

PACS numbers: 61.48.Gh, 61.72.Cc, 64.60.Cn, 64.70.Nd, 68.65.Pq, 81.05.ue, 81.30.Hd

Статистична термодинаміка і кінетика атомового порядку в легованій графен. II. Розчин втілення

Т. М. Радченко, В. А. Татаренко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Запропоновано моделі статистичної термодинаміки та кінетики атомового порядку розчину втілення у двовимірній ґратниці графенового типу (C–X). Теоретично описано впорядковані розподіли втілених атомів (X) по міжвузловинах щільникової ґратниці за різних складів і температур. Встановлено ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, яким відповідає «схильність» підсистеми втілених атомів до формування порядку в їх розташуванні, що відноситься до певного надструктурного типу (C₂X, C₄X, C₆X або C₈X). Всі завбачені надструктури втілення можуть бути стабільними за певних (відповідних) значень енергетичних параметрів навіть якщо врахувати останні лише для перших трьох міжвузловинних координаційних «сфер»; проте їх врахування лише для першої «сфери» унеможливує передбачення деяких надструктур. Внесок від взаємодії атомів на певній віддалі залежно від знаку їх енергії «змішання» сприяє чи протидіє атомовому впорядкуванню, що й визначає симетрію структури. Наведено подібні та відмінні статистично-термодинамічні та кінетичні результати для атомових порядків структур заміщення та втілення на графеновій основі. Порівнюються конфігураційнозалежні внутрішні енергії таких надструктур заміщення та втілення однакової стехіометрії (1/3).

The statistical-thermodynamics and kinetics models of atomic order in interstitial solution based on a two-dimensional graphene lattice (C–X) are proposed. Ordered distributions of interstitial atoms (X) over the interstices of the honeycomb lattice at the different compositions and temperatures are described theoretically. The ranges of values of interatomic-interaction parameters, which correspond to the generation of the ordering of a subsystem of interstitial atoms characterized by a certain superstructure type (C₂X, C₄X, C₆X or C₈X), are obtained. All forecasted interstitial superstructures can be stable at the certain (appropriate) energy-parameters values, even if taking into account the last only for the first three interstitial coordination shells. However, their account taken only for the first shell renders impossibility of the prediction of some superstructures. Contribution of interaction of atoms on dif-

ferent distances, depending on the sign of their ‘mixing’ energy, promotes or tries to prevent an atomic ordering that determines the structure symmetry. The similar and distinctive statistical-thermodynamic and kinetic results for atomic orders of substitutional and interstitial graphene-based structures are presented. Configuration-dependent internal energies of the substitutional and interstitial honeycomb-lattice-based superstructures of the same stoichiometry (1/3) are compared.

Предложены модели статистической термодинамики и кинетики атомного порядка раствора внедрения в двумерной решётке графенового типа (C–X). Теоретически описаны упорядоченные распределения внедренных атомов (X) по междоузлиям сотовой решётки при разных составах и температурах. Установлены области значений параметров межатомных взаимодействий, которым соответствует «склонность» подсистемы внедрённых атомов к формированию порядка в их расположении, относящегося к определённому сверхструктурному типу (C₂X, C₄X, C₆X или C₈X). Все предвиденные (сверх)структуры внедрения могут быть стабильны при определённых (подходящих) значениях энергетических параметров, даже если учитывать последние лишь для первых трёх междоузельных координационных «сфер»; однако их учёт лишь для первой «сферы» делает невозможным предсказание некоторых сверхструктур. Вклад от взаимодействия атомов на определённом расстоянии в зависимости от знака их энергии «смещения» способствует или препятствует атомному упорядочению, что и определяет симметрию структуры. Приведены подобные и отличительные статистико-термодинамические и кинетические результаты для атомных порядков структур замещения и внедрения на графеновой основе. Сравниваются конфигурационно-независимые внутренние энергии таких сверхструктур замещения и внедрения одинаковой стехиометрии (1/3).

Ключові слова: щільникова ґратниця, графен, легування, домішки втілення, параметер далекого порядку, кінетика впорядкування атомів.

(Отримано 15 червня 2010 р.; остаточний варіант — 24 вересня 2010 р.)

ЗМІСТ

1. Вступ
 2. Статистично-термодинамічний модель
 - 2.1. Вузли та міжвузловини графенової ґратниці
 - 2.2. Конфігураційнозалежні термодинамічні характеристики
 - 2.3. (Над)структури втілення на основі графенової ґратниці
 - 2.4. Стабільність (над)структур втілення на графеновій основі
 3. Кінетика релаксації далекого порядку втілення
 - 3.1. Кінетичний модель
 - 3.2. Кінетичні рівняння для параметрів далекого порядку
 4. Результати обчислень
 5. Висновки
- Подяка

Додаток А. Порівняння конфігураційних внутрішніх енергій надструктур заміщення та втілення однакового складу на щільниковій основі

Цитована література

1. ВСТУП

Відразу після одержання у 2004 р. графенових зразків [1] розпочалися інтенсивні фізико-хімічні дослідження їх, а це породило питання про стабільність такої двовимірної структури у тривимірному просторі та можливості регулювання («керування») її властивостями. Легування (допування) графенового шару атомами заміщення чи втілення може бути стабілізівним чинником або ж регуляторним, що сприятиме зміні його механічних і певних фізичних властивостей (навіть не в бік поліпшення задля ще більш ширших застосувань). Наразі дослідження таких ефектів є актуальними, адже встановлено, що графен — не лише найміцніший (за певних умов на Землі) матеріал, а й найкращий (за кімнатної температури) провідник [2]. Зокрема, легування змінює графенову зонну електронну структуру, яка істотно залежить від порядку, за яким взаємно розташовані атоми (заміщення та/або втілення), а тому й електричну провідність. Доцільно розуміти, що неоднорідності легованої графенової структури спричиняють появу додаткових каналів розсіяння електронів провідності і відповідне зменшення електричної провідності, на що слід обов'язково зважати при доцільним проектуванні регульованих наноелектронних пристроїв на графеновій основі.

Можна очікувати, що «уведення» точкових дефектів, наприклад, втілення, у графен має термодинамічно стабілізувати одержану таким чином неідеальну двовимірну наноелектромеханічну систему (NEMS) у вільному від контакту з підложжям стані за певних крайових умов і ненульових температур.

Розглянемо можливості «керування» (пере)розподілом атомів втілення по міжвузловинах протяжної, але скінченної, графенової ґратниці за допомогою зовнішніх термодинамічних чинників (температура, склад тощо) із врахуванням не лише й не стільки короткосяжних, типу міжспінових, а радше міжатомових взаємодій в цілому, в тому числі, з далекосяжними складовими. Відомо, що взаємодії, наприклад, спінів у 2D-ґратниці істотно впливають на властивості їх сукупності, зокрема, на фазову діаграму, характер фазових перетворень тощо, залежно від анізотропії взаємодій та їх короткосяжності чи далекосяжності [3–26]. Для дослідження Ізінґових моделей таких систем з дво-, три- або чотириспіновими взаємодіями було запропоновано різні теоретичні підходи, що ґрунтуються на: наближенні середнього поля [3],

методах ренормгрупи у позиційнім просторі [4], інтерфейсу (Мюллер-Хартмана-Зіттартца) [5], Монте-Карло [4, 7], різних крайових умовах [8], точному обчисленні сингулярностей вільної енергії [13], скінченно-розмірному скейлінгу [14], наближеннях ефективного поля [19–25], зокрема, з кореляціями [26], та Церніке [26], техніці диференціальних операторів [26] тощо. Подальшу аналізу в даній роботі можна порівняти з деякими з них.

Моделі статистичної термодинаміки та фізичної кінетики далекого атомового («композиційного») порядку заміщення [27, 28] в графеновій (щільниковій) ґратниці було розвинено в роботах [29–34]. В тих роботах було одержано й проаналізовано одночастинкові ймовірнісні функції розподілу атомів (матричних C і легувальних A) по вузлах зазначеної ґратниці, вирази для конфігураційнозалежних вільних енергій (над)структур типу CA (стехіометрія $1/2$), C_2A (стехіометрія $1/3$), C_3A (стехіометрія $1/4$), C_5A (стехіометрія $1/6$), C_7A (стехіометрія $1/8$), було вивчено проблему термодинамічної (та й енергетичної) стабільності зазначених (над)структур, стійких щодо антифазних зсувів, було визначено припустимі значення енергетичних параметрів міжатомових взаємодій, що забезпечують таку стабільність, а також одержані кінетичні криві релаксації далекого порядку за різних складів і (зведених) температур. Проте, розчин втілення на основі графенової ґратниці не розглядався. Саме такому розчину (втілення) і присвячено дану роботу, де спочатку розвивається модель статистичної термодинаміки далекого порядку атомів втілення, а потім — модель кінетики далекого впорядкування втілених у міжвузловини щільникової ґратниці атомів.

2. СТАТИСТИЧНО-ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ МОДЕЛЬ

2.1. Вузли та міжвузловини графенової ґратниці

Позначимо атоми втілення у графеновій (щільниковій) ґратниці через X , а залишені вакантними позиції для цих атомів у міжвузловинах ґратниці — через \emptyset . Як видно з рис. 1, a , положення \mathbf{r} кожного втіленого у міжвузловину атома можна характеризувати сумою двох векторів: $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}$, де \mathbf{R} визначає початковий («нульовий») вузол примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться розглядувана міжвузловина, а \mathbf{h} — її положення відносно «нульового» вузла комірки. Розташування компонентів втілення α ($\alpha = X, \emptyset$) по міжвузловинах щільникової ґратниці будемо описувати за допомогою одночастинкової функції розподілу $P(\mathbf{R})$ — ймовірність знаходження атома втілення X у міжвузловині примітивної елементарної комірки з радіусом-вектором \mathbf{R} кристалічної ґратниці розчинника (рис. 1, a). Радіус-вектор \mathbf{R} пов'язаний

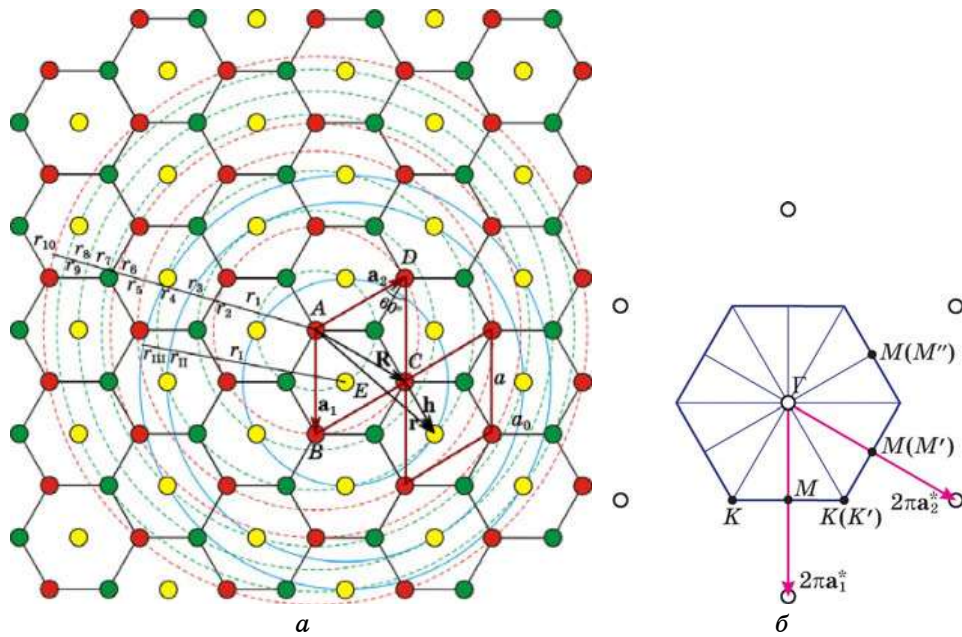


Рис. 1. (а) Взаємне розташування вузлів і міжвузловин (центрів щільників) у графеновій (щільниковій) ґратниці, де $ABCD$ — примітивна елементарна комірка, \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 — основні вектори трансляції ґратниці, a — її основний параметр, a_0 — віддаль між найближчими вузлами. Кола позначають перші десять вузлових (пунктирні) і три міжвузловинних (суцільні) координаційних «сфер» (кіл) відносно початку (у вузлі A) косокутньої системи координат і міжвузловини E відповідно. (б) Перша Бріллюєнова зона (BZ) оберненого простору щільникової ґратниці, де Γ , K (K') і M (M' , M'') — її нееквівалентні точки високої симетрії, \mathbf{a}_1^* і \mathbf{a}_2^* — основні вектори трансляції оберненої ґратниці, а \circ відповідають вузлам останньої.

