чи навпаки) й поверненню у вихідний стан, а відповідно, до можливості прояву двох точок фазового перетворення лад–безлад.**

Зокрема, завдяки модифікованим і розвинутим аналітичним моделям в дисертації *встановлено* наступне.

6. За слабкої залежності об'єму стопу від ступеня упорядкування (тобто коли нею можна знехтувати) тиск не впливає на величину стрибка рівноважного параметра далекого атомового порядку в точці фазового перетворення лад–безлад, а лише зміщує останню в бік більших або менших температур залежно від знаків певних параметрів, що визначаються в статистично-термодинамічному моделю. Якщо знаки тих параметрів однакові, то залежності температури фазового перетворення й параметра далекого порядку від тиску монотонні, а інакше — немонотонні, а отже, виявляються дві точки фазового перетворення лад–безлад.

7. Якщо залежність об'єму стопу від параметра далекого атомового порядку є істотною (й не нехтується), то зі зміною тиску змінюється не лише температура переходу лад–безлад, а й стрибок параметра далекого порядку: він може як збільшуватися (добігаючи певного граничного значення), так і зменшуватися, залежно від знаків модельних параметрів.

8. В обох моделях тиск може змінювати знак швидкості зміни параметра далекого атомового порядку; тому стоп, який впорядковується (розупорядковується) за нульового (атмосферного) тиску, може зазнати розупорядкування (впорядкування) під дією тиску. Вирішальною же у виборі стопом сценарію атомового перерозподілу в ньому є очевидна «конкуренція» температури й тиску як чинників. Зокрема, за певних знаків модельних параметрів підвищення температури може «компенсуватися» підвищенням тиску таким чином, що в процесі релаксації параметер далекого порядку буде не лише не добігати нуля, а й взагалі не понизиться. За таких обставин температура й тиск є «конкурувальними» («взаємно протидіючими») чинниками.

9. Серед наведених моделей атомового впорядкування найреалістичнішим є той, в якому тиск підвищує температуру переходу лад–безлад (тим самим «підсилюючи» впорядкування), а стрибок рівноважного параметра далекого порядку сталий або монотонно підвищується до певного граничного значення, що відповідає випадку слабкої чи істотної залежностей об'єму стопу від параметра порядку відповідно. Такий модель є, зокрема, найбільш придатним для опису фазових перетворень типу лад–безлад в ГЦК- та ГЦП-Fe–Ni за екстремальних умов надвисоких тисків і температур.

10. За надвисоких тисків і температур істотно зменшується час релаксації параметра далекого атомового порядку до свого рівноважного значення. Тому, навіть в межах зробленого (реалістичного) припущення про істотну перевагу за швидкістю магнетного впорядкування над атомовим, уможлиблюється зміна послідовності структурного (лад–безлад) та магнетного (магнетик–парамагнетик) перетворень і, зокрема, їх одночасність. Враховуючи, що перехід стопу Fe–Ni, що впорядковується, із магнетного стану в парамагнетний може відбуватися зі стрибкоподібним зникненням намагнетованостей кожної з двох підсистем компонентів і їх розчину в цілому, що властиво фазовому переходу 1-го роду, коли такий випадок матиме місце у головному компоненті внутрішньої частини ядра Землі, — інварі Fe–Ni за екстремальних умов надвисоких тисків і температур, — це провокуватиме додаткові внески у спричинення землетрусів.

**III. В рамках побудованих статистично-термодинамічного та кінетичного моделей далекого атомового порядку в твердому розчині на основі графену, доведено, що врахування лише короткосяжних взаємодій атомів унеможлиблює обґрунтувати деякі із *передбачених* надструктур заміщення та втілення в щільниковій ґратниці, які набувають стабільності саме завдяки далекосяжності міжатомових взаємодій. Втім для стабілізації певної надструктури переважальним має бути внесок від взаємодії атомів на тих координаційних «колах», для яких пониженою є Фур'є-компонента енергії змішання. З'ясовано, що немонотонність кінетики релаксації параметрів далекого порядку спричинено домінуванням міжпідґратницевих над внутрішньопідґратницевими міжатомовими взаємодіями у їхній конкуренції між собою.**

Для доведення цього положення в дисертації виконано наступне.

11. Побудовано статистично-термодинамічний та кінетичний моделі упорядкування атомів заміщення та втілення у щільниковій (графеновій) ґратниці з урахуванням як лише короткосяжних, так і реалістичніших далекосяжних міжатомових взаємодій.
12. Визначено ділянки значень енергетичних параметрів, що відповідають стабільним (над)структурам на графеновій основі. Короткосяжні міжатомові взаємодії завжди забезпечують стабільність «привілейованого» порядку у (над)структурах, де всі атоми легувальної домішки сусідять з Карбоновими. Проте, лише далекосяжні взаємодії можуть спричинити утворення (над)структур та стабілізувати їх, якщо в них деякі домішкові атоми є найближчими сусідами.
13. Графенові (над)структури заміщення описано одним, двома чи трьома параметрами далекого атомового порядку, що уможлиблює декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів атомів заміщення за певного стехіометричного складу. Така їх конкуренція між собою відображається й у кінетичнім процесі: немонотонність часової залежності параметрів порядку, спричинена наявністю двох підґратниць у графеновій ґратниці, а точніше, не просто різницею конкурентних внутрішньопідґратницевих і міжпідґратницевих енергій «змішання»



взаємодійних атомів, а домінуванням саме останніх у такій конкуренції.

14. На відміну від (над)структур заміщення, всі графенові (над)структури втілення описано лише одним параметром далекого порядку, а за певного стехіометричного складу можливий лише один впорядкований розподіл втілених атомів по міжвузловинах ґратниці. Це уможлиблює розглядати позитивність температури втрати стійкості неупорядкованим станом щодо виникнення далекого порядку в розподілі втілених атомів, як необхідну й достатню умови термодинамічної стабільності.

15. Аналізою кінетичних кривих (роз)упорядкування продемонстровано, що внесок від взаємодій атомів на певній віддалі сприяє чи протидіє атомовому впорядкуванню залежно від знаку їх енергій «змішання» й у відповідності до симетрії структури. Утворенню кожного надструктурного типу сприятливими є внески від взаємодії атомів не в кожному координаційному «колі», а лише на певних міжвузлових (міжвузловинних) віддальах. Якщо внесок від взаємодії атомів на певному координаційному «колі» знижує (з урахуванням знаку) значення Фур'є-компоненти їхньої енергії «змішання», то він сприяє впорядкуванню, а інакше протидіє йому, впливаючи в обох випадках на температуру фазового перетворення лад–безлад.

16. Передбачено, що за скінченних температур, коли параметри далекого атомового порядку у виразах для конфігураційної вільної енергії вже не дорівнюють одиниці, окрім симетрійно-енергетичних чинників, стане важливим і ентропійний внесок. Це спричинить спотворення меж між визначеними ділянками енергетичних діаграм стабільності у інші, вже температурно- й концентраційнозалежні, натомість не порушить вирішальність впливу далекосяжних міжатомових взаємодій на утворення і стабільність (над)структур.

**IV. З використанням власноруч розробленого програмного пакета (на C++) для розрахунку електротранспортних властивостей графенових зразків реалістичних розмірів виявлено, що просторові розподіли їхніх точкових дефектів (домішкових (ад)атомів, вакансій та їх комплексів) можуть спричиняти ряд ефектів: змінювати тип основних носіїв струму, індукуюва-**

**ти заборонену зону в їхньому енергетичному спектрі, істотно модифікувати вигляд електронно-концентраційної залежності електропровідності, поліпшувати функціональність графенового шару, змінюючи електропровідність у десятки разів, посилювати чи послаблювати (й навіть повністю пригнічувати) асиметрію в електронній і дірковій провідностях.**

Для виявлення цих ефектів було зроблено таке.

17. Власноруч побудовано блок комп'ютерних програм на мові програмування C++ в рамках квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда, що уможливають чисельно розраховувати густину електронних станів, коефіцієнт транспорту (дифузійність) електронів та їх провідність у реалістичних графенових зразках (без обмежень на розміри останніх).

Результати комп'ютерних розрахунків *продемонстрували* наступне.

18. Для випадкового розташування розсіювальних центрів, домінувальним є далекочинне розсіяння ними носіїв заряду; водночас, для інших типів просторового розподілу розсіювачів (корельованого та/чи впорядкованого) домінувальним є короткочинне розсіяння. Це свідчить про різні механізми розсіяння для різних типів взаємного розташування розсіювачів носіїв заряду (електронів).

19. Заборонена зона в електронному енергетичному спектрі графену може відкриватися при впорядкуванні точкових дефектів заміщення та адсорбційних, якщо останні розташовані над вузлами графенової ґратниці і тим самим проявляють себе наче атоми заміщення та є короткодійними. Чим більша (менша) амплітуда розсіювального потенціалу та/чи концентрація таких впорядкованих (ад)атомів, тим більша (менша) ширина забороненої зони.

20. Кореляція й далеке упорядкування розсіювальних центрів не впливають на провідність графену за будь-якого короткосяжного чи далекосяжного, слабого чи сильного знакозмінного розсіювального потенціалу. Натомість за знакосталого потенціалу розсіяння кореляція і далекий порядок у розташуванні розсіювачів підвищують провідність порівняно з їх випадковим розподілом в декілька (чи десятки) разів для потенціалу з малою (великою) амплітудою та великим (малим) ефективним радіусом дії. А за  $\delta$ -подібного («точкового») потенціалу

ефект упорядкування проявляється, навіть якщо він знаковмінний.

21. На прикладах домішкових Нітрогенових атомів заміщення та Калійових адатомів у графені встановлено, що взаємна кореляція та далеке впорядкування перших (N) можуть підвищувати електропровідність у декілька ( $\cong 3-6$ ) та десятки ( $\cong 20-30$ ) разів відповідно у порівнянні з їх випадковим розподілом. А кореляція чи впорядкування других (K) можуть збільшувати електропровідність у  $\cong 2-7$  або  $\cong 3-15$  разів відповідно, причому ефекти кореляції та впорядкування даються знаки сильніше (слабше) для тих адатомів, які проявляють себе наче атоми заміщення (втілення).

22. Наявність комплексних дефектів (домішки + вакансії) в графені приводить до кількісних та якісних змін у характері провідності: її електронно-концентраційна залежність може бути лінійною, сублінійною та суперлінійною залежно від вмісту допантів і вакансій, їх конфігурацій та типу носіїв — електронів або дірок. Як і упорядкування, наявність вакансій пригнічує електронно-діркову асиметрію провідності (відносно нульової напруги).

23. За неупорядкованого (випадкового чи корельованого) розподілу адатомів на малих (порівнянних з параметром ґратниці) висотах над графеном-адсорбентом його електропровідність  $\sigma$  *приблизно* лінійно залежить від їх адсорбційної висоти  $h$ :  $\sigma(h) = \sigma(0) + O(h)$ . Натомість за впорядкованого розподілу адатомів його електропровідність практично не залежить від висоти розташування шару-адсорбату (принаймні, для реалістичних значень ( $\leq 0,01$  атом<sup>-1</sup>) густини вільних електронів).

**V. Проілюстровано, що в найбільш реалістичному випадку наявності в графені, окрім точкових дефектів, ще й лінійних (нанобрижів, атомових сходинок і/або терас) може, окрім зміни вигляду електронно-концентраційної залежності провідності, виявлятися ряд нових ефектів: підвищуватися електропровідність у декілька разів за орієнтаційної кореляції лінійних дефектів чи в сотні разів у випадку ще й упорядкування точкових, посилюватися анізотропія електропровідності та протидія чи, навпаки, сприяння електронно-дірковій асиметрії, яку спричиняють точкові дефекти.**

Результати комп'ютерних розрахунків *продемонстрували* таке.

24. Анізотропія електронного транспорту в графені виникає за наявності в ньому орієнтаційно скорельованих (і тим паче повністю впорядкованих) лінійних дефектів. Залежно від їх кількості та природи утворення, що визначає їхню розсіювальну здатність, така кореляція лінійних розсіювачів може підвищувати провідність у декілька ( $\cong 4-5$ ) разів у порівнянні з випадком їх випадкового взаємного розподілу.

25. За одночасної наявності точкових і лінійних дефектів у графені характер його електропровідності визначається не лише вмістом дефектів кожного типу, а й співвідношенням відповідних обом типам дефектів розсіювальних потенціалів (зокрема, параметрів, що входять до їх виразів). Якщо потенціал розсіювання на точкових дефектах сильний і/або далекосяжний, то їхній внесок є превальювальним у електронно-концентраційній залежності провідності, підтримуючи її квазілінійною. Натомість за інших потенціалів розсіювання домінувальним стає внесок лінійних дефектів, що приводить до сублінійності провідності.

26. Точкові та лінійні дефекти, яких змодельовано розсіювальними потенціалами одного знаку, проявляються у протилежній електронно-дірковій асиметрії відносно нульової напруги (Діракової точки). Тому за однакових знаків потенціалів розсіювання носіїв заряду взаємочин точкових і лінійних розсіювальних центрів може пригнічувати (й навіть повністю нівелювати) електронно-діркову асиметрію в провідності графену, виявлену за наявності в ньому дефектів лише одного типу. Натомість за різних знаків потенціалів розсіювання точкових і лінійних дефектів зазначена асиметрія стає ще більш виразною.

## ДОДАТОК А

### МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ (НА C++)

#### А.1 Розрахунок густини електронних станів і залежного від часу коефіцієнта дифузійності

Методологія [136] чисельного розрахунку електропровідності  $\sigma$  включає в себе розрахунок густини електронних станів (DOS)  $\rho(E) = \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]$  і залежного від часу коефіцієнта дифузійності електронів  $D(E, t)$  (див. (5.6) і (5.7)). Розпочнімо з алгоритму розрахунку DOS (див. також додатки в [372] і/або [136]).

Виразимо густину електронних станів  $\rho(E)$  як суму густин локальних станів  $\rho(E) = \sum_i^N \rho_i(E)$ , де сумування проводиться по усіх  $N$  вузлах щільникової ґратниці. В свою чергу локальна густина станів виражається через уявну частину діагональних елементів Грінової функції [396]:

$$\rho_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii}[(E + i\varepsilon)], \quad (\text{A.1})$$

де мале  $\varepsilon \rightarrow 0$  вводиться задля згладжування дельта-піків, розділених за енергією інтервалами шириною у  $\Delta E \propto 1/N$ .

Існує ефективний чисельний алгоритм розрахунку діагональних елементів  $G_{ii}$ . Спочатку здійснюється процедура тридіагоналізації матриці Гамільтоніана (див. наступний пункт), за якої вона набуває тридіагонального вигляду з незмінним шуканим елементом, наприклад,  $G_{11}$ . Потім розраховується перший діагональний елемент Грінової функції  $G_{11}$  за методом неперервних (ланцюгових) дробів, поданою нижче. Тривалість обох процесів (тридіагоналізації і розрахунку  $G_{11}$ ) прямо пропорційна кількості вузлів ґратниці  $N$ , а процедура тридіагоналізації є найбільш довготривалою за часом. В принципі, маючи розраховану локальну густину станів у першому вузлі  $\rho_1(E)$ , можна повторити розрахунки й для лишку вузлів  $N - 1$  і одержати повний DOS, але тривалість такої процедури пропорційна  $N^2$ . Тому доцільніше вибрати такий спосіб розрахунку  $\rho(E)$  за якого зберігається лінійна залежність об'єму комп'ютерних розрахунків від розмі-

рів системи ( $\propto N$ ). Ідея такого способу ґрунтується на тому, що істотно велика підсистема повної системи має таку ж густину станів, як і вихідна (повна) система. Тоді обчислення  $\rho(E)$  здійснюється наступним чином.

Виберемо підсистему із  $\Delta N$  вузлів графенової гратниці. Побудуємо хвильову функцію  $|\psi_{\text{rnd}}\rangle$  із випадковим станом на  $\Delta N$  вузлах:

$$|\psi_{\text{rnd}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Delta N}} \sum_i e^{2i\alpha_i} |i\rangle, \quad (\text{A.2})$$

де  $\alpha_i$  — випадкова фаза в інтервалі  $[0, 1]$ ,  $|i\rangle = c_i^\dagger |0\rangle$ , а сумування проводиться по всіх вузлах вибраної підсистеми. Прикладом такого випадкового стану слугує хвильовий пакет на рис. 5.3, б. Перетворимо вихідний Гамільтоніян (5.1), визначений у базисі  $\{x_i\}$ , переходом до нового базису  $\{y_i\}$ . Виберемо перший вектор нового базису  $|y_1\rangle = |\psi_{\text{rnd}}\rangle$ , де хвильова функція  $|\psi_{\text{rnd}}\rangle$  подається виразом (A.2). Тридіагоналізуємо Гамільтоніян (як описано в наступному пункті) та розрахуємо  $\rho_1(E) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{11}[(E + i\varepsilon)]$  за методом ланцюгових дробів. Повторимо цю процедуру за необхідності для різних розподілів дефектів і усереднимо за їхніми реалізаціями. Розрахована величина  $\rho_1(E)$  відповідає густині станів на один атом Карбону розглядуваної графенової системи. Розрахунок для лишку  $(N - 1)$  матричних елементів  $G_{ii}$  не є необхідним, і тому повний об'єм (тривалість) комп'ютерних розрахунків лінійно залежить від розмірів системи  $N$ .

