

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА**

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

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук**

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у відділі теорії твердого тіла

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Татаренко Валентин Андрійович,
Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу теорії твердого тіла,
заступник директора з наукової роботи

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Репецький Станіслав Петрович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
професор кафедри фізики функціональних матеріалів

доктор фізико-математичних наук
Шарапов Сергій Геннадійович,
Інститут теоретичної фізики
ім. М. М. Боголюбова НАН України,
завідувач лабораторії сильнокорельованих
низьковимірних систем

доктор фізико-математичних наук, доцент
Запорожець Тетяна Василівна,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького
професор кафедри фізики,
проректор з освітньо-виховної роботи
та міжнародних зв'язків

Захист відбудеться 29 грудня 2015 року о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 при Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульвар Академіка Вернадського, 36.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульвар Академіка Вернадського, 36.

Автореферат розіслано 28 листопада 2015 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02
доктор технічних наук, професор



В. Ф. Мазанко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Відомо, що властивості змішаних кристалів визначаються не лише кількісним складом компонентів, але і розподілом атомів по вузлах кристалічної ґратниці.[‡] 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 впорядкування 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. Застосування впорядкованих стопів у якості функціональних чи конструкційних матеріалів є привабливим тому, що зміною ступеня впорядкованости (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 [i].

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 на (в) Землі. Головним компонентом у внутрішній частині ядра Землі є стоп Fe–Ni з концентрацією Ni близько 5–15% [ii]. Втім і наявність в ядрі ділянок з іншими (не інварними) залізоніклевими концентраціями не заперечується. Натомість за розрахунками О. Є. Красовського [iii], принаймні, один сферичний прошарок внутрішнього ядра Землі може містити Ni–Fe-стоп пермалоевого хемічного складу типу Ni_3Fe в екстремально стиснутому стані. Вивчення електронних і магнетних, пружних і термічних 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 [iv, v] 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 щільноупакованих 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 атомів системи, а не лише найближчих сусідніх, як це було зроблено в піонерських теоретичних роботах з упорядкування ГЦК-фаз заміщення під тиском О. К. Канюки, В. І. Рижкова, В. В. Гейченка й А. А. Смирнова. 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

[‡] В авторефераті, як і в дисертації, застосовується так званий «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.

питанні: для одержаних в роботі [vi] функцій атомового розподілу для надструктур з ГЦП-гратницею не було обчислено параметри далекого порядку, а функції просторового розподілу атомів для надструктури DO_{19} , що містяться в роботах [vii–ix], як і зображення цієї надструктури в книзі [x], є взагалі хибними, не зважаючи на вірність вказаних там (в [x]) координат атомового розподілу вказані вірно. Вплив же тиску на кінетику далекого порядку типу ГЦК- $L1_2$ чи ГЦП- DO_{19} не досліджувався раніше взагалі.

Можливість управління процесом упорядкування чи, принаймні, кореляції у просторовому розподілі домішкових (ад)атомів (або вакансій) відкриває додаткові можливості й для використання нанорозмірних твердих розчинів, зокрема, на графеновій основі, які наразі ваблять увагу фізиків, хеміків, матеріалознавців своєю перспективністю використання. Втім на перешкоді появи серійних приладів наноелектроніки на графеновій основі, що могли б у перспективі масово замінити кремнієві, стоїть відсутність у чистому графені забороненої зони, що робить його вольтамперну характеристику симетричною відносно нуля напруги і ускладнює одержання двох станів, співвіднесених до логічного «0» і «1». Заборонену зону в графені намагаються індукувати на різний спосіб, наприклад, вводячи контрольовані дефекти, зокрема, домішкові (ад)атомі, вакансії та їх комплекси. Дослідження ж впливу конфігурацій дефектів на розсіяння різного роду хвиль (зокрема, електронних) було мотивовано не лише традиціями, започаткованими А. А. Смирновим в рідному для дисертанта відділі теорії твердого тіла і продовженими В. Б. Молодкіним. В нещодавній експериментальній роботі [xi] збільшення провідності графену, допованого калієм, було пояснено підвищенням кореляції в просторовому розподілі адсорбованих йонів К. Це було майже синхронно підтверджено в [xii], а також в [xiii], аналітичними результатами в рамках Больцманного підходу в Борновому наближенні. Тож, постала задача перевірити та порівняти результати напівкласичних аналітичних наближень з високоточними чисельними розрахунками. Проте, окрім кореляції точкових дефектів у дисертації розглядаються ще й випадки їх упорядкування, орієнтаційної кореляції 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. [xi], кореляцію атомів заміщення Нітрогену бачили в експерименті в 2012 р. [xiv], орієнтаційну кореляцію одновимірних дефектів, таких як нанобрижі, атомові сходишки й тераси, вперше спостерігали теж у 2012 р. [xv, xvi], то впорядковані надструктури точкових дефектів (адатомів Гідрогену) на поверхні графену виявили експериментально зовсім нещодавно — у 2015 р. [xvii].

Не зважаючи на більш ніж десятилітній період від часу відкриття графену, 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. Наприкінці 1980-х років В. Г. Литовченком з колегами досліджувалася поява забороненої зони в деформованих ультратонких графітових плівках, яких тепер прийнято розглядати як багат шаровий графен. У 2005 р. В. П. Гусинін і С. Г. Шарапов передбачили незвичайний цілочисловий квантовий Голлів ефект для графену. Експериментальне підтвердження цього ефекту стало прямим доказом безмасового характеру електронів і дірок у графені. Також В. П. Гусинін і С. Г. Шарапов теоретично передбачили низку інших важливих ефектів, які зокрема

можуть мати застосування в оптоелектронних пристроях на основі графену. В. М. Локтев і Ю. В. Скрипник, досліджуючи дефектний (домішковий) графен, передбачили реконструкцію його зонного спектру та появу в ньому енергетичної щілини. Ф. Т. Васько та М. В. Стріха є (спів)авторами низки робіт 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 випромінення інфрачервоного діяпазону на основі графену на сегнетоелектричному підложжі. Останнім часом результати досліджень електронної структури й транспорту в графені з домішками (Cr і N) знайшли своє відображення в роботах 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. Задля 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 було зазначено 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 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України як частину науково-дослідної роботи відділу в рамках Комплексної програми фундаментальних досліджень «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» НАН України за темою № 29/05-Н (06), а також науково-дослідних робіт з наступних відомчих (пошуково-прикладних) тем відділу: «Ефекти дифузного розсіювання в динамічній дифракції та діагностиці нанорозмірних дефектів у кристалах та виробках нанотехнологій» (номер держреєстрації 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 розсіювання 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 (свідоцтво № 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 зовні тиск і температура термостата, а в якості властивостей — електротransпортні 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- $D0_{19}$ (α_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 нанобрижі в одержаному осадженні хемічної пари (CVD) графені та атомові сходинки й тераси у епітаксіальному 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 перетворення 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 електротransпортних 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 $L1_2$ або $D0_{19}$ на основі щільнопакованих тривимірних ГЦК- або ГЦП-гратниць відповідно, а також дефектовмісного графенового шару на основі щільникової $2D$ -гратниці.

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 електротransпортних властивостей від характеру взаємного розташування $0D$ - та/або $1D$ -дефектів — невпорядкованого, близько впорядкованого чи то далеко впорядкованого.

Вибір **метод дослідження** було обумовлено 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 гратниць, 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 метою найменших квадратів за алгоритмом Левенберга–Марквардта. Теоретичні підходи в дослідженні електронних та електротransпортних 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 мету для розв'язування Шредінґерового 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 гратниці.

Наукова новизна одержаних у 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-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.

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 визна-

чення *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 унеможливилює 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.

IV. З використанням власноруч розробленого програмного пакету (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 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.

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 [1–30], готував усні та стендові доповіді для апробації одержаних результатів на семінарах і конференціях, на лівій частці яких доповідав особисто. Внесок здобувача в статтях [13, 14], де він один автор, є очевидним, а його особистий внесок в роботах [1–12, 15–30], опублікованих у співавторстві, потребує конкретизації. В роботі [11] автором розраховано енергії обмінної взаємодії та змішання, концентраційні залежності намагнетованості, температур Кюрі та Курнакова, стрибка параметра далекого порядку та його часової залежності. В огляді [16], окрім його оформлення, авторові дисертації належить написання розділів 1, 2 і 7 (що складає більше 50% об'єму статті) та висновків. Додаток в оглядовій статті [17] був особисто написаний дисертантом, а її рукопис оформлений ним відповідно до вимог журналу. В статті [22] 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 [24], 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 [26–30], в яких він будував моделі, алгоритми й коди для розрахунків густини електронних станів і електропровідності, а реалізувавши їх, особисто писав статті (окрім аналітичної частини в [26] і результатів розрахунку за методом функціоналу густини в [28]). Внесок автора в решту статей [1–10, 12, 15, 18–21, 23, 25] є ще вагоміший: услід настанов свого наукового консультанта, здобувач здійснював пошук й 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 експерименти, 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 — НТМС-XII (Відень, Австрія, 2006 p.); Міжнародна конференція 'Clusters and Nanos-

structured Materials' (Ужгород, Україна, 2006 р.); Київська конференція молодих вчених «Новітні матеріали та технології» (Київ, Україна, 2006 р.); II і IV Міжнародні конференції «Наноразмерные системы: строение–свойства–технологии» — НАНСИС-2007 і 2013 (Київ, Україна, 2007 і 2013 рр.); дві Міжнародні конференції Європейського матеріалознавчого товариства 'E-MRS-2008, 2012, 2015' (Варшава, Польща, 2008, 2015 рр.; Страсбург, Франція, 2012 р.); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики металів» (Київ, Україна, 2008 р.); Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (Київ, Україна, 2008 р.); I і II українсько-французькі школи-семінари 'Carbon Nanomaterials: Structure and Properties' (Берегове, Крим, Україна, 2009 і 2013 рр.); III–V українсько-німецькі симпозиуми з фізики та хемії наноструктур 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 симпозиум 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.), Байройт (Німеччина, 2008 р.), Бохум (Німеччина, 2009 р.), 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 [1–30]. Серед них — 26 оригінальних [1–5, 7–15, 18–27, 29, 30] і 3 оглядових [6, 16, 17,] статей у рецензованих фахових наукових виданнях, а також 1 розділ у колективній монографії [28]. Окрім статей, дисертаційні результати стисло містяться ще й у 36 тезах, опублікованих в збірниках матеріалів вищезазначених конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертацією є рукопис, структурований класичним чином: вступ, 6 розділів, основні результати і висновки, 2 додатки та список використаних джерел. Текст дисертації викладено на 216 сторінках друкованого тексту, не враховуючи 12 сторінок додатків і 44 сторінки літературних посилань із 405 найменувань. Дисертація містить 14 таблиць і 87 рисунків, без урахування 4 рисунків у додатках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** здобувач обґрунтовує актуальність дисертаційної теми, приводить зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, визначає мету, об'єкт і предмет дослідження та його завдання, які обумовили вибір методу дослідження. Наукову новизну одержаних результатів дисертант відобразив у вперше сформульованих на їх основі висновках і наукових положеннях, яких винесено на захист. Зазначено також практичну цінність дисертаційних результатів і вказано особистий внесок у них здобувача. На завершення вступу висвітлено список наукових конференцій, семінарів і симпозиумів, де результатів було обговорено (апробовано), та наведено інформацію про публікації за темою дисертації.

Перший дисертаційний розділ «Літературний огляд» містить два підрозділи. У першому оглянуто літературні дані щодо кристалічних 3D структур за високих тисків і температур (на прикладі чистого заліза та залізнікелевого стопу). Аналіз літературних даних [iv, v] свідчить, що за високих тисків і температур Fe–Ni-стопи мають щільнопаковану кристалічну структуру (на основі ГЦП- і ГЦК-гратниць), а підвищення тиску і/або концентрації Ni сприяє стабілізації ГЦК-фази.

У другому підрозділі «Літературного огляду» розглядається 2D графенова (щільниковна) гратниця зі структурними дефектами у ній: точковими (домішкові атоми/адатоми, вакансії та їх комплекси) і лінійними (протяжні: нанобрижі, атомові сходинок чи тераси). У випадку дефектів заміщення у графені, наприкладі Нітрогенових дефектів у нім [xiv], виявлено, що його електронні властивості залежать від конфігурацій допованих атомів (N): з поодиноким (рис. 1, а) чи подвійним (рис. 1, б–г) заміщенням, або у комплексах з моно- (рис. 1, д, е, ж) чи дівакансіями (рис. 1, є). У випадку адсорбційних дефектів у графені (рис. 2) усі можливі вузли для адсорбції атомів можна поділити на три типи (у позиціях високої симетрії): адсорбційні вузли типу *H* (hollow) — над центрами шестикутників (щільников), типу *B* (bridge)

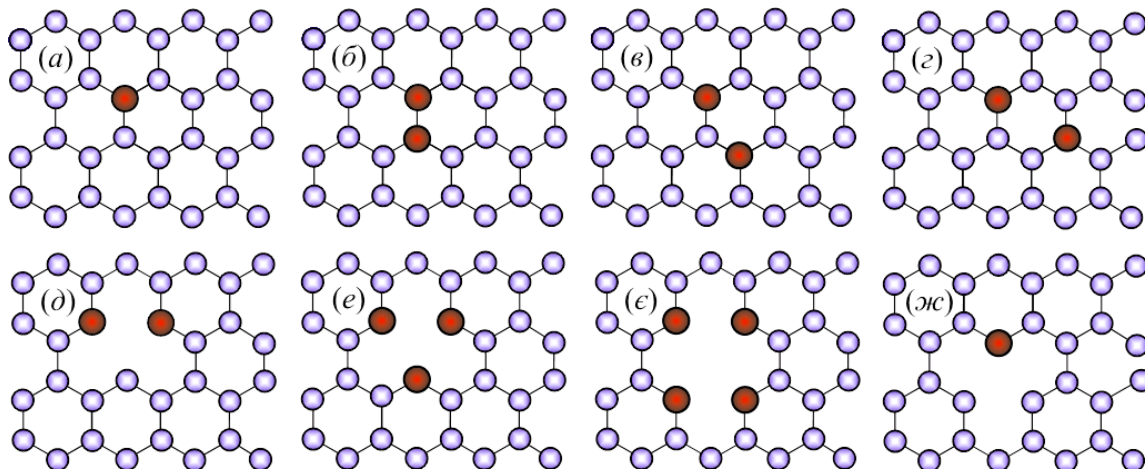


Рис. 1. Графітові (а–г) і піридинові (д–ж) дефекти у графеновій гратниці з поодиноким (а) і подвійним (б–г) заміщенням атомами N, а також з утворенням комплексних димерізованих (д), тримерізованих (е), тетрамерізованих (е) та мономерізованих (ж) дефектів з вакансіями.

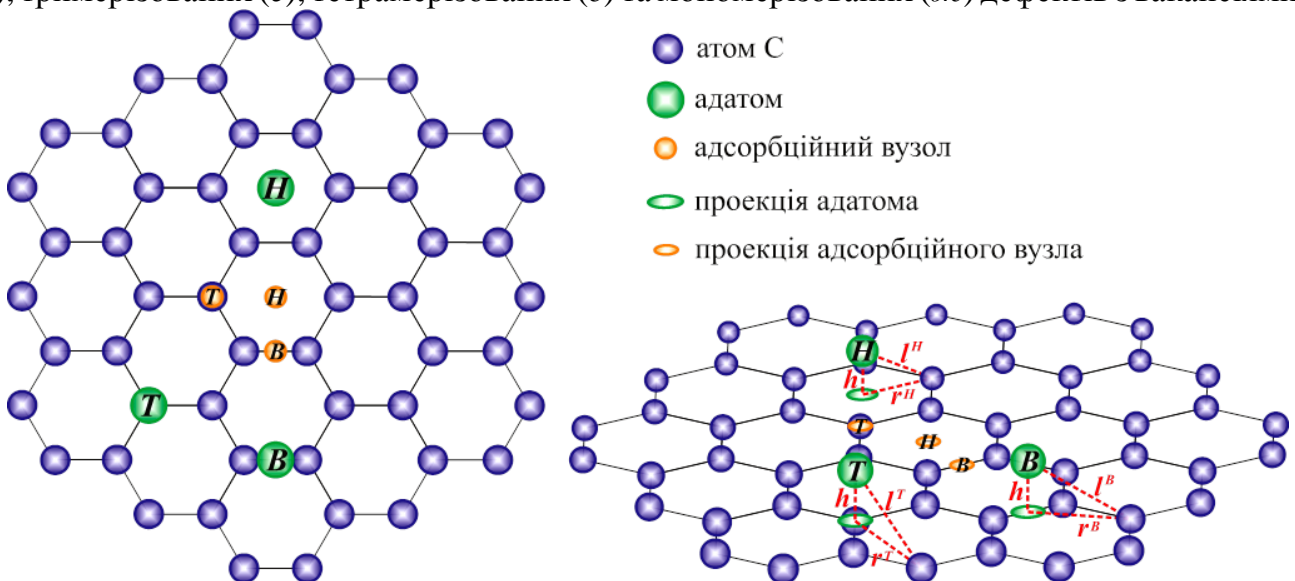


Рис. 2. Типові позиції адатомів над графеном: види зверху (ліворуч) та у перспективі (праворуч) графенової гратниці з адсорбційними вузлами типу *H* (hollow), *B* (bridge) і *T* (top), де h — висота адсорбції, а l^H (l^B , l^T) і r^H (r^B , r^T) — віддалі від певного вузла у площині графену до адсорбційного вузла *H*-типу (*B*-, *T*-) та його проекції на площину графену відповідно.

— над центрами містків між сусідніми вузлами, і типу T (top) — безпосередньо над вузлами (рис. 2). Наявні в літературі розбіжності щодо енергетичної вигідності (стабільності) зазначених вузлів адсорбції для різних (зокрема, Калійових) адатомів на різних адсорбційних висотах мотивували на дослідження зі з'ясування як розташування адатомів у кожному з трьох (H , B , T) типів вузлів впливає на електротранспортні властивості графену в порівнянні з їх розміщенням у двох інших типах. А виявлена [xv, xvi] не завжди випадкова (інколи практично паралельна) просторова орієнтація протяжних (лінійних) дефектів у графені слугувала додатковою мотивацією для дослідження впливу їх орієнтаційної кореляції на електронний транспорт у ній, зокрема і за одночасної наявності обох ($0D$ і $1D$) типів дефектів.