з основними векторами трансляції \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 : $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, де n_1, n_2 — цілі числа.

Радіуси перших десяти вузлових координаційних «сфер» ґратниці на рис. 1, a становлять $r_1 = a_0$, $r_2 = \sqrt{3}a_0$, $r_3 = 2a_0$, $r_4 = \sqrt{7}a_0$, $r_5 = 3a_0$, $r_6 = 2\sqrt{3}a_0$, $r_7 = \sqrt{13}a_0$, $r_8 = 4a_0$, $r_9 = \sqrt{19}a_0$, $r_{10} = \sqrt{21}a_0$, а радіуси перших трьох міжвузловинних координаційних «сфер» — $r_I = r_2 = \sqrt{3}a_0$, $r_{II} = r_5 = 3a_0$, $r_{III} = r_6 = 2\sqrt{3}a_0$, де a_0 — віддаль між найближчими вузлами ґратниці. Підґратниця таких міжвузловин (центрів щільників) геометрично еквівалентна кожній з двох взаємопроникних (еквівалентних між собою) гексагональних підґратниць, що утворюють щільникову ґратницю (див. рис. 1, a). Саме тому радіуси міжвузловинних координаційних «сфер» ($r_I, r_{II}, r_{III}, \dots$) співпадають з внутрішньопідґратницевими радіусами вузлових координаційних «сфер» (r_2, r_5, r_6, \dots відповідно). Отже,

графенова ґратниця втілення складається з трьох взаємопроникних геометрично еквівалентних гексагональних підґратниць Брауе, що зміщені одна відносно іншої на певні вектори (рис. 1, а).

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

2.2. Конфігураційнозалежні термодинамічні характеристики

У наближенні самоузгодженого (зокрема, «середнього») поля [27, 28] для функціоналу вільної (Гельмгольцової) енергії бінарного твердого розчину втілення на основі щільникової (графенової) ґратниці виділимо конфігураційнозалежну частину й представимо її у вигляді [35, 36]:

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

де T — абсолютна температура розчину, ΔU — його конфігураційнозалежна внутрішня енергія, ΔS — конфігураційнозалежна ентропія, k_B — Больцманова стала, $P(\mathbf{R})$ — ймовірність знаходження атома втілення X у міжвузловині примітивної елементарної комірки з радіусом-вектором \mathbf{R} кристалічної ґратниці розчинника (рис. 1, а), а

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

— енергія «змішання» компонентів X і \emptyset підсистеми втілення, де $W^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — енергія ефективно парної взаємодії «атомів» сортів α і β ($\alpha, \beta = X, \emptyset$), що займають міжвузловини у примітивних елементарних комірках з радіусами-векторами \mathbf{R} і \mathbf{R}' відповідно. В рамках конфігураційного моделю [35] обмежимося врахуванням ефективних взаємодій лише пар частинок α - β ($\alpha, \beta = X, \emptyset$) на міжвузловинах і, як вже зазначалося, використаємо наближення самоузгодженого поля. Сутність цих наближень полягає в тому, що «сумарне» внутрішнє поле, яке діє на «атом» у міжвузловині \mathbf{R} з боку інших атомів (втілених і матричних), замінюється на «самоусереднене» (самоузгоджене) поле, що відо-

бражає найбільш ймовірний результат сумарної взаємодії всіх атомів з виділеним за такого їх розподілу, який описується одно-частинковою функцією $P(\mathbf{R})$ і цим же (самоузгодженим) полем створюється [35]. Це «самоусереднене» (самоузгоджене) поле не містить внеску від флюктуацій в просторовому розподілі частинок, тобто як від близьких, так і від далеких міжатомових кореляційних ефектів, і може залежати лише від ступеня координаційного далекого порядку [35].

Для статистично-термодинамічного врахування взаємодії атомів (як матричних, так і втілених) у всіх координаційних «сферах» зручно скористатися її описом у термінах Фур'є-образів (Фур'є-компонент) енергій «змішання» [27, 28, 35]:

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} , \quad (3)$$

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

З означення (3) в наближенні центрально-симетричних («ізотропних») міжатомових взаємодій втілених атомів маємо наступний вираз для \mathbf{k} -ї Фур'є-компоненти енергій «змішання»:

$$\begin{aligned} \tilde{w}(\mathbf{k}) \cong & w_I \left[e^{i2\pi k_1} + e^{i2\pi k_2} + e^{i2\pi(k_1+k_2)} + e^{-i2\pi k_1} + e^{-i2\pi k_2} + e^{-i2\pi(k_1+k_2)} \right] + \\ & + w_{II} \left[e^{i2\pi(k_1-k_2)} + e^{i2\pi(2k_1+k_2)} + e^{i2\pi(k_1+2k_2)} + e^{-i2\pi(k_1-k_2)} + e^{-i2\pi(2k_1+k_2)} + e^{-i2\pi(k_1+2k_2)} \right] + \\ & + w_{III} \left[e^{i4\pi k_1} + e^{i4\pi k_2} + e^{i2\pi(2k_1+2k_2)} + e^{-i4\pi k_1} + e^{-i4\pi k_2} + e^{-i2\pi(2k_1+2k_2)} \right] + \dots, \quad (4) \end{aligned}$$

де $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$ — енергії «змішання» атомів X і пустих міжвузловин \emptyset на віддальх, що дорівнюють радіусам 1-ї, 2-ї, 3-ї і т.д. міжвузловинних координаційних «сфер» відповідно (рис. 1, а).

Як видно з рис. 1, б, нееквівалентним точкам високої симетрії M (M', M'') і K (K') відповідають промені «зірок» $\{\mathbf{k}_{jM}\}$ і $\{\mathbf{k}_{jK}\}$, компоненти векторів яких у базисі $2\pi\mathbf{a}_1^*, 2\pi\mathbf{a}_2^*$ є такими [35, 36]:

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

ТАБЛИЦЯ 1. Вирази для параметрів сферично-симетричних міжатомових взаємодій — Фур'є-компонент $\tilde{w}(\mathbf{k}^s)$ (для надструктурних зірок $s = \Gamma, M$ і K квазіхвильових векторів $\mathbf{k}^\Gamma, \mathbf{k}^M$ і \mathbf{k}^K відповідно) енергій «змішання» компонентів ($w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$) на міжвузловинах щільникової ґратниці, а також типи надструктур, що можуть «генеруватися» Γ -, M - або K -зіркою (рис. 1, б).

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

Саме ці (надструктурні) хвильові вектори й можуть «генерувати» (над)структури втілення [35, 36] на графеновій основі, які є термодинамічно стійкими щодо антифазних зсувів (чи то подрібнення на антифазні домени).

Вирази для Фур'є-компонент енергій «змішання» для нульового ($\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$) та ненульових ($\{\mathbf{k}^M\}$ і $\{\mathbf{k}^K\}$) надструктурних хвильових векторів наведено в табл. 1, з якої видно, що, як і належить,

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

2.3. (Над)структури втілення на основі графенової ґратниці

Розглянемо можливі впорядковані розподіли домішкових атомів по міжвузловинах щільникової ґратниці, а саме, (над)структури втілення на графеновій основі, які є стійкими щодо антифазних зсувів (або ж подрібнення на антифазні домени).

2.3.1. Надструктура типу C_2X (заповнення усіх міжвузловин)

Кожна примітивна елементарна комірка щільникової ґратниці

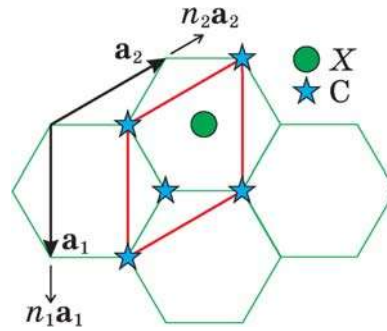


Рис. 2. Примітивна елементарна комірка надструктури втілення C_2X ($\kappa_{st} = 1$, тобто $c_{st} = 1/3$) на міжвузловинах графенової ґратниці. Атоми вуглецю позначено зірочками.

містить два вузли й одну міжвузловину — центр щільника (рис. 1, а). Якщо всі міжвузловини заповнити атомами домішки X , тобто якщо відносна концентрація домішки $\kappa = \kappa_{st} = 1$, то утвориться надструктура-кластер з максимальною атомовою часткою легувальної домішки втілення, — $c = c_{st} = 1/3$, — C_2X . Її примітивну елементарну комірку зображено на рис. 2.

Застосовуючи тут і надалі методу статичних концентраційних хвиль [27, 28], можна пересвідчитись, що за абсолютного нуля, коли для такої надструктури-кластера функція розподілу домішкових атомів — $P(\mathbf{R}) \equiv 1$, питома конфігураційнозалежна частина вільної енергії (що припадає на одну міжвузловину) в наближенні самоузгодженого поля [27, 28] і за крайових умов циклічності Борна–Кармана, які обираємо тут і надалі, дорівнює $\Delta F \equiv \tilde{w}(\mathbf{0})/2$.

2.3.2. (Над)структура типу C_4X (відносний вміст домішки 1/2)

У повністю впорядкованім стані (за 0 К) такій структурі втілення (рис. 3) відповідає відносна концентрація втілених атомів $\kappa_{st} = 1/2$, тобто їх атомова доля $c_{st} = 1/5$.

Функція розподілу домішкових атомів X у цій (над)структурі, яка «генерується» якимось одним променем (хвильовим вектором) M -зірки (рис. 1, б), має вигляд

$$P(\mathbf{R}) = \kappa + \frac{1}{2} \eta \cos(\pi n_1) \quad (5)$$

і набуває двох різних значень на всіх міжвузловинах щільникової ґратниці: $\kappa + \eta/2$ і $\kappa - \eta/2$, де η — параметер далекого порядку втілення (n_1 — ціле число).

Питома конфігураційнозалежна частина вільної енергії струк-

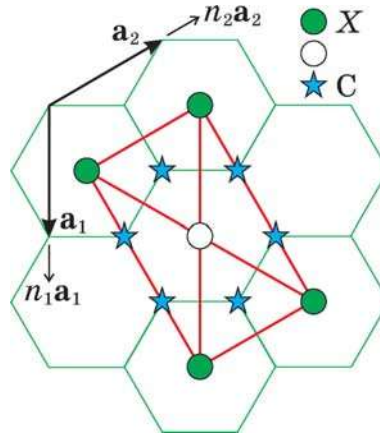


Рис. 3. Примітивна елементарна комірка надструктури втілення C_4X ($\kappa_{st} = 1/2$, тобто $c_{st} = 1/5$) на міжвузловинах графенової ґратниці. \circ — незаповнені (в надструктурі) міжвузловини.

тури втілення, якій за стехіометрії і 0 К відповідає рис. 3, —

$$\Delta F \cong \frac{1}{2} \kappa^2 \tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{1}{8} \eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}^M) +$$

$$+ \frac{1}{2} k_B T \left[\left(\kappa + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(\kappa + \frac{1}{2} \eta \right) + \left(1 - \kappa - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(1 - \kappa - \frac{1}{2} \eta \right) + \right.$$

$$\left. + \left(\kappa - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(\kappa - \frac{1}{2} \eta \right) + \left(1 - \kappa + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(1 - \kappa + \frac{1}{2} \eta \right) \right]. \quad (6)$$

2.3.3. (Над)структура типу C_6X (відносний вміст домішки 1/3)

У повністю впорядкованім стані такій структурі втілення відповідає (див. рис. 4) відносна концентрація втілених атомів $\kappa_{st} = 1/3$ і їх атомова доля $c_{st} = 1/7$.