У подібний спосіб розраховуємо і слід матриці  $\text{Tr}\{[\hat{X}(t) - \hat{X}(0)]^2 \delta(E - \hat{H})\}$  у виразі (5.7) для  $D(E, t)$ . Можна показати [136], що цей слід можна представити як суму локальних густин станів,  $\text{Tr}\{[\hat{X}(t) - \hat{X}(0)]^2 \delta(E - \hat{H})\} = \sum_i^N \rho_i(E, t)$ , для функцій  $\Psi_i(t)$ , які задовольняють умовам:

$$\rho_i(E, t) = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i(t) | \delta(E - \hat{H}) | \Psi_i(t) \rangle, \quad (\text{A.3})$$

$$|\Psi_i(t)\rangle = \hat{X} \hat{U} |\psi_i\rangle - \hat{U} (\hat{X} |\psi_i\rangle), \quad (\text{A.4})$$

де  $\hat{X}$  — оператор положення,  $\hat{U}$  — оператор часової еволюції, а  $\{\psi_i\}$  — множина ортогональних базисів (що відповідає, наприклад, власним значенням матриці Гамільтоніяну (5.1)). Далі переходимо до нового базису, покладаючи його

першим елементом  $|y_1\rangle = |\Psi_i(t)\rangle$ , де  $|\Psi_i(t)\rangle$  подається виразом (А.4), в якому  $|\Psi_i(t)\rangle = |\psi_{\text{rnd}}(t)\rangle$  вибирається у вигляді випадкового стану (А.2). Часова еволюція випадкового початкового стану в (А.4) обчислюється методом Чебишових поліномів, яку описано нижче. Потім Гамільтоніан приводиться до тридіагоналізованого вигляду та використовується метод ланцюгових дробів для розрахунку локальної густини станів  $\rho_1(E, t)$  у новому базисі. Як зазначалося вище, для достатньо великої вибраної підсистеми  $\Delta N$  з випадковим станом (А.2) обрахована таким чином локальна густина станів приблизно дорівнює повній густині електронних станів цілої системи.

## А.2 Тридіагоналізація Гамільтоніанової матриці

У загальному алгоритмі розрахунку електропровідності процедура тридіагоналізації Гамільтоніана передуює застосуванню методу неперервних дробів. Тридіагоналізація проводиться (див. також [136, 372, 397]) шляхом побудови із вихідного  $\{x_i\}$  нового ортогонального базису  $\{y_i\}$ , що задовольняє умові  $|y_1\rangle = |x_1\rangle$ , в якому матриця  $\hat{H}$  має вигляд

$$\hat{H}_{\text{tri}} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & \cdots & \cdots \\ \vdots & 0 & b_3 & \ddots & \ddots & \ddots & \cdots \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{N-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & b_{N-1} & a_N \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Побудова базису і визначення елементів  $a_i$  і  $b_i$  матриці  $\hat{H}_{\text{tri}}$  проводяться рекурентним чином.

Перший базисний вектор задано. Переважно його визначають через хвильову функцію випадкового стану на  $\Delta N$  вузлах (А.2) —  $|y_1\rangle = |\psi_{\text{rnd}}(t)\rangle$ . Діючи на перший базисний вектор матричним оператором  $\hat{H}$ , маємо  $\hat{H} |y_1\rangle = a_1 |y_1\rangle + b_1 |y_2\rangle$ , звідки можна визначити  $a_1 = \langle y_1 | \hat{H} |y_1\rangle$ . Далі обчислюється  $b_1 |y_2\rangle = \hat{H} |y_1\rangle - a_1 |y_1\rangle$  і з урахуванням умови нормування базису  $\{y_i\}$  знаходяться елементи  $b_1 = \|\hat{H} |y_1\rangle -$

$-a_1|y_1\rangle\| = \sqrt{(\hat{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle) \cdot (\hat{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle)}$  і другий базисний вектор  $|y_2\rangle = (\hat{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle)/b_1$ .

Діючи оператором  $\hat{H}$  на другий базисний вектор, маємо  $\hat{H}|y_2\rangle = b_1|y_1\rangle + a_2|y_2\rangle + b_2|y_3\rangle$ . Звідси знаходимо  $a_2 = \langle y_2|\hat{H}|y_2\rangle$ ,  $b_2 = \|\hat{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle\| = \sqrt{(\hat{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle) \cdot (\hat{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle)}$  і  $|y_3\rangle = (\hat{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle)/b_2$ .

На  $N$ -у кроці, коли вже розраховано матричні елементи  $a_1, a_2, \dots, a_{N-1}, b_1, b_2, \dots, b_{N-1}$ , із співвідношення  $\hat{H}|y_N\rangle = b_{N-1}|y_{N-1}\rangle + a_N|y_N\rangle + b_N|y_{N+1}\rangle$  аналогічним чином одержуємо елементи  $a_N = \langle y_N|\hat{H}|y_N\rangle$  і  $b_N = \|\hat{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle\| = \sqrt{(\hat{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle) \cdot (\hat{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle)}$ , а також базисний вектор  $|y_{N+1}\rangle = (\hat{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle)/b_N$ .

### А.3 Метода неперервних (ланцюгових) дробів

У цьому пункті додатку коротко описується рекурентна метода неперервних (ланцюгових) дробів, яка слугує ефективним способом розрахунку першого діагонального елемента  $G_{11}$  Грінової функції  $\hat{G} = (E\hat{I} - \hat{H}_{\text{тн}})^{-1}$  без необхідності розрахунку всієї Грінової функції та усіх Гамільтоніанових власних значень і/або власних функцій. Застосування такої методи у фізиці твердого тіла й інших галузях науки було започатковано в роботах [398–404].

Розглянемо Гамільтоніанову матрицю тридіагональної форми (А.5). Позначимо через  $\lambda_i$  матричні елементи  $\langle y_1|\hat{G}|y_i\rangle$ :  $\lambda_i = G_{1i}$ . З означення Грінової функції одержуємо

$$(E - a_i)\lambda_i - b_{i-1}\lambda_{i-1} - b_i\lambda_{i+1} = 0 \quad (2 \leq i \leq N-1). \quad (\text{А.6})$$

У випадку матриць скінченного розміру  $N \times N$  (А.5) остання рівність ( $i = N$ ) буде мати вигляд  $(E - a_N)\lambda_N - b_{N-1}\lambda_{N-1} - b_N\lambda_{N+1} = 0$ , а перша ( $i = 1$ ) —  $(E - a_1)\lambda_1 - b_1\lambda_2 = 1$ . Виражаючи із рекурентного співвідношення (А.6) послідовно  $\lambda_N$  через  $\lambda_{N-1}$ ,  $\lambda_{N-1}$  через  $\lambda_{N-2}$  і так далі, одержуємо для матричного елемента Грінової функції вираз у вигляді ланцюгового дробу:



$$G_{11} = \frac{1}{E - a_1 - \frac{b_1^2}{E - a_2 - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_M^2}{E - a_M - b_M^2 \Sigma(E)}}}}, \quad (\text{A.7})$$

де власна енергія  $\Sigma(E)$  підсумовує всі  $(N-M)$  невиключені (обірвані) члени ланцюгового дробу:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{E - a_M - \frac{b_M^2}{E - a_M - \frac{b_M^2}{\ddots}}} = \frac{1}{E - a_M - b_M^2 \Sigma(E)} \quad (\text{A.8})$$

та визначається розв'язуванням рівняння (A.8):

$$\Sigma(E) = \frac{E - a_M - i\sqrt{4b_M^2 - (E - a_M)^2}}{2b_M^2}, \quad (\text{A.9})$$

причому  $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ , де  $E_{\min}$  і  $E_{\max}$  визначають спектр Гамільтоніяна.

Число членів  $M$ , включених у ланцюговий дріб (A.7), залежить від конкретної задачі та визначається умовою збіжності дробу  $G_{11}$  (перевіркою на збіжність величин  $a_N$  і  $b_N$ ). Наприклад, в більшості дисертаційних розрахунків для Гамільтоніянової матриці розміром  $N \times N$  з  $N = 1,7 \cdot 10^6$  і  $6,8 \cdot 10^6$  достатньо вибрати  $M \approx 2000$  і  $4000$  відповідно.

#### А.4 Високоточний чисельний розв'язок Шредингерового рівняння

У цьому пункті додатку представляється (див. також додатки в [136, 372]) ефективна метода розв'язування рівняння Шредингера для еволюції у часі, що ґрунтується на розвиненні операторів часової еволюції в ряд за ортогональними Чебишовими поліномами.

Розглянемо Шредингерові рівняння з початковими умовами:

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle, \quad (\text{A.10})$$

де Гамільтоніянів оператор  $\hat{H}$  (5.1) не залежить від часу. Його формальний розв'язок виражається через оператор часової еволюції  $\hat{U}(t)$ :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi_0\rangle, \quad \hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\psi_0\rangle. \quad (\text{A.11})$$

Щоб розвинути  $\hat{U}(t)$  в ряд за Чебишовими поліномами  $T_n(x)$ , визначеними в інтервалі  $x \in [-1; 1]$ , перенормовується Гамільтоніян  $\hat{H}$  таким чином, щоб його спектр лежав у вказаному вище інтервалі:

$$\hat{H}_{\text{norm}} = \frac{2\hat{H} - (E_{\text{max}} + E_{\text{min}})\hat{I}}{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}, \quad (\text{A.12})$$

де  $E_{\text{min}}$  і  $E_{\text{max}}$  — найбільше й найменше власні значення вихідного Гамільтоніяна  $\hat{H}$  (5.1). ( $E_{\text{min}}$  і  $E_{\text{max}}$  оцінюються додатковими розрахунками без потреби визначення усіх власних значень оператора.)

Розкладаючи  $\hat{U}(t)$  в ряд за Чебишовими поліномами  $T_n(\hat{H}_{\text{norm}})$  з використанням їхніх основних властивостей, з (A.11) одержуємо:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t) |\Phi_n\rangle, \quad |\Phi_n\rangle \equiv T_n(\hat{H}_{\text{norm}})|\psi_0\rangle, \quad (\text{A.13})$$

де функції (Чебишові стани)  $|\Phi_n\rangle$  визначаються із рекурентного співвідношення для Чебишових поліномів:

$$|\Phi_{n+1}\rangle \equiv T_{n+1}(\hat{H}_{\text{norm}})|\psi_0\rangle = 2\hat{H}_{\text{norm}}|\Phi_n\rangle - |\Phi_{n-1}\rangle, \quad (\text{A.14})$$

причому перший Чебишовів стан визначається як  $|\Phi_0\rangle \equiv T_0(\hat{H}_{\text{norm}})|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle$ , а (Чебишові) коефіцієнти  $c_n(t)$ , які впливають на швидкість збіжності розвинення в ряд, визначаються через Бесселеві функції  $n$ -го роду  $J_n$  із використанням співвідношення ортогональності для Чебишових поліномів:

$$c_n(t) = 2e^{-i\frac{(E_{\text{max}}+E_{\text{min}})t}{2\hbar}} (-i)^n J_n\left(\frac{E_{\text{max}}-E_{\text{min}}}{2\hbar}t\right). \quad (\text{A.15})$$

З плином часу  $t$  коефіцієнти розвинення  $c_n(t)$  експоненційно спадають. Це приводить до швидкої збіжності ряду (A.13) і, тим самим, робить Чебишову методу розв'язання Шредингерового рівняння дуже ефектною для моделювання часової динаміки хвильового пакета. Число ітерацій  $n$  у розвиненні має лишати функцію  $|\psi(t)\rangle$  нормованою ( $\sum_i |\psi_i(t)|^2 = 1$ ) на всьому інтервалі розглядуваного часу. Зокрема, в дисертаційних розрахунках  $n = 10^4$  для  $3 \cdot 10^{-13}$  с = 300 фс.

### А.5 Розмір початкового хвильового пакета та усереднення за реалізаціями конфігурацій дефектів

За фіксованої концентрації дефектів (домішок) у графені його електропровідність є чутливою до реалізованої конфігурації їхнього (зокрема, випадкового) розподілу і може змінюватися при переході від одної (випадкової) реалізації розподілу домішок до іншої. Саме тому електропровідність слід усереднювати, виконуючи багато розрахунків для різних реалізацій фіксованого числа (вмісту) дефектів. В рамках формалізму Кубо–Грінвуда таке усереднення провідності можна здійснювати більш ефективним чином, збільшуючи розмір початкового випадкового стану хвильового електронного пакета без потреби багатьох розрахунків для різних реалізацій розподілу дефектів (причому як точкових, так і лінійних). В цьому пункті додатку демонструється [136], як можна ефективно й чутливо усереднювати електропровідність, змінюючи початковий розмір хвильового пакета.

Рисунок А.1 демонструє часову еволюцію двох хвильових пакетів, які в початковий момент часу (коли  $t \approx 0$ ) характеризуються станом  $|\psi_{\text{rnd}}\rangle$  (А.2) і ма-

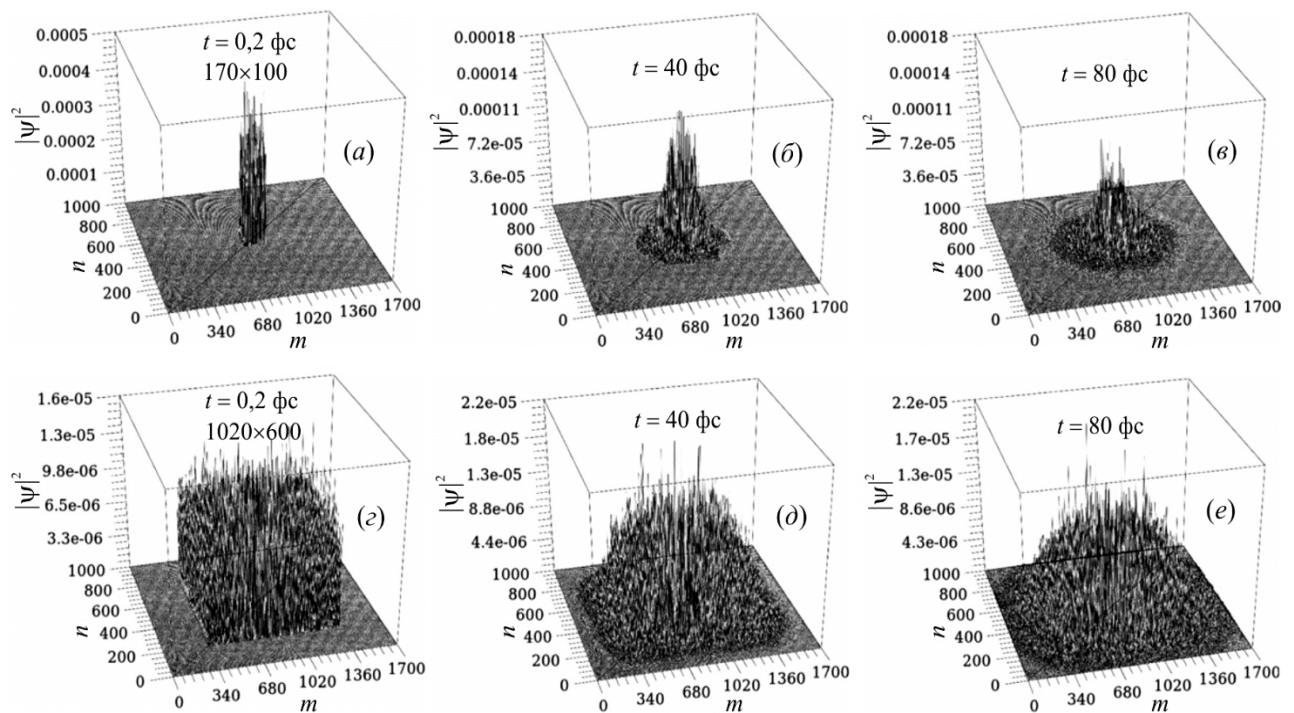


Рисунок А.1 Візуалізація хвильового пакета в різні моменти часу під час його поширення по графену з 1% домішок. Початкові розміри хвильового пакета:  $170 \times 100$  (а–в) і  $1020 \times 600$  (г–е).