Другий розділ дисертації присвячено **впорядкуванню щільноупакованих стопів**.

За методом статичних концентраційних хвиль [xviii], виведено ймовірнісні функції $P(\mathbf{R})$ розподілу атомів по вузлах \mathbf{R} (над)структури ГЦП- $A_{1-c}B_c$ типу $D0_{19}$, позбувшись неоднозначності в літературі щодо їх вигляду, а в наближенні самоузгодженого поля — конфігураційні вільну, ΔF , і внутрішню, ΔU , енергії і ентропію, ΔS , як функції температури T , концентрації c і параметра далекого порядку $\eta \in [0, 1]$ (який можна визначити як [i, xviii] $\eta = (P(1) - c)/(1 - c_{st})$, де стехіометрична концентрація $c_{st} = 1/4$, а $P(1)$ є ймовірність заміщення вузла 1-го типу «законним» для нього легувальним атомом сорту B):

$$\Delta F = \Delta U + \Delta S \cong c^2 \lambda_1(\mathbf{0})/2 + 3\eta^2 \lambda_2(\mathbf{k}^M)/32 + (k_B T/4)[(c + 3\eta/4) \ln(c + 3\eta/4) + (1 - c - 3\eta/4) \ln(1 - c - 3\eta/4) + 3(c - \eta/4) \ln(c - \eta/4) + 3(1 - c + \eta/4) \ln(1 - c + \eta/4)]; \quad (1)$$

тут параметри міжатомових взаємодій $\lambda_{1,2}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \pm |\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|$ є власні значення матриці енергії змішання («впорядкування») $\begin{pmatrix} \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \\ \tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$; $\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w_{pq}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$; хви-

льовий вектор $\mathbf{k}^M = (1/2, 0, 0)$ у 1-й Бріллюєновій зоні ГЦП-кристалу описує впорядковану надструктуру; $w_{pq}(\mathbf{r}) \equiv W_{pq}^{AA}(\mathbf{r}) + W_{pq}^{BB}(\mathbf{r}) - 2W_{pq}^{AB}(\mathbf{r})$ є енергії змішання з парними енергіями взаємодії $W_{pq}^{AA}(\mathbf{r})$, $W_{pq}^{BB}(\mathbf{r})$, $W_{pq}^{AB}(\mathbf{r})$ пар атомів $A-A$, $B-B$, $A-B$ у підгратницях $p, q = 1, 2$ в елементарних комірках на віддалі $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$. Чисельно оцінено параметри $\lambda_{1,2}(\mathbf{k})$ і розраховано ділянку фазової діаграми для Ti-Al (рис. 3) — рівноважний склад співіснування неупорядкованої α - і впорядкованої α_2 -фази у двох моделях: незалежності ($\lambda_1(\mathbf{0}) \approx 462,4$ і $\lambda_2(\mathbf{k}) \approx -555,9$ меВ/атом.) і залежності енергії міжатомових взаємодій від T .

Для опису кінетики впорядкування атомів у (нерівноважних) твердих розчинах

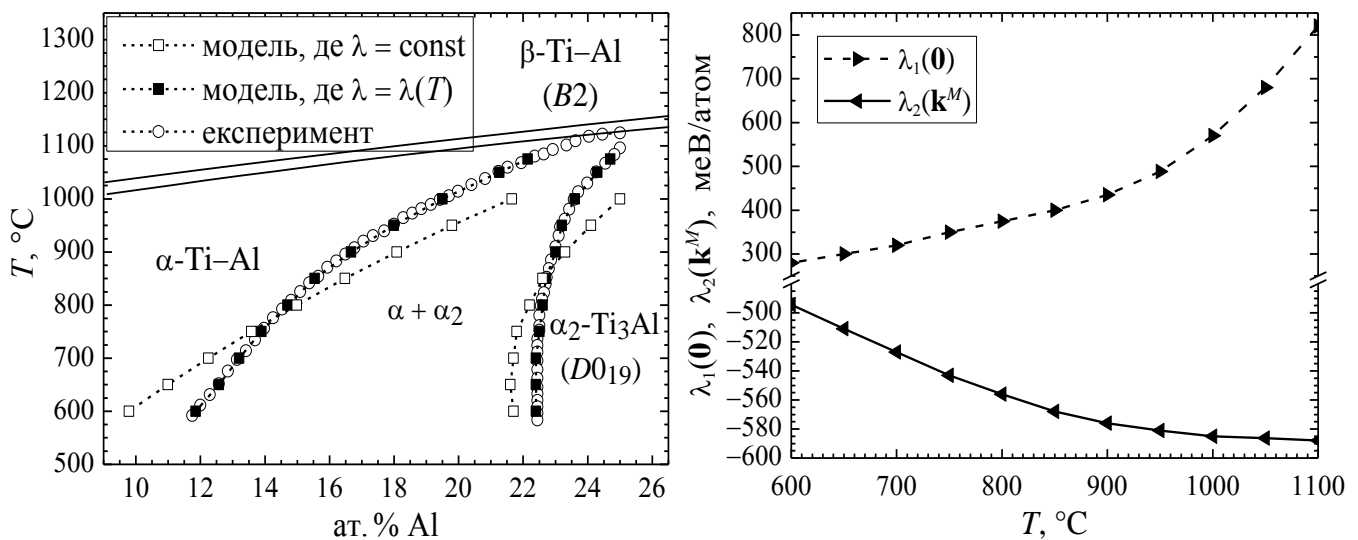


Рис. 3. Розрахована й експериментальна [xix] фазові діаграми (ліворуч) та температурна залежність параметрів міжатомової взаємодії (праворуч) для стопу ГЦП-Ti-Al.

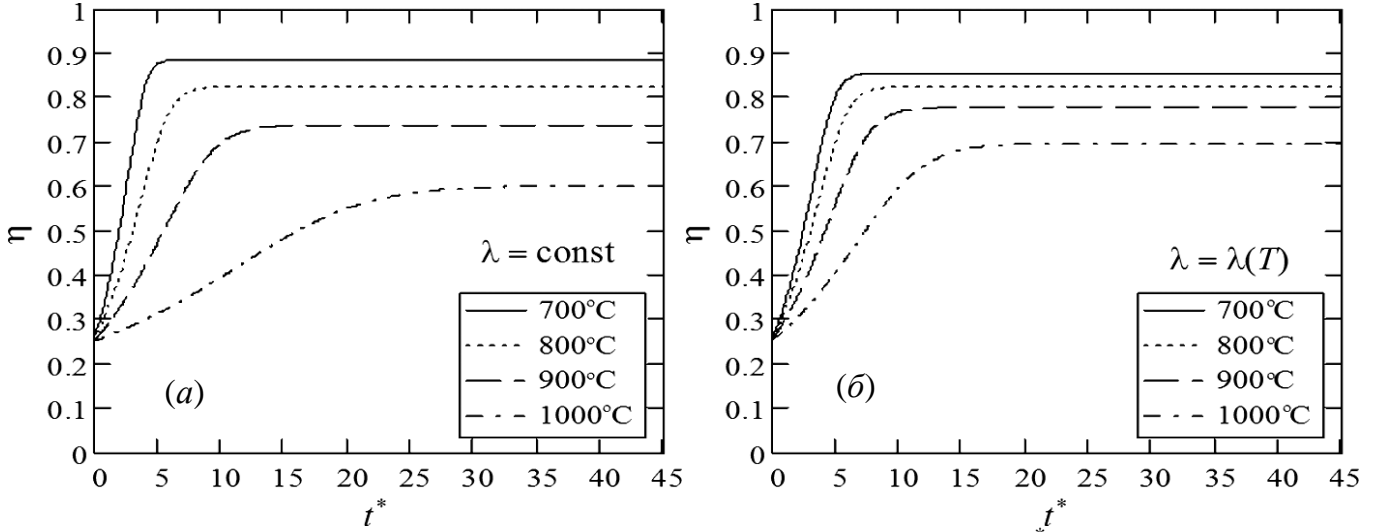


Рис. 4. Залежність параметра далекого порядку η від зведеного часу t^* для фази типу $D0_{19}$ в стопі Ti–Al за різних температур T у моделях з (а) температурно-незалежними, $\lambda(\mathbf{k}) = \text{const}$, і (б) температурно-залежними, $\lambda(\mathbf{k}) = \lambda(\mathbf{k}, T)$, параметрами міжатомових взаємодій.

ГЦП- $A_{1-c}B_c$ застосовано мікроскопічне дифузійне рівняння Онсагерового типу [xviii]:

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

де k_B є Больцманова стала, $P_p(\mathbf{R})$ ($P_q(\mathbf{R})$) — ймовірність знаходження атома B у елементарній комірці з центром \mathbf{R} p -ї (q -ї) підґратниці, а кінетичні коефіцієнти $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — обмінні ймовірності елементарних дифузійних стрибків пари атомів α і β . Рівняння (2), умова збереження повного числа атомів і Онсагерові співвідношення взаємності породжують рівняння залежності параметра далекого порядку $D0_{19}$ -типу від часу t :

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

яке зручно розв'язувати в термінах зведеного часу $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M) t$ і зведеної температури $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)|$; тут $\tilde{L}(\mathbf{k}^M) = c[\tilde{L}_{11}^{BB}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BB}(\mathbf{k}^M)] / (1 - c) - [\tilde{L}_{11}^{BA}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BA}(\mathbf{k}^M)]$. Чисельними розв'язками рівняння (3) слугують кінетичні криві на рис. 4. У порівнянні з рис. 4, а, на рис. 4, б зменшується час релаксації параметра далекого порядку за вищих (900 і 1000°C) температур, 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.

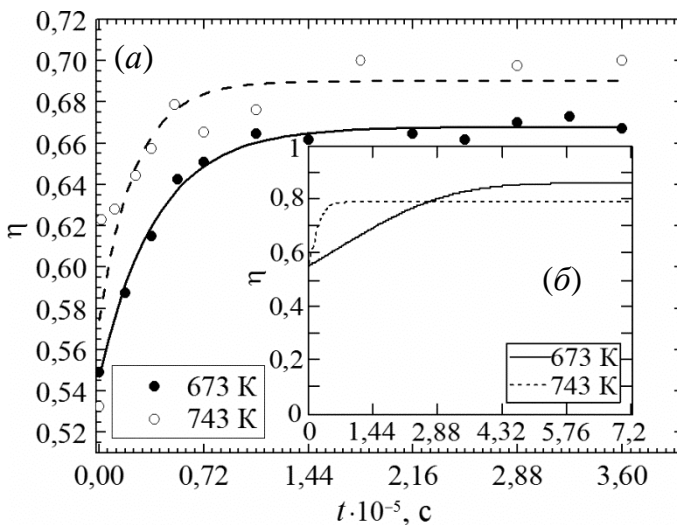


Рис. 5. Експериментальні (а) [xx] і теоретичні (б) часові залежності параметра далекого порядку у Ni_3Fe за двох температур. Експериментальні точки (\circ , \bullet) згладжено експоненційними кривими.

Окрім оцінених дифузійних характеристик упорядкованого пермалою ГЦК- Ni_3Fe за незалежними експериментальними даними про часову залежність його параметра далекого атомового порядку (рис. 5, а), показано, що експериментально визначені значення параметра порядку є не завжди рівноважні. Через недосяжність такої

рівноваги в експерименті [xx] значення параметра далекого порядку за нижчої температури виявилось нижчим за відповідне значення при вищій температурі. Розрахунки (рис. 5, б) показали, що так воно і є за малих часів відпалу для миттєвих ще *нерівноважних* значень η . Втім, довготриваліший відпал приводить до вищого (близького до рівноважного) параметра далекого порядку за нижчої (673 K) температури, аніж за вищій (743 K). За розрахунками при $T = 743$ K час релаксації $\tau \approx 2,5 \cdot 10^4$ с менший за $\tau \approx 3,9 \cdot 10^4$ с при $T = 673$ K. Причиною повільного росту експериментального параметра порядку у пермалогах за нижчої температури є те що в них стадія збільшення розмірів доменів є тривалішою за встановлення близького порядку в самих доменах. А саме розростання близького порядку й утворює далекий в стопах заміщення.

Із аналізу кінетики впорядкування атомів заміщення у ГЦК- і ГЦП-гратниці, а також орієнтаційного перерозподілу (впорядкування) атомів (втілення) поміж вузлів (тетраедричних міжвузловин) ГЦП-гратниці, на прикладі атомів водню в ГЦП-структурі металу, 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.

У третьому розділі вплив тиску на (пере)розподіл атомів у щільнопакованих (ГЦК- і ГЦП-) стопах розглядається в рамках двох моделей: слабкої та істотної залежності об'єму стопу, V , від параметра далекого порядку, η .

В моделю *слабкої* залежності об'єму стопу ГЦК-А–В від ступеня впорядкування припускається квадратична залежність енергій парних взаємодій від міжатомових відстаней: $W^{AA}(r_Z) \approx W^{AA}(r_{Zeq}^{AA}) + \alpha_Z^{AA} [r_Z - r_{Zeq}^{AA}]^2$, $W^{BB}(r_Z) \approx W^{BB}(r_{Zeq}^{BB}) + \alpha_Z^{BB} [r_Z - r_{Zeq}^{BB}]^2$ і $W^{AB}(r_Z) \approx W^{AB}(r_{Zeq}^{AB}) + \alpha_Z^{AB} [r_Z - r_{Zeq}^{AB}]^2$; тут Z — номер координаційної сфери; $W^{AA}(r_{Zeq}^{AA})$, $W^{BB}(r_{Zeq}^{BB})$ і $W^{AB}(r_{Zeq}^{AB})$ — 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 $r_Z = r_{Zeq}^{AB}$; α_Z^{AA} , α_Z^{BB} і α_Z^{AB} — коефіцієнти, які не залежать (у прийнятому наближенні) від концентрації і параметра далекого порядку. За всебічного тиску p відмінні від рівноважних міжатомові віддалі r_Z змінюються. Припускаємо, що (принаймні, на певному інтервалі p , яким і обмежимося) вони лінійно змінюються з прикладеним тиском: $r_Z \approx r_Z(0) - \gamma p$ ($\gamma > 0$), де $r_Z(0)$ є значення r_Z при $p = 0$. Припускається також, що $\gamma p \ll |r_Z(0)|$, а $r_Z(0)$ і γ (а тому й V) не залежать від η . Тоді, з урахуванням записаних вище квадратичних залежностей енергій парних взаємодій від міжатомових відстаней, для енергії змішання в Z -й координаційній сфері, $w(r_Z) \equiv W^{AA}(r_Z) + W^{BB}(r_Z) - 2W^{AB}(r_Z)$, можна записати:

$$w(r_Z) = w_0(r_Z) \left[1 + \beta_Z \gamma p / w_0(r_Z) + \alpha_Z \gamma^2 p^2 / w_0(r_Z) \right], \quad (4)$$

де енергія змішання в Z -й координаційній сфері за нульового тиску, $w_0(r_Z)$, є

$$w_0(r_Z) = W^{AA}(r_{Zeq}^{AA}) + W^{BB}(r_{Zeq}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{Zeq}^{AB}) + \alpha_Z^{AA} (r_Z(0) - r_{Zeq}^{AA})^2 + \alpha_Z^{BB} (r_Z(0) - r_{Zeq}^{BB})^2 - 2\alpha_Z^{AB} (r_Z(0) - r_{Zeq}^{AB})^2; \quad (5)$$

$$\beta_Z = -2 \left[\alpha_Z^{AA} (r_Z(0) - r_{Zeq}^{AA}) + \alpha_Z^{BB} (r_Z(0) - r_{Zeq}^{BB}) - 2\alpha_Z^{AB} (r_Z(0) - r_{Zeq}^{AB}) \right], \quad \alpha_Z = \alpha_Z^{AA} + \alpha_Z^{BB} - 2\alpha_Z^{AB}. \quad (6)$$

З урахуванням взаємодії всіх атомів стопу мінімум Гіббсового конфігураційного поте-

нціалю $\partial \Delta G / \partial \eta = 0$ зводиться до рівняння для рівноважного параметра $L1_2$ -порядку η_{eq} :

$$\ln \frac{(c - \eta_{eq}/4)(1 - c - 3\eta_{eq}/4)}{(c + 3\eta_{eq}/4)(1 - c + \eta_{eq}/4)} = \eta_{eq} \frac{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)}{k_B T} \left[1 + \frac{p}{p'} + n \left(\frac{p}{p'} \right)^2 \right]; \quad (7)$$

$$p' = \tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) / [\gamma \tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)], \quad n = \tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) \tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) / \tilde{\beta}^2(\mathbf{k}^X); \quad (8)$$

тут $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) = \sum_{\mathbf{R}} w_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}^X \cdot \mathbf{r})$, $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) = -4\alpha_1 + 6\alpha_2 - 8\alpha_3 + 12\alpha_4 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}^X \cdot \mathbf{R})$, а $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) = -4\beta_1 + 6\beta_2 - 8\beta_3 + 12\beta_4 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \beta(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}^X \cdot \mathbf{R})$.

Аналогічні міркування та наближення для надструктури ГЦП- $D0_{19}$ призводять до рівняння аналогічного (7) із заміною в ній модельних параметрів: $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) \rightarrow \lambda_2^0(\mathbf{k}^M)$, $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) \rightarrow A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) \rightarrow B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$, де $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M) = \tilde{w}_{11}^0(\mathbf{k}^M) + \tilde{w}_{12}^0(\mathbf{k}^M)$ є власне значення матриці енергії змішання при $p = 0$, $p' = \lambda_2^0(\mathbf{k}^M) / B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$, $n = \lambda_2^0(\mathbf{k}^M) A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) / [B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) = -2\beta_1\gamma_1 - 2\beta_2\gamma_2 + 6\beta_3\gamma_3 + 2\beta_4\gamma_4 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \beta(\mathbf{R})\gamma(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}^M \cdot \mathbf{R})$, $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) = -2\alpha_1\gamma_1^2 - 2\alpha_2\gamma_2^2 + 6\alpha_3\gamma_3^2 + 2\alpha_4\gamma_4^2 + \dots = \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R})[\gamma(\mathbf{R})]^2 \exp(-i\mathbf{k}^M \cdot \mathbf{R})$. Отже, врахування тиску в упорядкуванні (типу ГЦК- $L1_2$ або ГЦП- $D0_{19}$) проявляється у появі в рівнянні (7) для рівноважного параметра порядку лінійного, $\propto p/p'$, і квадратичного, $\propto (p/p')^2$, членів.