Функція розподілу домішкових атомів X у (над)структурі втілення, яка «генерується» обома променями (хвильовими векторами) K -зірки (рис. 1, б), має вигляд

$$P(\mathbf{R}) = \kappa + \frac{1}{3} \eta \left[\cos \left(2\pi \left(\frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \cos \left(2\pi \left(\frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right] \quad (7)$$

і набуває лише двох значень на всіх міжвузловинах щільникової ґратниці: $\kappa + 2\eta/3$ і $\kappa - \eta/3$ (n_1, n_2 — цілі числа).

Питома конфігураційнозалежна частина вільної енергії струк-

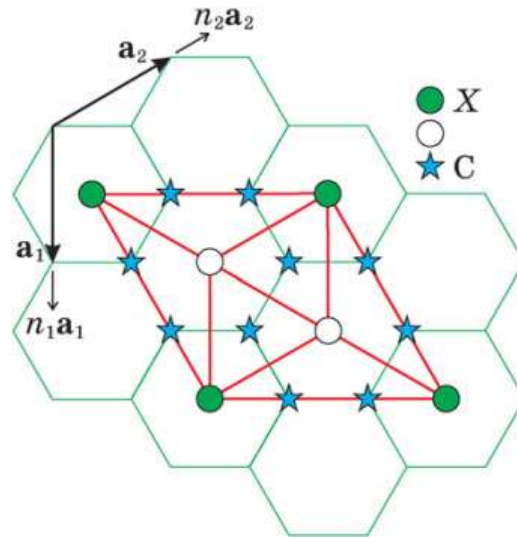


Рис. 4. Примітивна елементарна комірка надструктури втілення C_6X ($\kappa_{st} = 1/3$, тобто $c_{st} = 1/7$) на міжвузловинах графенової ґратниці. \circ — незаповнені (в надструктурі) міжвузловини.

тури втілення, якій за стехіометрії і 0 К відповідає рис. 4, —

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} \kappa^2 \tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{1}{9} \eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}^K) + \\ & + \frac{1}{3} k_B T \left[\left(\kappa + \frac{2}{3} \eta \right) \ln \left(\kappa + \frac{2}{3} \eta \right) + \left(1 - \kappa - \frac{2}{3} \eta \right) \ln \left(1 - \kappa - \frac{2}{3} \eta \right) + \right. \\ & \left. + 2 \left(\kappa - \frac{1}{3} \eta \right) \ln \left(\kappa - \frac{1}{3} \eta \right) + 2 \left(1 - \kappa + \frac{1}{3} \eta \right) \ln \left(1 - \kappa + \frac{1}{3} \eta \right) \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

2.3.4. (Над)структура типу C_8X (відносний вміст домішки 1/4)

У повністю впорядкованім стані такої структурі відповідає (див. рис. 5) відносна концентрація втілених атомів $\kappa_{st} = 1/4$ і їх атомова доля $c_{st} = 1/9$.

Функція розподілу домішкових атомів X у цій (над)структурі втілення, яка «генерується» всіма трьома променями (хвильовими векторами) M -зірки (рис. 1, б), є наступною:

$$P(\mathbf{R}) = \kappa + \frac{1}{4} \eta \left[\cos(\pi n_1) + \cos(\pi n_2) + \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right], \quad (9)$$

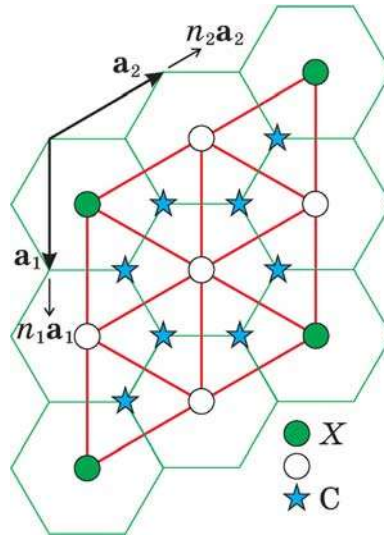


Рис. 5. Примітивна елементарна комірка надструктури втілення C_8X ($\kappa_{st} = 1/4$, тобто $c_{st} = 1/9$) на міжвузловинах графенової ґратниці. \circ — незаповнені (в надструктурі) міжвузловини.

де $P(\mathbf{R})$ набуває лише двох значень на всіх міжвузловинах щільникової ґратниці: $\kappa + 3\eta/4$ та $\kappa - \eta/4$ (n_1, n_2 — цілі числа).

Питома конфігураційнозалежна частина вільної енергії структури втілення, якій за стехіометрії і 0 K відповідає рис. 5, —

$$\Delta F \cong \frac{1}{2} \kappa^2 \tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{3}{32} \eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}^M) +$$

$$+ \frac{1}{4} k_B T \left[\left(\kappa + \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left(\kappa + \frac{3}{4} \eta \right) + \left(1 - \kappa - \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left(1 - \kappa - \frac{3}{4} \eta \right) + \right.$$

$$\left. + 3 \left(\kappa - \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left(\kappa - \frac{1}{4} \eta \right) + 3 \left(1 - \kappa + \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left(1 - \kappa + \frac{1}{4} \eta \right) \right]. \quad (10)$$

2.4. Стабільність (над)структур втілення на графеновій основі

Як відомо [27, 28], із зниженням температури до певного значення (так званої температури абсолютної втрати стійкості) неупорядкований розподіл втілених атомів стає нестійким щодо появи певного порядку в їх розміщенні по міжвузловинах графенової ґратниці, і уможливорюється утворення структури втілення, впорядкованої за певним із зазначених надструктурним типом. Необхідною умовою впорядкування (та й кластеризації) домішко-

вих атомів X по міжвузловинах графенової ґратниці є позитивність температури втрати стійкості неупорядкованим станом розчину $C-X$ щодо виникнення далекого порядку даного типу (або ж розшарування) в розподілі атомів X , що «генерується» зіркою надструктурного (чи то структурного) хвильового вектора $\mathbf{k}^s \in BZ$: $T_s = -c(1-c)\tilde{w}(\mathbf{k}^s)/k_B > 0$, де $\tilde{w}(\mathbf{k}^s) = \min \tilde{w}(\mathbf{k}) < 0$ ($\mathbf{k} \in BZ$) [27, 28]. Ця умова реалізується для певних ділянок значень параметрів міжатомових взаємодій $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$, які містяться у виразах для конфігураційної вільної (а саме, внутрішньої) енергії, наведених у попередньому підрозділі.

Як показано в роботах [29–34], для високолегованих графенових (над)структур заміщення (зокрема, за певних стехіометрій C_3A, C_2A, CA) є можливими декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів легувальних атомів (A) по вузлах щільникової ґратниці. Для визначення умов виникнення і низькотемпературної стабільності таких надструктур, стійких щодо подрібнення їх на антифазні домени, застосовувалася ще й достатня умова, — мінімальність конфігураційної внутрішньої енергії $\Delta U|_{T=0K}$, — яка по суті розв'язувала проблему добору найстабільнішої з кількох надструктур одного складу в умовах «енергетичної конкуренції».

Натомість кожна з надструктурних стехіометрій втілення на основі щільникової ґратниці, — C_2X, C_4X, C_6X і C_8X (як і стехіометрії «низьколегованих» надструктур заміщення C_5A і C_7A [29–34]), — передбачає лише один впорядкований розподіл втілених у міжвузловини атомів (X), як показано на рис. 2–5. Отже, за фіксованого стехіометричного складу «конкуренція» з боку інших за симетрією надструктур того ж складу (з іншими нееквівалентними впорядкованими розподілами домішкових атомів втілення по міжвузловинах, що центрують щільники) відсутня.

Таким чином, для реалізації певної (над)структури втілення заданої стехіометрії на графеновій основі достатньо (і необхідно) щоб для неї було $\tilde{w}(\mathbf{k}^s) < 0$, де $\tilde{w}(\mathbf{k}^s)$ міститься у виразі для конфігураційної вільної енергії тієї (над)структури. Ділянки від'ємних значень енергетичних параметрів $\tilde{w}(\mathbf{k}^M), \tilde{w}(\mathbf{k}^K)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$ у термінах значень відношень енергій «змішання» w_{II}/w_I і w_{III}/w_I подано на рис. 6, а ділянки, на яких найменшим від'ємним у порівнянні з двома іншими є якийсь один з тих трьох параметрів, наведено на рис. 7. (Як і в першому, в другому випадку до уваги беруться міжатомові взаємодії на віддалях, які не перевищують радіуси перших трьох міжвузловинних координаційних «сфер».)

Заштриховані ділянки на рис. 7 визначають допустимі значення відношень енергій «змішання» w_{II}/w_I і w_{III}/w_I , за яких забезпечується найбільша енергетична вигідність (а тому й низькотемпературна стабільність) відповідних (стійких щодо виникнення антифазних зсувів) станів підсистеми втілення з центрально-

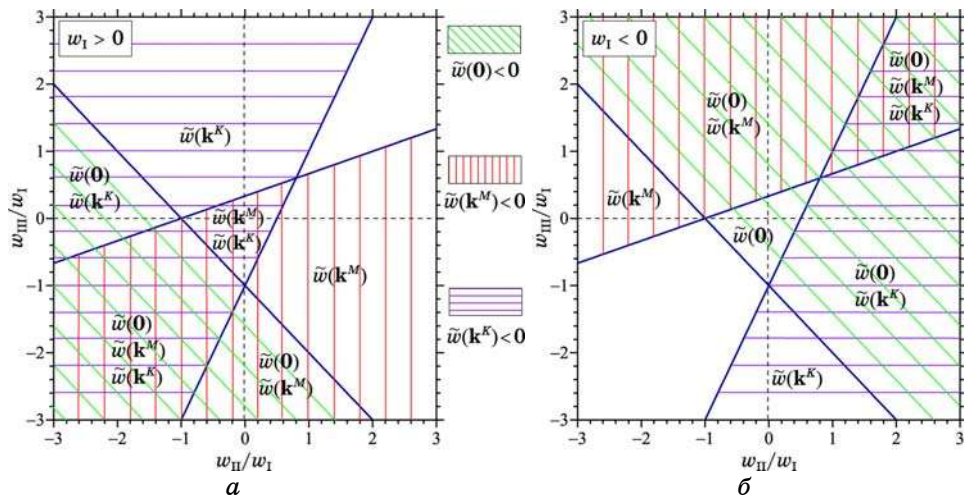


Рис. 6. Ділянки значень відношень енергій «змішання» w_{II}/w_I і w_{III}/w_I , що «забезпечують» від'ємність енергетичних параметрів $\tilde{w}(0)$, $\tilde{w}(k^M)$ і $\tilde{w}(k^K)$, а тому й позитивність відповідних температур втрати стійкості неупорядкованим станом підсистеми втілення щодо перетворення його у впорядкований (або ж кластеризований): $T_s = -c(1-c)\tilde{w}(k^s)/k_R > 0$. Незаштрихована ділянка вказує на неможливість впорядкованого (та й кластеризованого) стану за відповідних їй значень енергій «змішання» втілених атомів X і пустих міжвузловин \emptyset у трьох міжвузловинних координатійних «сферах» (w_I, w_{II}, w_{III}), оскільки для неї $T_s < 0$.

симетричними та короткосяжними міжатомовими взаємодіями, коли достатньо враховувати взаємодію втілених атомів лише в перших трьох міжвузловинних координатійних «сферах», зазначених на рис. 1, *а*, в розчиннику зі щільниковою ґратницею (тобто з $w_{IV} = w_V = \dots = 0$).