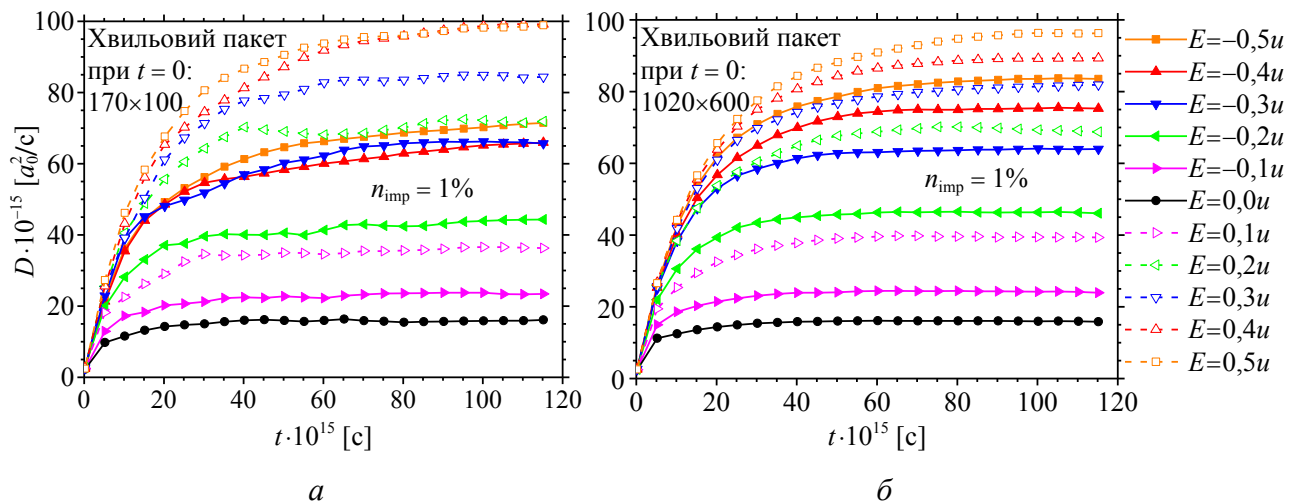


Рисунок А.2 Часова еволюція коефіцієнта дифузійності  $D(t)$  в енергетичному інтервалі  $-0,5 \leq E/u \leq 0,5$  для хвильових пакетів на рис. А.1.

ють різні розміри:  $m \times n = 170 \times 100$  (рис. А.1, а) і  $1020 \times 600$  (рис. А.1, з).

Поширенню хвильових пакетів на рис. А.1 відповідають часові еволюції коефіцієнтів дифузійності  $D(t)$ , яких розраховано для різних значень енергії електронів і подано на рис. А.2. Для хвильового пакета меншого розміру на часових залежностях  $D(t)$  спостерігаються флюктуації, спричинені інтерференцією в пакеті. Натомість для хвильового пакета більшого розміру ці флюктуації усереднюються, що приводить до гладких монотонних залежностей  $D(t)$  для всіх розглянутих енергій.

Властивості самоусереднення у часовій динаміці хвильових пакетів прояв-

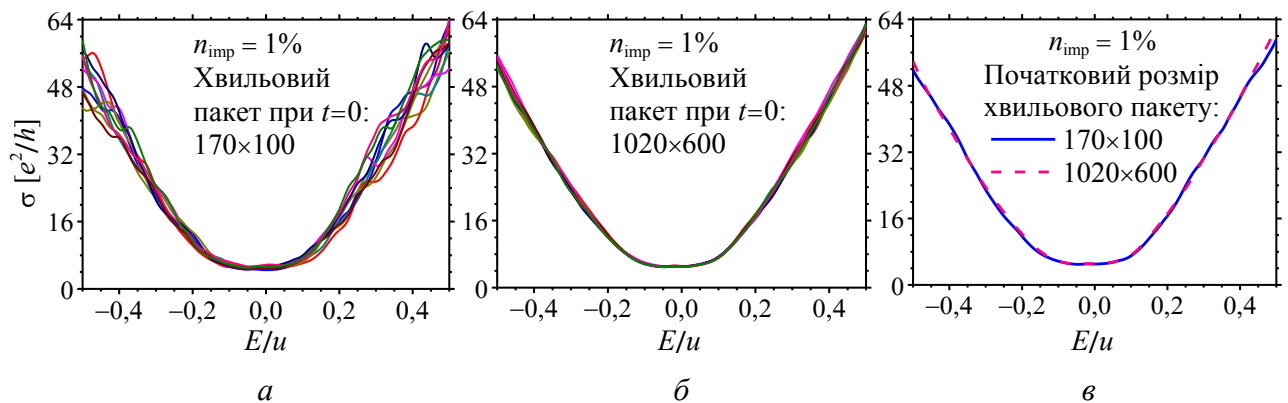


Рисунок А.3 Енергетична залежність електропровідності графену з 1% домішок при поширенні у ньому хвильового пакета, зображеного на рис. А.1, протягом  $t = 80$  фс. Початкові розміри хвильового пакета:  $170 \times 100$  (а, в) і  $1020 \times 600$  (б, в). Криві на (в) усереднюють відповідні криві на (а) і (б), які відповідають десятиєм випадковим розподілам дефектів (домішок).

ляються і в енергетичних (а тому й електронно-концентраційних) залежностях провідності  $\sigma = \sigma(E)$  ( $\sigma = \sigma(n_e)$ ). На рисунках А.3, *а* і *б* показано такі залежності для десятих різних випадкових розподілів точкових дефектів (концентрація яких однакова в усіх випадках). У випадку меншого хвильового пакета на кривих електропровідності спостерігаються істотні флюктуації (особливо для більших енергій), проте у випадку більшого хвильового пакета криві електропровідності практично збігаються. Важливо зазначити, що усереднені електропровідності є однаковими в обох випадках (рис. А.3, *в*).

Таким чином, в левій частці дисертаційних розрахунків початковий розмір хвильового пакета вибирався достатньо великим (переважно  $1020 \times 600$ ) щоб позбутися потреби додаткового усереднення по реалізаціях дефектів. Одиначе в такому випадку важливо звернути увагу на очевидний факт. Хвильовий пакет більшого розміру звісно раніше досягне меж графенового зразка, аніж менший хвильовий пакет, що легко бачити з рис. А. 1, *д* і *е*. Тому розмір вибраного для комп'ютерних розрахунків графенового шару має бути достатньо великим, щоб коефіцієнт дифузійності  $D(t)$  (5.7) досягав свого максимального значення раніше, аніж хвильовий пакет сягав меж вибраного графенового зразка. В дисертаційних розрахунках такими зразками слугували графенові шари розміром від  $1700 \times 1000$  до  $4000 \times 2500$  вузлів (атомів), що відповідає площам у  $210 \times 210$  і  $500 \times 500$  нм<sup>2</sup> відповідно.

## ДОДАТОК Б

### ПЕРЕНОРМОВАНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ТОМАСА–ФЕРМІ ДЛЯ ЗАРЯДЖЕНОЇ ЛІНІЇ У ГРАФЕНІ

#### Б.1 Ефективний потенціал нескінченної зарядженої лінії

Цей пункт додатку присвячено виведенню [139] ефективного потенціалу, створюваного нескінченною зарядженою лінією, у наближенні Томаса–Фермі. За основним припущенням локальна енергія електронів у металі (навколо домішки)  $E_{\text{loc}}(\mathbf{r})$  пов'язана з Фермійовою енергією  $E_F$  співвідношенням [405]:

$$E_F \simeq E_{\text{loc}}(\mathbf{r}) - e\Phi_{2D}(\mathbf{r}), \quad (\text{Б.1})$$

де  $\Phi_{2D}(\mathbf{r})$  є ефективна потенціальна енергія зарядженої домішки. Тут роль металу виконує графен (за скінченних густин електронів), а заряджена лінія виконує роль домішки. Позначимо через  $n_{\text{eq}}$  електронну густину в чистому графені, тоді

$$E_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = E_F + \left. \frac{dE_{\text{loc}}(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r})} \right|_{n(\mathbf{r})=n_{\text{eq}}} [n(\mathbf{r}) - n_{\text{eq}}] \quad (\text{Б.2})$$

з точністю до першого порядку в розвиненні за степенями  $\delta n(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - n_{\text{eq}}$ . Далі одержуємо співвідношення між потенціальною енергією і густиною заряду:

$$e\Phi_{2D}(\mathbf{r}) \simeq \left. \frac{dE_{\text{loc}}(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r})} \right|_{n(\mathbf{r})=n_{\text{eq}}} [n(\mathbf{r}) - n_{\text{eq}}] = \frac{\kappa}{2\sqrt{n(\mathbf{r})}} \delta n(\mathbf{r}), \quad (\text{Б.3})$$

де  $\sqrt{E_{\text{loc}}(\mathbf{r})} \simeq \kappa\sqrt{n(\mathbf{r})}$ , а  $\kappa = \hbar v_F k_F / \sqrt{n_{\text{eq}}}$ . Останнє рівняння свідчить про те, що для збереження сталості Фермійового рівня необхідна зміна локальної електронної густини. Ефективний потенціал можна одержати самоузгодженим розв'язуванням Пуассонового рівняння. Відповідно до наближення Томаса–Фермі маємо:

$$\nabla^2 \Phi_{\text{eff}}(\mathbf{r}, z) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} [\rho_{\text{imp}}(\mathbf{r}, z) + \delta \rho(\mathbf{r}, z)], \quad (\text{Б.4})$$

де  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_r$ ) є діелектрична проникність вакууму (середовища), а ефективний потенціал залежить від координат у графеновій площині  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(x, y)$  і координати  $z$ . Розглядаємо орієнтований вздовж осі у лінійний дефект із густиною заряду  $\lambda$ ,

$$\rho_{\text{imp}}(\mathbf{r}, z) = \lambda \delta(x) \delta(z). \quad (\text{Б.5})$$

Застосовуючи рівняння (Б.4), а також вирази (Б5) і

$$\delta\rho(\mathbf{r}, z) = -e\delta n(\mathbf{r})\delta(z) = -\frac{2e^2}{\kappa}\sqrt{n_{\text{eq}}}\Phi_{2D}(\mathbf{r})\delta(z), \quad (\text{Б.6})$$

одержуємо важливий проміжний результат:

$$\nabla^2\Phi_{\text{eff}}(\mathbf{r}, z) = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\left[\frac{2e^2}{\kappa}\sqrt{n_{\text{eq}}}\Phi_{2D}(\mathbf{r}) - \lambda\delta(x)\right]\delta(z). \quad (\text{Б.7})$$

Зауважимо, що член  $\delta\rho(\mathbf{r})$  у рівнянні (Б.4) є не лише самоузгодженим, але й накладає важливе геометричне обмеження, змушуючи перерозподіл заряду в графеновій площині. Пуассонове рівняння (Б.7) розв'язуємо через Фур'є-перетвір,

$$(q_x^2 + q_y^2)\Phi_{\text{eff}}(q_x, q_z) = \frac{\lambda}{\varepsilon_0\varepsilon_r} - 2q_{\text{TF}}\Phi_{2D}(q_x), \quad (\text{Б.8})$$

де ефективне число Томаса–Фермі визначено як  $q_{\text{TF}} = e^2\sqrt{n_{\text{eq}}}/(\varepsilon_0\varepsilon_r\kappa) = 4\alpha_g k_F$ .

Інтегрування по  $q_z$  має результатом залежність

$$\Phi_{2D}(q_x) = \int \frac{dq_z}{2\pi} \Phi_{\text{eff}}(q_x, q_z) = \frac{\lambda/(2\varepsilon_0\varepsilon_r)}{q_{\text{TF}} + |q_x|}. \quad (\text{Б.9})$$

У прямому просторі ефективний потенціал набуває вигляду

$$\Phi(x) \equiv \Phi_{2D}(x) = \frac{\lambda}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} \int_0^\infty \frac{dq_x}{\pi} \frac{\cos(q_x x)}{q_{\text{TF}} + q_x}, \quad (\text{Б.10})$$

або, що еквівалентно,

$$\Phi(x) = \frac{\lambda_l}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \left\{ -\cos(q_{\text{TF}}x)\text{Ci}(q_{\text{TF}}x) + \sin(q_{\text{TF}}x) \left[ \frac{\pi}{2} - \text{Si}(q_{\text{TF}}x) \right] \right\}, \quad (\text{Б.11})$$

де Ci і Si — інтегральні синусоїдальна та косинусоїдальна функції.

## Б.2 Самоузгодженість розрахунків електропровідності

Хвильове число (або хвильовий вектор  $\mathbf{q}_{\text{TF}}$ ) Томаса–Фермі  $q_{\text{TF}}$ , що входить до ефективного розсіювального потенціалу (Б.11), залежить від густини носіїв заряду (електронів)  $n_e$ . У цьому пункті додатку перевіряється (див. також додаток в [139]), як ця залежність впливає на поведінку провідності  $\sigma$  у порівнянні з результатами розділу 6 для фіксованого  $q_{\text{TF}}$ . Таке врахування залежності від електронної густини й робить ефективний потенціал «самоузгодженим».

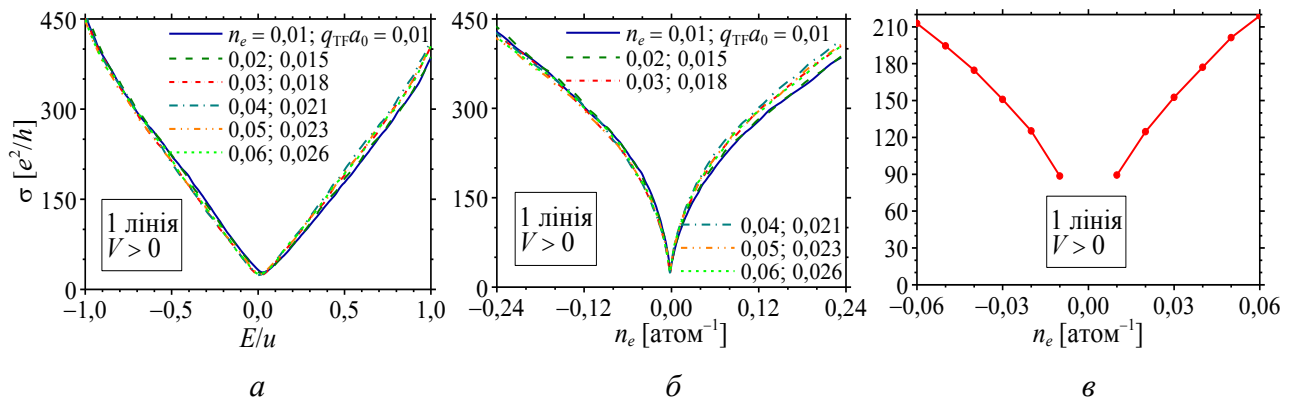


Рисунок Б.1 Електропровідність як функція енергії (а) і електронної густини (б), (в) за несамоузгодженого (а), (б) і самоузгодженого (в) ефективних розсіювальних потенціалів  $V \sim U = \lambda/(2\pi\epsilon_0\epsilon_r) \in [0, \Delta]$  ( $\Delta = 0,25u$ ), що описують поодинокую заряджену лінію (1D-дефект). Криву на (в) побудовано шляхом комбінацій відповідних значень  $\sigma$  для кривих (б). На (а) і (б) наведено значення  $n_e$  та відповідні їм значення  $q_{TF}$ , яких використано у самоузгодженому потенціалі.

Здійснюємо процедуру розрахунків наступним чином. У використовуваний в даній роботі методі Кубо–Грінвуда немає можливості змінювати потенціал розсіяння в процесі зміни енергії  $E$  (чи густини  $n_e$ ) електронів. Тому було проведено незалежні розрахунки для шістьох різних значень  $q_{TF}$  й одержано шість різних залежностей  $\sigma = \sigma(E)$  і  $\sigma = \sigma(n_e)$ , яких показано на рис. Б.1, а і б відповідно. Далі у кожній із шістьох залежностей  $\sigma = \sigma(n_e)$  на рис. Б.1, б для кожного ( $n$ - і  $p$ -) типу носіїв заряду вибиралася лише одна точка, — пара значень  $n_e$  і  $q_{TF}$ , — яку в подальшому використовували в нових розрахунках цієї ж залежності  $\sigma = \sigma(n_e)$  (нагадуємо, що  $q_{TF}$  співвідноситься з  $n_e$  так:  $q_{TF} \propto |n_e|^{1/2}$ ). Комбінуючи шість точок на одному графіку, одержуємо «самоузгоджену» криву  $\sigma = \sigma(n_e)$ , наведену на рис. Б.1, в. Рисунок Б.1 яскраво демонструє, що  $\sigma = \sigma(E)$  і  $\sigma = \sigma(n_e)$  проявляють відповідно лінійну та сублінійну поведінки. Така ж поведінка спостерігається й у випадку сталого  $q_{TF}$ , що легко бачити на рис. 6.3.