Графічні залежності на рис. 6 і 7 побудовано у припущенні в рівнянні (7) $n = 1$ (у відповідності до оцінених параметрів у [xxi]). За від'ємної пари модельних параметрів $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ (рис. 6, а), або $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$ і $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ тиск підвищує рівноважний параметер да-

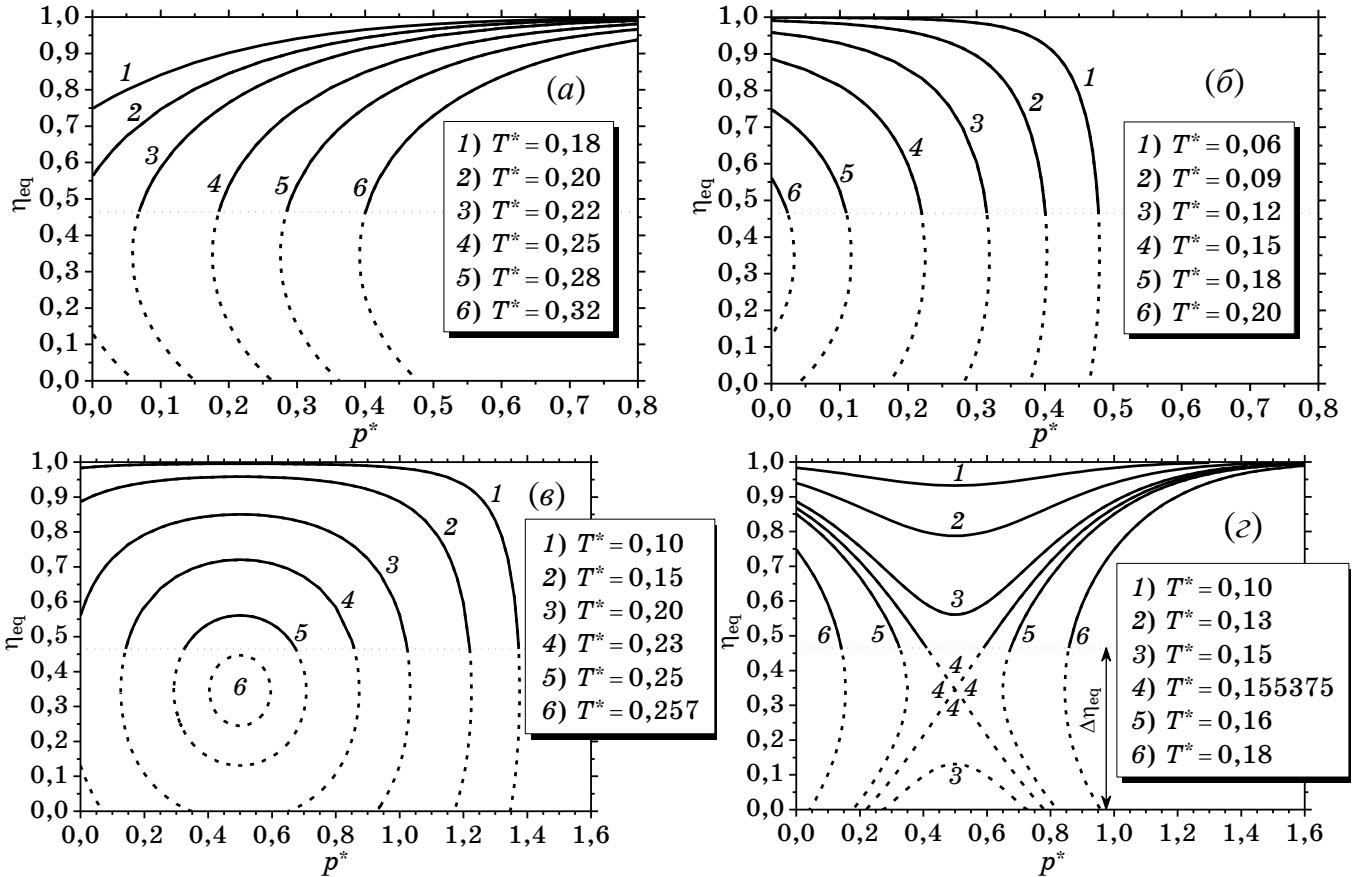


Рис. 6. Залежність рівноважного параметра далекого порядку η_{eq} від зведеного тиску $p^* = p/p'$ для стехіометричних ($c = 1/4$) ГЦК- $L1_2$ або ГЦП- $D0_{19}$ стопів за різних зведених температур T^* і комбінацій знаків модельних параметрів: $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$, або $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$ і $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$. Для ГЦК- $L1_2$ стопу $T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$; (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) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$. Для ГЦП- $D0_{19}$ стопу $T^* = k_B T / |\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$; (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) $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$.

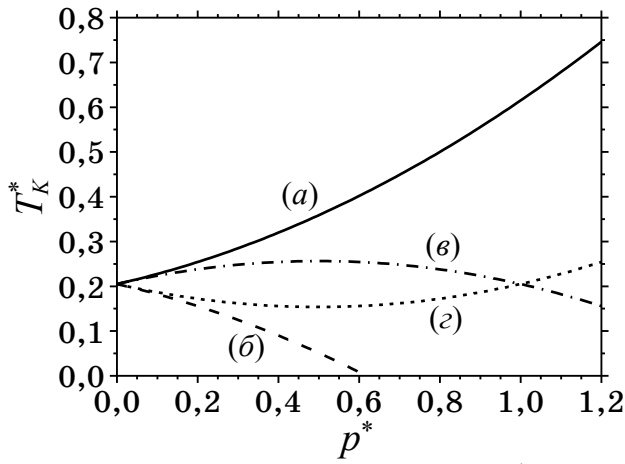


Рис. 7. Вплив (зведеного) тиску, $p^* = p/p'$, на (зведену) температуру, T_K^* , фазового перетворення лад–безлад у стехіометричній ($c = 1/4$) ГЦК- або ГЦП-стопі, що впорядковується за типом $L1_2$ ($T_K^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$) чи $D0_{19}$ ($T_K^* = k_B T / |\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$). Знаки модельних параметрів $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$, чи $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$ і $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ (а–г) співпадають зі знаками на рис. 6, а–г.

ються з двох умов рівноваги: $\Delta G(\Delta\eta_{eq}, T_K, p_0) = \Delta G(0, T_K, p_0)$, $\partial\Delta G(T_K, p_0)/\partial\eta|_{\eta=\Delta\eta_{eq}} = 0$. Розв'язуючи цю систему рівнянь для стехіометричного складу ($c = 1/4$), одержуємо:

$$\Delta\eta_{eq} \approx 0,464, \quad k_B T_K / \tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) \approx -0,205[1 + p_0/p' + n(p_0/p')^2], \quad (9)$$

де T_K і p_0 — температура (Курнакова) й тиск відповідно у точці фазового переходу лад–безлад. Тож, тиск не впливає на величину стрибка параметра далекого порядку $\Delta\eta_{eq}$ в точці фазового перетворення типу лад–безлад, а лише зміщує температуру цього фазового перетворення (T_K) в бік більших або менших значень (рис. 7), залежно від знаків параметрів p' і n , а точніше, $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ (або $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$ і $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$).

В модель *істотної* залежності об'єму ГЦК-стопу від $L1_2$ -упорядкованості, коли віддалі між атомами суттєво залежать від складу й параметра порядку, задача ускладнюється. Якщо віддаль між найближчими атомами ґратниці представити у вигляді $r_1 = r_1(0) - \Delta r_1$ (де $r_1(0)$ — значення r_1 при $\eta = 0$ і $p = 0$, а Δr_1 — зміна r_1 при впорядкуванні і всебічному стисканні з $p > 0$, причому розглядаються тиски коли $|\Delta r_1| \ll r_1(0)$, то обмежуючись лінійним за Δr_1 доданком, одержуємо вираз для об'єму стопу V із N атомами, $V = N r_1^3 / \sqrt{2} \cong N \{ r_1^3(0) - 3 r_1^2(0) \Delta r_1 \} / \sqrt{2}$, і вираз для енергії змішання в першій координаційній сфері, $w(r_1) = w_0(r_1) + \beta_1 \Delta r_1 + \alpha_1 (\Delta r_1)^2$, де α_1 і β_1 визначені в (6) при $Z = 1$. Рівноважні значення зміни віддалі, Δr_1 , між найближчими атомами ґратниці визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу, $\partial\Delta G/\partial r_1 = 0$, з якої одержуємо: $\Delta r_1 = (3\beta_1 \eta^2 / 8 + \alpha_1^* \gamma_1^* p) / (\alpha_1^* - 3\alpha_1 \eta^2 / 4)$, де $\alpha_1^* = (1 - 2c)\alpha_1^{AA} + 2c\alpha_1^{AB} + 12c^2\alpha_1$, а $\gamma_1^* = 3r_1^2(0)/\alpha_1^* \sqrt{2}$. Тоді, з урахуванням Δr_1 , енергія змішання $w(r_1)$ виражається як:

$$w(r_1) = w_0(r_1) \left[1 - \frac{1}{4n_1} + \frac{1}{4n_1} \left(\frac{1 + 2n_1 p/p'}{1 - (3\eta^2/4)(\alpha_1/\alpha_1^*)} \right)^2 \right], \quad (10)$$

де введено позначення $p'_1 = w_0(r_1)/\beta_1 \gamma_1^*$ і $n_1 = \alpha_1 w_0(r_1)/\beta_1^2$. Враховуючи міжатомові взаємодії у всіх координаційних сферах, умова рівноваги $\partial\Delta G/\partial\eta = 0$ зводиться до рівняння для рівноважного параметра далекого порядку типу $L1_2$:

лекого порядку η_{eq} , сприяючи впорядкуванню, за додатних параметрів моделю (рис. 6, б) тиск навпаки знижує η_{eq} , протидіючи впорядкуванню, а за різних знаків модельних параметрів залежність $\eta_{eq} = \eta_{eq}(p)$ немонотонна з можливістю двох точок фазового переходу лад–безлад. В останньому випадку ситуація найцікавіша. До певного значення тиску стоп є неупорядкованим, потім упорядковується й лишається таким у певнім інтервалі тиску, а потім знову стає неупорядкованим (рис. 6, в). Можливий і зворотній випадок, коли з ростом тиску впорядкування зникає, стоп лишається неупорядкованим до певного значення тиску, а потім далекий порядок знову з'являється й росте з ростом тиску, прямуючи до одиниці (рис. 6, г).

Температура T_K і тиск p_0 , за яких відбувається фазовий перехід 1-го роду, визначаються з двох умов рівноваги:

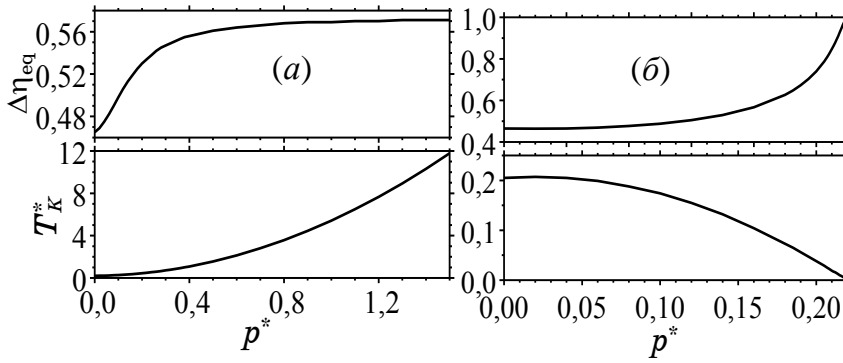


Рис. 8. Вплив тиску, $p^* = p/p_1^*$, на стрибок параметра L_{12} -порядку, $\Delta\eta_{\text{eq}}$, в точці фазового переходу лад–безлад і температуру такого переходу, $T_K^* = k_B T / |4w_0(r_1)|$, у стехіометричній ($c = 1/4$) ГЦК-стопі за двох комбінацій модельних параметрів: $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = 0,013$ (а); $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = -0,013$ (б).

$$\ln \frac{(c - \eta_{\text{eq}}/4)(1 - c - 3\eta_{\text{eq}}/4)}{(c + 3\eta_{\text{eq}}/4)(1 - c + \eta_{\text{eq}}/4)} = \frac{\eta_{\text{eq}} \tilde{w}(\mathbf{k}^x)}{k_B T} \left[1 - \frac{1}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^x)} \sum_z \frac{C_z \beta_z^2}{\alpha_z} \left(1 - \left(\frac{1 + 2\gamma_z^* \alpha_z p / \beta_z}{1 - 3\alpha_z \eta_{\text{eq}}^2 / 4\alpha_z^*} \right)^2 \right) \right], \quad (11)$$

де факторизаційні коефіцієнти $C_1 = -4$, $C_2 = 6$, $C_3 = -8$, $C_4 = 12$, ... відповідають хвильовому надструктурному вектору \mathbf{k}^x у 1-й Бріллюєновій зоні (BZ) ГЦК-гратниці [xviii].

Три умови рівноваги в точці фазового перетворення лад–безлад, $\Delta G(\Delta\eta_{\text{eq}}, T_K, p_0) = \Delta G(0, T_K, p_0)$, $\partial \Delta G(T_K, p_0) / \partial \eta|_{\eta=\Delta\eta_{\text{eq}}} = 0$, $\partial \Delta G(T_K, p_0) / \partial \Delta r_1|_{\eta=\Delta\eta_{\text{eq}}} = 0$ дають систему рівнянь, виключаючи з якої $\Delta r_1(p_0, \Delta\eta_{\text{eq}})$, маємо два рівняння, що пов'язують між собою величини p_0 , T_K і $\Delta\eta_{\text{eq}}$ в точці фазового переходу. Значення однієї з них однозначно визначає дві інші. Величина $\Delta\eta_{\text{eq}}$ не обов'язково стала, як у моделю слабкої залежності V від η , а може збільшуватись чи зменшуватись з ростом p залежно від параметрів моделю (рис. 8). Залежність же температури впорядкування від тиску знову є нелінійною.

Для дослідження впливу тиску на кінетику релаксації параметра далекого порядку слід у виразі для енергії змішання враховувати її залежність від тиску. Тоді останній стає одним з параметрів у кінетичному рівнянні типу (3). Розв'язки таких рівнянь за різних комбінацій знаків параметрів в обох моделях подібні до тих, що на рис. 4 і 5. Тиск може змінювати знак швидкості зміни параметра порядку. Система, що впорядковується (розупорядковується) за нульового (атмосферного) тиску, може зазнати розупорядкування (впорядкування) під дією тиску. Вирішальною ж у виборі сценарію перерозподілу атомів є очевидна «конкуренція» температури і тиску як чинників. Зокрема, за певних знаків параметрів моделю підвищення температури може «компенсуватися» підвищенням тиску таким чином, що в процесі релаксації параметер порядку буде не лише не добігати нуля, а й взагалі не понизиться.

Серед наведених моделей атомового впорядкування найреалістичнішим є той, в якому тиск підвищує температуру переходу лад–безлад (рис. 9), тим самим «підсилюючи» впорядкування, а стрибок рівноважного параметра далекого порядку сталий або монотонно підвищується до певного граничного значення, що відповідає випадку слабкої (рис. 6 і 7, а) чи істотної (рис. 8, а) залежностей об'єму стопу від параметра порядку відповідно. Такий модель є, зокрема, найбільш придатним для опису фазових перет-

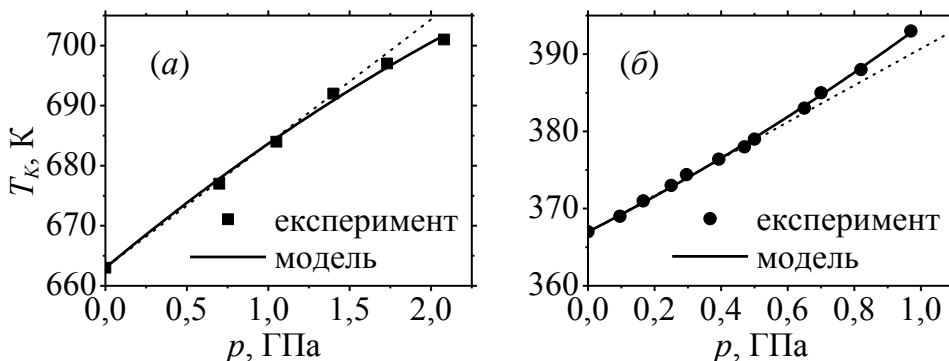


Рис. 9. Експериментальні (■ [xxii], ● [xxiii]) і теоретичні залежності температури фазового переходу лад–безлад від тиску для стопів ГЦК- Cu_3Au (а) і ГЦП- MgCd_3 (б). Пунктирні лінії вказують на відхилення від лінійності.

ворень типу лад–безлад в ГЦК та ГЦП залізоніклевих стопах за екстремальних умов надвисоких тисків і температур, як то у ядрі Землі. Експериментальні точки на рис. 9 добре апроксимуються теоретичною залежністю $T_K = T_K(p)$, що одержується навіть у простішому моделю зі слабкою залежністю V від η . За розрахунками в рамках описаних моделей при екстремальних умовах надвисокого тиску в центрі Земного ядра, $p \approx 362,24$ ГПа, температура фазового перетворення лад–безлад для стопів типу пермалою і MgCd_3 становила $\sim 10^5\text{--}10^6$ К, тобто вони лишалися б і там упорядкованими, якими вони і є на поверхні Землі за кімнатної температури й атмосферного тиску.