Так, ділянки, позначені на рис. 7 умовно через « $\tilde{w}(k^M)$ » відповідає схильність підсистеми втілених атомів X до формування стану порядку, що «генерується» M -зіркою (рис. 1, *б*). Це означає, що значення енергій міжатомових взаємодій з тієї ділянки « $\tilde{w}(k^M)$ » можуть «забезпечувати» енергетичну вигідність і стабільність (над)структур типу C_4X і C_8X (див. рис. 3, 5 і табл. 1).

Аналогічно й відповідно до двох інших ділянок « $\tilde{w}(k^K)$ » і « $\tilde{w}(0)$ » на рис. 7, в твердому розчині втілення $C-X$ можуть утворюватися впорядкований розподіл або ж розшарування на кластери атомів X з «домінантними» концентраційними хвилями, пов'язаними з K - чи Γ -зіркою (рис. 1, *б*) відповідно. Тобто значення енергій міжатомових взаємодій з ділянок « $\tilde{w}(k^K)$ » та « $\tilde{w}(0)$ » можуть «забезпечувати» енергетичну вигідність і стабільність (над)структури типу C_6X або надструктури-кластера типу

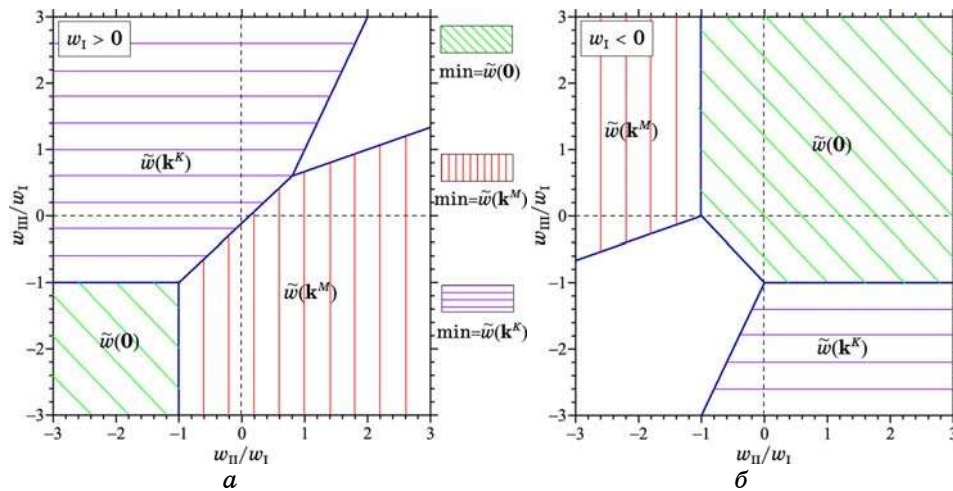


Рис. 7. Ділянки значень відношень енергій «змішання» w_{II}/w_I і w_{III}/w_I , за яких найменшим негативним є якийсь один з параметрів міжатомових взаємодій: $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$, $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$ або $\tilde{w}(\mathbf{0})$. Незаштрихована ділянка вказує на неможливість впорядкованого (та й кластеризованого) стану за відповідних їй значень енергій «змішання» втілених атомів X і пустих міжвузловин \emptyset у трьох міжвузловинних координаційних «сферах» (w_I , w_{II} , w_{III}), оскільки для неї $T_s < 0$.

C_2X відповідно (див. рис. 2, 4 і табл. 1).

Остання надструктура-кластер взагалі є цікавою не лише тому, що вона «уможлиблюється» екзотичним випадком заповнення усіх міжвузловин. Як видно з рис. 7, *a*, при $w_I > 0$ для неї характерною є обставина, коли енергія «змішання» на першій міжвузловинній координаційній «сфері» w_I поступається за модулем енергіям «змішання» на інших, більш віддалених «сферах»: w_{II} , w_{III} , ... (що здається нереалістичним). Якщо ж $w_I < 0$, то, як видно з рис. 7, *б*, саме ця надструктура-кластер була б найвигіднішою енергетично серед інших надструктур втілення тієї ж стехіометрії. І це є очікуваним, адже саме при від'ємному значенні енергії «змішання» в першій міжвузловинній координаційній «сфері» найближчими міжвузловинними сусідами є «атоми» компонентів одного сорту: X або \emptyset [37]. Саме Γ -зіркою і «генерується» надструктура-кластер такого типу. (У випадку структур заміщення на графеновій основі [29–34] Γ -зірка одна або разом з M - чи K -зіркою може «генерувати» орієнтаційнопорядковані (над)структури, в яких домішкові атоми заміщення здебільше містяться на вузлах лише однієї з двох графенових підґратниць; зокрема, в еквіатомовій надструктурі, яку Γ -зірка «генерує» самостійно, матричні атоми теж займають вузли лише однієї підґ-

ратниці.)

Якщо брати до уваги міжатомові взаємодії лише в першій міжвузловинній координаційній «сфері» і припускати, що $w_I \neq 0$, а $w_{II} = w_{III} = \dots = 0$, то передбачення утворення певних (над)структур взагалі унеможлиблюється (див. рис. 6), а саме: якщо $w_I > 0$, то «неможливою» стає надструктура-кластер типу C_2X (рис. 2); якщо ж $w_I < 0$, то «унеможлиблюються» (над)структури типу C_4X (рис. 3), C_6X (рис. 4) і C_8X (рис. 5).

3. КІНЕТИКА РЕЛАКСАЦІЇ ДАЛЕКОГО ПОРЯДКУ ВТІЛЕННЯ

Дослідимо кінетику релаксації далекого порядку спочатку нерівноважних структур втілення на графеновій основі, які є стійкими щодо виникнення антифазних зсувів і подрібнення їх на антифазні домени. Вже перед побудовою кінетичного моделю очікуємо, що він буде простіший за відповідний (більш громіздкий) модель для релаксації структур заміщення [30–34], оскільки всі передбачені вище структури втілення на основі щільникової ґратниці описуються лише одним параметром далекого порядку.

3.1. Кінетичний модель

Розглянемо випадок обмінного («кільцевого») механізму дифузії [28, 38–44] компонентів втілення X і \emptyset по міжвузловинах щільникової ґратниці розчину $C_{1-c}X_c$ при його (роз)упорядкуванні в процесі релаксації.

Для заданого складу розчину застосуємо мікродифузійне рівняння Онсаґероного типу [28, 38–44]:

$$\frac{dP^\alpha(\mathbf{R}, t)}{dt} \approx -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta=X, \emptyset} \sum_{\mathbf{R}'} \kappa_\alpha \kappa_\beta L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \frac{\delta \Delta F}{\delta P^\beta(\mathbf{R}', t)}, \quad (11)$$

де t — час відпалювання, $L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ($\alpha, \beta = X, \emptyset$) — кінетичний коефіцієнт, що представляє собою ймовірність елементарного одночасного стрибка (обміну місцями) пари «атомів» α – β (компонентів X і (або) \emptyset) з вузла $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}$ і вузла $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}$ відповідно впродовж одиниці часу ($\kappa_X = \kappa$, $\kappa_\emptyset = 1 - \kappa$). Такі ймовірності для пар вузлів \mathbf{r} і \mathbf{r}' є інваріантними щодо трансляцій Браве, тобто залежать лише від різниці трансляційних векторів $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$. Оскільки $P^X(\mathbf{R}', t) + P^\emptyset(\mathbf{R}', t) \equiv 1$, то достатньо розглядати лише міграцію атомів втіленої домішки X в термінах часових залежностей сукупності ймовірностей $P^X(\mathbf{R}', t) \{\equiv P(\mathbf{R}', t)\}$.

Взагалі-то вищенаведене кінетичне рівняння можна застосовувати й для опису релаксаційної дифузії за іншим механізмом, оскільки воно є напівфеноменологічним і не відображає конкрет-

ний механізм мікродифузії [27]. Розгляд будь-якого механізму не потребує зміни вигляду рівняння (11): його врахування буде зводитися лише до розкриття змісту коефіцієнтів $L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, тобто встановлення зв'язку між $L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ і мікроскопічними характеристиками розчину та зовнішніми термодинамічними параметрами (висотами енергетичних бар'єрів для атомових стрибків, температурою тощо).

Оскільки за заданого складу повне число атомів X фіксоване,

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{dP(\mathbf{R}, t)}{dt} = \frac{dN_X}{dt} \equiv 0,$$

де N_X — повне число домішкових атомів X в розчині, то з (11) маємо наступні співвідношення для кінетичних коефіцієнтів [28]:

$$\sum_{\mathbf{R}} L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0. \quad (12)$$

Термодинамічні рушійні сили $\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R}', t)$ запишемо у вигляді

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P(\mathbf{R}', t)} \equiv \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}, t) + k_B T \ln \frac{P(\mathbf{R}', t)}{1 - P(\mathbf{R}', t)} \quad (13)$$

у наближенні самоузгодженого поля.

Просторовий розподіл сукупності величин $\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R}', t)$ має таку ж просторову симетрію, що і розподіл значень функції $P(\mathbf{R}', t)$; тому за однорідного далекого порядку $\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R}, t)$, як і $P(\mathbf{R}, t)$, можна представити суперпозицією тих самих статичних концентраційних хвиль $E(\mathbf{R})$ [27, 28]:

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P(\mathbf{R}, t)} = \tilde{\kappa}(\kappa, \eta(t)) + \tilde{\eta}(\kappa, \eta(t)) E(\mathbf{R}), \quad (14a)$$

$$P(\mathbf{R}, t) = \kappa + \eta(t) E(\mathbf{R}), \quad (14b)$$

де $E(\mathbf{R})$ є відповідною до кожного типу надструктури втілення.

Комбінуючи вирази (13) і (14), беручи до уваги, що $E(\mathbf{R})$ набуває тільки певних (двох у випадку одного параметра далекого порядку) значень на всіх вузлах щільникової ґратниці (див. (5), (7), (9)), можна одержати явні вирази для функцій $\tilde{\kappa}(\kappa, \eta)$ і $\tilde{\eta}(\kappa, \eta)$ в (14a). А підстановка виразів (14) (із застосуванням співвідношення (12) і одержаних явних виразів для функцій $\tilde{\kappa}(\kappa, \eta)$ і $\tilde{\eta}(\kappa, \eta)$) у рівняння (11) та Фур'є-перетвір обох частин одержаного з нього таким чином рівняння призводять до конкретного диференційного рівняння для знаходження часової залежності параметра далекого порядку $\eta(t)$ певної структури втілення на графеновій основі. Наведемо такі рівняння у явному вигляді.

3.2. Кінетичні рівняння для параметрів далекого порядку

3.2.1. Структура типу C_4X

Застосування вищезазначеної схеми у кінетичному моделюванні призводить до наступного простого диференційного рівняння для знаходження часової залежності параметра далекого порядку структури втілення надструктурного типу C_4X (рис. 3), що «генерується» якимсь одним хвильовим вектором M -зірки (рис. 1, б):

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa) \tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(\kappa + \eta/2)(1 - \kappa + \eta/2)}{(\kappa - \eta/2)(1 - \kappa - \eta/2)} \right], \quad (15)$$

де

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^M) = \frac{\kappa}{1-\kappa} \tilde{L}^{XX}(\mathbf{k}^M) - \tilde{L}^{X\emptyset}(\mathbf{k}^M), \quad (16a)$$

$$\tilde{L}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cong \sum_{\mathbf{R}} L^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}. \quad (16b)$$

3.2.2. Структура типу C_6X

Для структури втілення надструктурного типу C_6X (рис. 4), що «генерується» обома хвильовими векторами K -зірки (рис. 1, б), кінетичний модель призводить до такого диференційного рівняння:

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa) \tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(\kappa + 2\eta/3)(1 - \kappa + \eta/3)}{(\kappa - \eta/3)(1 - \kappa - 2\eta/3)} \right], \quad (17)$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k}^K)$ виражається формулами типу (16).