На завершення додатку слід зазначити слабкість електронно-діркової асиметрії кривих провідності на рис. Б.1. Це спричинено тим, що джерелом розсіяння в даному випадку є лише один лінійний дефект. Вплив кількості лінійних розсіювачів на асиметрію у провідностях електронів і дірок яскраво демонструє рис. 6.3 для 10 і 50 1D-дефектів.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы / А. И. Китайгородский. — Наука. — Москва, 1983. — 280 с.
2. Старенченко С. В. Закономерности термического фазового перехода порядок–беспорядок в сплавах со сверхструктурами  $L1_2$ ,  $L1_2(M)$ ,  $L1_2(MM)$ ,  $D1_a$  / С. В. Старенченко, Э. В. Козлов, В. А. Старенченко. — Томск: НТЛ, 2007. — 268 с.
3. Бланк В. Д. Фазовые превращения в твёрдых растворах при высоком давлении / В. Д. Бланк, Э. И. Эстрин. — Москва: Физматлит, 2011. — 412 с. (Blank V. D. Phase Transitions in Solids under High Pressure / V. D. Blank, E. I. Estrin. — Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. — 441 p.)
4. Смирнов А. А. Упорядочение сплавов при высоких давлениях / А. А. Смирнов // Металлы, электроны, решётка. — Киев: Наукова думка, 1975. — С. 28–47.
5. Никс Ф. Ч. Превращения в сплавах / Ф. Ч. Никс, В. Шокли // Успехи физических наук. — 1938. — Т. 20, № 3. — С. 344–409.
6. Никс Ф. Ч. Превращения в сплавах / Ф. Ч. Никс, В. Шокли // Успехи физических наук. — 1938. — Т. 20, № 4. — С. 536–586.
7. Кривоглаз М. А. Теория упорядочивающихся сплавов / М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов. — Москва: Физматгиз, 1958. — 388 с.
8. Муто Т. Теория явлений упорядочения в сплавах / Т. Муто, Ю. Такаги. — Москва: Иностр. лит., 1959. — 132 с.
9. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов / А. А. Смирнов. — Москва: Наука, 1966. — 488 с.
10. Смирнов А. А. Обобщенная теория упорядочения сплавов / А. А. Смирнов / Киев: Наукова думка, 1986. — 165 с.
11. Смирнов А. А. Теория вакансий в металлах и сплавах и её применение к сплавам вычитания / А. А. Смирнов. — Киев: Наукова думка, 1993. — 128 с.
12. Гинье А. Неоднородные металлические твёрдые растворы. Атомно-

- 
- кристаллическое строение, свойства и методы рентгенографического исследования / А. Гинье; пер. с англ. под ред. Ю. А. Багаряцкого. — Москва: Иностр. лит., 1962. — 158 с.
13. Кестер В. Ближнее упорядочение и ближнее расслоение в твёрдых растворах / В. Кестер // Тонкая структура твердых растворов. — Москва: Металлургия, 1968. — С. 196–220.
  14. Иверонова В. И. Ближний порядок в твёрдых растворах / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон. — Москва: Наука, 1977. — 253 с.
  15. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов / А. Г. Хачатурян. — Москва: Наука, 1974. — 384 с; Khachaturyan A. G. Theory of Structural Transformations in Solids / A. G. Khachaturyan. — Mineola, NY: Dover Publications, 2008. — 576 p.
  16. Скаков Ю. А. Упорядочение и внутрифазовые превращения / Ю. А. Скаков, А. М. Глезер // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка, — Москва: ВИНТИ, 1975. — С. 5–72.
  17. Матвеева Н. М. Упорядоченные фазы в металлических системах / Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов. — Москва: Наука, 1989. — 247 с.
  18. Козлов Э. В. Структуры и стабильность упорядоченных фаз / Э. В. Козлов, В. М. Дементьев, Н. М. Кормин, Д. М. Штерн. — Томск: Изд-во Томского университета, 1994. — 196 с.
  19. Reynaud F. Order–disorder transition in substitutional solid solution / F. Reynaud // *physica status solidi (a)*. — 1982. — Vol. 72. — P. 11–60.
  20. Tanner L. E. The microstructure of order–disorder transitions / L. E. Tanner, H. J. Leamy // *Order–Disorder Transformations in Alloys*; [ed. H. Warlimont]. — Berlin: Springer-Verlag, 1974. — P. 180–239.
  21. Гусев А. И. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. — 114 с.
  22. Гусев А. И. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — Москва: Наука, 198. — 308 с.

23. Потекаев А. И. Естественные длиннопериодические наноструктуры / А. И. Потекаев, И. И. Наумов, В. В. Кулагина В. Н. Удодов, О. И. Великохатный, С. В. Еремеев. — Томск: Изд-во научно-технической литературы, 2002. — 259 с.
24. Бондар А. А. Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов / А. А. Бондар, В. М. Великанова, В. М. Даниленко и др. — Киев: Наукова думка, 1991. — 200 с.
25. Бугаев В. Н. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов / В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко. — Киев: Наукова думка, 1989. — 184 с.
26. Татаренко В. А. Прямі й непрямі методи аналізу міжатомної взаємодії та кінетики релаксації близького порядку в щільно впакованих твердих розчинах заміщення (втїлення) / В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // Успехи физики металлов. — 2002. — Т. 3, № 2. — С. 111–236.
27. Vaks V. G. Kinetics of phase separation and ordering in alloys / V. G. Vaks // Physics Reports. — 2004. — Vol. 391, Nos. 3–6. P. 157–242.
28. Guttman L. Order–disorder phenomenon in metals / L. Guttman // Solid State Physics; [eds. F. Seitz, D. Turnbull]. — New York: Academic Press Inc., 1956. — P. 145–223.
29. Ogawa S. Long-period ordered alloys / S. Ogawa, M. Hirabayashi, D. Watanabe, H. Iwasaki. — Tokyo: Agne Gijutsu Center Inc., 1997. — P. 41–47.
30. Soffa W. A. Interplay of ordering and spinodal decomposition in the formation of ordered precipitates in binary fcc alloys: role of second nearest-neighbor interactions / W. A. Soffa, D. E. Laughlin, N. Singh // Philosophical Magazine. — 2010. — Vol. 29, Nos. 1–4, 7–28. — P. 287–304.
31. Ren X. A unified model for point-defect formation in *B2* intermetallic compounds / X. Ren, K. Otsuka // Philosophical Magazine A. — 2000. — Vol. 80, No. 2. — P. 467–491.
32. Vočadlo L. The Earth's deep interior: advances in theory and experiment / L.

- 
- Vočadlo, D. Dobson // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. — 1999. — Vol. 357. — P. 3335–3357.
33. From Crust to Core. Geomaterials Research at Bayerisches Geoinstitut; [ed. F. Seifert]. — Bayreuth: Druckerei Heinz Neubert GmbH, 2004. — 72 p.
  34. McDonough W. F. Compositional model for the Earth's core / W. F. McDonough // *The Mantle and Core*; [ed. R. Carlson]. — Oxford: Elsevier/Pergamon, 2003. — P. 547–568.
  35. Krasovskii A. E. Improved approach to spin-polarized relativistic LMTO formalism: application to the electronic structure of Fe–Ni compounds at the Earth's core conditions / A. E. Krasovskii // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 60. — P. 12788–12798.
  36. Krasovskii A. E. Electronic structure of Fe–Ni compounds at the Earth's core conditions A. E. Krasovskii // *Materials Science Forum*; [ed. V. G. Baryakhtar]. — 2001. — Vols. 373–376. — P. 677–680.
  37. Krasovskii A. E. First-principles prediction of piezomagnetic effect in the metal phase at the Earth's core conditions / A. E. Krasovskii // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67. — P. 134407–134407-7.
  38. Krasovskii A. E. Elastic and thermal properties of FeNi<sub>3</sub> alloy under Earth's inner core conditions // *Ukrainian Journal of Physics*. — 2005. — Vol. 50, No. 8. — P. 836–842.
  39. Anderson O. L. The Earth's core and the phase diagram of iron / O. L. Anderson // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. — 1982. — Vol. 306. — P. 21–35.
  40. Huang E. Phase relationships of Fe–Ni alloys at high pressures and temperatures / E. Huang, W. A. Basset, M. S. Weathers // *Journal of Geophysical Research*. — 1988. — Vol. 93. — P. 7741–7746.
  41. Lin J. F. Iron–nickel alloy in Earth's core / J. F. Lin, D. L. Heinz, A. J. Campbell, J. M. Devine, W. L. Mao, G. Shen // *Geophysical Research Letters*. — 1002. — Vol. 29, No. 10. — P. 109–109-3.
  42. Huang E. Phase diagram and elastic properties of Fe 30% Ni alloy by synchro-

- 
- tron / E. Huang, W. A. Basset, M. S. Weathers // *Journal of Geophysical Research*. — 1992. — Vol. 97. — P. 4497–4502.
43. Mao W. L. Phase relations of Fe–Ni alloys at high pressure and temperature / W. L. Mao, A. J. Campbell, D. L. Heinz, G. Shen // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 2006. — Vol. 155. P. — 146–151.
44. Канюка А. К. О влиянии давления на упорядочение сплавов с гранецентрированной кубической решёткой типа  $\text{AuCu}_3$  / А. К. Канюка, В. И. Рыжков, А. А. Смирнов // Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика». Сер.: Фазовые превращения в металлах и сплавах. — Киев: Наукова думка, 1965. — С. 22–29.
45. Гейченко В. В. Теория упорядочения сплавов типа  $\text{Au-Cu}$ , учитывающая зависимость параметров решётки от давления, состава и параметра дальнего порядка / В. В. Гейченко, А. К. Канюка, А. А. Смирнов // *Физика металлов и металловедение*. — 1971. — Т. 31, № 3. — С. 469–477.
46. Канюка А. К. Теория упорядочения сплавов типа  $\text{Au-Cu}$  и  $\text{Cu-Pt}$  под давлением / А. К. Канюка, А. А. Смирнов // Докл. IV Всесоюзного совещ. по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов. — Томск: Изд-во Томского университета, 1974. — Ч. I. — С. 103–108.
47. Канюка А. К. Теория упорядочения сплавов типа  $\text{CuPt}$  под давлением / А. К. Канюка, В. И. Рыжков, А. А. Смирнов // *Физика металлов и металловедение*. — 1975. — Т. 40, № 5. — С. 950–957.
48. Канюка А. К. Влияние статических напряжений на упорядочение сплавов типа  $\text{AuCu}$  / А. К. Канюка // *Физика металлов и металловедение*. — 1976. — Т. 41, № 5. — С. 920–924.
49. Канюка А. К. Влияние статических напряжений на упорядочение сплавов типа  $\text{CuPt}$  / А. К. Канюка // *Физика металлов и металловедение*. — 1977. — Т. 43, № 3. — С. 493–497.
50. Канюка А. К. О возможном виде фазовой диаграммы давление–температура сплава  $\text{CuPt}$  / А. К. Канюка // *Украинский физический журнал*. — 1977. — Т. 22, № 9. — С. 1566–1568.

51. Geychenko V. V. The effect of pressure on phase diagrams of ordering alloys and on some features of order–disorder transition / V. V. Geychenko, A. K. Kanyuka, V. I. Ryzhkov, A. A. Smirnov // High Temperature–High Pressure. — 1977. — Vol. 9. P. 640–641.
52. Канюка А. К. Влияние статических напряжений на упорядочение сплавов типа CrNi<sub>2</sub> / А. К. Канюка // Физика металлов и металловедение. — 1978. — Т. 45, № 3. С. 589–598.
53. Жоровков М. Ф. Симметричный анализ сверхструктур замещения в гексагональной плотноупакованной решётке / М. Ф. Жоровков // Известия вузов. Физика. — Томск: ВИНТИ 11.03.91 № 1023-B91, 1991.
54. Zhorovkov M. F. The electronic structure and phase diagrams of binary alloys with complex lattices: I. The application of static concentration waves and pseudopotential methods for calculating the phase diagrams / M. F. Zhorovkov, D. L. Fuks, V. E. Panin // physica status solidi (b). — 1975. — Vol. 68, No. 1. P. 379–385.
55. Соловьёва М. И. Теоретическое предсказание структур ГПУ бинарных упорядоченных фаз / М. И. Соловьёва, Д. М. Штерн // Известия вузов. Физика. — 1990. — № 6. — С. 90–94.
56. Баррет Ч. С. Структура металлов / Ч. С. Баррет, Т. Б. Массальски; пер. с англ. А. М. Бернштейн, С. В. Добаткина под ред. М. Л. Бернштейн. — Москва: Металлургия, 1984. — Ч. I. — 352 с.
57. Режим доступа: <http://ultramir.net/techno/10450-kak-grafen-mozhet-izmenit-mobilnuyu-industriyu.html>.
58. Yan J. Correlated charged impurity scattering in graphene / J. Yan, M. S. Fuhrer // Physical Review Letters. — 2011. — Vol. 107. — P. 206601–206601-5.
59. Li Q. Theory of 2D transport in graphene for correlated disorder / Q. Li, E. H. Hwang, E. Rossi, S. Das Sarma // Physical Review Letters. — 2011. — Vol. 107. — 156601–156601-5.
60. Li Q. Effect of charged impurity correlations on transport in monolayer and bilayer graphene / Q. Li, E. H. Hwang, E. Rossi // Solid State Communications. — 2012. — Vol. 152. — P. 1390–1399.

61. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing / R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-Ch. Charlier, M. Pan, M. Terrones // *Scientific Reports*. — 2012. — Vol. 2. — P. 586–586-8.
62. Quasi-periodic nanoripples in graphene grown by chemical vapor deposition and its impact on charge transport / G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, H.R. Kim, A. Pachoud, Y. S. Kim, Ch.-L. Tan, D. Im, J.-H. Ahn, B. H. Hong, B. Özyilmaz // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6, No. 2. — P. 1158–1164.
63. Role of atomic terraces and steps in the electron transport properties of epitaxial graphene grown on SiC / H. Kuramochi, S. Odaka, K. Morita, S. Tanaka, H. Miyazaki, M. V. Lee, S.-L. Li, H. Hiura, K. Tsukagoshi // *AIP Advances*. — 2012. — Vol. 2. — P. 012115–012115-10.
64. Pentsak E. O. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems / E. O. Pentsak, A. S. Kashin, M. V. Polynski, K. O. Kvashnina, P. Glatzel, V. P. Ananikov // *Chemical Science*. — 2015. — Vol. 6. — P. 3302–3313.
65. Direct observation of ordered configurations of hydrogen adatoms on graphene / C. Lin, Y. Feng, Y. Xiao, M. Dürr, X. Huang, X. Xu, R. Zhao, E. Wang, X.-Z. Li, Z. Hu // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15 (2). — 903–908 (2015).
66. Novoselov K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — P. 666–669.
67. Литовченко В. Г. Модифіковані графеноподібні плівки як новий клас напівпровідників зі змінною шириною забороненої зони / В. Г. Литовченко, М. В. Стріха, М. І. Ключ // *Український фізичний журнал*. — 2011. — Т. 56. № 2. — С. 178–182.
68. Gusynin V. P. Unconventional integer quantum Hall effect in graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 95. — P. 146801–146801-4.
69. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K. S. Novoselov,

- 
- A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — P. 197–200.
70. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene / Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, Ph. Kim // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — P. 201–204.
  71. Gusynin V. P. Excitonic gap, phase transition, and quantum Hall effect in graphene / V. P. Gusynin, V. A. Miransky, S. G. Sharapov, I. A. Shovkovy // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 195429–195429-10.
  72. Gusynin V. P. Transport of Dirac quasiparticles in graphene: Hall and optical conductivities / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73. P. 245411–245411-18.
  73. Gusynin V. P. Unusual microwave response of Dirac quasiparticles in graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 96. — P. 256802–256802-4.
  74. Gusynin V. P. Magneto-optical conductivity in graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 19, No. 2. — P. 026222–026222-25.
  75. Gusynin V. P. Anomalous absorption line in the magneto-optical response of graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte. — 2007. — *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 98. — P. 157402–157402-4.
  76. Gusynin V. P. Sum rules for the optical and Hall conductivity in graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte. — 2007. — *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75. — P. 165407–165407-12.
  77. Gusynin V. P. AC Conductivity of graphene: from tight-binding model to 2+1-dimensional quantum electrodynamics / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte. — 2007. — *International Journal of Modern Physics B*. — 2007. — Vol. 21. — P. 4611–4658.
  78. Gusynin V. P. Edge states, mass and spin gaps, and quantum Hall effect in graphene / V. P. Gusynin, V. A. Miransky, S. G. Sharapov, I. A. Shovkovy // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 205409–205409-11.