Четвертий розділ присвячено **статистично-термодинамічному, симетрійно-му і кінетичному підходу до передбачення можливих впорядкованих розподілів атомів** заміщення та втілення на вузлах і міжвузловинах (центрах щільників) *графенової* (щільникової) ґратниці (рис. 10, 11). За методом статичних концентраційних хвиль та у наближенні самоузгодженого поля [xviii], графенові (над)структури заміщення описано одним, двома чи трьома параметрами далекого атомового порядку,

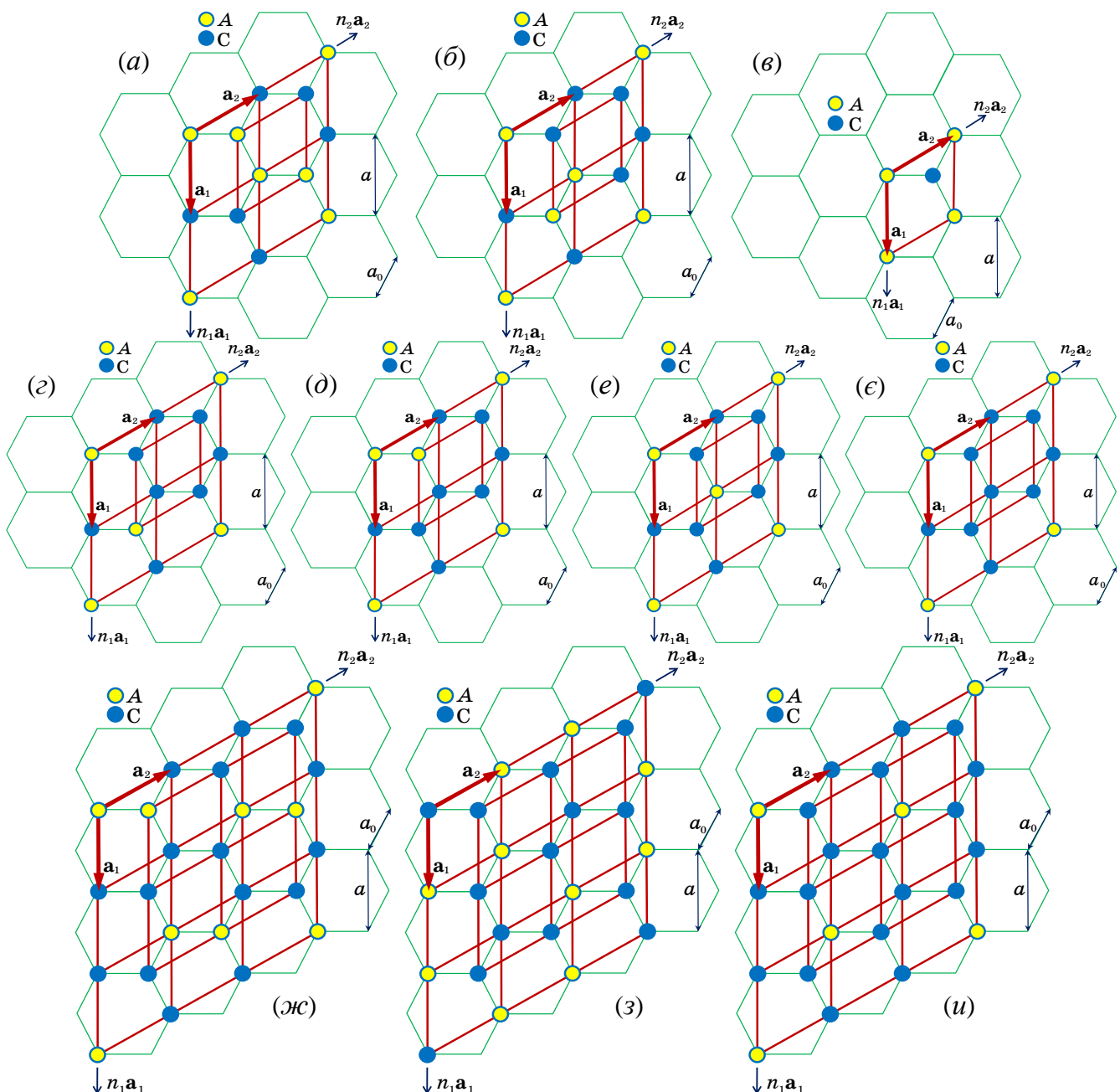


Рис. 10. Примітивні елементарні комірки надструктур заміщення на основі ґратниці графену зі стехіометріями (a)–(б) $1/2$ (CA), (c)–(e) $1/4$ (C_3A), (e) $1/8$ C_7A , (ж), (з) $1/3$ C_2A , (u) $1/6$ C_5A .

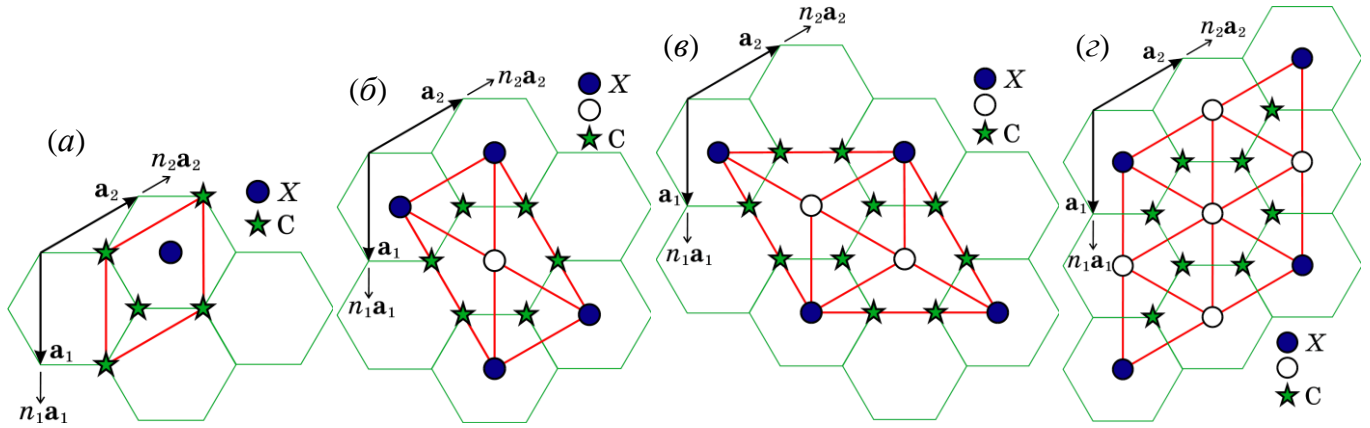


Рис. 11. Примітивні елементарні комірки графенових надструктур втілення (а) C_2X ($\kappa = 1$, тобто $c = 1/3$), (б) C_4X ($\kappa = 1/2$, $c = 1/5$), (в) C_6X ($\kappa = 1/3$, $c = 1/7$) і (г) C_8X ($\kappa = 1/4$, $c = 1/9$), де κ — відносна концентрація домішки втілення X , тобто частка доступних міжвузловин, зайнятих втіленими атомами, а c — доля саме атомів X (їх концентрація) від загальної кількості атомів. Атоми вуглецю позначені зірочками, а незаповнені (в надструктурі) міжвузловини — \bigcirc .

що уможливорює декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів атомів заміщення за певного стехіометричного складу (рис. 10). На відміну від (над)структур заміщення, всі графенові (над)структури втілення описано лише одним параметром порядку, а за певного стехіометричного складу можливий лише один впорядкований розподіл втілених атомів по міжвузловинах ґратниці (рис. 11). Графенові надструктури на рис. 10 і 11 описувалися послідовно спочатку виведеними ймовірнісними функціями розподілу атомів заміщення–втілення $P(\mathbf{R})$, а потім — виразами для конфігураційно-залежних частин вільних енергій ΔF (з можливістю врахування як лише короткосяжних, так і реалістичніших далекосяжних міжатомових взаємодій).

Для визначення умов низькотемпературної стабільності надструктур, стійких щодо подрібнення їх на антифазні домени, застосовувалась достатня умова, — мінімальність конфігураційної внутрішньої енергії $\Delta U|_{T=0\text{K}}$ — покладаючи у виразах для ΔF $T = 0\text{K}$, а $\eta = 1$ для відповідного стехіометричного складу [xviii], та необхідну для появи будь-якої (над)структури умову, — позитивність температури втрати стійкості неупорядкованого стану 2D «твердого розчину» на графеновій основі щодо утворення далекого порядку в атомовому розподілі: $T_s = -k_B^{-1} c(1 - c) \min \lambda_\omega(\mathbf{k}) > 0$, що відповідає не просто негативності енергетичного параметра $\lambda_\omega(\mathbf{k})$, а, насамперед, $\min \lambda_\omega(\mathbf{k}) < 0$ ($\omega = 1, 2$; $\mathbf{k} \in BZ$) [xviii]. Ці умови реалізуються на певних ділянках значень параметрів міжатомових взаємодій, які визначаються через енергії змішання (а останні — через енергії парних міжатомових взаємодій) і містяться у виразах для конфігураційної вільної (внутрішньої) енергії.

Короткосяжні міжатомові взаємодії завжди забезпечують стабільність «привілейованого» порядку у (над)структурах, де всі атоми легувальної домішки сусідять з матричними (Карбоновими). Наприклад, аналіз моделю для складу C_3A свідчить (рис. 12, а), що, якщо легувальні (допувальні) атоми A оточені сусідами лише сорту C , надструктури типу C_3A енергетично вигідніші за довільних і стабільні за певних значень енергій змішання (за винятком обумовленого самим моделью 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 зазначеного випадку $w_3/w_1 = 1/3$). А в рамках моделю, який враховує взаємодію атомів лише в пер-

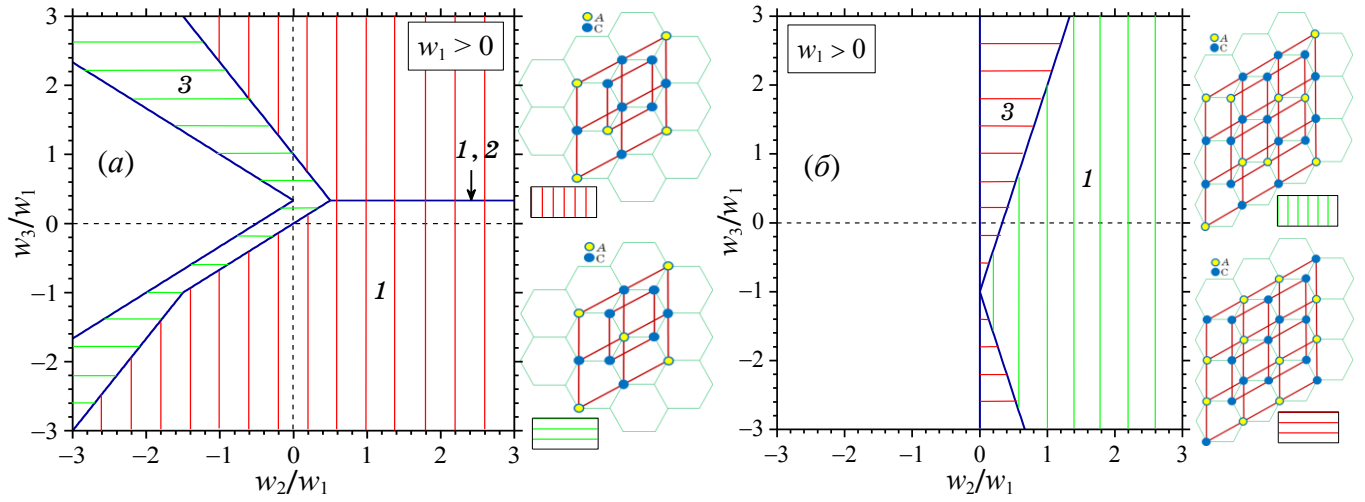


Рис. 12. Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що «забезпечують» низькотемпературну стабільність надструктур заміщення типу C_3A (а) і C_2A (б), які описуються одним (1), двома (2) чи трьома (3) параметрами далекого порядку η , в моделю із взаємодією атомів лише у перших трьох координаційних «колах» графенової ґратниці. Незаштрихованим ділянкам (метастабільності) відповідають надструктури C_3A (а) і C_2A (б) (3), що характеризується трьома параметрами порядку, енергетичній вигідності яких «заважає» відповідно $\lambda_2(\mathbf{k}^M) > 0$ (а) і $\lambda_2(\mathbf{k}^K) > 0$ (б). За від'ємної енергії змішання для сусідніх атомів, $w_1 < 0$, ділянки зазнають перетворення симетрії (віддзеркалення) відносно вісі ординат.

шому координаційному «колі», деякі з надструктур (наприклад, C_2A і C_5A) є взагалі неможливими (нестабільними) за будь-яких значень енергій взаємодій атомів (рис. 12, б). В такому моделю температура втрати стійкості неупорядкованого стану $T_s = 0$ К, оскільки (навіть за ненульових енергій взаємодій у парах атомів з різних підґратниць у цих структурах) $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^K) = 0$, себто конфігураційна вільна енергія, а тому і (не)стабіль-

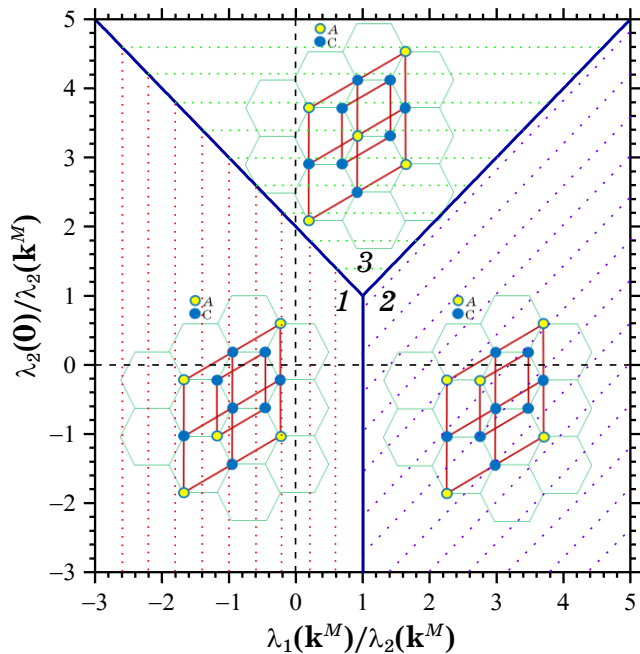


Рис. 13. Діаграма значень параметрів міжатомових взаємодій, за яких (при $T \approx 0$ К) стабільними є графенові надструктури заміщення типу C_3A , описані одним (1), двома (2) або трьома (3) параметрами далекого порядку. Взаємодію атомів враховано в усіх координаційних «колах» ґратниці.

ність, визначається лише внутрішньопідґратницевими енергіями змішання (у 2-му, 5-му, 6-му, 10-му і т.д. координаційних «колах»; w_2, w_5, w_6, w_{10} і т.д.), але не й міжпідґратницевими енергіями ($w_1, w_3, w_4, w_7, w_8, w_9, \dots$). Натомість в моделю з далекосяжними взаємодіями, коли до уваги приймаються взаємодії усіх атомів системи, будь-яка з передбачених графенових надструктур на рис. 10, 11 може бути стабільною за певних значень енергій міжатомових взаємодій (рис. 13). Це означає, зокрема, що лише далекосяжні взаємодії можуть спричинити утворення (над)структур і стабілізувати їх, якщо в них деякі домішкові атоми сусідять між собою.

Усі графенові (над)структури втілення описано лише одним параметром далекого порядку η , а за певного стехіометричного складу можливий лише один впорядкований розподіл втілених атомів по міжвузловинах ґратниці. Це уможливорює розгляда-

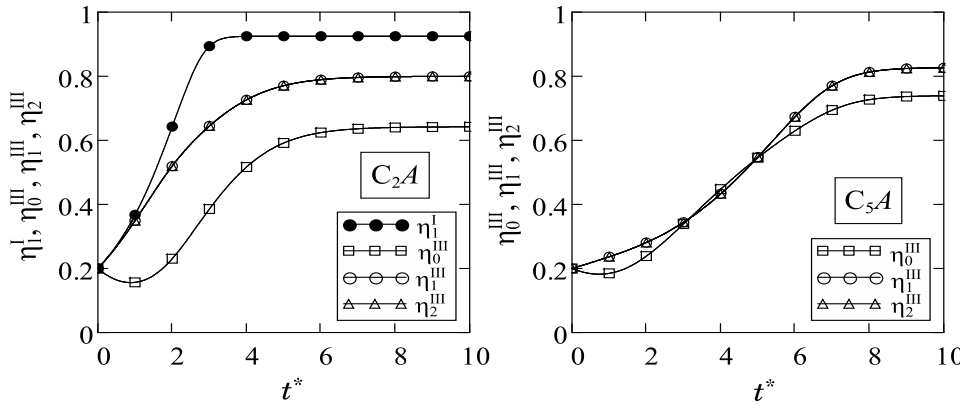


Рис. 14. Кінетика часової, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^K)t$, релаксації параметрів далекого порядку графенових (над)структур заміщення за певних значень (зведеної) температури $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^K)| = 0,14$ і параметрів взаємодій атомів $\lambda_2(0)/\lambda_1(\mathbf{k}^K) = 7/12$ ($\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K) < 0$).

ти позитивність температури втрати стійкості неупорядкованим станом щодо виникнення далекого порядку в розподілі втілених атомів ($T_s > 0$ K), як необхідну й достатню умови термодинамічної стабільності.

Для усіх надструктурних типів на рис. 10, 11 побудовано криві часової еволюції параметрів далекого порядку η_σ^{III} (нижній і верхній індекси позначають відповідно їх номер і кількість властиві певній надструктурі), яких одержано із розв’язків мікродифузійних Онсагерових рівнянь типу (2). З’ясовано, що внесок від взаємодій атомів на певній віддалі сприяє чи протидіє 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 вузлових чи міжвузлових віддальх. 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. Конкуренція між собою декількох нееквівалентних впорядкованих розподілів атомів заміщення за певного стехіометричного складу відображається й у кінетичному процесі: немонотонність часової залежності параметрів порядку (рис. 14), спричинена наявністю двох підґратниць у графеновій ґратниці, а точніше, не просто різницею конкуруювальних внутрішньопідґратницевих і міжпідґратницевих енергій змішання взаємодійних атомів, а домінуванням саме останніх у такій конкуренції.