3.2.3. Структура типу C_8X

Структура втілення надструктурного типу C_8X (рис. 5), що «генерується» всіма трьома хвильовими векторами M -зірки (рис. 1, б) у кінетичному моделюванні описується диференціальним рівнянням

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -\kappa(1-\kappa) \tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta + \ln \frac{(\kappa + 3\eta/4)(1 - \kappa + \eta/4)}{(\kappa - \eta/4)(1 - \kappa - 3\eta/4)} \right], \quad (18)$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k}^M)$ визначається формулами (16).

Легко бачити, що вищенаведені кінетичні рівняння (15), (17),

(18) зручно розв'язувати в термінах зведеного часу $t^* \equiv \tilde{L}(\mathbf{k})t$ і зведеної температури $T^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k})|$.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ

Тепер перейдемо до результатів розрахунків, виконаних у рамках запропонованих статистично-термодинамічного та кінетичного моделей. Для структур втілення зі стехіометричною відносною концентрацією $1/2$ і $1/4$ (типу C_4X і C_8X), що «генеруються» хвильовими векторами M -зірки, визначимо зведену температуру як $T_M^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k}^M)|$, а для структури втілення зі стехіометричною відносною концентрацією $1/3$ (типу C_6X), що «генерується» хвильовими векторами K -зірки, — як $T_K^* = k_B T / |\tilde{w}(\mathbf{k}^K)|$.

У кінетичних рівняннях (15), (17), (18) враховано взаємодію втілених атомів в усіх міжвузловинних координаційних «сферах». Розв'язки тих рівнянь, яких подано на рис. 8, демонструють релаксацію параметрів далекого порядку для структур втілення типу C_4X -, C_8X -, C_6X за певної зведеної температури $T_M^* = T_K^* = 0,15$. (Звісно, відповідна абсолютна температура відпалювання T для структур, що «генеруються» різними зірками (K і M) надструктурних хвильових векторів, тобто для пар типу C_4X і C_6X , C_8X і C_6X , є різною.) Рисунок 8 показує як впливає вміст легувальної домішки втілення X на час релаксації та асимптотично кінцеве («рівноважне») значення параметра далекого порядку: за однакових зведених температур ($T_M^* = T_K^*$) більш високоле-

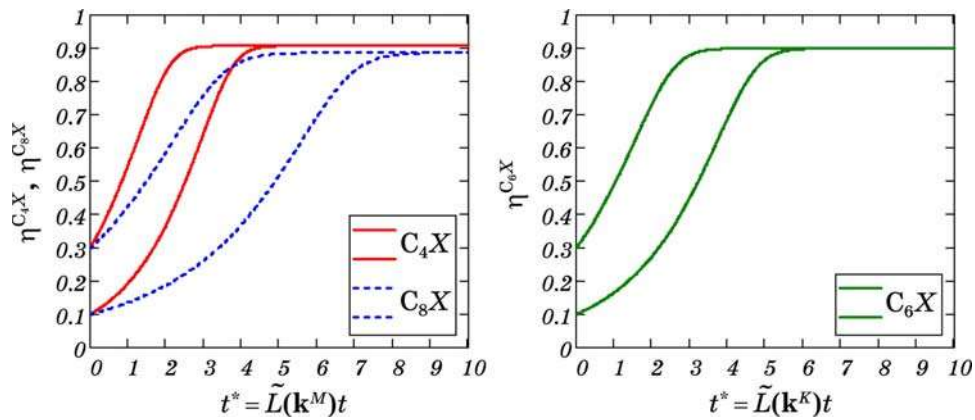


Рис. 8. Залежності параметрів далекого порядку від зведеного часу для структур втілення типу C_4X , C_8X і C_6X на основі графенової ґратниці за зведеної температури $T_M^* = T_K^* = 0,15$ і двох різних початкових умов. Абсолютна температура відпалювання T є однаковою для структур типу C_4X і C_8X , натомість вона є іншою для структур типу C_6X .

говані структури втілення на графеновій основі (як і структури заміщення [30–34]) мають релаксувати швидше й до більш високого значення параметра далекого порядку, а його початкове значення $\eta(0)$ ніяким чином не впливає на «рівноважне» $\eta(t \rightarrow \infty)$.

Для побудови кінетичних кривих (роз)упорядкування для вищезазначених структур втілення на графеновій основі за однакової абсолютної температури відпалювання T зручно користатися відношенням зведених температур T_M^* і T_K^* та виразами для $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$ і $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$ з табл. 1:

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

де w_{II}/w_I і w_{III}/w_I , зокрема, визначають ділянки від'ємності та мінімумів енергетичних параметрів $\tilde{w}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$ і $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$ на рис. 6 і 7. Припустимо, що w_I , w_{II} , w_{III} є однаковими для різних надструктурних типів: C_4X , C_6X і C_8X . Тоді, задаючи певні значення відношень w_{II}/w_I і w_{III}/w_I (див. також рис. 6, 7) та значення зведеної температури, наприклад, T_M^* для структур типу C_4X і C_8X , з останнього виразу оцінюємо зведену температуру T_K^* для структури типу C_6X . Хоча за таких припущень ми беремо до уваги міжатомові взаємодії на віддалях, які не перевищують радіуси трьох перших міжвузловинних координаційних «сфер», однаке, саме наведене вище співвідношення між зведеними температурами і дозволяє побудувати кінетичні криві для всіх трьох структур, впорядкованих за типом C_4X , C_8X , C_6X , приблизно за одна-

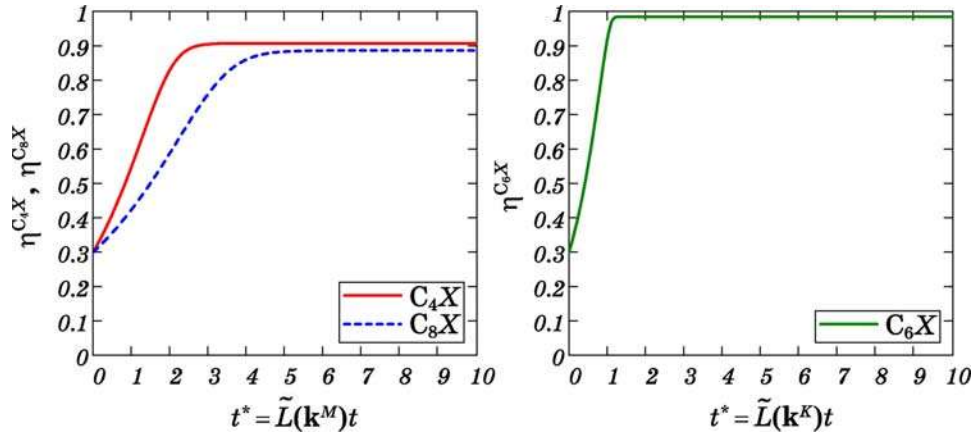


Рис. 9. Те ж саме, що й на рис. 8, але за різних зведених температур: $T_M^* = 0,15$, $T_K^* = 0,1$, що відповідає майже однаковій абсолютній температурі відпалювання T всіх трьох структур при врахуванні взаємодій атомів лише у першій міжвузловинній координаційній «сфері» ($w_{II}/w_I = w_{III}/w_I = 0$).

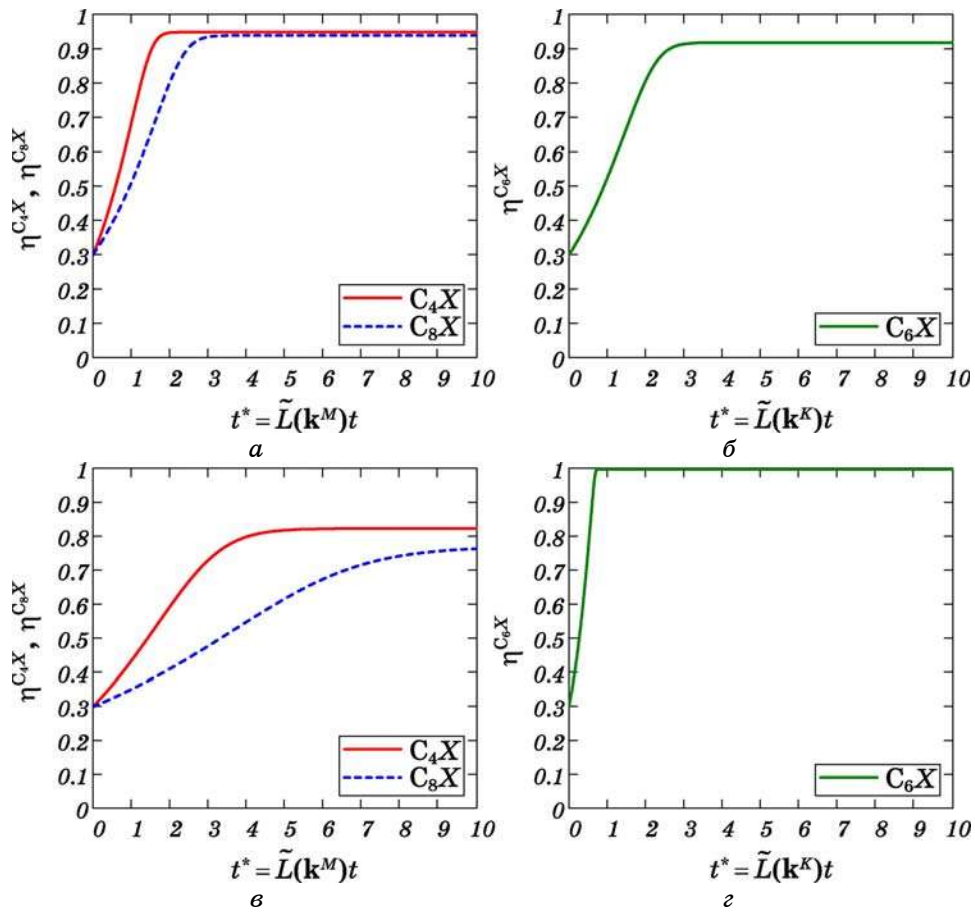


Рис. 10. Те ж саме, що й на рис. 9 і за тієї ж температури відпалювання T , але при врахуванні міжатомових взаємодій, крім першої, ще й у другій міжвузловинній координаційній «сфері». Тут: $w_{II}/w_I = 0,15$, $T_M^* = 0,13$, $T_K^* = 0,143$ (а, б); $w_{II}/w_I = -0,15$, $T_M^* = 0,176$, $T_K^* = 0,077$ (в, г).

кової фіксованої абсолютної температури відпалювання T . Такі криві подано на рис. 9–11.