- 
79. Gusynin V. P. Edge states on graphene ribbons in magnetic field: interplay between Dirac and ferromagnetic-like gaps / V. P. Gusynin, V. A. Miransky, S. G. Sharapov, I. A. Shovkovy, C. M. Wyenberg // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 115431–115431-11.
  80. Gusynin V. P. On the universal ac optical background in graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte // *New Journal of Physics*. — 2009. — Vol. 11. — P. 095013–095013-17.
  81. Carbotte J. P. Effect of electron-phonon interaction on spectroscopies in graphene / J. P. Carbotte, E. J. Nicol, S. G. Sharapov // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 045419–045419-19.
  82. Magneto-optical and optical probes of gapped ground states of bilayer graphene / E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, A. B. Kuzmenko, S. G. Sharapov // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 075414–075414-13.
  83. Sharapov S. G. Anomalous growth of thermoelectric power in gapped graphene / S. G. Sharapov, A. A. Varlamov // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 035430–035430-5.
  84. Skrypnyk Yu. V. Impurity effects in a two-dimensional system with the Dirac spectrum / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73. P. 241402(R)–241402(R)-4.
  85. Skrypnyk Yu. V. Local spectrum rearrangement in impure graphene / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75. P. 245401–245401-5.
  86. Skrypnyk Yu. V. Impurity induced Dirac point smearing in graphene // Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Low Temperature Physics*. — 2007. — Vol. 33. — P. 762–766.
  87. Skrypnyk Yu. V. Spectral function of graphene with short-range impurity centers // Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Low Temperature Physics*. — 2008. — Vol. 34. — P. 818–825.
  88. Pershoguba S. S. Numerical evidence of spectrum rearrangement in impure graphene / S. S. Pershoguba, Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Physical Review B*.

- 
- 2009. — Vol. 80. — P. 214201–214201-7.
89. Skrypnyk Yu. V. Electrical conductivity in graphene with point defects / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 085436–085436-9.
  90. Скрыпник Ю. В. О возможности формирования области с аномальной дисперсией в электронном спектре примесного графена / Ю. В. Скрыпник, В. М. Локтев // *Письма в ЖЭТФ*. — 2011. — Т. 93, вып. 12. — 787–791. (Skrypnyk Yu. V. Possibility of the formation of an anomalous dispersion region in the electronic spectrum of impurity graphene / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *JETP Letters*. — 2011. — Vol. 93, Iss. 12. — P. 706–710.)
  91. Скрыпник Ю. В. «Резонанс» скорости Ферми в слабонеидеальном графене / Ю. В. Скрыпник, В. М. Локтев // *Письма в ЖЭТФ*. — 2011. — Т. 94, вып. 7. — 605–609. (Skrypnyk Yu. V. Resonance of the Fermi velocity in weakly doped graphene / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *JETP Letters*. — 2011. — Vol. 94, Iss. 7. — P. 565–569.)
  92. Skrypnyk Yu. V. Metal-insulator transition in hydrogenated graphene as manifestation of quasiparticle spectrum rearrangement of anomalous type / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 085421–085421-7.
  93. Skrypnyk Yu. V. Cross-type spectrum rearrangement in graphene with weakly bound impurity centres: an impurity band with anomalous dispersion / Yu. V. Skrypnyk, V. M. Loktev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2013. — Vol. 25, No. 19. — P. 195301–195301-7.
  94. Vasko F. T. Voltage and temperature dependencies of conductivity in gated graphene / F. T. Vasko, V. Ryzhii // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 233404–233404-4.
  95. Vasko F. T. Photoconductivity of intrinsic graphene / F. T. Vasko, V. Ryzhii // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 195433–195433-8.
  96. Romanets P. M. Thermal-radiation-induced nonequilibrium carriers in intrinsic graphene / P. N. Romanets, F. T. Vasko, M. V. Strikha // *Physical Review B*. —

- 
2009. — Vol. 79. — P. 033406–033406-4.
97. Balev O. G. Carrier heating in intrinsic graphene by a strong dc electric field / O. G. Balev, F. T. Vasko, V. Ryzhii // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 165432–165432-8.
  98. Strikha M. V. Electro-optics of graphene: field-modulated reflection and birefringence / M. V. Strikha, F. T. Vasko // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 115413–115413-7.
  99. Vasko F. T. Spectral and polarization dependencies of luminescence by hot carriers in graphene / F. T. Vasko, O. G. Balev // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 165449–165449-6.
  100. Vasko F. T. Saturation of interband absorption in graphene / F. T. Vasko // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 245422–245422-6.
  101. Romanets P. N. Depletion of carriers and negative differential conductivity in intrinsic graphene under a dc electric field / P. N. Romanets, F. T. Vasko // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 205427–205427-7.
  102. Vasko F. T. Generation and recombination processes via acoustic phonons in disordered graphene / F. T. Vasko, V. V. Mitin // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 155445–155445-7.
  103. Strikha M. V. Carrier-induced modulation of radiation by a gated graphene / M. V. Strikha, F. T. Vasko // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 110. — P. 083106–083106-5.
  104. Strikha M. V. Modulation of mid-IR radiation by a gated graphene on ferroelectric substrate / M. V. Strikha // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. — 2011. — Vol. 12, No. 4. — 161–165.
  105. Strikha M. V. Non-volatile memory and IR radiation modulators based upon graphene-on-ferroelectric substrate. A review / M. V. Strikha // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. — 2012. — Vol. 13, Suppl. 3. — P. S5–S26.
  106. Strikha M. V. Bistable optical system based on hysteresis in the reflectivity of graphene-on-Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> / M. V. Strikha // *Ukrainian Journal of Physical Op-*

- 
- tics. — 2012. — Vol. 13, No. 1. — 45–50.
107. Strikha M. V. Mechanism of the antihysteresis behavior of the resistivity of graphene on a  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ferroelectric substrate / M. V. Strikha // JETP Letters. — 2012. — Vol. 95, No. 4. — P. 198–200.
  108. Morozovska A. N. Pyroelectric origin of the carrier density modulation at graphene–ferroelectric interface / A. N. Morozovska, M. V. Strikha // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 114, Iss. 1, P. 014101–014101-7 (2013).
  109. Kurchak A. I. Antihysteresis of the electrical resistivity of graphene on a ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  substrate / A. I. Kurchak, M. V. Strikha // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2013. — Vol. 143, No. 1. — P. 129–135.
  110. Курчак А. І. Конкурентні механізми гістерезису опору в графеновому каналі / А. І. Курчак, Г. М. Морозовська, М. В. Стріха // Український фізичний журнал. — 2013. — Т. 58, № 5. — С. 473–480.
  111. Morozovska A. N. Finite-size effects of hysteretic dynamics in multilayer graphene on a ferroelectric / A. N. Morozovska, A. S. Pusenkova, O. V. Varenyk, S. V. Kalinin, E. A. Eliseev, M. V. Strikha // Physical Review B. — 2015. — Vol. 91. — P. 235312–235312-8.
  112. Репецький С. П. Енергетичний спектр та електропровідність графену з домішкою хрому / С. П. Репецький, І. Г. Вишивана, Д. К. Чешківський, В. В. Шастун // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2013. — Т. 11, № 1. — С. 23–32.
  113. Репецький С. П. Електронна структура та електропровідність графену з домішкою азоту / С. П. Репецький, О. В. Третяк, І. Г. Вишивана // Український фізичний журнал. — 2015. — Т. 60, № 2. — С. 171–176.
  114. Tatarenko V. A. Microscopic characteristics of H diffusion and diffuse scattering of radiations in h.c.p.- $\text{Ln-H}$  (from the data on electrical-resistivity relaxation) / V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko, V. B. Molodkin // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials; [eds. T. N. Veziroglu et al.]. — Dordrecht, the Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. —

- 
- (NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry). — Vol. 172. — P. 59–66.
115. Microscopic approach to the evaluation of diffusion coefficients for substitutional f.c.c. solid solutions / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, M. P. Kulish // Proceedings of the 1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, July 6–8, 2005, Aveiro, Portugal; [eds. A. Öchsner et al.]. — Aveiro: University of Aveiro, 2005. — Vol. 2. — P. 591–596.
  116. Radchenko T. M. Diffusivities and kinetics of short-range and long-range orderings in Ni–Fe permalloys / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2006. — Т. 28, № 12. — С. 1699–1720.
  117. Radchenko T. M. Kinetics of  $D0_{19}$ -type long-range atomic ordering in h.c.p. substitutional alloys / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, H. Zapolsky // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2007. — Т. 4, № 1. — С. 104–110.
  118. Radchenko T. M. Comments concerning parameters of the short-range order evolution determined from the data on kinetics of a heat-capacity relaxation for Lu–H alloy / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*; [eds. T. N. Veziroglu et al.]. — Springer, 2007. — P. 229–234.
  119. Радченко Т. М. Стопи Fe–Ni за високих тисків і температур: статистична термодинаміка та кінетика атомового порядку типу  $L1_2$  або  $D0_{19}$  / Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // *Успехи физики металлов*. — 2008. — Т. 9, № 1. — С. 1–170.
  120. Statistical-thermodynamic description of the order–disorder transformation of  $D0_{19}$ -type phase in Ti–Al alloy / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, H. Zapolsky, D. Blavette // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2008. — Vol. 452, No. 1. — P. 122–126.
  121. Radchenko T. M. Atomic-ordering kinetics and diffusivities in Ni–Fe permalloy

- 
- / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // Defect and Diffusion Forum. — 2008. — Vols. 273–276. — P. 525–530.
122. Radchenko T. M. Statistical-thermodynamics and ordering kinetics of  $D0_{19}$ -type phase: application of the models for h.c.p.-Ti–Al alloy / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, H. Zapolsky // Solid State Phenomena. — 2008. — Vol. 138. — P. 283–302.
  123. Radchenko T. M. Kinetics of the orientational long-range ordering of interstitial hydrogen atoms in metals having hexagonal close-packed structure / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems; [eds. B. Baranowsky et al.]. — Dordrecht: Springer Science, 2008. — P. 489–495.
  124. Semi-empirical parameterization of interatomic interactions and kinetics of the atomic ordering in Ni–Fe–C permalloys and elinvars / V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, Y. B. Park // Defect and Diffusion Forum. — 2008. — Vols. 280–281 — P. 29–78.
  125. Радченко Т. М. Статистична термодинаміка і кінетика атомового порядку в легованім графені. I. Розчин заміщення / Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2008. — Т. 6, № 3. — С. 867–910.
  126. Радченко Т. М. Надструктури заміщення в легованій графеновій ґратниці / Т. М. Радченко // Металлофізика и новейшие технологии. — 2008. — Т. 30, № 8. — С. 1021–1026.
  127. Радченко Т. М. Вплив тиску на температуру фазового перетворення лад–безлад в надструктурах  $L1_2$ - і  $D0_{19}$ -типу / Т. М. Радченко // Металлофізика и новейшие технологии. — Т. 30, спецвыпуск. — С. 195–200 (2008).
  128. Radchenko T. M. Statistical thermodynamics and kinetics of long-range order in metal-doped graphene / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // Solid State Phenomena. — 2009. — Vol. 150. — P. 43–72.
  129. Графенові системи: способи виготовлення й оброблення, структуроутво-

- 
- рення та функціональні властивості / І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Успехи физики металлов. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 95–138.
130. Азотовмісні вуглецеві нанорурки: способи одержання, властивості та перспективи застосування / Л. Л. Кондратенко, О. В. Михайленко, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Успехи физики металлов. — 2010. — Т. 11, № 3. — С. 369–411.
131. Radchenko T. M. Kinetics of atomic ordering in metal-doped graphene / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // Solid State Sciences. — 2010. — Vol. 12, No. 2. — P. 204–209.
132. Radchenko T. M. A Statistical-thermodynamic analysis of stably ordered substitutional structures in graphene / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // Physica E. — 2010. — Vol. 42, No. 8. — P. 2047–2054.
133. Радченко Т. М. Статистична термодинаміка і кінетика атомового порядку в легованім графені. II. Розчин втілення / Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2010. — Т. 8, № 3. — С. 619–650.
134. Radchenko T. M. Stable superstructures in a binary honeycomb-lattice gas / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2011. — Vol. 36, No. 1. — P. 1338–1343.
135. Енергетика структур заміщення на графеновій основі з домішками атомів Нітрогену чи Бору / І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Металлофизика и новейшие технологии. — 2011. — Т. 33, № 12. — С. 1569–1586.
136. Radchenko T. M. Influence of correlated impurities on conductivity of graphene sheets: time-dependent real-space Kubo approach / T. M. Radchenko, A. A. Shylau, I. V. Zozoulenko // Physical Review B. — 2012. — Vol. 86. — P. 035418–035418-13.
137. Influence of impurity defects on vibrational and electronic structure of graphene

- 
- / I. Y. Sagalianov, Y. I. Prylutsky, V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko, O. O. Sudakov, U. Ritter, P. Scharff, F. Le Normand // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. — 2013. — Vol. 44, Nos. 2–3. — P. 183–187.
138. Radchenko T. M. Ordering kinetics of dopant atoms in graphene lattice with stoichiometric compositions of  $1/3$  and  $1/6$  / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. — 2013. — Vol. 44, Nos. 2–3. — P. 231–238.
139. Effect of charged line defects on conductivity in graphene: numerical Kubo and analytical Boltzmann approaches / T. M. Radchenko, A. A. Shylau, I. V. Zozoulenko, A. Ferreira // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 195448–195448-14.
140. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, Yu. I. Prylutsky // *Physics Letters A*. — 2014. — Vol. 378, Nos. 30–31. — P. 2270–2274.
141. Configurations of structural defects in graphene and their effects on its transport properties / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, Yu. I. Prylutsky // *Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance*; [ed. B. T. Edwards]. — New York: Nova Science Publishers, 2014. — C. 219–259.
142. Radchenko T. M. Conductivity of epitaxial and CVD graphene with correlated line defects / T. M. Radchenko, A. A. Shylau, I. V. Zozoulenko // *Solid State Communications*. — 2014. — Vol. 195. — P. 88–94.
143. Конфігураційні ефекти в електропровідності графенового шару з розподіленими адсорбованими атомами (К) / Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, І. Ю. Сагаліанов, Ю. І. Прилуцький // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. — 2015. — Т. 13, № 2. — С. 201–214.
144. Stixrude L. The Earth's core / L. Stixrude, J. M. Brown // *Ultrahigh-pressure mineralogy*; [ed. R. J. Hemley]. — Washington: DC: Mineralogical Society of America: *Reviews in Mineralogy*, 1998. — Vol. 37. — P. 261–282.



145. Hemley R. J. In-situ studies of iron under pressure: new windows on the Earth's core / R. J. Hemley, H. K. Mao // International Geology Review. — 2001. — Vol. 43. — P. 1–30.
146. Melting and crystal structure of iron at high pressures and temperatures / G. Shen, H. K. Mao, R. J. Hemley, T. S. Duffy, M. L. Rivers // Geophysical Research Letters. — 1998. — Vol. 25. — P. 373–376.
147. Takahashi T. A high pressure polymorph of iron / T. Takahashi, W. A. Bassett // Science. — 1964. — Vol. 145. — P. 483–486.
148. *In-situ* x-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions / Y. Ma, M. Somayazulu, G. Shen, H. Mao, J. Shu, R. J. Hemley // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2004. — Vols. 143–144. — P. 455–467.
149. The orthorhombic structure of iron: an *in situ* study at high temperature and high pressure / D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Häusermann // Science. — 1997. — Vol. 278. — P. 831–834.
150. Boehler R. Temperature in the Earth's core from the melting point measurements of iron at high static pressures / R. Boehler // Nature. — 1993. — Vol. 363. — P. 534–536.
151. Saxena S. K. X-ray evidence for the new phase of  $\beta$ -iron at high temperature and high pressure / S. K. Saxena, L. S. Dubrovinsky, P. Häggkvist // Geophysical Research Letters. — 1996. — Vol. 23. — P. 2441–2444.
152. Anderson O. L. Experimental melting curve of iron revisited / O. L. Anderson, A. Duba // Journal of Geophysical Research. — 1997. — Vol. 102. — P. 22659–22669.
153. Bassett W. A. Stability of the body-centred cubic phase of iron—a thermodynamic analysis / W. A. Bassett, M. S. Weathers // Journal of Geophysical Research. — 1990. — Vol. 95. — P. 21709–21711.
154. M. Matsui, Molecular Dynamics Study of Iron at Earth's Inner Core Conditions, AIP Conf. Proc. (American Institute of Physics: 1993), pp. 887–891.
155. First principles calculations on crystalline and liquid iron at Earth's core conditions / L. Vočadlo, G. de Wijs, G. Kresse, M. J. Gillan, G. D. Price // Faraday

- 
- Discussions ‘Solid-State Chemistry—New Opportunities from Computer Simulations’. — 1997. — No. 106. — P. 205–217.
156. Nguyen J. H., Iron sound velocities in shock wave experiments up to 400 GPa / J. H. Nguyen, N. C. Holmes // American Geophysical Union (AGU) Abstracts. — 1998. — Vol. 79. — T21D-06.
  157. Steinle-Neumann G. Physical properties of iron in the inner core / G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen // Earth’s Core: Dynamics, Structure, Rotation; [eds. V. Dehant, K. C. Creager, S.-I. Karato, S. Zatman]. — Washington: D.C.: American Geophysical Union, 2003. — Vol. 31. — P. 137–161.
  158. Gannarelli C. M. S. The axial ratio of h.c.p. iron at the conditions of the Earth’s inner core / C. M. S. Gannarelli, D. Alfè, M. J. Gillan // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2005. — Vol. 152. — P. 67–77.
  159. Static compression of iron to 300 GPa and Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> alloy to 260 GPa: implications for composition of the core / H. K. Mao, Y. Wu, L. C. Chen, J. F. Shu, A. P. Jephcoat // Journal of Geophysical Research. — 1990. — Vol. 95. — P. 21737–21742.
  160. Belonoshko A. B. Stability of the body-centered-cubic phase of iron in the Earth’s inner core / A. B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // Nature. — 2003. — Vol. 424. — P. 1032–1034.
  161. Possible thermal and chemical stabilization of body-centred-cubic iron in the Earth’s core / L. Vočadlo, D. Alfe, M. J. Gillan, I. G. Wood, J. P. Brodholt, G. D. Price // Nature. — 2003. — Vol. 424. — P. 536–526.
  162. Vočadlo L. An *ab initio* study of nickel substitution into iron / L. Vočadlo, D. Dobson, I. G. Wood // Earth and Planetary Science Letters. — 2006. — Vol. 248. — P. 147–152.
  163. Steinle-Neumann G. First principles elastic constants for h.c.p. transition metals Fe, Co and Re at high pressure / G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60. — P. 791–799.
  164. Cohen R. E. Non-collinear magnetism in iron at high pressures / R. E. Cohen, S. Mukherjee // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2004. — Vol. 143–144. — P. 445–453.