У **п’ятому розділі** розглядається **електронний** (а не дифузійний, як у попередніх розділах) **транспорт**, зокрема, вплив на нього просторових конфігурацій *точкових* дефектів на *графені*. Його електротранспортні властивості розраховувалися на основі нестационарного квантово-механічного моделю Кубо–Грінвуда в прямому просторі, коли електропровідність черпається з часової динаміки хвильового пакету, поширення якого на графеновій площині з плином часу визначається («керується») залежним від часу Шредингеровим рівнянням. 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 графенові шари містили 1,7 мільйонів вузлів, що відповідає площі $\approx 210 \times 210$ нм², а максимальні розміри сягали $\approx 500 \times 500$ нм² (до 10 мільйонів вузлів).

Розрахунок електропровідності починається з формули Кубо–Грінвуда [xxiv]:

$$\sigma = (2\pi\hbar e^2/\Omega)\text{Tr}[\hat{v}_x \delta(E - \hat{H}) \hat{v}_x \delta(E - \hat{H})] \quad (12)$$

де \hat{v}_x є x -компонента оператора швидкості, E — енергія електрона, $-e < 0$ — його заряд, Ω є площа графенового зразка, 2 враховує спінове виродження, а динаміка не-

зв'язаних носіїв заряду в графені описується стандартним p -орбітальним Гамільтоніаном у наближенні сильного зв'язку [xxv]:

$$\hat{H} = -u \sum_{i,i'} c_i^\dagger c_{i'} + \sum_i V_i c_i^\dagger c_i, \quad (13)$$

де $u \cong 2,7$ eV [xxv] є інтеграл перескоку для сусідніх атомів С на віддалі параметра ґратниці $a_0 \cong 1,42$ Å [xxv], c_i^\dagger (c_i) є оператор народження (знищення), що діє на (квази)-частинку-носії заряду у вузлі i , V_i є потенціал розсіювання на дефекті у вузлі i , сумування відбувається по всіх сусідніх вузлах i, i' Середній квадрат розширення хвильового пакету (розташованого в момент часу $t = 0$ в центрі площини графену) вздовж вісі x з енергією E визначимо як: $\langle \Delta \hat{X}^2(E, t) \rangle = \langle [\hat{X}(t) - \hat{X}(0)]^2 \rangle$, де $\hat{X}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}(t)$ є оператор положення в Гайзенберговому представленні, $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ — оператор часової еволюції. Тоді з математичних перетворень випливає вираз (Айнштайнове співвідношення) для x -компоненти тензора питомої електропровідності [xxiv]:

$$\sigma_{xx}(E) = e^2 \tilde{\rho}(E) \lim_{t \rightarrow \infty} D_{xx}(E, t), \quad (14)$$

де $\tilde{\rho}(E) = \rho/\Omega = \Omega^{-1} \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]$ є густина (електронних) станів (DOS) на одиницю площі (й на один спин), а (дифузійність) $D_{xx}(E, t)$ визначається через $\Delta \hat{X}^2(E, t)$:

$$D_{xx}(E, t) \propto \langle \Delta \hat{X}^2(E, t) \rangle / t = (1/t) \{ \text{Tr}[(\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^2 \delta(E - \hat{H})] / \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})] \}. \quad (15)$$

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, який і розглядається в дисертації, де для скорочення запису індекси біля тензорів σ і D опускаються та приймаються позначення $\sigma_{xx} \equiv \sigma$ і $D_{xx} \equiv D$. У дифузійному режимі $D(E, t)$ набуває свого максимального значення, сягає насичення і стає незалежним від часу. Тому після заміни в (14) $\lim_{t \rightarrow \infty} D(E, t) \rightarrow D_{\max}(E)$ напівкласичний вираз для електропровідності набуває вигляду:

$$\sigma(E) = e^2 \tilde{\rho}(E) D_{\max}(E). \quad (16)$$

Комбінуючи $\sigma(E)$ і густину носіїв заряду (електронів) $n_e(E) = \int_{-\infty}^E \tilde{\rho}(E) dE - n_{\text{ions}}$, де $n_{\text{ions}} = 3,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ — густина позитивних йонів, які компенсують негативний заряд електронів провідності, одержуємо міряну в більшості експериментів залежність $\sigma = \sigma(n_e)$.

У дисертаційній роботі розрахунки проводилися за різних розсіювальних потенціалів: слабкого і сильного, короткосяжного і далекосяжного (Гауссового, Кулонового, δ -подібного та ін.). Дельта-подібний потенціал, $V_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}} V_j \delta_{ij}$ (слабкий, $V_j = |V_0| \lesssim u$, і сильний, $|V_0| \gg u$), придатний для моделювання нейтральних (ад)атомів. А заряджені йони на графені чи поверхні діелектричного підложжя в літературі часто моделюють Гауссовим потенціалом, $V_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}} U_j \exp[|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2 / (2\xi^2)]$, де N_{imp} визначає число домішкових (ад)атомів, \mathbf{R}_i (\mathbf{R}_j) — радіус-вектор вузла i (j), ξ — ефективний радіус дії потенціалу (ефективна довжина екранування), а висота потенціалу U_j рівнорозподілена в інтервалі $[-\Delta, \Delta]$ або $[0, \Delta]$, якщо вона відповідно знакозмінна або знакостала з максимальним значенням Δ . Варіюючи ефективний радіус ξ , можна поширювати його дію на всю графенову площину, вважаючи його далекочинним. Проте, фітування Гауссовим і Кулоновим потенціалами точок розсіювальних потенціалів, розрахованих з перших принципів для домішкових (ад)атомів Нітрогену та Калію, свідчить, що ці потенціали не найліпше пасують для опису розсіювання на них. Тому в розрахунках для допувальних атомів N і K користалися потенціалами, задіяними з *ab initio* розрахунків [xxvi], які до-

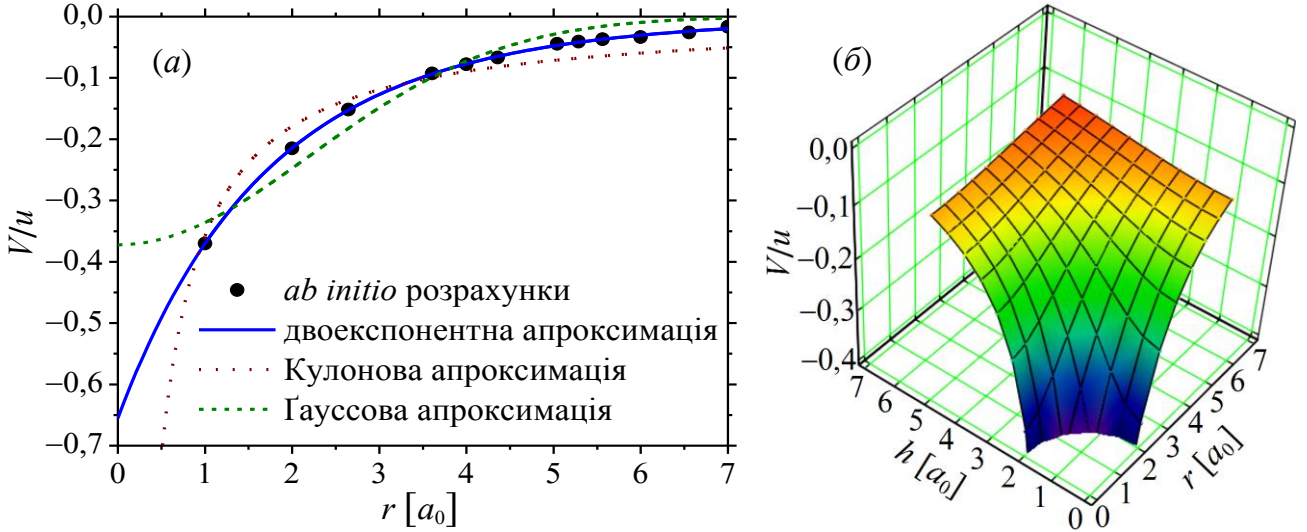


Рис. 15. Розсіювальний потенціал для адатомів Калію у графені на фіксованій висоті адсорбції $h = 2,4 \text{ Å}$ (а) та на різних висотах h (б). *Ab initio* розрахунки (●) заподіяні з [xxvi] й апроксимовані різними функціями: Гауссовою ($V = U \exp[-r^2/(2\xi^2)]$) з припасувальними параметрами $U = -0,37u$ і $\xi = 2,21a_0$, Кулоною ($V = Q/r$ з $Q = -0,36ua_0$), та двоекспонентною ($V = U_1 \exp(-r^2/\xi_1) + U_2 \exp(-r^2/\xi_2)$ з $U_1 = -0,45u$, $\xi_1 = 1,47a_0$, $U_2 = -0,2u$, $\xi_2 = 2,73a_0$).

бре згладжуються навіть двоекспонентною функцією (рис. 15, а), чим (за потреби) можна користатися для прискорення розрахунків. У випадку комплексних дефектів, атоми заміщення + вакансії, останні моделювалася як вільні (незайняті) вузли ґратниці, тобто нульовими інтегралами перескоків. Перетворюючи потенціал $V = V(r)$ у його залежність від віддалі безпосередньо до адатома, $V = V(l)$, де $l^2 = r^2 + h^2$ (рис. 2), маємо його залежність від двох змінних, $V = V(r, h)$, що й представлено на рис. 15, б.

Розсіяння електронів на точкових дефектах розглядалося для трьох можливих випадків їх взаємного розташування: випадкового (рис. 16, а), корельованого (рис. 16, б) і впорядкованого (рис. 16, в, г). У першому («тривіальному») випадку сумування в V_i проводиться по випадковим чином розподілених дефектах (домішках). У другому випадку (кореляції) вводиться парна функція розподілу $P(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \equiv P(r)$: $P(r) = 0$ ($r < r_0$) або $P(r) = 1$ ($r \geq r_0$), 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. Для випадкових (некорельованих) дефектів $r_0 = 0$. Максимальна кореляційна довжина $r_{0\max}$ залежить від концентрації дефектів і зайнятих ними позицій. У розрахунках для кореляції береться максимальний радіус кореляції $r_0 = r_{0\max}$. У випадку впорядкування розглядаються надструктури, утворювані (ад)атомами домішки. Впорядковані домішкові адатоми проявляють себе як надструктури заміщення чи втілення залежно від типу окупованих ними вузлів адсорбції (рис. 2).

На відміну від випадкового і корельованого розподілів атомів N, коли відносно

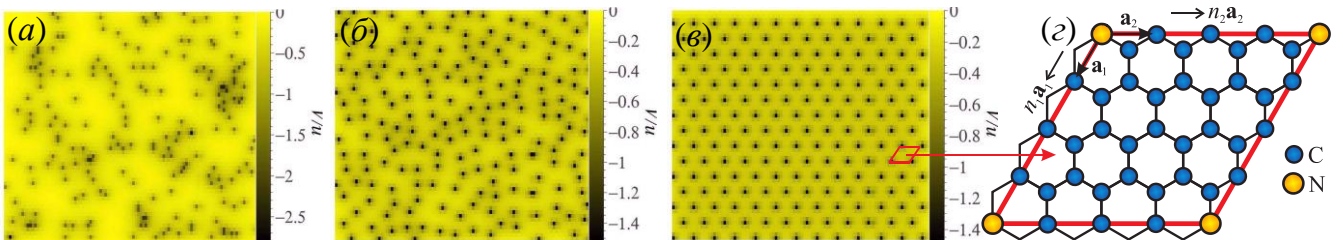


Рис. 16. Розподіл сумарного розсіювального потенціалу у графені з $n_N = 3,125\%$ випадкових (а), корельованих (б) і впорядкованих (в, г) атомів заміщення Нітрогену. Впорядковані атоми N (в) утворюють надструктуру з одним N-атомом у примітивній елементарній комірці (г).

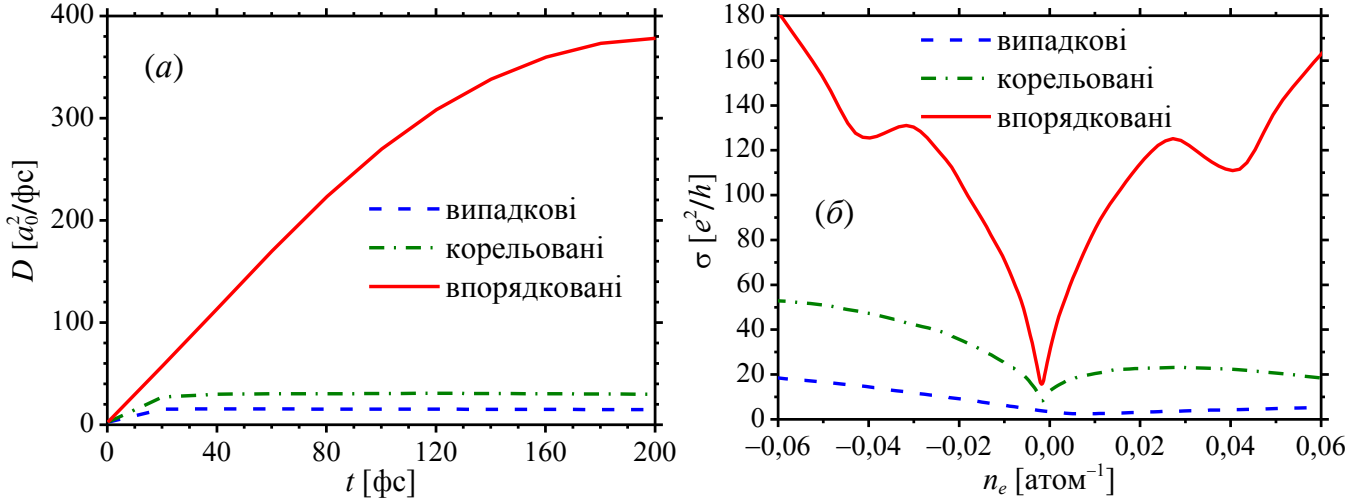


Рис. 17. Часова еволюція дифузійності при $E = 0,2u$ (а) і провідність vs. густини електронів (б) у графені з 3,125% випадкових, корельованих і впорядкованих атомів заміщення N.

швидко досягається дифузійний режим, у випадку впорядкування система достатньо тривалий час перебуває у квазибалістичному режимі рис. 17, а). Квазибалістична поведінка $D(t)$ свідчить про дуже слабке розсіяння електронів. За неможливості дифузійного режиму, в принципі, неможливо визначити σ (14). Втім, σ оцінюється з використанням максимального $\max D(t)$, коли квазибалістичний режим замінюється квазидифузійним із майже насиченим коефіцієнтом $D(t)$ (рис. 17, а). Корельовані та впорядковані атоми N у графені підвищують його провідність відповідно у декілька ($\cong 3-6$) та десятки ($\cong 20-30$) разів у порівнянні з їх випадковими розподілами (рис. 17, б).

Як експериментально виявлені конфігурації Нітрогенових дефектів у графені (рис. 1) впливають на електронний транспорт в ньому? Обчислення σ для наведених на рис. 1 N-конфігурацій виявило (рис. 18), що залежність $\sigma = \sigma(n_e)$ може бути лінійною, сублінійною чи надлінійною залежно від відносних концентрацій N і вакансій, їх конфігурацій і типу носіїв (електронів чи дірок). Для (найпоширеніших) графітоподібних дефектів (без вакансій), наявність парних (подвійних) дефектів понижуює провідність у порівнянні з випадком їх одиночного заміщення атомів C (рис. 18, а). А наявність вакансій у комплексних дефектах пригнічує відмінність в електронній та дірковій провідностях (рис. 18, б), що було виявлено за відсутності вакансій, як результат різного впливу знакосталого (від'ємного) розсіювального потенціалу на електрони та дірки.

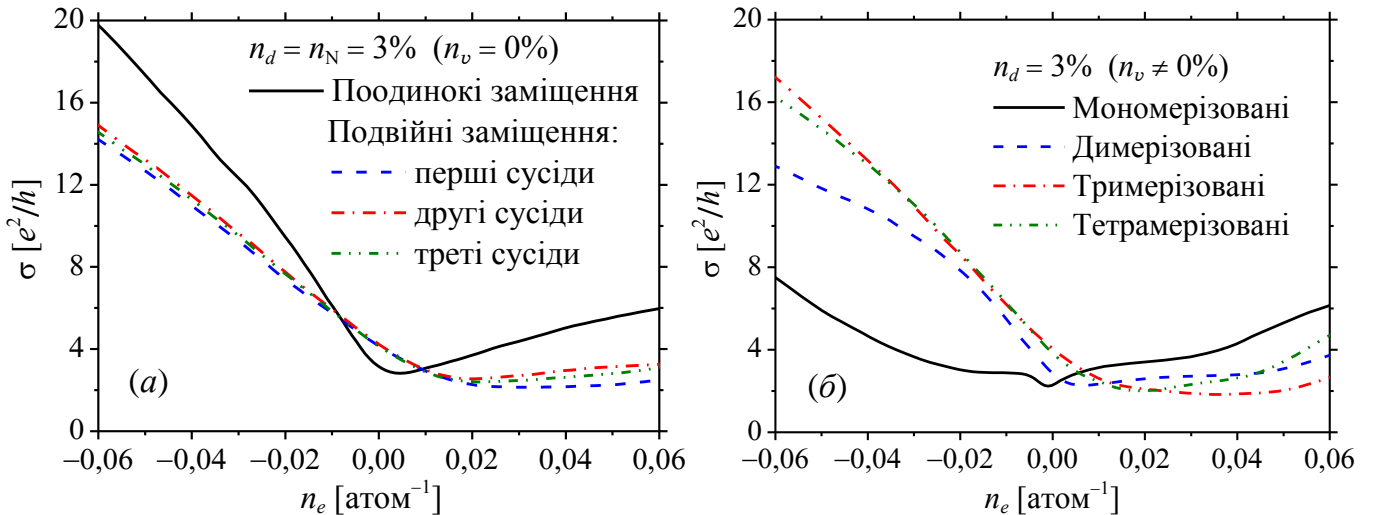


Рис. 18. Залежність електропровідності від густини електронів у графені з $n_d = 3\%$ Нітрогенових графітових (а) і піридинових (б) дефектів (див. рис. 1).