Якщо взяти до уваги міжатомові взаємодії лише в *першій* міжвузловинній координаційній «сфері», тобто прийняти, що $w_I \neq 0$, а $w_{II} = w_{III} = \dots = 0$, то результати такого кінетичного моделю (при заданих $T_M^* = 0,15$ і $T_K^* = 0,1$) зображуються рис. 9. З нього видно, що за таких параметрів всі три фази доупорядковуються, що не суперечить рис. 6, а, за яким у нульовій точці (тобто при $w_{II}/w_I = w_{III}/w_I = 0$) $\tilde{w}(\mathbf{k}^M) < 0$ і $\tilde{w}(\mathbf{k}^K) < 0$, а тому $T_M^* > 0$ і $T_K^* > 0$. Відповідне рівноважне значення параметра далекого порядку для структури типу C_6X є вищим за рівноважні значення параметрів

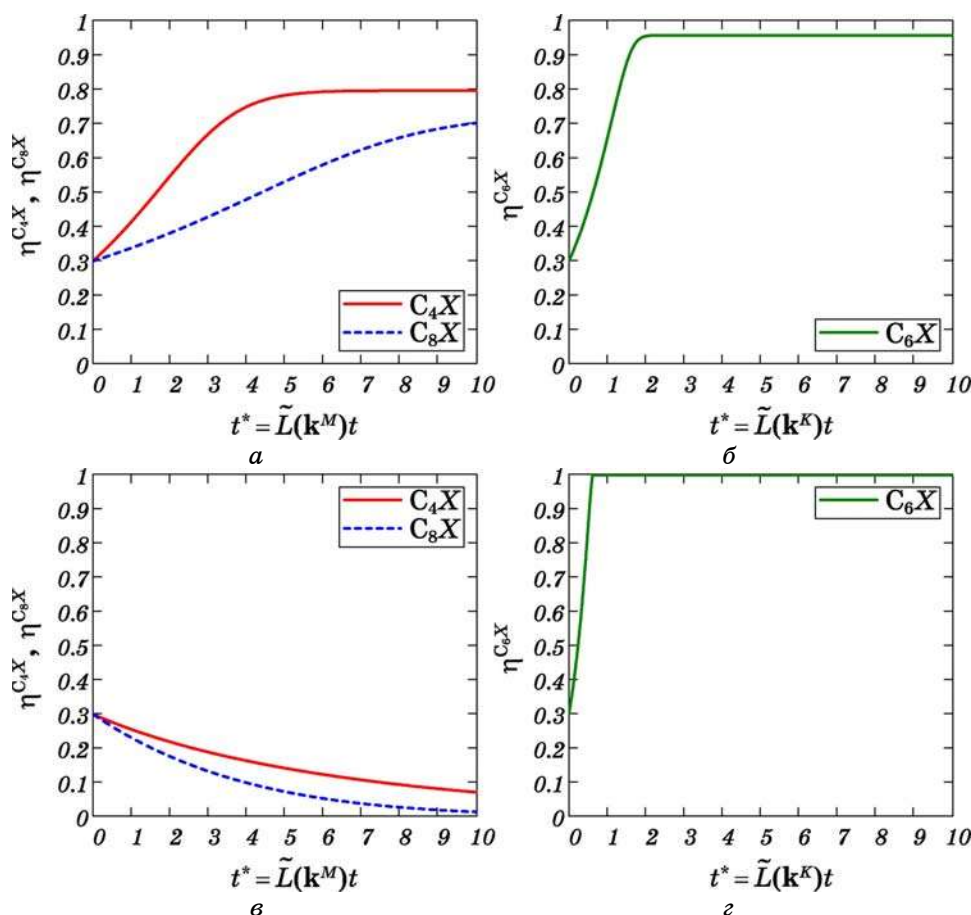


Рис. 11. Те ж саме, що й на рис. 10 (за тієї ж температури відпалювання T), але при врахуванні взаємодій атомів ще й у третій міжвузловинній координаційній «сфері»: $w_{II}/w_I = 0,15$, $w_{III}/w_I = 0,11$, $T_M^* = 0,183$, $T_K^* = 0,123$ (а, б); $w_{II}/w_I = -0,15$, $w_{III}/w_I = 0,11$, $T_M^* = 0,288$, $T_K^* = 0,071$ (в, г).

порядку для двох інших структур. Цьому сприяє те, що саме $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$, — найменше від'ємне, а тому найбільше за модулем, за таких значень w_{II}/w_I і w_{III}/w_I (див. рис. 7, а), — забезпечує нижчу зведену температуру ($T_K^* < T_M^*$).

Врахування міжатомових взаємодій, крім *першої*, ще й у *другій* міжвузловинній координаційній «сфері» призводить до нових результатів, про що свідчать кінетичні криві на рис. 10, побудовані для тієї ж абсолютної температури відпалювання T , що і рис. 9. Якщо $w_{II}/w_I > 0$, то взаємодії атомів у другій міжвузловинній координаційній «сфері» *сприяють* впорядкуванню структур типу C_4X і C_8X , понижуючи їх зведену температуру, а тому під-

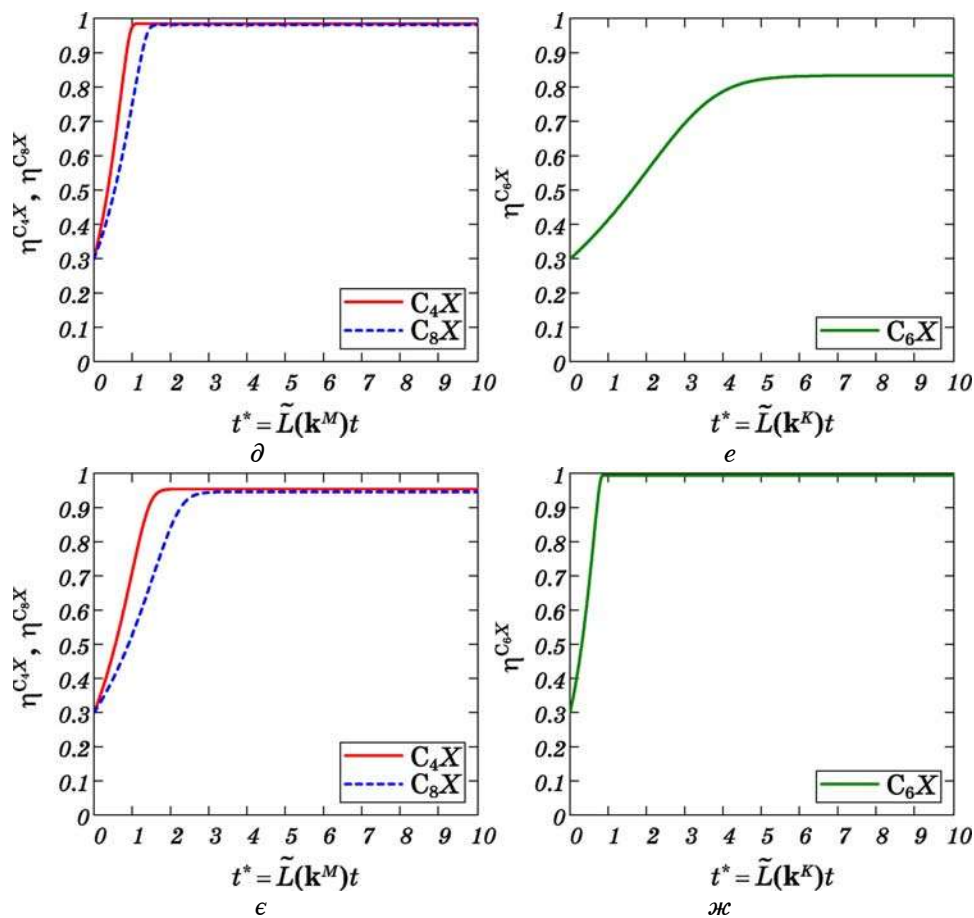


Рис. 11 (продовження). $w_{II}/w_I=0,15$, $w_{III}/w_I=-0,11$, $T_M^*=0,101$, $T_K^*=0,169$ (δ , ϵ); $w_{II}/w_I=-0,15$, $w_{III}/w_I=-0,11$, $T_M^*=0,127$, $T_K^*=0,084$ (ϵ , $\ж$).

вищуючи швидкість зміни параметра далекого порядку і його рівноважне значення, та *протидіють* впорядкуванню структури типу C_6X , підвищуючи її зведену температуру, а тому понижуючи швидкість зміни параметра порядку і його рівноважне значення (рис. 10, *a*, *б*). Якщо ж $w_{II}/w_I < 0$, то обставини змінюються навпаки: міжатомові взаємодії у другій «сфері» *протидіють* впорядкуванню структур типу C_4X і C_8X та *сприяють* впорядкуванню структури типу C_6X (див. рис. 10, *в*, *г*). Задані на рис. 10 значення w_{II}/w_I належать відповідній ділянці на рис. 6, *a* у випадку $w_I > 0$. Це означає, що *додатня (від'ємна) енергія «змішання» в другій міжвузловинній координаційній «сфері» w_{II} сприяє (протидіє) впорядкуванню структур типу C_4X і C_8X та протидіє (сприяє) впорядкуванню структури типу C_6X .*

Порівнюючи кінетичні криві на рис. 11 з кривими на рис. 10, легко бачити, що врахування міжатомових взаємодій ще й у *третьій* міжвузловинній координаційній «сфері» (поряд з першими двома) впливає на впорядкування аналогічним чином, як і їх врахування в другій «сфері». Якщо $w_{III}/w_I > 0$, то w_{III} *протидіє* впорядкуванню структур типу C_4X і C_8X , підвищуючи їх зведену температуру, а тому понижуючи швидкість зміни параметра порядку і його рівноважне значення (рис. 11, а, в), та *сприяє* впорядкуванню структури типу C_6X , понижуючи її зведену температуру й підвищуючи швидкість зміни параметра далекого порядку і його рівноважне значення (рис. 11, б, г). Якщо ж $w_{III}/w_I < 0$, то, навпаки, w_{III} *сприяє* впорядкуванню структур типу C_4X і C_8X (рис. 11, д, е) та *протидіє* впорядкуванню структури типу C_6X (рис. 11, е, ж). Задані на рис. 11 значення w_{III}/w_I належать відповідній ділянці на рис. 6, а у випадку $w_I > 0$. Тому можна стверджувати, що *додатня (від'ємна) енергія «змішання» в третій міжвузловинній координаційній «сфері» w_{III} протидіє (сприяє) впорядкуванню структур типу C_4X і C_8X та сприяє (протидіє) впорядкуванню структури типу C_6X .*

Очевидно, що внесок від взаємодії домішкових атомів і в інших (як в першій, так і в більш віддалених за третю) міжвузловинних координаційних «сферах», який визначається енергіями «змішання» w_I, w_{IV}, w_V, w_{VI} і т.д., впливає на атомове впорядкування аналогічним чином: *сприяючи* чи *протидіючи* йому залежно від *знаку* останніх. Зокрема, *додатня (від'ємна) енергія «змішання» в першій міжвузловинній координаційній «сфері» сприяє (протидіє) впорядкуванню структур типу C_4X, C_8X, C_6X .* Такий «вплив» енергій «змішання» атомів на різних віддальх (від найближчих сусідніх до найвіддаленіших один від одного) легко зрозуміти, якщо звернути увагу на вирази для Фур'є-компонент енергій «змішання» $\tilde{w}(\mathbf{k}^M)$ і $\tilde{w}(\mathbf{k}^K)$, наведені в табл. 1. Енергії «змішання» ($w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$), визначаючи функцію $\tilde{w}(\mathbf{k})$, входять до виразу для неї з різними знаками, проте лише ті з них *«сприяють»* упорядкуванню, які *понижують* значення величини $\tilde{w}(\mathbf{k}^s) < 0$, забезпечуючи поглиблення її мінімуму [27, 28], що в свою чергу сприяє мінімізації конфігураційної внутрішньої енергії певної фази (див. вирази (6), (8), (10)).

Отже, якщо внесок від взаємодії атомів втілення у певній координаційній «сфері» понижує значення Фур'є-компоненти їх енергій «змішання», з урахуванням *знаку* перед ним у її виразі (див. табл. 1), то він *сприяє* атомовому впорядкуванню, а інакше — *протидіє* йому, впливаючи відповідним чином на температури фазових перетворень безлад-лад, які за симетрією для розглянутих структур, що «генеруються» M - або K -зіркою надструктурного хвильового вектора, мають бути *фазовими перетвореннями*

першого роду [36]. Тому врахування міжатомових взаємодій і в більш віддалених координаційних «сферах» є вагомим для адекватного опису статистичної термодинаміки зазначених структур.

На закінчення розділу зазначимо, що, оскільки кожна з розглянутих структур втілення описується одним параметром далекого порядку, кінетичні криві на рис. 8–11 є монотонними, не зазнаючи впливу конкуренції різних каналів упорядкування (що виявлено для структур заміщення на графеновій основі [29–34]).

5. ВИСНОВКИ

I. Розгляд легування (допування), як одного із способів формування стабільних структур на графеновій основі та регулювання їх функціональних властивостей, породжує задачу перелічення можливих, зокрема, впорядкованих, станів таких структур, які, наприклад, є стійкими щодо виникнення антифазних зсувів (або подрібнення на антифазні домени) і, насамперед, визначаються симетрійними обмеженнями, а також певними термодинамічними критеріями з урахуванням енергетики взаємодій атомів С та конкретної домішки. В даній статті із застосуванням наближення самоузгодженого поля і методи статичних концентраційних хвиль побудовано моделі статистичної термодинаміки та фізичної кінетики атомового порядку в бінарній розчині втілення на основі двовимірної графенової ґратниці. Розподіли втілених атомів Х по міжвузловинах ґратниці у впорядкованих станах охарактеризовано одночастинковими ймовірнісними функціями, яких було одержано для (над)структур типу C_2X -, C_4X -, C_6X - і C_8X .