165. Steinle-Neumann G. Magnetism in iron as a function of pressure / G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen, L. Stixrude // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 16, No. 14. — P. S1109–S1119.
166. Steinle-Neumann G. Magnetism in dense hexagonal iron / G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*. — 2004. — Vol. 101. — P. 33–36.
167. Шиняев А. Я. Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении / А. Я. Шиняев. — Москва: Наука, 1973. — 156 с.
168. Body-centered cubic iron–nickel alloy in Earth's core / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, O. Narygina, I. Kantor, A. Kuznetsov, V. B. Prakapenka, L. Vitos, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, I. A. Abrikosov // *Science*. — 2007. — Vol. 316. — P. 1880–1883.
169. *In situ* x-ray study of thermal expansion and phase transition of iron at multimegabar pressure / L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, T. LeBehan // *Physical Review Letters*. — 2000. — Vol. 84, No. 8. — P. 1720–1723.
170. Dubrovinsky L. High-pressure crystallography at elevated temperatures: experimental approach / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia // *High Pressure Crystallography. NATO Series II. Mathematics, Physics and Chemistry*; [eds. A. Katrusiak, P. McMillan]. — Dordrecht: Kluwer Academic, 2004. — P. 393–410.
171. Supporting online material on Science online:  
<http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/316/5833/1880/DC1>
172. Brown J. M. Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa / J. M. Brown, R. G. McQueen // *Journal of Geophysical Research*. — 1986. — Vol. 91, No. B7. — P. 7485–7494.
173. Brown J. M. The equation of state for iron to 450 GPa: another high pressure phase? / J. M. Brown // *Geophysical Research Letters*. — 2001. — Vol. 28, No. 22. — P. 4339–4342.
174. Iron–silicon alloy in the Earth's core / J. F. Lin, D. L. Heinz, A. J. Campbell, J. M. Devine, G. Shen // *Science*. — 2002. — Vol. 295. — P. 313–315.
175. Peierls R. E. Remarks on transition temperatures / R. E. Peierls // *Helvetica*

- 
- Physica Acta. — 1934. — Vol. 7. — P. 81–83.
176. R. E. Pierls. Quelques proprietes typiques des corps solides / R. E. Peierls // Annales de l'Institut Henri Poincaré. — 1935. — Vol. 5. — P. 177–222.
177. Landau L. D. Zur Theorie der Phasen Umwandlungen II / L. D. Landau // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. — 1937. — Vol. 11. — P. 26–35; Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов. II. Л. Д. Ландау. — Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1937. — Т. 7. — С. 19–33, 627–631.
178. Mermin N. D. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models / N. D. Mermin, H. Wagner // Physical Review Letters — 1966. Vol. 17. — P. 1133–1136.
179. Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions / N. D. Mermin // Physical Review. — 1968. — Vol. 176. — P. 250–254.
180. The structure of suspended graphene sheets / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth // Nature. — 2007. — Vol. 446. — P. 60–63.
181. Fasolino A. Intrinsic ripples in graphene / A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson // Nature Materials. — 2007. — Vol. 6. — P. 858–861.
182. Nelson D. R. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order / D. R. Nelson, L. J. Peliti // Journal de Physique. — 1987. — Vol. 48. — P. 1085–1092.
183. Doussal P. Le. Self-consistent theory of polymerized membranes / P. Le Doussal, L. Radzihovsky // Physical Review Letters. — 1992. — Vol. 69. — P. 1209–1212.
184. Nelson D., Piran T., Weinberg S. (Eds.) Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces (River Edge, NJ: World Scientific, 2004).
185. Электронный ресурс: <https://sites.google.com/site/mechkataria/graphene---queen-of-2d-materials>.
186. Banhart F. Structural defects in graphene / F. Banhart, J. Kotakoski, A. Krasheninnikov // ACS Nano. — 2011. — Vol. 5, No. 1. — P. 26–41.
187. The Electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim // Review of Modern Physics. — 2009. — Vol. 81, No. 1. — P. 109–162.

- 
188. Peres N. M. R. The transport properties of graphene: an introduction / N. M. R. Peres // *Review of Modern Physics*. — 2010. — Vol. 82, No. 3. — P. 2673–2700.
- 189 Electronic transport in two-dimensional graphene / S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi // *Review of Modern Physics*. — 2011. — Vol. 83, No. 2, — P. 407–470.
190. Елецкий А. В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А. В. Елецкий, И. М. Искандарова, А. А. Книжник, Д. Н. Красиков // *Успехи физических наук*. — 2011. — Т. 181, № 3. — С. 233–268; Eletsii A. V. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties / A. V. Eletsii, I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik, D. N. Krasikov // *Physics–Uspekhi*. — 2011. — Vol. 54, No. 3 — P. 227–258.
191. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells / Z.-H. Sheng, H.-L. Gao, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — Vol. 22. — P. 390–395.
192. Epitaxial growth of boron-doped graphene by thermal decomposition of  $B_4C$  / W. Norimatsu, K. Hirata, Y. Yamamoto, S. Arai, M. Kusunoki // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2012. — Vol. 24, No. 31. — P. 314207–314207-5.
193. Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition / H. Wang, Y. Zhou, D. Wu, L. Liao, S. Zhao, H. Peng, Z. Liu // *Small*. — 2013. — Vol. 9. — P. 1316–1320.
194. Growth and electronic structure of boron-doped graphene / J. Gebhardt, R. J. Koch, W. Zhao, O. Hofert, K. Gotterbarm, S. Mammadov, C. Papp, A. Gorling, H.-P. Steinruck, Th. Seyller // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 155437–155437-9.
195. Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene / L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao // *Advanced Materials*. — 2009. — Vol. 21, No. 46. — P. 4726–4730.
196. Zheng B. Scanning tunneling microscopy simulations of nitrogen- and boron-doped graphene and single-walled carbon nanotubes / B. Zheng, P. Hermet, L.

- 
- Henrard // ACS Nano. — 2010. — Vol. 7. — P. 4165–4173.
197. Local atomic and electronic structure of boron chemical doping in monolayer graphene / L. Zhao, M. Levendorf, S. Goncher, T. Schiros, L. Pálová, A. Zabet-Khosousi, K. T. Rim, Ch. Gutiérrez, D. Nordlund, C. Jaye, M. Hybertsen, D. Reichman, G. W. Flynn, J. Park, A. N. Pasupathy // Nano Letters. — 2013. — Vol. 13. — P. 4659–4665.
198. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: a first-principles prediction / Y. G. Zhou, X. T. Zu, F. Gao, J. L. Nie, H. Y. Xiao // Journal Applied Physics. — 2009. — Vol. 105. — P. 014309–014309-4.
199. Controllable N-doping of graphene / B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, J. R. Gong // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10. — P. 4975–4980.
200. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties / D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu // Nano Letters. — 2009. — Vol. 9. — P. 1752–1758.
201. Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene / F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A. R. Botello-Mendez, S. Rousset, R. Sporken, J.-Ch. Charlier, L. Henrard // Physical Review B. — 2012. — Vol. 85. — P. 161408–161408-5.
202. Fujimoto Y. Formation, stabilities, and electronic properties of nitrogen defects in graphene / Y. Fujimoto, S. Saito // Physical Review B. — 2011. — Vol. 84. — P. 245446–245446-7.
203. Interplay between nitrogen dopants and native point defects in graphene / Z. Hou, X. Wang, T. Ikeda, K. Terakura, M. Oshima, M. Kakimoto, S. Miyata, Physical Review B. — 2012. — Vol. 85. — P. 165439–165439-9.
204. Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene / L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, Ch. Gutiérrez, S. P. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, Ph. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn, A. N. Pasupathy // Science. — 2011. — Vol. 333, No. 6045. — P. 999–1003.
205. Dai J. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: a theoretical

- 
- study / J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 95. — P. 232105–232105-3.
206. Dai J. Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: atomic, electronic, and magnetic properties / J. Dai, J. Yuan // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 165414–165414-7.
207. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study / Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, Y. Peng // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20. — P. 185504–185504-8.
208. Santos E. J. G. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties / E. J. G. Santos, A. Ayuela, D. Sánchez-Portal // *New Journal of Physics*. — 2010. — Vol. 12. — P. 053012–053012-32.
209. Santos E. J. G. Magnetism of substitutional Co impurities in graphene: realization of single  $\pi$  vacancies / E. J. G. Santos, D. Sanchez-Portal, A. Ayuela // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — 125433–125433-6.
210. Switching on magnetism in Ni-doped graphene: density functional calculations / E. J. G. Santos, A. Ayuela, S. B. Fagan, J. Mendes Filho, D. L. Azevedo, A. G. Souza Filho, D. Sanchez-Portal // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 195420–195420-5.
211. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism / A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykko, R. M. Nieminen // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 102. — P. 126807–126807-4.
212. Gan Y. One- and two-dimensional diffusion of metal atoms in graphene // Y. Gan, L. Sun, F. Banhart // *Small*. — 2008. — Vol. 4. — P. 587–591.
213. Aktürk O. Ü. Bismuth doping of graphene / O. Ü. Aktürk, M. Tomak // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96. — P. 081914–081914-3.
214. Wang H. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications / H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang // *ACS Catalysis*. — 2012. — Vol. 2, No. 5. — P. 781–794.

- 
215. Charge transport in chemically doped 2D graphene / A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon, S. Roche // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101. — P. 036808–036808-4.
  216. Katsnelson M. I. *Graphene: Carbon in Two Dimensions* / M. I. Katsnelson. — New York: Cambridge University Press, 2012. — 351 p.
  217. Transport study of graphene adsorbed with indium adatoms / Z. Jia, B. Yan, J. Niu, Q. Han, R. Zhu, D. Yu, X. Wu // *Physical Review B*. — 2015. — Vol. 91. — P. 085411–085411-8.
  218. McCreary R. M. Metallic and insulating adsorbates on graphene / K. M. McCreary, K. Pi, R. K. Kawakami // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98. — P. 192101–192101-3.
  219. Charged-impurity scattering in graphene / J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, M. Ishigami // *Nature Physics*. — 2008. — Vol. 4. — P. 377–381.
  220. Uthaisar C. Lithium adsorption on zigzag graphene nanoribbons / C. Uthaisar, V. Barone, J. E. Peralta // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 106. — P. 113715–113715-6.
  221. Quantum states and diffusion of lithium atom motion on a graphene / Y. Kubota, N. Ozawa, H. Nakanishi, H. Kasai // *Journal of Physical Society of Japan*. — 2010. — Vol. 79. — P. 014601–014601-6.
  222. Ultrathin epitaxial cobalt films on graphene for spintronic investigations and applications / C. Vo-Van, Z. Kassir-Bodon, H. Yang, J. Coraux, J. Vogel, S. Pizzini, P. Bayle-Guillemaud, M. Chshiev, L. Ranno, V. Guisset, P. David, V. Salavador, O. Fruchart // *New Journal of Physics*. — 2010. — Vol. 12. — P. 103040–103040-15.
  223. Rodríguez-Manzo J. A. Trapping of metal atoms in vacancies of carbon nanotubes and graphene / J. A. Rodríguez-Manzo, O. Cretu, F. Banhart // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4. — P. 3422–3428.
  224. Adatoms and Anderson localization in graphene / J. H. Garcia, B. Uchoa, L. Covaci, T. G. Rappoport // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 90. — P.



- 
- 085425–085425-7.
225. Stability, energetics, and magnetic states of cobalt adatoms on graphene / Y. Virgus, W. Purwanto, H. Krakauer, S. Zhang // *Physical Review Letters*. — 2014. — Vol. 113. — P. 175502–175502-6.
  226. Single 3d transition metal atoms on multi-layer graphene systems: electronic configurations, bonding mechanisms and role of the substrate / V. Sessi, S. Stepanow, A. N. Rudenko, S. Krotzky, K. Kern, F. Hiebel, P. Mallet, J.-Y. Veuil-len, O. Šipr, J. Honolka // *New Journal of Physics*. — 2014. — Vol. 16. — P. 062001–062001-11.
  227. Adatoms in graphene / A. H. Castro Neto, V. N. Kotov, J. Nilsson, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, B. Uchoa // *Solid State Communications*. — 2009. — Vol. 149. — P. 1094–1100.
  228. Uchoa B. Tailoring graphene with metals on top / B. Uchoa, C.-Y. Lin, A. H. Castro Neto // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 035420–035420-5.
  229. Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal atom adsorbed gra-phene and graphene nanoribbons / H. Sevincli, M. Topsakal, E. Durgun, S. Ciraci // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 195434–195434-7.
  230. Electronic and magnetic properties of Ti and Fe on graphene / I. Zanella, S. B. Fagan, R. Mota, A. Fazzio // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112. — P. 9163–9167.
  231. Mao Y. L. Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene / Y. L. Mao, J. M. Yuan, J. X. Zhong // *Journal of Physics: Con-densed Matter*. — 2008. — Vol. 20. — P. 115209–115209-6.
  232. Malola S. Gold in graphene: in-plane adsorption and diffusion / S. Malola, H. Häkkinen, P. Koskinen // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 94. — P. 043106–043106-3.
  233. An *ab initio* study of the interaction between an iron atom and graphene contain-ing a single Stone–Wales defect / Q. E. Wang, F. H. Wang, J. X. Shang, Y. S. Zhou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21. — P. 485506–485506-7.

- 
234. Transition metal deposition on graphene and carbon nanotubes / I. Suarez-Martinez, A. Felten, J. J. Pireaux, C. Bittencourt, C. P. Ewels // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2009. — Vol. 9. — P. 6171–6175.
  235. Johll H. Density functional theory study of Fe, Co, and Ni adatoms and dimers adsorbed on graphene / H. Johll, H. C. Kang, E. S. Tok // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79. — P. 245416–245416-18.
  236. Stability, electronic, and magnetic behaviors of Cu adsorbed graphene: a first-principles study / M. Wu, E.-Z. Liu, M. Y. Ge, J. Z. Jiang // Applied Physics Letters. — 2009. — Vol. 94. — P. 102505–102505-3.
  237. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals / P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, P. J. Kelly // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79. — P. 195425–195425-12.
  238. Jin K.-H. Crossover in the adsorption properties of alkali metals on graphene / K.-H. Jin, S.-M. Choi, S.-H. Jhi // Physical Review B. — 2010. — Vol. 82. — P. 033414–033414-4.
  239. First principles study of the binding of 4*d* and 5*d* transition metals to graphene / V. Zólyomi, Á. Rusznyák, J. Kürti, C. J. Lambert // Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Vol. 114. — P. 18548–18552.
  240. Adsorption and growth morphology of rare-earth metals on graphene studied by *ab initio* calculations and scanning tunneling microscopy / X. Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo, Y. X. Yao, M. C. Tringides, W. C. Lu, K. M. Ho // Physical Review B. — 2010. — Vol. 82. — P. 245408–245408-7.
  241. Metal nanostructure formation on graphene: weak versus strong bonding / M. Hupalo, X. Liu, C.-Z. Wang, W.-C. Lu, Y.-X. Yao, K.-M. Ho, M. C. Tringides // Advanced Materials. — 2011. — Vol. 23. — P. 2082–2087.
  242. Lugo-Solis A. *Ab initio* study of K adsorption on graphene and carbon nanotubes: role of long-range ionic forces / A. Lugo-Solis, I. Vasiliev // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76. — P. 235431–235431-8.
  243. Liu X. Metals on graphene: correlation between adatom adsorption behavior and growth morphology / X. Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo, W. C. Lu, M. C.