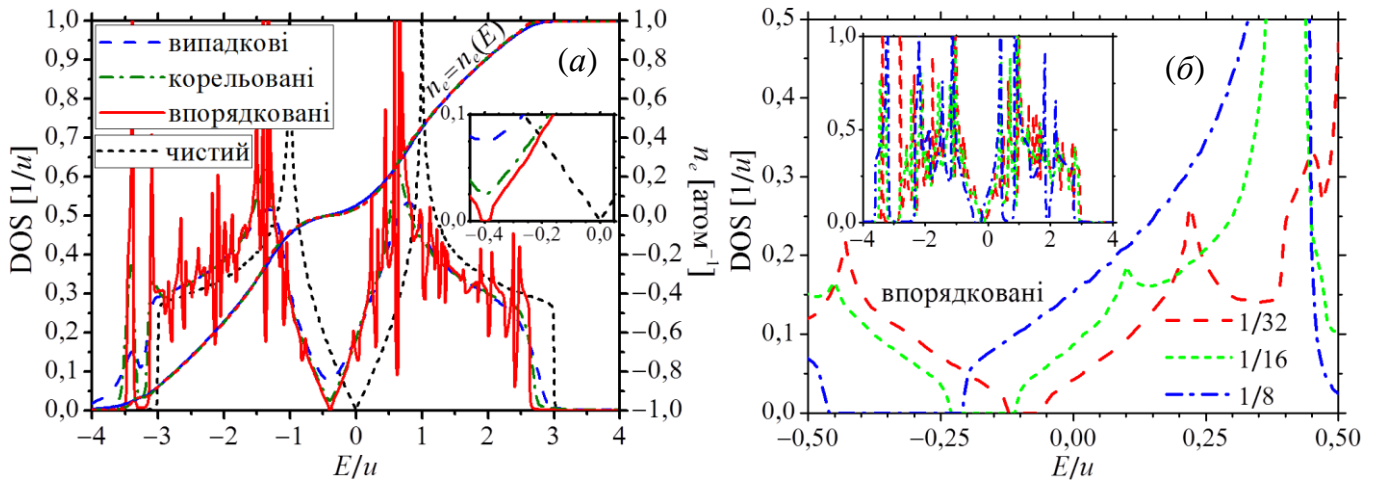


Рис. 19. Густина електронних станів (DOS) графену із 3,125% випадкових, корельованих і впорядкованих атомів заміщення N (а) та з різними вмістами (стехіометріями) впорядкованих розсіювачів, змодельованих сильно короткосяжним Гауссовим потенціалом (б).

У відмінну від графену без домішок та за їх випадкового розподілу в ній, при їх упорядкуванні за короткосяжного потенціалу на густині електронних станів виникають дискретні енергетичні піки (рис. 19, а), які розширюються зі збільшенням вмісту домішок і є наслідком строгої періодичності потенціалу. У випадку упорядкування 3,125% Нітрогену відкривається неширока (30 меВ) заборонена зона (вставка на рис. 19, а). Втім щілина істотно ширшає за потенціалу з дуже малим радіусом дії, наприклад, якщо скористатися Гауссіаном з $\xi < a_0$ (рис. 19, б). Заборонена зона в енергетичному спектрі відкривається лише для тих впорядкованих 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 стану (завдяки впорядкованому розташуванню таких дефектів переважно лише в одній підґратниці).

Про суттєве поліпшення електропровідності графену завдяки кореляції й упорядкуванню домішкових адатомів переконливо свідчать й графіки, наведені на рис. 20 для випадку допування графену адатомами Калію. Графіки на рис. 20 демонструють як три типи адсорбційних вузлів на рис. 2 впливають на провідність у кожному з трьох випадків розподілу адатомів: випадковому, корельованому й упорядкованому. Якщо адатоми розміщені випадково по адсорбційних вузлах, то електропровідність залежить від типу останніх (рис. 20, а). Якщо адатоми корельовані, то провідність залежить від того як вони себе проявляють: як атоми втілення, вузли *H*- і *B*-типу, чи заміщення, вузли *T*-типу (рис. 20, б). Якщо ж адатоми утворюють впорядковані структури (з однако-

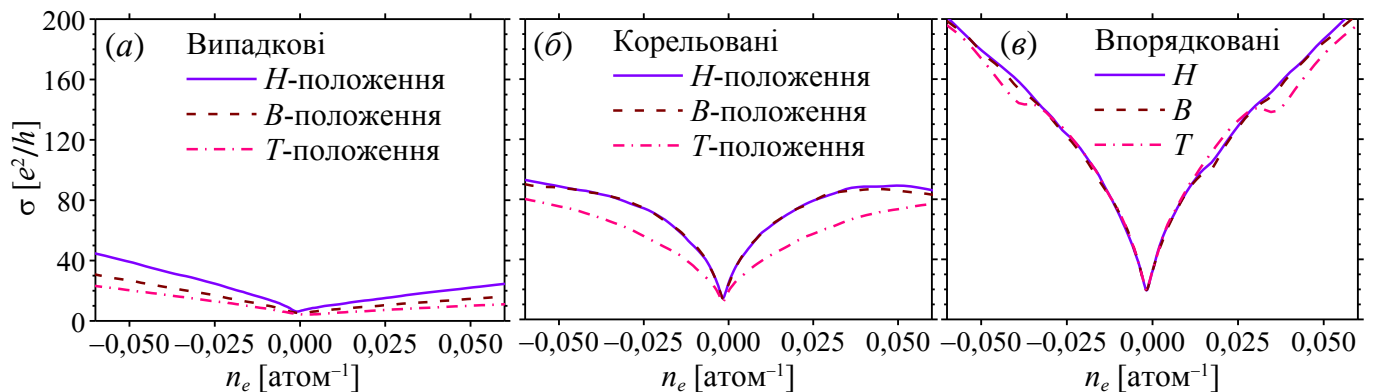


Рис. 20. Провідність як функція електронної густини у графені з $n_K = 1/32 = 3,125\%$ випадкових (а), корельованих (б) і впорядкованих (в) адатомів К у двузлах *H*-, *B*- і *T*-типу (рис. 2).

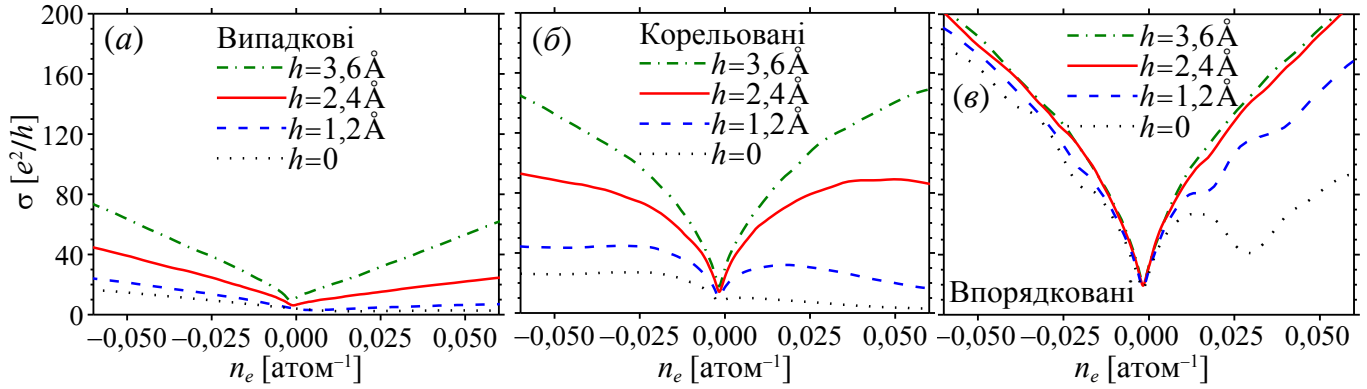


Рис. 21. Електронно-концентраційно-залежна провідність графену за різних адсорбційних висот $h \in [0, 3,6] \text{ \AA}$ 3,125% адатомів Калію, розподілених над центрами щільників графенової ґратниці випадково (а), корельовано (б) чи впорядковано (в).

вим періодом), то провідність практично не залежить від типу адсорбційних вузлів, особливо за (реалістичних) низьких густин носіїв заряду (рис. 20, в).

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 за літературними даними адсорбційна висота h змінюється в інтервалі 2–3 Å, задля модельної розрахункової завершеності h варіювалося в широкому інтервалі значень (аж до $h = 3,6 \text{ \AA}$), включаючи екзотичний випадок $h = 0$, за якого К-адатоми є атомами втілення. На рисунку 21 представлено електронно-концентраційні залежності провідності для різних розподілів і висот над графеновою площиною адатомів Калію, які містяться у найбільш енергетично вигідних (стабільних) адсорбційних вузлах H -типу. За невпорядкованих (випадкових або корельованих) адатомів на малих (порівнянних з параметром ґратниці) висотах над графеном-адсорбентом його електропровідність σ приблизно лінійно залежить від висоти їх ад-

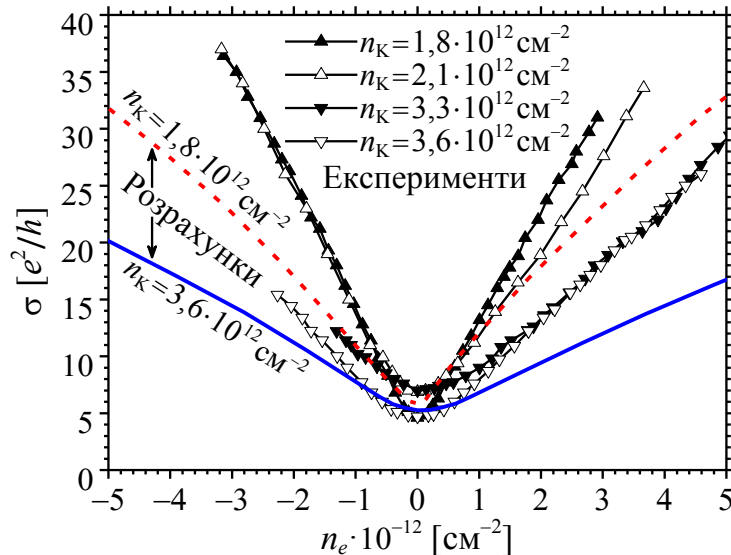


Рис. 22. Залежності експериментальної і розрахованої електропровідностей від реалістичної електронної густини за типових експериментально спостережених вмістів адатомів К. Експериментальні дані \blacktriangle [xxvii], Δ [xi], \blacktriangledown [xi], ∇ [xxvii] відповідають $n_K = 0,047\%$, $0,055\%$, $0,086\%$ і $0,094\%$ відповідно. Розраховані суцільна і пунктирна криві відповідають $n_K = 0,047\%$ і $0,094\%$ відповідно.

сорбції h : $\sigma(h) = \sigma(0) + O(h)$, де $O(h)$ є нотація « O великого від h ». Натомість за впорядкованих адатомів σ практично не залежить від висоти розташування шару-адсорбату (принаймні, за реалістичних значень ($\leq 0,01 \text{ атом}^{-1}$) густини вільних електронів).

Особливості чисельно одержаних у п'ятому розділі залежностей електропровідності від концентрації носіїв заряду, $\sigma = \sigma(n_e)$, узгоджуються з експериментальними і теоретичними результатами [xi–xiii, xxvii] для допованого (зокрема, N або K) графену (див. рис. 22). Залежності $\sigma = \sigma(n_e)$ мають характерні особливості: (а) при допованні електропровідність спадає, а її залежність від густини носіїв заряду (контрольованої напругою на затворі $V_g \propto n_e$) є лінійною (сублінійною) за

вищої (нижчої) концентрації атомів домішки; (б) наявна електронно-діркова асиметрія в провідності 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 через збільшення висоти шару-адсорбату над графеном-адсорбентом); (в) мінімум електропровідності $\sigma_{\min} \approx 4e^2/h$ (див. рис. 22) 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 електронно-концентраційно-залежна провідність помітно зростає і позбувається лінійності, набуваючи сублінійності (аж до повного її насичення за високих електронних густин). Експериментальна та розраховані електропровідності за типових густин електронів і домішкових атомів K у графені наведено на рис. 22. Обидві (експериментальні й розраховані) залежності $\sigma = \sigma(n_e)$ на рис. 22 демонструють лінійну (чи квазілінійну) поведінку, втім різняться кількісно. Останнє можна пов'язати із внеском квазілокалізаційних ефектів через недостатньо великий розмір шару графену для досягнення стабільного довготривалого дифузійного режиму при поширенні хвильового пакету.

Останній шостий розділ присвячено впливу орієнтаційної кореляції лінійних дефектів на електронний транспорт у графені, включаючи випадок одночасної наявності в ній *обох* ($0D + 1D$) типів дефектів. Розглядаючи лінійні дефекти як лінії реконструйованих точкових дефектів, $1D$ -дефект моделюється як точкові дефекти, орієнтовані вздовж фіксованого напрямку в щільниковій ґратниці. Розсіяння на заряджених лінійних дефектах описувалось одержаним у наближенні Томаса–Фермі однойменним ефективним потенціалом, вираженим через інтегральні синус і косинус:

$$V_{ij}(x_{ij}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{lines}}} U_j \left[-\cos(q_{\text{TF}} x_{ij}) \text{Ci}(q_{\text{TF}} x_{ij}) + \sin(q_{\text{TF}} x_{ij}) \left(\pi/2 - \text{Si}(q_{\text{TF}} x_{ij}) \right) \right], \quad (17)$$

де x_{ij} визначає віддаль між вузлом i та лінією j , хвильове число Томаса–Фермі $q_{\text{TF}} = e^2 k_F / (\pi \epsilon_0 \epsilon_r \hbar v_F)$ визначається електронною Ферміовою швидкістю $v_F = 3ua_0/(2\hbar)$ і Ферміовим хвильовим числом (імпульсом) $|k_F| = (\pi|n_e|)^{1/2}$, пов'язаним з густиною носіїв заряду (електронів), контрольованою напругою на затворі. При знакозмінному потенціалі ($V \geq 0$) лінійні дефекти заряджені позитивно і негативно, а при знакосталому

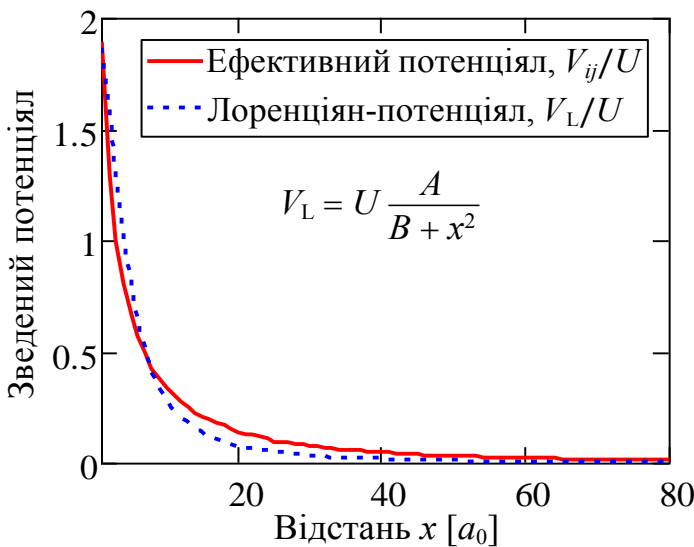


Рис. 23. Потенціал Томаса–Фермі (17) з $q_{\text{TF}} a_0 \approx 0,1$, апроксимований Лоренціаном з припасувальними параметрами $A = 33,57$ і $B = 16,96$.

($V > 0$ або $V < 0$) — лише позитивно чи негативно. У першому випадку потенціальна висота рівнорозподілена на ділянці $U \in [-\Delta, \Delta]$, а в другому — в інтервалі $U \in [0, \Delta]$, де максимальна потенціальна висота $\Delta = 0,25u = 0,627$ еВ черпається з експериментів [xxviii, xxix]. Потенціал Томаса–Фермі (17) добре згладжується далекосяжним Лоренціаном, як показано на рис. 23.

Моделюючи лінійні дефекти далекосяжним розсіювальним потенціалом (17), його розподіл фактично візуалізує положення (заряджених) ліній у графені (рис. 24). Для опису орієнтаційної кореляції лінійних дефектів, тобто виді-

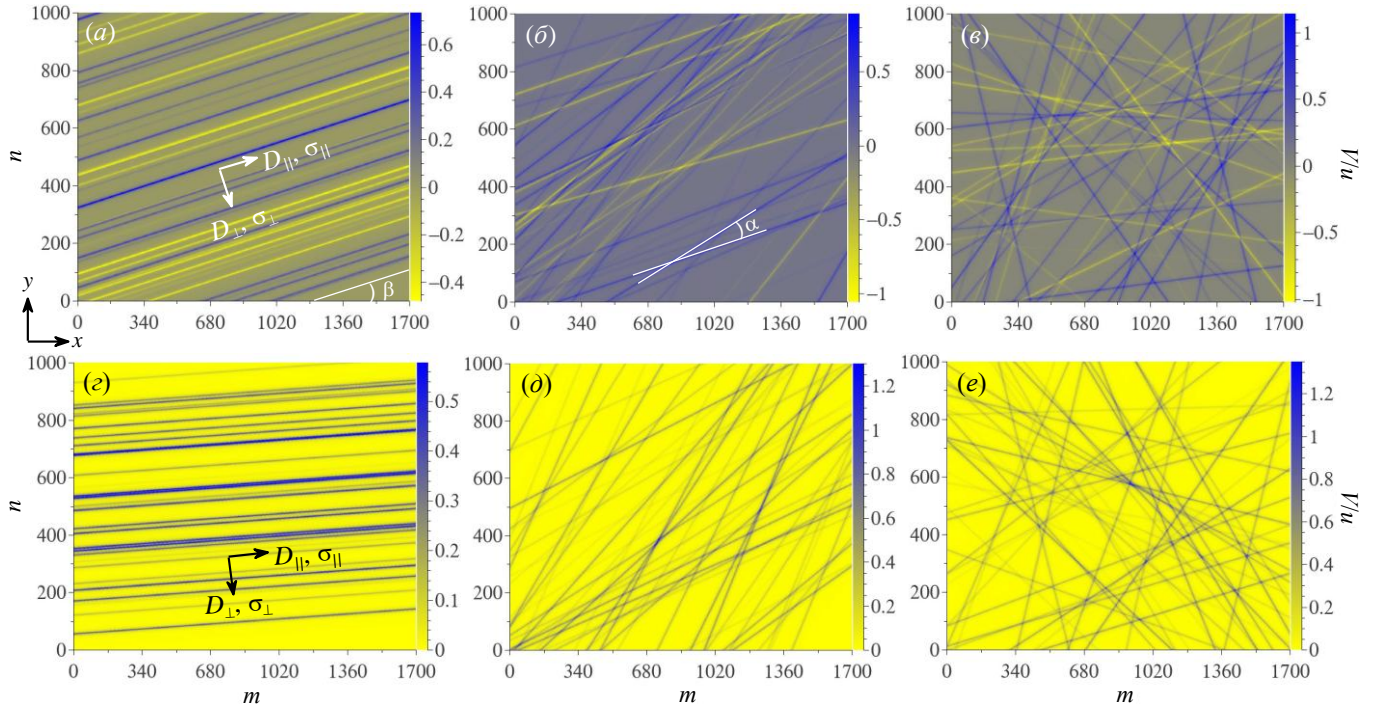


Рис. 24. Сумарні розподіли знакозмінного ($V \geq 0$) (а–в) і знакосталого ($V > 0$) (з–е) розсіювальних потенціалів (17) у графені, що містить 50 орієнтаційно корельованих лінійних дефектів з різними кутами кореляції α_{\max} : 0° (а, з), 45° (б, д) і 90° (в, е). Кути $\alpha_{\max} = 0^\circ$ і $\alpha_{\max} = 90^\circ$ відповідають випадкам паралельності і випадковості в розподілі й орієнтації ліній.