II. Максимально можливою атомовою долею легувальної домішки втілення у щільниковій (графеновій) ґратниці є $c_{st} = 1/3$, що відповідає відносній концентрації домішки $\kappa_{st} = 1$: така надструктура-кластер C_2X утвориться, якщо всі міжвузловини (центри щільників) будуть заповнені атомами домішки Х.

III. На відміну від (над)структур заміщення на графеновій основі, всі стабільні графенові (над)структури втілення описуються лише одним параметром далекого порядку, і за певного стехіометричного вмісту домішки втілення можливий лише один впорядкований розподіл втілених атомів по міжвузловинах ґратниці. Це унеможлиблює «конкуренцію» з боку інших (над)структур того ж складу, але з іншими (нееквівалентними) впорядкованими розподілами міжвузловинних атомів, і дозволяє розглядати позитивність температури втрати стійкості неупорядкованим станом розчину С–Х щодо виникнення далекого порядку в розподілі втілених атомів, як необхідну і достатню умови термодинамічної стабільності (над)структури втілення на графеновій основі.

IV. З'ясовані ділянки значень параметрів міжатомових взаємо-

дій, за яких забезпечується найбільша енергетична вигідність певного розподілу втілених у міжвузловини щільникової ґратниці атомів, свідчать про те, що всі завбачені в роботі (над)структури втілення (типу C_2X , C_4X , C_6X і C_8X) є стабільними за певних (підхожих) значень енергій міжатомових взаємодій, навіть якщо враховувати останні лише в перших трьох міжвузловинних координаційних «сферах». Проте, врахування міжатомових взаємодій лише в першій міжвузловинній координаційній «сфері» унеможлиблює завбачення утворення деяких (над)структур: за додатньої енергії «змішання» в першій міжвузловинній координаційній «сфері» «неможливою» стає надструктура-кластер типу C_2X (рис. 2), а за від'ємної — надструктури типу C_4X , C_6X і C_8X (рис. 3–5).

V. Розв'язки виведених диференціальних рівнянь, — криві часової залежності параметрів далекого порядку графенових структур втілення, — одержано в моделях релаксації розчину з короткосяжними, тобто в межах перших трьох міжвузловинних координаційних «сфер», і далекосяжними (по всіх координаційних «сферах») міжатомовими взаємодіями. Ці розв'язки свідчать про те, що внесок від взаємодій атомів у певній координаційній «сфері» *сприяє* чи *протидіє* атомовому впорядкуванню залежно від *знаку* їх енергій «змішання» й у відповідності до симетрії структури. Зокрема, виникненню надструктури-кластера типу C_2X *сприяють* (*протидіють*) лише *від'ємні* (*додатні*) енергії «змішання» в перших трьох міжвузловинних координаційних «сферах». Впорядкуванню структур типу C_4X - і C_8X *сприяють* (*протидіють*) *додатні* (*від'ємні*) енергії «змішання» атомів в *першій* і *другій* міжвузловинних координаційних «сферах» та *від'ємна* (*додатня*) енергія «змішання» в третій «сфері». Впорядкуванню структури типу C_6X *сприяють* (*протидіють*) *додатні* (*від'ємні*) енергії «змішання» в *першій* і *третьій* міжвузловинних координаційних «сферах» та *від'ємна* (*додатня*) енергія «змішання» в *другій* «сфері». Отже, взаємодія атомів на певній віддалі може *сприяти* утворенню однієї впорядкованої структури, *протидіючи* утворенню іншої, з іншою симетрією. Такий «вплив» енергій «змішання» пов'язаний із знаками перед ними у виразі для їх Фур'є-компоненти (табл. 1), яка в свою чергу визначає внутрішню енергію розчину C–X. Якщо внесок від взаємодії атомів у певній координаційній «сфері» *понижує* значення Фур'є-компоненти їх енергії «змішання», з урахуванням *знаку* перед останньою у виразі для першої (див. табл. 1), то він *сприяє* атомовому впорядкуванню, а інакше — *протидіє* йому, впливаючи в обох випадках відповідно на температуру фазового перетворення лад–безлад. Неврахування міжатомових взаємодій у віддалених координаційних «сферах», що навіть нині часто зустрічається у надто абстрактних роботах, може спотворити опис статистичної

термодинаміки структури розчину, зокрема, у бік неадекватності завбачення її симетрії в стані рівноваги.

VI. Подібні (до вищенаведених) результати було одержано й для графенових (над)структур заміщення [29–34], зокрема, очікуваний результат стосовно того, що початкові (нерівноважні) значення параметра далекого порядку жодним чином не впливають на його асимптотично кінцеві («рівноважні») значення: останні є однаковими за інших рівних умов.

Проте, є і відмінності, яких зумовлено низкою обставин.

В розчині заміщення [29–34] енергії взаємодій атомів на вузлах щільникової ґратниці визначають енергії «змішання» на вузлових координаційних «сферах», а в розчині втілення енергії взаємодій втілених атомів визначають енергії «змішання» на міжвузловинних координаційних «сферах». Радіуси останніх (r_I , r_{II} , r_{III} , ...) співпадають за величиною з внутрішньопідґратницевими радіусами вузлових координаційних «сфер» ($r_I = r_2$, $r_{II} = r_5$, $r_{III} = r_6$ і т.д.), перевищуючи радіуси однойменних вузлових «сфер» (r_1 , r_2 , r_3 , ...). Отже, беручи до уваги міжатомові взаємодії, наприклад, X–X, в перших трьох міжвузловинних координаційних «сферах», ми по суті припускаємо їх протяжність на віддалі, що є порівнянними з радіусами перших шести вузлових координаційних «сфер» у графеновій ґратниці.

Підґратниця міжвузловин (центрів щільників) графенової ґратниці є для компонентів втілення Ізінґовою ґратницею на основі простої гексагональної ґратниці Браве (а не складною, як у випадку власне графенової ґратниці для легувальних атомів заміщення [29–34]).

Кожна з розглянутих (над)структур втілення описується одним параметром далекого порядку, і кінетика його релаксації (рис. 8–11) не зазнає немонотонності, як у графенових структурах заміщення [29–34].

VII. Через порівняння (у Додатку А) повних конфігураційних внутрішніх енергій гіпотетичних надструктур заміщення та втілення на графеновій основі з однаковими стехіометричними атомовими долями легувальної домішки, а саме, для $c_{st} = 1/3$, одержано ділянки їх енергетичної вигідності (однієї відносно іншої) в термінах однойменних параметрів міжатомових взаємодій. За певних (підхожих) їх значень кожна з гіпотетичних надструктур заміщення C_2A і втілення C_2X може бути енергетично вигіднішою за свою «конкурентку».

ПОДЯКА

Роботу виконано за фінансової підтримки проєкту НДР молодих учених НАН України за грантом НАН України (договори №№

6Г/30-09 і 6Г/30-10), за що й висловлюється вдячність.

ДОДАТОК А. ПОРІВНЯННЯ КОНФІГУРАЦІЙНИХ ВНУТРІШНІХ ЕНЕРГІЙ НАДСТРУКТУР ЗАМІЩЕННЯ ТА ВТІЛЕННЯ ОДНАКОВОГО СКЛАДУ НА ЩІЛЬНИКОВІЙ ОСНОВІ

В роботах [30–34] досліджувалися можливі надструктури заміщення на основі графенової (щільникової) ґратниці, а саме, типу: CA (стехіометрія $1/2$), C_2A (стехіометрія $1/3$), C_3A (стехіометрія $1/4$), C_5A (стехіометрія $1/6$) і C_7A (стехіометрія $1/8$), де A — легувальна домішка заміщення. В даній роботі розглянуто можливі надструктури втілення на основі тієї ж ґратниці, а саме, типу: C_2X (стехіометрія $1/3$, що відповідає максимально можливій атомовій концентрації домішки втілення), C_4X (стехіометрія $1/5$), C_6X (стехіометрія $1/7$) та C_8X (стехіометрія $1/9$), де X — легувальна домішка втілення. Наразі постає питання про те, яка надструктура (конфігурація атомів) є енергетично вигіднішою (при 0 К) за фіксованої стехіометричної атомової концентрації легувальної домішки та інших рівних умов: заміщення чи втілення. Іншими словами, який атомовий лад домішки (при 0 К) енергетично вигідніший за певного складу та за інших рівних

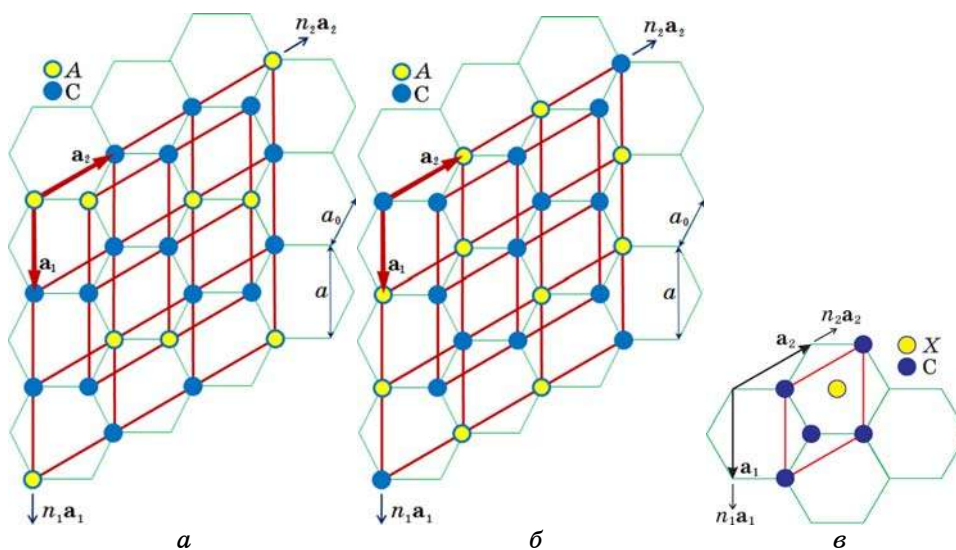


Рис. А1. Примітивні елементарні комірки надструктур заміщення типу C_2A (при 0 К), які характеризуються одним (*a*) або трьома (*б*) параметрами далекого порядку (при $T > 0\text{ К}$), та втілення типу C_2X (*в*) на вузлах і міжвузловинах щільникової ґратниці відповідно з однаковими атомовими долями ($c_{st} = 1/3$) легувальних домішок (A й X).

умов: на вузлах чи на міжвузловинах (центрах щільників) графенової ґратниці? З вищезазначених стехіометричних складів лише за стехіометрії $1/3$ можливі надструктури заміщення і втілення (при 0 K); тому саме цей випадок і розглядається.

На рисунку А1 подано примітивні елементарні комірки надструктур заміщення (типу C_2A) та втілення (типу C_2X) на вузлах і міжвузловинах щільникової ґратниці відповідно з однаковими атомовими долями ($c_{st} = 1/3$) легувальних домішок (A і X).