- 
- Tringides, Y. X. Yao, K. M. Ho // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2012. — Vol. 14. — P. 9157–9166.
244. Cao C. Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: induced magnetization and electronic structures / C. Cao, M. Wu, J. Jiang, H.-P. Cheng // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 205424–205424-9.
245. Valencia H. Trends in the adsorption of 3d transition metal atoms onto graphene and nanotube surfaces: a DFT study and molecular orbital analysis / H. Valencia, A. Gil, G. Frapper // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114. — P. 14141–14153.
246. Mobile metal adatoms on single layer, bilayer, and trilayer graphene: an *ab initio* DFT study with van der Waals corrections correlated with electron microscopy data / T. P. Hardcastle, C. R. Seabourne, R. Zan, R. M. D. Brydson, U. Bangert, Q. M. Ramasse, K. S. Novoselov, A. J. Scott // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 195430–195430-16.
247. Electronic and magnetic properties of iron adsorption on graphene with double hexagonal geometry / S. Naji, A. Belhaj, H. Labrim, M. Bhihi, A. Benyoussef, A. El Kenz // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 2014. — Vol. 114. — P. 463–467.
248. Bonding and charge transfer by metal adatom adsorption on graphene / X. Liu, C. Z. Wang, Y. X. Yao, W. C. Lu, M. Hupalo, M. C. Tringides, K. M. Ho // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 235411–235411-12.
249. Chan K. T. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene / K. T. Chan, J. B. Neaton, M. L. Cohen // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 235430–235430-12.
250. Effects of alkali metal adsorption on the structural and field emission properties of graphene / L. Qiao, C. Q. Qu, H. Z. Zhang, S. S. Yu, X. Y. Hu, X. M. Zhang, D. M. Bi, Q. Jiang, W. T. Zheng // *Diamond & Related Materials*. — 2010. — Vol. 19. — P. 1377–1381.
251. Nakada K. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation / K. Nakada, A. Ishii // *Solid State Communications*. — 2011. — Vol. 151. — P.

- 
- 13–16; Nakada K. DFT calculation for adatom adsorption on graphene / K. Nakada, A. Ishii // *Graphene Simulation*; [ed. J. R. Gong]. — InTech, 2011. — Ch. 1. — P. 3–20.
252. DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nanotube functionalization / A. Ishii, M. Yamamoto, H. Asano, K. Fujiwara // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2008. — Vol. 100. — P. 052087–052087-4.
253. Theory of doping: monovalent adsorbates / B. Sachs, T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson // *Physics and Applications of Graphene — Theory*; [ed. Sergey Mikhailov]. — InTech, 2011. — P. 29–44.
254. Wehling T. O. Impurities on graphene: midgap states and migration barriers / T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80. — P. 085428–085428-7.
255. Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with group IA and group VIIA elements / M. Klintenberg, S. Lebegue, M. I. Katsnelson, O. Eriksson // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 085433–085433-5.
256. Adsorption of carbon adatoms to graphene and its nanoribbons. C. Ataca, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 013704–013704-6.
257. Wu M. Magnetic properties of nonmetal atoms absorbed MoS<sub>2</sub> monolayers / M. Wu, E.-Z. Liu, J. Z. Jianga // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 082504–082504-3.
258. First-principles study of the IVA group atoms adsorption on graphene / H. Gao, J. Zhou, M. Lu, W. Fa, Y. Chen // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Vol. 107. — P. 114311–114311-6.
259. Hydrogen adsorption on graphene: a first principles study / V. V. Ivanovskaya, A. Zobelli, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, P. R. Briddon // *The European Physical Journal B*. — 2010. — Vol. 76. — P. 481–486.
260. Yuan S. Modeling electronic structure and transport properties of graphene with

- 
- resonant scattering centers / S. Yuan, H. De Raedt, M. I. Katsnelson // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 115448–115448-16; Erratum // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 079901.
261. Sublattice ordering in a dilute ensemble of monovalent adatoms on graphene / V. V. Cheianov, O. Syljuasen, B. L. Altshuler, V. I. Fal'ko // *Europhysics Letters*. — 2010. — Vol. 89. — P. 56003–56003-4.
262. Ordered states of adatoms on graphene / V. V. Cheianov, O. Syljuasen, B. L. Altshuler, V. I. Fal'ko // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80. — P. 233409–233409-4.
263. Hidden Kekulé ordering of adatoms on graphene / V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, O. Syljuasen, B. L. Altshuler // *Solid State Communications*. — 2009 — Vol. 149. — P. 1499–1501.
264. Howard C. A. Phonons in potassium-doped graphene: the effects of electron-phonon interactions, dimensionality, and adatom ordering / C. A. Howard, M. P. M. Dean, F. Withers // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 241404–241404-4.
265. Charge-transfer-induced cesium superlattices on graphene / C.-L. Song, B. Sun, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, L. Wang, K. He, X. Chen, P. Zhang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 108. — P. 156803–156803-5.
266. Eigler D. M. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope / D. M. Eigler, E. K. Schweizer // *Nature*. — 1990. — Vol. 344. — P. 524–526 (1990).
267. Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene / J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, A. Zettl // *Nature*. — 2008. — Vol. 454. — P. 319–322.
268. Transport properties of graphene with one-dimensional charge defects/ A. Ferreira, X. Xu, C.-L. Tan, S.-K. Bae, N. M. R. Peres, B.-H. Hong, B. Ozyilmaz, A. H. Castro Neto // *Europhysics Letters*. — 2011. — Vol. 94. — P. 28003–28003-6.
269. Jeong B. W. Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene / B. W. Jeong, J. Ihm, G.-D. Lee // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 165403–165403-5.

- 
270. Yazyev O. V. Topological defects in graphene: dislocations and grain boundaries / O. V. Yazyev, S. G. Louie // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 195420–195420-7.
271. Malola S. Structural, chemical, and dynamical trends in graphene grain boundaries / S. Malola, H. Hakkinen, P. Koskinen // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 165447–165447-6.
272. Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition / H. S. Song, S. L. Li, H. Miyazaki, S. Sato, K. Hayashi, A. Yamada, N. Yokoyama, K. Tsukagoshi, // *Scientific Reports*. — 2012. — Vol. 2. — P. 337–337-6.
273. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils / X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff // *Science*. — 2009. — Vol. 324, No. 5932. — P. 1312–1316.
274. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer / S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100. — P. 016602–016602-4.
275. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer // *Science*. — 2008. — Vol. 320. — P. 646–646-6.
276. Approaching ballistic transport in suspended graphene / X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei // *Nature Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 3. — P. 491–495.
277. The anisotropy of field effect mobility of CVD graphene grown on copper foil / D. Zhang, Z. Jin, J. Shi, P. Ma, S. Peng, X. Liu, T. Ye // *Small*. — 2014. — Vol. 10. — P. 1761–1764.
278. An extended defect in graphene as a metallic wire / J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill // *Nature Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 5. — P. 326–329.
279. Structural coherency of graphene on Ir(111) / J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Nano Letters*. — 2008. — Vol. 8. — P. 565–570.
280. Direct evidence for atomic defects in graphene layers / A. Hashimoto, K. Suenaga,

- 
- A. Gloter, K. Urita, S. Iijima // Nature. — 2004. — Vol. 430. — P. 870–873.
281. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects / J. Červenka, M. I. Katsnelson, C. F. J. Flipse // Nature Physics. — 2009. — Vol. 5. — P. 840–844.
282. Role of atomic terraces and steps in the electron transport properties of epitaxial graphene grown on SiC / H. Kuramochi, S. Odaka, K. Morita, S. Tanaka, H. Miyazaki, M. V. Lee, S.-L. Li, H. Hiura, K. Tsukagoshi // AIP Advances. — 2012. — Vol. 2. — P. 012115–012115-10.
283. Deformation and scattering in graphene over substrate steps / T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris // Physical Review Letters. — 2012. — Vol. 108. — P. 096601–096601-4.
284. Mattausch A. *Ab initio* study of graphene on SiC / A. Mattausch, O. Pankratov, // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 99. — P. 076802-1–076802-4.
285. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate / F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad, L. Magaud // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 99. — P. 126805-1–126805-4.
286. Conductance anisotropy in epitaxial graphene sheets generated by substrate interactions / M. K. Yakes, D. Gunlycke, J. L. Tedesco, P. M. Campbell, R. L. Myers-Ward, Ch. R. Eddy, Jr., D. K. Gaskill, P. E. Sheehan, A. R. Laracuente // Nano Letters. — 2011. — Vol. 10. — P. 1559–1562.
287. Held Ch. Quantitative multichannel NC-AFM data analysis of graphene growth on SiC(0001) / Ch. Held, Th. Seyller, R. Bennewitz // Beilstein Journal of Nanotechnology. — 2012. — Vol. 3. — P. 179–185.
288. Single terrace growth of graphene on a metal surface / S. Günther, S. Dänhardt, B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Schmitt, J. Wintterlin // Nano Letters. — 2011. — Vol. 11. — P. 1895–1900.
289. Kelvin probe force microscopy and its application / W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee // Surface Science Reports. — 2011. — Vol. 66. — P. 1–27.
290. Atomic-scale transport in epitaxial graphene / S.-H. Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp,

- 
- V. Perebeinos, J. Tersoff, F. M. Ross // *Nature Materials*. — 2012. — Vol. 11. — P. 114–119.
291. Local transport measurements at mesoscopic length scales using scanning tunneling potentiometry / W. Wang, K. Munakata, M. Rozler, M. R. Beasley, *Physical Review Letters*. — 2013. — Vol. 110. — P. 236802–236802-5.
  292. Enhanced performance in epitaxial graphene FETs with optimized channel morphology / Y. M. Lin, D. B. Farmer, K. A. Jenkins, Y. Wu, J. L. Tedesco, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, D. K. Gaskill, C. Dimitrakopoulos, P. Avouris // *IEEE Electron Device Letters*. — 2011. — Vol. 32, No. 10. — P. 1343–1345.
  293. Effect of SiC wafer miscut angle on the morphology and Hall mobility of epitaxially grown graphene / C. Dimitrakopoulos, A. Grill, T. McArdle, Z. Liu, R. Wisniewski, D. A. Antoniadis // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98. — P. 222105–222105-3.
  294. Yazyev O. V. Electronic transport in polycrystalline graphene / O. V. Yazyev, S. G. Louie // *Nature Materials*. — 2010. — Vol. 9. — P. 806–809.
  295. Dirac-equation description of the electronic states of graphene with a line defect: wave-function connection condition / L. Jiang, G. Yu, W. Gao, Z. Liu, Y. Zheng // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 165433–165433-8.
  296. Scattering by linear defects in graphene: a continuum approach / J. N. B. Rodrigues, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 214206–214206-10.
  297. Scaling properties of charge transport in polycrystalline graphene / D. V. Tuan, J. Kotakoski, T. Louvet, F. Ortmann, J. C. Meyer, S. Roche // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13. — P. 1730–1735.
  298. Electron interaction, charging, and screening at grain boundaries in graphene / S. Ihnatsenka, I. V. Zozoulenko // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 88. — P. 085436–085436-6.
  299. Gargiulo F. Topological aspects of charge-carrier transmission across grain boundaries in graphene / F. Gargiulo, O. V. Yazyev // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14. — P. 250–254.



- 
300. Grain boundary effect on electrical transport properties of graphene / H. Zhang, G. Lee, C. Gong, L. Colombo, K. Cho // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118. — P. 2338–2343.
301. Klos J. W. Effect of short- and long-range scattering on the conductivity of graphene: Boltzmann approach vs tight-binding calculations / J. W. Klos, I. V. Zozoulenko // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 081414–081414-4.
302. Unified description of the dc conductivity of monolayer and bilayer graphene at finite densities based on resonant scatterers / A. Ferreira, J. Viana-Gomes, J. Nilsson, E. R. Mucciolo, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 165402–165402-22.
303. Xu H. Conductivity and scattering in graphene bilayers: numerically exact results versus Boltzmann approach / H. Xu, T. Heinzl, I. V. Zozoulenko // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 115409–115409-7.
304. Gunlycke D. Graphene valley filter using a line defect / D. Gunlycke, C. T. White // *Physical Review Letters*. — 2011. — Vol. 106. — P. 136806–136806-4.
305. Okada T. Electronic structure of graphene with a topological line defect / T. Okada, T. Kawai, K. Nakada // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2011. — Vol. 80. — P. 013709–013709-4.
306. Tunable magnetism in strained graphene with topological line defect / L. Kou, C. Tang, W. Guo, C. Chen // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5. — P. 1012–1017.
307. Kindermann M. Scaling and interaction-assisted transport in graphene with one-dimensional defects / M. Kindermann // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 105. — P. 216602–216602-4.
308. One-dimensional extended lines of divacancy defects in graphene / A. R. Botello-Mendez, X. Declerck, M. Terrones, H. Terrones, J.-C. Charlier // *Nanoscale*. — 2011. — Vol. 3. — P. 2868–2872.
309. One-dimensional quantum channel in a graphene line defect / J. Song, H. Liu, H. Jiang, Q.-f. Sun, X. C. Xie // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 085437–085437-8.
310. Correlated magnetic states in extended one-dimensional defects in graphene /

- 
- S. S. Alexandre, A. D. Lúcio, A. H. Castro Neto, R. W. Nunes // *Nano Letters*. — 2012. — Vol. 12. — P. 5097–5102.
311. Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз. — Киев: Наукова думка, 1984. — 288 с. (Krivoglaz M. A. Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations / M. A. Krivoglaz. — Berlin: Springer, 1996. — 284 p.)
312. Clapp P. C. Correlation functions of disordered binary alloys. I / P. C. Clapp, S. C. Moss // *Physical Review*. — 1966. — Vol. 142. — P. 418–427.
313. Clapp P. C. Correlation functions of disordered binary alloys. II / P. C. Clapp, S. C. Moss // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 171. — P. 754–763.
314. Clapp P. C. Correlation functions of disordered binary alloys. III / P. C. Clapp, S. C. Moss // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 171. — P. 764–777.
315. Brout R. Phase Transitions / R. Brout. — New York: W.A. Benjamin, 1965. — 202 p.
316. Tatarenko V. A. Diffusive relaxation of parameters of the short-range order and time evolution of diffuse scattering of radiations in solid solutions / V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko // *Defect and Diffusion Forum*. — 2001. — Vols. 194–199. — Part 1. — P. 183–188.
317. Татаренко В. А. Параметри кінетики релаксації близького порядку й взаємодії атомів в бінарних ГЦК-твердих розчинах заміщення за даними про часову еволюцію дифузного розсіювання випромінювань / В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2002. — Т. 24, № 10. — С. 1335–1350.
318. Tatarenko V. A. The application of radiation diffuse scattering to the calculation of phase diagrams of f.c.c. substitutional alloys / V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko // *Intermetallics*. — 2003. — Vol. 11, Nos. 11–12. — P. 1319–1326.
319. Татаренко В. А. Параметри міжатомової взаємодії в ГЦК-сплавів заміщення Ni–Fe за експериментальними даними про магнітні характеристики та рівноважні значення інтенсивності дифузного розсіювання випромінювань /

- 
- В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, В. М. Надутов // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2003. — Т. 25, № 10. — С. 1303–1319.
320. Татаренко В. А. Прямі і непрямі методи аналізу міжатомної взаємодії та кінетики релаксації близького порядку в щільно впакованих твердих розчинах заміщення (втілення) / В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // *Успехи физики металлов*. — 2002. — Т. 3, № 2. — С. 111–236; Tatarenko V. A. Direct and indirect methods of the analysis of interatomic interaction and kinetics of a short-range order relaxation in substitutional (interstitial) solid solutions / V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko // *Uspehi Fiziki Metallov*. — 2002. — Vol. 3. — P. 111–236.
321. Mishin M. J. Phase stability in the Fe–Ni system: investigation by first-principles calculations and atomistic simulations / Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos // *Acta Materialia*. — 2005. — Vol. 53, No. 15. — P. 4029–4041 (2005).
322. Zope R. R. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system / R. R. Zope, Y. Mishin // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68. — P. 024102–14 (2003).
323. Mishin Y. Embedded-atom potential for  $B_2$ –NiAl / Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65, No. 22. — P. 224114–14.
324. Murray L. *Binary Alloys Phase Diagrams* / L. Murray. — Ohio: ASM, Metals Park, 1986. — 2224 p.
325. McCullough C. Phase equilibria and solidification in Ti–Al alloys / C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi, R. Mehrabian // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — P. 1321–1336.
326. Kainuma R. Solid-phase equilibria in the Ti-rich part of the Ti–Al system / R. Kainuma, M. Palm, G. Inden // *Intermetallics*. — 1994. — Vol. 2. — P. 321–332.
327. Nelder J. A. A simplex method for function minimization / J. A. Nelder, R. Mead // *The Computer Journal*. — 1965. — Vol. 7. — P. 308–313.
328. *Mathematical Handbook of Formulas and Tables*; [eds. S. Lipschutz, M. R.