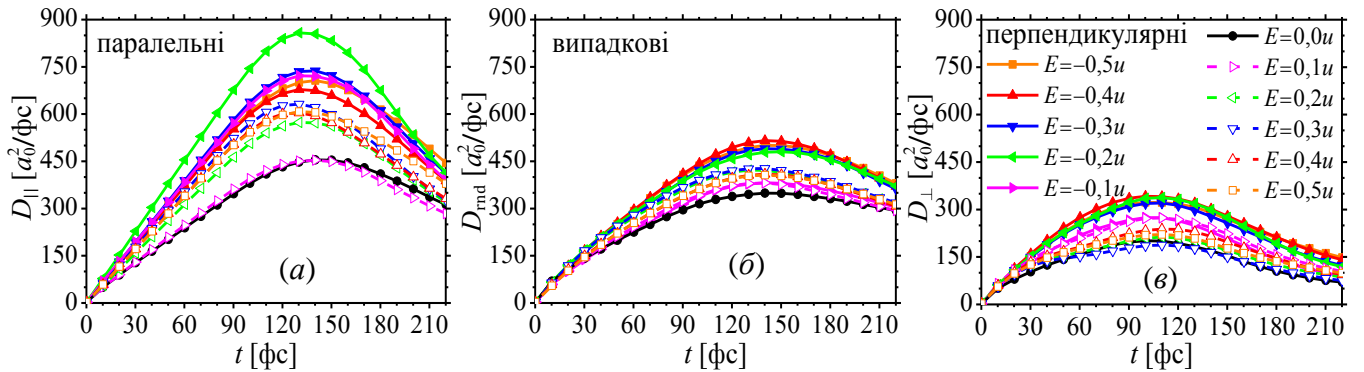


Рис. 25. Кінетика електронних дифузійностей $D(E, t)$ для $E \in [-u/2, u/2]$ у графені з 50 лінійними дефектами, які моделюються розсіювальним потенціалом (17) і є (а) паралельні ($D_{||}$), (б) випадкові (D_{rnd}) чи (в) перпендикулярні (D_{\perp}) до напрямку (x) електронного транспорту.

леного (домінуючого) напрямку в їх розташуванні, вводився кореляційний кут α_{\max} — максимально можливий кут між будь-якими двома лініями. Якщо $\alpha_{\max} = 0$, то лінії паралельні, якщо $\alpha_{\max} = 90^\circ$, то вони повністю випадкові (рис. 24). Максимальне значення в часовій еволюції транспортного коефіцієнту дифузійності вздовж протяжних дефектів суттєво перевищує його значення в перпендикулярному до них напрямку (рис. 25). Це явний натяк на анізотропію і в електропровідності.

Справді, за обох ($V \geq 0$ і $V > 0$) розсіювальних потенціалів зменшення кореляційного кута призводить до збільшення електропровідності в рази (рис. 26). У випадку паралельних ліній заряду провідність вздовж них, $\sigma_{||}$, істотно переважає σ_{\perp} впоперек них за обох потенціалів: з рис. 26 $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ сягає 3,5. Відносне ж збільшення провідності вздовж паралельних ліній у порівнянні з провідністю за випадкового їх розподілу перевищує (за модулем) відносне зменшення провідності поперек паралельних ліній у порівнянні з провідністю за того ж випадкового розподілу ліній (рис. 27, а).

Саме тому у випадку багатьох різних переважних напрямків в орієнтаційній коре-

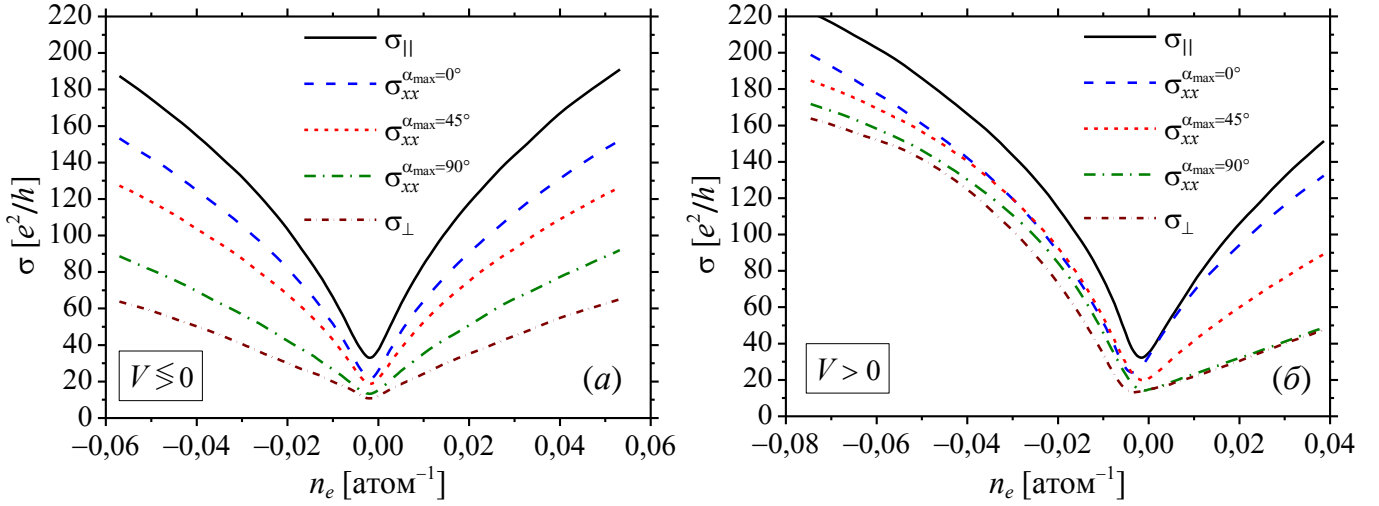


Рис. 26. Електронно-концентраційні залежності провідностей $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}}$ за знакозмінного ($V \leq 0$) (а) та знакосталого ($V > 0$) (б) розсіювальних потенціалів і різних конфігурацій 50 лінійних дефектів у графені, де $\sigma_{||}$ і σ_{\perp} — провідності у паралельному і перпендикулярному до паралельних ліній напрямках. Кожну криву усереднено по 50 різних реалізаціях дефектів з різними віддаленнями між лініями та різними переважними орієнтаціями в кожній реалізації.

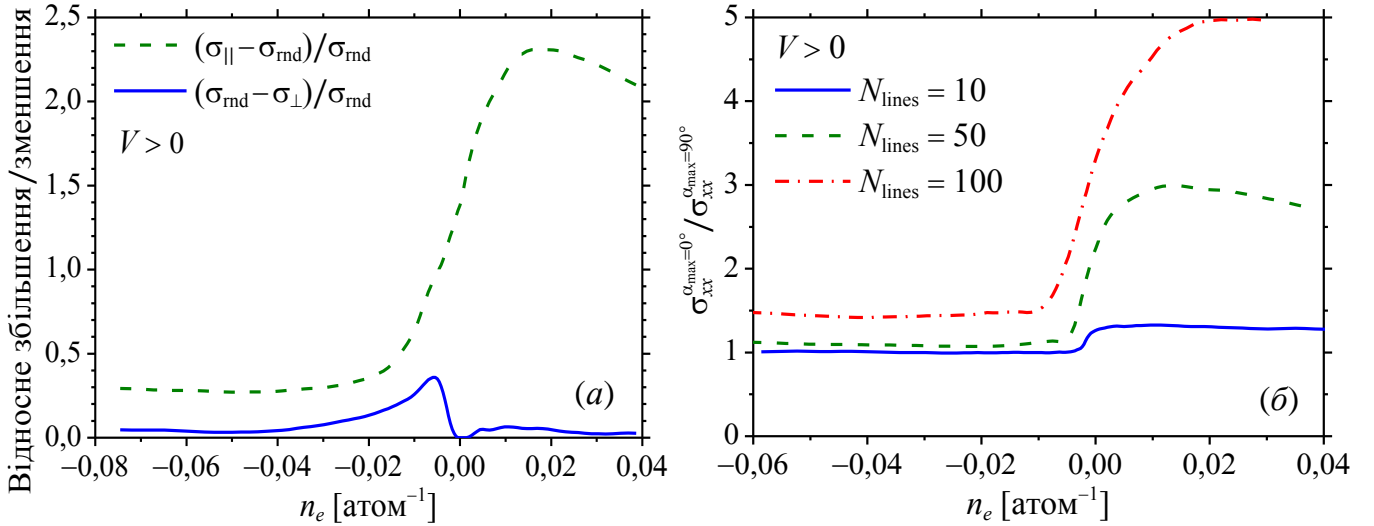


Рис. 27. Відношення $(\sigma_{||} - \sigma_{\text{rnd}})/\sigma_{\text{rnd}}$ і $(\sigma_{\text{rnd}} - \sigma_{\perp})/\sigma_{\text{rnd}}$, що відображають відносні збільшення (зменшення) провідності в паралельному (перпендикулярному) до 50 паралельних ліній напрямку порівняно з провідністю $\sigma_{\text{rnd}} = \sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$ вздовж вісі x за такого ж числа випадкових ліній (а), та приріст електропровідності (в термінах $\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=0^\circ}/\sigma_{xx}^{\alpha_{\max}=90^\circ}$) завдяки орієнтаційній кореляції 10, 50 і 100 1D-дефектів (б) за знакосталого ($V > 0$) потенціалу розсіяння.

ляції лінійних дефектів (випадок $\alpha_{\max} = 0$ на рис. 26) електропровідність, усереднена по усіх їх конфігураціях, вища аніж провідність за тієї ж концентрації випадково розподілених таких дефектів (випадок $\alpha_{\max} = 90^\circ$). Причому цей ефект підвищення електропровідності є значнішим за умови більшої кількості корельованих 1D-дефектів. Наприклад, за знакосталого потенціалу провідність поліпшується в 3 рази при 50-ти лініях і в 5 раз при 100 лініях (рис. 27, б). Підвищення провідності та її асиметрію відносно Діракової точки за знакосталого потенціалу підтверджено експериментальними мірваннями у полікристалічному й епітаксіальному графені [xxx, xxxi]. Очевидно, що анізотропія обумовлена істотно слабшим розсіянням вздовж протяжних дефектів порівняно з поперечним напрямком.

Випадок наявності в графенових шарах обох (точкових і лінійних) дефектів (рис. 28) є, напевне, найреалістичнішим. До того ж, за такого випадку можна очіку-

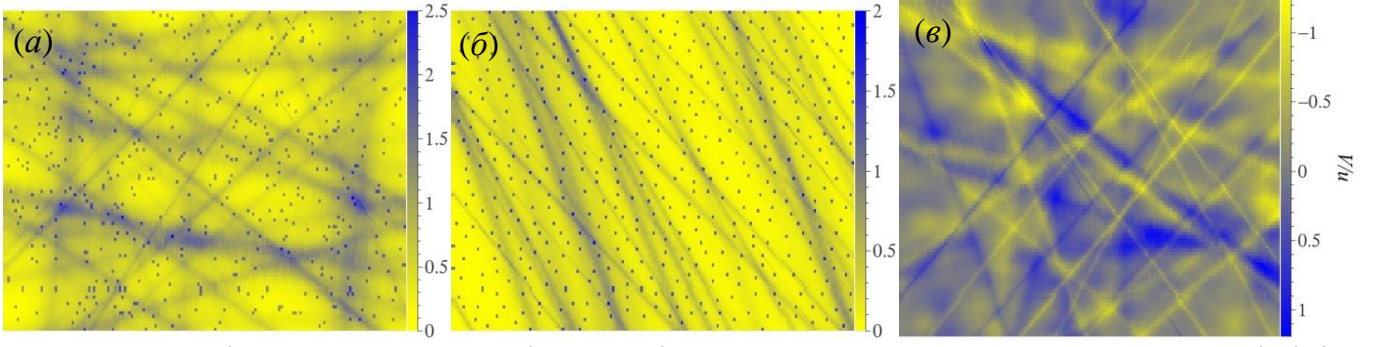


Рис. 28. Розподіл сумарного потенціалу розсіювання за одночасної наявності точкових і лінійних розсіювачів у графені (*а–в*), які розподілені випадково (*а, в*) або корельовано (*б*), причому точкові розсіювачі короткочинні (*а, б*) або далекочинні (*в*), а лінійні — повсюди далекочинні.

вати більшого ефекту від просторових взаємних конфігурацій обох типів розсіювачів у графені, а тому з'являється більше можливостей для цілеспрямованого впливу на його електротранспортні властивості.

Поведінка електропровідності за наявності $0D$ і $1D$ розсіювачів у графені (див. рис. 29) визначається співвідношенням розсіювальних потенціалів (і параметрів, що входять до їх виразів), якими їх моделюють (звісно, окрім відносного вмісту кожного типу дефектів). Проаналізувавши криві електронно-концентраційної залежності

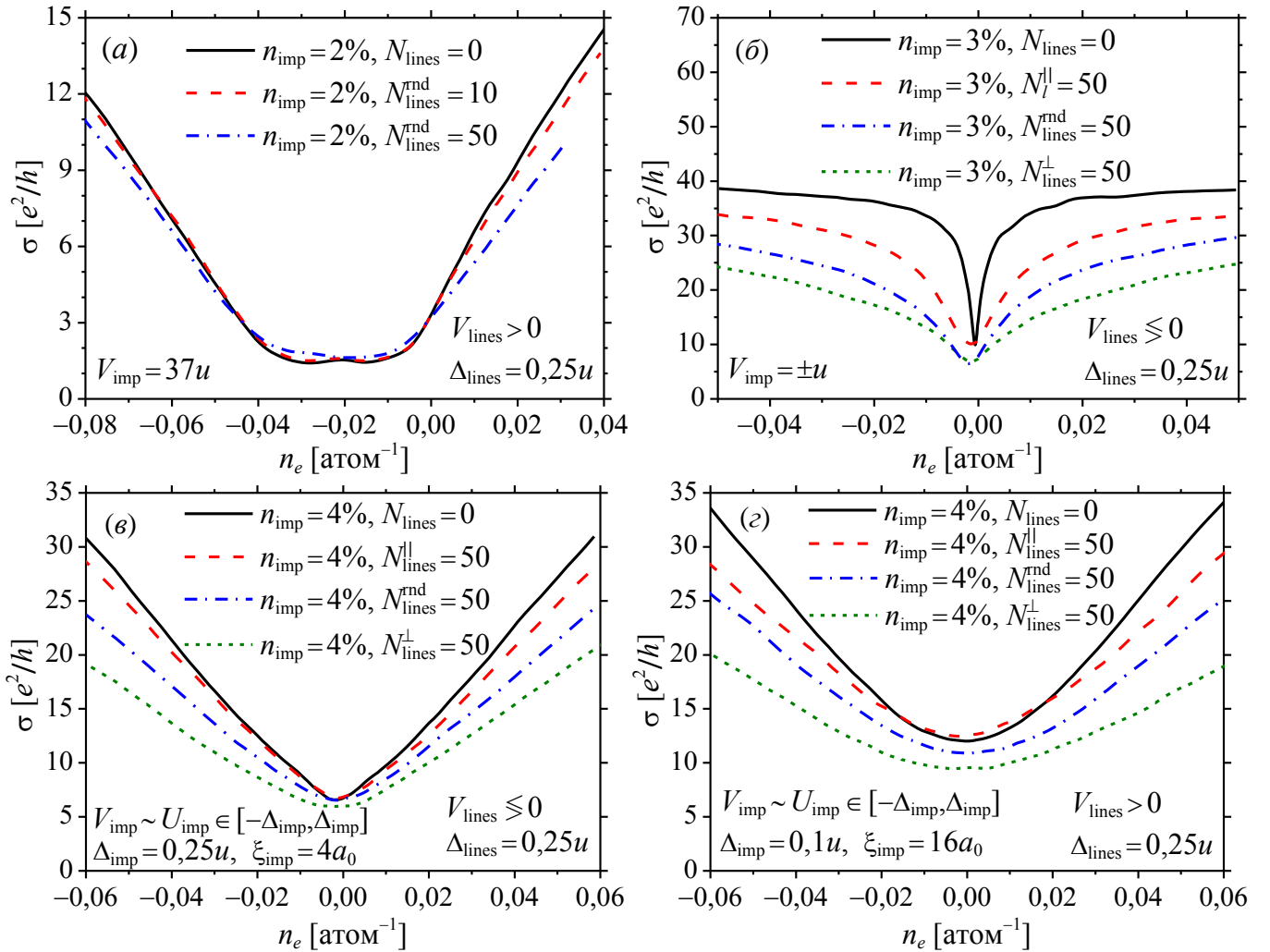


Рис. 29. Електропровідність як функція концентрації носіїв заряду в графені з одночасною наявністю лінійних і точкових дефектів. Останні моделюються сильним короткосяжним знакосталим (*а*), слабким короткосяжним знакозмінним (*б*) та Гауссіяновими розсіювальними потенціалами (*в, г*) з різними ефективними радіусами дії ξ і амплітудами.