За низьких T ($\cong 0 \text{ K}$), коли всі параметри далекого порядку дорівнюють майже 1, конфігураційнозалежні частини питомих внутрішніх енергій (на один вузол) надструктур заміщення C_2A типу зображених на рис. А1, а, б мають вигляд [30, 34, 35] відповідно:

$$U_1 \cong E_{\text{disorder}}^{C_2A} + [\lambda_1(\mathbf{0}) + 2\lambda_2(\mathbf{k}^K)]/18, \quad (\text{A1})$$

$$U_3 \cong E_{\text{disorder}}^{C_2A} + [\lambda_1(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{k}^K)]/18, \quad (\text{A2})$$

де $E_{\text{disorder}}^{C_2A}$ включає питому внутрішню енергію «розчину» N_C атомів C і $N_C/2$ вакансій на вузлах щільникової ґратниці при 0 K , а також питому роботу з уведення в ці вакансії $N_A = N_C/2$ домішкових атомів заміщення A , а параметри міжатомових взаємодій $\lambda_1(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$ виражаються через w_1, w_2, w_3, \dots — центрально-симетричні (за припущенням) енергії «змішання» атомів заміщення A і C на 1-ій, 2-ій, 3-ій і т.д. вузлових координаційних «сферах» (рис. 1, а) [30, 34]:

$$\lambda_1(\mathbf{0}) \cong 6w_2 + 6w_5 + 6w_6 + |3w_1 + 3w_3 + 6w_4 + \dots| + \dots, \quad (\text{A3a})$$

$$\lambda_2(\mathbf{0}) \cong 6w_2 + 6w_5 + 6w_6 - |3w_1 + 3w_3 + 6w_4 + \dots| + \dots, \quad (\text{A3б})$$

$$\lambda_2(\mathbf{k}^K) \cong -3w_2 + 6w_5 - 3w_6 + \dots. \quad (\text{A3в})$$

Конфігураційнозалежна частина питомої внутрішньої енергії (на одне міжвузля) надструктури-кластера втілення C_2X (рис. А1, в) —

$$U \cong E_{\text{disorder}}^{C_2X} + \tilde{w}(\mathbf{0})/2, \quad (\text{A4})$$

де $E_{\text{disorder}}^{C_2X}$ включає питому внутрішню енергію графенової ґратниці з N_C атомів C у вузлах при 0 K , а також питому роботу з гіпотетичного уведення в її міжвузля (центри щільників) $N_X = N_C/2$ домішкових атомів втілення X , а параметер міжатомових взаємодій $\tilde{w}(\mathbf{0})$ виражається через центрально-симетричні (за припущенням) енергії «змішання» «атомів» втілення X і \emptyset на I-ій, II-ій, III-ій і т.д. міжвузловинних координаційних «сферах» (рис. 1, а) $w_I, w_{II}, w_{III}, \dots$:

$$\tilde{w}(\mathbf{0}) \cong 6w_I + 6w_{II} + 6w_{III} + \dots. \quad (\text{A5})$$

Отже, якщо $U < U_1$ і $U < U_3$, тобто $\tilde{w}(\mathbf{0}) < [\lambda_1(\mathbf{0}) + 2\lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$ і $\tilde{w}(\mathbf{0}) < [\lambda_1(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$ (за «гіпотетичної» умови, що хоча б грубо $E_{\text{disorder}}^{C_2A} \cong E_{\text{disorder}}^{C_2X}$), то за стехіометричної атомової доли домішки $1/3$ надструктура-кластер втілення є енергетично вигіднішою, аніж зазначені надструктури заміщення (за інших рівних умов): домішковим атомам умовно вигідніше міститися у міжвузловинах ґратниці. Натомість, якщо $U > U_1$ або $U > U_3$, тобто $\tilde{w}(\mathbf{0}) > [\lambda_1(\mathbf{0}) + 2\lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$ чи $\tilde{w}(\mathbf{0}) > [\lambda_1(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{0}) + \lambda_2(\mathbf{k}^K)]/9$ (за «гіпотетичної» умови, що хоча б грубо $E_{\text{disorder}}^{C_2A} \cong E_{\text{disorder}}^{C_2X}$), то енергетично вигіднішою є відповідна надструктура заміщення, аніж зазначена надструктура-кластер втілення (за інших рівних умов): домішковим атомам умовно вигідніше заміщувати вузли щільникової ґратниці.

Тепер обмежимося врахуванням міжатомових взаємодій лише в перших шести вузлових координаційних «сферах», оцінюючи енергетику надструктури заміщення типу C_2A , і тільки в перших трьох міжвузловинних координаційних «сферах», прикидаючи енергетику надструктури-кластера втілення типу C_2X . Тоді, за певних припущень (насамперед, нехтуючи різницею між $E_{\text{disorder}}^{C_2A}$ і $E_{\text{disorder}}^{C_2X}$, а також деформаційними взаємодіями домішкових атомів), виявляється можливим дуже грубо оцінити значення від-

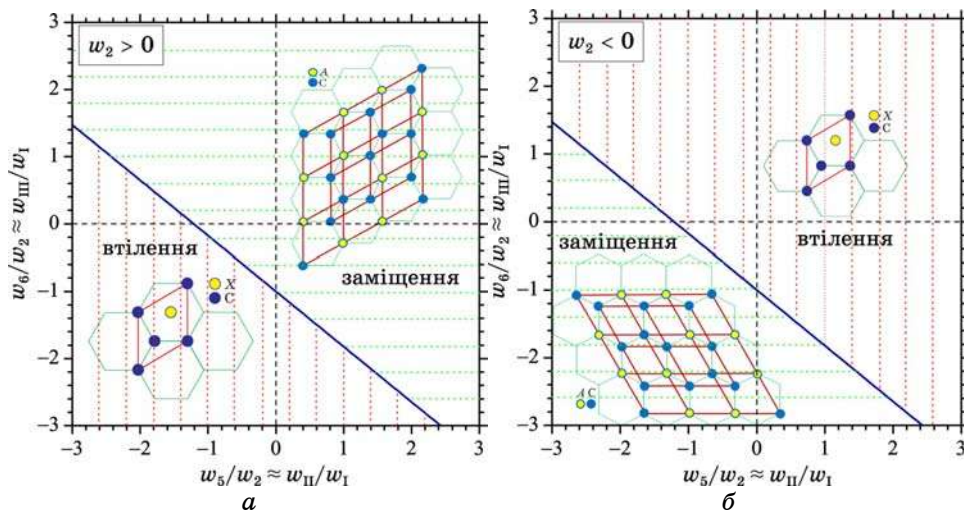


Рис. А2. Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій ($w_5/w_2 \cong w_{\text{II}}/w_{\text{I}}$ і $w_6/w_2 \cong w_{\text{III}}/w_{\text{I}}$), які, можливо, «сприяли б» енергетичній вигідності відповідної надструктури за низьких температур ($T \cong 0$ К): заміщення типу C_2A або втілення типу C_2X . Обидві надструктури мають однакову атомову долю ($c_{\text{st}} = 1/3$) леґувальної домішки заміщення (A) або втілення (X).

ношень відповідних енергій «змішання» на певних координаційних «сферах», за яких домішковим атомам енергетично вигідніше заміщувати вузли чи втілюватися у міжвузловини щільникової ґратниці. Враховуючи, що міжвузловинна підґратниця та кожна з двох вузлових підґратниць щільникової ґратниці геометрично однакові (див. рис. 1, а), а тому радіуси міжвузловинних координаційних «сфер» співпадають за величиною з відповідними радіусами внутрішньопідґратницевих вузлових координаційних «сфер», а саме, $r_I = r_2$, $r_{II} = r_5$, $r_{III} = r_6$, то в наближенні центрально-симетричних («ізотропних») міжатомових взаємодій (явно нехтуючи анізотропією деформаційних взаємодій домішок) умовлядно припустимо, що $w_I \cong w_2$, $w_{II} \cong w_5$, $w_{III} \cong w_6$, і грубо оцінемо:

$$\tilde{w}(\mathbf{0}) \cong 6w_2 + 6w_5 + 6w_6 + \dots \quad (\text{A6})$$

З виразів (A2)–(A4) і (A6) видно, що в рамках вищенаведених грубих наближень U і U_3 виражаються лише через внутрішньопідґратницеві (для надструктури заміщення типу C_2A , яку зображено на рис. A1, б) енергії «змішання» w_2 , w_5 , w_6 . А тому w_5/w_2 і w_6/w_2 можна використати як параметри, в термінах яких зображається діаграма низькотемпературної стабільності (див. рис. A2): певним ділянкам такої діаграми відповідає енергетична вигідність однієї з цих двох надструктур однакового стехіометричного складу — заміщення типу C_2A (див. рис. A1, б) і втілення типу C_2X (див. рис. A1, в).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**: 666 (2004).
2. Інформація на <http://www.edn.com/search/siteall?q=graphene>.
3. S. Frøyen, Aa. S. Sudbø, and P. C. Hemmer, *Physica A*, **85**, Iss. 2: 399 (1976).
4. M. Schick, J. S. Walker, and M. Wortis, *Phys. Lett. A*, **58**, Iss. 7: 479 (1976).
5. J. Dóczy-Réger and P. C. Hemmer, *Physica A*, **109**, Iss. 3: 541 (1981).
6. P. A. Slotte and P. C. Hemmer, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, No. 26: 4645 (1984).
7. K. Wada, H. Takayama, and T. Ishikawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31–34**, Pt. 3: 1043 (1983).
8. M. Danino, *Solid State Commun.*, **52**, Iss. 10: 885 (1984).
9. B. Frank and M. Danino, *Solid State Commun.*, **56**, Iss. 7: 643 (1985).
10. S. Lacková, M. Jaščur, and T. Horiguchi, *Physica A*, **339**, Iss. 3–4: 416 (2004).
11. T. Horiguchi, *Phys. Lett. A*, **104**, Iss. 4: 228 (1984).
12. T. Horiguchi, *Phys. Lett. A*, **108**, Iss. 7: 353 (1985).
13. H. Kitatani, S. Miyashita, and M. Suzuki, *Phys. Lett. A*, **108**, Iss. 1: 45 (1985).
14. T. Horiguchi, *Physica A*, **136**, Iss. 1: 109 (1986).

-
15. K. Ziegler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **60**, Iss. 2–3: 311 (1986).
 16. V. Urumov, *Physica A*, **150**, Iss. 1: 293 (1988).
 17. I. Jäger, *Surface Sci.*, **331–333**, Pt. 1: 156 (1995).
 18. I. Jäger, *Surface Sci.*, **398**, Iss. 3: 342 (1998).
 19. G. Z. Wei, Z. H. Xin, and Jiang Wei, *J. Magn. Magn. Mater.*, **204**, Iss. 1–2: 144 (1999).
 20. Wei Jiang, G.-Z. Wei, and Z.-H. Xin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **220**, Iss. 1: 96 (2000).
 21. Wei Jiang, G.-Z. Wei, and Z.-H. Xin, *Physica A*, **293**, Iss. 3–4: 455 (2001).
 22. Wei Jiang and G.-Z. Wei, *Physica A*, **284**, Iss. 1–4: 215 (2000).
 23. S. Lacková and M. Jaščur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **217**, Iss. 1–3: 216 (2000).
 24. S. Lacková and M. Jaščur, *Phys. Rev. E*, **64**: 036126 (2001).
 25. M. Jaščur and S. Lacková, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, No. 36: L583 (2000).
 26. T. Kaneyoshi, *Physica A*, **353**, August: 297 (2005).
 27. А. Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов (Москва: Наука: 1974).
 28. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
 29. Т. М. Радченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 8: 1021 (2008).
 30. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **6**, № 3: 867 (2008).
 31. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **150**: 43 (2009).
 32. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Sci.*, **12**, No. 2: 204 (2010).
 33. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Physica E*, **42**, No. 8: 2047 (2010).
 34. І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физ. мет.*, **11**, № 1: 95 (2010).
 35. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
 36. В. Н. Бугаев, В. В. Кочелаб, В. И. Рыжков, *УФЖ*, **22**, № 9: 1491 (1977).
 37. А. А. Смирнов, *Теория фазовых превращений и размещения атомов в сплавах внедрения* (Киев: Наукова думка: 1992).
 38. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 9: 4681 (1991).
 39. L. Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Kinetics of Ordering Transformations in Metals* (Eds. H. Chen and V. K. Vasudevan) (Warrendale, Pennsylvania: TMS: 1992).
 40. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 5899 (1992).
 41. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **45**, No. 1: 245 (1997).
 42. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **46**, No. 5: 1719 (1998).
 43. Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **46**, No. 9: 2983 (1998).
 44. G. Rubin and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **47**, No. 7: 1995 (1999).