- 
- Spiegel, J. Liu]. — New York: McGraw-Hill Education, 2012. — 304 p.
329. Seber G. A. F. Nonlinear Regression / G. A. F. Seber, C. J. Wild // New York: John Wiley & Sons, 1989. — 768 p.
330. Press W. A. Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing / W. A. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. — New York: Cambridge University Press, 1988. — 925 p.
331. Shrager R. I. Quadratic programming for nonlinear regression / R. I. Shrager // Communications of the ACM. — 1972. — Vol. 15. — P. 41–45.
332. Chen L.-Q. Formation of virtual ordered states along a phase-decomposition path / L.-Q. Chen, A. G. Khachaturyan // Physical Review B. — 1991. — Vol. 44. — P. 4681(R)–4684.
333. Chen L.-Q. Computer simulation of simultaneous ordering, decomposition and strain-induced coarsening / L.-Q. Chen, A. G. Khachaturyan // Kinetics of Ordering Transformations in Metals; [ed. H. Chen, V. K. Vasudevan]. — Pennsylvania: TMS, 1992. — P. 197–206.
334. Chen L.-Q. Kinetics of virtual phase formation during precipitation of ordered intermetallics / L.-Q. Chen, A. G. Khachaturyan // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 46. — P. 5899–5905.
335. Poudri R. Computer simulation of the kinetics of order–disorder and phase separation during precipitation of  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) in Al–Li alloys / R. Poudri, L.-Q. Chen // Acta Materialia. — 1997. — Vol. 45. — P. 245–255.
336. Poudri R. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary  $\text{Ni}_3\text{Al}$ – $\text{Ni}_3\text{V}$  system / R. Poudri, L.-Q. Chen // Acta Materialia. — 1998. — Vol. 46. — P. 1719–1729.
337. Wang Y. Field kinetic model and computer simulation of precipitation of  $L1_2$  ordered intermetallics from f.c.c. solid solution / Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, A. G. Khachaturyan // Acta Materialia. — 1998. — Vol. 46. — P. 2983–3001.
338. Rubin G. Three-dimensional model of precipitation of ordered intermetallics // G. Rubin, A. G. Khachaturyan // Acta Materialia. — 1999. — Vol. 47. — P. 1995–2002.

- 
339. Semenova O. Estimation of point defect formation energies in the  $D0_{19}$ -type intermetallic compound  $Ti_3Al$  / O. Semenova, R. Krachler, H. Ipser // *Solid State Sciences*. — 2002. — Vol. 4. — P. 1113–1117.
340. Tatarenko V. A. Wave-vector dependent kinetics of short-range ordering in binary solid solutions studied by diffuse scattering of radiation / V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko // *Вісник Черкаського університету. Сер.: Фізико-математичні науки*. — 2001–2002. — Т. 37–38. — С. 249–255.
341. Радченко Т. М. Кінетика близького порядку та еволюція картини розсіювання випромінювань і електроопору в щільно впакованих твердих розчинах / Т. М. Радченко // Дисер. на здобуття наукового ступеня канд. фіз.-мат. наук. — Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2003. — 114 с.
342. Наумова М. М. Изучение элементарных актов диффузии методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей / М. М. Наумова, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский // *Физика твёрдого тела*. — 1970. — Т. 12, № 4. — С. 975–982.
343. Бокоч С. М. Кинетика ближнего упорядочения твердых растворов замещения (по данным о рассеянии разного типа волн). II. Параметры атомной микродиффузии в ГЦК-Ni-Mo / С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2004. — Т. 26, № 4. — С. 541–558.
344. Bley F. Wave Vector dependent kinetics of short-range ordering in  $^{62}Ni_{0.765}Fe_{0.235}$ , studied by neutron diffuse scattering / F. Bley, Z. Amilius, S. Lefebvre / *Acta Metallurgica*. — 1988. Vol. 36, No. 7. — P. 1643–1652.
345. Bokoch S. M. Parameters of microdiffusion in f.c.c.-Ni-Mo solid solution / S. M. Bokoch, M. P. Kulish, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko // *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, July 6–8, 2005, Aveiro, Portugal; [eds. A. Öchsner et al.]*. — Aveiro: University of Aveiro, 2005. — Vol. 1. — P. 57–62.
346. Caplain A. Energies de formation et de migration des lacunes dans les alliages fer-nickel de structure c.f.c. par la methode de l'anisotropie magnetique induite /

- 
- A. Caplain, W. Chambron // *Acta Metallurgica*. — 1977. — Vol. 25, No. 9. — P. 1001–1011.
347. Гоманьков В. И. Процессы упорядочения в  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  / В. И. Гоманьков, И. М. Пузей, М. Н. Рукосуев // *Металлофизика. Сер.: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов*. — 1968. — Вып. 20. — С. 105–108.
348. Vajda P. Hydrogen in rare Earth metals, including  $\text{RH}_{2+x}$ -phases / P. Vajda // *Handbook on the Physical and Chemistry of Rare Earths*; [eds. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring]. — Amsterdam: Elsevier Science, 1995. — Vol. 20, Ch. 137. — P. 207–292.
349. Fukai Yuh. *The Metal–Hydrogen System: Basic Bulk Properties* / Yuh Fukai Berlin–Heidelberg GmbH: Springer-Verlag, 2005. — 500 p.
350. Tatarenko V. A. Strain-induced effects on interactions of non-metal atoms introduced in metals having h.c.p. structure. 2. Interstitial atoms on tetrahedral interstices / V. A. Tatarenko, K. L. Tsintman // *Metal Physics and Advanced Technologies*. — 1999. — Vol. 18, No. 3. — P. 273–311.
351. Рыжков В. И. О влиянии давления на упорядочение сплавов / В. И. Рыжков, А. А. Смирнов. — *Физика металлов и металловедение*. — 1964. — Т. 18, № 5. — С. 670–677.
352. Рыжков В. И. Влияние давления на упорядочение в сплавах с гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой / В. И. Рыжков, А. А. Смирнов // *Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика»*. Вып. 20: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 83–87.
353. Матисіна З. А. До теорії упорядкування сплавів з гексагональною щільноупакованою кристалічною решіткою / З. А. Матисіна, А. А. Смірнов // *Український фізичний журнал*. — 1960. — Т. 5, № 4. — С. 458–471.
354. Гейченко В. В. Теория упорядочения сплавов с гексагональной плотноупакованной решёткой / В. В. Гейченко, В. И. Рыжков // *Вопросы физики металлов и металловедения*. — 1964. — № 18. — С. 155–162.

- 
355. Матысина З. А. К теории упорядочения сплавов с параметром решётки, зависящим от состава и степени порядка / З. А. Матысина, А. А. Смирнов // Вопросы физики металлов и металловедения. — Киев: Наукова думка, 1964. — С. 136–147.
356. Канюка А. К. Теория влияния давления на упорядочение сплавов, учитывающая зависимость объема от степени дальнего порядка / А. К. Канюка, А. А. Смирнов // Физика металлов и металловедение. — 1967. — Т. 24, № 6. — С. 989–997.
357. Wilson T. C. The effect of high pressure on the order–disorder transformation in alloys / T. C. Wilson // Physical Review. — 1939. — Vol. 56. — P. 598–611.
358. Frandzblau M. C. The order–disorder transformation in  $\text{Cu}_3\text{Au}$  at high pressure / M. C. Frandzblau, R. B. Gordon // Journal of Applied Physics. — 1967. — Vol. 38, No. 1. — P. 103–110.
359. Гражданкина Н. П. Исследование влияния высокого давления на упорядочение сплавов  $\text{MgCd}_3$  и  $\text{CdMg}_3$  / Н. П. Гражданкина, А. А. Смирнов, Ю. С. Берсенев // Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика». Вып. 20: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 88–90.
360. Yoon D.-N. Pressure dependence of the  $\beta$ -brass order–disorder critical temperature / D.-N. Yoon, A. Bienenstock // Physical Review. — 1968. — Vol. 170, No. 3. — P. 631–638.
361. Yoon D.-N. Pressure and composition dependence of the order–disorder critical temperature of  $\alpha$ -CoFe / D.-N. Yoon, R. N. Jeffery // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1970. — Vol. 31, No. 12. — P. 2635–2638.
362. Бугаев В. Н. Теория упорядочения атомов на металлической поверхности с гексагональной симметрией / В. Н. Бугаев, В. В. Кочелаб, В. И. Рыжков // Український фізичний журнал. — 1977. — Т. 22, № 9. — С. 1491–1496.
363. Смирнов А. А. Теория фазовых превращений и размещения атомов в сплавах внедрения / А. А. Смирнов. — Киев: Наукова думка, 1992. — 280 с.

- 
364. Adsorbate-limited conductivity of graphene / J. P. Robinson, H. Schomerus, L. Oroszlany, V. I. Fal'ko // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101. — P 196803–196803-4.
  365. Resonant scattering by realistic impurities in graphene / T. O. Wehling, S. Yuan, A. I. Lichtenstein, A. K. Geim, M. I. Katsnelson // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 105. — P. 056802–056802-4.
  366. Dirac point resonances due to atoms and molecules adsorbed on graphene and transport gaps and conductance quantization in graphene nanoribbons with covalently bonded adsorbates / Ihnatsenka S. S. Ihnatsenka, G. Kirczenow // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 245442–245442-19.
  367. Adam S. Crossover from quantum to Boltzmann transport in graphene / S. Adam, P. W. Brouwer, S. Das Sarma. — 2009. — *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 201404–201404-4.
  368. Optical conductivity of disordered graphene beyond the Dirac cone approximation / S. Yuan, R. Roldán, H. De Raedt, M. I. Katsnelson // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 195418–195418-11.
  369. Madelung O. *Introduction to Solid-State Theory* / O. Madelung. — Berlin: Springer, 1996. — 491 p.
  370. Roche S. Conductivity of quasiperiodic systems: a numerical study / S. Roche, D. Mayou // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 79. — P. 2518–252.
  371. Quantum transport in disordered graphene: a theoretical perspective / S. Roche, N. Leconte, F. Ortmann, A. Lherbier, D. Soriano, J.-Ch. Charlier // *Solid State Communications*. — 2012. — Vol. 153. — P. 1404–1410.
  372. Markussen T. Quantum transport calculations using wave function propagation and the Kubo formula / T. Markussen // *Master Thesis: Technical University of Denmark*, 2006. — 108 p.; Electronic transport through Si nanowires: role of bulk and surface disorder / T. Markussen, R. Rurali, M. Brandbyge, A.-P. Jauho // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 245313–245313-11.
  373. Quantum dynamics in two- and three-dimensional quasiperiodic tilings / F. Triozon, J. Vidal, R. Mosseri, D. Mayou // *Physical Review B*. — 2002. — Vol.



- 
65. — P. 220202–220202-4.
374. Electrical transport in carbon nanotubes: role of disorder and helical symmetries / F. Triozon, S. Roche, A. Rubio, D. Mayou // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69. — 121410–121410-4.
375. Transport length scales in disordered graphene-based materials: strong localization regimes and dimensionality effects / A. Lherbier, B. Biel, Y.-M. Niquet, S. Roche // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100. — P. 036803–036803-4.
376. A. Lherbier, Simon M.-M. Dubois, X. Declerck, S. Roche, Y.-M. Niquet, J.-Ch. Charlier, Two-dimensional graphene with structural defects: elastic mean free path, minimum conductivity, and Anderson transition // *Physical Review Letters*. — 2011. — Vol. 106. — P. 046803–046803-4.
377. Quantum transport in chemically modified two-dimensional graphene: from minimal conductivity to Anderson localization / N. Leconte, A. Lherbier, F. Varchon, P. Ordejon, S. Roche, J.-C. Charlier // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 235420–235420-12.
378. Transport properties of graphene containing structural defects / A. Lherbier, Simon M.-M. Dubois, X. Declerck, Y.-M. Niquet, S. Roche, J.-Ch. Charlier // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 075402–075402-18 (2012).
379. Trambly de Laissardiere G. Electronic transport in graphene: quantum effects and role of local defects / G. Trambly de Laissardiere, D. Mayou // *Modern Physics Letters B*. — 2011. — Vol. 25. — P. 1019–1028.
380. Ishii H. Order-N electron transport calculations from ballistic to diffusive regimes by a time-dependent wave-packet diffusion method: application to transport properties of carbon nanotubes / H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 085435–085435-9.
381. Foa Torres Luis E. F. Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport / Luis E. F. Foa Torres, Stephan Roche, Jean-Christophe Charlier // New York: Cambridge University Press, 2014. — 421 p.
382. Stauber T. Electronic transport in graphene: a semiclassical approach including

- 
- midgap states / T. Stauber, N. M. R. Peres, F. Guinea // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 205423–205423-10.
383. Ostrovsky P. M. Electron transport in disordered graphene / P. M. Ostrovsky, I. V. Gornyi, A. D. Mirlin // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 235443–235443-20.
384. Katsnelson M. I. Graphene: new bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics / M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov // *Solid State Communications*. — 2007. — Vol. 143. — P. 3–13.
385. Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices / L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods, J. R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B. A. Piot, M. Potemski, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea, V. I. Fal'ko, A. K. Geim // *Nature*. — 2013. — Vol. 497. — P. 594–597.
386. Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor / J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, A. Yacoby // *Nature Physics*. — 2008. — Vol. 4. — P. 144–148.
387. Electron-hole puddles in the absence of charged impurities / M. Gibertini, A. Tomadin, F. Guinea, M. I. Katsnelson, M. Polini // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 201405–201405-5.
388. Lewenkopf C. U. Numerical studies of conductivity and Fano factor in disordered graphene / C. H. Lewenkopf, E. R. Mucciolo, A. H. Castro Neto // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 081410–081410-4.
389. Adessi Ch. Reduced backscattering in potassium-doped nanotubes: *ab initio* and semiempirical simulations / Ch. Adessi, S. Roche, X. Blasé // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 12541–125414-5.
390. Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials / C.-H. Park, Li Yang, Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie // *Nature Physics*. — 2008. — Vol. 4. — P. 213–217.
391. Martinazzo R. Symmetry-induced band-gap opening in graphene superlattices /

- 
- R. Martinazzo, S. Casolo, G. F. Tantardini // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 245420–245420-8.
392. Casolo S. Band engineering in graphene with superlattices of substitutional defects / S. Casolo, R. Martinazzo, G. F. Tantardini // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — Vol. 115. — P. 3250–3256.
393. Lherbier A. Electronic and transport properties of unbalanced sublattice N-doping in graphene / A. Lherbier, A. R. Botello-Mendez, J. C. Charlier // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13. — P. 1446–1450.
394. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes / K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong // *Nature*. — 2009. — Vol. 457. — P. 706–710.
395. Tailoring electrical transport across grain boundaries in polycrystalline graphene / A. W. Tsen, L. Brown, M. P. Levendorf, F. Ghahari, P. Y. Huang, R. W. Havener, C. S. Ruiz-Vargas, D. A. Muller, Ph. Kim, J. Park // *Science*. — 2010. — Vol. 336, No. 6085. — P. 1143–1146.
396. Sutton A. P. / *Electronic Structure of Materials* // A. P. Sutton. — Oxford: Oxford University Press, 1993. — 276 p.
397. Уздин С. В. К расчёту магнитной структуры поверхностей, приповерхностных слоёв и интерфейсов 3d-металлов / С. В. Уздин // *Физика твёрдого тела*. — 2009. — Т. 51, вып. 6. — С. 1188–1197.
398. Пересада В. И. Новый вычислительный метод в теории кристаллической решетки / В. И. Пересада // *Физика конденсированного состояния*. — 1968. — вып. 2. — С. 172–210.
399. Peresada V. I. The thermodynamic quantities of a perfect crystal lattice in the harmonic approximation / V. I. Peresada // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 1968. — Vol. 26, No. 2. — P. 389–393.
400. Peresada V. I. Analytical representation of the distribution function of oscillation frequencies of an ideal crystal lattice / V. I. Peresada, V. N. Afanas'ev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 1970. — Vol. 31. — С. 78–82.
401. Пересада В. И. О вычислении функции распределения одномагнитных

- 
- возбуждений в ферромагнетике / В. И. Пересада, В. Н. Афанасьев, В. С. Боровиков // Физика низких температур. — 1975. — Т. 1. — С. 461–473.
402. Peresada V. I. On the calculation of rms atom displacements in a crystal lattice / V. I. Peresada, E. S. Syrkin // Surface Science. — 1976. — Vol. 54. — P. 293–302.
403. Пересада В. И. Низкотемпературная теплоемкость ГЦК решетки, содержащей примеси замещения / В. И. Пересада, В. П. Толстолужский // Физика низких температур. — 1977. — Т. 3, №6. — С. 788–800.
404. Haydock R. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands / R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly // Journal of Physics C: Solid State Physics — 1972. — Vol. 5, No. 20. — P. 2845–2858.
405. Zaiman J. M. Principles of the Theory of Solids (2nd Edition) / J. M. Ziman. — Cambridge: University Press, 1972. — 452 p.; Займан Дж. Принципы теории твёрдого тела (2-е издание) / Дж. Займан. — Москва: Мир, 1974. — 472 с.