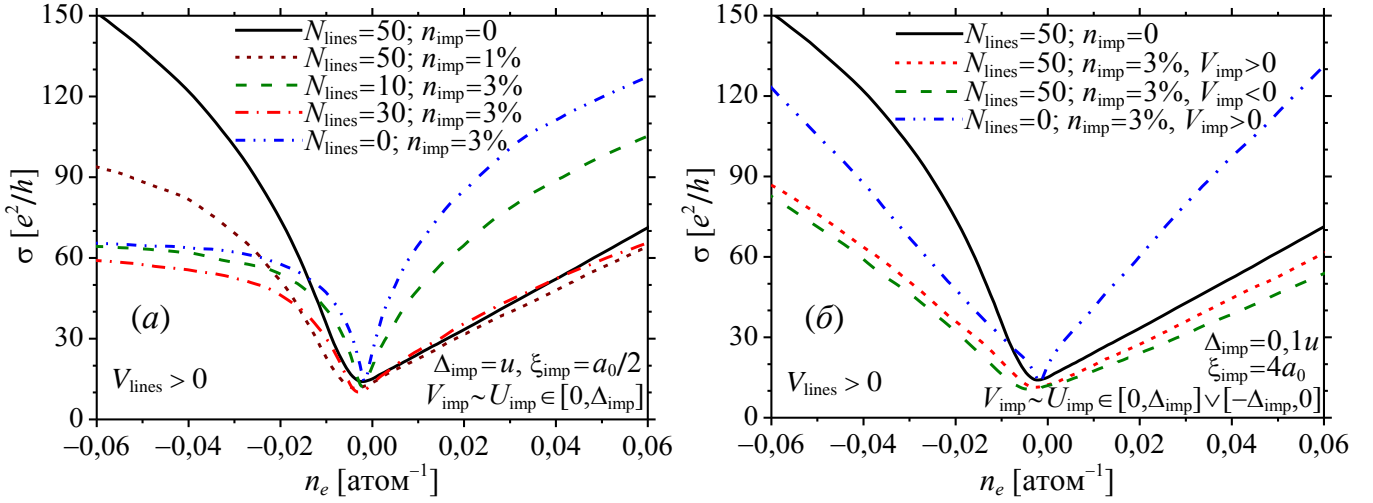


Рис. 30. Електронно-концентраційно-залежна провідність графену з точковими короткочинними (а) або далекочинними (б) та лінійними далекочинними дефектами (а, б), описаними різними потенціалами розсіювання: $1D$ -розсіювачі змодельовано потенціалом (17), а $0D$ -розсіювачі — Гауссіаном з ефективним радіусом дії $\xi_{\text{imp}} = 0,5a_0$ (а) або $\xi_{\text{imp}} = 4a_0$ (б).

провідності на рис. 29, можна стверджувати наступне. 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. 29, а, в, г). Натомість за інших потенціалів розсіювання доміантним стає внесок лінійних дефектів, що призводить до сублінійності провідності (рис. 29, б).

За потенціалу розсіювання одного знаку точкові і лінійні дефекти призводять до протилежної електронно-діркової асиметрії відносно нульової напруги (рис. 30). Така їх «конкуренція» може пригнічувати та навіть повністю нівелювати відмінність в електронній та дірковій провідностях, що має місце за наявності дефектів лише одного типу. Натомість за різних знаків потенціалів розсіювання точкових і лінійних дефектів зазначена асиметрія стає ще більш промовистою.

У двох **додатках** наведено теорфізичні деталі методології та алгоритму чисельних розрахунків електропровідності: (А) метода поліномів Чебишова для високоточного чисельного розв'язування Шредингерового рівняння, розрахунок перших діагональних елементів Грінових функцій за допомогою обривання неперервного (ланцюгового) дробу та процедури тридіагоналізації Гамільтоніанової матриці, усереднення по реалізаціях конфігурацій дефектів, вибір початкових розмірів хвильового пакета та розмірів обчислюваного графенового зразка; (Б) виведення виразу для ефективного потенціалу, створюваного нескінченною зарядженою лінією, у наближенні Томаса–Фермі та обґрунтування самоузгодженості розрахунків електропровідності.

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 неоднозначності 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 α_2 -фази та невпорядкованої α -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- 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) координатних 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.

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 у 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 порядку є істотною (й не нехтується), то зі зміною тиску змінюється не лише температура переходу лад–безлад, а й стрибок параметра 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, уможливлується 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, задля 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 вуглецевими. 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 підгратниць у графеновій гратниці, а точніше, не просто різницею конкуруювальних внутрішньопідгратницевих і міжпідгратницевих 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 гратниці. 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) віддальх. 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.

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 пакету (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.

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 уможливлюють 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 короткодіючими. 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, слабкого чи сильного знаковмінного розсіювального потенціалу. Натомість за знаковсталого 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 δ -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 взнаки 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 невпорядкованого (випадкового чи корельованого) розподілу адатомів на малих (порівнянних з параметром ґратниці) висотах над графеном-адсорбентом його електропровідність σ *приблизно* лінійно залежить від їх адсорбційної висоти h : $\sigma(h) = \sigma(0) + O(h)$. Та за впорядкованого розподілу адатомів його електропровідність практично не залежить від висоти розташування шару-адсорбату (принаймні, для реалістичних значень ($\leq 0,01$ атом⁻¹) густини вільних електронів).

V. Проілюстровано, що в найбільш реалістичному випадку наявності в графені, окрім точкових дефектів, ще й лінійних (нанобрижів, атомових сходнок 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 превалювальним 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 виразнішою.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ (статті у наукових фахових реферованих виданнях)

1. Tatarenko V. A. Microscopic characteristics of H diffusion and diffuse scattering of radiations in h.c.p.-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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

6. Радченко Т. М. Стопи Fe–Ni за високих тисків і температур: статистична термодинаміка та кінетика атомового порядку типу $L1_2$ або DO_{19} / Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Успехи физики металлов. — 2008. — Т. 9, № 1. — С. 1–170.
7. Statistical-thermodynamic description of the order–disorder transformation of DO_{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.
8. 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.
9. Radchenko T. M. Statistical-thermodynamics and ordering kinetics of DO_{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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Радченко Т. М. Надструктури заміщення в легованій графеновій ґратниці / Т. М. Радченко // Металлофізика и новейшие технологии. — 2008. — Т. 30, № 8. — С. 1021–1026.
14. Радченко Т. М. Вплив тиску на температуру фазового перетворення лад–безлад в надструктурах $L1_2$ - і DO_{19} -типу / Т. М. Радченко // Металлофізика и новейшие технологии. — Т. 30, спецвып. — С. 195–200 (2008).
15. 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.
16. Графенові системи: способи виготовлення й оброблення, структуроутворення та функціональні властивості / І. Ю. Сагалінов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // Успехи физики металлов. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 95–138.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.

21. 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.
22. Енергетика структур заміщення на графеновій основі з домішками атомів Нітрогену чи Бору / І. Ю. Сагаліанов, Ю. І. Прилуцький, T. М. Радченко, В. А. Татаренко // Металлофізика и новейшие технологии. — 2011. — Т. 33, № 12. — С. 1569–1586.
23. 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.
24. Influence of impurity defects on vibrational and electronic structure of graphene / I. Y. Sagaliov, Y. I. Prylutsky, V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko, O. O. Sudaikov, U. Ritter, P. Scharff, F. Le Normand // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. — 2013. — Vol. 44, Nos. 2–3. — P. 183–187.
25. 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.
26. 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.
27. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagaliov, Yu. I. Prylutsky // Physics Letters A. — 2014. — Vol. 378, Nos. 30–31. — P. 2270–2274.
28. Configurations of structural defects in graphene and their effects on its transport properties / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagaliov, Yu. I. Prylutsky // Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance; [ed. B. T. Edwards]. — New York: Nova Science Publishers, 2014. — С. 219–259.
29. 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.
30. Конфігураційні ефекти в електропровідності графенового шару з розподіленими адсорбованими атомами (К) / T. М. Радченко, В. А. Татаренко, І. Ю. Сагаліанов, Ю. І. Прилуцький // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2015. — Т. 13, № 2. — С. 201–214.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- i. Смирнов А. А. Упорядочение сплавов при высоких давлениях / А. А. Смирнов // Металлы, электроны, решётка. — Киев: Наукова думка, 1975. — С. 28–47.
- ii. 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.
- iii. 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.
- iv. 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.
- v. 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.

- vi. 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.
- vii. 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.
- viii. 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.
- ix. Соловьёва М. И. Теоретическое предсказание структур ГПУ бинарных упорядоченных фаз / М. И. Соловьёва, Д. М. Штерн // Известия вузов. Физика. — 1990. — № 6. — С. 90–94.
- x. 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.
- xi. Yan J. Correlated charged impurity scattering in graphene / J. Yan, M. S. Fuhrer // *Physical Review Letters*. — 2011. — Vol. 107. — P. 206601–206601-5.
- xii. 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. — P. 156601–156601-5.
- xiii. 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.
- xiv. 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.
- xv. 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.
- xvi. 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.
- xvii. 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). — P. 903–908 (2015).
- xviii. Khachaturyan A. G. Theory of Structural Transformations in Solids / A. G. Khachaturyan. — Mineola, NY: Dover Publications, 2008. — 576 p.
- xix. Murray L. Binary Alloys Phase Diagrams / L. Murray. — Ohio: ASM, Metals Park, 1986. — 2224 p.
- xx. Гоманьков В. И. Процессы упорядочения в Ni_3Fe / 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.
- xxi. 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.
- xxii. Frandzblau M. C. The order–disorder transformation in Cu_3Au at high pressure / M. C. Frandzblau, R. B. Gordon // *Journal of Applied Physics*. — 1967. — Vol. 38, No. 1. — P. 103–110.
- xxiii. Гражданкина Н. П. Исследование влияния высокого давления на упорядочение сплавов MgCd_3 и 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.

- xxiv. Madelung O. Introduction to Solid-State Theory / O. Madelung. — Berlin: Springer, 1996. — 491 p.
- xxv. 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.
- xxvi. 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.
- xxvii. 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.
- xxviii. 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.
- xxix. 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.
- xxx. 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.
- xxxi. 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. Laracuate // Nano Letters. — 2011. — Vol. 10. — P. 1559–1562.

АНОТАЦІЯ

Радченко Т. М. Вплив упорядкування дефектної структури на транспортні властивості змішаних кристалів. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. — Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2015.

Захищаються наукові положення та відповідні результати і висновки, яких сформульовано на основі 30 наукових праць, де теоретично досліджено впорядкування структури змішаних кристалів (з точковими або/і лінійними дефектами) як опосередковуючого механізму впливу на їхні властивості. Механізм визначається як опосередкований через дві причини: (1) розглядався вплив певних зовнішніх чинників на структурний порядок, (2) досліджувався вплив упорядкування на певні властивості розглядуваних матеріалів. В якості таких зовнішніх чинників виступали зовнішній тиск і температура, а в якості властивостей — електротransпортні та неелектронні транспортні (мікродифузійні). У першому випадку (1) такими дефектними кристалами були тривимірні (3D) короткоперіодні шаруваті (над)структури типу $L1_2$ (пермалой) і $D0_{19}$ (α_2 -титан-алюміній) на основі ГЦК- та ГЦП-гратниць відповідно, а в другому (2) — двовимірні (2D) (над)структури на основі графенової щільникової гратниці. Зокрема, виявлено ряд нових ефектів у транспортних властивостях графенового шару, яких може спричинювати розмаїття конфігурацій (просторових розташувань та орієнтацій) точкових і лінійних дефектів.

Ключові слова: стопи заміщення, графен, точкові та лінійні дефекти, енергія змішання, впорядкування, надструктури, ефекти тиску, мікродифузія, електропровідність.

ABSTRACT

Radchenko T. M. Influence of ordering of the defect structure on transport properties of the mixed crystals. — Manuscript.

The dissertation for the Doctor of Science degree in physics and mathematics according to the specialty 01.04.07 – Solid State Physics. — G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2015.

The theoretical propositions as well as corresponding outputs and conclusions based on 30 scientific works, where the theory of ordering of crystal structures with point or/and line defects is developed, are presented to be defended. The defect-structure ordering is considered as being intermediate mechanism in affecting the properties of mixed crystals. The mechanism is defined as a mediating one due to two reasons: (1) the effects of some external factors on the structural order are considered; (2) the ordering effects on some properties of materials at issue are investigated. As examples of such external factors, there are pressure and temperature, while non-electronic transport (microdiffusion) and electronic transport are exhibited as examples of such properties. In the first case (1), the role of such defect crystals is manifested in three-dimensional (3D) short-period layered f.c.c.-based $L1_2$ (Permalloy) and h.c.p.-based DO_{19} (α_2 -titanium–aluminium) type (super)structures, while in the second case (2), in two-dimensional (2D) graphene-lattice-based (super)structures. In particular, new effects in the transport properties of graphene-based materials are revealed because of the variety of configurations (namely, spatial distributions and orientations) of the point and line defects.

Keywords: substitutional alloys, graphene, point and line defects, mixing energy, ordering, superstructures, pressure effects, microdiffusion, electronic conduction.

АННОТАЦИЯ

Радченко Т. М. Влияние упорядочения дефектной структуры на транспортные свойства смешанных кристаллов. — Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твёрдого тела. — Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, 2015.

Защищаются научные положения, а также соответствующие результаты и выводы, которые сформулированы на основе 30 научных работ, где теоретически исследовано упорядочение структуры смешанных кристаллов (с точечными или/и линейными дефектами) как посредствующий механизм влияния на их свойства. Механизм определяется как посредствующий по двум причинам: (1) рассматривалось влияние определённых внешних факторов на структурный порядок, (2) исследовалось влияние упорядочения на определённые свойства рассматриваемых материалов. В качестве таких внешних факторов выступали внешнее давление и температура, а в качестве свойств — электротранспортные и неэлектронные транспортные (микродиффузионные). В первом случае (1) такими дефектными кристаллами были трёхмерные (3D) короткопериодные слоистые (сверх)структуры типа $L1_2$ (пермаллой) и DO_{19} (α_2 -титан–алюминий) на основе ГЦК- и ГПУ-решёток соответственно, а во втором (2) — двумерные (2D) (сверх)структуры на основе графеновой сотовой решётки.

Продemonстрировано, что релаксация дальнего атомного порядка в слоистых (сверх)структурах типа $L1_2$ и DO_{19} описывается единым кинетическим уравнением, в котором решающим фактором сверхструктурного типа рассматриваемой фазы является

энергетический параметр межатомных взаимодействий, выраженный определённым образом через энергии смещения атомов на *всех* координационных сферах, а начальные условия релаксации влияют на конечное (равновесное) значение параметра дальнего порядка лишь в окрестности точки фазового перехода порядок–беспорядок.

Показано, что учёт межатомных взаимодействий во *всех* (а не только в первой или первых двух, как было до этого) координационных сферах в развиваемых статистико-термодинамической и кинетической моделях дальнего атомного порядка по типу $L1_2$ или $D0_{19}$ в сплавах (на основе ГЦК- и ГПУ-решёток соответственно) под давлением проявляется в описании эволюции их структурных свойств и приводит к определению *нового вида* зависимостей параметра дальнего порядка от времени, давления и температуры: к повышению или понижению степени упорядоченности с увеличением давления, а также к его содействию или противодействию переходу системы из неупорядоченного состояния в упорядоченное (или наоборот) и возврату в исходное состояние, а соответственно, к возможности проявления двух точек фазового превращения типа порядок–беспорядок.

В рамках построенных статистико-термодинамической и кинетической моделей дальнего атомного порядка в твёрдом растворе на основе графена, *доказано*, что учёт лишь короткодействующих взаимодействий атомов делает невозможным обоснование некоторых из *предвиденных* сверхструктур замещения и внедрения в сотовой решётке, которые становятся стабильными именно благодаря дальнодействию межатомных взаимодействий. Однако для стабилизации определённой сверхструктуры решающим должен быть вклад от взаимодействия атомов на тех координационных «окружностях», для которых пониженной является Фурье-компонента энергии смещения. *Выяснено*, что немонотонность кинетики релаксации параметров дальнего порядка обусловлена доминированием межподрешёточных межатомных взаимодействий над внутримодрешёточными в их конкуренции между собой.

С использованием собственноручно разработанного программного пакета (на C++) для расчёта электротранспортных свойств графеновых образцов реалистических размеров *выявлено*, что характер пространственных распределений их точечных дефектов (примесных (ад)атомов, вакансий и их комплексов) может быть причиной ряда эффектов: изменять тип основных носителей тока, индуцировать запрещённую зону в их энергетическом спектре, существенно модифицировать вид электронно-концентрационной зависимости проводимости, улучшать функциональность графенового слоя, изменяя электропроводность в десятки раз, усиливать или ослаблять (и даже полностью подавлять) асимметрию в электронной и дырочной проводимостях.

Проиллюстрировано, что в наиболее реалистичном случае наличия в графене, кроме точечных дефектов, ещё и линейных, протяжённых (наноряби, атомных ступенек и/или террас), кроме изменения вида электронно-концентрационной зависимости проводимости, может обнаруживаться ещё ряд новых эффектов: повышаться электропроводность в несколько раз при ориентационной корреляции линейных дефектов или в сотни раз в случае ещё и упорядочения точечных дефектов, усиливаться анизотропия электропроводности и противодействие или, наоборот, содействие электронно-дырочной асимметрии, которую вызывают точечные дефекты.

Ключевые слова: сплавы замещения, графен, точечные и линейные дефекты, энергия смещения, упорядочение, (сверх)структура, эффекты давления, микродиффузия, электропроводимость.